

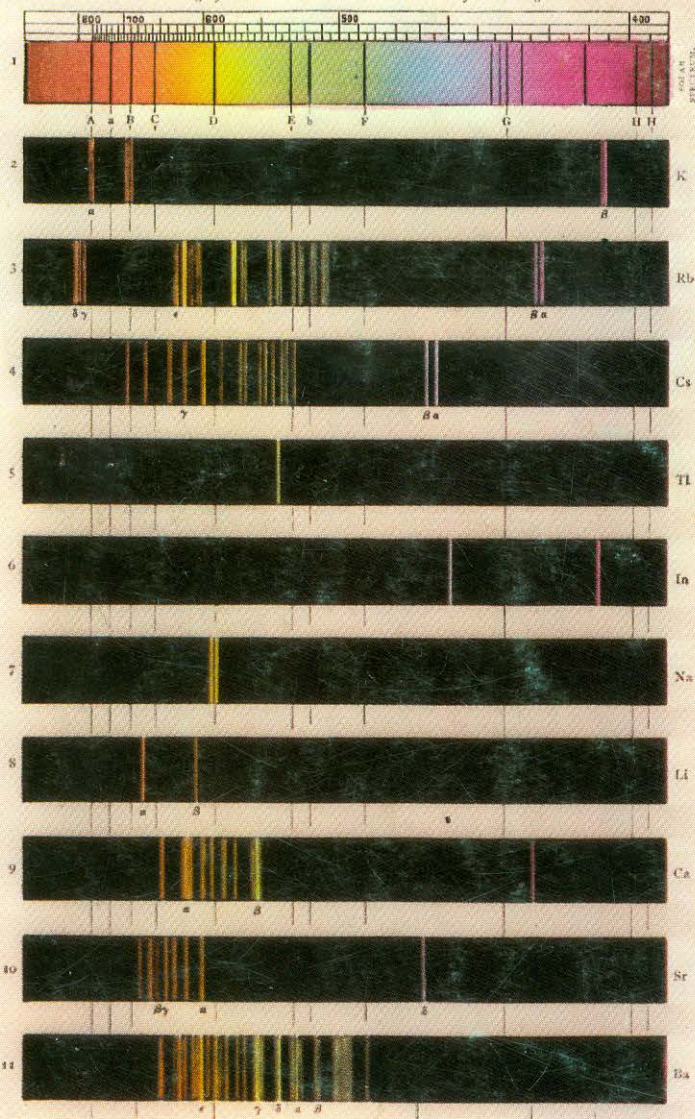
DOCTOR *HONORIS CAUSA*

MANUEL CARDONA

DISCURS LLEGIT
A LA CERIMÒNIA
D'INVESTIDURA CELEBRADA
A LA SALA D'ACTES
D'AQUEST RECTORAT
EL DIA 7 D'OCTUBRE
DE L'ANY 1985

SPECTRA OF THE METALS OF THE ALKALIES & ALKALINE EARTHS.

From the Drawings of BUNSEN & KIRCHHOFF. With Scale of Wave-Lengths added.



Universitat Autònoma de Barcelona
Servei de Biblioteques



1500372723

Doc No.

1

BELLATERRA, 1985



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

DOCTOR
HONORIS CAUSA

MANUEL CARDONA

DISCURS LLEGIT
A LA CERIMÒNIA
D'INVESTIDURA CELEBRADA
A LA SALA D'ACTES
D'AQUEST RECTORAT
EL DIA 7 D'OCTUBRE
DE L'ANY 1985

BELLATERRA, 1985



R/133.511

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Bellaterra (Barcelona)

Servei de Publicacions

Dipòsit Legal: B. 29.627-1985

Producció i Impressió: Cyan

Printed in Spain

PRESENTACIÓ

PER

JORDI PASCUAL I GAINZA

Excel·lentíssim i Magnífic Sr. Rector
Excel·lentíssims i Il·lustríssims Senyors
Il·lustres Col·legues
Senyores i Senyors:

És per mi un gran honor fer una breu ressenya dels més que suficients mèrits científics de l'il·lustre professor Manuel Cardona, per tal d'ésser nomenat Doctor *Honoris Causa* per la nostra Universitat Autònoma de Barcelona. I, alhora, és també una gran satisfacció que la nostra Universitat sigui la primera a atorgar aquesta distinció al professor català, avançant-nos així a propostes similars que, em consta, es faran a d'altres països. D'aquesta manera reconeixem les aportacions realitzades fins a l'actualitat pel professor Cardona en el camp de la Física, però gosaria dir que si d'aquí vint anys tornéssim a fer un balanç del nou treball desenvolupat, ben segur que justificaria plenament un nomenament com el que avui ens aplega; dit amb d'altres paraules, el professor Cardona es troba hores d'ara tal com es trobava ahir i tal com es trobarà demà, en plena activitat investigadora y sempre al zenit.

Des que a finals dels anys cinquanta el professor Cardona començà a publicar els treballs de recerca fins ara, han passat vint-i-cinc anys d'una intensa labor investigadora la qual no

solament no ha minvat amb el temps sinó que, amb una força abassegadora, s'ha multiplicat en el decurs dels anys. Hom podria dir que és una persona que desafia el segon principi de la termodinàmica.

Com a mostra de la rellevància de la seva figura, permeteu-me citar-vos unes frases d'eminents científics que han donat suport a aquest nomenament. Així, el Premi Nobel, professor N. Bloembergen, escriu:

«He is clearly an internationally renowned leader in spectroscopy investigations of the structure of semiconductors. He combines experimental expertise with remarkable theoretical insights.»

O bé, el professor F. Bassani, que comenta:

«Thought it is not easy to make comparison of merit at such a high level of competence, I would consider Manuel Cardona among the then best living solid state physicist in the world, and among the three best in Europe he has written in the past twenty five years books, review articles and research articles of such an importance to make him know as one of the inventors of modern solid state physics.»

O, en fi, el professor M.L. Cohen, que diu:

«I consider Professor Cardona the world's foremost authority in the area of experimental physics of semiconductors.»

Aquestes i d'altres frases similars poden sorprendre tot-hom que no conegui la immensa tasca duta a terme pel

professor Cardona, però sonaran naturals a tots els qui, com jo, estem familiaritzats amb els termes d'investigació per ell abordats.

Internacionalment, aquesta allau de treball ha quedat reconeguda i reflectida en el fet d'haver rebut nombroses distincions, en la participació en Comitès Científics, en haver organitzat diverses Reunions Internacionals, en haver estat convidat a fer conferències plenàries i cursos específics a reunions internacionals, en la seva participació en el consell editor de tres revistes (*Physica Status Solidi*, *Solid State Communications* i *Journal of Physics C: Solid State Physics*), etcètera.

Si fem un repàs als treballs publicats a l'inici de la seva carrera científica a la Universitat de Harvard i a alguns dels recentment apareguts, veurem que hi ha una gran similitud en els títols, però... separats per vint-i-cinc anys d'història. Aquests més de quatre-cents treballs publicats han estat dedicats majoritàriament a l'estudi espectroscòpic dels semiconductors; tampoc no és menyspreable l'aportació realitzada al camp de la superconductivitat.

Permeteu-me de fer un balanç cronològic del seu treball realitzat:

Durant la seva estada a la Universitat de Harvard, començà a treballar en les propietats òptiques del Ge i del Si associades al gap fonamental i la influència que sobre elles tenen la temperatura, la pressió, etc., però és a la seva estada als Laboratoris RCA de Zuric (1960-1962) que es proposa d'abordar de forma sistemàtica l'estudi dels estats electrònics de valència i conducció dels semiconductors. Mitjançant



experiències de reflectivitat en el visible i pròxim UV, realitzades en un rang de temperatures que va del nitrogen líquid a la temperatura ambient, el professor Cardona identifica i relaciona els pics de reflectivitat amb els llavors recents càlculs teòrics de l'estructura de bandes aportats per D. Brust i col. La correlació d'estructures als compostos semiconductors tipus diamant i zincblenda es determina per la posició energètica dels pics de reflectivitat, l'observació de desdoblament spin-òrbita en alguns dels pics i la similar evolució dels espectres en funció de la temperatura.

