

**MASTER**

**De magnetische soortelijke warmte van de verdunde magnetische halfgeleiders  $Zn_{1-x}Co_xSe$   
en  $Zn_{1-x}Fe_xS$**

Janse, E.W.

*Award date:*  
1991

[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.

Technische Universiteit Eindhoven  
Faculteit der Technische Natuurkunde  
Vakgroep Vaste Stof

De magnetische soortelijke warmte  
van de verdunde magnetische halfgeleiders  
 $Zn_{1-x}Co_xSe$  en  $Zn_{1-x}Fe_xS$

E.W. Janse

Verslag van een afstudeeronderzoek in de  
werkenheid Coöperatieve Verschijnselen  
van de vakgroep Vaste Stof

Begeleiding: Dr.ir. H.J.M. Swagten  
Drs. P.J.T. Eggenkamp

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

augustus 1991

*Aan Zeeland*

## Samenvatting

In dit rapport wordt verslag gedaan van magnetische eigenschappen van  $Zn_{1-x}Co_xSe$  en  $Zn_{1-x}Fe_xS$ . Het werk maakt onderdeel uit van het onderzoek naar verdunde magnetische halfgeleiders, zoals gedaan in de werkeenheid Coöperatieve Verschijnselen van de vakgroep Vaste Stof.

De magnetische soortelijke warmte van  $Zn_{1-x}Co_xSe$  met verschillende kobaltconcentraties  $x$  is gemeten in verschillende magneetvelden. De magnetische soortelijke warmte is voor lage concentraties kwantitatief te beschrijven met een antiferromagnetische interactie met een lange dracht. Hiertoe is de macht  $n$  in de interactie-dracht met het functioneel verband  $J(R) = J_0/R^n$ , gevarieerd. De optimale beschrijving met  $6 \leq n \leq 6.6$ , is in overeenstemming met de reeds bekende gegevens omtrent de dracht.

Van de nieuwe verdunde magnetische halfgeleider  $Zn_{1-x}Fe_xS$  is de magnetische soortelijke warmte voor verschillende concentraties gemeten. Uit de metingen in een magneetveld blijkt dat de grondtoestand niet ontaard is. Uit susceptibiliteitsmetingen zijn geen algemene uitspraken over de dracht van de interactie tussen de ijzerionen af te leiden. Daarom zijn er twee beschrijvingen van de soortelijke warmte vergeleken, te weten een lange dracht interactie analoog aan Mn-DMS  $J(R)/k_B = (-25 \text{ K})/R^7$ , en een beschrijving waarbij alleen naaste burens wisselwerken met een interactiesterkte  $J_{NN}/k_B = -25 \text{ K}$ . De beide beschrijvingen blijken weinig te verschillen. De magnetische soortelijke warmte van  $Zn_{1-x}Fe_xS$  is voor lage concentraties vrij nauwkeurig te beschrijven. De excess-soortelijke warmte is het best te beschrijven met een lange dracht interactie.

# INHOUDSOPGAVE

	Samenvatting	
	Inhoud	
Hoofdstuk 1	Inleiding	1
Hoofdstuk 2	De soortelijke warmteopstelling	4
Hoofdstuk 3	Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Se: introductie	7
3.1	De experimenteel bekende gegevens	7
3.2	Het energieniveauschema	10
3.3	Het ENNPA-model	13
Hoofdstuk 4	De experimenten en hun beschrijving	16
4.1	De magnetische soortelijke warmte van Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Se	16
4.2	De beschrijving van de magnetische soortelijke warmte	19
4.3	De beschrijving van susceptibiliteit en magnetisatie	27
	Conclusies en suggesties betreffende Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Se	31
Hoofdstuk 5	Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S: introductie	33
5.1	Het energieniveauschema	33
5.2	De dracht van de interactie	35
Hoofdstuk 6	De soortelijke warmte van Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S	38
6.1	Inleiding	38
6.2	De modelbeschrijving van de magnetische soortelijke warmte	44
	Conclusies en suggesties betreffende Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S	48
	Literatuur	50
Appendix A	De Schottky soortelijke warmte	
B	De kristalveldparameters	
C	Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S: overige gedane experimenten	
Dankwoord		

## Hoofdstuk 1

### Inleiding

In dit werk wordt verslag gedaan van magnetische eigenschappen van verdunde magnetische halfgeleiders, ook wel Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) genaamd. Dit zijn halfgeleiders waarin een fractie van de kationen vervangen is door magnetische ionen. Dit kunnen overgangsmetalen zijn die een niet volledig gevulde 3d schil hebben, zoals Mn, Fe of Co. Soms worden ook ionen gesubstitueerd van zeldzame aarde elementen, zoals Gd of Eu. Deze fractie  $x$  magnetische ionen in de verdunde magnetische halfgeleider  $A_{1-x}M_xB$  kan, afhankelijk van halfgeleider AB en het overgangsmetaal M, variëren van zeer lage concentraties tot enige tientallen procenten.

Zowel de magnetische als de halfgeleidende eigenschappen van deze materialen zijn boeiend. De substitutie van magnetische ionen beïnvloedt de halfgeleider-eigenschappen. Zo kan bijvoorbeeld de Zeemansplitsing versterkt worden. Dit en een veeltal andere halfgeleider-eigenschappen kunnen bij verdunde magnetische halfgeleiders versterkt worden ten opzichte van de eigenschappen van gewone halfgeleiders. Dit maakt deze materialen interessant voor magneto-electrische en magneto-optische toepassingen. Tijdens het afstudeerwerk zijn de magnetische eigenschappen bestudeerd.

Er zijn meerdere verschillende typen verdunde magnetische halfgeleiders. De halfgeleiders zijn doorgaans uit de groepen II-V, II-VI of IV-VI van het periodiek systeem. In de groep Coöperatieve Verschijnselen wordt de laatste jaren aan de laatste twee typen onderzoek verricht, waarbij het accent ligt op de magnetische eigenschappen. Bij IV-VI DMS is de magnetische (d-d-)interactie kleiner en geheel anders van aard dan bij de II-VI DMS. Tijdens deze afstudeerperiode waren enige II-VI DMS onderwerp van onderzoek.

De II-VI verdunde magnetische halfgeleiders zijn het eenvoudigst te prepareren als  $Mn^{2+}$  gesubstitueerd wordt. Daarom zijn mangaanhoudende DMS vanaf het begin van de jaren tachtig het uitvoerigst onderzocht. Dit zijn de essenties van de resultaten van die experimenten [Denissen 86]:

- 1) de susceptibiliteit vertoont bij hoge temperaturen Curie-Weiss gedrag met een negatieve Curie-Weiss temperatuur hetgeen een antiferromagnetische interactie impliceert;

- 2) de susceptibiliteit vertoont bij lage temperaturen een kink of cusp bij de freezingtemperatuur  $T_f$ . Hier vindt een overgang van de paramagnetische naar een zogenaamde spinglasfase plaats. (In een spinglasfase zijn de spins 'vastgevroren' in willekeurige richting);
- 3) de soortelijke warmte vertoont geen anomalie bij deze freezingtemperatuur zoals verwacht bij een normale tweede orde faseovergang. Er is een breed maximum dat verschuift naar hogere temperaturen als de concentratie  $x$  stijgt;
- 4) de magnetisatie komt met toenemend veld bij een zogenaamde technische verzadigingsmagnetisatie die veel kleiner is dan de verzadigingsmagnetisatie voor vrij  $Mn^{2+}$ . Dit duidt op een antiferromagnetische koppeling tussen de mangaanionen. Daarna treden met toenemend veld stappen op in de magnetisatie.

De experimenteel gevonden magnetische effecten zijn toe te schrijven aan een antiferromagnetische interactie met een lange dracht. Zodoende hebben we te maken met een random verdund systeem waarin elk magnetisch ion interactie vertoont met alle anderen. Een beschrijving van zo'n systeem is mogelijk met een paar- en triplebenadering. Als de wisselwerkende mangaanionen namelijk gefactoriseerd worden in paren en triples, dan zijn de experimentele gegevens goed te beschrijven [Denissen 86].

Kobalt- en ijzerhoudende verdunde magnetische halfgeleiders zijn nog veel korter onderwerp van onderzoek. Het kobaltion heeft een spin- én een baanimpulsmoment. Voor de energieniveaus die voor magnetische metingen bij lage temperaturen van belang zijn, treedt echter geen spinbaankoppeling op omdat het laagste energieniveau, dat meer dan 1000 K van de hoger gelegen niveaus is gescheiden, een baansinglet is ( $L = 0$ ). De magnetische ionen blijken, net als bij Mn-DMS, een antiferromagnetische interactie te hebben met een lange dracht. Over deze dracht zijn nog weinig gegevens bekend. Om meer inzicht te krijgen in de dracht, zijn soortelijke warmte metingen verricht aan  $Zn_{1-x}Co_xSe$ , met lage kobaltconcentraties  $x$ . De hieruit bepaalde magnetische soortelijke warmten zijn vergeleken met modelberekeningen waarin de dracht gevarieerd is.

Ook van de nieuwe verdunde magnetische halfgeleider  $Zn_{1-x}Fe_xS$  is de magnetische soortelijke warmte bepaald. Het voordeel van deze Fe-DMS is dat het rooster ZnS de kleinste warmtecapaciteit heeft van alle II-VI halfgeleiders waarin ijzer gesubstitueerd kan worden, hetgeen een zinvolle interpretatie van de experimentele

gegevens mogelijk maakt. Bij ijzerhoudende verdunde magnetische halfgeleiders heeft het baanimpulsmoment een grotere invloed op de magnetische eigenschappen dan bij Co-DMS het geval is. Door het optreden van spinbaan-koppeling zijn modelberekeningen veel gecompliceerder, en is een kwantitatieve analyse van de Fe-Fe-interactie bijna niet mogelijk. Over de dracht van de interactie tussen de magnetische ionen zijn daarom bij ijzerhoudende DMS nauwelijks experimentele gegevens voorhanden. In dit kader is, naast de soortelijke warmte, ook de susceptibiliteit van  $Zn_{1-x}Fe_xS$  gemeten, om net als bij Mn-DMS tot een uitspraak te kunnen komen over het verloop van de interactie als functie van de afstand tussen de magnetische ionen. Bovendien zijn er modelberekeningen gedaan met zowel een lange dracht, als ook met alleen naaste buur interactie.

De opbouw van dit verslag is als volgt. In hoofdstuk 2 wordt de opstelling waarmee de soortelijke warmte is gemeten behandeld. Het model van  $Zn_{1-x}Co_xSe$  wordt in hoofdstuk 3 besproken. In het daarop volgende hoofdstuk worden de metingen van de soortelijke warmte met modelberekeningen gepresenteerd, gevolgd door de conclusies. In hoofdstuk 5 wordt het model van  $Zn_{1-x}Fe_xS$  beschreven gevolgd door de soortelijke warmte- en susceptibiliteitsmetingen samen met modelberekeningen in hoofdstuk 6. Het verslag wordt afgesloten met hoofdstuk 7 waarin de conclusies betreffende de beide DMS  $Zn_{1-x}Co_xSe$  en  $Zn_{1-x}Fe_xS$  vermeld zijn.

In appendix A is ter oriëntatie de Schottky-soortelijke warmte besproken. In appendix B wordt toegelicht hoe de kristalveldparameters, noodzakelijk voor modelberekeningen bij  $Zn_{1-x}Fe_xS$ , gekozen zijn. In appendix C wordt in het kort een toelichting gegeven op de overige experimenten betreffende  $Zn_{1-x}Fe_xS$ , die zijn gedaan.



## Hoofdstuk 2

### De soortelijke warmteopstelling.

De soortelijke warmte van een stof is gedefinieerd als  $C = \partial Q / \partial T$  per mol stof. De warmtecapaciteit wordt gemeten met de hier beschreven opstelling waarna via massabepaling de soortelijke warmte bepaald wordt.

Het sample (7 in figuur 2.1) wordt met een stukje teflon vastgebonden op de samplehouder (4). Op deze drager is wat apiezon-vet gesmeerd om een goede warmteoverdracht tussen sample en drager te krijgen. Met een stookweerstand (9), bevestigd op de drager wordt een temperatuurverhoging  $\Delta T$  bewerkstelligd door een tijdsduur  $\Delta t$  te stoken. Mits de temperatuurverhoging klein is geldt voor de warmtecapaciteit van drager, vet, teflon en sample:  $C = \partial Q / \partial T = I^2 \cdot R \cdot \Delta t / \Delta T$ . Vervolgens moet de gemeten warmtecapaciteit verminderd worden met de geijkte bijdragen van drager, teflon en vet (indien de massa's bepaald zijn) om de warmtecapaciteit van het sample te bepalen. De lege drager is voor het laatst geijkt in 1990 [Willekens].

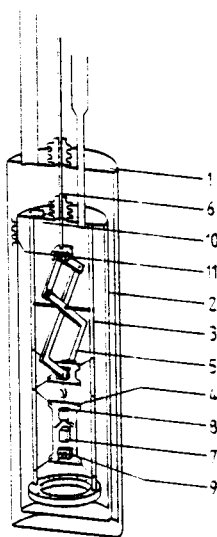


Fig. 2.1 De soortelijke warmteopstelling  
[Denissen 86]

Om de temperatuursverhoging  $\Delta T$  te kunnen meten is een carbon-glasthermometer (8) op de drager gemonteerd. Om de temperatuursafhankelijke weerstand te kunnen bepalen is de carbon-glasthermometer in een vier-draads ac-weerstandsbrug ( $f=30$  Hz) opgenomen. Hiermee is met behulp van fasegevoelige detectie de temperatuur tussen 1.5 en 55 K te bepalen, met een nauwkeurigheid van 0.2 % [Derksen 91]. Bij de aanwezigheid van een magneetveld is er een empirisch bepaalde

temperatuurscorrectie nodig van enige mK (ter indicatie, 30 mK bij  $T = 10$  K en  $B = 3$  T). Het in de thermometer gedissipeerde vermogen is enige ordes kleiner dan dat toegevoerd door de stookweerstand, en zal de nauwkeurigheid van de meting dus niet nadelig beïnvloeden.

De metingen van de soortelijke weerstand in een magneetveld geschieden met een supergeleidende magneet. Deze solenoïde van NbTi (hoge  $H_c$ ) omringt de drager dusdanig dat het sample zich in het hart van de magneet bevindt. De maximale veldsterkte is 3 tesla. De magneet bevindt zich in het later nog genoemde heliumbad.

Om de metingen bij temperaturen onder 50 K te kunnen doen is een uitgebreid kryogeen gedeelte aanwezig, dat hier nog eens kort beschreven wordt [Stoffels 88]. De preparaathouder is met nylondraden thermisch geïsoleerd aan het koperen frame (3) van de insert opgehangen. Het geheel van samplehouder, sample en toebehoren wordt omsloten door de zogenaamde binnenpot (2). De binnenruimte hiervan wordt vacuüm gezogen. Er is dus alleen een goed warmtecontact tussen het sample en (via vet en teflon) de drager. De temperatuur van de binnenpot kan geregeld worden met een (tweede) stookweerstand (11) en thermometer (10) op de binnenpot, beide verbonden met een driedraads regelbrug. Zo is de omgevingstemperatuur van het sample te regelen door warmtegeleiding via het (slechte) warmtecontact van het gas op lage druk ( $< 10^{-5}$  torr  $\approx 10^{-8}$  bar).

De binnenpot is omgeven door een buitenpot (1). Hiertussen bevindt zich contactgas. Als de binnenpot warmgestookt wordt (dat wil zeggen: warmer dan het heliumbad waar de buitenpot direct inhangt), dan moet het warmtecontact tussen binnenpot en heliumbad slecht zijn en moet er dus contactgas uit de buitenpot gepompt worden. Moet het sample worden gekoeld (b.v. bij het vullen of afpompen van het heliumbad) dan is juist een goed warmtecontact, dus een hogere contactgasdruk ( $\approx 0.5$  mbar gemeten bij kamertemperatuur) noodzakelijk. Bovendien is er een warmteschakelaar (5 en 6) aangebracht. Deze kan een warmtecontact tot stand brengen tussen de sampledrager en het heliumbad. Met een afgepompt heliumbad zijn zo temperaturen van omstreeks 1.5 K te bereiken. Het heliumbad bevindt zich in een kryostaat. Deze kryostaat wordt omgeven door een stikstofbad. Ook het stikstofbad bevindt zich in een kryostaat.

Bij de ideale meting treedt voor en na het stoken geen temperatuursdrift op (zie

figuur 2.2a). In werkelijkheid hoeft dit niet het geval te zijn. Na het stoken verdeelt de toegevoerde warmte zich over sample en samplehouder gedurende de tijdsduur  $\tau$ , de zogenaamde overshoottijd. Voor de meting kan de omgevingstemperatuur (in de binnenpot) hoger zijn dan de temperatuur van het sample. Na de overshoottijd kan het sample warmer of kouder dan zijn omgeving zijn. Dit resulteert in een negatieve of een positieve helling. Uit de hellingen voor het stoken en na de overshoottijd  $\tau$  wordt (geautomatiseerd) met behulp van lineaire extrapolatie de virtuele instantane temperatuurverhoging  $\Delta T$  op het tijdstip halverwege het werkelijke stookinterval berekend (zie fig 2.2b).

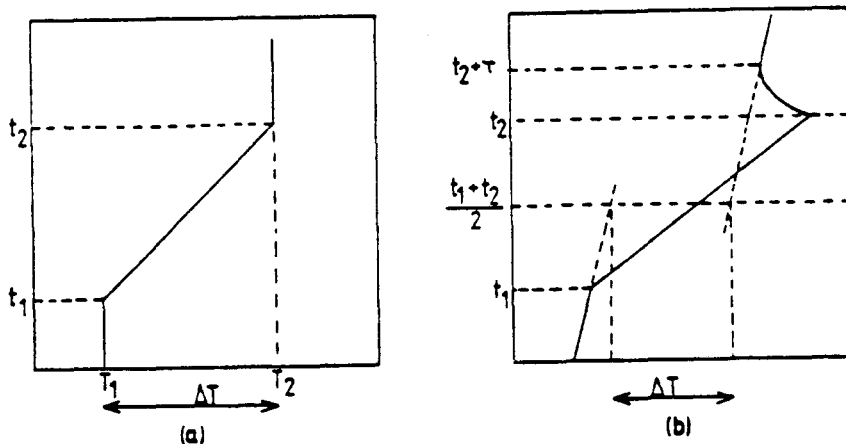


Fig. 2.2 Het temperatuurverloop tijdens het nemen van een meetpunt als functie van de tijd: (a) ideale meting (b) reële meting.

Bij deze lineaire extrapolatie is de fout minimaal bij zo vlak mogelijke hellingen (zo verticaal mogelijk in de figuur). Het is dus zaak de temperatuursdrijf te minimaliseren door de schildtemperatuur bij te regelen zodanig dat deze ongeveer dezelfde temperatuur heeft als het sample.

### Hoofdstuk 3

## Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se: introductie

In dit hoofdstuk worden eerst de experimenteel bekende gegevens van Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se besproken (§ 3.1). Het blijkt dat er een lange dracht interactie is tussen de kobaltionen. In de tweede paragraaf wordt het energieschema van kobaltionen in het kristalveld van ZnSe zonder wisselwerking en mét een d-d-interactie getoond. Uit de energiespectra zijn de thermodynamische grootheden zoals de magnetische soortelijke warmte te berekenen. Hiertoe moet het systeem benaderd worden door een groot aantal deelsystemen. Deze factorisatie wordt gegeven door het ENNPA-model (§ 3.3).

