



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONES: 221281 23456
CABLE CENTRA - TELELEX 460392-I

SMR/112 - 8



IV^e SEMINAIRE SUR L'ENERGIE SOLAIRE

(10 - 21 septembre 1984)

PHOTOPILES ECONOMIQUES A BASE DE
SILICIUM METALLURGIQUE

M. RODOT
Centre National de la Recherche
Scientifique
Place Aristide-Briand
92195 Meudon Principal Cedex
France

PHOTOPILES ECONOMIQUES A BASE DE
SILICIUM METALLURGIQUE

M. RODOT, CNRS, 1 Place A. Briand. F 92190 - MEUDON

Résumé. Des photopiles de rendement 10-12% peuvent être produites en utilisant comme matière première principale du Si métallurgique, relativement impur donc peu cher. Ce procédé implique une purification pyrométallurgique et une recristallisation du silicium, puis le dépôt d'une couche mince épitaxiale pure, et enfin les étapes usuelles de finition de la photopile. On évite ainsi l'étape de purification par l'intermédiaire de SiHCl_3 ou SiH_4 , qui complique la production et grève le coût des photopiles industrielles d'aujourd'hui. Ce procédé est compatible avec un coût de photopile inférieur à 20 F/Watt. Cet article discute les problèmes physiques posés par cette filière, qui touchent essentiellement aux propriétés photoélectriques du silicium en relation avec ses impuretés.

1. INTRODUCTION

La Fig. 1 reproduit une comparaison des performances de plusieurs filières de photopiles, faite par BARNETT [1] en 1982. Les cellules en couches minces sont potentiellement les plus économiques; mais les rendements indiqués ne pourront être atteints que par l'emploi de technologies sophistiquées; de plus quand elles atteignent le rendement de 10%, les cellules au Si amorphe ne sont pas stables. La plupart des photopiles industrielles sont aujourd'hui au silicium cristallin de haute pureté; la fig. 1 montre alors comment le coût final dépend de la dimension des installations de production et de la pureté du Si polycristallin utilisé comme matière première: le prix de celle-ci varie de 70 \$/kg pour le Si électronique (EC) à 14 \$/kg pour le "solar grade" (SG). Dans la pratique actuelle, ces deux qualités sont produites en transformant le Si métallurgique (MG) très impur, par l'intermédiaire d'halogénures qui sont distillés puis réduits. Ce procédé est complexe (voir réf. [2]) et implique des investissements lourds (taille minimale de l'usine: 1000 t de Si par an). On retrouve ces mêmes matériaux dans les techniques de rubans.

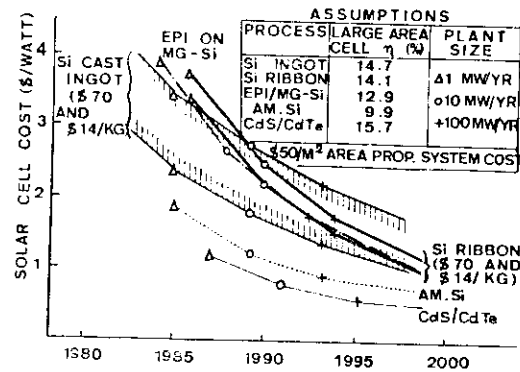


Fig. 1

Coût de divers types de photopiles solaires, d'après BARNETT [1].

La question se pose d'éviter cette purification chimique lourde. L'enjeu en est important, comme le montre la Fig. 2 comparant les coûts des différentes qualités de Si. Bien plus économique, le Si métallurgique (MG) est cependant trop

impur (Tableau 1, colonne 1) pour permettre la production de bonnes photopiles. Cet article décrit une filière de "photopiles épitaxiales" qui permet cependant d'utiliser ce Si pour obtenir des rendements de 10 à 12%.

Le schéma de la Fig. 3 montre les trois principales étapes de cette filière, qui vont être détaillées dans les § 3, 4 et 5 ci-après. Auparavant nous précisons les critères de qualité du matériau permettant d'obtenir de bonnes photopiles.