Aquest treball es continua i s'amplia durant la seva estada als Laboratoris RCA de Princeton (1962-1965). En aquesta etapa, comença a realitzar experiències a temperatura de l'He líquid i estén les mesures de reflectivitat fins a 25 eV; això li permet, d'una banda, resoldre els estats excitònics als composts I-VII i comparar els espectres dels cristalls d'estructura cúbica amb els d'estructura amb més baixa simetria (wurtzita), essent una eina fonamental en l'acord teoria-experiència dels pics de reflectivitat. D'altra banda, l'extensió molt més enllà del visible de l'espectre de reflectivitat permet identificar la participació d'estats més profunds (estats d). Cal esmentar que aquest ampli rang de freqüències de treball, als extrems del qual la reflectivitat és molt feble, fa que realitzi anàlisis Kramers-Kronig i obtingui, mitjançant la funció dielèctrica, un primer estudi complet de la resposta dels materials respecte d'experiències complementàries, com són l'absorció i la reflectivitat.

L'estada a la Universitat de Brown (1965-1971) marca una nova etapa en l'estudi endegat. En efecte, fins aleshores s'havien estudiat i entès els aspectes més sobresortints dels estats de valència i conducció dels electrons als semiconduc-

tors; calia, però, anar més lluny i mirar de fer experiències de més alta resolució. L'astúcia consistí a posar a punt tècniques de modulació que donessin la derivada dels espectres, la resolució de la qual és insospitadament molt millor que els espectres convencionals de reflectivitat, absorció, etc. El mestratge del professor Cardona fou total: va utilitzar les diferents tècniques de modulació mostrant les virtuts i defectes de cada una d'elles; va ser l'electroreflectància a la interfase electròlit-semiconductor la que va utilitzar amb més profusió. La riquesa de fenòmens que donaren les experiències va fer que, a fi de donar-los una explicació teòrica, el professor Cardona endegués alhora un estudi teòric dels estats electrònics al llarg de tota la zona de Brillouin, desenvolupant la dita teoria k.p. La conjunció d'aquesta teoria, els espectres derivats i la consegüent anàlisi Kramers-Kronig li permeteren interpretar les estructures i els desdoblaments spin-òrbita en termes de punts crítics en la densitat conjunta de les transicions òptiques. A més a més, aprofitant l'alta resolució dels espectres, va realitzar primeres experiències sota pressió uniaxial, les quals al disminuir la simetria del cristall fa que es trenquin estats degenerats; d'aquests desdoblaments, i de l'evolució, en general, de l'espectre es va poder recolzar l'assignació feta de les transicions òptiques a la zona de Brillouin, es varen mesurar els potencials de deformació i van ajudar a comprendre les mesures de piezobirefringència realitzades per sota del gap fonamental.

Els darrers anys a la Universitat de Brown es produeix un canvi aparent en l'interès dels temes a estudiar; en efecte: el balanç del treball desenvolupat fins l'any 1969 aproximadament era que s'havia passat d'un desconeixement total dels estats de valència i conducció dels electrons, a desbrossar molt detalladament la seva participació en les transicions òptiques.

La perllongació natural del nou estudi a escometre estava ja latent en alguns dels treballs publicats durant la primera etapa, en els quals s'identificava la participació d'estats més profunds als espectres de reflectivitat d'alta energia. L'eina que suposava la font contínua de fotons emesos aprofitant la radiació sincrotó va fer que el professor Cardona simultaneés l'estada a Brown amb les estades a Hamburg, on es realitzaren experiències d'absorció i reflectivitat sobre mostres en capa prima i monocristalls de semiconductors i d'altres tipus de materials, a partir de les quals es pogué fer un primer estudi del desdoblament spin-òrbita dels estats així com també de l'estructura de la densitat d'estats, dels estats de conducció.

A més a més del seu interès per l'estudi de les propietats dels semiconductors obtingudes a partir de la interacció dels sòlids amb la radiació de l'UV llunyà, el professor Cardona s'interessà pel coneixement de les propietats dels semiconductors a l'altra banda de l'espectre visible; és a dir, l'IR, on prenen part les vibracions dels àtoms, els modes normals de les quals s'anomenen fonons. Les tècniques que utilitzà per a aquest estudi són fonamentalment les d'esbargiment Raman i absorció i reflexió IR. Ja des dels seus primers treballs es detecta el seu interès per acoblar el nou tipus d'estudis amb tota la informació dels estats electrònics, acumulada durant tota la dècada dels seixanta; citem com a exemple els treballs sobre l'efecte de la concentració de portadors a les freqüències Raman del Si i del Ge. Aquests estudis incipients són els que, de fet, marcaran la seva nova etapa a l'Institut Max Planck de Stuttgart, que data des de 1971 fins als nostres dies.

En el camp dels fonons el seu treball començà tal com ho féu amb les transicions òptiques; és a dir, amb un acurat

estudi fenomenològic, en aquest cas dels fonons, mitjançant espectroscòpia Raman de primer i segon ordre. Aviat, però, es preocupà per conèixer els mecanismes que fan possible aquest esbargiment, i per esbrinar els diferents processos que hi intervenen, mitjançant la realització d'experiències de Raman ressonant a través de les transicions interbandes. El mestratge del professor Cardona, tant en l'estudi experimental com en el treball teòric del càlcul de la secció eficaç Raman necessari per a destriar quin o quins processos donen compte dels resultats experimentals, ha estat cabdal.

Dins d'aquest tema de l'estudi de la interacció de fonons i electrons, ha estat també fructífer el treball referent a l'efecte del dopatge en l'espectre de vibració. Particularment elegants han estat les experiències en què es mostren els resultats de la interacció de les transicions electròniques, bé a la banda de valència bé a la de conducció —l'espectre de la qual és continu— amb els fonons, o bé la identificació de les oscil·lacions col·lectives dels electrons, plasmons, i llur interacció amb els fonons dels composts polars. Així mateix, ha estat importantíssima la seva contribució perquè actualment la tècnica Raman sigui no solament una tècnica d'estudi de física fonamental, sinó també una eina de caracterització de materials. A tall d'exemple cal esmentar l'evolució dels espectres en funció de la cristal·linitat de les mostres, la influència que té la diferent preparació de les capes primes de Si-hidrogenat, a través de l'estudi del nombre i naturalesa de lligants Si-H, etc.

De la mateixa manera que ho féu abans, totes aquestes experiències van acompanyades d'altres de complementàries, tals com l'evolució dels espectres en temperatura i, més extensament, l'estudi de la influència de la pressió uniaxial,

eina més que fonamental a l'hora de comparar i ratificar la participació dels diferents nivells i valls electròniques als diferents processos estudiats. Crec, però, que el més significat, durant aquesta etapa en el treball del professor Cardona, és l'estudi del comportament tant de fonons com de transicions òptiques sota fortes pressions hidrostàtiques. El desenvolupament de la cel·la de diamant a principis dels setanta permeté aplicar pressions de l'ordre de 100 kbas. Les possibilitats que s'obrien eren fascinants; es podien canviar les propietats dels materials en funció de la pressió, i fins i tot provocar canvis de fase, els quals anaven associats amb una extrema sensibilitat d'alguns fonons al canvi. Un extens treball experimental ha estat dut a terme juntament amb un bon recolzament teòric (fonamentalment utilitzant la tècnica de pseudo-potencial).

