

INELASTIC LIGHT SCATTERING IN RARE EARTH COMPOUNDS



ABHANDLUNG
zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Technischen Wissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

VORGELEGT

von

JANIS VITINS

Dipl. El.Ing. ETH Zürich
geboren am 24. Juni 1948
von Kanada

angenommen auf Antrag von
Prof.Dr. P. Wachter, Referent
Prof.Dr. W. Baltensperger, Korreferent

ABSTRACT

Multiphonon inelastic light scattering has been investigated in the magnetically ordering Eu and in the diamagnetic Yb monochalcogenides. All aspects of this scattering suggest that the multiphonon lines result from recombination during time resolved relaxation of the excited "hot" electron. The multiphonon scattering in these compounds is therefore interpreted by a two-step process of absorption followed by emission (hot luminescence). The observation of zone-center and zone-boundary multiphonon scattering is related to the electron-phonon coupling which is dependent on the kinetic energy of the excited photo-electron. Hence, with excitation into the bottom of the conduction band the coupling to the phonon system is dominated by the Fröhlich polaron concept, leading to zone-center LO scattering, whereas at higher excitation energies the electron-phonon coupling is no longer selective and is dependent primarily on the LO phonon density of states. The relaxation process and the electron-phonon coupling are strongly dependent on magnetic order. However, by comparison of the Eu monochalcogenides with the corresponding Yb compounds it is evident that the general phenomenon of multiphonon scattering in these compounds is independent of a spin system and is determined alone by the unique band structure.

Multiphonon inelastic light scattering has also been observed in the mixed valence compounds Eu_3O_4 and Eu_3S_4 . In Sm_3S_4 only electronic Raman scattering could be detected. The temperature dependent valence fluctuations of the latter two compounds are related to a breathing mode within the sulfur sublattice. The temperature activated valence fluctuations of Eu_3S_4 are observed in the photoluminescence spectrum.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde die inelastische Lichtstreuung an den magnetisch ordnenden Eu und an den diamagnetischen Yb Monochalkogeniden untersucht. Die experimentellen Resultate dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die Multiphonon-Linien, während einer zeitaufgelösten Relaxation des angeregten "heissen" Elektrons durch Rekombination entstehen. Die inelastische Lichtstreuung in diesen Verbindungen wird dementsprechend durch einen Zweistufen-Prozess von Absorption gefolgt von Emission (hot luminescence) erklärt. Das Auftreten von Lichtstreuung an Phononen, einerseits vom Zentrum der Brillouinzone und andererseits vom Rand der Brillouinzone, wird durch die Abhängigkeit der Elektronen-Phonon-Wechselwirkung von der kinetischen Energie des angeregten Elektrons interpretiert. Bei einer Anregung zum unteren Rand des Leitungsbandes wird die Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch das Fröhlich Polaron Modell bestimmt, was zur Streuung an Phononen vom Zentrum der Brillouinzone führt. Andererseits, bei höheren Anregungsenergien, folgt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung im wesentlichen der LO Phononen-Zustandsdichte. Der Relaxationsmechanismus und die Elektron-Phonon-Kopplung sind zudem stark abhängig von der magnetischen Ordnung. Durch den Vergleich der Eu Monochalkogeniden mit den entsprechenden Yb Verbindungen wird jedoch gezeigt, dass nicht das Spinsystem, sondern die spezifische Bandstruktur für das Auftreten der hier beschriebenen inelastischen Lichtstreuung massgebend ist.

Inelastische Lichtstreuung wurde auch in den gemischtvalenten Verbindungen Eu_3O_4 und Eu_3S_4 untersucht. In Sm_3S_4 konnte lediglich elektronische Ramanstreuung beobachtet werden. Die durch die Temperatur aktivierten Valenzfluktuationen in Eu_3S_4 und Sm_3S_4 werden einer "breathing" Schwingung zugeordnet, bei welcher sich nur die Schwefelionen bewegen. In Eu_3S_4 äussern sich die Valenzfluktuationen im Photolumineszenzspektrum.