

UN VIAJE A TRAVÉS DEL MUNDO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS SEMICONDUCTORES

LUIS VIÑA

(semiconductores/propiedades ópticas/propiedades electrónicas)

Departamento de Física de Materiales, C-IV. Universidad Autónoma de Madrid. E-28049 Cantoblanco. Madrid. SPAIN.

Presentado por Miguel Angel Alario, 13 de noviembre de 1996.

RESUMEN

En este artículo trataré de dar al lector una visión del mundo de las propiedades ópticas de los semiconductores siguiendo las contribuciones del Profesor M. Cardona en este campo. La cantidad de sus trabajos es tan enorme que sería imposible tratar de revisar todas sus contribuciones en un artículo corto, por lo tanto trataré de cubrir sólo alguno de los hitos más significativos.

ABSTRACT

In this article, I shall try to present to the reader a view of the world of the optical properties of semiconductor materials, following historically the contributions of Professor Cardona to this field of Physics. The amount of his scientific publications is so huge that it would be impossible to review all his works in a short article, therefore I will cover only some of the most significant landmarks of his scientific career.

El primer trabajo publicado por el profesor Cardona versó sobre el efecto foto-electro-magnético (FEM) cuadrático en Germanio (2). En él se estudiaba el campo eléctrico generado por la acción de un campo magnético, \mathbf{B} , sobre las corrientes de difusión de los portadores —electrones y huecos— creados por la absorción de luz en la superficie del semiconductor. El efecto cuadrático aparece para pequeños valores de \mathbf{B} , cuando éste se aplica en una dirección no perpendicular a las corrientes de difusión, y es análogo al efecto Hall planar si se sustituye la corriente de conducción por la correspondiente de difusión. Este efecto se puede aplicar para medir los tiempos y las velocidades de recombinación superficiales de los portadores inyectados en los semiconductores. En la figura 1 se muestra el cociente entre el voltaje del FEM cuadrático y lineal para germanio intrínseco (●), dopado con electrones (■) y con huecos (▲) frente al campo magnético y se aprecia claramente la dependencia cuadrática con el mismo.

Los efectos de alto dopaje, de vital importancia para el desarrollo de dispositivos electrónicos basados en semiconductores, pronto atrajeron la atención de Cardona. En el año 1961 estudió la dependencia de las masas efectivas de los electrones con la concentración de portadores en GaAs e InAs (3). Este trabajo sugirió la existencia de un nuevo conjunto de mínimos en la banda de conducción por encima del mínimo localizado en el centro de la zona de Brillouin, ya que la masa efectiva au-

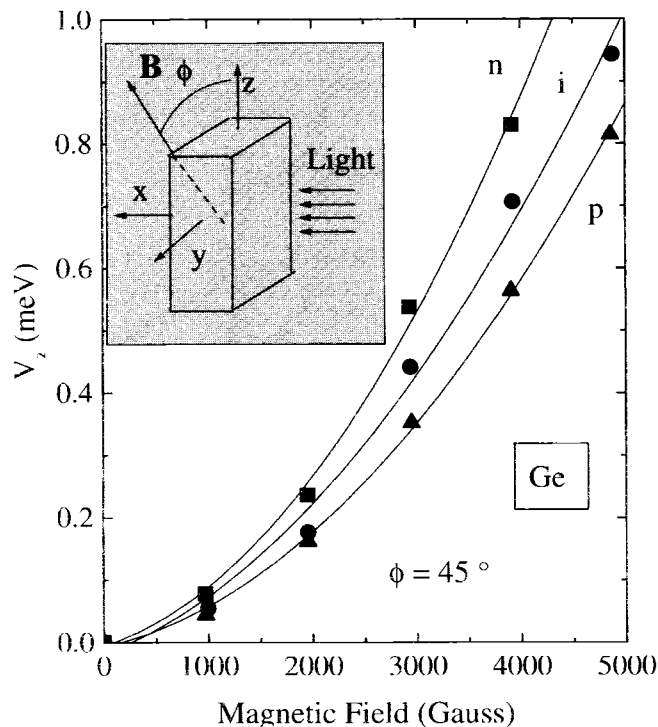


Figura 1. Cociente entre el voltaje del efecto foto-electro-magnético cuadrático y lineal en función del campo magnético para Ge puro (●), dopado n (■) y p (▲), según Ref. 2].

mentaba al incrementar la concentración de portadores. Por lo tanto se abrió un nuevo campo a explorar: ¿cómo es la estructura de bandas de un semiconductor a energías más altas que los mínimos en las bandas de conducción y de valencia? Este ha sido uno de los campos más fructíferos de la carrera investigadora de Cardona.

Medidas de transmisión en películas delgadas de InSb y CdTe mostraron la existencia de bordes de absorción muy fuertes para energías de los fotones considerablemente mayores que el «gap» fundamental de dichos semiconductores (4). La figura 2 muestra espectros de transmisión óptica en InSb para distintas temperaturas. Las dos estructuras que aparecen a ~ 2 eV y ~ 2.5 eV corresponden a transiciones a lo largo de la dirección Λ [111] de la zona de Brillouin y su desdoblamiento es debido al desdoblamiento spin-órbita, Δ_1 , de la banda de valencia en las cercanías del punto L_3 . El corrimiento hacia el rojo de las estructuras al aumentar la temperatura es típico de todos los semiconductores con la estructura zinc-blenda y ha sido objeto de numerosos estudios en la literatura. La existencia de efectos excitónicos —interacción de Coulomb entre los electrones y huecos fotocreados en las bandas de conducción y valencia, respectivamente— se manifiesta claramente en los espectros a bajas temperaturas en los que los hombros de las estructuras anteriormente mencionadas se convierten en claros picos.