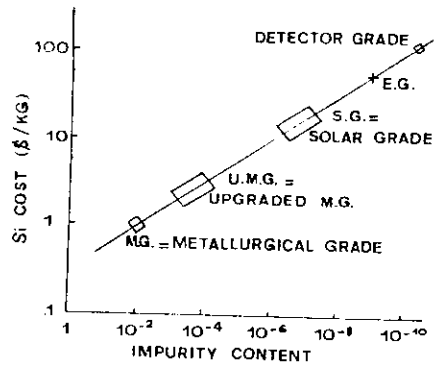


Fig. 2

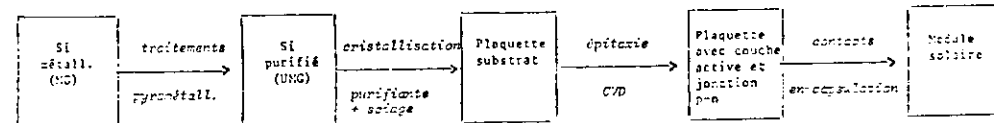
Coût de diverses qualités de Si

Tableau 1. Pureté de Si de différentes origines

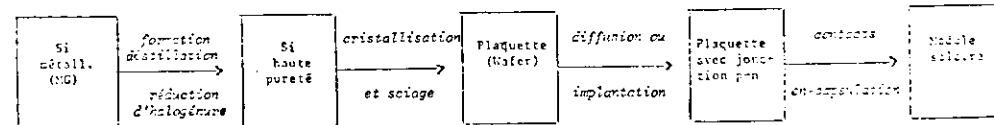
Content (ppma) of	MG powder [3]	DAR [4]	UMG powder [3]	SG [5]	UMG+HEM purification	
					KHATTAK [6]	REVEL [3]
Al	2500	70-320	20		0.6-1	
B	20		20		8	20
C	900		600			
Cr		5		0.05	<0.005-0.01	<4.10 ⁻⁴
Cu	30	2-25	1	0.1	0.02	6.10 ⁻⁴
Fe	2400	25-850	10	0.3	<0.03-0.8	<2.10 ⁻⁴
Mn	300	5-75	1.5	0.05	<0.005-0.4	<5.10 ⁻⁴
Mo		3			<0.01-0.05	<1.10 ⁻⁴
Ni		5-25		0.15	<0.03	<1.10 ⁻²
O	3200		3600			
P	20		18		3	
Ti	450	5-40	3		0.005-0.08	<2.10 ⁻¹
W						<1.10 ⁻⁶
Zn				0.2	<0.005	
Zr	20	3			<0.02	

Fig. 3. Elaboration de photopiles au silicium cristallin.

1) La route métallurgique



2) La route chimique



UNG : Upgraded Metallurgical Grade
CVD : Chemical Vapour Deposition

2. CARACTERISATION ET CRITERES DE QUALITE DU SILICIUM

Méthodes de caractérisation.

Dosage d'impuretés : l'analyse par activation neutronique [13] est la seule méthode qui soit quantitative et très sensible pour la plupart des impuretés. Limite de détection : de 10^{11} à 10^{14} atomes/cm³, c'est-à-dire 0.002 à 0.2 ppb (parties par milliard) pour la plupart des métaux. Encore plus sensible pour Au (10^9 at.cm⁻³), mais moins sensible pour Ti (10^{15} at.cm⁻³) et mal adaptée à Al. Cette méthode consiste à produire des réactions nucléaires et à doser les produits de réaction. Elle ne s'applique pas à B, C, O, ...

Le carbone et l'oxygène en solution sont dosables par absorption infrarouge (normes ASTM F 123-74, F 120-75, F 123-75). Les précipités de carbure sont visibles en microscopie ou microsonde électronique.

Défauts cristallins : le comptage de dislocations est possible après attaque par différents réactifs, dont celui de SIRTIL (1/2 HF + 1/2 mélange de 50 g. de CrO₃ dans 100 ml d'eau déionisée).

Mesures électriques. Résistivité par méthode des 4 pointes.

Densité de trous : capacité de la jonction formée par une goutte de mercure sur l'échantillon.

Longueur de diffusion des électrons L_n : c'est une mesure de la qualité des cristaux de Si. En présence d'impuretés métalliques, de joints de grains, de dislocations, L_n est réduit, c'est-à-dire que des électrons injectés se recombinent plus vite. Cette caractéristique peut être mesurée quantitativement par la technique LBIC, dans laquelle un faisceau laser injecte des électrons dans l'échantillon et une diode MIS collecte les électrons qui ne sont pas recombinés à la distance d de l'impact laser : L_n peut être déduit de la mesure du courant photoélectrique en fonction de d . Cette méthode est également bien adaptée à la cartographie d'échantillons hétérogènes.

Critères de qualité.

Lorsque du Si EG est cristallisé par méthode Czochralski, on règle la teneur en trous par des additions contrôlées de bore, et on obtient couramment une longueur de diffusion supérieure à 100 μ m (Fig. 4).

Pour du Si polycristallin, L_n est réduit du fait de l'existence de joints de grain; de plus les dislocations intérieures aux grains sont également des causes de recombinaison, l'analyse de ces deux effets a été faite notamment

