

MODELADO DE LA FORMA DE LÍNEA DEL ESPECTRO RAMAN PARA UN SUBSTRATO DE CdTe

MODELING OF THE RAMAN SPECTRUM LINE FORM FOR A SUBSTRATE OF CdTe

Carlos Israel Medel Ruiz

Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara
carlos.medel@culagos.udg.mx

Resumen

En este trabajo utilizamos la espectroscopía Raman para examinar dos zonas de la superficie de un substrato de CdTe con valores de rugosidad media de 279 y 430 nm. Los espectros Raman se obtuvieron utilizando una longitud de onda de excitación de 830 nm en el rango de frecuencias de 120 a 380 cm^{-1} . La forma de línea del espectro Raman fue modelada utilizando una superposición lineal de funciones Lorentzianas ubicadas en las frecuencias correspondientes a fonones provenientes del centro de la primera zona de Brillouin. Los parámetros de ajuste son la altura del espectro y el ancho de línea, los cuales brindan información de la densidad de estados fonónicos y el tiempo de vida del fonón, respectivamente. Los resultados obtenidos son una herramienta que contribuye al entendimiento de la forma de línea del espectro Raman y a su uso para el análisis de superficies.

Palabra(s) Clave: Espectroscopía Raman, Función Lorentziana, Rugosidad superficial.

Abstract

In this work we use Raman spectroscopy to examine two areas of the surface of a CdTe substrate with mean roughness values of 279 and 430 nm. The Raman spectra were obtained using an excitation wavelength of 830 nm in the frequency range of 120 to 380 cm^{-1} . The line shape of the Raman spectrum was modeled using a linear superposition of Lorentzian functions located at the frequencies corresponding to phonons coming from the center of the first Brillouin zone. The adjustment parameters are the height of the spectrum and the line width, which

provide information on the density of phononic states and the lifetime of the phonon, respectively. The results obtained are a tool that contributes to the understanding of the line shape of the Raman spectrum and its use for surface analysis.

Keywords: *Raman spectroscopy, Lorentzian function, Surface roughness.*

1. Introducción

El telurio de cadmio (CdTe) es un compuesto cristalino semiconductor formado por los elementos químicos: cadmio (Cd, metal del grupo II-a) y telurio (Te, metaloide del grupo VI-a), tiene una estructura cristalina del tipo zinc-blenda con parámetro de red de 6.481 Å y una energía de la banda prohibida de absorción (tipo directo) de 1.529 eV a temperatura ambiente [Strauss A. J., 1977]. El CdTe ha demostrado un buen rendimiento óptico en un amplio rango de temperaturas y ha proporcionado la robustez mecánica adecuada para ser utilizado como material de substrato, sin embargo, es un material suave que se raya con facilidad y es propenso a la ruptura. El CdTe ha sido ampliamente estudiado debido a sus aplicaciones tecnológicas en áreas como optoelectrónica, conversión de energía solar, detección de rayos gama, entre otras [Ray S. C. *et al.*, 2013].

Por otro lado, la rugosidad superficial de un material semiconductor está relacionada directamente con la dispersión óptica y resistividad eléctrica, por lo tanto, es un parámetro importante a tener en cuenta al momento de diseñar y fabricar un dispositivo [Palasantzas G. *et al.*, 2003]. Por lo anterior, es importante contar con técnicas de caracterización superficial que no requieran entrar en contacto con la muestra, que sean no destructivas y que puedan ser implementadas en los sistemas de fabricación para lograr un monitoreo *in situ* y en tiempo real que arroje información de la calidad de la superficie en formación. A este respecto, la espectroscopía Raman se ha destacado por ser una poderosa sonda óptica rápida y no destructiva que permite obtener información de los estados vibracionales del material y es sensible a las condiciones de formación de superficies e interfaces [Kelley A. M., 2013].

La espectroscopía Raman (ER) es una técnica óptica mediante la cual se analiza la luz dispersada por la muestra en estudio al hacer incidir sobre ella un haz de luz monocromático. Desde el punto de vista cuántico, la ER es el resultado de la colisión inelástica del fotón incidente con los electrones de las moléculas del material, lo cual genera vibraciones cuantizadas de la red cristalina llamadas *fonones*. Cada material dispondrá de un conjunto de frecuencias vibracionales diferentes, propios de su composición molecular. El conjunto de dispersiones producido por cada molécula del material formará el espectro Raman característico de la muestra. La ER ha sido ampliamente usada en el estudio de materiales semiconductores, brindando información que permite determinar la calidad y composición de las superficies e interfaces; así como su homogeneidad, micro-cristalinidad, defectos estructurales, espesores de las capas y efectos de confinamiento en estructuras cuánticas [Sun C. *et al.*, 2016].