En el camp d'estudi dels nivells més profunds d'estats de valència mitjançant fotoemissió, utilitzant fotons d'energia d'excitació dins de la gamma de l'UV-llunyà i dels raigs X, el professor Cardona estudià, en primer lloc, la densitat dels estats de valència tant de semiconductors cristal·lins com amorfs. Especialment interessant fou l'extracció de la densitat parcial d'estats de valència tipus s, p o d, en funció de la forta dependència en l'energia incident de la secció eficaç de fotoionització, i estudi de la hibridació p-d en composts amb Cu o Ag. Un avenç en la informació dels estats de valència consistí en la realització d'experiències de fotoemissió amb resolució angular, les quals permeteren dibuixar les bandes de valència.

Durant els últims anys, a més a més de continuar en aquestes línies de treball, dos temes que ja tractà a principi de la seva carrera han estat reconsiderats; un és la comprensió de l'evolució en temperatura de les transicions òptiques;

l'altre, la mesura directa de la funció dielèctrica. És actualment fàcil mesurar l'evolució en temperatura dels gaps dels semiconductors; ha estat, però, sempre molt difícil entendre com la interacció electro-fonó hi participa. Un complet càlcul pseudo-potencial li ha permès, però, diferenciar els termes Debye-Waller dels d'autoenergia que juntament amb l'expansió tèrmica participen en el procés. D'altra banda, la *mise au point* de l'experiència d'el·lipsometria li ha permès resoldre simultàniament la part real i imaginària de la funció dielèctrica. La capacitat d'aquesta tècnica ha estat ja aplicada als estudis de l'evolució en temperatura i efecte de dopatge als semiconductors clàssics, però ben segur que això només és l'inici d'exploració de les seves possibilitats.

Totes aquestes i d'altres aportacions que m'he deixat en el tinter han estat les que han posat el professor Cardona al capdavant dels físics que ens han desvetllat les fascinants propietats dels electrons i de les interaccions dels àtoms en els sòlids, així com la interacció entre ells.

Com es comprendrà, tota aquesta feina ha necessitat col·laboradors. Es pot dir que el professor Cardona ha creat una escola d'investigadors la seu de la qual és arreu, ja que físics de totes les parts del món han tingut el privilegi de col·laborar amb ell. Voldria fer un esment especial a l'acollida que sempre ha dispensat als de casa; així, actualment tres joves sortits de la Universitat Autònoma de Barcelona estan realitzant la tesi doctoral amb ell, però llarg és el recompte de joves de l'Estat espanyol i dels països sudamericans que han pogut gaudir del seu mestratge.

Quan, com a President de la Secció de Física, vaig fer la proposta del seu nomenament com a Doctor *Honoris Causa*,

l'acollida que es dispensà fou total. Les innombrables cartes dels benvolguts col·legues d'arreu de l'Estat espanyol que s'han rebut afegint-se a aquest acte han mostrat, no la freda cortesia d'aquiescència i beneplàcit per la iniciativa sinó un calorós recolzament, indicatiu de l'alta estima i admiració que el professor Cardona té entre nosaltres.

Rector Magnífic, en reconeixement dels mèrits personals i en justa correspondència a tot el que li devem els físics i científics en general, em permeto demanar-vos per al professor Manuel Cardona el grau de Doctor *Honoris Causa* per la Universitat Autònoma de Barcelona. He dit.

LA INTERACCIÓ DELS SÒLIDS
AMB LA LLUM

PER

MANUEL CARDONA

Vull discutir aquí els fenòmens que resulten de la interacció d'una substància sòlida amb la llum, és a dir, el que passa quan un feix de llum és reflectit o transmès per un tros de substància sòlida. Es tracta de fenòmens que van des de la nostra experiència diària, com per exemple l'entrada de la llum a les nostres habitacions per una finestra de vidre, fins a fenòmens esotèrics per al gran públic, com per exemple l'emissió de feixos coherents pels làsers semiconductors o el doblatge de la freqüència, és a dir, la transformació de llum de color vermell en llum violeta, pels cristalls ferroelèctrics. Aquests són temes als quals jo he dedicat la major part de les meves activitats científiques des de l'any 1955.

Abans de discutir la interacció de la llum amb els sòlids he de dir algunes paraules sobre la interacció de la llum amb els elements constituents dels sòlids, és a dir, els àtoms. Des de mitjan segle passat se sap que la llum és radiació electromagnètica, és a dir, camps elèctrics i magnètics oscil·lants que es propaguen a l'espai. La freqüència d'aquestes oscil·lacions determina el color captat per l'ull humà.

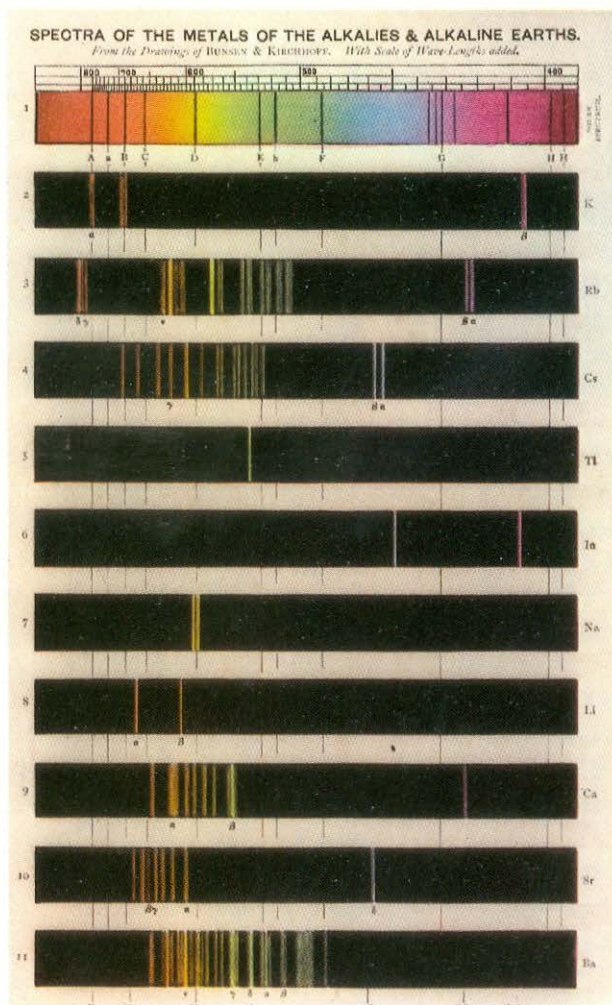


Figura 1. Espectres d'emissió dels metalls alcalins i alcalinoterris, comparats amb l'espectre solar. (H.E. Roscoe, *Spectrum Analysis*, Mc Millan, Londres 1985.)

L'estudi de la interacció d'aquesta radiació amb gasos, és a dir, amb àtoms quasi aïllats comença també cap a aquella època. L'estudi sistemàtic de l'emissió de la llum i de la seva absorció pels vapors d'elements químics revelà la presència de freqüències discretes, característiques dels àtoms constituents. Així es desenvolupà l'anàlisi química espectral, sense saber res sobre l'origen d'aquestes «ratlles» d'absorció característiques dels espectres atòmics d'absorció i emissió. Un exemple d'espectres d'emissió publicats l'any 1885 apareix a la Figura 1.

