

MASTER

Het magnetische gedrag van $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

Pelgrim, R.P.

Award date:
1995

[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

Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit der Technische Natuurkunde
Vakgroep Vaste Stof Fysica.

**Het magnetisch gedrag van
 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$**

R.P. Pelgrim

Verslag van een afstudeeronderzoek in
de groep Coöperatieve Verschijnselen
van de vakgroep Vaste Stof.

Begeleiding: Dr. P.J.T. Eggenkamp.

Afstudeerhoogleraar: Prof. Dr. Ir. W.J.M. de Jonge.

December 1994.

Samenvatting

In dit verslag wordt gekeken naar het magnetisch gedrag van $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ en $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, hoofdzakelijk aan de hand van dynamische susceptibiliteitsmetingen.

Het bijzondere van $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ is dat het magnetisch gedrag niet alleen van de concentratie magnetische ionen (Mn) afhangt, maar ook van de dichtheid van ladingdragers (gaten). Afhankelijk van de gatendichtheid en Mn-concentratie blijken er verschillende magnetische fasen op te treden die we kunnen onderverdelen in de ferromagnetische-, spinglas- en re-entrant spinglas-fase. Het optreden van deze fasen kan worden begrepen met behulp van de indirecte RKKY-interactie, in samenhang met de bandenstructuur van SnTe.

Om het magnetisch fase-diagram van $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ completer te maken zijn er susceptibiliteitsmetingen gedaan aan $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$. De waargenomen magnetische fasen blijken te passen in het fase-diagram dat is afgeleid uit susceptibiliteitsmetingen bij andere Mn-concentraties. Het gedrag van $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$ met een lage gatendichtheid ($p = 5,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) wijkt hier echter van af. Deze afwijking is nader onderzocht.

Om te kijken of ook faseovergangen als in $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ kunnen optreden, bij een ander magnetisch element dan Mn, zijn er susceptibiliteitsmetingen gedaan aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. De spinglasachtige fase die wordt waargenomen bij enkele preparaten (met een Eu^{2+} -concentratie van ongeveer 0,02), is hoogstwaarschijnlijk afkomstig van EuTe dat niet volledig is opgelost in het SnEuTe. Preparaten waarin het EuTe goed lijkt te zijn opgelost laten alleen een paramagnetische fase zien.

Inhoudsopgave

Hoofdstuk 1 Inleiding	1
Hoofdstuk 2 Theorie	3
2.1 Inleiding.....	3
2.2 Opbouw SnMnTe, SnEuTe.....	3
2.2.1 Het gastrooster (SnTe).....	3
2.2.2 De elementen europium en mangaan.....	4
2.3 Magnetische interacties in DMS.....	5
2.3.1 Magnetische interacties in DMS.....	5
2.3.2 De bandenstructuur van PbSnMnTe.....	8
2.3.3 Het voor SnMnTe aangepaste RKKY-model.....	10
2.4 Magnetische fases in SnMnTe, SnEuTe.....	11
2.4.1 Magnetisch-fase diagram van SnMnTe.....	11
2.4.2 Dynamische susceptibiliteit.....	14
2.4.3 Magnetisatie.....	18
Hoofdstuk 3 Preparatie kristallen SnEuTe, SnMnTe	19
3.1 Inleiding.....	19
3.2 Vervaardiging van SnMnTe en SnEuTe.....	19
3.2.1 Oorsprong van de ladingdragers.....	19
3.2.2 Bridgman-groeimethode.....	21
3.2.3 Verdeling Mn en Eu over preparaat.....	22
3.3 Isotherme annealing.....	24
Hoofdstuk 4 Experimentele technieken	25
4.1 Inleiding.....	25
4.2 Bepaling van de roosteropbouw.....	25
4.2.1 Röntgendiffractie.....	25
4.2.2 PIXE en SEM.....	26
4.2.3 Bepaling van de gatendichtheid.....	27
4.3 Dynamische susceptibiliteit en magnetisatie.....	29
4.3.1 Dynamische susceptibiliteit.....	29
4.3.2 Magnetisatie.....	30

Hoofdstuk 5 Magnetisch gedrag van $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	31
5.1 Inleiding.....	31
5.2 IV-VI DMS met aardmetalen als magnetisch element.....	31
5.3 Groei van de $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ preparaten.	33
5.4 Susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	35
5.5 Magnetisatiemetingen aan $\text{Sn}_{0,965}\text{Eu}_{0,035}\text{Te}$	38
5.6 Conclusies	40
Hoofdstuk 6 Susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.	42
6.1 Inleiding.....	42
6.2 Overzicht SnMnTe -preparaten.....	42
6.3 Afhankelijkheid susceptibiliteit van p^* en x	43
6.3.1 Totaaloverzicht	43
6.3.2 Metingen aan $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$	49
6.4 Conclusies.	50
Referenties	51

Hoofdstuk 1 Inleiding

Er is in het verleden al veel onderzoek gedaan naar verschillende soorten van verdunde magnetisch halfgeleiders (Diluted Magnetic Semiconductor(s) (DMS)). Een DMS is een samengestelde halfgeleider waarin een deel van de niet-magnetische kationen is vervangen door magnetische ionen. Het halfgeleidende gastmateriaal wordt meestal samengesteld uit de II-V, II-VI of IV-VI groepen van het periodiek systeem. Als magnetisch ionen worden vaak de overgangsmetalen Mn, Fe en Co gebruikt of aardmetalen als Gd en Eu. Een aantal eigenschappen maakt DMS interessant voor onderzoek en toepassingen:

- Door de fractie van het magnetische element te variëren kunnen bepaalde eigenschappen zoals de bandafstand, effectieve massa en roosterconstante worden aangepast. Dit maakt DMS interessant voor toepassingen in bijvoorbeeld halfgeleider superroosters en heterostructuren waarin de bandafstand een belangrijk aspect is [FUR86].
- Een ander interessant aspect van deze groep materialen is de wisselwerking tussen het elektronische systeem, gevormd door de ladingdragers van het halfgeleiderrooster en het magnetische systeem, gevormd door de gelokaliseerde magnetische momenten van de magnetische ionen. Deze wisselwerking maakt de bandstructuur van DMS veel gevoeliger voor een extern magnetisch veld dan bij gewone halfgeleiders het geval is. Dit kan leiden tot effecten als gigantische Faradayrotatie (b.v. in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) en zeer grote negatieve magnetoweerstand (b.v. in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$)[CAS89, HAA91].
- De koppeling tussen de vrije ladingdragers en de gelokaliseerde magnetische momenten maakt dat het magnetische gedrag niet alleen van de temperatuur of van concentratie van het magnetisch element kan afhangen maar ook van de ladingsdragerconcentratie. DMS uit de IV-VI groep (b.v. $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) hebben de eigenschap dat de ladingsdragerconcentratie te manipuleren is door het aanbrengen van afwijkingen in de stoichiometrie van het kristal. Hierdoor is het mogelijk om bij een constante temperatuur en vaste Mn^{2+} -concentratie verschillende magnetische fases waar te nemen.

De eerste twee genoemde eigenschappen maakt DMS goede kandidaten voor praktische toepassingen in bijvoorbeeld veld-afstelbare ver-infrarood sensoren en lasers of optische apparaten gebaseerd op de gigantische Faradayrotatie. Dit verslag zal echter nader ingegaan op het laatst genoemde aspect (magnetische eigenschappen van IV-VI DMS) en heeft daarom een meer fundamenteel karakter. Het afstudeeronderzoek laat zich splitsen in twee delen:

- Het eerste deel betreft de uitbreiding van het magnetische fase-diagram van $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Naar de magnetische eigenschappen van $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ is in het verleden al meerdere malen onderzoek gedaan (o.a. [ESC84, ESC85, SWA90, ELT90, OPS92, VEN93]). Een resultaat hiervan is dat voor verschillende waarden van x ($x < 0,10$) en bij verschillende ladingdragersdichtheden de optredende (temperatuurafhankelijke) magnetische fases zijn bepaald (spinglas, ferromagnetisch, paramagnetisch). In dit verslag worden de resultaten uitgebreid met metingen waarbij $x = 0,07$.

- Het tweede deel gaat over het onderzoek naar het magnetische gedrag van $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Hierin is Mn vervangen door Eu (Europium). Het doel hiervan is om te bekijken of ook bij een ander magnetisch element dan Mn magnetische faseovergangen worden waargenomen zoals bij SnMnTe .

In het volgende hoofdstuk zal een theoretische beschrijving gegeven worden van de interaktiemechanismen die verantwoordelijk kunnen zijn voor de waargenomen magnetische verschijnselen in $\text{SnMnTe}/\text{SnEuTe}$. Ook de kristalstructuur van SnTe , atomaire opbouw van Eu/Mn en de theorie over de gebruikte meetmethoden komen hierin aan bod.

Hoofdstuk 3 gaat onder andere in op de manier waarop de gebruikte kristallen (SnMnTe , SnEuTe) gegroeid kunnen worden en hoe de ladingsdragersdichtheid beïnvloed kan worden.

In hoofdstuk 4 worden kort een beschrijving gegeven van de verschillende experimentele technieken die gedurende het afstudeeronderzoek zijn gebruikt.

Hoofdstuk 5 geeft de resultaten weer van verschillende metingen die gedaan zijn aan SnEuTe (magnetisatie en susceptibiliteitsmetingen).

In Hoofdstuk 6 worden de resultaten gegeven van susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$ en ze worden vergeleken met de metingen die gedaan zijn bij andere Mn^{2+} concentraties.

Hoofdstuk 2 Theorie

2.1 Inleiding

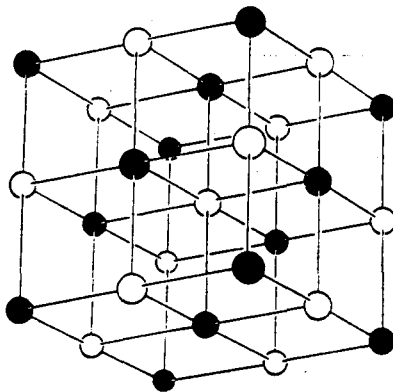
In dit hoofdstuk zal een theoretische beschrijving gegeven worden van de interactiemechanismen die verantwoordelijk kunnen zijn voor de waargenomen verschijnselen in zowel SnMnTe als SnEuTe (§2.3).

Hiervoor zal eerst gekeken worden hoe SnMnTe (SnEuTe) is opgebouwd, hoe de magnetische elementen (Mn en Eu) zijn opgebouwd en op welke wijze ze worden opgenomen in het rooster (§2.2). Als laatste zal het verband tussen de optredende magnetische fases en experimenteel meetbare grootheden als dynamische susceptibiliteit en magnetisatie worden besproken (§2.4). Slechts een klein deel van de theorie heeft betrekking op SnEuTe omdat er nog niet zoveel onderzoek naar gedaan is. Enkele aspecten hiervan worden daarom behandeld in het experimentele gedeelte (hoofdstuk 5).

2.2 Opbouw SnMnTe, SnEuTe

2.2.1 Het gastrooster (SnTe)

Verskillende metingen (b.v. met poederröntgendiffractie) hebben aangetoond dat de kristalstructuur van SnTe, in ieder geval bij kamertemperatuur, een NaCl structuur aanneemt [VEN93]. De NaCl structuur bestaat uit twee fcc subroosters waarvan de één ten opzichte van de ander zodanig is verschoven dat de ionen hiervan precies tussen de andere liggen (Figuur 2.1). In het geval van SnTe wordt het ene subrooster bezet door $\text{Sn}^{(2+)}$ -ionen, het andere door $\text{Te}^{(2-)}$ -ionen.



Figuur 2.1 NaCl structuur zoals waargenomen voor SnTe.

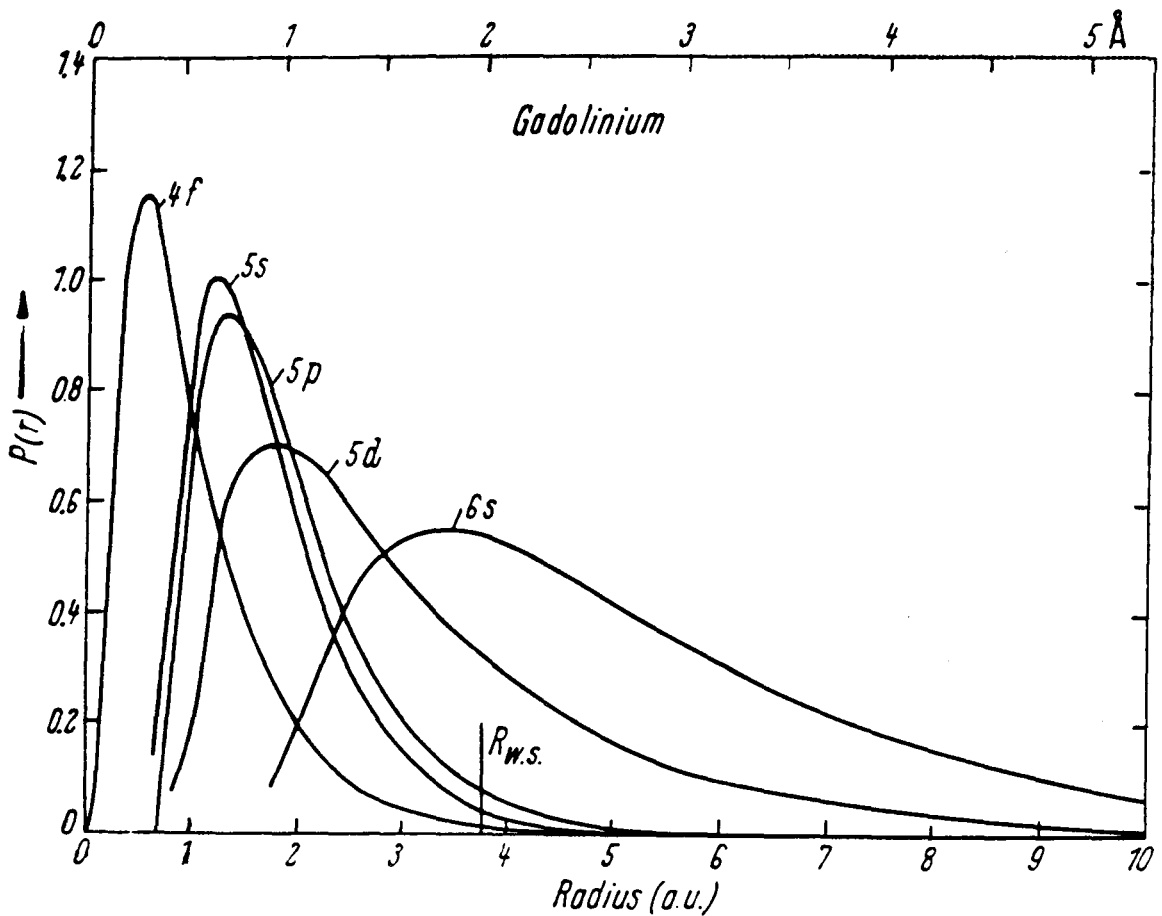
De metingen aan DMS met SnTe als gastrooster zijn echter bij veel lagere temperaturen (< 30 K) uitgevoerd. Bij deze temperaturen kan een overgang naar een ander kristalstructuur optreden, waarbij het rooster als het ware in de [111]-richting wordt uitgerekt (romboëdrische structuur). Over het wel of niet optreden van deze

structuurverandering worden verschillende resultaten gemeld (er worden o.a. verschillende overgangstemperaturen waargenomen). Voor SnMnTe met 3 procent Mn is een dergelijke structuurverandering niet waargenomen [VEN93]. De eventuele roosterverandering zal voor dit onderzoek niet echt van belang zijn en daarom wordt er in het vervolg uitgegaan van een kubisch rooster. De roosterconstante van SnTe hangt af van de gatendichtheid en neemt lineair af bij stijgende gatendichtheid (van 6,28 tot 6,22 Å wanneer p toeneemt van 2 tot $25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (bij $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$)). Ook neemt de roosterconstante af bij een toename van de toegevoegde hoeveelheid Mn-ionen [SON76]. Wanneer europium wordt toegevoegd zal de roosterconstante toenemen omdat de bindinglengte Eu-Te groter is dan die van Sn-Te.

2.2.2 De elementen europium en mangaan

Om een verdund systeem van (lokale) magnetische momenten te verkrijgen zal aan het gastrooster SnTe het element europium (Eu) of mangaan (Mn) toegevoegd worden. De europium- en mangaanionen nemen in het gastrooster de plaats van Sn^{2+} in:

- Mangaan ($..3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$) is in het periodiek systeem ondergebracht bij de overgangsmetalen. Mn wordt in het rooster opgenomen als Mn^{2+} . Ook theoretisch gezien is dit te verwachten omdat nu de d-schil, met 5 elektronen, precies voor de helft gevuld is en dat is energetisch gezien het gunstigst. In de grondtoestand bevindt een vrij Mn^{2+} zich in een zesvoudig gedegenererde zuivere spintoestand ($L = 0$ en $S = 5/2$). Wanneer Mn^{2+} wordt opgenomen in het kristalrooster blijkt het eventuele effect van het kristalveld op deze toestand te verwaarlozen [FUR88]. Omdat Mn^{2+} , net als Sn^{2+} , 2 elektronen afstaat aan de valentieband zal dit de ladingdragersdichtheid in principe niet beïnvloeden.
- Europium ($..4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$) is in het periodiek systeem onderdeel van de lanthanide groep. In deze groep wordt de 4f-schil (van Ce tot Lu) gevuld. De 4f-schil kan maximaal $2(2l+1) = 14$ elektronen bevatten. Voor ieder element uit de lanthanide groep geldt dat ze in materialen drievoudig geïoniseerd kunnen zijn. Enkelen bevinden zich echter liever in twee- of viervoudig geïoniseerde toestand. Europium is met 7 f-elektronen liever tweevoudig geïoniseerd omdat het dan in de energetisch gunstige toestand (dat is een halfgevuuld 4f-schil) blijft. Evenals Mn^{2+} heeft Eu^{2+} een zuivere spin-grondtoestand ($L = 0$, $S = 7/2$). De gemiddelde straal van de elektronbanen in de 4f-schil is kleiner dan die van de 5s-, 5d- en 6s-schillen (zie Figuur 2.2). Dit betekent dat de gedeeltelijk gevulde 4f-schil dieper in het atoom en dichter bij de atoomkern ligt. Hierdoor is er een duidelijke afscheiding tussen de magnetisch moment dragende 4f-schil en de buitenste valentie-elektronen die voor de chemische binding zorgen. Door deze afscherming is ook de invloed van het kristalveld klein zodat voor Eu^{2+} in het rooster blijft gelden dat $S = 7/2$. Ook Eu^{2+} is elektrisch neutraal (beïnvloedt de ladingdragerdichtheid niet)[WAC72]. Mocht europium toch in drievoudig geïoniseerde toestand in het rooster opgenomen worden, dan zal de ladingdragerdichtheid door een extra elektron wel beïnvloed worden (afname van de gatendichtheid). Voor Eu^{3+} geldt in de grondtoestand dat $S = 3$, $L = 3$ en $J = 0$. Dit betekent dat Eu^{3+} (in de grondtoestand) geen magnetisch moment bezit.



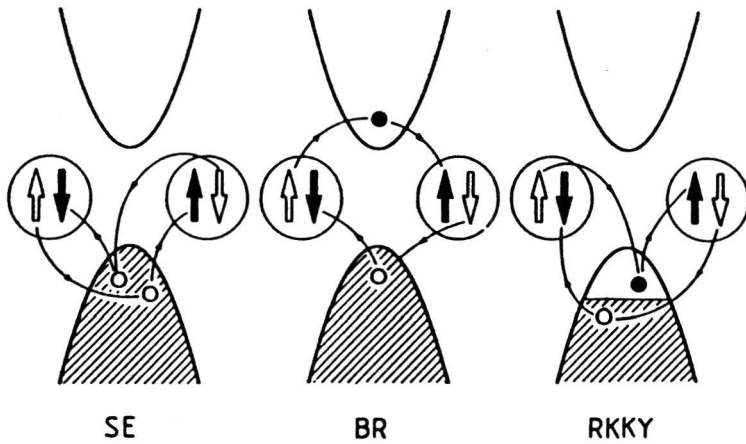
Figuur 2.2 Ligging van de elektronenschillen als functie van de straal voor een neutraal gadolinium-atoom, ook representatief voor Eu [HAA70].

2.3 Magnetische interacties in DMS

2.3.1 Magnetische interacties in DMS

Het magnetische gedrag in een DMS wordt bepaald door de interactie tussen de magnetische ionen. Met het Mn^{2+} ion als magnetisch element, zijn de interacties tussen de elektronen uit de 3d-schil bepalend, bij Eu^{2+} zijn dit de elektronen uit de 4f-schil (zie ook §2.1). Omdat in een DMS de fractie van het magnetisch ion (Mn^{2+} , Eu^{2+}) doorgaans minder dan 10 procent bedraagt, is het aantal magnetische ionen dat zich op naburige roosterplaatsen bevindt klein. Hierdoor is de invloed van directe interacties klein. Indirecte interacties, waarbij de interactie wordt overgebracht door de vrije elektronen van het gastmateriaal, kunnen hierdoor gaan domineren. Een belangrijke factor in het indirecte interactiemechanisme is dan ook de interactie tussen de (gelokaliseerde) d-(f) elektronen en de (vrije) sp-elektronen (J_{sp-d} voor Eu J_{sp-f}).

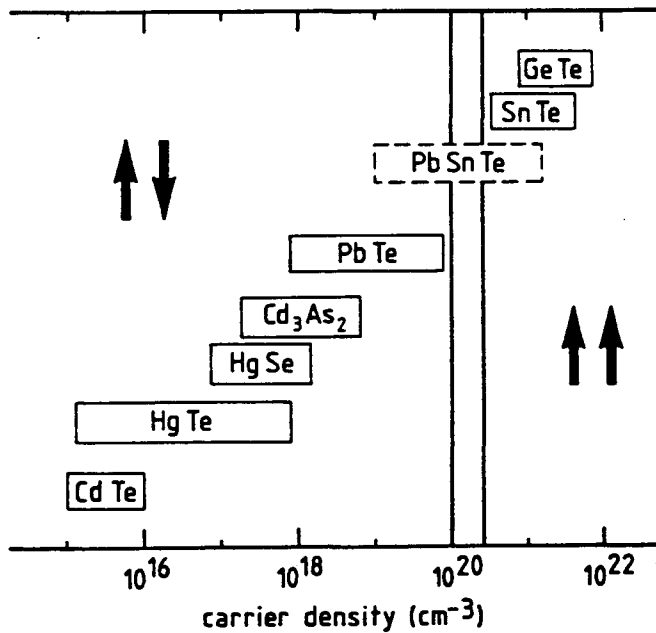
Er zijn in principe drie indirecte interactiemechanismen te onderscheiden die een rol kunnen spelen in het magnetische gedrag van materialen. Al deze mechanismen worden beschreven in termen van virtuele overgangen tussen bandelektronen en d-(f)-elektronen van de magnetische ionen. Deze overgangen worden geïnduceerd door de sp-d (sp-f) exchange interactie. In Figuur 2.3 zijn de drie mechanismen schematisch weergegeven.