Ya que la región a investigar era de difícil acceso a las medidas empleadas usualmente, tales como la absorción óptica, se imponía el uso de nuevas técnicas. Medidas de re-

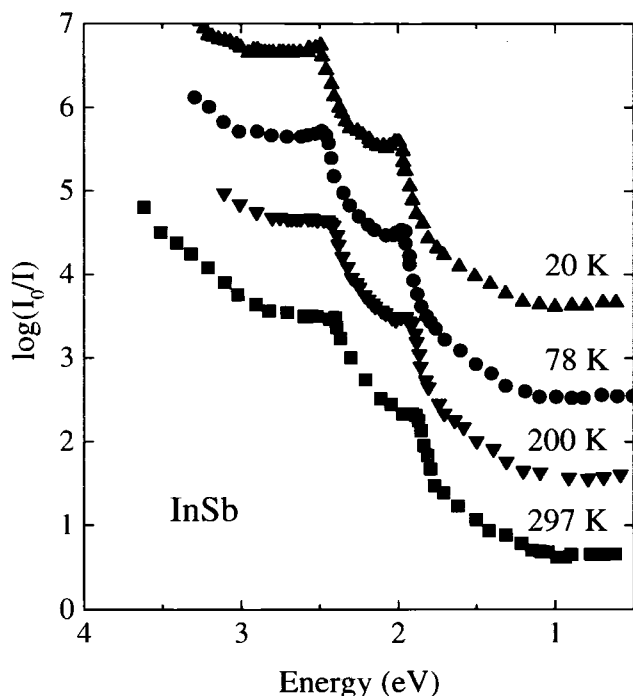


Figura 2. Absorción óptica en una película delgada de InSb como función de la energía de los fotones para distintos valores de la temperatura. La escala vertical corresponde a las medidas a 297 K, según Ref. 4.

flectividad en un gran número de semiconductores del grupo IV, III-V y II-VI mostraron una conspicua similitud en todos sus espectros. La reflectividad del estaño gris (α -Sn) se muestra en la Fig. 3 a una temperatura de 200 K en función de la energía de los fotones (5). El primer doblete, etiquetado como E_1 y $E_1+\Delta_1$, se interpretó como correspondiente a transiciones directas entre la banda de valencia y la banda de conducción a lo largo de la dirección Λ en las cercanías del punto L de la zona de Brillouin. El pico a mayor energía, E_2 , se atribuyó a transiciones directas entre las bandas de valencia y conducción a lo largo de la dirección [100] que daban lugar a un punto crítico en las cercanías del punto X. La estructura E_2 domina los espectros de los semiconductores del tipo diamante y zinc-blenda. De los valores obtenidos de los «gaps» en el punto L se pudieron también estimar, utilizando el método perturbativo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$, las masas efectivas transversales en las bandas de valencia y conducción para muchos semiconductores.

A mediados de los años 60, Cardona investigó también las propiedades eléctricas de los superconductores, aportando importantes contribuciones tales como la observación de superconductividad superficial en presencia de campos magnéticos superiores al campo crítico más alto.[Cardona, 1964 #6] El campo de la superconductividad ha ocupado gran parte del interés científico del Prof. Cardona, principalmente a partir del auge de los superconductores de alta temperatura crítica en el año 1987, pero estas investigaciones caen fuera de la mira de este artículo y serán tratadas por Felix Vidal en este número extraordinario de la Revista de la Academia.

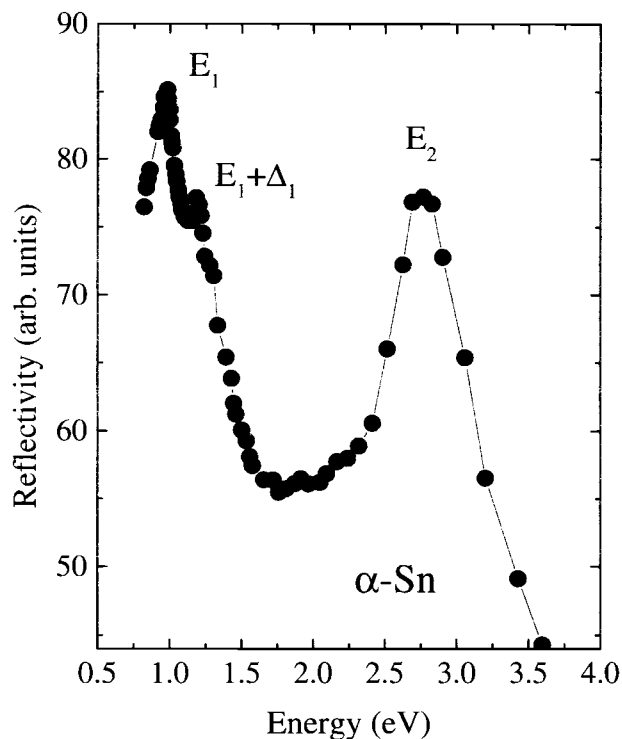


Figura 3. Reflectividad de un cristal de estaño gris a 200 K, según Ref. 5.

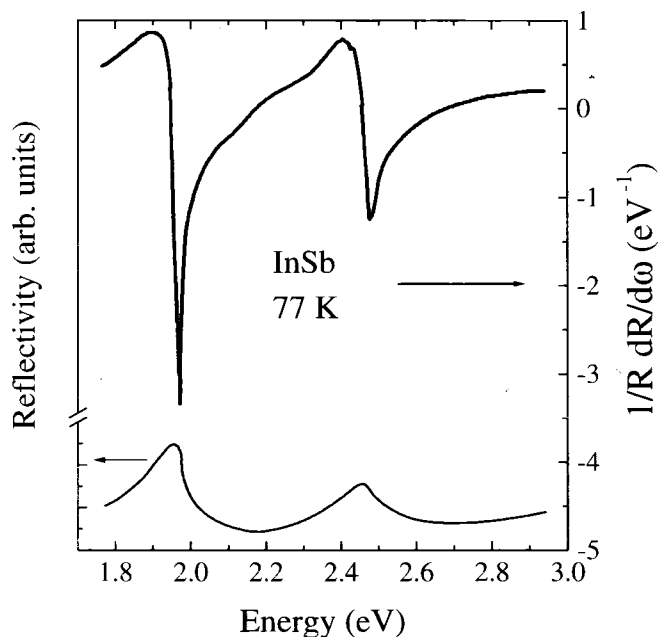


Figura 4. Derivada logarítmica del espectro de reflectividad del InSb a 77 K en las cercanías de las transiciones E_1 y E_1+ , según Ref. 8. La traza inferior muestra el espectro de reflectividad obtenido numéricamente por integración del anterior.

