

MISE AU POINT

LA CONVERSION DE L'ENERGIE SOLAIRE ET LES CELLULES PHOTOELECTROCHIMIQUES

DHAHBI (ex HAMDI) M.
Institut National de Recherche
Scientifique et Technique
Borj - Cédria B. P 95 Hammam-Lif TUNIS - TUNISIE

RESUME

Plusieurs systèmes de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique ont été réalisés ces dernières années. Cet article fait l'objet d'une mise au point sur les cellules photoélectrochimiques proposées dans la littérature. A titre de comparaison, quelques résultats sur les cellules photovoltaïques sont cités.

I - INTRODUCTION

Depuis la crise de l'énergie des années soixante dix, un intérêt particulier a été porté aux systèmes capables de convertir l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique. Plusieurs systèmes et études expérimentales ont été proposés. Le côté fondamental de ces études s'étend de la physique des solides à l'électrochimie. La plupart de ces dispositifs sont basés sur l'excitation d'un électron par l'absorption de charge à l'interface.

Ces différents modes de conversion (photovoltaïque, photoélectrochimique...), qui ont fait l'objet d'études détaillées d'une part et d'articles de revue d'autre part (1-6), présentent plusieurs aspects en commun.

Dans cette revue, on se propose de présenter brièvement dans la première partie la conversion photovoltaïque. La deuxième partie sera consacrée à une étude plus détaillée de l'effet photoélectrochimique et aux cellules correspondantes (autogénérées et de stockage) proposées dans la littérature.

II - LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

1) L'effet photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque permet directement la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cet effet réside en la création d'une force électromotrice à partir de l'absorption de la lumière par un solide et plus particulièrement par une structure semi-conductrice.

L'absorption des photons génère des porteurs de charge sous forme de paires électrons-trous.

Sous l'effet, d'un champ électrique interne, ces paires sont séparées en électron et trous. Une structure de collecte efficace est nécessaire pour collecter le maximum d'électrons excités. Ainsi une photopile est constituée par un semi-conducteur bien choisi qui joue le rôle d'absorbant et d'une structure de collecte (jonction).

2) Les structures photovoltaïques :

Les différentes structures photovoltaïques sont les suivantes :

- a) Homojonction : Un seul semi-conducteur ayant deux ou plusieurs régions dopées différemment (N ou P).
- b) Hétérojonction : dans le cas où on utilise deux semi-conducteurs ayant des largeurs de bande interdite différentes.

- c) Diode Schottky : contact redresseur Métal - Semi conducteur.
- d) Diode M.I.S. : Métal - Isolant - Semi-conducteur.
- e) Diode S.I.S. : Semi-conducteur - Isolant - Semi conducteur.

La figure (1) représente les diagrammes énergétiques des différentes structures.

E_C, E_F, E_V et E_g désignent respectivement l'énergie de la bande de conduction, le niveau de Fermi, l'énergie de la bande de valence et la largeur de la bande interdite (gap).

Les caractéristiques essentielles pour qu'un matériau absorbe et génère des porteurs sont : la largeur de bande interdite, son coefficient d'absorption et la longueur de diffusion de ses porteurs mineurs.

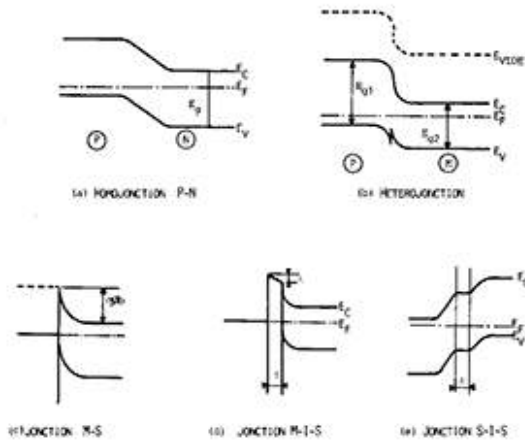


FIGURE 111
Diagrammes énergétiques des différentes structures

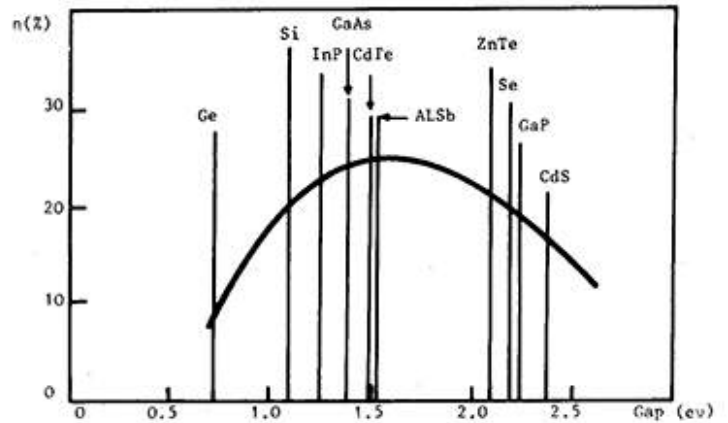


Figure - 2 -

La variation du rendement énergétique théorique en fonction de la largeur de bande interdite.