Figuur 2.3 Schematische weergave van verschillende indirecte interactiemechanismen

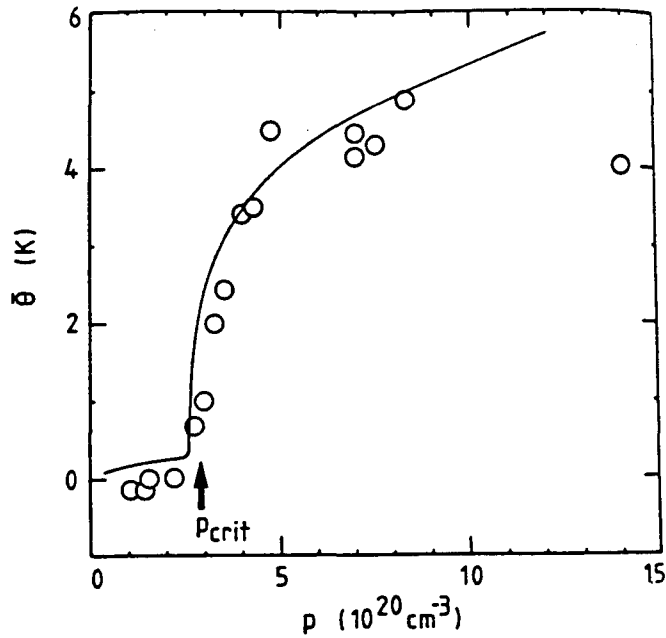
- Het Super Exchange (SE) mechanisme [AND 63] beschrijft de interactie tussen magnetische ionen die gescheiden zijn door een niet-magnetisch ion. De interactie vindt dus plaats over (super) de tussenliggende ionen heen die hierbij een essentiële rol spelen. Het model kan beschreven worden als een intraband mechanisme waarbij 2 elektronen (of gaten) uit één band zijn betrokken.
- Het Bloembergen-Rowland (BR) model [BLO55] is een interbandmodel waarbij een valentiebandelektron exciteert naar de geleidingsband en vervolgens weer terugvalt.
- Het RKKY-mechanisme [RUD54, KAS56, YOS57] is een intraband model. Bij deze indirecte interactie tussen de d-(f-) elektronen spelen (virtuele) overgangen aan het Fermi-niveau een rol.

Een meer uitgebreide behandeling van deze interactiemechanismen is te vinden in [MAE88]. Welk mechanisme dominant zal zijn, zal ondermeer afhangen van bandafstand en ladingdragersconcentratie. Zo zal in isolatoren en halfgeleiders met grote bandafstand het SE-mechanisme overheersen, in halfgeleiders met kleine bandafstand het BR-mechanisme en het RKKY-mechanisme zal voornamelijk in (semi-) metalen de overhand hebben. De invloed van de ladingdragersdichtheid kan worden toegelicht aan de hand van het magnetische gedrag van op Mn gebaseerde DMS (Figuur 2.4). Aan de linkerzijde van Figuur 2.4 staan DMS uit de II-VI groep. Ondanks grote verschillen in bandafstand of roosterconstante worden in al deze materialen antiferromagnetische interacties met een lange dracht waargenomen. De grootste bijdrage tot deze interactie wordt toegeschreven aan het superexchange mechanisme [LAR88]. Ook voor IV-VI DMS met een lage ladingdragersdichtheid (bv. PbMnTe) wordt het SE-mechanisme als belangrijkste gezien. In IV-VI DMS kan, bij nog hogere gatendichtheid (groter dan ongeveer 10^{20} cm^{-3}), het RKKY-mechanisme dominant worden gemaakt; er worden nu ferromagnetische interacties waargenomen.



Figuur 2.4 Verband tussen magnetische interactie en ladingdragersconcentratie in Mn-houdende DMS met antiferromagnetische ($\uparrow\downarrow$) en ferromagnetische ($\uparrow\uparrow$) interactie.

In PbSnMnTe (IV-VI DMS) worden ferromagnetische interacties waargenomen. Bij metingen aan $\text{Pb}_{0.25}\text{Sn}_{0.72}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ is het bestaan van een kritische ladingdragersdichtheid vastgesteld [STO86]. Deze kritische gatendichtheid komt onder andere tot uiting in het gedrag van de Curie-Weiss temperatuur (Θ) als functie van de ladingdragersconcentratie (Figuur 2.5). De Curie-Weiss temperatuur kan verkregen worden uit hoge-temperatuur susceptibiliteitsmetingen en blijkt tot een bepaalde ladingdragersdichtheid gelijk te zijn aan 0.0 ± 0.2 K. Bij de kritische gatendichtheid neemt Θ sterk toe, wat neerkomt op een sterke toename van de ferromagnetische interacties. Het oorspronkelijke RKKY-model (bedoeld voor metallische materialen) is het enig bekende mechanisme dat effectief is bij hoge gatendichtheden en een voldoende lange dracht heeft (de gemiddelde spin-spin afstand bij $x = 0.03$ bedraagt ongeveer 13 \AA). De waargenomen sprong in Θ kan hiermee echter niet worden verklaard en daarom zal dit model enigszins moeten worden aangepast.

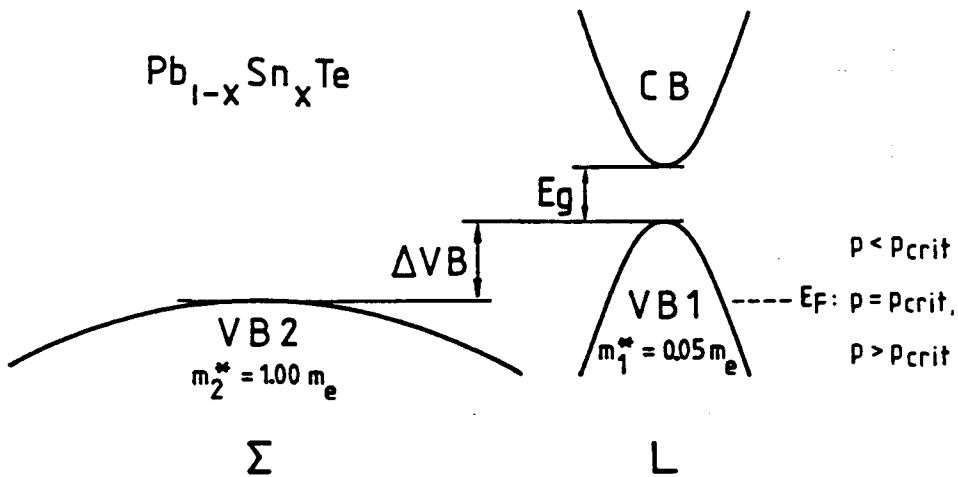


Figuur 2.5 Curie-Weiss temperatuur als functie van de gatendichtheid voor $\text{Pb}_{0.25}\text{Sn}_{0.72}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$. Meetpunten afkomstig van [STO86] en [SWA88], de berekende lijn komt uit [SWA88].

Voor de aanpassing van het model is de bandenstructuur van PbSnMnTe van essentieel belang en daarom zal deze eerst behandeld worden. Daarna zal worden beschreven wat de invloed hiervan is op het (gemodificeerde) RKKY-model.

2.3.2 De bandenstructuur van PbSnMnTe

De bandenstructuur van $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}$ is weergegeven in Figuur 2.6. Er wordt verondersteld dat deze niet veel afwijkt van $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ voor kleine x [STO90].



Figuur 2.6 Schematische weergave van de bandenstructuur van $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}$.

De valentieband heeft twee maxima die verschillende posities in de k-ruimte innemen: het eerste maximum is gelegen op het L-punt van de Brillouinzone (de L-band (VB1)), het andere maximum is gelegen langs de Σ -as (de Σ -band (VB2)). De gaten in VB1 en VB2 hebben verschillende effectieve massa's: $m_1^* \approx 0,10 m_e$ en $m_2^* \approx 1,70 m_e$. Als gevolg van de roostersymmetrie is de L-band 4-voudig en de Σ -band 12-voudig ontaard. VB2 mag als parabolisch worden beschouwd maar door de kleine bandafstand (E_g) geldt dit niet voor VB1. In het geval van SnTe, waarbij $y=1$, bedraagt E_g ongeveer 300 meV [KAR90]. E_Σ (het energieverschil tussen de twee valentieband-maxima) ligt in de buurt van 200 tot 300 meV.

SnTe is een p-type halfgeleider. De aanwezige vrije gaten worden verdeeld over de L en Σ -band. Voor de totale gatendichtheid kan nu worden geschreven:

$$p = p_L + p_\Sigma \quad (2.1)$$

Wanneer de benadering wordt gemaakt dat ook de L-band parabolisch is geldt:

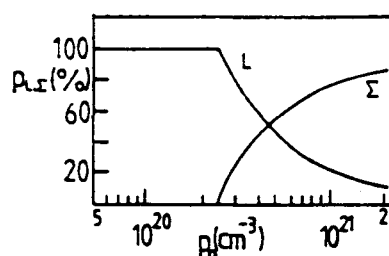
$$p_L = \frac{1}{3\pi^2} N_1 \left[\frac{2m_1^*}{\hbar^2} E_F \right]^{\frac{3}{2}} \quad (2.2)$$

N_1 is hierin de ontaardingsgraad van de L-band (=4), m_1^* is de effectieve massa. De Fermi-energie E_F wordt gelijkgesteld aan 0 op de top van de L-band. Voor de Σ -band geldt eenzelfde relatie:

$$p_\Sigma = \frac{1}{3\pi^2} N_2 \left[\frac{2m_2^*}{\hbar^2} (E_F - E_\Sigma) \right]^{\frac{3}{2}} \quad (2.3)$$

met $N_2=12$. Het is nu in te zien dat bij een Fermi-niveau tot $E_F = E_\Sigma$ (=ΔVB) alleen de L-band is gevuld.

Wanneer de gatendichtheid zo groot wordt dat E_F zich ook in de Σ -band bevindt ($E_F > E_\Sigma$) dan zal, wanneer de gatendichtheid nog verder toeneemt, de grootste fractie gaten naar de Σ -band gaan vanwege de hogere ontaardingsgraad en de grotere effectieve massa hierin. Berekeningen (aan een wat ingewikkelder model) laten de volgende gatendichthedenverdeling zien:



Figuur 2.7 Verdeling van ladingdragers over de L- en Σ -band als functie van de totale ladingdragersdichtheid (voor $Pb_{0,25}Sn_{0,72}Mn_{0,03}Te$) [STO90].

De gatendichtheid waarbij $E_F = E_\Sigma$ wordt de kritische gatendichtheid (p_c) genoemd. De kritische gatendichtheid komt via de bandenstructuur tot uitdrukking in het aangepaste RKKY-model.

2.3.3 Het voor SnMnTe aangepaste RKKY-model

De Hamiltoniaan van de RKKY-interactie tussen de gelokaliseerde momenten \bar{S}_i en \bar{S}_j op afstand R_{ij} kan worden geschreven in de vorm van een effectieve Heisenberg Hamiltoniaal $H = -\sum J \cdot \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j$. Hieruit kan nu door:

- de in de vorige paragraaf behandelde bandenstructuur (parabolische banden) aan te nemen
- een eindig vrije weglengte (λ) voor de vrije gaten in te brengen

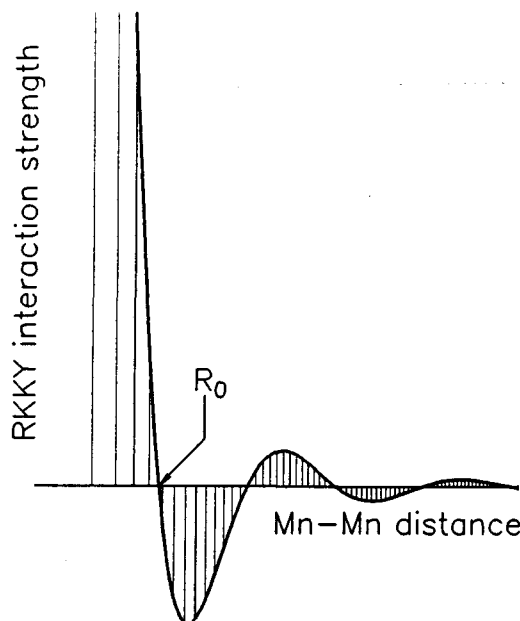
de volgende uitdrukking voor de bijdrage van valentieband i aan de RKKY-interactie tussen twee magnetische ionen op onderlinge afstand R_j verkregen worden [SWA87]:

$$J_{VBi}(k_{F,i}R_j) = N_i \frac{m_i J_i^2}{128\pi^3 \hbar^2} \left[\frac{a_0}{j} \right]^2 e^{-R_j/\lambda} F(2k_{F,i}R_j) \quad (2.4a)$$

$$F(x) = \sin(x) - x \cos(x) \quad (2.4b)$$

waarin N_i de ontaardingsgraad, J_i de sp-d exchange constante en $k_{F,i}$ het Fermi-golfgetal voor band VBi. a_0 is de roosterconstante. Omdat de magnetische ionen liggen op de roosterpunten van een fcc-subrooster geldt dat $R_j = a_0 \sqrt{j/2}$ met $j = 1, 2, 3, \dots$

In Figuur 2.8 staat het verloop van deze interactie weergegeven als functie van de Mn - Mn afstand.



Figuur 2.8 Schematische weergave van de RKKY-interactie als functie van de Mn - Mn afstand bij een vaste gatendichtheid. De verticale lijnen stellen de mogelijke roosterposities voor.

We zien hierin een oscillatorisch gedrag waarbij de interactie afwisselend ferromagnetisch (positief) en antiferromagnetisch (negatief) is. Het eerste nulpunt treedt op bij $2k_{F,i}R_j \approx 4,5$ en aangezien $k_{F,i} \sim p^{\frac{1}{3}}$ kan het nulpunt worden vervroegd of uitgesteld door p respectievelijk te verhogen of te verlagen. Hiermee kan onder andere de waargenomen p -afhankelijkheid van de magnetische fases in SnMnTe worden verklaard (zie §2.4).

Voor de Curie-Weiss temperatuur kan, door gebruik te maken van het mean field model of via Hoge Temperatuur Expansie (HTE, [JON84]), geschreven worden:

$$\Theta = \frac{2S(S+1)}{3k_B} J_{\text{tot}} = \frac{2S(S+1)\chi}{3k_B} \sum_{i=1}^2 \sum_j z_j J_{\text{VB}i}(R_j) \quad (2.5)$$

waarin k_B de Boltzmannconstante is, S de spin van de Mn ionen, χ de concentratie Mn^{2+} en z_j het aantal roosterposities op afstand R_j . Θ kan worden gesplitst in Θ_1 en Θ_2 , respectievelijk de bijdrage van VB1 en VB2 aan de totale Curie-Weiss temperatuur. Het is nu in te zien dat wanneer de Σ -band (VB2) 'gevolgd' gaat worden met gaten, de bijdrage Θ_2 gaat domineren omdat de interactiesterkte $J_{\text{VB}i}$ evenredig is met de effectieve massa en $m_2^* \approx 20m_1^*$. In feite speelt alleen Θ_2 een rol van betekenis. Berekeningen aan $\text{Pb}_{0,25}\text{Sn}_{0,72}\text{Mn}_{0,03}\text{Te}$ laten zien dat wanneer $p < p_c$ (alleen de L-band is bezet met gaten), Θ klein blijft. Wanneer $p > p_c$ gaan de zware gaten uit de Σ -band bijdrage leveren aan de interactie met als gevolg een sterke toename van Θ [STO90] (zie ook Figuur 2.7).

2.4 Magnetische fases in SnMnTe, SnEuTe

2.4.1 Magnetisch-fase diagram van SnMnTe

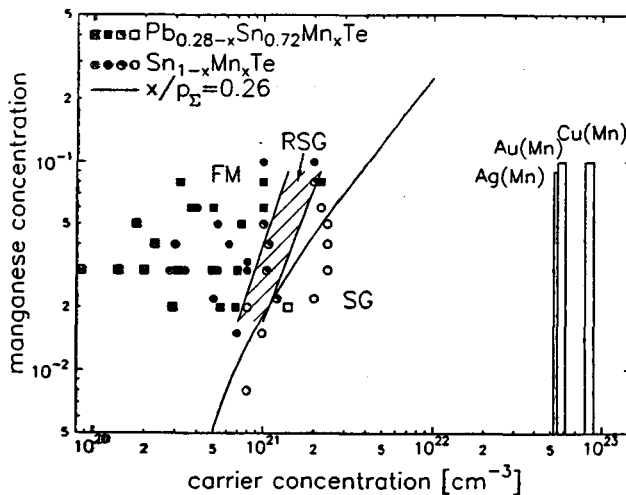
Voordat het fasediagram wordt behandeld zal er eerst een omschrijving van de mogelijke magnetische fases gegeven worden die kunnen optreden in een verdund magnetisch systeem. In principe kunnen er drie verschillende fases optreden:

- Een **paramagnetische fase**. In feite is er geen interactie tussen de magnetische momenten in het systeem. De Curie-Weiss temperatuur zal de waarde 0 hebben. In SnMnTe doet deze situatie zich voor wanneer $p < p_c$; de (indirekte) interactie ten gevolge van de 'lichte' gaten is zeer klein.
- Een **ferromagnetische fase**. De interactie tussen de magnetische momenten is positief waardoor de momenten in gelijke richting willen staan. Voor SnMnTe betekent dit dat de RKKY-interactie een positief teken heeft ($J_{\text{VB}i}(R_j) > 0$ ofwel $R_j < R_0$ (Figuur 2.7)). Aangezien de RKKY-interactie een oscillerend karakter heeft zullen er ook antiferromagnetische interacties aanwezig zijn. Wanneer echter de gemiddelde Mn-Mn afstand (\bar{R}) kleiner is dan R_0 zal de ferromagnetische interactie overheersen. Dit zal het geval zijn wanneer p niet te groot is (maar wel $> p_c$) en bij een voldoende hoge Mn^{2+} -concentratie. De ferromagnetische fase treedt natuurlijk pas op wanneer de temperatuur voldoende laag is.

- Een **spinglas** fase. We kunnen een spinglas definiëren als een systeem van magnetische interacties waarbij de magnetische momenten (**spins**) willekeurige posities in het rooster aannemen en waarbij antiferro- en ferromagnetische interacties gemengd voorkomen. Dit systeem wordt gekarakteriseerd door een willekeurig 'invriezen' van de momenten bij een goed gedefinieerde temperatuur ($T_f = T_{\text{freezing}}$). Beneden deze temperatuur, waarbij **ordering** over lange afstanden ontbreekt, bevindt het systeem zich in een spinglas fase. Aangezien in **SnMnTe** de Mn^{2+} ionen willekeurig verdeeld zijn over het rooster en de interacties gemengd kunnen zijn door het oscillerende karakter van de RKKY-interactie, kan ook hier een spinglas fase optreden. Wanneer $\bar{R} > R_0$ ($p \gg p_c$, Mn^{2+} -concentratie voldoende klein) zullen de antiferro- en ferromagnetische interacties van dezelfde orde grootte zijn. In dit geval kan een spin i zowel positief als negatief gekoppeld zijn aan verschillende spins j en zal ten opzichte van deze spins afzonderlijk een andere richting willen aannemen. Een duidelijke voorkeursrichting is hierdoor niet aanwezig waardoor bij voldoende lage temperatuur (T_f) de spins in willekeurige richting invriezen.

Wanneer de temperatuur hoog genoeg is zal de invloed van de magnetische interacties worden opgeheven door de bewegingsenergie van het rooster. De magnetische toestand kan als paramagnetisch worden aangeduid. Wanneer de temperatuur daalt kan een faseovergang optreden naar een ferromagnetische of spinglas fase. Het is echter ook mogelijk dat er eerst een faseovergang van para- naar ferromagnetisch plaats vindt waarna, bij verdere afkoeling, de ferromagnetische fase (gedeeltelijk) overgaat in een spinglas-achtige fase. Deze fase wordt ook wel de **re-entrant spinglas** fase genoemd.

Voor $Sn_{1-x}Mn_xTe$ met $x = 3,4,5$ en 8% is bij verschillende gatendichtheden ($2 \cdot 10^{20} < p < 25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) het (temperatuur afhankelijke) magnetische gedrag onderzocht. De resultaten hiervan kunnen worden weergegeven in een magnetisch-fasediagram.



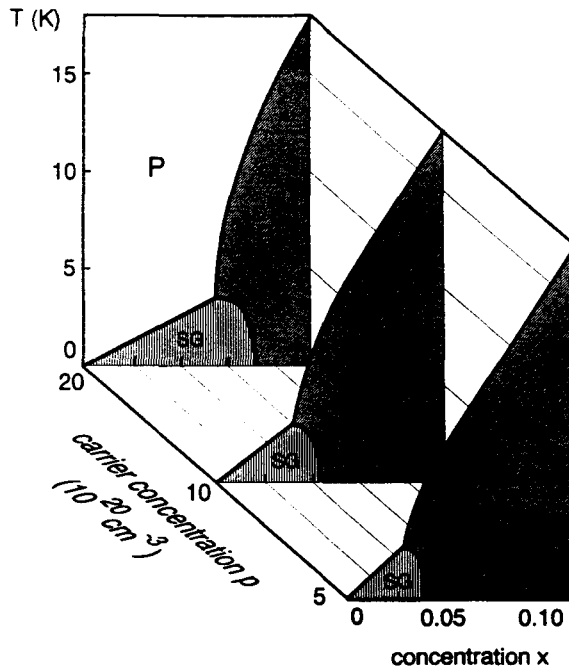
Figuur 2.9 Magnetisch (p,x) - fasediagram voor RKKY-systemen, waaronder $(Pb)SnMnTe$ [JON91]. De symbolen met kruisjes duiden op een paramagnetische toestand, de gesloten symbolen geven een ferromagnetische **ordering** bij lage temperatuur aan, open symbolen representeren spinglazen. De halfgeevulde symbolen geven de preparaten aan waarbij een re-entrant spinglasfase optreedt.