### §3.1

#### De experimenteel bekende gegevens

De bekende magnetische gegevens van Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se, Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S, Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se en

	Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Se	Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> S	Cd <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Se	Cd <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> S
$g_{\text{eff}}$	2.270 <sup>1</sup> 2.274 <sup>2</sup> 2.27 <sup>3</sup>	2.248 <sup>1</sup>	2.30 <sup>4</sup>	
$S_{\text{eff}}$	1.43 ± 0.1 <sup>5</sup>	1.47 ± 0.1 <sup>5</sup>		
$J_1 / k_B$	- 50 <sup>6</sup> ± 1	- 47 ± 0.6 <sup>6</sup>	- 37 ± 5 <sup>7</sup>	
$J_2 / k_B$	- 3.04 ± 0.1 <sup>9</sup>	- 2.25 ± 0.2 <sup>9</sup>		
$J_3 / k_B$	- 0.8 <sup>9</sup>			
$D / k_B^a$			0.72 ± 0.03 <sup>8</sup> 1.0 ± 0.1 <sup>7</sup>	0.97 ± 0.03 <sup>8</sup> 0.85 ± 0.1 <sup>7</sup>
$n^b$	6.8 <sup>10</sup>		6.0 ± 0.1 <sup>8</sup>	6.0 ± 0.1 <sup>8</sup>
<sup>1</sup> [Ham 60]		<sup>4</sup> [Adachi 90]	<sup>7</sup> [Lewicki 90]	
<sup>2</sup> [Henning 66]		<sup>5</sup> [Lewicki 89]	<sup>8</sup> [Lewicki 91]	
<sup>3</sup> [Krebs 88]		<sup>6</sup> [Giebultowicz 90]	<sup>9</sup> [Shapira 90]	
			<sup>10</sup> [Twardowski 90]	

<sup>a</sup> D is een anisotropieterm in hamiltoniaan

<sup>b</sup> n is de macht van de afstand in de later behandelde lange dracht van de interactie.

*tabel 3.1. De bekende magnetische gegevens van vier Co-DMS*

$\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$  zijn zo volledig mogelijk samengevat in tabel 3.1. De gegevens van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  worden hier besproken.

In 1988 werd de magnetisatie van  $\text{Zn}_{0.984}\text{Co}_{0.016}\text{Se}$  gemeten [Jonker 88]. De technische verzadigingsmagnetisatie bleek 0.6 maal de maximaal verwachte verzadigingsmagnetisatie voor de fractie  $x$  kobaltionen zonder interactie:

$$M_{\text{max,verz}} = N_0 \cdot x \cdot g \cdot \mu_B \cdot \langle S_z \rangle \quad (3.1)$$

met  $N_0$  het getal van Avogadro,  $\mu_B$  het Bohrmagneton en de laatste factor de verwachtingswaarde van het spinimpulsmoment van kobaltionen evenwijdig met het aangelegde magneetveld. Deze verwachtingswaarde is volgens Jonker c.s. ook te schrijven als

$$\langle S_z \rangle = S \cdot B_s(y) \quad (3.2)$$

met  $B_s(y)$  de welbekende Brillouinfunctie als functie van  $y = g\mu_B SB/k_B T$ . De essentie is echter dat de experimenteel bepaalde magnetisatie kleiner is dan deze theoretische paramagnetische verzadigingsmagnetisatie. Hieruit volgt dat er een antiferromagnetische koppeling tussen de spins van het kobalt is, waardoor de verzadigingsmagnetisatie wegens niet parallelle spins lager is.

In 1989 verscheen er een groter aantal artikelen over  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ . Allereerst werd er melding gemaakt van magnetoreflexie experimenten waaruit volgt dat  $N_0(\alpha-\beta) = 2420 \pm 40$  meV [Liu 89], met  $\alpha$  en  $\beta$  de wisselwerkingsintegralen voor electronen in de geleidingsband respectievelijk gaten in de valentieband. Dit verschil is veel groter dan bij Mn- en Fe-DMS. De verwachting is dat net als deze spd-interactie, ook de dd-interactie sterker zal zijn.

Uit susceptibiliteitsmetingen bij hoge temperaturen bleek opnieuw het antiferromagnetische karakter van de wisselwerking [Lewicki 89]. De metingen vertonen namelijk Curie-Weissgedrag met een negatieve Curie-Weisstemperatuur, die gemiddeld  $\Theta = -72 \pm 11$  kelvin is. In de Mean Fieldbenadering is deze Curie-Weisstemperatuur evenredig met de som van de interactiesterktes over alle mogelijke omgevingen van een magnetisch ion:

$$\Theta = 2xS(S+1) \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} J_{\nu} / 3k_B \quad (3.3),$$

met  $\nu$  de schil met straal  $R_{\nu}$  rond een magnetisch ion. In vergelijking met Mn-DMS is de Curie-Weiss temperatuur aanzienlijk groter. Dit duidt erop dat, naast de in de vorige alinea genoemde spd-interactie, ook de d-d-interacties tussen de magnetische ionen sterker zijn dan bij mangaanhoudende verdunde magnetische halfgeleiders.

Met neutronenverstrooiing werd in datzelfde jaar de naaste buurinteractiesterkte  $J_1$  bepaald:  $J_1 / k_B = -50 \pm 1$  K. Dit is inderdaad veel groter dan de interactiesterkte die van Mn-DMS bekend is ( $J_1 / k_B = -13$  K bij  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ).

In een artikel van Shapira c.s. uit 1990 wordt verslag gedaan van magnetisatiestappen in  $Zn_{1-x}Co_xS$  en  $Zn_{1-x}Co_xSe$  [Shapira 90]. De magnetisatie vertoont net als bij mangaanhoudende DMS stappen bij bepaalde magneetvelden  $H$ . De magnetisatie is evenredig met de afgeleide van de vrije enthalpie  $G$  naar het magneetveld:

$$M = - \partial G / \partial B = - \sum_i (\partial E_i / \partial B) \cdot \exp(-E_i / k_B T) / Z \quad (3.4)$$

Hierin is  $Z$  de kanonieke toestandssom. De magnetisatie zal dus bij lage temperaturen stappen vertonen, als energieniveaus het grondniveau kruisen (ter illustratie figuur 3.1). Er zal dan gelden dat  $\Delta E = ng\mu_B H$ , met  $n = 1, 2$  of  $3$ . Deze energieafstand is voor twee of drie magnetische ionen met een wisselwerking, een

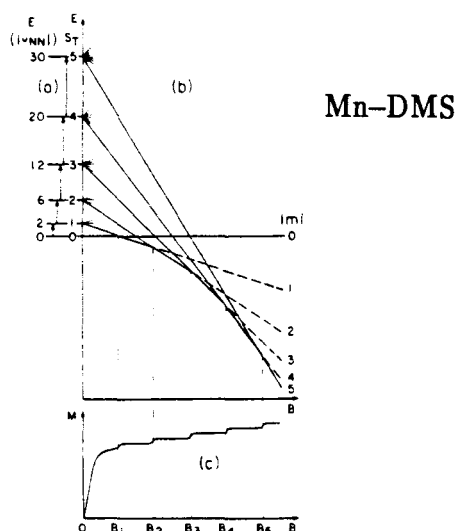


Fig 3.1 Het optreden van magnetisatiestappen bij het kruisen van energieniveaus.

geheel aantal maal de interactiesterkte, zoals vooruitlopend op het onderwerp in figuur 3.3 te zien is. Zo kan uit de velden waar de magnetisatiestappen optreden de interactiesterkte bepaald worden. Bij mangaanhoudende verdunde magnetische halfgeleiders is zo de naaste buur interactiesterkte  $J_{NN}$  bepaald [Shapira 84]; deze is in goede overeenstemming met de naaste buur interactiesterkte zoals gemeten met neutronenverstrooiing [Giebultowicz 87].

Bij Co-DMS zouden de magnetisatiestappen ten gevolge van naaste buur interactie pas bij zeer hoge magneetvelden optreden, omdat de interactiesterkte  $J_{NN}$  in vergelijking met mangaanhoudende DMS relatief zo groot is. De stappen in de magnetisatie ten gevolge van verder weggelegen magnetische burenen, zijn echter wel waargenomen. Op deze manier is gevonden dat voor de next-nearest en de next-next-nearest neighbor interactiesterkte in  $Zn_{1-x}Co_xSe$   $J_2/k_B = 3.04 \pm 0.1$  K, en  $J_3/k_B = 0.8$  K. Bij  $J_3$  wordt geen foutenmarge opgegeven. Als men de interactiesterkte als functie van de afstand zoekt, kan men dus gebruik maken van het feit dat de interactiesterkte op (genormeerde) afstand  $R = \sqrt{2}$  ( $J_2$ ) en op afstand  $R = \sqrt{3}$  ( $J_3$ ) bepaald is. We komen hier verderop nog uitgebreid op terug in het kader van de zogenaamde lange dracht-interactie.

### §3.2

#### Het energieniveauschema van $Co^{2+}$ -ionen gesubstitueerd in ZnSe

De magnetische thermodynamische grootheden zoals de magnetisatie, de magnetische soortelijke warmte en de susceptibiliteit worden bepaald door de ligging van de energieniveaus. Het energieniveauschema van kobaltionen mét en zónder interactie wordt hier beschreven.

Het energiespectrum van kobaltionen (zonder interactie met magnetische burenen) in een halfgeleider met een kubische structuur, is in wezen een modificatie van het energieschema van het vrije  $Co^{2+}$ -ion. De  $3d^7$  electronenconfiguratie van het vrije ion leidt tot een  $^4F$  spectroscopische grondterm. Deze is  $(2S+1) \cdot (2L+1) = 28$ -voudig ontaard. De 7 valentie-electronen leiden namelijk tot een spinimpulsmoment  $S = (5-2) \cdot 1/2 = 3/2$  en een baanimpulsmoment  $L = 2+1 = 3$  omdat 5 spins parallel (met  $\sum m_L = 0$ ) en 2 spins (met  $m_L = 1$  en  $m_L = 2$ ) antiparallel gericht zijn.

In  $Zn_{1-x}Co_xSe$  is het kobaltion door de kubische structuur van het ZnSe tetraëdrisch

omringd door vier seleenionen (zie figuur 3.2). Het elektrische veld dat zo ontstaat

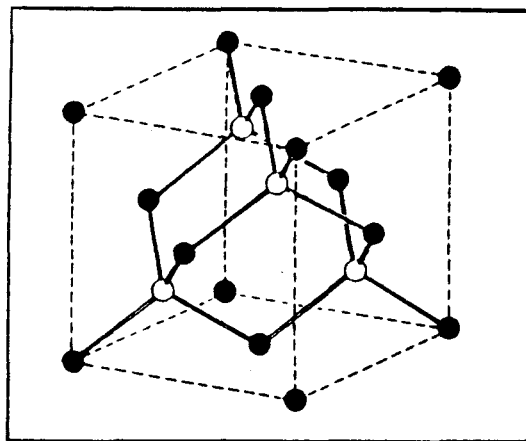


Fig 3.2 De tetraëdrische omringing van een kation door vier seleenionen

leidt tot een opsplitsing van de grondterm in 2 (baan)tripletten ( ${}^4T_1$  en  ${}^4T_2$ ) en 1 (baan)singlet ( ${}^4A_2$ ). Deze (met storingsrekening te berekenen) zogenaamde kristalveldopsplitsing tussen het onderste energieniveau (het singlet) en het laagst gelegen triplet  ${}^4T_2$  is  $10 Dq$  en tussen de tripletten  $8 Dq$ , met  $Dq$  de kristalveldparameter [Weakliem 62]. Zoals gerapporteerd [Lewicki 89] is deze opsplitsing groot: de energieafstand tussen het singlet en het onderste tripletniveau is  $\Delta E ({}^4A_2 - {}^4T_2) = 3750 \text{ cm}^{-1}$  hetgeen overeenkomt met  $5400 \text{ K}$ . Bij lage temperaturen zullen de beide tripletniveaus dus praktisch niet bezet zijn, er treedt echter wel een menging van de bij deze niveaus behorende golf functies op. Hierdoor wordt de Landé-factor groter dan 2, namelijk  $g = 2.27$  [Ham 60].

De tripletniveaus zullen door spin-baankoppeling opsplitsen. Het spinontaarde singlet grondniveau zal dat niet doen omdat voor dit niveau het baanimpulsmoment nul is. Alleen een magneetveld zal de spinontaarding opheffen. Een uitwendig magneetveld  $B$  geeft een Zeemanterm in de Hamiltoniaan:

$$\mathcal{H}_Z = -g \cdot \mu_B \cdot B^z \cdot S^z \quad (3.5).$$

Zoals betoogd in § 3.1 is er echter ook een interactie tussen de verschillende kobaltionen. Deze d-d-interactie (vanwege de 3d-schillen van de magnetische ionen) is in eerste benadering te beschrijven met een isotrope spininteractie volgens Heisenberg:



$$\mathcal{H}_{12} = -2 \cdot J_{\nu} \cdot (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) - g \cdot \mu_B \cdot (S_1^z + S_2^z) \cdot B^z \quad (3.6)$$

Dit is de hamiltoniaan voor twee interacterende magnetische ionen (een paar).

Indien drie deeltjes wisselwerken, zijn er twee gevallen onderscheidbaar: het open en het gesloten triple. Bij een open triple is er alleen wisselwerking met één centraal magnetisch ion. De hamiltoniaan voor een open triple is in eerste benadering gelijk aan

$$\mathcal{H}_{123,0} = -2 \cdot J_{\nu} \cdot (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3) - g \cdot \mu_B \cdot (S_1^z + S_2^z + S_3^z) \cdot B^z \quad (3.7)$$

Bij een gesloten triple hebben ook de twee niet centrale magnetische ionen een wisselwerking. Als deze interactie (tussen de deeltjes 2 en 3) even groot is als de andere interacties (tussen de deeltjes 1 en 3, en 2 en 3), dan is de hamiltoniaan

$$\mathcal{H}_{123,g} = -2 \cdot J_{\nu} \cdot (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3) - g \cdot \mu_B \cdot (S_1^z + S_2^z + S_3^z) \cdot B^z \quad (3.8)$$

Met deze beide energieoperatoren zijn de eigenwaarden voor de energie te berekenen. De respectievelijk  $4^2=16$  en  $4^3=64$  energieniveaus van een paar en triple zonder magneetveld zijn getekend in figuur 3.3. De energieniveaus zijn een geheel maal de interactiesterke  $J(R)$ .

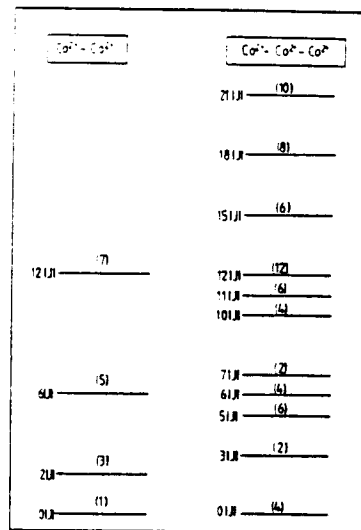


Fig 3.3 Het energieniveauschema van een paar en een open triple.

### §3.3

#### Het ENNPA-model

Met het energieniveauschema van een paar of een triple zijn de hierbijhorende susceptibiliteit, de magnetisatie en de magnetische soortelijke warmte te berekenen. De manier waarop deze thermodynamische grootheden gecombineerd zijn, wordt hier toegelicht.

Daar de hamiltoniaan voor een veel deeltjes-systeem niet exact oplosbaar is, moet het systeem benaderd worden. Dit is mogelijk met het Extended Nearest Neighbor Pair Approximation model, kortweg ENNPA model. Er wordt aangenomen dat het systeem uit vele groepjes van twee of drie wisselwerkende deeltjes bestaat.

Aangenomen wordt hierbij dat deze paren en triples onderling geen wisselwerking hebben. De hamiltoniaan is dan te benaderen door een som van hamiltonianen van alle deelsystemen (de paren en triples). De partitiefunctie wordt dus een produkt van de partitiefuncties van alle deelsystemen. Uit de partitiefunctie zijn de thermodynamische grootheden te berekenen. Om de hamiltonianen van alle deelsystemen te beschrijven, is het Extended Nearest Neighbor Pair Approximation (ENNPA) model een benadering. Alle magnetische ionen worden hierin gefactoriseerd in paren of triples van naaste *magnetische* burenen.

Uit figuur 3.3 blijkt dat de energieafstanden afhankelijk zijn van de interactiesterkte  $J_v$ . Omdat deze interactiesterkte een lange dracht heeft, is deze afhankelijk van de afstand  $R_v$  tussen de magnetische ionen. De energieafstanden voor een paar of een triple, zijn dus ook afhankelijk van deze afstand.

Beschouw een magnetisch ion, gesitueerd in de oorsprong in een rooster waarin alleen de kationplaatsen van belang zijn: alleen op een kationplaats kán zich een magnetisch ion bevinden.

Bekijk eerst de  $N_1$  naaste burenen op genormeerde afstand  $R = 1$ . Het aantal  $N_1$  is afhankelijk van de kristalstructuur. De kans dat één of meer van de  $N_1$  naaste burenen een magnetisch ion is, is  $P_1(x) = 1 - (1-x)^{N_1}$ . De kans op precies twee magnetische naaste burenen van het centraal magnetisch ion, een triple is  $P_2(x) = \binom{N_1}{2} x^2 (1-x)^{N_1-2}$ . Deze kans is voor een fcc-structuur in de eerste schil gelijk aan  $P_2(1\%) = 0.6\%$  als  $x = 1\%$ . De kans op drie of meer magnetische naaste burenen zal voor kleine  $x$  klein zijn en wordt ondergebracht bij de toestand met één

buur (een paar):  $P_1^P(x) = P_1(x) - P_1^T(x)$ , hetgeen voor  $x = 1\%$  in een fcc-structuur gelijk is aan  $P_1^P(x) = 10.8\%$ . Voor schil 2 wordt de kans beschouwd dat de naaste magnetische buur zich in schil 2 bevindt en bovendien geen magnetische buur in schil 1; ook hier wordt zo de kans op een paar of een triple (en bovendien geen magnetische buuren in schil 1) berekend. Vervolgens wordt de kans dat zich één of meer magnetische buuren in schil 3 bevinden beschouwd, vermenigvuldigd met de kans dat er zich geen magnetische buuren in schil een of twee bevinden. Dit wordt zo voortgezet tot schil  $\mu$ , waarvoor geldt dat de kans op minstens een magnetische buur binnen schil  $\mu$  groter is dan 99.5 %.

In het algemeen gelden de hierondergenoemde kansen voor schil  $\nu$  met  $N_\nu$  kationplaatsen en  $n_\mu = \sum_{\nu=1}^{\mu} (N_\nu)$  het aantal plaatsen tot en met schil  $\mu$ . De kans op een triple, dat zijn twee magnetische ionen in schil  $\nu$  en bovendien geen magnetische buuren in dichterbij gelegen schillen:

$$P_\nu^T(x) = \binom{N_\nu}{2} x^2 (1-x)^{N_\nu-2} (1-x)^{n_\nu-1} = \binom{N_\nu}{2} x^2 (1-x)^{n_\nu-2} \quad (3.9)$$

$$P_\nu(x) = (1-x)^{n_\nu-1} - (1-x)^{n_\nu} \quad (3.10)$$

is de kans op minstens een magnetisch ion in schil  $\nu$  en geen in dichterbij gelegen schillen. De kans op een paar wordt benaderd door

$$P_\nu^P(x) = P_\nu(x) - P_\nu^T(x) \quad (3.11)$$

wat eigenlijk de kans is op één, of meer dan twee magnetische ionen in schil  $\nu$  en geen, behalve het centrale ion, in dichterbij gelegen schillen.

Als we dus de concentratie  $x$  en de dracht van de interactie  $J_\nu(R)$  kennen, kan ENNPA gehanteerd worden als benadering om thermodynamische grootheden uit te rekenen. De thermodynamische grootheden van de deelsystemen worden dan gewogen naar de kans op een configuratie (paar of triple), en naar de bij deze configuratie behorende afstand  $R_\nu$  tussen de magnetische ionen:

$$A(x) = \sum_{\nu=1}^{\mu} (A_\nu \cdot P_\nu(x)) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\mu} (A_\nu^P \cdot P_\nu^P(x)) + \frac{1}{3} \cdot \sum_{\nu=1}^{\mu} (A_\nu^T \cdot P_\nu^T(x)) \quad (3.12)$$

met  $A$  de susceptibiliteit, de magnetisatie of de magnetische soortelijke warmte. Zie voor een uitgebreidere beschrijving van ENNPA en alternatieve modellen het

proefschrift van Denissen [Denissen 1986].

