

Nouvelles techniques d'élaboration du silicium pour les cellules solaires *

par Yves Pauleau

(Laboratoire de physico-chimie minérale et de thermodynamique, Université d'Angers, Faculté des Sciences, 2, boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex)

Le développement de l'utilisation des cellules solaires au silicium implique une diminution du coût du matériau. De nouvelles méthodes de purification du silicium de pureté métallurgique moins coûteuses sont étudiées. Les recherches concernant l'élaboration de matériaux pour les creusets réfractaires, les techniques de découpage des barreaux de silicium et les nouveaux équipements d'étirage de monocristaux par la méthode Czochralski sont présentées. Les nouvelles méthodes de croissance de ruban de silicium monocristallin, dont l'utilisation doit aboutir à des économies d'énergie et de matière première, sont examinées.

1. Introduction

Le calcul du rendement de conversion idéal d'une cellule solaire en fonction de la largeur de la bande interdite du semi-conducteur montre que le silicium n'est pas le matériau le plus intéressant (1). Néanmoins, il a été et reste encore le semi-conducteur le plus utilisé pour fabriquer des cellules solaires du fait que son élaboration sous forme de monocristaux de pureté électronique et la technologie en microélectronique sont bien maîtrisées. Les cellules solaires classiques utilisées notamment comme source d'énergie à bord des satellites et engins spatiaux sont fabriquées à partir de plaquettes circulaires découpées dans un barreau de silicium monocristallin de pureté électronique. Leur fabrication comprend essentiellement les quatre étapes suivantes :

- élaboration du silicium de pureté électronique (teneur en impuretés de l'ordre de 0,2 ppb);
- étirage de barreaux de silicium monocristallin par la méthode Czochralski;
- découpage des barreaux de silicium en plaquettes et polissage des plaquettes;
- fabrication de la cellule solaire, proprement dite, à partir de ces plaquettes.

Ces cellules coûtent 4 000 à 5 000 F le mètre carré et les meilleures d'entre elles ont un rendement de conversion de 19 % ce qui ne permet pas d'envisager, pour l'instant, une large utilisation de ces cellules comme source d'énergie terrestre. Ce coût élevé a pour origine la purification du silicium métallurgique, l'étirage des monocristaux de silicium par la méthode Czochralski et les opérations de découpage et de polissage des plaquettes. Le développement de l'utilisation des cellules solaires au silicium nécessite la réduction des coûts du silicium et de fabrication des cellules tout en maintenant à un niveau convenable ou en améliorant le rendement de conversion. Par exemple, le programme de recherche américain a pour objectif la fabrication, en 1986, de cellules au silicium dont le prix sera de l'ordre de 250 à

* Extrait de la conférence intitulée « Les matériaux semi-conducteurs pour les cellules solaires », présentée à Angers, le 5 décembre 1980, au cours de la réunion de la Section de l'Ouest de la SCF.

350 F le mètre carré et dont le rendement de conversion sera d'environ 15%. Pour atteindre cette réduction importante des coûts de production, les programmes de recherche en cours visent à mettre au point de nouvelles techniques de purification du silicium métallurgique, à améliorer la méthode Czochralski et à

2. Purification du silicium métallurgique

La préparation du silicium de pureté électronique comporte les quatre étapes principales suivantes :

- réduction de la silice par le coke au four à arc électrique;
- attaque du silicium de pureté métallurgique par le chlorure d'hydrogène;
- purification du trichlorosilane par distillation;
- formation de barreaux de silicium polycristallin de pureté électronique en réduisant le trichlorosilane par l'hydrogène.

Les teneurs moyennes en impuretés dans le silicium métallurgique sont trop importantes pour fabriquer directement des cellules solaires à partir de ce matériau (tableau I). Toutes les impuretés ne

Tableau I. Teneurs moyennes en impuretés contenues dans le silicium métallurgique (d'après la référence 2).

Élément	Composition pondérale (en ppm)
Al	≥ 5 000
Fe	1 000-3 000
B	10-100
C	500
V	100-1 000
Cu	10-100
Ti	30-400
Mn	30-300
Mg	10-100
Cr	30-300
Ni	10-100
P	50-100

3. Amélioration de la méthode Czochralski

La méthode Czochralski permet de faire croître des barreaux de silicium monocristallin à partir du silicium en fusion contenu dans un creuset de silice. Un germe de silicium est plongé dans le bain en fusion et la croissance du monocristal est obtenue en déplaçant le germe vers le haut. Le creuset et le germe sont animés d'un mouvement de rotation de sens opposés ce qui permet la croissance d'un cristal vertical de section circulaire uniforme. Lorsque la plus grande partie du silicium en fusion contenu dans le creuset a été utilisée, la croissance du barreau est arrêtée. Après refroidissement du réacteur, le silicium restant dans le creuset se solidifie et la réutilisation du creuset est impossible ce qui augmente le coût du barreau de silicium de 250 F environ.