In Figuur 2.9 worden de magnetische fases weergegeven van (Pb)SnMnTe bij verschillende Mn-concentratie en gatendichtheid. De getrokken lijn geeft een theoretische voorspelde grens aan tussen ferromagnetische en spinglas fase. Deze lijn is afgeleid uit het RKKY-model voor (Pb)SnMnTe (§ 2.3.3). Hierbij wordt er vanuit gegaan dat er een fase overgang naar spinglas-fase optreedt wanneer de gemiddelde Mn-Mn afstand gelijk is aan R_0 (Figuur 2.8). Omdat $\bar{R} \sim x^{-\frac{1}{3}}$ en $R_0 \sim p_{\Sigma}^{-\frac{1}{3}}$ geldt aldus:

$$x / p_{\Sigma} = \text{constant} \quad (2.6)$$

Omdat bij het RKKY- mechanisme de gaten uit de Σ -band domineren is p_{Σ} bepalend. De berekende lijn lijkt redelijk overeen te komen met de gemeten data.

Het hiervoor getoonde fase-diagram is een doorsnede van het totale (p, x, T) -fase-diagram. Om nu een duidelijker beeld te geven van het totale fase-diagram is getracht dit in één figuur weer te geven (Figuur 2.10). Hierin is ook te zien bij welke temperatuur een faseovergang verwacht kan worden, afhankelijk van de Mn-concentratie of gatendichtheid.



Figuur 2.10 Driedimensionaal (p, x, T) magnetisch fase-diagram van $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$; P = paramagnetische fase, F = ferromagnetische fase, SG = spinglas fase [VEN93].

Dit figuur is echter verre van compleet. Het precieze verloop van de grens tussen ferromagnetische en spinglasfase, overeenkomend met de re-entrant spinglasfase, is nog niet bekend. Ook de ligging van de andere grenzen ligt niet helemaal vast. Zodoende zullen er nog meer meetgegevens verzameld moeten worden om het driedimensionale fase-diagram te completeren. Dit is tevens een onderdeel van dit afstudeeronderzoek waarbij metingen worden gedaan bij $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ met $x = 0,07$.

De verschillende magnetische fases (die optreden in een DMS) kunnen met behulp van verschillende experimentele technieken worden bepaald. Dit kan onder andere door de magnetische soortelijke warmte, de (dynamische) susceptibiliteit of de magnetisatie te bepalen als functie van de temperatuur. Uit het gedrag van deze grootheden kunnen buiten de magnetische fases ook de Curie-Weiss temperatuur, overgangstemperatuur en Mn-concentratie afgeleid worden. Op welke wijze dit gebeurt voor de dynamische susceptibiliteit en de magnetisatie wordt in de volgende paragrafen behandeld.

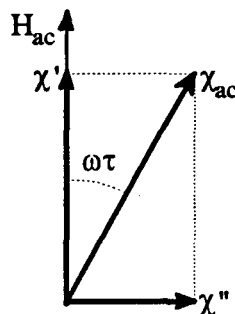
2.4.2 Dynamische susceptibiliteit

Een van de methodes die gebruikt kan worden om de magnetische toestand van een materiaal vast te stellen is door het gedrag van de dynamische susceptibiliteit (χ_{ac}) als functie van de temperatuur te bekijken. χ_{ac} wordt gedefinieerd als:

$$\chi_{ac} \equiv \left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_{H \rightarrow 0} \quad (2.7)$$

Hierin stelt M de magnetisatie voor en H staat voor de aangelegde veldsterkte. χ_{ac} komt dus overeen met de helling van de M-H curve (§2.6) bij H=0. Bij het meten van de dynamische susceptibiliteit wordt voor het aangelegde veld een klein wisselveld genomen en daardoor kan χ_{ac} gesplitst worden in een reëel deel (χ') en een imaginair deel (χ''): $\chi_{ac} = \chi' + i\chi''$.

De imaginaire component is aanwezig doordat de spins in het materiaal een eindige relaxatietijd (τ) hebben waardoor de spins niet (direct) het oscillerende veld volgen en daarom in fase achterliggen op het aangelegde veld. Het imaginaire gedeelte geeft dus iets aan over de relaxatietijden van de spins. Het bestaan van relaxatietijden kan toegeschreven worden aan de aanwezigheid van magnetische clusters, die moeite hebben het aangelegde veld te volgen. Deze relaxatietijden kunnen zeer groot zijn (tot $\tau > 1$ s). Wanneer er nog geen magnetische clusters aanwezig zijn wordt χ'' bepaald door de relaxatietijden van de 'vrije' spins met een typische relaxatietijd van 10^{-12} sec. Bij de wisselvelden van rond de 1000 Hz zal χ'' dan ook niet meetbaar zijn. Wanneer we de situatie beschouwen waarbij slechts clusters met één en dezelfde relaxatietijd aanwezig zijn, zien we dat χ'' evenredig is met de meetfrequentie (ω). We zien ook dat χ'' niet alleen afhangt van de relaxatietijd maar ook van de grootte van χ_{ac} en dus van het aantal clusters dat het wisselveld kan volgen (Figuur 2.11).



Figuur 2.11 Schematische weergave van de relatie tussen χ' , χ'' en relaxatietijd (τ) voor één cluster.

In werkelijkheid bestaat een spinglas uit een groot aantal clusters en een verdeling van relaxatietijden over een groot tijdsgebied [DUY82]. Dit maakt de situatie tamelijk gecompliceerd zodat het moeilijk wordt om duidelijke uitspraken over het verloop van χ'' te doen.

Voorspellingen over het gedrag van χ_{ac} boven de ordeningstemperatuur kunnen worden gedaan met behulp van de Curie-Weiss wet. Deze is af te leiden door een Hoge Temperaturen Expansie toe te passen op het 'mean field' model [JON84] en luidt:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.8a)$$

met Θ de Curie-Weiss temperatuur (zie Vergelijking 2.5) en

$$C = \frac{\mu_0 N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)x}{3k_B M_{mol}}, \text{ de Curie constante} \quad (2.8b)$$

waarin μ_0 : magnetische permeabiliteit in vacuüm,

N_A : constante van Avogadro,

g : Landéfactor,

μ_B : Bohrmagneton,

S : spin van magnetisch ion,

x : concentratie magnetische ionen,

k_B : constante van Boltzmann,

M_{mol} : molaire massa.

Voor temperaturen (veel) groter dan Θ levert dit, als $1/\chi$ uitgezet wordt tegen T , een rechte lijn op. Wanneer deze lijn wordt geëxtrapoleerd naar de T -as geldt op het snijpunt dat $T = \Theta$. Uit de helling van de rechte lijn kan, wanneer S bekend is, de concentratie x van het magnetisch ion verkregen worden.

De waarde van Θ en het gedrag van χ beneden de ordeningstemperatuur geven een indicatie voor welke magnetische fases er optreden:

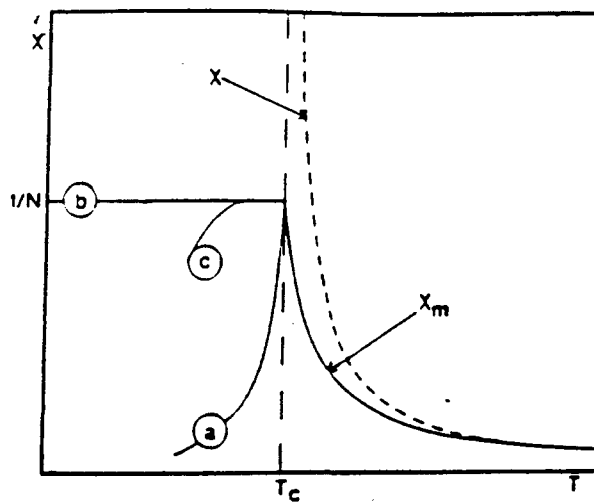
- Voor een **paramagneet** geldt dat $\Theta = 0$ K. De ordeningstemperatuur, daar waar χ' een maximale waarde heeft bereikt, zal ook 0 K bedragen. χ'' is te klein om waar te nemen vanwege de kleine relaxatietijden die de 'vrije' spins hebben.
- Bij een **ferromagneet** heeft Θ een waarde die groter dan nul is en theoretisch gezien verwacht men dat de susceptibiliteit zal divergeren bij de ordeningstemperatuur ($T_C \approx \Theta$). In de praktijk wordt er echter altijd een eindige susceptibiliteit gemeten voor $T \leq T_C$. Dit komt met name doordat de spins door het optreden van een demagnetiserend veld een netto veld ondervinden van $\vec{H} = \vec{H}_a - N\vec{M}$. N stelt hierin de

demagnetiserende factor voor en deze hangt af van de vorm van het onderzochte preparaat [CLA75]. Hierdoor geldt voor de gemeten susceptibiliteit χ_m :

$$\chi_m = \frac{1}{1/\chi + N} \quad (2.9)$$

zodat het maximum van χ_m begrensd wordt door de waarde $1/N$.

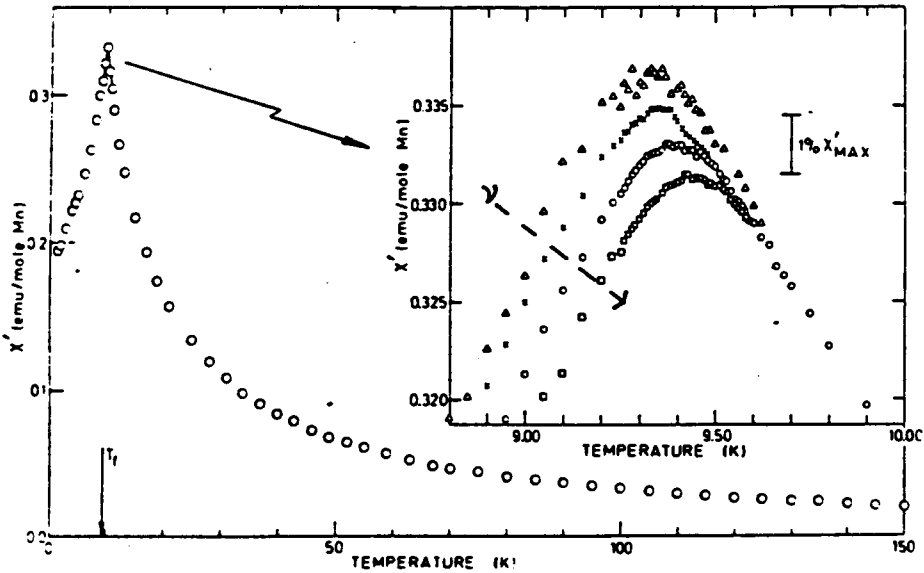
Wanneer de temperatuur nog verder daalt zien we dat χ_m verder kan afnemen. Dit kan worden verklaard door aan te nemen dat er hysteresis-effecten gaan optreden door de vorming van domeinen in de ferromagneet. Niet alle domeinen zijn dan nog in staat het opgelegde veld te volgen zodat de susceptibiliteit afneemt. Bij verschillende domeinstructuren zien we dan ook een ander verloop van de susceptibiliteit optreden (Figuur 2.12). Het gedrag van χ' en χ'' afzonderlijk zal worden behandeld aan de hand van de metingen aan $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$ (§6.3).



Figuur 2.12 Enkele mogelijkheden voor het verloop van χ_m [CAR79]: Enkeldomein ferromagneet (a), multidomein ferromagneet met verwaarloosbare hysteresis (b), multidomein ferromagneet met niet-verwaarloosbare hysteresis (c).

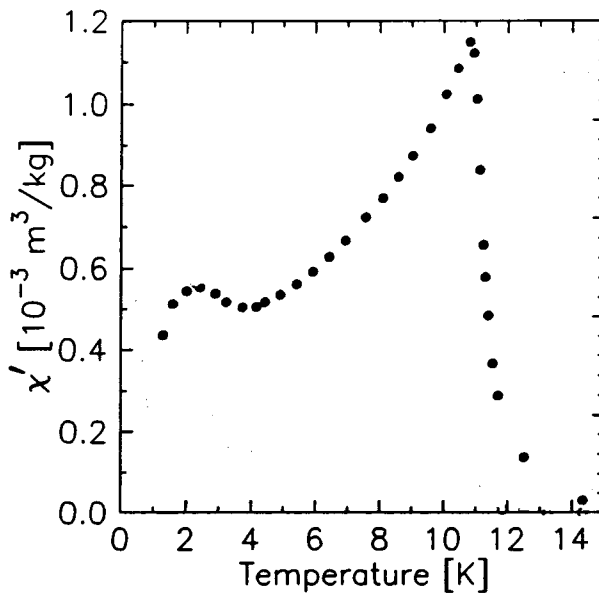
- De χ_{ac} van een **spinglas** wordt gekenmerkt door het optreden van een cuspachtig maximum (Figuur 2.13) in χ' bij een temperatuur T_f . De waarde van dit maximum is aanzienlijk kleiner dan die bij een ferromagneet. De 'cusp' treedt op doordat χ' , die aanvankelijk bij afnemende temperatuur in waarde zal toenemen (Curie-Weiss wet), in waarde afneemt doordat spins door 'frustratie' geblokkeerd raken en het opgelegde veld niet meer kunnen volgen. Dit blokkeren moet eigenlijk worden opgevat als het trager worden van magnetisch clusters die zich vormen tijdens afkoeling. De clusters dragen niet meer bij aan χ_{ac} wanneer ze het met een bepaalde frequentie oscillerende veld niet meer kunnen volgen. Er zijn dan ook verschillen in χ_{ac} waargenomen afhankelijk van de frequentie (Figuur 2.13).

De traagheid van clusters zien we ook terug in de toename van χ'' rond T_f . Ook deze neemt weer af doordat te trage clusters geen bijdrage meer leveren aan χ_{ac} .



Figuur 2.13 Typisch gedrag van χ' voor een spinglas bij meting aan CuMn (een canoëiek spinglas). In het kader is de frekwentie-afhankelijkheid te zien.

Tenslotte is er nog de re-entrant spinglasfase. Dit zien we in χ_{ac} verschijnen in de vorm van een 'schouder' boven op het signaal afkomstig van de ferromagnetische piek beneden T_c (Figuur 2.14)



Figuur 2.14 Voorbeeld van een re-entrant spinglas fase (voor $Sn_{0.92}Mn_{0.08}Te$).

2.4.3 Magnetisatie

De magnetisatiemetingen die in dit verslag worden beschreven zijn gedaan aan SnEuTe met een europiumconcentratie van ongeveer 2 %. Het magnetisch gedrag hiervan is hoofdzakelijk paramagnetisch. De uitdrukking waarmee magnetisatiemetingen in het verleden voor op SnEuTe lijkend DMS (bv. PbEuTe, PbGdTe, SnGdTe) zijn 'gefit' [GÓR90, GÓR92], wordt gegeven door:

$$M = g_M \mu_B N_0 \bar{x}_1 S B_S(\zeta) \quad (2.10a)$$

met de (gemodificeerde) Brillouin-functie

$$B_S(\zeta) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left[\frac{2S+1}{2S}\zeta\right] - \frac{1}{2S} \coth\left[\frac{\zeta}{2S}\right] \quad (2.10b)$$

en

$$\zeta = \frac{S g_M \mu_B H}{k_B (T - T_0)} \quad (2.10c)$$

De magnetisatie wordt gegeven in emu/g. S is de spin ($S = 7/2$ voor Eu^{2+}), g_M is de g -factor van het magnetisch ion, μ_B het Bohr magneton, N_0 het aantal kationen per gram. \bar{x}_1 staat voor de concentratie magnetische ionen (vergelijkbaar met x bepaald uit de susceptibiliteit (vgl. 2.8b)) en H komt overeen met het aangelegde veld. T_0 is te vergelijken met de Curie-Weiss temperatuur Θ . T_0 zal een negatieve of positieve waarde hebben wanneer het gemiddelde van alle interacties respectievelijk antiferro- of ferromagnetisch van aard is.

In formule 2.10 is niet expliciet rekening gehouden met interactie tussen 2 of meerdere deeltjes. In principe kan, door de interactie tussen 2 deeltjes (de paar-exchangeinteractie) in rekening te brengen, de experimenteel verkregen M beter benaderd worden [AND90]. Door de toename van het aantal parameters kan echter pas een voldoende nauwkeurige parameterfit verkregen worden wanneer er een verzadiging van de magnetisatie optreedt. Bij de metingen aan SnEuTe blijkt geen verzadiging op te treden bij het met de opstelling maximaal haalbare veld van 6 T. De paar-exchangeinteractie is daarom niet opgenomen in de berekening voor M .

Hoofdstuk 3 Preparatie kristallen SnEuTe, SnMnTe

3.1 Inleiding

Om het magnetisch gedrag van SnMnTe en SnEuTe goed te kunnen bestuderen is het van essentieel belang dat het materiaal gemaakt kan worden met de gewenste samenstelling en structuur. Dit houdt voor SnMnTe en SnEuTe in dat:

- het magnetisch ion goed wordt opgenomen door het gastrooster. Ook voor de magnetische ionen is een homogene verspreiding over het gastrooster noodzakelijk.
- de gatendichtheid van het materiaal goed beheersbaar is. Dit betekent dat de gatendichtheid over een liefst zo groot mogelijk gebied is te variëren. Tevens moeten de gaten zo homogeen mogelijk over het materiaal verdeeld zijn.

In §3.2.1 zal de oorsprong van de ladingdragers worden behandeld. De methode waarmee de kristallen vervaardigd zijn aan komt aan bod (§3.2.2) en welke invloed deze methode kan hebben op de Mn- of Eu-concentratie in het kristal (§3.2.3). Tot slot zal kort de meest gebruikte methode worden behandeld waarmee de gatendichtheid van het kristal gevarieerd kan worden (§3.3).

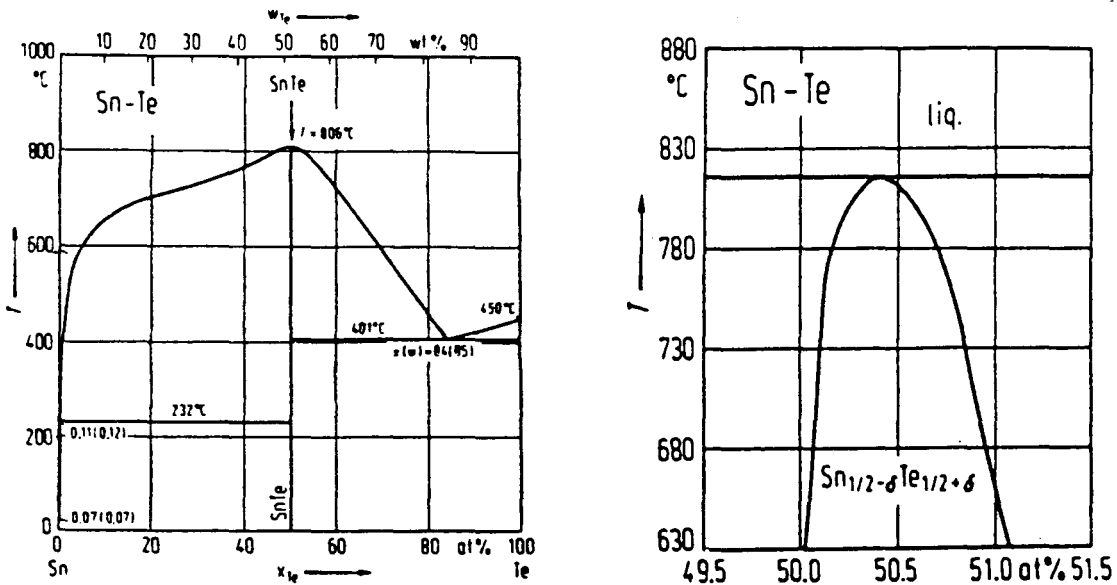
3.2 Vervaardiging van SnMnTe en SnEuTe

3.2.1 Oorsprong van de ladingdragers

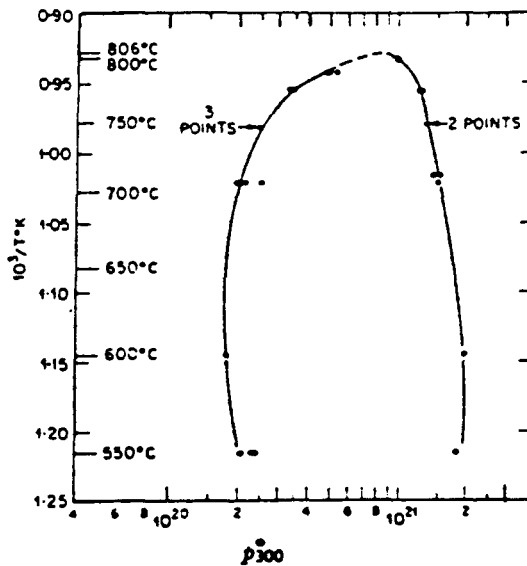
In tegenstelling tot wat bij een intrinsieke halfgeleider het geval is, wordt de ladingdragersdichtheid in op SnTe gebaseerd DMS bepaald door stoichiometrische afwijkingen in het rooster. Wanneer we een ionogene binding tussen Sn en Te aannemen, zien we dat deze tot stand komt doordat het Sn-atoom twee elektronen uit de buitenste schil ($5p^2$) afstaat, om de buitenste schil van het Te-atoom ($5p^6$) te vullen. Een Sn vacature resulteert zo in een tekort van twee elektronen en levert aldus twee gaten op. Een Te vacature resulteert in twee band-elektronen.

Wanneer we het fasediagram van SnTe bekijken (Figuur 3.1) zien we dat SnTe een stabiele en homogene fase vormt voor $50,0 < \text{at.}\% \text{ Te} < 51,1$. Dit betekent dat er altijd meer Sn dan Te vacatures aanwezig zijn zodat SnTe altijd een p-type halfgeleider is. Wanneer de schijnbare gatendichtheid (p^*), gemeten met behulp van de Hallmethode (§4.2.3), wordt vergeleken met het aantal vacatures, resulteert dit in 2,6 tot 3,8 gaten per vacature [BRE71]. Dit verschil (met het verwachte aantal 2) kan worden verklaard door aan te nemen dat de werkelijke gatendichtheid afhangt van p^* volgens $p = r \cdot p^*$ waarbij $r < 1$ [HOU64]. Hierin is r de correctiefactor (zie §4.2.3). Hoewel nog niet goed bekend is hoe r van p afhangt wordt voor SnTe is de waarde $r = 0,63 \pm 0,06$ gerapporteerd [BRE71, HOU64]. Dit levert een aantal gaten per vacature op van ongeveer 2.

Omdat de compositie een maat is voor het aantal Sn vacatures en derhalve een maat voor de gatendichtheid, kan het fasediagram ook weergegeven worden in een diagram waarbij de temperatuur tegen de gatendichtheid is uitgezet. In Figuur 3.2 is te zien dat voor een homogene compositie de gatendichtheid ligt tussen $2 \cdot 10^{20}$ en $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.