Met het hier gepresenteerde model (bestaande uit paarbenaderingsmodel en energieniveauschema's), gecombineerd met een dracht van de interactie, kunnen in het volgende hoofdstuk berekeningen met de metingen van de magnetische soortelijke warmte vergeleken worden.

## Hoofdstuk 4

### De experimenten en hun beschrijving

In de eerste paragraaf wordt verslag gedaan van de gemeten magnetische soortelijke warmte van  $Zn_{1-x}Co_xSe$ . Om tot een optimale beschrijving te komen is de dracht van de interactie gevarieerd (§ 4.2). Modelberekeningen met deze dracht zijn in de laatste paragraaf vergeleken met andere experimentele gegevens.

#### §4.1

#### De magnetische soortelijke warmte van $Zn_{1-x}Co_xSe$

Van de verdunde magnetische halfgeleider  $Zn_{1-x}Co_xSe$  is de magnetische soortelijke warmte bekend van een sample met kobaltconcentratie  $x = 0.05$  [Gerrits 89]. Omdat de modelbeschrijving met het kansbenaderingsmodel ENNPA geldt in de verdunde limiet (bij een kleine concentratie  $x$  zijn er weinig hogere orde clusters, en overheersen paren en triples) levert de beschrijving van deze experimenten slechts kwalitatieve overeenkomst. Mede naar aanleiding van Gerrits' suggestie is de magnetische soortelijke warmte van deze DMS bepaald voor kleinere kobaltconcentraties. We hopen zo meer informatie over de dracht van de interactie te verkrijgen.

De warmtecapaciteit is gemeten van twee samples  $Zn_{1-x}Co_xSe$  met verschillende

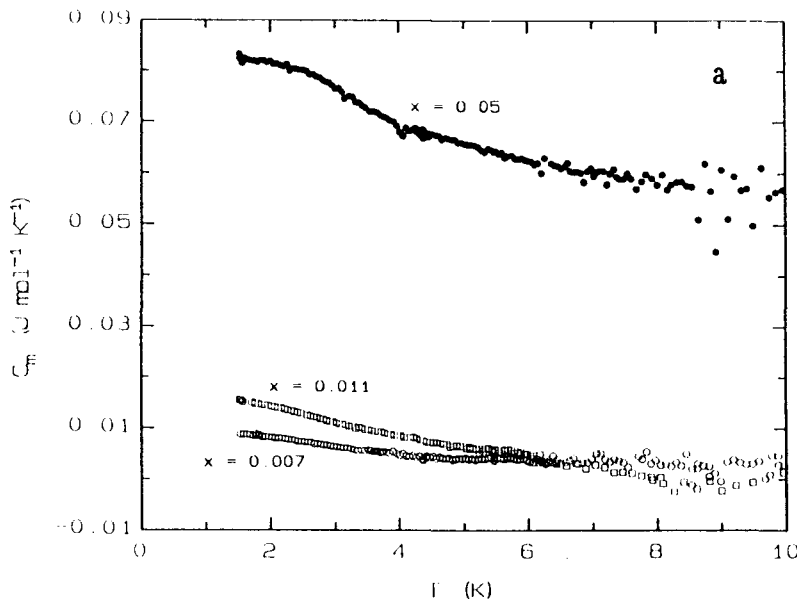


Fig 4.1a De magnetische soortelijke warmte van  $Zn_{1-x}Co_xSe$ ,  $B = 0 \text{ T}$  voor  $x = 0.007$ ,  $x = 0.011$  en  $x = 0.05$  voor  $0 < T < 10 \text{ K}$ .

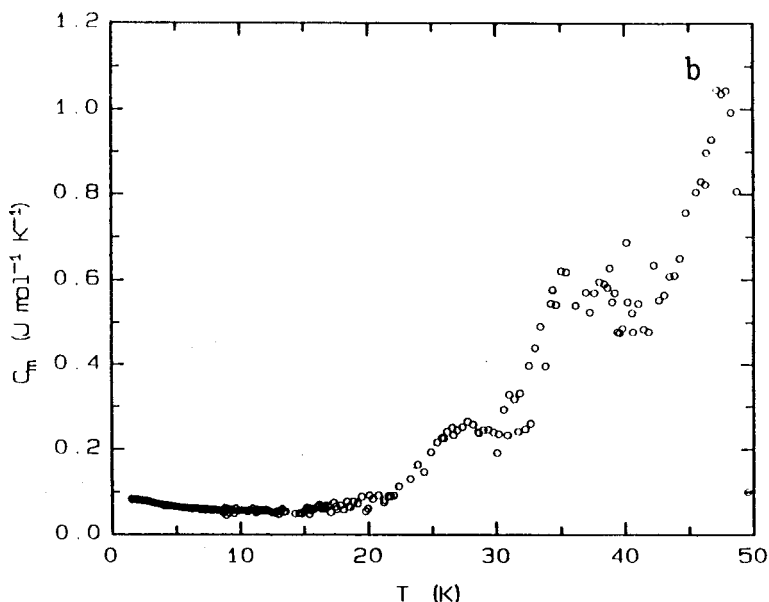


Fig 4.1b De magnetische soortelijke warmte van  $Zn_{1-x}Co_xSe$ ,  $B = 0$  T, voor  $x = 0.05$  en  $0 < T < 50$  K.

kobaltconcentraties:  $x = 0.0071 \pm 0.0004$ , en  $x = 0.0113 \pm 0.0005$ . Deze concentraties is bepaald met electron microprobe analyse. Bovendien is het magneetveld gevarieerd ( $B = 0$  T, 1 T en 2.75 T). De warmtecapaciteiten van drager en rooster zijn van de totale gemeten warmtecapaciteit afgetrokken. Via massabepaling kan zo de magnetische soortelijke warmte bepaald worden. De magnetische soortelijke warmtes in afwezigheid van een magneetveld van de preparaten met de beide lage concentraties zijn weergegeven in figuur 4.1a samen met de al bekende magnetische soortelijke warmte van het sample met hogere kobaltconcentratie [Gerrits 89].

De magnetische soortelijke warmte is voor alle drie de concentraties een dalende functie tot boven  $T = 10$  K. In figuur 4.1b wordt de magnetische soortelijke warmte bij concentratie  $x = 5$  % tot hogere temperaturen getoond. De magnetische soortelijke warmte neemt voor hogere temperaturen toe.

Als roostercomponent van de soortelijke warmte van  $Zn_{1-x}Co_xSe$  (met  $x < 0.05$ ) is de soortelijke warmte van ZnSe genomen. Gebleken is dat deze benadering bij  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  [Twardowski 87] en bij  $Zn_{1-x}Fe_xSe$  voldoet [Swagten 89]. Dit komt doordat de massa van de kobaltionen minder dan 10 % verschilt van de ionmassa van zink. De kleine concentratie kobaltionen op de zinkroosterplaatsen zal het excitatiespectrum van de fononen dus nauwelijks beïnvloeden. De roostercomponent van de soortelijke warmte is gemeten in 1986 en weergegeven in figuur 4.2

[Twardowski 86].

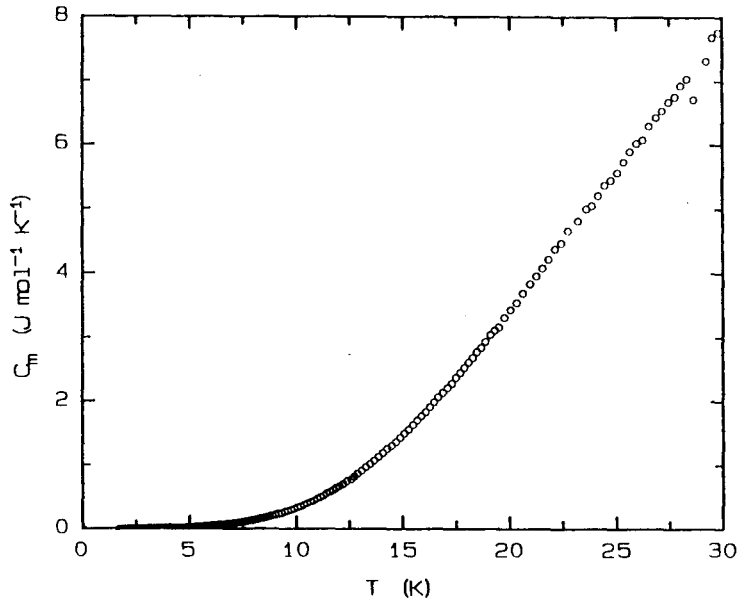
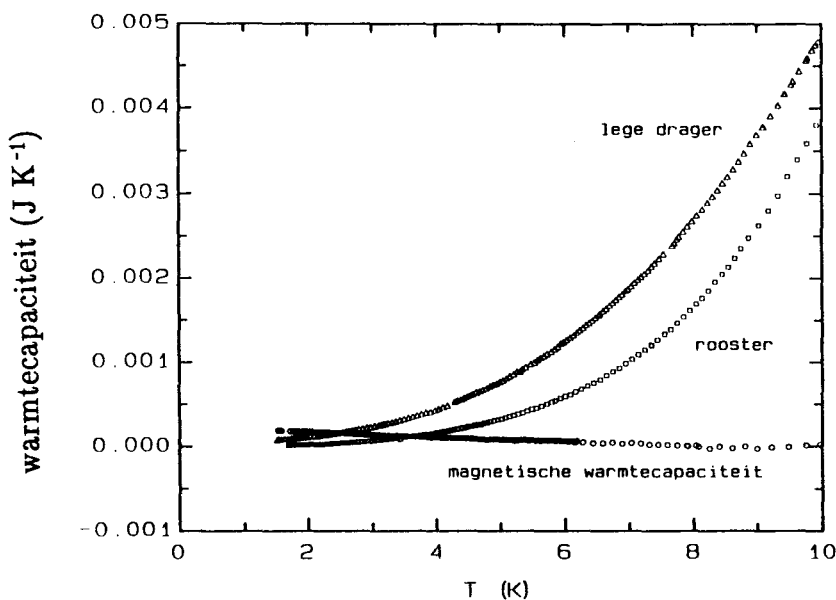


Fig 4.2 De soortelijke warmte van het rooster ZnSe.

De warmtecapaciteit van het rooster neemt toe bij stijgende temperatuur. Daarom geeft een (ten opzichte van de absolute grootte) verhoudingsgewijs gelijke ruis in de totale warmtecapaciteit bij hogere temperaturen een grotere ruis in de magnetische soortelijke warmte dan bij lage temperaturen. Dit is te zien in de figuur 4.1b.

Te zien is dat de magnetische soortelijke warmte bij het sample met lage  $\text{Co}^{2+}$ -concentratie negatieve waarden aanneemt. Dit is te verklaren als aan het



Figuur 4.3 De warmtecapaciteit van het magnetisch systeem, het rooster en de lege drager. De bijdrages van vet en teflon zijn niet getoond.

volgende wordt gedacht. In figuur 4.3 zijn de warmtecapaciteit van de lege drager, van het  $Zn_{1-x}Co_xSe$  en de roostercomponent (de warmtecapaciteit van een sample ZnSe met dezelfde massa als het sample  $Zn_{1-x}Co_xSe$ ) uitgezet tegen de temperatuur. Hieruit blijkt dat de magnetische warmtecapaciteit zeer klein is in verhouding met de totale gemeten warmtecapaciteit. Een kleine fout in de gemeten warmtecapaciteit van rooster of lege drager kan dus al tot een grote fout in de magnetische soortelijke warmte leiden.

De magnetische soortelijke warmte is voor lage temperaturen in afwezigheid van een magneetveld ( $B = 0$  T) ongelijk aan nul. Met de energiespectra van kobaltionen met wisselwerking (figuren 3.3) is in te zien dat er een d-d-interactie is tussen de magnetische ionen.

Als deze interactie alleen zou heersen tussen naaste buren, zou de soortelijke warmte een maximum hebben bij een temperatuur met orde grootte gelijk aan de naaste buur interactiesterkte  $J_{NN} / k_B = -50$  K [Giebultowicz 89], omdat de kleinste energiegap voor wisselwerkende ionen gelijk is aan  $\Delta E = 2|J|$  (zie appendix A). Deze naaste buurbijdrage is experimenteel te zien in figuur 4.1b. In het temperatuurgebied lager dan 10 K zou de magnetische soortelijke warmte ten gevolge van interactie tussen naaste buren praktisch nul zijn, hetgeen in strijd is met de experimentele gegevens (figuur 4.1a).

Alleen een lange-dracht interactie kan de beschrijving verbeteren. De interactiesterkten (en dus de energiegaps voor paren of triples) zullen namelijk kleiner zijn naarmate de kobaltionen zich verder van elkaar bevinden, zodat de magnetische soortelijke warmte zich bij lagere temperaturen zal manifesteren. De volgende paragraaf is hieraan gewijd.

## §4.2

### De beschrijving van de magnetische soortelijke warmte

In de vorige paragraaf is aangetoond dat alleen nearest neighbor-interactie geen goede beschrijving van de experimentele gegevens vormt. Er zijn al enige gegevens over interactiesterktes met verder weggelegen magnetische buren bekend (zie hoofdstuk 3):  $J_2 / k_B = 3.04 \pm 0.1$  K, en  $J_3 / k_B = 0.8$  K (met een onbekende nauwkeurigheid) [Shapira 90]. In deze paragraaf wordt de dracht dusdanig bepaald dat de experimenten optimaal beschreven worden. Deze dracht zal in



overeenstemming met de bekende interactiesterkten moeten zijn. Dit wordt aan het einde van deze paragraaf geïllustreerd.

Voor mangaanhoudende verdunde magnetische halfgeleiders is een long-range interactie gevonden van de vorm  $J(R) = J_0/R^n$ . (De afstand tussen de magnetische ionen  $R$  is geschaald op de afstand tussen kationen, dat is  $\frac{1}{2}\sqrt{2}$  maal de roosterafstand  $a_0$ .) Dit verband tussen interactiesterkte en afstand tussen de magnetische ionen is gebaseerd op een schalingsanalyse [Twardowski 87]. Hierin wordt aangenomen dat de interactiesterkte  $J$  evenredig is met de freezingtemperatuur  $T_f$  waarbij een overgang plaatsvindt van een paramagnetische naar een spinglasfase. Het blijkt experimenteel dat bij Mn-DMS  $T_f \sim x^{n/3}$ . De concentratie  $x$  is omgekeerd evenredig met de derde macht van de gemiddelde afstand tussen twee magnetische ionen. Hieruit volgt de genoemde machtwet. Met deze machtwet (en een afwijkende NN interactiesterkte) blijken alle data goed te beschrijven. Het ligt voor de hand om zo'n machtwet (tezamen met de al bekende naaste buur interactie) ook te gebruiken voor de beschrijving van thermodynamische grootheden van kobalhoudende verdunde magnetische halfgeleiders.

Er zal binnenkort een artikel verschijnen waarin de macht  $n$  van de machtwet  $J(R) = J_0/R^n$ , met behulp van een verband tussen freezing-temperatuur en kobaltconcentratie, wordt bepaald:  $n = 6.3 \pm 1.2$ . [Shand 91]. Dit is gedaan voor de

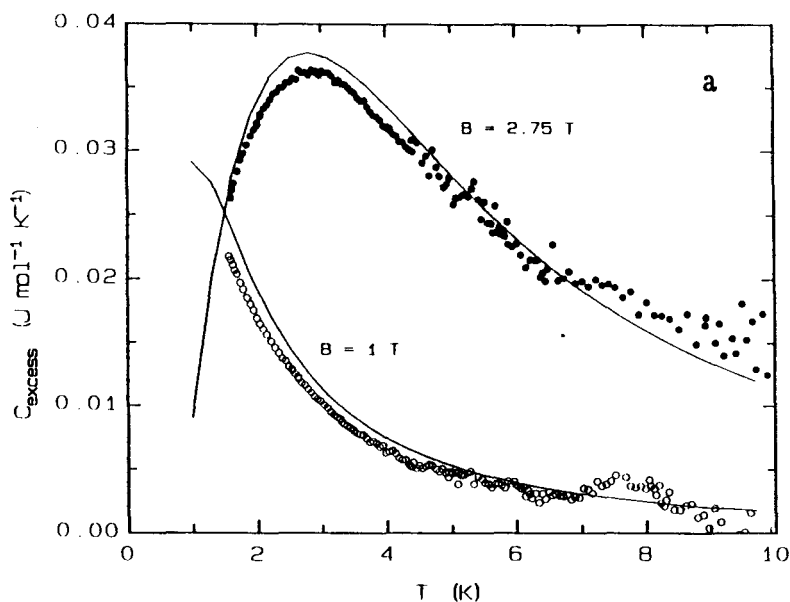


Fig 4.4a De excess-soortelijke warmte (berekend door een spline aanpassing van de s.w. bij  $B = 0 \text{ T}$ ), met modelberekeningen  $J(R)/k_B = (-90 \text{ K})/R^{6.6}$ ,  $x=0.011$ .

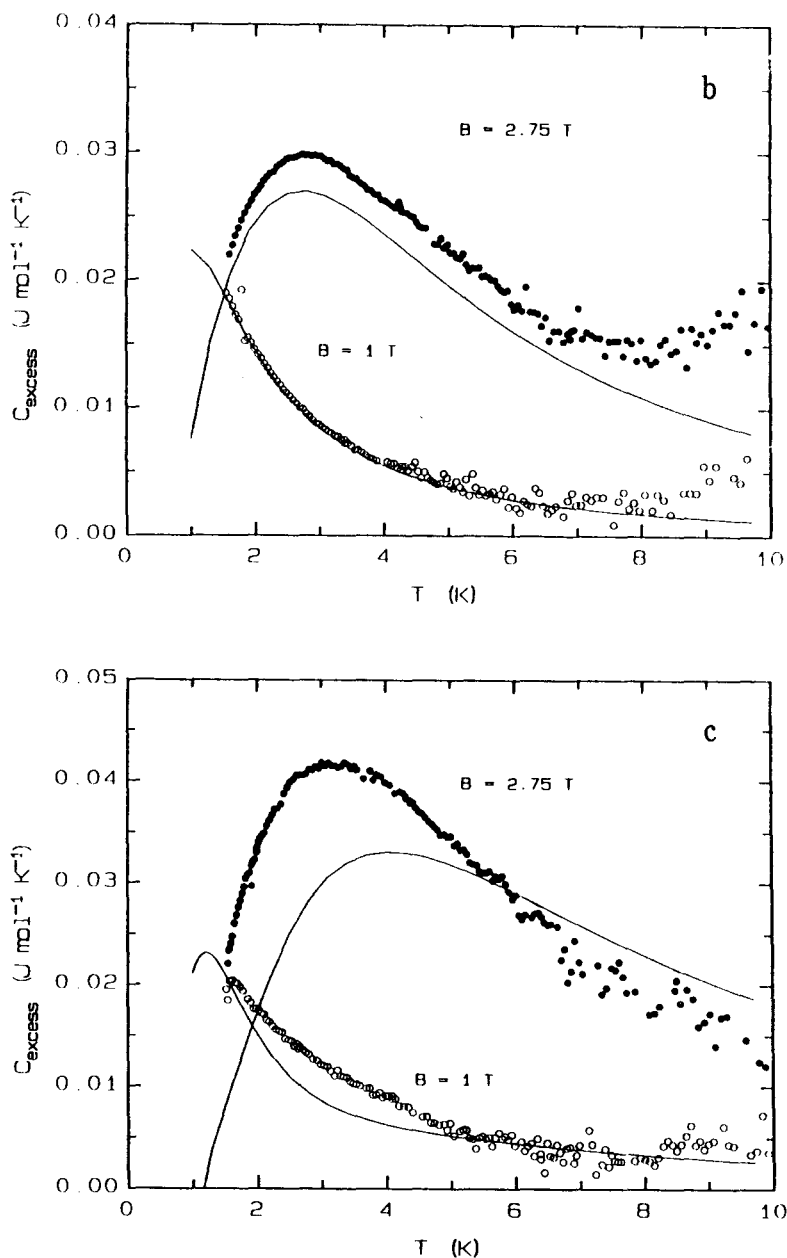


Fig 4.4b en c De excess-soortelijke warmte met modelberekeningen  $J(R)/k_B = (-30 \text{ K})/R^{6.6}$ ;  $x = 0.007$  (b) en  $x = 0.05$  (c) aan  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  verwante DMS  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  en  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ . Verdere informatie over de bepaling van deze macht  $n$  ontbreekt echter vooralsnog.

