TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
Matemaatika-Loodusteaduskond
Füüsikainstituut

Taaniel Uleksin

Peegelduse temperatuurisõltuvuse mõõtmine ja optiliste konstantide määramine $\mathbf{Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4}$-s

Bakalaureusetöö
Tehniline füüsika

Juhendajad:
PhD Urmas Nagel, KBFI
PhD Toomas Rõõm, KBFI
Kaasuhendaja:
PhD Jüri Krustok, TTÜ

Tallinn
2010

Autorideklaratsioon

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus.
Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.
Kinnitan, et antud töö koostamisel olen kõikide teiste autorite seisukohtadele, probleemipüstitustele, kogutud arvandmetele jms viidanud.

Töö autor Taaniel Uleksin

Allkiri . . . .   Kuupäev . . . .

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja Urmas Nagel

Allkiri . . . .   Kuupäev . . . .

Juhendaja Toomas Rõõm

Allkiri . . . .   Kuupäev . . . .

Sisukord

1 Sissejuhatus **4**

2 Ülevaade ainest $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$ **6**

3 Mõõtmismetoodika **7**
3.1 Optilised konstandid 7
3.1.1 Seosed optiliste konstantide vahel 9
3.1.2 Optiliste konstantide arvutamine peegeldusspektrist . . 10
3.2 Fourier' spektromeetria 12
3.2.1 Michelson'i interferomeetri tööpõhimõte 12
3.2.2 Interferogrammi mõõtmine ja spektri arvutamine . . . 12
3.2.3 Spektromeeter Vertex 80v 15
3.3 Väikeste kristallide madaltemperatuurse peegeldusspektri mõõtmine 17
3.3.1 Geomeetrilise teguri parandamine metallkile aurutamisega 18
3.3.2 Optiline heeliumi läbivoolu krüostaat KONTI-Cryostat-Spektro-A 20
3.3.3 Krüostaadi kasutamine koos spektromeetriga Vertex80v 21

4 Mõõtmiste tulemused ja järeldused **24**
4.1 $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$ peegeldusspektri temperatuurisõltuvus . . 24
4.1.1 Optilised foononid peegeldusspektris 25
4.2 Optiliste konstantide arvutamine 26
4.2.1 Keelutsooni laiuse temperatuurisõltuvus 28

5 Kokkuvõte **34**

A Peegeldusspektri lähendused **41**

B Neeldumiskoefitsiendi ruutjuur-sõltuvus **42**

Peatükk 1

Sissejuhatus

Tingituna kasvavast nõudlusest päikesepatareide järele on vajadus arendada välja üha odavamaid ja efektiivsemaid päikesepatareisid. Üks võimalikke kandidaate päikesepatarei absorberkihiks on aine $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$ (CZTSSe), mille komponendid on leitavad rohkesti maakoores ning mis ei ole mürgised. Tegu on küllalti uudse ainega, mille füüsikaliste omaduste kohta on vähe teada. Sellest on tekkinud ka vajadus antud ainet uurida. Kuna CZTSSe peegelduse temperatuurisõltuvuse kohta toatemperatuurist madalamtel temperatuuridel kirjanduses andmed puuduvad ja Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi Terahertsspektroskoopia laboris on võimalused mõõta peegelduse temperatuurisõltuvust, siis on valitud ka selline töö teema.

Töö eesmärgiks on, esiteks, Fourier spektromeetriga väikeste kristallide madaltemperatuursete peegeldusspektrite mõõtmismetoodika käivitamine Terahertsspektroskoopia laboratooriumis ja teiseks, pooljuhi CZTSSe optiliste konstantide ja nende kaudu keelutsooni laiuse määramine.

Töös uuritakse CZTSSe peegelduse temperatuurisõltuvuse mõõtmise võimalusi peamiselt infrapunases piirkonnas, aga ka nähtavas, kasutades Fourier' spektromeetriat ning meetodeid, kuidas määrata optilised konstandid mõõdetud peegeldusspektrist. Töös kasutatakse spektromeetrit Vertex 80v ning krüostaati KONTI-Cryostat-Spektro-A, kus hoitakse ning jahutatakse uuritavat objekti.

Töö esimeses peatükis põhjendatakse töö valikut, seatakse töö eesmärgid, antakse ülevaade informatsiooni kogumise ja töötlemise meetoditest ning antakse ülevaaade töö ülesehitusest. Teises peatükis antakse kõigepealt ülevaade ainest CZTSSe, vajalikkusest seda uurida ning praeguseni uuritud parameetritest. Kolmandas peatükis räägitakse kõigepealt optilistest konstantidest, mida aine CZTSSe puhul uurima hakatakse, antakse ka optiliste konstantide vahelised seosed ning nende arvutusvõimalused peegeldusspektrist. Tutvustatakse Fourier spektromeetriat, interferogrammi mõõtmist, selle töötlemist, et saada kiirguse spekter ning kuidas omakorda arvutada peegeldusspekter. Kirjeldatakse ka töös kasutatud spektromeetrit Vertex 80v. Kirjeldatakse väikeste ja ebaregulaarse geomeetriaga kristallide peegelduse temperatuurisõltuvuse mõõtmismeetodit ning antakse ülevaade krüostaadist KONTI-Cryostat-Spektro-A. Neljandas peatükis tuuakse ära peegelduse mõõtmiste tulemused erinevatel temperatuuridel, mõõtmistulemuste lähendused ning optiliste konstantid, mis antud lähenduse abil välja arvutati. Viiendas peatükis antakse kokkuvõte antud tööst ning sellest saadud tulemustest.

Peatükk 2

Ülevaade ainest $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$

Ühend $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$ (CZTSSe) on uus pooljuhtmaterjal, mida tahetakse kasutada päikesepatareides absorberkihina. Tänu üha suurenevale energiavajadusele ja fossiilsete kütuste vähenemisele on jõudsalt arenemas päikesepatareide tehnoloogia ja on tekkinud nõudlus odavamate päikesepatareide vastu, et päikesepatareid leiaksid laiemat kasutusala. Seni on suurt tähelepanu äratanud kalkopüriidid nagu näiteks $Cu(In,Ga)Se_2$, aga need sisaldavad haruldasi metalle nagu indium ja gallium [20]. CZTSSe eripäraks on see, et enamus selle komponentidest sisalduvad rohkesti maakoores ning seega ei ole need kallid. Samuti ei ole need mürgised [1].

Päikesepatareide efektiivsus, kus kasutatakse absorberkihina kalkopüriite, on 20 % [9]. CZTSSe-ga suurim saavutatud efektiivsus on aga on 9,6 %, mille saavutas IBM [23]. Arvutused on näidanud, et CZTSSe teoreetiline efektiivsuse piir on 32,2 % [14]. Kuna CZTSSe on küllalti uus materjal ei ole seda veel palju uuritud ja selletõttu ei ole selle aine mitmed füüsikalised omadused teada. Sellest ka vajadus uurida sellist pooljuhtmaterjali.

Seni tehtud uuringute järgi on CZTSSe näidanud p-tüüpi juhtivust ning kõrget optilist neelduvust ($\alpha \approx 10^5 \mathrm{cm}^{-1}$) [2]. CZTSSe laengukandjate kontsentratsioon on suurusjärgus $n \approx 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ [24]. Samuti on arvatud, et CZTSSe keelutsooni laius jääb optimaalse päikesepatarei absorber-kihi keelutsooni laiuse vahemikku 1,3 eV - 1,5 eV [8]. Röntgendifraktsiooni mõõtmised [22] on näidanud, et olenevalt $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$ S ja Se vahekorrast (x väärtusest) on aine kas stanniitse ($Cu_2ZnSnSe_4$) või kesteriitse (Cu_2ZnSnS_4) struktuuriga. Struktuuride erinevus hakkab tekkima $x \approx 0,15$ juures. Töös uuritud materjal, $Cu_{1,94}Zn_{1,02}Sn(Se_{0,21}S_{0,79})_4$, saadi Tallinna Tehnikaülikooli Pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetooli päikesepatareide laborist.

Peatükk 3

Mõõtmismetoodika

3.1 Optilised konstandid

Antud peatükis on kirjeldatud elektromagnetlaine vastasmõju ainega ning töös vaadeldavaid optilisi konstante, seoseid nende vahel ning kuidas neid arvutatakse mõõdetud peegeldusest.

Elektromagnetlaine vastastikmõju ainega on täielikult ära kirjeldatud Maxwell'i võrranditega

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \tag{3.1}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \tag{3.2}$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \tag{3.3}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{j}, \tag{3.4}$$

kus $\vec{E}$ on elektrivälja tugevus, $\vec{H}$ on magnetvälja tugevus, ρ on elektrilaengu tihedus, $\vec{j}$ on voolutihedus, ε_0 on dielektriline konstant $\left(\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12}\,\frac{\mathrm{F}}{\mathrm{m}}\right)$, μ_0 on magnetiline konstant $\left(\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\,\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{m}}\right)$.

Edaspidi vaadeldakse töös tasapinnalist elektromagnetlainet võrrandiga

$$\vec{E} = \vec{E_0} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)}, \tag{3.5}$$

kus $\vec{E_0}$ on elektrivälja amplituud, $\vec{q}$ on kompleksne lainevektor, $\vec{r}$ kohavektor ja ω ringsagedus. Komplekset lainevektorit saab esitada kujul

$$\vec{q} = \frac{\omega}{c} \cdot N(\omega) \cdot \overrightarrow{n_q}, \tag{3.6}$$

kus $N(\omega)$ on kompleksne murdumisnäitaja, c - valguse kiirus vaakumis ja $\overrightarrow{n_q}$ on $\vec{q}$ sihiline ühikvektor.

Valguse intensiivsus I avaldub elektrivälja tugevuse $\vec{E}$ kaudu järgmiselt [4]

$$I = \frac{1}{2}|\vec{E}|^2. \tag{3.7}$$

Kuna elektromagnetlaine on kompleksne suurus, siis üldjuhul on ka optilised konstandid kompleksed. Töös vaadeldakse järgmisi optilisi konstante:

- Peegeldus $R(\omega)$, mis on defineeritud kui peegeldunud ja pealelangeva valguse intensiivsuste suhe

$$I_{ref} = R(\omega)\, I_{inc}. \tag{3.8}$$

- Peegeldustegur $r(\omega)$, mis on defineeritud kui peegeldunud ja pealelangeva elektrivälja tugevuste suhe

$$\vec{E}_{ref} = r(\omega)\, \vec{E}_{inc}, \tag{3.9}$$

  kus $\vec{E}_{ref}$ ja $\vec{E}_{inc}$ on esitatavad võrrandiga (3.5).

- Kompleksne murdumisnäitaja $N(\omega)$

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)\, \mu(\omega)}, \tag{3.10}$$

  kus $\mu(\omega)$ on aine magnetiline läbitavus (kui aine ei ole magnetiline, siis $\mu = 1$).

- Dielektriline konstant $\varepsilon(\omega)$, mis näitab elektrivälja tugevuse vektori $\vec{E}$ ja elektrinihkevektori $\vec{D}$ suhet

$$\vec{D} = \varepsilon(\omega)\, \vec{E}. \tag{3.11}$$

- Erijuhtivus $\sigma(\omega)$, mis kirjeldab aine võimet juhtida elektrivoolu.

- Neeldumiskoefitsient $\alpha(\omega)$, mis näitab ainele peale kiirgava valguse intensiivsuse I_0 muutumist aines sügavusel x

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\omega)x}, \tag{3.12}$$

  kus $I(x)$ on valguse intensiivsus aines sügavusel x.

