Classification

Physics Abstracts

78.20 — 42.70 — 86.30J

Propriétés optiques des couches minces de SnO_2 et CuInS_2 airless spray

S. Belgacem et R. Bennaceur

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Faculté des Sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

(Reçu le 26 novembre 1989, révisé le 18 juillet 1990, accepté le 18 septembre 1990)

Résumé. — Dans le présent travail, nous avons analysé les caractéristiques optiques des couches minces de SnO_2 et CuInS_2 préparées par airless spray en vue de leur utilisation en tant que contact avant et absorbeur de la structure photovoltaïque backwall $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$. Les données expérimentales concernent la réflexion R et la transmission T dans les domaines du visible au proche infrarouge. L'interprétation de ces résultats a été basée d'une part sur la méthode d'analyse de R et T développée par Tomlin et d'autre part sur la méthode de résolution numérique d'équations non linéaires de Mueller. Nous avons ainsi obtenu les spectres de dispersion correspondants de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$. Dans le cas de la couche de SnO_2 , cette étude nous a permis de déduire la permittivité, la masse effective des électrons de conduction et l'énergie de Fermi ($\varepsilon_\infty = 3,74$, $m^* = 0,34 m_0$ et $E_F = 0,64$ eV). La loi de variation de $\varepsilon_2(\omega)$ en ω^{-4} obtenue dans la région $\omega\tau \gg 1$, montre que les porteurs libres sont diffusés essentiellement par les impuretés ionisées. D'autre part, en considérant le matériau inhomogène CuInS_2 contenant des inclusions d'air comme étant un milieu effectif, nous avons estimé la densité de ces inclusions à environ 20 %. Enfin, cette étude a permis aussi d'évaluer les largeurs de bande interdite du SnO_2 et CuInS_2 qui sont respectivement de l'ordre de 3,9 eV et 1,4 eV.

Abstract. — In the present work, we have analyzed the optical parameters of the thin layers SnO_2 and CuInS_2 prepared by airless spray and used as front contact and absorber in the photovoltaic backwall structure $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$. The experimental data concern the reflectivity R and transmission T in the visible and near infrared region. The interpretation of these results are based on the method of analysis of R and T developed by Tomlin and on the Mueller numerical method of resolution of nonlinear equation. Thus we have obtained the dispersion spectra corresponding to $n(\lambda)$ and $k(\lambda)$. In the case of SnO_2 layer, from this study we have deduced the permittivity, the electron effective mass and the Fermi energy ($\varepsilon_\infty = 3.74$, $m^* = 0.34 m_0$ and $E_F = 0.64$ eV). The obtained dependence of $\varepsilon_2(\omega)$ in ω^{-4} in the region $\omega\tau \gg 1$ shows that the free carriers are diffused essentially by the ionized impurities. Considering the inhomogeneous material CuInS_2 containing air inclusions as an effective medium we have estimated the density of this inclusions at about 20 %. Finally this study has permitted the evaluation of the direct band gap width of the SnO_2 and CuInS_2 at about respectively 3.9 eV and 1.4 eV.

1. Introduction.

Afin d'optimiser la qualité optique des matériaux utilisés dans la réalisation de cellules photovoltaïques du type $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ fonctionnant en structure back wall nous avons entamé l'étude des propriétés optiques de l'électrode transparente SnO_2 et de l'absorbeur CuInS_2 .

Dans ce travail, la méthode de calcul optique que nous avons développée pour l'électrode transparente conductrice SnO_2 est basée sur les expressions de la transmission T et de la réflexion R optiques établies par Heavens [1] et reformulées par Tomlin [2], et qui sont applicables à des couches homogènes à faces

parallèles et déposées sur des substrats non absorbants.

Il s'agit de résoudre le système d'équations non linéaires :

$$\begin{aligned} R_{\text{exp}} - R_{\text{the}}(n, k, \lambda) &= 0 \\ T_{\text{exp}} - T_{\text{the}}(n, k, \lambda) &= 0 \end{aligned}$$

pour en déterminer la dispersion de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde λ (R_{exp} et $R_{\text{the}}(T_{\text{exp}}$ et $T_{\text{the}})$ désignent les réflexions (transmissions) respectivement expérimentale et théorique).

La méthode de résolution que nous proposons se

distingue des autres méthodes [2-11] d'une part, par la simplicité des calculs et d'autre part, par l'aboutissement de manière rapide aux bonnes solutions (n , k) donnant un meilleur accord avec l'expérience et ceci en appliquant la méthode mathématique de résolution des équations non linéaires à une inconnue de Mueller [12].

Par ailleurs, compte tenu du phénomène de diffusion optique dû essentiellement aux inhomogénéités en volume des couches minces de CuInS_2 , nous avons été amené, à l'aide du même calcul, à utiliser une expression simple de la constante diélectrique effective relative à cette structure. Cette formulation nous a permis d'évaluer un ordre de grandeur du pourcentage d'inclusions d'air présentes dans les couches.

2. Conditions expérimentales.

Les couches minces de SnO_2 et de CuInS_2 ont été préparées par la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide et sans air [13, 14]. Dans cette technique, la pulvérisation se fait sans gaz vecteur à l'aide d'un pistolet à peinture de marque Wagner, type W 320. Le liquide à aérosoliser est aspiré et comprimé par le mouvement d'un piston, actionné par un électroaimant, dans un cylindre terminé par un orifice calibré, à travers lequel, il est atomisé en une multitude de gouttelettes très fines et projeté hors de la buse. Cette technique élimine le flux de gaz lié à l'aérosolisation pneumatique [15] et procure aux gouttelettes une énergie suffisante pour être projetées avec une certaine vitesse d'impact sur le substrat chauffé.

Le diamètre de l'orifice du gicleur à jet rond utilisé est de 0,5 mm. Les substrats utilisés sont en verre ordinaire d'épaisseur 3 mm et chauffés à des températures de 440 °C et de 340 °C (± 5 °C) pour la formation respectivement du SnO_2 et du CuInS_2 . Le débit de pulvérisation du liquide est de 25 ml.mn⁻¹ pour une surface couverte totale de substrats de 120 cm². Les compositions des solutions à pulvériser pour l'obtention des différentes couches sont les suivantes :

SnO_2 : SnCl_4 anhydre, 23 ml.l⁻¹ ;

NH_4F , 5,5 g.l⁻¹ ;

H_2O , 7 ml.l⁻¹ ; Solvant, CH_3OH

CuInS_2 : InCl_3 , 3×10^{-2} mol.l⁻¹ ;

CuCl_2 , 2 H_2O , $3,3 \times 10^{-2}$ mol.l⁻¹ ;

$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 0,14 mol.l⁻¹ .

Les mesures de transmission et de réflexion ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre « Beckman U.V. 5240 » équipé d'une sphère intégratrice « Acta U.V. 520 ». Ces mesures ont été effectuées en incidence normale du côté de la couche et à température ambiante.

Nous nous sommes limités au domaine spectral de transparence du substrat verre s'étendant de 0,3 μm à 2,5 μm . Le spectrophotomètre étant construit suivant le principe du double faisceau, nous avons pris l'air comme référence pour la transmission et le sulfate de Baryum (BaSO_4) pour la réflexion.

3. Caractérisation et modélisation optiques des couches.

3.1 SPECTRES DE RÉFLEXION ET DE TRANSMISSION. — Nous avons représenté sur la figure 1 les spectres de réflexion et de transmission de la couche de SnO_2 d'épaisseur 0,6 μm et déposée sur le substrat verre. Ces spectres montrent que cette couche est transparente sur un large domaine de longueurs d'onde visibles VIS. (0,3-0,8 μm) et révèlent la présence de franges d'interférence qui nous permettent de supposer que la couche est homogène et d'appliquer la méthode de calcul optique proposée. D'autre part, dans le proche I.R. (0,8-2,0 μm), zone d'absorption des porteurs libres, on assiste à une augmentation du pouvoir de réflexion au détriment de la transmission qui s'atténue et on observe un maximum d'absorption $A(\lambda) \approx 61\%$ à la longueur d'onde $\lambda = 1,84 \mu\text{m}$.