Geprobeerd is de data te beschrijven met een machtwet zodanig dat de interactiesterkten tussen next-nearest neighbors  $J_2$  en tussen next-next-nearest neighbors  $J_3$  in overeenstemming zijn met de gegevens van Shapira. Dit levert de volgende lange-dracht op:  $J(R)/k_B = -30/R^{6.6}$  Kelvin. (Deze macht is in overeenstemming met de genoemde dracht  $n = 6.3 \pm 1.2$ .) De bij deze dracht behorende modelberekeningen zijn weergegeven in de figuren 4.4a-c. Hierin is de

excess-soortelijke warmte uitgezet tegen de temperatuur. Met excess-soortelijke warmte wordt (hier) het verschil van de soortelijke warmtes in aan- en afwezigheid van een magnetveld bedoeld. Een voordeel van deze grootheid is dat onnauwkeurigheden in de bijdrages van rooster en lege drager geëlimineerd zijn.

De overeenstemming tussen modelberekeningen en experiment is redelijk voor de lage kobaltconcentraties. Wegens de aanwezigheid van hogere orde clusters is de beschrijving van de excess-soortelijke warmte van  $Zn_{1-x}Co_xSe$  met  $x = 5\%$  minder goed, al wordt er bij  $B = 1\text{ T}$  wel een maximum bij lage temperatuur voorspeld, hetgeen kwalitatief juist is.

De overeenstemming zou verbeterd kunnen worden indien we, wegens de onbekende nauwkeurigheid van de interactiesterkte tussen next-next-nearest neighbors  $J_3$ , de macht  $n$  zodanig variëren dat aan  $J_2 / k_B = 3.04\text{ K}$  voldaan wordt. De excess-soortelijke warmte is berekend voor verschillende concentraties en verschillende machten  $n$  van de dracht van de interactie. Deze macht  $n$  is gevarieerd in de range  $n = 5$  tot  $n = 8$ . Als  $n = 5$  en  $J_0 = -17\text{ K}$ , dan is  $J_3 / k_B = 1.1\text{ K}$ , terwijl  $n = 8$  en  $J_0 = -49\text{ K}$  een next-next nearest neighbor interactie sterkte geeft met grootte  $J_3 / k_B = 0.6\text{ K}$ .

Voor het sample met kobaltconcentratie  $x = 1.1\%$  geeft  $n = 6$  een zeer goede beschrijving van de excess-soortelijke warmte. In figuur 4.5 is deze modelberekening

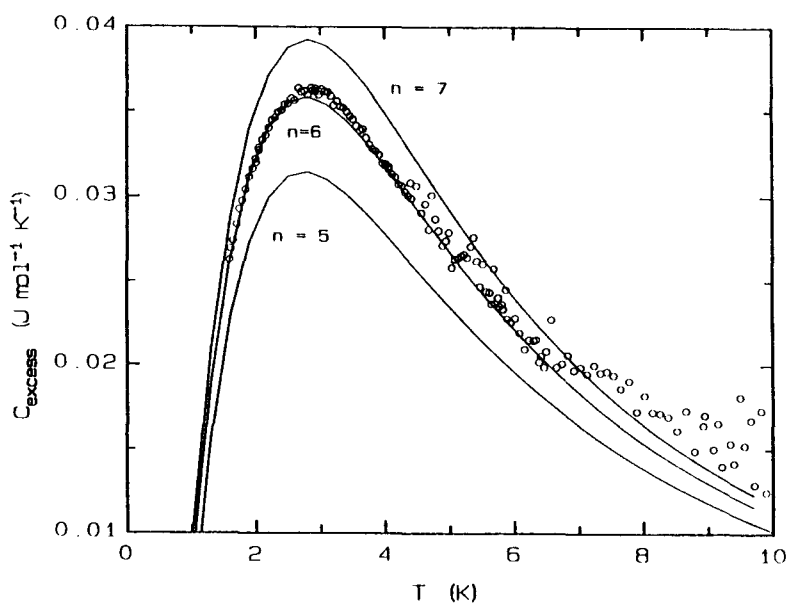


Fig 4.5 De excess-soortelijke warmte voor verschillende machten  $n = 5, 6$  en  $7$ , met  $B = 2.75\text{ T}$  en  $x = 0.011$ .

getekend, samen met de andere machten  $n = 5$  en  $n = 7$ . In de figuren 4.6a en 4.7a worden de resultaten met  $n = 6$  getoond voor  $x = 5\%$  en  $x = 0.7\%$ .

Bij de hoogste concentratie heeft een concentratieverandering geen grote verandering tot gevolg (zie figuur 4.6b). De aanwezigheid van hogere orde clusters verhindert een goede beschrijving met ENNPA. Ook bij andere drachten ligt het maximum bij modelberekeningen bij hogere temperaturen dan experimenteel bepaald. Wel is met figuur 4.6b in te zien dat voor de macht  $n$  waarschijnlijk ongeveer zal gelden:  $6 \leq n \leq 7.5$ .

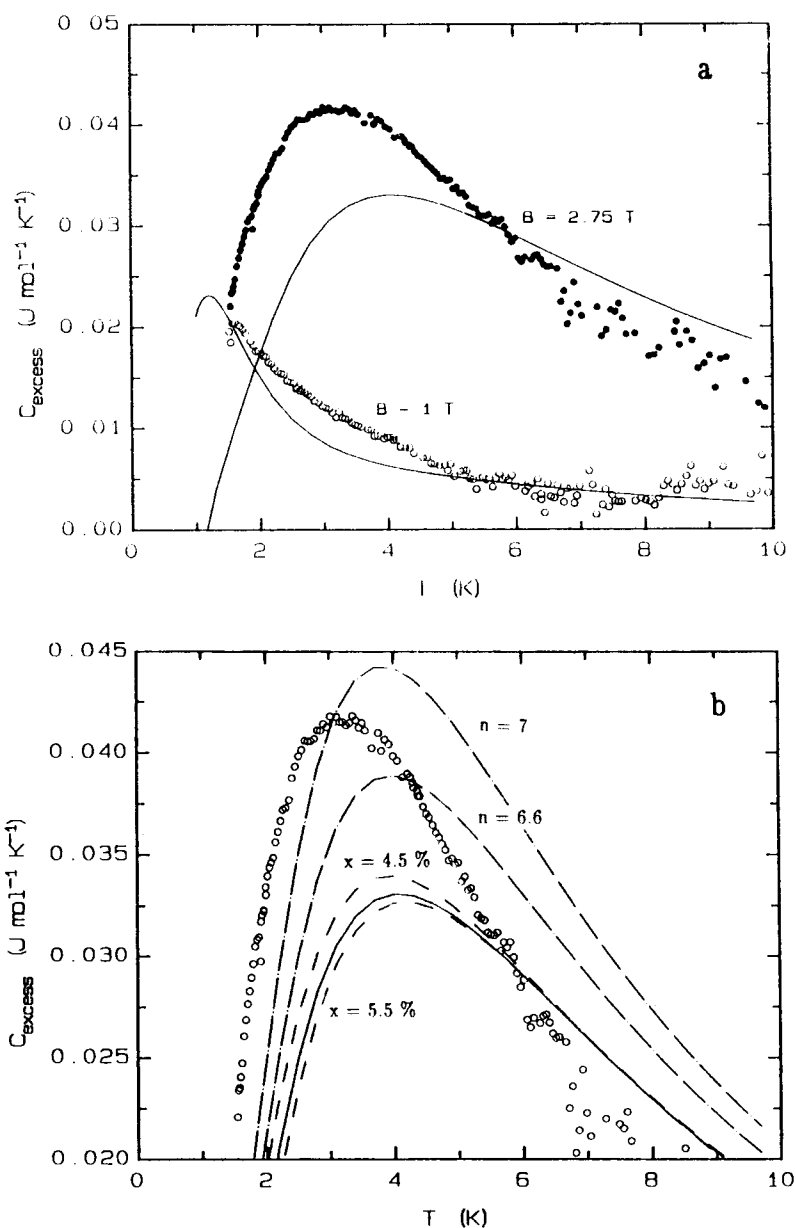


Fig 6.6 De excess-soortelijke warmte met modelberekeningen  $J(R)/k_B = (-24K)/R^6$ , voor  $x=0.05$ ,  $B = 1 \text{ T}$  en  $2.75 \text{ T}$  (a) en  $B = 2.75 \text{ T}$  met variatie in  $x$  en  $n$  (b).

Bij de laagste concentratie wordt net als bij de macht  $n = 6.6$  ook voor  $n = 6$  geen goede overeenstemming met de experimentele gegevens bereikt. Belangrijk is echter dat de nauwkeurigheid waarmee de kobaltconcentratie met microprobe-metingen bepaald is, niet overschat moet worden bij deze lage concentraties. Daarom is de concentratie  $x$  gecorrigeerd: de modelberekeningen zijn herhaald met  $x = 0.8\%$ . De overeenstemming is sterk verbeterd, zoals te zien is in figuur 4.7b. De modelberekeningen zullen hierna vergeleken worden met de magnetische soortelijke warmte.

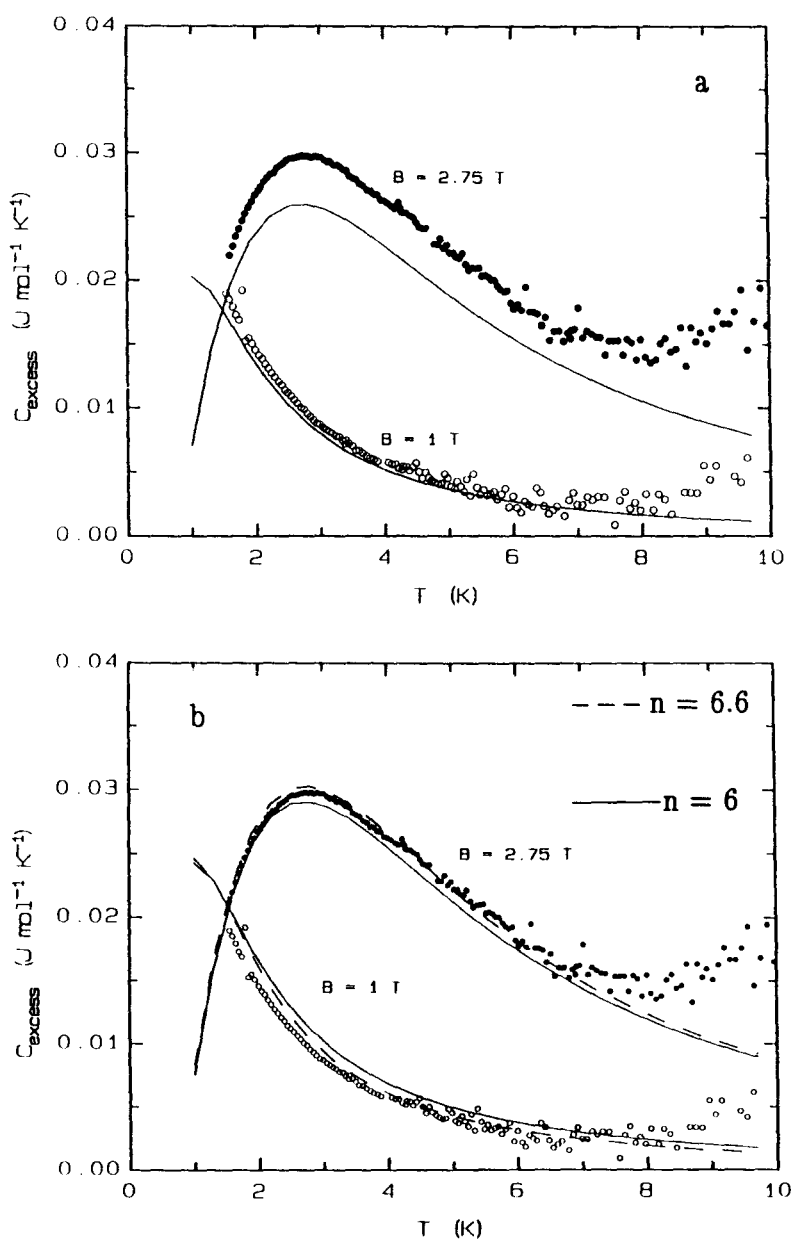


Fig 4.7 De excess-soortelijke warmte samen met modelberekeningen  $J(R)/k_B = (-24 \text{ K})/R^6$ , met  $B = 1 \text{ T}$  en  $2.75 \text{ T}$ , en  $x = 0.007$  (a) en  $x = 0.008$  (b).

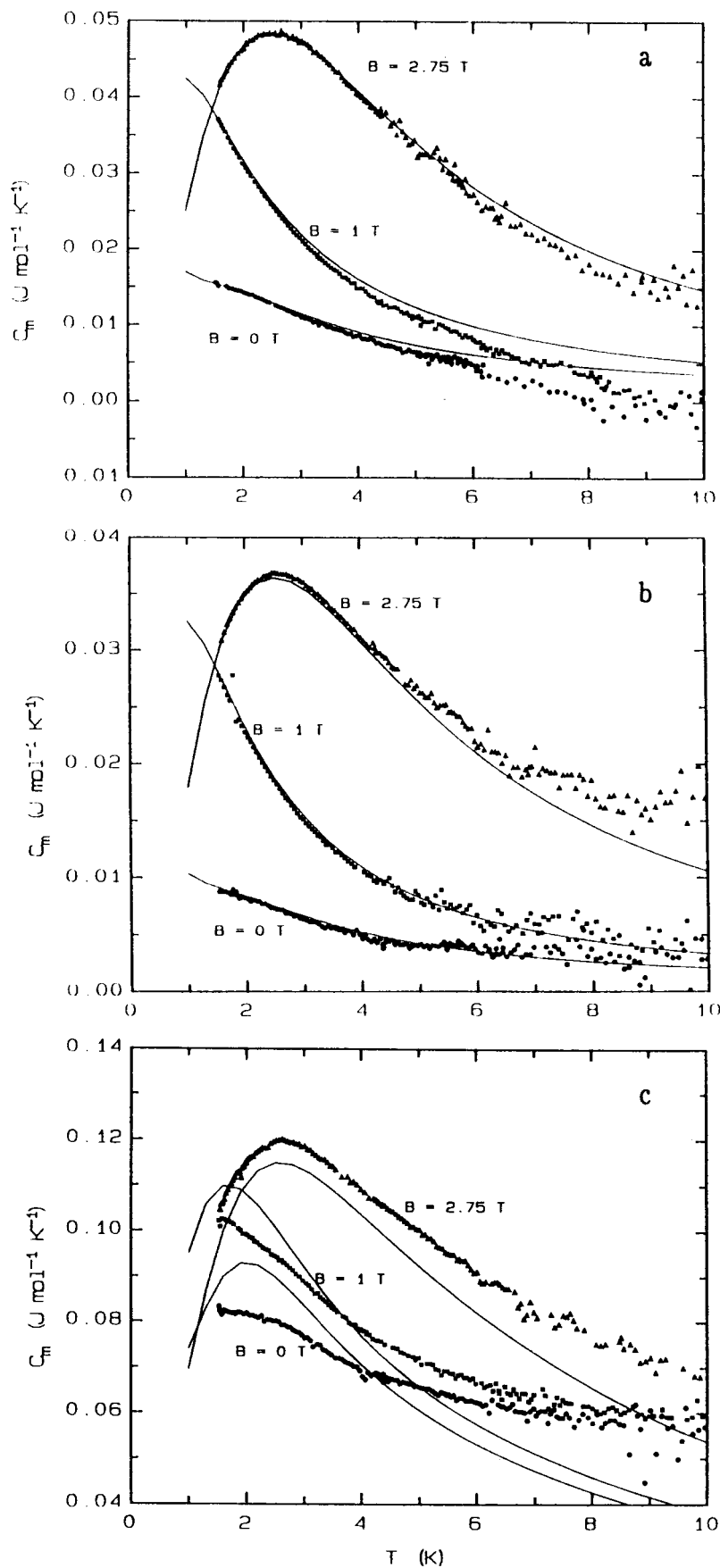


Fig 4.8 De magnetische soortelijke warmte in drie magneetvelden, met modelberekeningen  $J(R)/k_B = (-24 \text{ K})/R^6$ ;  $x=0.011$  (a),  $x=0.008$  (b)  $x=0.05$  (c).

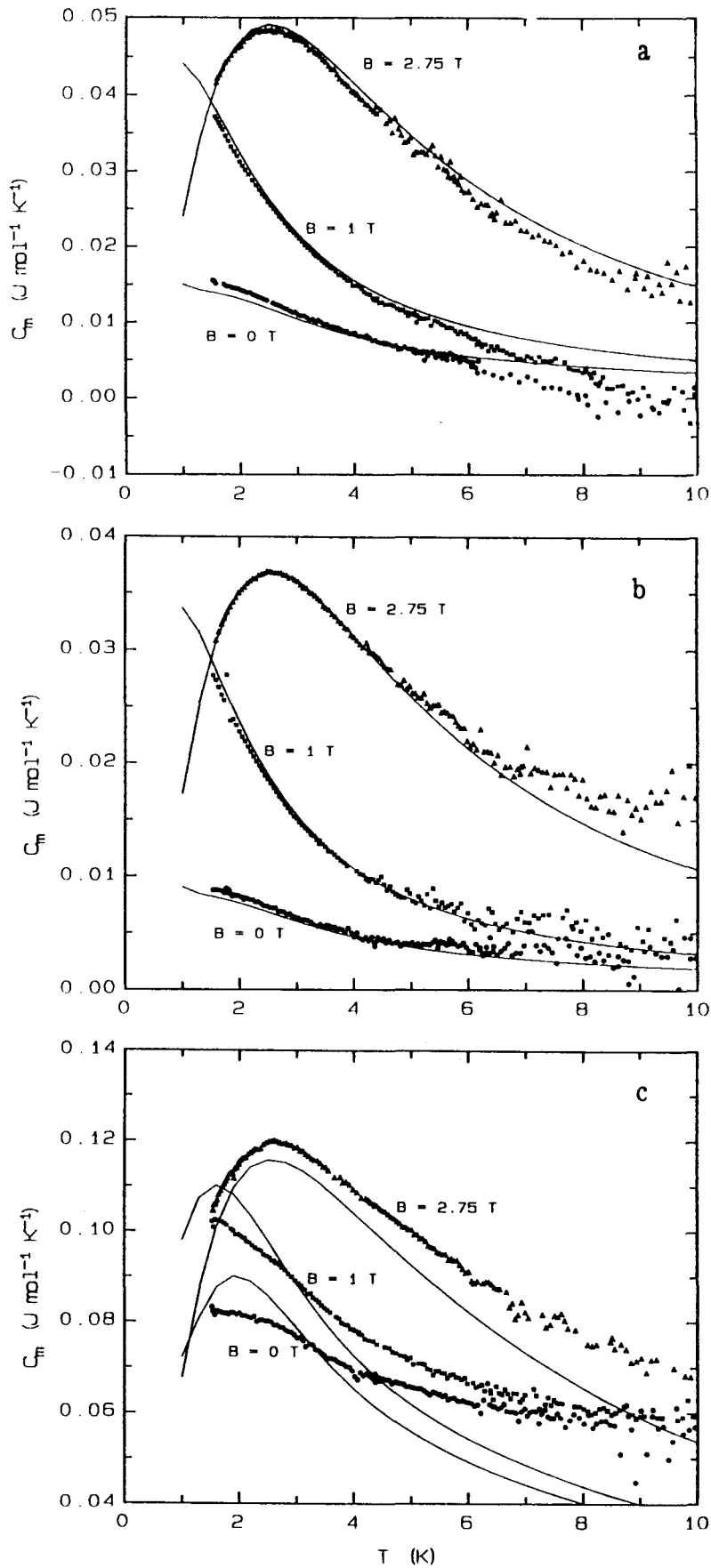


Fig 4.9 De magnetische soortelijke warmte in drie magneetvelden, met modelberekeningen  $J(R)/k_B = (-30 \text{ K})/R^{6.6}$ ;  $x=0.011$  (a),  $x=0.008$  (b),  $x=0.05$  (c).

