Conversion photovoltaïque dans Cu₂O

M. Tapiero, C. Noguét, J.P. Zielinger, C. Schwab, D. Pierrat

► To cite this version:

M. Tapiero, C. Noguét, J.P. Zielinger, C. Schwab, D. Pierrat. Conversion photovoltaïque dans Cu₂O. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, 14 (1), pp.231-236. 10.1051/rphysap:01979001401023100 . jpa-00244581

HAL Id: jpa-00244581

<https://hal.science/jpa-00244581>

Submitted on 1 Jan 1979

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
72.40 — 73.40M

Conversion photovoltaïque dans Cu_2O (*)

M. Tapiero, C. Noguét, J. P. Zielinger, C. Schwab et D. Pierrat

Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide (**)
Université Louis-Pasteur, 5, rue de l'Université, 67000 Strasbourg, France

(Reçu le 15 juillet 1978, révisé le 24 octobre 1978, accepté le 27 octobre 1978)

Résumé. — La conversion à bas prix de l'énergie solaire par des jonctions $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$, est envisagée. Les meilleures conditions trouvées pour la fabrication des cellules frontales (évaporation ou pulvérisation de Cu) et des cellules dorsales (oxydation partielle) ainsi que les moyens d'abaisser la résistance série sont décrits. Les caractéristiques $I-V$ montrent que la hauteur de la barrière est toujours voisine de 0,7 V, mais que le facteur n est de l'ordre de 3 ou de 6 selon le mode de fabrication, ce qui traduit l'existence d'états interfaciaux. Les performances limitées sont attribuées à l'inhomogénéité des jonctions et à la faible valeur mesurée (1 à 2 μm) de la longueur de diffusion.

Abstract. — $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$ junctions have been investigated for low cost photovoltaic solar energy conversion. The best conditions found for the formation of frontwall (deposition of Cu by evaporation or sputtering) and backwall (Cu partially oxidized) cells as well as the means to lower the series resistance, are described. Current-voltage characteristics give barrier heights always near 0.7 V and, depending to the mode of preparation, n -values of about 3 or 6 : this implies the existence of interfacial states. The limited cell performances are attributed to inhomogeneities in the junctions and to the low value of the measured diffusion length (1 to 2 μm).

1. Introduction. — L'oxyde cuivreux est un semi-conducteur non stœchiométrique qui n'existe que sous la forme p : les cellules photovoltaïques sur ce matériau seront obtenues par hétérojonction et par jonction métal-semi-conducteur. Des analyses semi-empiriques [1] indiquent que de tels dispositifs peuvent prétendre à un rendement optimal de l'ordre de 12 %. Bien que ce chiffre soit inférieur à celui qu'atteignent d'autres cellules couramment fabriquées, la cuprite demeure néanmoins un matériau économiquement intéressant pour la conversion photovoltaïque par la simplicité et le coût peu élevé de son élaboration.

Les capteurs réalisés jusqu'ici sont cependant loin d'approcher le rendement maximal. Les résultats obtenus avec les hétérojonctions sont particulièrement décevants [2]. Les jonctions métal-semi-conducteur semblent plus prometteuses : bien qu'il soit apparu que de nombreux métaux puissent convenir à leur réalisation [2], la jonction $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ donne les performances les meilleures et les plus stables. C'est ce qui nous a conduit à examiner de plus près ce type de cellules pour rechercher, tant dans les conditions de fabrication que dans les propriétés du matériau lui-même, les facteurs limitatifs du

rendement. Ces recherches ont l'avantage de pouvoir s'appuyer sur un acquis expérimental et théorique important [3] concernant Cu_2O et de pouvoir, en retour, compléter et enrichir cet ensemble de connaissances.

2. Préparation des jonctions. — Le contact cuivre-semi-conducteur a été obtenu :

— soit par dépôt d'une couche semi-transparente de cuivre sur un substrat de Cu_2O . Une telle cellule, qui doit être éclairée par l'avant, sera notée $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$;

— soit par oxydation superficielle d'une lame de cuivre. Ces cellules sont éclairées à travers la cuprite recouverte d'un contact ohmique semi-transparent. Elles seront notées $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$.