Fig. 1. — Réflexion et transmission optiques d'une couche mince de SnO_2 airless spray déposée sur verre et d'épaisseur 0,6 μm . (—) Spectres expérimentaux. (---) Spectres théoriques : les données n et k sont respectivement celles portées sur les figures 4 et 5a (résolution Mueller, formule exacte). (.....) Spectres théoriques : les données k sont celles portées sur la figure 5a et n sont déduites des valeurs de $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ (analyse de Kramers-Krönig, Fig. 6).

[Optical reflection and transmission of a 0.6 μm thick airless sprayed SnO_2 thin layer deposited on glass. (—) Experimental spectra. (---) Calculated spectra : the n and k data are those plotted in figures 4 and 5a respectively (Mueller resolution, exact formulae). (.....) Calculated spectra : the k data are those plotted in figure 5a and n are deduced from values of $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ (Kramers-Krönig analysis, Fig. 6).]

Fig. 2. — Réflexion et transmission optiques d'une couche mince de CuInS_2 airless spray déposée sur verre et d'épaisseur $1 \mu\text{m}$. (—) Spectres expérimentaux. (---) Spectres théoriques : les données n et k sont respectivement celles portées sur les figures 11a et 11b (résolution Mueller, formule exacte).

[Optical reflection and transmission of a $1 \mu\text{m}$ thick airless sprayed CuInS_2 thin layer deposited on glass. (—) Experimental spectra. (---) Calculated spectra : the n and k data are those plotted in figures 11a and 11b respectively (Mueller resolution, exact formulae).]

Sur la figure 2 sont représentés les spectres de réflexion et de transmission de la couche mince de CuInS_2 pour une épaisseur de $1 \mu\text{m}$. Dans la zone de faible absorption, nous remarquons l'absence des

oscillations interférentielles, qui n'apparaissent d'ailleurs même pas pour une épaisseur plus faible de $0,3 \mu\text{m}$ [16]. Ce qui prouve que le pouvoir de diffusion optique de ce type de couche est très important. La diffusion optique, qui est étroitement liée aux inhomogénéités des couches en surface et en volume (rugosités de surface, phases secondaires, inclusions, joints de grain, ...) [17], semble ainsi dépendre de la technique de fabrication utilisée.

Enfin, nous remarquons que, pour les deux couches de SnO_2 et de CuInS_2 , les spectres de transmission correspondants présentent dans la zone d'absorption fondamentale un front d'absorption moyenne très net situé respectivement à $0,3-0,375 \mu\text{m}$ et $0,75-0,95 \mu\text{m}$. L'exploitation du spectre de $T(\lambda)$ confiné à cette zone permet de déterminer le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et d'atteindre ainsi la largeur de bande interdite $E_g(\text{gap})$.

3.2 MÉTHODE DE TRAITEMENT DES SPECTRES EXPÉRIMENTAUX. — La méthode la plus couramment utilisée pour la détermination des propriétés optiques est basée sur les mesures optiques de réflexion et de transmission. Pour les couches minces déposées sur substrat non absorbant, les expressions de R et de T en incidence normale sont des fonctions très compliquées de n et de k [1] :

$$R = \frac{(g_0^2 + h_0^2) \exp(\alpha d) + (g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + A \cos(2\delta) + B \sin(2\delta)}{\exp(\alpha d) + (g_0^2 + h_0^2)(g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + A \cos(2\delta) + B \sin(2\delta)} \quad (1)$$

$$T = n_s \cdot \frac{[(1 + g_0)^2 + h_0^2][(1 + g_1)^2 + h_1^2]}{\exp(\alpha d) + (g_0^2 + h_0^2)(g_1^2 + h_1^2) \exp(-\alpha d) + A \cos(2\delta) + B \sin(2\delta)} \quad (2)$$

avec

$$g_0 = \frac{1 - n^2 - k^2}{(1 + n)^2 + k^2}; \quad h_0 = \frac{2k}{(1 + n)^2 + k^2}; \quad g_1 = \frac{n^2 - n_s^2 + k^2}{(n + n_s)^2 + k^2}; \quad h_1 = \frac{-2n_s k}{(n + n_s)^2 + k^2};$$

$$A = 2(g_0 g_1 + h_0 h_1); \quad B = 2(g_0 h_1 - g_1 h_0); \quad C = 2(g_0 g_1 - h_0 h_1);$$

$$D = 2(g_0 h_1 + g_1 h_0); \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{2\pi n d}{\lambda}.$$

d et δ sont respectivement l'épaisseur de la couche mince et le déphasage introduit lors de la traversée de la couche. Le premier milieu considéré est l'air d'indice l'unité.

La méthode de calcul des paramètres n et k consiste à résoudre le système d'équations non linéaires de R et de T . Jusqu'ici, le procédé de calcul itératif de résolution utilisé est basé sur la méthode de linéarisation généralisée de Newton ou Newton-Raphson [18]. Cette méthode itérative récurrente présente l'inconvénient de nécessiter à toutes les itérations le calcul de la fonction et de sa dérivée, ce qui est relativement lourd. De plus, du fait que ce

type d'équations admet plusieurs racines, la convergence dans la méthode de Newton n'est pas toujours assurée.

Dans ce travail, nous montrerons que la résolution de ce type d'équation ne cause plus d'obstacle majeur en utilisant plutôt la méthode très rapide et convergente de Mueller [12]. C'est une méthode par courbe d'interpolation, itérative et non récurrente. Elle utilise à chaque itération comme courbe d'interpolation une parabole à axe horizontal qui peut être considérée comme une bonne approximation de la fonction à résoudre $f(x)$.

A partir d'un intervalle initial $[a, b]$ incluant la

racine x_s et pour lequel $f(a) \cdot f(b)$ est négatif, on considère m milieu de $[a, b]$ et on calcule les produits $f(m) \cdot f(a)$ et $f(m) \cdot f(b)$. Si l'on suppose pour simplifier que $f(a) \cdot f(m) < 0$ avec $|f(m)| < |f(b)|$ et $s \in [a, m]$ l'intersection de la parabole avec l'axe des x , trois cas sont à envisager :

$$\begin{aligned} f(s) \cdot f(a) &= 0 & x_s &= s \\ f(s) \cdot f(a) &< 0 & x_s &\in]a, s[\\ f(s) \cdot f(a) &> 0 & x_s &\in]s, m[. \end{aligned}$$

Dans chacun de ces trois cas, l'intervalle encadrant la racine sera diminué de plus de la moitié de l'intervalle précédent. A partir du nouvel intervalle, le processus continue ainsi avec une convergence très rapide jusqu'à ce que l'on obtienne un intervalle encadrant la racine x_s qui soit inférieur à une valeur Δ très faible fixée comme précision de calcul.

Mais pour simplifier le problème quant au choix des bonnes solutions des fonctions optiques $f(n, k, \lambda) = 0$ considérées, avant d'appliquer cette méthode nous calculons d'abord à chaque longueur d'onde λ les valeurs de la fonction sur un large domaine de n pour k fixé et *vice-versa*, puis on

sélectionne le bon intervalle $[a, b]$ tel que $f(a) \cdot f(b) < 0$ par des considérations d'ordre physique telle que la connaissance de l'ordre de grandeur de ces paramètres à l'état massif ou obtenu à l'aide des formules approchées décrivant le phénomène de réflexions multiples et l'absorption moyenne.

Dans ce qui suit, nous allons préciser les formes choisies des fonctions à résoudre.

3.2.1 Formes des fonctions optiques $f(n, k, \lambda)$. — Pour aboutir aux spectres finaux de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ des couches étudiées, nous procéderons suivant plusieurs étapes de calcul. Dans chaque étape, nous ramènerons les fonctions à résoudre à une seule variable pour pouvoir lui appliquer la méthode de Mueller.