Tableau I (d'après Marfaing(2))

Type de Cellule	Rendement %
Si Jonction n/p	18
Si Structure MIS	12,5
Si Hétérojonction In ₂ O ₃ /Si p	12
Si amorphe Jonction p/n	5,5
GaAs n/GaAs p	19
idem + concentration X 10	23
GaAs Structure MIS	15
InP p/CdS n	15
Cu ₂ S p/CdS n couches minces	8
CuInSe ₂ p/CdS n	12
CdTe n/Cu ₂ Te p couches minces	7,5
CdTe p/CdS n	8
CdTe p/CdTe n	6-7

Tableau II (d'après Rodot (3))

Les filières de photopiles à exposition directe utilisant des couches minces de semi-conducteurs autres que le silicium cristallin

Matériau (1)	Cu ₂ S	Alliages Si-M	Ga As ou In P	Cd Te	In Se	Semi-cond. organique
Barrière	Hétéro-jonct. avec CdS	Hétéro-jonct. avec CdS	Schottky	Schottky	Schottky	Schottky
Meilleur rendement	9%	5%	6%	6%	0,7%	0,7%
Developpement	product. (2)	Pilote(3)	Laboratoire	Laboratoire	Laboratoire	Laboratoire

- (1) On peut aussi utiliser Cd Se Zn₃P₂, Cu In₂S₃, Se₂ / etc...
- (2) Rendement 5% espéré en production par procédé "Spray".
- (3) Rendement 3-5 % espéré en production, suivant la dimension des photopiles.

3) Quelques résultats :

Dans les tableaux I, II, et III (d'après (2, 3)) sont représentés à titre d'exemple, des photopiles réalisées dans les différentes filières, ainsi que leur rendement.

Le rendement des photopiles n'est pas le seul critère d'intérêt des filières. La technique de fabrication (niveau de développement, facilités d'automatisation, reproductibilité et finalement le coût) joue un rôle majeur. Il en est de même de la stabilité des photopiles de l'abondance et de l'innocuité des éléments composants (3).

III - LES CELLULES PHOTOELECTROCHIMIQUES

L'utilisation des effets photoélectrochimiques à l'interface semi-conducteur - Electrolyte permet soit la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique (cellules autogénérées ou cellules photovoltaïques "humides"), soit l'utilisation directe des échanges électroniques induits.

Ce mode de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique ou chimique remonte ses origines aux années soixante dix, pour les dispositifs à électrodes semi-conductrices avec les travaux de HONDA et FUJISHIMA (7.8).

1 - Principe :

1-1 L'Interface semi-conducteur - électrolyte :

L'électrochimie des semi-conducteurs ainsi que les traitements théoriques de l'interface semi-conducteur - Electrolyte ont fait l'objet de nombreux travaux (9 - 14). Dans ce travail, on se limite au comportement d'une photoélectrode semi-conductrice (type n) en contact avec une solution électrolytique.

Lorsqu'un semi-conducteur est mis en contact avec une solution contenant un couple rédox, comme dans le cas d'une électrode métallique l'équilibre se réalise par un transfert de charge entre les deux phases. Les deux niveaux de Fermi (Fig. 3) du semi-conducteur $(E_F)_{S.C}$ et de la solution $(E_F)_{Sol}$ s'alignent. Il y a formation d'une double couche dont la structure dépend de la concentration des porteurs de charges mobiles et immobiles des deux côtés de l'interface.

L'excès de charge dans le semi-conducteur ne se répartit pas sur la surface, comme serait le cas pour un métal (Fig. 4a), mais il se distribue dans une région de charge d'espace. Cette distribution de charge est analogue à celle de la double couche qui se forme en solution (couche diffuse).

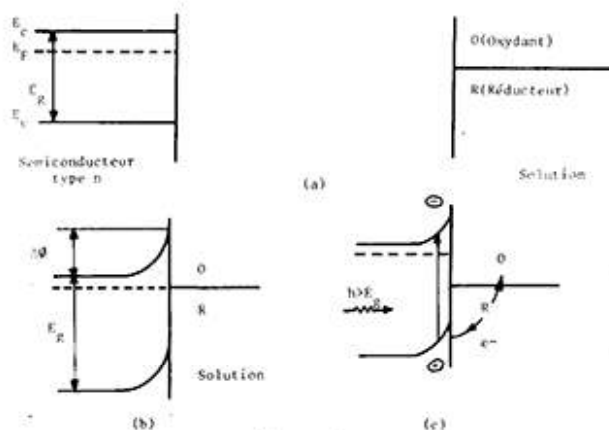


Figure - 3 -

- Diagrammes énergétiques de l'interface semi-conducteur type n-Electrolyte
 (a) - Avant le contact
 (b) - A l'équilibre à l'obscurité.
 (c) - Sous illumination.

Tableau III (d'après Rodot (3))

Les filières de photopiles utilisant la concentration du rayonnement

Filière	Multicolore (1)	Ga As	Si
Semi-conducteur photosensible (et barrière utilisée)	Empilement monolithique de plusieurs cellules. Ex.: Ga _{0,2} Al _{0,8} As/Ga As ou Ga Al As P/Ga In As P etc. (jonctions p-n)	(jonctions p-n, ou hétérojonct. p-n)	(jonctions p-n)
Concentration (2)		1 000	
Meilleur rendement		18 à 23 %	12
Température admissible		200°C	4
Développement	Etudes préliminaires	Laboratoire	Prod

(1) Il existe aussi des systèmes multicolores à séparation spéciale, utilisant par ex 2 photopiles Ga As et Si. Un rendement global de 29 % a été obtenu.
 (2) Outre les systèmes usuels de concentration de rayonnement direct. On étudie également des concentrateurs de lumière diffuse avec changement de fréquence, constitués de plaques luminescentes.
 Le rendement des photopiles n'est pas le seul critère d'intérêt des filières. La technique de fabrication (niveau de développement, facilités d'automatisation, reproductibilité, finalement le coût) joue un rôle majeur. Il en est de même de la stabilité de photoabondance et de l'innocuité des éléments composants (3).