Dans les procédés de croissance cristalline, comme la méthode Czochralski ou d'autres, qui seront décrits plus tard, il est nécessaire d'utiliser un creuset réfractaire constitué d'un matériau possédant de bonnes propriétés mécaniques à des températures supérieures à la température de fusion du silicium, ne contaminant pas de façon excessive le silicium liquide, permettant de fabriquer facilement des creusets ou des matrices de géométrie précise et, enfin, possédant un coût raisonnable. Les programmes de recherche en cours aux États-Unis pour la mise au point d'un matériau présentant les meilleures caractéristiques sont répertoriés dans le tableau II.

Le barreau de silicium monocristallin est découpé ensuite en plaquettes qui seront utilisées pour la fabrication des cellules solaires. Au cours des opérations de découpage à l'aide de scies

développer de nouvelles méthodes de croissance de monocristaux permettant d'obtenir le semi-conducteur sous forme de feuille ou de ruban pour éviter les opérations de découpage et polissage. Les résultats obtenus dans ces différents domaines et l'orientation des recherches actuelles sont examinés dans cet article.

possèdent pas la même activité. Le bore, l'aluminium et le phosphore sont des impuretés électriquement actives. Les teneurs élevées en métaux de transition diminuent la mobilité des porteurs dans le semi-conducteur. Les performances de la cellule sont sérieusement affectées si le silicium contient seulement 10^{13} atomes. cm^{-3} de vanadium, de titane ou de zirconium, ou 2×10^{14} atomes. cm^{-3} de fer, manganèse ou chrome alors que le cuivre et le nickel ont peu d'effet même si leur teneur atteint 10^{16} atomes. cm^{-3} . La pureté électronique n'est pas indispensable pour obtenir des cellules possédant de bonnes caractéristiques de fonctionnement mais le niveau exact de purification du silicium pour cellule solaire, c'est-à-dire la « pureté solaire », reste encore à préciser. La teneur globale en impuretés admise actuellement est située entre 1 ppm et 10 ppb (composition pondérale) (2). Ce niveau de « pureté solaire » peut être atteint par des procédés de purification moins coûteux que celui utilisé pour obtenir le silicium de pureté électronique (passage par l'intermédiaire du trichlorosilane) qui multiplie le prix du matériau par un facteur 100 environ. Les concentrations en aluminium, calcium, fer, nickel, manganèse, titane et cuivre peuvent être abaissées en faisant passer du chlore et de l'oxygène dans le silicium fondu. Le traitement du silicium métallurgique par l'eau régale élimine 90 % des impuretés. Le bore et le phosphore sont plus difficiles à éliminer par ces procédés mais leur teneur atteint une valeur acceptable si la réduction de la silice au four à arc électrique est réalisée avec du carbone de bonne pureté. La croissance des barreaux de silicium par la méthode Czochralski entraîne une ségrégation des impuretés ce qui améliore également la pureté du matériau. La réduction du tétrachlorure de silicium par le zinc, la réduction du silane ainsi que le passage par l'intermédiaire des fluorures de silicium sont des procédés d'élaboration et de purification du silicium particulièrement étudiés actuellement (3, 4).

Tableau II. Programmes de recherche américains pour la mise au point de matériaux pour creusets et matrices (d'après la référence 5).

Laboratoire	Matériaux étudiés
Batelle Labs Coors Porcelain	Si_3N_4 pour matrices Mullite ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) pour creusets et substrats
Eagle Picher	Revêtements de Si_3N_4 et SiC par réaction chimique en phase gazeuse
RCA Labs	Si_3N_4 déposé par réaction chimique en phase gazeuse (C.V.D.)
Tylan	Carbone vitreux

diamantées mono ou multilames, la perte en silicium est de l'ordre de 50%. L'amélioration des techniques de découpage est nécessaire pour réduire cette perte considérable en silicium. Les procédés en cours de développement utilisent des scies à lames multiples très fines (Varian Vacuum Division) ou à fils multiples (Crystal Systems Inc.) (5).

L'amélioration de la méthode Czochralski consiste à obtenir des barreaux de silicium de plus gros diamètre et de plus grande longueur en automatisant le procédé pour alimenter en continu le

creuset en silicium. Le procédé étudié par Kayex Corporation (5) a permis de faire croître un cylindre de silicium monocristallin de 15 cm de diamètre et de 2,4 m de long en utilisant un seul creuset alimenté périodiquement en silicium fondu. Dans le procédé développé par Varian Vacuum Division (figure 1a) le creuset principal est rechargé au cours de la croissance du cristal avec du silicium solide introduit à l'aide d'un vibreur. Dans le procédé de Siltec Corporation (figure 1b), le remplissage du creuset principal est réalisé automatiquement, et en continu, avec du silicium liquide provenant d'un creuset annexe. Texas Instruments Inc. a mis au point également un système d'étirage de monocristaux de silicium (figure 1c) avec remplissage du creuset principal en silicium liquide à partir d'un creuset annexe alimenté en silicium solide.

