

Matériaux pour la conversion photovoltaïque

Daniel Lincot

Summary

Materials for photovoltaic conversion

This paper presents and compares the materials and architectures state of art used for the fabrication of solar cells. Silicon materials are widely used and occupy about 99 % of the photovoltaic market, both with crystalline and amorphous states. Semiconductors based on III-IV compounds are used in a limited way in epitaxial structures for high efficiency cells. An important development of II-VI and I-III-VI₂ compounds is observed associated to the successful fabrication of polycrystalline thin film solar cells based on CdTe and Cu(In,Ga)Se₂ with cell efficiencies close to 19 %. The role of chemistry and interfaces is pointed out. The presentation ends with new approaches for solar cells based on nanostructured hybride materials, as dye sensitized cells which shows the possibility for new concepts in photovoltaic junctions.

Mots-clés

Photovoltaïque, cellules solaires, Si, GaAs, CdTe, CuInSe₂, colorant.

Key-words

Photovoltaic, solar cells, Si, GaAs, CdTe, CuInSe₂, dye.

La possibilité de convertir l'énergie solaire directement en énergie électrique a pris corps il y a une cinquantaine d'années avec l'apparition des premières cellules photovoltaïques au silicium cristallin comme le montre la *figure 1*. Aujourd'hui, leur rendement maximum atteint 24,4 % en laboratoire pour 12 à 16 % au niveau des modules commercialisés. Les modules à base de silicium (cristallin et amorphe) représentent pratiquement 99 % de la production mondiale annuelle (250 MWc).

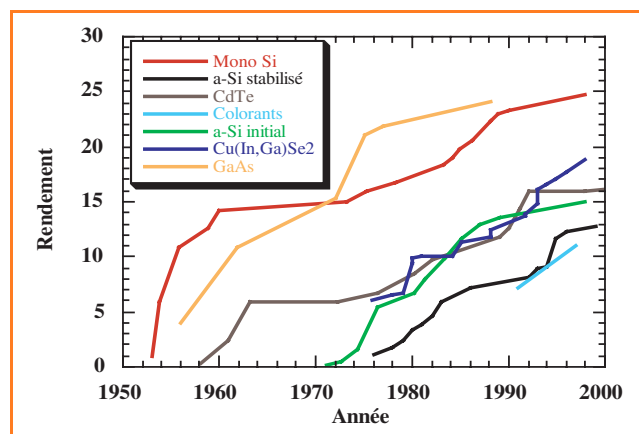


Figure 1 - Évolution des rendements record sur cellules de laboratoire des différentes filières de matériaux photovoltaïques. GaAs monocristallin (jonction simple), Silicium monocristallin, Couches minces de Cu(In,Ga)Se₂, Couches minces de CdTe, Couches minces de silicium amorphe (avant et après stabilisation), Hybride d'oxyde de titane nanoporeux et de colorants.

N'y aurait-il donc qu'un seul matériau photovoltaïque, le silicium, ou plutôt qu'un seul « élément » photovoltaïque, Si, qui se déclinerait ensuite en plusieurs matériaux suivant sa structure : cristalline, amorphe... ? En fait, d'autres familles de matériaux basées sur GaAs, InP, CdTe, CuInSe₂ existent et connaissent pour les deux dernières un développement

remarquable. La demande croissante d'utilisation des énergies renouvelables suscite une recherche permanente de cellules moins chères et plus efficaces. Cet article se propose de faire un panorama de ces matériaux et des perspectives dans ce domaine.

Principe de la conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est basée sur l'absorption des photons dans une jonction semi-conductrice illustrée dans la *figure 2* dans le cas d'une homojonction. Celle-ci conduit à la génération de paires électron-trou (processus G) qui sont ensuite séparées grâce à la présence d'un champ électrique à l'interface entre les zones n et p de la jonction. Il en résulte l'apparition d'un photocourant dans le circuit extérieur, I_i , qui s'ajoute au courant normal de la diode à l'obscurité. La caractéristique courant tension donnée par la relation simplifiée :

$$I = I_0 \exp(qV/kT) - I_i \quad (1)$$

est schématisée dans la *figure 3*. Elle présente un quadrant dans lequel le système est moteur ($P = VI < 0$). La puissance maximale est obtenue au point de fonctionnement :