3.1.1 Seosed optiliste konstantide vahel

Selles alapeatükis antakse seosed eelmises alampeatükis vaadeldavate optiliste konstantide vahel. Antud seosed on olulised, et mõõdetud suurustest arvutada välja ülejäänud vaadeldavad optilised konstandid.
Mõõdetud peegelduse $R(\omega)$ ja peegeldusteguri $r(\omega)$ vahel kehtib seos

$$r(\omega) = \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)}, \tag{3.13}$$

kus $\theta(\omega)$ on pealelangeva ja peegeldunud elektriväljade faasi erinevus.
Nagu eelpool mainitud, esitatakse mitmed optilised konstandid kompleksetena. Järgnevalt vaadeldakse kompleksset murdumisnäitajat, kompleksset dielektrilist funktsiooni ning kompleksset erijuhtivust.

Komplekse murdumisnäitaja $N(\omega)$ reaalosaks on murdumisnäitaja $n(\omega)$ ja imaginaarosaks $K(\omega)$, mida nimetatakse ekstinktsiooniteguriks,

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega). \tag{3.14}$$

Dielektriline funktsioon ja erijuhtivus kompleksel kujul on

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \tag{3.15}$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega). \tag{3.16}$$

Kasutades valemit (3.10) eeldusel, et $\mu = 1$, saame valemitest (3.14) ja (3.15) seosed

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - K^2 \tag{3.17}$$

ja

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nK. \tag{3.18}$$

Komplekse juhtivuse $\sigma(\omega)$ ja dielektrilise funktsiooni $\varepsilon(\omega)$ vahel on seos [10]

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega}, \tag{3.19}$$

kust saame et

$$\sigma_1(\omega) = \varepsilon_0\omega\varepsilon_2(\omega) \tag{3.20}$$

ja

$$\sigma_2(\omega) = \varepsilon_0\omega(1 - \varepsilon_1(\omega)). \tag{3.21}$$

Elektromagnetlaine kujust (3.5), kompleksest lainevektorist (3.6) ja intensiivsusest (3.7) järeldub neeldumiskoefitsiendi $\alpha(\omega)$ ja ekstinktsiooniteguri $K(\omega)$ omavaheline seos

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega K(\omega)}{c}. \tag{3.22}$$

Seosed (3.19) kuni (3.21) on antud SI ühikutes. Seos ekstinktsiooniteguri ja neeldumiskoefitisendi vahel (3.22) on antud aga CGSE ühikutes, mida kasutatakse elektromagnetismis.

3.1.2 Optiliste konstantide arvutamine peegeldusspektrist

Optiliste konstantide arvutamiseks peegeldusspektrist on mitu võimalust. Antud alampeatükis on neist kirjeldatud kahte: Kramers-Kronig'i seoste kasutamine ning peegeldusspektri lähendamine Drude-Lorentz'i mudeliga.

1. **Optiliste konstantide arvutamine kasutades Kramers-Kronig'i seoseid.**
   Selleks, et arvutada otseselt optilisi konstante peegeldusspektrist, kasutatakse Kramers-Kronig'i seoseid. Nende seoste abil saab leida funktsiooni imaginaarosa kui on teada reaalosa ja vastupidi.
   Olgu $\alpha(\omega) = \alpha_1(\omega) + i\alpha_2(\omega)$ vastav kostefunktsioon. Vastavad Kramers-Kronig'i seosed antud funktsiooni jaoks on järgmised

$$\alpha_1(\omega) = \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \tag{3.23}$$

$$\alpha_2(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \tag{3.24}$$

   Võrrandeid (3.23) ja (3.24) nimetatakse ka Hilbert'i teisendusteks [10]. Neid teisendusi võib esitada ka kujul

$$\alpha_1(\omega) = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{+\infty} \frac{\omega'\alpha_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{3.25}$$

   ja

$$\alpha_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{+\infty} \frac{\alpha_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \tag{3.26}$$

   Võrrandites $\mathcal{P}$ tähistab Cauchy peaväärtust ehk eelpool olevad integraalid on esitatud kujul

$$\mathcal{P}\int_a^b f(x)\,dx = \lim_{\varepsilon \to 0}\left(\int_a^{c-\varepsilon} f(x)\,dx + \int_{c+\varepsilon}^{b} f(x)\,dx\right),$$

   kus $a \le c \le b$.

   Antud teisenduste tuletust võib leida mitmetest õpikutest [17, 10].
   Nüüd on võimalik välja arvutada mõõdetud peegelduse faasi $\theta(\omega)$ kasutades Kramers-Kronig'i seoseid. Esmalt võtame peegeldustegurist (3.13) logaritmi

$$\ln r(\omega) = \ln\sqrt{R(\omega)} + i\theta(\omega). \tag{3.27}$$

Nüüd saab leida faasi kasutades Kramers-Kronig'i seost (3.26), et leida faas

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{+\infty}\frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}d\omega'. \tag{3.28}$$

Mõõdetud peegelduse $R(\omega)$ ja Kramers-Kronig'i teisenduste abil saadud faasi $\theta(\omega)$ kaudu on võimalik arvutada murdumisnäitaja ja neeldumistegur järgmiste seoste abil [21, 10]:

$$n(\omega) = \frac{1-R(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)}, \tag{3.29}$$

$$K(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)}\sin\theta(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)}. \tag{3.30}$$

Saadud murdumisnäitaja ja neeldumisteguri kaudu saab arvutada välja ülejäänud optilised suurused $\varepsilon(\omega)$ ja $\sigma(\omega)$ eelmises alampeatükis esitatud seoste (3.17), (3.18), (3.21) ja (3.21) abil.

2. **Peegeldusspektri lähendamine Drude-Lorentz'i mudeliga.**
Aines, milles on l harmoonilist ostsillaatorit, avaldub dielektriline funktsioon Drude-Lorentz'i mudeli järgi järgmiselt [18, 4]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{j=1}^{l}\frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2-\omega^2-i\omega\gamma_j}, \tag{3.31}$$

kus ω_{pj} on plasmasagedus, mis iseloomustab ostsillaatori tugevust, ω_{0j} on omavõnkesagedus ja γ_j on hajumissagedus ning $\varepsilon(\infty)$ nende ostsillaatorite panus dieletrilise funktsiooni reaalossa, mida summas ei arvestata ning mille sagedus on suurem kui suurim arvestatav sagedus $\max\omega_{0j}$. Kui arvestatud on kõiki harmoonilisi ostsillaatoreid, siis $\varepsilon(\infty) = 1$.

Drude-Lorentz'i mudel ühendab endas Drude mudelit, mis kirjeldab vabade laengukandjate ($\omega_0 = 0$) liikumist elektrivälja mõjul ja Lorentz'i mudelit seotud laengukandjatele ω_0 on nullist erinev. Plasmasagedus Drude mudelis on [13]

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}, \tag{3.32}$$

kus n on laengukandjate tihedus, e - laengukandja laeng, m - laengukandja efektiivne mass.

Võrrandist (3.31) saab avaldada dielektrilise funktsiooni reaal- ja imaginaarosa:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{j=1}^{l} \frac{\omega_{pj}^2 \left(\omega_{0j}^2 - \omega^2\right)}{\left(\omega_{0j}^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega\gamma_j\right)^2}, \tag{3.33}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \sum_{j=1}^{l} \frac{\omega\gamma_j\omega_{pj}^2}{\left(\omega_{0j}^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega\gamma_j\right)^2}, \tag{3.34}$$

millest saab avaldada ülejäänud vaadeldavad optilised konstandid, kasutades ära eelmises alampeatükis kirjeldatud seoseid.

3.2 Fourier' spektromeetria

Interferomeetriaks nimetatakse kahe või rohkema laine interferentsi uurimist. Laineid, mida uuritakse, liidetakse kokku interferomeetri abil ja saadakse tulemus, mida nimetatakse interferogrammiks. Saadud interferogrammile tehaks Fourier' teisendus, et saada uuritav spekter. Sellest ka nimetus, Fourier' spektromeetria. Interferomeetriast ja Fourier' spektromeetriast on kirjutatud mitmetes raamatutes, näiteks [7].

Selles alampeatükis räägitakse Michelson'i interferomeetri tööpõhimõttest ning sellest, kuidas toimub interferogrammi mõõtmine ning spektri arvutamine sellest. Samuti antakse kirjeldus töös kasutatud spektromeetrist Vertex 80v.

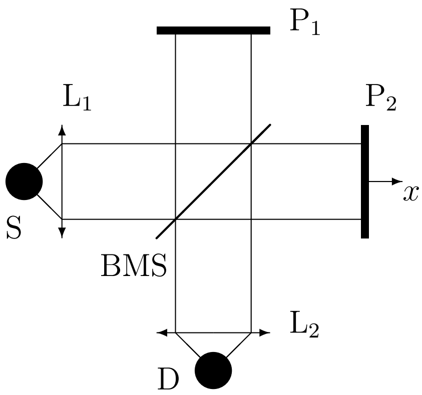
3.2.1 Michelson'i interferomeetri tööpõhimõte

Fourier' spektromeetrias kasutatakse üldiselt Michelson'i tüüpi interferomeetrit, mis jagab esmase kiire kaheks. Need kaks kiirt läbivad erineva teepikkuse, enne kui need jälle liidetakse.

Joonisel 3.1 on näidatud Michelson'i interferomeetri põhimõtteline skeem. Esmalt läbib kiirgusallika S poolt kiiratud kiirgus läätse L_1, mis teeb kiired paralleelseks, siis läbivad kiired kiirtejagaja BMS, kust pooled kiired lähevad paigaloleva peegli P_1 suunas ning ülejäänud liikuva peegli P_2 suunas. Kiired hiljem taasühinevad kui läbivad taas kiirtejagaja ning need suunatakse detektorisse D läbi läätse L_2. Detektorisse jõudes on kiired läbinud erineva teepikkuse (nad on käiguvahega x) tänu liigutatavale peeglile.

3.2.2 Interferogrammi mõõtmine ja spektri arvutamine

Monokromaatse laineallika puhul avaldub detektorile langeva valguse intensiivsus spektraalvahemiku $d\tilde{\nu}$ kohta antud käiguvahe x ja lainearvu $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} =$



Joonis 3.1: Michelson'i interferomeeter. S - kiirgusallikas, D - detektor, P_1 - paigalolev peegel, P_2 - liigutatav peegel, BMS - kiirtejagaja, L_1 ja L_2 on koondavad läätsed.