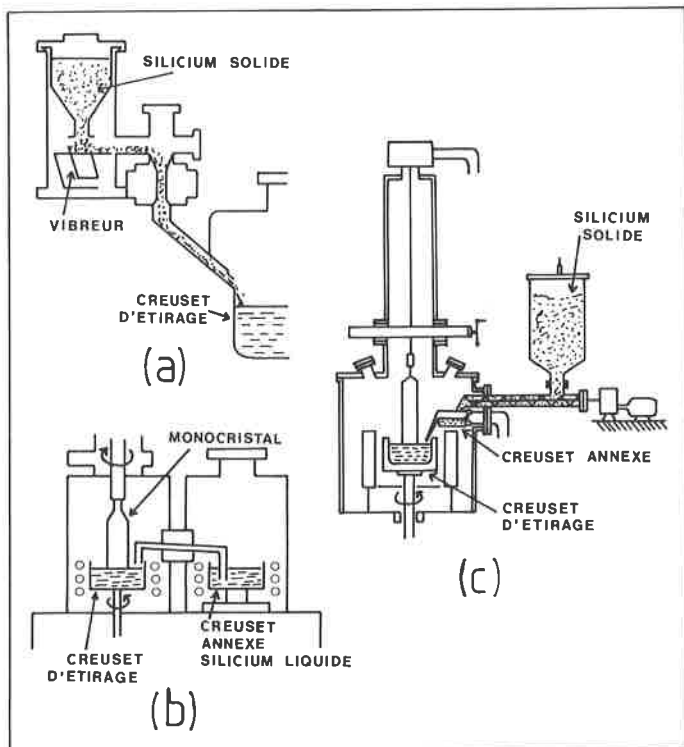


Figure 1. Dispositifs expérimentaux pour la croissance d'un barreau de silicium monocristallin par la méthode Czochralski développés par (a) Varian Vacuum Division [d'après (5)], (b) Siltec Corporation [d'après (5)] et (c) Texas Instruments Inc. [d'après (2)].

Le procédé H.E.M. (Heat Exchange Method) (6) étudié par Crystal Systems doit permettre la croissance de cristaux de silicium de forme cubique ou parallélépipédique. Les plaquettes découpées dans ces lingots ont une forme carrée ou rectangulaire particulièrement avantageuse pour fabriquer des cellules solaires qui doivent être assemblées pour constituer des panneaux plans.

4. Nouvelles méthodes de croissance du silicium

Le procédé E.F.G. (Edge-defined Film-fed Growth process) est étudié depuis une dizaine d'années (7, 8) et son développement est en cours chez Mobil-Tyco Solar Energy Corporation. Une matrice en graphite est placée au-dessus d'un creuset contenant du silicium fondu (figure 3). Le silicium monte dans la fente par capillarité et atteint la partie supérieure de la matrice. Un germe de silicium est placé au-dessus de la fente et son déplacement vers le haut permet la croissance du ruban de silicium monocristallin dont la forme est déterminée par celle du bord supérieur de la matrice. Des rubans de 2 à 2,5 cm de large ont été obtenus avec une vitesse de croissance de 2 à 7 cm.min⁻¹ et des cellules solaires ayant un

rendement de conversion de 10 % ont pu être obtenues à partir de ces rubans. Le programme de recherche pour développer cette technique comprend différents aspects tels que l'analyse économique du procédé, la caractérisation du matériau, la production et l'analyse du fonctionnement des cellules solaires ainsi que l'étude plus fondamentale des échanges thermiques en cours de croissance et des contraintes mécaniques dans le matériau. Trois problèmes difficiles doivent encore être résolus : la contamination du ruban par les impuretés provenant de la matrice qui limite le rendement de conversion des cellules, l'attaque de la matrice en graphite par le silicium fondu qui provoque la détérioration de la matrice et une

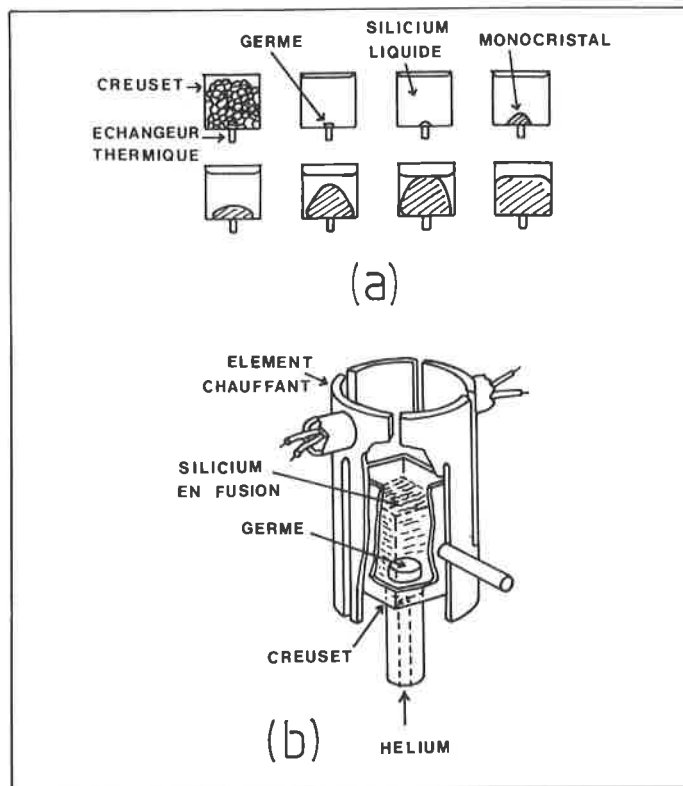


Figure 2. Procédé H.E.M. (Heat Exchange Method) : (a) Principe de la méthode, (b) Dispositif expérimental [d'après (2)].

