

## MASTER

### FIR-spectroscopie en soortelijke warmte metingen aan de semimagnetische halfgeleiders Hg<sub>1-x</sub>FexSe, Cd<sub>1-x</sub>FexSe en Zn<sub>1-x</sub>FexSe

Arnouts, F.A.

*Award date:*  
1988

[Link to publication](#)

#### **Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

H225(BSN)  
4  
10x

Technische Universiteit Eindhoven  
Faculteit der Technische Natuurkunde  
Vakgroep Vaste Stof

8882374

**FIR - spectroscopie en soortelijke  
warmte metingen aan de semimagne-  
tische halfgeleiders  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ,  
 $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  en  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ .**

F.A. Arnouts

Voor u ligt het verslag van een afstudeeronderzoek verricht in de groep Coöperatieve Verschijnselen van de Vakgroep Vaste Stof.

Onder begeleiding van Ir. H.J.M. Swagten

Afstudeerhoogleraar Prof. dr. ir. W.J.M. de Jonge

Met dank aan Cees van der Steen, Klaas Kopinga, Gerry Baselmans,  
Jef Noyen, Walter van Nijnatten, Pascal Hendriks, Han Derkx en  
Nico Stoffels.

Augustus 1988

## SAMENVATTING

Recentelijk is de nieuwe klasse van  $Fe^{2+}$ -bevattende semimagnetische halfgeleiders (smc's), ook wel verdunde magnetische halfgeleiders (dms's) genoemd, in de belangstelling gekomen. Tot deze klasse behoren onder andere de stoffen  $(Hg,Cd,Zn)_{1-x}Fe_xSe$ . In dit verslag worden de aan het bovenstaande drietal materialen verrichtte ver-infrarood (FIR=far infrared) spectroscopie en magnetische soortelijke warmte ( $C_m$ ) metingen beschreven.

Het magnetische gedrag van  $Fe^{2+}$ -smc's wordt bij lage temperaturen en kleine  $x$  vooral bepaald door de laagstliggende energieniveaus van single  $Fe^{2+}$ -ionen en  $(Fe^{2+}-Fe^{2+})$ -paren. Deze energieniveaus worden beschreven met twee parameters namelijk  $\lambda$  (spin-baan koppelingsparameter) en  $\Delta$  (kristalveld opsplitsing). Er is FIR-spectroscopie verricht waarmee voor  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0.0068/0.0148$ ) uit de energieën van twee aan singles toegeschreven overgangen een  $\lambda = -97 \text{ cm}^{-1}$  bij een  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$  is bepaald. De FIR-metingen aan  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  zijn van een inleidend karakter. Voor  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  is een schatting voor  $\lambda$  van  $-83.5 \text{ cm}^{-1}$  bij  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$  gevonden. Bij  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  zijn de met een trigonale vervorming samenhangende afwijkende resultaten gevonden.

Berekening van de  $C_m$  voor  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0.0148$ ) met behulp van de gevonden  $\lambda$  en  $\Delta$  in een model met een anti-ferromagnetische (AF) short-range interactie levert een uitstekende overeenkomst op met de al bekende, [WET88], experimentele resultaten.

$Hg_{1-x}Fe_xSe$  is een zero-gap smc en verschilt daarin van de wide-gap smc's  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$ . Naar aanleiding van het hierdoor te verwachten en in de literatuur gerapporteerde anomaal magnetisch gedrag is van deze smc, voor drie samples met lage  $x$  ( $x \leq 0.05$ ), de magnetische soortelijke warmte bestudeerd. Het is gebleken dat met een schaling van het HgSe-rooster de  $C_m$  van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  analoog aan die van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$ , met vergelijkbare  $x$ , kan worden beschreven. Tot slot is de  $C_m$  van  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0.08$ ) bepaald. Deze blijkt goed in het beeld van de andere twee stoffen te passen.

## INHOUDSOPGAVE

	blz.
Samenvatting.	1
Inhoudsopgave.	2
Hoofdstuk 1 : Inleiding.	
§ 1.1 Semimagnetische halfgeleiders (algemeen).	4
§ 1.2 $A_{1-x}Fe_xSe$ : FIR-spectroscopie en magnetische soortelijke warmte.	11
Hoofdstuk 2 : Theorie ; het $Fe^{2+}$ - energieniveausysteem.	
§ 2.1 Het energie-niveauschema van $Fe^{2+}$ in een kubisch kristalveld.	14
§ 2.2 Exacte berekening $Fe^{2+}$ -niveaus en het geïsoleerde NN-spin-cluster model.	
2.2.1 Inleiding.	21
2.2.2 Exacte berekening single- en paar- energieën.	23
2.2.3 Berekening van thermodynamische grootheden in het geïsoleerde NN-spin-cluster model.	27
Hoofdstuk 3 : FIR - spectroscopie aan $Zn_{1-x}Fe_xSe$ , $Cd_{1-x}Fe_xSe$ en $Hg_{1-x}Fe_xSe$ .	
§ 3.1 Inleiding.	29
3.1.1 Meetmethode.	30
3.1.2 Het niveausysteem.	34
3.1.3 Overzicht bekende gegevens.	35
§ 3.2 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ : resultaten en interpretatie.	39
§ 3.3 $Hg_{1-x}Fe_xSe$ : resultaten en interpretatie.	51
§ 3.4 $Cd_{1-x}Fe_xSe$ : resultaten en interpretatie.	53

<b>Hoofdstuk 4 : Magnetische soortelijke warmte van</b>		
<b>Hg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se en Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se.</b>		
§ 4.1 Inleiding, meetmethode.		58
§ 4.2 Hg <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se : resultaten.		60
§ 4.3 Schaling van het HgSe - rooster.		63
§ 4.4 Modelberekeningen aan de magnetische soortelijke warmte.		71
§ 4.5 Vergelijking modelberekeningen en experiment.		74
§ 4.6 Inleidende metingen aan Cd <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se.		78
 <b>Hoofdstuk 5 : Discussie en conclusies.</b>		
§ 5.1 FIR - spectroscopie.		80
§ 5.2 Magnetische soortelijke warmte.		82
 <b>Literatuurlijst</b>		86
 <b>Appendix 1</b>	<i>The magnetic properties of II - VI group Fe - type diluted magnetic semiconductors.</i>	A1.1-A1.10
 <b>Appendix 2</b>	<i>Magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S.</i>	A2.1-A2.15
 <b>Appendix 3</b>	<i>Schaling en entropie.</i>	A3.1- A3.4
 <b>Appendix 4</b>	<i>Microprobe resultaten.</i>	A4.1- A4.2
 <b>Appendix 5</b>	<i>Het ENNPA - programma.</i>	A5.1-A5.28

## Hoofdstuk 1

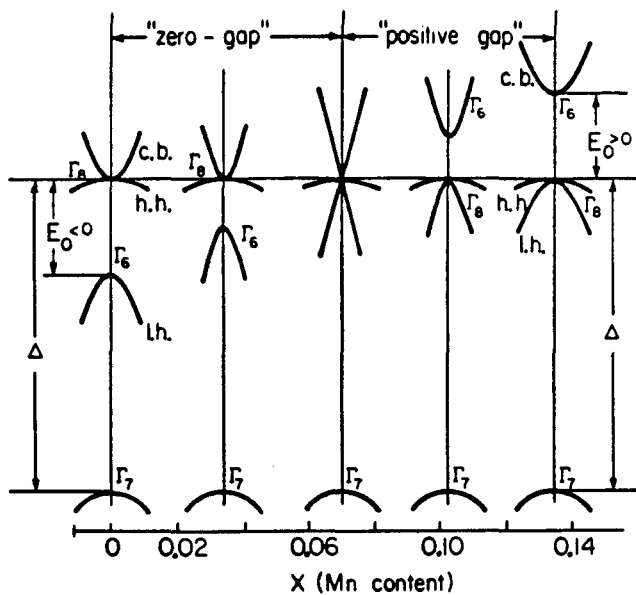
### Inleiding.

#### § 1.1 Semimagnetische halfgeleiders (algemeen).

De in dit verslag te beschrijven metingen zijn uitgevoerd aan een klasse stoffen die men semimagnetische halfgeleiders (sm<sub>sc</sub> = semi-magnetic semiconductor) of, om het verdunde karakter meer te benadrukken, verdunde magnetische halfgeleiders (dm<sub>s</sub> = diluted magnetic semiconductor) noemt. Dit zijn halfgeleiders of semimetalen van het type AB waarin op een fractie x van de cation-plaatsen het niet magnetische A-ion is vervangen door een magnetisch ion M. De stof  $A_{1-x}M_xB$  die zo ontstaat bevat een magnetisch subsysteem van M-ionen wat door de karakteristieke halfgeleider eigenschappen van AB kan worden beïnvloed. Andersom kunnen ook de halfgeleider eigenschappen veranderen door de aanwezigheid van het magnetische subsysteem.

De verbinding AB is doorgaans een (II-VI)-, (II-V)- of (IV-VI)-groep halfgeleider zoals Hg, Cd, Zn of Pb gecombineerd met Te, Se, S of As. De magnetische component bestaat uit een overgangsmetaal of lanthanide met niet geheel gevulde buitenste 3d- of 4f-subschil. Voorbeelden van dit soort magnetische ionen zijn  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  en  $Fe^{2+}$ . Naast tertiaire verbindingen wordt ook onderzoek gedaan aan quaternaire verbindingen zoals  $Pb_{1-x-y}Sn_yMn_xTe$  en  $Hg_{1-x-y}Cd_yFe_xSe$ .

De interesse voor sm<sub>sc</sub>'s is vanuit fundamenteel oogpunt begrijpelijk omdat voor een random verdeling van de magnetische ionen en kleine x een vast verdund magnetisch systeem ontstaat. Het is gebleken dat dit systeem redelijk goed te begrijpen is ( $Mn^{2+}$ -sm<sub>sc</sub>'s) en dus inzichtelijk te beschrijven. Vanuit toegepast oogpunt zijn sm<sub>sc</sub>'s interessant omdat door de aanwezigheid van een magnetisch subsysteem halfgeleiders ontstaan waarvan de eigenschappen magneetveld afhankelijk zijn. Daarnaast blijkt dat variatie van de hoeveelheid



Figuur 1.1: Bandenstructuur van  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  als functie van  $x$  in het centrum van de Brillouinzone.

magnetische ionen op zichzelf al voor grote veranderingen in de bandenstructuur kan zorgen. Dit is geïllustreerd in figuur 1.1 waarin bij toenemende  $x$  de bandenstructuur van zerogap geïnverteerd naar normaal verandert. Ook in de quaternaire samengestelde materialen kan de bandenstructuur worden gewijzigd. Daarin gebeurt dat door de verhouding van de twee verschillende cationen te variëren. Op deze manier kunnen verbindingen met bepaalde vooraf opgelegde eigenschappen worden gemaakt door de atomaire componenten in de juiste verhouding te mengen.

In de vakgroep Magnetische Orderingsverschijnselen is men, zoals de naam al doet vermoeden, vooral in de magnetische eigenschappen van smsc's geïnteresseerd. Deze magnetische eigenschappen worden veroorzaakt door de onderlinge wisselwerking tussen de gelocaliseerde M-ionen. Er zijn vele manieren om het magnetisch gedrag te onderzoeken. Een paar bekende voorbeelden zijn meting van de magnetische soortelijke warmte ( $C_m$ ), de magnetisatie ( $M$ ), de susceptibiliteit ( $\chi$ ) en ook verinfrarood (FIR) spectroscopie. De tot nu toe meest uitvoerig onderzochte smsc's zijn diegene die een  $Mn^{2+}(3d^5)$   $S=5/2$  spin-only systeem bevatten. Een van de meest opvallende eigenschappen van deze smsc's is het optreden van een cusp of kink in de susceptibiliteit bij lage temperaturen. Deze cusp is het

gevolg van een overgang van een paramagnetische fase naar een spinglas fase. In dit spinglas zijn de gelocaliseerde spins in willekeurige richtingen "vastgevroren" waardoor zij niet meer reageren op een uitwendig veld. Een cusp treedt op bij een temperatuur  $T_f$ , de freezing temperatuur, waarvoor geldt dat  $k_B T_f$  ongeveer even groot is als de wisselwerkingsenergie tussen de gelocaliseerde spins. Het optreden van een cusp voor  $Mn^{2+}$ -concentraties  $x \leq x_c^*$  ( $x_c$  : percolatielimit) toonde aan dat er tussen de spins een long range interactie aanwezig is. Als vorm voor deze long range interactie bleek een antiferromagnetische Heisenberg - exchange interactie

$$E_{\text{exch}} = -2J(R_{ij})S_i \cdot S_j \quad \text{met} \quad J(R_{ij}) = J_0 * R_{ij}^{-n}$$

een goede keuze, zie [DEN86].

Uit het verloop van  $T_f$  als functie van  $x$  is een maat voor de range  $n$  te vinden, zie ook tabel 1.1. Uit hoge temperatuur susceptibiliteit metingen maar vooral uit de voor lage temperaturen stapvormige hoogveld magnetisatie metingen is een schatting voor  $J_0$  te vinden (typisch 5 - 20 K). De magnetische soortelijke warmte van een smc vertoont in het algemeen een breed maximum dat verschuift als functie van  $x$ . Bij  $T = T_f$  bevindt zich geen anomalie in  $C_m$ .

Om de  $\chi$ ,  $M$  of  $C_m$  te kunnen berekenen met behulp van de gevonden long range interactie, of juist via fitting van experimentele resultaten een schatting voor de grootte van deze interactie te verkrijgen, is een drietal benaderingsmodellen geformuleerd waarin het ingewikkelde random spinsysteem wordt gesimplificeerd. Deze modellen zijn het geïsoleerde Nearest Neighbour spin cluster model (NN), het Hierarchical Pair Approximation model (HPA) en het Extended Nearest Neighbour Pair Approximation model (ENNPA). Voor een uitgebreide beschrijving van deze modellen wordt verwezen naar [WET88]. Aan elk van de drie modellen liggen dezelfde twee basisaannames ten grondslag. Ten eerste een random verdeling van magnetische ionen over het rooster en ten tweede de aanname dat het hele systeem van magnetische momenten is op te splitsen in een aantal onafhankelijk geachte deelsystemen. De

\*  $x_c$  is de concentratie, random verdeelde, magnetische ionen waarbij de gemiddelde onderlinge afstand tussen de ionen gelijk is aan de naaste buur afstand.



Material	Type	x range	$E_t$ (eV)	NN distance (Å) (for x = 0)	n	Ref.
$Zn_{1-x}Mn_xS$	II-VI	0.3-0.4	$\approx 3.8$	3.83	$\approx 6.8$	31
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	II-VI	0.02-0.5	2.8-3	4.00	6.8	This paper, 12
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	II-VI	0.07-0.6	2.4-2.8	4.31	6.8	8, 32
$Cd_{1-x}Mn_xSe$	II-VI	0.05-0.5	1.8-2.6	4.28	$\approx 6.8$	7, 30
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	II-VI	0.01-0.6	1.6-2.5	4.58	$\approx 6.8$	4, 19, 6, 33
$Hg_{1-x}Mn_xTe$	II-VI	0.02-0.5	$\approx 0-1.1$	4.55	$\approx 5$	5,34,35
$Hg_{1-x}Mn_xSe$	II-VI	0.02-0.3	$\approx 0$	4.30	$\approx 5.0$	37
$(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$	II-V	0.005-0.1	$\approx 1$	2.94	4.5	3
$(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$	II-V	0.005-0.2	0-0.2	3.17	3.5	2
$Pb_{1-x}Mn_xTe$	IV-VI	0.03-0.1	0.2-0.4	4.56	3	36

Tabel 1.1: Een aantal karakteristieke eigenschappen van Mangaan bevattende smsc's, waaronder de range n.

deelsystemen waartoe de modellen zich beperken zijn a. met geen ander ion wisselwerkende ionen (singles), b. met één ander ion wisselwerkende ionen (paren) en c. met twee andere ionen wisselwerkende magnetische ionen (triples). Zogeheten hogere orde clusters (bv. quartetten etc.) worden verwaarloosd. Vanwege de tweede aanname kan voor elk van de deelsystemen apart de bijdrage aan een thermodynamische grootheid ( $\chi$ , M,  $C_m$ ) worden berekend. Combinatie van de deelbijdragen via een geschikte van het model en roostertype afhankelijke statistiek levert dan de totale  $\chi$ , M of  $C_m$  op.

Het blijkt dat HPA en met name ENNPA een goede simultane beschrijving van alle magnetische eigenschappen geven zodat voor de  $Mn^{2+}$ -bevattende smsc's een goede allround beschrijvende theorie bestaat.

Sinds kort is er een "nieuwe" klasse van smsc's die erg in de belangstelling staat namelijk de  $Fe^{2+}(3d^6)$ -bevattende smsc's  $A_{1-x}Fe_xB$ . Het substitueren van  $Fe^{2+}$  in plaats van  $Mn^{2+}$  op cationplaatsen levert een magnetisch subsysteem op wat zich anders gedraagt. Een belangrijke reden hiervoor is dat  $Fe^{2+}$  in tegenstelling tot  $Mn^{2+}$  een grondtoestand heeft met zowel een baanimpulsmoment- als een spinimpulsmoment-quantumgetal ongelijk aan 0. Hierdoor is het energieniveauschema van  $Fe^{2+}$  in een kristalrooster een stuk ingewikkelder als dat van  $Mn^{2+}$ . Een vrij  $Fe^{2+}(3d^6)$ -ion heeft een  $L=2$ ,  $S=2$   $^5D$  grondtoestand die

volgens de theorie, zie [LOW60], onder invloed van een kubisch kristalveld opsplijt in een vijftal laagliggende niveaus ( ${}^6E$ -niveaus) en een zestal hoger liggende toestanden ( ${}^6T_2$ -niveaus). Metingen door onder andere Slack et al. [SLA69], [SLA67], Baranowski et al. [BAR67] en Mahony et al. [MAH70] hebben de juistheid van de theoretische voorspellingen voor stoffen als  $ZnS+Fe^{2+}$  en  $CdTe+Fe^{2+}$  aangetoond. Uit hun metingen blijkt dat de opsplitsing tussen het  ${}^6E$ - en het  ${}^6T_2$ -multiplet van de orde  $2000-3000\text{ cm}^{-1}$  is. De onderlinge opsplitsing van het vijftal lage niveaus is bij benadering equidistant en van de orde  $15-22\text{ cm}^{-1}$  (zie ook § 3.1.3). Het is duidelijk dat bij lage temperaturen vooral deze laagste niveaus van belang zijn voor het magnetische gedrag. In contrast hiermee heeft een single  $Mn^{2+}$ -ion in een kristalveld een zesvoudig ontaarde  $S=5/2$ ,  $L=0$  toestand.

Een ander belangrijk verschil tussen  $Mn^{2+}$  en  $Fe^{2+}$  is dat wanneer ze als impuriteiten worden opgevat de  $Mn^{2+}$ -impuriteiten altijd in de valentieband liggen terwijl de  $Fe^{2+}$ -impuriteiten in de geleidingsband ( $Hg_{1-x}Fe_xSe$ ) of in de bandgap ( $Cd_{1-x}Fe_xSe/Zn_{1-x}Fe_xSe$ ) blijken te liggen. In figuur 1.2 is de positie van de  ${}^6E$ -niveaus ten opzichte van de bandextrema weergegeven gaande van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  via  $Hg_{1-x-y}Cd_yFe_xSe$  naar  $Cd_{1-x}Fe_xSe$ . Aangezien de afstand in energie tussen impuritie-niveau en bandextrema van wezenlijk belang wordt geacht voor met name de range en de sterkte van de interactie tussen de gelocaliseerde ionen is het duidelijk dat de  $Fe^{2+}$ -bevattende smsc's zich ook hierin kunnen onderscheiden van de  $Mn^{2+}$ -bevattende smsc's.

Een kort overzicht van hetgeen tot nu toe bekend is over  $Fe^{2+}$ -bevattende smsc's wordt gegeven in een publicatie van Mycielski [MYC88]. De magnetische eigenschappen worden hieronder kort samengevat.

Bij  $Fe^{2+}$ -bevattende smsc's zijn in lage temperatuur  $\chi$ -metingen indicaties voor spinglasovergangen gevonden, zie tabel 1.2. Het is hierbij opvallend dat de  $T_f$  van  $Fe^{2+}$ -smc's hoger is dan de  $T_f$  van  $Mn^{2+}$ -smc's met overeenkomstige  $x$ .

materiaal	x	T <sub>f</sub> [K]	bron
Hg <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se	0.10	2.4	[LEW87]
Hg <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se	0.105	2.8	[LEW87]
Cd <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se	0.15	2.6	[LEW87]
Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se	0.20	± 9	[WET88]

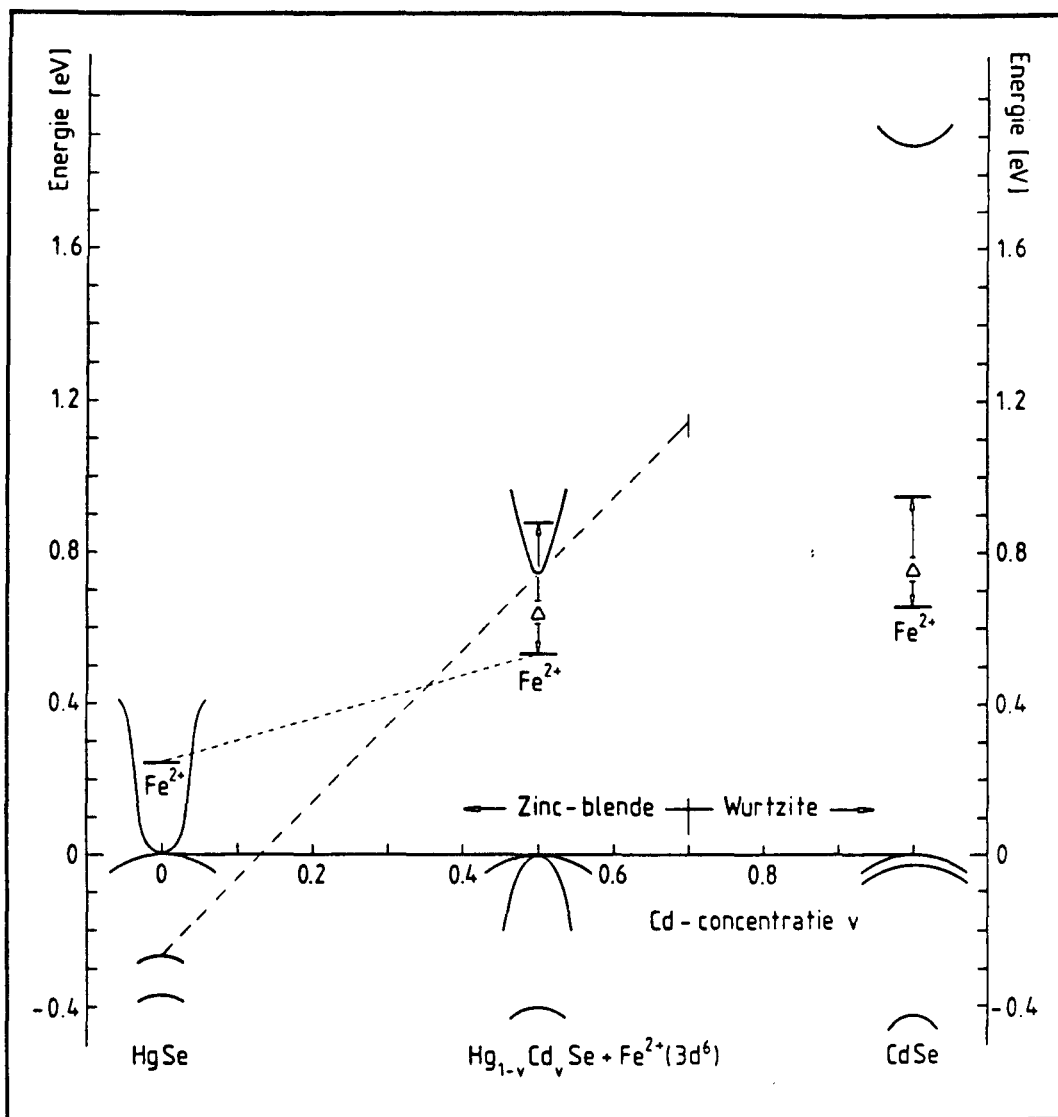
Tabel 1.2.

Lage temperatuur  $\chi$ -metingen laten verder een van Vleck-paramagnetisch gedrag zien. Dit wordt gekarakteriseerd door een temperatuur onafhankelijke  $\chi$  en  $M$ . De verklaring hiervoor is dat de grondtoestand van de al eerder genoemde laagstliggende <sup>6</sup>E-niveaus een magnetisch inactief singlet is. Aanleggen van een magneetveld leidt tot mixing met energetisch hoger gelegen toestanden waardoor een magnetisch moment wordt geïnduceerd waarvan de grootte evenredig is met het aangelegde veld. Voor temperaturen zodanig dat alleen het grondniveau is bezet ( $k_b T \ll 20-25$  K) leidt dit geïnduceerde moment tot een temperatuur onafhankelijke  $\chi$  en  $M$ , terwijl deze laatste dan bovendien lineair afhankelijk is van de grootte van het aangelegde veld.

Susceptibiliteitmetingen bij hoge temperaturen laten een Curie-Weiss gedrag zien met een antiferromagnetische Curie-Weiss constante, net als in het Mn<sup>2+</sup> geval. Uit de grootte van de Curie-Weiss constante kan een schatting voor de sterkte van de nearest neighbour interactie worden gevonden, zie [TWA<sup>2</sup>88]. De onderliggende mechanismen die het Curie-Weiss gedrag bij beide typen smsc's veroorzaken zijn echter verschillend. Bij toenemende temperatuur treedt bij Mn<sup>2+</sup>-smc's een herverdeling over verschillende spintoestanden op die voor een afname van  $\chi$  zorgt. In het Fe<sup>2+</sup>-geval leidt verminderende polarisatie tot een afnemende  $\chi$ .

Uit soortelijke warmte metingen aan onder andere Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se, zie [WET88], is gebleken dat de magnetische soortelijke warmte per mol Fe<sup>2+</sup>-ionen afneemt bij toenemende  $x$ . Bovendien is de magnetische soortelijke warmte voor kleine velden nauwelijks veldafhankelijk.

Alle metingen aan Fe<sup>2+</sup>-smc's duiden op de aanwezigheid van een



Figuur 1.2: De positie van de  $Fe^{2+}$ -energieniveaus ten opzichte van de bandextrema als functie van  $v$  in  $Hg_{1-v}Cd_vSe + Fe^{2+}$ .

interactie tussen de gelocaliseerde ionen. Dat deze interactie afhangt van de positie van de  $Fe^{2+}$ -niveaus ten opzichte van de bandextrema (zie ook figuur 1.2) lijkt te worden gestaafd door  $C_m$ -metingen aan de gedegenererde halfgeleider  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ , verricht door Lewicki et al. [LEW87]. Deze metingen laten een  $C_m$  zien die een andere vorm en vooral andere grootte heeft als de  $C_m$  gevonden bij de wide-gap halfgeleiders  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  en  $Zn_{1-x}Fe_xSe$ .

Ik hoop dat deze algemene inleiding een redelijk beeld geeft, binnen het enigszins afgebakende gebied der magnetische verschijnselen, van de complexiteit en uitgebreidheid van het onderzoek aan semimagnetische halfgeleiders. De volgende paragraaf bevat een meer specifieke inleiding die handelt over het werk dat ik tijdens mijn afstudeerperiode heb verricht.

§ 1.2 *Inleiding: FIR-spectroscopie en soortelijke  
warmtemetingen aan  $A_{1-x}Fe_xB$*

Bij de aanvang van mijn afstudeerperiode was het onderzoek aan  $Mn^{2+}$ -bevattende II-VI verbindingen al in een vergevorderd stadium. Daarnaast was men begonnen met het onderzoek aan de  $Fe^{2+}$ -smc's. Op het gebied van deze  $Fe^{2+}$ -smc's waren metingen aan  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  met  $x$  variërend van 0.015 tot 0.20 aanwezig. Deze metingen, beschreven in [WET88] en [BLO88], omvatten de magnetische soortelijke warmte ( $C_m$ ) tussen 0.5-30 K mét en zonder uitwendig veld en de susceptibiliteit tussen 1.2-20 K. Modelberekeningen, in dezelfde referenties, aan deze magnetische soortelijke warmten en ook aan magnetisatie-metingen uit de literatuur laten een resultaat zien wat globaal wel de goede vorm heeft maar nog niet goed met de metingen overeenstemt. De reden hiervoor is dat de waarden, zoals gebruikt in [WET88] en [BLO88], van de voor de modelberekeningen belangrijke parameters nog niet goed bekend waren. Deze parameters zijn de grootte van de nearest neighbour interactie tussen de  $Fe^{2+}$ -ionen, de kristalveld opsplitsing  $\Delta$  en de spin-baan koppelingsparameter  $\lambda$ . Zoals al eerder vermeld heeft het  $Fe^{2+}$ -ion in een kubisch kristalveld een hoog gelegen  ${}^5T_2$ -multiplet en een laag gelegen  ${}^5E$ -multiplet. De  $\Delta$  is de grootte van de  ${}^5T_2$ - ${}^5E$  opsplitsing. Onder invloed van spin-baan koppeling splitsen deze twee multiplets verder op waarbij de  ${}^5E$ -toestand in vijf nieuwe toestanden overgaat die volgens de kristalveldtheorie een onderlinge opsplitsing van  $6\lambda^2/\Delta$  hebben. De grootte van  $\Delta$  voor  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  is door Mahony et al. [MAH70] uit metingen in [BAR67] bepaald en goed bekend maar de grootte van  $\lambda$  is in de literatuur nog vrij onzeker ( $85\text{ cm}^{-1}$ - $103\text{ cm}^{-1}$ ). Met als algemeen doel het verkrijgen van zoveel mogelijk informatie over de laagstliggende energieniveaus van singles en paren, en meer specifiek het bepalen van  $\lambda$ , zijn metingen verricht met een bij M.O. aanwezige opstelling voor ver-infrarood (FIR) spectroscopie.

Via de samenwerking met het Institute of Technical Physics, Warsaw, zijn een aantal nieuwe  $Fe^{2+}$ -smc's verkregen. Hieronder bevinden zich onder andere drie  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  samples met vrij lage  $x$ , een  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  sample en ook puur CdSe en puur HgSe zijn aanwezig. Op grond van de al eerder genoemde, door Lewicki et al. gerapporteerde, afwijkende  $C_m$  van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  bij relatief hoge  $x$  ( $x = 0.05/0.10$ ) leek

het zeer interessant om zelf de  $C_m$  voor  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  te onderzoeken bij lage  $x$ . Dit is gecombineerd met FIR-spectroscopie aan dezelfde sample's. Om het beeld te complementeren werd besloten ook aan  $Cd_{1-x}Fe_xSe$   $C_m$ - en FIR-metingen te verrichten ten einde voor de set  $HgSe + Fe^{2+}$ ,  $CdSe + Fe^{2+}$  en  $ZnSe + Fe^{2+}$  een overzicht te verkrijgen.

De beschrijving van deze  $C_m$ - en FIR-experimenten vormt de hoofdmoot van dit verslag. De indeling is als volgt.

In hoofdstuk 2 wordt de benodigde theoretische voorkennis behandeld. Allereerst wordt op groepentheoretische basis beschreven hoe het  $Fe^{2+}$ -energieniveauschema ontstaat en welke vorm het heeft. Dan wordt toegelicht hoe dit niveauschema voor singles en paren exact kan worden berekend en hoe uit de zo verkregen energie-eigenwaarden thermodynamische grootheden kunnen worden berekend.

De resultaten van de infrarood metingen worden in hoofdstuk 3 besproken. Dit gebeurt voor de drie verschillende stoffen apart waarbij  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  de meeste aandacht krijgt. In de inleiding van hoofdstuk 3 wordt de meetmethode behandeld en worden de te verwachten overgangen binnen het  $^5E$ -niveausysteem besproken. Ook is er een klein overzicht gegeven van een aantal uit de literatuur bekende overgangs-energieën en of  $\Delta$ 's en  $\lambda$ 's van aan onze materialen verwante stoffen.

In hoofdstuk 4 worden de soortelijke warmte metingen aan  $HgSe$ ,  $CdSe$ ,  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  gepresenteerd. In de inleiding wordt de meetmethode toegelicht. Daarna valt het hoofdstuk in drie delen op te splitsen. Allereerst is er het gedeelte waar de magnetische soortelijke warmte van het  $Fe^{2+}$ -systeem wordt bepaald. Dit gebeurt via  $C_m = C(HgFeSe) - C(HgSe)$  en het zal blijken dat de  $C(HgSe)$  moet worden aangepast. Deze aanpassing die niet door Lewicki et al. wordt toegepast maar wel noodzakelijk is, hangt samen met het vervangen van de zware  $Hg$ -ionen door lichtere  $Fe$ -ionen. Dit leidt tot  $C_m$ 's voor  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  die erg overeenkomen met de  $C_m$ 's van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$ . Op grond van de FIR-metingen en het model gebruikt bij  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  worden modelberekeningen voor de  $C_m$  van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  gepresenteerd in het "theoretische" tweede deel van hoofdstuk 4. In het derde deel worden de metingen met de modelberekeningen vergeleken. Tenslotte worden de  $C_m$ 's van de drie stoffen  $(Zn,Cd,Hg)_{1-x}Fe_xSe$  kort onderling vergeleken.

Een discussie van de meetresultaten, de conclusies en de aanbevelingen worden gepresenteerd in hoofdstuk 5.

Het relateren van de  $\Lambda$  en  $\lambda$ , gevonden uit de resultaten van de FIR-metingen, aan de  $C_m$  van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  gebeurt in een artikel, [SWA<sup>2</sup>88], dat in appendix 1 is gereproduceerd.

Ter inwerking in de materie der smsc's ben ik enige tijd bezig geweest met het omzetten uit ALCOL naar turbo-PASCAL van een programma om ENNPA - berekeningen (Extended Nearest Neighbour Pair Approximation) uit te voeren. Het omzetten is gebeurd opdat de ENNPA - berekeningen op de pc kunnen worden uitgevoerd. Naast het omzetten is het originele programma geherstructureerd, uitgebreid en last but not least van een toelichting voorzien. Het resultaat is in appendix 5 weergegeven.

Hoewel bijna alle aandacht in dit verslag uitgaat naar de  $Fe^{2+}$ -smsc's is in het kader van het onderzoek aan  $Mn^{2+}$ -smsc's nog de soortelijke warmte gemeten van  $Zn_{1-x}Mn_xS$  met  $x=0.028$ . Bovendien zijn met het voornoemde ENNPA - programma een aantal modelberekeningen voor dit materiaal uitgevoerd. De resultaten van deze berekeningen zijn tezamen met de experimentele gegevens in een artikel, [SWA<sup>1</sup>88], vervat. Dit artikel is in appendix 2 weergegeven.

Om de uiteindelijke magnetische soortelijke warmte van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  te bepalen is gebruik gemaakt van een schaling van de respectievelijke roosters. De grootte van de schaling wordt uitgedrukt in een schalingsfactor (SF) en deze SF is uiteindelijk zo gekozen dat hij lineair is in  $x$ . In eerste instantie is er echter gewerkt met een  $x$ -onafhankelijke SF. In appendix 3 wordt het effect op de  $C_m$  getoond van zo'n constante SF en de daarmee samenhangende entropie. Bovendien wordt toegelicht hoe die entropie uit de  $C_m$  wordt bepaald.

Appendix 4 bevat de resultaten van de microprobe-analyse aan een aantal nieuwe samples waaraan FIR- en of  $C_m$ -metingen zijn verricht die in dit verslag worden beschreven.

## Hoofdstuk 2

### Theorie ; het $Fe^{2+}$ - energieniveausysteem.

#### Inleiding.

In dit hoofdstuk wordt allereerst de vorm beschreven van het energie-niveausysteem van een single  $Fe^{2+}$ -ion in een kubisch kristalveld. Dat gebeurt op grond van groeptheoretische argumenten en storingsrekening. De behandeling van dit onderwerp is vrij uitgebreid. De reden hiervoor is dat de in de literatuur gebruikte terminologie en naamgeving der niveaus ook op groeptheoretische basis is gestoeld. Het hier behandelde heeft dan ook gedeeltelijk tot doel om de literatuur meer begrijpelijk te maken voor diegene die niet zo thuis is in de groepentheorie.

In het kader van de verrichtte modelberekeningen die in de hoofdstukken 3 en 4 worden getoond wordt in de tweede helft van dit hoofdstuk uitgelegd hoe de energie-niveaus van single  $Fe^{2+}$ -ionen en ( $Fe^{2+} - Fe^{2+}$ )-paren met interactie exact worden uitgerekend. Bovendien wordt duidelijk gemaakt hoe in het door ons gebruikte geïsoleerde NN-spin-cluster model grootheden als  $\chi$ ,  $M$  en vooral  $C_m$  worden bepaald.

#### § 2.1 Het energie-niveauschema van $Fe^{2+}$ in een kubisch kristalveld.

Het tweevoudig positieve ijzerion heeft een  $Ar 3d^6$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ ) electronenconfiguratie. Volgens de regel van Hund, zie bijvoorbeeld [ENG81], heeft de spectroscopische term met maximaal totaal spinquantumgetal de laagste energie. Dit betekent dat hiervoor  $S=2$  geldt. Via de verdeling van de electronen over de vijf  $m_l$  - toestanden rekening houdend met het Pauliverbod en  $S=2$  volgt een totaal baanimpulsmoment - quantumgetal  $L=2$ .

De grondtoestand van een vrij  $Fe^{2+}$ -ion is dus een 25-voudig



( $[2L+1].[2S+1]=25$ ) ontaarde  ${}^5D$ -term. Volgens [LOW60] bevinden de dichtstbijzijnde hogere termen  ${}^3P$  en  ${}^3H$  zich op een energie van ongeveer  $20000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 29000 \text{ K}$ ). Ondanks het feit dat al deze termen opsplitsen in een kristalveld blijft de scheiding tussen de van de  ${}^5D$ -term afkomstige niveaus en de niveaus van  ${}^3P$  en  ${}^3H$  zo groot dat deze laatsten voor lage temperatuur toepassingen volledig mogen worden verwaarloosd.

De vorm van het energieniveauschema van  $\text{Fe}^{2+}$  ten gevolge van het opsplitsen van de  ${}^5D$ -term in een kubisch kristalveld is op grond van het formalisme der groepentheorie tezamen met kristalveldtheorie redelijk inzichtelijk te beschrijven. Hiervoor is echter enige basiskennis noodzakelijk die hieronder wordt samengevat. Voor een uitgebreide beschrijving wordt verwezen naar [TING4].

Wanneer van een probleem de Hamiltoniaan,  $\mathcal{H}$ , bekend is kan daarvoor de zogeheten groep van de Schrödinger-vergelijking worden gevonden. Deze groep bestaat uit de verzameling van alle operatoren die met de desbetreffende  $\mathcal{H}$  commuteren. De operatoren, aangeduid met  $P_R$ , hangen samen met symmetriebewerkingen (coördinatentransformaties), aangeduid met  $R$ , die  $\mathcal{H}$  invariant laten. Met name de vorm van een in  $\mathcal{H}$  voorkomende potentiaal (bv. kristalveldpotentiaal) is daarbij van groot belang. Als  $\psi_n$  een eigenfunctie is van  $\mathcal{H}$  bij een energie  $E_n$  dan geldt voor een willekeurige  $P_R$  dat

$$\mathcal{H}P_R\psi_n = P_R\mathcal{H}\psi_n = P_RE_n\psi_n = E_nP_R\psi_n \quad (2.1)$$

dus  $P_R\psi_n$  is ook een eigenfunctie van  $\mathcal{H}$  bij energie  $E_n$ . In het algemeen geldt  $P_R\psi_n \neq \psi_n$ . Wanneer we alle  $P_R$ 's laten werken op één  $\psi_n$  ontstaan er dus een aantal nieuwe eigenfuncties bij energie  $E_n$ . Deze eigenfuncties zullen niet allemaal lineair onafhankelijk zijn maar er is een basis van stel  $l_n$  orthonormale eigenfuncties  $\psi_{\alpha}^{(n)}$  te kiezen behorend bij  $E_n$ . Voor deze basis geldt dan

$$P_R\psi_{\alpha}^{(n)} = \sum_{\beta=1}^{l_n} \Gamma_{\alpha\beta}^{(n)}(R)\psi_{\beta}^{(n)} \quad (2.2)$$

Met andere woorden het effect van een operator  $P_R$  uit de Schrödinger-groep op een basisfunctie  $\psi_{\alpha}^{(n)}$  is uit te drukken als een

lineaire combinatie van alle basisfuncties bij  $E_n$ . Dit gebeurt met behulp van de matrix  $\Gamma^{(n)}(R)$ . Omdat de basis niet verkleind kan worden noemt men de matrixrepresentatie  $\Gamma^{(n)}$  ten opzichte van deze basis irreducibel. Op deze wijze kan dus in principe bij iedere energie eigenwaarde  $E_n$  een  $l_n$ -dimensionale irreducibele matrixrepresentatie van de groep van de Schrödinger-vergelijking worden gemaakt. Van deze matrices is de som der diagonaalelementen, het spoor, van groot belang. Stel namelijk dat de symmetrie van het probleem wordt verlaagd. Dan zullen een aantal symmetrie-operaties niet meer mogen met als gevolg dat er nieuwe irreducibele representaties met lagere dimensionaliteit ontstaan. Wanneer de oude nu reducibele representaties via een geschikte gelijkvormigheids-transformatie (waarbij het spoor niet veranderd) in blokvorm worden gebracht, is makkelijk in te zien dat het spoor van de grote reducibele matrices is te ontbinden in de sporen van de lager dimensionale irreducibele matrices. Bij elk van de nieuwe irreducibele representaties hoort een in het algemeen andere energie en ontaardingsgraad. Het oude  $l_n$ -voudig ontaarde niveau splitst dus op in een aantal nieuwe niveaus met andere energie en lagere ontaardingsgraad.

In een vaste stof bepaald het roostertype welke de symmetrieën van de kristalveldpotentiaal zijn die een magnetisch ion op een roosterplaats ondervindt. Ieder roostertype heeft zijn eigen puntsymmetriegroep en daarvan uitgaande zijn voor de meest voorkomende roostertypen zogeheten karaktertabellen uitgewerkt. In tabel 2.1 is de karaktertabel voor de volledige tetraëder puntgroep,  $T_d$ , weergegeven. Dit is de symmetriegroep van kubische zinc-blende roosters zoals HgSe en ZnSe waarin een magnetisch ion tetraëdisch is omgeven door vier naaste buur Se-ionen. In een karaktertabel staan de sporen van de representatiematrices gelabeld naar irreducibele representatie (horizontaal) en symmetrie-operatie (verticaal). Bij elke irreducibele representatie hoort een energieniveau en men is het gewoon de energieniveaus aan te duiden met de "naam" van de bijbehorende irreducibele representatie. Hiervandaan stammen de verderop in dit verslag te gebruiken benamingen. Met behulp van tabel 2.1 kan nu worden begonnen met het beschrijven van het  $Fe^{2+}$ -energieniveausysteem in een kubisch kristalveld.

$T_d$		E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$A_1$	$\Gamma_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	$\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1
E	$\Gamma_3$	2	-1	2	0	0
$T_1$	$\Gamma_4$	3	0	-1	-1	1
$T_2$	$\Gamma_5$	3	0	-1	1	-1

Tabel 2.1

Toelichting : E = eenheidsoperatie  
 $C_n$  = n-tallige rotatie as  
 $S_n$  = n-tallige oneigenlijke rotatieas  
 $\sigma_d$  = diagonaal spiegelvlak  
 $A_1/A_2$  : 1-dimensionale irr. repr.  
E : 2-dimensionale irr. repr.  
 $T_1/T_2$  : 3-dimensionale irr. repr.  
 $\Gamma_i$  : notatie volgens Bethe

Als uitgangstoestand wordt genomen dat het  $Fe^{2+}$ -ion "vrij" in de ruimte hangt, er is dan maximale symmetrie. Met vrij wordt bedoeld dat het ion geen enkel uitwendig veld ondervindt. Een belangrijke benadering is bovendien dat voorlopig de spingedeeltes van de electrongolffuncties worden weggelaten. Dit resulteert in een vijfvoudig ontaard  ${}^5D$ -niveau. De symmetriegroep van het  $Fe^{2+}$  bestaat onder deze voorwaarden uit de oneidig dimensionale groep van alle rotaties in drie dimensies, [TING4], dat wil zeggen alle symmetrie-operaties die een bol in zichzelf doen overgaan. Deze  $\infty$ -dimensionale groep bevat  $\infty$ -veel klassen en er moeten dienovereenkomstig  $\infty$ -veel irreducibele representaties bestaan. De oneven dimensionale irreducibele matrixrepresentaties van de symmetrie-operatoren kunnen gevonden worden door te bekijken wat het effect is van een operator op de basis van sferische harmonischen

$Y_1^m(\vartheta, \varphi)$ , zie ook [TIN64]. Er geldt

$$P_R Y_1^m = \sum_{k=-1}^1 \Gamma^{(1)}(R)_{mk} Y_1^k \quad (2.3)$$

Hierin is  $\Gamma^{(1)}(R)$  de matrixrepresentatie van  $P_R$  ten opzichte van de  $(2l+1)$ -dimensionale basis van  $Y_1^m(\vartheta, \varphi)$  in de 1<sup>e</sup> irreducibele representatie. Bij ieder van de  $\infty$ -veel 1-waarden 0, 1, 2, 3, ... hoort dus een  $(2l+1)$ -dimensionale irreducibele representatie van de symmetriegroep van een vrij  $Fe^{2+}$ -ion.