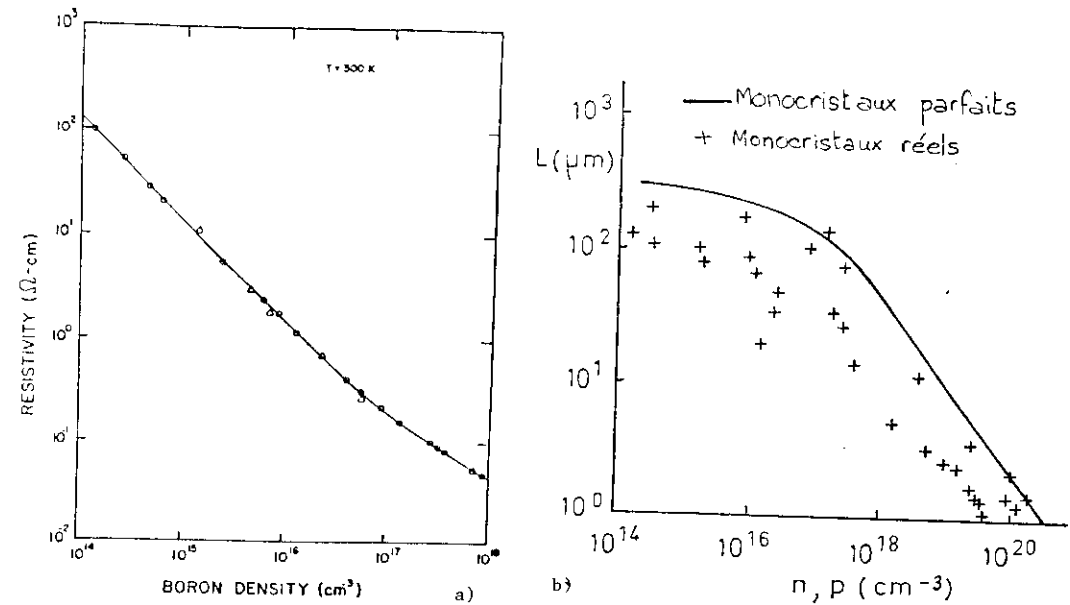


Fig. 4. Résistivité et longueur de diffusion en fonction du dopage de monocristaux de silicium.

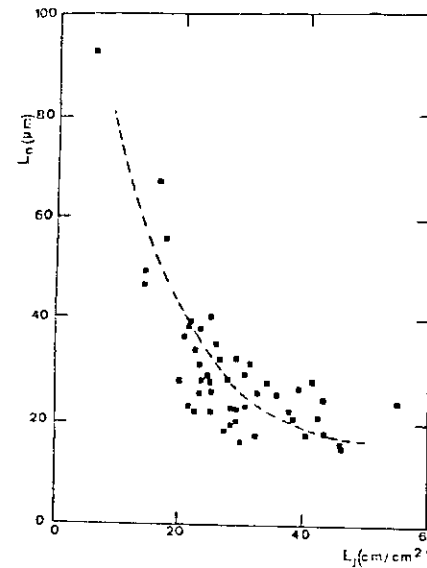


Fig. 5a. Si-p polycristallin : longueur de diffusion effective en fonction de la longueur des joints N_J , pour $N_{DIS} < 10^5 \text{ cm}^{-2}$ [7].

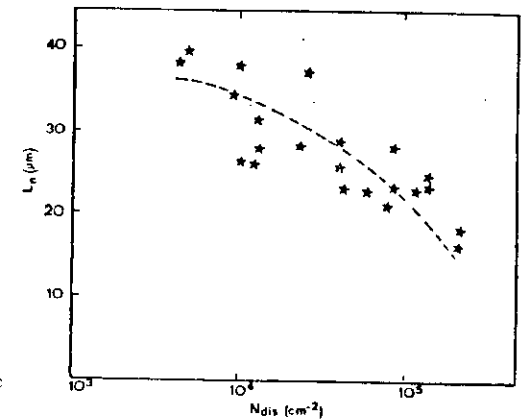


Fig. 5b. Si-p polycristallin : longueur de diffusion effective en fonction de la longueur des dislocations N_{DIS} , pour $N_J = 25 \pm 5 \text{ cm}/\text{cm}^2$ [7].

par H. AMZIL [7], avec les résultats donnés par les Fig. 5a et 5b, qui peuvent s'exprimer par une loi du type :

$$\frac{1}{L_n^2} = a L_j + b (N_{dis})^{1/4} + c$$

où L_j est la longueur des joints de grain et N_{dis} le nombre moyen de dislocations par cm^2 de cristal.

L_n est ici une longueur de diffusion effective, moyenne. En fait il y a des variations locales de L_n . D'ailleurs tous les joints de grains n'ont pas le même effet recombinant, loin de là.

Les impuretés réduisent aussi L_n : exemple Fig. 6 et 7. Leur effet dans des monocristaux a été étudié systématiquement par Westinghouse [8]. La Fig. 8 donne, en fonction de teneurs croissantes en impuretés métalliques, non pas la décroissance de L_n mais directement celle du rendement de photopiles fabriquées avec des matériaux impurs.

Dans les polycristaux on peut parfois trouver que l'effet des défauts physiques et celui des impuretés sur L_n sont additifs d'une façon similaire à celle qu'indique la formule ci-dessus (on ajoute un terme supplémentaire d N_t , où N_t est le nombre de "pièges" apportés par l'impureté ajoutée). Mais d'une part N_t est en général très inférieur à la concentration d'impuretés; d'autre part cette dernière n'est pas homogène, il y a ségrégation vers les joints de grain, vers les précipités de carbure ou d'oxyde ou vers les défauts en général; en conséquence les impuretés sont souvent moins néfastes qu'on ne pourrait le craindre. Il arrive même qu'elles puissent jouer un rôle de "passivant" des défauts et élèvent alors L_n au lieu de l'abaisser.