Met de dracht van de interactie  $J = J_0 / R^n$  is de magnetische soortelijke warmte voor verschillende concentraties en velden getekend in figuur 4.8 met  $n = 6$  en  $J_0 = -24$  K, en met  $n = 6.6$  en  $J_0 = -30$  K in figuur 4.9. Er is bij beide beschrijvingen een zeer goede overeenstemming met de experimentele soortelijke warmte bij lage temperaturen bij de twee laagste kobaltconcentraties. De metingen in afwezigheid van een veld vertonen bij de laagste concentratie een buigpunt, dat ook door de modelberekeningen voorspeld wordt. Bij de hoge concentratie is de beschrijving wegens de aanwezigheid van hogere orde clusters en inhomogeniteiten minder bevredigend.

De next-next nearest neighbor interactiesterkte is gelijk aan  $J_3 / k_B = 0.9$  Kelvin als  $n = 6$ . Dit is geïllustreerd in figuur 4.10. De waarde  $J_3$  [Shapira 90] wordt dus zeer dicht genaderd. Verder zijn zowel  $n = 6$  als  $n = 6.6$  in overeenstemming met de eerder genoemde macht  $n = 6.3 \pm 1.2$  [Lewicki 91].

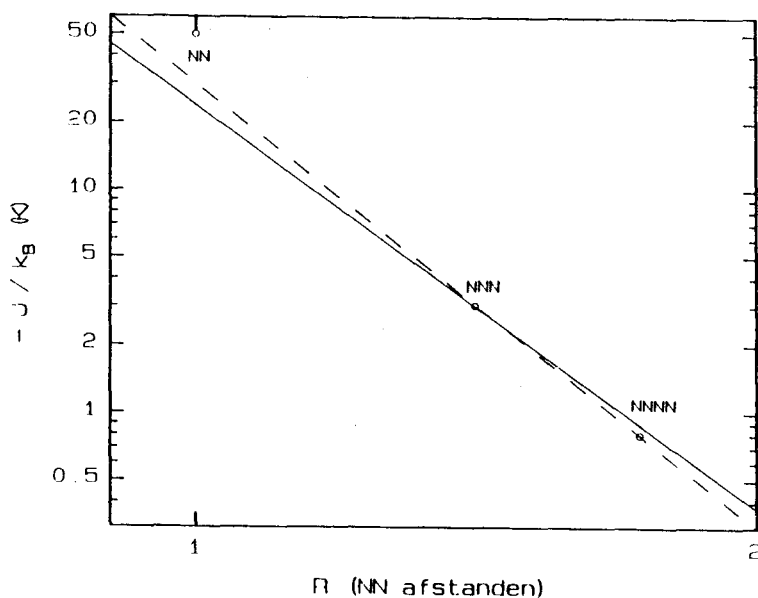


Fig 4.10 De interactiesterkte als functie van de Co-Co afstand, dubbellogaritmisch uitgezet.  $n = 6$  (doorgetrokken) en  $n = 6.6$  (onderbroken lijn).

### §4.3

#### De beschrijving van susceptibiliteit en magnetisatie

Om de bij de soortelijke warmtedata gebruikte long-range interacties gebruikt voor het ENNPA-model op waarde te kunnen schatten moeten deze gerelateerd worden aan de andere reeds bekende thermodynamische grootheden.



De susceptibiliteit [Lewicki 89] is met ENNPA berekend met  $J_{NN} / k_B = -50$  K en de longrange interacties  $J(R) / k_B = (-30 \text{ K})/R^6$ , respectievelijk  $J(R) / k_B = (-24 \text{ K})/R^{6.6}$  (zie figuur 4.11). De concentratie is zo gekozen dat de spin  $S = 1.5$  (en niet zoals in het artikel de bepaalde concentratie gecombineerd met een grootte van het spinimpulsmoment ongelijk 1.5, zie tabel 3.1). De beschrijving is zeer licht verbeterd ten opzichte van de long-range interactie  $J_{NN} / k_B = -50$  K en  $J(R) / k_B = -30/R^{6.8}$  [Gerrits 89].

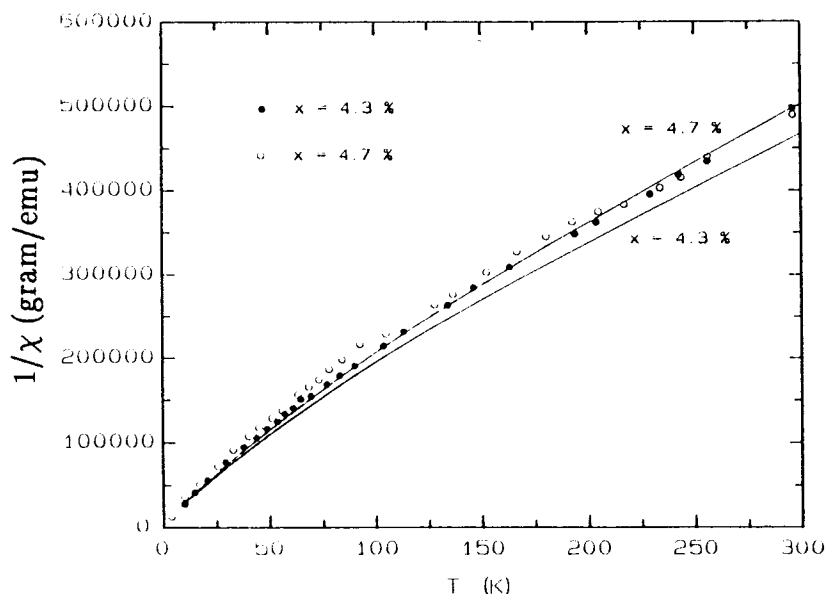


Fig 4.11 De berekende inverse susceptibiliteit samen met de experimentele waarden [Lewicki 89] ( $n = 6$ ,  $n = 6.6$  valthier mee samen)

Er is nagegaan of de susceptibiliteit bij hoge temperaturen een Curie-Weiss verloop vertoont. De inverse susceptibiliteit zal de temperatuuras dan snijden bij de Curie-temperatuur  $\Theta$ . De door Lewicki c.s. bepaalde Curie-temperatuur is gelijk aan  $\Theta = -88 \pm 16$  K voor  $x = 0.047$ , en  $\Theta = -57 \pm 13$  K voor  $x = 0.043$ .

Daar de berekende hellingen nog niet geheel recht zijn bij deze temperaturen, is de susceptibiliteit ook bij hogere temperaturen berekend (tot  $T = 10^4$  K). De raaklijn aan de inverse susceptibiliteit heeft dan een asafsjiding  $\Theta = -71$  K voor  $x = 0.047$ , en  $\Theta = -65$  K voor  $x = 0.043$ . Dit resultaat is praktisch in overeenstemming met de experimentele waarden.

De som van de interacties ten gevolge van alle mogelijke omgevingen van een magnetisch ion, kan met de gekozen dracht berekend worden. Deze som is volgens (3.3) evenredig met de Curie-temperatuur  $\Theta$ . De berekende som echter is voor beide

lange drachten kleiner dan de, uit de susceptibiliteit berekende Curie-temperatuur. Een oorzaak zou het invoeren van de effectieve Landé-factor  $g_{\text{eff}} = 2.27$  kunnen zijn. Alleen hierdoor kan het systeem beschreven worden als een zuiver spinsysteem met goede quantumgetallen  $S$  en  $m_S$ . Vergelijking (3.3) zou dan echter onjuist kunnen zijn. Dit moet nader worden bestudeerd.

De magnetisatie is experimenteel bepaald door Shapira c.s. [Shapira 90]. Uit deze magnetisatie zijn de interactiesterkte tussen niet-naaste burens bepaald (zie § 3.1).

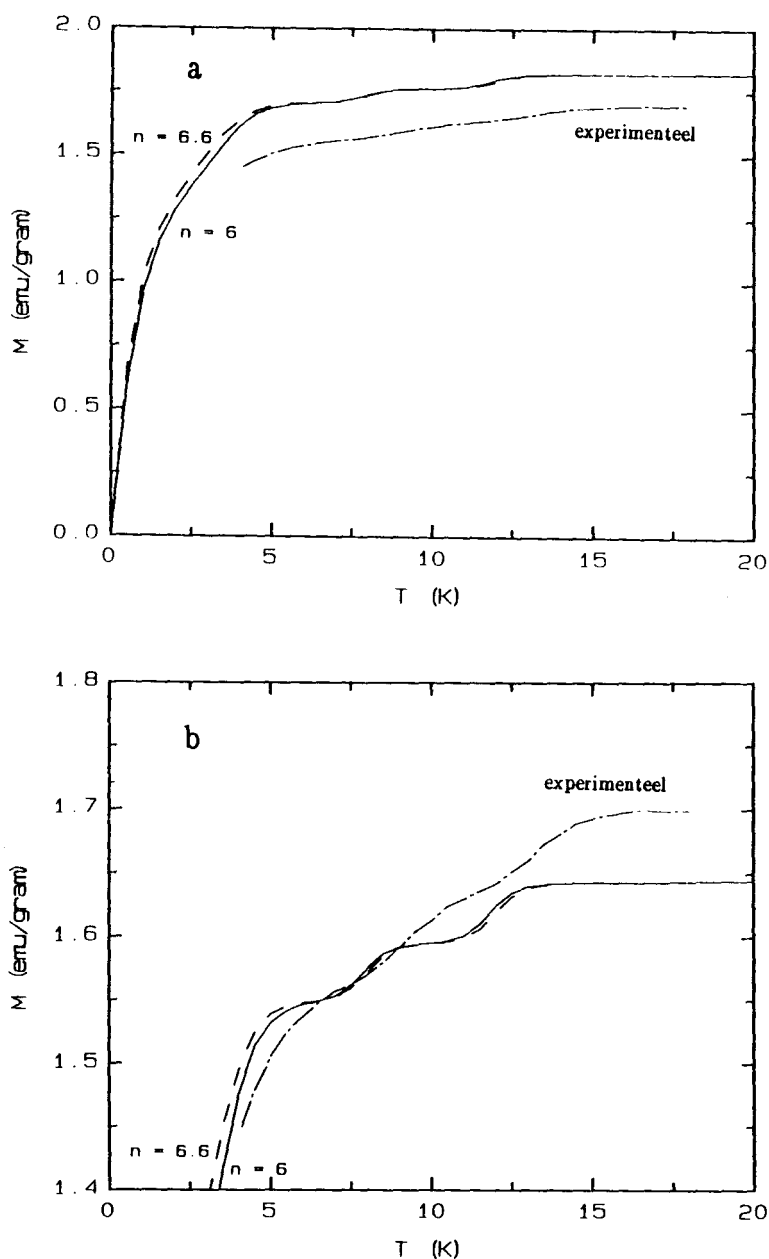


Fig 4.12 De berekende magnetisatie samen met de experimentele waarden.  $x = 0.017$  (a) en  $x = 0.015$  (b).

De magnetisatie is berekend met de beide antiferromagnetische lange dracht-interacties (figuur 4.12a). De absolute grootte van de magnetisatie wordt matig beschreven. Een kleine concentratieverandering (vergelijk § 4.2) verbetert dit ( $x = 1.5 \%$  in plaats van  $x = 1.7 \%$ , zie figuur 4.12b).

Verder vertonen de modelberekeningen net als de experimentele gegevens stappen in de magnetisatie. De exacte plaats van deze stapvormige toename wordt echter niet goed beschreven, terwijl dit zeker voor de macht  $n = 6.6$  de verwachting was: de bij deze macht uit de magnetisatiestappen bepaalde interactiesterktes zijn exact in overeenstemming zijn met de gekozen dracht (zie figuur 4.10). Indien de berekeningen correct zijn, zou de oorzaak de magnetisatie ten gevolge van zowel nearest neighbors, als ook van verderweg gelegen burens, kunnen zijn. Ook dit verdient nadere aandacht.

## Conclusies en suggesties betreffende $Zn_{1-x}Co_xSe$

De magnetische soortelijke warmte van  $Zn_{1-x}Co_xSe$  is bepaald in het temperatuurgebied  $1.5 < T < 10$  K, voor de lage concentraties  $x = 0.0113 \pm 0.0005$  en  $x = 0.0071 \pm 0.0004$ . De metingen zijn gedaan in aan- en afwezigheid van een magneetveld ( $B = 0$  T, 1 T en 2.75 T).

Uit de meetresultaten blijkt dat er een lange dracht-interactie tussen de magnetische ionen is. Uit de literatuur zijn indicaties over deze dracht bekend: de interactiesterktes voor next-nearest neighbors  $J_2$  en next-next nearest neighbors  $J_3$  zijn bepaald uit magnetisatiemetingen. Uit deze gegevens kan een schatting gemaakt worden voor de dracht van de interactie. Voor de vorm van deze lange dracht is een machtwet gekozen, analoog aan mangaanhoudende verdunde magnetische halfgeleiders:  $J(R) = J_0/R^n$ .

De macht in deze lange dracht-interactie wordt in principe vastgelegd door de experimenteel bekende gegevens van  $J_2$  en  $J_3$ :  $n = 6.6$ . De nauwkeurigheid van de interactiesterkte  $J_3$  tussen next-next nearest neighbors is onbekend. Daarom is deze macht ook nog zó gevarieerd, dat alleen de next-nearest neighbor interactiesterkte  $J_2$  correct beschreven wordt. De beste beschrijving van de excess-soortelijke warmte voor kobaltconcentratie  $x = 1.1$  %, wordt dan bereikt als  $n = 6$ . De beide beschrijvingen zijn uitvoerig vergeleken met de excess- en de magnetische soortelijke warmte.

Voor het sample met hoge kobaltconcentratie  $x = 5$  %, waarvan de soortelijke warmte reeds door Gerrits gemeten is [Gerrits 89], levert de beschrijving van de excess-soortelijke warmte geen goede beschrijving op. De aanwezigheid van hogere orde clusters maakt de beschrijving met alleen paren en triples inadequaat. De soortelijke warmte bij afwezigheid van een magneetveld dient echter nader bestudeerd te worden. Het is niet uitgesloten dat de hamiltoniaan additionele termen moet bevatten om tot een betere beschrijving te kunnen komen. Bovendien bevat dit sample waarschijnlijk inhomogeniteiten, die een beschrijving van een randomverdeeld systeem met ENNPA in beginsel incorrect maken.

Van het sample met kobaltconcentratie  $x = 1.1$  %, geven beide machten in de lange dracht-interactie een zeer goede beschrijving van de magnetische soortelijke warmte bij lage temperaturen. Bij de laagste concentratie zijn alle twee de beschrijvingen

van zowel de excess-soortelijke warmte, als de magnetische soortelijke warmte vrij goed. Als de kobaltconcentratie in de berekeningen iets groter wordt gekozen, dan is de beschrijving zelfs zeer goed. De kleine wijziging is, gezien de meetnauwkeurigheid bij de concentratiebepaling, alleszins aanvaardbaar.

Wat de soortelijke warmte betreft kunnen we concluderend stellen dat de beschrijving met een macht ongeveer tussen 6 en 6.6, voor de lage concentraties een goede beschrijving geeft. Opmerkelijk hierbij is de uitstekende overeenstemming met de nog niet verschenen publicatie waarin de macht bepaald wordt, zijnde  $n = 6.3 \pm 1.2$  [Shand 91].

De susceptibiliteit vertoont voor hoge temperaturen Curie Weiss-gedrag. De berekende susceptibiliteit verloopt voor beide beschrijvingen soortgelijk. Een onderwerp voor nader onderzoek hierbij is echter de Curie-temperatuur, die afwijkt van de met een Mean Field-benadering berekende waarde.

De berekende magnetisatie toont een stapvormige toename. Deze stapvormige toename is ook experimenteel waargenomen. De plaats van de stappen wordt niet bevredigend voorspeld. Dit zou kunnen komen door de magnetisatie ten gevolge van dichterbij en verderweg gelegen magnetische burenen. Ook dit is een bron voor verder onderzoek.

## Hoofdstuk 5

### $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ : introductie

In dit hoofdstuk wordt het model beschreven waarmee de magnetische thermodynamische grootheden zoals bijvoorbeeld de magnetische soortelijke warmte (hoofdstuk 6) berekend kunnen worden. Dit model bestaat uit de energiespectra van ijzerionen in een kubisch kristalveld met en zónder wisselwerking (paren, triples, respectievelijk singles). Deze energiespectra worden genoemd in § 5.1. Als deze deelsystemen gecombineerd worden met een dracht van de interactie, dan kunnen modelberekeningen volgens het ENNPA-model [Denissen 86] uitgevoerd worden (zie § 3.3). De dracht van de interactie is onderwerp van de tweede paragraaf.

#### §5.1

##### Het energieniveauschema

De theoretische beschrijving van ijzerhoudende verdunde magnetische halfgeleiders is complexer dan die van mangaan of kobalthoudende DMS omdat het baanimpulsmoment  $L = 2$  grote invloed heeft op het energiepectrum (figuur 5.1). De Hamiltoniaan van niet interacterende ijzerionen (singles)  $\mathcal{H}_s$  is twee termen uitgebreider ten opzichte van de Hamiltoniaan van Co-DMS:

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_Z \quad (5.1)$$

met  $\mathcal{H}_f$  de term van het vrije ijzerion,  $\mathcal{H}_{cf}$  die van het kristalveld,  $\mathcal{H}_{so}$  de term ten gevolge van spinbaankoppeling en  $\mathcal{H}_Z$  de Zeemanterm. Het bestaan van deze hamiltoniaantermen wordt in deze paragraaf nader toegelicht. De energieniveaus voor een single, een paar en een triple (waar bij de laatste twee de Hamiltonianen ook nog een exchange-interactieterm bevatten) worden berekend met programmatuur op het DEC 2100-werkstation van de groep Coöperatieve Verschijnselen [Stoffels 91].

In de jaren '60 is experimenteel en theoretisch onderzoek verricht naar de energiespectra van met ijzer gedoteerde halfgeleiders. De Hamiltoniaan  $\mathcal{H}_f$  is de energieoperator van het vrije ijzerion met spectroscopische grondterm  $^5D$ . De baangolffuncties van ijzerionen ondervinden de invloed van het kristalveld, dat is het elektrisch veld ten gevolge van de (in eerste orde benadering) vier tetraëdrische omringende sulfideionen  $S^{2-}$  van het kubische zinksulfiderooster (zie fig. 3.2). Een

beschouwing met gebruik van groepentheorie en de tetraëdrische symmetrie van het kristalveld levert de kristalveldhamiltoniaanterm  $\mathcal{H}_{cf}$  beschreven door Slack c.s. [Slack 69]. Het kristalveld heeft een opsplitsing van het energieniveau  ${}^5D$  in een baantriplet  ${}^5T_2$  en een baandoublet  ${}^5E$  tot gevolg op onderlinge afstand  $10 Dq$ . Andere spectroscopische termen dan de grondterm die meer dan 30,000 K hoger liggen kunnen buiten beschouwing gelaten worden omdat de kristalveldopsplitsing ongeveer  $3000 \text{ cm}^{-1}$  en dus veel kleiner is [Low 60].

Dat er een baanimpulsmoment  $L$  aanwezig is, heeft naast de kristalveldopsplitsing een tweede gevolg: er treedt spin-baankoppeling op. Dit leidt tot een opsplitsing van het  ${}^5E$  baandoublet in vijf niveaus: een singlet  $A_1$ , een triplet  $T_1$ , een doublet  $E$ , een triplet  $T_2$  en een singlet  $A_2$  (in volgorde van toenemende energie, zie fig. 5.1). De onderlinge afstand is gelijk en in tweede orde benadering gelijk aan  $6\lambda^2/10 Dq$ . De matrixrepresentatie gebruikt voor het exact oplossen van de hamiltoniaan, is gegeven door Slack c.s. [Slack 69].

De exact berekende single energieniveaus zullen onder invloed van een magnetveld opsplitsen. Dit komt in de hamiltoniaan tot uitdrukking in de Zeemanterm  $\mathcal{H}_Z = \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})$ .