Les cristaux de silicium monocristallin obtenus par la méthode Czochralski ou par le procédé H.E.M. doivent être ensuite découpés en plaquettes qui sont soumises à un polissage. Les problèmes de perte de matière première et de coût impliqués dans ces opérations de découpage et polissage se posent en des termes identiques pour les deux méthodes de croissance cristalline. Ces opérations coûteuses en matière première, en énergie et en temps pourraient être évitées en produisant directement des rubans de silicium de faible épaisseur.

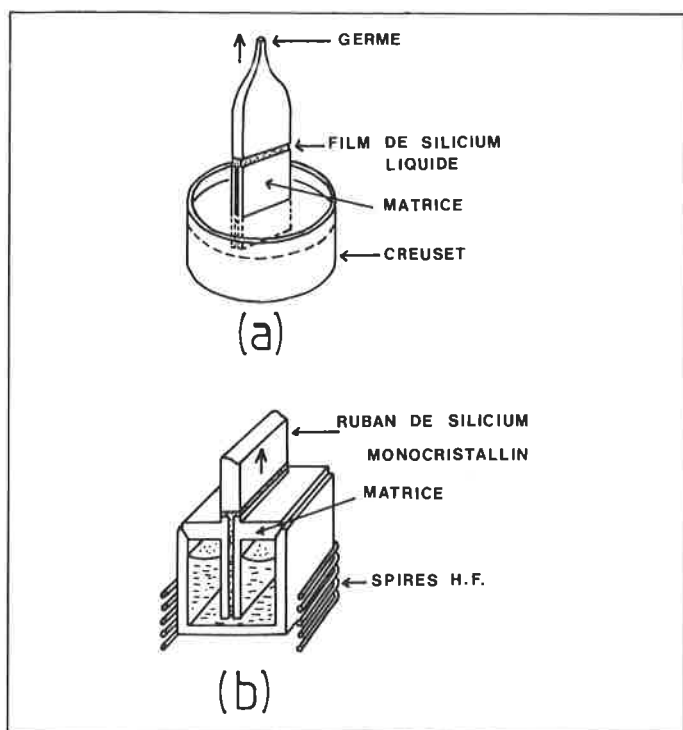


Figure 3. Procédé E.F.G. (Edge-defined Film-fed Growth process) : (a) principe du procédé, (b) dispositif expérimental [d'après (2)].

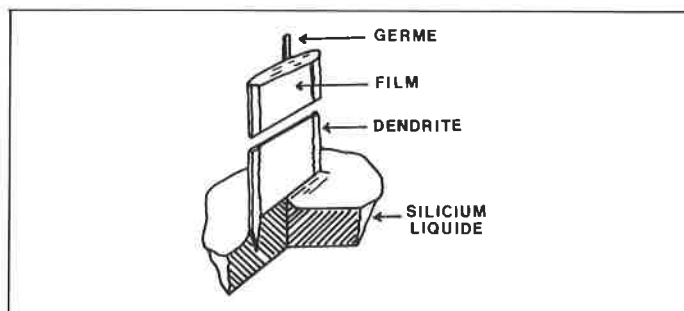


Figure 4. Procédé de croissance de ruban de silicium étudié par Westinghouse (Dendritic Web Process) [d'après (5)].

évolution de la forme du ruban et, enfin, le procédé est lent ; l'objectif est d'atteindre une vitesse de croissance de $7,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour un ruban de $7,5 \text{ cm}$ de large.

Le procédé de croissance de ruban étudié par Westinghouse (Dendritic Web Process) (9) est schématisé sur la figure 4. L'utilisation d'une matrice est inutile ce qui évite les problèmes de contamination. Un film de silicium (dendritic web) se forme entre deux germes de dendrites qui ont la forme d'un fil. Un contrôle rigoureux de la température est nécessaire ce qui interdit la croissance de plusieurs rubans à partir du même creuset. Le procédé de croissance est relativement lent. Des rubans de 2 m de long, $0,15 \text{ mm}$ d'épaisseur et de 22 mm de large ont été obtenus avec une vitesse de $2 \text{ à } 3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Les cellules fabriquées à partir de ces rubans ont un rendement de conversion très intéressant, de l'ordre de 15% .