La connaissance de L_n permet de prévoir dans une large mesure la qualité des photopiles (Fig. 9). On peut admettre que $L_n = 50 \mu m$ correspond à un rendement de 12% et $L_n = 30 \mu m$ à un rendement de 9-10%. Toutefois ceci ne tient pas compte de la dégradation des propriétés des jonctions p-n par des défauts physiques ou des précipités (perçage des jonctions ou détérioration des caractéristiques d'obscurité).

D'autre part on sait que le dopage optimal en bore est de l'ordre de quelque $10^{16} cm^{-3}$ (résistivité de 0,5 à 1 Ωcm).

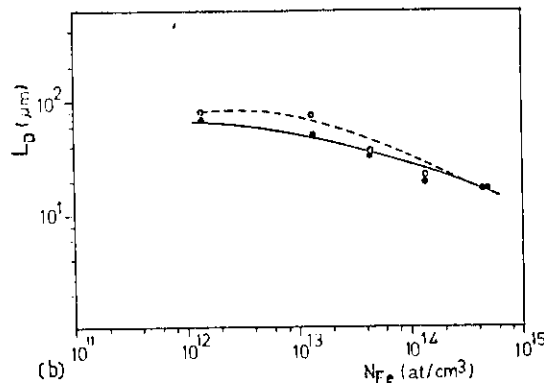


Fig. 6. Si monocristal : longueur de diffusion en fonction de la teneur en Fe [9].

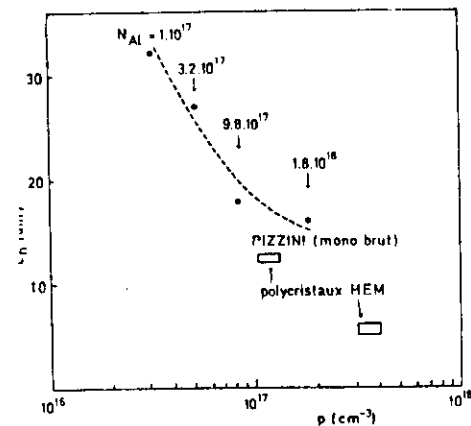


Fig. 7. Longueur de diffusion de mono et polycristaux de Si en fonction de la teneur en aluminium N_{Al} [10] (en abscisses, p = densité de trous).

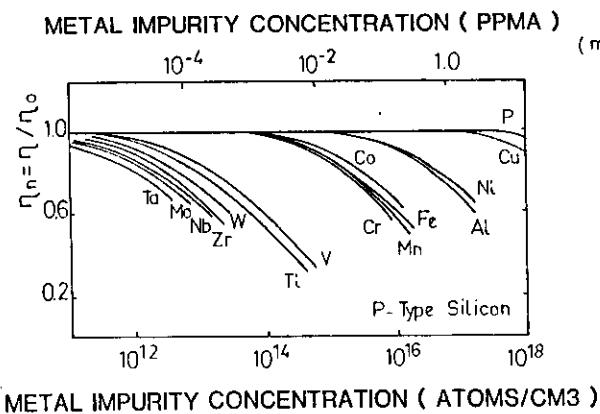


Fig. 8. Photopiles au Si monocristallin : diminution du rendement η par addition d'une impureté lors du tirage de cristal (DAVIS [8]).

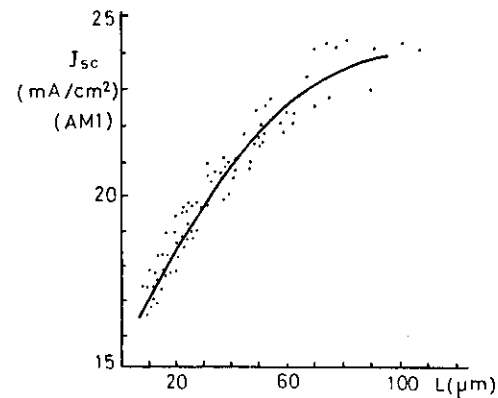


Fig. 9. Relation entre le courant de court-circuit d'une photopile et la longueur de diffusion du Si-p utilisé (SOPORI, cité par [2]).

3. PURIFICATION PYROMETALLURGIQUE

Méthode Péciney [3]

Matière première : Si-MG obtenu par réduction de SiO_2 par C au four à arc (prix < 1 \$/kg). Pureté donnée par la 1ère colonne du tableau 1.

Broyage à 100 μm (autobroyage Si sur Si), suivi de lavage à l'eau. On admet que les impuretés du Si-MG sont précipitées aux joints de grain; le broyage casse le matériau précisément aux joints; donc les impuretés sont amassées principalement à la périphérie des grains de poudre.

Attaque par $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, d'où "UMG-Si" = Si métallurgique amélioré.

Résultats : colonne 3 du tableau 1.

Fusion éventuelle en creuset de graphite (enlève une grande partie de l'oxygène).

Le prix à ce stade serait de 12 \$/kg pour une production de 100 t/an, 5 \$/kg pour 200 t/an.

Inconvénient principal : utilisation de grandes quantités d'acide, d'où problèmes de pollution.

Autres possibilités.

