

Микроструктура и комбинационное рассеяние света тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, осажденных на гибкие металлические подложки

© А.В. Станчик¹, В.Ф. Гременок¹, С.А. Башкиров¹, М.С. Тиванов², Р.Л. Юшкенас³, Г.Ф. Новиков⁴, Р. Герайтис³, А.М. Саад⁵

¹ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

² Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

³ НИИ Центр физических и технологических наук, 10222 Вильнюс, Литва

⁴ Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

⁵ Прикладной университет Аль-Балка, 11953 Амман, Иордания

E-mail: alena.stanchik@bk.ru

(Получена 22 марта 2017 г. Принята к печати 28 марта 2017 г.)

Тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ получены путем селенизации послойно электрохимически осажденных и предварительно отожженных прекурсоров Cu-Zn-Sn . В качестве гибких металлических подложек использованы фольги Mo и Ta . Морфология, элементный и фазовый составы, кристаллическая структура пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.21883/FTP.2018.02.45447.8585

1. Введение

Четырехкомпонентное соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) является перспективным прямозонным полупроводниковым материалом для использования в качестве поглощающих свет слоев в тонкопленочных солнечных элементах [1–3]. CZTSe характеризуется шириной запрещенной зоны 1.0 эВ, высоким коэффициентом поглощения излучения в видимом диапазоне ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$), p -типом проводимости, а также предельно достижимой эффективностью фотоэлектропреобразования 32.2% [4–6]. Традиционные тонкопленочные материалы $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) и CdTe содержат дорогие компоненты индий, галлий, теллур и токсичный кадмий [7,8]. CZTSe, напротив, состоит из широко распространенных и нетоксичных компонентов, что позволит сократить сроки окупаемости и решить вопрос с утилизацией отработанных солнечных элементов на их основе [4].

Идея изготовления тонкопленочных солнечных элементов на основе гибких металлических подложек привлекает все большее внимание в течение последних лет [9–11]. Преимущества легких, гибких и надежных (небьющихся) солнечных модулей очевидны, особенно в отношении областей их применения, таких как спутники, авиация, автомобильное применение, текстильные изделия [10–13]. Возможность использования рулонной технологии, как правило, является основным аргументом при создании рентабельного производства солнечных элементов. В сочетании с невакуумными методами

осаждения тонких пленок CZTSe (где это возможно) затраты на производство могут быть дополнительно снижены. Однако на сегодняшний момент для синтеза тонких пленок CZTSe наиболее часто используются вакуумные методы, требующие сложного и дорогостоящего оборудования [4]. В сравнении с вакуумными методами, более привлекательным представляется метод электрохимического осаждения прекурсоров с последующей их селенизацией. Для данного метода характерны: низкая себестоимость, простота в использовании, работа с нетоксичными растворителями и реагентами, возможность массового производства.

Цель данной работы заключается в установлении влияния типа подложки (молибденовая и танталовая фольги) на микроструктуру тонких пленок CZTSe, включая их морфологию, элементный и фазовый составы, кристаллическую структуру. Для уточнения фазового состава пленок CZTSe в данной работе использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), традиционно используемый для исследования и характеристики наноструктурированных материалов без разрушения или изменения их структуры [14].

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки CZTSe получены путем селенизации прекурсоров Cu-Zn-Sn (CZT), послойно электрохимически осажденных в гальваностатическом режиме в двухэлектродной ячейке. Прекурсоры CZT

Таблица 1. Элементный состав тонких пленок CZTSe на Mo- и Ta-подложках

Подложка	Элементный состав, ат.%				Соотношение элементов	
	Cu	Zn	Sn	Se	Cu/(Zn + Sn)	Zn/Sn
Mo-фольга	25.07	15.39	10.14	49.40	0.98	1.51
Ta-фольга	22.09	18.53	10.83	48.54	0.75	1.71