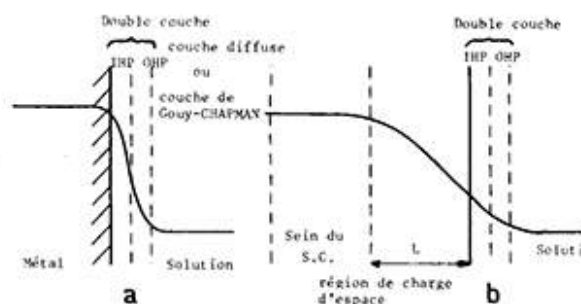


Figure - 4-

- Diagramme schématique des diverses régions et le profil de potentiel à travers elles

(a) cas d'un Métal-Solution
 (b) cas d'un Semiconducteur - Solution.

Une différence de potentiel s'établit dans l'interphase. Le champ électrique résultant se manifeste par une courbure de bande (Fig. 3b). L'excès de trous dans la région de charge d'espace se déplace vers l'interface.

Le potentiel pour lequel il n'y a pas d'excès de charge dans le semi-conducteur est le potentiel de charge nulle E_z . Puisqu'il n'y a pas de champ électrique ni de charge d'espace, les bandes ne sont pas courbées d'où l'appellation "potentiel de bande plate" E_{Fb} (Flat - band).

- Diagrammes énergétiques de l'interface semi-conducteur type n-Electrolyte

- a) - Avant le contact
- b) - A l'équilibre à l'obscurité
- c) - Sous illumination.

1-2 Détermination du potentiel de bande plate :

Une jonction semi-conducteur - Electrolyte est analogue à une diode Schottky (Fig. 1c) où la phase liquide joue le rôle du métal.

Le potentiel de bande plate est un paramètre important pour la détermination des niveaux de Fermi relatifs de l'électrolyte et du semi-conducteur, et de la courbure de bande. Il peut être déterminé soit par des mesures de capacité soit par des mesures de photocourant en fonction du potentiel appliqué à l'électrode (6).

a) Mesures de capacité :

A l'équilibre, la capacité différentielle de l'interface semi-conducteur / Electrolyte est reliée au potentiel appliqué à l'électrode par la relation de Mott - SCHOTTKY :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{141 \times 10^{32}}{\epsilon \xi N_D} \left(E - E_{Fb} - \frac{kT}{e} \right)$$

où E , N et ϵ représentent respectivement le potentiel appliqué, la concentration des donneurs par centimètre cube, et la constante diélectrique du semi-conducteur. Le trace de la droite $\frac{1}{C^2} = f(E)$, fournit le potentiel de bande plate et la concentration des donneurs N_D .

b) Mesures du photocourant :

Dans le cas d'un semi-conducteur type n, le photocourant est relié au potentiel appliqué par la relation suivante :

$$E \cong E_{Fb} - \left(\frac{I}{\alpha L_0 e I_0} \right)^2$$

où I , α , L_0 et I_0 représentent respectivement la densité totale de courant généré, le coefficient d'absorption du matériau, la largeur de la couche de déplétion et le flux de photons. A partir de la courbe $I^2 = f(E)$, qui est une droite, on détermine le potentiel de bande plate E_{Fb} .

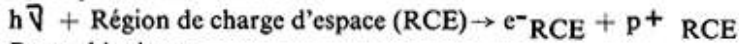
1-3 Photoeffet sur électrode semi-conductrice :

L'absorption des photons d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite du semi-conducteur ($h\nu > E_g$) génère des paires électrons trous dans la région de charge d'espace.

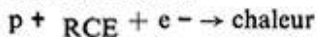
Sous l'effet du champ électrique les porteurs majoritaires se déplacent vers l'intérieur du semi-conducteur et les porteurs minoritaires vers la surface (Le courant net total est diminué par des recombinaisons). Ainsi l'illumination de l'interface semi-conducteur - Electrolyte favorise l'oxydation des espè-

ces réduites présentes dans la phase liquide (Fig. 3c). Les différentes étapes ci-dessus peuvent être schématisées par les équations suivantes (10) :

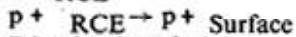
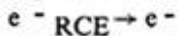
Absorption de la lumière :



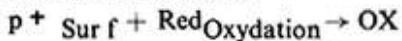
Recombinaison :



Séparation de charge :



Réaction interfaciale :



Sous illumination, la distribution de charge s'écarte de son état d'équilibre dans l'obscurité. Les photoélectrons et les phototrous sont caractérisés par des quasi-niveaux de Fermi $E_{F,P}^*$ (Fig. 5a). On observe une diminution de la courbure de bande et un relèvement du niveau de Fermi du matériau dans le cas d'un semi-conducteur type n (Fig. 5b). Un photopotential (ΔE photo) peut être mesuré en utilisant une électrode de référence.

Il faut noter que les photoeffets sont sur des matériaux de type n que pour des couples rédox dont le potentiel est plus positif que E_{Fb} . Dans ce cas les bandes sont courbées vers le bas, les porteurs majoritaires tendent à s'accumuler près de la surface (formation d'une couche d'accumulation).