En el mundo de los semiconductores, la necesidad de obtener datos precisos sobre sus estructuras de bandas condujo al desarrollo de distintas técnicas de modulación que permitían un notable aumento de la resolución obtenida en los espectros ópticos y un realce de las estructuras de puntos críticos con respecto al fondo carente de estructura. Entre estas técnicas se pueden citar la electro-reflectancia, [Shaklee, 1965 #7] la piezo-reflectancia, (7) y la modulación de la longitud de onda. (8) De los resultados obtenidos con esta última técnica se da un ejemplo en la Fig. 4 que muestra la derivada logarítmica de la reflectividad del InSb obtenida experimentalmente y la compara con la traza inferior que corresponde al espectro de reflectividad convencional. El realce de las singularidades ópticas obtenido con las técnicas de modulación queda patente en estos espectros. La forma de línea de las singularidades ópticas corresponde a una mezcla de distintos puntos críticos que demuestra la contribución de los efectos excitónicos en los espectros ópticos. Una de las obras claves para el estudio de las aplicaciones de las técnicas de modulación en espectroscopía óptica es el libro escrito por Cardona *Modulation Spectroscopy of Solids.* (9)

La plétora de nuevos datos sobre las propiedades electrónicas de los semiconductores inició una época de estrecha colaboración entre físicos teóricos y experimentales que combinaron sus esfuerzos para obtener una imagen precisa de la estructura de bandas de estos materiales. Una de las características de la labor investigadora de Cardona ha sido la de tratar de extraer el máximo posible de información de experimentos simples y después procesar esta información teóricamente usando teorías simples y físicamente transpa-

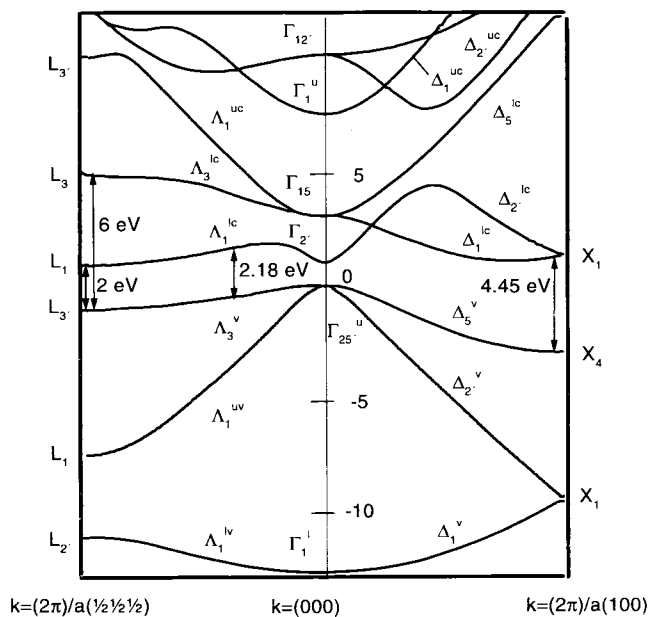


Figura 5. Bandas de energía del Germanio calculadas por el método $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ en las direcciones [111] y [100] del espacio \mathbf{k} , según Ref. 10.

rentes. Así desarrolló el método $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ en toda la zona de Brillouin para el cómputo de estructuras de bandas. (10) La correspondiente al Ge se presenta en la Fig. 5 a lo largo de las direcciones [111] y [100] del espacio \mathbf{k} . Los puntos críticos E_1 (2.18 eV) y E_2 (4.45 eV) correspondientes a las transiciones entre las bandas $\Lambda_3^v - \Lambda_1^c$ y $\Lambda_5^v - \Lambda_1^c$ se ven claramente en la figura y su origen proviene del paralelismo de las bandas de conducción y valencia a lo largo de las direcciones [111] y [100], respectivamente. La expansión de las funciones de onda en términos de aquellas para $\mathbf{k}=0$, utilizada para el cómputo de la estructura de bandas, hace posible el cálculo de un número de parámetros interesantes físicamente, tales como elementos de matriz del operador momento \mathbf{p} y masas efectivas para un valor arbitrario de \mathbf{k} .

Durante un año sabático en Hamburgo, Cardona exploró el posible uso de la radiación de sincrotrón para el estudio de semiconductores. Sus trabajos fueron pioneros en la obtención del espectro de absorción de películas delgadas en el rango espectral de 15-150 eV. (12, 13) Mientras que en la región de 1-10 eV los espectros están dominados por transiciones directas entre las bandas de valencia y conducción, la región de 10-30 eV está caracterizada por transiciones entre los electrones d más externos del interior de los cationes y las bandas de conducción. La figura 6 muestra los espectros de absorción del CdSe y ZnSe a temperatura ambiente en la región de los rayos X blandos medidos utilizando como fuente de radiación el sincrotrón de electrones DESY. (12) Las estructuras que se observan en los espectros en este rango de energías son relativamente anchas y están relacionadas con las estructuras correspondientes a transiciones $d \rightarrow f$ en