Nous commencerons au début par le cas de couches transparentes pour laquelle nous considérons la fonction optique suivante :

$$f_1(n, \lambda) = R_{\text{exp}} - R_{\text{the}}(n, \lambda)$$

où $R_{\text{the}}(n, \lambda)$ est déduite de la relation (1) ($k = \alpha = 0$) :

$$R = \frac{(1 + n^2)(n^2 + n_s^2) - 4n^2n_s + (1 - n^2)(n^2 - n_s^2)\cos(2\delta)}{(1 + n^2)(n^2 + n_s^2) + 4n^2n_s + (1 - n^2)(n^2 - n_s^2)\cos(2\delta)}. \quad (3)$$

Ensuite, en tenant compte des premiers résultats obtenus, nous aborderons le cas de couches absorbantes par approximations successives des formules de R et de T . A partir des relations (1) et (2), on calcule de nouvelles expressions $(1 \pm R)/T$ dont les formes sont relativement simples, directement exprimées en fonction de n et k et beaucoup plus maniable pour le calcul numérique [2] :

$$\frac{1 + R}{T} = \frac{1}{4n_s A_1} \{F_1[B_1 \cosh(\alpha d) + 2D_1 \sinh(\alpha d)] + G_1[C_1 \cos(2\delta) + 2E_1 \sin(2\delta)]\} \quad (4)$$

$$\frac{1 - R}{T} = \frac{1}{2n_s A_1} \{n[B_1 \sinh(\alpha d) + 2D_1 \cosh(\alpha d)] + k[C_1 \sin(2\delta) - 2E_1 \cos(2\delta)]\} \quad (5)$$

avec

$$A_1 = n^2 + k^2; \quad B_1 = n^2 + n_s^2 + k^2;$$

$$C_1 = n^2 - n_s^2 + k^2; \quad D_1 = n n_s;$$

$$E_1 = -n_s k; \quad F_1 = 1 + n^2 + k^2$$

et

$$G_1 = 1 - n^2 - k^2.$$

Dans la région de faible absorption où $k^2 \ll n^2$, le développement en puissance de k des membres de droite de ces relations donne :

$$\frac{1 + R}{T} = \frac{1}{4n_s n^2} (A_2 + B_2 k + C_2 k^2 + D_2 k^3 + \dots) \quad (6)$$

$$\frac{1 - R - T}{T} = \frac{1}{2n_s n^2} (B_3 k + C_3 k^2 + D_3 k^3 + \dots) \quad (7)$$

avec

$$A_2 = (1 + n^2)(n^2 + n_s^2) + (1 - n^2)(n^2 - n_s^2)\cos(2\delta);$$

$$B_2 = 2n_s[(1 + n^2)2\delta - (1 - n^2)\sin(2\delta)];$$

$$C_2 = \frac{2}{n^2} [(1 + n^2)(n^2 + n_s^2)\delta^2 + (n^4 - n_s^2)\sin^2(\delta)];$$

$$D_2 = \frac{2n_s}{n^2} \left[\frac{4}{3} (1 + n^2)\delta^3 - 2\delta + \sin(2\delta) \right];$$

$$B_3 = (n^2 + n_s^2)2\delta + (n^2 - n_s^2)\sin(2\delta);$$

$$C_3 = 4n_s(\delta^2 - \sin^2(\delta));$$

$$D_3 = \frac{1}{n^2} \left[\frac{4}{3} (n^2 + n_s^2)\delta^3 - n_s^2(2\delta - \sin(2\delta)) \right].$$

Ce développement permet, en faisant des approxi-

mations de réduire la résolution au calcul d'une seule inconnue, par exemple l'indice n .

3.2.1.1 Solution du premier ordre. — En retenant uniquement les termes du premier ordre en k , on aura à partir de (7) :

$$k = \frac{2 n_s n^2}{B_3} \cdot \frac{1 - R - T}{T}. \quad (8)$$

Et en substituant cette expression dans l'équation (6) développée au premier ordre on obtient la deuxième fonction optique à étudier, désignée par :

$$f_2(n, \lambda) = A_2 + 2 n_s n^2 \left(\frac{B_2}{B_3} \cdot \frac{1 - R_{\text{exp}} - T_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} - 2 \cdot \frac{1 + R_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} \right). \quad (9)$$

3.2.1.2 Solution du second ordre. — L'équation (7) retenue au second ordre en k est une équation quadratique dont la racine est de la forme :

$$K = \frac{B_3}{2 C_3} \left(\left(1 + 8 n_s n^2 \frac{C_3}{B_3^2} \cdot \frac{1 - R - T}{T} \right)^{1/2} - 1 \right). \quad (10)$$

De même, en combinant les relations (10) et (6) retenue au second ordre, on définit une troisième fonction optique par :

$$f_3(n, \lambda) = A_2 + B_2 k + C_2 k^2 - 4 n_s n^2 \frac{1 + R_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} \quad (11)$$

où k est donné par la relation (10).

A ce niveau, ayant un ordre de grandeur des valeurs approchées de n et k dans la zone de faible absorption, on effectuera le calcul exact dans toute la gamme de longueurs d'onde étudiée en reprenant les formes générales (4) et (5). Pour cela, on définit encore les deux fonctions optiques suivantes :

$$f_4(n, k, \lambda) = \frac{1 + R}{T} - \frac{1 + R_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}} \quad (12)$$

$$f_5(n, k, \lambda) = \frac{1 - R}{T} - \frac{1 - R_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}}. \quad (13)$$

3.2.2 Indice du substrat verre. — Dans toutes les fonctions $f(n, k, \lambda)$ précédemment définies, nous avons besoin de connaître l'indice n_s du substrat verre utilisé. Nous calculons sa dispersion en fonction de λ dans la zone de transparence à l'aide de la relation (2) pour laquelle l'absorption est négligée ($k_s = 0$). D'autre part, le substrat verre utilisé étant épais (3 mm), les réflexions multiples à l'intérieur sont incohérentes (épaisseur très supérieure à la longueur de cohérence de la lumière incidente) et il n'y a pas de franges d'interférences (celles-ci seraient

d'ailleurs extrêmement serrées). La perte de cohérence pouvait également être due à des inégalités d'épaisseur. On mesure donc une valeur moyenne de la transmission. Pour une lame transparente épaisse d'indice n_s et placée dans l'air, son expression est donnée par :

$$T_s(\lambda) = \frac{2 n_s}{n_s^2 + 1} \quad (14)$$

d'où :

$$n_s(\lambda) = \frac{1}{T_s(\lambda)} + \left(\frac{1}{T_s(\lambda)^2 - 1} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

L'absorption $A(\lambda)$ du substrat verre est pratiquement négligeable ($\approx 1\%$) sur tout le domaine 0,375-0,65 μm , ce qui nous a permis d'y appliquer la relation (15) pour le calcul de l'indice n_s , figure 3. Afin d'utiliser ce paramètre comme donnée pour déterminer la dispersion $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ des couches de SnO_2 et de CuInS_2 dans un domaine plus large 0,3-2,5 μm , nous avons procédé par extrapolation de l'allure de la courbe de $n_s(\lambda)$, n_s étant supposé constant vers les grandes longueurs d'onde.

Fig. 3. — Dispersion de l'indice de réfraction n_s du substrat verre.

[Dispersion of the refractive index n_s of glass substrate.]

3.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION.

3.3.1 Calcul des constantes optiques $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$.

3.3.1.1 Couche mince de SnO_2 . — Etant donné que nos types de couches sont telles que $1 < n_s < n$, dans la zone de transparence la réflexion est maximale pour $\cos(2\delta) = -1$ et est de la forme (relation (3)) :

$$R_{\text{max}} = \left(\frac{n^2 - n_s}{n^2 + n_s} \right)^2. \quad (16)$$

A ces longueurs d'onde, l'indice de réfraction sera donné par :

$$n(\lambda_{\text{max}}) = \left(n_s \cdot \frac{1 + (R_{\text{max}})^{1/2}}{1 - (R_{\text{max}})^{1/2}} \right)^{1/2}. \quad (17)$$

L'exploitation de cette dernière relation a conduit aux résultats regroupés dans le tableau I. La connaissance de ces valeurs est très utile pour estimer l'ordre de grandeur de l'intervalle d'indice de réfraction qu'on devrait introduire dans le calcul précédemment décrit.