последовательно осаждались с последовательностью слоев Cu/Sn/Cu/Zn. В качестве анодов для осаждения соответствующих металлических слоев использовались пластины из промышленной анодной меди, высокочистого олова (99.999%) и цинка. Растворы электролитов были приготовлены на основе растворов сульфатов соответствующих металлов. Предварительный отжиг осажденных прекурсоров CZT проведен в атмосфере 95%Ag + 5%H₂ при температуре 350 °С в течение 30 мин, после чего прекурсоры охлаждались до комнатной температуры. Селенизация отожженных прекурсоров CZT проводилась в кварцевом контейнере (объем 12.5 см³) с 5 мг порошкообразного Se при давлении газа Ag в 1 бар и температуре 580 °С в течение 30 мин.

Элементный состав пленок определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (PCM) с использованием CAMECA SX-100. Морфология поверхности пленок CZTSe исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Helios Nanolab 650 (FEI Company). Фазовый состав материалов исследовался на дифрактометре Rigaku Ultima IV на излучении CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Анализ фазового состава проводился с использованием базы Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) и Crystallography Open Database (COD). Спектры КРС были получены при комнатной температуре со спектральным разрешением не хуже 3 см⁻¹ с помощью конфокального комбинационного спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП). Возбуждение КРС осуществлялось твердотельным лазером в непрерывном режиме с длиной волны 532 нм и оптической мощностью 0.2, 0.6, 1.6, 2.0 мВт. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял ~ 0.6–0.7 мкм.

3. Результаты и их обсуждение

Из представленных в табл. 1 результатов следует, что состав пленок CZTSe на Mo- и Ta-подложках имеет незначительные отклонения от стехиометрического соотношения (2:1:1:4). Рассчитанные атомные соотношения для пленок CZTSe для обеих подложек указывают на обеднение Cu и обогащение Zn, что отвечает критерию высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов на основе CZTSe [4]. Тем не менее значения Zn/Sn больше указанной в [4] величины 1.2, в то время как значения Cu/(Zn + Sn) несколько выше для пленки

на Mo-подложке и ниже для пленки на Ta-подложке, чем сообщенное в [4] оптимальное значение 0.8.

Как известно, структура кестерит/станнит не допускает больших отклонений от стехиометрии, что является причиной образования дополнительных фаз в материале [15,16]. Из представленных СЭМ изображений пленок CZTSe видно (рис. 1), что в зависимости от элементного состава сформирована различная морфология [17–19]. Обнаружено, что на поверхности пленки CZTSe на Mo-подложке сформированы мелкие и единичные крупные кристаллиты (рис. 1, *a*). На поверхности пленки CZTSe на Ta-подложке, напротив, наблюдается пористая кристаллическая поверхность с крупными кристаллитами (рис. 1, *b*). Наблюдаемые светлые/яркие участки на поверхности пленок CZTSe обогащены цинком и, по-видимому, соответствуют фазе ZnSe [16]. Образование фазы ZnSe на поверхности пленок согласуется с предложенной в работе [18] моделью роста пленок CZTSe, обогащенных цинком, согласно которой кристаллы CZTSe растут крупными и образуют компактный слой, оставляя избыток цинка на поверхности, что приводит к формированию побочной фазы ZnSe.

На СЭМ изображениях поперечного сечения (рис. 1) пленок CZTSe видны слои MoSe₂/TaSe₂ на границе раздела подложки Mo/Ta и слоя CZTSe. Образование слоев MoSe₂/TaSe₂, по-видимому, является результатом высокого давления паров Se внутри камеры во время отжига пленки, что способствует диффузии Se через слой прекурсоров CZT и реакции с материалом подложки [19].