$\frac{\omega}{2\pi c}$ korral järgmiselt:

$$I\left(x,\tilde{\nu}\right)=B\left(\tilde{\nu}\right)+B\left(\tilde{\nu}\right)\cos\left(2\pi\tilde{\nu}x\right), \tag{3.35}$$

kus $B\left(\tilde{\nu}\right)d\tilde{\nu}$ on valguse võimsus antud lainearvuvahemikus $\tilde{\nu}$; $\tilde{\nu}+d\tilde{\nu}$. Kuna kiirgusallikas ei ole monokromaatne, vaid kiirgab kõigil lainepikkustel, siis avaldub mõõdetud interferogramm integraalina üle kõikide lainepikkuste

$$I\left(x\right)=\int_0^\infty B\left(\tilde{\nu}\right)d\tilde{\nu}+\int_0^\infty B\left(\tilde{\nu}\right)\cos\left(2\pi\tilde{\nu}x\right)d\tilde{\nu}. \tag{3.36}$$

Kuna

$$I\left(0\right)=2\int_0^\infty B\left(\tilde{\nu}\right)d\tilde{\nu}, \tag{3.37}$$

siis saame avaldise (3.36) ümber kirjutada kujul

$$I\left(x\right)=\frac{1}{2}I\left(0\right)+\int_0^\infty B\left(\tilde{\nu}\right)\cos\left(2\pi\tilde{\nu}x\right)d\tilde{\nu}. \tag{3.38}$$

$I\left(0\right)$ on aga invariantne (ei sõltu x-st), seega võib vaadelda interferogrammi kujul

$$M\left(x\right)=\int_0^\infty B\left(\tilde{\nu}\right)\cos\left(2\pi\tilde{\nu}x\right)d\tilde{\nu}, \tag{3.39}$$

mis kujutab endast Fourier' koosinusteisendust ning millele saab teha koosinuse pöördteisenduse, et leida võimsusspekter $B\left(\tilde{\nu}\right)$

$$B\left(\tilde{\nu}\right)=\int_0^\infty M\left(x\right)\cos\left(2\pi\tilde{\nu}x\right)dx. \tag{3.40}$$

Teisendus (3.40) töötab ainult sümmeetriliste interferogrammidega ehk siis kui $I(x)$ on paarisfunktsioon $(I(x) = I(-x))$. Paraku ei ole interferogramm eksperimentides alati sümmeetriline tänu elektroonilistele ja optilistele efektidele [12]. Tekib faasiviga $\varphi(\tilde{\nu})$, mis on paaritu funktsioon $(\varphi(-\tilde{\nu}) = -\varphi(\tilde{\nu}))$. Faasiviga esineb interferogrammis kujul

$$M(x) = \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x + \varphi(\tilde{\nu}))\, d\tilde{\nu}, \tag{3.41}$$

mida võib vaadelda ka tavalise Fourier' teisendusena

$$M(x) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty B(\tilde{\nu})\, e^{-2\pi i\tilde{\nu}x} e^{-i\varphi(\tilde{\nu})} d\tilde{\nu}. \tag{3.42}$$

Faasiviga sõltub lainepikkusest aeglaselt, erinevalt näiteks tugevatest spektrijoontest ja nii piisab ebasümmeetrilise interferogrammi mõõtmisest, kus nullkäiguvahest negatiivsele poolele jäävat osa mõõdetakse vähem ning selle järgi arvutatakse faasikorrektsioon [11].

Eksperimentides ei ole võimalik mõõta interferogrammi lõpmatuseni, vaid teatud käiguvaheni x_{max}. Selle tõttu kasutatakse aknafunktsioone, et saada parem tulemus Fourier' pöördel. Kui võtta otse mõõdetud interferogrammist Fourier' pööre ehk korrutades interferogrammi läbi aknafunktsiooniga

$$w(x) = \begin{cases} 1 & \text{kui } |x| \le x_{max} \\ 0 & \text{kui } |x| > x_{max} \end{cases}, \tag{3.43}$$

saadakse tulemus, kus esineb mitmeid lainetusi, seega tuleb siledama tulemuse saamiseks kasutada teistsugust aknafunktsiooni. Antud töös kasutati Blackman-Harris'e kolmeliikmelist aknafunktsiooni

$$w(x) = \begin{cases} \sum_{n=0}^{2} a_n \cos\left(\frac{2n\pi x}{x_{max}}\right) & \text{kui } |x| \le x_{max} \\ 0 & \text{kui } |x| > x_{max} \end{cases}, \tag{3.44}$$

kus a_0, a_1 ja a_2 on kordajad.

Pärast interferogrammi mõõtmist, selle läbikorrutamist aknafunktsiooniga $w(x)$ ning Fourier' pööret saadakse alles võimsusspekter. Peegeldusspektri saamiseks tuleb aga mõõta kahe objekti võimsusspekter. Neist üks on uuritav objekt, mille peegeldusspektrit tahetakse teada ning teine on etalon, mille suhtes peegeldusspektrit leitakse. Lõpuks saadakse suhteline peegeldusspekter kui jagatakse uuritava objekti võimsusspekter $B_{obj}(\tilde{\nu})$ etaloni võimsusspektriga $B_{ref}(\tilde{\nu})$

$$R_{rel}(\tilde{\nu}) = \frac{B_{obj}(\tilde{\nu})}{B_{ref}(\tilde{\nu})}. \tag{3.45}$$

3.2.3 Spektromeeter Vertex 80v

Läbi viidud eksperimentides kasutati firmas Bruker valmistatud spektromeetrit Vertex 80v. Vertex 80v'ga on võimalik mõõta järgmistes spektraalregioonides:

- kaug-infrapunane piirkond $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $1\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$,
- kesk-infrapunane piirkond $1\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $4\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$,
- lähi-infrapunane piirkond $4\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $14\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$,
- nähtav piirkond $14\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $25\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$,
- ultravioletne piirkond $25\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $50\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Joonisel 3.2 on näha spektromeetri Vertex 80v skeem ja kiirte käik. Vertex 80v on põhimõttelt sarnane Michelson'i interferomeetrile. Erinevate kiirguste allikaid on mitu ning olenevalt mõõtepiirkonnast, sõltub ka allikate ümbruses olevate peeglite asend. Samuti on spektromeetris üks paigalolev peegel kiirtejagaja ja liigutatava peegli vahel, mis on paigutatud sinna selleks, et korrigeerida liikuva peegli mittetasapinnalisest liikumisest tekkivaid vigu. Samuti ei koonda kiiri läätsed nagu joonisel 3.1 vaid aluminiseeritud paraboolsed peeglid, mis tagavad laia tööpiirkonna. Peeglid, mis koondavad kiire bolomeetrisse X_2 on kullatud, et vähendada kadusid kaug-infrapunases piirkonnas.

Järgnevalt on kirjeldatud eksperimendis kasutatud kiirgusallikad, kiirtejagajad ja detektorid.

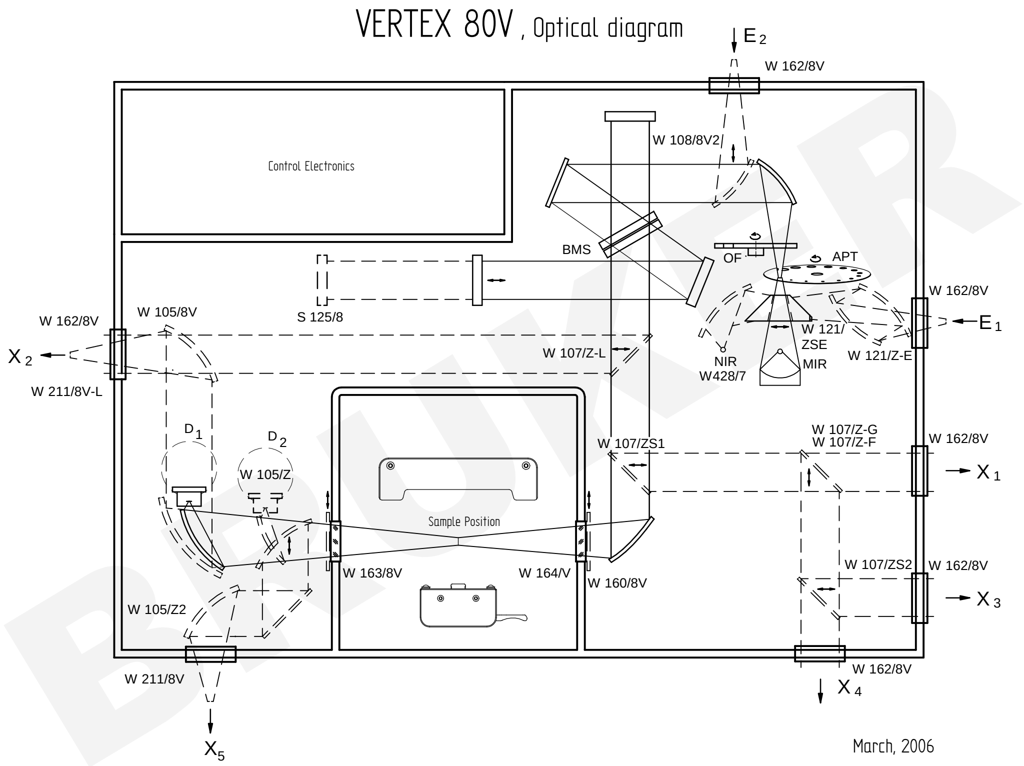
1. **Kiirgusallikad**

   (a) Globar - Globar (inglise keelest *glow* - helendama ja *bar* - latt) on I-kujuline SiC tükk, mis kiirgab infrapunast (nii lähi-, kesk- kui ka kauginfrapunast) kiirgust. Kasutatav globar on õhkjahutusega. Joonisel 3.2 asub globar seal, kus on märgitud kesk-infrapuna kiirguse allikas (MIR).

   (b) Halogeenlamp - Halogeenlamp on hõõglamp (antud juhul oli hõõgniidiks volfram), kuhu lisaks inertsele gaasile on lisatud ka halogeenühendeid. Halogeenlampi kasutatakse lähi-infrapuna, nähtava ja ultraviolettkiirguse allikana. Joonisel 3.2 asub halogeenlamp seal, kus on märgitud lähi-infrapuna kiirguse allikas (NIR).

2. **Kiirtejagajad**

   (a) Mylar $6\mu\mathrm{m}$, kasutusvahemik (lainearvuvahemik, kus antud kiirtejagajat kasutatakse) $30\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $680\,\mathrm{cm}^{-1}$.



Joonis 3.2: Spektromeetri Vertex 80v skeem ja kiirte käik. MIR - kesk-infrapunase kiirguse allikas, NIR - lähi-infrapunase kiirguse allikas, APT - apertuuri ketas, mis määrab kiire suuruse, BMS - kiirtejagaja, D_2 - detektori asukoht, X_2 - bolomeetri asukoht, Sample Position ja seda übritsev ruum - objektikamber.

(b) KBr, kasutusvahemik $350\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $8\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$.

(c) CaF_2, kasutusvahemik $4\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $50\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$.

3. **Detektorid**

Detektorite tundlikkust hinnatakse enamasti dektektiivsuse või mürale vastava võimsuse järgi. Detektiivsus defineeritakse järgnevalt

$$D^* = \frac{\sqrt{S_D}}{NEP}, \tag{3.46}$$

kus S_D on detektori pindala cm^2-s, NEP (*noise equivalent power*) -

mürale vastav võimsus, mis on omakorda defineeritud järgmiselt

$$NEP = \frac{\Phi}{\sqrt{\Delta f S/N}}, \tag{3.47}$$

kus Φ on kiirguse võimsus, Δf - elektriline ribalaius, S/N - signaali ja müra suhe. Detektiivsuse ühik on $\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{W}}\sqrt{\mathrm{Hz}}$ ja NEP ühik on $\mathrm{W}\sqrt{\mathrm{Hz}}$. Antud töös kasutati kahte tüüpi detektoreid: bolomeetrit (Si) ja fotodetektoreid (MCT, InSb, Si ja GaP). Bolomeeter mõõdab elemendi takistuse muutumist, mis on põhjustatud temperatuurimuutusest, mis omakorda on põhjustatud pealelangeva kiirguse neeldumisest. Fotodetektorid omakorda jagunevad kaheks: esimene kasutab ära sisemist fotoefekti ehk pooljuhi juhtivuse muutumist peale kiirgava valguse toimel (MCT, InSb) ning teine kasutab ära p-n siiret ehk seal tekib elektrivool pealelangeva kiirguse toimel (Si, GaP).

(a) Si bolomeeter, millel $NEP < 10^{-13}\,\mathrm{W}\sqrt{\mathrm{Hz}}$ ning töötamispiirkond (lainearvu vahemik, kus detektorit kasutatakse) $8\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $600\,\mathrm{cm}^{-1}$. Si bolomeetrit jahutatakse temperatuurile 4,2 K vedela heeliumiga selleks, et ta oleks piisavalt tundlik.

(b) MCT (inglisekeelne lühend *mercury cadmium telluride* - elavhõbe kaadmium telluriit), millel $D^* > 2 \cdot 10^{10}\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{W}}\sqrt{\mathrm{Hz}}$ ning töötamispiikond $600\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $12\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$. MCT jahutatakse temperatuurile 78 K vedela lämmastikuga.