De vijf ontaarde eigenfuncties van onze  ${}^5D$ -term gedragen zich als de basisfuncties van  $\Gamma^{(2)}(R)$  ook wel  $D_2$  genoemd (Wigner-conventie, D voor darstellung). Wanneer we nu het ijzerion in een kubisch kristalveld met tetraëdische  $T_d$ -symmetrie zetten dan zijn alleen de symmetrie-operaties aangegeven in tabel 2.1 nog mogelijk. In tabel 2.2 is het spoor van de nu reducibele representatie-matrices uit  $D_2$  voor deze operaties weergegeven. Ontbinding op het oog van deze sporen in die van de irreducibele representaties van de  $T_d$ -groep leidt tot  $D_2 = E + T_2$ . Het vijfvoudig ontaarde  $D_2$ -niveau splitst dus op in een doublet E en een triplet  $T_2$  ten gevolge van de beïnvloeding van de baanbeweging van de electronen door de  $T_d$ -roostersymmetrie.

$T_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$D_2$	5	-1	1	1	-1

Tabel 2.2

Wanneer nu de spingedeelten van de electrongolffuncties weer worden ingevoerd kan ieder van de ontaarde  ${}^5E$ - en  ${}^5T_2$ -toestanden met vijf verschillende spingolffuncties worden gecombineerd, hetgeen tot 10- respectievelijk 15-voudige ontaarding leidt. Ten opzichte van deze uitgebreide bases kunnen de operaties met zogeheten direct-produkt matrices worden beschreven. Als nu een spin-baan koppeling wordt ingevoerd zodat de electronspins via de baanbeweging de  $T_d$ -symmetrie van het rooster voelen zijn deze direct-produkt

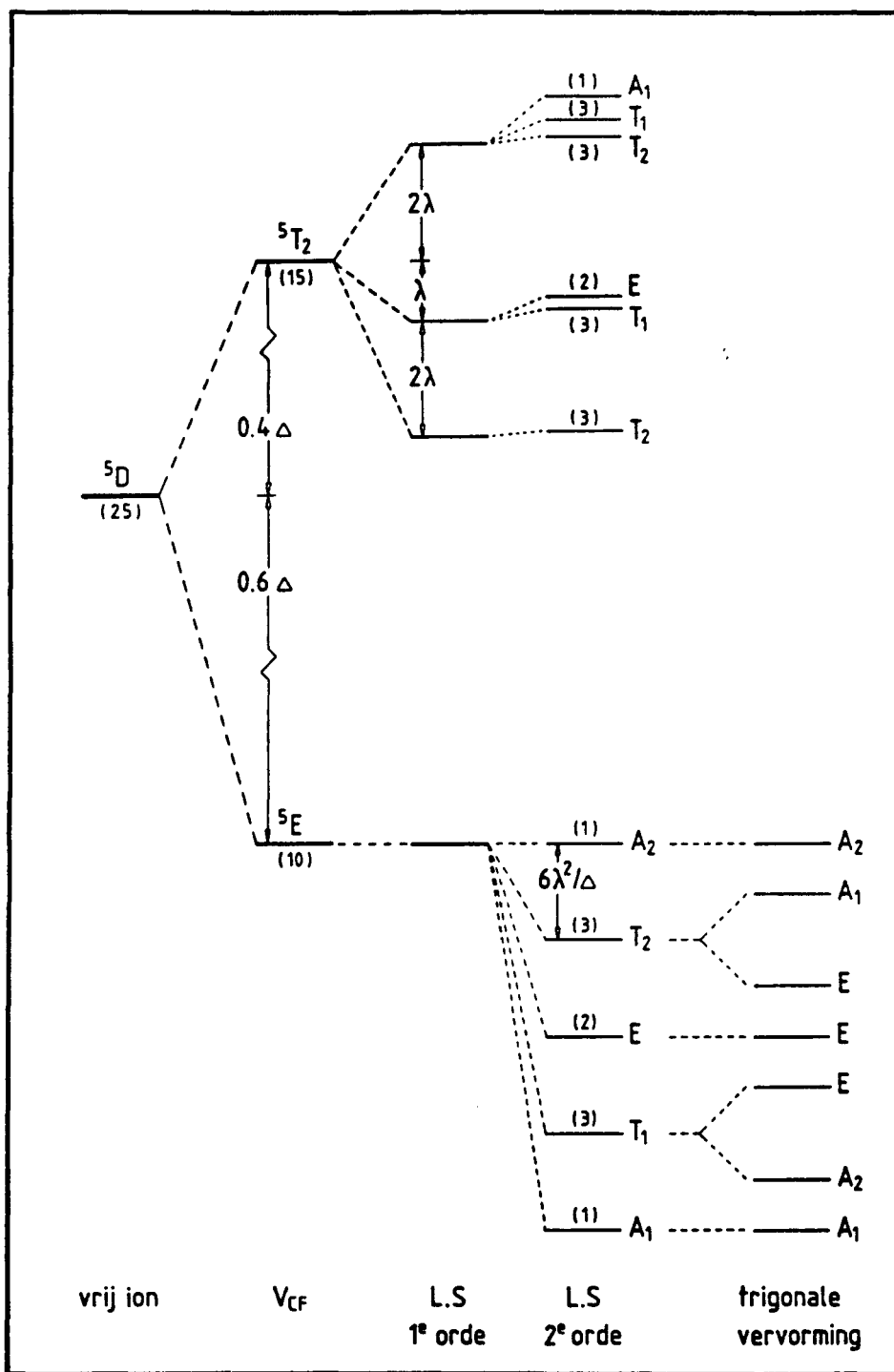
matrices reducibel. Anders gezegd, elk van de baangolffuncties wordt gecombineerd met vijf ontaarde spingolffuncties. Bij invoering van spin-baan koppeling splitsen deze vijf spingolffuncties net als bij de baangolffuncties op in een doublet en een triplet. Combinatie van deze spindoublets en -triplets met het baandoublet en -triplet via direct-produkten en uitreduceren geeft

$$\begin{aligned} E \times (E+T_2) &= A_1 + A_2 + E + T_1 + T_2 \\ T_2 \times (E+T_2) &= A_1 + E + 2T_1 + 2T_2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Het uiteindelijke niveausysteem bestaat dus uit de singlets  $A_1$  &  $A_2$ , de triplets  $T_1$  &  $T_2$  en het doublet  $E$  allen afkomstig van het  ${}^5E$ -baandoublet en het singlet  $A_1$ , het doublet  $E$  en de tweevoudig aanwezige triplets  $T_1$  &  $T_2$  allen afkomstig van het  ${}^5T_2$ -baantriplet. We weten nu dus welke energieniveaus er optreden en met welke ontaarding maar de energetische volgorde is nog onbekend.

Low en Weger [LOW60] hebben via storingsrekening de onderlinge energie-opsplitsingen voorspeld. Het resultaat van hun berekeningen is in figuur 2.1 samengevat. We zien hierin de op grond van de groepentheorie voorspelde opsplitsingen gekwantificeerd met behulp van twee belangrijke parameters. Deze zijn de kristalveld opsplitsing  $\Delta$  en de spin-baan koppelingsparameter  $\lambda$ . De opsplitsing tussen het naar boven verschoven  ${}^5T_2$ -niveau en het naar onder geschoven  ${}^5E$ -niveau is  $\Delta = 10 Dq$ .  $Dq$  is de kristalveldparameter, een maat voor de sterkte van dit veld. Ten gevolge van de spinbaankoppeling splitst het laaggelegen  ${}^5E$ -niveau in 2<sup>e</sup>-orde storingsrekening op in de eerder genoemde vijf toestanden die volgens de berekeningen equidistant op  $6\lambda^2/\Delta$  van elkaar liggen. Uit metingen aan met ijzer gedoteerde halfgeleiders (zie ook § 3.1.3) blijkt dat  $\Delta$  in de orde van  $2400 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  is en  $\lambda$  in de orde van  $80 - 100 \text{ cm}^{-1}$ . Het lijkt daarom duidelijk dat het vooral de laagstliggende  ${}^5E$ -toestanden zijn die het magnetisch gedrag voor lage temperaturen ( $T \lesssim 30 \text{ K}$ ) domineren.

Tot slot is vooruitlopend op de bespreking van de meetresultaten in figuur 2.1 nog de invloed van een trigonale vervorming op de laagste niveaus weergegeven. In  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  is het  $\text{Fe}^{2+}$  niet meer perfect tetraëdisch door Se-ionen omringd. Er is een vervorming in de trigonale  $\langle 111 \rangle$ -richting ( $c$ -as). Aannemend dat het effect van



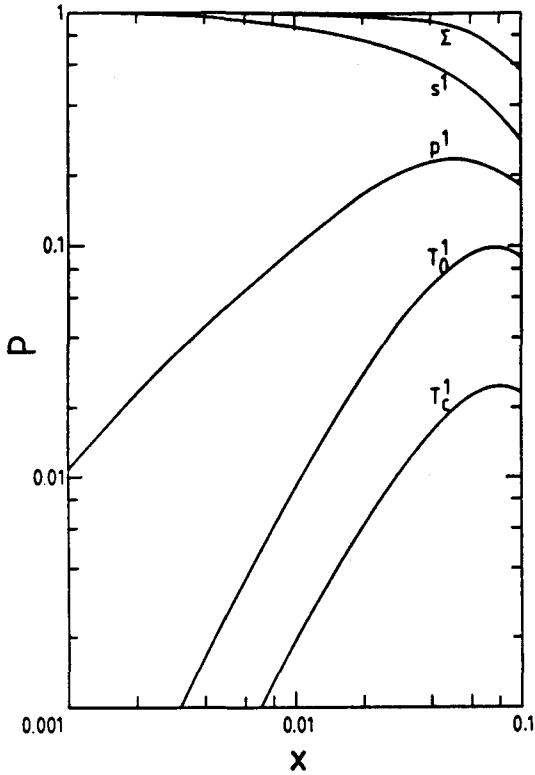
Figuur 2.1: De opsplitsing van de  $5D$ -single ion grondtoestand onder invloed van een kubisch kristalveld ( $V_{CF}$ ) en spin-baan koppeling ( $L \cdot S$ ). Bij de  $5E$ -niveaus is ook de invloed van een trigonale vervorming weergegeven.

trigonale vervorming kleiner is dan dat van 2<sup>e</sup>-orde spinbaankoppeling leidt zo'n vervorming volgens [HEI88], [MAH70] tot een niveauschema zoals in figuur 2.1 aangegeven. Onder invloed van de nog grotere verlaging van de symmetrie door toevoegen van een trigonale vervorming splitsen de triplets op in een doublet en een singlet ( $T_1 \rightarrow A_2 + E$ ,  $T_2 \rightarrow A_1 + E$ ). Deze extra opsplitsing leidt ertoe dat de magnetisatie en susceptibiliteit nu afhankelijk zijn van de oriëntatie van het aangelegde magneetveld ten opzichte van de c-as.

### § 2.2.1

#### *Inleiding.*

De totstandkoming van het  $Fe^{2+}$ -energieniveausysteem in een kubisch kristalveld is nu met behulp van groeptheoretische argumenten uitgelegd en de onderlinge volgorde van de niveaus is via storingsrekening ook bekend. Om echt kwantitatieve uitspraken te kunnen doen moeten de energieniveaus exact worden bepaald. T.F.H. van de Wetering [WET88] heeft een computerprogramma geschreven waarmee numeriek de eigen-energieën van een single  $Fe^{2+}$ -ion én ook van een wisselwerkend ( $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ )-paar kunnen worden berekend. Dit laatste is zeer belangrijk omdat voor  $Fe$ -concentraties  $0.01 \leq x \leq 0.05$  naast de singles ook paren van twee onderling wisselwerkende  $Fe^{2+}$ -ionen veel aan de magnetische eigenschappen bijdragen. Dit wordt geïllustreerd in figuur 2.2 afkomstig uit het promotie-onderzoek van C.J.M. Denissen [DEN86]. In deze figuur staan de kansen op verschillende zogeheten clustertypes als singles, NN-paren (NN=nearest neighbour) en ook open en gesloten NN-triples als functie van de concentratie magnetische ionen  $x$  in een fcc-rooster. Triples zijn clusters van drie onderling wisselwerkende magnetische ionen. Om de kans op een clustertype te berekenen is uitgegaan van een random distributie van magnetische ionen over het rooster zodat de kans dat een magnetisch ion op een willekeurige roosterplaats zit gelijk is aan  $x$ . De  $\Sigma$ -lijn in figuur 2.2 geeft de totale kans van de vier genoemde clustertypes als functie van  $x$  en het is duidelijk dat voor concentraties  $x \geq 0.05$  nog hogere orde clusters (quartetten, pentetten etc.) ook een rol gaan spelen. Naar deze figuur zal in hoofdstuk 3 nog vaak verwezen worden.



Figuur 2.2:

De kans op singles ( $s^1$ ), nearest neighbour paren ( $p^1$ ) en open ( $T_0^1$ ) en gesloten ( $T_c^1$ ) nearest neighbour triples als functie van  $x$  in een fcc-rooster. De  $\Sigma$ -lijn geeft de totale kans op deze cluster-types.

De berekening van de energie-eigenwaarden van singles en paren wordt in § 2.2.2 besproken. De bepaling van thermodynamische grootheden zoals  $\chi$ ,  $M$  en vooral  $C_m$  uit deze eigenwaarden binnen het door ons gebruikte geïsoleerde NN-spin-cluster model wordt in § 2.2.3 besproken.



### § 2.2.2 Exacte berekening single- en paar-energieën.

De berekening van de energieniveauschema's van een single en een paar geschiedt via de numerieke diagonalisatie van de desbetreffende Hamiltoniaan. Er wordt begonnen met het simpelste geval, het single  $\text{Fe}^{2+}$ -ion. De Hamiltoniaan hiervan bestaat uit de volgende termen :

$$\mathcal{H}^S = \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{SO} \quad (2.5)$$

met

- $\mathcal{H}_F$  = Hamiltoniaan vrij ion
- $\mathcal{H}_{CF}$  = kristalveld potentiaal
- $\mathcal{H}_{SO} = \lambda \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  : spin-baan wisselwerkingsterm  
hierin is
  - $\mathbf{L}$  = baanimpulsmomentoperator
  - $\mathbf{S}$  = spinimpulsmomentoperator
  - $\lambda$  = spin-baan koppelingsparameter

Om een matrixrepresentatie van  $\mathcal{H}^S$  te verkrijgen wordt uitgegaan van 25 single-ion basisfuncties  $|\psi_i\rangle$  uit Slack et al. [SLA69] behorend bij de 10-voudig ontaarde  ${}^5E$ -toestand en de 15-voudig ontaarde  ${}^5T_2$ -toestand. Deze  $|\psi_i\rangle$  zijn eigenfuncties van  $\mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{CF}$  en ten opzichte van deze basis heeft  $\mathcal{H}^S$  als vorm een  $25 \times 25$  matrix die te reduceren is tot blokstructuur. De blokken bestaan uit 10 submatrices met dimensionaliteiten 1 (1 $\times$ ), 2 (3 $\times$ ), 3 (6 $\times$ ). Elk van deze submatrices hoort bij een energieniveau waarvan de ontaardingsgraad gelijk is aan de dimensie van de submatrix. Via de numerieke diagonalisatie van  $\mathcal{H}^S$  worden de uiteindelijke eigenwaarden verkregen.

De berekening van ( $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ )-paar energieniveaus gaat analoog. De Hamiltoniaan voor een paar ziet er als volgt uit :

$$\mathcal{H}^P = \mathcal{H}_F^P + \mathcal{H}_{CF}^P + \mathcal{H}_{SO}^P + \mathcal{H}_{\text{exch}} \quad (2.6)$$

met

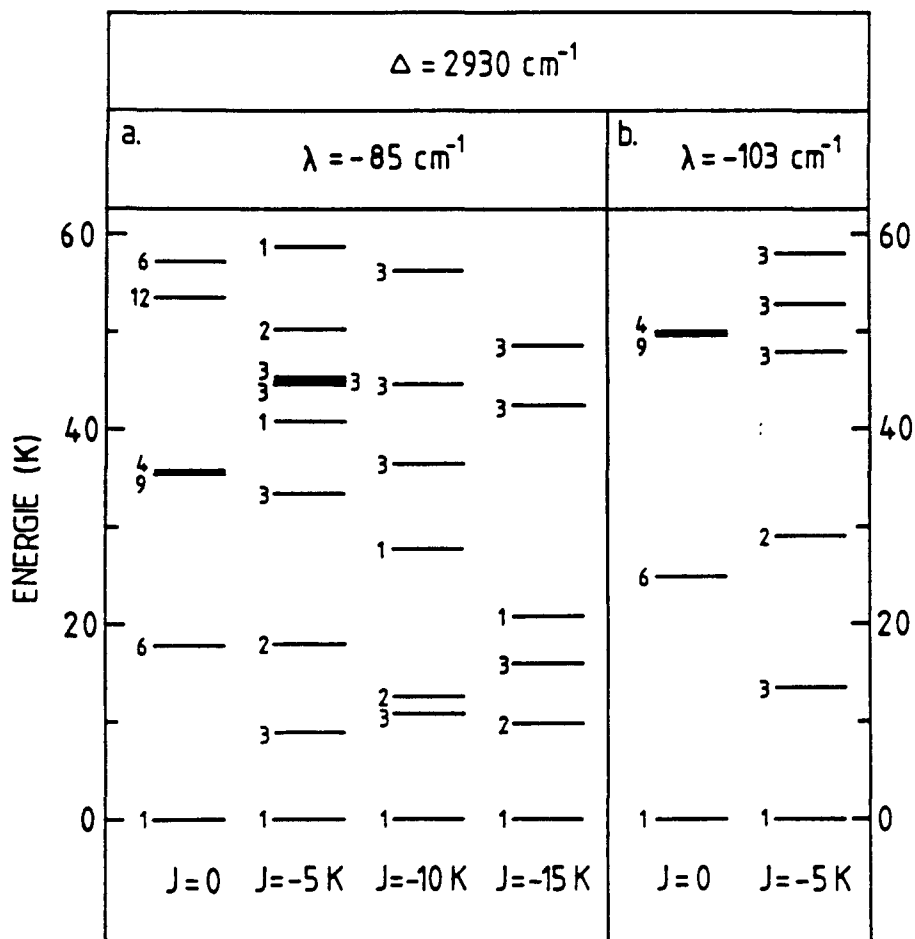
- $\mathcal{H}_F^P$  = Hamiltoniaan van twee vrije ionen
- $\mathcal{H}_{CF}^P$  = kristalveld potentiaal
- $\mathcal{H}_{SO}^P = \lambda(\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{S}_1 + \mathbf{L}_2 \cdot \mathbf{S}_2)$
- $\mathcal{H}_{\text{exch}} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$

Behalve de uitbreiding van de al aanwezige termen naar twee ionen is de isotrope Heisenberg exchange term  $\mathcal{H}_{\text{exch}}$  ingevoerd om de onderlinge wisselwerking tussen de ionen te verdisconteren. De reden voor het gebruik van juist deze vorm voor de onderlinge interactie is dat deze in het geval van de  $\text{Mn}^{2+}$ -smc's goed bleek te voldoen. Met behulp van de single ion basisfuncties van Slack et al. wordt nu een 625 dimensionale basis  $|\psi_i\rangle|\psi_j\rangle$  voor het  $(\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+})$ -paar geconstrueerd. Dit zijn weer eigenfuncties van  $\mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{CF}$ . De  $625 \times 625$  matrixrepresentatie van  $\mathcal{H}^P$  ten opzichte van deze basis levert na numerieke diagonalisatie de energie-eigenwaarden.

Om een indruk te geven van de invloed van een anti-ferro magnetische exchange-interactie is in figuur 2.3, uit [WET88], het energiespectrum voor een paar met diverse interactiesterkten weergegeven. Uit figuur 2.3a blijkt dat het invoeren van een wisselwerking leidt tot een daling van de energie van de 1<sup>e</sup> aangeslagen toestand en dat de grondtoestand nog steeds een singlet is. Door de verlaging van de symmetrie ten gevolge van het invoeren van een wisselwerking worden ook de ontaardingsgraden verder verlaagd. Uit figuur 2.3b blijkt dat het invoeren van een grotere  $\lambda$  de vorm van het energiespectrum niet noemenswaardig beïnvloed, alleen de onderlinge opsplitsingen nemen toe ( $6\lambda^2/\Delta$ ).

Vooruitlopend op de presentatie van de resultaten is het nuttig hier op te merken dat het energiespectrum van een paar met interactiesterkte 0 geconstrueerd kan worden uit de energiespectra van twee single  $\text{Fe}^{2+}$ -ionen. In tabel 2.3 aan het eind van deze paragraaf zijn de honderd laagst-energetische mengtoestanden die zo ontstaan weergegeven in volgorde van toenemende energie. Het blijkt dat de energieën van de 1<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup> en 8<sup>e</sup> aangeslagen toestand van een paar met  $J=0$  hetzelfde zijn als de energieën van respectievelijk de 1<sup>e</sup>, 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> en 4<sup>e</sup> aangeslagen toestand van een single. Hiervan uitgaande worden, in hoofdstuk 3, de met FIR-spectroscopie gemeten overgangenergieën van singles vergeleken met modelberekeningen via het berekende energiespectrum van een paar zonder interactie.

De berekening van de energieniveaus in veld is mogelijk door aan  $\mathcal{H}^P$  een storingsterm  $\mathcal{H}_Z^P$  (=Zeeman-term) toe te voegen. Voor een magneetveld in de z-richting geldt  $\mathcal{H}_Z^P = (L_1^Z + L_2^Z + 2S_1^Z + 2S_2^Z)\mu_B B^Z$ . Op dit punt is het handig om de structuur van de 625 paar-basisfuncties te



Figuur 2.3: De laagstliggende exact berekende energieniveaus van een  $\text{Fe}^{2+}$ -single ( $J=0$ , zie tekst) en van een  $(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+})$ -paar met diverse interactie-sterkten. De berekeningen zijn verricht voor  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = -85 \text{ cm}^{-1}$  (2.3a) en  $\lambda = -103 \text{ cm}^{-1}$  (2.3b).

bekijken. Deze basis bestaat uit vier subbases namelijk  ${}^5\text{E}^5\text{E}$  (100 functies),  ${}^5\text{E}^5\text{T}$  en  ${}^5\text{T}^5\text{E}$  (elk 150 functies) en  ${}^5\text{T}^5\text{T}$  (225 functies). De  ${}^5\text{E}^5\text{T}$ -functies hebben energieën die ongeveer  $\Delta \text{ cm}^{-1}$  hoger liggen dan die van de  ${}^5\text{E}^5\text{E}$ -functies. Voor de  ${}^5\text{T}^5\text{T}$ -functies is het verschil zelfs  $\pm 2\Delta \text{ cm}^{-1}$ .

De representatie van  $\mathcal{H}^p + \mathcal{H}^p_z$  ten opzichte van de nieuwe basis  $|\tilde{\psi}_i\rangle|\tilde{\psi}_j\rangle$ , die bij de diagonalisatie van  $\mathcal{H}^p$  is gevormd, heeft nu een aantal nieuwe diagonaal- en off-diagonaal-elementen. Het aanleggen van een veld leidt dus tot mixing van de  ${}^5E^5E$ -functies onderling én tussen functies van verschillende subbases. Deze laatste interactie leidt tot verwaarloosbaar kleine energieverhuivingen, zie [WET88], en omdat eigenlijk alleen de onderste  ${}^5E^5E$ -niveaus van belang zijn wordt het rekenwerk daartoe beperkt. Het verwaarlozen van de koppeling met de  $\Delta$   $\text{cm}^{-1}$  en  $2\Delta$   $\text{cm}^{-1}$  hoger liggende niveaus leidt dus tot een  $100 \times 100$  matrixrepresentatie van  $\mathcal{H}^p + \mathcal{H}^p_z$  die na numerieke diagonalisatie de energie-eigenwaarden in veld levert. Voor een uitgebreidere beschrijving van de berekening van energieën van singles en paren wordt verwezen naar [WET88], de daarbij optredende blokstructuren van  $\mathcal{H}^s$  en  $\mathcal{H}^p$  worden beschreven in [BLO88].

mengtoestand	energie	OG
$\Gamma_{11} \times \Gamma_{12}$	0	1
$\Gamma_{11} \times \Gamma_{42} \wedge \Gamma_{41} \times \Gamma_{12}$	$E_1$	6
$\Gamma_{41} \times \Gamma_{42}$	$2E_1$	9
$\Gamma_{11} \times \Gamma_{32} \wedge \Gamma_{31} \times \Gamma_{12}$	$E_2$	4
$\Gamma_{41} \times \Gamma_{32} \wedge \Gamma_{31} \times \Gamma_{42}$	$E_1 + E_2$	12
$\Gamma_{11} \times \Gamma_{52} \wedge \Gamma_{51} \times \Gamma_{12}$	$E_3$	6
$\Gamma_{31} \times \Gamma_{32}$	$2E_2$	4
$\Gamma_{41} \times \Gamma_{52} \wedge \Gamma_{51} \times \Gamma_{42}$	$E_3 + E_1$	18
$\Gamma_{11} \times \Gamma_{22} \wedge \Gamma_{21} \times \Gamma_{12}$	$E_4$	2
$\Gamma_{31} \times \Gamma_{52} \wedge \Gamma_{51} \times \Gamma_{32}$	$E_3 + E_2$	12
$\Gamma_{41} \times \Gamma_{22} \wedge \Gamma_{21} \times \Gamma_{42}$	$E_1 + E_4$	6
$\Gamma_{51} \times \Gamma_{52}$	$2E_3$	9
$\Gamma_{31} \times \Gamma_{22} \wedge \Gamma_{21} \times \Gamma_{32}$	$E_4 + E_2$	4
$\Gamma_{51} \times \Gamma_{22} \wedge \Gamma_{21} \times \Gamma_{52}$	$E_4 + E_3$	6
$\Gamma_{21} \times \Gamma_{22}$	$2E_4$	1

Tabel 2.3:

De energieniveaus van een paar zonder interactie samengesteld uit de  ${}^5E$  single-ion toestanden. De mengtoestanden zijn gerangschikt naar toenemende energie.

OG = ontardingsgraad.

De verklaring van de gebruikte aanduidingen is hieronder weergegeven.

$A_2$	$\frac{\Gamma_{21}}{\Gamma_{51}}$	$\frac{\Gamma_{22}}{\Gamma_{52}}$	$E_4$
$T_2$	$\frac{\Gamma_{31}}{\Gamma_{41}}$	$\frac{\Gamma_{32}}{\Gamma_{42}}$	$E_3$
$E$	$\frac{\Gamma_{31}}{\Gamma_{41}}$	$\frac{\Gamma_{32}}{\Gamma_{42}}$	$E_2$
$T_1$	$\frac{\Gamma_{41}}{\Gamma_{11}}$	$\frac{\Gamma_{42}}{\Gamma_{12}}$	$E_1$
$A_1$	$\frac{\Gamma_{11}}{\Gamma_{11}}$	$\frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{12}}$	0

§ 2.2.3 *Berekening van thermodynamische grootheden in het geïsoleerde NN-spin-cluster model.*

Ons systeem van magnetische ionen kan worden opgedeeld in een aantal deelsystemen zoals singles, paren, triples, quartetten etc.. Het hangt van de concentratie der magnetische ionen,  $x$ , af welke deelsystemen het belangrijkste zijn. Het geïsoleerde NN-spin-cluster model (NN=nearest neighbour) beperkt zich tot singles en paren en is dus alleen voor kleine  $x$  effectief te gebruiken. In dit model wordt aangenomen dat een magnetisch ion geen naaste magnetische buur heeft, dus een single is, of één naaste magnetische buur heeft waarmee het een paar vormt. Twee magnetische ionen die zich op een onderlinge afstand groter dan de naaste buur afstand bevinden worden verondersteld niet te wisselwerken. Er is dus een short-range interactie. Voorts wordt aangenomen dat de twee deelsystemen van paren en singles onafhankelijk zijn van elkaar. Tenslotte wordt aangenomen dat de verdeling van magnetische ionen over de cationplaatsen random is zodat de kans om een magnetisch ion op een willekeurige cationplaats aan te treffen gelijk is aan  $x$ .

De reden voor het gebruik van juist dit model is de volgende. Uit het verband van  $T_f$  versus  $x$  is gebleken dat de range  $n$  van de exchange wisselwerking  $J(R) = J_0 R^{-n}$  voor  $Fe^{2+}$ -smc's ongeveer 12 is. Dit betekent dat de interactiesterkte tussen twee  $Fe^{2+}$ -ionen die zich op een onderlinge afstand bevinden groter dan de naaste-buur afstand kleiner is dan  $1K$ . Bij dit soort kleine interacties verschilt het paar-energieniveauschema nauwelijks van dat van een single zodat het paar bij benadering beschreven kan worden als ware het twee singles. Dit is de reden dat het gebruik van alleen een short-range nearest neighbour interactie is toegestaan. Uit [WET88] is gebleken dat het NN-spin-cluster model voor  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  bij lage  $x$  vrij goede resultaten levert echter voor hogere  $x$  is een uitbreiding naar triples noodzakelijk. Het probleem hierbij is dat in het eenvoudigste geval uitgaande van de  $10^5 E$ -single-ion basisfuncties er een  $1000 \times 1000$  matrix gediagonaliseerd moet worden. Dit maakt het berekenen van het triple-energieniveauschema vooralsnog te moeilijk.

De berekening van de voor een magnetisch systeem belangrijke

grootheden als  $\chi$ ,  $M$  en  $C_m$  geschiedt via quantumstatistiek. Hierbij is de aanname van de onafhankelijkheid der deelsystemen van groot belang omdat deze ons in staat stelt de bijdrage van ieder deelsysteem aan een grootheid apart te berekenen en daarna deze deelbijdragen in de juiste onderlinge verhoudingen samen te voegen. De verhoudingen worden hierbij bepaald door de kans op het optreden van ieder deelsysteem. Deze kans is model- en roosterafhankelijk.

Wanneer voor een bepaald deelsysteem de energie-eigenwaarden  $E_i$  zijn berekend kan de kannonieke toestandssom  $Z$  worden bepaald via

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (2.7)$$

Uit  $Z$  kan de vrije enthalpie  $G = U - TS - MB$  worden bepaald volgens

$$G = -k_B T \ln(Z) \quad (2.8)$$

De grootheden  $\chi$ ,  $M$  en  $C_m$  kunnen nu uit  $G$  worden berekend via

$$M = - \left[ \frac{\partial G}{\partial B} \right]_T \quad (2.9)$$

$$\chi = \left[ \frac{\partial M}{\partial B} \right]_T = - \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial B^2} \right]_T \quad (2.10)$$

$$C_m = T \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_B = -T \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_B \quad (2.11)$$

In het NN-spin-cluster model bestaan twee onafhankelijke deelsystemen van singles en paren. In een fcc-rooster met 12 naaste burens is de kans op een single  $P_s = x(1-x)^{12}$ . Aangezien de resterende configuraties worden verondersteld geïsoleerde paren te zijn is de kans op een paar  $P_p = x - P_s$ . De voor hoofdstuk vier belangrijke magnetische soortelijke warmte wordt nu gegeven door

$$C_m^{\text{tot}} = P_s C_m^s + P_p C_m^p \quad (2.12)$$

Voor resultaten van de op bovenstaande wijze bepaalde magnetische soortelijke warmte van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  wordt verwezen naar § 4.4.

### Hoofdstuk 3

#### FIR - spectroscopie aan $Zn_{1-x}Fe_xSe$ , $Cd_{1-x}Fe_xSe$ en $Hg_{1-x}Fe_xSe$ .

#### Inleiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de verinfrarood experimenten aan de drie bovenstaande  $Fe^{2+}$ -smc's gepresenteerd. Het doel van de experimenten is in zijn algemeenheid het verkrijgen van informatie over de laagstliggende energie-niveaus van single  $Fe^{2+}$ -ionen en ( $Fe^{2+} - Fe^{2+}$ )-paren. Meer specifiek moet voor  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  de grootte van de spin-baan koppelingsparameter  $\lambda$  bij een  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$ , uit [MAH70], worden bepaald. De metingen aan de andere twee stoffen zijn van een inleidend karakter.

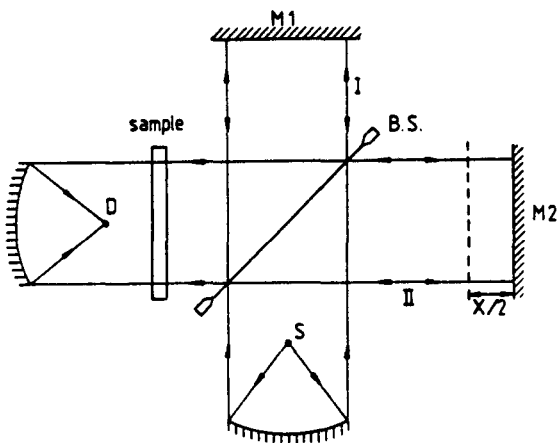
De informatie over de energiespectra van singles en paren wordt gehaald uit transmissie-metingen en in § 3.1.1 wordt uitgelegd hoe die transmissie-metingen worden uitgevoerd. Tevens worden al enige algemene kenmerken van de spectra besproken aan de hand van een voorbeeld. In § 3.1.2 worden de te verwachten overgangen en de daarop door ons afgestemde meetfrequentie-range besproken. Een kort overzicht van literatuurgegevens betreffende overgangsenergieën en/of  $\Delta$ - en  $\lambda$ -waarden van aan onze materialen verwante stoffen is te vinden in § 3.1.3. De experimentele resultaten worden daarna per stof in een aparte paragraaf besproken en geïnterpreteerd.

## § 3.1.1

*Meetmethode.*

De overgangsenergieën van het  ${}^6\text{E}$ -niveausysteem worden bepaald uit de positie van absorptie-minima, zogenaamde "dips", in transmissiespectra. De transmissiespectra zijn gemeten met een opstelling voor verinfrarood Fourier-spectrometrie. Deze opstelling bestaat uit een viertal belangrijke onderdelen: een Michelson interferometer, de insert met samplehouder en detector, de cryostaten en magneetspoelen en ten slotte een dataverzamelings- en verwerkings-systeem. Voor een uitgebreide beschrijving van al deze onderdelen wordt verwezen naar het promotie-onderzoek van L.A. Bosch [BOS87]. Hieronder wordt vervolgd met een toelichting over hoe een transmissiespectrum wordt gemeten.

De Michelson interferometer, schematisch weergegeven in figuur 3.1, is zo geconstrueerd dat door een sample twee onderling coherente lichtbundels gaan met een optisch weglengteverschil (o.p.d.=optical path difference) gelijk aan twee maal de verschuiving van een beweeglijke spiegel  $M_2$  ten opzichte van zijn nulpositie. De twee lichtbundels kunnen interfereren en de intensiteit van de interfererende bundel wordt gemeten als een functie van het o.p.d. Het resulterende discrete interferogram (I versus o.p.d.) levert via Fast Fourier Transform analyse (FFT) een intensiteitsspectrum op (I versus  $\omega$ ).

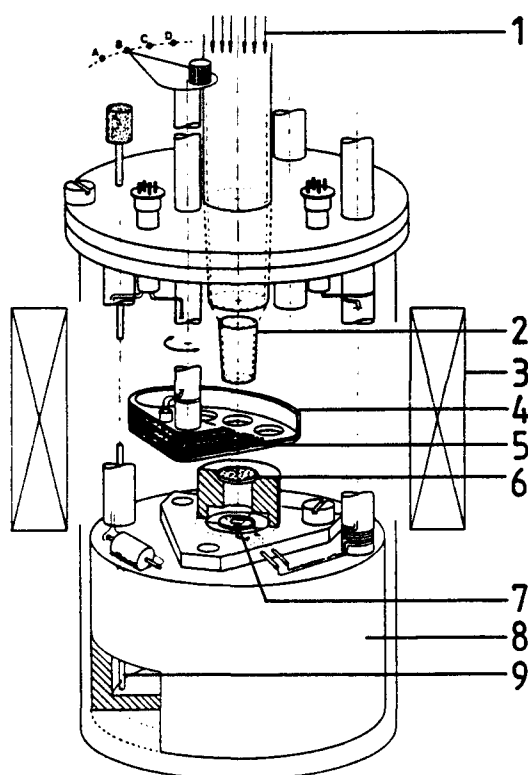


Figuur 3.1:

Schematische weergave van de Michelson-interferometer.

- S : lichtbron,
- M1, M2 : spiegels,
- B.S. : beamsplitter,
- D : detector.





Figuur 3.2 :

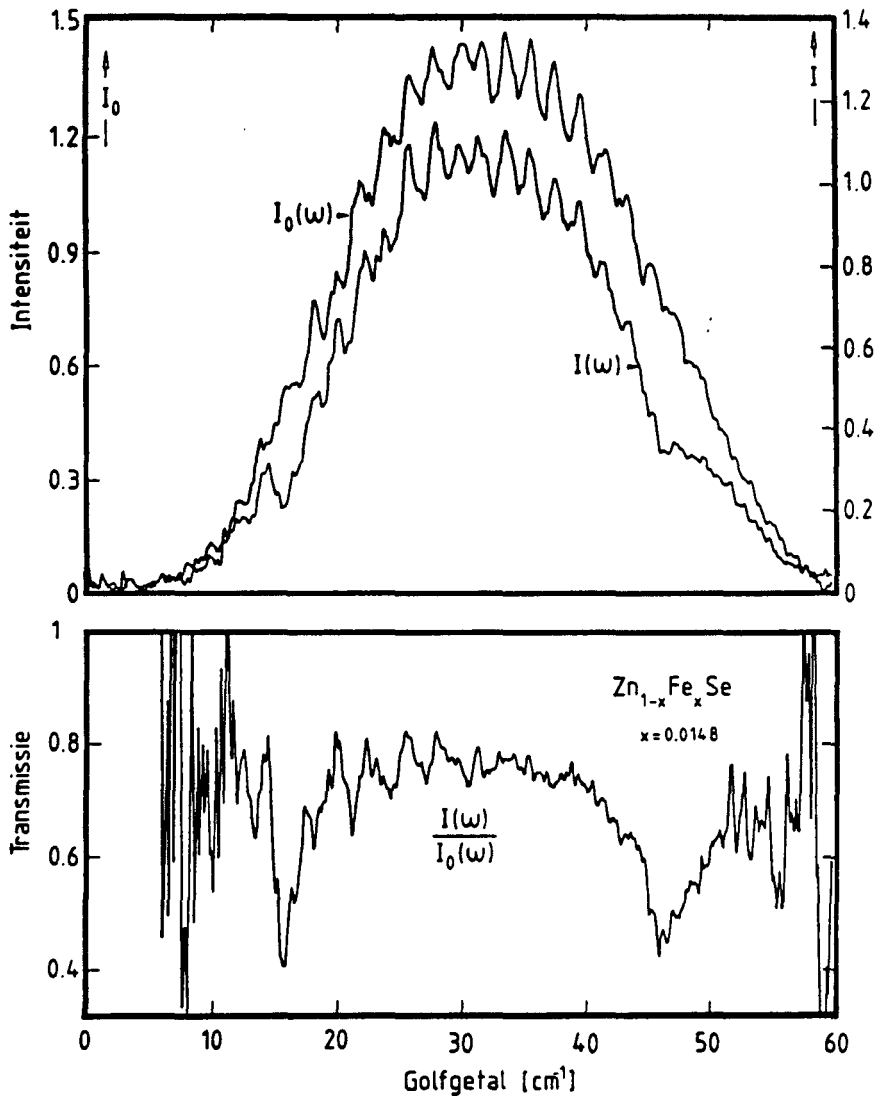
Het complete FIR-insertsysteem:

- 1 Invallende straling,
- 2 Konische lichtgeleider,
- 3 Supergeleidende spoel,
- 4 Verdraaitbare samplehouder,
- 5 Stookdraden,
- 6 Lage temp. optisch filter,
- 7 Bolometer,
- 8 Heat sink,
- 9 Capplair.

De insert met samplehouder (en detector), zie figuur 3.2, is zo gemaakt dat een interferogram zowel mét als zonder een sample voor de detector kan worden gemeten. In figuur 3.3 zijn de intensiteitsspectra voor twee metingen, een met sample ( $I(\omega)$ ) en een zonder zonder sample ( $I_0(\omega)$ ) weergegeven. Daaronder staat de transmissie die wordt verkregen via vergelijking 3.1, dus door het delen van de intensiteitsspectra.

$$T(\omega) = I(\omega)/I_0(\omega) \quad (3.1)$$

Dit vrijwel simultane meten van  $I(\omega)$  en  $I_0(\omega)$  heeft als belangrijk voordeel dat systeemveranderingen ten gevolge van bv. temperatuurwijzigingen of het aanleggen van een magneetveld niet in de transmissie zijn terug te vinden.



**Figuur 3.3: De bepaling van een transmissiespectrum uit intensiteitsspectra ( $I(\omega)$  &  $I_0(\omega)$ ).**

Het transmissiespectrum in figuur 3.3 is in een aantal opzichten karakteristiek voor al onze metingen. Er is namelijk gemeten in het frequentiegebied tussen 0 en  $62.5 \text{ cm}^{-1}$  bij een temperatuur van  $\pm 2 \text{ K}$ . De motivatie voor deze twee waarden staat in de volgende paragraaf. Alle interferogrammen zijn gesampled op 1024 equidistante,  $40 \mu\text{m}$  van

elkaar liggende, o.p.d.'s die symmetrisch liggen ten opzichte van een nulpositie. Dit levert voor al de metingen een spectrale resolutie van  $0.24 \text{ cm}^{-1}$ . Meer kijkend naar de vorm van het transmissiespectrum vallen drie dingen op. Ten eerste de twee dips die samenhangen met overgangsabsorpties en ook in  $I(\omega)$  al te zien zijn. Ten tweede de voor het frequentiegebied tussen 0 en  $10 \text{ cm}^{-1}$  en groter dan  $55 \text{ cm}^{-1}$  optredende ruis. Deze ruis wordt veroorzaakt doordat de intensiteitsopbrengst in de aangegeven frequentiegebieden nagenoeg nul is zodat  $I_0(\omega)/I(\omega)$  geen reeël verloop heeft. Tenslotte valt op dat voor het frequentiegebied tussen 10 en  $55 \text{ cm}^{-1}$  een periodiek signaal optreedt dat het gevolg is van multiple reflecties in de optische elementen van de FIR-opstelling. Om een soortgelijk signaal afkomstig van het sample zoveel mogelijk te onderdrukken zijn alle samples (typisch 1.5-3 mm dik en met een oppervlakte van  $\pm 0.5 \text{ cm}^2$ ) licht wigvormig of prismatisch geslepen. Het optreden van multiple reflecties in een preparaat kan gecontroleerd worden met de volgende formule

$$n d \Delta\nu = \frac{\lambda}{2} \quad \text{met } n = \text{brekingsindex sample,} \quad (3.2)$$

$$d = \text{dikte sample,}$$

$$\Delta\nu = \text{periode storend signaal.}$$

Bij elk preparaat zijn de lichtdoorlatende oppervlakken met diamantpasta gepolijst tot ze op het oog spiegelden. Dit om de transmissie zo hoog mogelijk te maken.

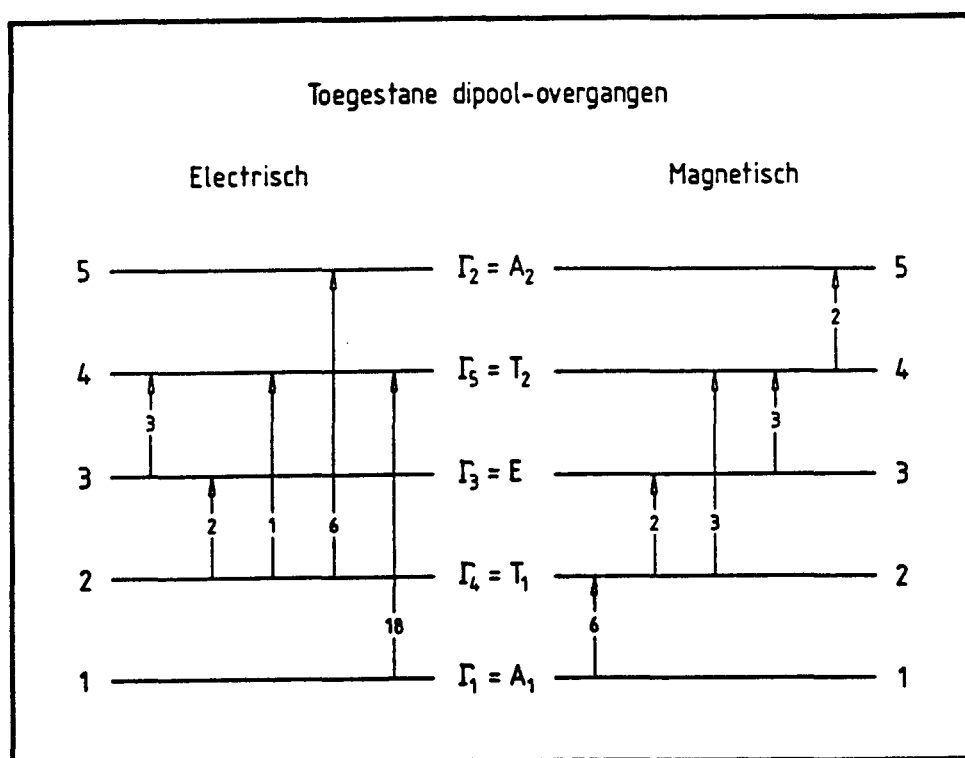
De cryostat en magneetspoelen stelden ons in staat om bij de al eerder genoemde lage temperaturen te meten en ook als functie van een magneetveld tussen 0 en 7.6 T. Het meten met en zonder veld is van belang om eventuele fonon-absorptiedips van elektronische overgangsdips te onderscheiden. De energie van de fononen is namelijk niet magneetveldafhankelijk maar die van de elektronische overgangen wel. Daarnaast is het natuurlijk zeer interessant om de verschuiving, verbreding en eventuele opsplitsing van overgangsdips als functie van het veld te meten.