Avec la première méthode, le matériau peut être traité préalablement dans le but d'adapter ses propriétés, ce qui présente un avantage. Par exemple, on peut améliorer, par des traitements thermiques, l'état cristallographique ou influencer sur la résistivité [4]. Par contre, le contact dont l'élaboration intervient à posteriori étant très sensible à l'état de la surface, la reproductibilité de ses propriétés est délicate.

Dans la seconde méthode, la formation du semi-conducteur va de pair avec la formation de la barrière. On peut obtenir rapidement, avec une reproductibilité satisfaisante, des jonctions de grande dimension

(*) Ce travail fait partie des A.T.P. du PIRDES dans le cadre du Programme Energie Solaire du C.N.R.S.

(**) Associé au C.N.R.S. n° 232.

présentant une bonne tenue mécanique. La couche d'oxyde peut être beaucoup plus fine et, par là, la résistance série plus faible que pour les cellules du type précédent. En contrepartie, les propriétés de la couche semi-conductrice sont déterminées dans une large mesure par sa fabrication : les traitements thermiques ultérieurs sont d'une application limitée. Enfin, ce type de cellule présente les inconvénients inhérents aux diodes éclairées à travers le semi-conducteur.

Les cristaux de Cu_2O utilisés pour les jonctions $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ont été préparés :

— soit par une oxydation totale de lames de cuivre suivie d'un recuit prolongé à haute température pour augmenter la taille des domaines monocristallins [4]. Un traitement thermique à plus basse température permet ensuite d'abaisser la résistivité jusqu'à $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ environ. Les cellules réalisées avec ces plaquettes ont des surfaces comprises entre 0,8 et 1,2 cm^2 et des épaisseurs de quelques dixièmes de millimètre ;

— soit par tirage en zone flottante dans un four à image. La figure 1a montre que le barreau ainsi obtenu a une résistivité fortement inhomogène : elle croît exponentiellement à partir du germe d'un facteur 300 environ pour une longueur de barreau de 12 mm. Un recuit à 500 °C dans l'air suivi d'une trempe abaisse uniformément la résistivité d'un facteur 7 (Fig. 1b). Nous avons également essayé d'augmenter la conductibilité en dopant le matériau par Fe et Cd (on améliore ainsi considérablement l'homogénéité (Fig. 1c)) sans toutefois abaisser la résistivité en dessous du minimum atteint par simple traitement

Fig. 1. — Résistivité d'un barreau de Cu_2O obtenu par tirage, en fonction de la distance au germe. a) Barreau non recuit ; b) Barreau recuit à 500 °C ; c) Barreau dopé au Fe.

[Bulk resistivity of Cu_2O rods grown from the melt by pulling, as a function of the distance to the seed. a) Unannealed rod ; b) Rod annealed at 500 °C ; c) Rod doped with iron.]

thermique. Les cellules réalisées à partir de ce matériau ont des surfaces comprises entre 0,5 et 1 cm^2 et des épaisseurs de quelques centaines de microns.

Le meilleur procédé trouvé jusqu'ici pour obtenir les jonctions $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ comporte les étapes suivantes :

— abrasion du substrat pour en enlever la couche de CuO et en réduire l'épaisseur ;

— polissage mécanique jusqu'à obtention d'une surface d'aspect spéculaire ;

— attaque chimique avec une solution 8N d'acide nitrique ;

— dépôt de la couche semi-transparente de cuivre, soit par évaporation après dégazage de la surface à une centaine de degrés, sous vide, soit par pulvérisation cathodique en atmosphère d'argon sur le substrat refroidi à l'azote liquide ;

— dépôt d'une grille opaque de cuivre sur l'électrode semi-transparente pour assurer une meilleure uniformité du potentiel. Cette grille couvre 20 % de la surface utile ;

— réalisation du contact ohmique sur la face arrière de la cellule par évaporation d'une couche d'or sur la surface simplement polie.