La finesa de les ratlles espectrals, el seu gran nombre, i la reproductibilitat de les freqüències, amb una precisió limitada només per la precisió experimental, les predestinava com a missatgeres de l'estructura fonamental dels àtoms. Però per a desxifrar aquesta estructura calgué encara esperar mig segle. A principis d'aquest segle Planck va fer la primera hipòtesi sobre la natura quàntica de l'energia, que fou generalitzada i aplicada a la interacció de la llum amb la matèria pocs anys després per Einstein. L'energia de la radiació electromagnètica no era més contínua sinó que es componia de paquets indivisibles (quanta dits fotons amb energia $E = h \nu$, on h és la famosa constant de Planck i ν la freqüència de la radiació). El camí per a la interpretació dels espectres atòmics, feta per Sommerfeld i Bohr, restava, doncs, obert.

La Figura 2 mostra un típic espectre d'absorció atòmic i la seva interpretació en termes de nivells electrònics a energies discretes.

Aquests nivells estan ocupats fins a una certa energia i d'aquí cap amunt estan normalment buits. Les ratlles a l'espectre d'absorció resulten de transicions electròniques entre un nivell ocupat (energia E_o) i un nivell buit (energia E_f)

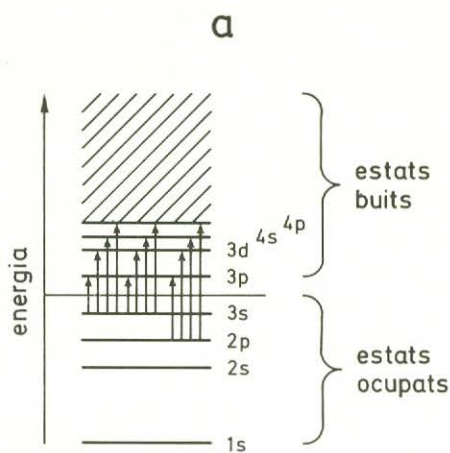


Figura 2a. Diagrama esquemàtic dels processos d'absorció de llum pels àtoms. Les fletxes verticals representen l'energia $h\nu$ dels fotons absorbits.

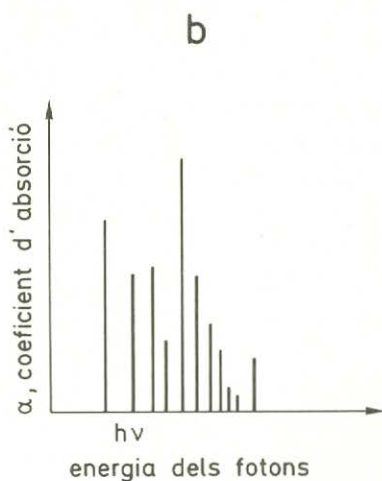


Figura 2b. Espectres d'absorció que corresponen a la Figura 2a.

amb l'absorció d'un quantum d'energia $h \nu$. La condició de conservació de l'energia ens diu que:

$$h \nu = E_f - E_o \quad (1)$$

La interpretació dels valors de les energies electròniques obtingudes a partir de les mesures espectrals amb l'equació (1) conduí al desenvolupament de la mecànica quàntica dels anys 1920 i 1930, una de les aventures més admirables del pensament humà.

Un sòlid es forma acostant un nombre N d'àtoms que estaven separats els uns dels altres fins que tinguin veïns a distàncies relativament petites, de l'ordre de $2 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$). Els nivells electrònics de l'àtom aïllat es repeteixen N vegades, el físic diu que són N vegades «degenerats». En acostar-los, aquests nivells electrònics interactuen els uns amb els altres i la degeneració desapareix. Els nivells degenerats es transformen en bandes amples i els corresponents espectres d'absorció ja no són espectres de ratlles, als quals es pot determinar la freqüència amb gran precisió, sinó espectres de bandes amples, on no es pot parlar de freqüències exactes (Figura 3).

Els espectres d'absorció dels sòlids cal distingir-los dels casos diferents. La primera ratlla atòmica pot eixamplar-se fins a freqüència zero. El material absorbeix llavors camps elèctrics oscil·lant amb freqüència zero, és a dir, el corrent continu i altern de la xarxa elèctrica. El material esdevé metàl·lic i, per tant, tampoc és transparent a la llum visible o infraroja. Si la primera banda d'absorció no s'estén fins

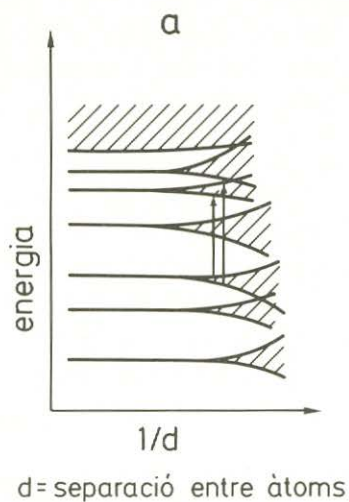


Figura 3a. Eixamplament dels nivells d'energia atòmics quan N àtoms s'acosten per formar un sòlid.

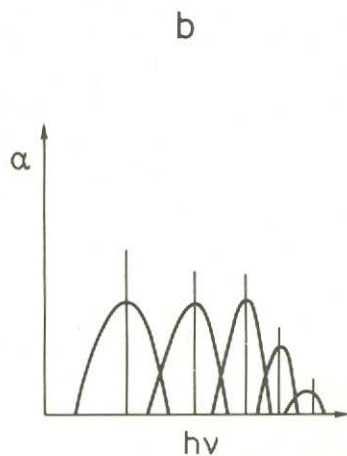


Figura 3b. Eixamplament de les ratlles d'absorció atòmiques corresponents a l'eixamplament dels nivells electrònics de la Figura 2a.

a freqüència zero, es tracta d'un aïllant amb una banda de freqüències prohibides (el gap dels anglosaxons) per les quals el material és transparent.

És el cas del vidre de les finestres. Molts materials tenen un gap petit, de manera que són transparents a freqüències infrarojes als raigs calorífics, sense ésser transparents als visibles. Aquest és el cas dels materials semiconductors com el germani, el silici i l'arseniür de gal·li, base de la microelectrònica i de l'optoelectrònica moderna. El gap es mesura en unitats d'energia ($E = h \nu$), en general en electrons-volts.

El gap d'un semiconductor o aïllant es mesura molt fàcilment amb un monocromador, instrument equipat amb prismes o xarxes de difracció, que separa les diferents freqüències, els colors de la llum, tal com s'indica a la Figura 4. Els materials de gruix ordinari són complements opacs per damunt del gap dit E_0 . Els estudis de l'absorció als voltants d' E_0 eren la part més important d'informació sobre l'estructura electrònica dels semiconductors i aïllants fins a 1960, època en què jo feia el doctorat a la Universitat de Harvard. Llavors es mesurava aquest gap, els detalls de la seva estructura quan en tenia, la variació d'un material a l'altre, la dependència amb la temperatura, amb la pressió, amb els camps magnètics... Però tal com es veu a la Figura 3, aquesta informació és molt reduïda. Es limita a molt pocs, un nombre menyspreable del total d'estats electrònics presents. Acabant la meva tesi em vaig plantejar la pregunta de què és el que passa per damunt del nivell E_0 . Hem dit que, en general, no podem transmetre la llum. Però si fem la mostra molt prima, menys d'un micró de gruix, ha de començar a transmetre i l'espectre d'absorció hauria d'exhibir estructures amb informació sobre els estats electrònics corresponents.