$$P_m = I_{cc} \cdot V_{co} \cdot FF \quad (2)$$

où I_{cc} est le courant de court circuit, V_{co} la tension de circuit ouvert et FF le facteur de forme. Le rendement de conversion photovoltaïque est le rapport entre P_m et la puissance lumineuse incidente P_i :

$$\eta = P_m/P_i \quad (3)$$

Le spectre solaire s'étend du proche ultraviolet au proche infrarouge, avec un maximum entre 0,5 et 0,9 micron, pour une puissance incidente d'environ 100 mW.cm⁻². Seuls les photons d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite (E_g) étant absorbés (*figure 2*, processus G), le photocourant augmente lorsque E_g diminue. La tension maximale que peut

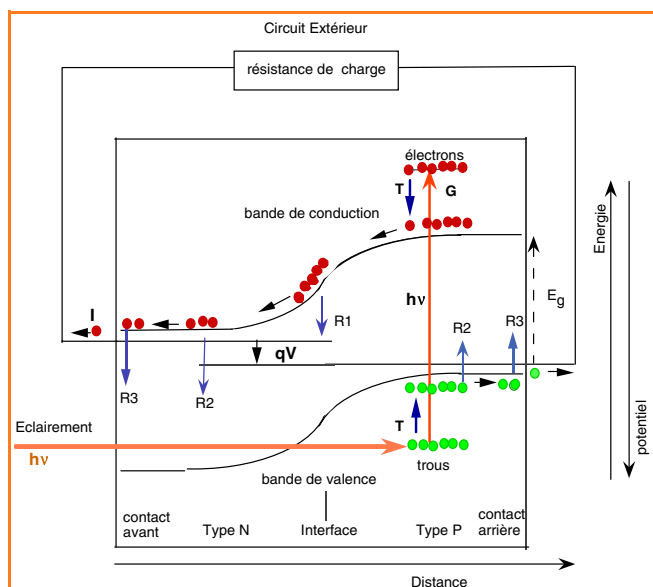


Figure 2 - Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque dans le cas d'une homojonction. E_g : largeur de bande interdite (gap) ; G : création de paires électron-trou par absorption de photons d'énergie $h\nu$, T : pertes par thermalisation des paires électron-trou ; qV : énergie de séparation des niveaux de Fermi sous éclairage ; V étant la tension apparaissant aux bornes extérieures de la cellule. R_i représente les processus de pertes par recombinaison des paires électron-trou : 1) au niveau de la jonction électrique, 2) au sein des couches n et p en volume, 3) au niveau des interfaces avec les contacts avant et arrière. I est le photocourant généré dans le circuit extérieur.

délivrer le matériau correspond également à la largeur de bande interdite et diminue avec celle-ci. Le rendement maximal pour une jonction simple présente par conséquent une courbe en cloche, atteignant environ 33 % pour des valeurs de E_g comprises entre 1 et 1,6 eV environ. L'obtention de rendements élevés est limitée par des mécanismes T et R indiqués dans la figure 2. La réalisation d'une cellule solaire de qualité implique non seulement des matériaux de qualité, mais également de savoir faire d'excellentes diodes et ce, sur des m^2 . On peut considérer la photovoltaïque comme de la « macroélectronique ».

Panorama des différents matériaux photovoltaïques

Le silicium

Le silicium cristallin : c-Si

Le silicium cristallin ($E_g = 1$ eV) est bien connu en tant que matériau photovoltaïque. La présence de dislocations et de joints de grains a été un facteur initialement limitant vis-à-vis de l'utilisation du silicium polycristallin. Cependant, ces défauts peuvent être passivés chimiquement par l'action d'autres éléments comme l'aluminium (effet « getter » dans les plaquettes de type p, réalisées à partir du contact arrière en Al), le phosphore ou l'hydrogène. Cela a permis d'atteindre des rendements plus élevés avec les cellules polycristallines (20 % en laboratoire). De ce fait, l'augmentation du caractère polycristallin, très favorable en matière de coûts, n'est plus considérée comme un problème insurmontable et de nouvelles technologies de croissance se développent, comme la technologie dite du creuset froid (le silicium fondu est maintenu confiné par induction