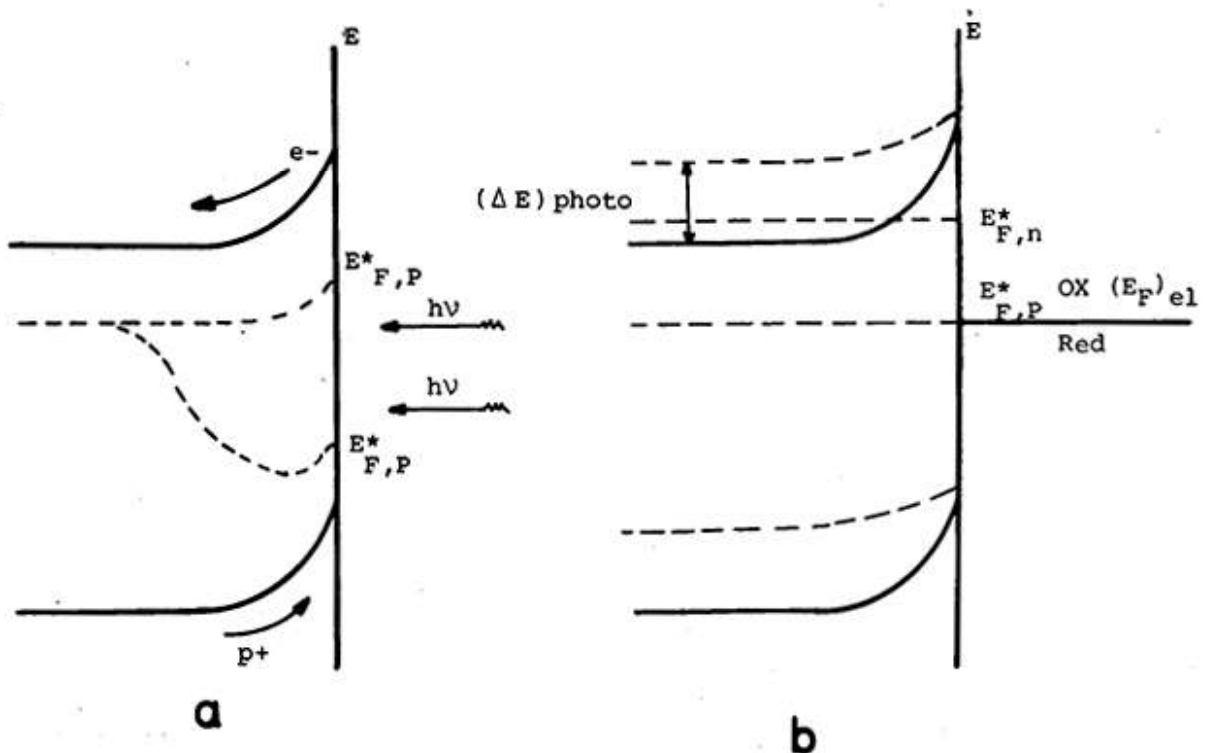


Figure - 5 -

Diagrammes énergétiques (S.C.n/Sol)

(a) - Séparation des paires électrons-trous et les quasi-niveaux de Fermi

(b) - (—) à l'obscurité

(---) sous illumination

2 - Différents types de cellules photoélectrochimiques :

Selon la constitution de la solution, on peut distinguer trois types de cellules (ou piles) photoélectrochimiques.

On peut les schématiser comme suit :

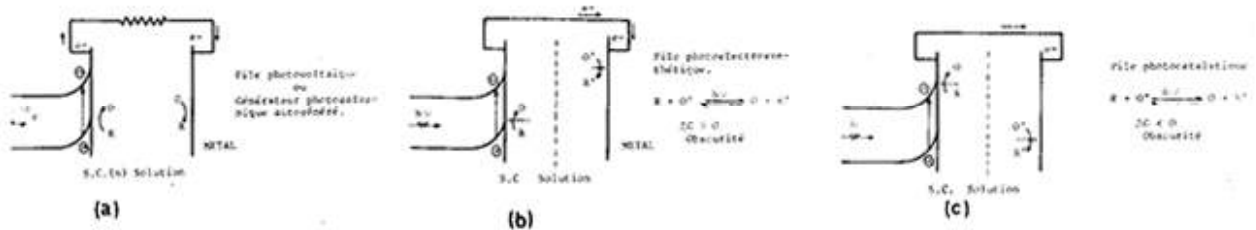


Figure 6 : Schéma des différentes cellules photoélectrochimiques.

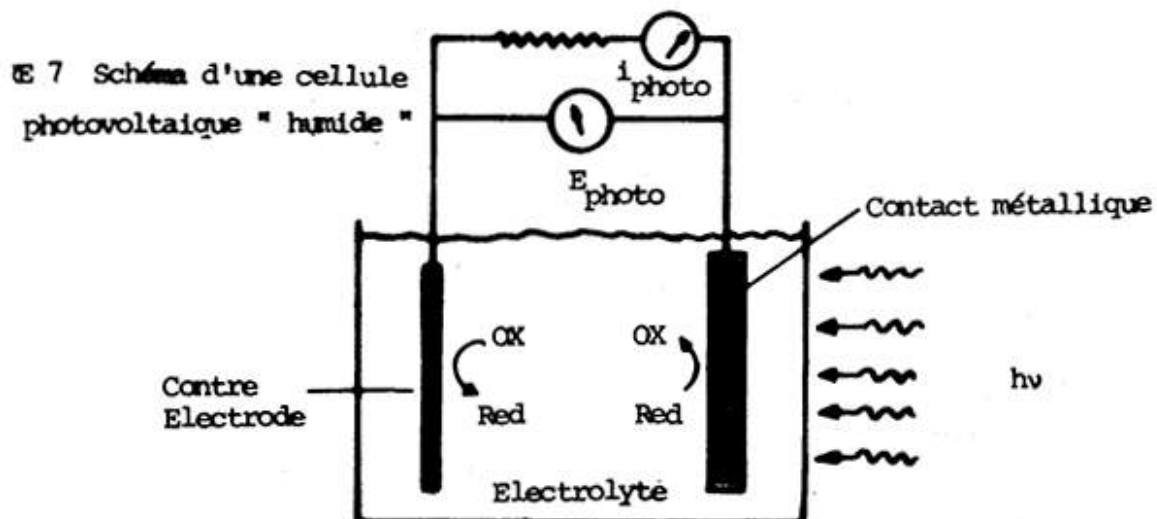
2.1 - Piles photovoltaïques ou cellules photovoltaïques "HUMIDES" (Fig. 7) :

Dans cette pile, la quantité d'oxydant fabriquée à l'anode est exactement égale à la quantité réduite à la cathode. Le bilan chimique est nul, aucune espèce n'est consommée. L'énergie des photons est au moins en partie convertie en énergie électrique.