Представленные рентгенограммы пленок CZTSe (рис. 2, *a, b*) для обеих подложек демонстрируют пики с высокой интенсивностью, характерные для тетрагональной фазы Cu₂ZnSnSe₄ (JCPDS 00-52-0868). Несмотря на то, что пики $2\theta = 28.36/28.42, 35.34/35.44, 38.70/38.58$ и $42.86/42.90^\circ$, соответствующие плоскостям (103), (202), (114) и (213) фазы Cu₂ZnSnSe₄, отсутствуют в JCPDS 00-52-0868, они были получены и подтверждены в работах [20–23]. На рентгенограммах также присутствуют рефлексы от подложек (Mo/Ta) и фаз MoSe₂ (JCPDS 01-077-1715)/TaSe₂ (JCPDS 00-024-1257), образованных при селенизации прекурсоров CZT (рис. 1, *a, b*). В составах пленок CZTSe на обеих подложках также возможно присутствие фазы ZnSe (JCPDS 00-037-1463), основные рефлексы которой совпадают или лежат очень близко к пикам фазы Cu₂ZnSnSe₄ на $2\theta = 27.14/27.22, 45.16/45.06,$

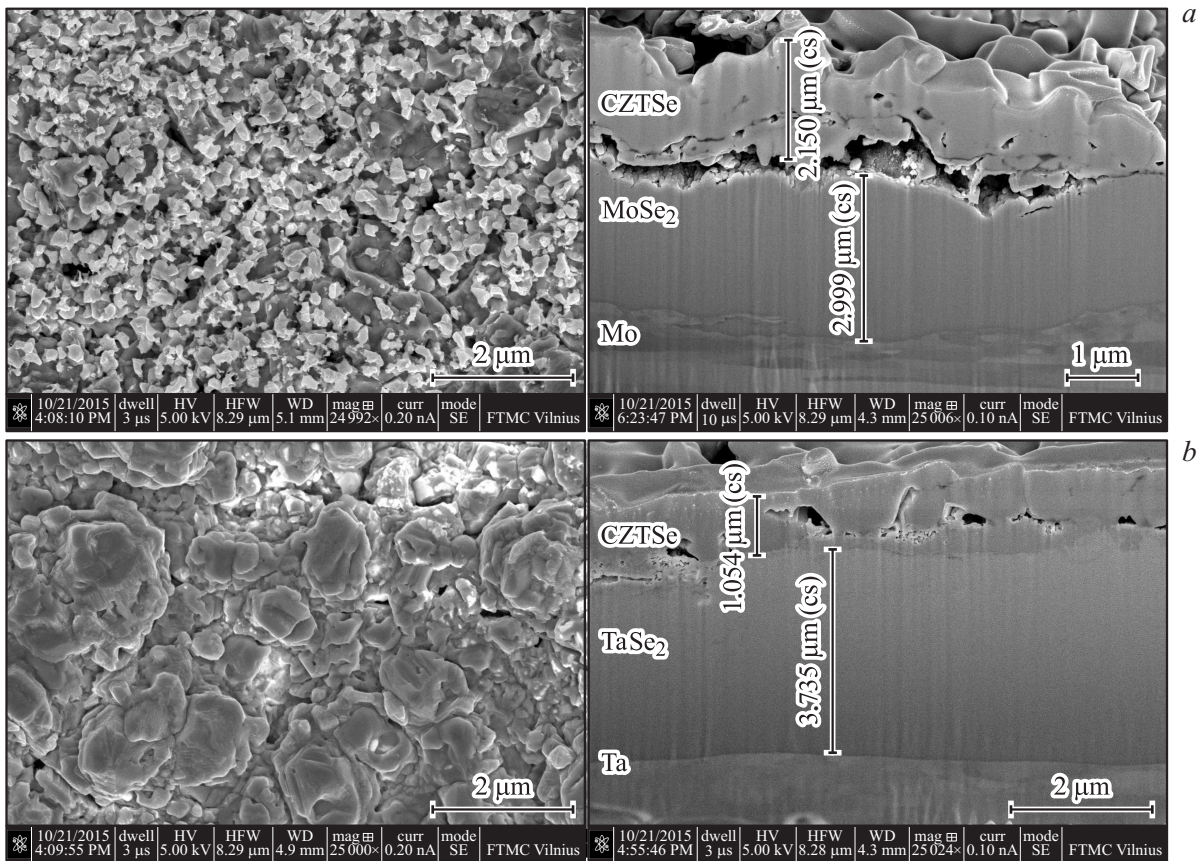


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности и поперечного сечения пленок CZTSe на подложках Mo (a) и Ta (b).