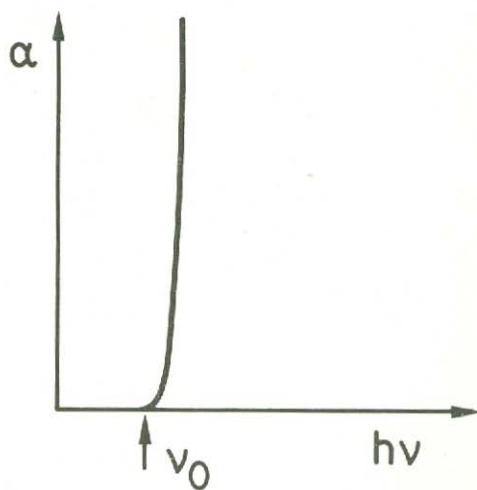
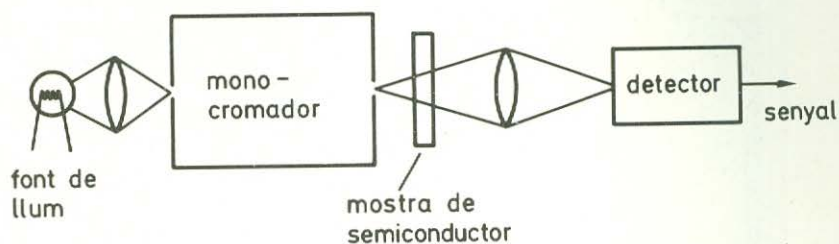


Figura 4. Dispositiu per a mesurar la llinda d'absorció (gap) d'un semiconductor o aïllador, i típic aspecte d'absorció obtingut per una mostra gruixuda.

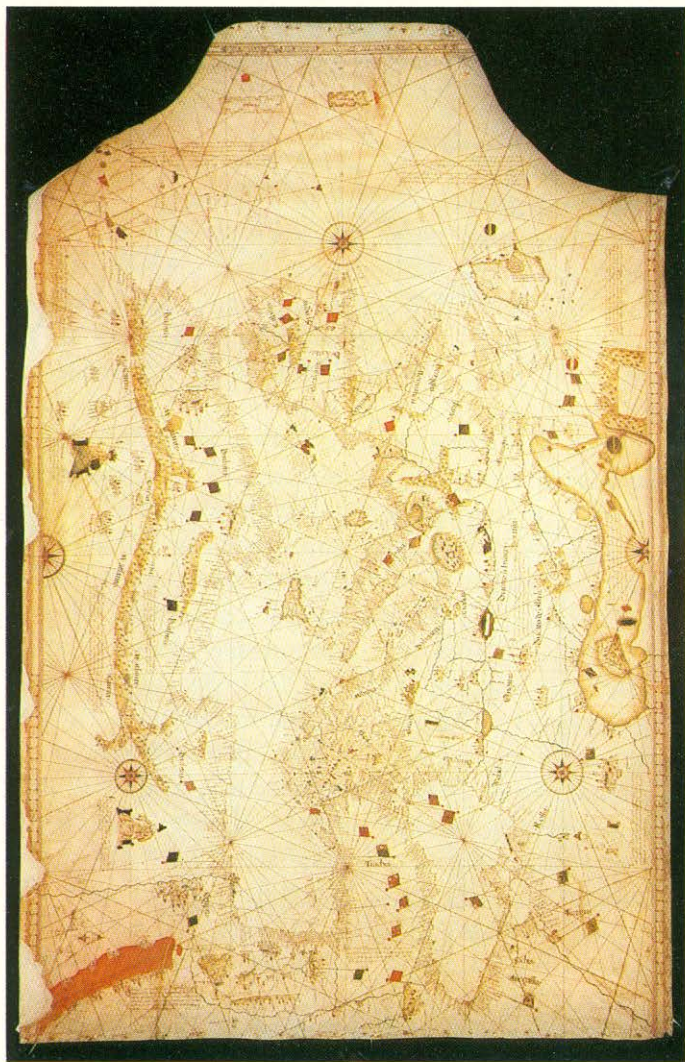


Figura 5. Mapa portolà d'Andrea Benincassa, 1508, que es troba a la Biblioteca Vaticana.

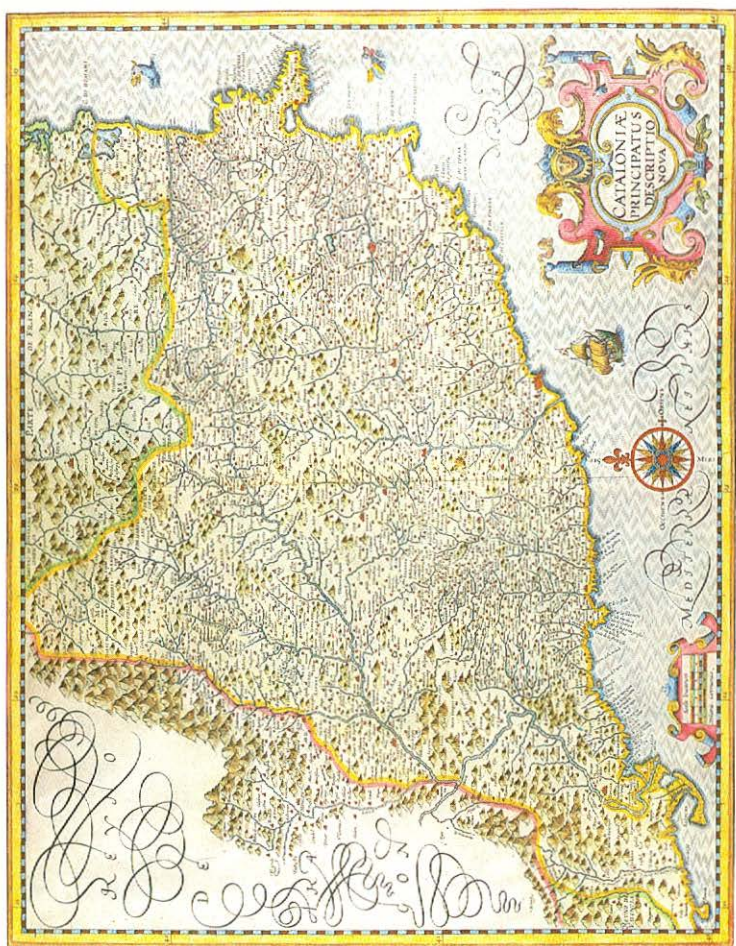


Figura 6. Mapa de Catalunya publicat per Mercator, 1630. Es troba a l'Institut Max Planck de Stuttgart.

Sempre m'ha interessat la cartografia antiga. La situació semblava la dels primers mapes que, com a resultat de les descobertes dels navegants, descrivien molt bé les poblacions i accidents costaners però deixaven tot l'interior sense detalls: «terra incògnita». Heus ací, a la Figura 5, un mapa de l'any 1508, dipositat a la Biblioteca Vaticana. Noteu el detall de les seves costes contrastant amb el buit de l'interior. La Figura 6 mostra el mapa de Catalunya d'en Mercator, publicat uns cent trenta anys més tard. Cal adonar-se del ric detall de les poblacions i llocs de l'interior. Al 1960 jo em trobava contemplant dades com les de la Figura 4, igual que el cartògraf de la Figura 5: molt en sabíem del nivell d'absorció, la costa; però molt poc del més enllà. Així, en començar la meua vida d'investigador independent, als laboratoris RCA de Suïssa, em vaig proposar recercar el «més enllà» dels espectres d'absorció dels sòlids. La situació d'avui dia sembla més la del mapa de la Figura 6.

El problema no era fàcil. Els espectres d'absorció arriben poc després de la llinda a coeficients d'absorció de l'ordre de 10^6 cm^{-1} . Això vol dir que calen mostres d'uns 100 Å de gruix (10^{-6} cm) per poder transmetre la llum. Al 1960 era molt difícil preparar tals mostres amb qualitat suficient per assolir dades fiables. Avui dia és més fàcil gràcies al gran desenvolupament de les tècniques de creixement epitaxial. Malgrat tot es varen poder mesurar alguns espectres de transmissió i assolir dades fiables.