Les meilleures cellules du type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ont été obtenues en oxydant superficiellement, pendant quelques minutes, des lames de cuivre à 1 040 °C sous pression atmosphérique. On refroidit alors rapidement l'échantillon jusqu'à 550 °C et on le recuit à l'air libre pendant quelques heures avant de le ramener à température ambiante par trempe dans l'eau distillée. La couche superficielle de CuO est supprimée sur l'une des faces par abrasion et polissage, tandis que sur l'autre face, le cuivre est mis à nu. La pellicule de Cu_2O est alors munie d'une électrode ohmique semi-transparente généralement en Au et d'une grille de collection. La surface de ces cellules est voisine de 1 cm^2 .

Les électrodes semi-transparentes ont une transmission moyenne d'environ 60 %, et une résistivité superficielle de 10 Ω .

3. Caractéristiques I-V à l'obscurité. — La figure 2 montre une caractéristique I - V typique obtenue avec une des jonctions. Pour des tensions appliquées V inférieures au volt, sa forme correspond bien à la loi classique :

$$J = J_s(T) \left[\exp \left(-q \frac{V - R_s I}{nkT} \right) - 1 \right]$$

avec

$$J_s(T) = AT^2 \exp \left(-\frac{q\phi_B}{kT} \right)$$

(1)

R_s est la résistance série de la cellule, I le courant qui la traverse, n un paramètre d'ajustement qui peut dépendre de T , ϕ_B la hauteur de la barrière et A

Fig. 2. — Caractéristiques I - V d'une cellule $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ à l'obscurité et sous éclairage AM1.

[I - V characteristics of a $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ cell in the dark and under AM1 illumination.]

la constante de Richardson que nous avons prise égale à $120 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$.

L'examen des caractéristiques montre qu'à R_s équivalents, ce sont les cellules du type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ qui présentent le meilleur facteur de redressement. Celui-ci, défini comme le rapport de la résistance inverse à la résistance série, atteint 300 dans les meilleurs cas.

L'ajustement des équations (1) permet de déduire des caractéristiques les valeurs de R_s , de ϕ_B et de n (tableau I).

1) La pente de l'asymptote à la branche des polarisations directes donne la conductance série $1/R_s$. La résistance série varie considérablement d'une cellule à l'autre. Elle dépend, non seulement de la résistivité du matériau et de son épaisseur, mais également de la présence éventuelle de couches interfaciales résistantes pouvant se développer dans la région du contact. Le courant de court-circuit sous éclairage et le facteur de remplissage étant fonction de la conductance série, il est nécessaire de diminuer R_s pour obtenir un bon rendement.

Nous avons indiqué précédemment les moyens qui se sont révélés les plus susceptibles d'abaisser la résistivité et nous avons noté que la valeur minimale atteinte restait de l'ordre de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Dans une publication récente [5], Trivich *et al.* signalent qu'ils ont obtenu des résistivités de $35 \Omega \cdot \text{cm}$ par traitement thermique et de $9 \Omega \cdot \text{cm}$ par dopage au Cd. Mais ils notent que les cristaux dopés ne donnent malheureusement ni redressement, ni photovoltage.

L'épaisseur minimale qu'on peut donner au semi-conducteur dépend du type des cellules : les exigences de tenue mécanique imposent des épaisseurs de

Tableau I. — Paramètres caractérisant à température ordinaire quelques-unes des cellules étudiées : Hauteurs de barrières $\phi_B(I-V)$, déterminées à partir des caractéristiques I - V , paramètre d'ajustement n , résistance série R_s pour un cm^2 de jonction, tension photovoltaïque en circuit ouvert V_{co} et densité de courant de court-circuit J_{cc} .

[Parameters which characterize, at room temperature, some of the studied cells : Barrier heights $\phi_B(I-V)$ determined from I - V characteristics, dimensionless parameter n , series resistance R_s for 1 cm^2 of junction, open circuit photovoltage V_{co} and short circuit current density J_{cc} .]