Figuur 3.1 Fasediagram van SnTe



Figuur 3.2 Fasediagram van SnTe[BRE63]

3.2.2 Bridgman-groeimethode

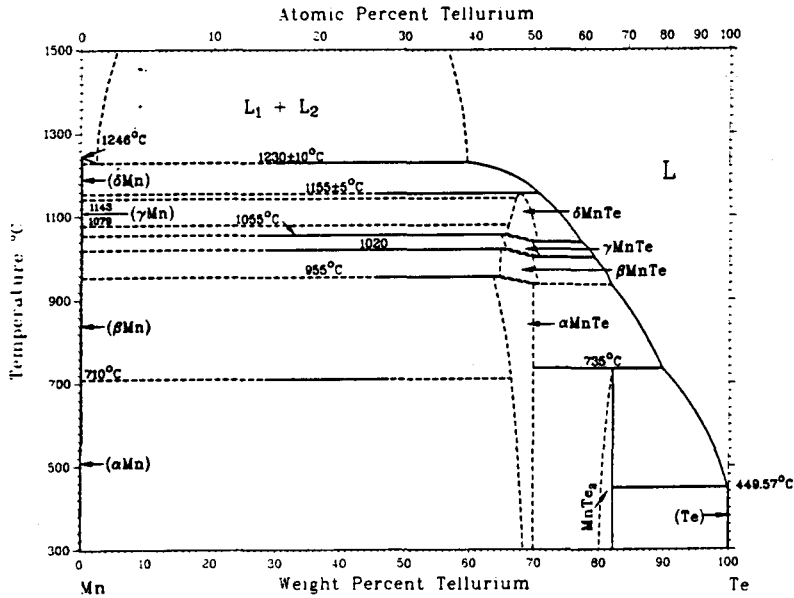
De SnMnTe en SnEuTe preparaten waaraan in dit onderzoek is gemeten, zijn geprepareerd met behulp van de Bridgman-groeimethode. Hierbij wordt een puntvormige ampul gevuld met de juiste mengverhouding van de gewenste DMS. De ampul wordt vervolgens in een oven gehangen bij een temperatuur die ongeveer 50 °C boven het smeltpunt van SnTe ligt. De ampul wordt enige uren geschud om eventuele gasinsluiting te voorkomen en de homogeniteit te bevorderen. Daarna wordt de smelt door een negatieve temperatuurgradiënt getrokken naar een temperatuur die beneden de smelttemperatuur ligt. De kristalvorming vindt nu plaats op het grensvlak van vloeibare en vaste fase waar de temperatuur ongeveer gelijk is aan het smeltpunt van SnTe. De groeisnelheid ligt doorgaans tussen 1,1 en 2,2 mm/h (500 à 1000 monolagen/s).

De compositie van SnMnTe wordt gevormd door 99,999 % zuiver Sn en Te en 99,9 % zuiver MnTe₂ bijeen te voegen in de ampul. Bij het vervaardigen van SnEuTe wordt er 99,9 % zuiver EuTe in plaats van MnTe₂ toegevoegd. Een lastige bijkomstigheid is hierbij dat EuTe bij blootstelling aan de buitenlucht vrij gemakkelijk oxideert. Om vervuilingen in de groei tegen te gaan is EuTe in een met argon gevulde handschoenenkast in de ampul gestopt. Doorgaans worden (Sn_{1-x}Mn_x)_fTe en (Sn_{1-x}Eu_x)_fTe gegroeid met de kation/anion verhouding $f = 0,984$. Dit komt overeen met 50,4 at.% Te en dat is de evenwichtssamenstelling bij het smeltpunt (Figuur 3.1).

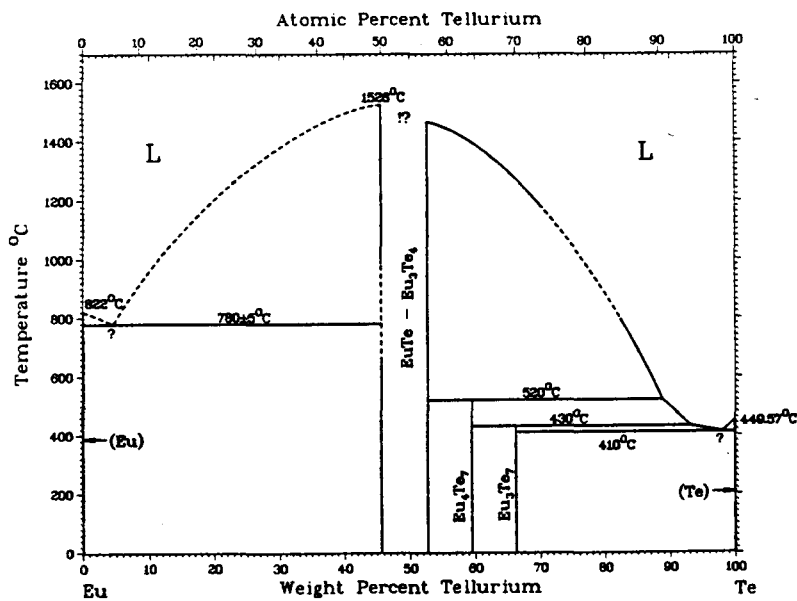
Wanneer we in het fasediagram van MnTe kijken (Figuur 3.3a) zien we dat de temperatuur waarbij MnTe₂ volledig is opgelost in Mn en Te ligt bij ongeveer 1230 °C. De hoogste temperatuur die wordt bereikt tijdens de groei is echter 'slechts' 859 °C. Toch blijkt dat MnTe₂ goed oplost gezien de kwaliteit van de verkregen kristallen waar geen MnTe₂ verbindingen worden waargenomen (aan de hand van Röntgendiffraktiespectra). Blijkbaar lost MnTe₂ bij deze temperatuur op in een omgeving van gesmolten Sn en Te.

Het fasediagram van EuTe laat zien dat EuTe pas smelt omstreeks 1500 °C (Figuur 3.3). Van EuTe zijn geen gegevens beschikbaar over de oplosbaarheid hiervan in een omgeving van gesmolten Sn en Te. Wanneer we nu de (poeder-) Röntgendiffraktiespectra bekijken zien we (bij voldoende hoge Eu-concentraties) pieken die afkomstig zijn van EuTe. Blijkbaar lost EuTe (ook gezien het hogere smeltpunt) niet zo goed op als MnTe₂ bij een temperatuur van 859 °C.

Om EuTe toch te doen oplossen zal bijvoorbeeld de begintemperatuur van 859 °C verhoogd kunnen worden. De invloed van deze verhoging op de oplosbaarheid is echter nog niet onderzocht. Ook wanneer EuTe volledig is opgelost, is het nog niet duidelijk wat er gebeurt tijdens de groei (tijdens afkoeling). Het driedimensionale SnTe-EuTe fasediagram, dat hierin duidelijkheid zou kunnen scheppen, is niet bekend. In hoofdstuk 5 wordt verder ingegaan op de aanwezigheid van EuTe in het rooster.



Figuur 3.3a Fasediagram van MnTe.

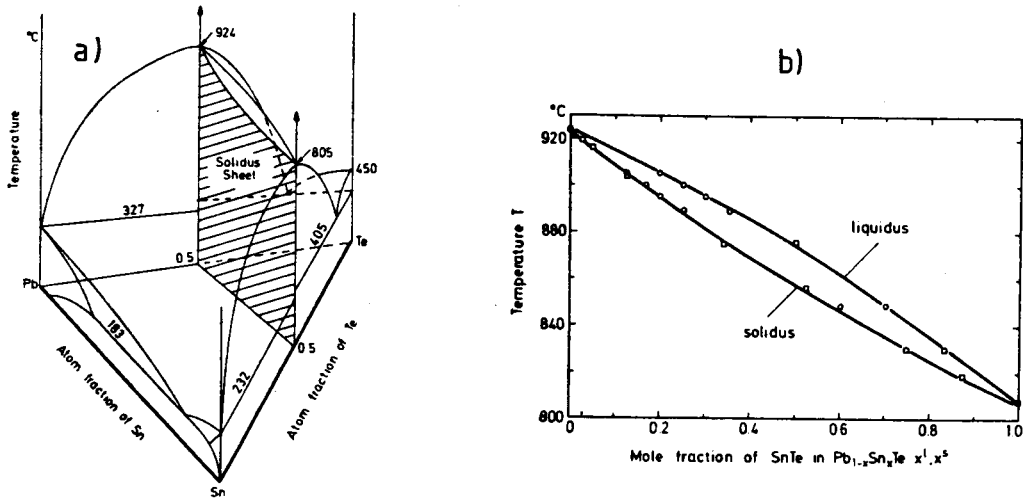


Figuur 3.3b Fasediagram van EuTe.

3.2.3 Verdeling Mn en Eu over preparaat

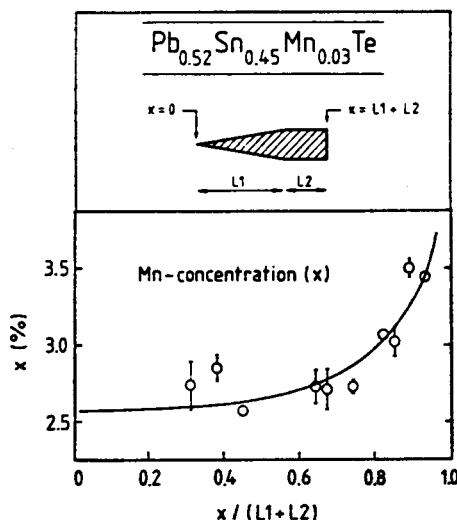
Om inzicht te krijgen in de manier waarop het magnetisch element tijdens de groei plaats neemt in het rooster zal eigenlijk het driedimensionale fasediagram bekend moeten zijn. Ze ontbreken echter van SnEuTe en SnMnTe. Als voorbeeld kan een ander fasediagram genomen worden, in dit geval het fasediagram Pb-Sn-Te (Figuur 3.4a). Wanneer we de doorsnede nemen waarbij de kation/anion verhouding 1 is (dit is het gearceerde gebied in Figuur 3.4a) zien we een opening tussen de solidus- en liquiduslijn (Figuur 3.4b). Wanneer we bijvoorbeeld een mengverhouding van $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ nemen en we koelen het vanaf een temperatuur boven het smeltpunt langzaam af dan zal bij het bereiken van de liquiduslijn (vast) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ gevormd worden met een lagere Sn-concentratie ($x \approx 0,38$), hierdoor neemt de Sn-concentratie in de vloeibare fase toe zodat ook de

Sn-concentratie in het nieuw gevormde $Pb_{1-x}Sn_xTe$ toeneemt. We zien hierdoor een Sn-concentratie verloop (gedurende de groei) van beneden de nominale waarde naar een waarde die hierboven ligt.



Figuur 3.4 (a) Temperatuur-compositie fase diagram voor Pb-Sn-Te. (b) fase diagram voor $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [SWA90].

In Figuur 3.5 is een voorbeeld gegeven van $Pb_{0,52}Sn_{0,45}Mn_{0,03}Te$. Hierbij treedt voor zowel de Mn- als Sn-concentratie een stijging op naarmate de groei vordert. Bij de groei van $Sn_{0,97}Mn_{0,03}Te$ wordt juist een daling van de Mn-concentratie waargenomen [OPS92]. Dit kan dus betekenen dat de solidus- en liquiduslijn hier stijgen bij een toenemende Mn-concentratie. Over het werkelijke verloop van deze lijnen is echter weinig bekend maar gezien de lage concentratie gradiënt over de lengterichting van de gegroeide SnMnTe kristallen wordt aangenomen dat ze dicht bij elkaar liggen. Over het verloop van de solidus- en liquiduslijnen van SnEuTe is nog minder bekend daar de Eu-concentratie als functie van de afstand tot de kristalpunt nog niet systematisch onderzocht is. Het is dus mogelijk dat de werkelijke Eu-concentratie sterk afwijkt van de nominale waarden wanneer solidus- en liquiduslijn ver van elkaar liggen.



Figuur 3.5 Compositieprofielen voor $Pb_{0,52}Sn_{0,45}Mn_{0,03}Te$

3.3 Isotherme annealing

De SnMnTe kristallen die gegroeid zijn met behulp van de Bridgman-groeimethode zullen met een kation/anion verhouding van 0,984 vertonen doorgaans een gatendichtheid van ongeveer $10 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Een goede methode om de gatendichtheid van deze kristallen te manipuleren is het toepassen van isotherme annealing. Dit houdt in dat het kristal bij hoge temperatuur wordt blootgesteld aan een Sn of Te rijke damp al naar gelang we de gatendichtheid willen verlagen of verhogen. Hiervoor wordt het preparaat waarvan we de gatendichtheid willen veranderen, tezamen met enkele stukjes zuiver Sn of $\text{Sn}_{0,47}\text{Te}_{0,53}$, in een ampul gestopt. In de ampul bevindt zich argon ($\pm 300 \text{ mbar}$ bij kamertemperatuur) dat moet zorgen voor een homogene temperatuurverdeling over de gehele ampul. De temperatuur van de ampul wordt doorgaans op $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (dit is onder het smeltpunt van SnTe) gehouden. Door het streven naar thermodynamisch evenwicht zal er, via de dampfase, materiaal transport plaatsvinden tussen het preparaat en het zuiver Sn of $\text{Sn}_{0,47}\text{Te}_{0,53}$. Het thermodynamisch evenwicht wordt (bij $700 \text{ }^\circ\text{C}$) bereikt na 2 tot 5 dagen. Dit betekent dat het preparaat verzadigd is (met Sn of Te) ofwel de rand van het homogeniteitsgebied is bereikt (Figuur 3.2). Het geheel wordt vervolgens 'gequencht'. Dit betekent dat de ampul in bak met koud water wordt gedompeld zodat het preparaat zeer snel afkoelt naar kamertemperatuur. Op deze manier wordt het bij $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bereikte evenwicht 'ingevroren'; de diffusie van de 'overmaat' aan Sn of Te, terug het materiaal uit (of mogelijk naar zogenaamde precipitatiecentra [SCA62]), gaat bij kamertemperatuur zo traag dat deze te verwaarlozen is. Het uiteindelijke resultaat is een preparaat dat rijker is aan Sn of Te dan voor het annealen zodat ook de gatendichtheid is verlaagd of verhoogd. Bij een temperatuur van $700 \text{ }^\circ\text{C}$ worden waarden voor de gatendichtheid gehaald van ongeveer $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bij annealen met Sn tot ongeveer $20 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bij annealen met $\text{Sn}_{0,47}\text{Te}_{0,53}$. Vanwege het concentratieverschil van Mn resp. Eu in damp en vaste stof, is het mogelijk dat het annealen invloed heeft op de Mn c.q. Eu concentratie. Het kan dus zijn dat wanneer we annealen met Sn de magnetische kationen gedeeltelijk worden verdreven door het Sn. Hier komen we nog op terug in hoofdstuk 6.

Hoofdstuk 4 Experimentele technieken

4.1 Inleiding

In de voorgaande hoofdstukken zijn enkele aspecten van SnMnTe en SnEuTe aan de orde gekomen die van belang zijn voor het onderzoek naar de magnetische eigenschappen hiervan. Ten eerste is het nodig te weten hoe de opbouw van de verdunde magnetische halfgeleider eruit ziet; de roosterstructuur, concentratie en verdeling van het magnetische element en de gatendichtheid zijn hierbij van belang. Experimentele methoden die worden gebruikt om de roosteropbouw te bepalen worden kort behandeld in § 4.2. Verder is het van belang er achter te komen op welke wijze de magnetische momenten zich ordenen in het materiaal. Het gedrag bij lage temperaturen van de magnetisatie M , de dynamische susceptibiliteit χ_{ac} en de magnetische soortelijke warmte C_m geeft enkele inzichten over deze magnetische ordening. De meetmethodes en opstellingen waarmee in de groep Coöperatieve Verschijnselen M en χ_{ac} bepaald kunnen worden staan (kort) beschreven in § 4.3. Omdat C_m gedurende dit onderzoek niet bepaald is blijft de soortelijke warmte opstelling buiten beschouwing.

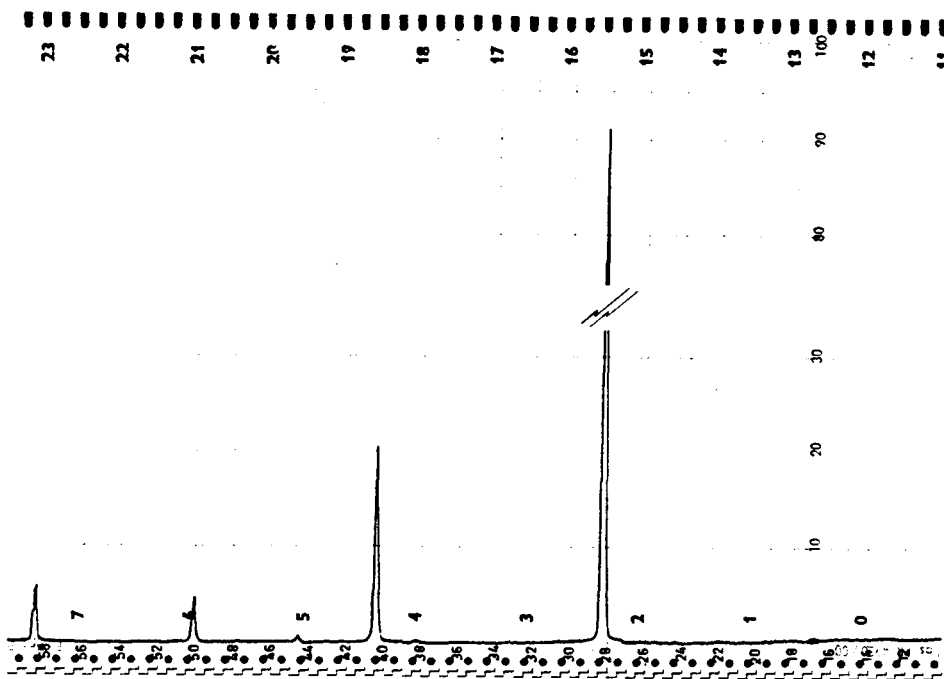
4.2 Bepaling van de roosteropbouw

4.2.1 Röntgendiffractie

Met behulp van Röntgendiffractie is het mogelijk o.a. de roosterconstante te bepalen van een gegroeid kristal. Bij deze techniek komt het er kort op neer dat met een vaste golflengte (b.v. $1,54 \text{ \AA}$) op een preparaat valt en vervolgens, na terugkaatsing, onder een bepaalde hoek (Θ) wordt gedetecteerd. Door het verschil in weglengte tussen de op verschillende atoomlagen teruggekaatste Röntgenstraling zal er een interferentiepatroon ontstaan. Maxima ontstaan bij hoeken waarvoor geldt:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\Theta \quad (4.1)$$

met λ de golflengte van de Röntgenstraling, d de afstand tussen twee opeenvolgende atoomlagen. Uit de plaats van de maxima zijn roosterconstante en roosterstructuur te halen. Gedurende dit onderzoek is de roosterconstante bepaald voor SnEuTe met behulp van poeder-Röntgendiffractie (PRD). Bij deze methode is het te onderzoeken kristal tot een zo fijn mogelijk poeder vermalen. Een meting, waarbij de hoek van de detector ten opzichte van het preparaat wordt gevarieerd, levert een spectrum (diffractogram) op als in figuur 4.1.



Figuur 4.1 Diffractogram van KCl.

Door het spectrum te vergelijken met die uit de literatuur kan worden vastgesteld welk roosterstructuur het kristal heeft. Zo zal het spectrum van SnEuTe (of SnMnTe) door de lage Eu (Mn) concentraties doorgaans sterk op die van SnTe lijken. Bij aanwezigheid van b.v. EuTe in het rooster zullen er ook pieken van het EuTe-kristal zichtbaar zijn. Met behulp van PRD kan dus ook de kwaliteit van het rooster bekeken worden.

4.2.2 PIXE en SEM

In hoofdstuk 2 wordt vermeld dat de concentratie van het magnetische element (Mn of Eu) kan worden bepaald uit het hoge temperatuurgedeelte van de dynamische susceptibiliteit. Enkele directere methodes voor de bepaling van deze concentratie zijn Particle Induced X-ray Emission (PIXE) en Scanning Elektron Microscopy (SEM). Bij PIXE worden protonen met een energie van 3 MeV op het preparaat geschoten waarna de energie van de hierdoor uitgezonden (element-karakteristieke) Röntgenstraling wordt gedetecteerd. Uit het energiespectrum van de Röntgenstraling kan de concentratie Mn of Eu bepaald worden.

Bij SEM worden elektronen op het preparaat geschoten. Uit het energiespectrum van de hierbij vrijkomende Röntgenstraling wordt weer de Mn- of Eu-concentratie bepaald. Met SEM kan, door een smalle bundel ($\approx 0,1 \text{ mm}^2$) op verschillende plaatsen van het kristaloppervlak te zetten, ook de Mn-(Eu-)verdeling over het preparaat bepaald worden.

Beide methodes werken het nauwkeurigst met behulp van ijsamples van de aanwezige elementen. Van Eu ontbrak echter een ijsample waardoor de europium-concentratie bepaald moest worden door de Sn- en Te-concentratie van het totaal (=1) af te halen. Met SEM blijkt Eu hierdoor niet aan te tonen. De relatieve onnauwkeurigheid van PIXE blijft hierdoor beperkt tot ongeveer 20 procent.

4.2.3 Bepaling van de gatendichtheid

De gatendichtheden die in dit verslag worden vermeld zijn bepaald met behulp van de zogenaamde Hall-methode. Volgens deze methode wordt een stroom I gestuurd door een rechthoekig preparaat met loodrecht daarop een magnetenveld B (Figuur 4.2). Alsgevolg hiervan ondervinden de ladingdragers een Lorentzkracht:

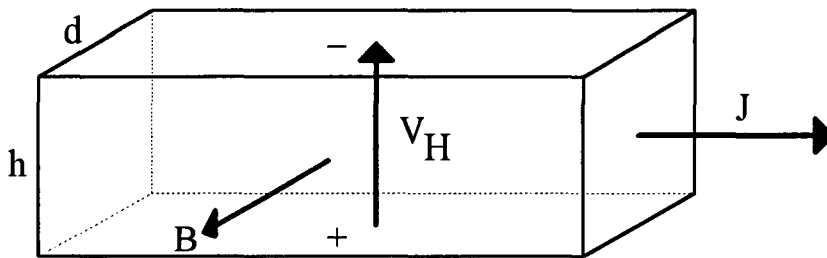
$$(4.2)$$

met \vec{v}_d de driftsnelheid van de ladingdragers met lading q . De ladingdragers zullen door deze kracht in een bepaalde richting bewegen zodat aan een kant van het preparaat een ladingsverdichting ontstaat. Het hierdoor opgewekte elektrische veld \vec{E} zorgt voor een tegengestelde kracht:

$$\vec{F}_E = q \cdot \vec{E} \quad (4.3)$$

In de evenwichtssituatie zullen beide krachten aan elkaar gelijk zijn. De spanning die in deze situatie over de hoogte h van het preparaat staat wordt de Hall-spanning genoemd en is gelijk aan:

$$V_H = -h \cdot v_d \cdot B \quad (4.4)$$



Figuur 4.2 Schematische weergaven van de Hall-configuratie.