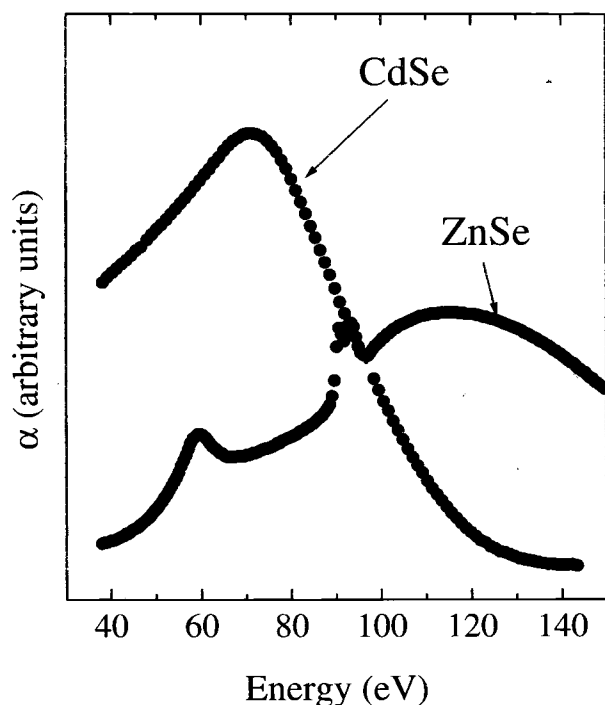


Figura 6. Absorción óptica de ZnSe y CdSe frente a la energía de los fotones a temperatura ambiente en la región de rayos X blandos, según Ref. 12.

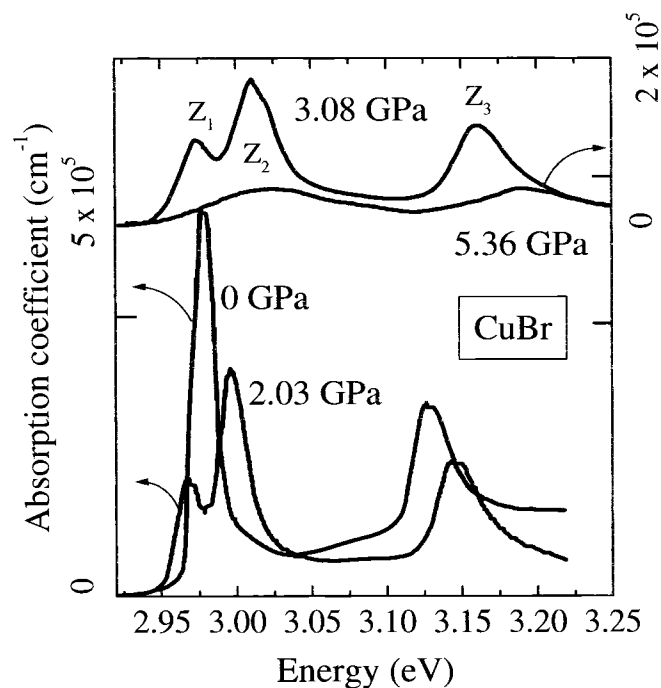


Figura 7. Espectros de absorción de una película delgada de CuBr a distintas presiones y temperatura de 200 K, según Ref. 13.

los espectros atómicos. La mayor absorción de los compuestos de Cd se origina porque los estados vacíos f pertenecen en este átomo a la misma capa que los estados iniciales llenos d . El pico a 59 eV en ZnSe está relacionado con el borde M_{IV} del Se y el doblete cerca de 100 eV tiene su origen en el borde M_{III} del Zn.

Entre los trabajos de Cardona cabe citar también el desarrollo de una nueva técnica para realizar medidas a muy altas presiones utilizando la celda de yunque de diamante. (13) En la Fig. 7 se pueden ver espectros típicos de CuBr para distintas presiones uniaxiales hasta 5.36 GPa. A presión cero se observa el doblete excitónico standard debido a interacción spin-órbita $Z_{1,2}$ - Z_3 . La presión desdobra el excitón $Z_{1,2}$, lo que indica claramente la presencia de una componente uniaxial, al mismo tiempo el promedio del excitón $Z_{1,2}$ y el Z_3 se corren hacia el azul al aumentar la presión. Por encima de 3 GPa la presión se convierte gradualmente en más hidrostática y por lo tanto el desdoblamiento del excitón $Z_{1,2}$ desaparece a 5.36 GPa. Estos experimentos permitieron obtener los potenciales de deformación y determinar un incremento del desdoblamiento spin-órbita al aumentar la presión. El trabajo de altas presiones con la celda de diamante llevó así mismo a la investigación sistemática de la dependencia con la presión de las frecuencias de los fonones en semiconductores, en particular del desdoblamiento entre las ramas longitudinal óptica (LO) y transversal óptica (TO). (14).

Regresando atrás una década encontramos el inicio de la actividad de Cardona en espectroscopia Raman («scattering»

inelástico de la luz). (15) En su grupo se realizó el primer trabajo de Raman resonante en sólidos rea-lizado con láseres de colorante (16), del que se muestra un perfil de resonancia para el Ge en la Fig. 8. La sección eficaz de «scattering» Raman muestra un aumento (resonancia) cerca de las energías donde la absorción presenta una singularidad del tipo de puntos críticos de Van Hove; en este caso, la resonancia se produce en torno a los puntos críticos E_1 y $E_1 + \Delta_1$ del Germanio. El acuerdo entre la teoría (línea continua) y los experimentos (puntos) es muy bueno en la forma de línea, aunque los experimentos muestran el máximo de la resonancia a una energía ligeramente superior que la teoría. Este trabajo abrió un nuevo campo de investigación que sigue siendo muy activo en la actualidad.