RCA Lab. étudie et développe le procédé Stepanov inversé dont le schéma de principe est représenté par la figure 5. Dans le procédé Stepanov classique, l'étirage du cristal est réalisé par la partie supérieure du creuset. Ce creuset de silice est chauffé par induction et le silicium liquide s'écoule à travers une fente formée

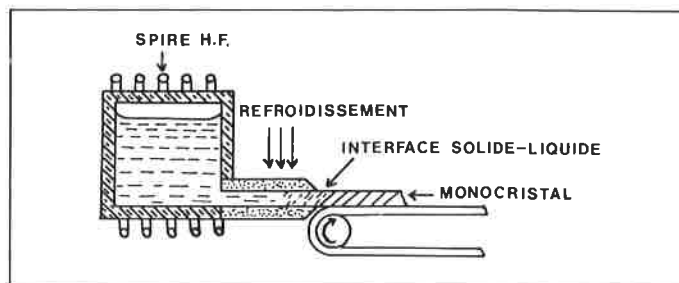


Figure 5. Procédé Stepanov inversé [d'après (5)].

par deux plaques biseautées horizontales situées dans le bas du creuset et espacées d'une distance fixée pour avoir une épaisseur de ruban déterminée. La pression du silicium liquide facilite l'écoulement du liquide à travers la fente. Un germe de silicium est mis en contact avec le silicium en fusion. Après ajustement de la température du creuset pour obtenir une vitesse de refroidissement du silicium convenable, le germe est déplacé horizontalement par un tapis roulant sur lequel s'étend le ruban de silicium. La vitesse de croissance est maintenue à une certaine valeur en contrôlant la vitesse de refroidissement du silicium et la vitesse de déplacement du tapis.

La croissance du ruban est plus facile lorsque le ruban croît par déplacement du germe de silicium vers le bas comme dans le procédé étudié par U. S. Philips Corporation (figure 6). Un élément de section triangulaire en graphite, carbure de silicium ou carbure de titane, qui sont des matériaux mouillés par le silicium liquide, est chauffé par induction. Des barreaux de silicium polycristallin sont mis en contact avec la partie supérieure horizontale de l'élément chauffant ; le silicium liquide s'écoule sur les parois de l'élément et un germe de silicium placé au-dessous est mis en contact avec le silicium liquide. La croissance du ruban est obtenue en déplaçant le germe vers le bas. Les expériences sont effectuées sous atmosphère inerte (argon ou hélium). La figure 6b représente une variante de ce procédé. Le silicium est obtenu par réduction du trichlorosilane par l'hydrogène, c'est-à-dire par réaction chimique en phase gazeuse. Les parties I et II du réacteur sont séparées par un écran et un courant d'hydrogène ascendant s'écoule entre l'écran et l'élément chauffant de manière que les gaz produits par la réduction (HCl notamment) dans la partie I soient évacués directement vers l'extérieur. Ce procédé présente des avantages par rapport au système initial. La quantité de silicium en fusion est plus faible et par conséquent, la consommation d'énergie pour le chauffage est plus faible. De plus, la manipulation

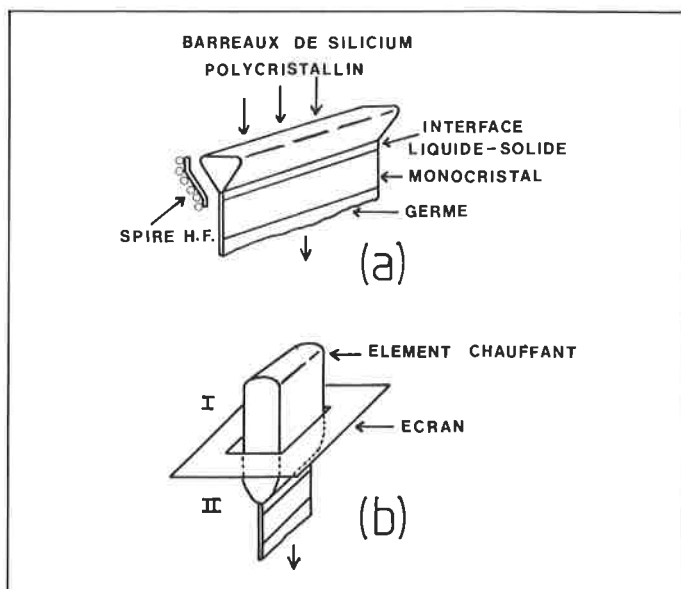


Figure 6. Procédé de croissance de ruban de silicium développé par U.S. Philips Corporation [d'après (5)].

peut être facilement interrompue à tout moment sans détérioration de l'élément chauffant.

Plusieurs procédés de croissance de ruban de silicium sont étudiés en France (10). Le procédé étudié par Pechiney (figure 7a) consiste à utiliser un creuset muni d'une fente centrale et chauffé par induction. Le silicium liquide s'écoule par la fente et le ruban croît en déplaçant le germe cristallin vers le bas. Le creuset est alimenté en continu par du silicium solide. La vitesse de croissance est importante mais l'épaisseur minimale du ruban est élevée. Deux procédés sont étudiés au C.N.R.S. L'un d'entre eux (figure 7b) consiste à utiliser un barreau de silicium polycristallin placé horizontalement et animé d'un mouvement de rotation. Ce cylindre est chauffé jusqu'à la température de fusion du silicium par un faisceau d'électrons. La croissance du ruban de silicium est obtenue en mettant en contact un germe cristallin avec le film de silicium liquide qui se trouve à la surface du cylindre et en déplaçant ce germe dans le plan horizontal. Dans le deuxième procédé (figure 7c), le silicium solide pulvérulent est disposé sur un substrat. Un faisceau d'électrons chauffe le silicium jusqu'à la fusion et le déplacement du substrat dans le plan horizontal permet d'obtenir la cristallisation du silicium. La croissance du silicium sur un substrat peut également s'effectuer en utilisant le procédé étudié au L.E.P. (Laboratoire d'Électronique et Physique appliquée), c'est-à-dire en plongeant directement le substrat dans un creuset de silicium en fusion (figure 7d). Le silicium liquide mouille le substrat qui est déplacé vers le haut pour obtenir la cristallisation du silicium et la croissance du film.