Jonctions	Echantillons	n	$\phi_B(I-V)$ (mV)	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	R_s (Ω)
Cu/Cu ₂ O cuivre évacué	Gr 1	3,9	0,73	—	—	560
	Pl 5	2,7	0,71	104	0,1	1 200
	203 T	3,1	0,69	320	1,1	840
	KT	3,3	0,68	200	2,1	140
	160 T	2,7	0,66	280	3,2	35
	203 T2	—	—	170	0,1	—
Cu/Cu ₂ O cuivre pulvérisé	TV	3,6	0,67	330	4,9	18
	106	6,3	0,75	430	0,3	1 200
	Gr 2	2,9	0,75	225	0,2	560
	104	2,7	0,74	215	0,2	4 000
	211	5,8	0,74	180	0,1	6 400
	103	6,0	0,74	344	0,3	1 300
Cu ₂ O/Cu	304	6,8	0,69	340	0,5	700
	12	—	0,77	80	0,1	360
	9	1,5	0,72	144	0,1	3 000
	11 N	3,1	0,72	110	0,1	600
	11 P	2,9	0,72	120	0,1	500
	5	3,9	0,70	260	0,4	450
	16	3,6	0,69	20	—	4
	1	3,0	0,69	90	0,7	35
	17 b	2,2	0,68	20	0,1	15

quelques centaines de μm pour nos cellules $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$; avec les cellules $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, la réduction de la pellicule de Cu_2O est limitée à quelques dizaines de μm par les irrégularités de croissance de l'oxyde.

Lors d'études antérieures [4], nous avons remarqué qu'un recuit sous vide à une centaine de degrés fait apparaître une couche fortement résistante à la surface des cristaux de Cu_2O les plus conducteurs. Dans le cas des cellules, nous notons qu'on peut obtenir, avec un même cristal, des résistances série très différentes suivant le mode de préparation du contact. En particulier, la méthode de dépôt par pulvérisation conduit presque toujours à des R_s élevés, sans toutefois que le courant inverse soit notablement affecté.

2) Quel que soit le type des cellules ou le mode de dépôt, nous avons trouvé des hauteurs de barrière voisines de 0,7 V. On remarque cependant que les jonctions obtenues par pulvérisation cathodique ont des barrières un peu plus élevées que la moyenne. Cette hauteur correspond aux valeurs maximales obtenues par d'autres auteurs [2, 6].

3) Les valeurs du paramètre n figurant au tableau I

caractérisent le comportement du courant photovoltaïque à température ordinaire. Des études préliminaires montrent que ce paramètre varie en sens inverse de la température. Ainsi, pour l'échantillon noté *KT* (cf. tableau I), nous avons trouvé $n = 7,4$ à $T = 200$ K et $n = 3,3$ à $T = 293$ K.

Il n'est pas exceptionnel de trouver dans la littérature des paramètres n de l'ordre de 3, à température ordinaire. Ainsi, Padovani [7] cite $n = 3,3$ pour des diodes métal-GaP et Trivich [8] étudiant des diodes Cu/Cu₂O obtenues par évaporation trouve des résultats comparables avec ceux que nous avons trouvés avec les cellules correspondantes.

Des valeurs de n nettement supérieures à 1 s'interprètent habituellement par l'existence de couches interfaciales. Par exemple, Card *et al.* [9], en produisant des structures MOS avec le silicium, ont obtenu des n voisins de 2. Plus spécifiquement, Olsen *et al.* [10] étudiant les jonctions Cu₂O/Cu ont montré que les valeurs élevées de n résultant de structures MIS sont un facteur favorable pour le rendement.