Dado que la sección eficaz Raman es proporcional a la segunda derivada de la susceptibilidad con respecto a la energía del fotón, (17) una medida de la resonancia Raman produce resultados similares a los medidos con técnicas de espectroscopia de modulación, en las que la modulación de la susceptibilidad se consigue con un parámetro externo tal como un campo eléctrico, temperatura, presión, etc. La espectroscopia Raman ha constituido uno de los métodos de investigación más fructíferos de su actividad científica y ha sido empleado en innumerables materiales, incluyendo superredes y heteroestructuras de semiconductores. (18) La gráfica 9 muestra el espectro Raman de primer orden en una superred con 400 pozos de GaAs (20 Å) y barreras de AlAs (60 Å) en la región de los fonones ópticos de GaAs. (19) Los picos etiquetados con LO_m corresponden a modos loca-

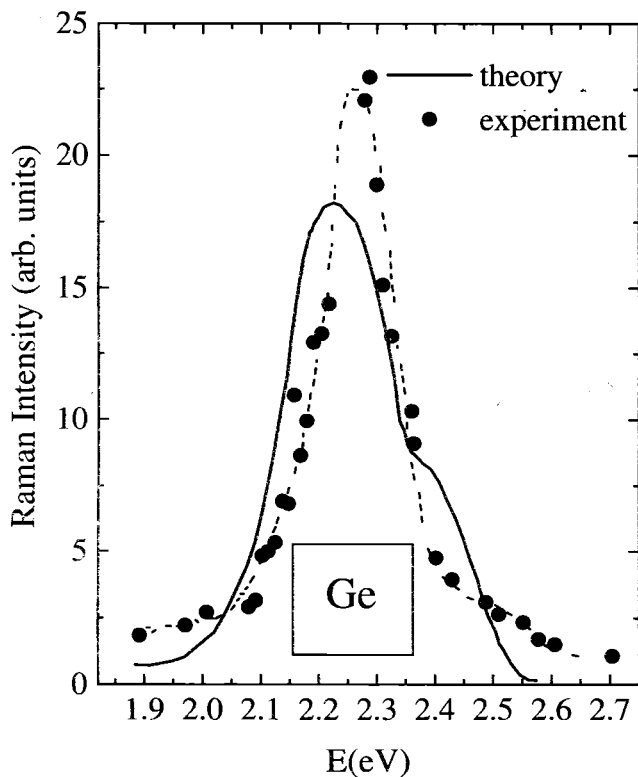


Figura 8. Resonancia a temperatura ambiente en el «scattering» Raman del Germanio. Los puntos corresponden al experimento y la línea continua a un cálculo teórico, según Ref. 16.

lizados en las capas de GaAs (modos confinados). La estructura IF_1 es un modo de intercara que, en contraste con los modos confinados, implica alguna polarización en ambos materiales de la superred. Un segundo modo de intercara, IF_2 , se puede ver en la figura insertada que enseña el espectro Raman en la región de los fonones ópticos de tipo AlAs. Este pico, IF_2 , resuena fuertemente con los excitones localizados en las capas de GaAs, con lo que se demuestra el carácter interfacial de la vibración. Los modos confinados impares (curva a trazos) se pueden observar sólo con excitación lejos de resonancia (2.41 eV), en una configuración de «scattering» que es permitida para procesos Raman inducidos por la interacción electrón-fonón de tipo potencial de deformación. Sin embargo, los modos pares (curva sólida) dominan el espectro resonante (1.92 eV), que proviene de la interacción electrón-fonón de tipo Frölich. (19)

Las investigaciones para obtener información directa de la estructura de bandas se continuaron con técnicas de fotoemisión en semiconductores. (20) Utilizando medidas de fotoemisión resuelta en ángulos (ARPES= «angle-resolved photoelectron spectra»), e introduciendo el concepto de densidad de estados unidimensional, fue capaz de dar una interpretación sencilla a los espectros y de comparar los resultados con cálculos teóricos de estructuras de bandas. (21) Las posiciones de los picos de los espectros de ARPES se muestran en la Fig. 10b para PbS en función de la compo-

nente del momento $k_{||}$ a lo largo de la dirección (001) paralela a la superficie de la muestra. Éstas se pueden comparar directamente con los resultados teóricos presentados en la Fig. 10a para la estructura de la banda de valencia del PbS. Como se puede ver en la figura, se obtiene un acuerdo casi perfecto entre la teoría y el experimento suponiendo que sólo los picos en la densidad de estados finales unidimensional, calculada a lo largo de líneas de valor fijo de $k_{||}$ contribuyen a los espectros.

A principio de los años 80, se desarrolló en el grupo del Prof. Cardona una nueva línea basada en los estudio elipsométricos para investigar sistemáticamente los efectos de las aleaciones, temperatura y alto dopaje en la estructura de bandas de los semiconductores. El elipsómetro espectral, del tipo desarrollado por David Aspnes, (22) no sólo permite una medida directa de la constante dieléctrica compleja de los materiales, sino que también permite realizar un análisis completo de la forma de línea de las singularidades de Van Hove, de donde se pueden extraer las energías, parámetros de ensanchamiento y efectos excitónicos. Este sistema fue empleado en numerosas investigaciones en semiconductores de volumen III-V y II-VI, heteroestructuras de semiconductores y superconductores. Su diseño sirvió de base para la construcción de un nuevo aparato para usar con radiación de

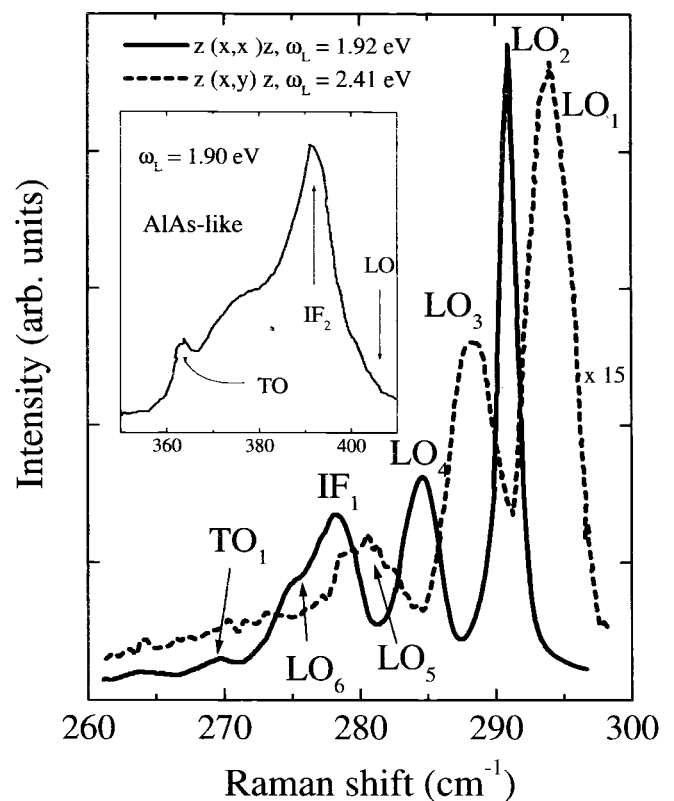


Figura 9. Espectro Raman de primer orden de los fonones confinados en una superred de GaAs-AlAs. La figura insertada muestra el espectro Raman en la región de los fonones ópticos del AlAs, según Ref. 19.