(c) InSb, millel $D^* > 1,5{\cdot}10^{11}\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{W}}\sqrt{\mathrm{Hz}}$ ning töötamispiikond $1\,850\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $10\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$. InSb-t jahutatakse vedela lämmastikuga.

(d) Si-diood, millel $NEP < 10^{-14}\,\mathrm{W}\sqrt{\mathrm{Hz}}$ ning töötamispiirkond $9\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $25\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Si-diood töötab toatemperatuuril.

(e) GaP-diood, millel $NEP < 5 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{W}\sqrt{\mathrm{Hz}}$ ning töötamispiirkond $18\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $50\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$. GaP-diood töötab toatemperatuuril.

Kõik andmed nagu tundlikkus ja mõõtepiirkond on võetud allikast [6]

3.3 Väikeste kristallide madaltemperatuurse peegeldusspektri mõõtmine

Väikesed kiristallid, mille suurus on alla ühe millimeetri üldiselt ebatasase pinnaga. Kui mõõta ebaregulaarse geomeetriaga objekti peegeldusspektrit, kasutades etaloniks siledat peeglit ehk jagades objekti võimsusspektri peegli võimsusspektriga, et saada suhteline peegeldusspekter (objekti peegeldusspekter etaloni suhtes) saadakse tulemus, mis on mõjutatud objekti geomeetriast. Sama efekt juhtub ka siis kui tegu on küll väikese ja sileda objektiga, aga tema äär on ebaregulaarse kujuga. Samuti võib tekkida probleeme kauginfrapunases piirkonnas, kus valguslaiku ei saa teha piisavalt väikeseks, et ta ainult objekti pinda kataks. Väikeste ja ebaregulaarse geomeetriaga objektide mõõtmisest võib lähemalt lugeda artiklist [15].

Järgmistes alampeatükides on kirjeldatud meetodid väikeste ja ebaregulaarse geomeetriaga kristallide mõõtmise meetodit ja aparatuuri.

3.3.1 Geomeetrilise teguri parandamine metallkile aurutamisega

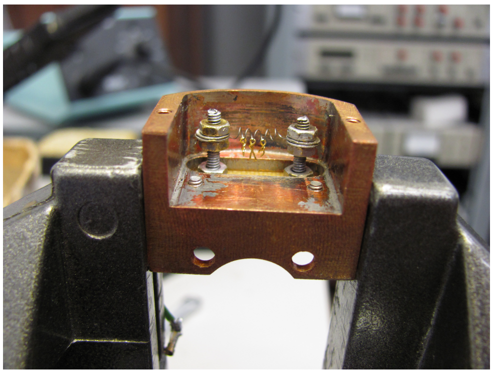
Selleks, et vabaneda geomeetrilistest iseärasustest aurutatakse mõõdetavale objektile metall, mille peegeldusspekter on teada (peamiselt kuld või alumiinium). Aurutatud metallkile peab olema piisavalt õhuke, et ta ei muudaks eriliselt mõõdetava objekti geomeetrilist struktuuri, aga piisavalt paks, et kiirgus ei tungiks sellest läbi.

Mõõtes objekti suhtelise peegeldusspektri ja tema peale aurutatud metalli suhtelise peegeldusspektri, saadakse absoluutne peegeldusspekter kui jagatakse objekti suhteline peegelduspekter aurutatud tuntud metalli relatiivse peegeldusspektriga ning omakorda korrutatakse selle metalli peegeldusspektriga

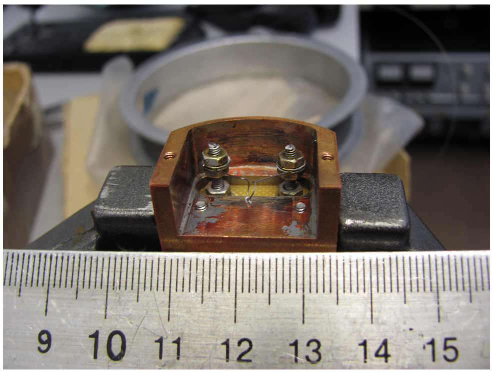
$$R_{abs}(\tilde{\nu}) = \frac{B_{obj}(\tilde{\nu})}{B_{ref}(\tilde{\nu})} \cdot \left(\frac{B_{met}(\tilde{\nu})}{B_{ref}(\tilde{\nu})}\right)^{-1} \cdot R_{met}(\tilde{\nu}). \tag{3.48}$$

Eksperimentides kasutati aurutit, kus volframist traadile, kuhu oli kinnitatud kulla või alumiiniumi tükikesi, rakendati alalisvoolu, mille tulemusel volframtraat soojenes ning sealt aurustus metall mõõdetavale objektile. Töös kasutati alalisvooluallikat Agilent E3632A. Alalisvoolu määrati järgmiste parameetritega: voolutugevus - maksimaalne voolutugevus, mis rakendatakse; ülesminekuaeg - aeg, mille jooksul jõutakse 0 A-st maksimaalse voolutugevuseni ja hoidmisaeg - aeg, kaua hoitakse maksimaalset voolutugevust. Kõik aurutamised toimusid toatemperatuuril (300 K). Kulla ja alumiiniumi mitmete parameetrite (erisoojus, küllastunud auru rõhk jms) erinevuse tõttu erinesid ka kummagi aurutid oma ehituse poolest. Alljärgnevalt on kirjeldatud kulla ja alumiiniumi auruti ehitused ning aurutamiseks kasutatud parameetrid.

1. **Kulla aurutamine.**
   Kulla auruti (joonis 3.3) koosnes spiraali keeratud volframtraadist, kuhu oli kinnitatud kolm kulla traati, läbimõõduga 0,25 mm ja igaüks



Joonis 3.3: Kulla auruti eemaldatuna krüostaadist



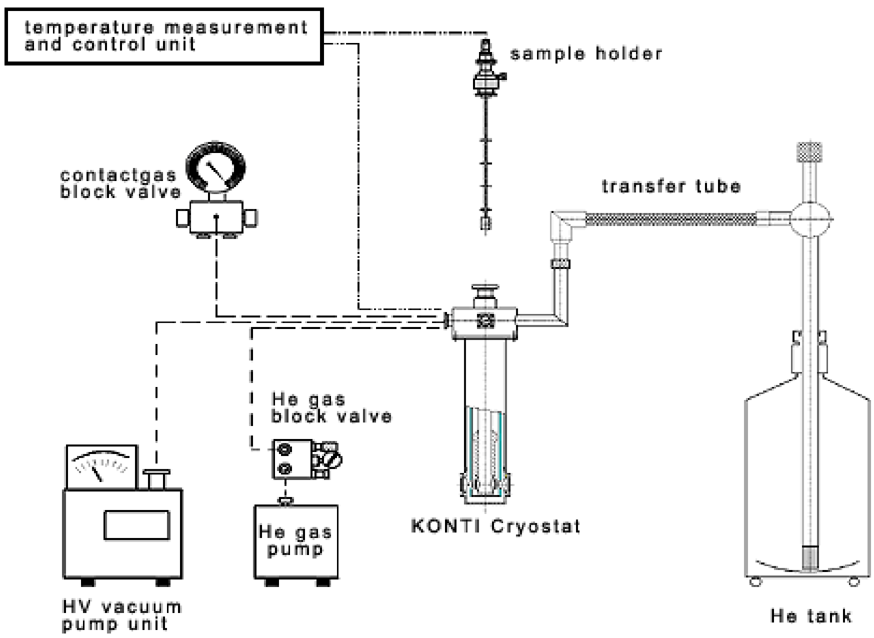
Joonis 3.4: Alumiiniumi auruti eemaldatuna krüostaadist

pikkusega 8 mm. Volframtraadi läbimõõt oli 0,14 mm ning spiraali keeru läbimõõt oli 1,3 mm.

Kulla aurutamisel kasutati voolutugevust 3 A ülesminekuajaga 30 s ja hoidmisajaga 30 s.

2. **Alumiiniumi aurutamine.**
   Alumiiniumi auruti (joonis 3.4) koosnes volframtraadist läbimõõduga 0,2 mm, kuhu oli tehtud üks silmus läbimõõduga 2,3 mm. Silmuse otsa oli kinnitatud üks alumiiniumi tükk.

   Alumiiniumi aurutamisel kasutati voolutugevust 5,5 A ülesminekuajaga 60 s ja hoidmisajaga 30 s. Suurema voolutugevuse tõttu oli vaja kasutada ka suurema läbimõõduga volframtraati, sest 0,14 mm läbimõõduga volframtraat põles antud voolutugevuse juures läbi.



Joonis 3.5: KONTI krüostaadi üldine skeem. KONTI Cryostat - krüostaat, sample holder - objektihoidja, He tank - heeliumimahuti, transfer tube - heeliumi ülekandetoru, He gas pump - heeliumgaasi pump, HV vacuum pump unit - vaakumpump, temperature measurement and control unit - temperatuurikontroller, He-gas block valve - magnetiline ventiil

3.3.2 Optiline heeliumi läbivoolu krüostaat KONTI-Cryostat-Spektro-A

Eksperimentides kasutati KONTI-Cryostat-Spektro-A krüostaati objektide hoidmiseks ning jahutamiseks. Töös kasutatud krüostaadiga on võimalik teha optilisi mõõtmisi temperatuuridel 4,5 K kuni 325 K. Joonisel 3.5 on toodud KONTI krüostaadi üldine skeem. Skeemil võib näha krüostaati ning objektihoidjat, mis on ühendatud järgmiste osadega:

- Heeliumimahuti, kus hoiti vedelat heeliumi ning kust pumbati seda ülekandetoru kaudu krüostaati.
- Heeliumigaasi pump, mis tekitas krüostaadi heeliumianumas alarõhku, et sinna saaks vedel heelium voolata.
- Vaakumpump, mis hoidis vaakumit krüostaadi objektikambris (rõhk

krüostaadis mõõtmise ajal oli suurjusjärgus 10^{-6} mbar).

- Temperatuurikontroller, mis hoidis objekti soovitud temperatuuril, mõõtes kahe Si-dioodiga temperatuuri objekti übruses ning vastavalt sellele reguleeris küttepinget, mida rakendada ahjule mõõdetava objekti läheduses, ning heeliumi läbivoolu, mida kontrolliti magnetilise ventiili reguleerimisega. Töös kasutati kontrollerit CryoVac TIC 304-MA.

Lisaks joonisel näidatud osadele on krüostaadil ka Berger Lahr samm-mootor koos TwinLine TLC 411 kontrolleriga, et muuta objektihoidja kõrgust, millega saab määrata, kas mõõdetakse objekti või etaloni.

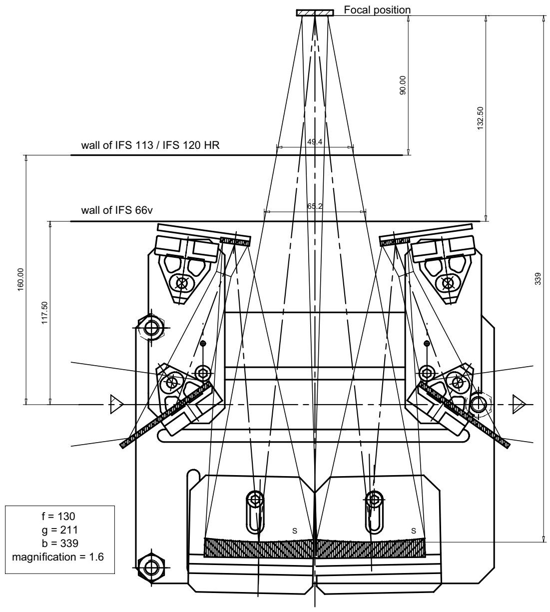
3.3.3 Krüostaadi kasutamine koos spektromeetriga Vertex80v

Objekti peegeldusspektri mõõtmiseks spektromeetriga Vertex80v, paigutati objektikambrisse Bruker A 515/QB peeglite süsteem, mis juhtis kiire objektile ning sealt tagasipeegeldunud kiire detektorisse. Peeglite süsteem on toodud joonisel 3.6. Vertex 80v joonisel (joonis 3.2) oleks joonis 3.6 orienteeritud nii, et peegelsüsteemi fokaalpositsioon (*focal position*) asuks joonise allotsas.