Afsluitend dient verteld te worden dat de dataverzamel- en verwerkingsapparatuur met basic-programmering ons in staat stelt de nodige transformaties en delingen uit te voeren, zodat direct na een meting het intensiteits- en/of transmissiespectrum op een plotter zichtbaar kan worden gemaakt.

## § 3.1.2

## Het niveausysteem.

Het doel van de verrichtte infrarood experimenten is het meten van de energie opsplitsing tussen de  ${}^5E$ -niveaus. Om aan te geven welke de te verwachten overgangen zijn is in figuur 3.4 de set van  ${}^5E$ -niveaus getekend met daartussen pijlen die de volgens referentie [SLA67] toegestane optische dipoolovergangen aangeven. Het getal bij iedere pijl geeft de relatieve oscillatorsterkte zoals berekend in dezelfde referentie. Deze oscillatorsterktes zijn een maat voor de overgangskans. Ieder niveau is aangegeven met de notatie volgens Bethe ( $\Gamma_i$ ) en met de conventionele notatie. Bovendien is elk niveau gelabeld met een getal 1 t/m 5. In het vervolg worden overgangen aangegeven met  $(i-j)$   $i, j \in 1..5$ . Hiermee wordt dan bedoeld dat er een geïnduceerde overgang van beginniveau  $i$  naar eindniveau  $j$  is opgetreden.



Figuur 3.4:  ${}^5E$ -energieniveausysteem met toegestane dipoolovergangen.

Al onze metingen zijn gedaan bij  $T = \pm 2$  K. Daar de opsplitsing  $E(T_1 - A_1)$  van de orde  $E/k_B = \pm 22$  K (zie § 3.1.3) is, is aangenomen dat alleen het onderste  $A_1$ -niveau is bezet ( $\exp(-E(T_1 - A_1)/k_B T) = \exp(-11) \approx 10^{-5}$ ). Uit figuur 3.4 volgt dan dat er maar twee overgangen naar hogere niveaus mogelijk zijn: een  $A_1 - T_1$  ( $= (1-2)$ ) en een  $A_1 - T_2$  ( $= (1-4)$ ) overgang. De  $(1-4)$ -overgang heeft een energie die ongeveer drie maal de energie van een  $(1-2)$ -overgang is. Op grond van een in [BAR67] voor  $\text{ZnSe} + \text{Fe}^{2+}$  gegeven  $E(1-2) = 17 \text{ cm}^{-1}$  en een in [MAH70] voor dezelfde stof gegeven  $E(1-2) = 12 \text{ cm}^{-1}$  is de verwachting dat bij  $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$  en  $\pm 45 \text{ cm}^{-1}$  dips in het transmissiespectrum moeten zitten ten gevolge van singles. Dat het in de bovenstaande referenties om singles gaat volgt uit het feit dat voor de daarin onderzochte stoffen de  $x$  ongeveer 0.001 is en daarbij is de kans op singles  $P_s = 0.99$ . Wanneer er overgangen tussen de grondtoestand en eerste aangeslagen toestand van paren optreden gebeurt dat bij energieën in de orde van  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Dit is de reden dat een  $50 \mu\text{m}$  mylar beamsplitter in combinatie met een black polyethyleen+amorphous quartz filter, zie [BOS87], is geïnstalleerd. Deze componenten waarborgen een maximale intensiteit voor de allerlaagste energieën.

### § 3.1.3

#### *Overzicht bekende gegevens.*

Op deze plaats is het wellicht nuttig dat er een overzicht wordt gegeven van de overgangsenergieën van de  ${}^5E$ -niveaus en of  $\Delta$ - en  $\lambda$ -waarden die bekend zijn in de literatuur uit metingen aan met  $\text{Fe}^{2+}$  gedoteerde II-IV verbindingen. Deze metingen zijn voor ons van belang omdat wij ook aan II-VI verbindingen meten.

In 1960 hebben Low en Weger in hun artikel [LOW60] via hogere orde storingsrekening voorspeld hoe het energieniveauschema van  $\text{Fe}^{2+}$  in een kubisch kristalveld eruit ziet (zie ook H2). Sindsdien heeft een aantal onderzoekers deze voorspelling getoetst door de  $\text{Fe}^{2+}$ -energieniveaus in stoffen als het kubische  $\text{ZnS} + \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CdTe} + \text{Fe}^{2+}$  en het hexagonale  $\text{CdS} + \text{Fe}^{2+}$  te onderzoeken. Dit onderzoek van de  ${}^5E$ -niveaus gebeurde direct via FIR-spectroscopie [SLA67, SLA69]. of indirect via het bestuderen van de fijnstructuur op  $({}^5E - {}^5T)$ -overgangen [BAR67, SLA69]. Gebruikmakend van het feit dat voor

temperaturen klein ten opzichte van  $E(T_1 - A_1)/k_B$  de susceptibiliteit onafhankelijk wordt van  $T$  hebben Mahony et al. [MAH 70] de opsplitsing tussen  $A_1$  en  $T_1$  voor diverse stoffen bepaald en daaruit voor die stoffen  $\lambda$ 's berekend. De meetresultaten van de hierboven gegeven referenties zijn in de navolgende tabellen samengevat. De aanwezige overgangsaanduiding gebeurt via (i - j) zoals in de vorige paragraaf is aangegeven.

referentie [SLA67]		ZnS + Fe <sup>2+</sup>	
overgang	T [K]	E [cm <sup>-1</sup> ]	breedte [cm <sup>-1</sup> ]
(1-2)	4.2	14.6±0.2	1.5
(2-4)	25	31.1±0.3	3.5
(1-4)	4.2	45.1±0.2	5.2
	12	45.0±0.2	4.7
	25	43±1	5.0
(1-5)	4.2	60±5	10
(1-2)	4.2	14.6±0,2	3.5
	25	14.8±0.4	4.5
(2-4)	25	30.8±0.3	4.7
(1-4)	4.2	45.9±0.2	5.6
	25	46.4±0.3	8.6
(1-5)	4.2	60.9±0.5	10
	25	63±2	5
meetmethode: FIR-spectroscopie			
$\Delta = 3400 \text{ cm}^{-1}$ uit [SLA66] $\rightarrow  \lambda  = 93\pm1 \text{ cm}^{-1}$			

referentie [SLA69]      CdTe + Fe <sup>2+</sup> T = 4.2 K		
E [cm <sup>-1</sup> ]	overgang + oorzaak	
18.6	(1-2)	}      elektronische overgangen
54.8	(2-73.2 cm <sup>-1</sup> )	
66.7	-----	
73.2	(1-4)	
36	TA [L]	}      fononen
46	TA [X]	
71.3		
92		
104.5	LA [L]	
114.5		
meetmethode: FIR-spectroscopie		
<p>(A<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>)-overgang splitst op in veld:  B // E&amp;M: 2 dips, opsplitsing lineair in B  B ⊥ E&amp;M: 3 dips, opsplitsing buitenste twee lineair in B</p>		
<p>(<sup>5</sup>E-<sup>5</sup>T<sub>2</sub>)-overgangen      T = 14 K  E<sub>centrum</sub> = 2480 cm<sup>-1</sup></p>		
E [cm <sup>-1</sup> ]	overgang	commentaar
2250	(3-7)	6, 7 en 8 zijn niveaus van <sup>5</sup> T <sub>2</sub> waarvan de irreducibele representatie onzeker is
2264	(2-6)	
2273	(2-7)	
2282	(1-6)	
2294	(1-7)	
2309	(1-8)	
meetmethode: near-infrared spectroscopie		
( <sup>5</sup> E- <sup>3</sup> T <sub>1</sub> )-overgang bij 11150 cm <sup>-1</sup> ( T = 2.4 K / 70 K )		

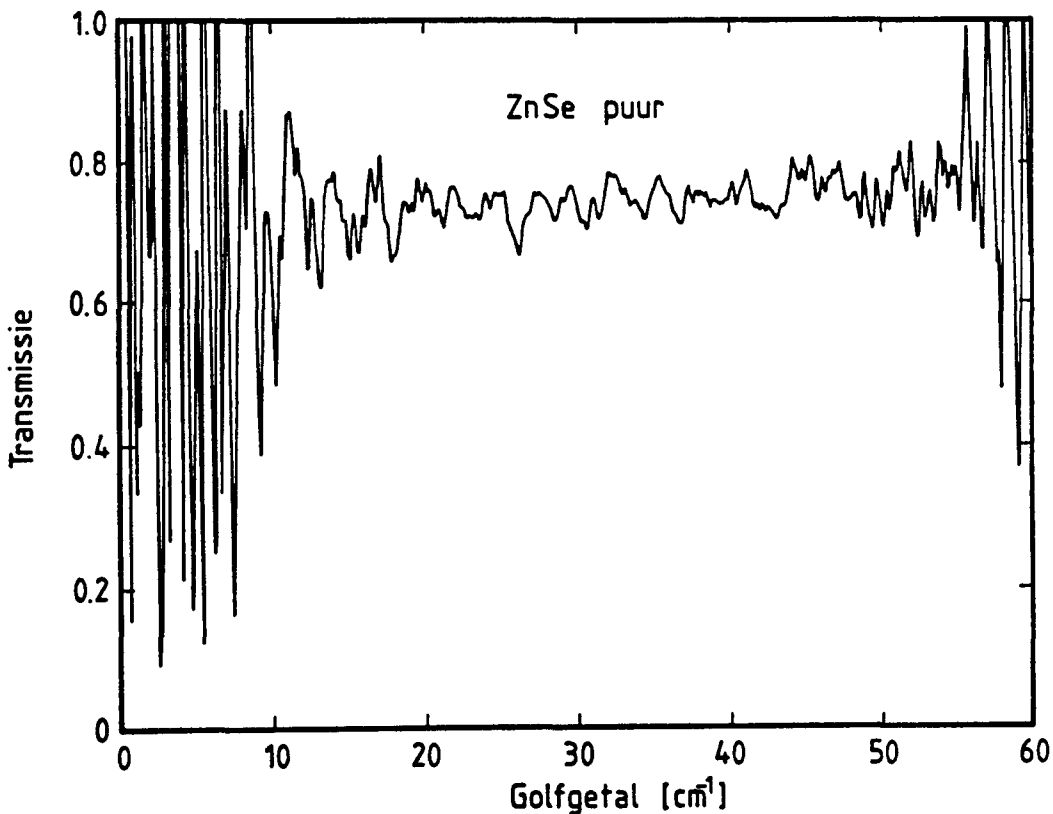
referentie: [BAR67]				
stof (+Fe <sup>2+</sup> )	ZnSe	ZnTe	CdTe	CdS
hoofdabsorptie <sup>5</sup> E- <sup>5</sup> T <sub>2</sub>	2738	2486	2282	$\Delta = 2800\text{cm}^{-1}$ $\lambda = -95\text{cm}^{-1}$ $b = +70\text{cm}^{-1}$ b is hierbij de trigonale vervormings- factor (veld)
nevenabsorptie energie- verschil	0 17 28 43	0 15 ----- -----	0 17 ----- -----	
meetmethode: near-infrared spectroscopie				T = 4.2 K

referentie: [MAH70]						
stof (+Fe <sup>2+</sup> )	ZnS	ZnTe	CdTe	ZnSe	CdSe	CdS
E(1-2)±1cm <sup>-1</sup>	15	16	18	12	12	15.4 16.8
$\Delta$	3160	2690	2480	2930	2680	2760
$\lambda$   ± 5	99	96	99	85	81	97
						$\Omega = 10\text{cm}^{-1}$
meetmethode: susceptibiliteit als functie van T levert schatting voor E(1-2) → $\lambda$						



### § 3.2 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ : resultaten en interpretatie.

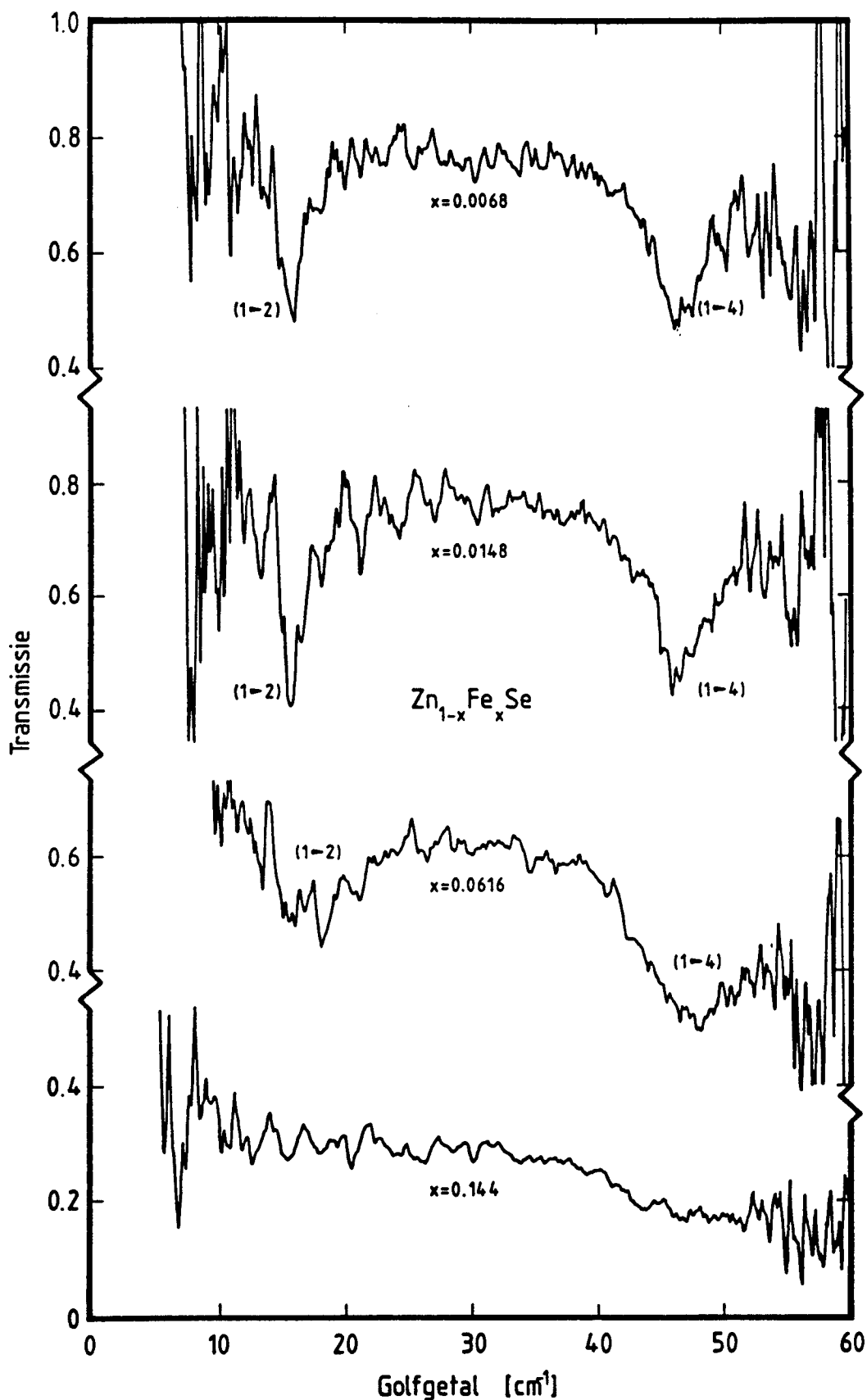
De metingen aan  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  omvatten het grootste deel van de verrichtte FIR-experimenten. Er is gemeten aan ZnSe-puur en een viertal in  $Fe^{2+}$ -concentratie toenemende sample's. De transmissie van ZnSe-puur, weergegeven in figuur 3.5, is gemeten om eventuele overgangen die samenhangen met het rooster te kunnen onderscheiden van elektronische transitie binnen het  ${}^6E$ -systeem. Uit figuur 3.5 blijkt dat ZnSe-puur een, afgezien van de ruis, constante hoge transmissie heeft zonder absorpties. Dit betekent dat de absorpties die worden gemeten tussen 0 en  $60\text{ cm}^{-1}$  in principe alleen van het  ${}^6E$ -systeem afkomstig zijn.



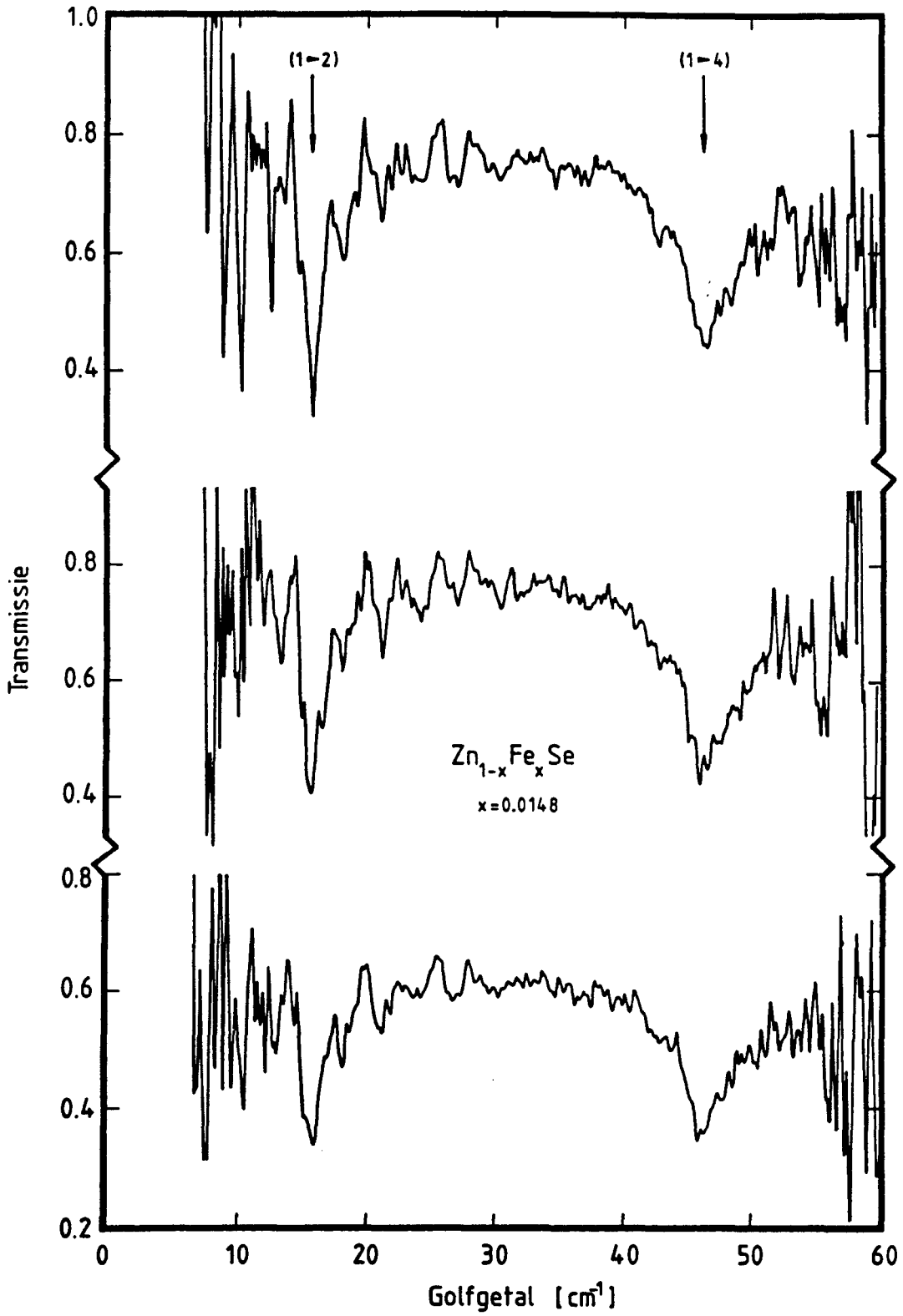
Figuur 3.5: Een transmissiespectrum van puur ZnSe.

In figuur 3.6 is voor elk van de vier sample's een karakteristiek transmissiespectrum (bij  $B=0$  T) weergegeven. In het bovenste spectrum zijn twee duidelijke absorptiedips te zien die liggen op een, over alle metingen gemiddelde, positie van  $15.7 \pm 0.45 \text{ cm}^{-1}$  en  $47.3 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$ . Deze dips worden geïnterpreteerd als (1-2)- respectievelijk (1-4)-overgangen binnen het single  $^6\text{E}$ -systeem (zie paragraaf 3.1.2). Dat er hier sprake is van single's blijkt uit figuur 2.2 in § 2.2.1 waarin te zien is dat de kans op single's,  $P_s$ , voor  $x=0.0068$  gelijk is aan ongeveer 0.9. Bij verhoging van  $x$  naar 0.0148 verandert het transmissiespectrum nauwelijks. De twee dips blijven bestaan en hun, ook weer over alle metingen gemiddelde, posities van  $15.6 \pm 0.45 \text{ cm}^{-1}$  en  $46.3 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$  liggen binnen de experimentele onnauwkeurigheid op dezelfde plaats als bij het  $x=0.0068$  sample. Dit is ook te verwachten omdat nu  $P_s \approx 0.8$  terwijl de kans op paren,  $P_p$ , nog relatief klein is (0.15). Het transmissiespectrum voor het  $x=0.0616$  sample vertoont nog steeds twee dips maar deze zijn sterk verbreed en minder diep. Een oorzaak voor die verbreding kan misschien worden gevonden in de roostervervorming die bij hogere  $x$  kan optreden waardoor de energieniveaus enigszins kunnen verschuiven. Daarnaast is er ook de invloed van energieniveaus van hogere orde clusters. Het  $x=0.144$  sample laat geen absorptiedips meer zien. Bij  $\pm 7.1 \text{ cm}^{-1}$  is wel een dip te zien die in energie bijna overeenkomt met de overgang tussen de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestand van een paar met  $J_{NN} = -22$  K. Meerdere malen overmeten en middeling van deze metingen liet echter geen andere conclusie open dan dat we hier met een ruisdip te maken hebben. Er zijn verder ook bij geen enkele andere meting indicaties voor overgangen tussen paarniveaus gevonden.

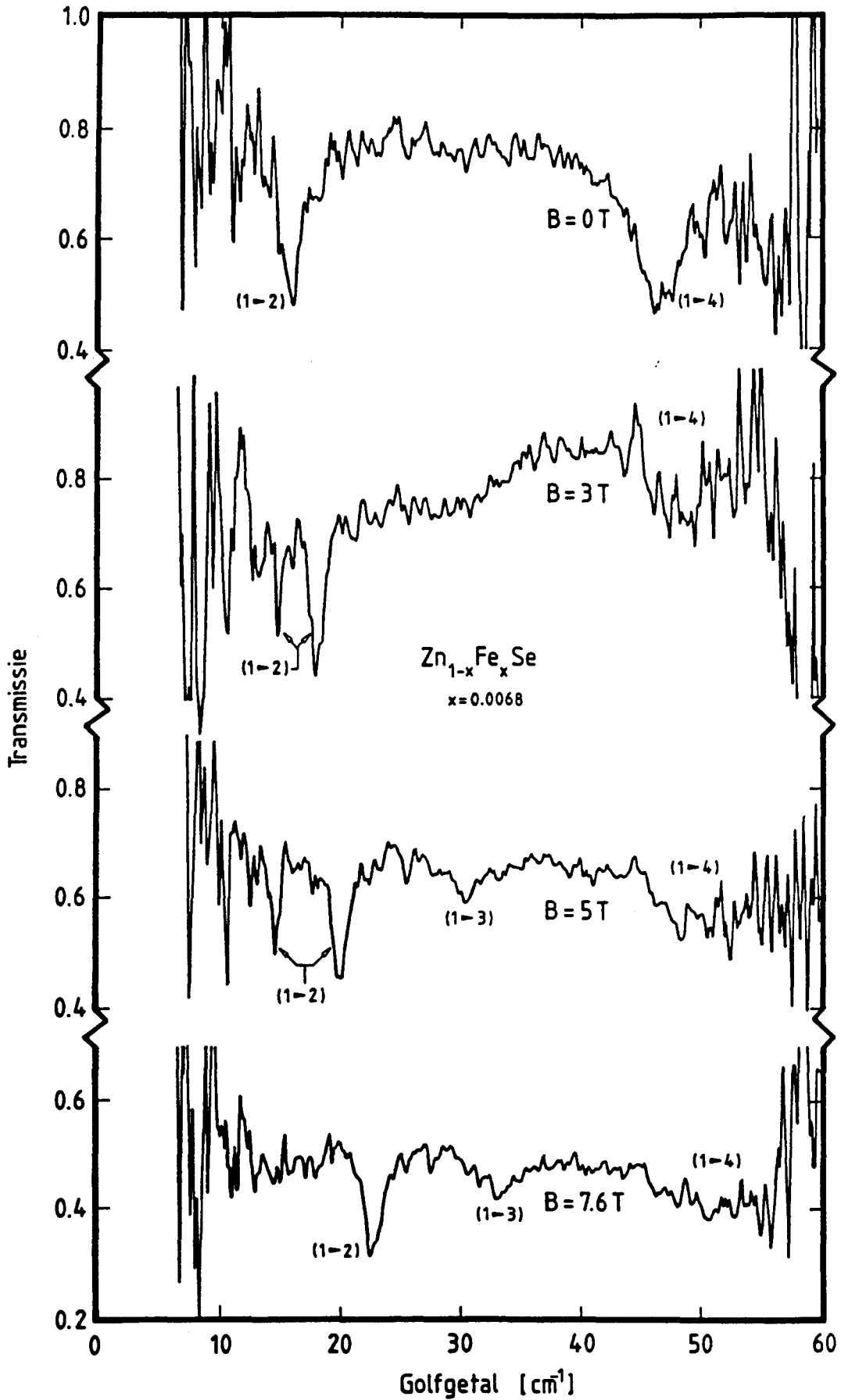
Om de meet(on)nauwkeurigheid aan te geven is in figuur 3.7 een drietal op verschillende tijdstippen gemeten transmissiespectra weergegeven. De pijlen bovenin de figuur geven de over alle metingen gemiddelde positie van de dips aan. Uit deze figuur blijkt dat de metingen heel goed reproduceren en dat ondanks het wisselende ruispatroon de positie van de dips goed bepaalbaar blijft.



Figuur 3.6: Karakteristieke transmissiespectra ( $B=0\text{ T}$ ) van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  samples, met  $x$  zoals aangegeven in de figuur, waarin de absorptiedips zijn aangegeven met (i - j).



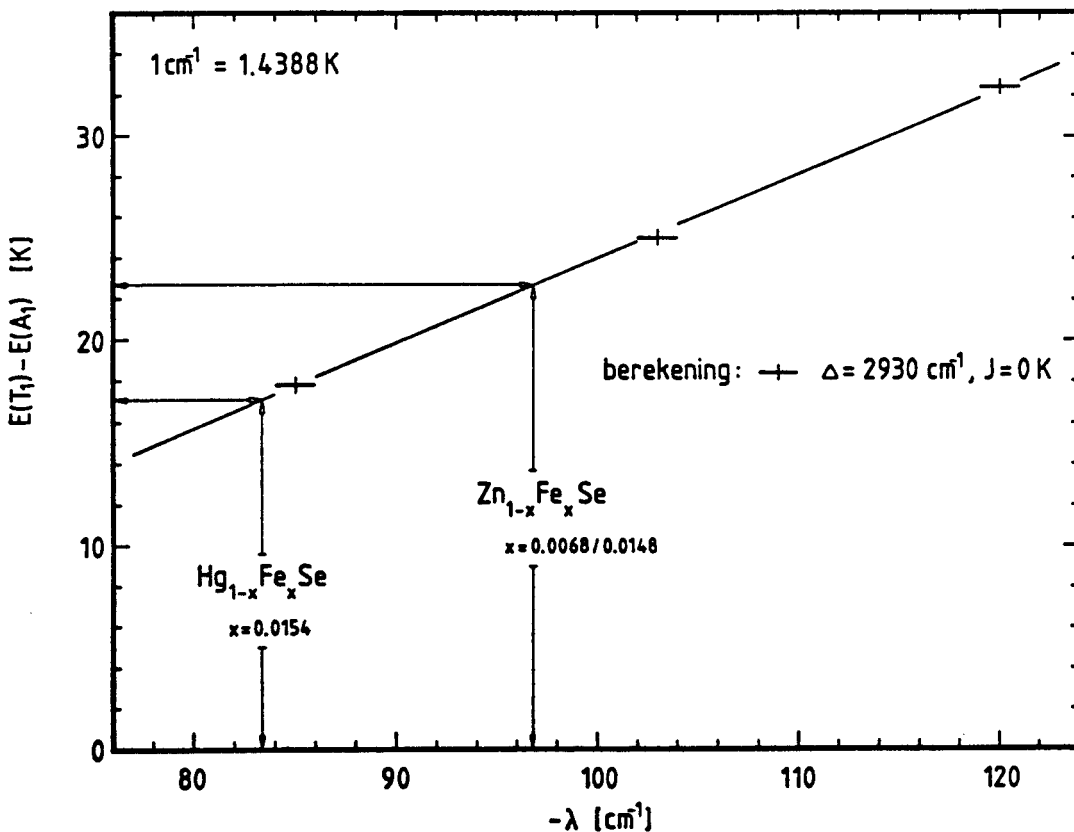
Figuur 3.7: De reproduceerbaarheid van FIR-metingen.



Figuur 3.8: De invloed van een magneetveld op de transmissiespectra van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.0068$ ).

Voor de drie samples met de laagste  $x$  zijn metingen verricht in velden tot 7.6T. In figuur 3.8 is de verschuiving van de absorptiedips als functie van het aangelegde veld weergegeven voor het  $x=0.0068$  sample. In deze figuur is te zien dat de (1-2)-dip naar iets hogere energie schuift en opsplijt. De (1-4)-dip schuift ook op en verbreed daarnaast vrij sterk. Deze verbreding is waarschijnlijk het gevolg van de opsplitsing in veld van het  $T_2$ -niveau. Bij de wat grotere velden ontstaat een extra dip die door ons als een (1-3)-overgang is geïnterpreteerd. Deze overgang mag welliswaar niet maar het lijkt aannemelijk dat onder invloed van een storend veld de symmetrie wordt verlaagd waardoor de (1-3)-overgangskans ongelijk 0 wordt.

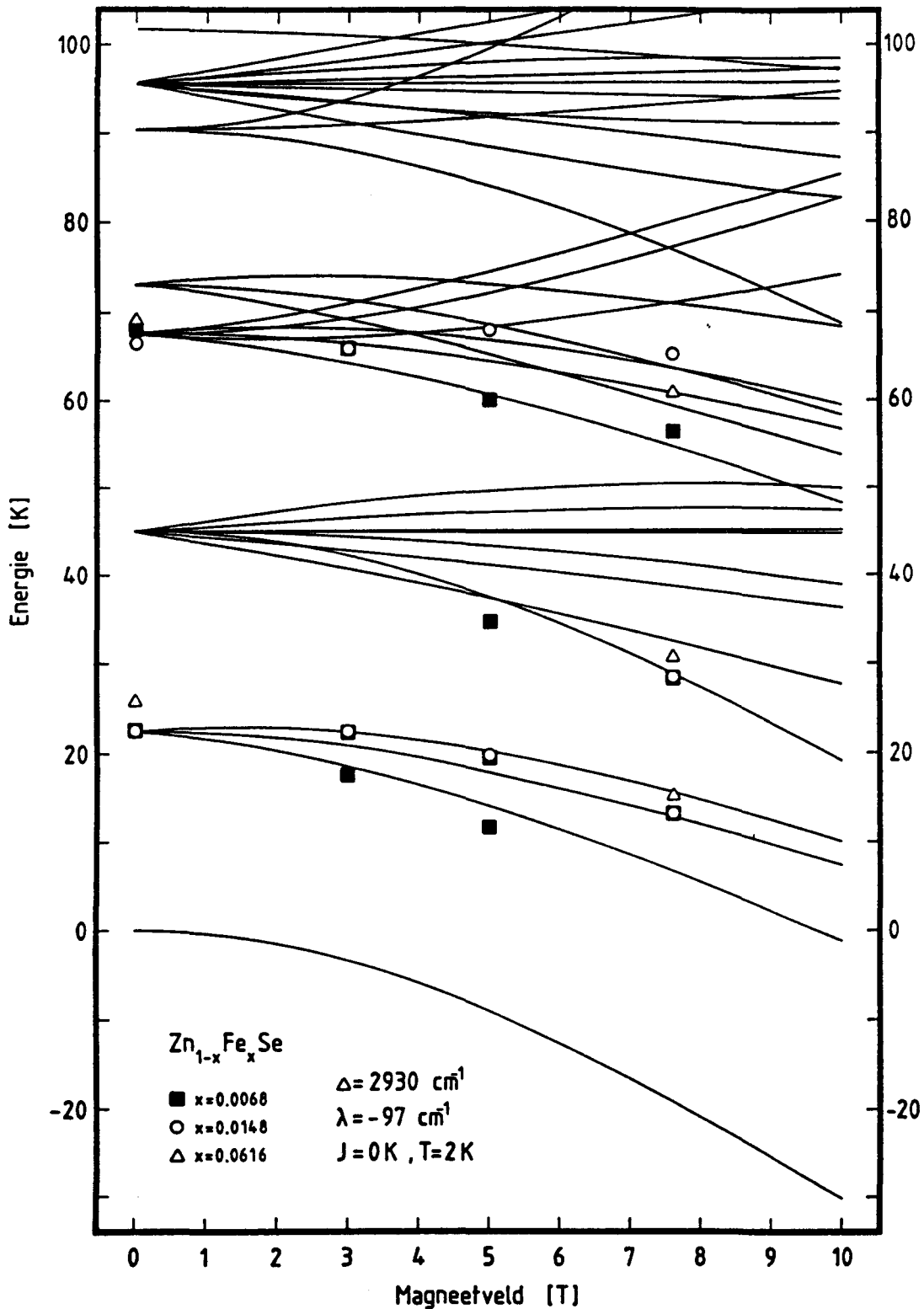
Uit de gemeten energie van de  $(A_1 - T_1)$ -overgang is een schatting voor de  $\lambda$  van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  bepaald. Dit is gedaan met behulp van de grafiek in figuur 3.9. In deze figuur staan de bij  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$  en



Figuur 3.9: Bepaling van  $\lambda$  uit de gemeten  $(A_1 - T_1)$ -opsplitsing.

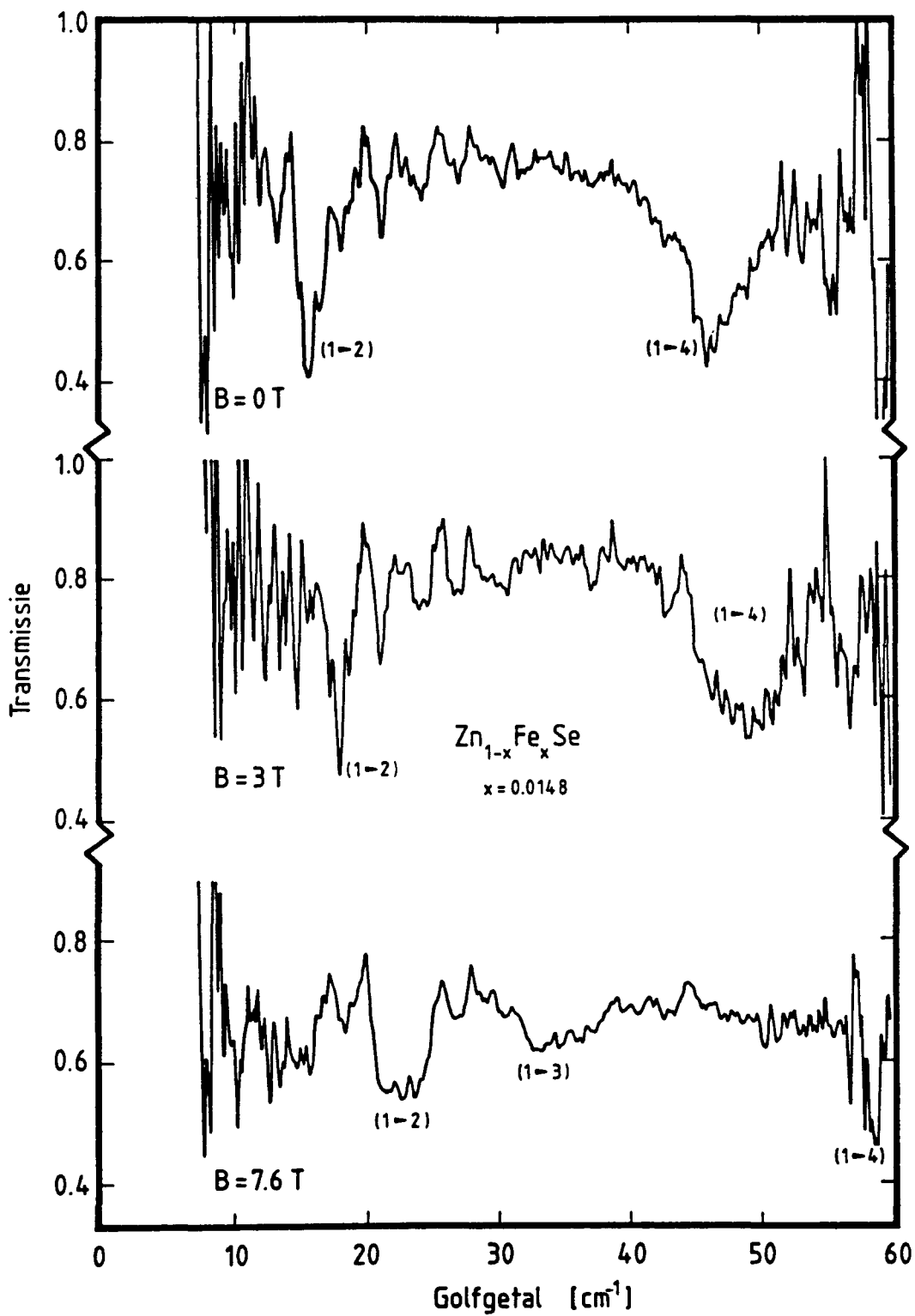
drie verschillende  $\lambda$ 's (-85, -103, -120) berekende  $(A_1 - T_1)$ -overgangsenergieën. Het blijkt dat deze vrijwel op een rechte liggen. Uitgaand van het lineaire verband zoals dat in figuur 3.9 is gegeven is uit de gemeten  $(A_1 - T_1)$ -opsplitsing van  $22.6 \pm 0.7$  K een  $\lambda = -96.85 \pm 1.5$   $\text{cm}^{-1}$  bepaald (voortaan wordt de afgeronde waarde  $-97$   $\text{cm}^{-1}$  gebruikt). Met behulp van deze  $\lambda$  en  $\Delta$  is het energiespectrum van een paar met interactiesterkte 0 berekend als functie van een aangelegd veld. Het resultaat van die berekeningen is weergegeven in figuur 3.10 waarin ook een aantal van de gemeten overgangsenergieën zijn aangegeven. In hoofdstuk 2 is al vermeld dat het energiespectrum van een paar zonder wisselwerking samengesteld kan worden uit de energiespectra van twee singles en dat een aantal van de paar-energieën dan in grootte overeenkomen met de energieën van singles (zie ook tabel 2.3). Het is daarom mogelijk om de gemeten energieën van aansingles toegeschreven overgangsdips te vergelijken met de theorie in een plaatje met paar-energieniveaus en dat wordt in figuur 3.10 gedaan. Voor de volledigheid zijn de transmissiespectra van het  $x=0.0148$  sample en het  $x=0.0616$  sample met en zonder een veld weergegeven in respectievelijk figuur 3.11 en figuur 3.12. Deze figuren laten niets wezenlijk nieuws zien. De over alle metingen gemiddelde overgangsenergieën van deze twee samples zijn in de tabellen 3.2 en 3.3 weergegeven. Terugkerend naar figuur 3.10 is te zien dat de gemeten (1-2)-overgangsenergieën heel goed met de modelberekeningen overeen komen. Ook de grootte van de gemeten (1-3)-overgang klopt goed met de theoretische voorspelling. Hierbij moet worden opgemerkt dat de 2<sup>e</sup>- en 3<sup>e</sup>-aangeslagen toestand in figuur 3.10 zo dicht bij elkaar liggen dat ze één niveau lijken te zijn. De gemeten (1-4)-overgangsenergieën zouden moeten samenvallen met de 5<sup>e</sup>-aangeslagen toestand (zie tabel 2.3) in figuur 3.10. Ze liggen echter systematisch te laag precies ter hoogte van de 4<sup>e</sup>-aangeslagen toestand. Een verklaring hiervoor is te vinden in de wijze waarop de  $\lambda$  is bepaald. Deze is namelijk zo gekozen dat bij 0 T de gemeten  $(A_1 - T_1)$ -overgangsenergie gelijk is aan de berekende. Kennelijk is bij die  $\lambda$  de  $(A_1 - T_2)$ -overgangsenergie die het model levert te hoog.

Afsluitend zijn, zoals al eerder vermeld, in de tabellen 3.1 tot en met 3.3 de waarden samengevat van de over alle metingen gemiddelde gemeten overgangsenergieën bij diverse velden.

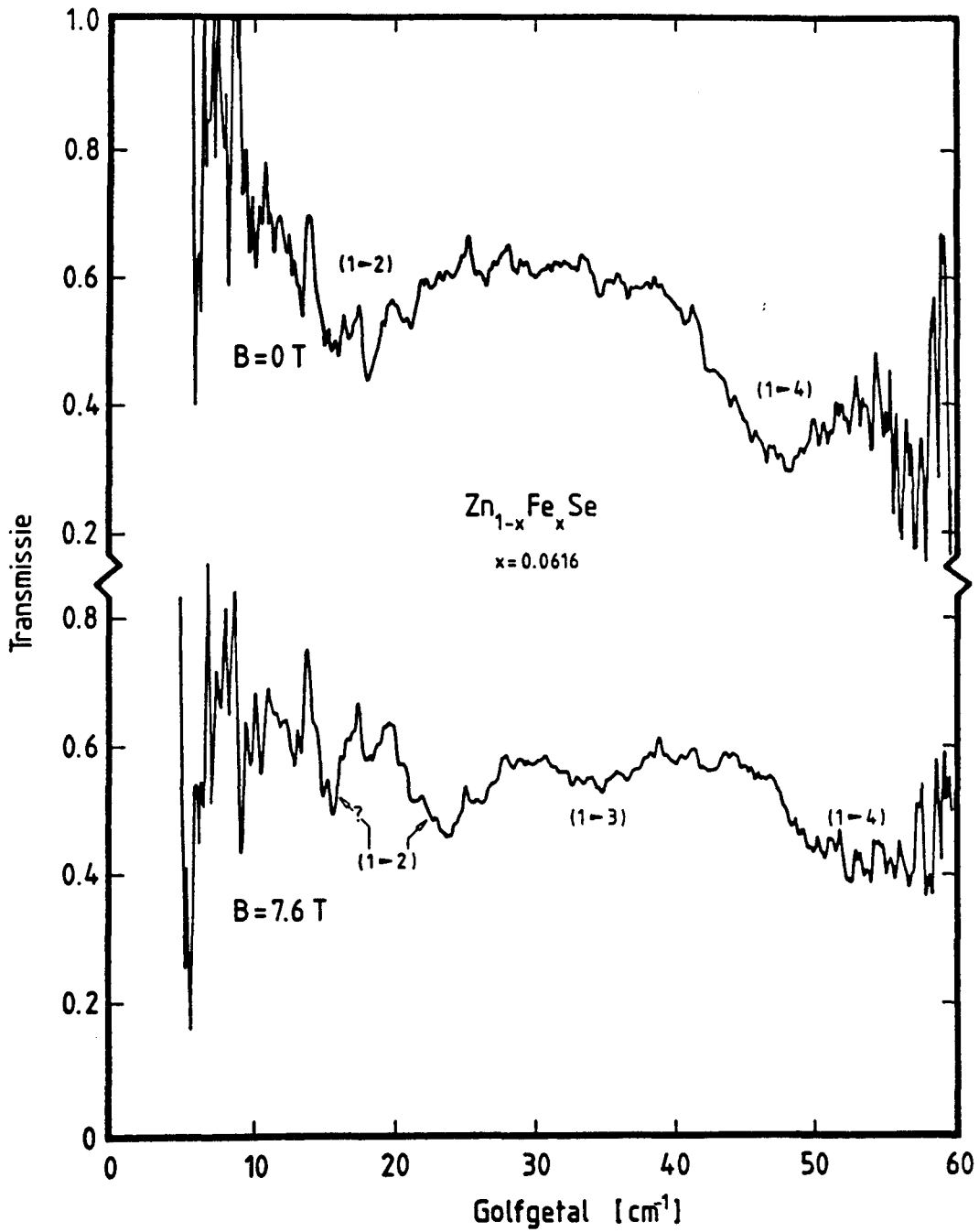


Figuur 3.10: Berekened energiespectrum van een paar met  $J_{NN} = 0 \text{ K}$  (getrokken lijnen) als functie van een veld met daarbij de gemeten overgangsenergieën. De grootte van de metingen wordt gegeven door de afstand tussen de onderste singlettoestand en de symbolen.





Figuur 3.11: De invloed van een magneetveld op de transmissiespectra van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.0148$ ).



Figuur 3.12: De invloed van een magneetveld op de transmissiespectra van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.0616$ ).

Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se x = 0.0068			
veld [T]	E(A <sub>1</sub> -T <sub>1</sub> ) [K]	E(A <sub>1</sub> -T <sub>2</sub> ) [K]	E(A <sub>1</sub> -E) [K]
0	22.6±0.7	68.0±1.1	-----
3	21.1±0.2 & 25.7 <sup>+0.4</sup> <sub>-0.7</sub>	69.3 <sup>+2.2</sup> <sub>-1.7</sub>	-----
5	20.6±0.7 & 28.5±0.5	69.1 <sup>+3.6</sup> <sub>-1.1</sub>	43.7±0.9
7.6	----- & 32.4±0.4	75.6 <sup>+4.3</sup> <sub>-2.2</sub>	47.4±0.9

Tabel 3.1

Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se x = 0.0148			
veld [T]	E(A <sub>1</sub> -T <sub>1</sub> ) [K]	E(A <sub>1</sub> -T <sub>2</sub> ) [K]	E(A <sub>1</sub> -E) [K]
0	22.5±0.7	66.6±1.3	-----
3	26.0±1.0	69.2 <sup>+3.2</sup> <sub>-3.0</sub>	-----
5	28.8±2.2	76.9 <sup>+0.4</sup> <sub>-0.9</sub>	43.7±0.9
7.6	32.4 <sup>+1.3</sup> <sub>-1.5</sub>	84.3 <sup>+0.5</sup> <sub>-0.6</sub>	47.6 <sup>+1.6</sup> <sub>-0.9</sub>

Tabel 3.2

Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se x = 0.0616			
veld [T]	E(A <sub>1</sub> -T <sub>1</sub> ) [K]	E(A <sub>1</sub> -T <sub>2</sub> ) [K]	E(A <sub>1</sub> -E) [K]
0	25.7±2.8	69.0 <sup>+3.0</sup> <sub>-2.5</sub>	-----
7.6	22.6 <sup>+1.3</sup> <sub>-1.5</sub> & 34.4±1.3	80.0±5.5	49.9 <sup>+1.3</sup> <sub>-2.4</sub>

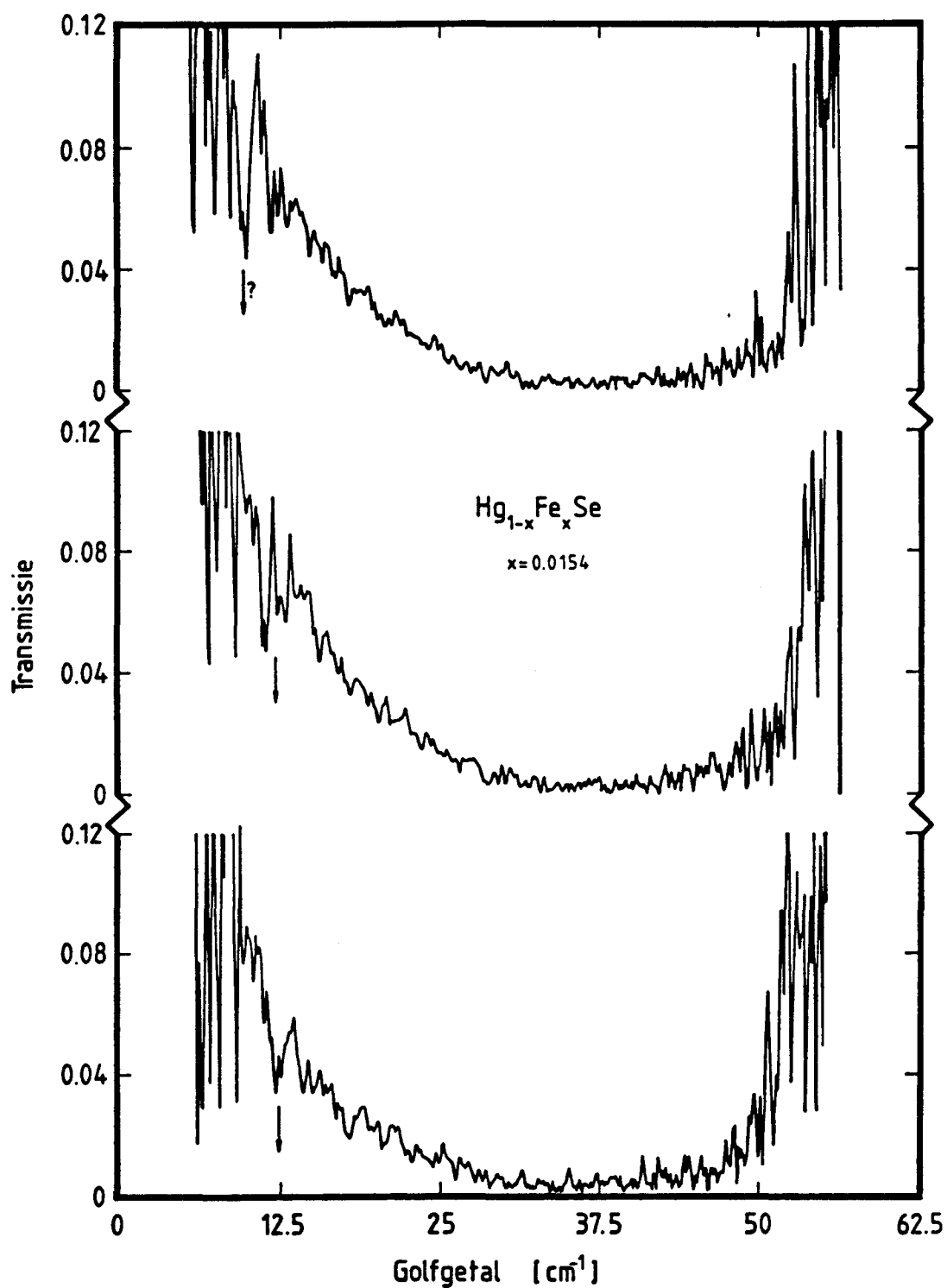
Tabel 3.3

### § 3.3 $Hg_{1-x}Fe_xSe$ : resultaten en interpretatie.

Het meten van absorpties ten gevolge van overgangen binnen het  ${}^5E$ -systeem van  $Fe^{2+}$  in HgSe wordt zeer bemoeilijkt doordat HgSe als zero-gap halfgeleider zelf vrijwel alle straling absorbeert. Dit is duidelijk te zien in figuur 3.13 waarin een drietal 0 veld metingen aan het  $x=0.0154$  sample zijn weergegeven. Vanaf  $25 \text{ \AA} 30 \text{ cm}^{-1}$  is de transmissie zo klein dat daaruit geen informatie is te verkrijgen. Tussen  $9 \text{ \AA} 10 \text{ cm}^{-1}$  en  $25 \text{ cm}^{-1}$  is de transmissie weliswaar ook erg laag maar er is nog enige structuur te herkennen. Die structuur betreft dan de met pijltjes aangegeven dips bij  $\pm 12 \text{ cm}^{-1}$  (zie figuur 3.13) die voor de onderste twee metingen als (1-2)-absorpties zijn geïnterpreteerd. Om aan te geven dat deze interpretatie met enige reserve moet worden beschouwd is de bovenste meting bijgevoegd met een aan ruis toegeschreven dip bij  $9.7 \text{ cm}^{-1}$  en het ontbreken van de (1-2)-dip. Om later voor modelberekeningen voor de  $C_m$  van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  een schatting van  $\lambda$  te hebben is analoog aan de methode bij  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  uit de  $(A_1 - T_1)$ -opsplitsing van  $17.2 \pm 1.6 \text{ K}$  een  $\lambda = 83.5 \pm 3.5 \text{ cm}^{-1}$  bepaald. Dit is gebeurt bij  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$  omdat in de literatuur geen waarde is gevonden voor de  $\Delta$  van  $Fe^{2+}$  in HgSe en het ook vooral de onderlinge verhouding van de gebruikte  $\lambda$  en  $\Delta$  is die de  ${}^5E$ -opsplitsingen bepaald. De gemeten overgangen zijn weergegeven in tabel 3.4. Metingen aan het  $x=0.0447$  sample leverden een onmeetbaar kleine transmissie.

$Hg_{1-x}Fe_xSe \quad x = 0.0154$		
veld [T]	$E(A_1 - T_1)$ [K]	commentaar
0	$13.97 \pm 0.68^*$ $17.12 \pm 1.58$ $17.04 \pm 1.58$ $17.31 \pm 1.35$ <hr/> $\bar{E} : 17.2 \pm 1.6$	- meetwaarde met * niet meegemiddeld - zerogap halfgeleider; absorbeert alles

Tabel 3.4



Figuur 3.13: Karakteristieke transmissiespectra van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$   
(Let vooral op de zeer kleine transmissie).

### § 3.4 $Cd_{1-x}Fe_xSe$ : resultaten en interpretatie.

$Cd_{1-x}Fe_xSe$  verschilt van de twee voorgaande stoffen omdat CdSe geen zinc-blende maar een wurtzite roosterstructuur heeft. Hierin is de omringing van  $Fe^{2+}$  met vier naaste-buur Se-ionen te benaderen met tetraëdisch gecombineert met een trigonale vervorming langs de kristallografische c-as ( $\langle 111 \rangle$ -richting). Hierdoor splitsen de twee triplets ieder op in een singlet en een doublet (zie H2) Metingen verricht door Mahony et al. [MAH70] aan met  $Fe^{2+}$  gedoteerd CdSe leveren een ( $A_2 - E$ )-opsplitsing van slechts  $1.4 \text{ cm}^{-1}$ . Deze opsplitsing is bepaald uit lage temperatuur susceptibiliteitsmetingen die een kleine magneetveld afhankelijke anisotropie vertonen. Ook bij magnetisatie metingen verricht aan  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  door Heiman et al. [HEI88] bleek, bij toevallige verdraaiing van het sample (private communications Y. Shapira), dat de magnetisatie van grootte veranderde bij een oriëntatie-wijziging van het magneetveld van evenwijdig aan de c-as naar loodrecht op de c-as. De reden hiervoor is de volgende. Het  $A_1$  singlet grondniveau van  $Fe^{2+}$  is ook in  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  magnetisch inactief. Aanleggen van een klein veld leidt tot een geïnduceerd magnetisch moment ten gevolge van mixing van het  $A_1$ -niveau met hoger gelegen toestanden. Bij meet-temperaturen van 4.2 K en lager zijn de belangrijkste te beschouwen aangeslagen toestanden het E- en het  $A_2$ -niveau afkomstig van het  $T_1$ -triplet. Het hangt nu af van de richting van B met welke toestand  $A_1$  gaat mengen. Volgens referentie [MAH70] geldt dat

B // c-as : menging  $A_1$  en  $A_2$ .

B  $\perp$  c-as : menging  $A_1$  en E.

Het geïnduceerde moment is in grootte omgekeerd evenredig met het energieverval tussen de mixende toestanden. Omdat  $\chi_{//} > \chi_{\perp}$  hebben Mahony et al. geconcludeerd dat  $A_2$  in energie lager ligt dan E. De magnetisatiemetingen van Heiman et al. bevestigen dit.

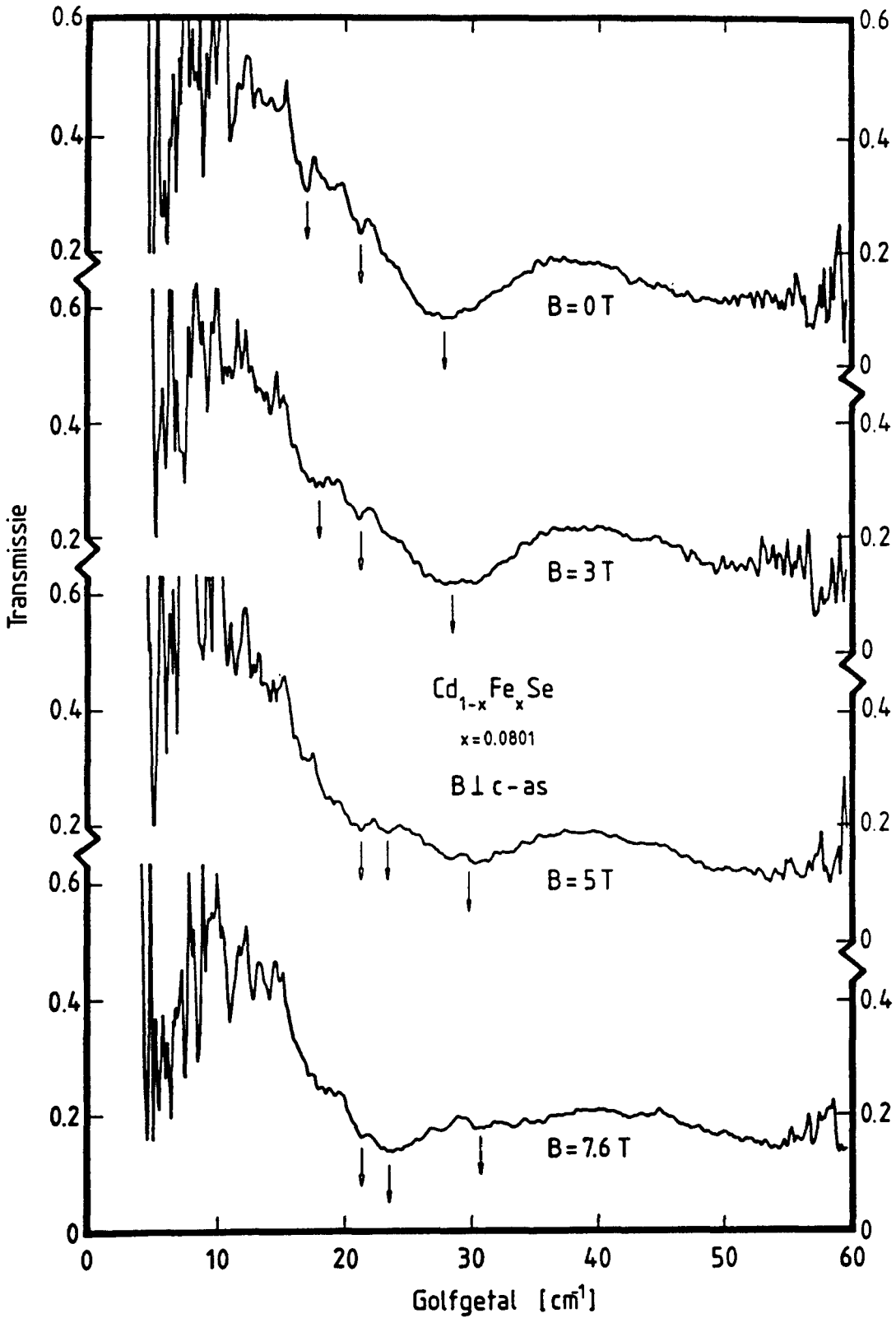
De energie van de singlet grondtoestand die evenredig is met de grootte van het geïnduceerde moment en, voor kleine velden, dus kwadratisch is in B hangt ook af van de oriëntatie van B ten opzichte

van de  $c$ -as. Dit is de reden dat er bij  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  is gemeten met  $B \parallel c$ -as en  $B \perp c$ -as omdat de onderlinge opsplitsingen van het  ${}^6\text{E}$ -systeem bij beide oriëntaties verschillend behoren te zijn.

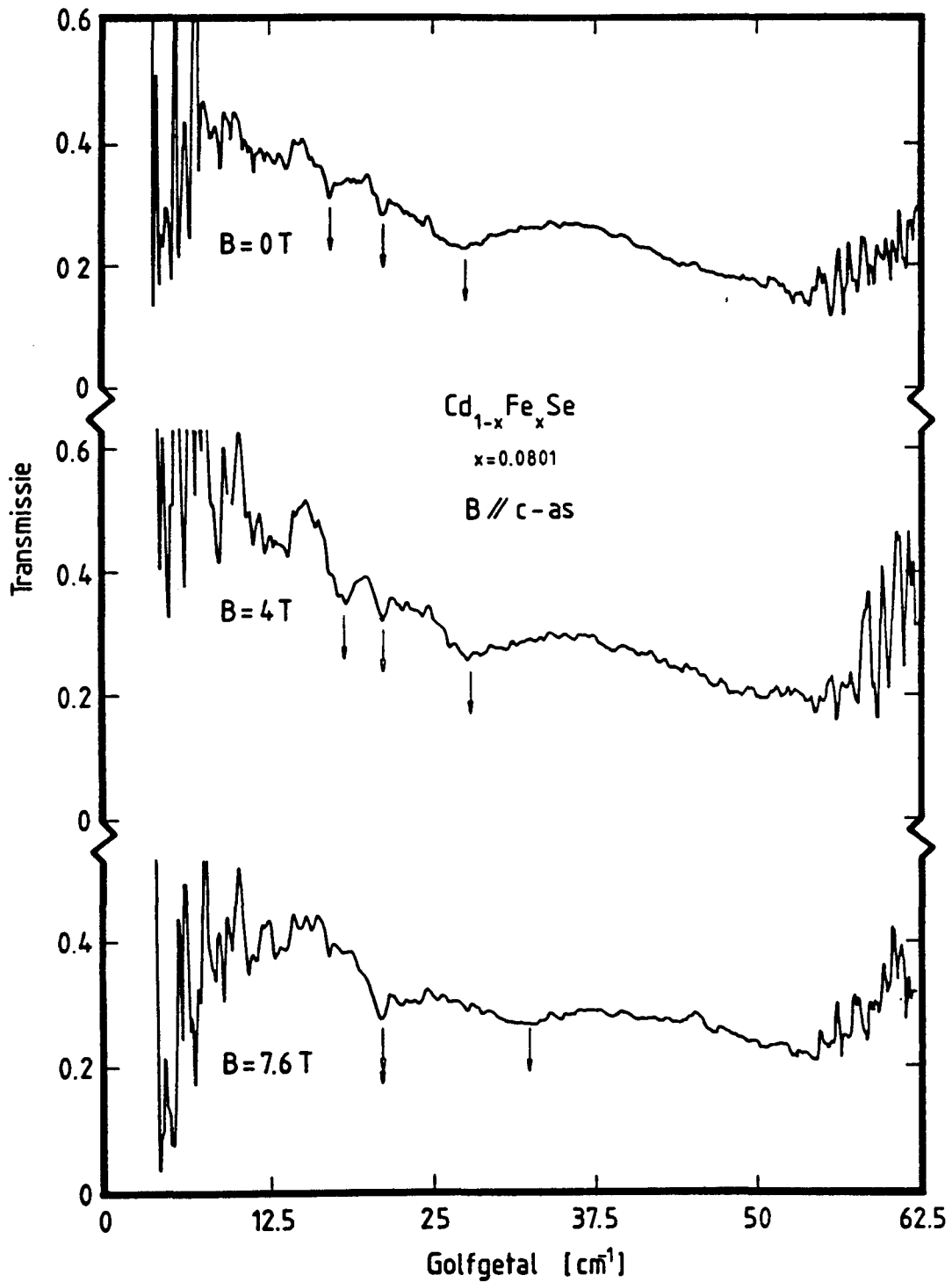
De inleidende FIR-experimenten aan  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  zijn gedaan aan een  $x=0.08$  sample. Dit geeft op voorhand reden tot enige opmerkingen. Bij dit relatief hoge percentage is naar aanleiding van de metingen aan  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0.0616/0.0144$ ) te verwachten dat de transmissie relatief laag is en als er al absorptiedips zijn dan zullen deze sterk verbreed zijn. In figuur 3.14 is te zien dat deze voorspelling redelijk in overeenstemming is met de meetresultaten. De transmissiespectra laten een breed minimum op  $27.9 \text{ cm}^{-1}$  ( $B=0 \text{ T}$ ) zien wat bij toenemend veld verschuift, verbreedt en minder diep wordt. Het is niet met zekerheid te zeggen bij welk niveau deze dip hoort. Naast de brede dip zijn bij  $B=0 \text{ T}$  ook twee kleine dipjes te zien. Het dipje aangeduid met de dichte pijl schijnt als functie van het veld te verschuiven en te verbreden, het dipje aangeduid met de open pijl blijft op dezelfde plaats. Het laatste dipje is waarschijnlijk te wijten aan absorptie van puur CdSe. Omdat de transmissie van puur CdSe echter onmeetbaar klein bleek is daarover geen uitsluitsel te geven. Het verschuivende dipje zou bij een ( $A_1 - E$ )-overgang kunnen horen ( $B \perp c$ -as). Ook hierover is geen harde uitspraak te doen. Bij  $x=0.08$  is de kans op singles kleiner dan 0.4 (zie § 3.1.1) dus het is te verwachten dat wanneer er single ion absorpties optreden deze relatief klein zijn. De in figuur 3.14 aangegeven pijltjes geven de over alle metingen gemiddelde waarden van de posities (zie ook tabel 3.5).

De transmissiespectra met  $B \parallel c$ -as zijn weergegeven in figuur 3.15. Deze spectra laten hetzelfde algemene beeld zien als in het  $B \perp c$ -as geval. De grootte van de transmissie is nu wat constanter. Dit is misschien te verklaren uit het feit dat er met twee verschillende samples is gemeten: een sample wat loodrecht op de  $c$ -as is afgezaagd ( $c \parallel B$ ) en een sample wat parallel aan de  $c$ -as is afgezaagd ( $c \perp B$ ). In tabel 3.5 is te zien dat de posities van de dips bij  $B=0 \text{ T}$  binnen de experimentele onnauwkeurigheid dezelfde zijn voor beide magneetveld-oriëntaties. De verschuiving als functie van het veld is zoals uit een onderlinge vergelijking van de metingen blijkt echter iets anders.





Figuur 3.14: De invloed van een magnetveld op de transmissiespectra van  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.0801$ ) met  $B \perp c$ -as.



Figuur 3.15: De invloed van een magnetveld op de transmissiespectra van  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.0801$ ) met  $B \parallel c$ -as.

Samenvattend is te stellen dat er indicaties voor overgangen zijn waargenomen en dat de bijbehorende overgangsenergieën zich als functie van de richting van een aangelegd veld licht anisotroop gedragen. Een oorzaak voor de kleine anisotropie kan misschien gevonden worden door aan te nemen dat het sample polykristallijn is. In dat geval middelen richtingseffecten uit. Om betere uitspraken te kunnen doen is het nodig om aan  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  samples te meten die een lage  $x$  hebben en die homogene eenkristallen zijn.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se} \quad x = 0.0801$			
veld [T]	$E_1$ (?) [K]	$E_2$ (?) [K]	$E_3$ (?) [K]
B//c-as			
0	$24.8 \pm 0.6$	$30.7^{+0.4}_{-0.8}$	$39.4 \pm 1.9$
4	$26.1 \pm 0.8$	$30.3 \pm 0.5$	$40.4^{+1.7}_{-2.0}$
7.6	$30.4 \pm 0.8$		$46.6 \pm 2.5$
B⊥c-as			
0	$23.9^{+1.5}_{-1.1}$	$30.7 \pm 0.5$	$40.1 \pm 1.7$
3	$26.5 \pm 0.9$	$30.4 \pm 0.4$	$41.1 \pm 2.2$
5	$33.5 \pm 0.9$	$30.4 \pm 1.1$	$42.9 \pm 2.6$
7.6	$33.7^{+1.5}_{-0.8}$	$30.7^{+0.7}_{-0.5}$	$44.5^{+3.1}_{-1.3}$

Tabel 3.5

## Hoofdstuk 4

### De magnetische soortelijke warmte van $Hg_{1-x}Fe_xSe$ en $Cd_{1-x}Fe_xSe$ .

#### § 4.1 Inleiding, meetmethode.

In dit hoofdstuk worden de soortelijke warmte-metingen aan  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ ,  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  en hun respectievelijke roosters HgSe en CdSe gepresenteerd. Het overgrote deel van de metingen is verricht aan  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ . De motivatie hiervoor is al in § 1.2 aan bod gekomen en betreft de afwijkende ligging van het  $Fe^{2+}$ -niveau ten opzichte van de geleidingsband. In  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ligt het  $Fe^{2+}$ -niveau in de geleidingsband, terwijl bij  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  het  $Fe^{2+}$ -niveau zich in de bandgap bevindt (zie ook figuur 1.2, hoofdstuk 1). Volgens een door Lewicki *et al.*, [LEW87], gepresenteerd mechanisme (zie § 5.2) zou de magnetische soortelijke warmte van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  enorm worden beïnvloed door de afwijkende ligging van het  $Fe^{2+}$ -niveau en de door hen gepresenteerde metingen duiden daar ook op. Omdat de metingen aan  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  door Lewicki *et al.* bij relatief hoge  $x$  ( $x = 0.05$  en  $x = 0.10$ ) zijn verricht leek het ons interessant om metingen aan samples met lage  $x$  te doen. Temeer daar deze gemakkelijker binnen de bestaande modellen kunnen worden geïnterpreteerd

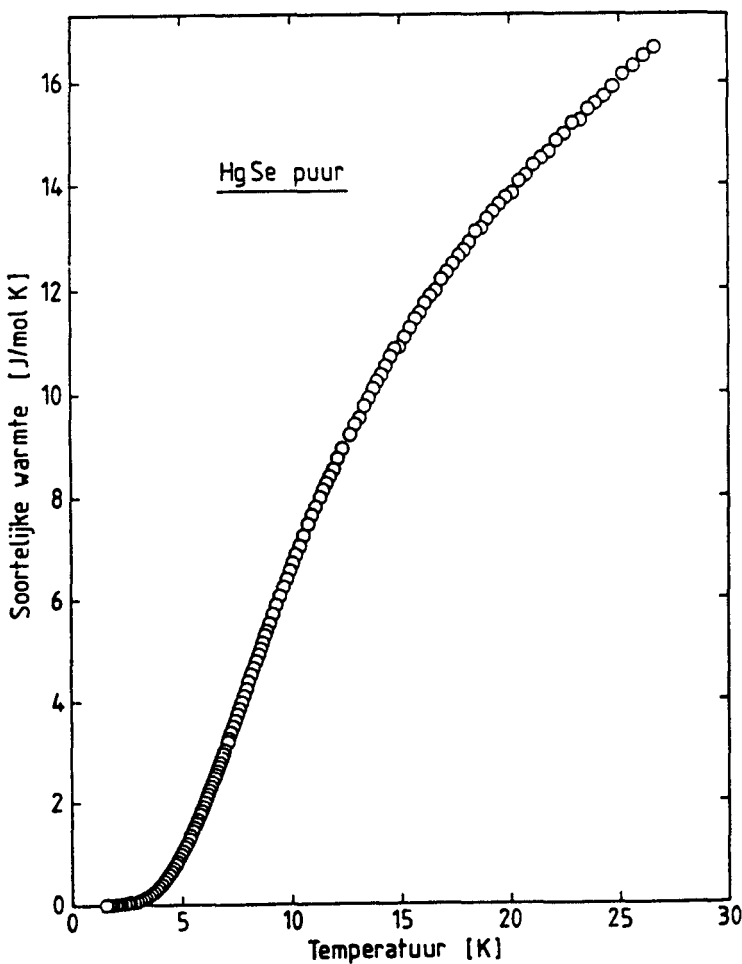
Er is gemeten aan drie  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ -samples met respectievelijke  $Fe^{2+}$ -concentraties  $x = 0.0154$ ,  $x = 0.0246$ , en  $x = 0.0447$  (zie ook appendix 4). De voor ons belangrijke grootte is de magnetische (of excess) soortelijke warmte ( $C_m$ ) van het  $Fe^{2+}$ -substelsel. De  $C_m$  van een sample  $A_{1-x}Fe_xB$  wordt bepaald door de totale soortelijke warmte van  $A_{1-x}Fe_xB$  te verminderen met de totale soortelijke warmte van het zogenoemde rooster AB. Dus

$$C_m = C^{\text{tot}}(A_{1-x}Fe_xB) - C^{\text{tot}}(AB) \quad (4.1)$$

De  $C^{\text{tot}}$  van een sample wordt gemeten met behulp van een adiabatische hittepuls-calorimeter. Hierin wordt het sample met vacuümvet (voor het

warmtecontact) op een samplehouder bevestigd. Deze samplehouder die vrijwel adiabatisch is opgehangen bevat ook een stookweerstand en een thermometer. Via de stookweerstand wordt een bekende hoeveelheid warmte  $\Delta Q$  aan het systeem van sample + houder toegevoerd en met de thermometer wordt de resulterende temperatuurstijging  $\Delta T$  gemeten. Het differentiequotiënt  $\Delta Q/\Delta T$  is een maat voor de soortelijke warmte van een sample + houder. Na vermindering van de zo gemeten soortelijke warmte met de bekende bijdrage aan deze soortelijke warmte van de samplehouder (en vacuümvet) is de  $C^{\text{tot}}$  van het sample bepaald. Voor een uitgebreide beschrijving van de  $^4\text{He}$ -opstelling, waarmee de metingen zijn verricht, en de meetmethode wordt verwezen naar [FLI88].

De op bovenstaande wijze bepaalde roostersoortelijke warmte van puur HgSe is in figuur 4.1 weergegeven. Alle later te bespreken  $C_m$ 's zijn bepaald door de  $C^{\text{tot}}$  van de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  samples te verminderen met een spline aanpassing van dit rooster.



Figuur 4.1:

De rooster soorte-  
lijke warmte van  
HgSe.

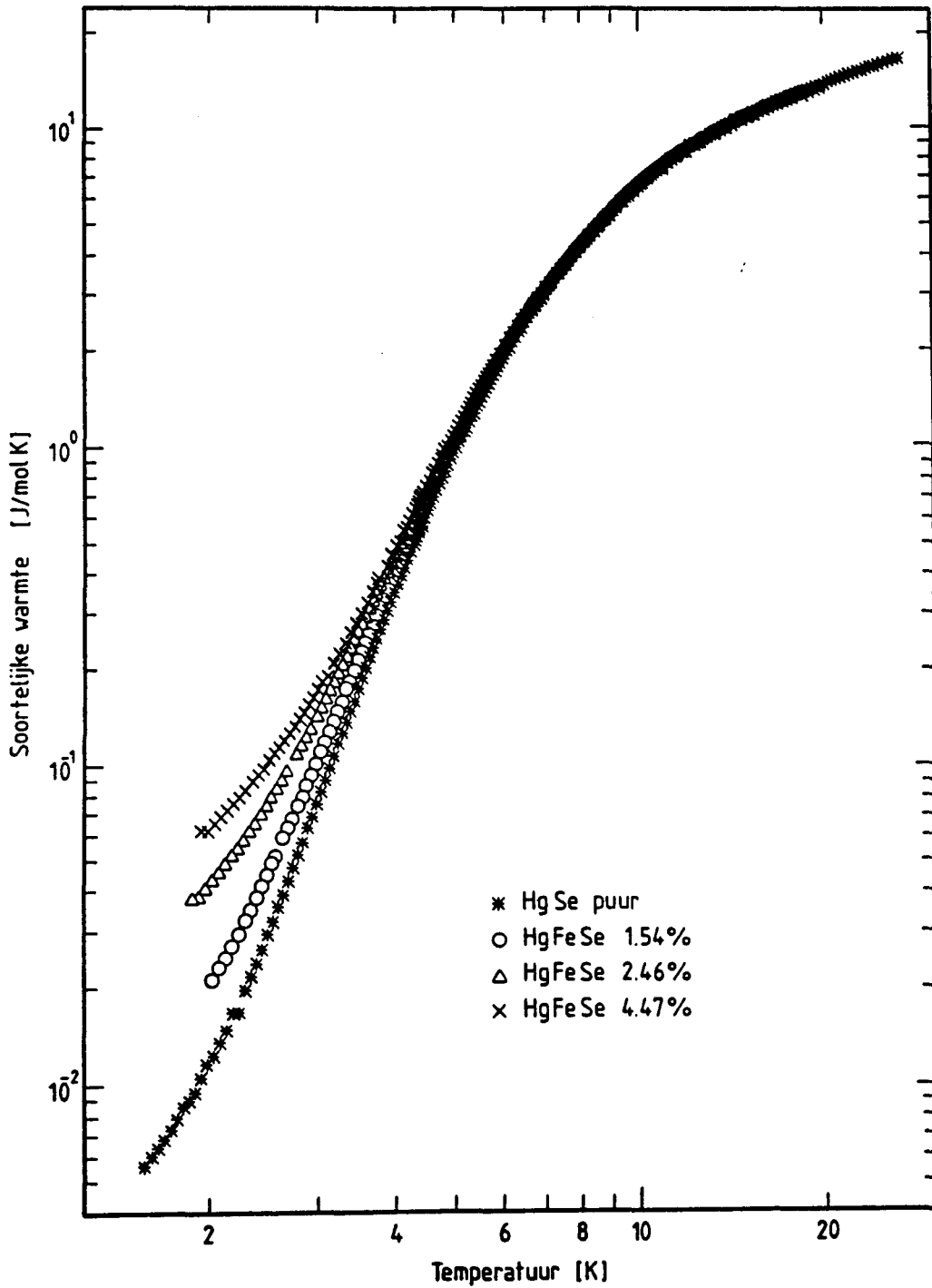
## 4.2

 $Hg_{1-x}Fe_xSe$  : resultaten.

Het totaal van alle soortelijke warmte metingen bij  $B=0$  T aan HgSe en  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  is weergegeven in figuur 4.2. Uit deze figuur blijkt dat het toevoegen van ijzer leidt tot een grotere  $C^{tot}$  bij lagere temperaturen. De magnetische soortelijke warmte van het  $Fe^{2+}$ -substelsysteem is dus gesuperponeerd op de roostersoortelijke warmte. Wat verder opvalt is dat de metingen boven 6 á 8 K snel lijken te convergeren.

Wanneer de  $C_m$  wordt bepaald via  $C_m = C^{tot}(Hg_{1-x}Fe_xSe) - C^{tot}(HgSe)$  dan levert dat als resultaat de in figuur 4.3 weergegeven magnetische soortelijke warmtes. Wat in deze figuur het eerste opvalt is dat voor elk van de drie samples de  $C_m$  negatief is vanaf 8 á 10 K en dat de metingen daar een grote spreiding vertonen. Op het negatief worden kom ik in het hiernavolgende nog terug, de spreiding wordt veroorzaakt door cijferverlies. Uit figuur 4.2 blijkt al dat de waarde van  $C_m$  in vergelijking met de waarde van  $C^{tot}$  bij toenemende temperatuur snel kleiner wordt. Wanneer wordt aangenomen dat er een procentuele fout bestaat bij de bepaling van  $C^{tot}$  dan treedt bij hogere temperaturen het verschijnsel op dat de fout in  $C^{tot}$  van dezelfde orde is als de grootte van  $C_m$ . Dit leidt uiteraard tot grote spreiding vanwege de manier waarop  $C_m$  wordt bepaald.

Over de vorm van de in figuur 4.3 weergegeven  $C_m$ 's kan een aantal opmerkingen worden gemaakt. Het positieve deel van de  $C_m$  is een klein bultje met een top bij  $\pm 5$ K. Ter vergelijking is ook de  $C_m$  van het  $x = 0.05$  sample uit referentie [LEW87] in de figuur weergegeven. Deze  $C_m$  heeft in vergelijking met de  $C_m$  van ons  $x=0.0447$  sample een iets lagere top  $C_m$ -waarde en een snellere afval naar  $C_m=0$ . De opgaande flank is voor beide samples vrijwel identiek en het kleine verschil zou aan het concentratieverschil tussen de samples kunnen worden toegeschreven. Een conclusie die zich opdringt is dat Lewicki et al. een onjuiste (te grote) roosterbijdrage hebben gebruikt bij de bepaling van  $C_m$ . Met zekerheid is dit echter niet te zeggen. Terugkerend naar de staart van de  $C_m$ -metingen zien we dat deze ondanks de grote spreiding duidelijk negatief wordt en niet om de 0-lijn heen blijft schommelen. Daarnaast valt op dat de staart de trend heeft om bij hogere  $x$  eerder negatief te worden en dan ook grotere negatieve

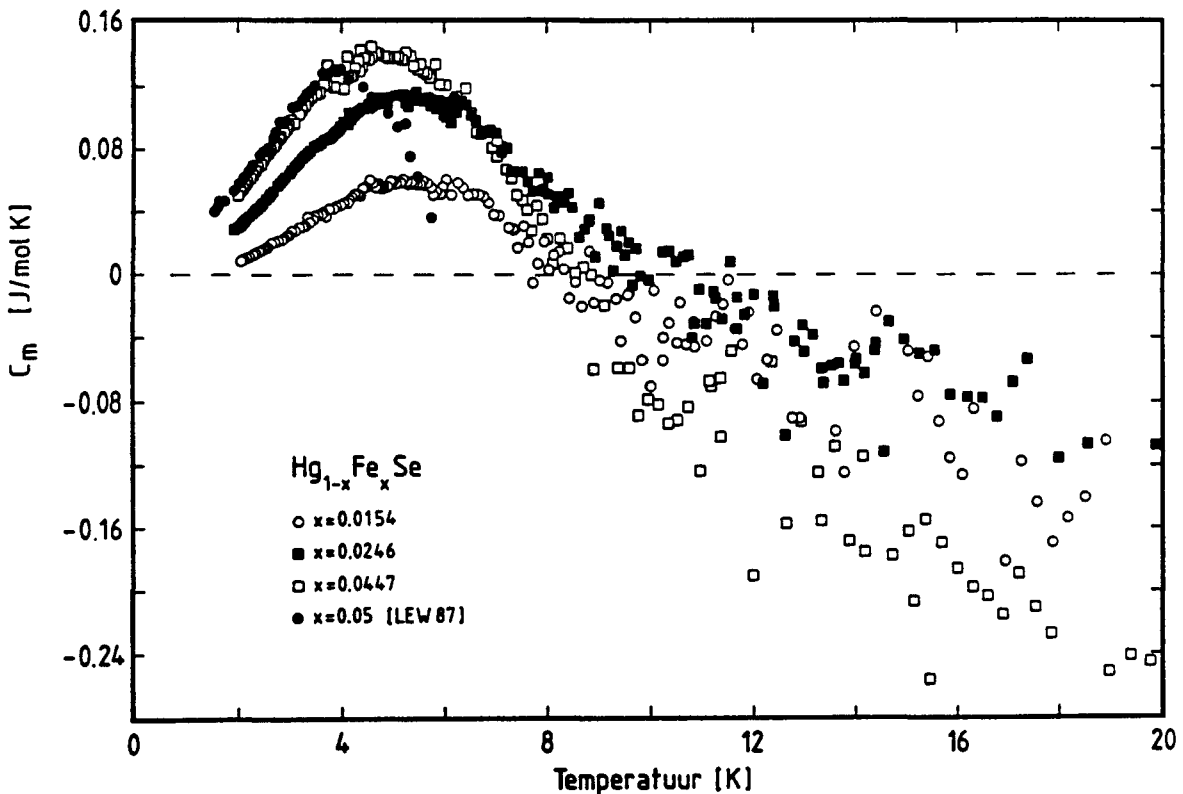


Figuur 4.2: Alle 0 - veld metingen aan HgSe en  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ .

waarden bereikt. Met name voor de samples met  $x=0.0246$  en  $x=0.0447$  is dit duidelijk zichtbaar.

Omdat een negatieve magnetische soortelijke warmte fysisch niet acceptabel is, is gezocht naar een oorzaak voor het ontstaan van die negatieve  $C_m$ .

Bij het bepalen van  $C_m$  via formule (4.1) wordt verondersteld dat de rooster soortelijke warmte niet verandert wanneer een gedeelte van de cationen wordt vervangen door magnetische ionen. In het geval van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  geldt dit bij benadering, maar voor  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  niet. Dit is als volgt in te zien. Wanneer we de vaste stof simplificeren tot een massa-veer systeem dan zijn er twee belangrijke zaken. Ten eerste de massa van de componenten in het systeem en ten tweede de veerconstante (het bindingstype) tussen de massa's. Bij het vervangen van Hg-ionen door Fe-ionen krijgt een gedeelte  $x$  van onze massadeeltjes een vier maal zo kleine massa. Omdat de binding tussen Hg en Se in het algemeen



Figuur 4.3: De ongeschaalde magnetische soortelijke warmte van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ , tezamen met metingen uit referentie [LEW87].



anders is dan de binding tussen Fe en Se zal ook de veerconstante veranderen. Over deze laatste verandering is moeilijk een kwantitatieve uitspraak te doen en daarom wordt aangenomen dat de veerconstante niet verandert. We concentreren ons dus op effecten ten gevolge van massaverschillen. Een belangrijk substitutie-effect is dat een kleinere massa, bij eenzelfde veerconstante als die van een grotere massa, een hogere eigenfrequentie heeft. Toegepast op onze vaste stof betekent dit dat een gedeelte van de laag energetische fononen bij substitutie van Hg door Fe een hogere energie krijgen omdat  $M_{\text{Hg}} \approx 4M_{\text{Fe}}$  ( $M_{\text{Hg}} = 200.6$  &  $M_{\text{Fe}} = 55.8$ ). De in energie omhoog geschoven fononen worden bij lage temperaturen minder aangeslagen en leveren dan ook een kleinere bijdrage aan de soortelijke warmte. De roostersoortelijke warmte bij lage temperaturen neemt dus af en daar moet bij de bepaling van  $C_m$  rekening mee worden gehouden. De manier waarop dat gebeurt wordt in de volgende paragraaf besproken. Tot slot valt op te merken dat een grotere  $x$  ook tot een grotere afwijking in de rooster soortelijke warmte leidt zoals ook uit figuur 4.3 blijkt.

#### § 4.3 Schaling van het HgSe - rooster.

Uit de vorige paragraaf is gebleken dat het voor  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  noodzakelijk is bij de bepaling van  $C_m$  de roostersoortelijke warmte te corrigeren voor substitutie-effecten. Hiermee worden de effecten bedoeld die ontstaan ten gevolge van het substitueren van cationen door magnetische ionen. Er rijzen nu drie vragen. Ten eerste hoe moet er gecorrigeerd worden, ten tweede hoe groot moet de correctie zijn, en tenslotte hoe hangt de correctie van  $x$  af.

Een bekende correctie die met succes is toegepast in onder andere referentie [KOP76] is het in de temperatuur schalen van de rooster soortelijke warmte. Hiermee wordt bedoeld dat het rooster procentueel in temperatuur wordt opgeschoven. Wanneer bijvoorbeeld een correctiepercentage van +1% wordt toegepast betekent dit dat de bij een bepaalde waarde van  $C$  behorende temperatuur  $T$  wordt vermenigvuldigd met een factor 1.01. Die waarde van  $C$  bevindt zich nu bij een temperatuur  $T' = 1.01T$  en bij  $T$  hoort nu de waarde van  $C$  die zich origineel bij  $T/1.01$  bevond. Bij een correctiefactor groter dan 1

wordt de roostersoortelijke warmte dus kleiner. Deze correctiemethode is ook door ons toegepast en de correctiefactor wordt in het vervolg met SF (van schalingsfactor) aangeduid. Het is duidelijk dat de SF voor  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  groter moet zijn dan 1. Hoeveel groter is vooralsnog onbekend. Om hiervoor tot een schatting te komen is gekeken naar het al eerder genoemde massa-effect.

Er wordt uitgegaan van de voor kubische roosters geldende wet van Debye voor de soortelijke warmte. Deze wordt gegeven door:

$$C_v = 9rR (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^4 e^x / (e^x - 1)^2 dx \quad (4.2)$$

Hierin is  $\theta_D$  de Debye temperatuur en daarvoor geldt:  $\theta_D \approx \sqrt{\beta / M}$ , waarin  $\beta$  en  $M$  de veerconstante en de massa zijn uit ons simpele vaste-stof model (zie vorige paragraaf). Om de soortelijke warmte volgens Debye voor de stoffen AB en  $A_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}$  te kunnen vergelijken wordt aangenomen dat  $\beta$  bij substitutie van A door Fe niet verandert. Voor  $M$  wordt de molaire massa gebruikt. Stel dat de massa van AB wordt gegeven door  $M$  en de massa van  $A_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}$  door  $M_x$  dan geldt bij benadering:

$$\frac{C(A_{1-x}\text{Fe}_x\text{B})}{C(AB)} = \frac{C_x}{C} \approx \frac{(T_x / \theta_D^x)^3}{(T / \theta_D)^3} \approx \left[ \frac{T_x \sqrt{M_x}}{T \sqrt{M}} \right]^3$$

Het is nu belangrijk dat men zich goed realiseert dat de soortelijke warmte van  $A_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}$  bestaat uit een magnetische deel van het  $\text{Fe}^{2+}$ -substysteem en het deel van het (A/Fe)B-rooster. De bedoeling is dat  $C_{AB}$  zo wordt geschaald, dat voor alle temperaturen de  $C_{AB} = C_{(A/Fe)B}$ . We stellen daartoe dat voor een bepaalde  $T_x = T + \Delta T$  geldt dat  $C_x = C$ . Uit de bovenstaande benadering volgt dan:

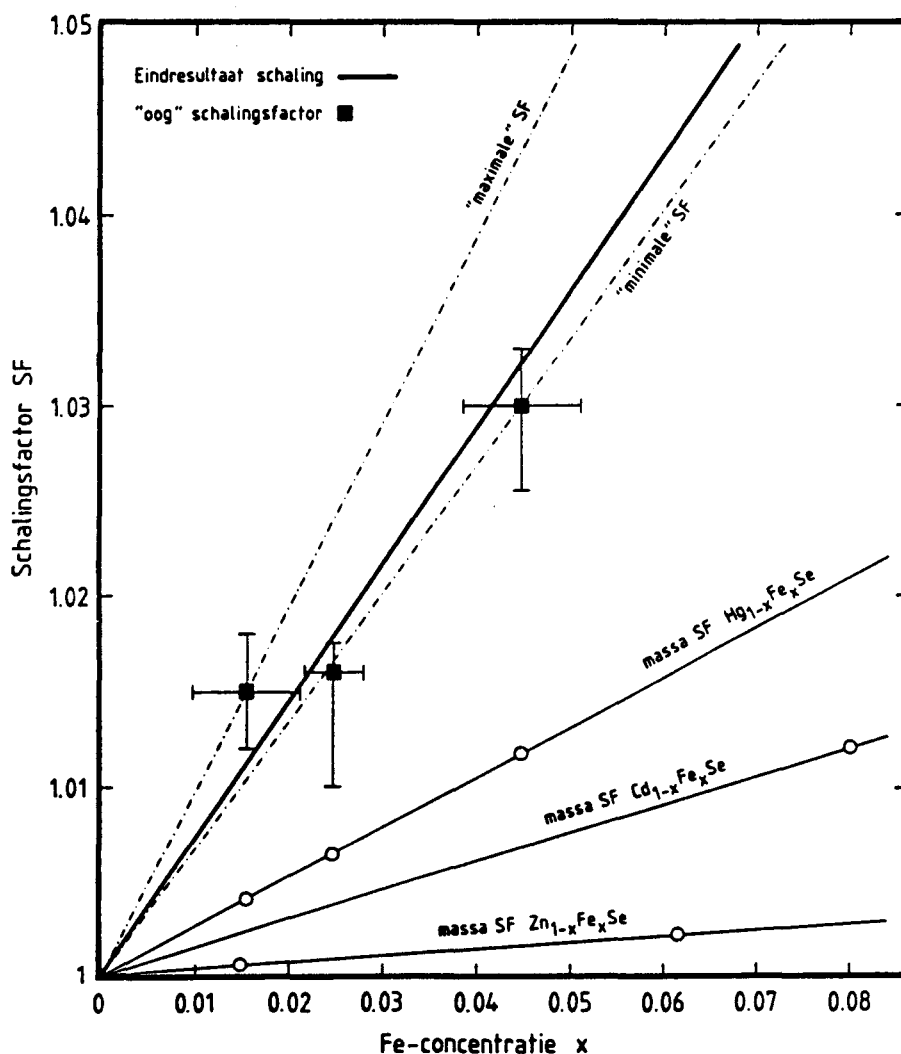
$$\frac{T + \Delta T}{T} = \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{M_x}} \rightarrow \Delta T = T(\sqrt{M} / \sqrt{M_x} - 1)$$

er moet vanwege  $SFT = T + \Delta T$  dus gelden:  $SF = \sqrt{M} / \sqrt{M_x}$ .