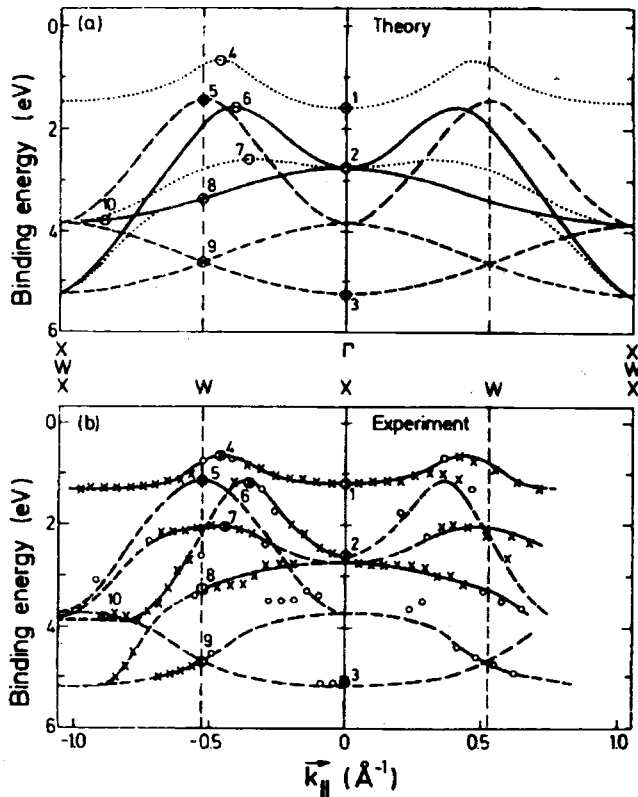


Figura 10. (a) Dependencia de las energías de los puntos críticos en la densidad de estados unidimensional con k_{\parallel} en el PbS. (b) Posiciones de los picos ARPES frente a la componente de 1 momento del electrón k_{\parallel} , según Ref. 21.

sincrotrón. Como ejemplo de estos estudios mostramos en la Fig. 11 las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) del Si. (23) Las líneas a trazos representan ϵ del Si sin dopar, mientras que la constante dieléctrica de Si implantado con una dosis de impurezas de As de $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ se muestra con líneas continuas. Los efectos de las impurezas en las propiedades ópticas del material se observan claramente: las dos singularidades E_1 ($\sim 3.4 \text{ eV}$) y E_2 ($\sim 4.25 \text{ eV}$) se desplazan hacia el rojo al aumentar la concentración de impurezas. Paralelamente, las estructuras se ensanchan, la agudeza de los picos desaparece y los valores absolutos de ϵ disminuyen considerablemente.

La calidad de los datos obtenidos con la técnica de elipsometría es tan buena que permite realizar derivadas numéricas en los espectros. Se obtienen así espectros comparables a los medidos con técnicas de modulación, con la ventaja añadida en este caso de que las partes reales e imaginarias de la susceptibilidad no se mezclan, por lo que se simplifica el análisis de las formas de línea. La figura 12 muestra un espectro de la tercera derivada numérica de la parte imaginaria de la constante dieléctrica de Si puro ($d^3 \epsilon_2 / d\omega^3$) frente a la energía de los fotones; la forma de línea y la agudeza de las estructuras es comparable a las observadas en la Fig. 4. El análisis de la forma de línea se realiza suponiendo

do la mezcla de dos puntos críticos bidimensionales que se puede representar por: $e \propto -\ln(E - \omega - i\Gamma) e^{i\varphi}$, donde E y Γ son la energía y el parámetro de ensanchamiento del punto crítico, respectivamente. El ángulo φ representa la cantidad de mezcla entre los tipos distintos de puntos críticos y describe los efectos excitónicos.

El desplazamiento hacia el rojo y el ensanchamiento del punto crítico E_1 se muestra en la Fig. 13 para distintas muestras dopadas en volumen así como implantadas con iones y posteriormente recocidas con radiación láser. Los desplazamientos llegan a ser del orden de 300 meV para las muestras más dopadas, con un ensanchamiento de la singularidad del orden de 25 meV. Las líneas sólidas muestran los resultados teóricos de los efectos de las impurezas en E y φ obtenidos de un cálculo de estructuras de bandas utilizando el método de pseudopotenciales. (23)

Finalmente quisiera también citar uno de los temas más queridos de Cardona en los últimos años: los efectos isotópicos en los semiconductores. Este tema ha tenido su auge últimamente al terminar la división de Europa en dos bloques y como resultado del acceso a los medios existentes para separar isótopos en la antigua Unión Soviética, anteriormente utilizados para fines militares y, afortunadamente,

