

8692

Diss. ETH No. 8692

**RAMAN SCATTERING UNDER HIGH PRESSURE  
IN SAMARIUMSELENIDE  
AND  
BRILLOUIN SPECTROSCOPY  
FROM SURFACE ACOUSTIC WAVES**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by  
**MARKUS WERNER ELMIGER**  
Dipl. Phys. ETH  
born August 23, 1958  
citizen of Zurich (ZH) and Hohenrain (LU)

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. P. Wachter, examiner  
Prof. Dr. W. Baltensperger, co-examiner

1988



## Abstract

Light scattering gives experimental access to low energy excitations in solids which play an important role due to their proximity to the ground state. They are in turn strongly affected by changes in the properties of a material undergoing a phase transition hence by probing them we may get clues to what is going on in the substance. After discussing some fundamental concepts in light scattering and *f*-shell systems, this thesis presents the results of two different types of experiments: For one thing the results of *electronic Raman scattering* in *samarium monochalcogenides* at various temperatures and in *SmSe* under *high pressure* in a diamond anvil cell are presented. The latter experiment was set up specifically to provide an answer to the intriguing problem concerning the behavior of the localized *f*-shell-states at the pressure-induced phase transition from the semiconducting to the mixed-valent state.

It was found that the lowest lying excited state  ${}^7F_1$  of the spin-orbit split multiplet disappears suddenly at a markedly sharp change-over pressure of  $(31 \pm 2)$  kbar without remnant in the spectral window investigated and without precursory softening or broadening at the incipient phase transition as claimed previously from experiments with the solid solution system  $Sm_{1-x}Y_xSe$ . Check measurements with a  $Sm_{0.75}Ce_{0.25}Se$  single crystal revealed that the formerly observed softening is due to the additional electrons donated by the trivalent dopant ( $Y^{3+}$  in the case of  $Sm_{1-x}Y_xSe$  and  $Ce^{3+}$  in the reference material). It was established that experiments with solid solutions used to mimic pressure by chemical means are not tantamount to true high pressure investigations if the substituent is not isoelectronic with the cation.

For another thing this work deals with *Brillouin spectroscopy* mainly from *surface acoustic waves* on single crystals, thin overlayers on a substrate and superlattices. The primary motivation for constructing a Brillouin spectrometer in our lab was the need to obtain the elastic constants without mechanically contacting the sample as required by the ultrasonic technique. Besides, Brillouin spectroscopy eliminates the need for large high-quality single crystals mandatory for ultrasonic experiments since it probes the sample with a tiny laser beam spot only. This is of utmost importance in materials science since in the process of screening newly synthesized crystals one initially obtains only small crystallites as the growth of large single crystals is tedious and costly. Therefore, I set out to construct a versatile Brillouin spectrometer suitable for experiments on non-transparent solids. It is based on John Sandercock's ingenious design

which made this kind of experiments possible only a few years ago.

It was clear from the beginning, however, that the technique has its inherent difficulties due to the very nature of the crystals to be investigated, i.e. opacity broadening of the Brillouin lines stemming from the bulk acoustic phonons. This effect reduces the scattering intensity by several orders of magnitude hence hampering effectively experiments involving metallic-like substances or investigations at low temperatures. Since on the other hand surface waves are not subject to opacity broadening, they lend themselves as a convenient way out, provided, a procedure is contrived which yields all required information about the bulk. Since the characteristics of the surface waves is well known and clearly described in the literature, it was tempting to analyze them by Brillouin spectroscopy with the main goal in mind to prepare a *tool* allowing to compute the elastic constants from the *angular dispersion* of the surface phonons. To check the feasibility of the method, measurements of the Rayleigh surface wave on the basal plane of a germanium single crystal were performed. A computer program was written to evaluate them and to give directly the elastic constants of the crystal. In addition, measurements on *Si(111)* and hexagonal *cobalt* were performed.

In order to make this method available also for materials without metallic reflectivity, I conducted experiments on a semiconductor (*Si*) coated with a *metallic overlayer (CoSi<sub>2</sub>)* to study on one hand its influence on the surface waves and on the other to establish the observability of the angular dispersion since this is the key to the method outlined above.

Brillouin spectroscopy in a diamond anvil cell seems to be restricted to not too opaque materials since surface waves are not accessible in a cell. On the other hand, the *epitaxial growth* of superlattices provides an other convenient way to exert *pressure* on a material due to the strain induced by small lattice mismatches. The last part of chapter *IV* therefore describes surface wave examinations performed on a metallic *CoSi<sub>2</sub>/Si*-superlattice.

## Kurzfassung

Lichtstreuung eröffnet experimentell den Zugang zu tiefeenergetischen Festkörperanregungen, die wegen ihrer unmittelbarer Nähe zum Grundzustand eine bedeutende Rolle bei Phasenübergängen spielen. Durch ihre Untersuchung lassen sich deshalb wichtige Rückschlüsse auf die dem Uebergang zugrunde liegenden Mechanismen ziehen. Zuerst werden in dieser Arbeit die fundamentalen Konzepte der Lichtstreuung und der  $f$ -Schalen-Systeme diskutiert und anschliessend die Experimente vorgestellt. Zum einen werden die Resultate, die mittels *elektronischer Ramanstreuung* an den *Samarium Monochalkogeniden* erhalten wurden, gezeigt und zum anderen wird das *Hochdruckexperiment* an *SmSe* in einer Diamantstempelzelle beschrieben. Letzteres wurde aufgebaut um das Problem des Verhaltens der lokalisierten  $f$ -Elektronen während des druckinduzierten Ueberganges vom halbleitenden zum zwischenvalenten Zustand zu studieren.