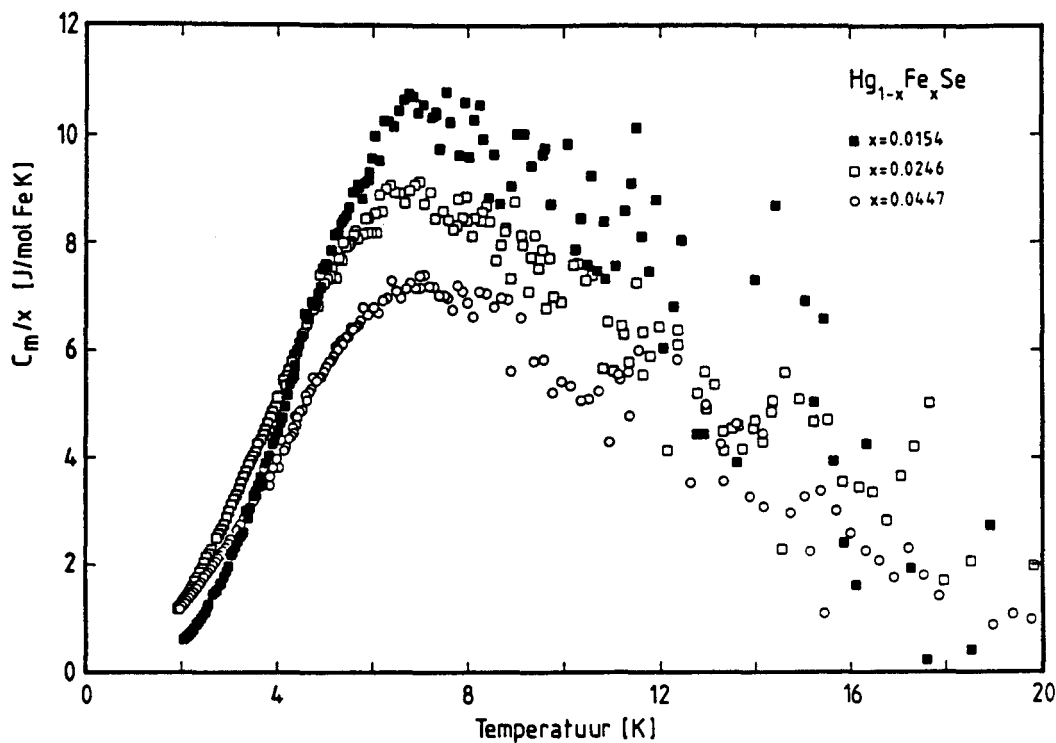
Via  $M = M_x + x(M_A - M_{Fe})$  volgt dan dat SF voor kleine x is te benaderen met

$$SF \approx 1 + \frac{1}{2}x(M_A - M_{Fe}) / M_{A_{1-x}Fe_xB}$$

Deze laatste formule laat zien dat voor kleine x ( $x \leq 0.1$ ) de schalingsfactor op grond van massaverschillen lineair is in x. In figuur 4.4 is de grootte van de massaschalingsfactor voor  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ .



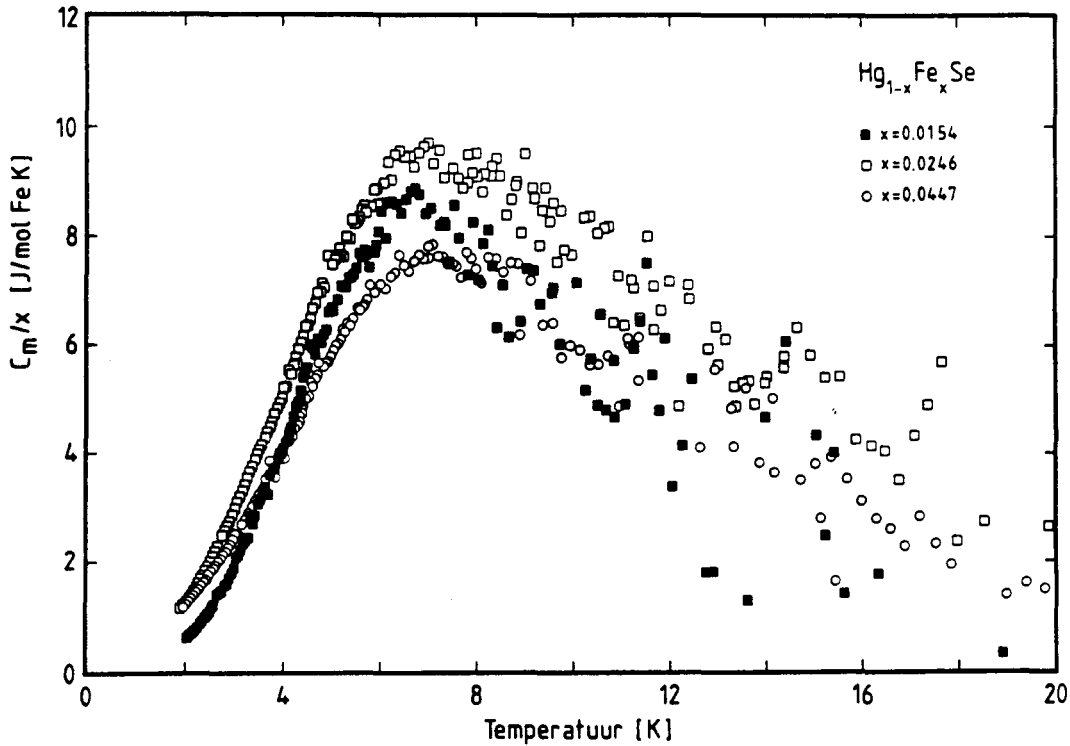
Figuur 4.4: De groottes van de massa schaling, oog schaling en uiteindelijke schaling. Voor verdere uitleg zie tekst.



Figuur 4.5: De magnetische soortelijke warmte per mol Fe-ionen,  $C_m/x$ , in  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  bij gebruik van de oog schaling.

$Cd_{1-x}Fe_xSe$  en  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  weergegeven. De massa SF van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  is zeer klein omdat Fe en Zn nauwelijks in massa verschillen. Berekening van de  $C_m$  van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  met behulp van de gevonden massa SF bleek nog steeds negatieve  $C_m$ -waarden voor  $T \leq 20$  K op te leveren.

Om een schatting te verkrijgen van de grootte van SF waarbij de  $C_m$  van de drie samples bij 20 K ongeveer 0 is, is een enigzins arbitraire maar niet te onderschatten oogschaling uitgevoerd die de basis vormt voor de uiteindelijk gebruikte schaling. De resultaten daarvan zijn in figuur 4.5 weergegeven. In deze figuur is niet de magnetische soortelijke warmte per mol stof weergegeven maar de magnetische soortelijke warmte per mol Fe,  $C_m/x$ . Wat hierin opvalt is dat de  $C_m/x$  van het  $x=0.0154$  sample de  $C_m$ 's van de andere twee samples kruist. Soortgelijk gedrag is ook waargenomen bij  $Zn_{1-x}Fe_xSe$ , zie referentie [WET88].



Figuur 4.6: De magnetische soortelijke warmte per mol Fe-ionen,  $C_m/x$ , in  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  bij gebruik van de uiteindelijke schaling.

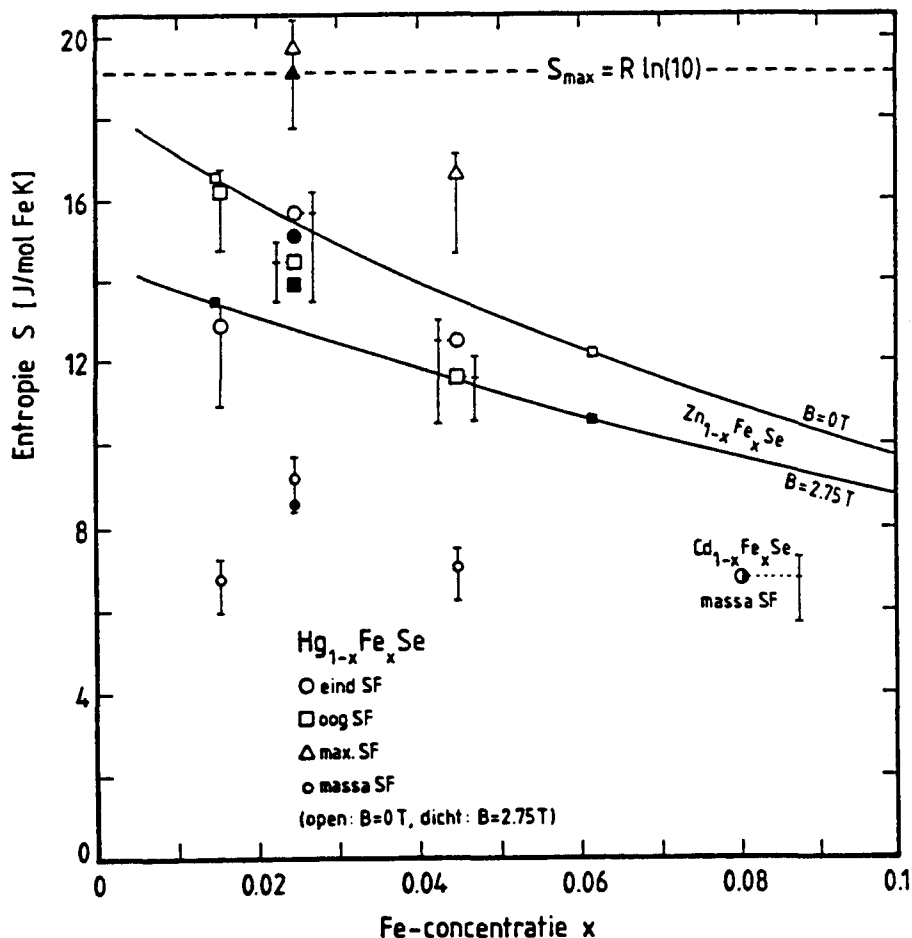
De oog-SF, met geschatte onnauwkeurigheid, is ook in figuur 4.4 weergegeven. Vasthoudend aan het lineaire schalingsmodel is door deze oogschalingspunten een kleinste-kwadraten rechte getrokken. De schalingsfactoren die deze lijn oplevert bij  $x=0.0154$ ,  $0.0246$  en  $0.0447$  zijn de uiteindelijk gebruikte SF-waarden. De  $C_m/x$  bij deze schaling is weergegeven in figuur 4.6. Hierin valt op dat de  $C_m/x$  van het  $x=0.0154$  sample lager ligt als de  $C_m/x$  van het  $x=0.0246$  sample. Uit de metingen aan  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  in [WET88] is te verwachten dat de  $C_m/x$  van het sample met de laagste  $x$  juist het grootst is (wat dat betreft voldoet de oogschaling beter). Een oorzaak voor deze discrepantie kan liggen in een onjuiste  $x$ . Een minimale verkleining in  $x$  levert namelijk al een forse stijging van  $C_m/x$  en de fout in  $x=0.0154$  is  $\pm 38\%$  (zie ook appendix 4).

Het feit dat nu een schalingsfactor is gebruikt die beduidend

hoger is dan degene die op grond van massaverschillen is te verwachten kan op twee manieren worden "onderbouwd". Allereerst is in figuur 4.7 de entropie van het  ${}^6\text{E}$ -systeem als functie van  $x$  en de gebruikte SF weergegeven. De entropie wordt uit de soortelijke warmte berekend via

$$S = \int_0^{\infty} C/T \, dT \quad (\text{zie ook appendix 3}).$$

We zien in deze figuur dat de entropie bij de massa SF te laag is ten opzichte van de als referentie gebruikte entropie van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  (de getrokken lijnen zijn een "guide to the eye"). De entropie van de eindschaling daarentegen ligt wel in het goede gebied. Verder zijn ook

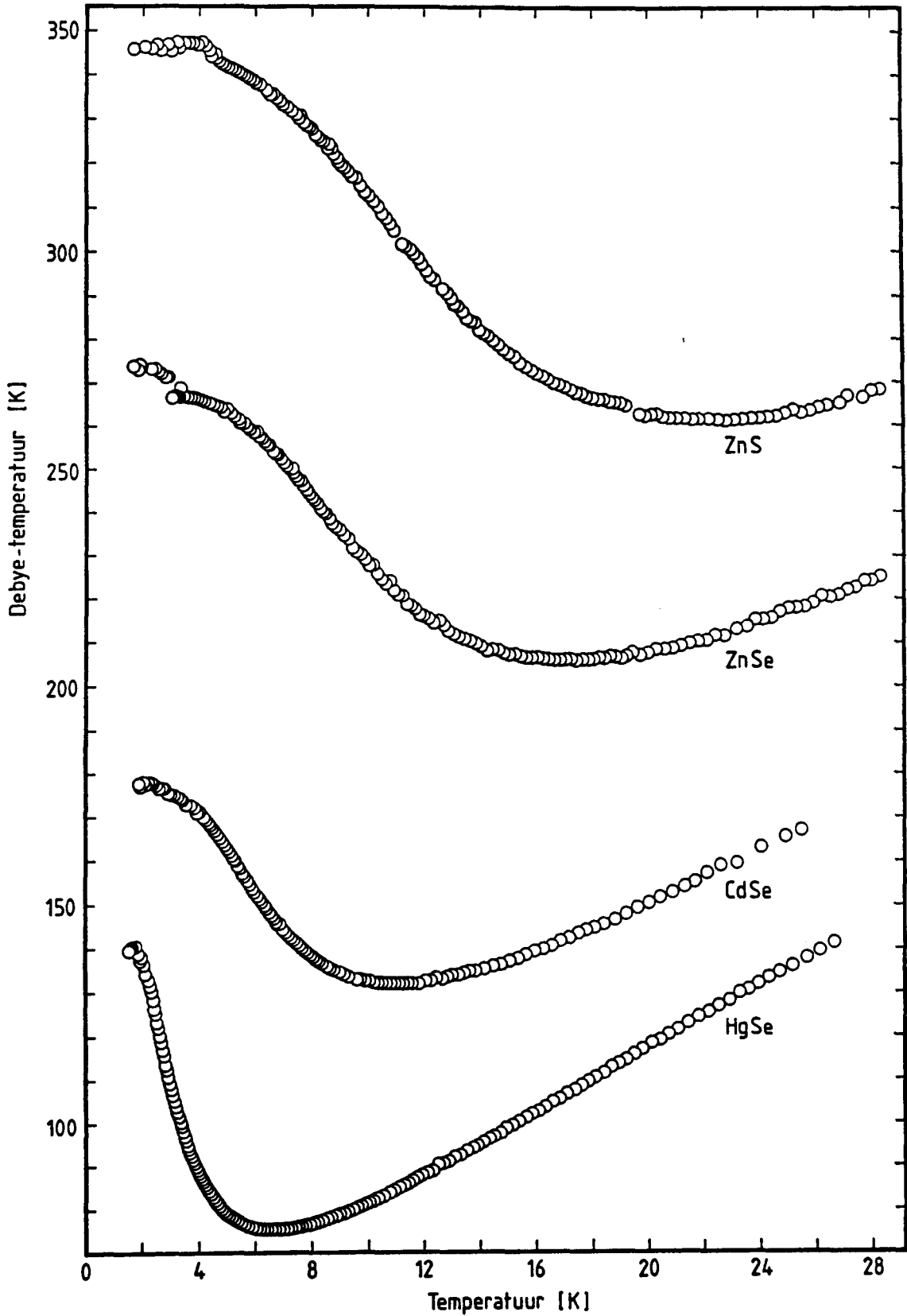


Figuur 4.7: De entropie bij diverse schalingsfactoren, uitleg geschiedt in de tekst.

nog de entropieën van de  $C_m/x$  bij de in figuur 4.4 aangegeven maximale en minimale schalingslijnen weergegeven. Het is te zien dat de entropie bij de maximale SF voor het  $x=0.0246$  sample boven de theoretische bovengrens  $S_{\max} = R \ln(10)$  uitkomt.

In figuur 4.8 is het verloop van  $\theta_D$  als functie van  $T$  voor vier roosters weergegeven. Dit verloop is berekend uit de gemeten rooster soortelijke warmtes van de vier materialen. Bij een stof wordt normaal één  $\theta_D$  als de  $\theta_D$  opgegeven. Doorgaans is dat de waarde die  $\theta_D$  heeft in het gebiedje van de lage temperaturen (1.5-4 K). Voor de aangegeven stoffen betekent dit dat  $\theta_D(\text{HgSe}) = \pm 140$  K,  $\theta_D(\text{CdSe}) = \pm 178$  K,  $\theta_D(\text{ZnSe}) = \pm 270$  K en  $\theta_D(\text{ZnS}) = \pm 345$  K. Wanneer nu uitgaande van  $\theta_D(\text{HgSe})$  via een massa SF de  $\theta_D(\text{CdSe})$  en  $\theta_D(\text{ZnSe})$  worden berekend dan volgt  $\theta_D(\text{CdSe}) = 169$  K en  $\theta_D(\text{ZnSe}) = 195$  K. Ook dit geeft aan dat de massa SF te klein is. De massa SF zou dus kunnen worden opgevat als een ondergrens voor de grootte van de schalingsfactor.

Ter afsluiting van deze paragraaf is er een laatste punt wat in figuur 4.8 opvalt, namelijk de snelle afval van  $\theta_D$  voor HgSe tussen 2 en 5 K. Deze hangt samen met het afvlakken van de rooster soortelijke warmte gaande van 5 naar 2 K (zie figuur 4.1). Het minimum bij  $\pm 6$  K geeft aan dat daar de rooster soortelijke warmte van HgSe erg snel stijgt in verhouding met andere roosters. Dit levert een grote schalingsgevoeligheid op in vergelijking met ZnSe.



Figuur 4.8: Het verloop van de Debye - temperatuur als functie van  $T$  voor een viertal roosters.



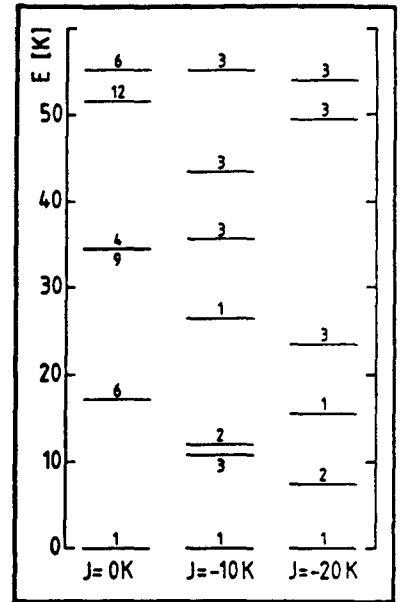
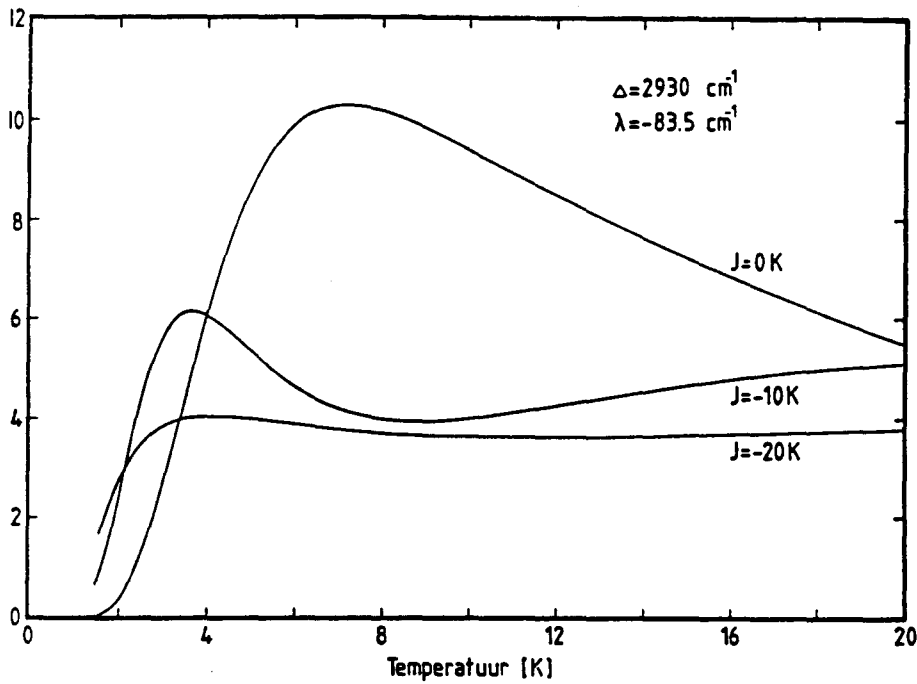
#### § 4.4 Modelberekeningen aan de magnetische soortelijke warmte.

In deze paragraaf worden de modelberekeningen die aan de  $C_m$  van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  zijn verricht voor de duidelijkheid apart besproken. Deze modelberekeningen zijn gedaan binnen het geïsoleerde NN-spin-cluster model. De motivatie voor het gebruik voor juist dit model is al aan de orde geweest in § 2.2.3. Voor de volledigheid wordt hier nogmaals de formule voor het bepalen van  $C_m$  herhaald:

$$C_m^{\text{tot}} = P_s C_m^s + P_p C_m^p \quad \text{met} \quad P_p = x - P_s = x - x(1-x)^{12} \quad (2.12)$$

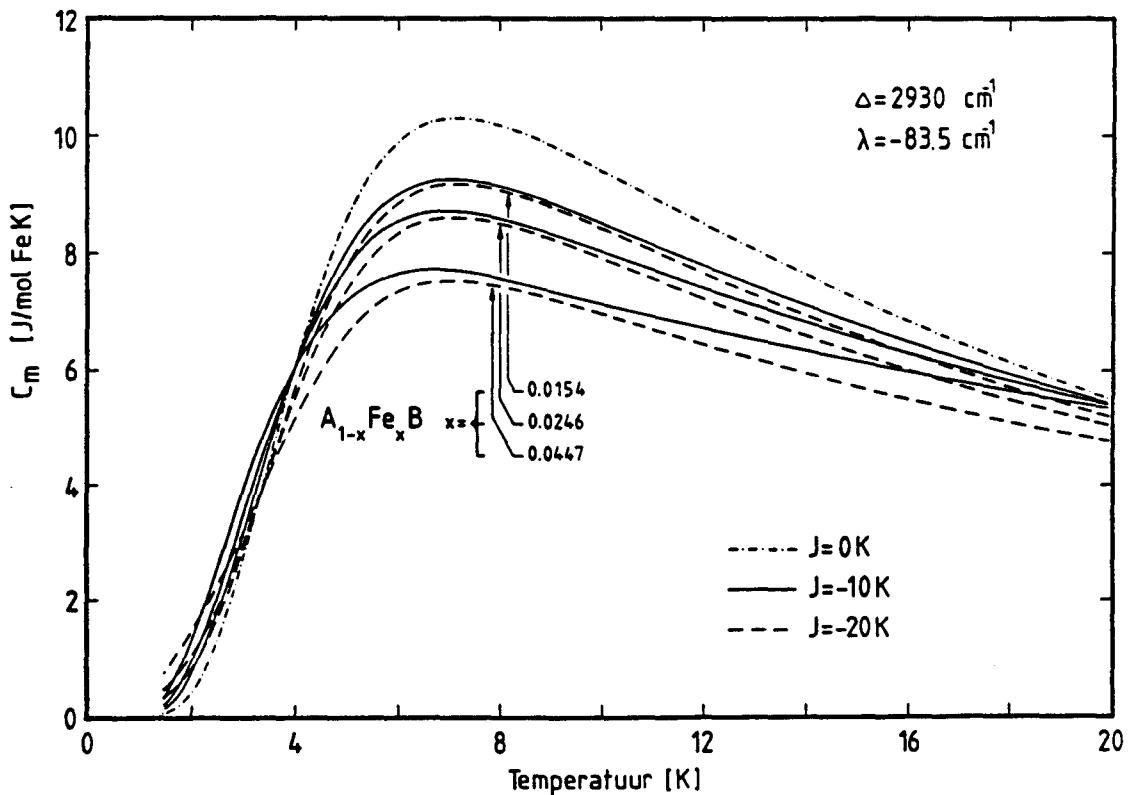
De modelberekeningen zijn verricht met als parameterset  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = -83.5 \text{ cm}^{-1}$  en  $J_{NN} = 0, -10 \text{ K}$  en  $-20 \text{ K}$ . De waarde van  $\lambda$  is de schatting uit de FIR-metingen van § 3.3. Voor de nearest neighbour interactiesterkte van  $Fe^{2+}$  in  $HgSe$  is nog geen goede literatuurwaarde bekend. De enige bekende waarde van  $J_{NN} = -29 \pm 2 \text{ K}$  uit [LEW87] en deze is op een onjuiste manier verkregen (zie inleiding). In [TWA<sup>2</sup>88] wordt de  $J_{NN}$  voor  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  berekend uit een HTE (High Temperature Expansion) van de hoge temperatuursusceptibiliteit. Deze berekeningen leveren een  $J_{NN}$  voor deze twee stoffen van respectievelijk  $-22 \text{ K}$  en  $-17.8 \text{ K}$ . Hieruit valt af te schatten dat de  $J_{NN}$  van  $Fe^{2+}$ -ionen in  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ergens tussen 10 en 20 K zal liggen. Dit is de reden voor het gebruik van  $J_{NN} = -10$  en  $-20 \text{ K}$ . De berekeningen voor singles ( $J_{NN} = 0$ ) zijn gedaan ter vergelijking. In hoofdstuk 2 is uitgelegd hoe de energie-eigenwaarden van singles en paren worden berekend. Op deze wijze zijn ook de in figuur 4.9b weergegeven laagste energieniveaus van paren met interactie  $J_{NN} = 0, -10$  of  $-20 \text{ K}$  bepaald. De bijbehorende magnetische soortelijke warmte is in figuur 4.9a weergegeven. Ieder van deze drie  $C_m$ 's is opgebouwd te denken uit een som van Schottky-achtige bijdragen. De brede single-bult ( $J_{NN} = 0$ ) wordt voornamelijk door de Schottky-bijdrage van de grondtoestand en 1<sup>e</sup> aangeslagen toestand bepaald.

Zoals in hoofdstuk 2 ook al is getoond neemt de afstand tussen grondniveau en de 1<sup>e</sup> aangeslagen toestand snel af bij het invoeren van een interactie. Dit leidt tot een Schottky-bijdrage die zijn maximum bij lagere temperatuur heeft. Omdat bij  $J_{NN} = -10 \text{ K}$  de afstand tussen



Figuur 4.9a: De magnetische soortelijke warmte voor singles ( $J_{NN}=0$  K) en paren, zoals die in het NN-spin-cluster model worden berekend, behorend bij de energiespectra uit figuur 4.9b.

Figuur 4.9b: De laagstliggende berekende energieniveaus bij  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$  en  $\lambda = -83.5 \text{ cm}^{-1}$  en een  $J_{NN}$  zoals aangegeven.



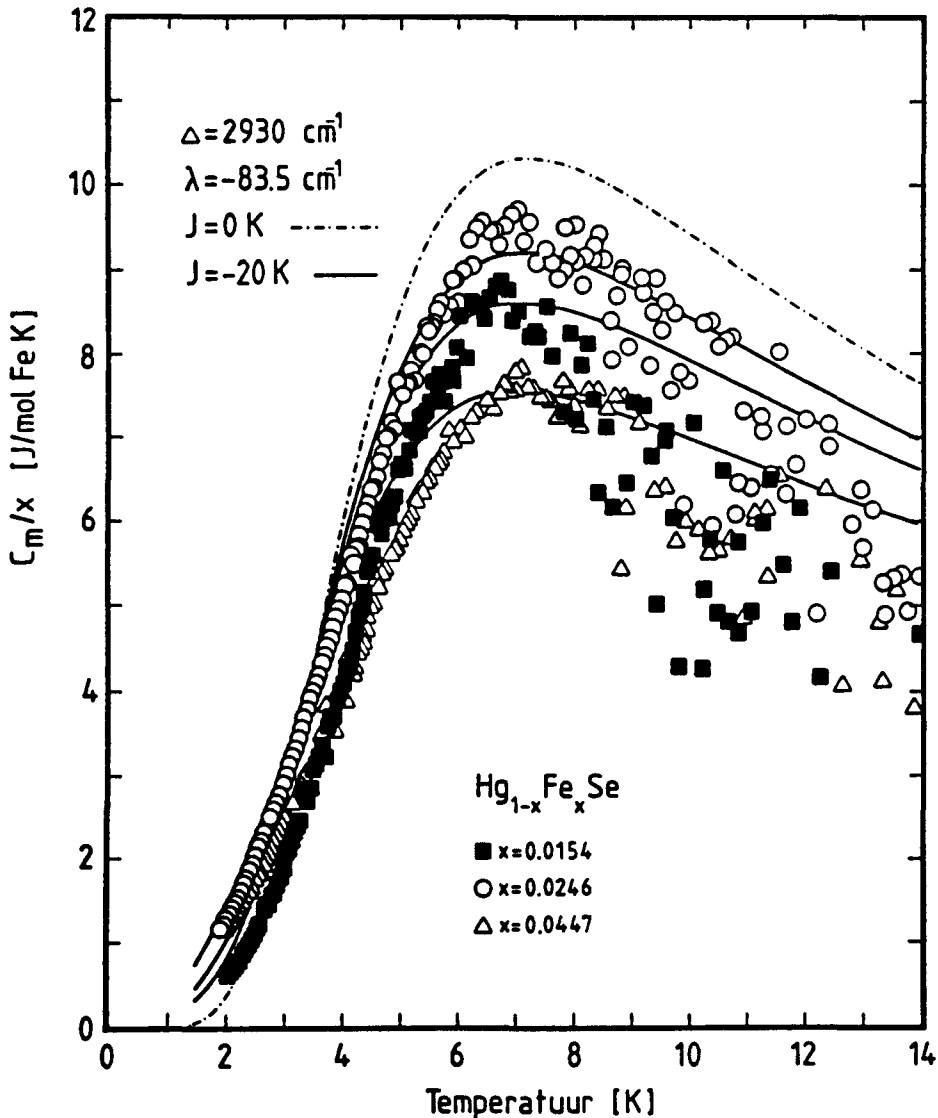
Figuur 4.10: De berekende magnetische soortelijke warmte voor  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  met de in de figuur aangegeven parameterset(s).

de 1<sup>e</sup> en de 2<sup>e</sup> aangeslagen toestanden en de derde aangeslagen toestand vrij groot is zien we bij  $\pm 4\text{K}$  een geprononceerd maximum.

Wanneer de  $C_m$  van de singles en de paren wordt gecombineerd volgens vergelijking (2.12) krijgen we de magnetische soortelijke warmtes uit figuur 4.10. De punt-streep lijn is weer de single- $C_m$  die bij het invoeren van paren met interactie een maximum krijgt bij een lagere waarde van  $C_m$ . De verlaging is uiteraard  $x$ -afhankelijk. De positie van het maximum in de  $C_m$  bevindt zich voor  $J_{NN} = -10\text{ K}$  bij een wat lagere temperatuur dan bij  $J_{NN} = -20\text{ K}$ . Dit is te herleiden op het maximum in de paar- $C_m$  bij  $\pm 4\text{K}$  wat zich steeds nadrukkelijker manifesteert naarmate  $x$  toeneemt. Afgezien van het bovenstaande vertonen de modelberekeningen slechts een kleine afhankelijkheid voor de grootte van  $J_{NN}$ .

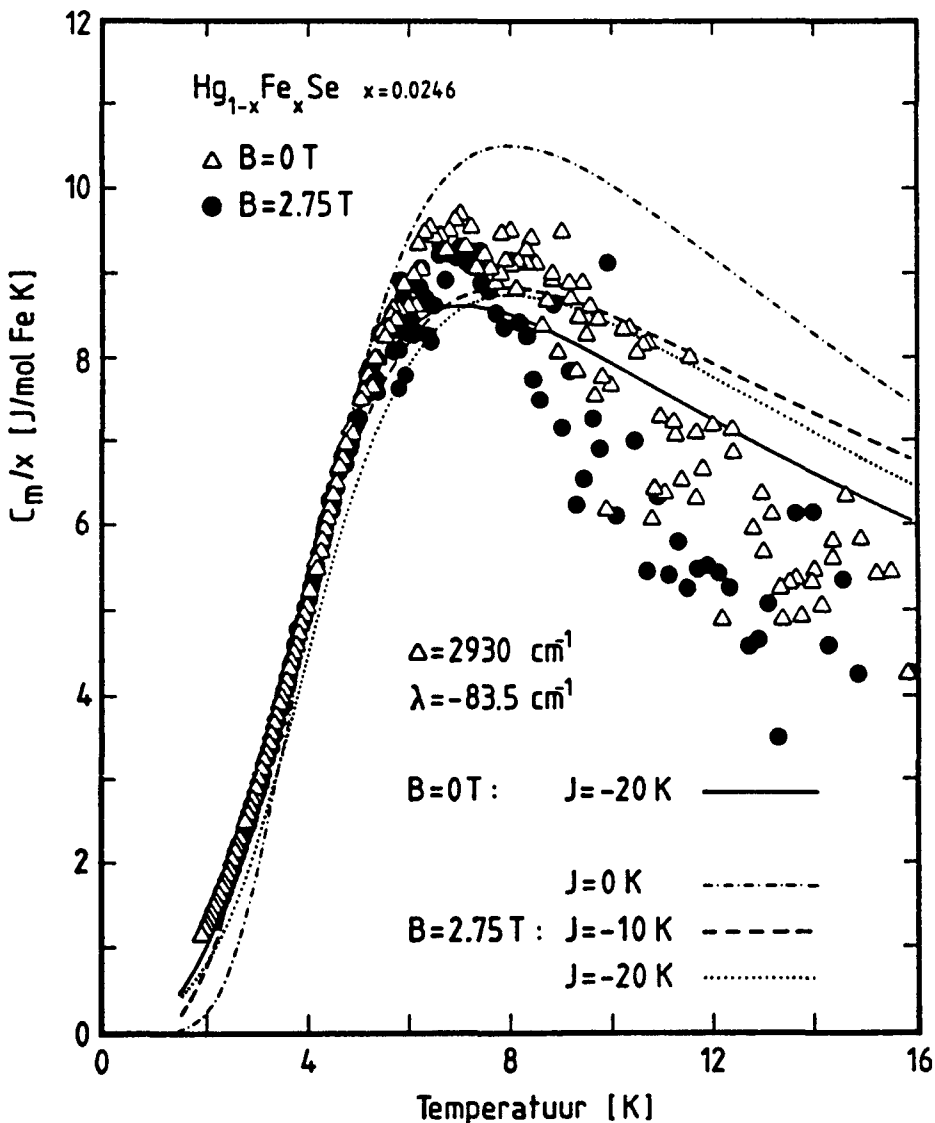
#### § 4.5 Vergelijking modelberekeningen en experiment.

De uiteindelijk bepaalde magnetische soortelijke warmtes uit § 4.3 zijn in figuur 4.11 samen met de modelberekeningen uit § 4.4 weergegeven. Omdat de modelberekeningen slechts weinig door de grootte van  $J_{NN}$  worden beïnvloed is volstaan met alleen de  $J_{NN}=0$  K en  $J_{NN}=-20$  K curves. Daarnaast blijken de  $J_{NN}=-20$  K ook een iets betere fit te geven. De vorm van de modelberekeningen komt goed overeen met de metingen. Het sneller afvallen van de staart van de metingen in vergelijking met de berekeningen wordt veroorzaakt door de gebruikte schaling. Bij de oogschaling die de basis vormt voor de uiteindelijke



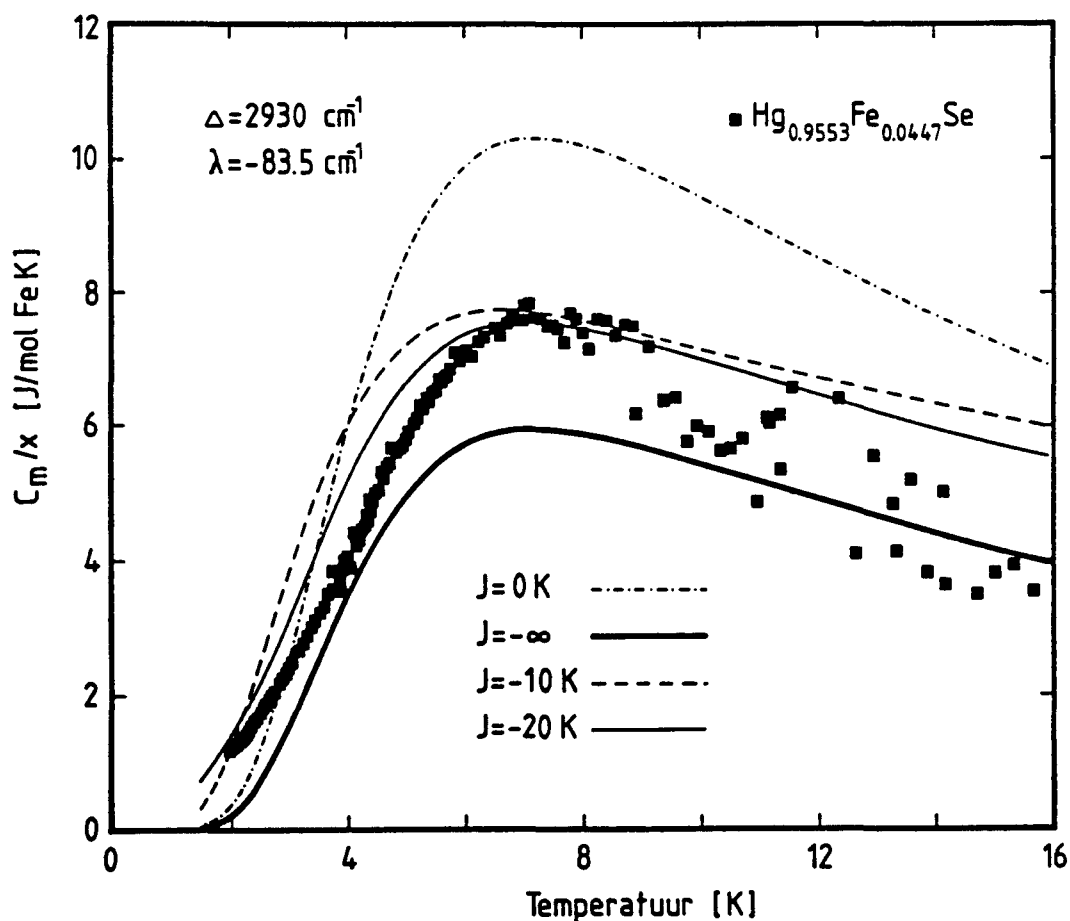
Figuur 4.11: Vergelijking van de gemeten en de berekende  $C_m/x$  van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ , toelichting geschiedt in de tekst.

lineaire schaling is immers het uitgangspunt gehanteerd dat de metingen bij 20 K ongeveer om de 0-as moesten schommelen. Uit figuur 4.10 blijkt echter duidelijk dat de berekende  $C_m$  dan pas tot ongeveer 2/3 van zijn maximale waarde is verminderd. De stijgende flanken bij lage temperatuur vallen van metingen en berekeningen vrijwel samen. Dit geldt ook voor de positie van de maxima. De hoogten van de maxima van de berekende en de gemeten  $C_m$  vallen alleen voor het sample met  $x=0.0447$  samen, maar alle maxima van de gemeten  $C_m$  liggen onder het maximum van de berekende single-ion  $C_m$  zoals dat hoort. De, op grond van de metingen aan  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  uit referentie [WET88], ietwat vreemde ligging van de  $C_m$ 's van het  $x=0.0154$  en  $x=0.0246$  sample ten opzichte van elkaar is in § 4.3 al aan bod geweest.



Figuur 4.12: De invloed van een magnetisch veld op de metingen en de modelberekeningen, toelichting geschiedt in de tekst.

Om te onderzoeken hoe groot de magneetveld-afhankelijkheid is van de  $C_m$  van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ , is voor het  $x=0.0246$  sample ook in een veld van 2.75 T gemeten. De metingen met en zonder veld zijn tezamen met de modelberekeningen in figuur 4.12 weergegeven. Uit deze figuur is af te lezen dat de gemeten  $C_m$  nauwelijks een veldafhankelijkheid vertoont. Vanaf 6 K lijkt de  $C_m$  in veld iets kleiner te zijn dan de  $C_m$  uit veld. Door de spreiding in de metingen is dit echter niet met zekerheid te zeggen. De invloed van het veld op de modelberekeningen is wat groter. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt doordat de positie van het maximum van de paarbijdrage aan  $C_m$  in veld naar een wat hogere temperatuur schuift. Ook wat betreft het gedrag in veld is de globale overeenkomst tussen model en experiment dus goed te noemen.



Figuur 4.13: Een theoretische ondergrens voor de  $C_m/x$  van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0.0447$ ), toelichting geschiedt in de tekst.

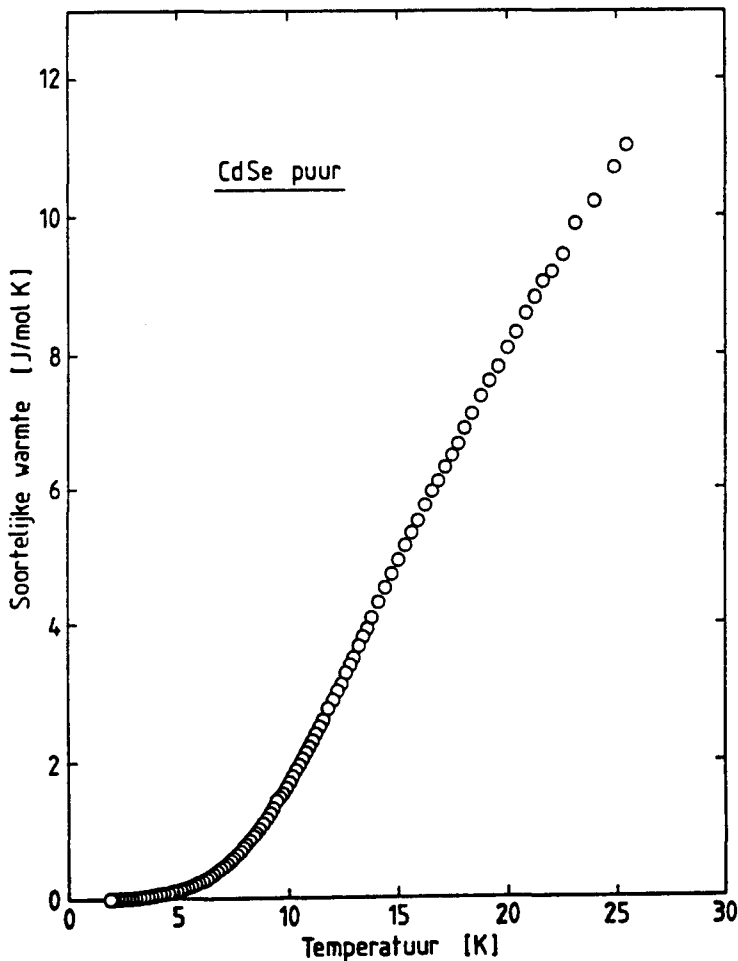
Tot slot is in figuur 4.13 de experimentele  $C_m$  van het  $x=0.0447$  sample weergegeven samen met modelberekeningen waaronder ook een berekening met  $J_{NN} = -\infty$ . Het is gebleken dat de afstand tussen de grondtoestand en de aangeslagen toestanden van een paar met oneindig grote interactie zo groot is dat deze bij lage temperaturen geen bijdrage aan de  $C_m$  leveren. De dikgetrokken curve is dan ook de bijdrage aan de  $C_m$  van alleen singles en fungeert als theoretische ondergrens voor de  $C_m$ . Het is te zien dat de metingen op de staart na netjes boven deze ondergrens liggen. De globaal wat betere fit van de  $J_{NN} = -20$  K berekeningen wordt in figuur 4.13 ook goed geïllustreerd.

Uit het bovenstaande blijkt dat de magnetische soortelijke warmte van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  (met kleine  $x$ ) goed binnen het geïsoleerde NN-spin-cluster model is te beschrijven met de gebruikte parameters. Met een temperatuurafhankelijke SF kan misschien een betere overeenkomst tussen metingen en berekeningen worden verkregen maar aan het nut daarvan valt te twifelen.