Tableau I. — Valeurs de l'indice de réfraction n du SnO_2 calculées à partir des franges d'interférences.
[Values of the refractive index n of SnO_2 calculated from the interference fringes.]

Longueur d'onde λ (μm)	0,335	0,370	0,425	0,510	0,635	0,840	1,20
Indice de réfraction n	1,80	1,89	1,91	1,89	1,89	1,86	1,73

D'autre part, dans la zone de transparence 0,3-0,8 μm , par application de la relation :

$$d = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_{\text{max}}^p \lambda_{\text{max}}^{p+1}}{\lambda_{\text{max}}^p n(\lambda_{\text{max}}^{p+1}) - \lambda_{\text{max}}^{p+1} n(\lambda_{\text{max}}^p)} \quad (18)$$

où p et $p + 1$ sont les ordres de deux maximums successifs de réflexion, nous avons bien retrouvé le même ordre de grandeur de l'épaisseur (0,6 μm) que celui estimé à la fois par double pesée et par microscopie électronique directement sur micrographie de la couche en tranche et à fort grossissement.

En considérant toujours le cas de couches homogènes et transparentes, nous avons cherché les valeurs de la fonction $f_1(n, \lambda)$ pour un intervalle de n initialement large de 1 à 3 par pas de 0,05 et ensuite progressivement plus petit jusqu'à une largeur de 0,1 par pas de 0,01. Dans le dernier cas, la valeur moyenne de n correspond bien à celle trouvée précédemment à partir des valeurs des maxima de R . Nous avons ainsi retenu les intervalles plus réduits et pour lesquels la fonction $f_1(n, \lambda)$ change de signe.

Dans une troisième étape, nous avons repris les intervalles réduits comme données de départ dans le calcul de résolution de l'équation $f_1(n, \lambda)$ par la méthode de Mueller (la précision Δ considérée est égale à 10^{-6}).

Ce calcul demeure toujours approximatif puisque nous avons considéré uniquement le cas de couches parfaitement transparentes. D'autre part et pour la même raison, il n'a pas été étendu à la zone du proche I.R. où l'absorption augmente notablement. Pour cela, nous l'avons repris en tenant compte cette fois-ci de l'absorption de la couche, décrite par les formules générales (1) et (2).

A l'aide de la même procédure de changement de signe et de résolution par la méthode de Mueller

appliquée aux fonctions $f_2(n, \lambda)$ et $f_3(n, \lambda)$, nous avons déterminé la dispersion $n(\lambda)$ dans les deux cas de solutions respectivement du premier et du second ordre, figure 4. L'absorption $k(\lambda)$ a été déduite dans les deux cas à partir des relations (8) et (10), figure 5.

Fig. 4. — Dispersion de l'indice de réfraction n du SnO_2 . Résultats obtenus par la méthode de résolution de Mueller : (—○—) approximation du premier ordre ; (—●—) approximation du second ordre ; (—) formule exacte. Résultats obtenus à partir des enveloppes des courbes T_{min} et T_{max} [19] : (---) spray ; (-.-) évaporation flash.

[Dispersion of the refractive index n of SnO_2 . Results obtained by the Mueller resolution method : (—○—) first-order approximation ; (—●—) second-order approximation ; (—) exact formulae. Results obtained from the envelope curves T_{min} and T_{max} [19] : (---) spray ; (-.-) flash evaporation.]

Dans le cas de l'approximation du premier ordre et pour les longueurs d'onde supérieures à 1,8 μm , la fonction $f_2(n, \lambda)$ ne change de signe que dans des intervalles d'indice élevé (ex. [3,59-3,60] et [3,94-3,95] respectivement pour $\lambda = 1,9 \mu\text{m}$ et $2,0 \mu\text{m}$) donnant lieu à des solutions (n, k) qui ne correspondent pas à la réalité physique ($\epsilon_1 = n^2 - k^2 > 0$, partie réelle de la constante diélectrique ϵ).

Le calcul exact de n et de k peut maintenant se faire directement par la méthode de Mueller en résolvant les fonctions f_4 et f_5 (relations (12) et (13)) : nous déterminons d'abord $n(\lambda)$ à l'aide de f_4 sachant les valeurs de $k(\lambda)$ relatives aux solutions du second ordre ; puis nous considérons les valeurs de $n(\lambda)$ obtenues comme données de départ et nous résolvons en terme de k la fonction f_5 . Afin de s'assurer des bonnes valeurs de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ trouvées, nous avons recommencé ces procédés de calcul plusieurs fois tout en considérant à chaque fois les nouvelles valeurs de $k(\lambda)$ obtenues dans l'opération précédente comme les données de départ pour le calcul de $n(\lambda)$ et *vice-versa*. Nous avons trouvé qu'au bout de trois cycles d'opérations, les valeurs de n et k deviennent pratiquement inchangées. Les

Fig. 5. — Dispersion du coefficient d'extinction k du SnO₂. a) Résultats obtenus par la méthode de résolution de Mueller : (—○—) approximation du premier ordre ; (—●—) approximation du second ordre ; (—) formule exacte. b) Nos résultats : (—) formule exacte. Résultats obtenus à partir des enveloppes des courbes $T_{\min}$ et $T_{\max}$ [19] : (---) spray ; (—) évaporation flash.

[Dispersion of the extinction coefficient k of SnO₂. a) Results obtained by the Mueller resolution method : (—○—) first-order approximation ; (—●—) second-order approximation ; (—) exact formulae. b) Our results : (—) exact formulae. Results obtained from the envelope curves $T_{\min}$ and $T_{\max}$ [19] : (---) spray ; (—) flash evaporation.]

spectres finaux de ces paramètres sont représentés sur les mêmes figures 4 et 5.

Nous avons aussi porté sur les figures 4 et 5b les mêmes variations de n et de k en fonction de λ obtenues par Manificier *et al.* [19] pour deux couches minces de SnO₂ (non dopé) déposées sur verre par transport en phase gazeuse (T.P.G.) et par évaporation flash sous vide. Leur calcul optique a été effectué par la méthode des enveloppes des maxima et minima des spectres de transmission $T(\lambda)$ [7]. Ils expliquent la légère augmentation des valeurs de k du SnO₂ spray (T.P.G.) aux grandes longueurs d'onde, par la contribution de l'absorption des porteurs libres. Cette absorption par les porteurs libres est beaucoup plus forte dans nos couches, car il s'agit de SnO₂ fortement dopé au fluor. D'autre part les grandes valeurs de k dans la région d'absorption fondamentale (c'est-à-dire vers les faibles longueurs d'onde) sont dues à l'absorption intrinsèque pour des énergies supérieures au gap. Dans le visible, la faible valeur de k implique que ces couches sont transparentes.

Les différences observées dans les spectres de $k(\lambda)$ de ces couches, en particulier dans la zone du proche I.R. peuvent être attribuées essentiellement au fait que les conditions de préparation ne sont pas les mêmes : nos couches sont des oxydes dopés (transparents conducteurs) de façon à comporter un grand nombre de porteurs libres (très peu de porteurs libres dans SnO₂ non dopé). Par ailleurs, il semble y avoir une légère variation du gap suivant le matériau (cf. la remontée de k aux faibles λ , paragraphe 3.3.2, Tab. II) ; le déplacement du bord d'absorption vers les courtes longueurs d'onde λ s'explique aussi par le dopage.