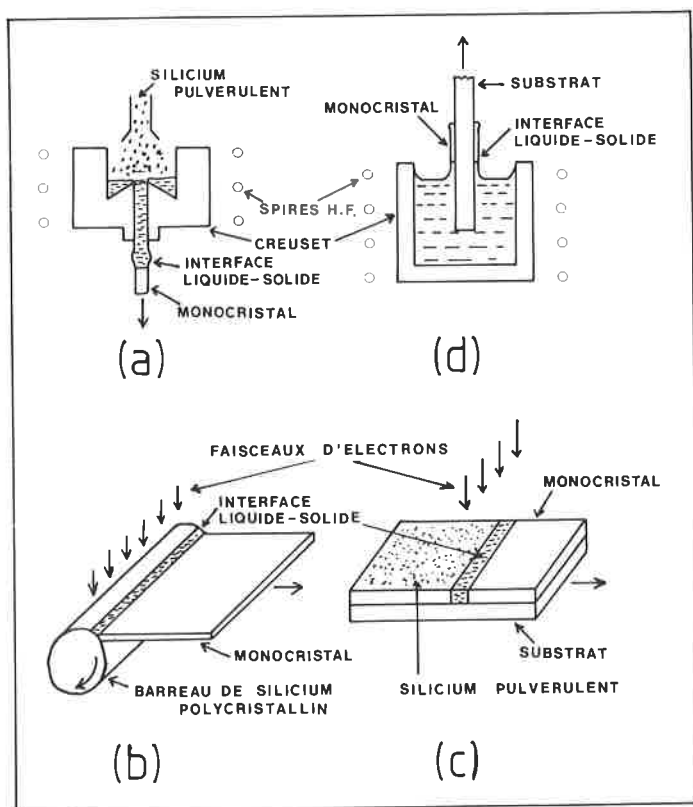


Figure 7. Procédés de croissance de ruban de silicium monocristallin étudiés en France [d'après (10)] : (a) Procédé Pechiney, (b) et (c) Procédés développés au C.N.R.S., (d) Procédé étudié au L.E.P.

Un ruban de silicium polycristallin peut être obtenu en utilisant le procédé développé en Allemagne par Siemens (figure 8). Le silicium en fusion est contenu dans un creuset chauffé par induction et qui est alimenté en silicium fondu. Le creuset est muni d'une fente dans la partie inférieure. Le silicium liquide s'écoule en continu par cette fente et passe entre deux rouleaux horizontaux et parallèles maintenus à une certaine distance. La température

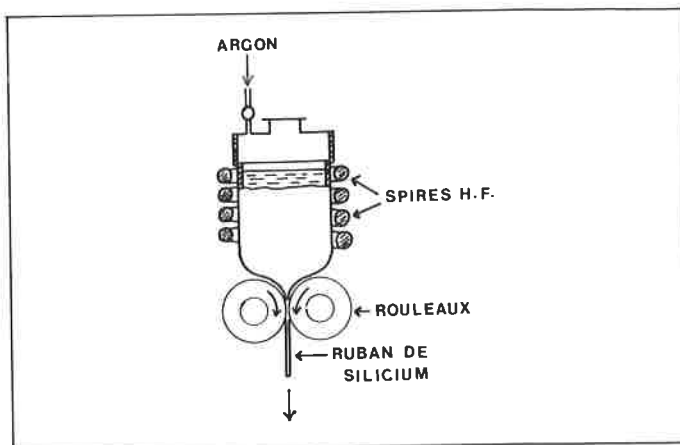


Figure 8. Procédé de croissance de ruban de silicium polycristallin étudié par Siemens [d'après (5)].

des parois des rouleaux peut être fixée entre 900 et 1 300 °C. L'épaisseur et la vitesse de croissance du ruban dépendent notamment de l'écart entre les deux rouleaux, de leur vitesse de rotation, de leur température et de la largeur de la fente située dans le fond du creuset. La vitesse d'écoulement du silicium peut être modifiée par la pression d'un gaz introduit dans le creuset qui est fermé hermétiquement par un couvercle muni d'une vanne d'introduction de gaz. Les rubans de silicium polycristallin sont découpés en substrats utilisés ensuite pour déposer des couches de silicium par réaction chimique en phase gazeuse et fabriquer des cellules solaires.