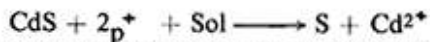
Les premiers essais ont été réalisés avec une électrode de dioxyde de titane (TiO₂) et le couple O₂/OH⁻ (15 - 18).

Du fait que le TiO₂ (E_g = 3eV) ne permet d'utiliser que 3% du spectre solaire, le rendement global de conversion de l'énergie solaire de ces cellules reste faible (< 1%).

Un effort important a été consacré à une meilleure adaptation des gaps au spectre solaire. Les études ont été orientées aux semi-conducteurs à bandes plus étroites, tels que CdX (X = Se et Te), GaY (Y = P et As) WX₂ (X = S et Se) et MoX₂ (X = S et Se).



La première cellule à rendement acceptable (6% sous AM1) a été proposée par Gerisher (19). Elle est constituée d'un monocristal de CdS (E_g = 2,4) en contact avec une solution de KCl concentrée contenant le couple rédox Fe(CN)₆³⁻ / Fe(CN)₆⁴⁻. Mais le système est instable à cause de la dégradation du CdS en Cd²⁺ et S par les trous accumulés à la surface ; selon l'équilibre suivant :



D'autres études (20, 21) ont montré la stabilité de l'électrode de CdS dans une solution de polysulfure ($\text{S}^{2-} / \text{S}_2^{2-}$).

Le CdSe a été étudié sous plusieurs formes (monocristallin, polycristalline et couche mince) on obtient des rendements de 5 à 8% (23 - 25).

Différentes méthodes ont été suggérées pour améliorer la stabilité du n-Cd Se/ polysulfures telles que l'agitation de l'électrolyte (Fig. 8a). D'après les travaux de Noufi et Coll (22), la déposition par voie électrochimique d'une couche de polypyrrole sur une électrode de Cd Se protège cette dernière de la photocorrosion.

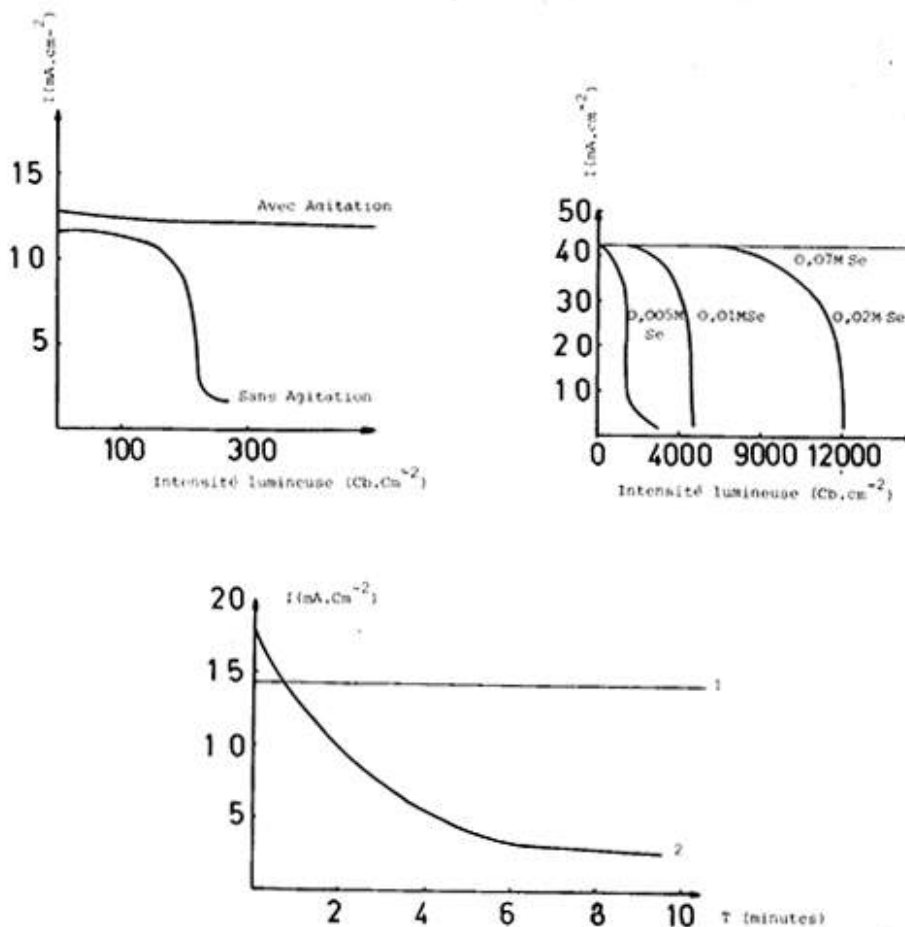


Figure - 8 -

a) Effet de l'agitation sur la stabilité du courant de court circuit du système n CdS < 000 > / 1M Na₂ S 1M S - 1 M NaOH/C (d'après (23))

b) Effet de l'addition de Se sur la stabilité du courant de court circuit du système n-cdSe > 1120 > 1M Na₂ S - 1M NaOH (d'après Heller et Miller (23))

c) Effet de la déposition d'une couche de polypyrrole sur une phoande de n-CdSe en milieu Fe (CN)₆ (d'après Noufi et Coll. (22).