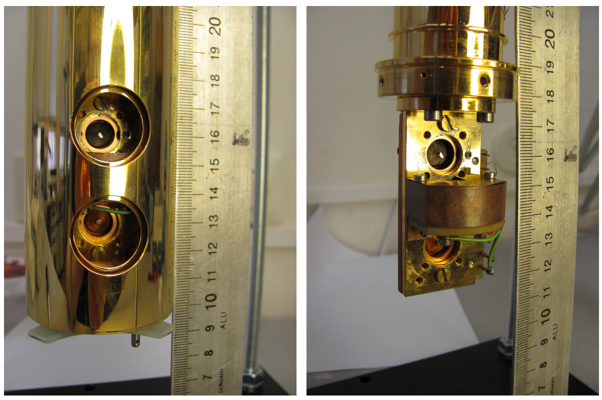
Objektihoidjas asetati mõõdetav objekt ja etalon koonuste otsa (joonis 3.7), et objektist või etalonpeeglist mööda läinud valgus ei peegelduks detektorisse. Objekt ja etalonpeegel kinnitati koonuse otsa kasutades epoksüliimi. Objektile langev kiir peaks olema nii suur, et see kataks kogu objekti pinna. Mõõdetud eksperimendis oli objekti ja etalonpeegli läbimõõt veidi ühe millimeetri suurusjärgus (ebaregulaarse kuju tõttu ei saa täpset hinnangut anda objekti mõõtmete kohta). Valguslaik kattis objekti täielikult, kuid ei olnud liiga suur. ning selleks, et katta objekti pind valgusega, kasutati apertuuri 0,25 mm.

Krüostaat on eraldatud spektromeetri objektikambrist aknaga, mis asetati nii, et ta moodustaks 10° nurga vertikaaltasandiga, selleks, et aknalt ei peegelduks valgust detektorisse. Mõõtmistel kasutati järgmistest materjalidest aknaid [5, 19]:

1. Polüpropüleen ($(C_3H_6)_n$), kasulik piirkond (lainearvu vahemik, kus aken laseb enamuse temale langevast valgusest läbi) $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $1\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ning läbilaskmisprotsent (mitu protsenti valgusest laseb aken läbi) on 93 %. Polüpropüleeniga tuleb olla ettevaatlik spektromeetrisse ja krüostaati vaakumi pumpamisel kuna polüpropüleen on õhuke ja kergesti deformeeruv, siis peab rõhu gradient olema alati samas suunas, mis tähendab seda,



Joonis 3.6: Peeglite süsteem Bruker A 515/QB.



Joonis 3.7: Objektihoidja koos ümbrisega nagu mõõtmise ajal (vasakul) ning ilma ümbriseta (paremal). Mõõdetav objekt on ülemise koonuse otsas ning etalonpeegel (antud juhul roostevaba metall) on alumise koonuse otsas.

et krüostaati ja spektromeetrisse tuleb vaakum pumbata alati samas järjekorras. Töös kasutati polüpropüleen-akent paksusega 60 μm.

2. KBr, kasulik piirkond $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $33\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ning peegelduse kadu ühekordsel kiire läbiminekul on 8,4 %. Töös kasutati KBr-akent peksusega 7 mm.

3. CaF_2, kasulik piirkond $1\,200\,\mathrm{cm}^{-1}$ - $66\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ning peegelduse kadu ühekordsel kiire läbiminekul on 5,6 %. Töös kasutati CaF_2-akent paksusega 5 mm.

Peatükk 4

Mõõtmiste tulemused ja järeldused

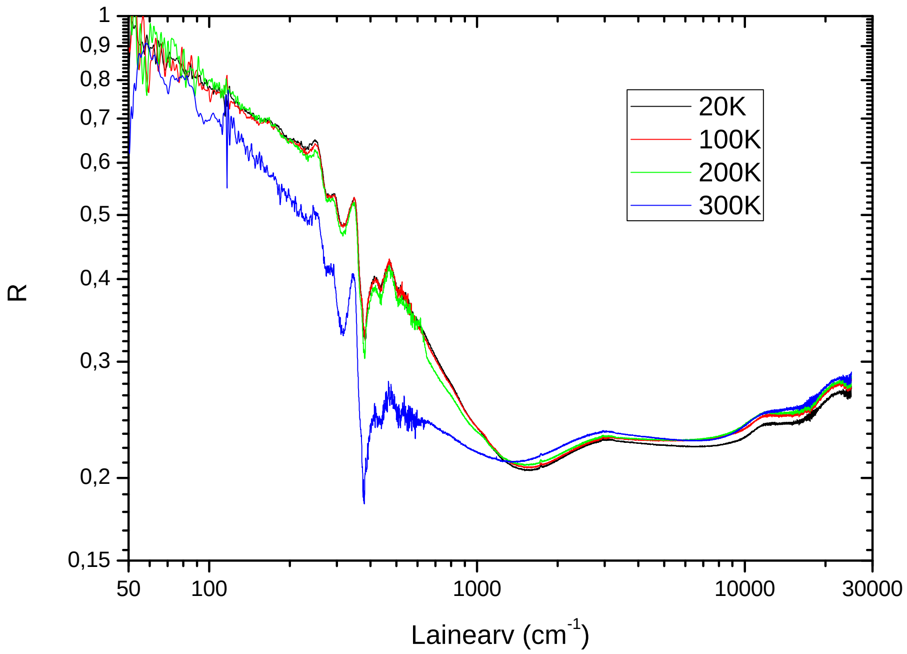
4.1 $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$ peegeldusspektri temperatuurisõltuvus

Peegeldusspektrit mõõdeti temperatuuridel 20 K, 100 K, 200 K ja 300 K ning lainearvuvahemikus $50\,cm^{-1}$ kuni $25\,000\,cm^{-1}$. Tabelis 4.1 on näidatud ära mõõtepiirkonnad ning aparatuur, mida kasutati antud mõõtepiirkonnas (detektor; kiirgusallikas (lamp); kiirtejagaja; aken, mis eraldas krüostaati spektromeetrist ning objektile aurutatud metall). Lõplik CZTSSe mõõdetud peegeldusspekter temperatuuridel 20 K, 100 K, 200 K ja 300 K on toodud joonisel 4.1.

Osutus, et mõõdetud lainearvuvahemik on liiga väike, et Kramers-Kronig'i teisenduse abil arvutada peegeldustegur ning selle kaudu teised optilised konstandid. Samuti ei ole teada, kuidas peegeldusspekter käitub ultravioletses piirkonnas ($\tilde{\nu} > 25\,000\,cm^{-1}$), et kasutada mingit lähendust spektri ekstrapoleerimiseks. Seega kasutati peegeldusspektrist optiliste konstantide määramiseks vabavara programmi RefFIT [18], mis lähendab peegeldusspek-

Mõõdetav piirkond (cm^{-1})	Detektor	Lamp	Kiirtejagaja	Aken	Aurutatud metall
50 - 1 200	Bolomeeter	Globar	Mylar 6µm	Polüpropüleen	Kuld
500 - 7 000	MCT	Globar	KBr	KBr	Kuld
2 000 - 11 000	InSb	Halogeen	CaF_2	CaF_2	Kuld
8 000 - 19 000	Si	Halogeen	CaF_2	CaF_2	Kuld
8 000 - 19 000	Si	Halogeen	CaF_2	CaF_2	Alumiinium
17 000 - 25 000	GaP	Halogeen	CaF_2	CaF_2	Alumiinium

Tabel 4.1: Mõõtmiste tabel



Joonis 4.1: Mõõdetud peegeldusspektrid temperatuuridel 20 K, 100 K, 200 K ja 300 K.

trit Drude-Lorentz'i mudeliga nagu kirjeldatud peatükis 3.1.2.

4.1.1 Optilised foononid peegeldusspektris

Peegeldusspektrist 4.1 võib näha, et lainearvudel alla 1000 cm^{-1} on näha spektris mitmeid võnkumisi. Need võnkumised on optilised foononid ehk võrevõnkumised, mis on ergastatud infrapunase kiirguse poolt. Tabelis 4.2 on toodud ära foononite omavõnkesagedused, plasmasagedused ja hajumissagedused 300 K juures, mis on saadud peegeldusspektri lähendamisest.

Peegeldusspektrist 4.1 ja tabelist 4.2 on näha, et lainearvudel 288,5 cm^{-1} ja 338,3 cm^{-1} on tugevad foononid, mis langeb kokku [1] poolt mõõdetud Cu_2ZnSnS_4 Raman spektriga.

ω_0 (cm^{-1})	ω_p (cm^{-1})	γ (cm^{-1})
141,1	568,8	136,6
232,9	376,7	83,18
288,5	118,6	24,81
338,3	118,1	18,43
419,6	38,24	7,3
480,6	136,7	35,29

Tabel 4.2: Optiliste foononite omavõnkesagedused, plasmasagedused ja hajumissagedused (kõik suurused on antud lainearvudes) 300 K juures.

4.2 Optiliste konstantide arvutamine

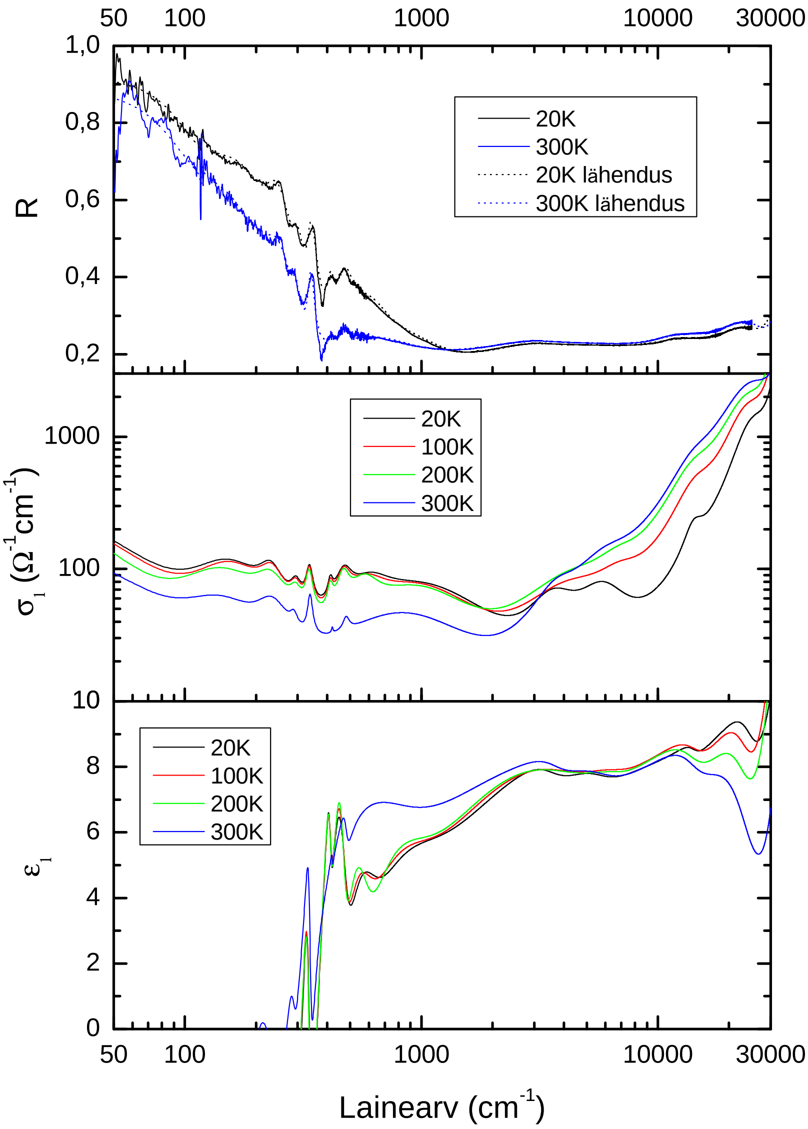
Optilised konstandid nagu elektrijuhtivuse reaalosa $\sigma_1(\omega)$, dielektrilise funktsiooni $\varepsilon_1(\omega)$ reaalosa ja neeldumiskoefitsient $\alpha(\omega)$ saadi Drude-Lorentz'i mudeliga lähendatud peegelusspektrist programmi RefFIT abil. Käesolevas alampeatükis on kirjeldatud ka keelutsooni laiuse arvutus.

