Classification
 Physics Abstracts
 72.40 — 73.40L

Photopiles solaires au Cu_2S -CdS « spray »

S. Martinuzzi, J. Oualid, F. Cabane-Brouty, A. Mostavan et J. Gervais

Laboratoires de Photoélectricité et de Métallurgie, Faculté des Sciences et Techniques de Marseille Saint-Jérôme, Université d'Aix-Marseille III, 13397 Marseille, France

(Reçu le 5 juillet 1978, révisé le 7 septembre 1978, accepté le 14 septembre 1978)

Résumé. — Nous avons étudié les couches de CdS spray afin de déterminer leurs meilleures conditions de préparation pour la réalisation de photopiles au Cu_2S -CdS éclairées à travers le CdS.

Les couches sont obtenues par pulvérisation continue de solutions aqueuses de chlorure de cadmium et de thiourée, sur des substrats en verre chauffés. Le rapport S/Cd dans les solutions utilisées peut varier de 1 à 3.

La pulvérisation de solutions dont le rapport S/Cd = 1, sur des substrats chauffés à 380 °C conduit à des couches de CdS dont les propriétés physiques sont voisines de celles des couches évaporées, et conviennent à la préparation de photopiles. En effet, le diamètre des cristallites atteint 0,5 μm , l'orientation (00.2) est prépondérante et les couches sont transparentes ($\lambda > 520 \text{ nm}$).

Cependant, les propriétés électriques (résistivités, mobilités électroniques, densités électroniques) sont fortement influencées par l'adsorption ou la désorption d'oxygène, qui se produit même à la température ambiante.

Une désorption complète est obtenue par un bref échauffement à 280 °C sous vide ou à 200 °C dans un flux d'hydrogène. Après désorption de l'oxygène, la résistivité des couches chute à quelques $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$. Cette faible valeur résulte certainement d'un surdopage par du chlore résiduel.

Les rendements des photopiles réalisées avec ces couches atteignent 4 à 5 %, malgré la mauvaise qualité des jonctions due à une région de charge d'espace trop étroite.

Abstract. — We have investigated some properties of CdS sprayed layers in order to determine the best preparation conditions for the realization of Cu_2S -CdS window effect photocells.

The layers are made by means of single pulverisations of aqueous solutions containing cadmium chloride and thiourea, on heated glass substrates. The ratio S/Cd may vary from 1 to 3.

The sprayed layers deposited on substrates heated at 380 °C, starting from solutions which the ratio S/Cd = 1, are suitable for the cells preparation. Indeed, the cristallites sizes attain 0.5 μm , the orientation (00.2) is striking as for the evaporated layers, and the layers are transparent ($\lambda > 520 \text{ nm}$).

However the electrical properties (resistivity, mobility, electronic density) are strongly dominated by the adsorption of oxygen which occurs at room temperature. A complet desorption is obtained by a short heating at 280 °C in vacuum or at 200 °C in an hydrogen flow. After the oxygen desorption the layers resistivity falls to few $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$. This low value is related with residual chlorine.

Backwall cells were made with sprayed layers deposited on SnO_2 covered glass substrates. The conversion efficiency attains 4 to 5 % in spite of a very thin space charge region resulting of the overdoping of the CdS layer.

1. Introduction. — Les photopiles solaires au Cu_2S -CdS mises au point à la S.A.T. (Paris) [1] ou à l'Université du Delaware [2], présentent des rendements de conversion qui atteignent 6 à 8 %.

Ces photopiles sont réalisées à partir de couches polycristallines de CdS de 30 à 40 μm d'épaisseur évaporées thermiquement sur un substrat en kapton recouvert d'une couche d'argent puis d'une couche de zinc. Les dépôts de CdS adhèrent très bien sur ce substrat qui constitue l'électrode arrière de la photopile, comme le montre la figure 1. L'exceptionnelle épaisseur des couches de CdS est nécessaire à la bonne stabilité des photopiles.

L'hétérojonction p-n est obtenue par trempage de

Fig. 1. — Structure des photopiles préparées à partir de couches de CdS évaporées.

[Photocells structure prepared with evaporated CdS layers.]

la couche de CdS dans une solution aqueuse saturée de CuCl à 90 °C et PH = 4. La réaction chimique d'échange entre les ions Cd et Cu est contrôlée de façon à former une couche superficielle de 0,3 µm de Cu₂S de type p sur le CdS de type n. Cette réaction chimique a l'avantage de conduire aisément à une interface CdS-Cu₂S exempte de gaz adsorbés, et à une croissance topotaxiale de la couche de Cu₂S [3].