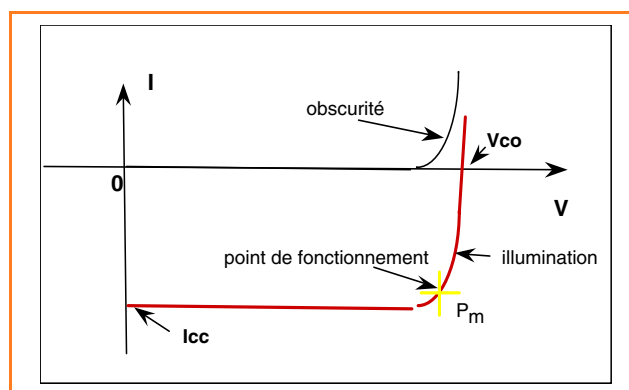


Figure 3 - Caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire à l'obscurité et sous éclairage. Définition des principaux paramètres associés.

électromagnétique), où les tailles des grains sont de l'ordre du mm ou moins. Afin de s'affranchir de l'étape de découpe mécanique, se développent également des procédés de tirage direct de rubans à partir de bains fondus. De nombreux travaux portent actuellement sur l'élaboration de couches de 10 à 200 μm d'épaisseur, directement sur des substrats de type céramique, verre, ou métal. Les méthodes utilisées sont l'épithaxie en phase liquide, la sérigraphie de poudres ou la projection fusion de poudres par plasma. Le dépôt chimique en phase vapeur se développe également pour le dépôt de couches de quelques microns d'épaisseur sur verre.

Le silicium amorphe : a-Si

Le silicium à l'état amorphe possède des propriétés différentes du silicium cristallin, avec une bande interdite plus grande ($E_g = 1,75$ eV) et des coefficients d'absorption beaucoup plus élevés permettant d'utiliser des épaisseurs de l'ordre du micron, accessible facilement par des méthodes de dépôt en phase vapeur. La plus répandue est le dépôt chimique assisté par plasma (PECVD) à partir de silane (SiH_4) à basse température (200 °C-400 °C), compatible avec l'utilisation d'un substrat verrier. L'adjonction d'éléments dopants phosphore (type n) et bore (type p) permet la fabrication d'homojonctions comme pour c-Si. Les propriétés optimales sont obtenues avec le silicium amorphe hydrogéné en passivant les défauts associés aux liaisons pendantes par l'insertion d'hydrogène atomique à hauteur de 20 à 30 %. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des cellules triples avec un rendement stabilisé de 13 % sur une cellule de laboratoire (figure 1), passant à 7,9 % pour le module. Dans le cas de cellules simples, le rendement des modules commerciaux est de l'ordre de 5 à 6 %. Les techniques sont au point, et la production industrielle se développe.

La possibilité d'utiliser d'autres formes structurales du silicium, intermédiaires entre l'amorphe et le cristallin, est apparue récemment. Il s'agit de silicium appelé polymorphe qui est une structure amorphe dans laquelle des clusters cristallisés sont présents (figure 4). Celle-ci est obtenue dans des conditions particulières de dépôt PECVD, à la limite de la réaction de nucléation en phase homogène. De tels matériaux composites, encore au niveau de la recherche, semblent prometteurs pour réduire les phénomènes de dégradation sous éclairage et améliorer les propriétés de transport. Des rendements allant jusqu'à 10 % ont été obtenus pour des couches déposées sur verre.

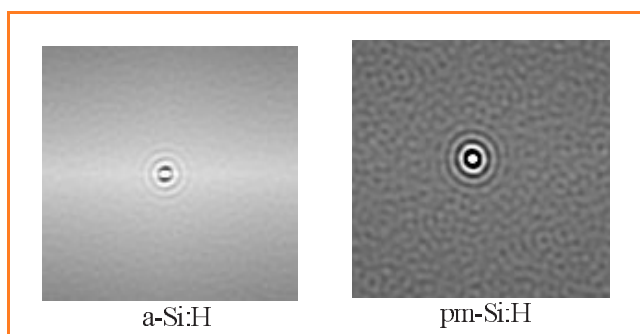


Figure 4 - Image de l'ordre à courte distance dans du silicium polymorphe par rapport au silicium amorphe, obtenue par traitement des clichés de microscopie électronique à transmission à haute résolution (Fontcuberta A., Morral I., Hofmeister H., Roca i Cabarrocas P., 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2000).