On peut faire précéder le traitement acide d'un soufflage de gaz quand le Si est encore liquide dans le four à arc : O_2 peut enlever Al et Ca, des mélanges $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ peuvent réduire la teneur en bore.

Plusieurs laboratoires, notamment Elchem en Norvège, Heliosil en Italie, ont produit du Si-MG spécialement pur en sélectionnant les matières premières SiO_2 et C. Exemple : 2ème colonne du tableau 1 (matériau "DAR" = direct arc reactor).

Siemens propose de faire précéder la réaction au four à arc d'une purification chimique particulière de SiO_2 et du carbone.

4. RECRISTALLISATION

Méthode HEM (heat exchange method)

Principe : solidification de Si liquide dans un creuset, en extrayant la chaleur de façon contrôlée par le bas du creuset. Premiers travaux sur le Si par SCHMID et KHATTAK [11] [12]. Les résultats ci-après sont ceux du CNRS-Vitry (France) [13].

Avantages : forme des lingots arbitraire (y compris section carrée); pas de pièces en mouvement (d'où économie d'investissement d'un facteur 5 par rapport à méthode Czochralski); croissance régulière de bas en haut, d'où structure colonnaire à larges grains.

Inconvénient : choix du creuset délicat. Actuellement le meilleur semble être en silice, recouvert intérieurement de cristaux de nitrure de silicium [14].

Appareillage (Fig. 10). De l'hélium (récupérable en circuit fermé) est injecté à la base du creuset. On peut positionner un germe au centre du fond du creuset. La température est régulée en fonction du temps, une marche semi-automatique est possible. La vitesse de tirage choisie était de 1 cm/hr.

Résultats : à partir de Si EG, le Si ainsi recristallisé permet de produire des photopiles classiques (par diffusion de P) de rendement 10% [14].

A partir de Si UMG, la pureté obtenue est indiquée sur le Tableau 1 (dernière colonne). Elle est excellente pour les métaux, dont le rapport d'élimination est compris entre 10 et 10 000. La teneur en carbone est également réduite dans la plus grande partie du lingot : en effet les précipités de carbure se sédimentent au bas du liquide et se retrouvent, avec des impuretés qu'ils ont captées, au début du lingot, y causant d'ailleurs une cristallisation en grains fins (Fig. 11). Enfin la teneur en bore reste très élevée, car son coefficient de ségrégation est voisin de 1; par suite la résistivité est très basse (0.04 Ωcm) ainsi que la longueur de diffusion des électrons (15 μm).

Autres méthodes

Czochralski : résultats similaires, mais technique plus coûteuse, méthode mieux adaptée aux monocristaux ultrapurs (cf. Fig. 12) et retenue également en microélectronique.

Coulée (casting) : c'est la méthode de Wacker (RFA) pour produire les

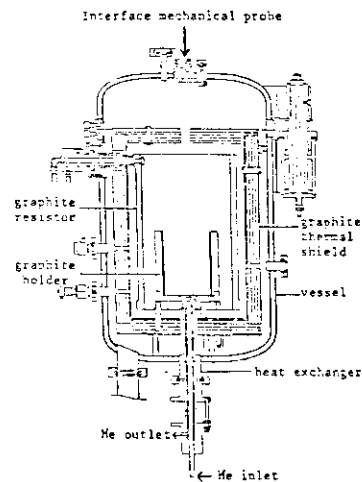


Fig. 10

Appareillage pour lingots HEM [13]



Fig. 11

Coupe verticale d'un lingot de 5 x 5 x 5 cm obtenu sans germe à partir de Si-UMG par la méthode HEM [13].

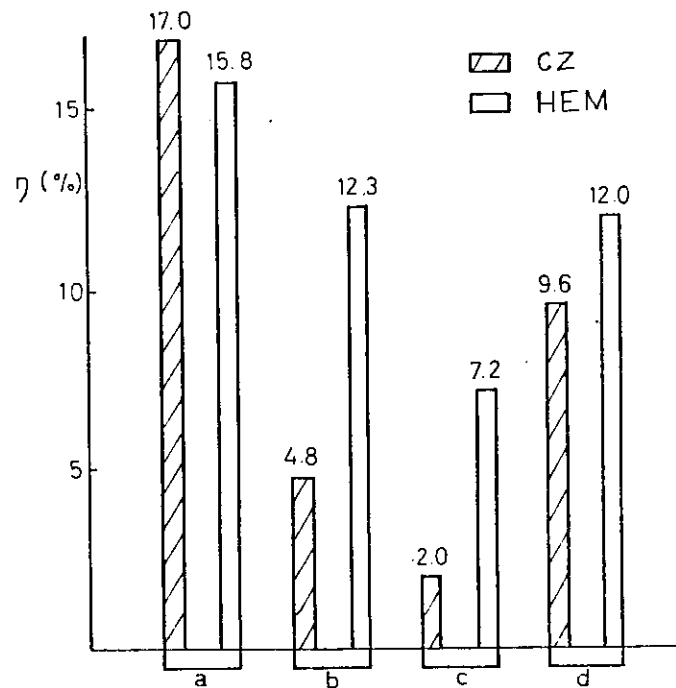


Fig. 12. Rendement de photopiles utilisant des cristaux Czochralski et HEM :

a) Si EG, cellules diffusées ; b) Si UMG, cellules diffusées ; c) Si-MG cellules diffusées ; d) Si MG, cellules épitaxiées.

polycristaux de marque "Silso". Le Si liquide est refroidi dans un moule de graphite refroidi. Un inconvénient sérieux est que la cristallisation procède du fond et des côtés en même temps, elle n'est pas unidirectionnelle. Cette méthode a été seulement appliquée jusqu'ici au matériau EG.