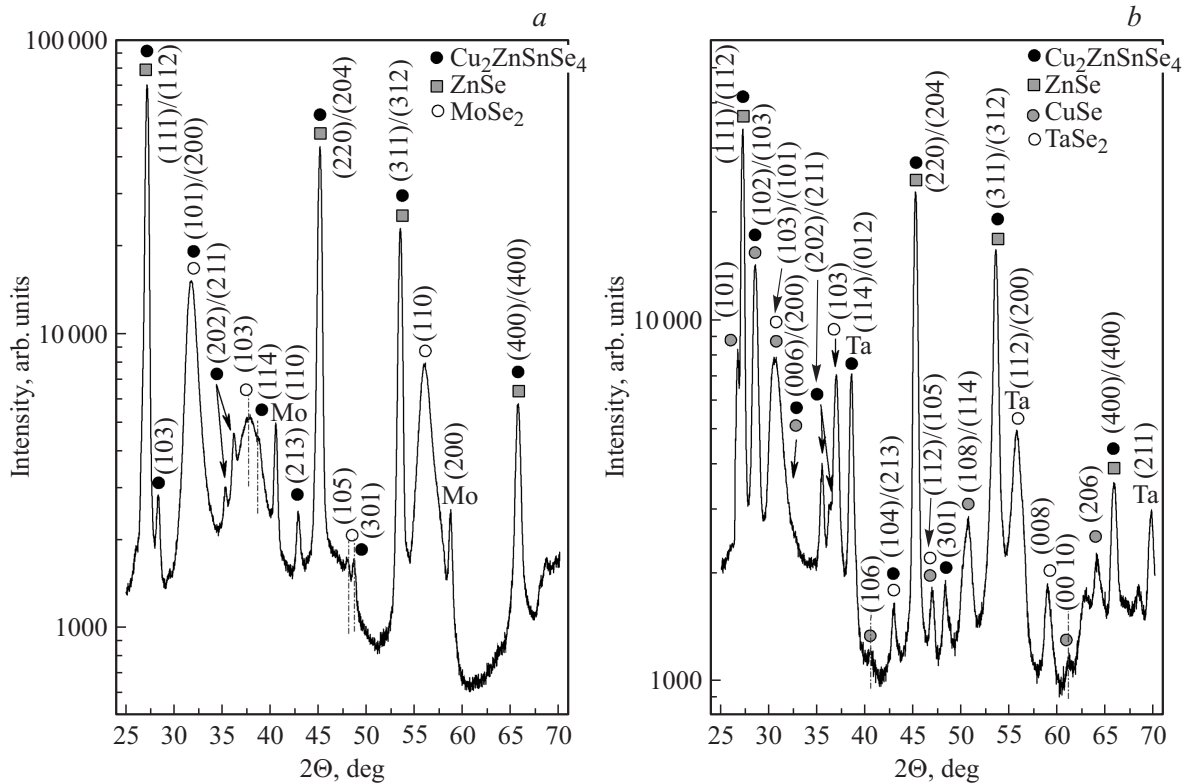


Рис. 2. Рентгенограммы пленок CZTSe на подложках Mo (a) и Ta (b).