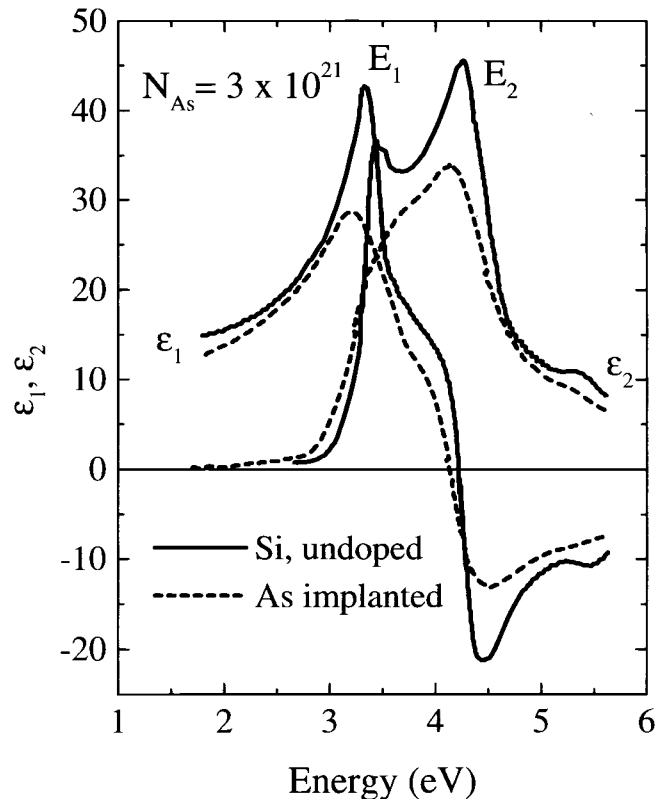


Figura 11. Partes real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la constante dieléctrica del Si en función de la energía de los fotones. Las líneas continuas (a trazos) corresponde a Si puro (dopado con As, $n = 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), según Ref. 23.

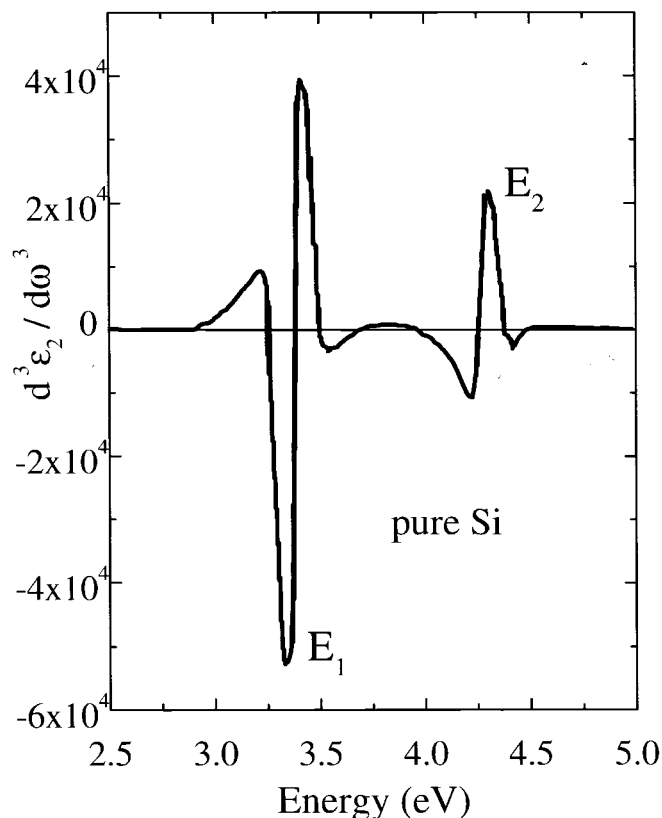


Figura 12. Tercera derivada, obtenida numéricamente, de la parte imaginaria de la constante dieléctrica del Si puro mostrado en la Fig. 11 frente a la energía de los fotones, según Ref. (23).

en el presente para aplicaciones civiles y de investigación básica. A pesar de que el Prof. Cardona presenta un artículo sobre esta área de investigación en este número de la Revista, la belleza del efecto me impele a mostrar en la Fig. 14 los espectros de los fonones ópticos del Ge natural (22.1% ^{70}Ge , 28.0% ^{72}Ge , 7.86% ^{73}Ge , 34.7% ^{74}Ge , 7.1% ^{76}Ge) y de Ge isotópicamente enriquecido (95.9% ^{70}Ge). (24) Ambos picos tienen la misma anchura de 1.008 cm^{-1} dentro del error experimental de la medida (0.03 cm^{-1}), pero existe un desplazamiento hacia el rojo de 4.9 cm^{-1} desde el fonón del Ge natural (304.5 cm^{-1}) hasta el del Ge enriquecido (309.4 cm^{-1}). Este corrimiento proviene de dos contribuciones distintas: la primera debida al desorden isotópico existente en el cristal virtual, cuyo valor se obtiene en la aproximación de potencial coherente, y la segunda debida a la diferencia de masas entre el cristal virtual de Ge natural y el ^{70}Ge . Las dos contribuciones son de signo distinto, siendo mayor la segunda, y dan un valor teórico final de 4.3 cm^{-1} , en muy buen acuerdo con el experimento.

Evidentemente, este ha sido un viaje parcial e incompleto a través de la labor científica de Cardona en los 38 años de su actividad investigadora. Como se puede comprender fácilmente, en una decena de páginas, con 24 re-

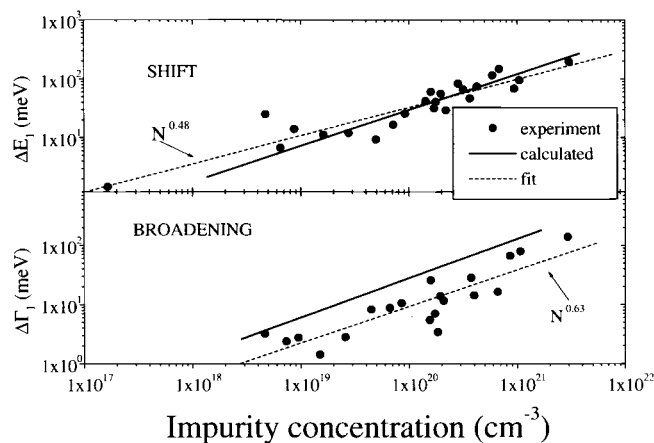


Figura 13. Desplazamientos hacia el rojo (ΔE) y ensanchamientos ($\Delta\Gamma$) frente a la concentración de impurezas para el punto crítico E_1 del Si dopado tanto tipo n como p. Puntos: experimentos, línea a trazos: mejor ajuste de los experimentos a una ley potencial, líneas continuas: cálculos teóricos, según Ref. (23).

ferencias y 14 figuras no se puede cubrir la labor de alguien que ha publicado casi mil trabajos y que ha abarcado tantos campos distintos. Con él, sólo he pretendido dar una idea de sus contribuciones e incitar al lector interesado a que revise algunas de sus publicaciones. De todos modos, si éste va a caminar por el mundo de las propiedades ópticas de los semiconductores será inevitable que tropiece con algún trabajo relevante realizado por Cardona y sus colaboradores.