Aangezien de stroom geschreven kan worden als

$$I = d \cdot h \cdot q \cdot p \cdot v_d \quad (4.5)$$

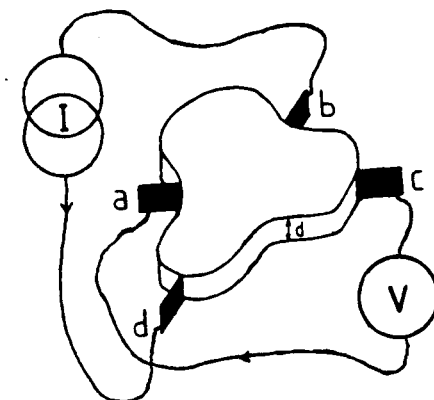
waar geleiding door gaten met gatendichtheid p wordt verondersteld, kunnen we voor de gatendichtheid schrijven:

$$p = \frac{-I \cdot B}{d \cdot q \cdot V_H} \quad (4.6)$$

De gatendichtheid die hieruit volgt (de schijnbare gatendichtheid p^*) komt doorgaans niet overeen met de werkelijke gatendichtheid. Dit komt omdat bovenstaande afleiding alleen geldt voor materiaal met isotrope parabolische banden. Voor materialen waarbij dit niet het geval is geldt dat $p^* = p / r^*$ waarbij r^* (de Hall-

factor) ongelijk aan 1 is. In dit verslag zal de gemeten schijnbare gatendichtheid vermeldt worden als p (en niet als p^*). Wel zal de gatendichtheid bepaald worden bij verschillende temperaturen (kamertemperatuur en $T=77\text{K}$) bepaald worden. Dit wordt gedaan omdat de gatendichtheid niet constant is bij verschillende temperaturen doordat bij hogere temperaturen gaten uit de L-band exciteren naar de in energie hoger liggende Σ -band. Omdat voor de niet-parabolische L-band r^* lager is dan voor de Σ -band zal de gemeten gatendichtheid afnemen bij hogere temperaturen. Een uitgebreidere behandeling van de temperatuurafhankelijkheid van p^* wordt gegeven in [OPS92]. Er wordt van uitgegaan dat p^* bij 77 K voldoende representatief is voor metingen bij temperaturen tussen 1,5 en 40 K, temeer omdat p^* (voor SnTe) bij temperaturen lager dan 77 K vrijwel constant blijft [OCI74].

De preparaten waaraan gemeten moet worden hebben doorgaans niet de rechthoekige vorm als in Figuur 4.2. Dat is ook niet nodig, want volgens Van der Pauw [PAU58] blijft formule 4.6 van kracht wanneer het preparaat een willekeurige vorm heeft (Figuur 4.3).



Figuur 4.3 Schematische weergave van de van der Pauw - configuratie.

Hierbij moeten boven- en ondervlak van het preparaat parallel ten opzichte van elkaar liggen en de lijncontacten moeten over de gehele dikte contact maken.

De Hall-opstelling waarmee in de groep Coöperatieve Verschijnselen gewerkt wordt, bezit een preparaathouder met drukkcontacten om de Van der Pauw - configuratie mogelijk te maken. Verder is de opstelling uitgerust met een cryogeen gedeelte zodat buiten kamertempertuur ook gemeten kan worden bij bijvoorbeeld stikstof -en heliumtemperaturen (77 K en 4,2 K). Het magnetische veld wordt gegenereerd door een elektromagneet die velden tot 0,5 T kan halen. Door het preparaat wordt een in grootte en frekwentie instelbare wisselstroom gestuurd door middel van een a.c. stroombron. Met een lock-in spanningsversterker kan de (Hall-)spanning (na een versterking van 50500x) gemeten worden die tengevolge van de wisselstroom over het preparaat komt te staan.

Omdat het preparaat doorgaans niet symmetrisch is ingeklemd zal ook zonder de aanwezigheid van een magnetisch veld een spanning (V_{ac}) gemeten worden. Met behulp van een compensatieregeling kan deze

weggeremd worden alvorens het veld aan te brengen. Het dient te worden gemeld dat deze regeling nu is uitgerust met een fijnafstelling zodat het naar 0 draaien van de spanning nu veel sneller gaat. De uiteindelijke Hall-spanning wordt gegeven door:

$$V_H \equiv \frac{1}{2} \{V_H(+B) - V_H(-B)\} \quad (4.7)$$

Dit wordt gedaan om spanningsbijdragen die niet van B afhangen of een even functie van B zijn te elimineren. De in dit verslag vermelde waarden voor de gatendichtheid zijn afgeleid uit formule 4.7 en 4.6. De metingen zijn uitgevoerd met:

- een magneetveld van $B \approx 0,51$ T.
- een dikte van het preparaat van $d \approx 1$ mm.
- een stroom door het preparaat van $I \approx 0,100$ A.
- een spanning ten gevolge van asymmetrische inklemming liggend tussen 1,5 V en 4,5 V.
- frequenties van de stroom van $f = 30, 40, 60, 70, 80$ en 90 Hz.

Bij deze instellingen levert de meting, zo blijkt uit eerdere metingen, meestal een betrouwbaar resultaat op [OPS92].

4.3 Dynamische susceptibiliteit en magnetisatie.

4.3.1 Dynamische susceptibiliteit.

De dynamische susceptibiliteit (zie ook §2.4.2) kan gemeten worden met behulp van een in de groep Coöperatieve Verschijnselen ontwikkelde opstelling. Door een (primaire) spoel wordt een klein wisselveld H_{ac} opgewekt. Een eventueel opgewekt magnetisch moment in het preparaat genereert hierdoor een inductiespanning in een oppikspoel. Deze spanning is recht evenredig met χ_{ac} en wordt gemeten met behulp van een brugschakeling. De reële (χ') en imaginaire component (χ'') kunnen afzonderlijk worden gemeten. Beide componenten zijn geïkht op de absolute grootte. De waarde voor χ_{ac} is gedefinieerd voor het magnetische veld $H_{ac} \rightarrow 0$. In praktijk blijkt [ELT89] dat χ_{ac} (in ieder geval voor SnMnTe) vrijwel constant is wanneer $H_{ac} \leq 16$ mG voor χ'' en wanneer $H_{ac} \leq 160$ mG voor χ' . De metingen zullen daarom meestal worden uitgevoerd bij $H_{ac} = 16$ mG. De frequentie van dit magneetveld ligt doorgaans rond de 913 Hz. Door de aanwezigheid van een cryogeen gedeelte kan de dynamische susceptibiliteit bepaald worden voor temperaturen tussen ongeveer 1,4 en 50 K. De maximale onnauwkeurigheid in χ' bedraagt ongeveer 5 %. Een meer uitvoerige beschrijving van deze opstelling is te vinden in [DEN86].

4.3.2 Magnetisatie

De magnetisatie metingen die in hoofdstuk 5 aan de orde komen zijn allen uitgevoerd met een Vibrating Sample Magnetometer (VSM), de Foner magnetometer. Het principe hiervan is ontwikkeld door Foner [FON59]. Bij de opstelling wordt het preparaat met een frequentie van 85 Hz op en neer bewogen in een statisch magnetisch veld. De door het veld veroorzaakte magnetisatie (M) wordt gemeten via de in twee oppikspoelen opgewekte inductiespanning. Dit signaal kan geïjkt worden met een Ni-ijkpreparaat waarvan de magnetisatie bekend is. De nauwkeurigheid van de met deze opstelling gemeten magnetisatie ligt rond de 10%. De metingen zijn uitgevoerd bij velden tot 6 T. Deze velden zijn te realiseren met behulp van de in de opstelling aanwezige superspoel. Meer informatie over deze opstelling is te vinden in [EMM88]. Gedurende dit onderzoek is de opstelling gedeeltelijk geautomatiseerd. Wanneer het veld wordt opgedraaid van bijvoorbeeld 0 naar 6 T registreert een programma automatisch (telkens wanneer het veld een van te voren ingesteld interval is veranderd) het magnetische veld en bijbehorende magnetisatie. De zo verkregen meetpunten worden direct in een grafiek op een scherm zichtbaar gemaakt. De grootte van het veld wordt geregistreerd door de spanning van een in de opstelling aanwezig Hall-plaatje te meten.

Hoofdstuk 5 Magnetisch gedrag van $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt, aan de hand van dynamische susceptibiliteitsmetingen en magnetisatiemetingen, gekeken naar het magnetische gedrag van $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Dit onderzoek hangt samen met het onderzoek naar de magnetische eigenschappen van SnMnTe (Hoofdstuk 6). Hierbij worden worden faseovergangen afhankelijk van gatendichtheid en Mn-concentratie waargenomen. We proberen soortgelijke overgangen waar te nemen bij $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Voor dit doel zijn kristallen gegroeid met nominale europium concentraties van 0,035 en 0,07. In §5.3 wordt nader ingegaan op deze groei. Voordat de susceptibiliteitsmetingen (§5.4) en de magnetisatiemetingen (§5.5) worden behandeld zal in §5.2 een kort overzicht worden gegeven van resultaten die in het verleden gerapporteerd zijn voor $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ of andere DMS met een aardmetaal als magnetisch verdunning.

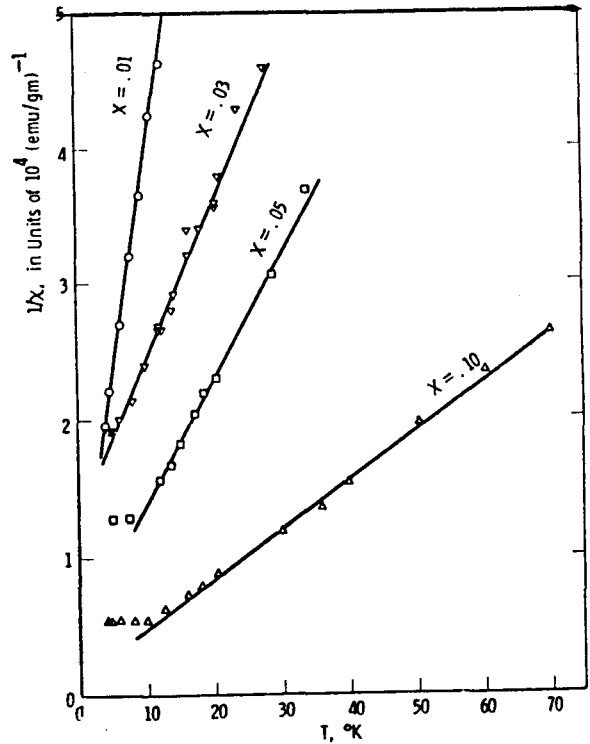
5.2 IV-VI DMS met aardmetalen als magnetisch element

Naar de magnetische eigenschappen van met zeldzame aardmetalen gedoteerde IV-VI DMS is in het verleden al enig onderzoek gedaan. Buiten het in dit hoofdstuk behandelde SnEuTe zijn er tevens metingen gedaan aan o.a. PbGdTe , SnGdTe en PbEuTe . Van al deze materialen is gebleken dat de optredende magnetische interacties kleiner zijn dan die waargenomen in bijvoorbeeld SnMnTe . Dit is toe te schrijven aan de (ongeveer 5 maal) kleinere exchangeinteractie tussen de Gd- (Eu-) ionen en de vrije ladingdragers dan tussen Mn-ionen en vrije ladingdragers [URB75]. In [GÓR92] worden magnetisatie- en susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ besproken. De resultaten hiervan zijn vergeleken met $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ en $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Ook hier worden kleine interacties waargenomen. Uit magnetisatiemetingen en susceptibiliteitsmetingen blijkt dat de exchange interactie tussen naaste burens antiferromagnetisch van aard is. Tevens blijkt deze interactie in PbGdTe een factor 2 kleiner te zijn dan in SnGdTe . Een verklaring hiervoor wordt gegeven door er van uit te gaan dat de interactiesterkte hoofdzakelijk veroorzaakt wordt door het superexchange mechanisme [GÓR88]. In dit model is de interactiesterkte ruwweg evenredig met d^{-20} , met d de kation-anion afstand. Omdat de roosterconstante in SnTe (6,33 Å) kleiner is dan die van PbTe (6,46 Å) zal de interactiesterkte in SnTe groter zijn (\approx factor 1,5). Van groter belang is het wel of niet optreden van het RKKY-mechanisme zoals waargenomen in SnMnTe . Bij dit mechanisme speelt naast het magnetische element ook de gatendichtheid een belangrijke rol. Gd lost in het SnTe op als Gd^{3+} . Dit betekent dat bij een toename van de Gd^{3+} -concentratie de gatendichtheid zal afnemen. Experimenteel wordt gevonden: $p(77\text{ K}) \approx 13 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ met $x \approx 0,006$, $p(77\text{ K}) \approx 1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ met $x \approx 0,09$ [GÓR92]. Dit is ongunstig voor het optreden van het RKKY-mechanisme in $\text{Sn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$; wanneer getracht wordt het RKKY-mechanisme dominant te maken door de Gd-concentratie te verhogen zal dit worden tegengewerkt door de afname van de gatendichtheid. In principe is $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ een meer geschikte kandidaat voor het optreden van het RKKY-mechanisme. Er wordt namelijk vanuit gegaan dat Eu als Eu^{2+} in het rooster wordt opgenomen en dit betekent dat een verhoging van x geen daling van de gatendichtheid met zich mee brengt. Zodoende kan worden geprobeerd het RKKY-mechanisme dominant te maken door x te verhogen.

Over de magnetische eigenschappen van $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ zijn enkele uitspraken gedaan:

- In [URB75] wordt met behulp van ESR de verhouding $|J_{\text{Mn}}/J_{\text{Eu}}|$ (in SnTe) bepaald. Deze bedraagt $8 \pm 1,5$. J is hier de exchangeconstante van de interactie tussen het magnetisch ion en de ladingdragers. De interactie tussen twee magnetische ionen is evenredig met J^2 . Dit betekent dat bij SnEuTe veel lagere ordeningstemperaturen verwacht mogen worden dan bij SnMnTe. Voor de RKKY-interactie betekent dit dat deze in SnEuTe verwaarloosd mag worden [SAV71].

- In [MAT71] worden resultaten gegeven van susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{0,97-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. De preparaten zijn vervaardigd door de compositie elektromagnetisch te mengen tijdens het smelten en afkoelen. Röntgendiffractie aan deze preparaten wijst op een 1 fasige NaCl-structuur. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 5.1 en laten een antiferromagnetische koppeling zien voor $x > 0,03$. Over de herkomst van deze koppeling wordt geen uitspraak gedaan.

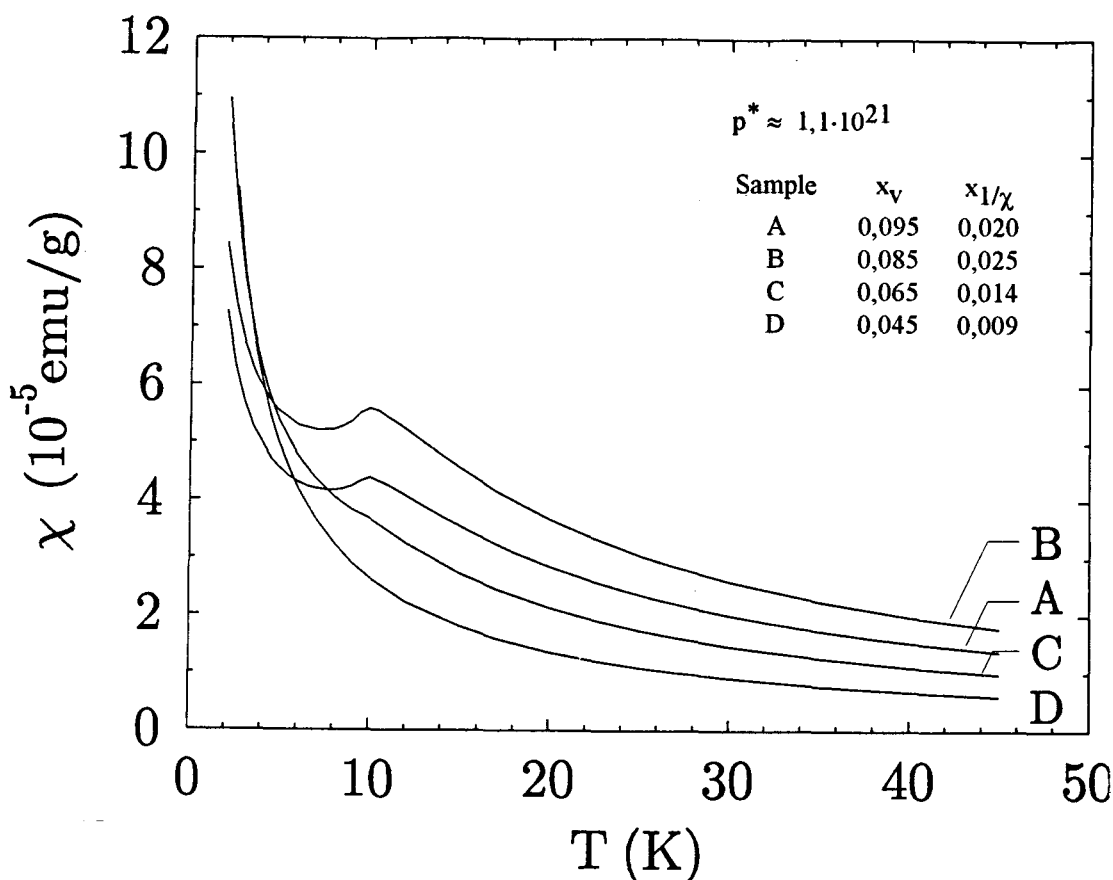


Figuur 5.1 Inverse susceptibiliteit van $\text{Sn}_{0,97-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ als functie van de temperatuur [MAT71].

- Górska et al. [GÓR93] doen verslag van susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. De preparaten zijn vervaardigd met behulp van de Bridgman-groei methode (§3.2.2). De nominale waarde van x lag tussen 0,045 en 0,095. De uiteindelijke waarden van x zijn door middel van elektron microprobe analyse bepaald (x_{empa}) en zijn vergeleken met de waarden $x_{1/\chi}$ verkregen uit de χ -metingen (Figuur 5.2).

Het blijkt dat de $x_{1/\chi}$ (de effectieve Eu-concentratie) beduiden lager dan x_{empa} ligt en verder afwijkt naarmate x_{empa} toeneemt. De mogelijkheid wordt geopperd dat Eu niet alleen als Eu^{2+} maar ook als Eu^{3+} in het rooster wordt opgenomen aangezien Eu^{3+} een verwaarloosbaar magnetisch moment heeft en daardoor niet in $x_{1/\chi}$ tot uitdrukking komt. Dit wordt ondersteund door een afname van de gatendichtheid bij een toename van x_{empa} (Eu^{3+} zorgt voor een verlaging van p). De waargenomen cusp rond de 10 K voor $x_{\text{empa}} > 0,065$ wordt toegeschreven aan het optreden van een spinglas-fase veroorzaakt door antiferromagnetische koppeling tussen Eu-ionen en ferromagnetische koppeling tussen Eu-ionen op grotere afstand of door RKKY-interactie zoals in SnMnTe. De oorzaak van de blijvende stijging van χ beneden 5 K kan volgens Górska et al. buiten paramagnetisch Eu ook het gevolg zijn van geladen niet-stoichiometrische defecten.

We zullen bij de conclusies terugkomen op enkele van deze bevindingen omtrent $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$.



Figuur 5.2 Susceptibiliteit van $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ als functie van de temperatuur [GÓR93].

5.3 Groei van de $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ preparaten.

De preparaten die vervaardigd zijn voor ons onderzoek aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ zijn gegroeid met nominale Eu-concentraties van 0,035 en 0,07. De methode die hiervoor gebruikt is staat beschreven in §3.2.2. Uiteindelijk zijn er drie kristallen gegroeid aangeduid met 90 ($x = 0,035$), 91 ($x = 0,07$) en 92 ($x = 0,07$). De kristallen zijn vervolgens verdeeld in schijfjes met een dikte van ongeveer 2 mm. In Tabel 5.1 staan enkele gegevens over deze kristallen weergegeven.

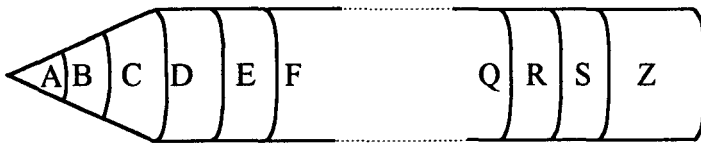
Tabel 5.1 Samenstelling van de kristallen 90, 91 en 92

Kristal	x_{nom}	x_{sem}	x_{pixe}	x_1/χ	PRD
90	0,035	0,0	$0,015 \pm 0,003$	$0,017 \pm 0,003$	SnTe
91	0,07	0,0	0,0	0,0	SnTe
92	0,07	-	$0,025 \pm 0,005$	$0,025 \pm 0,004$	SnTe + EuTe

In de tabel is de uiteindelijke fractie Eu-ionen weergegeven, bepaald door gebruik te maken van de technieken SEM en PIXE (§4.2.2) en door deze af te leiden uit de susceptibiliteitsmetingen (§5.4). Met SEM kon de aanwezigheid van Eu in geen van de kristallen worden aangetoond omdat geen Eu-ijkpreparaat voorhanden

was. Met behulp van PIXE bleek Eu wel aantoonbaar te zijn.

In kristal 91 is door geen van de technieken Eu gevonden. Dit komt waarschijnlijk doordat er iets bij de vervaardiging is mis gegaan. Een mogelijkheid is dat tijdens het samenvoegen van de verschillende elementen teveel zuurstof aanwezig was, zodat het europium kon oxideren en hierdoor tijdens de groei niet meer in het SnTe werd opgenomen. De groei is hierom herhaald (kristal 92), waarbij dit keer tijdens het samenvoegen van de elementen de handschoenenkast, die de zuurstof moet buiten houden, zorgvuldig werd afgesloten. De waarde van x_{pixe} blijkt overeen te komen met de waarde $x_{1/\chi}$, bepaald uit de χ -metingen. Deze is echter beduidend lager dan de nominale waarde x_{nom} . De Eu-concentratie is bepaald voor preparaten uit het middelste gedeelte van het kristal (Fig 5.3). Het waargenomen verschil kan zijn ontstaan door het niet samenvallen van de solidus- en liquiduslijn (§3.2.3) zodat, afhankelijk van de liggingen hiervan, een concentratiegradiënt ontstaat waarbij de Eu-concentratie in de top of aan het eind van het kristal hoger is. Een andere mogelijkheid is de vorming van EuO of het niet volledig oplossen van EuTe waardoor er opeenhopingen van Eu in bepaalde delen van het kristal aanwezig kunnen zijn. Doordat niet van alle gedeeltes van het kristal de Eu-concentratie is bepaald kan hierover nog geen duidelijke uitspraak worden gedaan. χ -metingen aan 90C tot 90N laten zien dat in ieder geval de Eu^{2+} -concentratie binnen dit gebied in de buurt van 1,7 % ligt (Tabel 5.2). Een opeenhoping van Eu kan zich nog steeds helemaal boven in het kristal bevinden.