En este trabajo proponemos un modelo que utiliza funciones Lorentzianas para reproducir la forma de línea del espectro Raman para un substrato de CdTe con valores de rugosidad media de 279 y 430 nm. Para obtener los espectros Raman se utilizó una longitud de onda de excitación de 830 nm; la cual corresponde al borde del espectro de absorción óptico en donde se manifiestan los acoplamientos entre las vibraciones de red fundamentales y los fotones incidentes, además, esta longitud de onda de excitación fue seleccionada debido a su escasa presencia en la literatura científica [Frausto-Reyes C. *et al.*, 2006]. Hemos conseguido una concordancia aceptable entre los datos experimentales y el modelo propuesto, el cual arroja información relevante de la densidad de estados fonónicos y el tiempo de vida de los fonones presentes en el espectro Raman.

2. Métodos

El CdTe es un material semiconductor en el cual cada átomo de cadmio (Cd) tiene dos electrones de valencia mientras que cada átomo de telurio (Te) tiene seis electrones de valencia, todos estos electrones participan en la formación de los enlaces cristalinos dando lugar a un acomodo en el cual cada átomo de Cd tiene cuatro vecinos cercanos de Te y viceversa. En la figura 1 mostramos la

estructura cristalina del CdTe. La muestra usada en nuestro experimento fue un sustrato comercial de CdTe tipo P (alta densidad de portadores de carga libres) con orientación (0 0 1) y dimensiones de 5 x 5 x 1.0 mm. El sustrato tiene una cara pulida a la cual se le produjo una rugosidad superficial mediante un lijado suave con pasta de diamante. Usando un microscopio de fuerza atómica de la marca Digital Instruments modelo Dimension 3100, se seleccionó una región sobre la superficie con un área de 100 μm x 100 μm , en la cual se midieron zonas con rugosidad media de 279 nm. También se midió la cara del sustrato sin pulir, la cual presenta una rugosidad media de 430 nm. En figura 1, $a = 6.477$ es el parámetro de red y se ha sombreado el plano (0 0 1) considerado en el presente estudio.

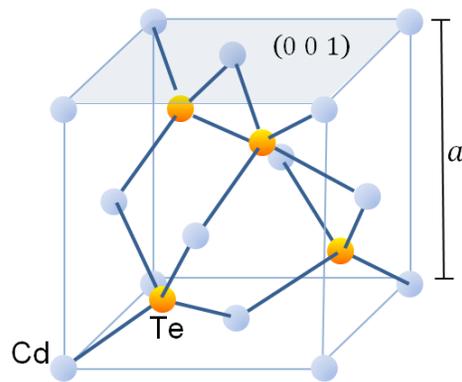


Figura 1 Estructura zinc-blenda del CdTe.

El espectro Raman fue medido usando un micro-Raman comercial modelo Ranishaw system 1000B que cuenta con una rejilla de 600 líneas/mm, una cámara CCD modelo Rem Cam de 1024 x 256 píxeles y utiliza un láser con longitud de onda de excitación de 830 nm; el cual es enfocado en un área aproximada con diámetro de 2 μm sobre la superficie de la muestra mediante el uso de un microscopio de 50x marca Leica (DMLM). Un filtro Notch se colocó entre el camino óptico del láser y el microscopio con la finalidad de suprimir las frecuencias espaciales menores a 130 cm^{-1} provenientes de la dispersión Rayleigh y del plasma del láser. El espectrómetro Raman fue calibrado usando la línea espectral de un sustrato de silicio ubicado en 520 cm^{-1} . El sistema de adquisición de datos

se realiza mediante el programa Grams instalado en el equipo. La intensidad de señal Raman (registrada en unidades arbitrarias) es la variable dependiente, los valores de frecuencia en el rango de 120 a 380 cm^{-1} corresponden a la variable independiente.