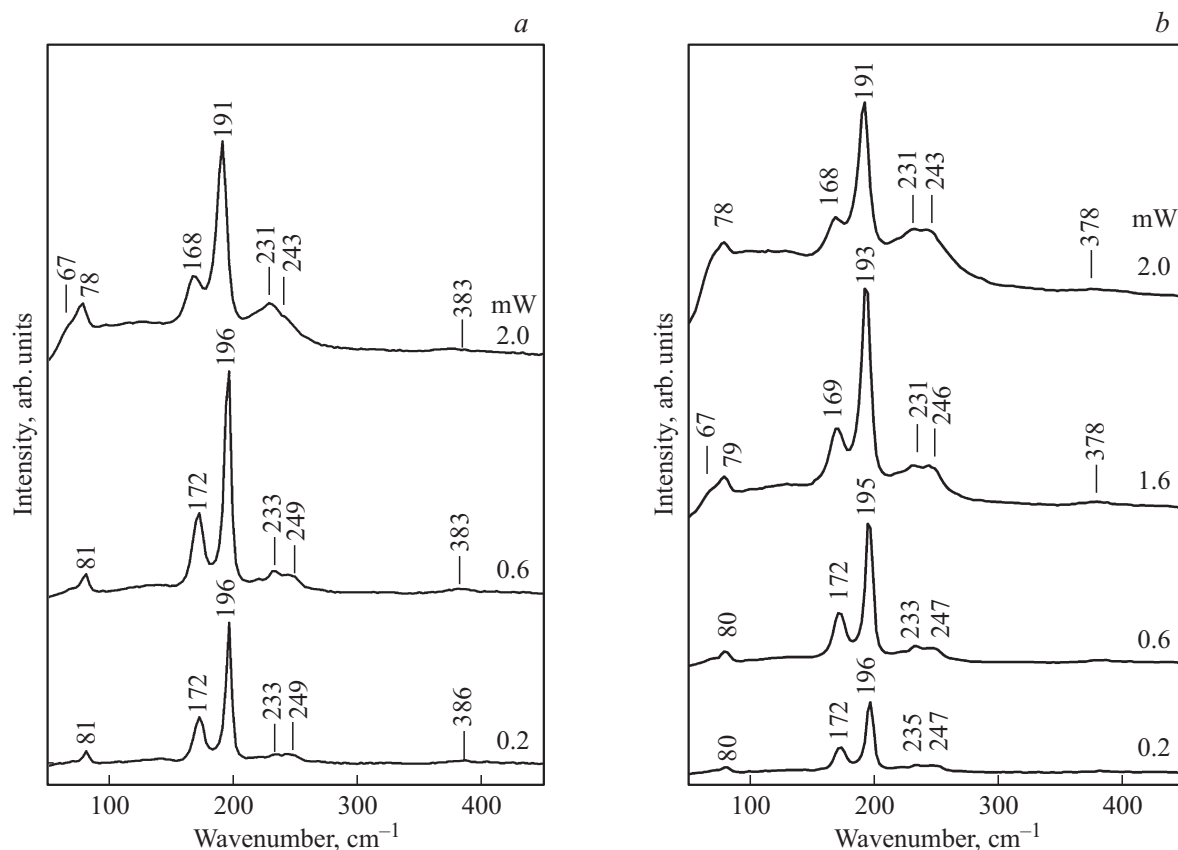


Рис. 3. Спектры КРС пленок CZTSe на подложках подложках Mo (a) и Ta (b) при различной мощности возбуждения лазера (532 нм) в интервале волновых чисел 50–450 cm^{-1} .

53.46/53.43 и 65.74/65.68°. Кроме того, на рентгенограмме пленки CZTSe на Ta-фольге присутствуют также рефлексы низкой интенсивности фазы CuSe (JCPDS 00-034-0171).

Рассчитанные по данным РФА значения параметров элементарной ячейки пленок CZTSe (табл. 2) больше, чем представленные значения другими авторами [24,25], что согласуется с данными [23].