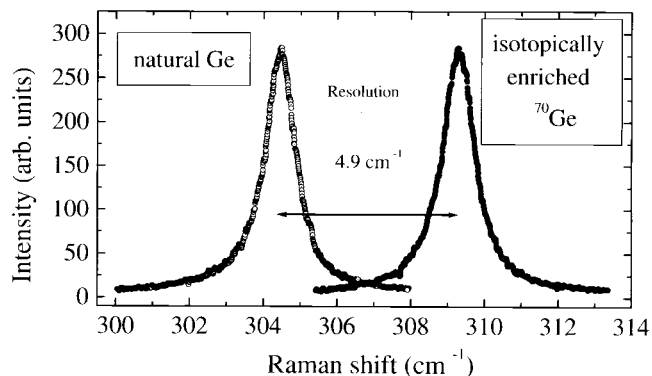


Figura 14. Espectros Raman de primer orden del ^{70}Ge enriquecido isotópicamente (95.9%) y del Ge natural a una temperatura de 80 K, según Ref. (24).

BIBLIOGRAFÍA

1. Cardona, M. & Paul, W. (1958) A quadratic photoelectromagnetic effect in germanium. *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 127-140.
2. Cardona, M. (1961) Electron effective masses of InAs and GaAs as a function of temperature and doping. *Phys. Rev.* **121**, 752-758.

3. Cardona, M. & Harbeke, G. (1962) Excitons at the L Absorption edge in zinc blende-type semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **8**, 90-91.
4. Cardona, M. & Greenaway, D.L. (1962) Reflectivity of gray tin single crystals in the fundamental absorption edge. *Phys. Rev.* **125**, 1291-1296.
5. Cardona, M. & Ronsenblum, B. (1964) Microwave observations of superconductivity above the upper critical field». *Phys. Lett.* **8**, 308-309.
6. Schaklee, K.L., Pollak, F.H. & Cardona M. (1965) Electroreflectante at a semiconductor-electrolyte interface». *Phys. Rev. Lett.* **15**, 883-885.
7. Pollak, F.H. & Cardona, M. (1968) Piezo-electroreflectances in Ge, GaAs and Si». *Phys. Rev.* **172**, 816-837.
8. Shaklee, K.L., Rowe, J.E. & Cardona M. (1968) New evidence for the existence of exciton effects at hyperbolic critical points. *Phys. Rev.* **174**, 828-830.
9. Cardona, M. (1969). *Modulation Spectroscopy of Solids* (Academic Press, new York, 1969).
10. Cardona, M. & F.H. Pollak (1966) Energy-band structure of Germanium and Silicon: The k_p method. *Phys. Rev.* **142**, 530-543.
11. Cardona, M. & Haensel, R. (1970) Optical properties of some compound semiconductors in the 36-150-eV region. *Phys. Rev. B* **1**, 2605-2612.
12. Cardona, M., Gudat, W., Koch, E.E., Skibowski, M., Sonntag, B. & Yu, P.Y. (1970) Core transitions and density of conduction states in the III-V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 659.
13. Ves, S. & Cardona, M. (1981) A new application of the diamond anvil cell: measurements under uniaxial stress. *Solid State Commun.* **38**, 1109-112.
14. Sanjurjo, J.A., López-Cruz, E., Vogl, P. & Cardona, M. (1983) Dependence on volume of the phonon frequencies and the IR effective charge of several III-V semiconductors. *Phys. Rev. B.* **28**, 4579.
15. Buchenauer, C.J., Cardona, M. & Pollak, F.H. (1971) Raman scattering in grey tin. *Phys. Rev. B* **3**, 1243.
16. Cerdeira, F., Dreybrodt & Cardona, M. (1971) Resonant Raman scattering in germanium. *Solid State Commun.* **10**, 591-595.
17. Cardona, M. Resonance Phenomena. In *Light Scattering in Solids II. Basic Concepts and Instrumentation*, edited by Manuel Cardona and G. Güntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Vol. 50, pp. 28.
18. Cardona, M. *Light Scattering in Solids (I a VI)* (Springer-Verlag, Berlin, 1975-1994).
19. Sood, A.K., Menéndez, J., Cardona, M. & Ploog, K. (1985) Second-order Raman scattering by confined optical phonons and interface vibrational modes in GaAs-AlAs superlattices. *Phys. Rev. B* **32**, 1412-1414 (1985).
20. Cardona, M. *Photoemission in Solids (I and II)* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1978-1979).
21. Grandke, T., Ley, L. & Cardona, M. (1977) Valence band structure of PbSe from angle resolved photoemission. *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1033-103.
22. Aspnes, D.E. (1973) Fourier transform detection system for rotating-analyzer ellipsometers. *Opt. Commun.* **8**, 222-225.
23. Viña, L. & Cardona, M. (1984) Effect of heavy doping on the optical properties and the band structure of silicon. *Phys. Rev. B* **29**, 6739-6751.
24. Fuchs, H.D., Grein, C.H., Thomsen, C., Cardona, M., Hansen, W.L., Haller, E.E. & Itoh, K. (1991) Comparison of the phonon spectra of Ge and natural Ge crystals: Effect of isotopic disorder. *Phys. Rev. B* **43**, 4835-4842.