No obstant això, la informació més fructífera s'assolí mesurant els espectres de reflexió. Si les mostres normals no transmeten bé damunt d' E_0 , mesurem doncs llurs espectres de reflexió. Se sap que el coeficient de reflexió ve lligat matemàticament amb les parts real i imaginària de l'índex de refracció

que, ahora, venen lligades matemàticament amb el coeficient d'absorció. Tractant les dades de reflexió amb l'ordinador esdevingué possible assolir espectres d'absorció per damunt d' E_0 . Així es varen descobrir les estructures dites E_1 , E_2 , E'_1 ... a la Figura 7.

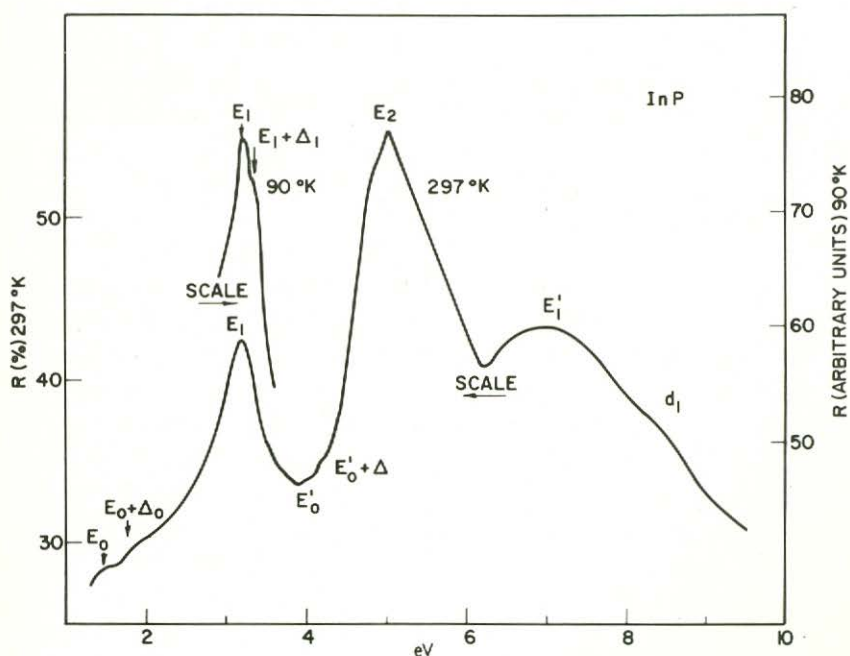


Figura 7. Espectre de reflexió del fosfur d'indi (InP), un semiconductor de la família del silici amb aplicacions a l'optoelectrònica moderna.

Una col·laboració molt estreta, en part transatlàntica, permeté d'assignar aquestes estructures a transicions específiques del tipus de la Figura 3. Això permeté també de comprovar la precisió dels naixents càlculs de bandes d'energia i ajustar alguns paràmetres per augmentar la seva precisió.

Cal dir que l'aire absorbeix els fotons amb $h\nu > 6$ eV. És el domini de l'U.V llunyà. Els espectròmetres es compliquen (s'ha de treballar en el buit). Les fonts de llum es fan més difícils: s'han d'emprar descàrregues gasoses. Afortunadament avui dia hi ha una font universal de radiació electromagnètica excel·lent. Em refereixo a la radiació emesa pels electrons quan són desviats en passar pels imants dels sincrotrons i anells d'emmagatzematge. Ara moltes mesures es fan amb radiació de sincrotó.

Ens preguntem ara com és possible d'extreure valors numèrics d'energies de transició dels espectres amples del tipus del de la Figura 3b. Valors que tinguin alguna semblança amb el de les transicions atòmiques. Considerem una de les bandes produïdes per eixamplament de ratlles atòmiques. Aquest eixamplament pot succeir de dues formes diferents, tal com s'indica a la Figura 8. En el sòlid amorf, sense ordre de llarg abast tal com els vidres, l'eixamplament té lloc dins d'un interval d'energies molt ample, amb cues de llarg abast. Les bandes resultants semblen grollerament corbes «gaussianes» i és molt difícil de definir on comencen i on acaben. Als sòlids cristal·lins, com els cristalls semiconductors, la disposició regular dels elements components (àtoms, molècules) imposa restriccions matemàtiques fortes que tenen com a conseqüència un començament abrupte de les bandes d'absorció (Figura 8b). Aquests començaments abruptes es poden, de vegades, distingir clarament en els espectres d'absorció, però moltes

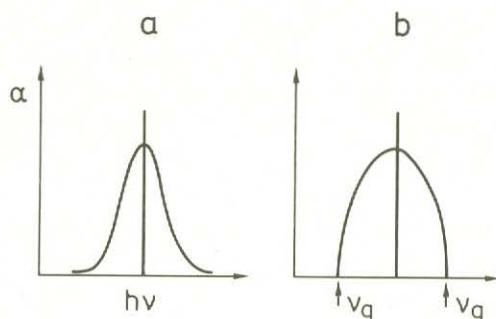


Figura 8. Eixamplament d'una ratlla d'absorció atòmica en un sòlid amorf (a) i en un sòlid cristal·lí (b).

vegades apareixen enfosquits pel «soroll» o error estadístic del dispositiu de mesura. Aquest problema es resolgué, en part, amb les tècniques de modulació, a les quals em vinc dedicant des de l'any 1965.

El principi d'aquestes tècniques, d'ús comú en molts camps de l'espectroscòpia, és fàcil d'il·lustrar. Representem la forma del començament o la fi d'una banda d'absorció del sòlid cristal·lí amb l'expressió:

$$\alpha \sim |\nu - \nu_g|^{1/2} \quad (2)$$

on ν_g representa la freqüència on comença o acaba la banda. Aquesta forma es dedueix als llibres de text elementals sobre teoria dels sòlids, partint de la simetria de translació dels cristalls. Imaginem-nos un sistema que mesuri en comptes de α la derivada de α , o del coeficient de reflexió R , respecte de ν o ν_g . L'espectre corresponent representarà:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \nu} = - \frac{\partial \alpha}{\partial \nu_g} = \frac{1}{2} |\nu - \nu_g|^{-1/2} \quad (3)$$

La funció $|v - v_g|^{-1/2}$ divergeix, es fa infinit, quan v es fa igual a v_g , la qual cosa la forma primitiva $|v - v_g|^{1/2}$ no feia. Per tant, com es demostra a la Figura 9, és molt més fàcil d'identificar el valor de l'energia crítica v_g a l'espectre derivat que a l'espectre primitiu.

Roman encara per explicar com es pot mesurar directament la derivada d'un espectre respecte de la freqüència v o v_g . Un dispositiu utilitzat per a mesurar respecte de v , la freqüència de la llum, ve il·lustrat a la Figura 10. L'escletxa de sortida es fa vibrar a la freqüència Ω connectant-la mecànicament amb el con d'un altaveu.

Així, la freqüència que surt de l'escletxa varia amb el temps de la forma:

$$v = \bar{v} + A \cos \Omega t \quad (4)$$

i la reflexió (o la transmissió, si es pot mesurar) varien com:

$$R = \bar{R} + \frac{\partial R}{\partial \omega} A \cos \Omega t \quad (5)$$

El segon component de l'equació (5) pot mesurar-se amb un amplificador sensible a la fase (*Lock-in amplifier*), un dispositiu que només reacciona al senyal que té la mateixa freqüència i fase que la modulació Ω . Aquest amplificador és una de les eines més potents del físic experimental modern, car permet discriminar el senyal del soroll d'una altra freqüència i fase.