По результатам РФА невозможно достоверно определить, какая структура — кестерит или станнит — была сформирована. В работе [25] РФА монокристалла $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ показал, что структура станнита имеет следующие значения параметров решетки: $a = 5.6882$, $c = 11.3378$ (Å) и $\eta = 1.0034$. Согласно работе [26], CZTSe может кристаллизоваться, образуя обе структуры, но в случае кестерита параметр решетки a должен быть немного больше, и тетрагональное искажение η

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки тонких пленок CZTSe на Mo- и Ta-подложках

Подложка	a , Å	c , Å	η
Mo-фольга	5.707 ± 0.004	11.394 ± 0.002	0.998
Ta-фольга	5.705 ± 0.002	11.370 ± 0.008	0.996

меньшим по сравнению со структурой станнита. Кроме того, еще одной структурой, которую CZTSe может принимать, является частично неупорядоченный кестерит [27]. Неупорядоченность Cu + Zn-слоя вызывает объемное расширение до 0.3 % [27]. Принимая во внимание вышеперечисленные особенности структуры кестерита и станнита, а также полученные результаты, можно сделать вывод, что электрохимически осажденные прекурсоры CZT кристаллизовались в кестерит или частично неупорядоченную структуру кестерита.

На рис. 3 представлены характерные спектры КРС пленок CZTSe, полученных на Mo- и Ta-подложках. Спектры пленок CZTSe, наблюдаемые на обеих подложках, очень схожи. Комбинационные полосы вблизи 67, 80/81, 172, 196, 235/233, 243 и 386 cm^{-1} (рис. 3, a, b) характерны для соединения CZTSe со структурой кестерита [23,28–36].

Широкая полоса КРС вблизи 172 cm^{-1} , как показано в работе [31], может быть сформирована двумя КРС-активными модами A-симметрии для CZTSe-кестерита. В нашем случае полоса КРС вблизи 172 cm^{-1} представлена одной модой, значение полной ширины на полувысоте (FWHM) составляет ~ 9.94 cm^{-1} . Основной пик 191/196 cm^{-1} на спектрах КРС пленок CZTSe для обеих подложек асимметрично уширен [23,31,32]. Та-

кое уширение пика $191/196\text{ см}^{-1}$ объясняется эффектом фононного конфинмента, как показано в работе [31]. Полосы низкой интенсивности при $247/249\text{ см}^{-1}$ соответствуют энергии LO-фононов кубической модификации ZnSe [23]. Наблюдаемый сдвиг полосы в область меньшего значения энергии фонона относительно известных значений для массивного ZnSe ($252\text{--}256\text{ см}^{-1}$) соответствует наноразмерным частицам ZnSe [23]. На полученных спектрах КРС пленок CZTSe на Mo- и Ta-подложках не обнаружено характерных линий фаз $MoSe_2$ и $TaSe_2$ [18,23,30,32–34]. Это говорит об отсутствии данных фаз в слое CZTSe, и согласуется с полученными результатами по поперечным СЭМ снимкам (рис. 1) о формировании $MoSe_2/TaSe_2$ только на границе раздела пленки CZTSe и подложки Mo/Ta. Характерные полосы $91, 260\text{--}270\text{ см}^{-1}$ для фазы CuSe, обнаруженной с помощью РФА в составе пленок CZTSe на Ta-подложке, не наблюдаются на спектрах КРС [23,32,35]. Одной из возможных причин этого является очень низкая эффективность комбинационного рассеяния этой фазой [32,33].

Волновое число наиболее интенсивной характерной полосы для CZTSe А-симметрии уменьшается от 196 до 191 см^{-1} с увеличением мощности лазера от 0.2 до 2.0 мВт (рис. 3, *a, b*). Кроме того, полная ширина на половине высоты этой полосы возрастает от 5.6 до 8.3 см^{-1} и от 6.9 до 9.6 см^{-1} для пленок CZTSe на Mo- и Ta-подложках соответственно. Следует отметить, что частота более низкой интенсивности 172 см^{-1} также уменьшается при более высокой степени возбуждения. Уменьшение частоты фононов для А-моды структуры кестерита с увеличением температуры (мощности лазера) можно объяснить с помощью модели возмущения, согласно которой сдвиг частоты происходит из-за совместных факторов, таких как тепловое расширение и ангармоническое фонон-фононное взаимодействие [36].