- 1) En absence de polymère
- 2) En présence d'une couche de polymère.

Une photoanode de CdTe est instable dans une solution de polysulfure (27). Cependant, son utilisation (monocristal) avec une solution de polyséleniures donne un rendement de 8,4% (28). Avec le n-CdTe en solution aqueuse contenant CN^- et le couple rédox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ on obtient environ 16% (22).

Le GaAs ($E_g = 1,4 \text{ eV}$) est un des matériaux qui s'adaptent le mieux au spectre solaire. Il a fait l'objet de plusieurs travaux en présence de différents couples rédox tels que : Ferro / Ferricyanure (26), polyséleniures (29 - 32) et polytellurures (33). Les rendements de ces systèmes sont respectivement environ 10,5, 12 et 3,8%. La déposition d'une couche de polymère de polypyrrole sur une électrode de GaAs en milieu non aqueux (méthanol comme solvant) stabilise le système (26). De telles cellules ont été soumises à une illumination continue, pendant 100h sans qu'aucune dégradation n'ait été observée.

Des taux de conversion de 10,2 et 9,4% (34 - 37) sont obtenus respectivement avec n-WSe₂ et n-MoSe₂ en contact avec une solution aqueuse contenant le couple rédox $\text{I}_3^- / \text{I}^-$. Ces systèmes sont caractérisés par leur stabilité et la constance de leur photocourant.

La stabilité du système monocristal de MoSe₂ - $\text{Br}_3^- / \text{Br}^-$ en solution aqueuse a été vérifiée par son illumination de façon continue durant 70 jours par une lampe quartz halogène (100 mW / cm²) (22).

D'autres matériaux ont été testés pour la conversion photoélectrochimique de l'énergie solaire en énergie électrique (Bi₂S₃, CuInSe₂ et semi-conducteurs type p).

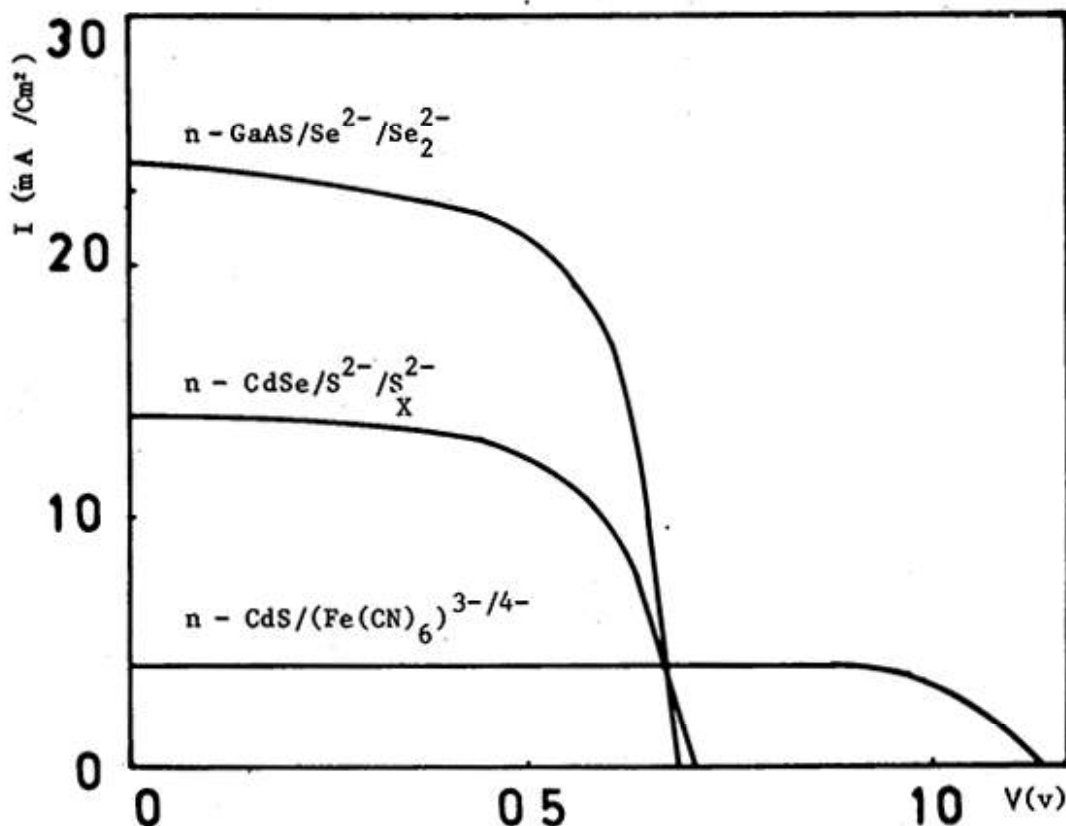


Figure - 9 -

- Caractéristiques I (V) de quelques cellules autogénérées (d'après Gerischer (38)).