## § 4.6

Inleidende metingen aan  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ .

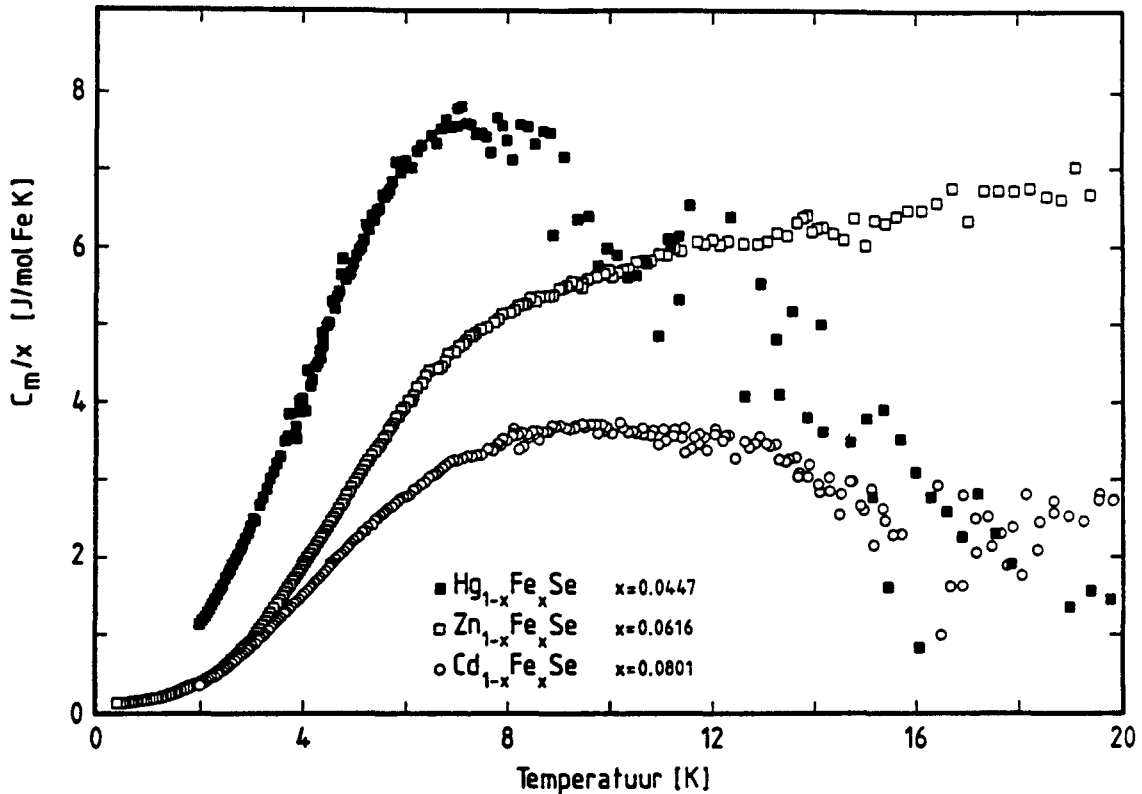
In de voorgaande paragraaf is gebleken dat de  $C_m$  van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  goed binnen het geïsoleerde NN-spin-cluster model is te beschrijven. Uit referentie [WET88] en appendix 2 blijkt dat hetzelfde voor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  geldt. Dit doet vermoeden dat ook de  $C_m$  van  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  binnen het geïsoleerde NN-spin-cluster model is te beschrijven. Er is daarom van een  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  sample (met  $x=0.08$ ) de  $C_m$  bepaald. Daartoe is eerst de rooster soortelijke warmte van CdSe gemeten (zie figuur



Figuur 4.14:

De rooster soortelijke warmte van CdSe.





Figuur 4.15: Vergelijking  $C_m/x$   $Hg_{1-x}Fe_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$ . uitleg geschiedt in de tekst.

4.14). Met behulp daarvan is de  $C_m$  bepaald waarbij als SF de massa SF is gekozen (zie ook figuur 4.4 van § 4.3) omdat deze een ondergrens lijkt te vormen. De bijbehorende entropie is in figuur 4.7 aangegeven.

Modelberekeningen aan de gemeten  $C_m$  zijn niet uitgevoerd omdat de  $x=0.08$  te hoog is om goed met ons model te kunnen beschrijven en omdat in de FIR-experimenten indicaties zijn gevonden die erop wijzen dat  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  een afwijkend energiespectrum heeft. Om toch een vergelijking te kunnen maken is de  $C_m/x$  voor  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$ , met in deze volgorde toenemende  $x$ , in figuur 4.15 weergegeven. Bij een aanwezigheid van een interactie dient de  $C_m/x$  af te nemen als  $x$  toeneemt, wat ook overeenkomt met de resultaten. Het  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  sample vertoont verder de verbreding die karakteristiek is voor wat hogere  $x$  omdat dan de energieniveau's van hogere orde clusters belangrijk worden. Tot slot valt op te merken dat de  $C_m$  metingen van het  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  sample een wat onfysische omhoog lopende staart hebben terwijl de andere twee samples een wat netter  $T^{-2}$ -verloop vertonen.

## Hoofdstuk 5

### Discussie en conclusies.

#### Inleiding.

Dit hoofdstuk is opgesplitst in twee delen. Allereerst worden in § 5.1. de resultaten van de FIR-spectroscopie kort samengevat. Daarna worden in § 5.2. de resultaten van de aan  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  en  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  verrichtte soortelijke warmte metingen en modelberekeningen beknopt verwoord. De  $C_m$  van deze stoffen wordt vergeleken met metingen aan  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  uit referentie [WET88] en ook de metingen aan  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  uit referentie [LEW87] worden betrokken bij het formuleren van de conclusies.

#### § 5.1

#### FIR - spectroscopie.

De verrichtte ver-infrarood experimenten laten voor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  de op theoretische gronden (zie § 3.1.2) verwachte  $(A_1 - T_1)$ - en  $(A_1 - T_2)$ -overgangen zien voor  $x = 0.0068$ ,  $0.0148$  en  $0.0616$ . De systemen met kleine  $x$  ( $0.0068/0.0148$ ), die dus overwegend singles ( $P_s = \pm 0.85$ ) bevatten, leveren een  $E(A_1 - T_1) = 15.7 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  en een  $E(A_1 - T_2) = 47.3 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$  (zie § 3.2). Bij de metingen aan het  $x = 0.0616$  sample zijn de absorptiedips, die aan singles worden toegeschreven, sterk verbreed en minder diep. De verbreding kan, zoals in § 3.2 vermeld, het gevolg zijn van roostervervorming en de toenemende invloed van overgangen tussen de energieniveaus van hogere orde clusters zoals paren en triples. Een oorzaak voor de afgenomen diepte van de absorptiedips kan misschien gevonden worden in de kleinere kans op singles ( $P_s = \pm 0.46$ ) en de toegenomen kans op hogere orde clusters. Om hierover echter uitspraken te kunnen doen moeten de totale geabsorbeerde energiehoeveelheden van de absorpties bij verschillende  $\text{Fe}^{2+}$ -concentraties met elkaar worden vergeleken. Om uit deze totale geabsorbeerde energieën de deelabsorpties van de

verschillende clusters te kunnen berekenen moeten hun onderlinge verhoudingen, energieniveauschema's en de toegestane overgangen daarin met de overgangskansen bekend zijn. Overgangen tussen paar energieniveaus zijn niet waargenomen. Ook niet bij het  $x=0.144$  sample waar zelfs de absorptiedips van de singles in vergelijking met de ruis onmeetbaar klein zijn geworden. Bij de experimenten in een magneetveld is een opsplitsing van het  $T_1$ -triplet ( $x=0.0068$ ) waargenomen (zie figuur 3.8 in § 3.2). Voor velden van 5 T en hoger is een absorptie gezien die waarschijnlijk het gevolg is van een  $(1-3)$ -overgang. Deze overgang, die voor dipoolstraling verboden is, wordt bij het aanleggen van een veld wel mogelijk omdat door de resulterende symmetrieverlaging de overgangskans ongelijk 0 kan worden. De verschuiving en verbreding van de dips als functie van het aangelegde magneetveld komen goed overeen met de modelberekeningen. Deze modelberekeningen zijn verricht met als parameterset een uit de  $E(A_1-T_1)$ -overgang bepaalde  $\lambda = -97 \text{ cm}^{-1}$  bij een door Mahony et al. [MAH70] voor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  gegeven  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$ . Berekening van de  $C_m$  van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0.0148$ ) binnen het geïsoleerde NN-spin-clustermodel met gebruik van een  $J_{\text{NN}} = -22 \text{ K}$ , bepaald uit hoge temperatuur  $\chi$  metingen in [TWA<sup>2</sup>88], levert een uitstekende overeenkomst met de al bekende experimentele resultaten uit [WET88].

De FIR-experimenten aan  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  en  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  zijn van een inleidend karakter. Metingen aan  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0.0154$ ) leveren een schatting voor  $\lambda$  van  $-83.5 \text{ cm}^{-1}$  bij  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$ . Het probleem bij deze zero-gap smsc is dat bijna alle straling wordt geabsorbeerd. Dientengevolge is de transmissie erg laag (zie § 3.3) en is het zeer moeilijk om daarin nog dips te ontdekken. Misschien dat het gebruik van hele dunne samples betere resultaten oplevert. Het  $x=0.0447$  sample had vrijwel geen transmissie. De metingen aan  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0.08$ ) laten een kleine magneetveldoriëntatie afhankelijke anisotropie zien. Deze anisotropie hangt samen met de opsplitsing van het  $T_1$ -triplet, ten gevolge van een trigonale vervorming, in combinatie met de voor B1c-as en B//c-as verschillende mixing selectieregels. De moeilijkheid bij dit sample is dat het een vrij hoge  $\text{Fe}^{2+}$ -concentratie heeft zodat de aanwezige absorptiedips zijn verbreed. Het verdient dan ook aanbeveling om ver-infrarood metingen aan samples met lagere  $x$  ( $x=0.04$  is aanwezig) te doen. Er zal dan een

duidelijkere structuur in de transmissiespectra zitten waarop meer gefundeerde oordelen kunnen worden gebaseerd.

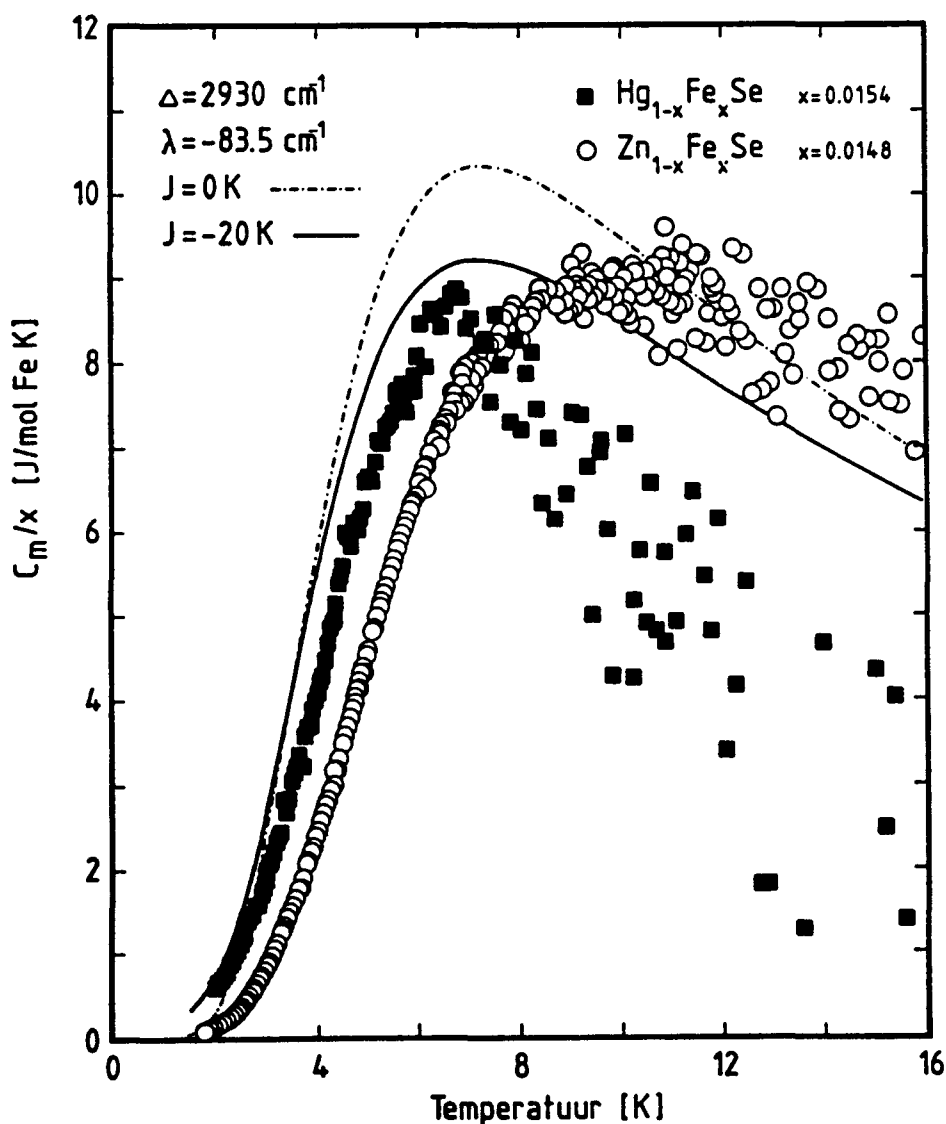
Als afsluiting van deze paragraaf wil ik de voor alle materialen en samples geldende aanbeveling doen om ook voor het frequentiegebied groter dan  $55 \text{ cm}^{-1}$  te meten. In de aanloop naar de door ons verrichte experimenten is al gebleken dat bij  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x=0.0148$ ) waarschijnlijk bij  $\pm 57 \text{ cm}^{-1}$  een dip zit. Aan metingen in het frequentiegebied van 0 tot  $130 \text{ cm}^{-1}$  is ook al begonnen maar problemen met de opstelling verhinderden het tijdig verkrijgen van resultaten.

## § 5.2

### *Magnetische soortelijke warmte.*

Zoals uit de vergelijking van de modelberekeningen met de metingen, in § 4.5, blijkt is de  $C_m$  van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  goed te beschrijven met het geïsoleerde NN-spin-cluster model. Dit is op grond van de lage  $\text{Fe}^{2+}$ -concentraties van de onderzochte samples ook te verwachten. Bij de modelberekeningen is als parameterset  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 83.5 \text{ cm}^{-1}$  en  $J_{\text{NN}} = 0, -10$  of  $-20 \text{ K}$  gebruikt. De waarde  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$  is zo gekozen omdat in de literatuur geen waarde voor de kristalveldopsplitsing van  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{HgSe}$  bekend is en omdat bij deze  $\Delta$  vrij nauwkeurig uit de  $(A_1 - T_1)$ -opsplitsing  $\lambda$  kon worden bepaald. Daarnaast is de absolute grootte van  $\Delta$  van ondergeschikt belang omdat het vooral de onderlinge verhouding van  $\lambda$  en  $\Delta$  is die de opsplitsing van de voor lage temperaturen belangrijke  $^6\text{E}$ -niveaus beschrijft. Een bijkomend voordeel van het gebruiken van dezelfde  $\Delta$  is dat de  $\lambda$ 's van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  en  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  nu rechtstreeks te vergelijken zijn. Uit de modelberekeningen blijkt dat de gevoeligheid van het model voor variatie van  $J_{\text{NN}}$  ( $-10 \text{ K}$ ,  $-20 \text{ K}$ ) klein is. Dit tezamen met de onzekerheid in de grootte van  $C_m$  ten gevolge van de schaling maakt het vrijwel onmogelijk om uit de  $C_m$  een schatting voor  $J_{\text{NN}}$  te verkrijgen. Er zijn waarden voor  $J_{\text{NN}}$  bekend uit hoge temperatuur  $\chi$ -metingen van Lewicki et al. [LEW87] maar deze zijn berekend onder de aanname  $L=0$ . In referentie [TWA<sup>2</sup>88] wordt voor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  en  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  de  $J_{\text{NN}}$  bepaald uit hoge temperatuur  $\chi$ -metingen via een H.T.E. (high temperature expansion) waarbij wel rekening wordt gehouden met het feit dat  $L=2$ . In de nabije toekomst zou ook de  $J_{\text{NN}}$  van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  op deze wijze kunnen worden verkregen.

Wanneer de  $C_m/x$  van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  met die van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  (beide  $x=0.015$ ) wordt vergeleken dan valt op dat er een grote overeenkomst is, zie figuur 5.1. De  $C_m/x$  van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  onderscheidt zich echter op drie punten. Ten eerste is de bij lage temperatuur opkomende flank wat naar links verschoven. Dit is het gevolg van de kleinere  $(A_1 - T_1)$ -opsplitsing van  $Fe^{2+}$  in  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  die tot uitdrukking komt in de lagere waarde van  $\lambda$  bij dezelfde  $\Delta$ . De top en



Figuur 5.1: De magnetische soortelijke warmte van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0.0154$ ) en  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0.0148$ ).

opgaande flank van de Schottky-achtige bijdrage aan  $C_m/x$  van het  $(A_1 - T_1)$ -substelsysteem is door deze kleinere opsplitsing naar lagere temperaturen verschoven. Het tweede en derde verschil betreffen de hoogte van de top en het snel afvallen van de staart der metingen die ook ten opzichte van de modelberekening te laag liggen. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat in het door ons gebruikte lineaire schalingsmodel ter verkrijging van  $C_m$  de schaalfactor voor het  $x=0.0154$  sample wordt ondergewaardeerd. Iets meer schaling zal leiden tot een nog wat betere overeenkomst met de theorie en zorgt er ook voor dat de ligging van de  $C_m/x$  van het  $x=0.0154$  sample beter past in het beeld van de twee andere  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  - samples.

De inleidende metingen aan  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0.08$ ) leveren een  $C_m$  die goed in het beeld van de andere twee stoffen past (zie figuur 4.15, § 4.6). Ook hier is het interessant om aan  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  met lage  $x$  ( $x=0.04$  is aanwezig) te meten ter vergelijking met de metingen aan  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0.0447$ ). Het lijkt waarschijnlijk dat wanneer de trigonale vervorming in de modelberekeningen wordt geïntroduceerd ook de  $C_m/x$  van  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  (met de juiste  $\Delta$ ,  $\lambda$ ,  $J_{NN}$  en voor voldoende lage  $x$ ) goed met het geïsoleerde NN-spin-cluster model kan worden beschreven.

De overeenkomst van de  $C_m$  voor  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ ,  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  en  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  zoals die blijkt uit het in § 4.6 en hierboven bij figuur 5.1 besprokene brengt ons bij de  $C_m$ -metingen van Lewicki et al. [LEW87]. Deze metingen aan  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x=0.05/0.10$ ) laten  $C_m$ -bultjes zien met een maximum bij  $\pm 4-5$  K en een hoogte die ongeveer een factor 3 kleiner is dan die van ons. Deze kleine  $C_m$ -waarden worden door Lewicki et al. als volgt verklaard. In  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  liggen de  ${}^5E$ -niveaus in de geleidingsband. Via hybridisatie treedt een menging van de  ${}^5E$ -toestanden met bandtoestanden op waardoor de  ${}^5E$ -niveaus verbreden tot een soort continuüm. Dit continuüm levert volgens berekeningen gepresenteerd op de International Meeting on Physics of Semimagnetic Semiconductors, [IMP87], een  $C_m$  die veel kleiner is dan de  $C_m$  van  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  en  $Cd_{1-x}Fe_xSe$ , waar de  ${}^5E$ -niveaus in de bandgap liggen. Er wordt dus een verband gelegd tussen de kleine  $C_m$ -waarden en de positie van de  $Fe^{2+}$ -niveaus ten opzichte van de bandextrema (vooral het minimum van de geleidingsband).

Onze verklaring voor de in [LEW87] gevonden  $C_m$ -waarden is dat er

geen rekening is gehouden met de effecten die het gevolg zijn van het vervangen van Hg door Fe (schaling HgSe-rooster). Uit de door ons gevonden overeenkomst van de  $C_m$  voor de drie materialen kan voorts geconcludeerd worden dat de ligging van de  $Fe^{2+}$ -niveaus ten opzichte van het minimum van de geleidingsband niet belangrijk is. Over de ligging ten opzichte van de top van de valentieband is geen duidelijke uitspraak te doen omdat die gaande van de zero gap halfgeleider HgSe +  $Fe^{2+}$  naar de open gap halfgeleiders CdSe +  $Fe^{2+}$  en ZnSe +  $Fe^{2+}$  niet zoveel veranderd. We moeten ook in het oog houden dat effecten die te maken hebben met de ligging van  $Fe^{2+}$ -niveaus ten opzichte van de bandextrema alleen tot uitdrukking komen als er een indirecte wisselwerking is via die banden. In een publicatie van Y. Semenov [SEM87] wordt gesteld dat deze indirecte interactie van ondergeschikt belang is. De door hem opgegeven reden is de volgende.  $Mn^{2+}(3d^5)$  ligt onder de top van de valentieband en  $Fe^{2+}(3d^6)$  erboven. Op grond van de theorieën voor indirecte wisselwerking moeten de exchange-constanten voor  $Mn^{2+}$ -smc's en  $Fe^{2+}$ -smc's vanwege dit verschil een ander teken hebben. Uit experimenten blijkt echter dat er geen tekenverschil is (altijd AF-exchange). Hieruit concludeert Semenov dat de indirecte interactie van ondergeschikt belang is en daarmee dus ook de ligging van de  $Fe^{2+}$ -niveaus ten opzichte van de banden. Dit onderschrijft onze conclusies.

Het mag duidelijk zijn dat naast de al voorgestelde  $C_m$ -metingen ook  $\chi$ - en M-metingen aan onder andere  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  kunnen helpen bij het begrijpen en kwantitatief beschrijven van de magnetische eigenschappen van  $Fe^{2+}$ -smc's. Een begin is al gemaakt door tussen 13 mK en 4.2 K de  $\chi$  van de drie  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ -samples te meten. Deze metingen laten twee langzaam dalende en een langzaam stijgende  $\chi$  zien zonder indicaties voor spinglasovergangen. Bij twee samples vertoonde de  $\chi$  onder 300 mK Curie-Weiss gedrag ten gevolge van paramagnetische vervuilingen.

## Literatuurlijst.

- [BAR67] J.M. Baranowski, J.W. Allen, G.L. Pearson,  
 "Crystal-Field Spectra of  $3d^n$  Impurities in II-VI and III-V  
 Compound Semiconductors",  
 Phys. Rev., 160 (3), 627 (1967).
- [BAR71] J.M. Baranowski, J.M. Langer,  
 "Optical Properties of Transition Metal Impurities in CdSe",  
 Phys. Stat. Sol (b), 48, 863 (1971).
- [BLO88] P. Bloemen,  
 "De soortelijke warmte van de semi-magnetische halfgeleider  
 $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ",  
 Stageverslag T.U.E. (1988).
- [BOS87] L.A. Bosch,  
 "Excitations in Magnetic Low-dimensional Systems,  
 a Spectroscopic Study",  
 Proefschrift T.U.E. (1987).
- [COR56] L. Corliss, N. Elliot, J. Hastings,  
 "Magnetic Structures of the Polymorphic Forms of Manganous  
 Sulfide",  
 Phys. Rev., 140 (4), 924 (1956)
- [DEN86] C.J.M. Denissen,  
 "Analyses of the Magnetic Properties of Semimagnetic  
 Semiconductors",  
 Proefschrift T.U.E. (1986).
- [ENG81] H.A. Enge, M.R. Wehr, J.A. Richards,  
 "Introduction to Atomic Physics",  
 Addison-Wesley (1981).



- [FLI86] R.F. Flipsen,  
 "Modelberekeningen aan de semimagnetische halfgeleiders  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ,  $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ,  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  en  $Hg_{1-x}Mn_xSe$  met het expanded nearest neighbour pair approximation model",  
 Stageverslag T.U.E. (1986).
- [FLI88] R.F. Flipsen,  
 "Onderzoek aan quasi-ééndimensionale  $S=\frac{1}{2}$  systemen: experimentele resultaten en vergelijking met theoretische beschrijvingen.",  
 Afstudeerverslag T.U.E. (1988).
- [HAE83] W.v Haeringen,  
 "Statistische Mechanica",  
 Collegedictaat T.U.E. (1983).
- [HEI88] D. Heiman, A. Petrou, S.H. Bloom, Y. Shapira, E.D. Isaacs,  
 W. Giriat,  
 "Nonmagnetic Ground State of  $Fe^{2+}$  in CdSe: Absence of Bound Magnetic Polaron",  
 Phys. Rev. Letters, 60 (18), 1876 (1988).
- [IMP87] International Meeting on Physics of Semi-magnetic Semiconductors, Jabłonna, Polen (1987).
- [KOP76] K. Kopinga,  
 "Magnetic and Lattice Heat Capacity of some Pseudo One-dimensional Systems",  
 Proefschrift T.U.E. (1976).
- [LEW87] A. Lewicki, J. Spalek, A. Mycielski,  
 "Magnetic Susceptibility and Specific Heat of the Semi-magnetic Semiconductors  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  and  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  and their Mixtures",  
 Phys. C : Solid State Phys., 20, 2005 (1987).

- [LOW60] W. Low, M. Weger.  
*"Paramagnetic Resonance and Optical Spectra of Divalent Iron in Cubic Fields. I. Theory*  
 Phys. Rev., 118 (5), 1119 (1960)
- [MAE83] F. v.d. Maessen, J.C.J.M. Terhell,  
*"Vaste stoffysica",*  
 Collegedictaat T.U.E. (1983).
- [MAE88] E.P.V. Maesen,  
*"Theoretisch overzicht van enkele exchange-interactie modellen voor semi-magnetische halfgeleiders",*  
 Afstudeerverslag T.U.E. (1988).
- [MAH70] J.P. Mahony, C.C. Lin, W.H. Brumage, F. Dorman,  
*"Determination of the Spin-Orbit and Trigonal-Field Splittings of the  ${}^6E$  State of  $Fe^{2+}$  in ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, and CdTe by Magnetic Susceptibilities",*  
 The Journal of Chemical Physics, 53 (11), 4286 (1970).
- [MYC88] A. Mycielski,  
*"Fe-based Semimagnetic Semiconductors",*  
 J. Appl. Phys., 63 (8), 3279 (1988).
- [SEM87] Yu. G. Semenov,  
*"Exchange Interaction in the Case of Hybridization of Localized and Band States in Magnetically Mixed Semiconductors",*  
 Sov. Phys. Semicond., 21 (10), 1092 (1987).
- [SER81] H. Serre, G. Bastard, C. Rigaux, J. Mycielski, J.K. Furdyna,  
*"Infrared Magnetoabsorption in Zero Gap  $Hg_{1-x}Fe_xTe$  and  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  Mixed Crystals",*  
 Proceedings of the 4th Int. Conf. on Physics of Narrow Gap Semiconductors, Linz, Austria 1981 (Berlin, Germany: Springer Verlag 1982), 321 (1981)

- [SLA66] G.A. Slack, F.S. Ham, R.M. Chrenko,  
*"Optical Absorbtion of  $Fe^{2+}(3d^6)$  in Cubic ZnS, CdTe, and  $MgAl_2O_4$ "*,  
 Phys. Rev., 152 (1), 376 (1966).
- [SLA67] G.A. Slack, S. Roberts, F.S. Ham,  
*"Far Infrared Optical Absorbtion of  $Fe^{2+}$  in ZnS"*,  
 Phys. Rev., 155 (2), 170 (1967).
- [SLA69] G.A. Slack, S. Roberts, T. Vallin,  
*"Optical Absorbtion of  $Fe^{2+}$  in CdTe in the Near and Far Infrared"*,  
 Phys. Rev., 187 (2), 1 (1969).
- [SWA<sup>188</sup>] H.J.M. Swagten, A. Twardowski, W.J.M. de Jonge, M. Demianiuk,  
 J.K. Furdyna,  
*"Magnetic Properties of  $Zn_{1-x}Mn_xS$ "*,  
 Solid State Comm., 66 (8), 791 (1988)
- [SWA<sup>288</sup>] H.J.M. Swagten, A. Twardowski, F.A. Arnouts, W.J.M. de Jonge,  
 M. Demianiuk,  
*"The Magnetic Properties of II-VI Group Fe-type Diluted Magnetic Semiconductors"*,  
 Proceedings ICM 88 Paris.
- [TIN64] M. Tinkham,  
*"Group Theory and Quantum Mechanics"*,  
 McGraw-Hill (1964).
- [TWA<sup>188</sup>] A. Twardowski, H.J.M. Swagten, T.F.H. v.d. Wetering,  
 W.J.M. de Jonge,  
*"Thermodynamic Properties of Iron-based II-VI Semimagnetic Semiconductors"*,  
 Solid State Comm., 65 (4), 235 (1988).

- [TWA<sup>2</sup>88] A. Twardowski, A. Lewicki, M. Arciszewska, W.J.M. de Jonge, H.J.M. Swagten, M. Demianiuk,  
 "Magnetic Susceptibility of Iron-based Semimagnetic Semiconductors",  
 Ingezonden naar Phys. Rev. B.
- [WET88] T.F.H. v.d. Wetering,  
 "Het magnetische gedrag van de semimagnetische halfgeleiders  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  en  $Zn_{1-x}Fe_xSe$ ",  
 Afstudeerverslag T.U.E. (1988).
- [YOD85] P.R. Yoder-Short, U. Debska, J.K. Furdyna,  
 "Lattice Parameters of  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  and Tetrahedral Bondlengths in  $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$  alloys",  
 J. Appl. Phys., 58 (11), 4056 (1985).

Appendix 1

THE MAGNETIC PROPERTIES  
OF II-VI GROUP FE-TYPE  
DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTORS

H.J.M. Swagten, A. Twardowski\*,  
F.A. Arnouts, W.J.M. de Jonge and  
M. Demianiuk†.

Eindhoven University of Technology, Department of Physics,  
Den Dolech 2, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands.

**Abstract.**

Low temperature susceptibility and specific heat have been measured of the diluted magnetic semiconductor ZnFeSe. Antiferromagnetic d-d interactions and indications for spinglass freezing are observed. The thermodynamic properties are calculated in the pair-approximation, incorporating antiferromagnetic interactions between the  $\text{Fe}^{2+}$  ions. A fair agreement between theory and experiment is obtained.

PACS: 75.50.Kj,  
75.30.Et,  
75.20.Hr.

*Prof. W.J.M. de Jonge*  
*Eindhoven University of Techn.*  
*P.O. box 513*  
*5600 MB Eindhoven*  
*The Netherlands*  
*(31) 40 474260.*

The Diluted Magnetic Semiconductors (DMS), i.e. the II-VI, II-V or IV-VI group semiconductors with substitutional magnetic ions, have been subjected to many studies in recent years [1]. The magnetic properties of the Mn-based DMS are quite well understood on the basis of localized spins coupled with long range antiferromagnetic (AF) interactions [2]. This situation is somewhat different in the rather unexplored Fe-type DMS, where  $\text{Fe}^{2+}$  possesses both spin and orbital momenta. Recently some attempts were made to understand the magnetic behavior of these systems, indicating  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  interactions analogous to the Mn situation [3]. In this paper we report the a.c. susceptibility and specific heat of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  with  $0.01 < x < 0.25$ , at temperatures below 20 K. FIR spectroscopy on these systems has been performed to study the energy levels of the  $\text{Fe}^{2+}$  ions. We will interpret these results and earlier high-temperature susceptibility data on the basis of one model, resulting in a fair agreement with all the data.

The low temperature a.c. susceptibility was measured with a conventional mutual inductance bridge. For the crystal with  $x=0.207$  we observe at  $T_f=9$  K a well pronounced maximum in  $\chi_{ac}$  probably due to spin-glass formation; see inset Fig. 1. For  $x=0.144$  a transition seems to appear at  $T_f \simeq 2$  K. If we inter-

pret the observed anomalies as a spinglass freezing we are able to estimate the range of the interaction between the Fe ions, see Fig. 2. Assuming  $J \sim R^{-n}$  yields  $n \approx 12$  which is a much faster decay than observed in wide gap Mn-type materials, where  $n = 6.8$  has been reported [2]. We will return to this point later.

The specific heat data were obtained with an adiabatic heat-pulse calorimeter in the temperature range 0.4–20 K. In Fig. 3 the excess specific heat ( $C_m$ ) of various samples is shown. The decrease of  $C_m/x$  with  $x$  indicates the relevance of the  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  interaction. No anomalies are observed at the freezing temperature  $T_f$  in  $\chi_{ac}$  and hardly no influence can be distinguished by applying magnetic fields up to 3 T.

Very recently we proposed a model to describe the thermodynamic properties of the Fe-based DMS [3]. In the model we have used a Hamiltonian for the  $\text{Fe}^{2+}$  system which accounts for the crystal field splitting, spin-orbit coupling, magnetic field and isotropic AF exchange interaction between  $\text{Fe}^{2+}$  ions. The resulting energy level scheme of the Fe-pair is not significantly different from the single-ion case. The ground state ( $A_1$ ) is still singlet and the magnetic field dependence is very small, although

the splitting between ground and first excited state is somewhat reduced. The relevant magnetic properties of the system can be calculated in the so-called pair-approximation, which has been successfully applied to describe the behavior of Mn-type DMS [2]. For the spin-orbit parameter  $\lambda$  we inserted the value obtained from FIR spectroscopy at  $T = 1.5$  K on low concentrated ZnFeSe crystals. The optical transitions  $A_1-T_1$  and  $A_1-T_2$  have been detected yielding  $\lambda = -97 \text{ cm}^{-1}$ , if we adapt  $\Delta = 2930 \text{ cm}^{-1}$  for the crystal-field parameter according to Mahoney *et al.* [4]. For the functional form of the interaction a power law behavior  $J(R) = J_{NN} R^{-n}$  is assumed, with  $J_{NN} = -22$  K provided by recent high temperature susceptibility data [5]. Some resulting theoretical curves for the specific heat are shown in Fig. 3. It is obvious that the pair-approximation is only applicable for low Fe concentrations. In that regime one can notice that the additional AF interaction improves the description of the data. This is also supported by high-field magnetization and high-temperature susceptibility data [5], where a fair agreement with the data can be obtained. The results for the susceptibility are illustrated in Fig. 1. Finally we would like to comment on the range of the interaction, as probed by  $T_f(x)$ . This is based on



scaling laws where  $T_f$  is related to the interaction energy at an average distance  $\bar{R}$ :  $k_B T_f = J(\bar{R})S(S+1)$ . In the Fe system we are dealing with a singlet ground state, at low temperatures leading to a suppression of the interaction energy. In fact, the energy should be written as  $J(\bar{R}) \langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle$ . We calculated this energy for a simple  $\text{Fe}^{2+}$ -like system, by adding  $DS_z^2$  and  $E/2(S_x^2 - S_y^2)$  terms in a Hamiltonian for coupled isotropic  $S=2$  ions, see inset Fig. 2. By inserting the radial dependence of the Mn-based wide gap materials ( $J \sim R^{-n}$ ,  $n=6.8$ ), the reduction of  $\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle$  yields a virtual range of  $n \approx 13.5$  (see Fig. 2) which is very close to the observed range.

*References.*

\* Institute of Exp. Physics, University of Warsaw, Warsaw, Poland

† Institute of Technical Physics, WAT, Warsaw, Poland

- [1] Brandt, N.B. and Moshchalkov, V.V., *Adv. Phys.* **33** (1984) 193; Furdyna, J.K. and Samarth, N., *J. of Appl. Phys.* **61** (1987) 3526.
- [2] de Jonge, W.J.M., Twardowski, A. and Denissen, C.J.M., *Material Research Society Fall Meeting (Boston 1986), Symposium Proceedings* **89** (1987) 153; Twardowski, A., Swagten, H.J.M., de Jonge, W.J.M. and Demianiuk, M., *Phys. Rev.* **B36** (1987) 7013.
- [3] Twardowski, A., Swagten, H.J.M., van de Wetering, T.F.H. and de Jonge, W.J.M., *Solid State Comm.* **65** (1988) 235; Lewicky, A., Spałek, J. and Mycielski, A., *J. Phys.* **C20** (1987) 2005.
- [4] Mahoney, J.P., Lin, C.C., Brumage, W.H. and Dorman, F., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 4286.
- [5] Twardowski, A., Lewicky, A., Arciszewska, M., de Jonge, W.J.M., Swagten, H.J.M. and Demianiuk, M., submitted to *Phys. Rev. B*; Twardowski, A., von Ortenberg, M. and Demianiuk, M., *J. Cryst. Growth* **72** (1985) 401.

**Figure captions.**

**Figure 1.** Inverse high temperature susceptibility of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ; model calculations for  $J=0$  (solid curves) and  $J=-22 R^{-12} \text{K}$  (dashed-dotted curves); inset: low temperature susceptibility.

**Figure 2.** Freezing temperature ( $T_f$ ) as a function of the concentration ( $x$ ) on a logarithmic scale, indicating  $n=12$  ( $J \sim R^{-n}$ ); the data point for  $\text{CdFeSe}$  has been obtained from Lewicky et al. [3]; inset: low temperature spin correlation ( $\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle$ ) as a function of the interaction strength ( $J$ ), resulting in  $n_{\text{virt}} = 13.5$  by using  $n=6.8$  for the actual range; see the text.

**Figure 3.** Magnetic specific heat of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  per mole  $\text{Fe}^{2+}$  ( $C_m/x$ ); the arrows indicate the freezing temperature  $T_f$  in  $\chi_{\text{ac}}$ ; model calculations are shown for  $J=0$  (solid curve) and  $J=-22 R^{-12} \text{K}$  (dashed-dotted:  $x=0.015$ , dashed curve:  $x=0.062$ ).

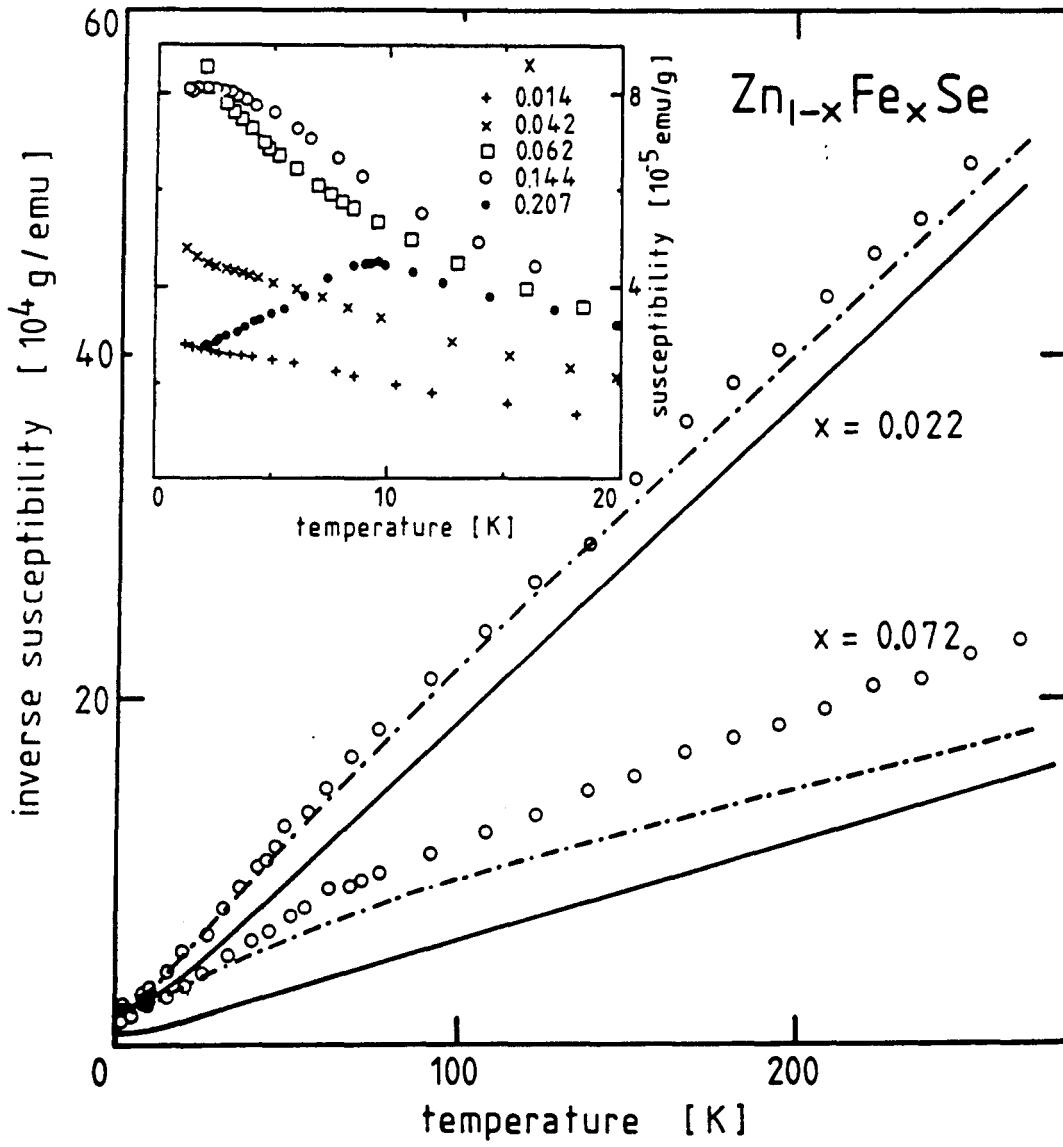


Figure 1.

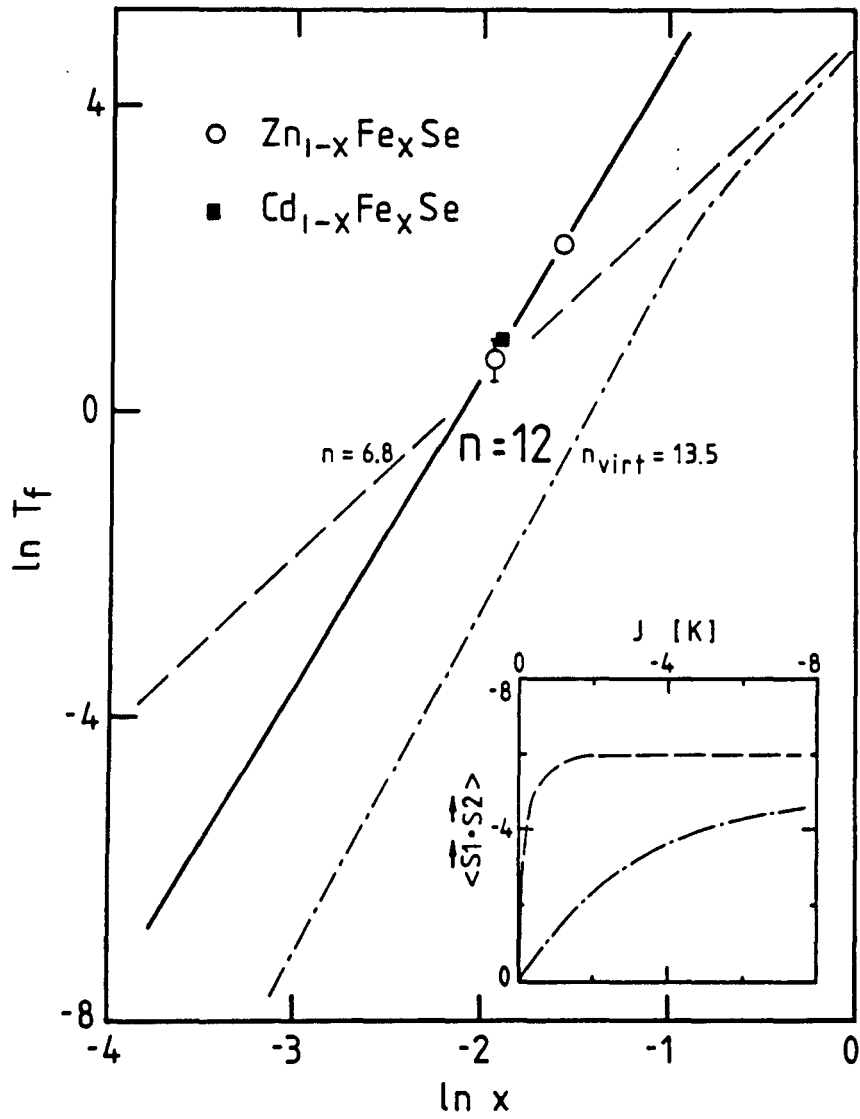


Figure 2.