4. Caractéristiques I-V sous éclaircissement AM1. —

La figure 2 présente une caractéristique typique sous éclaircissement AM1. Les diodes du type Cu/Cu₂O préparées par pulvérisation donnent, dans l'ensemble, les meilleures tensions V_{∞} en circuit ouvert (tableau I), alors qu'on obtient, par évaporation, des cellules présentant de plus fortes densités de courant J_{cc} en circuit fermé. Le facteur de remplissage étant dans les deux cas de l'ordre de 0,4, les cellules obtenues

Fig. 3. — Réponse spectrale normalisée du courant photovoltaïque de court-circuit d'une diode Cu/Cu₂O (courbe en trait plein). Dépendance du coefficient d'absorption α avec la longueur d'onde (courbe en trait discontinu) d'après Pastrnyak [14].

[Normalized spectral response of the photovoltaic short-circuit current of a Cu/Cu₂O diode (solid line). Dependence of the optical absorption coefficient on the wavelength (dashed line) after Pastrnyak [14].]

par évaporation ont un meilleur rendement qui, néanmoins, reste inférieur à 1 %.

Le cas des diodes Cu₂O/Cu est à considérer à part. La cuprite a, à température ordinaire, une bande interdite de 2,0 eV. Son coefficient d'absorption croît à partir de 10^2 cm⁻¹ à 6 200 Å pour approcher 10^4 cm⁻¹ vers 5 000 Å (Fig. 3). Les radiations pouvant créer des paires électron-trou sont donc partiellement absorbées avant d'atteindre les couches du semi-conducteur dont la distance à la barrière est comparable à la longueur de diffusion : la zone sensible de la jonction n'est plus éclairée sous les conditions AM1. De fait, l'expérience montre qu'en diminuant par abrasion l'épaisseur de la pellicule de Cu₂O, on augmente sensiblement les performances de la cellule. Toutefois, comme nous l'avons signalé, l'application de ce procédé demeure limitée.

Avec les cellules Cu/Cu₂O où les complications précédentes n'interviennent pas, nous avons remarqué que les valeurs de V_{∞} obtenues sous éclaircissement AM1 sont souvent voisines de la valeur de saturation qui, elle, reste toujours très inférieure à la hauteur de la barrière et ne lui paraît pas être directement reliée. Il semble donc que la tension photovoltaïque soit limitée davantage par des imperfections spatiales de la barrière que par la collection des charges.

5. Réponses spectrales et longueur de diffusion. —

La réponse spectrale normalisée de la densité de courant de court-circuit J_{cc} (flux moyen de 5×10^{14} photons.cm⁻².s⁻¹) a été étudiée dans le domaine de 0,45 à 0,65 μ m.

Le spectre du courant des cellules Cu/Cu₂O ayant une faible résistance série (diode *KT* dans le cas de la Fig. 3) est caractérisé par un maximum vers 0,5 μ m et par un rendement très faible au voisinage du bord de l'absorption fondamentale ($\sim 0,6$ μ m).

L'expression de J_{cc} pour un flux lumineux constant est une somme de deux termes [11].

Un premier terme approximativement proportionnel à $[1 - \exp(-\alpha l_B)]$ représente la contribution des porteurs créés dans la barrière. La largeur l_B de celle-ci peut être estimée à partir de la relation simplifiée :

$$l_B = \left[\frac{2 \varepsilon}{q} \frac{\phi_B}{N_a - N_d} \right]^{1/2}.$$

Avec des valeurs réalistes de la densité $N_a - N_d$ des accepteurs non compensés, et en prenant $7,6 \varepsilon_0$ pour la constante diélectrique ε [12], on obtient des largeurs de barrière de l'ordre de 0,05 μ m. Comme le coefficient d'absorption α reste inférieur à 10^4 cm⁻¹ (Fig. 3), la contribution de ce premier terme ne dépasse pas quelques pourcents et peut, par conséquent, être négligée.

Le second terme, proportionnel à

$$\frac{\alpha}{\alpha + 1/L} \exp(-\alpha l_B) \simeq \frac{\alpha}{\alpha + 1/L}$$

(L longueur de diffusion des porteurs minoritaires), représente la contribution des porteurs créés dans le semi-conducteur, au-delà de la barrière. C'est le terme qui détermine le comportement de J_{cc} en fonction de λ , tant que la recombinaison interfaciale n'intervient pas.