Ces photopiles avaient été initialement conçues pour fonctionner dans l'espace et leur utilisation à terre exige une simplification de leur technologie de fabrication.

Un générateur photovoltaïque terrestre doit en effet satisfaire aux conditions suivantes :

— Le prix du watt installé doit être aussi faible que possible, ce qui implique d'abord une technologie de fabrication du générateur photovoltaïque peu onéreuse, et ensuite un rendement de conversion d'au moins 8 % [4].

— Le générateur doit être fiable (durée de vie de vingt ans) pour que le prix du kWh soit compétitif avec celui fourni par les centrales thermiques, ou alors très peu coûteux, pour pouvoir être changé après cinq ans (au moins) de fonctionnement.

— Les matériaux qui entrent dans la fabrication du convertisseur photovoltaïque doivent être suffisamment abondants pour qu'il soit possible d'alimenter une chaîne de fabrication ou alors ne doivent-ils être utilisés qu'en très faible quantité.

L'utilisation de couches évaporées de CdS de 30 à 40 µm d'épaisseur ne permet pas de respecter les deux dernières conditions. En effet, le cadmium est peu abondant et l'évaporation thermique fait perdre 70 % de la charge du creuset. La durée de vie de ces cellules est actuellement estimée à cinq ans au moins [1]. Il semble que les écarts à la stœchiométrie (lacunes de soufre, cadmium interstitiel, ...) des couches de CdS évaporées, contribuent à abrégier le bon fonctionnement de ces photopiles, probablement en favorisant la formation de court-circuits.

Ces inconvénients peuvent être contournés en utilisant pour la réalisation de la couche de CdS, la méthode de pulvérisation réactive en phase liquide imaginée en 1966 par Chamberlin et Skarman [5], et désignée par *spray* dans ce qui suit.

Cette technique est particulièrement séduisante par sa simplicité et elle permet de conserver les avantages du trempage dans la solution de CuCl pour la réalisation de l'hétérojonction p-n.

On peut la résumer de la façon suivante :

— Une solution contenant un sel de cadmium et de la thiourée est pulvérisée sur un substrat chauffé à plus de 250 °C.

Il se produit la réaction schématique suivante :

La figure 2 représente le dispositif expérimental utilisé. Il est certain que cette méthode est l'une de celles qui se prêtent le mieux à la fabrication industrielle et économique de couches semi-conductrices de grande surface.

Fig. 2. — Schéma du dispositif de pulvérisation.

[Schematic diagram of a spraying apparatus.]

Le CdS ainsi formé pourrait être plus stœchiométrique et plus compact que celui qui résulte d'une évaporation thermique, aussi l'épaisseur de la couche doit pouvoir être ramenée à une dizaine de microns sans nuire à la stabilité de la cellule. De plus, le CdS qui n'aurait pas recouvert le substrat peut être récupéré et recyclé.

Cette méthode a permis à Jordan [6] de préparer des photopiles atteignant un rendement de 5 % en utilisant la réaction chimique d'échange pour fabriquer la couche de Cu₂S.

Comme les propriétés physiques des couches *spray* peuvent être différentes de celles des couches évaporées, une caractérisation préalable s'est avérée nécessaire avant de passer à la réalisation des photopiles.

Dans ce qui suit, nous donnons quelques propriétés électriques et optiques de ces couches liées à leur mode de préparation.

Nous donnons également les caractéristiques et les performances des photopiles réalisées avec ces couches.

2. Préparation des couches de CdS et des photopiles. — Les couches étudiées ont été préparées à la S.A.T. (Paris) par pulvérisation continue d'une solu-

tion aqueuse de chlorure de cadmium et de thiourée sur un substrat en verre recouvert ou non d'une couche transparente conductrice ($R_{\square} = 100 \Omega$) de SnO_2 .

Le rapport S/Cd peut varier dans la solution entre 1 et 3, la concentration molaire en cadmium dans la solution étant fixée à $7,5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Tous les produits chimiques utilisés sont des produits courants Prolabo, dont la pureté est limitée à 99,5 % environ.

Le dopage des couches est réalisé par addition du dopant (AlCl_3 , CuCl_2 ...) directement dans la solution.