L'altra possibilitat esmentada és la modulació de v_g que pot realitzar-se aplicant al sòlid una pertorbació externa que variï sinusoidalment amb el temps, per exemple una pressió (hidrostàtica o uniaxial), una variació de la temperatu-

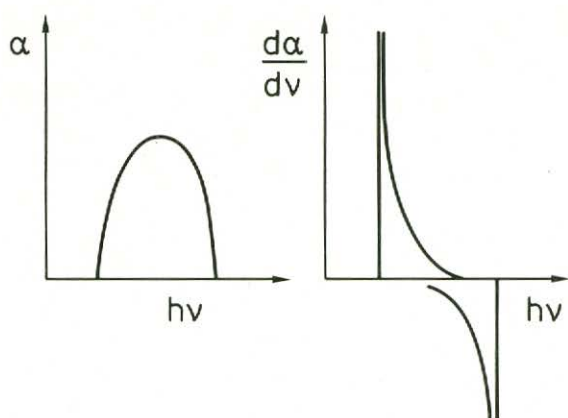


Figura 9. Espectre d'una banda d'absorció d'un cristall i la corresponent derivada respecte de la freqüència.

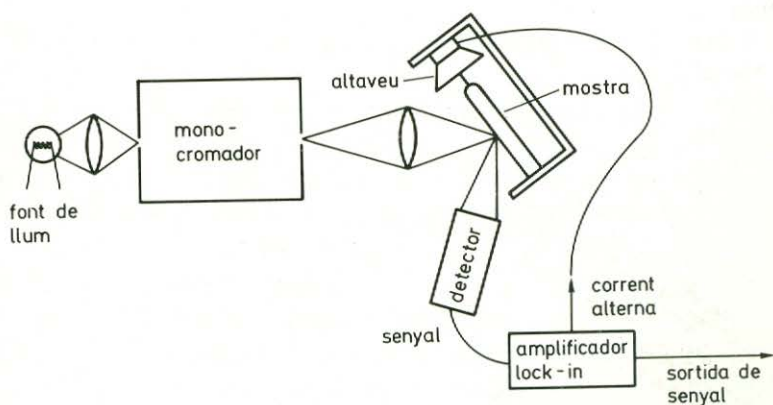


Figura 10. Espectròmetre a escletxa de sortida vibrant utilitzat per a mesurar espectres derivats respecte de la freqüència.

ra, un camp elèctric, un feix de llum d'intensitat variant periòdicament amb el temps, etc. Així es desenvoluparen les tècniques de piezoreflexió, termoreflexió, electrorreflexió, fotoreflexió, etcètera.

Il·lustrem la piezoreflexió. Una barreta del material a mesurar es fa vibrar amb el moviment del con d'un altaveu, amb la qual cosa li apliquem una pressió uniaxial modulada sinusoïdalment. La posició de la llinda v_g depèn evidentment de la distància entre els àtoms i, per tant, de la pressió aplicada. Un amplificador *lock-in* recull la part de la llum reflectida que varia amb la freqüència i fase de la pressió aplicada. Semblantment la variació de la temperatura o d'un camp elèctric o magnètic aplicat produeix una modulació de la reflexió que pot detectar-se amb el *lock-in*.

La tècnica més fructífera ha estat l'electrorreflexió. Un típic exemple por veure's a la Figura 12 per l'InP. Comparant amb la Figura 7 veiem que les estructures apareixen molt més ben definides a l'espectre de modulació (Figura 12).

La modulació del «gap» v_g és produïda a les tècniques esmentades per un agent pertorbador extern. Durant els darrers quinze anys s'ha desenvolupat una tècnica que no utilitza la modulació externa sinó la modulació introduïda en els estats electrònics per les vibracions de la xarxa atòmica del cristall. Aquestes vibracions es diuen «fonons». Tenen una freqüència unes cent vegades més petita que les energies electròniques i, per tant, podem considerar que modulen lentament les energies dels estats electrònics. Com a resultat, si il·luminem el sòlid amb un feix monocromàtic de freqüència ν (normalment d'un làser), s'obté a la mostra una polarització de freqüència $\nu \pm \nu_{ph}$, on ν_{ph} és la freqüència del

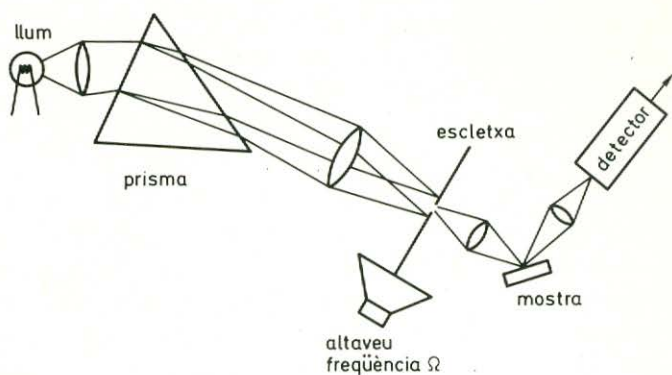


Figura 11. Dispositiu utilitzat per a fer mesures de piezoreflexió amb pressió uniaxial.

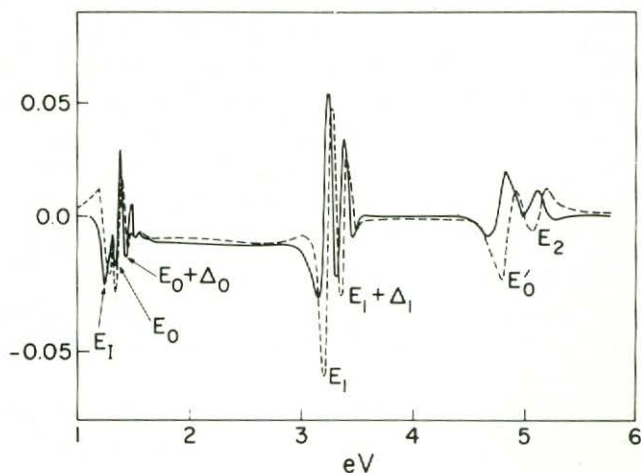


Figura 12. Espectres d'electroreflexió obtinguts per les parts reals i imaginàries de la funció dielèctrica ϵ (ϵ_1 i ϵ_2) de l'InP, obtingudes amb la tècnica de l'electròlit. (M. Cardona *et al.*, *Phys. Rev.*, 154, 696, 1967.)

fonó corresponent. La mostra actua com una antena i emet radiació de freqüència $\nu \pm \nu_{ph}$, és a dir, una part de la llum canvia de freqüència (color). Aquest fenomen es coneix amb el nom d'efecte difusió o esbargiment Raman, segons el nom del físic hindú que rebé el Premi Nobel l'any 1930 pel seu descobriment. Seguint un raonament parell al fet abans per a l'espectroscòpia de modulació, pot demostrar-se que la intensitat esbargida es fa molt gran quan la freqüència ν cau prop dels gaps ν_g . Diem que l'efecte ressona (vegeu Figura 13). La mesura d'aquestes ressonàncies, que es fa generalment amb un làser de colorant sintonitzable, permet determinar amb gran precisió les freqüències ν_g .