Quant aux spectres de $n(\lambda)$, contrairement au cas du SnO₂ préparé par spray et par évaporation, pour lequel la dispersion est très faible, n valant respectivement 1,87 pour 0,8-1,8 μm et 2,15 pour 0,6-3 μm , nous observons pour nos couches une chute très marquée dans le proche I.R. (1,35 $\mu\text{m} < \lambda < 2 \mu\text{m}$), qui explique les grandes

Tableau II. — Valeurs de la bande interdite E_g des couches minces de SnO₂ et du CuInS₂ préparées par différentes techniques.

[Values of band-gap width E_g of SnO₂ and CuInS₂ thin layers prepared by different techniques.]

Matériau	SnO ₂				CuInS ₂		
	Notre résultat	Transport en phase gazeuse	[19] Evaporation flash	[40] Spray	Notre résultat	[41] Spray	[42] Evaporation thermique sous vide
E_g (eV)	3,93	3,7	2,4	3,9	1,4	1,42	1,54

valeurs de k dans cette même région (effet des porteurs libres). De plus, nous remarquons une large structure aux longueurs d'onde $1,05 \mu\text{m} < \lambda < 1,35 \mu\text{m}$.

Pour se rendre compte de la précision de la méthode utilisée nous avons fait le calcul théorique de R et de T (relations (1) et (2)) à partir des valeurs obtenues de n et k et nous avons constaté, excepté dans cette dernière zone ($1-1,5 \mu\text{m}$), un bon accord entre la théorie et l'expérience, figure 1. En fait le léger écart que présentent encore les oscillations théoriques par rapport à celles expérimentales, surtout au début de la région de transparence, peut être dû aux erreurs commises dans le choix de la bonne épaisseur réelle de la couche.

Bien que les valeurs correspondantes de n et de k sont de bonnes solutions respectivement des équations $f_4 = 0$ et $f_5 = 0$, elles semblent ainsi ne pas former ensemble, pour toutes les longueurs d'onde du domaine étudié, les bons couples pour R et T . Pour rectifier cet écart et expliquer mieux les phénomènes observés essentiellement dans la région du proche I.R., nous avons repris dans une dernière étape cette étude en termes de ε_1 et ε_2 , parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique $\varepsilon = (n - ik)^2$, en faisant le calcul de ε_1 à l'aide de la première relation de Kramers-Krönig [20] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Omega \varepsilon_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (19)$$

où ω (ou Ω) est la pulsation de la lumière excitatrice incidente et P est la partie principale de l'intégrale. Il s'agit de déterminer ε_1 connaissant les valeurs de ε_2 qui sont préalablement calculées à partir de la relation :

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (20)$$

Les valeurs de n et k utilisées sont pour le domaine $0,4-2 \mu\text{m}$ celles trouvées précédemment. Pour les longueurs d'onde relativement élevées $2-10 \mu\text{m}$, elles sont déduites par extrapolation de la courbe de ε_2 conformément au modèle de Drude (voir plus loin). Pour la région d'absorption fondamentale $0,3-0,4 \mu\text{m}$, elles sont déduites des relations (1) et (2) simplifiées. Pour ce dernier cas, on a (exp (αd) grand) :

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (21)$$

$$T = \frac{16 n_s (n^2 + k^2) \exp(-\alpha d)}{[(1+n)^2 + k^2][(n+n_s)^2 + k^2]} \quad (22)$$

$$\approx (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (23)$$

d'où l'on tire :

$$k = \frac{\lambda}{4\pi d} \text{Ln} \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (24)$$

$$n = \frac{1 + \left(1 - \left(\frac{1-R}{1+R} \right)^2 (1+k^2) \right)^{1/2}}{1+R} \quad (25)$$

La figure 6 montre la variation de $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ obtenue à l'aide de la relation (19). Le calcul de ε_1 a été réajusté à une constante additive près que nous avons estimée à 2,7 et qui a bien redonné les résultats expérimentaux précédemment obtenus dans la région $0,4-1 \mu\text{m}$. Cette constante représente probablement la valeur de l'intégrale étendue aux longueurs d'onde $\lambda > 10 \mu\text{m}$ et $\lambda < 0,3 \mu\text{m}$.

Fig. 6. — Variation de la partie réelle ε_1 de la constante diélectrique du SnO_2 en fonction de l'énergie $\hbar\omega$. (---) $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ avec n et k déterminés par la méthode de résolution de Mueller (Figs. 4 et 5a) et dans la région d'absorption fondamentale (relations (24) et (25)) respectivement pour $\hbar\omega < 3,18 \text{ eV}$ et $\hbar\omega > 3,18 \text{ eV}$. (—) ε_1 obtenu par application de la première relation de Kramers-Kronig. Les constantes optiques n et k utilisées pour les données $\varepsilon_2 = 2nk$ sont déterminées comme indiqué ci-dessus.

[Variation of the real part ε_1 of the dielectric constant of SnO_2 as a function of the energy $\hbar\omega$. (---) $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ with n and k determined by the Mueller resolution method (Figs. 4 and 5a) and in the fundamental absorption region (relations (24) and (25)) for $\hbar\omega < 3.18 \text{ eV}$ and $\hbar\omega > 3.18 \text{ eV}$ respectively. (—) ε_1 obtained by application of the first Kramers-Krönig relation. The optical constant n and k used for the $\varepsilon_2 = 2nk$ data were determined as indicated above.]

Nous remarquons avec ce calcul l'absence des pics autour de $1,2 \mu\text{m}$ ($\approx 1,035 \text{ eV}$) et à $0,38 \mu\text{m}$ ($\approx 3,2 \text{ eV}$). Par ailleurs, on retrouve pratiquement la même allure et les mêmes valeurs de ε_1 obtenues par la méthode de Mueller. En particulier, dans le proche I.R. ε_1 s'annule à $\lambda_p = 1,85 \mu\text{m}$ (longueur d'onde de plasma) et devient négatif au-delà de cette valeur ($\lambda > \lambda_p$), figure 7. Dans cette région, la valeur de n est faible ($0,4-0,45$) et celle de k est relativement élevée ($0,45-0,71$); ces valeurs mon-

Fig. 7. — Variation de ϵ_1 au voisinage de la pulsation plasma.

[Variation of ϵ_1 in proximity plasma pulsation.]

trent que l'oxyde commence à avoir un comportement métallique, et par conséquent, il devient réfléchissant. Comme le montre la figure 1, ce caractère réfléchissant du SnO₂ dans le proche I.R. confirme bien la validité de ces résultats.

La méthode de résolution utilise un développement perturbatif qui peut donner dans le cas de forte absorption des valeurs initiales assez éloignées de la solution. Du fait de l'existence des solutions multiples, la valeur de n trouvée peut être erronée. L'analyse de Kramers-Krönig utilise l'ensemble du spectre en minimisant l'effet du désaccord dans ces régions. Ainsi, les pics non physiques à 1 eV et à 3,2 eV disparaissent.

En reprenant le calcul théorique de R et T à l'aide des valeurs de k (Fig. 5a) et des valeurs rectifiées de n (déduites de ϵ_1 suivant $\sqrt{\epsilon_1 + k^2}$), nous avons constaté un parfait accord entre l'expérience et la théorie dans la gamme de longueurs d'onde étudiée, figure 1.

Ce comportement métallique ($\epsilon_1 < 0$) dans la zone du proche I.R. indique l'interaction de la lumière avec les porteurs libres, caractérisée par l'énergie de plasma $\hbar\omega_p = 0,67$ eV. Cet effet de porteurs libres a été aussi observé sur d'autres types d'oxydes semiconducteurs [21-24]. A l'aide d'un calcul basé sur le modèle de Drude et appliqué à des couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain ($10^{17} - 10^{21}$ cm⁻³) In₂O₃:Sn spary, Gril *et al.* [21] ont montré que cette absorption est d'autant plus importante que la densité des porteurs est plus élevée. En calculant les spectres théoriques de R et de T pour des dopages différents, ils relient ce phénomène à l'effet des porteurs libres qui commence à intervenir pour $N > 10^{18}$ cm⁻³. La même conclusion a été avancée par Granqvist *et al.* [23] en étudiant la dispersion de $\epsilon_1(\hbar\omega)$ et l'absorption $\epsilon_2(\hbar\omega)$ de couches d'In₂O₃:Sn évaporé et de ZnO:Al sputtering obtenues à partir des spectres expérimentaux de R et de T suivant la méthode itérative de Newton-Raphson.