Le gaz utilisé pour la pulvérisation est de l'air et la pulvérisation elle-même s'effectue dans l'air. Un taux de pulvérisation d'environ 80 cc/h conduit à des épaisseurs de CdS déposé de l'ordre du $\mu\text{m/h}$, pour des températures de substrat T_s comprises entre 250 et 400 °C.

La température du substrat est stabilisée pendant la pulvérisation par contact avec un bain d'étain fondu.

Le plus grand soin est apporté au maintien de l'homogénéité de l'aérosol dont le diamètre des gouttelettes doit rester inférieur à 10 microns.

Les photopiles ont également été réalisées à la S.A.T. par immersion dans une solution de CuCl de couches de CdS de 8 μm d'épaisseur déposées sur verre conducteur et transparent. Une grille collectrice est collée sur la couche de Cu_2S , et nous pouvons ainsi éclairer ces cellules par le Cu_2S , ou à travers le CdS.

Fig. 3. — Clichés de diffraction X de couches de CdS spray : (a) $250 < T_s < 350$ °C ; (b) $T_s \approx 350$ °C ; (c) $T_s = 380$ °C et S/Cd = 1.

[X ray diffraction patterns of sprayed CdS layers : (a) $250 < T_s < 350$ °C ; (b) $T_s \approx 350$ °C ; (c) $T_s = 380$ °C and S/Cd = 1.]

3. Propriétés des couches de CdS « spray ». —

3.1 PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES. — Les couches préparées à $250 < T_s < 350$ °C sont rugueuses, opaques, et les aspérités de la surface sont quelquefois de la taille de l'épaisseur des couches qui présentent une structure alvéolaire. Le diamètre des cristallites est inférieur à 1 000 Å.

L'analyse aux rayons X indique que les orientations préférentielles (10.1) et (11.2) sont prédominantes sur des couches fortement dopées à l' AlCl_3 (2 %) (Fig. 3a). Les couches non dopées ne présentent pas d'orientation préférentielle.

De plus, des raies de très faible intensité, mais reproductibles, qui n'appartiennent pas à CdS, apparaissent sur tous les clichés. Elles peuvent être attribuées à $\gamma\text{Cd}(\text{OH})_2$ et à CdCl_2 qui sont des résidus de réaction (les concentrations sont inférieures au pourcent).

La modification du rapport des concentrations S/Cd dans la solution pulvérisée ne donne lieu à aucun effet significatif.

Pour des températures de substrat T_s supérieures à 350 °C, les couches deviennent vitreuses et le diamètre moyen des cristallites atteint 5 000 Å. Comme le montre la figure 3b les raies (10.1), (11.2) et surtout (00.2) deviennent intenses. Les meilleurs résultats sont obtenus pour $T_s > 380$ °C et S/Cd = 1. Comme le montre la figure 3c, la raie (00.2) devient prépon-

dérante, ce qui indique que l'axe C des cristallites est pratiquement normal au substrat comme dans les couches évaporées. Le dopage des couches améliore encore l'orientation préférentielle (00.2).

Les raies de diffraction correspondant aux résidus de réaction ne sont plus décelables.

3.2 TRANSMISSION OPTIQUE. — Les couches préparées à $T_s < 300$ °C, très rugueuses, sont pratiquement opaques à la lumière visible par suite d'une très forte diffusion par les irrégularités de surface. Ce n'est que pour $T_s > 300$ °C que la transparence devient appréciable.

Pour $T_s = 380$ °C et S/Cd = 1, on obtient des variations spectrales de la transmission optique comparables à celles des couches évaporées, comme le montre la figure 4. Ces résultats rejoignent ceux de J. Bougnot *et al.* [7].

3.3 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES LONGITUDINALES. — Après leur préparation, les couches présentent des

Fig. 4. — Variation spectrale de la transmission optique de couches de CdS spray de 3 μm d'épaisseur en fonction de la température de substrat T_s (2 : $T_s = 380^\circ\text{C}$; 3 : $T_s = 320^\circ\text{C}$; 4 : $T_s = 250^\circ\text{C}$; 1 : évaporée).

[Optical transmission spectral variation of 3 μm thick CdS sprayed layers versus substrate temperature T_s : (2 : $T_s = 380^\circ\text{C}$; 3 : $T_s = 320^\circ\text{C}$; 4 : $T_s = 250^\circ\text{C}$; 1 : evaporated).]

résistivités longitudinales généralement élevées ($\rho > 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$) qui dépendent de l'adsorption ou de la désorption d'oxygène et d'hydrogène. Une simple exposition à l'air à la température ambiante provoque une augmentation lente, mais continue de ρ .