En portant $1/J_{cc}$ en fonction de $1/\alpha$, on obtient une droite (Fig. 4) dont l'intersection avec l'axe des abscisses détermine L , qui est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ pour les échantillons étudiés.

Fig. 4. — Inverse de la densité de courant de court-circuit J_{cc} en fonction de l'inverse du coefficient d'absorption.

[Reverse of the short-circuit current density J_{cc} as a function of the inverse of the absorption coefficient.]

La longueur de diffusion a également été mesurée par la méthode utilisant l'effet photovoltaïque de surface [13]. L'échantillon de Cu_2O est muni d'un contact ohmique sur sa face arrière. La face avant est isolée de l'électrode semi-transparente par une fine lame de mica, de façon à réaliser une liaison capacitive. Moyennant un traitement adéquat de la surface (attaque par l'acide nitrique après polissage mécanique), on observe, sous éclairage modulé, une tension photovoltaïque dont la réponse spectrale s'étend pratiquement dans tout le visible et qui dépend de l'argument $\frac{I}{1/\alpha + L}$ où I est le flux incident. En portant I en fonction de $1/\alpha$ à photovoltage constant, on obtient une droite (Fig. 5) dont l'intersection avec l'axe des abscisses détermine L . Les valeurs obtenues avec des monocristaux préparés, aussi bien par tirage que par synthèse directe, sont toutes comprises entre 1 et $2 \mu\text{m}$, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur suggéré par l'étude du spectre photovoltaïque.

La réponse spectrale de certaines diodes du type $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ a été également étudiée dans le domaine extrinsèque ($\lambda > 0,6 \mu\text{m}$) en vue de déterminer, par la méthode dite *photo-électrique*, les hauteurs

Fig. 5. — Intensité lumineuse, à photovoltage de surface constant, en fonction de l'inverse du coefficient d'absorption.

[Plot of the relative light intensity at constant surface photovoltage versus the inverse of the absorption coefficient.]

de barrières. La racine carrée du signal doit varier linéairement en fonction de l'énergie des photons incidents. C'est ce que nous observons effectivement sur un large domaine spectral (Fig. 6). L'abscisse à signal nul donne en principe ϕ_B .

Fig. 6. — Racine carrée de la photoréponse normalisée, en fonction de l'énergie des photons, d'une cellule $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ sous différentes polarisations.

[Square root of the normalized photoresponse of a $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ cell as a function of photons energy for different bias voltages.]

En fait, dans le domaine de tension où il est possible d'étudier le signal, nous observons que la hauteur apparente de la barrière se comporte différemment d'une cellule à l'autre : parfois elle croît avec la tension, parfois elle décroît, parfois enfin elle décroît aux faibles polarisations pour croître ensuite. Certaines indications expérimentales laissent cependant penser que ce dernier comportement est général et que la restriction du domaine de tension étudié explique qu'il n'ait pas toujours été observé.

Dans les cas où l'on a pu opérer à des polarisations suffisamment faibles pour observer une décroissance de la hauteur de la barrière, on remarque que la hauteur de barrière extrapolée à $V = 0$ est généralement supérieure d'environ 0,2 V à celle déduite des caractéristiques $I-V$. D'autre part, l'abaissement de la hauteur de barrière avec la tension est de 5 à 10 fois plus grand que ce qui est généralement observé. Il est donc permis de s'interroger sur la validité de la méthode photo-électrique dans le cas des cellules Cu/Cu₂O, d'autant que nous n'avons pu jusqu'ici obtenir de preuves expérimentales montrant sans ambiguïté que l'effet observé provient bien de l'émission photo-électrique du métal.

6. Conclusion. — Ce travail comporte deux aspects : d'une part, un effort pour développer la technologie des cellules en vue de meilleures performances, d'autre part un effort pour rassembler le plus de paramètres, tant sur le matériau que sur la jonction elle-même, pour permettre les diagnostics qui orienteront les recherches futures.