Das überraschende Resultat ist, dass der tiefstliegende angeregte Zustand  ${}^7F_1$  des Spin-Bahn-aufgespaltenen Multipletts bei einem scharf definierten Uebergangsdruck von  $(31 \pm 2)$  kbar plötzlich verschwindet ohne dass im untersuchten Spektralbereich ein Rest verbliebe oder eine vorhergehende Verbreiterung und ein Weichwerden zu beobachten wäre wie dies bis anhin aus Experimenten an  $Sm_{1-x}Y_xSe$  abgeleitet wurde. Zur Abklärung des Mechanismus, der für dieses Weichwerden verantwortlich ist, wurden Vergleichsmessungen an einem  $Sm_{.75}Ce_{.25}Se$  Einkristall durchgeführt, die klar zeigen, dass der Grund hierfür bei den zusätzlichen Elektronen liegt, die die dreiwertigen Donatoren ins System einbringen. Es konnte gezeigt werden, dass die zum Zwecke der Simulation von Hochdruck durchgeführten Experimente mit Mischsystemen keinesfalls gleichwertig sind zu wirklichen Hochdruckmessungen wenn, wie im vorliegenden Fall, der Donator nicht isoelektronisch zum Kation ist.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit behandelt *Brillouin-Spektroskopie* vorwiegend an *akustischen Oberflächenwellen* auf Einkristallen, dünnen Schichten auf einem Substrat und auf Uebergittern. Das Brillouinspektrometer wurde aufgebaut weil sich damit die elastischen Konstanten messen lassen ohne dass der Kristall mechanisch kontaktiert werden müsste wie dies bei Ultraschallmessungen erforderlich ist. Im weiteren benötigt man auch keine grossen Einkristalle, weil die Probe nur mit einem feinen Laserstrahl abgetastet wird. Dies ist von grosser Wichtigkeit in der Materialforschung weil man bei der Suche nach neuartigen Materialien zuerst nur kleine Kristalliten gewinnen kann und die Herstellung von grossen Einkristallen ein langwieriges und unter Umständen teures

Unterfangen ist. Aus diesen Gründen konstruierte ich ein vielseitig verwendbares Brillouin-Spektrometer für Untersuchungen an nicht-transparenten Festkörpern. Es basiert auf John Sandercock's genialer Bauart, die derartige Experimente in den letzten Jahren erst ermöglichte.

Es war von Anfang an klar, dass diese Technik auch ihre Schwierigkeiten in sich birgt, die in der ureigensten Natur der zu untersuchenden Substanzen begründet sind, nämlich der Opazitätsverbreiterung derjenigen Linien, die von der Streuung an den akustischen Bulk-Phononen herrühren. Dieser Effekt reduziert die Streuintensität um mehrere Grössenordnungen und erschwert oder verhindert Experimente an metallischen Materialien oder Untersuchungen bei tiefen Temperaturen. Andererseits sind die Oberflächenphononen der Opazitätsverbreiterung nicht unterworfen, weshalb sie sich als geeigneten Ausweg anbieten, vorausgesetzt, es kann ein Weg gefunden werden, der die Bestimmung der gewünschten Bulk-Daten erlaubt. Da die Literatur die Charakteristika der Oberflächenwellen aufs genaueste beschreibt, versuchte ich, diese mit Hilfe der Brillouin Streuung zu analysieren mit dem Ziel, ein Werkzeug zu entwickeln, das die Berechnung der elastischen Konstanten aus der *Winkel-Dispersion* der Oberflächenwellen gestattet. Um die Methode zu überprüfen mass ich die Rayleigh Oberflächenwelle auf der Basal-Ebene eines Germanium-Einkristalles und schrieb ein Rechnerprogramm, das die Auswertung der Messungen erlaubt und direkt die elastischen Konstanten liefert. Im weitem wurden Messungen an der (111)-Oberfläche von Silizium sowie Untersuchungen an hexagonalem Kobalt durchgeführt.

Um die vorerwähnte Methode auch für jene Materialien bereitzustellen, die nicht metallisch reflektieren, habe ich Experimente an einer metallischen, auf einem Siliziumträger aufgetragenen Schicht ( $CoSi_2$ ), durchgeführt. Damit konnte einerseits der Einfluss der Schicht auf die Oberflächenwellen untersucht und andererseits die Beobachtbarkeit der Winkel-Dispersion verifiziert werden, denn diese stellt den Schlüssel zur oben erwähnten Methode dar.

Brillouin Spektroskopie in einer Diamantstempelzelle scheint auf Materialien mit geringer Opazität beschränkt zu sein. Andererseits ermöglicht es die Molekularstrahl-Epitaxie auf elegante Weise, Druck auf ein Material auszuüben, weil aufgrund geringer Gitterfehlpassungen eine Dehnung hervorgerufen wird. Der letzte Teil des Kapitels IV beschreibt deshalb Untersuchungen von Oberflächenwellen auf einem  $CoSi_2/Si$  Uebergitter.