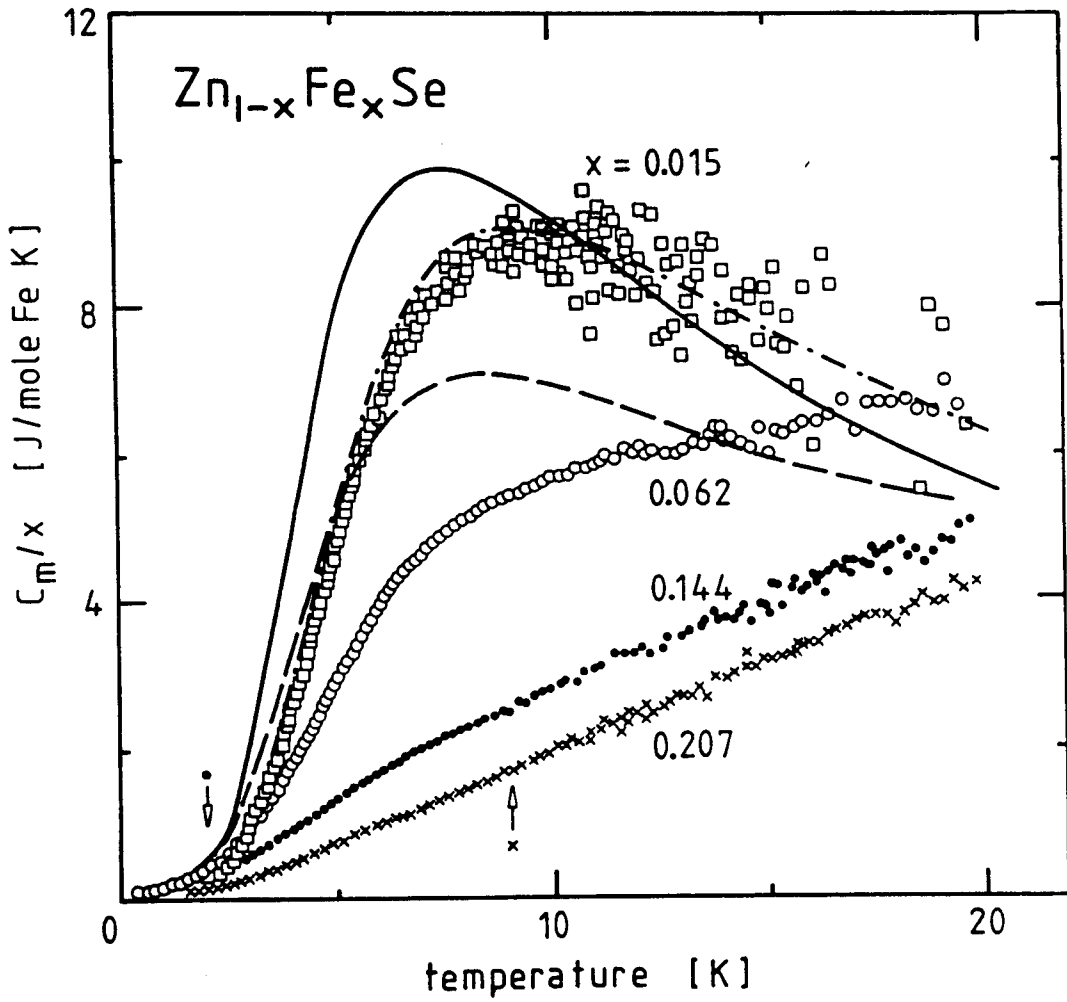


Figure 3.

## MAGNETIC PROPERTIES OF $Zn_{1-x}Mn_xS$

H.J.M. Swagten, A. Twardowski\*, W.J.M. de Jonge, M. Demianiuk\*\*, J.K. Furdyna\*\*\*,

*Department of Physics, Eindhoven University of Technology,  
P.O. box 513, NL-5600 MB Eindhoven, The Netherlands.*

\**Institute of Experimental Physics, Warsaw University, 00-681 Warsaw, Poland.*

\*\**Institute of Technical Physics, Wojskowa Akademia Techniczna, Warsaw, Poland.*

\*\*\**Department of Physics, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, USA.*

(Received 9 march 1988 by E.F. Bertaut)

The low temperature ac susceptibility and specific heat of the diluted magnetic semiconductor  $Zn_{1-x}Mn_xS$  has been measured for Mn concentrations below  $x=0.10$ .

A paramagnetic to spinglass transition has been observed for all concentrations. The concentration dependence of the freezing temperature,  $T_F(x)$ , is compatible with a radial decay of the antiferromagnetic d-d interaction of the type  $J(R) \sim R^{-7.6}$ .

The magnetic contribution to the specific heat can be described in the pair-approximation using  $J_{NN}/k_B = -16$  K for the nearest neighbor and  $J(R)/k_B = -10R^{-7.6}$  K for the long range part of the interaction. For these parameters also a fair agreement with reported high-field magnetization and high temperature susceptibility data can be obtained.

The magnetic properties of Diluted Magnetic Semiconductors (DMSs) or Semimagnetic Semiconductors (SMSCs) have attracted considerable attention during the past years. Most of the investigations have been devoted to the class of the II-VI compounds as  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  and the corresponding selenides. Among others, the phase diagram, including the transition to the spinglass (SG) phase, the interaction between the  $\text{Mn}^{2+}$  ions and the carrier system as well as the nature and strength of the interaction between the  $\text{Mn}^{2+}$  ions have been extensively studied<sup>1</sup>.

In some recent publications<sup>2-6</sup> we emphasized the relevance of the long range interactions between the magnetic ions beyond the nearest neighbor. It has been demonstrated that only when the long range character of the d-d interaction is taken into account, a simultaneous and consistent description of all the thermodynamic properties can be obtained. Moreover the range and strength of this long range interaction can be used to relate the interaction to the underlying physical mechanism.

In addition, it has been shown<sup>6</sup> that the freezing temperature  $T_F$  which marks the transition to the spinglass state can be used as a probe to determine the spatial range of the interaction  $J(R)$  in this class of compounds.

In various aspects,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  represents an extreme case. Not only does it possess the shortest inter-atomic lattice distance, as compared with the Cd or Zn selenides or tellurides, but also it has been reported that the tendency for hybridization of the Mn d levels increases going from the Te via Se to S, see Taniguchi *et al.*<sup>7</sup>. Both aspects are believed to be of possible importance in determining the strength and range of the Mn-Mn exchange<sup>8</sup>.

Since no data in the low concentration regime are yet available for  $\text{ZnMnS}$  we thought it worthwhile to study the magnetic properties of this compound in some detail.

To that purpose we have performed ac susceptibility and specific heat capacity measurements on  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  for concentrations  $x$  below 10%. From the concentration dependence of  $T_F$  the specific decay of the  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  interaction with the inter-atomic distance will be derived. Subsequently we will try to interpret the specific heat data, together with earlier magnetization and susceptibility data on the basis of one model incorporating short range as well as long range interactions in a random array.



### Results.

The ac susceptibility and specific heat experiments were performed on  $Zn_{1-x}Mn_xS$  with  $x=0.028, 0.047, 0.092$  and  $0.097$ . All concentrations were checked by micro-probe analysis. The susceptibility was measured with a mutual inductance bridge operating at 90-9000 Hz and an excitation field of less than 1 G. The low temperature results are shown in figure 1. The well pronounced cusp (or kink) in the ac susceptibility is attributed to the paramagnetic-SC transition<sup>9</sup>. In table 1 the freezing temperatures as deduced from figure 1 are tabulated, including some earlier data for higher concentrations obtained by Yang et al.<sup>10</sup>.

Table 1. Freezing temperatures of  $ZnMnS$ .

$x$	0.028	0.047	0.092	0.30	0.35	0.40
$T_F$ [K]	0.023	0.050	0.280	7.97	11.46	13.97

It seems obvious that also in this case a freezing transition extends to very dilute systems, far below the nearest neighbor (NN) percolation limit. As quoted earlier, the concentration dependence of the freezing temperature,  $T_F(x)$ , can be related to the radial dependence of the exchange interaction triggering the transition. Assuming a power law behavior  $J(R) \sim R^{-n}$ ,  $T_F(x)$  can be expressed<sup>6</sup> as

$$\log T_F(x) \sim (n/3) \log x \quad . \quad (1)$$

In figure 2 we plotted  $T_F$  versus  $x$ , both on a logarithmic scale. The figure shows indeed a linear dependence between  $\log T_F$  and  $\log x$  characterized by  $n=7.6$ .

This result differs slightly from results in related materials like  $A(Mn)B$  in which  $A=Zn, Cd$  and  $B=Se, Te$  where for all the systems  $n=6.8$  has been found (indicated by a dashed-dotted curve in figure 2). We will return to this point in the discussion.

The specific heat of  $Zn_{1-x}Mn_xS$  has been measured with an adiabatic heat pulse calorimeter between 0.4 and 15 K. The magnetic contribution  $C_m$ , obtained by subtracting the lattice specific heat of ZnS from the total specific heat, is shown in figure 3. The scattering of the data points at higher  $T$  is brought about by the fact that in that temperature region the magnetic contribution  $C_m$  is only a small fraction of the total specific heat, especially for

low concentrations  $x$ .

In contrast to the specific heat measured in related compounds the structure observed in  $C_m$  is rather pronounced. As we will show later on, this is due to the extremely high value of the NN interaction and the fast decay of the interaction as indicated by  $n=7.6$ , resulting in well separated values for the nearest neighbor (NN), next nearest neighbor (NNN) and further magnetic neighbor interactions.

Magnetization ( $M$ ) and high temperature susceptibility ( $\chi$ ) measurements have been reported by Twardowski et al.<sup>11</sup> and Brumage et al.<sup>12</sup>, respectively. Both thermodynamic properties reflect the typical behavior for the II-VI wide gap DMSs. The magnetization, as exemplified for  $Zn_{0.958}Mn_{0.042}S$  in figure 4, reveals at low temperatures technical saturation in fields up to 15 T, well below  $M_s = (5/2)g\mu_B$  ( $\approx 12$  emu/g in this particular case) for uncoupled paramagnetic ions. This behavior supports strong antiferromagnetic (AF) coupling between the  $Mn^{2+}$  ions, which is common for related DMSs. In figure 5 the susceptibility of  $ZnMnS$  is shown. For high temperatures the susceptibility obeys typical Curie-Weiss (CW) behavior. The CW temperature is negative again indicating antiferromagnetic coupling, and scales with  $x$ , while  $\chi$  deviates from CW law at lower temperatures.

It follows from our data that the d-d exchange interaction is antiferromagnetic and rather long ranged, decaying like  $R^{-7.6}$ . Consequently, the system consists of a random array of  $Mn^{2+}$  ions all coupled with an antiferromagnetic interaction whose strength depends on the specific Mn-Mn distance. The behavior of such an extremely complicated network can only be solved in an approximative way. In the dilute limit the so-called *Extended Nearest Neighbor Pair Approximation* (ENNPA), introduced by Matho<sup>13</sup> has been successfully used recently for other DMSs<sup>2-6</sup>. It is based on the assumption that the partition function of such a system can be factorized into contributions of pairs. In ENNPA each ion is considered to be coupled by an exchange interaction  $J_1$  only to its nearest magnetic neighbor, located anywhere at the distance  $R_1$ . This interaction is treated in the conventional isotropic Heisenberg Hamiltonian:

$$H_1 = -2J_1 S_1 \cdot S_j \quad . \quad (2)$$

The statistical weight of the pair configuration is assumed to be determined by the random

distribution of the ions. Thus any thermodynamic function of the crystal can be evaluated as

$$A = \sum_i A_i(J_i)P_i(x)/2 \quad . \quad (3)$$

when  $P_i(x)$  is a probability of finding at least one magnetic neighbor at a distance  $R_i$  and the summation is performed until 99.5 % of the pairs is taken into account. This ENNPA model may be extended by including 3-spin clusters (open triples) in order to account for the increasing probability to find clusters of more than 2 spins, with increasing  $x$ .

The only input parameters for our model are the exchange constants  $J_i$  for the different possible pairs. For NN we take  $J_{NN}/k_B = -16$  K resulting from recent neutron diffraction studies<sup>14</sup>, whereas the long range interaction we assumed in the form deduced from SC freezing  $J(R) = J_{LR}R^{-7.6}$ .  $J_{LR}$  is not necessarily equal to  $J_{NN}$  since one cannot a priori exclude different interaction mechanisms between nearest and further neighbors. In fact  $J_{LR}$  was our only adjustable parameter chosen to obtain the best overall agreement with the data and amounts to -10 K, which means  $J_{NNN}/k_B = -0.72$  K,  $J_{NNNN}/k_B = -0.15$  K and so on.

Let us now consider the numerical results for  $C_m$ ,  $\chi$  and  $M$  of  $Zn_{1-x}Mn_xS$ . As we quoted above the NN interaction strength is 20 times as large as the NNN interaction strength. This is convincingly demonstrated by the theoretical as well as the experimental magnetic contribution to the specific heat (figure 3), where the contribution of  $J_{NN}$ , at higher temperatures, is well separated from the low temperature contribution of more distant pairs. From the figure it is clear that the specific heat of magnetic neighbors beyond the NN cannot be neglected. At higher concentrations quantitative deviations between experimental data and ENNPA calculations occur, which is inherent to the pair-approximation.

The magnetization of ZnMnS is also well predicted within the concepts of our model, as shown in figure 4. In this case we considered each pair to be influenced by the effective field  $B_{eff}$  arising from all ions more distant than  $R_i$ :

$$B_{eff} = \frac{2}{g\mu_B} \langle S_z \rangle \sum_{j>1}^{20} J_j N_j x \quad . \quad (4)$$

It is also illustrated in the figure that the inclusion of triples is highly necessary to obtain a correct magnitude of  $M$ . In fact, the ground state of an open triple is degenerate and responds to relatively low fields, whereas the ground state of a pair is non-degenerate and contributes to  $M$  only at sufficiently high fields ( $B > 2|J|/g\mu_B$ ), when it becomes magnetically active, leading to the well-known steps in the magnetization. The first step in the magnetization of the NN pairs in ZnMnS is predicted at a field of roughly 25 T, far outside the present experimental data range.

Finally, also the susceptibility agrees fairly with the ENNPA prediction. In figure 5 the theoretical curves for  $\chi^{-1}$  bend from Curie-Weiss law at lower  $T$  and the extrapolation from the high temperature regime to the  $T$ -axis reflects the AF net interaction. However, quantitative comparison does not seem very significant, since the magnitude of the susceptibility has been fitted to the Mn concentration<sup>1,2</sup>.

#### Discussion and Conclusions.

Summarizing the results shown before we feel that the magnetic properties of  $Zn_{1-x}Mn_xS$ , in particular in the dilute limit, can be satisfactorily described simultaneously with a single set of parameters, provided the long range character as deduced from the concentration dependence of the freezing temperature is taken into account. In that respect we would like to emphasize that no fitting procedure has been employed. Although such a procedure certainly would yield a better description of some of the data, it remains to be seen however whether such a procedure would give physically meaningful results.

Table 2. Exchange interaction parameters for ZnMnS, ZnMnSe<sup>5</sup> and ZnMnTe<sup>1,6</sup>.

	$J_{NN}/k_B$ [K]	$J_{LR}/k_B$ [K]	$n$
ZnMnS	-16	-10	7.6
ZnMnSe	-13	-7	6.8
ZnMnTe	-9	---	6.8

In table 2 we have tabulated the exchange parameters of ZnMnS together with the closely related Se and Te. The systematic decrease of the nearest neighbor ( $J_{NN}$ ) and further neighbor

interaction strength ( $J_{LR}R^{-n}$ ) in the series going from sulfides to tellurides is obvious. This trend is in accordance with the systematic decrease of the p-d hybridization in such a series as observed by Taniguchi et al.<sup>7</sup> by synchrotron radiation photoemission. According to Larson et al.<sup>8</sup> in their treatment of superexchange, such a decrease of hybridization (denoted by the parameter  $V_{dp}$ ) yields a decrease of  $J$  since their results indicate that  $J \sim V_{dp}^4$ . With respect to the  $R$ -dependence of the interaction Ehrenreich et al.<sup>16</sup> state that, on the basis of the same superexchange mechanism, within a class of materials the  $R$ -dependence is expected to remain largely independent of the actual atomic constituents. Despite the slight increase of  $n$  for ZnMnS it seems that the results tabulated in table 2 qualitatively confirm this expectation. It should be noted however that these authors predict a Gaussian decay of the interaction out to about the fourth NN,  $J \sim 0.2 \cdot \exp(-4.89 R^2/a^2)$  [eV] where  $a$  is the lattice constant, instead of the power dependence for all distances ( $\sim R^{-n}$ ) employed in the present analysis. Such a Gaussian decay for all  $R$  would yield a proportionality between  $\ln T_F$  and  $x^{-2+3}$  which is not supported by the data (see the insert in figure 2). One might argue however that  $T_F(x)$  probes specifically the long range interactions, which is also implicitly assumed when continuous scaling laws are applied.

A final comment concerns the freezing transition. It has been noted before<sup>6</sup> that the actual observed freezing temperature  $T_F$  as a function of the concentration  $x$  seems surprisingly universal for a large class of wide gap Mn-type DMSs  $A_{1-x}M_xB$  where  $A = \text{Cd, Zn}$  and  $B = \text{Se, Te}$ . The present results on ZnMnS seem to strengthen this impression. As we quoted in the introduction, ZnMnS represents an extreme case with respect to hybridization, bandgap and lattice constant. The resulting exchange constants, as we saw in table 2, are almost a factor two larger for ZnMnS than for the corresponding ZnMnTe. Despite all this, the freezing transition  $T_F(x)$  is very close to the other wide gap materials and in the very dilute limit even lower (see figure 2) which seems to be at variance with the common wisdom that the freezing transition should be proportional to the driving interaction. It seems therefore that these observations point to alternative triggering mechanisms of the spinglass transition such as anisotropy, topological effects or system-independent long range interaction mech-

anisms which have not been considered so far.

**Acknowledgement:** We wish to acknowledge the experimental and numerical assistance of J. Zeegers, H.J.M. Heijligers, J.F.C.M. van den Broek and F.A. Arnouts. Part of this work was supported by the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM) that forms part of the Netherlands Organization for the Advancement of Pure Research.

## References.

1. See the following review papers: N.B. Brandt and V.V. Moshchalkov, *Adv. Phys.* **33**, 193 (1984); J.K. Furdyna, N. Samarth, *J. Appl. Phys.* **61**, 3526 (1987).
2. C.J.M. Denissen and W.J.M. de Jonge, *Solid State Commun.* **59**, 503 (1986).
3. C.J.M. Denissen, H. Nishihara, J.C. van Gool and W.J.M. de Jonge, *Phys. Rev. B* **33**, 7637 (1986).
4. C.J.M. Denissen, Sun Dakun, K. Kopinga and W.J.M. de Jonge, *Phys. Rev. B* **36**, 5316 (1987).
5. W.J.M. de Jonge, A. Twardowski and C.J.M. Denissen in *MRS Symposium Proceedings 89*, 156 (1987), *Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors*, eds. S. von Molnar, R.L. Aggarwal and J.K. Furdyna.
6. A. Twardowski, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge and M. Demianiuk, *Phys. Rev. B* **36**, 7013 (1987).
7. M. Taniguchi, M. Fujimori, M. Fujisawa, T. Mori, I. Souma and Y. Oka, *Solid State Commun.* **62**, 431 (1987).
8. W. Geertsma, C. Hass, G.A. Sawatzky and C. Vertogen, *Physica* **86-88A**, 1039 (1977); G.A. Sawatzky, W. Geertsma and C. Hass, *J. Magn. Mater.* **3**, 37 (1976); B.E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich and A.E. Carlsson, *Solid State Commun.* **56**, 347 (1985).
9. A. Twardowski, C.J.M. Denissen, W.J.M. de Jonge, A.T.A.M. de Waele, M. Demianiuk and R. Triboulet, *Solid State Commun.* **59**, 199 (1986).
10. Y.Q. Qang, P.H. Keesom, J.K. Furdyna and W. Giriat, *J. Solid State Chem.* **49**, 20 (1983).
11. A. Twardowski, M. von Ortenberg, M. Demianiuk and R. Pauthenet, *Acta Phys. Pol.* **A67**, 339 (1985).
12. W.H. Brumage, C.R. Yarger and C.C. Lin, *Phys. Rev.* **133**, A765 (1964).
13. K. Matho, *J. Low Temp. Phys.* **35**, 165 (1979).
14. T.M. Giebultowicz, J.J. Rhyne and J.K. Furdyna, *Proceedings of the Thirty-First Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, Baltimore, 1986, eds. N.C. Coon, J.D. Adam, J.A. Beardsley and D.L. Huber [*J. Appl. Phys.* **61**, 3537 (1987); **61**, 3540 (1987)].
15. H. Ehrenreich, K.C. Hass, B.E. Larson and N.F. Johnson in *MRS Symposium Proceedings 89*, 187 (1987), *Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors*, eds. S. von Molnar, R.L. Aggarwal and J.K. Furdyna.

## Figure captions.

**Figure 1.** Low temperature ac susceptibility of  $Zn_{1-x}Mn_xS$ ;  $f \approx 1000$  Hz,  $H_{ac} \approx 0.5$  G; the arrows indicate the freezing temperature  $T_F$ .

**Figure 2.** Freezing temperature  $T_F$  of  $Zn_{1-x}Mn_xS$  as a function of the Mn-concentration  $x$ ; the full circles are data obtained from Yang et al.<sup>10</sup>; the solid line and the dashed-dotted line represent  $n=7.6$  and  $n=6.8$ , respectively, where  $\log T_F \sim (n/3)\log x$ ; in the insert  $\ln T_F$  is plotted as a function of  $x^{-2+3}$ .

**Figure 3.** Magnetic specific heat ( $C_m$ ) of  $Zn_{1-x}Mn_xS$ ; the solid lines represent ENNPA calculations with  $J_{NN}/k_B = -16$  K and  $J(R)/k_B = -10R^{-7.6}$  K.

**Figure 4.** High-field magnetization ( $M$ ) of  $Zn_{0.958}Mn_{0.042}S$  for several temperatures [ref. 11]; the solid lines represent ENNPA calculations with  $J_{NN}/k_B = -16$  K and  $J(R)/k_B = -10R^{-7.6}$  K.

**Figure 5.** High temperature susceptibility ( $\chi$ ) of  $Zn_{1-x}Mn_xS$  [ref. 12]; the solid lines represent ENNPA calculations with  $J_{NN}/k_B = -16$  K and  $J(R)/k_B = -10R^{-7.6}$  K.



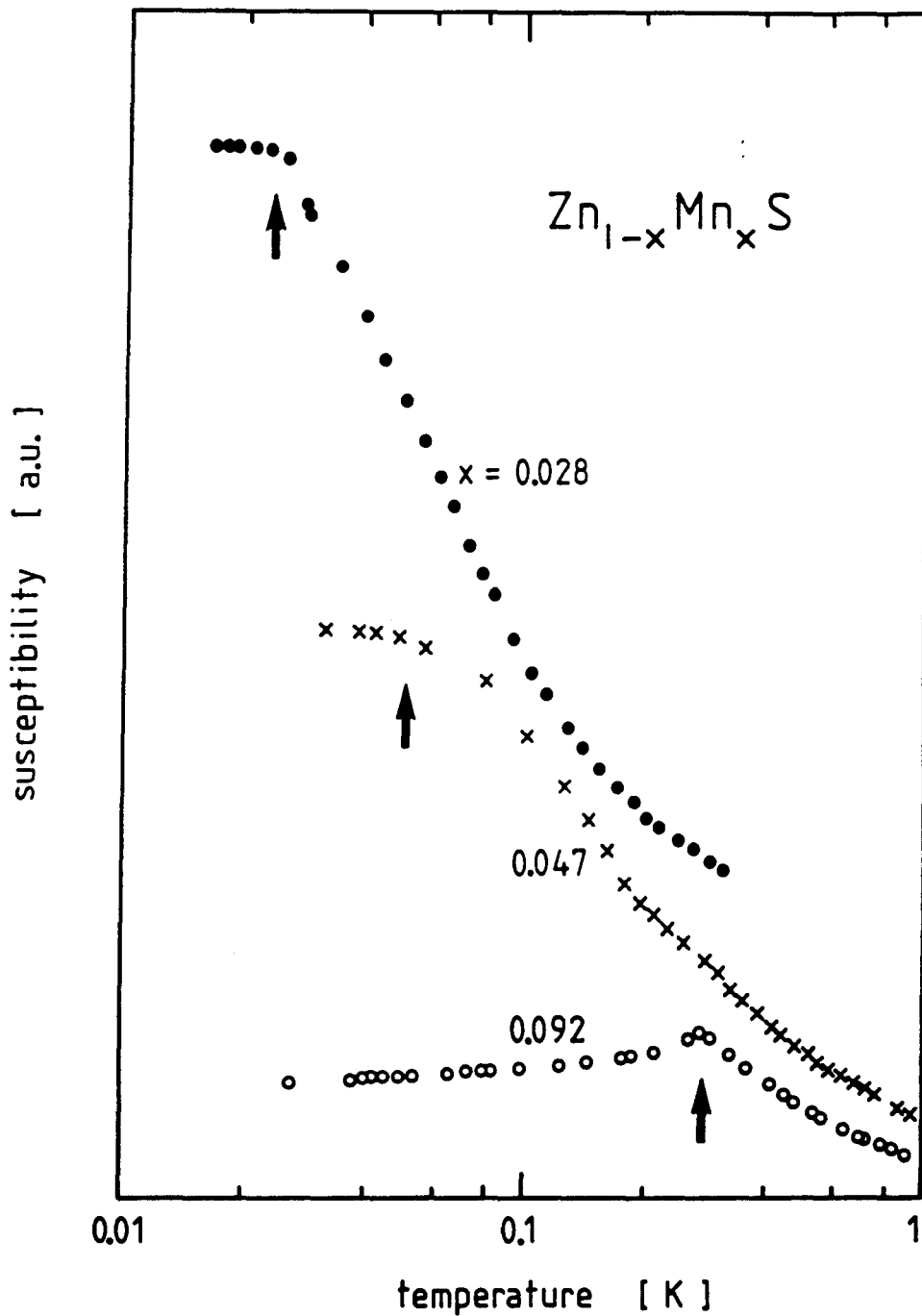


Figure 1.

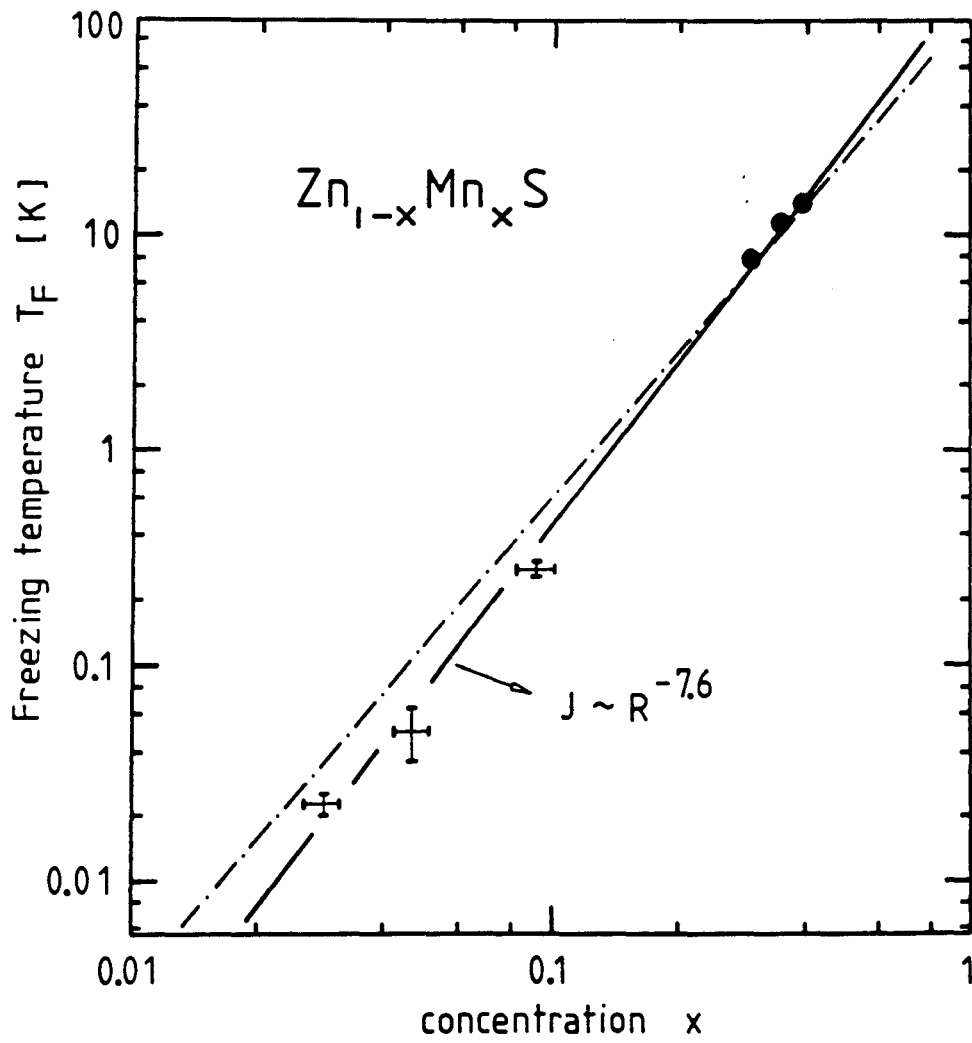


Figure 2.

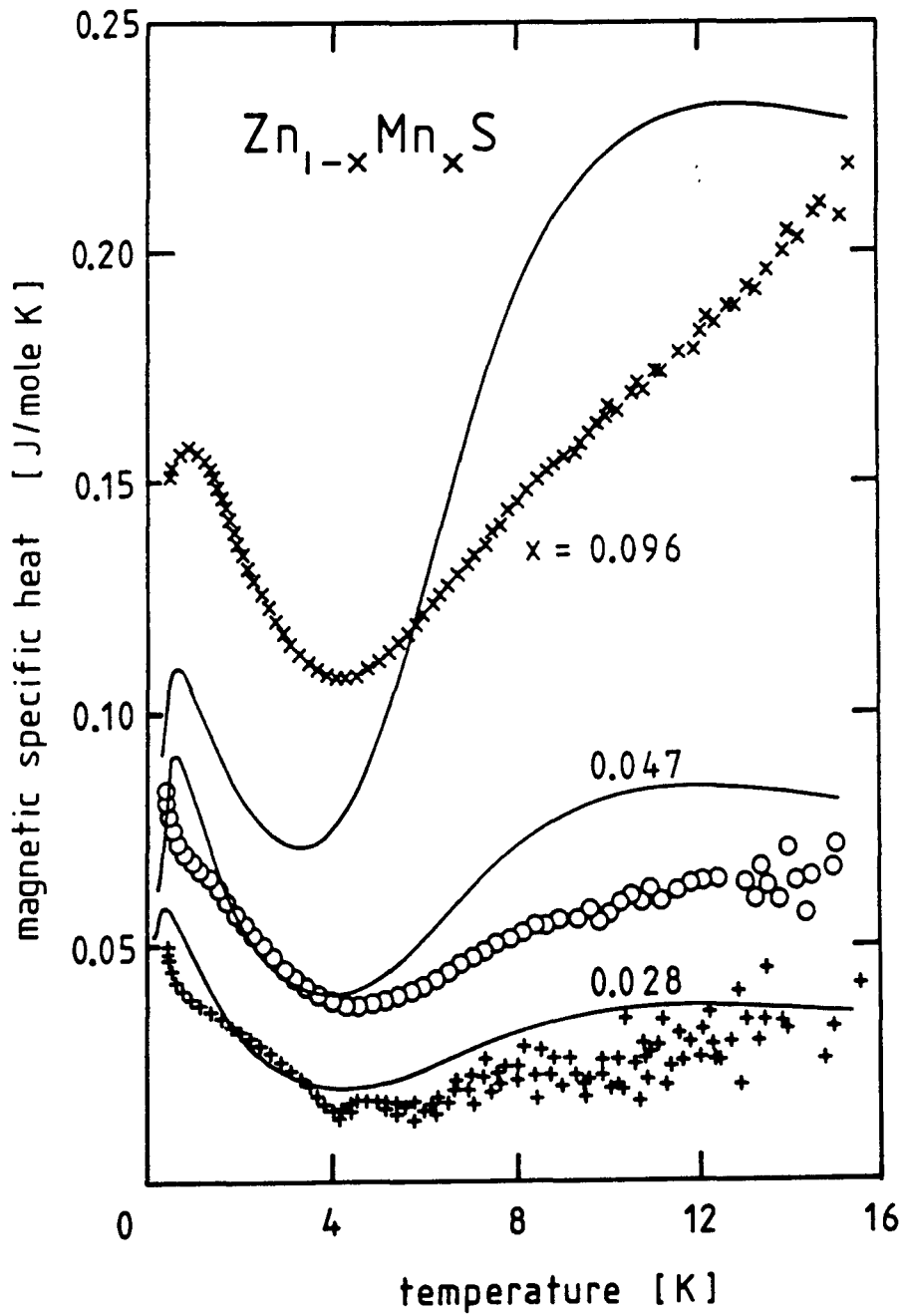


Figure 3.

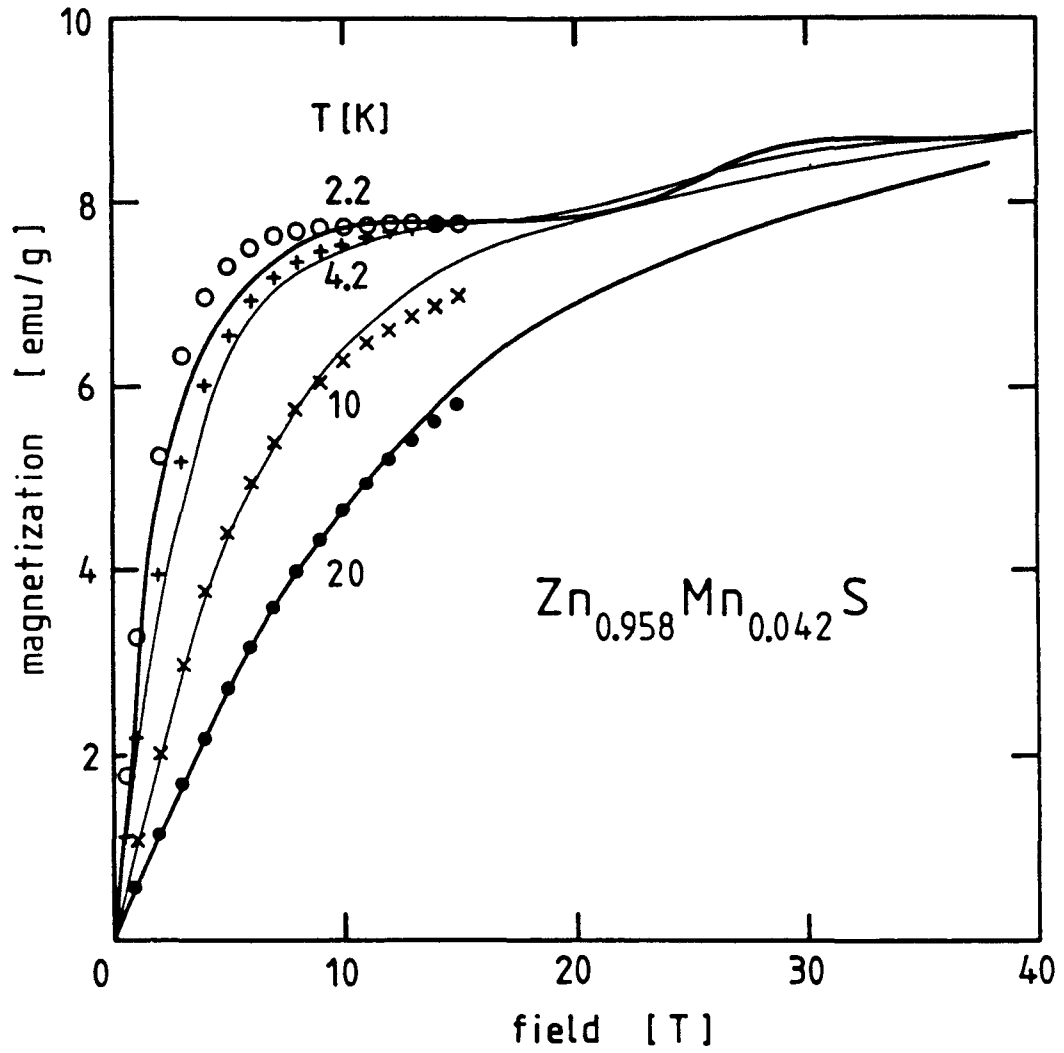


Figure 4.

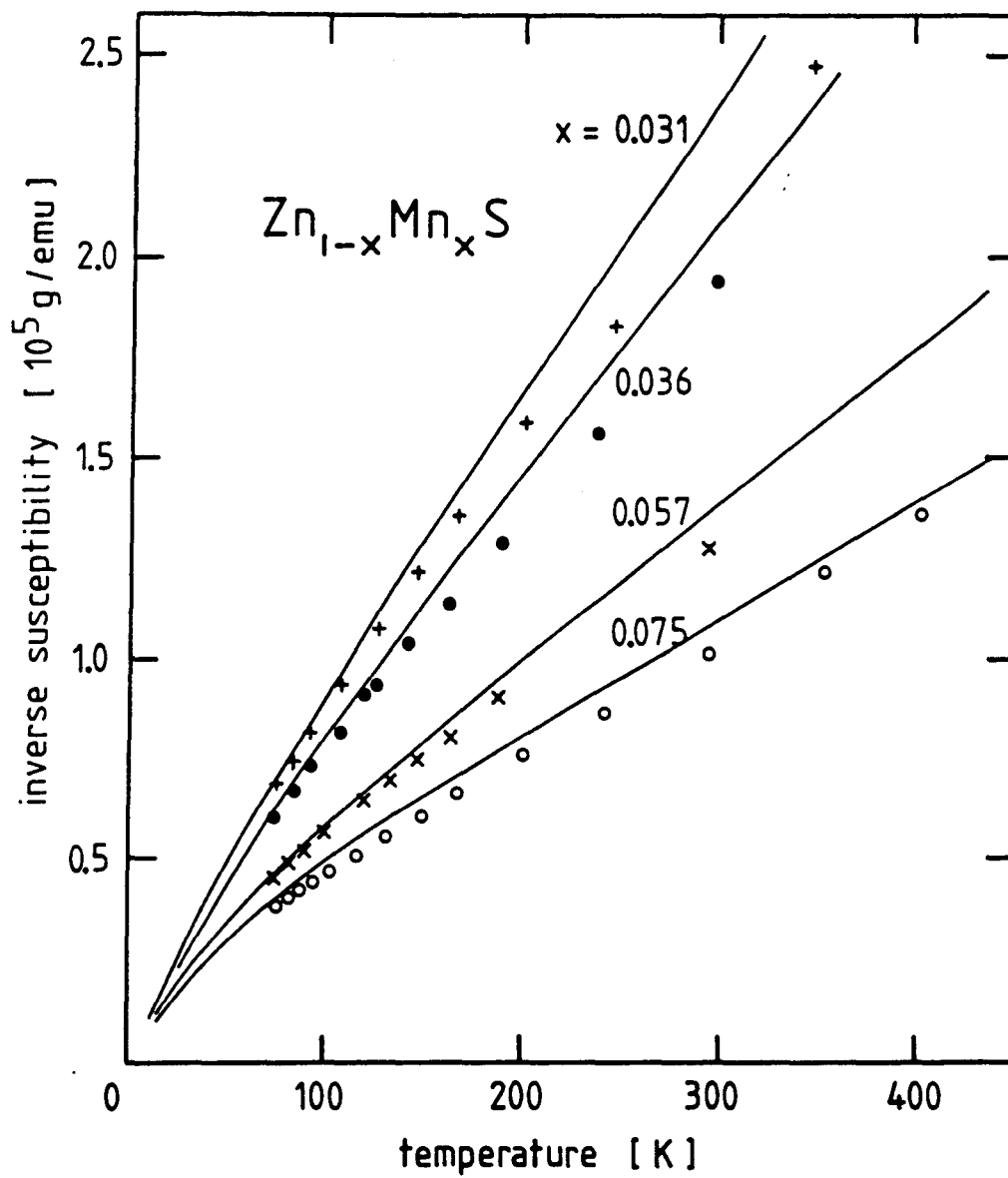


Figure 5.

## Appendix 3

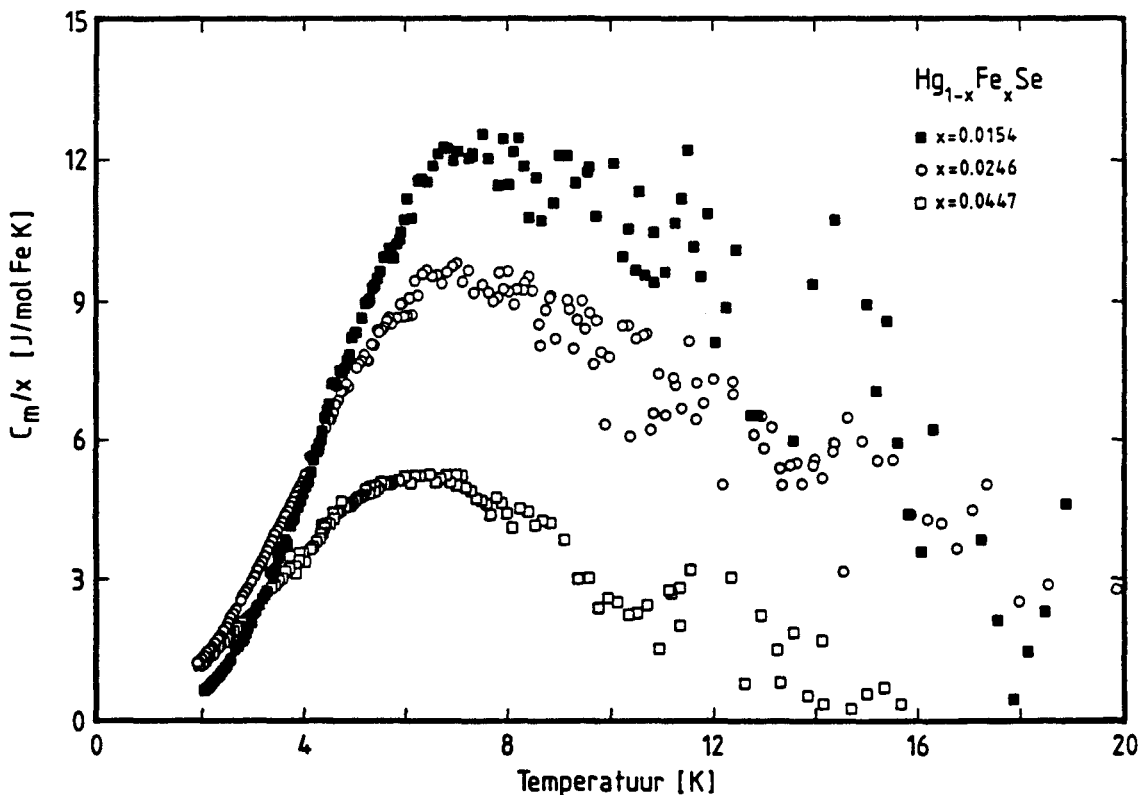
## Schaling en entropie.

In hoofdstuk 4 is in figuur 4.7 de magnetische entropie weergegeven behorend bij de magnetische soortelijke warmte, per mol Fe-ionen, voor een aantal schalfactoren. Deze magnetische entropieën zijn bepaald via

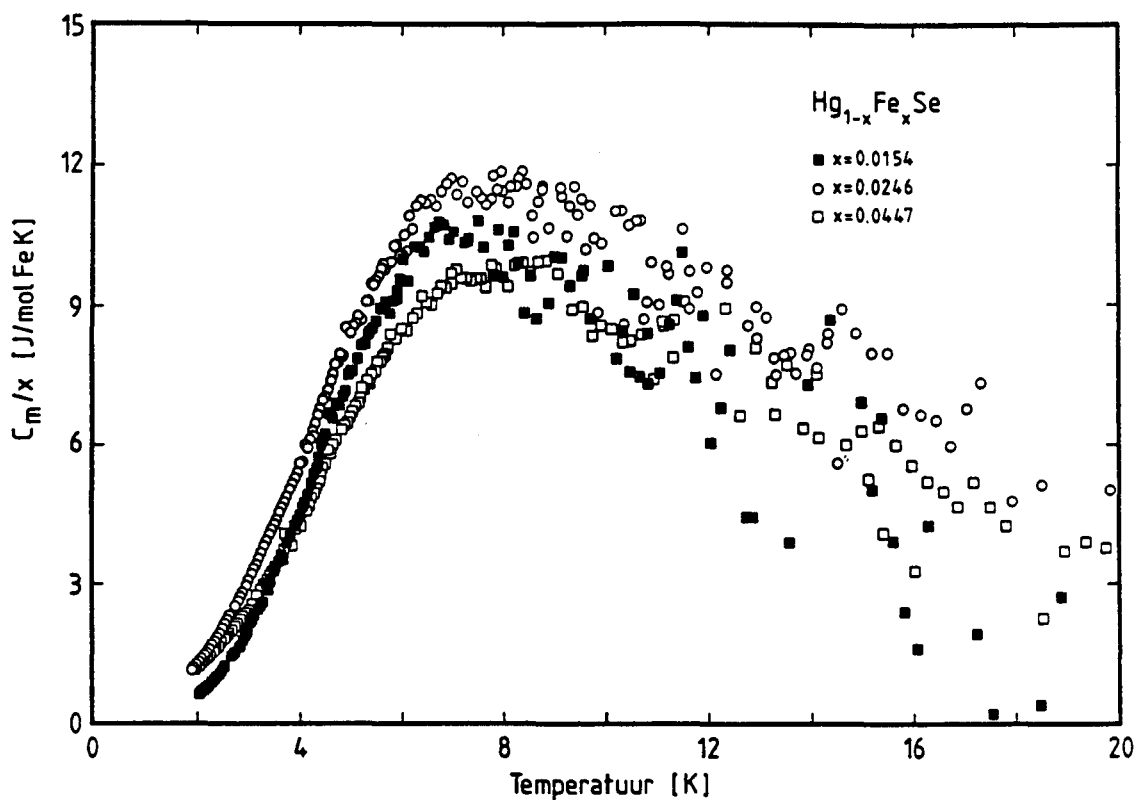
$$S = \int_0^{\infty} (C/T) dT$$

Aangezien er niet van  $T=0$  tot  $T=\infty$  is gemeten zijn twee benaderingen toegepast.