Autres méthodes de croissance de lingots : les marques "Semix" (de Solarex, USA) et "Polix" (de CGE - Photowatt, France) sont produites par un procédé très voisin de HEM. Mais peu d'informations dans la littérature.

Tirage de ruban : généralement réalisé à partir de Si-EG. Toutefois on a pu montrer l'aptitude des procédés ESP et RFP à purifier un Si relativement impur en même temps qu'à fournir le ruban désiré (voir [2]).

Conclusions sur la qualité des lingots HEM

Recristalliser du Si-UMG par la technique HEM produit des lingots dont 90% du volume a :

- des cristaux colonnaires de grande taille,
- une teneur en métaux acceptable,

mais aussi :

- une teneur en bore trop élevée
- une teneur en carbone sans doute trop élevée (l'étude des précipités de carbure, ainsi que d'oxydes, mérite encore d'être complétée).

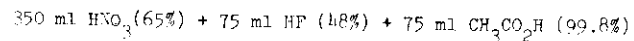
Cette recristallisation est une étape nécessaire, mais non suffisante. D'où l'étape suivante (couche épitaxiale).

Toutefois des variantes envisagées plus haut (sélection ou purification en bore des matières premières), ou peut-être le soufflage de H_2O dans le bain liquide juste avant la cristallisation HEM (suggestion de C.P. KHATTAK) pourraient permettre d'utiliser directement des plaquettes issues des cristaux HEM.

5. DEPOT D'UNE COUCHE EPITAXIALE PAR C.V.D.

Préparation des échantillons après sciage.

Les plaquettes de Si brutes de sciage sont perturbées sur $30\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. La solution :



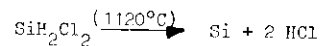
permet d'attaquer $1\text{ }\mu\text{m/min.}$ à 20°C .

Ensuite une préparation de surface très soignée est nécessaire.
Par exemple :

réactions successives de dégraissage (trichloréthylène, acétone),
d'attaque chimique du silicium (solutions sulfuriques, chlorhydriques, etc...),
d'attaque de silice (solution fluorhydrique).

Conditions d'épithaxie

On fait croître Si à partir de la réaction :



dans un four d'épithaxie schématisé par la Fig. 13. Le dopage en bore est ajusté par addition de B_2H_6 .

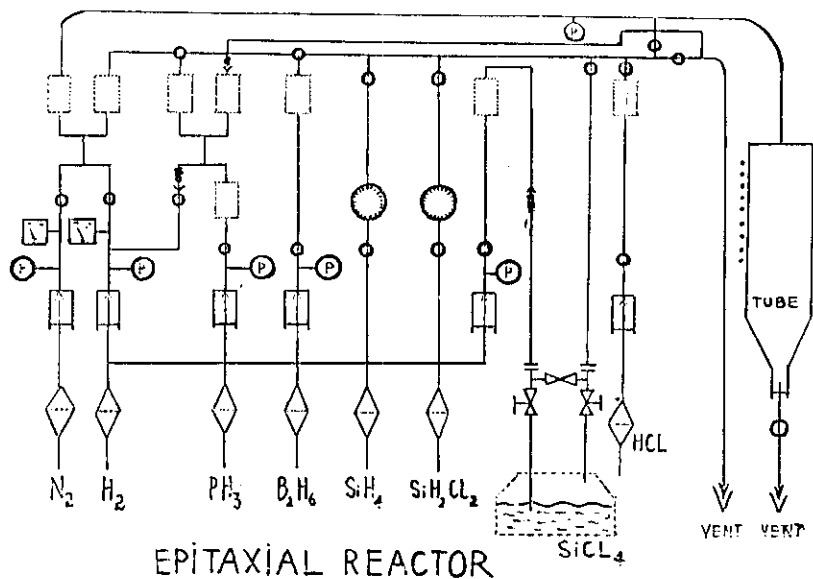


Fig. 13. Contrôle des gaz dans un réacteur d'épithaxie.

Exemple de fonctionnement :

Chauffage progressif, puis étape d'évaporation de SiO (1200°C , 10 min., sous H_2 pur).

Purge des canalisations.

Chauffage à 1120°C pendant 50 minutes sous le mélange suivant :

$$\begin{cases} \text{SiH}_2\text{Cl}_2 : 250\text{ cc/min.} \\ \text{H}_2 + 50\text{ ppm B}_2\text{H}_6 : 13,3\text{ cc/min.} \\ \text{H}_2 : 106\text{ l/min.} \end{cases}$$

Refroidissement sous H_2 .