Cette grande sensibilité des couches spray aux gaz ambiants a considérablement gêné nos premières mesures. En particulier, des contacts ohmiques n'ont été obtenus qu'avec des électrodes d'indium évaporées sur des couches préalablement chauffées à 200°C sous 10^{-6} torr.

Les mesures des tensions de Hall et de résistivités conduisent aux résultats suivants :

Les valeurs des mobilités observées μ_n varient de $0,1$ à $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ quand T_s passe de 250 à 380°C . La densité électronique n est de l'ordre de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Entre -190 et 30°C , n et μ_n varient très peu (Fig. 5). L'énergie d'activation pour n étant généralement voisine de 30 meV . Ces résultats sont en accord avec ceux de Micheletti [8] et Bube [9], qui attribuent la faible valeur de l'énergie d'activation observée à la présence de chlore provenant de la solution de départ (CdCl_2).

Au-dessus de la température ambiante, pour des couches dopées ou non, et quelle que soit T_s , nous n'avons pas observé les variations classiques avec la température de ρ , μ_n et n [10, 11].

Fig. 5. — Variation de la densité électronique n et des mobilités électroniques μ_n avec la température.

[Electronic density n and mobilities μ_n variation versus temperature.]

De toute évidence, des phénomènes d'adsorption-désorption d'oxygène se produisent affectant simultanément n et μ_n . En effet, l'action de l'oxygène sur les cristaux et les couches de CdS est bien connue [12, 13] : l'oxygène chimisorbé joue le rôle d'accepteur et son adsorption aux joints de grains des couches polycristallines ne peut qu'augmenter la hauteur de barrière associée, ce qui fait décroître exponentiellement les mobilités.

Pour stabiliser ces couches, nous les avons chauffées sous 10^{-6} torr et nous avons observé que lorsque la température des couches atteint $280 \pm 20^\circ\text{C}$, la résistivité décroît très brutalement jusqu'à quelques $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$, comme le schématise la figure 6.

Un phénomène semblable, déjà observé par J. Bougnot *et al.* [7], se produit en recuisant les couches à $200 \pm 20^\circ\text{C}$ sous un flux d'hydrogène.

Cette variation spectaculaire de résistivité peut être attribuée à la désorption de l'oxygène contenue dans la couche (plus particulièrement dans les joints de grains) ou à la création d'une grande densité de lacunes de soufre, ou encore à une combinaison des deux processus.

Nous pensons que la désorption de l'oxygène est le mécanisme prédominant pour les raisons suivantes :

- la variation de résistivité est partiellement réversible, ρ augmente lorsque les couches sont à nouveau exposées à l'air,

- des analyses de gaz désorbés par des couches spray sous 10^{-8} torr, entre 200 et 400°C , décèlent

Fig. 6. — Décroissance de la résistivité longitudinale au cours de recuits sous vide ou dans un flux d'hydrogène en fonction de la température.

[In plane resistivity decrease during annealings in vacuum or hydrogen flow versus temperature.]

une désorption d'oxygène, mais aucune trace de soufre,

— les recuits sous vide ou sous flux d'oxygène ne modifient pas l'orientation des couches et la taille des cristallites.

Comme Micheletti [9] et J. Bougnot [8], nous avons observé une forte augmentation des mobilités après cette désorption : μ_n atteint 30 à 40 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; n augmente également d'un facteur 100.

Cette extraordinaire sensibilité, vis-à-vis de l'oxygène, même à basse température différencie nettement les couches *spray* des couches évaporées.

Nous pensons que les faibles résistivités observées après désorption de l'oxygène sont proches de la résistivité des cristallites de CdS des couches *spray*, et qu'elles résultent d'un surdopage par le chlore résiduel et aussi, à un degré moindre, par les impuretés contenues dans les matériaux de départ.

Après cette désorption, les couches sont relativement stabilisées, les évolutions de ρ avec l'oxygène étant beaucoup plus lentes. Sur les couches désorbées, il est alors facile d'obtenir des contacts ohmiques avec de l'aluminium ou de l'indium évaporé, ainsi que des contacts redresseurs avec de l'or ou du cuivre.