Dans cette zone les lois de variation des parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique

ϵ rendent compte en partie de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les porteurs libres. Dans la théorie classique de dispersion [25], les expressions de ϵ_1 et ϵ_2 sont données par :

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \right) \quad (26)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_\infty \omega_p^2 \frac{1}{\omega \tau} \cdot \frac{1}{\omega^2 + 1/\tau^2} \quad (27)$$

avec

ϵ_∞ : constante diélectrique du matériau ;

τ : temps de relaxation des porteurs ;

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_\infty} \right)^{1/2} \quad (28)$$

: pulsation de l'oscillation plasma ;

(N et m^* étant respectivement la densité et la masse effective des porteurs).

Dans la région $\omega^2 \tau^2 \gg 1$ qui correspond généralement au proche I.R., ces expressions deviennent :

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (29)$$

$$\epsilon_2 \approx \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{\tau} \frac{1}{\omega^3}. \quad (30)$$

La variation de ϵ_1 en fonction de $(\hbar\omega)^{-2}$ est montrée sur la figure 8 pour $\hbar\omega < E_g$ ($\omega \tau \gg 1$) ; on observe bien une dépendance linéaire en ω^{-2} conforme à celle prédite par la relation (29) ; les valeurs de ϵ_1 sont largement positives car $\hbar\omega \gg \hbar\omega_p$. Lorsque $\hbar\omega$ diminue, l'écart à la loi quadratique observé vient du fait que dans la formule de Drude avec τ constant on ne traite pas correctement les mécanismes de diffusion des porteurs libres. L'extrapolation de la courbe aux énergies élevées ($\omega \rightarrow \infty$)

Fig. 8. — Variation de la partie réelle ϵ_1 de la constante diélectrique du SnO₂ en fonction de $(\hbar\omega)^{-2}$. La ligne interrompue montre l'extrapolation linéaire pour la détermination de ϵ_∞ .

[Variation of the real part ϵ_1 of the dielectric constant of SnO₂ as a function of $(\hbar\omega)^{-2}$. Dashed line shows the linear extrapolation used for the determination of ϵ_∞ .]

donne une valeur de la constante diélectrique $\epsilon_\infty = 3,74$.

Considérons maintenant la dispersion de la partie imaginaire ϵ_2 en fonction de l'énergie et qui rend bien compte de l'absorption de la lumière par la couche, en particulier par les porteurs libres aux énergies relativement faibles (proche I.R.), figure 9. Dans cette zone la variation de ϵ_2 en ω^{-3} suivant la relation classique (30) n'est valable que pour des énergies voisines de l'énergie de Fermi $E_F = 0,64$ eV, E_F étant définie par [26] :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 N)^{2/3}$$

$m^* = 0,34 m_0$ est déduite de la valeur de ω_p (relation (28) ; $N = 4,2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ [27]).

Fig. 9. — Variation de la partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique du SnO_2 en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ (mêmes données n et k que pour la Fig. 1c). Les lignes interrompues ω^{-3} et ω^{-4} sont représentées pour comparaison.

[Variation of the imaginary part ϵ_2 of the dielectric constant of SnO_2 as a function of energy $\hbar\omega$ (same n and k data that for Fig. 1c). Dashed lines ω^{-3} and ω^{-4} are plotted for comparison.]

De la pente de cette branche (Fig. 10) on peut déduire la valeur du temps de relaxation optique, soit $\tau_{\text{opt}} = 2,4 \times 10^{-14}$ s. Cette valeur est décalée de celle du temps de relaxation statique $\tau_{\text{stat}} = 1,615 \times 10^{-15}$ s obtenue à partir de la relation classique :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{avec } \mu = 8,35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1} [27]) .$$

Cet écart peut être attribué aux erreurs commises sur les mesures électriques de μ et en particulier les mesures optiques de m^* .

Fig. 10. — Variation de l'absorption $\epsilon_2 \hbar\omega$ en fonction de $(\hbar\omega)^{-2}$.

[Variation of the absorption $\epsilon_2 \hbar\omega$ versus $(\hbar\omega)^{-2}$.]

Pour $\hbar\omega > \hbar\omega_F$, la courbe a une pente plus grande et varie approximativement suivant ω^{-4} et non plus en ω^{-3} comme le prévoyait la théorie classique de Drude dans laquelle le temps de relaxation τ est supposé une constante. En effet, l'absorption optique dépend du mécanisme de diffusion des porteurs par les phonons acoustiques et optiques, les défauts du réseau, les impuretés ionisées, ... Ce sont ces mécanismes de diffusion qui sont à l'origine de la variation du temps de relaxation en fonction de la fréquence d'excitation. La relation de dispersion de $\epsilon_2(\omega)$ décrivant la dissipation de l'énergie électromagnétique lors de l'absorption de photons est alors différente suivant le processus de diffusion dominant, qui devrait être traité nécessairement par une approche quantique.

En considérant des semiconducteurs dégénérés, isotropes et de bandes d'énergie paraboliques, Baltz et Escher [28] par un traitement quantomécanique ont établi des formules analytiques de la partie imaginaire ϵ_2 pour différents mécanismes importants de diffusion. Dans la région $\omega^2 \tau^2 \gg 1$ et pour $\hbar\omega \gg E_F$, ils obtiennent les lois de variation suivantes :

- diffusion par les phonons acoustiques $\sim \omega^{-2,5}$
- diffusion par les phonons optiques $\sim \omega^{-3,5}$
- diffusion par les impuretés ionisées $\sim \omega^{-4,5}$.

Pour $\hbar\omega \ll E_F$, ils retrouvent que ϵ_2 varie en ω^{-3} et est indépendante du mécanisme de diffusion.

Dans notre cas de figure, pour $\hbar\omega > E_F$, ϵ_2 varie approximativement en ω^{-4} . Cette loi de variation laisse prévoir que le mécanisme de diffusion prédominant dans le processus d'absorption de la lumière par les porteurs libres est principalement assuré par les impuretés ionisées.

Cet écart à la théorie classique a été aussi remarqué pour d'autres oxydes semiconducteurs [23, 29-31]. La même loi de variation de ϵ_2 en ω^{-4} a été obtenue par Clanget [29] pour des couches minces d' In_2O_3 dégénérées avec diffusion des porteurs par les impuretés ionisées. Köstlin *et al.* [30], pour le même type de couches minces de SnO_2 n'ont pu observer la variation de ϵ_2 en ω^{-3} qu'aux faibles

énergies ($0,5 \text{ eV} < \hbar\omega < 1 \text{ eV}$). Pour des énergies supérieures à 1 eV , ils constatent une décroissance de ε_2 beaucoup plus rapide. Ils expliquent ceci par le fait que la quantité $1/\tau$ (constante d'amortissement) est variable en ω , ce qui rend le matériau encore moins absorbant aux faibles longueurs d'onde ($\lambda < 1 \mu\text{m}$). Récemment Zakrzewska *et al.* [31] ont obtenu à $\hbar\omega \gg E_F$ un meilleur ajustement des données expérimentales $R(\lambda)$ et $T(\lambda)$ des couches minces de CdIn_2O_4 en adoptant une variation de ε_2 en $\omega^{-4,5}$ conformément à la théorie de Baltz et Escher. Ils associent à ce type de dépendance spectrale la diffusion des porteurs par les défauts ponctuels ionisés.