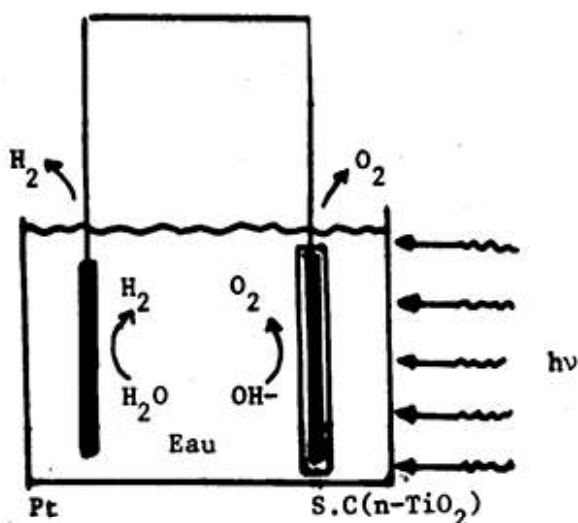
Tous ces résultats montrent que le rendement des cellules photoélectrochimiques sont comparables à celui des cellules photovoltaïques (Tableaux I, II, III). Cependant, aucun dispositif photoélectrochimique n'a été commercialisé, ni fabriqué à l'échelle industrielle. Quelques brevets (16, 39) ont été déposés dont la faisabilité technique et économique reste à être effectuée.

2.2 - Les piles photoélectrosynthétiques - électrolyse photoassistée :

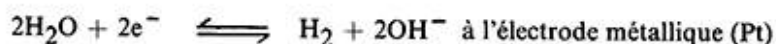
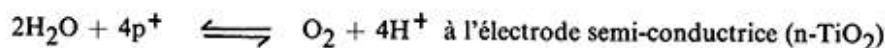
Dans ce type de cellules la solution doit contenir deux couples rédox séparés par une membrane (Fig. 3b). Une application particulière est la photodécomposition de l'eau (Fig. 10). L'eau peut jouer le rôle d'oxydant (H_2O/O_2) ou de réducteur (H_2O/H_2) ou (O_2/OH^-), les deux systèmes rédox étant distants de 1,23 V.

Figure - 10 -

Schéma d'une cellule d'électrolyse photoassistée.



La première cellule de photoélectrolyse de l'eau a été proposée par FUJISHIMA et HONDA (7,8) utilisant une électrode de TiO_2 type n et une contre électrode de platine (Fig. 1). Les réactions de décomposition de l'eau sont :



Seulement le photovoltage était insuffisant pour la production d'oxygène sans application d'une supplémentaire de l'ordre de 0,25 - 0,5V.

Le mauvais rendement est dû d'une part au grand gap de TiO_2 (3eV) (rendement quantique très faible) et d'autre part pour des considérations thermodynamiques (40), la position des bandes est défavorable (bande de conduction juste au dessus de $E.H_2O/H_2$). L'addition de $CoSO_4$ ou $Co(ClO_4)_2$ molaire à une solution de H_2SO_4 0,5M supprime la photodissolution anodique de TiO_2 (41, 42).

D'autres semi-conducteurs avec une bande de conduction à la surface au dessus de $E.H_2O/H_2$ ont été essayés tels que $SrTiO_3$ (43, 44), $BaTiO_3$ (45), $KTaO_3$ (46), Nb_2O_5 (37) et SnO_2 (48). Mais ces oxydes s'adaptent moins au spectre solaire étant donné que leur bande interdite est plus large que celle de TiO_2 . Des non oxydes tels que CdS (10, 49) CdSe (50) CdTe (51), GaAs (52) et Si (53, 54) ont été utilisés pour l'électrolyse photoassistée. Mais le problème majeur de ces matériaux est la photodécomposition.

Dans le but d'augmenter la force de déplacement des charges dans les cellules photoélectrochimiques, Nozilk (55) et YONEYAMA et Coll (56) suggèrent la combinaison d'électrodes de types p et de type n, les deux étant illuminées simultanément. Cette technique a l'avantage de permettre le couplage des semi-conducteurs à faibles gaps.

CONCLUSION

Les études des cellules photoélectrochimiques à électrodes semi-conductrices montrent que la stabilité des photoélectrodes reste le problème majeur. Les solutions à ces problèmes nécessitent des études systématiques des différents processus à l'interface semi-conducteur / électrolyte telles que le transfert de charge, les cinétiques de réactions et le rôle des états de surface.

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie R. BENNACEUR, Professeur, Faculté des Sciences de Tunis, d'avoir attiré son attention sur l'intérêt de la photoélectrochimie.

Soumis en Août 84

Accepté en Décembre 84

BIBLIOGRAPHIE

- 1) M. RODOT, Acta Electronica, (1975), 18, 345.
- 2) Y. MARFAING, L'actualité chimique, (1978), 1, 7.
- 3) M. RODOT, Entropie, (1980), 96, 28.
- 4) A. LAUGIER, J.A. Roger, "Les photopiles solaires", Technique et Documentation, (1981).
- 5) P. CLECHET, C. MARTELET, J.R. MARTIN et R. OLIER, l'actualité chimique, (1978), 11, 17.
- 6) K. Lal CHOPRA et S. RANJAN DAS, "Thin Film Solar Cells", Plenum Press, New York, (1983).
- 7) A. FUJISHIMA et K. HONDA, Bull. Chem. Soc. Japan, (1971), 44, 1148.
- 8) A. FUJISHIMA et K. HONDA, Nature, (1972), 238, 37.
- 9) H. GERISCHER, in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 1 (Ed. P. Delahey), Interscience, (1961), p. 139.
- 10) H. GERISCHER, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, (1975), 58, 263.
- 11) V. A. MYAMLIN and YU. V. PLESKOV, "Electrochemistry of semiconductors", Plenum Press, New York, (1967).
- 12) S. ROY MORRISON "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York, (1980).