4. Заключение

Тонкие пленки CZTSe получены путем селенизации послойно электрохимически осажденных прекурсоров CZT на гибких металлических подложках из фольги Mo и Ta. Обнаружено, что морфология и фазовый состав пленок CZTSe зависят от соотношения элементов в пленке. Рентгенофазовый анализ пленок CZTSe на подложках Mo и Ta показал наличие основной фазы $Cu_2ZnSnSe_4$, а также $MoSe_2/TaSe_2$, ZnSe. Пленки CZTSe на Ta-подложке также содержат рефлексы фазы CuSe. По данным РФА были определены параметры элементарной ячейки CZTSe: $a = 5.707 \pm 0.004$, $c = 11.394 \pm 0.002$ (Å) и $\eta = c/2a = 0.998$ для пленок на Mo-подложке; $a = 5.705 \pm 0.002$, $c = 11.370 \pm 0.008$ (Å) и $\eta = c/2a = 0.996$ — на Ta-подложке. КРС пленок CZTSe на Mo и Ta-подложках подтвердило формирование фаз $Cu_2ZnSnSe_4$ и ZnSe. Анализ полученных данных РФА и КРС показал, что пленки CZTSe на обеих подложках имеют структуру кестерита. Образования $MoSe_2$ и $TaSe_2$

на границе слоя CZTSe и подложки подтверждаются РФА, КРС и СЭМ снимками поперечного сечения пленок CZTSe.

Полученные результаты могут использоваться для дальнейшего развития технологии получения тонких пленок CZTSe для использования в тонкопленочных элементах нового поколения.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ „Физическое материаловедение, новые материалы и технологии“, Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-08-01234).

Список литературы

- [1] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **24**, 905 (2016).
- [2] С.А. Башкиров, Р. Кондротас, В.Ф. Гременок, Р.Л. Юшкенас, И.И. Тюхов. *Альтернативная энергетика и экология*, **15–18**, 31 (2016).
- [3] V.V. Rakitin, G.F. Novikov. *Russ. Chem. Rev.*, **86** (2), 99 (2017).
- [4] M.P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya. *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells* (Switzerland, Springer International Publishing, 2016) v. 218. p. 25.
- [5] K. Ito, T. Nakazawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2094 (1988).
- [6] W. Shockley, H.J. Queisser. *J. App. Phys.*, **32**, 510 (1961).
- [7] M.A. Green. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **17**, 347 (2009).
- [8] P.D. Moskowitz, V.M. Fthenakis. *Solar Cells*, **29**, 63 (1990).
- [9] K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Konovalov. *Thin Sol. Films*, **511–512**, 613 (2006).
- [10] F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 491 (2005).
- [11] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna. *Flexible Solar Cells* (Italy, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KgaA, 2008).
- [12] A. Jasenek, U. Rau. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 650 (2001).
- [13] А.В. Станчик, С.М. Барайшук, С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, М.С. Тиванов, М.Б. Дергачева, К.А. Уразов. *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук*, **4**, 67 (2016).
- [14] A.V. Baranov, K.V. Bogdanov, E.V. Ushakova, S.A. Cherevkov, A.V. Fedorov, S. Tschardtke. *Opt. Spectrosc.*, **109** (2), 268 (2010).
- [15] I.D. Oleksyuk, I.V. Dudchak, L.V. Piskach. *J. Alloys Comp.*, **368**, 135 (2004).
- [16] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter. *Thin Sol. Films*, **517**, 2481 (2009).
- [17] H. Xie, M. Dimitrievska, X. Fontane, Y. Sanchez, S. Lopez, V. Izquierdo, V. Bermudez, A. Perez, E. Saucedo. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **140**, 289 (2015).
- [18] R. Kondrotas, R. Juskenas, A. Naujokaitis, A. Selskis, R. Giraitis, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, G. Niaura, H. Xie, Y. Sanchez, E. Saucedo. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **132**, 21 (2015).
- [19] J.J. Scragg. *Diss. PhD* (United Kingdom, University of Bath, 2010).
- [20] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa. *J. Cryst. Growth*, **208**, 416 (2000).
- [21] G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, P.J. Dale, J.J. Scragg, L.M. Peter. *Prog Photovolt.: Res. Appl.*, **17**, 315 (2009).