Résultats. Ceci permet de produire des couches de 20 à $100\text{ }\mu\text{m}$, de résistivité ajustée.

Nous mesurons dans ces conditions des longueurs de diffusion L_n de l'ordre de 30 à $60\text{ }\mu\text{m}$ pour des couches dopées à $0.7\text{ }\Omega\text{cm}$, déposées sur des plaquettes de lingots UMG/HFM. Par comparaison, on trouve $73\text{ }\mu\text{m}$ sur une couche similaire déposée sur du Si plus pur (EG/HFM).

Discussion. Les couches épithaxiales ont une cristallinité semblable à celle du substrat : donc gros grains, de l'ordre du cm.

Les précipités de carbure du substrat n'ont aucune raison de se prolonger dans la couche.

Quant aux impuretés, elles pourraient diffuser dans la couche et, de ce fait, diminuer L_n . Mais :

- les impuretés de transition (Fe, Ni, Ti ...), très nocives et diffusant très rapidement, ont été éliminées lors de la croissance HFM.
- les diffusants lents comme B, P, Al pénètrent peu dans la couche, même par diffusion intergranulaire. Leur pénétration n'est cependant pas négligeable. Ainsi, pour un substrat qui était dopé à 60 ppm d'Al, la couche produite n'a pas dépassé $L_n = 19\text{ }\mu\text{m}$.

Rendement des photopiles.

Les photopiles produites par la technique de diffusion sur ces couches épithaxiales ont des rendements de 8 à 12% . Nous avons obtenu 8% [16] par la technique "rustique" de sérigraphie [17]. D'autres résultats sont présentés par le tableau 2.

TABLE 2. PERFORMANCES OF EPITAXIAL SOLAR CELLS

Ref.	Material ^b	Crystal growth technique ^b	Active layer deposition ^b	Results	
				L_n (μm)	η (%)
[18]	UMG (Fe=200)	Slow ZM (1cm/min)	CVD 25 μm (Fe=200) +H ₂ passivation +SJ	8-12	9.75
[19]	UMG (Fe=60-80)	2 CZ	CVD 50 μm + SJ		8.12-12.9
[20]	UMG (Fe<100)	2 CZ (Fe<2)	Gettering ^c + CVD (30-50 μm) + SJ		10.5-10.8 ^e
[20]	MG (Fe=6300)	2 CZ	CVD 30-50 μm + SJ		9.9
[21]	MG	HEM	Gettering ^d + BSF + CVD 18 μm + SJ	13	11
[22]	MG/DAR (Fe=1400)	Slow ESP	CVD + SJ		7.9-10.5 ^f
[23]	UMG (Fe=350-500)	Bridgman + heat treatment ^g	Gettering ^d + CVD 20-25 μm + SJ + heat treatment ^g		8.95
[24]	MG/Sth. Africa		CVD (area 4cm ²) + antireflect.coat	25-35	moy.10.5% opt. 12% ^h
[25]	UMG (Fe=240)	Bridgman (Fe=0.1-0.2)	CVD 30 μm + Si (CVD)		7.7
[26]	UMG	CZ	CVD 15 μm + SJ ⁱ		8.2-9.0

MG = metallurgical grade

DAR = direct arc reactor

CZ = Czochralski

ESP = edge-supported pulling

SJ = superficial junction

UMG = upgraded metallurgical grade

ZM = zone melting

HEM = heat exchanger method

CVD = chemical vapour deposition

BSF = back surface field

a : L_n = electron diffusion length in active layer; η = solar cell efficiency

b : Typical values of Fe content are given in parentheses

c : Gettering by back surface grinding

d : Gettering by HCl etch at 1175°C

e : Best diffused cells : η = 8.4%f : Best diffused cells : η = 4%

g : 12 hrs at 700°C : impurity segregation towards grain boundaries

h : η = 13.4% if epilayer is deposited on electronic grade Sii : two structures : p⁺ (substrate)/nn⁺ (epi) and p⁺(substrate) p(epi)/n(epi), have been tried.

On remarque que les rendements de photopiles sont actuellement mal corrélés aux longueurs de diffusion, qui ont été mesurées de façon épisodique et par des techniques diverses. Ce point mérite d'être approfondi.

De même la structure des photopiles est une variable qui n'a pas été complètement exploitée. Ainsi MEERTENS [26] a obtenu des résultats un peu meilleurs en déposant une couche épitaxiale de type n sur un substrat p. De plus, les bons résultats fréquemment obtenus avec des couches épitaxiales minces (20 μm , alors que la longueur d'absorption du Si est > 50 μm) montrent que l'interface substrat-couche peut jouer un rôle actif : sans doute effet de champ arrière (BSF), peut-être effet de miroir optique (?).

La production de jonctions p-n par épitaxie directement après la croissance de la couche active de type p ne semble pas avoir encore été explorée.

6. CONCLUSIONS

Une étude économique [3] montre que, par cette technique, le coût de la cellule après diffusion, avant connexions électriques, peut être de l'ordre de 10 F/W_c (1.2 \$/W_p), même pour une petite production, de l'ordre de 1 MW crête/an. La finition de la cellule et du module doit ensuite amener ce dernier vers 3 \$/W_c, ce qui est le coût indiqué par la Fig. 1.