Un dels darrers desenvolupaments és el mètode de l'el·lipsometria automàtica per analitzador giratori. Malgrat que l'el·lipsometria es coneixia ja al segle passat, la seva utilització quantitativa en el domini d'opacitat fou desenvolupada durant els darrers anys. El mètode emprà la reflexió (a incidència obliqua) d'un feix polaritzat linealment. El feix reflectit és aleshores polaritzat el·lípticament. Un polaritzador giratori analitza el senyal, que és detectat i processat amb tècniques digitals de tractament de senyals. L'orientació d'aquesta el·lipsi i la seva el·lipticitat permeten calcular les parts real i imaginària de la constant dielèctrica. Donada la rapidesa de les mesures digitals s'obtenen en poc temps espectres de gran precisió. És possible, numèricament, obtenir derivades d'aquests espectres semblants amb l'ordinador, però més fàcils d'interpretar que les obtingudes amb tècniques de modulació. Com a exemple veiem a la Figura 14, espectres mesurats a temperatura ambient pel famós silici. Aquesta figura mostra els espectres primitius i la *tercera* derivada respecte de l'energia dels fotons. Hi ha feina per treure la tercera derivada amb tècniques de modulació! Ben pensat,

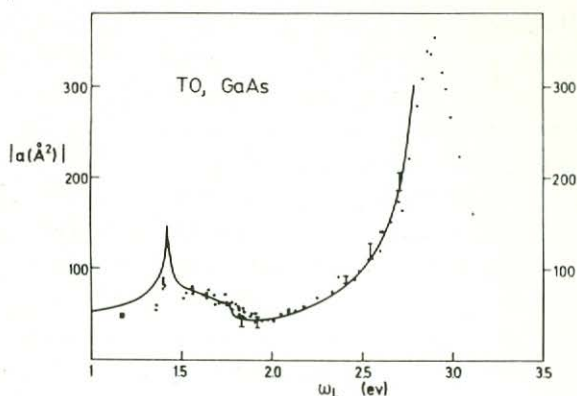


Figura 13. La intensitat de l'esbargiment Raman degut a fonons òptics al GaAs, un material de gran importància tecnològica, en funció de la freqüència incident. L'esbargiment ressona a les freqüències E_o , $E_o + \Delta_o$ i E_1 . (M. Cardona, *Light Scattering in Solids II*, primavera 1982, pp. 44.)

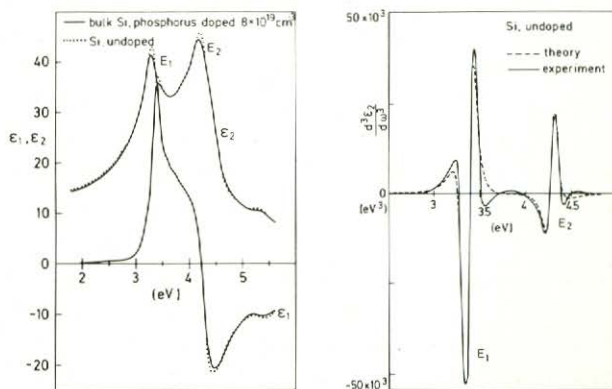


Figura 14. Espectres de les parts real i imaginària de la funció dielèctrica del silici i tercera derivada d'aquests espectres respecte de l'energia dels fotons. (L. Viña i M. Cardona, *Physical Review B* 29 6739, 1984.)

l'el·lipsometria pot considerar-se com una tècnica de modulació on es modula la polarització del feix incident.

En aquestes ratlles he intentat exposar de forma molt superficial una història típica del desenvolupament d'un tema important de la cultura física moderna. El que he esbossat avui ha produït una gran quantitat d'informació que és utilitzada diàriament a molts laboratoris industrials i acadèmics. Em recordo que quan era estudiant, un dia als patis de la Universitat antiga de Barcelona, discutíem amb companys el que ens agradaria fer com a tesi doctoral. A mi, no sé per què, se'm va ocórrer que seria molt interessant treballar sobre la resposta dielèctrica dels sòlids.

Poc en tenia idea de l'abast d'aquest tema en una època on les modernes aplicacions optoelectròniques dels semiconductors eren completament insospitades. D'això jo me'n vaig oblidar, fins que, molts anys després, quan jo ja havia fet una contribució a aquest tema, l'escena del pati de la Universitat em tornà a la imaginació. ¡Qui sap el paper que va jugar en el meu subconscient l'escena del pati de la Universitat!

Avui en sabem molt sobre la resposta dielèctrica dels sòlids. Però quan més en sabem, quan més aspectes d'aquest tema dominem, se n'obren de nous i així, avui, el tema segueix estant a l'ordre del dia a les revistes i conferències prestigioses. Els assoliments descrits aquí foren possibles gràcies a una col·laboració molt estreta entre físics teòrics i experimentals, entre físics purs i aplicats, i a la producció de monocristalls cada dia més perfectes. Els treballs tingueren un caire veritablement internacional, en estret contacte fins i tot a través de l'Atlàntic, contacte moltes vegades telefònic per a comunicar i discutir els darrers resultats. La meua contribució

la vaig fer parcialment a Suïssa, a Alemanya, als Estats Units i a l'Argentina. Indubtablement l'avenç que tingué lloc no hagués estat possible sense la col·laboració industrial, particularment en el camp del desenvolupament d'instrumental científic i de creixement de cristalls. Sense l'interès tècnic dels materials i dels fenòmens estudiats no hauríem trobat l'ajut econòmic necessari. Els qui coneixen el tema a fons saben que es tracta d'un dels exemples més clàssics de col·laboració teòrica, experimental i aplicada que tant fruit ha donat els darrers anys en el camp de la física dels sòlids.

CURRICULUM VITAE

DE

MANUEL CARDONA

Manuel Cardona, born September 7, 1934, in Barcelona, Spain.
Married to Inge Hecht, 3 children.

1950-1955, Student at the University of Barcelona, Physics Department.

Licenciado en Ciencias Físicas, June 1955.

1955-1958, University of Madrid, Physics Department.
Doctor of Sciences, June 1958.

1956-1959, Ph.D. Candidate at Harvard University.
Ph.D. in Applied Physics, 1959.

Instructor for Electronics: University of Madrid, 1955-1956.

Research Assistant: Harvard University, 1956-1959.

Member of the Technical Staff: RCA Laboratories Ltd., Zurich,
Switzerland, 1959-1961.

RCA Laboratories, Princeton,
New Jersey, U.S.A., 1961-1964.

Visiting Professor at the University of Pennsylvania, Spring 1963.

Associate Professor of Physics, Brown University, Providence,
Rhode Island, U.S.A., 1964-1966.

Professor of Physics, Brown University, 1966-1971.

1971, Scientific Member and Director, Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Federal Republic of Germany.

1973-1974, Business Managing Director, Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart.

1972-1976, Member of the Advisory Board, High Magnetic Fields Laboratory, Braunschweig.

1972-1974, Member of the Advisory Board for Synchrotron Radiation, DESY, Hamburg, Federal Republic of Germany.

1975-1978, Member of the Scientific Council, DESY, Hamburg.

1977, Member of the Advisory Board, Institute for Surface Physics Research, Jülich, Federal Republic of Germany.

1980, Elected Member of the Committee for Condensed Matter, German National Science Foundation.

From 1979, Member of the Semiconductors' Commission of the International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP).

Honors and Awards:

Smith-Mundt-Grant, 1956-1957.

Spanish National Prize for Natural Sciences, 1956.

Juan-March Foundation Fellowship in the United States, 1957-1958.

Bell Telephone Laboratories Fellowship, 1958-1959.

RCA Laboratories Prize, 1962.

American Physical Society, Fellow, October 1964.

Ford Foundation Visiting Professor, University of Buenos Aires, Argentina, Summer 1965.

A.D. Sloan Fellowship, 1965-1968.

Guggenheim Fellowship, 1969-1970, DESY, Hamburg.

Narcis Monturiol Medal to Scientific Achievement, Government of Catalonia, 1982.

Corresponding Member, Academy of Sciences of Barcelona, 1982.

1984 - Frank Isacson Prize for Optical Effects in Solids, APS.

Member of the Board of Editors of the following journals:

Physica Status Solidi: from 1972

Solid State Communications: from 1972

Journal of Physics C: 1974-1978

Author of about 400 scientific publications in international journals and seven monographs on solid state physics.



EXCLÒS DEL PRÉSTEC



Universitat Autònoma de Barcelona

Servei de Biblioteques

Reg. 133.511

Sig. UAB DHC / 19

Ref. 12500