Un espectro Raman típico está formado por picos bien definidos ubicados en posiciones específicas que pueden ser relacionadas con la composición del material, si el pico presenta algún corrimiento en su frecuencia se considera que están presentes esfuerzos, tensiones o deformaciones [Gao Y. and Yin P., 2017]. La altura del pico es sensible a la cantidad de material presente en el caso de aleaciones, también es proporcional al número de fonones (densidad de estados fonónicos) y, para materiales polares, determina la simetría u orientación de la muestra [Tai F. C. *et al.*, 2009]. El ancho del pico frecuentemente se asocia a la calidad cristalina pero principalmente es utilizado para determinar el tiempo de vida del fonón [Beechem T and Graham S., 2008]. Por su forma, la función Lorentziana es relevante en el campo de las espectroscopías ya que permite simular y ajustar los perfiles experimentales de los espectros de dispersión. Matemáticamente, la forma general de una función Lorentziana queda descrita por ecuación 1.

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(x - x_0)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma\right)^2} \quad (1)$$

Donde x_0 es el valor correspondiente al centro del pico y Γ es el ancho de la curva medido a la mitad de la altura del pico. Para fines prácticos y mediante una sencilla manipulación algebraica de la ecuación 1, proponemos que la intensidad de señal Raman $I(\omega)$ puede ser ajustada usando la forma de línea Lorentziana; la cual será una función de la frecuencia ω , estará centrada en ω_0 , tendrá una altura C y su ancho será Γ tal como se muestra en ecuación 2.

$$I(\omega; \omega_0, C, \Gamma) = \frac{C}{1 + \frac{4(\omega - \omega_0)^2}{\Gamma^2}} \quad (2)$$

En la figura 2 se ilustra una función Lorentziana obtenida de la ecuación 2 con parámetros $C = 2$, $\Gamma = 2$ y $\omega_0 = 5$.

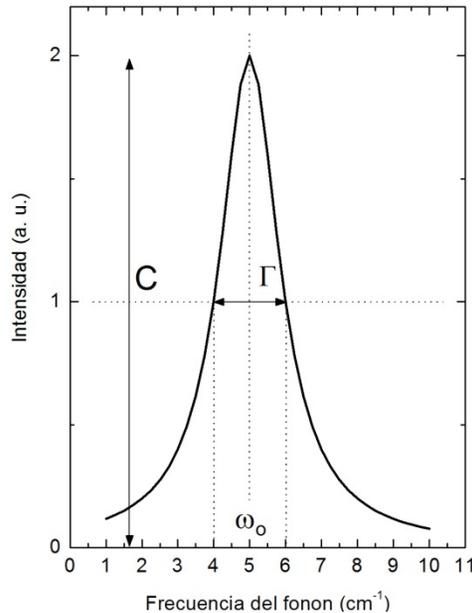


Figura 2 Forma de línea de una función Lorentziana.

Para reproducir la forma de línea del espectro Raman debemos ubicar la función Lorentziana descrita por la ecuación 2 en cada una de las posiciones de las frecuencias de los fonones, las cuales quedan determinadas por la curva de dispersión fonónica. Para el caso del CdTe, la curva de dispersión fonónica se muestra en la figura 3 [Rowe J. M. *et al.*, 1974]. Los valores de frecuencias principales considerados en nuestra modelación corresponden a fonones provenientes del centro de la primera zona de Brillouin, el cual es el punto de mayor simetría del material.

La curva de dispersión fonónica establece la relación existente entre el vector de onda del fonón (eje horizontal) y la frecuencia del fonón (eje vertical). El origen mostrado en la figura 3 representa los fonones provenientes del centro de la zona de Brillouin (punto Γ) cuyo vector de onda es igual a cero. Si existe una relajación de las reglas de selección debido a algún proceso que involucre la ruptura de la simetría o efecto de confinamiento, el vector de onda de los fonones se vuelve

diferente de cero y se produce un corrimiento en el valor de la frecuencia del fonón representada en el eje vertical de la figura 3. Un cristal de CdTe tendrá, en bulto, las frecuencias de los modos principales transversal óptico (TO) y longitudinal óptico (LO) en 137 cm^{-1} y 165 cm^{-1} respectivamente. En el espectro Raman pueden aparecer fonones cuyas frecuencias corresponden al doble de las frecuencias de los modos TO y LO, generando picos en 274 cm^{-1} (2TO) y 331 cm^{-1} (2LO), estos picos reciben el nombre de modos de segundo orden. La forma de línea del espectro Raman será la suma de cada una de las contribuciones de los fonones presentes.