De façon à améliorer l'état de cristallisation des rubans de silicium, Motorola développe un procédé (Ribbon-to-Ribbon) de recuit laser équivalent à un procédé de fusion de zone dans lequel la matière première est le ruban de silicium polycristallin (figure 9). Ce ruban passe dans un four de préchauffage et, à la sortie, il est soumis à l'action d'un faisceau laser qui permet d'atteindre la température de fusion du silicium. Le déplacement du ruban permet d'obtenir la recristallisation du silicium. Le silicium liquide se maintient sous forme de ruban du fait de sa propre tension superficielle.

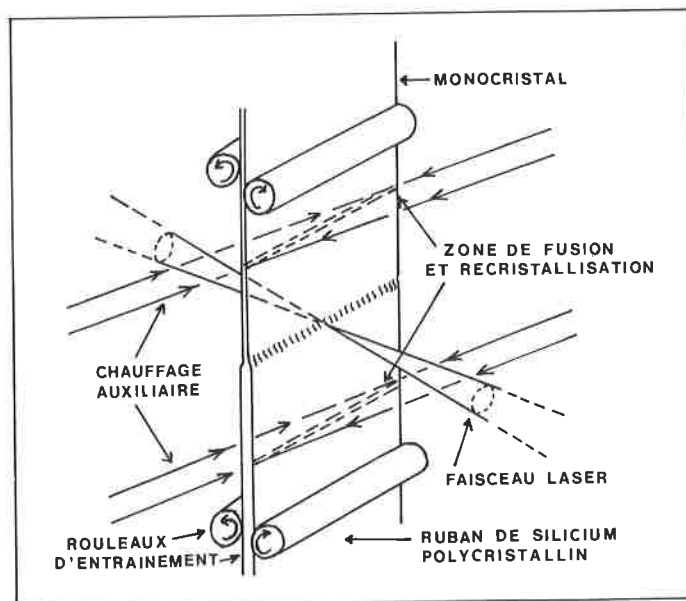


Figure 9. Procédé de recuit laser (Ribbon-to-Ribbon) développé par Motorola [d'après (5)].

Les méthodes d'élaboration décrites précédemment fournissent des rubans de silicium essentiellement monocristallin mais dont la densité en défauts structuraux est élevée, notamment sur les bords

du ruban. Ces défauts résultent vraisemblablement de la forme de l'interface liquide-solide sur les bords du ruban ainsi que de l'accumulation, à cette interface, des impuretés contenues dans le bain en fusion. Pour obtenir des cellules solaires de bonne qualité, ces défauts doivent être éliminés par des traitements du ruban qui sont généralement difficiles à réaliser, longs et coûteux. Ces difficultés peuvent être surmontées en utilisant le procédé développé par Mobil-Tyco Solar Energy Corporation qui consiste à fabriquer un tube de silicium monocristallin et à découper ensuite ce tube dans le sens de la longueur de manière à obtenir des rubans de faible largeur presque plats. La croissance d'un tube élimine les problèmes dus aux effets de bord. Elle est réalisée, comme dans le procédé E.F.G., en plongeant une matrice dans le silicium en fusion. La matrice est constituée de deux cylindres concentriques dont les parois sont espacées de quelques millimètres. Un tube de silicium monocristallin de type *p*, par exemple, peut être obtenu à partir de silicium en fusion dopé au bore. Ce tube est ensuite placé dans un four à diffusion et soumis à l'action du mélange gazeux ($O_2 + POCl_3$) à 1 000 °C pendant 15 à 30 min. Au cours de ce processus, le phosphore diffuse dans le silicium par la paroi externe et par la paroi interne du tube de

sorte qu'il se forme une structure *n-p-n* recouverte d'une fine couche de silice (figure 10). Chaque région *n* a une épaisseur de 0,5 µm environ alors que les couches interne et externe de silice ont une épaisseur d'environ 300 nm. Ce tube est découpé en lamelles dans le sens de sa longueur en utilisant les techniques classiques de la microélectronique, c'est-à-dire masquage par des résines photosensibles et attaque chimique de la silice et du silicium. L'état de cristallisation des rubans ainsi obtenus est homogène.

Il est envisagé de fabriquer des cellules solaires à partir de fibres de silicium qui pourraient être assemblées ensuite pour constituer un ensemble continu comme un tissu. L'étude de la fabrication des fibres de silicium et des cellules est réalisée par Texas Instruments Inc. La méthode d'élaboration des fibres combine la purification et le dépôt du silicium (figure 11). Elle consiste à dérouler des fibres conductrices de graphite (matériau compatible avec les étapes ultérieures du procédé) dans un réacteur maintenu au-dessous de 700 °C qui est traversé par un courant de difluorure de silicium gazeux et d'un gaz dopant. Le difluorure de silicium se dismute suivant la réaction :



Le silicium formé se dépose sur la fibre de graphite et le tétrafluorure de silicium formé est introduit dans une seconde enceinte maintenue au-dessus de 700 °C et contenant un creuset de silicium solide de pureté métallurgique. Le tétrafluorure réagit sur le silicium solide et le difluorure apparu est introduit à nouveau dans l'enceinte de dépôt. Des couches de silicium de différents types de conductivité peuvent être déposées successivement en changeant la nature du gaz dopant dans le réacteur de dépôt. Le problème consiste ensuite à assembler ces fibres pour fabriquer des cellules solaires.