De kristalveldopsplitsing  $10 Dq \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$  is ongeveer twee ordes groter dan de opsplitsing ten gevolge van spin-baankoppeling of een magnetveld. Daarom is het

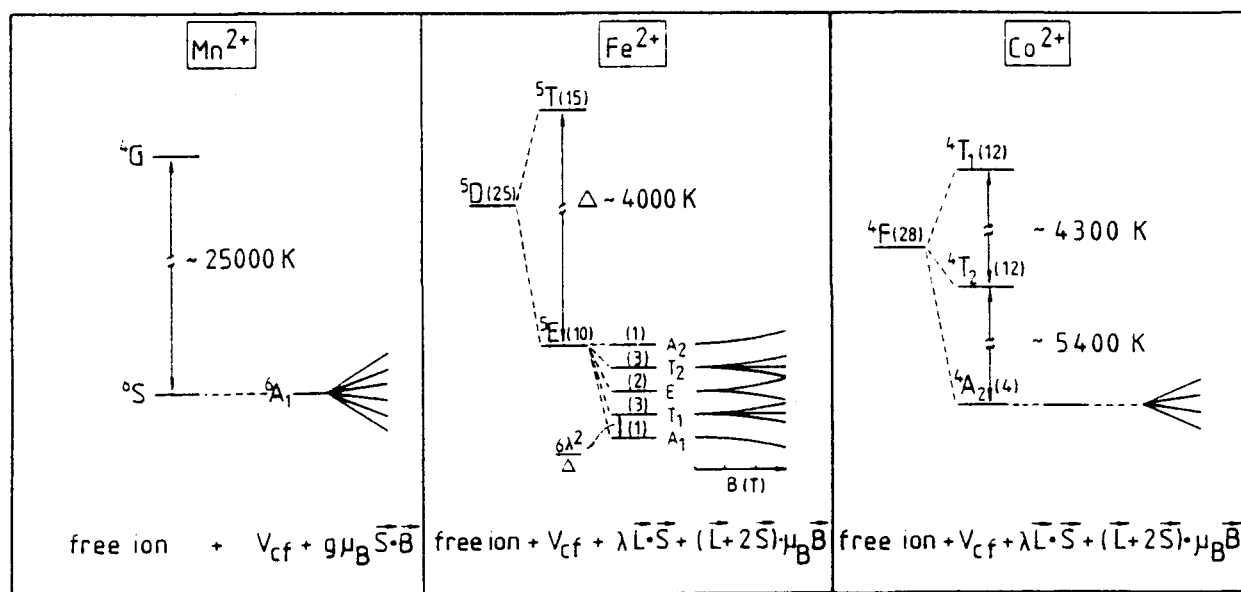


Fig 5.1 Het energieniveauschema van ijzerionen gesubstitueerd in een kubisch kristalveld (niet op schaal) [Jonge 91].

voldoende om alleen de tien basisfuncties van de onderste tien niveaus van het  ${}^5E$  baandoublet te combineren tot 100 paar-basisfuncties (of 1000 basisfuncties in geval van een triple). De verwaarlozing van energiecorrecties door menging van het baandoublet  ${}^5E$  en het baantriplet  ${}^5T_2$  is zelfs voor grote interactiesterkten ( $J / k_B = -200$  K) slechts enkele procenten [Swagten 89].

De hamiltoniaan voor een paar of een triple bevat naast de in (5.1) genoemde termen ook nog de wisselwerkingsterm  $\mathcal{H}_{\text{exch}}$ . Deze wordt voor een paar gelijk gekozen aan die bij Mn-DMS, dat is een isotrope Heisenberg-interactie  $\mathcal{H}_{\text{exch}} = -2J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$ . Voor een open triple nemen we  $\mathcal{H}_{\text{exch}} = -2J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3)$ , en voor een gesloten triple  $\mathcal{H}_{\text{exch}} = -2J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3)$ . Om deze inprodukten uit te rekenen wordt, naast de z-component van de spinimpulsmomentoperator  $s_1^z$  die het spinquantumgetal  $m_s$  onveranderd laat, gebruik gemaakt van de ladderoperatoren  $S^+$  en  $S^-$  die  $m_s$  een eenheid verhogen respectievelijk verlagen [Gasiorowicz 74].

Om het energiespectrum zo te kunnen bepalen zijn naast de interactiesterkte  $J$  de parameters van kristalveldopsplitsing  $Dq$  en van spinbaankoppeling  $\lambda$  nodig. Deze zijn gefit aan de bekende data van de met ijzer gedoteerde halfgeleider ZnS (zie appendix B). De tweede orde benadering geeft een idee omtrent de grootte van deze parameters. De bepaling van de dracht van de interactie  $J(R)$  wordt in de volgende paragraaf behandeld.

## §5.2

### De dracht van de interactie

Bij Mn-DMS is uit de meetgegevens van de susceptibiliteit de dracht bepaald door een schalingsanalyse. Hierbij wordt aangenomen dat de temperatuur  $T_f$ , waarbij een magnetische fase-overgang plaatsvindt, evenredig is met de interactiesterkte [Twardowski 87]. Ook van ijzerhoudende DMS is de susceptibiliteit gemeten. Er kan zo misschien inzicht verkregen worden over de dracht van de interactie. Daarom is de susceptibiliteit van  $Zn_{1-x}Fe_xS$  gemeten.

De susceptibiliteit  $\chi = \partial M / \partial H$  is gemeten met een ac-methode. Met een eerste spoel wordt er een wisselend klein magneetveld aangelegd ( $8 \mu T$ ). Een tweede spoel is half gevuld met het sample en bovendien tegengesteld gewikkeld aan de andere helft van de spoel. Hierdoor is het geïnduceerde signaal evenredig met de



magnetisatie.

Zoals te zien is in met figuur 5.2 neemt de susceptibiliteit per ijzerion af als de concentratie  $x$  toeneemt. Dit duidt op een antiferromagnetische interactie tussen de ijzerionen [Swagten 89].

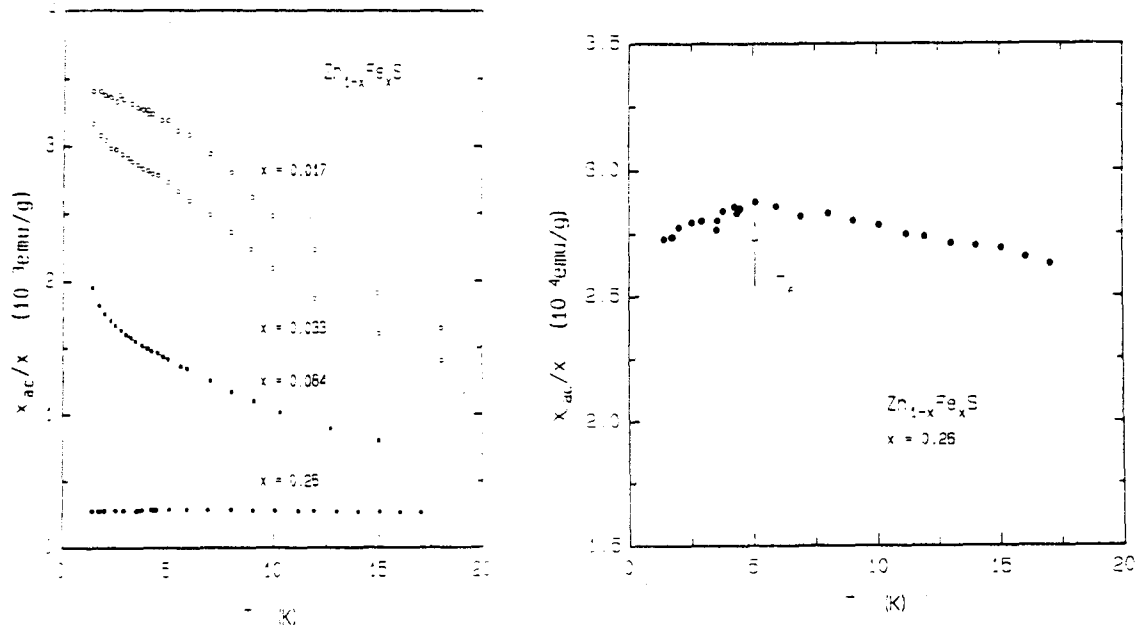
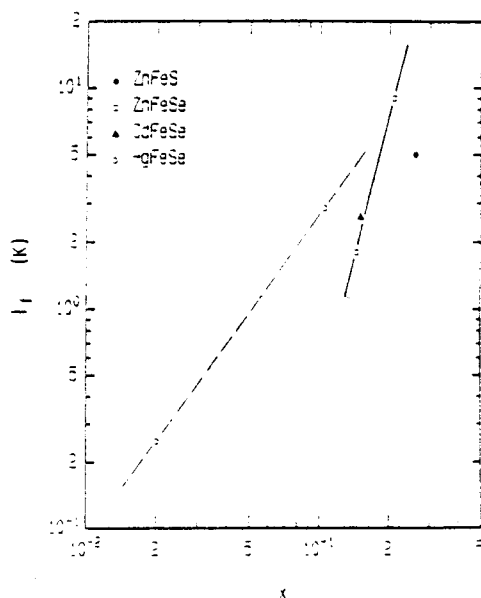


Fig 5.2 De susceptibiliteit per ijzerion voor verschillende concentraties

De singlet grondtoestand van ijzerhoudende verdunde magnetische halfgeleiders zou voor lage temperaturen tot Van Vleck-paramagnetisme leiden, dat is een temperatuursonafhankelijke susceptibiliteit. Deze wordt niet waargenomen doordat -naar aangenomen wordt- er zich paramagnetische verontreinigingen in de samples bevinden. Zonder hier in te gaan op de aard van deze verontreinigingen [Twardowski 91] kan vastgesteld worden dat deze impurity-concentratie net als bij de andere wide-gap Fe-DMS  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  en  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  toeneemt met de concentratie  $x$  gesubstitueerd ijzer. Deze impurity-concentratie  $x_{\text{imp}}$  kan geschat worden door een Curie-achtig gedrag aan te nemen voor deze onzuiverheden:  $\chi_{\text{imp}} = x_{\text{imp}}/m \cdot C/T$ , met  $m$  de massa van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  en  $C$  een constante. Een zeer lage concentratie verontreinigingen kan het Van Vleck paramagnetisme geheel teniet doen.

Alleen bij het sample met 26% ijzer is een overgang van de paramagnetische naar een spinglasfase waargenomen (analoog bijvoorbeeld  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  [Twardowski 87]. De freezingtemperatuur  $T_f$  tegen de concentratie  $x$  uitgezet voor de verschillende Fe-DMS levert geen universele relatie zoals bij Mn- en ook Co-DMS [Lewicki 91]. Niet alleen de data voor de (narrow-gap)  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  wijken af van een

denkbeeldige lijn door de gegevens van  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  en  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ , ook het nu enige bekende gegeven van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  doorkruist dit (figuur 5.3).



*Fig 5.3 De freezingtemperatuur als functie van de concentratie van enige Fe-DMS. Bovendien mag voor dit type verbindingen misschien niet aangenomen worden dat de interactie  $J(R)$  evenredig is met de freezingtemperatuur  $T_f$ . Bij mangaanhoudende DMS bevat de wisselwerkingsterm in de Hamiltoniaan alleen spintermen, terwijl Fe-DMS ook een baanimpulsmoment hebben, hetgeen de schalingsanalyse van Mn-DMS [Twardowski 87] hier onjuist zou kunnen maken.*

Het in dit hoofdstuk beschreven model wordt in het volgende hoofdstuk toegepast om de magnetische soortelijke warmte te beschrijven.

## Hoofdstuk 6

# De soortelijke warmte van $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$

### §6.1

#### Inleiding

Het model, zoals beschreven in het vorige hoofdstuk, kan toegepast worden om de magnetische soortelijke warmte van de nieuwe DMS  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  te beschrijven. De magnetische soortelijke warmte van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  is gemeten. Zodoende kan meer inzicht ontstaan in het interactiemechanisme dat verantwoordelijk is voor de d-d-wisselwerking bij ijzerhoudende DMS. Een voordeel van deze nieuwe verdunde magnetische halfgeleider  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  is dat, in vergelijking met andere halfgeleiders waarin ijzer gesubstitueerd kan worden, de roostercomponent van de soortelijke warmte (ZnS) bij lage temperaturen de kleinste is: dit blijkt uit de hoge Debye-temperatuur.

De magnetische soortelijke warmte van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  is gemeten in het temperatuurgebied 1.5 tot 20 K. De concentratie  $x$  van de vier samples is bepaald met microprobenmetingen en varieert van 1.7 tot 26 %. De magnetische soortelijke warmte vertoont voor lage concentraties een maximum bij ongeveer  $T \approx 8.5$  K. Voor hogere concentraties neemt de magnetische soortelijke warmte nog toe bij de hoogste gemeten temperaturen (zie figuur 6.1).

De totale gemeten soortelijke warmtecapaciteit is verminderd met de warmtecapaciteit van de lege drager waarop het sample zich bevindt. De zo verkregen totale warmtecapaciteit van het sample is verminderd met de bijdrage van het rooster, zodat we alleen de magnetische bijdrage overhouden. Voor de warmtecapaciteit van het rooster is zuiver ZnS genomen, hetgeen uiteraard een benadering is. Omdat de massa's van zink en ijzer echter niet veel verschillen, hoeft dan zeker voor de samples met lage ijzerconcentratie geen schaling [Arnouts 88] toegepast te worden. De magnetische soortelijke warmte is de verhouding van magnetische warmtecapaciteit en het aantal mol  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  dat het sample bevat.

In figuur 6.1 is de magnetische soortelijke warmte gedeeld door de ijzerconcentratie  $x$  weergegeven (in Joule per mol *ijzer* per Kelvin). Als er geen interactie tussen de ijzerionen zou zijn, zou  $C_m$  schalen met  $x$ . Uit het feit dat  $C_m/x$  afneemt als  $x$  toeneemt kan geconcludeerd worden dat er interactie is tussen de ijzerionen.

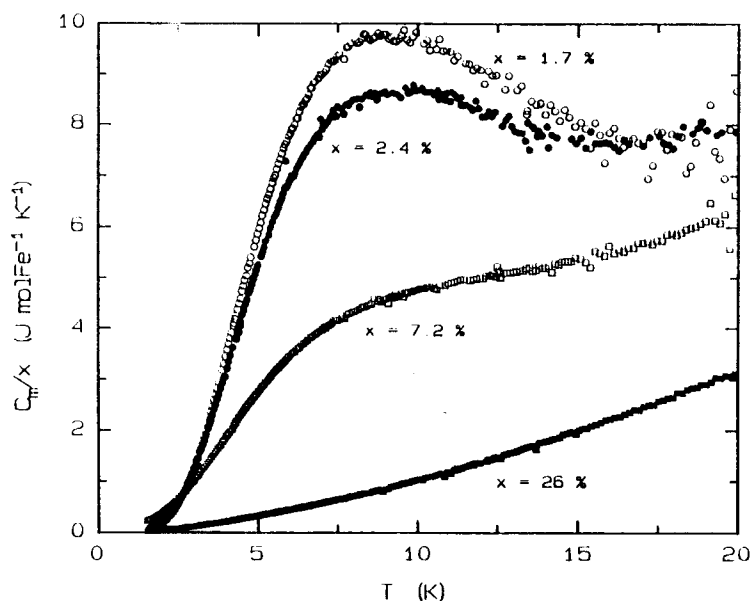


Fig 6.1 De magnetische soortelijke warmte van  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  voor verschillende concentraties, met  $B = 0 \text{ T}$ .

Uit de metingen in een magneetveld volgt dat het laagste energieniveau een singlet grondtoestand is (zie figuur 6.2). Bij een ontaard grondniveau zou een magneetveld de ontaarding opheffen. Dit zou resulteren in een magneetveld-afhankelijke magnetische soortelijke warmte. De magnetische soortelijke warmte bij  $B = 2.75 \text{ T}$  wijkt echter praktisch niet af van deze bij  $B = 0 \text{ T}$ , dus is de grondtoestand een singlet [Twardowski 91].

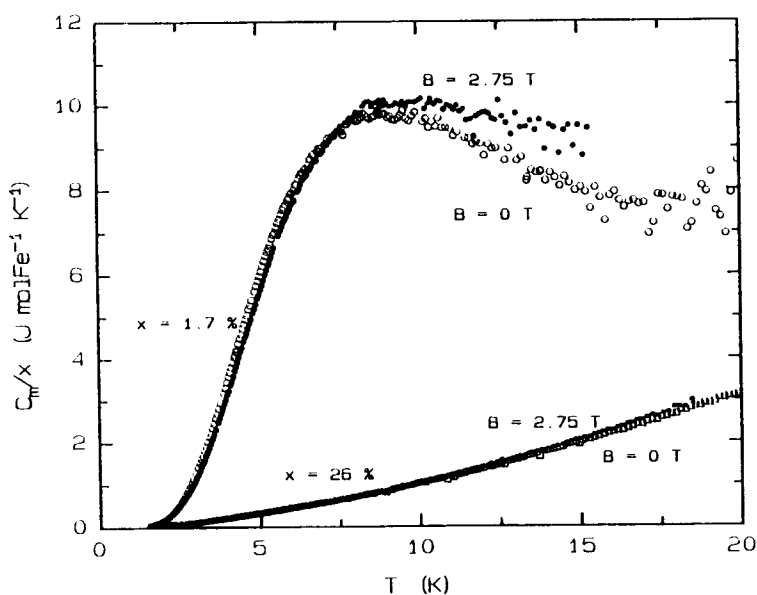


Fig 6.2 De invloed van een magneetveld op de magnetische soortelijke warmte, met  $B = 0 \text{ T}$  en  $2.75 \text{ T}$ ,  $x = 0.017$  en  $x = 0.26$ .

Met het verloop van de magnetische soortelijke warmte als functie van de temperatuur kan de entropie berekend worden:

$$S(T) = \int_0^T (C_m/T) \partial T \quad (6.1)$$

De theoretische entropie ten gevolge van een systeem met tien energieniveaus is  $S = R \ln(10) = 19.14 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , met  $R$  de gasconstante. Als we een hoge temperatuurs-extrapolatie  $C_m \sim 1/T^2$  aannemen (hetgeen algemeen geldt voor een systeem met energieniveaus), dan is de experimentele entropie bij het sample met  $x = 0.017$  ongeveer gelijk aan  $19 \text{ J}/(\text{mol Fe} \cdot \text{K})$ , in overeenstemming met de theoretisch berekende waarde.

Bij het sample met  $x = 0.26$  is de magnetische soortelijke warmte nog stijgend bij de hoogste gemeten temperatuur. Blijkbaar zijn nog niet alle tien niveaus thermisch te bezetten: de berekende experimentele entropie (met dezelfde extrapolatie bij hoge temperaturen) is ongeveer  $3 \text{ J}/(\text{mol Fe} \cdot \text{K})$  [Keijsers 91]. Bij deze hoge concentratie  $x$  is de kans op hogere orde clusters in de eerste schil groter dan bij lage concentraties. (De kans op een triple in de eerste schil is het grootst:  $P\ddagger = 25 \%$ .) Bij zo'n cluster bevinden zich bij zeer grote energiewaarden nog niveaus, die afkomstig zijn van de tien onderste energieniveaus van het ijzer single, met een wisselwerkingsterm in de hamiltoniaan toegevoegd. Omdat deze niveaus bij lage temperaturen nog nauwelijks bezet zijn, zal de magnetische soortelijke warmte zich manifesteren bij hoge temperaturen; de magnetische soortelijke warmte zal pas boven deze hoge temperaturen afnemen. Daarom is de soortelijke warmte bij het sample met  $x = 26 \%$  nog stijgend bij de hoogst gemeten temperaturen.