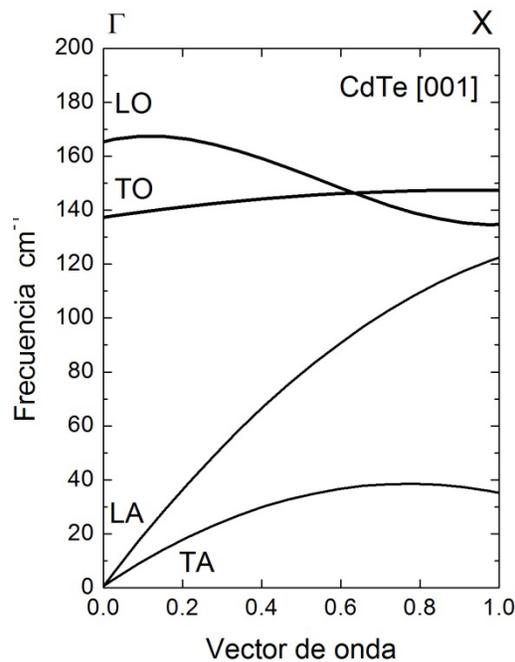


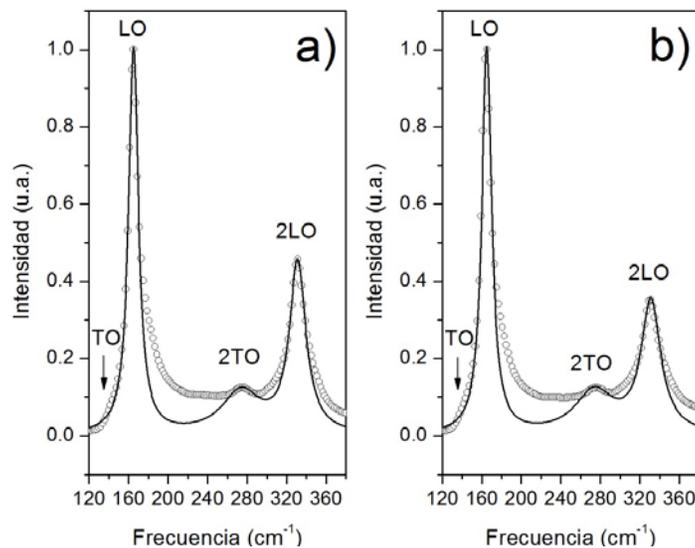
Figura 3 Curva de dispersión fonónica del CdTe.

3. Resultados

Los espectros Raman fueron medidos a temperatura ambiente utilizando una longitud de onda de excitación coherente de 830 nm (1.49 eV), la cual es enfocada sobre la superficie de la muestra. Primero se examinó, mediante microscopía de fuerza atómica, la cara del substrato sin pulir, registrando una rugosidad media de 430 nm. Posteriormente se procedió a medir el espectro Raman en el rango de

120 a 380 cm^{-1} , la intensidad de la señal (unidades arbitrarias) fue normalizada dividiendo el espectro entre el valor máximo de intensidad registrado en el modo LO ubicado en 165 cm^{-1} . El procedimiento anterior permite obtener la altura máxima del espectro igual a uno y es útil para visualizar con mayor claridad los cambios relativos entre los picos presentes.

En la figura 4a se muestra, con círculos abiertos, el espectro Raman experimental correspondiente a la muestra con rugosidad media de 430 nm. Para fines de comparación y obtenido de igual forma, en la figura 4b es presentado el espectro Raman experimental (círculos abiertos) para una región de la cara pulida del sustrato, a la cual se le indujo una rugosidad media de 279 nm mediante un lijado suave con pasta de diamante.



a) Rugosidad media de 430 nm.

b) Rugosidad media de 279 nm.

Figura 4 Espectro Raman experimental y ajuste para dos superficies de CdTe.

En los espectros Raman de la figura 4 se han señalado las posiciones correspondientes a las frecuencias de los modos TO, LO, 2TO y 2LO; los dos primeros tomados de la curva de dispersión fonónica mostrada en la figura 3 y sus respectivos modos de segundo orden.

Debido a que el modo TO no se aprecia como un pico en los espectros de la figura 4, para nuestro análisis hemos descartado su contribución. De igual manera, el

modo 2TO se presenta extremadamente suavizado por lo que no es posible considerarlo como un pico; sin embargo, hemos aplicado el ajuste de la función Lorentziana para ubicar su contribución en la forma de línea del espectro. Por lo anterior y en lo sucesivo, únicamente se tomarán en cuenta los picos provenientes de los modos de vibración correspondientes a los modos longitudinal óptico LO y su modo de segundo orden 2LO.

Para modelar la forma de línea del espectro Raman procedemos a aplicar la ecuación 2 a cada uno de los modos presentes en el espectro, tomando como parámetros de ajuste la frecuencia del modo en consideración (ω_0), la altura experimental del espectro (C) y el ancho de línea experimental (Γ).