- 13) M. D. ARCHER, *J. Appl. Electrochim.*, (1975), 5, 17.
- 14) P. J. HOLMES, *The Electrochemistry of semi-conductors*, Acad. Press, (1962).
- 15) J. G. MAVROIDES, D. I. TCHERVEV, J. A. KAFALAS et D. F. KOLESAR, *Mat. Res. Bull.*, (1975), 10, 1023.
- 16) F. JUILLET et J. R. MARTIN, Brevet 75 16-161 du 23 Mai 1975.
- 17) D. LASER et A. J. BARD, *J. Electrochem. Soc.*, (1976), 123, 1027.
- 18) W. GISSLER, P. L. LENSİ, N. S. Pizzini, *J. Appl. Electrochem.*, (1976), 6, 9.
- 19) H. GERISCHER and J. GOBRECHT, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* (1976), 80, 327.
- 20) A. B. ELLIS, S. W. KAISER et M. S. WRIGHTON, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), 98, 6855.
- 21) A. HELLER, K. C. CHANG et B. MILLER, *J. Electrochem. Soc.*, (1977), 124, 697.
- 22) S. DEB, W. L. WALLACE et R. NOUFI, Abstracts of the fourth Annual Photovoltaic Advanced Research and Development conference, Colorado (Nov. 1980), p. 291.
- 23) A. HELLER et B. MILLER *Electrochim. Acta*, (1980), 25, 29.
- 24) B. MILLER, A. HELLER, M. ROBBINS, S. MENZES, K. C. Chang et J. Thomson, *J. Electrochem. Soc.*, (1977), 124, 1019.
- 25) C. J. LIN et J. H. WANG, *Appl. Phys. Lett.*, (1980), 36, 852.
- 26) R. NOUFI, D. TENCH et L. WARREN, *J. Am. Chem. Soc.* (1977), 99, 309.
- 27) A. HELLER, G. P. SCHWARTZ, R. G. VADIMISKY, S. MENEZES et B. MILLER, *J. Electrochem. Soc.*, (1978), 125, 1623.
- 28) A. HELLER, K. C. CHANG et B. MILLER, *J. Am. Soc.* (1978), 100, 684.
- 29) B. PARKINSON, A. HELLER et B. MILLER, *Appl. Phys. Lett.* (1978), 33, 521.
- 30) B. PARKINSON, A. HELLER et B. MILLER, *J. Electrochem. Soc.* (1979), 126, 954.
- 31) K. C. CHANG, A. HELLER, B. SCHWARTZ, S. MENEZES et B. MILLER, *Science*, (1977), 196, 1097.
- 32) S. MENEZES, A. HELLER et B. MILLER, *J. Electrochem. Soc.*, (1980), 127, 1268.
- 23) A. B. ELLIS, J. M. BOLTS, S. W. KAISER et M. S. WRIGHTON, *J. Am. Soc.*, (1977), 99, 2848.
- 34) H. TRIBUTSCH et J. C. BENNETT, *J. Electroanal Chem.* (1977), 101, 7633.
- 35) H. TRIBUTSCH, *J. Electrochem. Soc.*, (1978), 125, 1086.

- 36) J. GOBRECHT, H. GERISHER et H. TRIBUTSCH, *J. Electrochem. Soc.*, (1978), 125, 2085.
- 37) F. F. FAN, H. S. WHITE, B. WHEELER et A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, (1980), 127, 518.
- 38) H. GERISCHER, in "Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar energy conversion" (Ed. F ; Cardon, W. P. Gomes et W. Dekeyser) Plenum Press, New York, (1981) p. 247.
- 39) United States Patent n° 4021 323 - J. S. KILBY et Coll.
n° 136 436 - J. S. KILBY et COLL.
- 40) H. GERISCHER, *J. Electroanal. Chem.*, (1977), 82, 133.
- 41) L. A. HARRIS, D. R. CROSS et M. E. GERSTNER, *J. Electrochem. Soc.*, (1977), 124, 839.
- 42) L. A. HARRIS et R. H. WILSON, *J. Electrochem. Soc.* (1976), 123, 1010.
- 43) T. WATANABE, A. FUJISHIMA et K. HONDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1976), 49, 355.
- 44) M. S. WRIGHTON, A. B. ELLIS, P. T. WOLEZANSKI, D. L. MORSE, H. B. ABRAHAMSON et D. S. GINLEY, *J. Am. Soc.* (1976), 98, 2774.
- 45) J. H. KENNEDY et K. W. FRISE, *J. Electrochem. Soc.*, (1976), 123, 1683.
- 46) A. B. ELLIS, E. W. KAISER et M. S. WRIGHTON, *J. Phys. Chem.*, (1976), 80, 1325.
- 47) P. CLECHET, J. MARTIN, R. OLIVIER et C. VALLONY, *C. R. Acad. Sc.*, (1976), 282, 887
- 48) K. KIM et H. LAITIMEN, *J. Electrochem. Soc.*, (1975), 122, 53.
- 49) H. GERISCHER et E. MEYER, *Z. Phys. Chem.*, (1971), 74, 302.
- 50) R. A. L. VAN DEN BERGHE, W. P. GOMES et F. CARDON, *Z. Phys. Chem.*, (1974), 92, 91.
- 51) K. OHASHI, J. MC CANN et J. O'M. BOCKRIS, *Nature*, (1977), 266, 610.
- 52) A. YAMAMOTO et S. YANO, *J. Electrochem. Soc.* (1975), 122, 260.
- 53) J. O'M. BOCKRIS et K. VOSAKI, *J. Electrochem. Soc.*(1977), 124, 225.
- 54) P. A. KOHL, S. N. FRANK et A. J. BARD, *J. Electrochem. Soc.*, (1977), 124, 225.
- 55) A. J. NOZIK, *Appl. Phys. Lett.*, (1976), 28, 150.
- 56) H. YONEYAMA, H. SAKAMOTO et H. TAMURA, *Electrochem. Acta.*, (1975), 20, 34.