Voor lage temperaturen neemt de magnetische soortelijke warmte exponentieel toe als de temperatuur stijgt. Dit Schottky-achtige gedrag wijst op een aangeslagen niveau op energieafstand  $\Delta E$  van de grondtoestand (zie appendix A). Voor een eenvoudige Schottky-anomalie geldt namelijk voor lage temperaturen (als  $\exp(\Delta E/k_B T) \gg g$ )

$$C_m = x N_a k_B g (\Delta E/k_B T)^2 \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (6.1)$$

als zich op energieafstand  $\Delta E$  van het grondniveau een  $g$ -voudig ontaard energieniveau bevindt. Hierin is  $N_a$  het getal van Avogadro,  $k_B$  de

Boltzmannconstante en  $x$  de concentratie ijzer. Indien dus  $\ln(C_m T^2/x)$  uitgezet wordt tegen  $1/T$  dan is de helling gelijk aan  $-\Delta E/k_B$ . Dit is in figuur 6.3 gedaan voor  $x = 0.017$ . Deze kromme heeft voor hoge temperaturen ( $2.5 < T < 10$  K) een helling gelijk aan  $-\Delta E/k_B = -20$  Kelvin. Dit is in overeenstemming met de energiegap van singles zoals bepaald met verinfraroodspectroscopie:  $\Delta E = -21$  K [Slack 67].

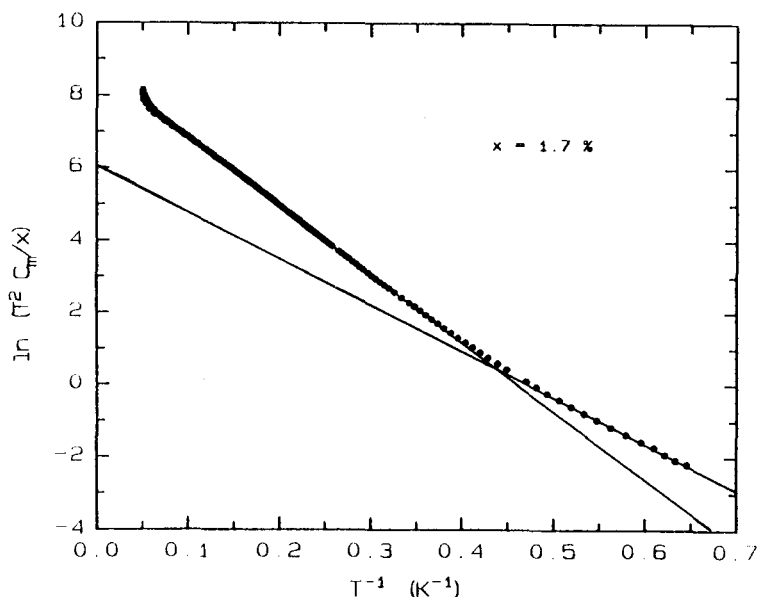


Fig 6.3 De logaritme van het produkt van de magnetische soortelijke warmte en het kwadraat van de temperatuur gedeeld door de concentratie, uitgezet als functie van de reciproke temperatuur voor  $x = 0.017$  en  $B = 0$  T.

Bij lagere temperaturen wordt deze single-energiegap niet of nauwelijks overbrugd. De helling  $-\Delta E/k_B < -9.5$  K voor  $T < 2.5$  K is afkomstig van de energiegap tussen grondniveau en de eerste aangeslagen toestand voor een paar. (Zoals later zal blijken is de invloed van triples in modelberekeningen te verwaarlozen.) Dit is de maximale helling omdat de lijnen nog krom lopen in het temperatuurgebied boven  $T = 2.5$  K. De maximale energiegap zou kleiner dan 9.5 K kunnen zijn indien de magnetische soortelijke warmte voor lagere temperaturen bekend zou zijn. Uit deze maximale energieafstand kan de minimale interactiesterkte  $J_{NN}$  berekend worden (zie figuur 6.4). Hierbij is gebruik gemaakt van de parameterwaarden ( $\lambda$  en  $Dq$ ) zoals gevonden in appendix B. Voor de interactiesterkte geldt  $J_{NN}/k_B > 22$  K [Twardowski 91]. In figuur 6.5 is te zien dat een dergelijke analyse voor een hoge ijzerconcentratie ( $x = 26$  %) niet werkt. De hellingen zijn niet constant omdat allerlei hogere orde cluster-configuraties in ruime mate vertegenwoordigd zijn.

Om de magnetische soortelijke warmte theoretisch te beschrijven komen twee

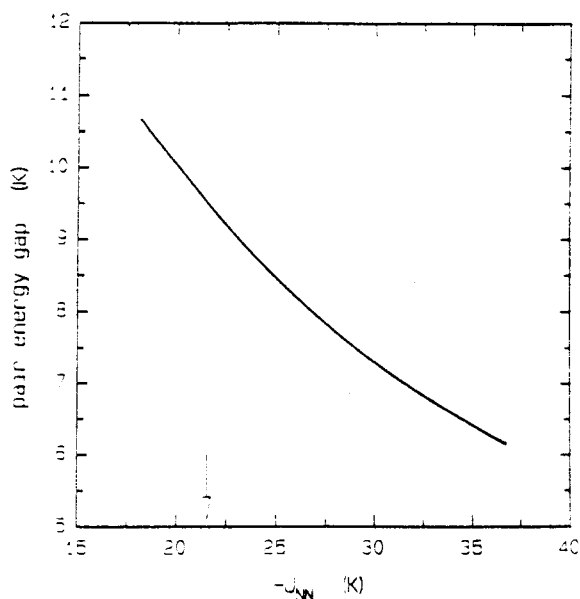


Fig 6.4 De energiegap van een paar als functie van de naaste buur interactiesterkte  $J_{NN}$ , berekend met  $Dq = 315.75 \text{ cm}^{-1}$  en  $\lambda = -94.75 \text{ cm}^{-1}$  [Twardowski 91].

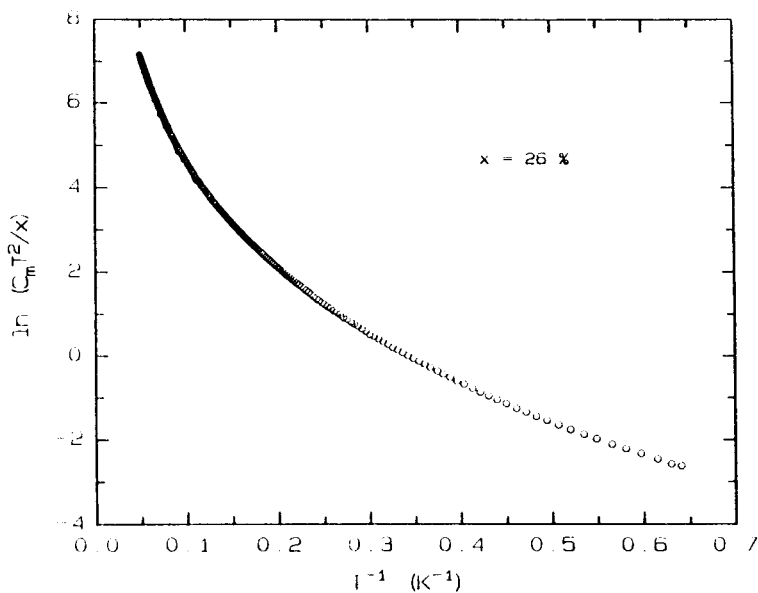


Fig 6.5 De logaritme van het produkt van de magnetische soortelijke warmte en het kwadraat van de temperatuur gedeeld door de ijzerconcentratie, uitgezet als functie van de reciproke temperatuur voor  $x = 0.26$  en  $B = 0 \text{ T}$ .

systeembenaderingen in aanmerking. Deze zijn beide alleen toepasbaar in de verdunde magnetische limiet. De ene kansbenadering is het ENNPA-model zoals eerder besproken in hoofdstuk 3.3, de andere het isolated nearest neighbor (NN) spin cluster model [Denissen 86]. Deze modellen zullen hier beide toegepast en vergeleken worden.

De toepassing van het ENNPA-model bij Fe-DMS heeft als nadeel dat de dracht van de interactie voor niet naaste burens onbekend is, doch het bestaan hiervan lijkt aannemelijk [Swagten 89]. Wij hebben een dracht van de interactie analoog aan Mn-DMS aangenomen  $J(R)/k_B = -25 \text{ K} / R^7$ . De soortelijke warmte van paren, open en closed triples in de eerste schil is samen met de single soortelijke warmte weergegeven in figuur 6.6a, en de soortelijke warmte van paren, open en closed triples en singles in de tweede schil ( $J_2/k_B = -2.21 \text{ K}$ ) in figuur 6.6b. Voor de derde schil ( $J_3/k_B = -0.535 \text{ K}$ ) vallen de magnetische soortelijke warmten van paren en triples nagenoeg samen met de soortelijke warmte van een single. Daarom is het

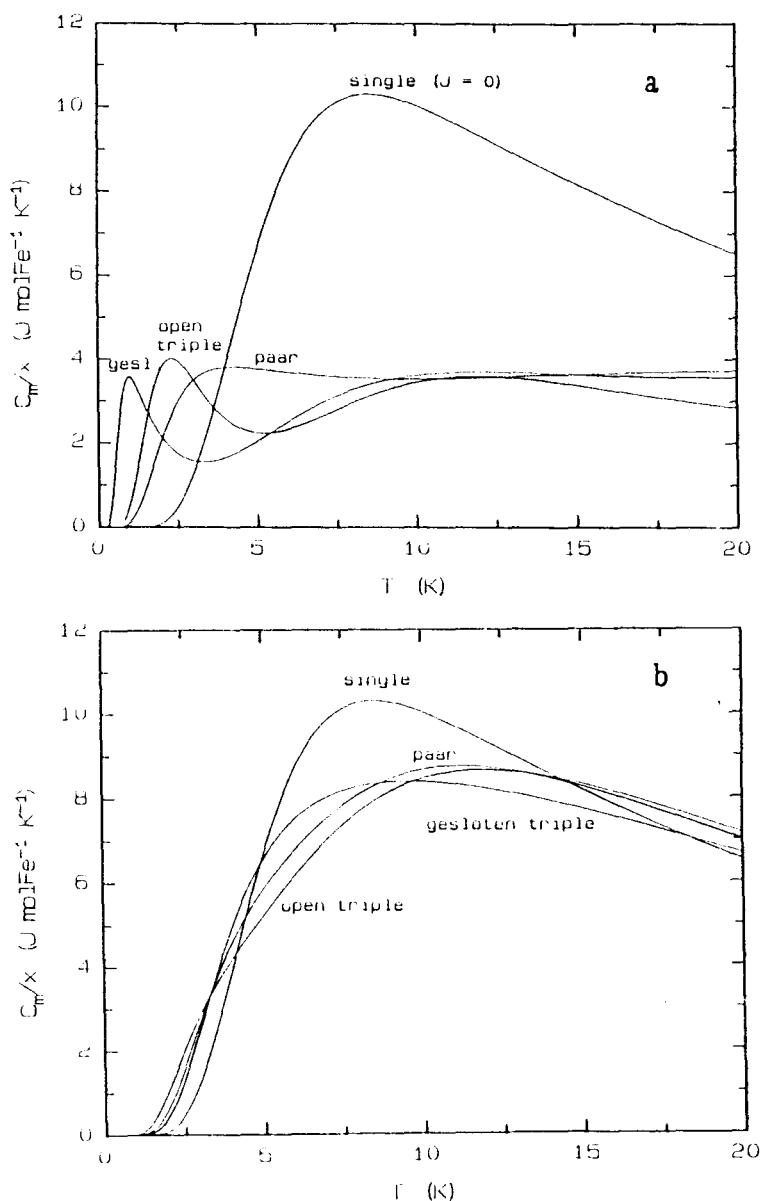


Fig 6.6 De soortelijke warmtebijdrages van singles, paren, open en gesloten triples in de eerste schil  $J/k_B = -25 \text{ K}$  (a) en in de tweede schil  $J/k_B = -2.21 \text{ K}$  (b).



includeren van drie schillen voldoende: als deze drie schillen geen magnetische bureen bevatten wordt de interactie  $J = 0$  K verondersteld (singles).

Bij de andere systeembenadering, het isolated NN spin cluster model, wordt alleen naaste buurinteractie meegenomen. Zodoende is de onbekendheid met de dracht van de interactie geen belemmering. De kans op een paar wordt hierbij gegeven door de situatie dat een centraal ion een magnetische naaste buur heeft (net als bij ENNPA), waarbij bovendien geëist wordt dat deze buur zelf geen andere magnetische naaste bureen heeft dan dit centraal ion. Bovendien maakt het isolated NN spin cluster model onderscheid tussen de kansen op open en gesloten triples. Voor details van dit model wordt verwezen naar Denissen [Denissen 86]. Wij zullen beide benaderingen toepassen om de experimenteel bepaalde magnetische soortelijke warmte te beschrijven.

## §6.2

### De modelbeschrijving van de magnetische soortelijke warmte

De experimenteel bepaalde magnetische soortelijke warmte wordt hier gecombineerd met modelberekeningen, gepresenteerd. In figuur 6.7 zijn voor 4 samples met ijzerconcentraties tussen  $x = 1.7$  % en  $x = 26$  % de meetdata weergegeven met de twee in de vorige paragraaf genoemde kansbenaderingsmodellen. Voor hoge concentraties  $x$  zijn de kansbenaderingen niet geldig (figuur 6.7b). Door de aanwezigheid van hogere orde clusters is de beschrijving met alleen singles, paren en triples incorrect. Bij de isolated NN spin cluster systeembenadering is voor  $x = 7$  % een buigpunt zichtbaar bij ongeveer  $T \approx 3$  K, hetgeen wel overeenkomt met de experimentele gegevens. Met de ENNPA-modellering wordt dit buigpunt niet voorspeld.

Bij lage concentraties (figuur 6.7a) leveren beide beschrijving curve's op die de experimenteel verkregen data dicht naderen, doch iets te kleine waarden geven. De benadering met ENNPA (die afhankelijk is van de gekozen dracht van de interactie) ligt het laagst.

Sinds kort [Stoffels 91] kan ook de magnetische soortelijke warmte van open en closed triples berekend worden. Voorheen werd de kans op triples (samen met hogere orde cluster) ondergebracht bij de kans op paren. Bij beide modelberekeningen is voor lage concentraties echter geen verschil te zien in de

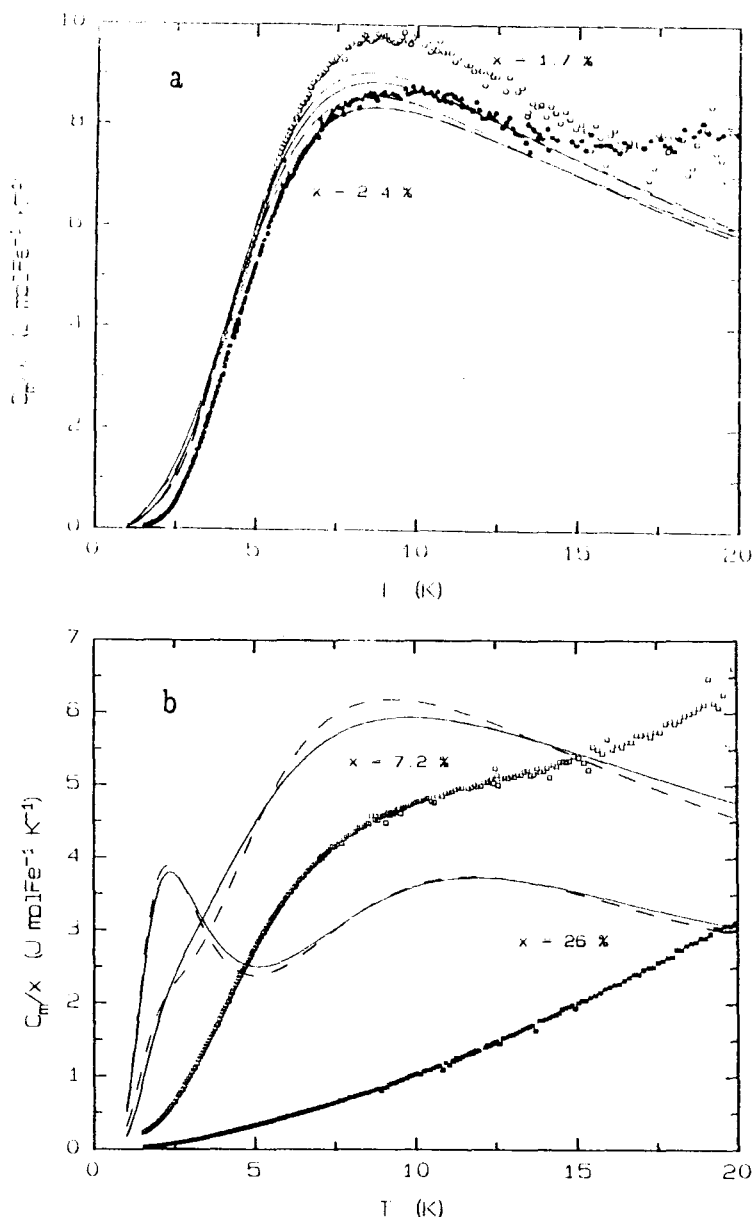


Fig 6.7 De berekende en gemeten magnetische soortelijke warmte met ENNPA  $J(R)/k_B = -25/R^2$  (doorgetrokken) en met het isol.NN spin cluster model (onderbroken curve's), voor lage (a) en hoge concentraties (b).

beschrijving met en zonder triples. Dit heeft de volgende oorzaak. In de eerste schil is het verschil tussen de soortelijke warmtes van paren en triples het grootst bij temperaturen waar de single-soortelijke warmte een vrij steil verloop heeft (zie figuur 6.6a). Door de grote kans op singles bij lage concentratie maskeert de single-bijdrage dit verschil.

In het ENNPA model zoals hier toegepast, wordt geen onderscheid gemaakt tussen open en closed triples: alleen de totale kans op een (open of gesloten) triple wordt

berekend. De kans op een triple is echter zo klein dat ook hiervoor geen onderscheid te zien is. Om een model-matig idee te vormen over de werkelijkheid stellen we ons het volgende voor. Neem aan dat er in een schil  $\nu$  oneindig veel roosterplaatsen zijn, hetgeen natuurlijk een benadering is. Van een triple bevinden zich twee magnetische ionen op de bolschil met straal  $R_\nu$ . De gemiddelde afstand tussen de twee magnetische ionen zal dan in geval van een randomverdeling  $R_\nu/\sqrt{2}$  zijn. De interactie tussen deze twee ionen zal dus gemiddeld zwakker zijn dan bij een closed triple het geval is. In geval van een lange dracht wisselwerking zal er echter wel een interactie  $J(R_\nu/\sqrt{2})$  tussen deze ionen zijn, zij het zwakker dan de interactie  $J(R_\nu)$  tussen de magnetische ionen en het centrale ion. Dit zou in het model ondergebracht kunnen worden. De wisselwerkingsterm in de hamiltoniaan voor een triple zou dan worden (vergelijk met § 5.1):

$$\mathcal{H}_{\text{exch},\nu} = -2J(R_\nu) (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3) - 2J(R_\nu/\sqrt{2}) (\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3) \quad (6.2)$$

Bij de lage concentraties waar ENNPA toegepast mag worden ( $x < 0.05$ ), heeft dit echter geen invloed en is slechts van hypothetisch belang.

Bij het isolated NN spin cluster model kunnen de hogere orde cluster ondergebracht worden bij het closed of bij het open triple. Bij deze lage concentraties  $x$  blijkt uit berekeningen opnieuw dat er geen verschil zichtbaar is.