Une production de 1 MW/an correspond à une production de 30 t/an de Si UMG et à l'emploi de 2 appareils HEM et de 2 réacteurs d'épitaxie industriels.

Le rendement devrait pouvoir atteindre de 10 à 12% en production. Quelques études complémentaires sont encore nécessaires. Mais cette technique, en quelque sorte intermédiaire entre celles du Si cristallin ultrapur et du Si amorphe, mais exempte de leur sophistication, semble capable de les concurrencer avantageusement.

1. A.M. BARNETT, 16th. Photovolt. Spec. Conf. Proc. (IEEE, 1982), 1165
2. M. RODOT, Adv. in solar energy 1 (1982) 133.
3. R. BAHLAC, G. REVEL, D. HANIA, J.L. PASTOL, NGUYEN DINH HUYNH, M. RODOT, J.E. BOUREE, C. LERAY, LE QUANG NAM, F. DUBROUS, M. BARGUES, Proc. 5th. EC Photovolt. Solar Energy Conf. (D. Reidel 1983) 1053.
4. S. PIZZINI, Solar Energy mat. 6 (1982) 253.
5. R. LAY, S.R. IYA, 13th Photovolt. Spec. Conf. Proc. (IEEE 1979) 565.
6. C.P. KHATTAK, M. BASARAN, F. SCHMID, R.V. D'AIELLO, P.H. ROBINSON, A.M. FIRES'FER, 15th. Photovolt. Spec. Conf. Proc. (IEEE 1981) 1432.
7. H. AMZIL, Thèse de Doctorat d'Etat (Marseille 1984).
8. J.R. DAVIS, A. ROHATGI, R.H. HOPKINS, P.D. BLAIS, P. RAT-CHOUDHURY, J.R. Mc. CORMICK, H.C. MOLLENKOFF, I.E.E.E. Trans Electron. Dev. ED 27 (1980), 677.
9. S. PIZZINI, L. GIARDA, A. PARISI, A. SOMI, G. SONCINI, 15th. Photovoltaic Spec. Conf. Proc. (IEEE, 1980), 902.
10. J.L. MAURICE, J.L. PASTOL, J.E. BOUREE, J.Y. LAVAL; G. REVEL, M. RODOT, MRS Conference, Strasbourg (juin 1984), à paraître au J. Phys.
11. C.P. KHATTAK, F. SCHMID, Amer. Ceram. Soc. Bull. 57 (1978) 609.
12. F. SCHMID, C.P. KHATTAK, Proc. 5th. EC Photovoltaic Solar Energy Conf. (D. Reidel, 1983) p. 1019.
13. G. REVEL, D. HANIA, J.L. PASTOL, MRS Conference, Strasbourg (juin 1984), à paraître au J. Phys.
14. G. REVEL, J.L. PASTOL, D. HANIA, NGUYEN DINH Huynh, Proc. 5th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. (D. Reidel 1983) p. 1037.
15. F. SCHMID, C.P. KHATTAK, Optical Spectra (mai 1981).
16. LE QUANG NAM, P. de PAUW, non publié.
17. L. FRISSON, G. CHEEK, R. MERTENS, R. VAN OVERSTRAETEN, Proc. 5th EC Photovoltaic Solar Energy Conf. (D. Reidel, 1983) p. 1002.
18. T.L. CHU, S.S. CHU, E.D. STOKES; C.L. LIN, R. ABDERASSOUL, 13th Photovoltaic Spec. Conf. Proc. (IEEE 1979) 1106.
19. P.H. ROBINSON, R.V. D'AIELLO, D. RICHMAN, 14th Photovoltaic Spec. Conf. Proc. (IEEE 1980) 54.
20. T. WARABISAKO, T. SAITOH, F. KURODA, H. ITOH, N. NAKAMURI, T. TOKUYAMA, Jap. J. Suppl. Phys. 19 suppl. 1 (1980) 533.
21. R.G. WOLFSON, R.G. LITTLE, 15th Photovoltaic Spec. Conf. Proc. (IEEE 1981) 595.
22. T.F. CISZEK, M. SCHIETZELT, L.L. KAZMERSKI, J.L. HURD, B. FERNELI, 15th. Photovolt. Spec. Conf. Proc. (IEEE 1981) 581.
23. T.L. CHU, S.S. CHU, L.L. KAZMERSKI, R. WHITNEY, C.L. LIN, R.M. DAVIS, Solar cells 5 (1981-82) 29.
24. C.P. KHATTAK, F. SCHMID, 16th. Photovolt. Spec. Conf. Proc. (IEEE 1982) 128.
25. A.Z. LIN, Z.Q. FAN, H.Y. SHENG, X.W. ZHAO, 16th. Photovolt. Spec. Conf. Proc. (IEEE 1982) 140.
26. R. MERTENS, G. CHEEK, P. DE PAUW, Proc. 5th. E.C. Photovolt. Solar Energy Conf. (D. Reidel, 1983) 956.