En matière de technologie, nous avons éprouvé les principaux procédés de fabrication, sans pouvoir toutefois améliorer de façon notable les performances. Certes, ces méthodes sont perfectibles ; on peut songer, par exemple, à trouver des conditions de synthèse plus favorables ou, dans le cas des cellules Cu₂O/Cu, à obtenir une croissance plus régulière de l'oxyde à partir d'un substrat monocristallin de cuivre. Mais, dans une optique à court terme, il peut sembler plus raisonnable d'approfondir les méthodes nouvelles que nous avons commencé à aborder : formation de jonctions Cu/Cu₂O par voie électrochimique ou préparation entièrement sous vide suivie de l'enrobage des cellules.

En matière de diagnostic, trois constatations ressortent essentiellement de la confrontation des résultats.

1) V_{∞} est toujours très inférieur à la hauteur de la barrière, ce qui révèle, dans les jonctions actuelles, des imperfections dues vraisemblablement à leur inhomogénéité.

2) Le paramètre n est toujours très important, ce qui laisse supposer que des états interfaciaux sont à l'origine de la formation de la barrière.

3) La longueur de diffusion, dans le matériau utilisé actuellement, est beaucoup trop petite pour assurer une conversion photovoltaïque acceptable. Ce n'est que par la compréhension des mécanismes impliqués par ces constatations et par la maîtrise des facteurs qui les commandent qu'il nous semble possible d'arriver à des améliorations qui rendent concurrentiels les capteurs à l'oxyde cuivreux.

Bibliographie

- [1] WANG, E. Y., TRIVICH, D., SAWALHA, H., THOMAS, G., Proc. COMPLES Int. Conf. Dhahran, Saudi Arabia (1975) *Helio-technique and Development* **1** (1976) 643.
- [2] TRIVICH, D., WANG, E. Y., KOMP, R. J., HO, F., 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Proc., Bâton Rouge (1976).
TOOTH, R. S., KILKSON, R., TRIVICH, D., *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 1117.
TRIVICH, D., POLLACK, G. P., *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 344.
- [3] TAPIERO, M., ZIELINGER, J. P. and NOGUET, C., *Phys. Status Solidi (a)* **12** (1972) 517.
NOGUET, C., TAPIERO, M., ZIELINGER, J. P., *Phys. Status Solidi (a)* **24** (1974) 565.
- [4] ZIELINGER, J. P., TAPIERO, M., NOGUET, C., *Ann. Phys.* **7** (1972) 95-114.
TAPIERO, M., Thèse, Strasbourg (1975).
- [5] TRIVICH, D., WANG, E. Y., KOMP, R. J., KAKAR, A. S., IEEE Conference (1978).
- [6] OLSEN, L. C., BOHARA, R. C., 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1975).
- [7] PADOVANI, F. A., *Semiconductors and Semimetals* (Academic Press).
- [8] TRIVICH, D., Communication privée.
- [9] CARD, H. C. and RHODERICK, E. H., *J. Phys. D : Appl. Phys.* **4** (1971) 1589.
- [10] OLSEN, L. C. and BOHARA, R. C., 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1975).
- [11] FAHRENBRUCH, A. L., ARANOVICH, J., COURRAGES, F., YIN, S. Y. and BUBE, R. H., Photovoltaic Solar Energy Conference, Proceedings of the International Conference, Luxembourg (sept. 1977).
- [12] NOGUET, C., *J. Physique* **31** (1970) 393-399.
- [13] GOODMAN, R. M., *J. Appl. Phys.* **32** (1961).
QUILLET, A. and GOSAR, M. P., *J. Physique Radium* **21** (1960) 575.
- [14] PASTRYNIAK, I., *Sov. Phys. Sol. State* **1** (1959) 888.
- [15] SZE, S. M., CROWELL, C. R. and KAHNG, D., *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 2534.