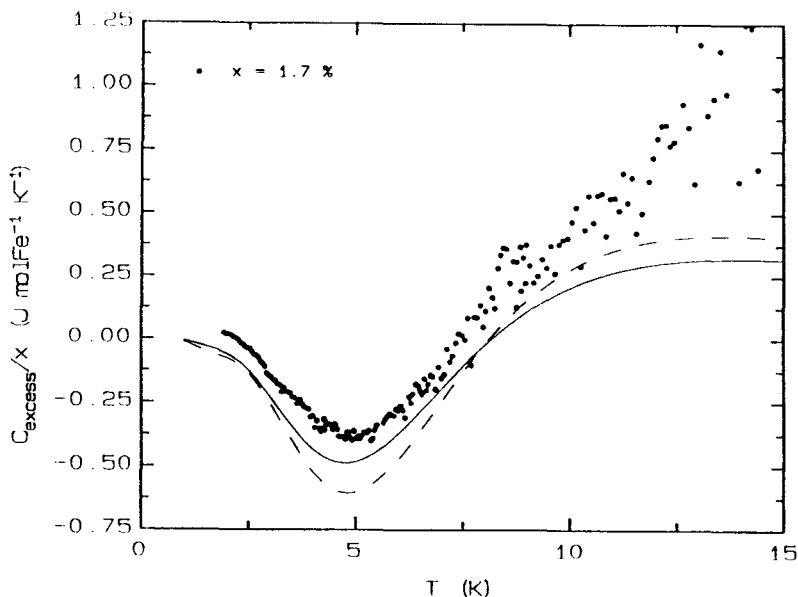


Fig 6.8 De excess-soortelijke warmte ( $x = 1.7\%$ ) samen met modelberekeningen; ENNPA (doorgetrokken) en isolated NN spin cluster model (onderbroken curve).

Om onnauwkeurigheden in de absolute grootte van de experimenteel bepaalde magnetische soortelijke warmte te omzeilen (vergelijk de discussie bij  $Zn_{1-x}Co_xSe$ ), is ook de excess soortelijke warmte vergeleken met modelberekeningen. Zoals eerder vermeld, wordt (hier) onder excess-soortelijke warmte het verschil van de magnetische soortelijke warmte in een magneetveld en de magnetische soortelijke warmte bij afwezigheid van een magneetveld bedoeld. De excess-soortelijke warmte is voor toenemende temperaturen eerst negatief en vervolgens positief (figuur 6.8). De met beide kansbenaderingen berekende curve's geven een goede kwalitatieve overeenstemming beneden  $T = 8$  Kelvin. Hier is het verschil tussen beide beschrijvingen duidelijker. De met ENNPA berekende kromme nadert de experimentele resultaten het dichtst. Dat er geen overeenstemming met de berekende gegevens is boven de acht Kelvin zou het gevolg kunnen zijn van een veldafhankelijkheid van de thermometer [Willekens 90].

## Conclusies en suggesties betreffende $Zn_{1-x}Fe_xS$

Van de nieuwe verdunde magnetische halfgeleider  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $0.017 < x < 0.26$ ) is de magnetische soortelijke warmte bepaald in het temperatuurgebied  $1.5 < T < 20$  K. Bovendien is van de twee samples met de laagste en de hoogste concentratie de magnetische soortelijke warmte in een magneetveld  $B = 2.75$  T bepaald.

Uit het feit dat de metingen van de soortelijke warmte in een magneetveld nauwelijks afwijken van de metingen in afwezigheid van een veld, kan geconcludeerd worden dat de grondtoestand van ijzerionen in zinksulfide gesubstitueerd een singlet-grondtoestand is.

Met de nieuwe berekening van de energieniveaus van drie interacterende ijzerionen (triples) is de theoretische beschrijving van de soortelijke warmte met het ENNPA-model mogelijk. Het al dan niet includeren van triples zowel bij ENNPA als ook bij de isolated NN spin cluster systeembenadering (waarbij alleen naaste buur-interactie wordt meegenomen), maakt geen verschil bij de lage concentraties ( $x \leq 2.4$  %). Ook een onderscheid tussen open en closed triples heeft bij beide benaderingsmodellen geen invloed.

Bij lagere concentraties geven beide benaderingen ongeveer een gelijke beschrijving van de magnetische soortelijke warmte. De experimentele gegevens van deze grootte zijn iets groter. Daarom zou de nauwkeurigheid van de gebruikte soortelijke warmteopstelling bepaald moeten worden voor samples met lage warmtecapaciteiten, die vergelijkbaar zijn met de gemeten warmtecapaciteiten van de samples  $Zn_{1-x}Fe_xS$ . Dit zou kunnen gebeuren door de magnetische soortelijke warmte van een sample met zeer lage ijzerconcentratie te meten. Als de concentratie bekend is, dan kunnen de meetgegevens vergeleken worden met de soortelijke warmte van een single.

De excess-soortelijke warmte wordt het best beschreven met ENNPA. Het voordeel van deze excess-soortelijke warmte is dat absolute onnauwkeurigheden in de experimenteel bepaalde soortelijke warmte geëlimineerd worden. Het verdient aanbeveling de magnetische soortelijke warmte van het sample met  $x = 2.4$  % in een magneetveld te meten. Ook hiervan zou dan de excess-soortelijke warmte met modelberekeningen vergeleken kunnen worden. In verband met de slechte overeenkomst tussen de beschrijving en de experimentele gegevens van de

excess-soortelijke warmte bij temperaturen boven  $T = 8$  K, kan ook de invloed van een magneetveld op de temperatuursbepaling nader onderzocht worden.

Als de magnetische soortelijke warmte van een sample met lage ijzerconcentratie gemeten wordt bij temperaturen  $T < 1.5$  K, dan kan de energiegap van een paar nauwkeuriger bepaald worden. Dit zou de eerste aanwijzing vormen voor de gereduceerde energiegap tussen de grondtoestand en het eerste aangeslagen niveau, hetgeen kenmerkend is voor de berekende energiespectra van (Heisenberg) interacterende ijzerionen. Hieruit kan bovendien de naaste buur interactie bepaald worden.

## Literatuur

- [Arnouts 88] F.A. Arnouts,  
afstudeerverslag T.U.E. (1988)
- [Baranowski 67] J.M. Baranowski, J.W. Allen, G.L. Pearson,  
Phys. Rev. **160** (1967) 627
- [Denissen 86] C.J.M. Denissen,  
proefschrift T.U.E. (1986)
- [Derksen 91] A. Derksen,  
stageverslag T.U.E. (1991)
- [Gasiorowicz 74] S. Gasiorowicz,  
John Wiley & Sons Inc. (1974)
- [Gerrits 89] C.E.P. Gerrits,  
afstudeerverslag T.U.E. (1989)
- [Giebultowicz 87] T.M. Giebultowicz, J.J. Rhyne, J.K. Furdyna,  
J. Appl. Phys. **61** (1987) 3537
- [Giebultowicz 89] T.M. Giebultowicz, F. Klosowski, J.J. Thyne, T.J. Udovic,  
U. Debska, J.K. Furdyna, W. Giriat,  
Bull. Am. Phys. Soc. **34** (1989) 592
- [Ham 60] F.S. Ham, G.W. Ludwig, G.D. Watkins, H.H. Woodbury,  
Phys. Rev. Lett. **5** (1960) 468
- [Jonge 91] W.J.M. de Jonge, H.J.M. Swagten,  
internal report T.U.E. (1991)
- [Jonker 88] B.T. Jonker, J.J. Krebs, G.A. Prinz,  
Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 450
- [Keijsers 91] R. Keijsers,  
stageverslag T.U.E. (1991)
- [Lewicki 89] A. Lewicki, A.I. Schindler, J.K. Furdyna, W. Giriat,  
Phys. Rev. B **40** (1989) 2379
- [Lewicki 91] A. Lewicki, A.I. Schindler, I. Miotkowski, B.C. Crooker,  
J.K. Furdyna,  
Phys. Rev. B **43** (1991) 5713
- [Liu 89] X. Liu, A. Petrou, B.T. Jonker, G.A. Prinz, J.J. Krebs,  
J. Warnock,  
Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 1023
- [Low 60] M. Low, M. Weger,  
Phys. Rev. B **37** (1960) 1119

- [Shand 91] P.M. Shand, A. Lewicki,  
Bull. Am. Phys. Soc. **36** (1991) 402
- [Shapira 84] Y. Shapira, S. Foner, D.H. Ridgley, K. Dwight, A. Wold,  
Phys. Rev. B **30** (1984) 4021
- [Shapira 90] Y. Shapira, T.Q. Vu, B.K. Lau, S. Foner, E.J. McNiff Jr.,  
D. Heiman, C.L.H. Thieme, C.M. Niu, R. Kershaw,  
K. Dwight, A. Wold, V. Bindilatti,  
Sol. St. Comm. **75** (1990) 201
- [Slack 67] G.A. Slack, S. Roberts, F.S. Ham,  
Phys. Rev. **155** (1967) 170
- [Slack 69] G.A. Slack, S. Roberts, J.T. Vallin,  
Phys. Rev. **187** (1969) 511
- [Stoffels 88] N.M.J. Stoffels,  
stageverslag T.U.E. (1988)
- [Stoffels 91] N.M.J. Stoffels,  
intern rapport T.U.E. (1991)
- [Swagten 89] H.J.M. Swagten, A. Twardowski, W.J.M. de Jonge, M.  
Demianiuk,  
Phys. Rev. B **39** (1989) 2568
- [Swagten 91] H.J.M. Swagten, A. Twardowski, E.W. Janse,  
P.J.T. Eggenkamp, W.J.M. de Jonge,  
I.C.M. conference (1991)
- [Twardowski 86] A. Twardowski, C.J.M. Denissen, W.J.M. de Jonge,  
A.T.A.M. de Waele, M. Demianiuk, R. Triboulet,  
Sol. St. Comm. **59** (1986) 199
- [Twardowski 87] A. Twardowski, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge,  
M. Demianiuk,  
Phys. Rev. B **36** (1987) 7013
- [Twardowski 91] A. Twardowski, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge,  
M. Demianiuk,  
Phys. Rev. B **44** (1991)
- [Weakliem 62] H.A. Weakliem,  
J. Chem. Phys. **30** (1962) 2117
- [Willekens 90] M.M.H. Willekens,  
stageverslag T.U.E. (1990)



## Dankwoord

Ik wil iedereen van wie ik iets heb mogen leren bedanken.

## Appendix A

### De Schottky-soortelijke warmte

Met methoden bekend uit de statistische mechanica is de soortelijke warmte van een energieschema met 2 niveaus te berekenen. Stel dat de 2 niveaus zich op afstand  $\Delta$  bevinden, en dat het bovenste niveau een  $g$ -voudige ontgaarding heeft.

De partitiefunctie is dan gelijk aan

$$Z = \sum_i \exp(-E_i / k_B T) = 1 + g \exp(-\Delta / k_B T) \quad (\text{A.1})$$

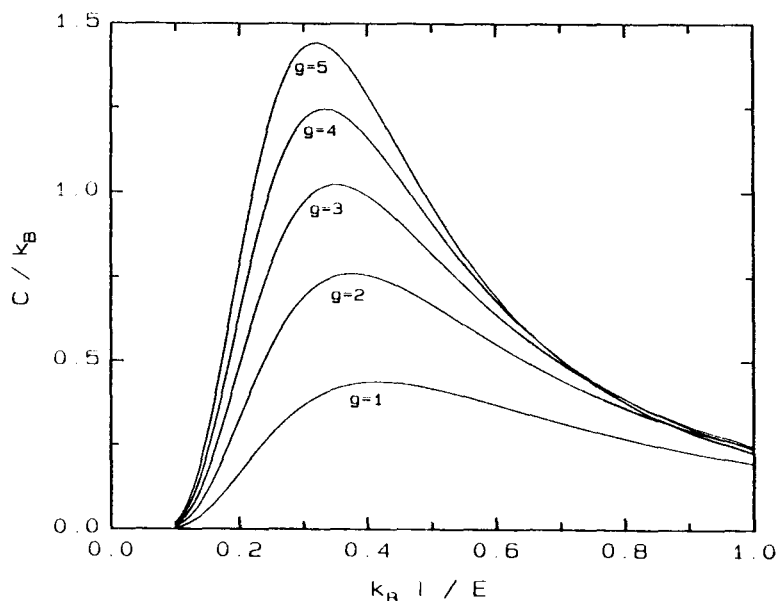
De gemiddelde energie (per deeltje)  $\langle E \rangle$  is dan

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= (\sum_i E_i \exp(-E_i / k_B T)) / Z = \\ &= (0 \cdot 1 + g\Delta \cdot \exp(-\Delta / k_B T)) / Z \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

De soortelijke warmte is hieruit te berekenen volgens  $C = \partial \langle E \rangle / \partial T$ .

$$C = k_B g (\Delta/T)^2 \exp(\Delta/T) / ((\exp(\Delta/T) + g)^2) \quad (\text{A.3})$$

Voor hoge temperaturen zal de soortelijke warmte evenredig met  $1/T^2$  zijn.



*Fig A.1 De Schottky-soortelijke warmte voor een 2-niveausysteem, bij een variërende ontgaarding  $g$  van het bovenste niveau.*

Het is niet eenvoudig om het maximum van deze uitdrukking door differentiatie naar de temperatuur  $T$  te vinden. Daarom is de soortelijke warmte voor verschillende ontaarding  $g$  berekend. Het maximum voor de verschillende ontaarding schuift langzaam op naar lagere temperaturen.

Stel dat de energieafstand  $\Delta$ , zoals de onderste gap bij een mangaan- of kobaltpaar, gelijk is aan twee maal de interactiesterke  $J$  (zie hoofdstuk 3). Het maximum in de soortelijke warmte-curve bevindt zich dan ongeveer (afhankelijk van de ontaarding bij  $T = 0.7|J|/k_B$ ). Met deze gegevens is bijvoorbeeld in te zien dat met alleen naaste buur-interactie ( $J_{NN}/k_B = -50$  K) de gemeten magnetische soortelijke warmte niet te beschrijven is.

## Appendix B

### De kristalveldparameters

In deze appendix wordt zeer kort toegelicht hoe de kristalveldparameter  $Dq$  en de spinbaan-koppelingsparameter  $\lambda$  van  $Zn_{1-x}Fe_xS$  gevonden zijn. Met modelberekeningen op het DEC-werkstation is vervolgens na te gaan dat deze parameters in overeenstemming zijn met de experimenteel bekende gegevens.

Uit de literatuur [Baranowski 67] is bekend dat de energiegap tussen het grondniveau en het onderste niveau volgens een tweede orde benadering gelijk is aan

$$E(^5E-^5T_2) = \Delta + 3\lambda + 138/5 \lambda^2/\Delta \quad (B.1)$$

is. Experimenteel is bekend dat deze energiegap  $E(^5E-^5T_2) = 2947 \text{ cm}^{-1}$  [Baranowski 67].

Verder is experimenteel bekend dat de energiegap tussen de onderste twee niveaus gelijk is aan  $E(A_1-T_1) = 14.6 \text{ cm}^{-1}$  [Slack 67]. Theoretisch is deze afstand

$$E(A_1-T_1) = 6 \lambda^2/\Delta \quad (B.2)$$

[Baranowski 67]. Hiermee zijn de kristalparameters te berekenen. Verder kan de experimenteel bekende energieafstand  $E(A_1-T_2) = 45.1 \text{ cm}^{-1}$  [Slack 67] nog gebruikt worden. Deze afstand is theoretisch drie maal zo groot als de energieafstand  $E(A_1-T_1)$  [Baranowski 67].

Met deze gegevens is gevonden  $\lambda = -94.75 \text{ cm}^{-1}$  en  $Dq = 1/10 \Delta = 315.75 \text{ cm}^{-1}$  [Twardowski 91]. Deze parameters zijn bij alle modelberekeningen in dit verslag gebruikt.

## Appendix C

### $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ : overige gedane experimenten

Tijdens het afstudeerwerk zijn er nog meer experimenten gedaan dan de in dit verslag reeds vermelde. Ondanks dat er geen presenteerbare resultaten mee zijn behaald, willen we toch kort toelichten in welk kader deze experimenten zijn geschied.

Zoals betoogd in hoofdstuk 5 is de interactiesterkte tussen naaste burens  $J_{\text{NN}}$ , nog niet bekend. Van  $J_{\text{NN}}$  is slechts een ondergrens bekend:  $J_{\text{NN}} / k_{\text{B}} > 22 \text{ K}$ . Dit komt doordat de meetdata (zie figuur 6.3) waaruit de energiegap (en dus via berekening de  $J_{\text{NN}}$ ) bepaald kan worden, voor lage temperaturen nog geen lineair verloop hebben (bij een presentatie als in figuur 6.3). De lijn vertoont voor de laagst gemeten temperaturen nog steeds een kromming. Met de soortelijke warmteopstelling (hoofdstuk 2) is dit meetbereik naar lage temperaturen niet uit te breiden. Daarom is gepoogd de magnetische soortelijke warmte van een sample met lage ijzerconcentratie ( $x = 1.7 \%$ ) te bepalen met de  $^3\text{He}$ -soortelijke warmteopstelling. De lang ongebruikte opstelling was echter in het ongereede geraakt.

Uitvoeriger aandacht is besteed aan verinfrarood-spectroscopie experimenten in het frequentiegebied  $0 < \nu < 60 \text{ cm}^{-1}$ . We zijn er echter nog niet in geslaagd de problemen die hierbij opdoken het hoofd te bieden: het spectrogram vertoonde voor hoge frequenties ( $\nu > 40 \text{ cm}^{-1}$ ) een systematische fout. Helaas is voor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  ook voor lage frequenties geen absorptiepiek gemeten.

# ERRATA

afstudeerverslag E.W. Janse

## Hoofdstuk 1

blz 2, regel 18 moet zijn:

...experimentele gegevens in de verdunde limiet goed te ...

## Hoofdstuk 3

blz 7, tabel 3.1, eerste kolom, toevoegen:

$J_1/k_B (K), J_2/k_B (K), J_3/k_B (K), D/k_B (K).$

blz 9, r.7, toevoegen:

... $-50 \pm 1 K$  [Giebultowicz 89].

blz 9, r.8, toevoegen:

...bij  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  [Shapira 84].

blz 11, fig. 3.2 onderschrift, toevoegen:

...kation (*wit*)...

blz 13, r.30, toevoegen:

...is voor een *zinc-blende* fcc-structuur (*ZnS, ZnSe*) in de...

## Hoofdstuk 4

blz 18, fig. 4.3 onderschrift, toevoegen:

$x = 0.011, m = 1.7399 g, M = 144.2592 g.$

blz 23, fig. 6.6 onderschrift, moet zijn:

*Fig. 4.6*

blz 29, fig. 4.12, titel (T (K)-)as moet zijn:

$B (T)$

blz 29, fig. 4.12, onderschrift, toevoegen:

en  $x = 0.015$  (b) en  $T = 0.6 K.$

## Hoofdstuk 6

blz 46, fig. 6.8, toevoegen:

De excess-soortelijke warmte ( $x = 1.7 \%$ , berekend door een *spline-aanpassing van de s.w. bij  $B = 0 T$* ) samen met...

## Literatuur

Toevoegen:

[Adachi 90]

N. Adachi, G. Kido, Y. Hakagawa, Y. Oka, J.R. Anderson  
Journ. Magn. Magn. Mat. 90 & 91 (1990) 778

[Giebultowicz 90]

T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, J.J. Rhyne, T.J. Udovic,  
J.K. Furdyna, W. Giriat  
Phys. Rev. B 41 (1990) 504

[Henning 66]

J.C.M. Henning, H. van den Boom, J. Dieleman  
Phil. Res. Rep. 21 (1966) 16

[Krebs 88]

J.J. Krebs, B.T. Jonker, G.A. Prinz,  
IEEE Trans. Magn. 24 (1988) 2548

[Lewicki 90]

N. Lewicki, A.I. Schindler, I. Miotkowski, J.K. Furdyna  
Phys. Rev. B 41 (1990) 4653

[Shapira 84]

Y. Shapira, S. Foner, D.H. Ridgley, K. Dwight, A. Wold  
Phys. Rev. B 30 (1984) 4021

[Twardowski 90]

A. Twardowski, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge,  
M. Demianiuk,  
Acta Phys. Pol. A77 (1990) 167

## Appendix

Verbeteringen

$$C = k_B (\Delta/T)^2 \exp(\Delta/k_B T) / (\exp(\Delta/k_B T) + g) \quad (\text{A.3})$$

$$E (^5E-^5T_2) = \Delta + 3 \lambda + 138 \lambda^2 / (5\Delta) \quad (\text{B.1})$$

$$E (A_1-T_1) = 6 \lambda^2 / \Delta (1 - 5|\lambda|/\Delta) \quad (\text{B.2})$$