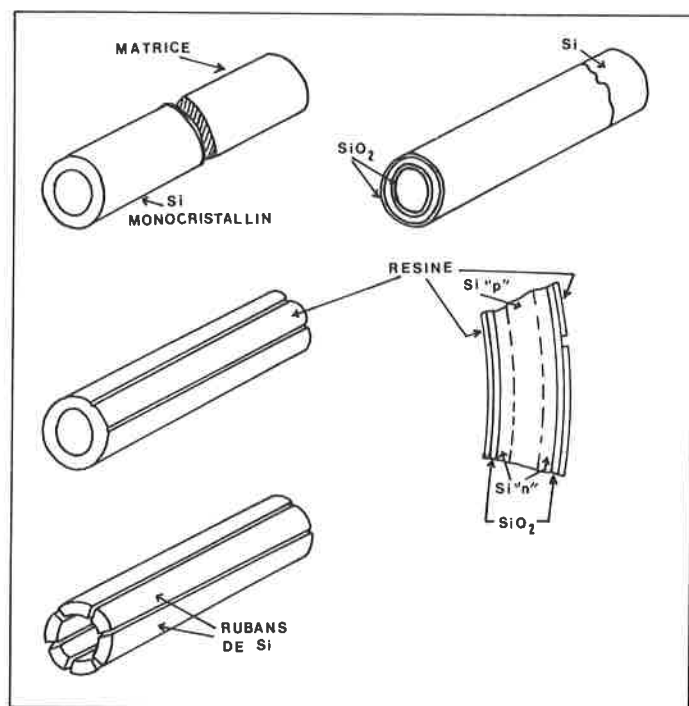


Figure 10. Tubes de silicium monocristallin étudiés par Mobil-Tyco Solar Energy Corporation [d'après (5)].

5. Conclusion

Les possibilités d'amélioration de la méthode Czochralski en vue d'abaisser le coût du silicium paraissent assez limitées. Mais, cependant, les efforts de recherche en cours pour améliorer cette méthode sont nécessaires car les résultats obtenus pourront toujours être utilisés dans le domaine de la fabrication du silicium pour circuits intégrés.

L'utilisation de nouvelles techniques de purification du silicium est sans doute un moyen efficace d'abaisser le coût du matériau. Les nouvelles techniques de croissance du silicium sous forme de ruban offrent aussi beaucoup de possibilités et sont très prometteuses. Il apparaît aujourd'hui que les objectifs du programme américain concernant la fabrication de cellules solaires au silicium seront réalisés, en 1986, comme il avait été prévu.

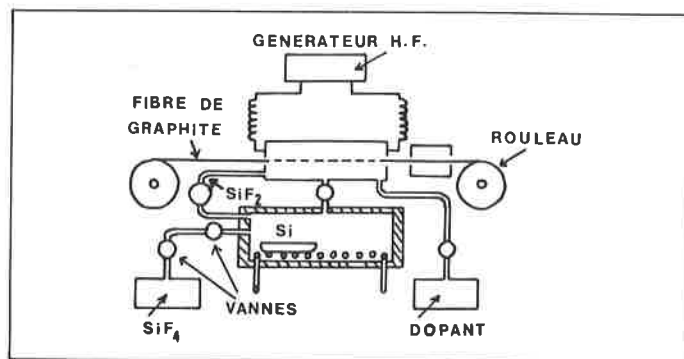


Figure 11. Dispositif expérimental pour l'élaboration de fibres de silicium étudiées par Texas Instruments Inc. [D'après (5)].

Bibliographie

- (1) Y. Pauleau, *L'actualité chimique*, 1981, 9 (novembre), 17.
- (2) S. Pizzini, *Mater. Chem.*, 1979, 4, 335.
- (3) H. J. Hovel, *Solar Energy Mater.*, 1980, 2, 277.
- (4) A. Sanjurjo, L. Nanis, K. Sancier, R. Bartlett et V. Kapur, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128 (1), 179.
- (5) M. Sittig, « Solar Cells for Photovoltaic Generation of Electricity, Materials, Devices and Applications », Noyes Data Corp. Ed., Park Ridge, 1979.
- (6) F. Schmid et D. Viechnicki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970, 53, 528.
- (7) K. V. Ravi, *J. Cryst. Growth*, 1977, 39, 1.
- (8) H. Kressel, R. V. D'Aiello, E. R. Levin, P. H. Robinson et S. H. McFarlane, *J. Cryst. Growth*, 1977, 39, 23.
- (9) R. G. Seidensticker, *J. Cryst. Growth*, 1977, 39, 17.
- (10) M. Rodot, *Le Vide, Les couches minces* « Proceedings of the 8th International Vacuum Congress », Suppl. N° 201, 1980, Vol. 1, 685.