Joonisel 4.2 on näidatud peegeldusspektrid koos lähendustega (kõik peegelduse lähendused on toodud lisas A) ning lähenduse järgi leitud elektrijuhtivuse reaalosa $\sigma_1(\omega)$[1] ja dielektrilise funktsiooni reaalosa $\varepsilon_1(\omega)$. Et piltlikustada Drude-Lorentz'i mudeli lähendusest tehtud arvutusi on näidatud joonisel 4.3 üksikute ostsillaatorite panus elektrijuhtivuse reaalossa $\sigma_1(\omega)$.

Joonisel 4.2 on näha elektrijuhtivuse $\sigma_1(\omega)$ suurt kasvu lainearvupiirkonnas $\tilde{\nu} > 10\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$, mis on iseloomulik pooljuhile, sest elektronid lähevad valentstsoonist üle juhtivustsooni ning tekib rohkem vabu laengukandjaid. See, et elektrijuhtivus enne seda piirkonda ei ole nullilähedane viitab sellele, et vabade laengukandjate konsentratsioon on suurem tavalisest pooljuhist ehk vabade laengukandjate hulk võib tõesti olla suurusjärgus $n \approx 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ [24]. Samuti on ainele iseäralik, et tal on sarnased elektrit juhtivad omadused nagu metallil, see tähendab, et elektrijuhtivus on temperatuuriga pöördvõrdelises seoses, aga erinevalt metallidest ei ole CZTSSe-l nii suurt juhtivust kui metallidel selles piirkonnas. Kuna lähenduses kasutati nullsageduslikku ostsillaatorit (Drude mudel), saab arvutada laengukandjate konsentratsiooni valemi (3.32) järgi. Tabelis 4.3 on arvutatud laengukandjate konsentratsioonid erinevatel temperatuuridel, kasutades vaba elektroni massi ja laengut. Kuna töös ei tehtud mõõtmisi lainearvupiirkonnas $\tilde{\nu} < 50\,\mathrm{cm}^{-1}$, siis ei ole teada täpselt, kas antud lainearvudepiirkonnas on veel optiliselt aktiivseid moode.

Kas ainult vabade laengukandjate lähendus on õige või allpool $50\,\mathrm{cm}^{-1}$

[1] Joonistel 4.2 ja 4.3 on antud $\sigma_1(\omega)$ praktilistes ühikutes ehk $\sigma_1(\omega) = \frac{\pi}{15}\sigma_{1SI}(\omega)$ [18].



Joonis 4.2: Mõõdetud peegeldused koos lähendustega (kõik peegelduse lähendused on toodud lisas A) ning lähenduse järgi leitud elektrijuhtivuse reaalosa $\sigma_1(\omega)$ ja dielektrilise funktsiooni reaalosa $\varepsilon_1(\omega)$.

T (K)	$\omega_p\,(\omega_0 = 0)$ (cm^{-1})	n (cm^{-3})
20	977,6	$1{,}07 \cdot 10^{19}$
100	957,8	$1{,}02 \cdot 10^{19}$
200	940,2	$9{,}46 \cdot 10^{18}$
300	728,2	$5{,}92 \cdot 10^{18}$

Tabel 4.3: Drude mudeli plasmasagedused ning sellest arvutatud laengukandjate konsentratsioonid erinevatel temperatuuridel.

on ka seotud laengute optiliselt aktiivseid moode, vajab täiendavat uurimist.

Dielektrilise funktsiooni reaalosa $\varepsilon_1(\omega)$ muudab negatiivseks piirkonnas $\tilde{\nu} < 300\,\mathrm{cm}^{-1}$ Drude ostsillaator ($\omega_0 = 0$). Kõrgematel sagedustel on $\varepsilon_1(\omega)$ positiivne. Nagu alampeatükis 4.1.1 kirjutatud on selles piirkonnas optilised foononid. Alates $1\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$-st hakkavad toimuma juba tsoonidevahelised üleminekud, kõigepealt toimuvad üleminekud akseptornivoole (kuna tegu on p-tüüpi pooljuhiga), hiljem toimuvad üleminekud juhtivustsooni. Dielektrilisel funktsioonidel on näha maksimumid lainearvupiirkonnas $\tilde{\nu} > 10\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$, millede abil saab leida keelutsooni.

4.2.1 Keelutsooni laiuse temperatuurisõltuvus

Mõõdetud peegeldusspektrist leiame keelutsooni laiuse kahel meetodil: neeldumiskoefitsiendi $\alpha(\omega)$ lähendamisel sirgega ja dielektrilise funktsiooni reaalosa $\varepsilon_1(\omega)$ maksimumi asukoha kaudu.

Otsese keelutsooni korral kehtib neeldumiskoefitsiendi puhul seaduspära [10, 3]

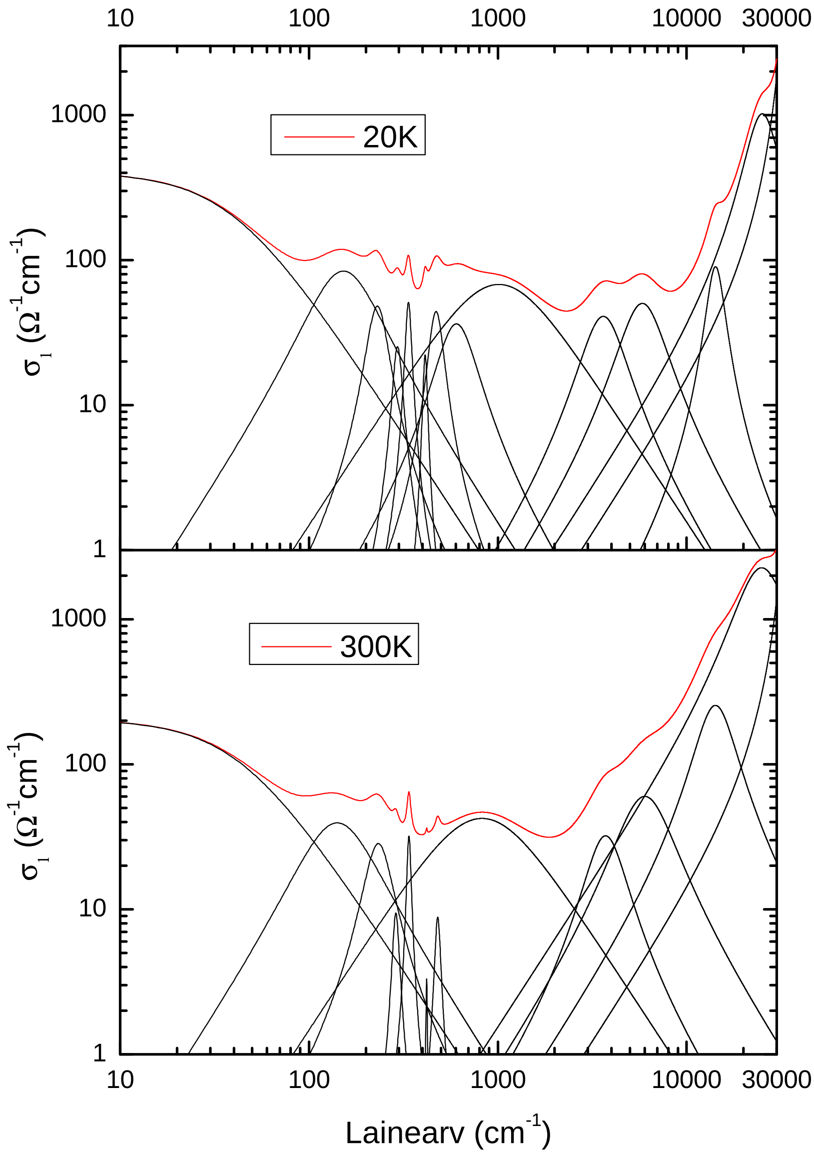
$$\alpha(\omega) = \begin{cases} A\sqrt{\hbar\omega - E_g} & \text{kui } \hbar\omega \geq E_g \\ 0 & \text{kui } \hbar\omega < E_g \end{cases}, \tag{4.1}$$

kus A on konstant, $\hbar$ on Planck'i konstant ($\hbar \approx 1,055 \cdot 10^{-34}\, J \cdot s$) ja E_g on keelutsooni laius. Kaudse keelutsooni korral kehtib järgmine seaduspära [25]

$$\alpha(\omega) = \begin{cases} A\left(\hbar\omega \mp E_p - E_g\right)^2 & \text{kui } \hbar\omega \geq E_g \pm E_p \\ 0 & \text{mujal} \end{cases}, \tag{4.2}$$

kus B on konstant ning E_p on foononi energia, mille abil toimub kaudne üleminek.

Valemite (4.1) ja (4.2) järgi saab neeldumisspektrist uurida, kas tegu on otsese või kaudse üleminekuga. Otsese ülemineku puhul tekib neeldumiskoefitsiendi ruudu $\alpha^2(\omega)$ graafikusse lineaarne osa, mis läheb keelutsooni laiuse kohal nulli. Kaudse keelutsooni puhul jaotub neeldumiskoefitsiendi ruutjuur



Joonis 4.3: Peegeldusspektri lähendamisel saadud elektrijuhtivuse reaalosa $\sigma_1(\omega)$ (punane) ja üksikute ostsillaatorite (mustad kõverad) panus sellesse.

$\sqrt{\alpha(\omega)}$ kaheks lineaarseks osaks, millede abil saab leida keelutsooni laiuse. Antud aine puhul selgus, et keelutsoon on otsese üleminekuga, sest neeldumiskoefitsiendi ruutjuur $\sqrt{\alpha(\omega)}$ (graafik on toodud lisas B) ei näidanud iseäralike lineaarseid lõike, mille järgi võiks määrata keelutsooni laiust.

Kuna antud aine on amorfne, siis ei kehti päris keelutsooni lähedal seaduspära (4.1), vaid tekib eksponentsiaalne seaduspära, mida nimetatakse Urbach'i sabaks ning mis on kirjeldatav järgmise võrrandiga

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 e^{\frac{\hbar\omega - E_g}{E_0}}, \tag{4.3}$$

kus α_0 on konstant ja E_0 on Urbach'i parameeter, mis määrab $\log \alpha(\omega)$ tõusu [3]. Seega tuleb lähendada neeldumiskoefitsiendi ruudu $\alpha^2(\omega)$ graafiku lineaarset osa lineaarse sirgega ning vaadata, kus see sirge läheb nulli, mis annabki keelutsooni laiuse.