3.4 PROPRIÉTÉS PHOTOÉLECTRIQUES. — Les couches non désorbées sont toutes photoconductrices mais la sensibilité de la photoconduction dépend fortement de l'adsorption d'oxygène : les couches les

plus chargées en oxygène étant les plus sensibles. La variation spectrale de la photoconduction s'apparente à celle des couches évaporées. La cinétique de la photoconduction est généralement lente à cause de phénomènes de piégeage très marqués.

4. Propriétés des photopiles. — Les photopiles ont été préparées avec les meilleures couches de CdS *spray* ($T_s = 380^\circ\text{C}$, $\text{S/Cd} = 1$).

Les meilleurs résultats ont été obtenus en éclairant les photopiles à travers l'électrode transparente et le CdS, certainement à cause de l'amélioration de la collecte des photopORTEURS qu'entraîne ce mode de fonctionnement de la photopile.

Les caractéristiques courant-tension à l'obscurité et sous éclairage solaire, ainsi que la variation spectrale du photocourant de court-circuit J_{cc} , à éclairage constant, sont données par les figures 7 et 8.

Fig. 7. — Caractéristiques courant-tension à l'obscurité et sous éclairage solaire.

[I-V curves in dark and sunlight.]

Fig. 8. — Variation spectrale de la photosensibilité de photopiles *spray* (trait plein) et de photopiles évaporées (trait discontinu).

[Photosensitivity spectral variation of sprayed and evaporated (dotted line) photocells.]

Le facteur de remplissage de la caractéristique courant-tension sous éclairciment est voisin de 50 % et le rendement de conversion, qui atteint seulement 4 à 5 %, est plus faible que celui des photopiles évaporées.

Cette chute du rendement est une conséquence de la trop grande résistance de la couche transparente et conductrice utilisée comme électrode de base ($R_{\square} \approx 100 \Omega$), de la faible sensibilité des cellules dans le rouge, et de leur insensibilité totale pour les longueurs d'onde inférieures à $0,52 \mu\text{m}$ (Fig. 8).

De plus, la phototension en circuit ouvert ne dépasse pas $0,42 \text{ V}$ sous un éclairciment de $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 25°C .

Cette faible valeur est certainement une conséquence du surdopage de la couche de CdS par le chlore résiduel, qui fait que la région de charge d'espace de l'hétérojonction est extrêmement étroite. Sa largeur, déduite de mesures capacitatives (difficiles et peu reproductibles), peut être évaluée approximativement à $500 \text{ \AA}$. De ce fait, des courants tunnels plus ou moins complexes [14] peuvent facilement traverser la jonction en polarisation directe ou inverse. Un régime de préavalanche s'établit pour de faibles polarisations inverses (Fig. 7) et en polarisation directe, la caractéristique courant-tension ne suit aucune loi classique et varie très peu avec la température comme le montre la figure 9. Les caractéristiques phototension de circuit-ouvert-éclairciment sont également affectées par la minceur de la région de charge d'espace. La figure 10 montre que la phototension des photopiles spray ne prend de valeurs notables que pour des éclairciments supérieurs à $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ et sature au-dessus de $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,

Fig. 9. — Variation du courant d'obscurité direct avec la polarisation.

[Forward dark current versus direct bias.]

alors que les phototensions des photopiles réalisées avec des couches évaporées saturent à partir de quelques $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Malgré tous ces défauts, les auteurs restent optimistes pour l'avenir de ces photopiles. En effet des améliorations peuvent être obtenues rapidement, en utilisant une électrode transparente d'oxydes d'indium et d'étain dont la résistance carrée peut atteindre quelques ohms.

La photosensibilité des cellules dans le rouge peut être améliorée en optimisant l'épaisseur et la stœchiométrie du Cu_2S , comme sur les couches de CdS évaporées.

L'insensibilité au-dessous de $0,52 \mu\text{m}$ due à l'absorption de la lumière par le CdS, peut être atténuée en utilisant une couche ternaire de CdZnS de largeur de bande interdite supérieure à celle du CdS et qui peut être préparée par spray [15].

L'emploi de telles couches est possible jusqu'à des concentrations de 15 % de ZnS et il permet en même temps d'augmenter la phototension des photopiles (comme le montre la figure 10) en atténuant le désaccord entre les paramètres de réseau et les affinités électroniques du CdS et du Cu_2S [16].

Fig. 10. — Variation de la phototension en circuit ouvert avec l'éclairciment pour des photopiles *spray*, standard et au CdZnS.

[Open circuit photovoltage versus light level for *sprayed*, standard and CdZnS photocell.]