Figuur 5.3 Benaming van de verschillende delen van het kristal.

Wanneer we Eu-concentratie in het kristal vergelijken met de resultaten van Górska et al [GÓR93], zien we dat $x_{1/\chi}$ ook daar beduidend lager is dan x_{nom} . Hier komt x_{empa} (vergelijkbaar met x_{pixe}) wel met de nominale (verwachte) waarde overeen. De aanname die hierbij wordt gemaakt dat een gedeelte van het europium als Eu^{3+} oplost, hoeft bij ons niet worden gemaakt omdat x_{pixe} wel overeenkomt met $x_{1/\chi}$. Waarom x_{pixe} overeenkomt met $x_{1/\chi}$ en x_{empa} juist met x_{nom} blijft onduidelijk. Wel zal wanneer Eu^{3+} een rol speelt, dit in de gatendichtheid tot uitdrukking moeten komen (§5.4).

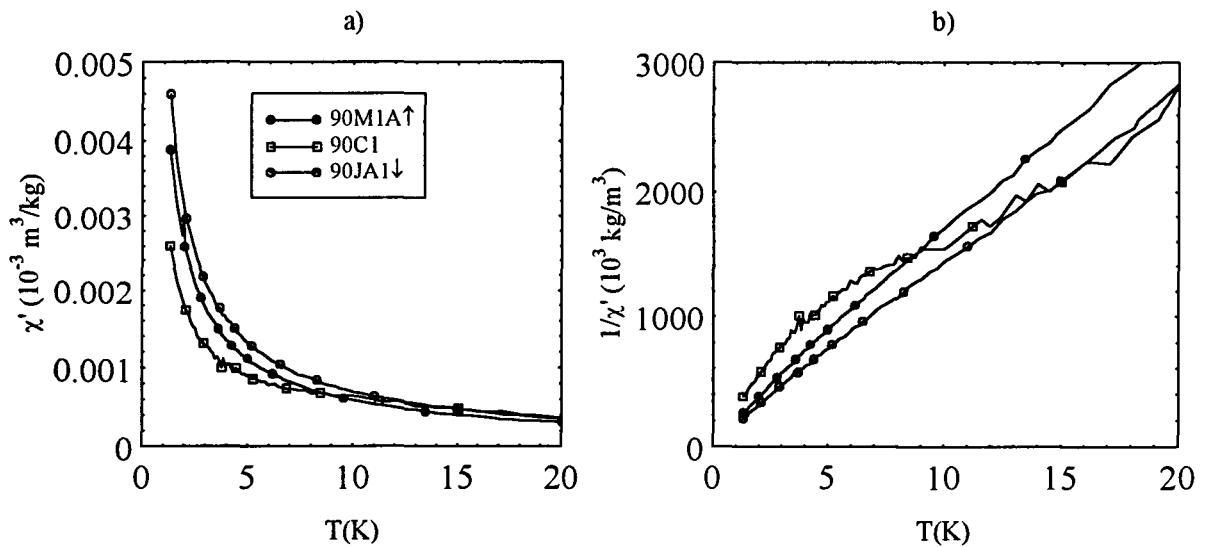
5.4 Susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$.

De susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ zijn gedaan om zo aanwijzingen te krijgen over de optredende magnetische fases in het materiaal. Enkele gegevens over de preparaten waaraan gemeten is staan vermeld in Tabel 5.2.

Tabel 5.2 Gegevens over de onderzochte ((\uparrow) omhoog-, (\downarrow) omlaag en (—) niet-geannealde) $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ -preparaten. *) Susceptibiliteitsmetingen zijn uitgevoerd door Eggenkamp [EGG].

Materiaal	Annealwijze	x_{nom}	$\rho^* (293 \text{ K}) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\rho^* (77 \text{ K}) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	x_1/x (at. %)	$\Theta(\text{K})$
90JA1	\downarrow	0,035	$3,0 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,2$
90M1A	\uparrow	0,035	$16,2 \pm 0,5$	-	$1,5 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,4$
90C1*	—	0,035	$5,9 \pm 0,2$	$6,91 \pm 0,15$	$2,0 \pm 0,2$	-2 ± 2
90H2*	—	0,035	-	-	$1,9 \pm 0,2$	-2 ± 2
90N1*	—	0,035	-	-	$1,8 \pm 0,2$	$-1,0 \pm 0,7$
92I2	—	0,07	$7,3 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,1$	$-1,7 \pm 0,1$
92P3	—	0,07	-	-	$2,7 \pm 0,2$	$-2,0 \pm 0,4$

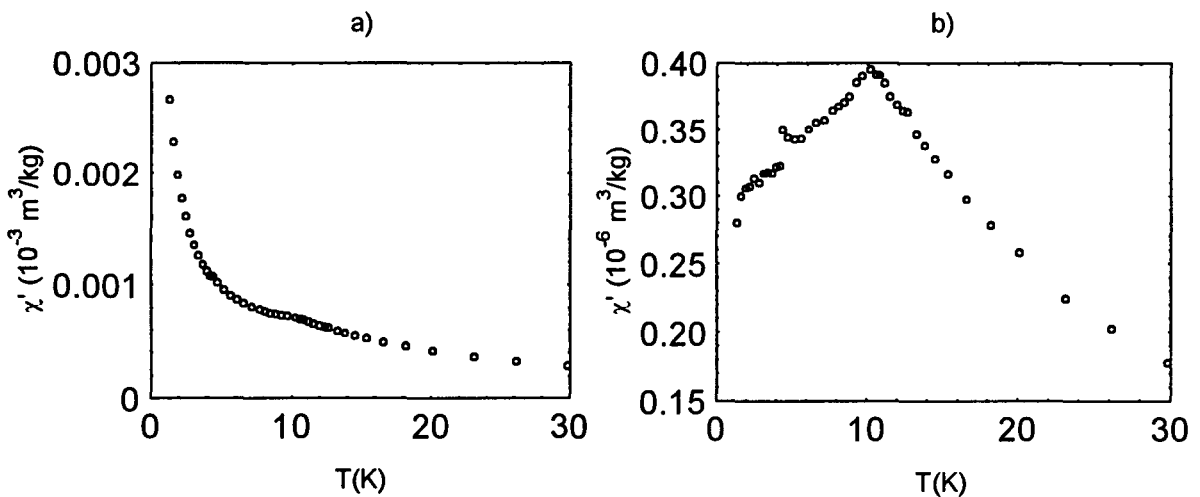
De gatendichtheden zijn gemeten met behulp van de Hall-methode (§4.2.3) bij zowel kamer- als stikstoftemperatuur. De effectieve Eu-concentratie is bepaald uit de helling van de inverse susceptibiliteit uitgezet tegen de temperatuur (§2.4.2). Van het kristal 90 is door middel van 'isotherme annealing' (§3.3) de gatendichtheid van enkele preparaten verhoogd of verlaagd. Er is gekeken naar de invloed hiervan op de magnetische susceptibiliteit. In Figuur 5.4a zijn de resultaten weergegeven van een omhoog-, omlaag- en niet-geannealde preparaat (resp. 90M1A, 90JA1 en 90C1 (90H2 en 90N1 laten hetzelfde beeld zien als 90C1)). In de grafiek is het reële deel van de dynamische susceptibiliteit uitgezet tegen de temperatuur; het imaginaire deel was te klein om met de gebruikte opstelling te meten. De drie krommen laten het gedrag zien van een gewone paramagneet. Beneden 10 K begint de kromme van het niet-geannealde preparaat hiervan af te wijken. Dit is duidelijker te zien in Figuur 5.4b waar de inverse susceptibiliteit is uitgezet tegen de temperatuur. De twee lijnen van de geannealde preparaten benaderen een rechte lijn zoals de Hoge Temperatuur Expansie theorie voor een paramagneet voorspelt. De Curie-temperatuur Θ , de temperatuur waarbij de rechte de temperatuur-as snijdt, ligt voor beide preparaten dicht bij 0 K; $-0,4 \pm 0,2$ K en $-0,4 \pm 0,4$ K (Tabel 5.2). Er is geen aanwijzing voor een ander dan paramagnetisch gedrag. Voor het niet-geannealde preparaat is beneden 10 K duidelijke een afwijking te zien ten opzichte van een rechte lijn. Het lijkt erop dat bij 10 K een faseovergang optreedt. In eerste instantie lijkt het vreemd dat voor de geannealde preparaten de verandering van de gatendichtheid geen zichtbare invloed heeft op de dynamische susceptibiliteit terwijl het niet-geannealde preparaat een faseovergang laat zien. We komen hier op terug bij de susceptibiliteitsmetingen aan kristal 92.



Figuur 5.4a Dynamische susceptibiliteit voor omhoog, omlaag en niet-geanneald preparaat.

Figuur 5.4b Inverse susceptibiliteit voor omhoog, omlaag en niet-geanneald preparaat.

De susceptibiliteitsmetingen aan kristal 92 geven eenzelfde beeld als bij metingen aan 90C1 te zien. Evenals bij de metingen uitgevoerd door Górska et al. wordt hier, bovenop een paramagnetische bijdrage, een bijdrage waargenomen afkomstig van antiferromagnetische- of spinglas-koppeling (Figuur 5.5a).

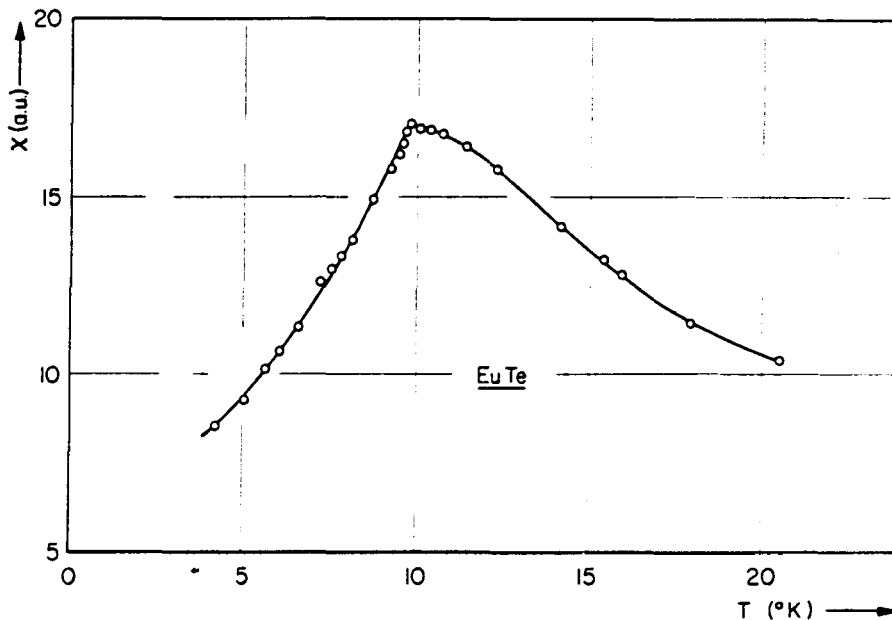


Figuur 5.5a Dynamische susceptibiliteit kristal 9212.

b Dynamische susceptibiliteit zonder paramagnetische bijdrage.

Deze extra bijdrage kan duidelijker in beeld worden gebracht door de paramagnetische bijdrage van de dynamische susceptibiliteit af te trekken. Door te veronderstellen dat voor $T < 3 \text{ K}$ de extra bijdrage te verwaarlozen is ten opzichte van de paramagnetische bijdrage, kan de paramagnetische bijdrage gehaald worden uit de helling van $1/\chi$ bij ongeveer 2 K. Er blijft een bijdrage over die een cusp-achtig maximum vertoont, karakteristiek voor een spinglas-systeem. Opvallend is dat het maximum bij ongeveer 10 K ligt.

Wanneer uitgegaan wordt van een RKKY-interactie dan wordt, op grond van de in vergelijking tot SnMnTe kleinere exchange-interactie, een veel lager ordeningstemperatuur verwacht. Ook valt op dat evenals bij de metingen uitgevoerd door Górska et al., de ordeningstemperatuur ongeacht de gatendichtheid of Eu-concentratie ligt bij 10 K. Kennelijk wordt de waargenomen cusp niet veroorzaakt door een RKKY-interactie. De herkomst hiervan wordt duidelijk wanneer we de temperatuursafhankelijkheid van de susceptibiliteit van EuTe bekijken (Figuur 5.6).



Figuur 5.6 Dynamische susceptibiliteit van EuTe [WAC72].

Ook hier wordt een cuspachtig maximum waargenomen bij 10 K. Het achterliggende interactiemechanisme wordt hierbij verondersteld het Super Exchange mechanisme te zijn [WAC72]. Blijkbaar wordt de waargenomen cusp bij SnEuTe veroorzaakt door niet opgelost EuTe. Om dit te bevestigen is het preparaat verpoederd en is hieraan poeder-Röntgendiffractie (PRD) gedaan. Het diffractogram (spectrum) geeft inderdaad een EuTe piek te zien.

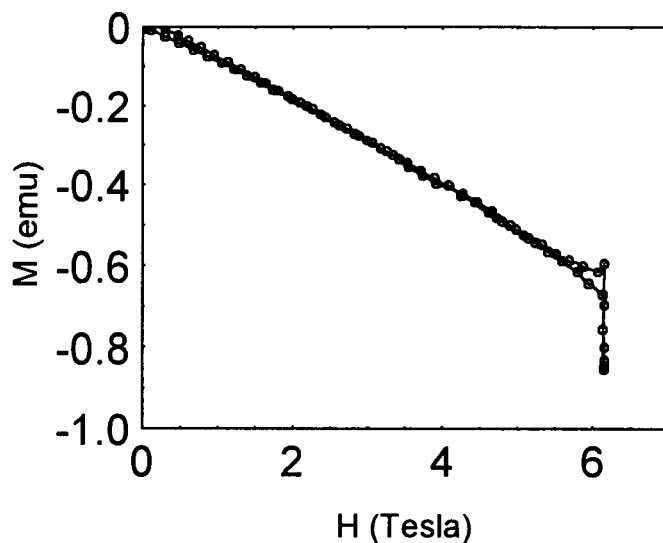
Aan de hand van poeder-Röntgendiffractie lijkt het EuTe-gehalte af te nemen in de richting van de kristalpunt af. In kristal 92P2 werd zelfs geen EuTe gevonden. Daarom is er alsnog een susceptibiliteitsmeting gedaan aan een preparaat dicht bij 92P2 gelegen (92P3). Deze vertoonde echter ook een cusp als in figuur 5.5a. Het vermoeden bestond dat hier toch nog EuTe aanwezig was; inderdaad bleek na een PRD-analyse aan 92P3 dat hier EuTe aanwezig was. Kennelijk is het niet opgeloste EuTe zeer inhomogeen verdeeld over het SnEuTe-kristal. De aanwezigheid van EuTe en de inhomogene verdeling hiervan maakt het kristal onbruikbaar voor onderzoek naar mogelijke RKKY-interactie. Vermeld kan worden dat in het Röntgendiffractogram de verhouding van de piekhoogten van (b.v.) EuTe (2 0 0) / SnTe (2 2 2) af lijkt te nemen naarmate de afstand tot de kristalpunt groter wordt (92B2: 0,80; 92I: 0,47; 92P2: 0,0 en 92P3: 0,15). In hoeverre deze trend toeval is door de aanwezige inhomogeniteit is niet bekend. Het is vreemd dat hoewel volgens PRD de EuTe concentratie in 92P3 lager lijkt te zijn dan in 92I, de antiferromagnetische bijdrage aan de dynamische susceptibiliteit van

92P3 juist groter is dan die van 92I. Verwacht wordt dat wanneer alleen het aanwezige EuTe de additionele cusp veroorzaakt, de cusphoogte evenredig is met de EuTe-concentratie. Dit moet betekenen dat óf de EuTe/SnTe-piekhoogteverhouding is geen goede maat voor de EuTe-concentratie óf de cusp wordt niet alleen veroorzaakt door het niet opgeloste EuTe. Bekend is dat de intensiteiten in het Röntgendiffractogram afhankelijk zijn van de korrelgrootte van het gebruikte poeder; een grotere korrel geeft een lagere intensiteit. Het kan dus zo zijn dat in 92P3 de grootte van de EuTe-kristallen groter is dan in 92I; dit geeft een lagere intensiteit in het Röntgendiffractogram terwijl de cusp in de dynamische susceptibiliteit op z'n minst even groot blijft.

Poeder-Röntgendiffractie aan preparaat 90P laat enkel pieken zien van het SnTe-rooster wat duidt op een 1-fasig SnEuTe-rooster. De susceptibiliteitsmetingen laten voor 90C1, 90H2 en 90N1 een cusp zien zodat verondersteld kan worden dat ook in deze preparaten EuTe aanwezig is. Slechts voor de preparaten 90JA1 en 90M1A kan gezien de afwezigheid van de cusp er vanuit worden gegaan dat het Eu, of liever gezegd het EuTe goed is opgelost in het SnTe-rooster. Daarom worden in de volgende paragraaf de magnetisatiemetingen aan het preparaat 90M1A behandeld waar het EuTe waarschijnlijk geheel is opgelost in het SnEuTe-rooster.

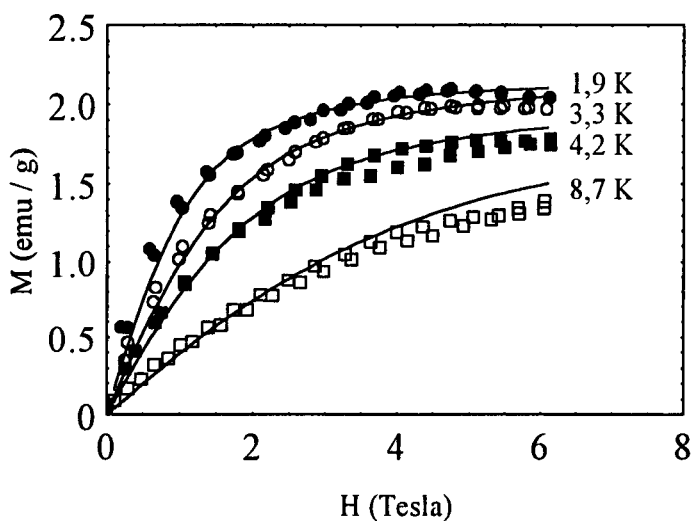
5.5 Magnetisatiemetingen aan $\text{Sn}_{0,965}\text{Eu}_{0,035}\text{Te}$.

Met de Foneropstelling, beschreven in §4.3.2, zijn magnetisatiemetingen aan $\text{Sn}_{0,965}\text{Eu}_{0,035}\text{Te}$ (kristal 90M1A2) uitgevoerd bij velden van 0 tot 6 Tesla en temperaturen variërend tussen 4 en 10 K. De metingen die gedaan zijn, zijn echter niet een eenduidig. Dit is al te zien wanneer we de magnetisatie van de lege samplehouder bekijken (Figuur 5.7). Wanneer we het veld omhoog laten gaan zien we het effect van de diamagnetische bijdrage van de samplehouder; voor deze term moet elke meting gecorrigeerd worden. Wanneer we echter het veld geruime tijd (ongeveer 10 minuten) op 6 Tesla laten staan, zien we dat het signaal verder daalt. Door de samplehouder iets te draaien is het signaal weer op het oude niveau of nog hoger te krijgen. Een mogelijkheid is dat door het aanlopen van de trilstaaf het signaal wordt beïnvloed vanwege het niet-harmonisch trillen van de staaf. Toch heeft het uitlijnen van de trilstaaf, zodat het aanlopen wordt geminimaliseerd, geen merkbare verbetering opgeleverd. Een probleem is dat de staaf kan aanlopen doordat deze scheef getrokken wordt bij hoge velden. Daarom zal de uitlijning eigenlijk gedurende de hele meting plaats moeten vinden. Door de trilstaaf te draaien kan tijdens een meting het aanlopen verminderd worden; dit is direct terug te zien in een daling van de temperatuur van het preparaat en het groter worden van de magnetisatie. Gezien de grote invloed van het draaien van de samplehouder en de grootte van het aangelegde veld op de magnetisatie kunnen er vraagtekens worden gezet bij de betrouwbaarheid van de metingen. Wanneer we de metingen toch willen gebruiken moet er rekening worden gehouden met een extra onzekerheid van 10 procent die vrijwel elke meting met zich meebrengt, met name bij velden boven 5 T.



Figuur 5.7 Diamagnetische bijdrage aan de magnetisatie door de preparaathouder.

Uit de gegevens van Figuur 5.7 kan een diamagnetisch bijdrage van $-0,0085 \text{ emu/T}$ worden gehaald. De volgende metingen zijn met deze waarde gecorrigeerd. Het inzakken van het signaal bij hogere velden is bij de metingen bij 1,88 en 3,3 K minimaal gehouden door direct het veld weer te verlagen wanneer het maximum is bereikt. Bij 4,2 en 8,9 K is, alvorens het veld bij 6 Tesla te verlagen, de preparaathouder gedaaid tot een maximale waarde voor de magnetisatie werd bereikt. De metingen zijn 'gefit' met de formule voor een paramagneet (Formule 2.4). In Figuur 5.8 zijn gemeten en berekende waarden weergegeven.



T(K)	T_0 (K)	x
1,9	-0,8	0,0135
3,3	-0,6	0,0135
4,2	-0,5	0,0125
8,7	-0,8	0,0120

Figuur 5.8 Magnetisatiemetingen aan $\text{Sn}_{0,965}\text{Eu}_{0,035}\text{Te}$, de getrokken lijnen zijn de berekende krommen met fitparameters x en T_0 (tabel rechtsboven).