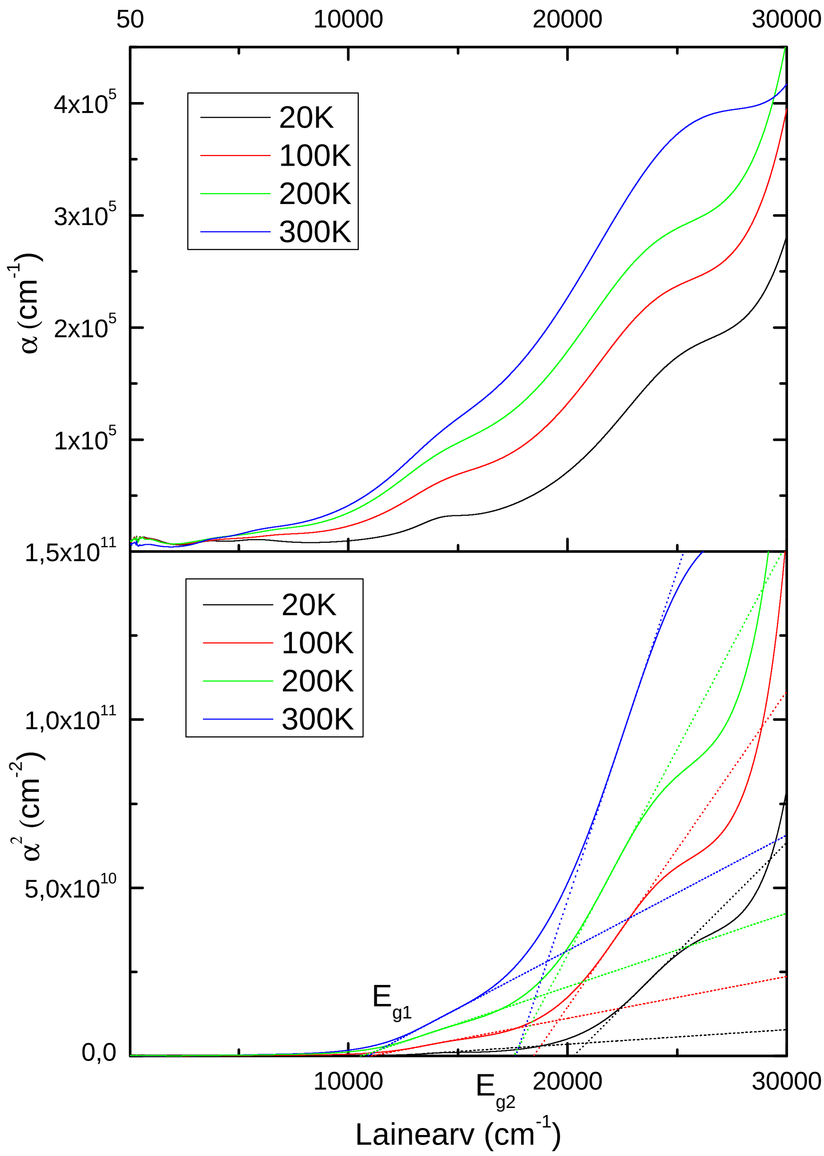
Jooniselt 4.4 on näha, et neeldumiskofitsiendi ruudu graafikus tekkis kaks lineaarset osa, mis võib viidata sellele, et aines on mitu otsest keelutsooni nagu peatükis 2 räägitud kalkopüriitides [16].

Paraku ei pruugi neeldumiskoefitsiendi järgi keelutsooni laiuse määramine olla kõige täpsem, eriti antud aine puhul, kuna tekivad pikad Urbach'i sabad ning sellest tulenevalt on neeldumiskoefitsiendi ruudu lineaarne osa küllaltki väike. Otsese keelutsooni laiust saab määrata ka dielektrilise funktsiooni reaalosa järgi, kasutades ära asjaolu, et keelutsooni läheduses käitub dielektrilise funktsiooni reaalosa järgmise seaduspärasuse järgi [10]

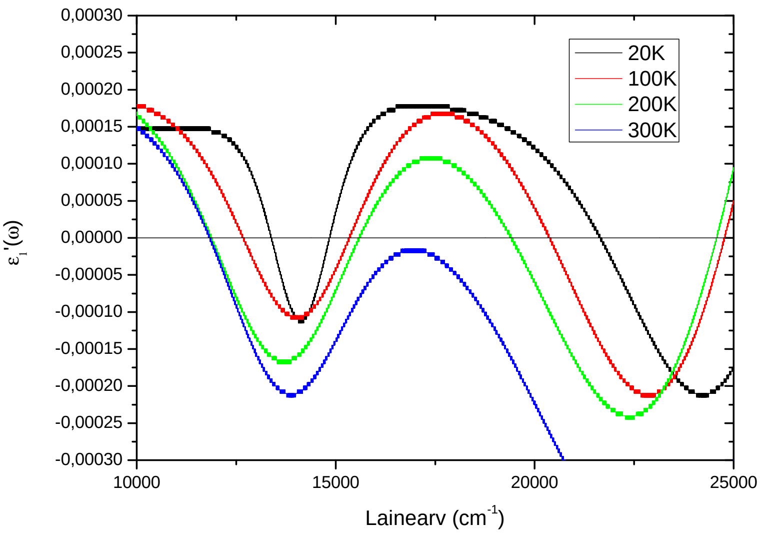
$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{C}{\omega^2} \cdot \left[2E_g - \sqrt{E_g(E_g + \hbar\omega)} - \sqrt{E_g(E_g - \hbar\omega)} H(E_g - \hbar\omega)\right], \tag{4.4}$$

kus C on konstant ja $H(x)$ on Heaviside'i astmefunktsioon. Võrrandi (4.4) järgi saavutab dielektrilise funktsiooni reaalosa maksimumi keelutsooni laiuse kohal, mille järgi ongi võimalik määrata keelutsooni laius. Joonisel 4.5 on näidatud $\varepsilon_1(\omega)$ tuletised lainearvu järgi. Tuletise ning abtsisstelje lõikepunkti järgi on leitud vastavad keelutsoonide väärtused.

Mõlema lähendusmeetodiga (neeldumiskoefitsiendi $\alpha(\omega)$ lähendamisel sirgega ja dielektrilise funktsiooni reaalosa $\varepsilon_1(\omega)$ maksimumi asukoha kaudu) leitud keelutsoonide väärtused on toodud joonisel 4.6. Jooniselt on näha, et kahel meetodil leitud keelutsoonide väärtused erinevad teineteisest. Neeldumiskoefitsiendi kaudu leitud keelutsooni laius on väiksem dielektrilise funktsiooni reaalosast leituga, mis tõenäoliselt tähendab seda, et Urbach'i saba mõjutab neeldumiskoefitsiendi ruutu niipalju, et selle lineaarse osa tõus on laugem, mis annab väiksema keelutsooni väärtuse, seega antud aine puhul tasub leida keelutsooni muude meetoditega kui neelduvuskoefitsiendi ruudu

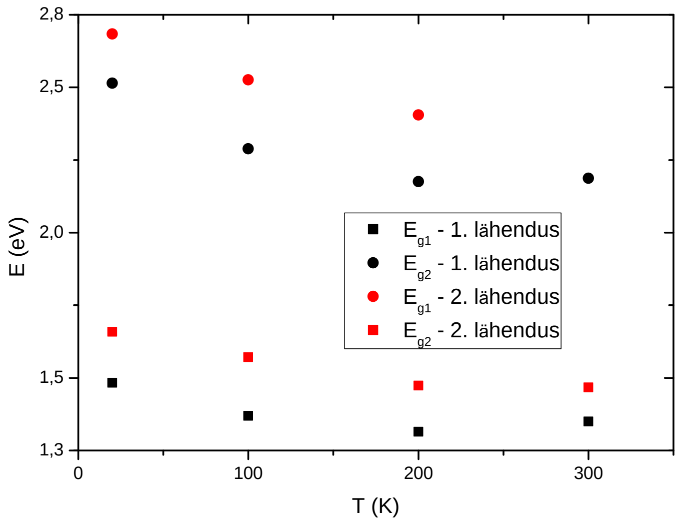


Joonis 4.4: Valemiga (3.22) neeldumiskoefitsiendid (ülemine graafik) ning neeldumiskoefitsientide ruudud (alumine graafik) erinevatel temperatuuridel. Sirgete lõikepunktid lainearvude teljega annab keelutsoonide väärtused.



Joonis 4.5: Dielektrilise funktsiooni reaalosa $\varepsilon_1(\omega)$ tuletis erinevatel temperatuuridel.

lähendamisega. Dielektrilise funktsiooni reaalosa lähendusega leitud esimese keelutsooni väärtus jääb temperatuuridel 20 K - 300 K vahemikku 1,46 eV - 1,66 eV, mis on optimaalne päikesepatarei absorbermaterjali keelutsooni laius antud kasutustemperatuuril (toatemperatuur ja kõrgem). Teise keelutsooni laiuse väärtus jääb temperatuuridel 20 K - 200 K vahemikku 2,41 eV - 2,68 eV.



Joonis 4.6: Keelutsooni laiused erinevatel temperatuuridel. 1. lähendusmeetod - neeldumiskoefitsiendi kaudu leitud keelutsooni laius, 2. lähendusmeetod - dielektrilise funktsiooni kaudu leitud keelutsooni laius.

Peatükk 5

Kokkuvõte

Töös näidati, et Fourier spektromeetriga saab mõõta päikesepatarei absorberkihi materjali, pooljuhi $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$ (CZTSSe) peegelduse temperatuurisõltuvust madalatel temperatuuridel isegi kui kristalli pinna suurus on umbes $1\,\mathrm{mm}^2$ ning tulemusi kasutada aine optiliste konstantide määramiseks. Peegeldusspektrid mõõdeti temperatuuridel 20 K, 100 K, 200 K, 300 K kasutades spektromeetrit Vertex 80v ja krüostaati KONTI-Cryostat-Spektro-A.

Peatükkides 3.2 ja 3.3 kirjeldatakse põhjalikult meetodit ja aparatuuri töötamiseks madalatel temperatuuridel ning mõõdetud tulemustest peegeldusspektri saamist. Kirjeldatud on kulla ja alumiiniumi aurutamise tehnikat, mille abil saab määrata väikese ja ebaregulaarse kristalli absoluutset peegeldusspektrit.

Peegeldusspektrite lähendusel programmiga RefFIT saadi CZTSSe järgmised optilised konstandid ning nendest tulenevad parameetrid:

1. Komplekse elektrijuhtivuse reaalosa $\sigma_1(\omega)$, mille abil kirjeldati aine vabade laengukandjate käitumist. Selgus, et allpool keelutsooni on CZTSSe-l metallile sarnane elektrijuhtivuse temperatuurisõltuvus. Erinevus metallidest on aga selles, et elektrijuhtivus on oluliselt väiksem (joonis 4.2). Madala juhtivuse põhjuseks on metallidest väiksem vabade laengukandjate kontsentratsioon n. Kasutades vaba elektroni massi ja laengut saame, et vabade laengukandjate plasmasagedusele $\omega_p = 728,2\,\mathrm{cm}^{-1}$ temperartuuril 300 K vastab laengukandjate tihedus $n = 5,92 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

   Kas ainult vabade laengukandjate lähendus on õige või allpool $50\,\mathrm{cm}^{-1}$ on ka seotud laengute optiliselt aktiivseid moode, vajab täiendavat uurimist.

2. Dielektrilise funktsiooni reaalosa $\varepsilon_1(\omega)$, mis kirjeldas hästi elektromagnetlaine vastasmõju optiliste võrevõnkumistega ning tsoonidevahelisi üleminekuid. Samuti määrati $\varepsilon_1(\omega)$ abil keelutsooni laius.