3.3.1.2 Couche mince de CuInS_2 . — Pour la détermination des constantes optiques n et k , nous avons appliqué à la couche de CuInS_2 et dans la zone de transparence ($1 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 2,5 \mu\text{m}$) le même procédé de calcul que nous avons développé dans le cas des couches de SnO_2 . En ce qui concerne le calcul approché de ces paramètres, nous avons d'une part fixé les intervalles adéquats de n par changement de signe de la fonction optique $f_3(n, \lambda)$ et d'autre part déterminé les solutions approchées de n et k respectivement en résolvant cette fonction par la méthode de Mueller et en utilisant la relation (10). Ensuite, pour le calcul exact, nous avons de la même façon appliqué la méthode de Mueller aux fonctions optiques f_4 et f_5 . De même, dans les deux zones d'absorption moyenne ($0,775\text{--}1 \mu\text{m}$) et forte ($0,35\text{--}0,775 \mu\text{m}$), les valeurs de n et k ont été déterminées à l'aide des relations respectivement (25) et (24). L'épaisseur de la couche étudiée est de $1 \mu\text{m}$ (à 2 % près).

Les spectres de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ obtenus par ces calculs sont représentés respectivement sur les figures 11a et b. Le coefficient d'extinction k est relativement élevé dans la zone d'absorption intrinsèque $0,3\text{--}0,8 \mu\text{m}$, puis décroît à la valeur $0,06$ pour $\lambda = 1 \mu\text{m}$. A partir de $1,1 \mu\text{m}$, sa valeur augmente de nouveau. L'indice de réfraction n est surtout marqué par une augmentation quasi-linéaire de sa valeur dans la zone $1,4\text{--}2,5 \mu\text{m}$.

A titre de comparaison, nous avons porté sur les mêmes figures les mêmes variations de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ du CuInS_2 massif données par Boyd *et al.* [32]. L'indice n a été obtenu par mesure de l'angle de déviation minimum [33] pour un angle de prisme fixé à $29,075^\circ$. Nous remarquons que l'absorption du massif est beaucoup plus faible que celle dans la couche mince, alors que l'indice de réfraction est relativement plus élevée. En plus la dispersion de n est très faible avec une légère décroissance en λ ($2,79\text{--}2,59$). Ces écarts proviennent essentiellement de la différence de structure de ces matériaux. Le CuInS_2 en couche mince est en effet très inhomogène. Lors de la croissance de ce dépôt, un certain

Fig. 11. — Dispersions de l'indice de réfraction n (a) et du coefficient d'extinction k (b) du CuInS_2 . (—) Airless spray : n et k sont déterminés pour $0,35 \mu\text{m} < \lambda < 1 \mu\text{m}$ respectivement à partir des relations (25) et (24) et pour $\lambda > 1 \mu\text{m}$ par la méthode de résolution de Mueller (formule exacte). (---) Massif : référence [32].

[Dispersions of the refractive index n (a) and the extinction coefficient k (b) of CuInS_2 . (—) Airless spray : n and k are determined for $0,35 \mu\text{m} < \lambda < 1 \mu\text{m}$ from the relations (24) and (25) respectively and for $\lambda > 1 \mu\text{m}$ by the Mueller resolution method. (---) Crystal : reference [32].]

nombre de défauts tels que les inclusions et les phases secondaires de caractéristiques différentes de celles de CuInS_2 peuvent apparaître dans la couche avec une densité plus ou moins importante et affectent en particulier sa structure [16]. Les constantes optiques (n, k) obtenues à l'aide de ces calculs relatifs à des couches homogènes correspondent alors à un milieu effectif (n_e, k_e) formé par du CuInS_2 et de ces perturbations et non du composé seul. Malheureusement, dans la littérature, à notre connaissance il n'existe pas pour le CuInS_2 en couche mince de données à propos de ces paramètres. Toutefois pour vérifier la validité de notre calcul, nous avons calculé les valeurs théoriques de R et de T et nous avons constaté comme l'indique la figure 2 que l'accord expérience-théorie est assez satisfaisant, en particulier pour les longueurs d'onde $\lambda < 1,86 \mu\text{m}$.

Le matériau inhomogène traité comme milieu effectif peut être supposé de structure granulaire et composé de phases non miscibles au niveau atomique. Deux paramètres directeurs jouant un rôle important dans la théorie du milieu effectif sont le facteur de dépolarisation des grains et le facteur de

remplissage. Le premier paramètre caractérise la forme et l'orientation des inclusions dans la matrice et le second fixe la concentration volumique de ces inclusions.

Dans toutes les théories présentées, on tente de relier la fonction diélectrique effective du milieu inhomogène aux différentes fonctions diélectriques des constituants. La première théorie de la fonction diélectrique effective a été établie tout à fait au début du siècle par Maxwell Garnett [34] et reste l'une des plus employées. Depuis, les théories se sont succédé, proposant soit des améliorations de détail, soit des approches radicalement nouvelles. Pour un aperçu de ces différentes théories, nous renvoyons le lecteur à la bonne synthèse sur les théories à trois dimensions 3D faite par Berthier [35] et pour 2D celles traitées dans les articles de Yamaguchi *et al.* [36] et Persson *et al.* [37].

Dans ce travail, étant donné que nos types de couches de CuInS₂ ne présentent pas tout à fait un aspect granulaire, mais plutôt une porosité de cristallites de structure colonnaire, nous utilisons la formulation simple de la fonction diélectrique [38] relative à la structure propre de ce type de couches, qui nous permettra d'évaluer la fraction volumique des inclusions d'air dans la couche (pores). Il s'agit d'une structure poreuse pour laquelle les joints de grain, les failles et autres formes de vide présents dans la matrice sont assimilés macroscopiquement à des inclusions d'air.

Le traitement de tel aspect est très délicat et nécessite en fait des détails très précis concernant la forme de ces défauts. Seulement pour une optimisation des paramètres de fabrication de ce type de matériaux, nous allons nous intéresser uniquement à la densité de ces inclusions et opérer dans la zone de

transparence. Dans ce cas, le problème se simplifie énormément. On considère que le milieu effectif, représentant ainsi la couche mince brute, est constitué uniquement de deux phases : la matrice CuInS₂ et des sous-couches d'air avec une densité q , figure 12. La constante diélectrique effective sera dans ces conditions fonction des constantes diélectriques ϵ_c de CuInS₂ et ϵ_a d'air :

$$\frac{1}{\epsilon_e} = (1 - q) \frac{1}{\epsilon_c} + q \frac{1}{\epsilon_a}$$

ou encore :

$$\epsilon_e = \epsilon_c \frac{\epsilon_a}{\epsilon_a + q(\epsilon_c - \epsilon_a)} \quad (31)$$

En prenant pour $\epsilon_c = n^2 - k^2$ les valeurs du massif [32] (Fig. 11) et pour ϵ_a l'unité, la valeur moyenne de q qui donne un meilleur accord entre les résultats obtenus $\epsilon_e = n_e^2 - k_e^2$ (Fig. 11) est de l'ordre de 0,2.

Cette valeur, qui est estimée dans la gamme de longueurs d'onde 0,9-1,7 μm où les spectres optiques expérimentaux et théoriques de R et T sont en parfait accord, s'avère ainsi très importante. Il faudrait bien la réduire en agissant sur les paramètres de fabrication de couches tels qu'une diminution du débit de pulvérisation et de la concentration des éléments de départ ou en faisant subir à ces couches un traitement thermique adéquat.

3.3.2 Gap optique. — Sur les figures 13a et b, nous avons représenté dans la zone d'absorption fondamentale les variations de α^2 en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents pour les deux couches de SnO₂ et de CuInS₂. L'intersection de la tangente à ces courbes avec l'axe des abscisses donne la valeur

Fig. 12. — Schéma de la structure cristalline interne du CuInS₂ airless spray.

[Scheme of the internal cristalline structure of the airless sprayed CuInS₂.]

Fig. 13. — Variation du carré du coefficient d'absorption α^2 en fonction de l'énergie $\hbar\omega$. a) SnO_2 . b) CuInS_2 .