Rekening houdend met onnauwkeurigheden door mogelijke inzakking van de magnetisatie bij hogere velden, vinden we voor het preparaat: $T_0 = -0,7 \pm 0,5 \text{ K}$ en $x = 0,013 \pm 0,002$. Deze waarden blijken overeen te komen

met die verkregen uit de susceptibiliteitsmetingen ($\Theta = -0,4 \pm 0,4$ en $x_1/\chi = 0,015 \pm 0,001$). De magnetisatie metingen blijken weinig toe te voegen aan wat uit de χ -metingen bekend is. Ze bevestigen het paramagnetische gedrag zonder duidelijke ordeningsverschijnselen. Uit Formule 2.2 kunnen we een benadering halen voor de naaste burens exchangeinteractie J:

$$\frac{J}{k_B} = \frac{3\Theta}{2xS(S+1)z} \quad (5.1)$$

waarin $z = 12$, het aantal naaste burens op kation plaatsen. Vullen we voor Θ de Curie-Weiss temperatuur uit de χ -metingen in (deze is betrouwbaarder dan T_0) laat dit een kleine negatieve exchangeinteractie zien van $J/k_B = -0,24 \pm 0,1$ K. Deze is kleiner dan bij PbEuTe (-0.33 K), PbGdTe (-0.36 K) en SnGdTe (-0.70 K) [GÓR91].

5.6 Conclusies

Het belangrijkste probleem bij het onderzoek aan SnEuTe is de vervaardiging hiervan en met name wanneer de toegevoegde Eu-concentratie groter wordt (boven 3,5 %). Het blijkt, in ieder geval bij de door ons gebruikte Bridgman-groeimethode, dat de waargenomen Eu-concentratie aanzienlijk lager is dan op grond van de nominale waarde mag worden verwacht. Tevens worden er inhomogeniteiten in de vorm van EuTe waargenomen bij x_{nom} van 0,065 en in mindere mate bij $x_{\text{nom}} = 0,035$. Waarschijnlijk is de maximum temperatuur gebruikt bij de groei van SnEuTe te laag (§3.2.2); EuTe smelt bij een temperatuur van ongeveer 1500 °C terwijl de temperatuur waar het Sn-Eu-Te mengsel wordt gehouden slechts op 859 °C ligt. Het is dus mogelijk dat het EuTe niet volledig oplost in het SnTe-mengsel. Geprobeerd kan worden de groei te verbeteren door:

- een temperatuur te nemen die dichterbij de 1500 °C ligt; EuTe lost dan sneller op.
- het Sn-Eu-Te mengsel langer op een temperatuur van 859 °C (of hoger) te houden zodat er meer EuTe kan oplossen

Omdat er weinig van het driedimensionale fase-diagram van SnEuTe bekend is kan ook door andere redenen EuTe aanwezig blijven of gevormd worden tijdens de groei. Dit kan betekenen dat de Eu-concentratie in SnEuTe gebonden is aan een maximum.

De beperkingen aan de kwaliteit van de vervaardigde SnEuTe-kristallen bemoeilijken het uitspreken te doen over de aanwezigheid van spinglas-fases, het optreden van RKKY-interacties of magnetische faseovergangen afhankelijk van de gatendichtheid en de europiumconcentratie. SnEuTe met een Eu-concentratie van ongeveer 0,017, waarin EuTe niet aantoonbaar aanwezig is, gedraagt zich bij gatendichtheden van ongeveer $3,0$ en $16 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ als een paramagneet. De Curietemperatuur is voor beide gatendichtheden gelijk (respectievelijk $-0,4 \pm 0,2$ en $-0,4 \pm 0,4$ K).

De preparaten SnEuTe met hogere Eu-concentratie ($x \approx 0,025$) vertonen weliswaar tekenen van spinglas-achtig gedrag, maar Röntgendiffractiespectra tonen de aanwezigheid van EuTe aan. De 'cusps' uit de susceptibiliteitsmetingen hebben een maximum dat telkens bij 10 K ligt, onafhankelijk van Eu-concentratie of gatendichtheid. Metingen gedaan door Górska et al. laten hetzelfde zien. EuTe vertoont eveneens een 'cusp' met een maximum bij 10 K en welke waarschijnlijk veroorzaakt wordt door het superexchange mechanisme [WAC72]. Blijkbaar is de 'cusp' in SnEuTe afkomstig van het aanwezige EuTe. De door Górska et al. geopperde mogelijkheid dat de RKKY-interactie een rol speelt in SnEuTe lijkt hierdoor niet correct te zijn en zal waarschijnlijk ook hier bij hogere Eu-concentraties EuTe in het SnEuTe-kristal aanwezig zijn.

Gedurende het onderzoek naar de magnetische eigenschappen van SnEuTe zijn zeker geen magnetische faseovergangen, afhankelijk van de gatendichtheid of Eu-concentratie, waargenomen. Bij preparaten waarin het EuTe goed is opgelost blijft, bij een Eu-concentratie van ongeveer 1,7%, het materiaal paramagnetisch. Vooral bij hogere Eu-concentraties kunnen geen uitspraken gedaan worden vanwege de aanwezigheid van EuTe in het rooster. Voor eventueel verder onderzoek naar SnEuTe zal eerst geprobeerd moeten worden $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ te vervaardigen met $x > 0,02$ zonder de aanwezigheid van EuTe. De exchangeintegraal $J_{\text{sp-f}}$ tussen Eu^{2+} en ladingsdragers is in SnEuTe, vanwege de afgeschermdde ligging van de f-electronen, echter veel lager dan $J_{\text{sp-d}}$ in SnMnTe (een factor 8 volgens [URB74]). Op grond hiervan mag verwacht worden dat de RKKY-interactie, die evenredig is met J^2 , een verwaarloosbare rol zal spelen bij magnetische interacties in SnEuTe. Magnetisch overgangen zoals plaatsvinden in SnMnTe zullen waarschijnlijk niet worden waargenomen.

Hoofdstuk 6 Susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

6.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt geprobeerd een duidelijk overzicht te geven van de susceptibiliteitsmetingen gedaan aan SnMnTe bij verschillende Mn-concentraties en gatendichtheden. Het temperatuursverloop van deze metingen geeft een indicatie in welke magnetische fase(n) het materiaal zich bevindt. Door deze metingen te rangschikken naar gatendichtheid (p^*) en de Mn-concentratie (x), kan het effect van laatst genoemden op de optredende magnetische fases worden onderzocht. De reeks metingen is gedaan aan preparaten met gatendichtheden liggend tussen 4 en $27 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$, en Mn-concentraties tussen 0,03 en 0,10. De metingen met $x_{\text{nom}} = 0,07$ zijn tijdens dit onderzoek uitgevoerd. De rest is afkomstig van eerder uitgevoerde onderzoeken. In §6.2 wordt een overzicht gegeven van alle gebruikte preparaten en hun kenmerken. §6.3 laat het verloop van de susceptibiliteitsmetingen als functie van p^* en x zien, waarbij extra aandacht wordt besteed aan het imaginaire deel van de susceptibiliteit. De hieruit getrokken conclusies staan vermeld in §6.4.

6.2 Overzicht SnMnTe -preparaten.

In Tabel 6.1 staan de schijnbare gatendichtheden vermeld zoals die zijn gemeten met behulp van de Hall-opstelling (§4.2.3) bij een temperatuur van 77 K. De preparaten zijn onderverdeeld in groepen van omlaag-, omhoog- en niet-geannealde preparaten aangeduid met respectievelijk 'down', 'up' en 'ag' (as-grown).

Tabel 6.1 Schijnbare gatendichtheden voor omlaag- (down), niet- (ag) en omhoog- (up) geannealde preparaten bij $T = 77$ K. De onnauwkeurigheid in deze waarden bedraagt ongeveer 5%. Preparaat 89 is onderzocht gedurende dit afstudeeronderzoek.

preparaat-aanduiding	$p^* (10^{20} \text{cm}^{-3})$	$p^* (10^{20} \text{cm}^{-3})$	$p^* (10^{20} \text{cm}^{-3})$
	down	ag	up
64	5,3	10,4	23,9
71	7,5	11,5	23,6
72	5,2	10,0	24,1
40	6,2	9,8	24,7
89	5,8	13,3	26,9
88	8,2	13,7	24,7

In de tabel is te zien dat de do-, ag- en up-preparaten een gatendichtheid hebben van respectievelijk rond de $6 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $11 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ en $24 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$. In de volgende paragraaf worden de grafieken gerangschikt naar

deze drie groepen waarbij dus rekening gehouden moet worden dat er een spreiding in de gatendichtheid is binnen een groep.

Tabel 6.2 geeft een overzicht van de Mn-concentratie van elk preparaat. Deze concentratie is bepaald uit de helling van de inverse susceptibiliteit in het hoge temperatuur gebied (ca. 10 - 30 K, §2.4.2).

Tabel 6.2 Mn-concentratie bepaald uit susceptibiliteitsmetingen. De relatieve onnauwkeurigheid in deze waarden bedraagt ongeveer 7%.

preparaat-aanduiding	x_{nom} [at.%]	$x_{1/\chi}$ do [at.%]	$x_{1/\chi}$ ag [at.%]	$x_{1/\chi}$ up [at.%]
64	3,0	3,4	3,3	3,4
71	4,0	4,4	4,0	4,1
72	5,0	4,9	4,8	4,3
40	6,0	6,5	-	-
89	7,0	5,6	5,8	6,5
88	8,0	8,7	9,1	10,1

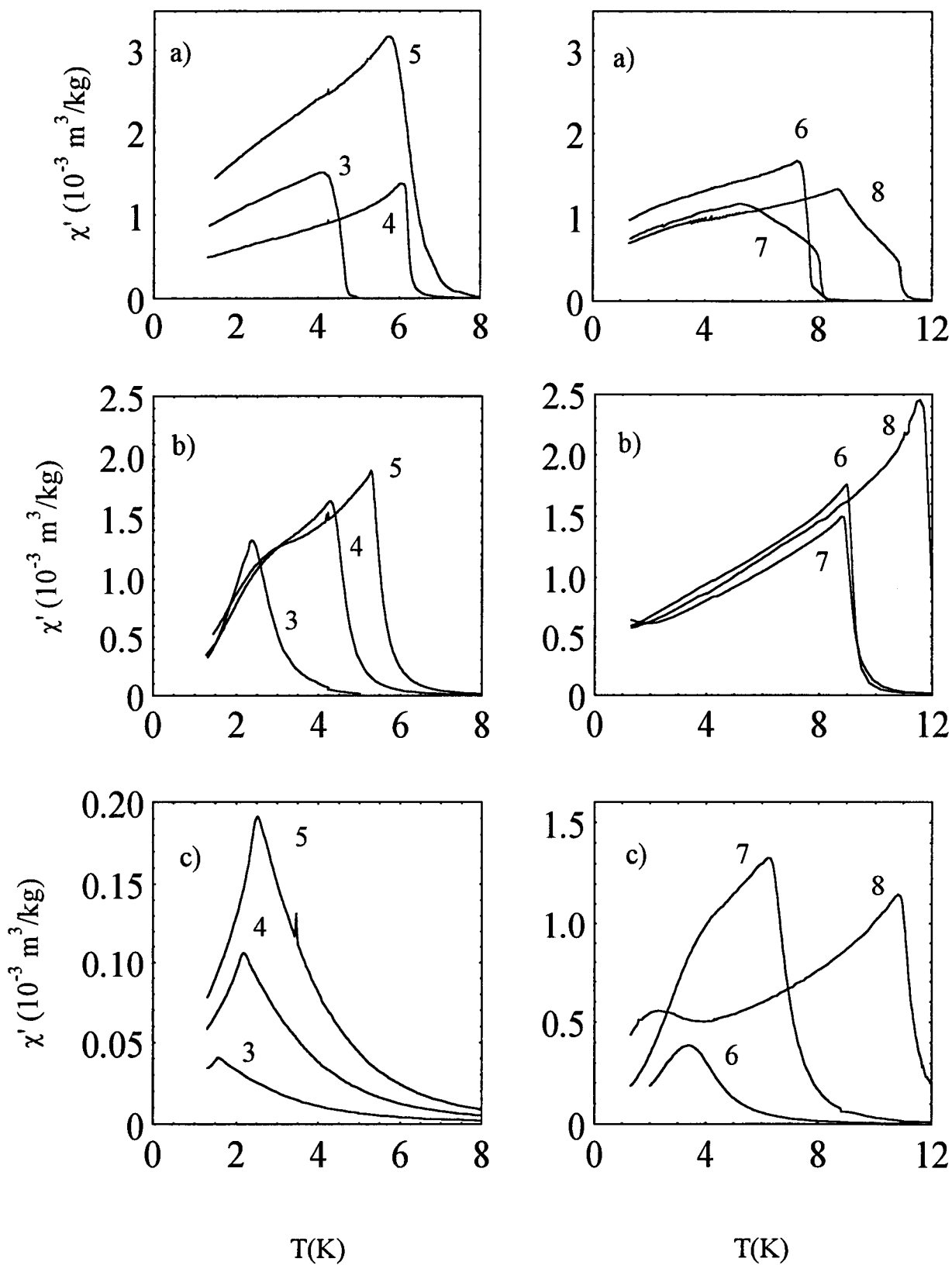
De waarden die hier staan vermeld blijken over het algemeen goed overeen te komen met die verkregen uit metingen met SEM of EPMA (§4.2.2). Bij deze technieken kan meer gezegd worden over de verdeling van het mangaan over het preparaat door meerdere posities op het preparaat af te tasten. x_{SUS} geeft daarentegen alleen een gemiddelde concentratie over het gehele sample.

6.3 Afhankelijkheid susceptibiliteit van p^* en x .

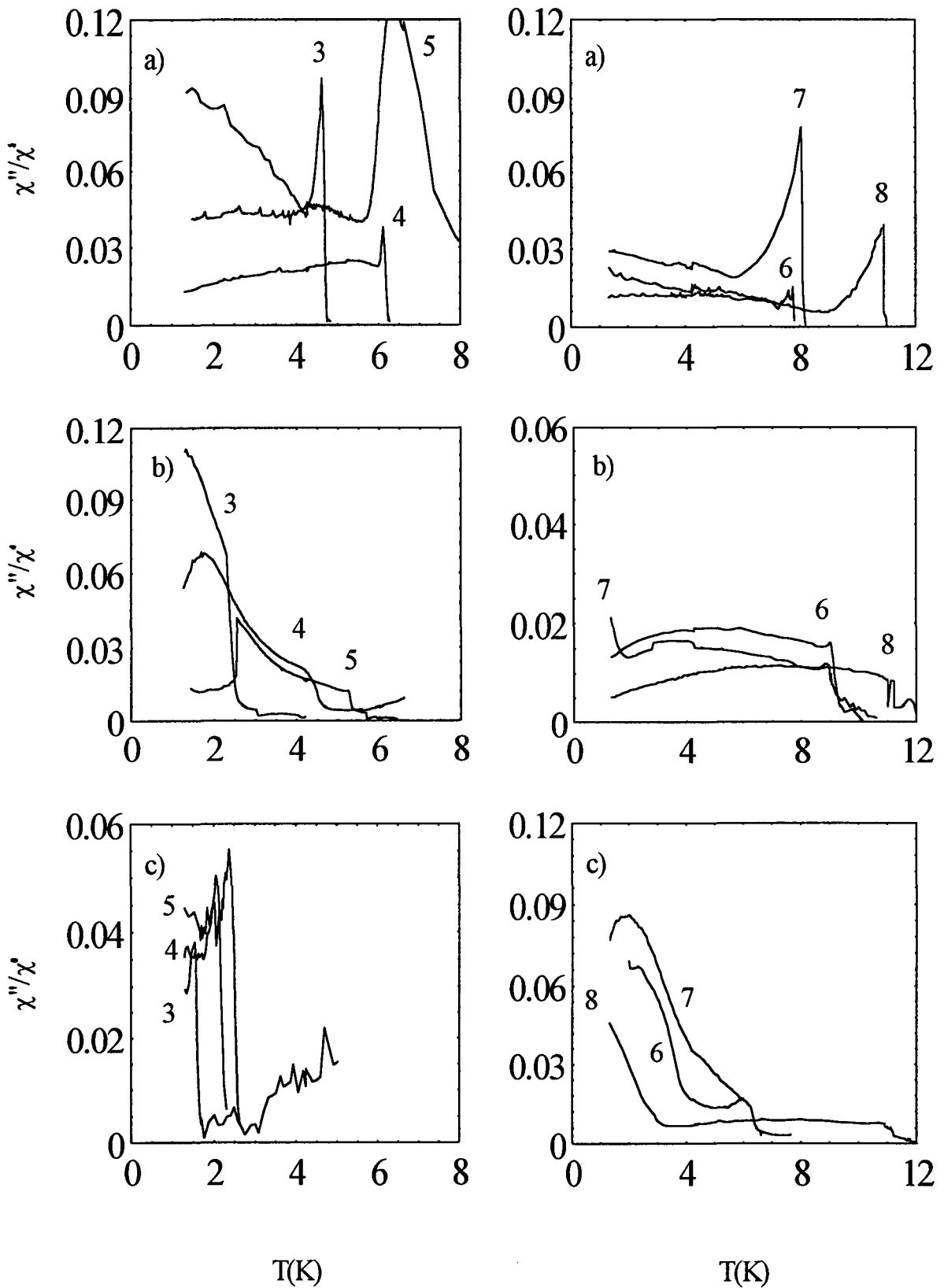
6.3.1 Totaaloverzicht

In Figuur 6.1 en 6.2 zijn alle susceptibiliteitsmetingen op een rij gezet. Hieruit is de invloed van p^* en x op het magnetisch gedrag af te leiden (§2.4). Figuur 6.1 laat het **reële deel** van de susceptibiliteit zien.

Wanneer we naar de *niet-geannealde* preparaten kijken zien we bij $x_{\text{nom}} = 0,03$ een cusp-achtig maximum, wat in eerste instantie duidt op een spinglas-fase. Bij toename van x wordt een ferromagnetische piek met een 'schouder' op de linker flank zichtbaar wat duidt op een re-entrant spinglas-fase. Deze schouder verdwijnt tenslotte bij $x_{\text{nom}} = 0,08$ waar de fase ferromagnetisch is. Het waargenomen gedrag komt (in elk geval kwalitatief) overeen met het verwachte gedrag ten gevolge van de RKKY-interactie: bij toename van x wordt de gemiddelde Mn-Mn afstand kleiner zodat steeds meer Mn-ionen ferromagnetisch gekoppeld worden. De interactiesterkte wordt hierbij ook groter en dit zien we terug in de verhoging van de ordeningstemperatuur.



Figuur 6.1 Reële deel van de susceptibiliteit (χ') van $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. De waarden in de grafiek geven de nominale waarde voor x aan: a) omlaag geanneald met $p \approx 6,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; b) niet geanneald met $p \approx 11,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; c) omhoog geanneald met $p \approx 24,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

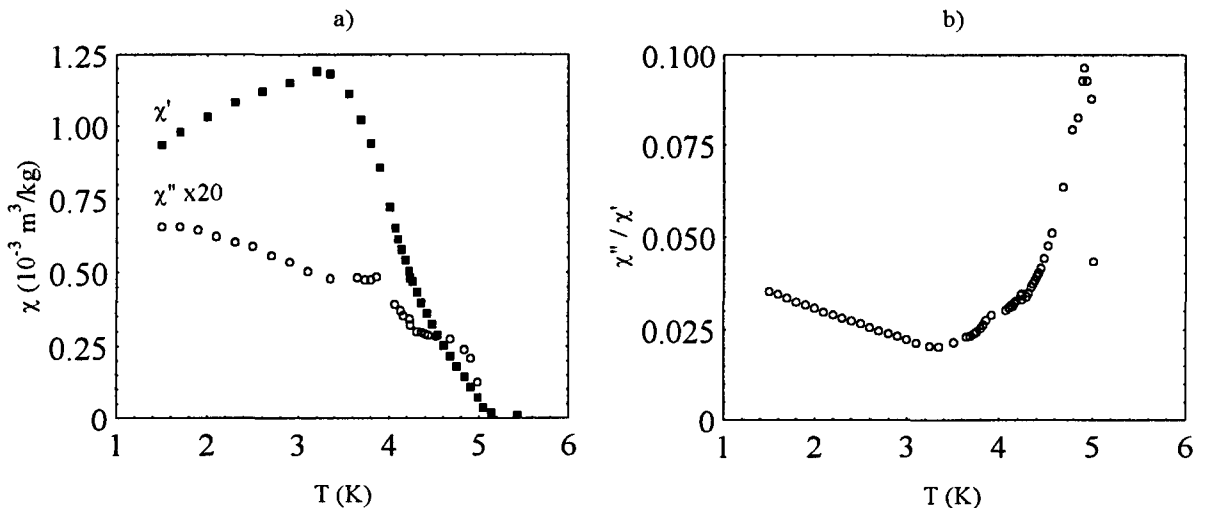


Figuur 6.2 Verhouding van het Imaginaire en Reële deel van de susceptibiliteit (χ''/χ') van $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. De waarden in de grafiek geven de nominale waarde voor x aan: a) omlaag geanneald met $p \approx 6,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; b) niet geanneald met $p \approx 11,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; c) omhoog geanneald met $p \approx 24,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

De *omhoog-geannealde* preparaten bevinden zich bij $x_{\text{nom}} = 0,03$ in een spinglas-toestand (te zien aan de 'cusp'). Pas bij $x_{\text{nom}} = 0,7$ ($x \approx 0,06$) zien we een overgang naar een re-entrant-spinglas fase. Ook dit komt overeen met wat op grond van een optredende RKKY-interactie kan worden verwacht: doordat p hoger is dan bij de as-grown preparaten, is de periode van de oscillatie in de RKKY-interactie kleiner (R_0 is kleiner). Pas bij hogere x zullen ferromagnetische koppelingen de overhand nemen.

Bij $x_{\text{nom}} = 0,03$ bevinden de *omlaag-geannealde* preparaten zich in de ferromagnetische toestand. De fase blijft bij verhoging van x ferromagnetisch. Doordat de periode van de RKKY-interactie groot is zullen de mangaan-ionen al bij lage x ferromagnetisch gekoppeld zijn. Bij verhoging van x neemt de sterkte van deze koppeling toe. Bij $x_{\text{nom}} = 0,07$ en $x_{\text{nom}} = 0,08$ zien we een 'vreemde knik' ontstaan. Hier wordt verder op ingegaan bij de behandeling van de susceptibiliteitsmetingen aan $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$ (§6.3.3).

In Figuur 6.2 is de **verhouding van het imaginaire en reële deel** van de susceptibiliteit weergegeven. In de meeste verslagen wordt alleen het imaginaire deel getoond. Dit deel is echter gekoppeld aan het reële deel; beiden nemen namelijk toe wanneer het aantal clusters dat het opgelegde wisselveld kan volgen toeneemt. Om een betere maat te hebben voor de traagheid van de magnetische clusters wordt het imaginaire deel gedeeld door het reële deel. We kunnen het effect hiervan zien met behulp van Figuur 6.3.