Le progrès le plus décisif, qui permettra de dépasser les 8 % de rendement, viendra de l'atténuation du surdopage de la couche de CdS par le chlore résiduel et les impuretés des produits de départ. Plutôt que d'utiliser une compensation par le cuivre, il semble préférable d'agir sur le mode de préparation lui-même, en commençant par utiliser des produits plus purs.

5. Conclusions. — Les couches de CdS *spray* réalisées avec des solutions aqueuses de CdCl_2 et de thiourée dont le rapport des concentrations $\text{S/Cd}=1$, et pulvérisées sur des substrats en verre maintenus à 380 °C, présentent des propriétés voisines de celles des couches évaporées, sauf si l'on excepte leur très grande sensibilité vis-à-vis de l'oxygène.

La résistivité de ces couches après désorption de l'oxygène est très faible, certainement à cause du chlore résiduel et des impuretés contenues dans les produits utilisés pour préparer la solution.

Les photopiles réalisées avec ces couches présentent des rendements de conversion de 4 à 5 %. Ces faibles valeurs sont une conséquence des mauvaises qualités de la jonction dues au surdopage des couches de CdS qui affecte les caractéristiques courant-tension et la phototension.

L'utilisation de produits très purs pour réaliser la solution, et l'optimisation de la réaction chimique formant le CdS afin d'éliminer le chlore résiduel, doivent apporter une nette amélioration. Le remplacement de la couche de CdS par une couche de CdZnS , en augmentant sensiblement la phototension, permettra alors d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 8 %.

Remerciements. — Les auteurs tiennent à remercier Messieurs Nguyen Duy et Gautier de la S.A.T. (Paris) pour leur collaboration efficace, ainsi que l'équipe du Professeur Savelli (Université des Sciences et Techniques du Languedoc) pour les précieux échanges d'information.

Ce travail a bénéficié d'une action concertée de la D.G.R.S.T. et d'une A.T.P. du C.N.R.S.

Bibliographie

- [1] GAUTIER, A. et NGUYEN DUY, T., *Proc. Int. Conf. on Photovoltaic Power Generation*, Hamburg (Deutsche Gesellschaft für Luft und Raumfahrt, Köln) 1974, p. 193.
- [2] BARNETT, A. M., MEAKIN, J. D. et ROTHWART, A., *Prof. Int. Conf. on Photovoltaic Solar Energy*, Luxembourg, D. Reidel (Pub. Company, Dordrecht) 1977, p. 535.
- [3] TSENG, W. F. and GREENFIELD, J. G., *Phys. Status Solidi A* **26** (1974) 643.
- [4] CHABAL, R. et RODOT, M., *Proc. Int. Conf. on Photovoltaic Solar Energy*, Luxembourg, R. Reidel (Pub. Company, Dordrecht) 1977, p. 29.
- [5] CHAMBERLIN, R. R. et SKARMAN, J. S., *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 86.
- [6] JORDAN, J. F., *Proc. Int. Conf. on Solar Electricity*, Toulouse (C.N.R.S. & C.N.E.S.) 1976, p. 293.
- [7] BOUGNOT, J., PEROTIN, M., MARUCCHI, J., SIRKIS, M. et SAVELLI, M., *Proc. of XII IEEE, Photovoltaic Specialists Conf.* Baton Rouge, 1976, p. 519.
- [8] MICHELETTI, F. B. et MARK, P., *Appl. Phys. Lett.* **10** (1967) 136.
- [9] CHEN, Ho Wu et BUBE, R. S., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 648.
- [10] PETRITZ, R. L., *Phys. Rev.* **104** (1956) 1508.
- [11] KAZMERSKI, L. L., BERRY, W. B. et ALLEN, C. W., *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 3515.
- [12] LEGRE, J. P. et MARTINUZZI, S., *Phys. Status Solidi (a)* **1** (1970) 689.
- [13] SOUTH, G. et HUGHES, D. M., *Thin Solid Films* **20** (1974) 135.
- [14] MARTINUZZI, S. et MALLEM, O., *Phys. Status Solidi (a)* **16** (1973) 339.
- [15] FEIGELSON, R. S., N'DIAYE, A., SHAIW-YIH, Yin and BUBE, R. H., *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 3162.
- [16] MARTINUZZI, S., OUALID, J., SARTI, S. et GERVAIS, J., *Thin Solid Films* **51** (1978) 211.