Con el procedimiento anterior obtenemos las siguientes expresiones:

i) Para una rugosidad de 430 nm, ecuación 3.

$$I(\omega; \omega_0, C, \Gamma) = \frac{1}{1 + \frac{4(\omega - 165)^2}{(12)^2}} + \frac{0.11}{1 + \frac{4(\omega - 274)^2}{(48)^2}} + \frac{0.44}{1 + \frac{4(\omega - 331)^2}{(20)^2}} \quad (3)$$

ii) Para una rugosidad de 279 nm, ecuación 4.

$$I(\omega; \omega_0, C, \Gamma) = \frac{1}{1 + \frac{4(\omega - 165)^2}{(12)^2}} + \frac{0.11}{1 + \frac{4(\omega - 274)^2}{(48)^2}} + \frac{0.34}{1 + \frac{4(\omega - 331)^2}{(24)^2}} \quad (4)$$

Los resultados obtenidos al aplicar las ecuaciones 3 y 4 son mostrados con líneas continuas en la figura 4a y 4b, respectivamente. Se aprecia una aceptable concordancia entre los datos experimentales y el modelo propuesto. La altura experimental del espectro, modelada mediante el parámetro C , es proporcional a la densidad de estados fonónicos. Por otro lado; el ancho de línea experimental, modelado mediante el parámetro Γ , permite calcular el tiempo de vida del fonón mediante la ecuación 5 [Beechem T and Graham S., 2008].

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (5)$$

Donde τ es el tiempo de vida del fonón medido en picosegundos (ps) y \hbar es la constante de Planck modificada (5.3 cm⁻¹ ps). En la tabla 1 y 2 se visualizan en

forma resumida los resultados de los parámetros de ajuste utilizados para generar las líneas continuas de las figuras 4a y 4b junto con los valores de tiempo de vida de los fonones obtenidos de la ecuación 5 para cada uno de los modos presentes en las superficies con rugosidad media de 430 nm y 279 nm respectivamente.

Tabla 1 Resultados para una superficie con rugosidad media de 430 nm

	LO	2TO	2LO
C	1	0.11	0.44
Γ	12 cm ⁻¹	48 cm ⁻¹	20 cm ⁻¹
τ	0.44 ps	0.11 ps	0.26 ps

Tabla 2 Resultados para una superficie con rugosidad media de 279 nm

	LO	2TO	2LO
C	1	0.11	0.44
Γ	12 cm ⁻¹	48 cm ⁻¹	24 cm ⁻¹
τ	0.44 ps	0.11 ps	0.22 ps

4. Discusión

El espectro Raman para una superficie de CdTe con rugosidad media de 430 nm mostrado con círculos abiertos en la figura 4 a), presenta un fonón activo de primer orden en la frecuencia de 165 cm⁻¹ correspondiente al modo LO y dos fonones activos de segundo orden ubicados en las frecuencias de 274 cm⁻¹ y 331 cm⁻¹ que corresponden a los modos 2TO y 2LO respectivamente. Para identificar el origen de los fonones activos en el espectro Raman, comparamos los valores de las frecuencias a las cuales se presentan con aquellos dados por la curva de dispersión fonónica de la figura 3. Realizada la comparación anterior deducimos que los fonones activos cumplen la regla de selección en la que el vector de onda del fonón es igual a cero y, por lo tanto, provienen del centro de la primera zona de Brillouin correspondiente al punto de máxima simetría Γ . Con el mismo argumento y debido a que no se presenta ningún corrimiento en las frecuencias de los fonones activos del espectro Raman (círculos abiertos) de la figura 4b), también