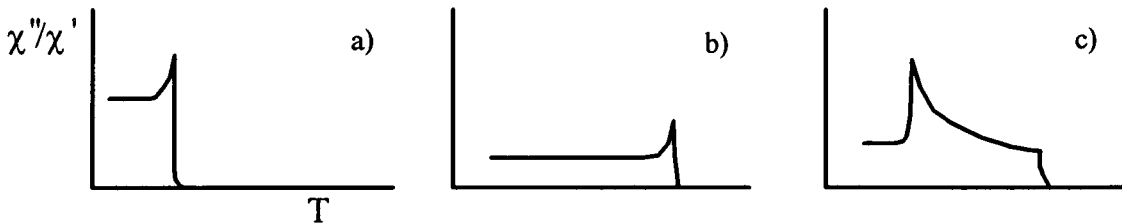


Figuur 6.3 a) χ' en χ'' van $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$ ($p^* = 4,7 \pm 0,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$),
b) χ''/χ' .

χ'' laat een tamelijk ingewikkeld verloop zien. Dit wordt veroorzaakt door het onregelmatige verloop van χ' dat waarschijnlijk het gevolg is van een onregelmatige verdeling van de mangaan ionen over het preparaat. χ''/χ' daarentegen geeft een verloop te zien dat gebruikelijk is bij ferromagneten. Hierop komen we terug (§6.3.2). Wanneer het magnetische systeem slechts uit één cluster bestaat zal χ''/χ' overeenkomen met de tangens van fasehoek tussen beiden. Wordt dit door de frequentie van het opgelegde veld (ν_{meet}) gedeeld dan krijgen we de relaxatietijd van het cluster. Wanneer er veel clusters met verschillende relaxatietijden zijn, kunnen we χ''/χ' beschouwen als een maat voor de gemiddelde relaxatietijd. χ''/χ' heeft een grote waarde wanneer veel clusters

met een relaxatietijd in de buurt van en kleiner dan $1/\nu_{\text{meet}}$ liggen. Clusters met een veel kleinere relaxatietijden dragen nauwelijks bij, clusters met een grotere relaxatietijd kunnen het opgelegde veld niet volgen en leveren zodoende geen bijdrage.

In Figuur 6.2 komen een drietal karakteristieke vormen voor die nogmaals schematisch worden weergegeven in Figuur 6.4:



Figuur 6.4 Vorm van χ''/χ' bij a) spinglas, b) ferromagneet, c) re-entrant-spinglas.

- a) **spinglas**: bij een lage temperatuur ($T < 4$ K) neemt χ''/χ' sterk toe door vorming van magnetische clusters die trager worden naarmate ze grotere afmetingen krijgen. Bij verdere daling van de temperatuur neemt χ''/χ' iets af en lijkt daarna op een constante waarde te blijven. De afname wordt veroorzaakt doordat clusters die het opgelegde veld nog net kunnen volgen, bij een daling van de temperatuur te traag worden en aldus geen bijdrage meer leveren aan χ'' en χ' . χ''/χ' neemt uiteindelijk niet verder af doordat bij daling van temperatuur de wat snellere clusters groter worden en daardoor trager worden.
- b) **ferromagneet**: het plaatje lijkt veel op dat van het spinglas. De temperatuur waarbij χ''/χ' sterk toeneemt is hierbij echter hoger en de absolute waarde van χ''/χ' is lager. Volgens het clustermodel ontstaan er bij de vorming van een ferromagneet slechts enkele grote clusters van gelijkgerichte spins. Deze clusters zijn zeer traag zodat er eigenlijk geen χ -signaal verwacht kan worden. De susceptibiliteit van een ferromagneet wordt veroorzaakt door (de veel snellere) beweging van domeinwanden. Het kan dus zijn dat er niet gesproken moet worden over het ontstaan van clusters maar van domeinwanden. Hier zullen we verder niet op in gaan. De relatief grote waarde van χ''/χ' (ongeveer 25 % ten opzichte van bij een spinglas) kan er echter op duiden dat ook wat tragere clusters aanwezig zijn, bijvoorbeeld enkele wat kleinere geïsoleerde ferromagnetische clusters.
- c) **re-entrant-spinglas**: de vorm van χ''/χ' lijkt op een combinatie van die van een ferromagneet en een spinglas. Bij een hogere temperatuur zien we χ''/χ' sterk toenemen. Dit is de ferromagnetische overgang waar een gedeelte van de magnetische momenten zich ordent tot ferromagnetische clusters als onder b). Bij dalende temperatuur stijgt deze waarde langzaam totdat een maximum wordt bereikt. Vervolgens neemt χ''/χ' weer (sterk) af en lijkt hierna constant te blijven. De stijging en de opeenvolgende daling worden veroorzaakt doordat een ander gedeelte van de magnetische momenten zich ordent tot een spinglasachtige toestand als onder a). Het valt op dat bij de re-entrant-spinglasfase al meteen vanaf de ferromagnetische overgang zich een spinglasachtige fase begint te ontwikkelen wat te zien is aan de directe toename van χ''/χ' . Dit in tegenstelling tot een gewoon spinglas waarbij de ontwikkeling pas goed

merkbaar wordt bij veel lagere temperaturen en over een kleiner temperatuurgebied. Dit is voor te stellen door aan te nemen dat bij een re-entrant-spinglas de verscheidenheid aan interactiesterktes groter is dan bij een spinglas. Hierdoor is het temperatuurgebied waarover de magnetische koppeling de thermische energie kan overwinnen groter zodat over een groter temperatuurgebied clustervorming kan optreden.

Kijken we weer naar de *niet-geannealde* preparaten (Figuur 6.2b) dan zien we bij $x_{\text{nom}} = 0,03$ een curve die het meest lijkt op Figuur 6.4c; direkt na de ferromagnetisch overgang begint χ''/χ' te stijgen. De overgangstemperaturen van ferromagnetische- als (re-entrant) spinglasfase liggen echter dicht bij elkaar. Blijkbaar hebben we hier te maken met een grensgeval tussen de spinglas- en de re-entrant-spinglasfase. In het magnetisch fasediagram (§6.4) kunnen we daarom op dit punt ($p = 10,4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $x = 0,033$) de grens leggen tussen spinglas- en re-entrant-spinglasfase.

Bij verhoging van x zien we dat de vorm die van Figuur 6.4c blijft en vervolgens overgaat in de ferromagnetische curve (Figuur 6.4b). Pas bij hogere x ($x > 0,06$) is er een duidelijke scheiding tussen ferromagnetische- en spinglasovergang waar te nemen; de interactiesterktes in de spinglasclusters zijn beduidend kleiner dan die in de ferromagnetische.

Naarmate het preparaat zich meer ferromagnetisch gaat gedragen (bij verhoging van x) neemt de absolute waarde van χ''/χ' af; de clusters (domeinwandbewegingen) die het opgelegde veld kunnen volgen zijn hier minder traag dan bij een spinglas.

Bij de *omhoog-geannealde* preparaten (Figuur 6.2c) is duidelijk (evenals bij χ') de vorming van spinglas-fase tot re-entrant fase waar te nemen. Bij $x_{\text{nom}} = 0,08$ ($x \approx 0,09$) bevindt het preparaat zich bijna in de ferromagnetische fase. Wanneer de spinglas overgang wordt gevolgd valt het op dat het maximum van χ''/χ' toeneemt met stijgende x . Dit kan het gevolg zijn van het toenemen van de cluster groottes (tragere wordende clusters) vanwege het afnemen van gemiddelde Mn-Mn afstand. Zo zien we bij de overgang van re-entrant-spinglas naar ferromagneet het maximum van χ''/χ' juist dalen omdat de spinglasclusters hier kleiner worden (Figuur 6.2b).

Figuur 6.2a laat voor de *omlaag-geannealde* preparaten voor elke Mn-concentratie een zelfde vorm zien (als Figuur 6.4c). De pieken veroorzaakt door een ferromagnetische overgang laten echter een verbreding zien. Dit is vooral bij $x_{\text{nom}} = 0,05$, $0,07$ en $0,08$ het geval. De verbreding van deze pieken staat in verband met de 'vreemde' knik waargenomen in χ' (met name bij $x_{\text{nom}} = 0,07$ en $0,08$). Hier wordt verder op ingegaan in de volgende paragraaf.

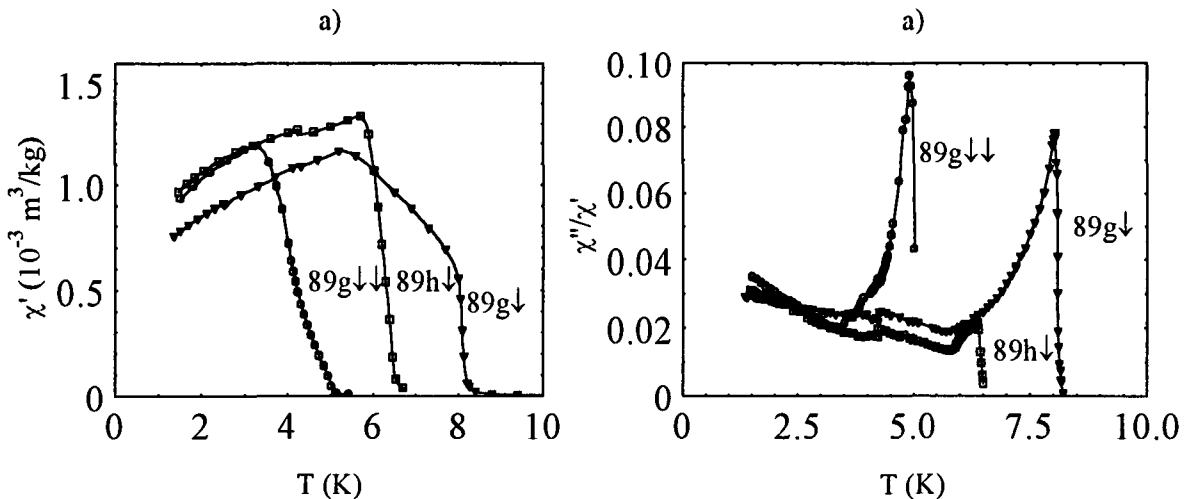
Overigens laten een aantal curves nog een kleine sprong zien in χ''/χ' of χ' rond de 4,2 K. Deze ontstaat doordat een meting doorgaans in twee stappen wordt uitgevoerd. Eerst van 4,2 K dalend naar 1,5 K en vervolgens van 4,2 K naar boven de 20 K. Omdat hier soms een dag tussen zit, kan door verandering van verschillende omgevingsfactoren (b.v. stoorvelden, druk van het contactgas) de χ -waarde afwijken.

6.3.2 Metingen aan $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$.

De afwijkingen in het gedrag van χ' en χ'' waargenomen bij omlaag-geanneald SnMnTe met $x_{\text{nom}} = 0,08$ en later bij SnMnTe met $x_{\text{nom}} = 0,07$ (gemeten tijdens dit afstudeeronderzoek), gaf de aanleiding om extra χ -meting te verrichten. Er zijn twee metingen verricht:

- Aan hetzelfde preparaat waar de knik was waargenomen. Het preparaat (89G) is echter nogmaals, op dezelfde wijze als de eerste keer, geanneald.
- Aan een ander preparaatje (89H), afkomstig uit een nabijgelegen gedeelte in kristal 89. Ook hier is dezelfde aannealwijze gehanteerd.

Het resultaat van deze metingen is weergegeven in Figuur 6.5.



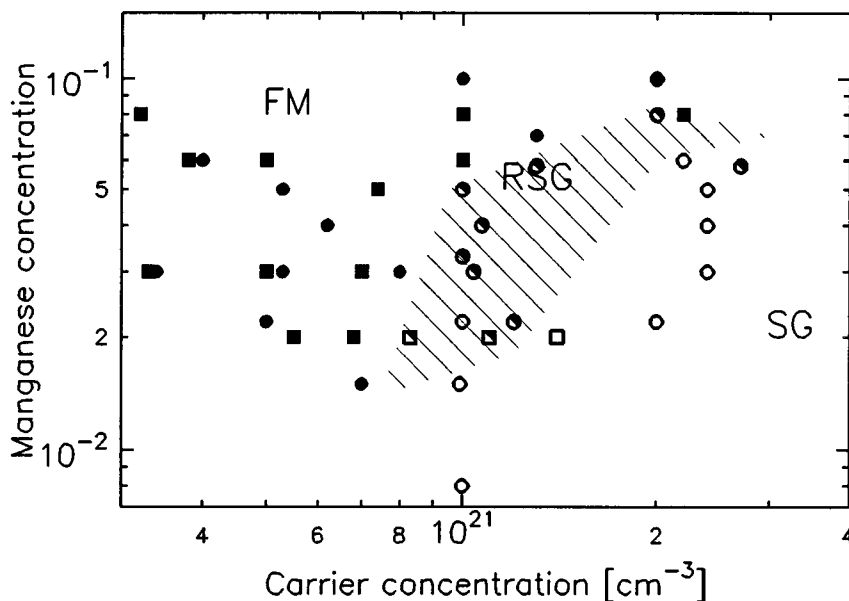
Figuur 6.5 a) χ' b) χ''/χ' (χ -metingen aan $\text{Sn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te}$. Omlaag-geanneald: \downarrow (1x), $\downarrow\downarrow$ (2x)).

Duidelijk is de invloed te zien van het nogmaals annealen van preparaat 89G. De ligging van de ferromagnetische overgang is verschoven van 8 naar 5 K. De knik in χ' is nog steeds duidelijk waarneembaar. Uit de helling van $1/\chi'$ volgt voor 89G \downarrow en 89G $\downarrow\downarrow$ een x van respectievelijk 0,056 en 0,044. Kennelijk heeft het annealen invloed gehad op de Mn-concentratie. Het is mogelijk dat de overmaat aan Sn (waarmee geanneald wordt) de plaats inneemt van een gedeelte van het Mn en het uit of naar de buitenkant van het materiaal dwingt (al laten omlaag-geannealde preparaten niet systematisch een lagere Mn-concentratie zien (Tabel 6.2)). Omdat het gebruikelijk is na het annealen de buitenkant wat te schuren, om zo eventuele aanslag te verwijderen, kan relatief veel Mn verdwijnen. Gezien de vorm van χ' en de breedte van de piek in χ'' , lijkt het erop dat er een Mn-concentratiegradiënt aanwezig is. De χ -meting aan 89H ($x = 0,062$) toont echter aan dat het magnetische gedrag, na omlaag-annealen (bij $x \approx 0,06$), niet hoeft af te wijken van een ferromagneet. Het is dus ook mogelijk dat er iets is mis gegaan tijdens het annealen. Dit vermoeden wordt versterkt doordat zowel het preparaat 89G \downarrow als 88 \downarrow (met $x_{\text{nom}} = 0,09$), na het annealen, een groene aanslag aan de buitenkant lieten zien. Deze aanslag is hoogstwaarschijnlijk MnO en duidt op de aanwezigheid van zuurstof tijdens het annealen

(mogelijk door een lek in de ampul). Preparaat 89H↓ vertoonde geen vreemde knik in χ' en ook was er na het annealen geen groene aanslag aanwezig. Het lijkt er dus op dat de knik in χ' afkomstig is van een niet-homogene Mn-verdeling en dus niet toegeschreven hoeft te worden aan een of andere magnetische overgangsfase. Meer zekerheid kan worden verkregen door bijvoorbeeld steeds een stukje van het preparaat af te schuren en vervolgens de Mn-concentratie te bepalen uit de helling van $1/\chi'$. Is het mangaan niet homogeen verdeeld, dan zien we dit terug in een verandering van x . Omdat het preparaatje al zeer klein was en vanwege de tijd die een χ -meting in beslag neemt, zijn deze metingen niet uitgevoerd.

6.4 Conclusies.

Het uiteindelijke doel van de metingen aan kristal 89 is geweest het magnetische fasegedrag uit te breiden. Daarom zal tot slot nogmaals het fasegedrag van SnMnTe aangevuld met de resultaten van de χ -metingen aan kristal 89 worden weergegeven (Figuur 6.6). In de figuur staan ook de gegevens van PbSnMnTe vermeld. Er wordt hierbij vanuit gegaan dat het magnetisch gedrag nauwelijks verschilt van dat van SnMnTe.



Figuur 6.6 Magnetisch fasegedrag voor SnMnTe (cirkels) en PbSnMnTe (vierkanten). Gevulde symbolen: ferromagneteten, halfgeevulde symbolen: re-entrant spin glazen, open symbolen: spin glazen.

De resultaten uit de χ -metingen aan kristal 89 blijken goed aan te sluiten bij de rest.

De knik in χ' waargenomen bij het omlaag-geannealde preparaat 88 en later bij 89G lijkt, gezien de invloed van nogmaals annealen en gezien het feit dat bij vergelijkbare p^* en x geen knik optreedt (89H), veroorzaakt door een gradiënt of inhomogeniteit in de Mn-concentratie.

De betekenis van χ''/χ' in relatie tot het clustermodel kan beter worden onderzocht. Met name voor de ferromagnetische fase waarbij slechts grote magnetische clusters worden verwacht die geen bijdrage leveren aan χ .

Referenties

- [AND63]: P.W. Anderson, *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).
- [AND90]: J.R. Anderson, G. Kido, Y. Nishina, M. Górska, L. Kowalczyk and Z. Golacki, *Phys. Rev.* **B41**, 1014 (1990).
- [BLO55]: N. Bloembergen and T.J. Rowland, *Phys. Rev.* **97**, 1679 (1955).
- [BRE63]: R.F. Brebick, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 27 (1963).
- [BRE71]: R.F. Brebick, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 511 (1971).
- [CAR79]: D.W. Carnegie, C.J. Tranchita and H. Claus, *J. Appl. Phys.* **50** (11), 7318 (1979).
- [CAS89]: T. Castenmiller, *Afstudeerverslag*, T.U. Eindhoven (1989).
- [CLA75]: H. Claus, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 26 (1975).
- [DEN86]: C.J.M. Denissen, *Proefschrift*, T.U. Eindhoven (1986).
- [DUY82]: A.J. v. Duyneveldt and C.A.M. Mulder, *Physica* **114B**, 82 (1982).
- [ELT89]: S.J.E.A. Eltink, *Afstudeerverslag*, T.U. Eindhoven (1989).
- [ELT90]: S.J.E.A. Eltink, H.J.M. Swagten, N.M.J. Stoffels and W.J.M. de Jonge, *J. Magn. Magn. Matter* **83**, 483 (1990).
- [EMM88]: J. Emmen, *Afstudeerverslag*, T.U. Eindhoven (1988).
- [ESC84]: M. Escorne, A. Mauger, J. Tholence, R. Triboulet, *Phys. Rev.* **B29**, 6306 (1984).
- [ESC85]: M. Escorne, M. Godinho, J. Tholence, A. Mauger, *J. Appl. Phys.* **57**, 3424 (1985).
- [FON59]: S. Foner, *Rev. Sci. Instr.* **30**, 548 (1959).
- [FUR86]: J.K. Furdyna, *J. Vac. Sci. Techn.* **A4**, 2002 (1986).
- [FUR88]: J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [GÓR88]: M. Górska and J.R. Anderson, *Phys. Rev.* **B33**, 3407 (1988).
- [GÓR90]: M. Górska, J.R. Anderson, G. Kido and Z. Golacki, *Solid State Comm.* **75**, 363 (1990).
- [GÓR92]: M. Górska, J.R. Anderson, G. Kido, S.M. Green and Z. Golacki, *Phys. Rev.* **B45**, 10477 (1992).
- [GÓR93]: M. Górska, J.R. Anderson, J.L. Peng and Z. Golacki, *Acta Phys. Pol.* **A84**, 665 (1993).
- [HAA70]: C. Haas, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **1** (1), 47 (1970).
- [HAA91]: F.L. Haarman, *Afstudeerverslag*, T.U. Eindhoven (1991).
- [HOU64]: B.B. Houston, R.S. Allgaier, J. Babiskin and P.G. Siebenmann, *Bull. Am. Phys. Soc.* **9**, 60 (1964).
- [JON84]: W.J.M. de Jonge en K.Kopinga, 'Fysica v.d. vaste stof II', *collegedictaat*, TU Eindhoven (1984).
- [JON91]: W.J.M. de Jonge, T. Story, H.J.M. Swagten en P.J.T. Eggenkamp, *Europhys. Lett.* **17**, 631 (1991).
- [KAR90]: G. Karczewski, L. Swierowski et al., *Semic. Sci. Techn.* **5**, 1115 (1990).
- [KAS56]: T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- [LAR88]: B.E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich and A.E. Carlsson, *Phys. Rev.* **B37**, 4137 (1988).

- [MAE88]: E. Maesen, Afstudeerverslag T.U. Eindhoven (1988).
- [MAT71]: M.P. Mathur, D.W. Weiss, C.K. Jones, A. Patterson and W.J. Carr, Jr., *J. Appl. Phys.* **42**, 1693 (1971).
- [OCI74]: M. Ocio, *Phys. Rev.* **B 10** (8), 4274 (1974).
- [OPS92]: M.G. v. Opstal, Afstudeerverslag T.U. Eindhoven (1992).
- [PAU58]: L.J. v.d. Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [RUD54]: M.A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [SAV71]: H.T. Savage and J.J. Rhyne, *AIP Conf. Proc.* **5**, 879 (1971).
- [SCA62]: W.W. Scanlon, *Phys. Rev.* **126** (2), 509 (1962).
- [SON76]: U. Sondermann, *J. Magn. Magn. Matter* **2**, 216 (1976).
- [STO86]: T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel, P.A. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 77 (1986).
- [STO90]: T. Story, G. Karczewski, L. Swierowski and R.R. Galazka, *Phys. Rev.* **B42** (16), 10477 (1990).
- [SWA87]: H.J.M. Swagten, Afstudeerverslag, T.U. Eindhoven (1987).
- [SWA88]: H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge, R.R. Galazka, P. Warmenbol and J.T. Devreese, *Phys. Rev.* **B37**, 9907 (1988).
- [SWA90]: H.J.M. Swagten, Proefschrift, T.U. Eindhoven (1990).
- [URB75]: P. Urban and G. Sperlich, *Solid State Comm.* **16**, 927 (1975).
- [VEN93]: C.W.H.M Vennix, proefschrift, T.U. Eindhoven (1993).
- [WAC72]: P. Wachter, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **3**, 189 (1988).
- [YOS 57]: K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).

En tot slot....

....wil ik iedereen bedanken die mij bewust of onbewust heeft geholpen met het voltooien van dit afstudeerwerk. Ik denk daarbij aan medewerkers van de groep Coöperatieve Verschijnselen, aan sommige medestudenten maar ook aan enkele dienstplichtigen die tijdens m'n diensttijd regelmatig informeerden naar de vorderingen van m'n verslag. In het bijzonder wil ik (dr.) Paul bedanken voor het geduldig wachten op de hoofdstukken van het verslag die langzaam maar zeker binnensijpelden en natuurlijk ook voor de aandacht en begeleiding gedurende het afstuderen.