- [22] J. Mao, S. Zhang, X. Peng, J. Zhang, H. Zhang, L. Gu, Y. Xiang. *Vacuum*, (2015), doi: 10.1016/j.vacuum.2015.01.015.
- [23] R. Juskenas, S. Kanapeckaite, V. Karpaviciene, Z. Mockus, V. Pakstas, A. Selskiene, R. Giraitis, G. Niaura. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **101**, 277 (2012).
- [24] P.M.P. Salome, P.A. Fernandes, J.P. Leita, M.G. Sousa, J.P. Teixeira, A.F. Cunha. *J. Mater. Sci.*, **49**, 7425 (2014).
- [25] I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, I.V. Dydchak, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, O.V. Marchuk. *J. Alloys Comp.*, **340**, 141 (2002).
- [26] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 041903 (2009).
- [27] S. Schorr. *Thin Sol. Films*, **515**, 5985 (2007).
- [28] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D.J. Norris, M. Cococcioni, E.S. Aydil. *J. Appl. Phys.*, **111**, 083707 (2012).
- [29] R. Juskenas, G. Niaura, Z. Mockus, S. Kanapeckaite, R. Giraitis, R. Kondrotas, A. Naujokaitis, G. Stalnionis, V. Pakstas, V. Karpaviciene. *J. Alloys Comp.*, **655**, 281 (2016).
- [30] G. Niaura, R. Juskenas, V.F. Gremenok, A.V. Stanichik, S.A. Bashkirov, M.S. Tivanov, O.V. Korolik, A.M. Saad, W.Y. Kim, S.H. Chai. *VII Междунар. науч. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“* (Минск, Беларусь, 2016) т. 1, с. 264.
- [31] R. Djemour, A. Redinger, M. Mousel, L. Gütay, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodríguez, S. Siebentritt. *Opt. Express*, **21** (S4), A695 (2013).
- [32] A. Redinger, K. Hönes, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, N. Valle, A. Perez-Rodríguez, S. Siebentritt. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 101907 (2011).
- [33] V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, C. M. Ruiz, X. Fontané, L. Calvo-Barrio, J.A. Garcia, P.-P. Grand, J.S. Jaime-Ferrer, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, V. Bermudez. *Phys. Status Solidi A*, **206**, 1001 (2009).
- [34] Z. Yan, C. Jiang, T.R. Pope, C.F. Tsang, J.L. Stickney, P. Goli, J. Renteria, T.T. Salguero, A.A. Balandin. *J. Appl. Phys.*, **114**, 204301 (2013).
- [35] J. Tao, J. Liu, J. He, K. Zhang, J. Jiang, L. Sun, P. Yan, J. Chu. *Royal Soc. Chemistry Adv.*, **4**, 23977 (2014).
- [36] P.K. Sarswat, M.L. Free, A. Tiwari. *Phys. Status Solidi B*, **248**, 2170 (2011).

Редактор Г.А. Оганесян

Microstructure and Raman scattering of deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films on flexible metal substrates

A.V. Stanichik¹, V.F. Gremenok¹, S.A. Bashkirov¹, M.S. Tivanov², R.L. Juškenas³, G.F. Novikov⁴, R. Giraitis³, A.M. Saad⁵

¹ Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

² Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

³ State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, 10222 Vilnius, Lithuania

⁴ Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

⁵ Al-Balqa Applied University, 11953 Amman, Jordan

Abstract $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films obtained by selenization of electrochemically deposited and preliminary annealed stacked layers of metallic precursors Cu–Zn–Sn on flexible Mo and Ta foil substrates. The morphology, chemical and phase composition, crystalline structure of the CZTSe films were studied using scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), powder X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering spectroscopy.