3. Neeldumiskoefitsient $\alpha(\omega)$, mille abil kinnitati, et CZTSSe on tõepoolest otsese keelutsooniga pooljuht. Dielektrilise funktsiooni reaalosa kaudu leitud keelutsoonide laiused on süstemaatiliselt suuremad. Tõenäoliselt on see erinevus tingitud Urbachi neeldumisest, mis avaldub tugevamini neeldumiskoefitsiendi spektris kui $\varepsilon_1(\omega)$ spektris.

4. Saadi teada, et antud ainel on vähemalt kaks otsest keelutsooni. Ühe keelutsooni laius, mis on 1,4 eV temperatuuril 300 K, on optimaalne laius päikesepatareides kasutamiseks. Teise otsese keelutsooni laius on umbes 2,2 eV toatemperatuuril. Temperatuuri alanedes mõlema keelutsooni laiused kasvavad.

Kuna töös jäi lahtiseks, millised on kõrgemate keelutsoonide laiuste väärtused, siis on allpool välja toodud ettepanekud selle edaspidiseks uurimiseks:

1. Laiendada peegelduse mõõtepiirkonda ultravioletini ning kasutada Kramers-Kronig'i teisendust optiliste konstantide arvutamiseks otse peegeldusspektrist kasutamata Drude-Lorentzi mudelit.

2. Mõõta CZTSSe elektropeegeldust ehk peegelduse R muutust alaliselektrivälja E toimel, $\frac{1}{R}\frac{dR}{dE}$. Selle spektri iseärasuste põhjal saab määrata pooljuhi keelutsoonide laiused. [25]

Summary

The subject of this thesis is "Measurement of temperature dependent reflectance and determination of optical constants in $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$änd it is written in Estonian language.

Due to the growing demand for solar cells, there is a need to develop cheaper and more effective solar cells. One possible candidates for the solar cell absorber layer is a substance $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$ (CZTSSe). Since there is little information about CZTSSe and there is no data about temperature dependent reflectance at temperatures under room temperature and the Terahertz spectroscopy laboratory in National Institute of Chemical Physics and Biophysics has the equipment to measure reflectance at low temperatures, which is why such subject is chosen.

The aim of this work is firstly to activate measurement methodology of low temperature dependent reflectance of irregular submillimeter-sized samples in the Terahertz spectroscopy laboratory. Secondly, the determination of optical constants and from these the bandgap energy in CZTSSe semiconductor.

It was shown that it is possible to measure the temperature dependent reflectance at low temperatures of CZTSSe with a Fourier' spectrometer even if the size of the sample is about $1\,\mathrm{mm}^2$ and use these results to determine the optical constants. The reflectance spectra was measured at temperatures 20 K, 100 K, 200 K, 300 K, using spectrometer Vertex 80v and cryostat KONTI-Cryostat-Spektro-A.

The reflectance spectra were fitted using a freeware program RefFIT, which uses Drude-Lorentz model to fit the reflectance spectrum. Through the fitting process following optical constants and parameters were calculated:

1. Real part of complex conductivity $\sigma_1(\omega)$, which was used to describe the behaviour of free charge carriers. It was cleared that at wavenumbers below the band gap, CZTSSe has conductivity temperature dependence similar to a metal. The difference from a metal though is that CZTSSe has lower conductivity in that area. The reason for the lower conductivity is that CZTSSe has lower concentration of free charge carriers. Using the mass and charge of free electron, it was

determined from the Drude plasma frequency at room temperature 300 K $\omega_p = 728,2\,\mathrm{cm}^{-1}$ that the free charge carrier concentration is $n = 5,92 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

Whether the free carrier concentration is correct or there are more optical modes at wavenumbers below $50\,\mathrm{cm}^{-1}$, needs further research.

2. Real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$, which described well the interaction between optical vibrationas and band to band transitions. The band gap energy was also determined from $\varepsilon_1(\omega)$.

3. Absorbtion coefficient $\alpha(\omega)$, which was used to confirm that CZTSSe is a semiconductor with direct band gap. The band gap energies determined from the real part of dielectric function were systematically greater than the ones determined from absorbtion coefficient. This difference of band gap energies was probably caused by the Urbach's tail of the absorbtion.

4. It was determined that the substance has at least two direct band gaps. The first band gap energy is 1,4 eV at 300 K, which is optimal for the use in solar cells. The band gap energy for the second band gap was about 2,2 eV at room temperature. With the decrease of temperature, both of the band gap energies are increasing.

Kirjandus

[1] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov. $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSn(Se_{1-y}S_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells. *physica status solidi (a)*, 205(1):167–170, 2008.

[2] G.Šuresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, and V.Šundara Raja. Effect of post-deposition annealing on the growth of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films for a solar cell absorber layer. *Semiconductor Science and Technology*, 23(8):085023, 2008.

[3] M. Balkanski and R.F. Wallis. *Semiconductor Physics and Applications*. Oxford University Press, 2003.

[4] Peter Brüesch. *Phonons: Theory and Experiments II - Experiments and Interpretation of Experimental Results*. Springer-Verlag, 1986.

[5] Bruker Optics Inc. *Guide for Infrared Spectroscopy*, 2009.

[6] Bruker Optik GmbH. *VERTEX 80v User Manual*, 2006.

[7] John Chamberlain, G. W. Chantry, and Norman Walford Bavin. Stone. *The principles of interferometric spectroscopy / John Chamberlain ; completed, collated, and edited by G. W. Chantry and N. W. B. Stone*. Wiley, Chichester [Eng.] ; New York :, 1979.

[8] Shiyou Chen, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Crystal and electronic band structure of Cu_2ZnSnX_4 (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters*, 94(4):id. 041903 (3 pages), 2009.

[9] Miguel A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, and R. Noufi. Short communication: Accelerated publication: Diode characteristics in state-of-the-art $ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13:209–216, 2005.

[10] Martin Dressel and George Grüner. *Electrodynamics of Solids.* Cambridge University Press, 2002.

[11] Michael L. Forman, W. Howard Steel, and George A. Vanasse. Correction of asymmetric interferograms obtained in fourier spectroscopy. *J. Opt. Soc. Am.*, 56:59–61, 1966.

[12] Helmut Günzler and Hans-Ulrich Gremlich. *IR Spectroscopy - An Introduction.* Wiley-VCH, 2002.

[13] Robert H. Good. *Classical Electromagnetism.* Saunders College Publishing, 1999.

[14] Qijie Guo, Hugh W. Hillhouse, and Rakesh Agrawal. Synthesis of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystal ink and its use for solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(33):11672Ű11673, 2009.

[15] Christopher C. Homes, M. Reedyk, D. A. Cradles, and T. Timusk. Technique for measuring the reflectance of irregular, submillimeter-sized samples. *Appl. Opt.*, 32(16):2976–2983, 1993.

[16] A.Š. Kindyak, V. V. Kindyak, and Yu. V. RudŠ. The valence band structure in chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$ films. *Semiconductors*, 31(9):882–885, 1997.

[17] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics.* John Wiley & Sons Inc., 8 edition, 2005.

[18] Alexey Kuzmenko. *Guide to RefFIT - Software to Fit Optical Spectra*, Apr 2009.

[19] Oxford Instruments Superconductivity Limited. *Windows for Cryogenic environments*, 2003.

[20] Joachim Paier, Ryoji Asahi, Akihiro Nagoya, and Georg Kresse. Cu_2ZnSnS_4 as a potential photovoltaic material: A hybrid hartree-fock density functional theory study. *Phys. Rev. B*, 79(11):115126, Mar 2009.

[21] D. M. Roessler. Kramers-kronig analysis of reflection data. *British Journal of Applied Physics*, 16(11):1777, 1965.

[22] K. Timmo, M. Altosaar, J. Raudoja, K.Muska, M.Danilson, and T. Varema. Sulfur-containing $Cu_2ZnSnSe_4$ monograin powders for solar cells. In *3rd Nordic PV Conference 18-19 May 2009 Tallinn, Estonia*, 2009.

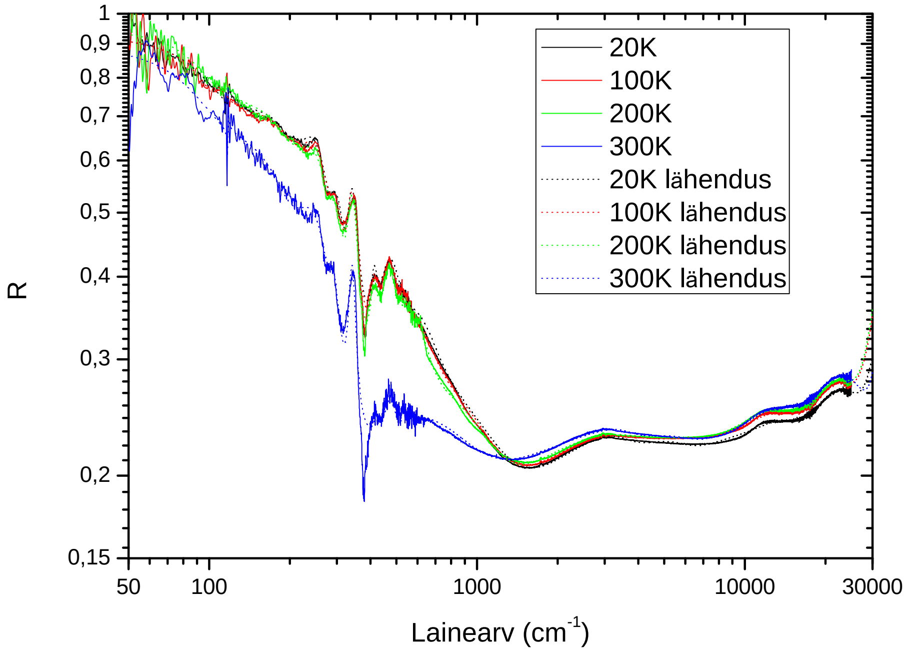
[23] Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Advanced Materials*, 22(20):E156–E159, 2010.

[24] Rachmat Adhi Wibowo, EunŠoo Lee, Badrul Munir, and Kyoo Ho Kim. Pulsed laser deposition of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films. *physica status solidi (a)*, 204(10):3373–3379, 2007.

[25] Peter Y. Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties (3rd Edition)*. Springer-Verlag, 2001.

Lisa A

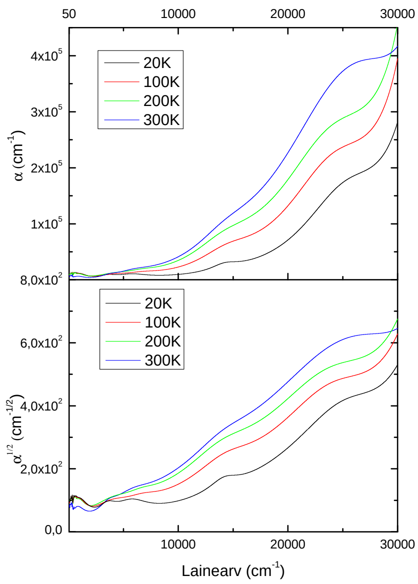
Peegeldusspektri lähendused



Joonis A.1: Mõõdetud peegeldusspektrid temperatuuridel 20 K, 100 K, 200 K ja 300 K ja nende Drude-Lorentz'i mudeliga tehtud lähendused, kasutades programmi RefFIT.

Lisa B

Neeldumiskoefitsiendi ruutjuur-sõltuvus



Joonis B.1: Valemiga (3.22) arvutatud neeldumiskoefitsiendid (ülemine graafik) ning neeldumiskoefitsientide ruuruutjuured (alumine graafik) erinevatel temperatuuridel. Neeldumiskoefitsientide ruutjuure graafikutes ei teki kaudsele üleminekule iseärast käitumist, mis välistab selle, et CZTSSe võiks olla kaudse keelutsooniga.