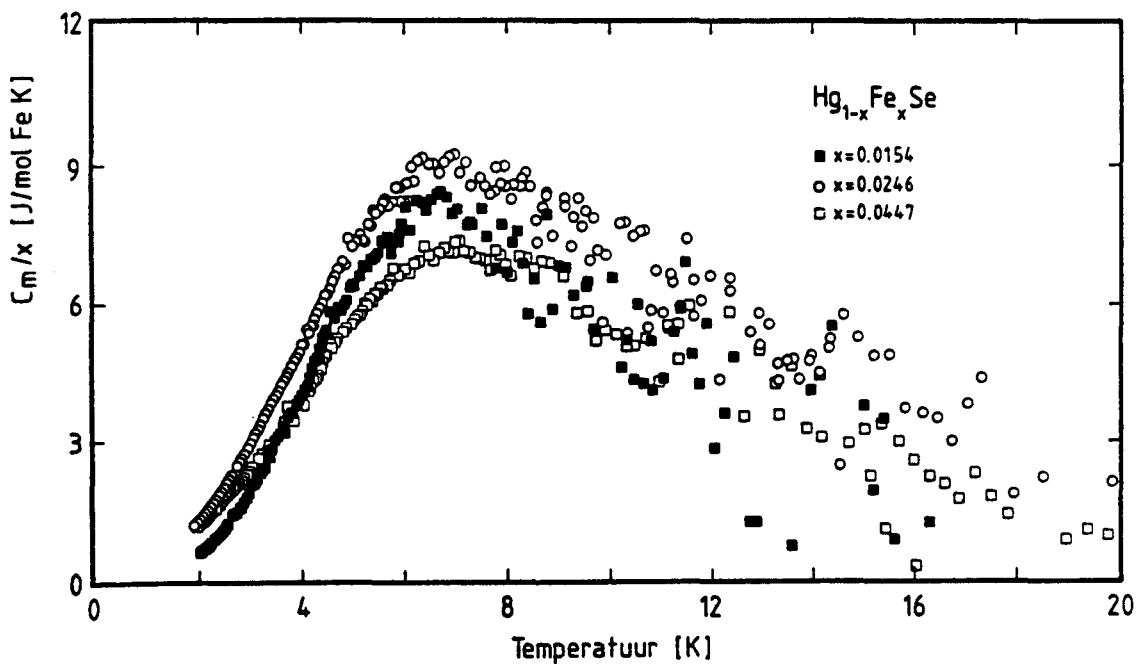
- Tussen  $T=0$  en het eerste meetpunt ( $T_b, C_b$ ) is een lineair verband aangenomen, namelijk  $C = C_b(T/T_b)$ .
- Vanaf het "laatste" meetpunt ( $T_e, C_e$ ) is een  $T^{-2}$ -verband aangenomen, namelijk  $C = C_e(T_e/T)^2$ .



Figuur 3.1: De magnetische soortelijke warmte van  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  bij gebruik van een  $x$ -onafhankelijke schalingsfactor 1.018.



Figuur 3.2: De magnetische soortelijke warmte van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  bij gebruik van de "maximale" schaling.

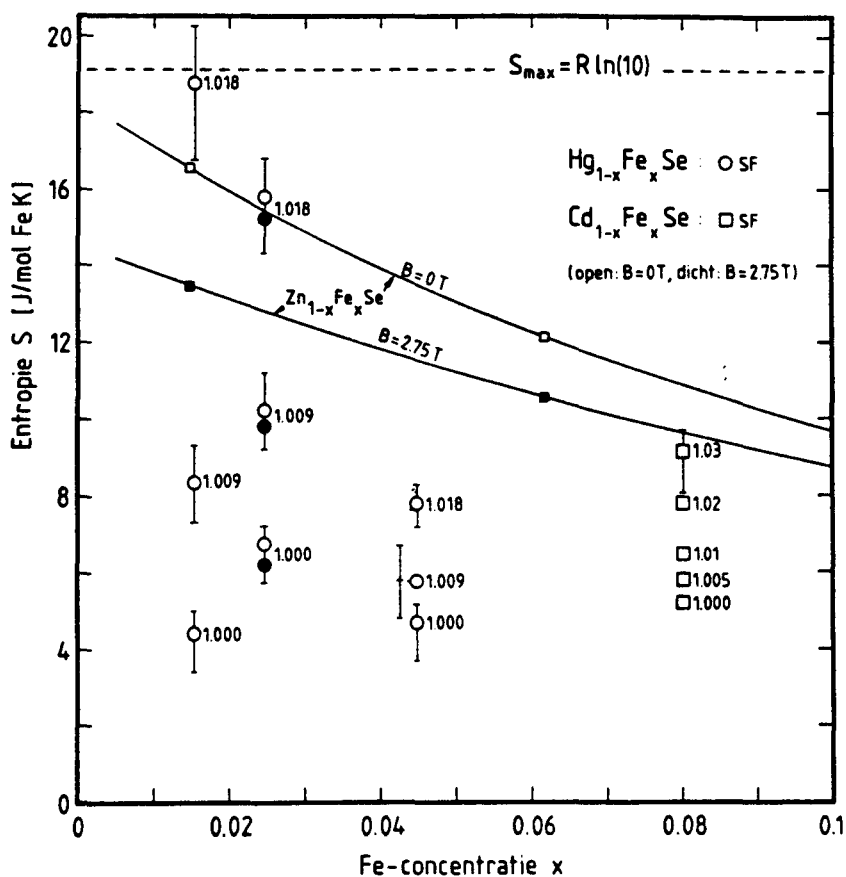


Figuur 3.3: De magnetische soortelijke warmte van  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  bij gebruik van de "minimale" schaling.

Op deze manier is de integraal dus opgesplitst in drie delen waarbij tussen  $T_b$  en  $T_e$  de entropie direct wordt bepaald uit de metingen, terwijl in de temperatuurgebieden waarin niet is gemeten de bovenstaande benaderingen worden gebruikt. Als kanttekeningen kunnen worden geplaatst dat de lage  $T$  lineaire benadering waarschijnlijk exponentieel moet zijn en dat de  $T^{-2}$ -staart zo is gekozen omdat elk niveausysteem voor hoge temperaturen een soortelijke warmte heeft die theoretisch met  $T^{-2}$  afneemt. Overigens is vaak niet het laatste meetpunt genomen om de magnetische entropie te bepalen maar een punt waarbij de spreiding in de metingen nog vrij klein is en waarbij het  $T^{-2}$ -verband netjes tussen de metingen doorloopt. Dit is gedaan om de fout in de entropie te minimaliseren.

Nadat de noodzaak van schaling duidelijk werd is om een indruk te krijgen van de invloed hiervan, allereerst geschaald met een schalingsfactor, SF, die onafhankelijk is van  $x$ . Het resultaat van een schaling met een  $x$ -onafhankelijke SF = 1.018 is weergegeven in figuur 3.1. De grootte van deze SF is in eerste benadering zodanig gekozen dat de opkomende flank en de top van de  $C_m/x$  van het  $x=0.0154$  sample vrijwel samenvallen met de berekende  $C_m/x$  van singles (zie ook § 4.4 en § 4.5). In figuur 3.1 is te zien dat de  $C_m/x$  van het  $x=0.0154$  sample en het  $x=0.0246$  sample bij 20 K boven 0 liggen, de  $C_m/x$  van het  $x=0.0447$  sample ligt echter duidelijk beneden 0 vanaf  $\pm 15$  K. Ter vergelijking zijn de  $C_m/x$ 'en bij de  $x$ -afhankelijke maximale en minimale lineaire schaling uit figuur 4.4 in hoofdstuk 4 weergegeven in figuur 3.2 en 3.3. Wat nu opvalt is dat de  $C_m/x$  van het  $x=0.0154$  sample bij de  $x$ -onafhankelijk schaling vergelijkbaar is met de hoogstliggende  $C_m/x$  bij de maximale lineaire schaling. Voorts liggen de drie  $C_m/x$ 'en bij lineaire schaling dicht bij elkaar terwijl bij een  $x$ -onafhankelijke SF relatief grote verschillen ontstaan. Uit de entropiebeschouwing in hoofdstuk 4 is al gebleken dat de bij de maximale lineaire SF horende  $C_m/x$  ( $x=0.0246$ ) een magnetische entropie oplevert die ongeveer even groot is als de theoretische bovengrens voor de magnetische entropie,  $R \ln(10)$ . Analoog aan figuur 4.7 in





Figuur 3.4: De entropie bij diverse schalingsfactoren, uitleg geschiedt in de tekst.

hoofdstuk 4 zijn in figuur 3.4 de magnetische entropieën behorend bij de ongeschaalde  $C_m/x$  en de met een aantal  $x$ -onafhankelijke schaalfactoren geschaalde  $C_m/x$ 'en weergegeven. Uit vergelijking van deze figuur met figuur 4.7 blijkt dat een  $x$ -onafhankelijke SF een slechter resultaat oplevert dan lineaire schaling. Dit tezamen met het feit dat een  $x$ -onafhankelijke schalingsfactor fysisch onacceptabel is heeft geleid tot het gebruik van een  $x$ -afhankelijke schaling.

## Appendix 4

## Microprobe resultaten.

Hieronder staan de resultaten van de microprobe analyse aan een aantal van de nieuwe samples die in dit verslag worden beschreven. Om een indruk van de (in)homogeniteit te geven zijn alle metingen weergegeven die aan een desbetreffend sample zijn uitgevoerd. Onze samples zijn afkomstig van het Institute of Technical Physics, (WAT), Warsaw en in de header van elke tabel is aangegeven wat de in Polen geschatte  $Fe^{2+}$ -concentratie is. De aangegeven percentages moeten worden opgevat in de optiek dat zich in een ideaal  $A_{1-x}Fe_xB$  kristalrooster respectievelijk  $100(1-x)\%$  A-atomen,  $x\%$   $Fe^{2+}$ -ionen en  $100\%$  B-atomen bevinden. Dat de percentages in de tabellen wanneer ze worden opgeteld niet precies op  $200\%$  uitkomen wordt veroorzaakt door de meetfout.

Hg <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se geschat op x = 0.01		
% Hg	% Fe	% Se
103.68	2.22	94.10
106.34	1.82	91.84
102.01	1.04	96.94
100.92	1.08	98.00
103.24 ± 2.36	1.54 ± 0.58	95.22 ± 2.79

Hg <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se geschat op x = 0.05		
% Hg	% Fe	% Se
96.32	3.56	100.12
94.62	4.60	100.78
93.14	5.00	101.84
96.64	4.70	98.66
95.18 ± 1.62	4.47 ± 0.63	100.35 ± 1.33

## A4.2

Hg <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se geschat op x = 0.03		
% Hg	% Fe	% Se
103.06	2.62 <sup>1</sup>	94.34
107.72	2.66 <sup>1</sup>	89.62
105.88	2.46 <sup>2</sup>	91.64
103.26	2.74 <sup>2</sup>	94.02
103.36	2.40 <sup>2</sup>	94.26
103.50	1.86 <sup>3</sup>	94.62
104.46 ± 1.91	2.46 ± 0.32	93.08 ± 2.01

Cd <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se geschat op x = 0.05		
% Cd	% Fe	% Se
87.18	8.74 <sup>1</sup>	104.08
87.42	9.40 <sup>1</sup>	103.18
86.98	10.12 <sup>1</sup>	102.90
89.70	5.12 <sup>2</sup>	105.18
93.08	6.66 <sup>3</sup>	100.26
88.87 ± 2.60	8.01 ± 2.07	103.12 ± 1.83

NB. [Fe<sup>2+</sup>]<sup>1</sup> = brokje 1

Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Se geschat op x = 0.01		
% Zn	% Fe	% Se
95.58	0.74	103.68
98.16	0.26	101.58
96.74	0.38	102.88
97.44	1.32	101.26
96.98 ± 1.10	0.68 ± 0.48	102.35 ± 1.13

## Appendix 5

## Het ENNPA - programma

```

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
*
*           Exclusive rights : F.A. Arnouts
*
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

```

ENNPA = Extended Nearest Neighbour Pair Approximation

Dit programma berekent naar keuze de susceptibiliteit (1), de magnetische soortelijke warmte (2) of de magnetisatie (3) als functie van respectievelijk de temperatuur(1&2) en het magneetveld(3).

De belangrijkste invoergegevens zijn :  
(tussen haakjes staan de bijbehorende variabelen uit het programma)

- |                     |                     |                    |
|---------------------|---------------------|--------------------|
| # (1)               | (2)                 | (3)                |
| temp. gebied(T2-T1) | temp. gebied(T2-T1) | veld gebied(H2-H1) |
| temp. stap(DELTAT)  | temp. stap(DELTAT)  | veld stap(DELTAH)  |
| veld(H1)            | veld(H1)            | temperatuur(T1)    |
- # De grootte van de g-factor(G) en de grootte van de spin(S1).
- # Het aantal concentraties(KX) & de grootten van deze concentraties(X[I]).
- # De coëfficiënten(C1,C2,C3), in de molecuulformule, en molaire massa's(M1, M2,M3) van de atomen die het stofmolecuul samenstellen. Hieruit wordt voor iedere concentratie de molaire massa van de SMSC berekend(mol-massa[I]).
- # De schilvariabelen bestaande uit, bij ieder schilnummer(n[L]), het aantal roosterplaatsen in die schil(Ns[L]) en het cumulatief aantal roosterplaatsen tot en met die schil(Nc[L]). Deze schilgegevens worden uit een file ingelezen waarvan de filenaam wordt opgevraagd.
- # De vorm van de long-range-interactie : a.  $J[L]=J_0/R^{**n}$ ,  
b.  $J[L]=J_0*exp(-alpha*R)$ .
- a. de naaste-buur-interactie( $J_0$ ) en range(n) worden gevraagd.  
b. de naaste-buur-interactie( $J_0$ ) en alpha(alpha) worden gevraagd.  
De grootte van de long-range-interactie( $J[L]$ ) wordt dan berekend maar achteraf wordt de gelegenheid geboden om zelf, voor willekeurige L, de grootte van een J op te geven.
- # De eenheid van de fysische grootte in de plotfile. Nadat de berekeningen zijn voltooid wordt gevraagd of de tussenresultaten in een file moeten komen bovendien wordt gevraagd of de eindresultaten in een plotfile moeten komen. Bij het schrijven naar een plotfile kan gekozen worden uit 3 eenheden waarin de betreffende fysische grootte wordt uitgedrukt(dit gebeurt mbv een schaalfactor(SF/SF1)).

Het programma heeft, nadat alle gegevens zijn opgevraagd cq. ingelezen, als structuur :

\* Berekening, bij iedere concentratie, van het aantal schillen wat bij de berekening van de betreffende fysische grootte wordt meegenomen(L1[I]).



```

{$I A:\FATS\xmy.inc}      {berekent x tot de macht y}
{$I A:\FATS\keuze.inc}    {vraagt/leest in welke grootheid wordt berekend}
{$I A:\FATS\inleesT.inc}  {vraagt/leest in T1, T2, DELTAT, H1}
{$I A:\FATS\inleesH.inc}  {vraagt/leest in H1, H2, DELTAH, T1}
{$I A:\FATS\conc.inc}     {vraagt/leest in de concentraties}
{$I A:\FATS\molmas.inc;}   {vraagt/leest in atoommassa's & calc. molmassa's}
{$I A:\FATS\schilvar.inc} {vraagt/leest in schilvariabelen}
{$I A:\FATS\lrint.inc}    {vraagt/leest in welke vorm & grootte J(R) heeft}
{$I A:\FATS\schilnr.inc}  {berekent het aantal mee te nemen schillen}
{$I A:\FATS\kans.inc}     {berekent de kans op paren en triples}
{$I A:\FATS\Zpaar.inc}    {berekent benodigde verwachtingswaarden voor paar}
{$I A:\FATS\Ztriple.inc}  {berekent benodigde verwachtingswaarden voor triple}
{$I A:\FATS\tusres.inc}   {schrijft tussenresultaten naar uitvoerfile}
{$I A:\FATS\plotfile.inc} {schrijft eindresultaten naar uitvoerfile(plotvorm)}

```

```
begin
```

```

clrscr;maxschil:=15;maxvar:=30;
gotoXY(1,10);
writeln(output,'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX',
             'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX');
writeln(output,' Opmerking vooraf : Bij het invoeren van meerdere ',
             'variabelen tegelijk moeten');
writeln(output,' deze door spaties van elkaar gescheiden zijn. ');
writeln(output);
writeln(output,' U kunt ook elke variabele apart, gevolgd door een ',
             '<CRT>, invoeren. ');
writeln(output,'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX',
             'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX');
delay(20000); {delay is nu 20 seconden}
criterium:=keuze;
if criterium='1' then inleesT(T1,T2,DELTAT,H1);
if criterium='2' then inleesT(T1,T2,DELTAT,H1);
if criterium='3' then inleesH(H1,H2,DELTAH,T1);
writeln(output);
repeat
begin
  writeln(output,'Hoe groot is de spin?');
  write(output,'Reply :');readln(input,S1);
  writeln(output,'Is S=',S1:3:1,' juist, ja (1) of nee (2)?');
  write(output,'Reply :');readln(input,getal);
end
until getal in ['1'];
writeln(output);
repeat
begin
  writeln(output,'Hoe groot is de g-factor?');
  write(output,'Reply :');readln(input,G);
  writeln(output,'Is g=',G:3:1,' juist, ja (1) of nee (2)?');
  write(output,'Reply :');readln(input,getal);
end
until getal in ['1'];
concentratie(KX,X);
molmas(KX,X,molmassa);
schilvar(maxschil,nr,Ns,Nc);
lrinteractie(maxschil,J.nr,J0,n,alpha);

```



```

if criterium='2' then
begin
  for I:=1 to KX do
  begin
    for P:=0 to maxvar do
    begin
      CMTOT[I,P]:=0;
    end;
  end;
end;
if criterium='3' then
begin
  for I:=1 to KX do
  begin
    for P:=0 to maxvar do
    begin
      MTOT[I,P]:=0;
    end;
  end;
end;
if criterium='1' then
begin
  NPR:=(T2-T1)/DELTAT;
  T:=T1;
  H:=H1;
  NPI:=trunc(NPR)+1;
  for I:=1 to KX do
  begin
    for p:=0 to NPI do
    begin
      for L:=1 to L1[I] do
      begin
        A:=0;
        B:=0;
        C:=0;
        D:=0;
        Zpaar(J,H,T,S1,G,A,B,C,D,L);
        CHIP[L,P]:=0.5*C/(D*H);
        A:=0;
        B:=0;
        C:=0;
        D:=0;
        Ztriple(J,H,T,S1,G,A,B,C,D,L);
        CHIT[L,P]:=1/3*C/(D*H);
        CHITUS[I,L,P]:=(CHIP[L,P]*PNP[I,L]+CHIT[L,P]*PNT[I,L])
          *C*CON*MB*X[I];
        CHITOT[I,P]:=CHITOT[I,P]+CHITUS[I,L,P];
      end;
      T:=T+DELTAT;
    end;
  end;
end;
end;
end;

```

```

{*****}
{* berekening suseptibiliteit *}
{*****}

```



```

if criterium='2' then
begin
  NPR:=(T2-T1)/DELTAT;
  T:=T1;
  H:=H1;
  NPI:=trunc(NPR)+1;
  for I:=1 to KX do
  begin
    for P:=0 to NPI do
    begin
      for L:=1 to L1[I] do
      begin
        A:=0;B:=0;C:=0;D:=0;
        Zpaar(J,H,T,S1,G,A,B,C,D,L);
        CMP[L,P]:=(KB/(2*sqr(T)))*(B/D-sqr(A/D));
        A:=0;B:=0;C:=0;D:=0;
        Ztriple(J,H,T,S1,G,A,B,C,D,L);
        CMT[L,P]:=(KB/(3*sqr(T)))*(B/D-sqr(A/D));
        CMTUS[I,L,P]:=(CMP[L,P]*PNP[I,L]+CMT[L,P]*PNT[I,L])
          *CON*X[I];
        CMTOT[I,P]:=CMTOT[I,P]+CMTUS[I,L,P];
      end;
      T:=T+DELTAT;
    end;
    T:=T1;
  end;
end;
if criterium='3' then
begin
  NPR:=(H2-H1)/DELTAH;
  T:=T1;
  H:=H1;
  NPI:=trunc(NPR)+1;
  for I:=1 to KX do
  begin
    for P:=0 to NPI do
    begin
      for L:=1 to L1[I] do
      begin
        A:=0;B:=0;C:=0;D:=0;
        Zpaar(J,H,T,S1,G,A,B,C,D,L);
        MP[L,P]:=0.5*C/D;
        A:=0;B:=0;C:=0;D:=0;
        Ztriple(J,H,T,S1,G,A,B,C,D,L);
        MT[L,P]:=1/3*C/D;
        MTUS[I,L,P]:=(MP[L,P]*PNP[I,L]+MT[L,P]*PNT[I,L])
          *G*CON*MB*X[I];
        MTOT[I,P]:=MTOT[I,P]+MTUS[I,L,P];
      end;
      H:=H+DELTAH;
    end;
    H:=H1;
  end;
end;

```

```
{*****}
Het rekengedeelte is nu voorbij. Onder volgt het wegschrijven van de tussen-
en eindresultaten.
```

```
*****}
```

```
clrscr;
repeat
begin
  writeln(output,'Wilt u de tussenresultaten in een file hebben, ',
            'ja (1) of nee (2)?');
  write(output,'Reply :');readln(input,getal);
end
until getal in ['1','2'];
if getal='1' then
begin
  if criterium='1' then
  begin
    writeln(output,'De tussenresultaten worden in de file',
              'SCdatnr.DAT gezet. ');
    writeln(output,'Geef de volledige filenaam met nr(0-99)',
              'ingevuld. ');
    write(output,'Reply :');readln(input,filenaam1);
    T:=T1;H:=H1;
    subject:='SUSCEPTIBILITEIT DATA';
    heading1:='susceptibiliteit';heading2:='veld H=';
    heading3:='T';heading4:='Temp. [K]';
    heading5:='susc. [J/g.T*I]';
    tusres(filenaam1,subject,heading1,heading2,heading3,heading4,
            heading5,alpha,n,JO,H,T,DELTAT,X,molmassa,L1,CHITUS,KX,
            NPI);
    writeln(output,'De tussenresultaten zijn nu weggeschreven',
              'naar de file ','filenaam1','. ');
  end;
  if criterium='2' then
  begin
    writeln(output,'De tussenresultaten worden in de file',
              'CMdatnr.DAT gezet. ');
    writeln(output,'Geef de volledige filenaam met nr(0-99)',
              'ingevuld. ');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,filenaam1);
    T:=T1;H:=H1;
    subject:='SOORTELIJKE WARMTE DATA';
    heading1:='soort. warmte';heading2:='veld H=';
    heading3:='T';heading4:='Temp. [K]';
    heading5:='soort. warmte [J/g.K]';
    tusres(filenaam1,subject,heading1,heading2,heading3,heading4,
            heading5,alpha,n,JO,H,T,DELTAT,X,molmassa,L1,CMTUS,KX,
            NPI);
    writeln(output,'De tussenresultaten zijn nu weggeschreven',
              'naar de file ','filenaam1','. ');
  end;
end;
```

```

if criterium='3' then
begin
  writeln(output,'De tussenresultaten worden in de file',
            ' Mdatnr.DAT gezet');
  writeln(output,'Geef de volledige filenaam met nr(0-99)',
            ' ingevuld. ');
  write(output,'Reply : ');
  readln(input,filenaam1);
  T:=T1;
  H:=H1;
  subject:='MAGNETISATIE DATA';
  heading1:='magnetisatie';
  heading2:='temp. T=';
  heading3:='K';
  heading4:='Veld [T]';
  heading5:='magnetisatie [J/g.T]';
  tusres(filenaam1,subject,heading1,heading2,heading3,heading4,
        heading5,alpha,n,JO,T,H,DELTAH,X,molmassa,L1,MTUS,KX,
        NPI);
  writeln(output,'De tussenresultaten zijn nu weggeschreven',
            ' naar de file ', 'filenaam1', '. ');
end;
end;
clrscr;
SF:=1E-3;
SF1:=10;
repeat
begin
  writeln(output,'Wilt u voor later een plotfile maken, ja (1)',
            ' of nee (2)?');
  write(output,'Reply : ');
  readln(input,getal1);
end
until getal1 in ['1','2'];
if getal1='1' then
begin
  if criterium='1' then
  begin
    writeln(output,'De resultaten worden in de file SCplotnr.DAT',
            ' gezet. ');
    writeln(output,'Geef de volledige filenaam met nr(0-99)',
            ' ingevuld. ');
    write(output,'Reply : ');
    readln(input,filenaam2);
    repeat
    begin
      writeln(output,'Wilt u de susceptibiliteit in emu/g',
                '(1), emu/mol (2) of emu/mol magn. ionen',
                '(3)?');
      write(output,'Reply : ');
      readln(input,getal2);
    end
  until getal2 in ['1','2','3'];
  end;
end;

```

```

T:=T1;
H:=H1;
heading7:='veld H=';
heading8:='T';
if getal2='1' then
begin
  for I:=1 to KX do molmassa[I]:=molmassa[I]*SF1;
  heading6:='CHI [emu/g]';
  plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,molmassa,
    CHITOT,KX,NPI,H,T,DELTAT);
end;
if getal2='2' then
begin
  heading6:='CHI [emu/mol]';
  for I:=1 to KX do een[I]:=SF1;
  plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,een,
    CHITOT,KX,NPI,H,T,DELTAT);
end;
if getal2='3' then
begin
  for I:=1 to KX do Y[I]:=X[I]*SF1;
  heading6:='CHI [emu/mol m.i.]';
  plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,Y,CHITOT,
    KX,NPI,H,T,DELTAT);
end;
end;
if criterium='2' then
begin
  writeln(output,'De resultaten worden in de file CMplotnr.DAT',
    ' gezet. ');
  writeln(output,'Geef de volledige filenaam met nr(0-99)',
    ' ingevuld. ');
  write(output,'Reply : ');
  readln(input,filenaam2);
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wilt u de soort. warmte in ',
      ' J/g.K (1), J/mol.K (2) of ',
      ' J/mol magn.ionen.K (3)? ');
    write(output,'Reply : ');
    readln(input,getal2);
  end
  until getal2 in ['1','2','3'];
  T:=T1;
  H:=H1;
  heading7:='veld H=';
  heading8:='T';
  if getal2='1' then
  begin
    heading6:='Cm [J/g.K]';
    plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,molmassa,
      CMTOT,KX,NPI,H,T,DELTAT);
  end;
end;

```

```

if getal2='2' then
begin
  heading6:='Cm [J/mol.K]';
  for I:=1 to KX do een[I]:=1;
  plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,een,CMTOT,
    KX,NPI,H,T,DELTAT);
end;
if getal2='3' then
begin
  heading6:='Cm [J/mol m.i. K]';
  plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,X,CMTOT,
    KX,NPI,H,T,DELTAT);
end;
end;
if criterium='3' then
begin
  writeln(output,'De resultaten worden in de file Mplotnr.DAT',
    ' gezet. ');
  writeln(output,'Geef de volledige filenaam met nr(0-99)',
    ' ingevuld. ');
  write(output,'Reply : ');
  readln(input,filenaam2);
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wilt u de magnetisatie in emu/g (1), ',
      ' emu/mol (2) of emu/mol magn. ionen (3)? ');
    write(output,'Reply : ');
    readln(input,getal2);
  end
  until getal2 in ['1','2','3'];
  T:=T1;
  H:=H1;
  heading7:='Temp. T=';
  heading8:='K';
  if getal2='1' then
  begin
    for I:=1 to KX do molmassa[I]:=molmassa[I]*SF;
    heading6:='M [emu/g]';
    plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,molmassa,
      MTOT,KX,NPI,T,H,DELTAH);
  end;
  if getal2='2' then
  begin
    heading6:='M [emu/mol]';
    for I:=1 to KX do een[I]:=SF;
    plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,een,MTOT,
      KX,NPI,T,H,DELTAH);
  end;
  if getal2='3' then
  begin
    for I:=1 to KX do Y[I]:=X[I]*SF;
    heading6:='M [emu/mol m.i.]';
    plotfile(filenaam2,heading6,heading7,heading8,X,Y,MTOT,
      KX,NPI,T,H,DELTAH);
  end;
end;
end;
end;

```

```

repeat
  begin
    writeln(output,'Wilt u nogmaals runnen ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,antwoord);
  end
until antwoord in ['1','2'];
if antwoord='1' then
  begin
    if criterium='1' then inleesI(T1,T2,DELTAT,H1);
    if criterium='2' then inleesI(T1,T2,DELTAT,H1);
    if criterium='3' then inleesH(H1,H2,DELTAH,T1);
    goto again;
  end;
end.

```

```

function xmy(x,y:real):real;

var p:real;

begin
  if x=0 then p:=0 else p:=exp(y*ln(x));
  xmy:=p;
end;

```

```

function keuze:char;

var getal1,getal2:char;

begin
  clrscr;
  repeat
    begin
      repeat
        begin
          writeln(output,'Kies wat u wilt berekenen. ');
          writeln(output);
          writeln(output,'Susceptibiliteit :1. ');
          writeln(output,'Magn. soort. warmte :2. ');
          writeln(output,'Magnetisatie :3. ');
          write(output,'Reply :');
          readln(input,getal1);
        end
      until getal1 in ['1','2','3'];
      writeln(output,'Is ',getal1,' goed ja (1) of nee (2)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,getal2);
    end
  until getal2 in ['1'];
  keuze:=getal1;
end;

```

```

procedure inleesT(var Tb,Te,dT,veld:real);
var getal:char;

begin
  clrscr;
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de begintemperatuur?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,Tb);
    writeln(output,'Is Tbegin=',Tb:5:2,'K goed, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de eindtemperatuur?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,Te);
    writeln(output,'Is Teind=',Te:5:2,'K goed, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de grootte van de temperatuurintervallen?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,dT);
    writeln(output,'Is ',dT:5:3,'K goed, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is het magnetisch veld (in T=10**4 Gauss)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,veld);
    writeln(output,'Is H=',veld:9:6,'T juist, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
end;

```

```

procedure inleesH(var Hb,He,dH,temp:real);
var C      :real;
    getal:char;

begin
  clrscr;
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is het beginveld?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,Hb);
    writeln(output,'Is Hbegin=',Hb:5:2,'T goed. ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is het eindveld?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,He);
    writeln(output,'Is Heind=',He:5:2,'T goed. ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de grootte van de veldintervallen?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,dH);
    writeln(output,'Is ',dH:5:3,'T goed. ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de temperatuur?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,temp);
    writeln(output,'Is T=',temp:5:2,'K goed. ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
end;

```





```

procedure molmas(var ac:integer; var co,mm:rangel);
var I,C1,C2,C3:integer;
    M1,M2,M3 :real;
    getal    :char;

begin
  clrscr;
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de coëfficiënt, in de molecuulformule, van',
      ' het substituu?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,C2);
    writeln(output,'Is Csubst.=' ,C2:2,' juist, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de molaire massa van het substituu?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,M2);
    writeln(output,'Is Msubst.=' ,M2:6:2,' juist, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de coëfficiënt, in de molecuulformule, van',
      ' de normale roosterstof');
    writeln(output,'die wordt vervangen?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,C1);
    writeln(output,'Is Cgesubst.=' ,C1:2,' juist, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de molaire massa van deze roosterstof?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,M1);
    writeln(output,'Is Mgesubst.=' ,M1:6:2,' juist, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];

```



```

procedure schilvar(var maxschilnr:integer; var n:range2;
                  var Nschil,Ncum:range2a);

type naamgeving=string[40];

var L      :integer;
    naam  :naamgeving;
    sch   :text;
    getal:char;

begin
  clrscr;
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de naam van de file met schilgegevens?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,naam);
    writeln(output,'Is ',naam,' de goede naam, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
    if getal='2' then
    begin
      writeln(output,'Wat is de goede filenaam?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,naam);
      writeln(output,'Is ',naam,' juist, ja (1) of nee (2)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,getal);
    end;
  end
  until getal in ['1'];
  assign(sch,naam);
  reset(sch);
  repeat
  begin
    writeln(output,'Staat, in de file met schilgegevens, op de regels',
              ' met oneven regelnummers');
    writeln(output,'altijd een 0, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1','2'];
  if getal='2' then
  begin
    writeln(output,'De file ',naam,' wordt uitgelezen. ');
    for L:=1 to maxschilnr do
    begin
      readln(sch,n[L],Nschil[L],Ncum[L]);
    end;
  end;
end;

```



```

procedure lrinteractie(var maxschilnr:integer; var J:range2a; var n:range2;
                      var JO,range,alpha:real);

var L                      :integer;
    crit,getal,getal1,getal2,getal3:char;

begin
  clrscr;
  repeat
  begin
    repeat
    begin
      writeln(output,'Wat is de vorm van de long-range interactie?');
      writeln(output,'  J=Jo/(R**n)          (1).');
      writeln(output,'  J=Jo*exp(-alpha*R)  (2).');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,getal1);
    end
    until getal1 in ['1','2'];
    writeln(output,'Is uw keuze juist, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  if getal='1' then
  begin
    repeat
    begin
      writeln(output,'Wat is de waarde van Jo (in Kelvin)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,JO);
      writeln(output,'Is Jo=',JO:6:2,' goed, ja (1) of nee (2)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,getal);
    end
    until getal in ['1'];
    repeat
    begin
      writeln(output,'Wat is de waarde van n?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,range);
      writeln(output,'Is n=',range:4:2,' goed, ja (1) of nee (2)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,getal);
    end
    until getal in ['1'];
    alpha:=101;
    writeln(output,'De grootte van de long-range interactie wordt nu',
                ' voor alle schillen berekend.');
```

```

    for L:=1 to maxschilnr do
    begin
      J[L]:=JO/xmy(sqrt(n[L]),range);
    end;
  end;
end;
```

```

if getal1='2' then
begin
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de waarde van Jo (in Kelvin)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,JO);
    writeln(output,'Is Jo=',JO:6:2,' goed, ja (1) of nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wat is de waarde van alpha?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,alpha);
    writeln(output,'Is alpha=',alpha:6:3,' goed, ja (1) of ',
      ' nee (2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  range:=101;
  writeln(output,'De grootte van de long-range interactie wordt nu',
    ' voor alle schillen berekend. ');
  for L:=1 to maxschilnr do
  begin
    J[L]:=JO*exp(-alpha*sqrt(n[L]));
  end;
end;
writeln(output);
repeat
begin
  repeat
  begin
    writeln(output,'Wilt u voor een aantal schillen de grootte ',
      'van de long-range interactie');
    writeln(output,'zelf vastleggen, ja(1) of nee(2)?');
    write(output,'Reply :');
    readln(input,getal2);
  end
  until getal2 in ['1','2'];
  writeln(output,'Zeker weten, ja (1) of nee (2)?');
  write(output,'Reply :');
  readln(input,getal);
end
end

```

```

until getal in ['1'];
if getal2='1' then
begin
  L:=1;
  crit:='1';
  while crit<>'2' do;
  begin
    repeat
    begin
      writeln(output,'Wilt u J',L,' veranderen, ja (1)',
        ' of nee (2)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,getal3);
      writeln(output,'Zeker weten, ja (1) of nee (2)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,getal);
    end
  until getal in ['1'];
  if getal3='1' then
  begin
    repeat
    begin
      writeln(output,'Wat is de grootte van J',L,' (in',
        ' Kelvin)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,J[L]);
      writeln(output,'Is J',L,'=',J[L]:5:2,' juist,',
        ' ja (1) of nee (2)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,getal)
    end
  until getal in ['1'];
  L:=L+1;
end;
if getal3='2' then
begin
  repeat
  begin
    repeat
    begin
      writeln(output,'Wilt u doorgaan met veranderen',
        ' ja (1) of nee (2)?');
      write(output,'Reply :');
      readln(input,crit);
    end
  until crit in ['1','2'];
  writeln(output,'Zeker weten, ja (1) of nee (2)?');
  write(output,'Reply :');
  readln(input,getal);
  end
  until getal in ['1'];
  L:=L+1;
end;
end;
end;
end;
end;

```



{\*\*\*\*\*  
 Toelichting : Long-range interactie leest Jo en n of alpha in. Met behulp daarvan wordt voor iedere schil de grootte van de long-range-interactie berekend. Bovendien kan voor een willekeurige schil de grootte van de interactie door u zelf worden ingevoerd bv. om te fitten.

maxschilnr = max. aantal schillen, gelimiteerd door de lengtes van de arrays die gedeclareerd mogen worden (PC-afhankelijk)  
 J[L] = de grootte van de long-range-interactie voor schil L  
 n[L] = schilnummer (is L)

Jo ]  
 range ]====>  $J=J_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot R)$  of  $J=J_0/(R^{**}n)$  met  $R=\text{sqrt}(L)$   
 alpha ]

{\*\*\*\*\*}

```
procedure schilnr(var ac:integer; var co:range1; var schnr:range1a;
                 var nc:range2a);
```

```
var I,J:integer;
    K:real;
```

```
begin
  for I:=1 to ac do
  begin
    J:=1;
    schnr[I]:=0;
    K:=1;
    while K>0.005 do
    begin
      K:=xmy(1-co[I],nc[J]);
      schnr[I]:=J;
      J:=J+1;
    end;
  end;
end;
```

{\*\*\*\*\*  
 Toelichting : Schilnr berekent voor elk van de opgegeven molfracties het aantal schillen wat later bij de berekening van de opgegeven fysische grootte (CHI,CM,M) wordt meegenomen.

ac = aantal concentraties  
 co[I] = concentratie I  
 schnr[I] = het nummer van de schil, bij concentratie I, waarvoor de kans op geen naaste buur tot en met die schil kleiner is dan 0.005  
 nc[J] = cumulatief aantal roosterplaatsen tot en met schil J

{\*\*\*\*\*}



```
procedure Zpaar(var J:range2a; var veld,temp,spin,gfactor,A,B,C,D:real;
                var L:integer);
```

```
const K1=9.2740154E-24; {J/T, Bohrmagneton}
      K2=1.380658E-23;  {J/K, const. van Boltzmann}
```

```
var k,m           :integer;
    crit,hulp,energie:real;
```

```
begin
  k:=0;
  crit:=2*spin+0.5;
  while k<crit do
    begin
      for m:=-k to k do
        begin
          energie:=-J[L]*k*(k+1)-(K1*m*gfactor*veld)/K2;
          hulp:=exp(-energie/temp);
          A:=A+energie*hulp;
          B:=B+sqr(energie)*hulp;
          C:=C+m*hulp;
          D:=D+hulp;
        end;
      k:=k+1;
    end;
end;
```

```
{*****}
Toelichting : Zpaar berekent de toestandssom, D, voor een paar met de nn
in schil L. Bovendien worden de verwachtingswaarden van de
energie (A), de  $(energie)^2$  (B) en de z-component van de
spin (C) berekend. Dit gebeurt omdat daarmee later, per
paar, de susc., de magn. soort. warmte of de magnetisatie
kan worden berekend.
```

J[L] = de grootte van de long-range-interactie voor schil L

```
{*****}
```

```

procedure Ztriple(var J:range2a; var veld,temp,spin,gfactor,A,B,C,D:real;
                 var L:integer);

const K1=9.2740154E-24; {J/T, Bohrmagneton}
      K2=1.380658E-23; {J/K, const. van Boltzmann}

var k,m,o,hulp,energie,crit1,crit2,F1,F2:real;

begin
  k:=0;
  crit1:=(2*spin)+0.5;
  while k<crit1 do
  begin
    m:=abs(k-spin);
    crit2:=k+spin+0.5;
    while m<crit2 do
    begin
      o:=-m;
      while o<m+0.5 do
      begin
        energie:=-J[L]*(m*(m+1)-k*(k+1))-(K1*o*gfactor*veld)/K2;
        hulp:=exp(-energie/temp);
        A:=A+energie*hulp;
        B:=B+sqr(energie)*hulp;
        C:=C+o*hulp;
        D:=D+hulp;
        o:=o+1;
      end;
      m:=m+1;
    end;
    k:=k+1;
  end;
end;

{*****}
  Toelichting : Ztriple berekent de toestandssom, D, voor een triple met de 2
                 nn's in schil L. Bovendien worden de verwachtingswaarden van
                 de energie (A), de (energie)**2 (B) en de z-component van de
                 spin (C) berekend. Dit gebeurt omdat daarmee later, per
                 triple, de susc., de magn. soort. warmte of de magnetisatie
                 kan worden berekend.

                 J[L] = de grootte van de long-range interactie voor schil L.
{*****}

```

```

procedure tusres(var naam: lengte3; var onderwerp: lengte5; var woord1: lengte4;
                var woord2: lengte1; var woord3: lengte0; var woord4: lengte2;
                var woord5: lengte5; var a, range, J, FG1, FG2, DELTAFC2: real;
                var co, mm: rangel; var schnr: rangela; var TUS: range6;
                var ac, N: integer);

var I, L, P      : integer;
    out          : text;
    FC2begin: real;

begin
    FC2begin:=FG2;
    assign(out, naam);
    rewrite(out);
    writeln(out, '          ', onderwerp);
    writeln(out);
    writeln(out);
    if range>100 then
    begin
        writeln(out, 'LR-interactie van de vorm  $J=J_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot R)$  met ',
                '  $J_0=$ ', J:6:3, ' en  $\alpha=$ ', a:5:2, '.');
    end;
    if a>100 then
    begin
        writeln(out, 'LR-interactie van de vorm  $J=J_0/(R^{**}n)$  met  $J_0=$ ', J:6:3,
                ' en  $n=$ ', range:5:2, '.');
    end;
    for I:=1 to ac do
    begin
        writeln(out);
        writeln(out);
        for L:=1 to schnr[I] do
        begin
            writeln(out);
            writeln(out);
            writeln(out);
            writeln(out, 'De ', woord1, ' voor conc. ', co[I]:5:3, ', schil',
                    ', L:2, ' en ', woord2, FG1:5:2, ' ', woord3, '.');
            writeln(out);
            writeln(out, woord4, '          ', woord5, ' per (paar+triple)');
            writeln(out);
            for P:=0 to N do
            begin
                writeln(out, FC2:12, '          ', TUS[I, L, P]/mm[I]);
                FC2:=FC2+DELTAFC2;
            end;
            FC2:=FC2begin;
        end;
    end;
    close(out);
end;

```

\*\*\*\*\*

Toelichting : Tusres biedt de mogelijkheid om de berekende grootheid voor iedere concentratie voor elke schil voor alle temperaturen of velden in een file te zetten, waarbij ook bepaalde teksten (zie onder) kunnen worden meegegeven.

naam ==> [ -SCdatnr.DAT-  
[ -CMdatnr.DAT-  
[ -Mdatnr.DAT-

onderwerp ==> [ -SUSCEPTIBILITEIT DATA-  
[ -MAGN. SOORT. WARMTE DATA-  
[ -MAGNETISATIE DATA-

woord1 ==> [ -susceptibiliteit-  
[ -soort. warmte-  
[ -magnetisatie-

woord2/woord3=>[ temp. T=/K of veld H=/T

woord4 ==>[ ' Temp. [K]' of ' Veld [T]'

woord5 ==> [ -susceptibiliteit [J/g.T\*T]-  
[ -magn. soort. warmte [J/g K]-  
[ -magnetisatie [J/g.T]-

a = alpha ]  
range = n ]==>LR-interactie parameters  
J = Jo ]

FG1 = H/T  
FG2 = T/H  
DELTAFC2 = deltaT/deltaH  
co[I] = concentratie I  
mm[I] = molaire massa bij molfractie van magn. ionen I  
schr = zie procedure schilnr  
TUS[I,L,P] = CHITUS, CMTUS, MTUS (arrays met tussenresultaten)  
ac = aantal concentraties  
N = aantal temperatuur- of veldintervallen

\*\*\*\*\*}

```

procedure plotfile(var naam:lengte3; var woord1:lengte4; var woord2:lengte1;
                  var woord3:lengte0; var co:rangel; var dim:rangel;
                  var TOTAAL:range3; var ac,N:integer;
                  var FG1,FG2,DELTAFC2:real);

```

```

type DIMENSIE=array[1..10,0..30] of real;

```

```

var I,P,lengte:integer;
    out      :text;
    eind     :DIMENSIE;
    FG2begin :real;

```

```

begin

```

```

    FG2begin:=FG2;lengte:=N;
    assign(out,naam);rewrite(out);
    for I:=1 to ac do
    begin
        writeln(out,'De ',woord1,' voor conc. ',co[I]:6:4,' en ',woord2,
                 FG1:9:6,' ',woord3,' ');
        writeln(out,lengte);
        for P:=0 to N-1 do
        begin
            eind[I,P]:=TOTAAL[I,P]/dim[I];
            writeln(out,FG2:12,' ',eind[I,P]);
            FC2:=FG2+DELTAFC2;
        end;FC2:=FG2begin;
    end;close(out);
end;

```

```

end;

```

```

{*****
Toelichting : Plotfile biedt de mogelijkheid om de uiteindelijk berekende
resultaten, in naar keuze een van drie eenheden, in een file
te zetten waarvan de vorm geschikt is om door een plotprogr.
te worden omgezet in een grafiek.

```

```

naam ==>[ -SCplotnr.DAT- / -CMplotnr.DAT- / -Mplotnr.DAT-

```

```

woord1 ==> CHI=>[ emu/g          [ J/g K          [ emu/g
                  emu/mol        , CM=>[ J/mol K        , M=>[ emu/mol
                  [ emu/mol m.i.    [ J/mol m.i. K    [ emu/mol m.i.

```

```

woord2/woord3=>[ temp. T=/K of veld H=/T

```

```

TOTAAL[I,P] ==>[ -CHITOT[I,P]- / -CMTOT[I,P]- / -MTOT[I,P]-

```

```

DIM[I] ==>[ -molmassa[I]-      ==> per gram
            -een = [1,1,...,1]- ==> per mol
            [ -co[I]-          ==> per mol magn. ionen

```

```

ac      = aantal concentraties
co[I]   = concentratie I
N       = aantal temperatuur- of veldintervallen
FG1     = H/T
FG2     = T/H
DELTAFC2 = deltaT/deltaH

```

```

*****}

```