[Variation of square of the absorption coefficient α^2 as a function of energy $\hbar\omega$. a) SnO_2 . b) CuInS_2 .]

du gap direct optique E_g conformément à la relation suivante [39] :

$$(\alpha \hbar\omega)^2 = A(\hbar\omega - E_g) \quad (A = \text{Cte}). \quad (32)$$

Nous obtenons 3,93 eV pour le SnO_2 et 1,4 eV pour le CuInS_2 . Ces valeurs sont comparables avec celles données dans la littérature, tableau II. La faible dispersion qui existe entre les valeurs pour chaque

composé est due essentiellement au fait que les conditions de préparation de couches sont différentes (technique de préparation, dopage, ...). En effet, pour le même type de couches de CuInS_2 airless spray déposées avec une solution de départ dont la composition a été changée par l'introduction d'élément réducteur tel que l'hydrazine, nous avons trouvé par ailleurs [16] que la valeur du gap E_g est légèrement supérieure, de l'ordre de 1,45 eV.

Toutefois, notons que le gap de SnO_2 est relativement grand, ce qui permet bien de l'utiliser comme électrode transparente dans les dispositifs solaires ; dans le même sens, celui du CuInS_2 étant proche de la valeur théorique optimale 1,5 eV pour la conversion photovoltaïque peut ainsi servir de bon absorbeur.

4. Conclusions.

Avec la méthode de résolution d'équations non linéaires de Mueller, l'analyse des mesures expérimentales de R et T des couches minces de SnO_2 et de CuInS_2 nous a permis de déterminer leurs constantes optiques n et k , qui ont donné un bon accord entre la théorie et l'expérience.

De l'étude de la variation de la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique ε du composé SnO_2 , dans la région du proche infrarouge, nous avons montré que le mécanisme de diffusion des porteurs est surtout assuré par les impuretés ionisées. D'autre part en assimilant la couche mince de CuInS_2 contenant des inclusions d'air à un milieu effectif, nous avons évalué un ordre de grandeur de la densité de ces perturbations ($\approx 20\%$).

Enfin, pour comprendre davantage les phénomènes observés, nous essayerons d'approfondir cette étude en effectuant d'une part des mesures ellipsométriques en plus des mesures spectrophotométriques, qui pourraient nous fournir d'autres informations utiles, et d'autre part, une analyse plus fine des inhomogénéités du CuInS_2 (nature, forme, taille, orientation et leur variation en fonction des paramètres de fabrication) corrélée avec des mesures de microscopie électronique à balayage.

Bibliographie

- [1] HEAVENS O. S., Optical properties of thin solid films (Butterworths Scientific Publication, London) 1955, p. 46.
- [2] TOMLIN S. G., *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **1** (1968) 1667.
- [3] LYASHENKO S. P. and MILOSLAVSKII V. K., *Opt. Spectrosc.* **16** (1964) 80.
- [4] ABELES F. and THEYE M. L., *Surf. Sci.* **5** (1966) 325.
- [5] WALES J., LOVITT J. G. and HILL R. A., *Thin Solid Films* **1** (1967) 137.
- [6] NILSON P. O., *J. Appl. Opt.* **7** (1968) 435.
- [7] MANIFACIER J. C., GASLOT J. and FILLARD J. P., *J. Phys. E* **9** (1976) 1002.
- [8] SZCZYRBOWSKI J. and CZAPLA A., *Thin Solid Films* **46** (1977) 127.
- [9] GRIGOROVICI R., STOICA T. and VANCU A., *Thin Solid Films* **97** (1982) 173.
- [10] SWANEPOEL R., *J. Phys. E* **16** (1983) 1214.
- [11] MINKOV D. A., *J. Phys. D* **22** (1989) 199.

- [12] VIGNES J., Algorithmes numériques. Analyse et mise en œuvre. Equations et systèmes non linéaires, T. 2, Collection langages et algorithmes de l'informatique (1980) p. 56.
- [13] LEVART M., THIEBAUT B. and VEDEL J., *Int. Solar Energy* **1** (1983) 451.
- [14] BEN SAID M. A., BELGACEM S., DACHRAOUI M., BENNACEUR R. et BOUCHRIHA H., *Revue Phys. Appl.* **7** (1986) 407.
- [15] CHAMBERLIN R. R. and SKARMAN J. S., *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 86.
- [16] KAMOUN N., BELGACEM S., DACHRAOUI M. and BENNACEUR R., *Revue Phys. Appl.* **22** (1987) 991.
- [17] BELGACEM S., SAUREL J. M. and BOUGNOT J., *Thin Solid Films* **92** (1982) 199.
- [18] a) LEGRAS J., Méthodes et techniques de l'analyse numérique (Dunod) 1971 ;
b) VIGNES J., citée, p. 28.
- [19] MANIFACIER J. C., DE MURCIA M., FILLARD J. P. and VICARIO E., *Thin Solid Films* **41** (1977) 127.
- [20] KITTEL C., Introduction to solid state physics (John Wiley, New York) 1976, p. 321.
- [21] GRIL C., GOUSKOV L., MARUCCHI J., TOUZEL J. and SAVELLI M., *Le Vide, les couches minces* **218** (1983) 393.
- [22] CHOPRA K. L., MARJOR S. and PANDYA D. K., *Thin Solid Films* **102** (1983) 1.
- [23] HAMBERG I. and GRANQVIST C. G., *J. Appl. Phys.* **60** (1986) R 123 ;
b) JIN Z. C., HAMBERG I. and GRANQVIST C. G., *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 5117.
- [24] DHERE R. G., GESSERT T. A., SCHILLING L. L., NELSON A. J., JONES K. M., AHAROUNI H. and COUTTS T. J., *Solar Cells* **21** (1987) 281.
- [25] DRUDE P., *Z. Phys.* **1** (1991) 161.
- [26] KITTEL C., citée, p. 160.
- [27] AMLOUK M., DACHRAOUI M., BELGACEM S. and BENNACEUR R., *Solar Energy Mater.* **15** (1987) 453.
- [28] VON BALTZ R. and ESCHER W., *Phys. Stat. Sol. (b)* **51** (1972) 499.
- [29] CLANGET R., *Appl. Phys.* **2** (1973) 247.
- [30] KOSTLIN H., JOST R. and LEMS W., *Phys. Stat. Sol. (a)* **29** (1975) 87.
- [31] ZAKRSEWSKA K., PISARKIEWICZ T. and CZAPLA A., *Phys. Stat. Sol. (a)* **99** (1987) 141.
- [32] BOYD G. D., KASPER H. and MCFEE J. H., *J. Quant. Elect.* **7** (1971) 563.
- [33] BOND W. L., *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 1674.
- [34] MAXWELL GARNETT J. C., *Philos. Trans. R. Soc. London* **203** (1904) 385.
- [35] BERTHIER S., *Ann. Phys. Fr.* **13** (1988) 503.
- [36] a) YAMAGUCHI T., OGAWA M., TAKAHASCHI H., SAITO N. and ANNO E., *Surf. Sci.* **129** (1983) 232 ;
b) YAMAGUCHI T., TAKIGUCHI M., FUJIOKA S. and TAKAHASCHI H., *Surf. Sci.* **138** (1984) 449.
- [37] PERSSON B. N. J. and LIELSCH A., *Phys. Rev. B* **28** (1988) 527.
- [38] MILLER R. D. and JONES T. B., *J. Phys. D* **21** (1988) 527.
- [39] JOHNSON E. J., Semiconductors and Semimetals, Vol. 3, Eds. Willardson R. K. and A. C. Beer (Academic Press, New York) 1967, p. 157.
- [40] ABASS A. K., *Solid State Commun.* **61** (1987) 507.
- [41] GORSKA M., BEAULIEU R., LOFERSKI J. J. and ROESSLER B., *Solar Energy Mater.* **1** (1979) 313.
- [42] SUN L. Y., KAZMERSKI L. L., CARK A. H., IRELAND P. J. and MORTON D. W., *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 265.
-