deducimos que para una superficie de CdTe con rugosidad superficial media de 279 nm los fonones activos en el espectro Raman tienen vector de onda igual a cero y provienen del centro de la primera zona de Brillouin (punto Γ). Es importante notar que al comparar las dos formas de línea mostradas con círculos abiertos en la figura 4a y 4b junto con la información presentada en las tablas 1 y 2, los cambios significativos ocurren en el modo longitudinal óptico de segundo orden (2LO), registrándose una variación en la altura del pico y en el ancho de línea. Lo anterior puede ser explicado considerando que la densidad de estados fonónicos es máxima en el modo LO y no se ve afectada en forma considerable por la rugosidad de la superficie, es decir, los fonones tienden a estar presentes en este modo vibracional básico en el cual se manifiestan por más tiempo registrando la mayor vida media (0.44 ps). Debido a la energía de excitación utilizada en la iluminación de la superficie (1.49 eV), se generan fonones con el doble de frecuencia 2LO cuya densidad de estados fonónicos muestra ser sensible a la rugosidad de la superficie, lo que significa que la morfología superficial permitirá o no la presencia de estos modos. Según nuestros resultados experimentales, la densidad de fonones en el modo vibracional 2LO es mayor si la rugosidad de la superficie aumenta, lo que puede explicarse considerando que la discontinuidad de la superficie induce múltiples vibraciones de red. En consecuencia y debido a que el tiempo de vida de los fonones está limitado por su interacción con las condiciones de frontera de la red cristalina y los defectos de la misma, los fonones presentes en el modo vibracional 2LO tienen una vida media menor a medida que se reduzca la rugosidad de la superficie debido a que pueden recombinarse más rápidamente con los electrones de la red.

En conclusión, el uso de la superposición lineal de funciones Lorentzianas permite reproducir la forma de línea del espectro Raman para un sustrato de CdTe. Los parámetros de ajuste obtenidos brindan información de la densidad de estados fonónicos y el tiempo de vida del fonón para cada modo de vibración presente. El modo LO presenta la mayor densidad de estados fonónicos y la máxima vida media de los fonones, siendo independiente de la rugosidad de la superficie. Se observó que, bajo las condiciones del experimento, el modo 2LO es sensible a la

rugosidad de la superficie y su intensidad podría ser utilizada para estimarla de manera *in situ* o si se carece de un equipo de microscopía. Lo anterior contribuye a evaluar la contribución de los modos armónicos de segundo orden para el entendimiento del origen de la señal Raman y su impacto en el área de la caracterización superficial de materiales.

5. Pares Revisores

Revisor 1

Nombre: Luis Zamora Peredo
Institución: Universidad Veracruzana
Cédula Profesional: 5403593
Área de conocimiento: Física
Correo electrónico: luiszamora@uv.mx
Teléfono: 229 160 9090

Revisor 2

Nombre: Pedro Díaz Leyva
Institución: Universidad Autónoma Metropolitana
Cédula Profesional:
Área de conocimiento: Física de Materiales
Correo electrónico: pdleyva@xanum.uam.mx
Teléfono: 55 5804 4600 ext. 3814

6. Bibliografía y Referencias

- [1] Beechem T. and Grahama S. (2008). Temperature and doping dependence of phonon lifetimes and decay pathways in GaN. *Journal of Applied Physics* 103, 093507.
- [2] Frausto-Reyes C., Molina-Contreras J. R., Medina-Gutiérrez C., Calixto S. (2006). CdTe surface roughness by Raman spectroscopy using the 830 nm wavelength. *Spectrochimica Acta Part A*, 65, 51–55.
- [3] Strauss A. J. (1977). The physical properties of cadmium telluride. *Rev. Phys. Appl. (Paris)* 12, 167-184.
- [4] Gao Y. and Yin P. (2017). Origin of asymmetric broadening of Raman peak profiles in Si nanocrystals. *Scientific Reports*, 7:43602, DOI: 10.1038/srep43602.

- [5] Kelley A. M. (2013). Resonance Raman Overtone Intensities and Electron-Phonon Coupling Strengths in Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. A*, 117, 6143–6149.
- [6] Palasantzas G. and De Hosson Th. M. (2003). Effect of roughness on the conductivity of semiconducting thin films/quantum wells with double rough boundaries. *Journal of Applied Physics* 93, 320.
- [7] Ray S.C and Mallick Kaushik (2013). Cadmium Telluride (CdTe) Thin Film for Photovoltaic Applications. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 4, No. 4.
- [8] Rowe J. M., Nicklow R. M., Price D. L. and Zanio K. (1974). Lattice dynamics of cadmium telluride. *Physical Review B*, 10, 2, 671-675.
- [9] Sun C., Paulauskas T., Sen F. G., Lian G., Wang J., Buurma C., Chan M. K. Y., Klie R. F. and Kim M. J. (2016). Atomic and electronic structure of Lomer dislocations at CdTe bicrystal interface. *Scientific Reports*, 6:27009, DOI: 10.1038/srep27009.
- [10] Tai F. C., Lee S. C., Chen J., Weid C. and Change S. H. (2009). Multippeak fitting analysis of Raman spectra on DLCH film. *J. Raman Spectrosc.*, 40, 1055–1059.