Les matériaux III-V

Les matériaux constitués par la combinaison d'éléments de la colonne III (Ga,In) et de la colonne V, sous forme de binaires (GaAs : $E_g = 1,5$ eV, InP : $E_g = 1,25$ eV...), de ternaires ((Ga,In)As...) ou de quaternaires ((As,P)...), constituent, après le silicium, la famille de semi-conducteurs qui a été la plus étudiée pour la conversion photovoltaïque. Les technologies associées à ces matériaux ont atteint une sophistication remarquable dans les années 80 (figure 1), et ont permis des rendements très élevés avec des cellules monocristallines multicouches (≈ 30 %). L'intérêt pour les filières III-V, après avoir baissé du fait de leur coût très élevé, semble remonter avec les projets de systèmes travaillant sous concentration optique pour lesquels le rendement augmente. On passe par exemple de 30 à 34,2 % d'un éclairage normal à un éclairage concentré 100 fois. Notons que ces matériaux ne sont pas encore maîtrisés sous forme de couches minces polycristallines.

Les matériaux II-VI

Si on s'écarte encore d'un cran de part et d'autre de la colonne IV du Si, on obtient une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs, les composés II-VI comme CdTe, CdS, CdSe, (Cd,Hg)Te, ZnTe, ZnS. Là encore, des possibilités très étendues de propriétés électriques et optiques de l'infrarouge lointain à l'UV ont permis très tôt de disposer d'une classe de semi-conducteurs aux propriétés ajustables. Les II-VI possèdent également des absorbeurs très bien adaptés au spectre solaire avec en particulier le CdTe ($E_g = 1,5$ eV). Contrairement au silicium et aux III-V, ce n'est pas dans le domaine des cellules monocristallines que les performances des II-VI se sont révélées, mais dans celui des couches minces polycristallines déposées directement sur substrat de verre. Un rendement record de 16,4 % a été obtenu en 2001. La clé du succès a été la combinaison entre CdTe et $CdCl_2$, utilisé initialement comme agent de frittage du CdTe en couches minces, qui s'est révélée conduire à une amélioration remarquable des propriétés des couches. Un simple recuit à l'air leur confère un caractère p. Cela a ouvert la voie aux premières applications industrielles des cellules au CdTe en couches minces, que l'on prépare maintenant par de nombreuses méthodes allant de la sublimation à courte distance (CSS) en phase vapeur à l'électrolyse. Ainsi, des modules de près d'un m^2 préparés

par électrodépôt, ont récemment atteint 10,6 % de rendement. Cette découverte a marqué une rupture déterminante dans l'approche du photovoltaïque. En effet, contrairement au Si et aux III-V, pour lesquels les contraintes sur la pureté et la qualité structurale sont très grandes, les conditions d'obtention des propriétés du CdTe sont plus « flexibles », le matériau devient beaucoup plus tolérant aux écarts de composition et à la présence de défauts.

L'obtention de rendements élevés repose en fait sur l'optimisation de l'ensemble de la structure des cellules, de type hétérojonction : verre/ SnO_2 /CdS/CdTe/contact, éclairée du côté verre à travers le SnO_2 ($E_g = 3,7$ eV). La jonction n-p est formée spontanément après recuit entre CdS qui reste n et CdTe qui devient p. Le recuit, en plus de recristalliser et de conférer les propriétés aux couches de CdTe et de CdS, transforme l'interface abrupte en une interface graduelle suite à la formation de ternaires Cd(Te,S) par diffusion. Cette transition structurale et compositionnelle (limitée à environ 10 à 20 nm), qui permet d'accommoder la différence de près de 10 % entre les paramètres de maille et d'éliminer les défauts associés à l'interface, est probablement la clé de la qualité des jonctions. Ainsi, les recuits apparaissent déterminants dans ce type de filière.

De nombreuses recherches ont lieu actuellement, d'une part pour analyser les phénomènes physico-chimiques mis en œuvre dans ces processus qui restent encore largement incompris, et d'autre part pour améliorer la jonction en travaillant par exemple sur la nature de l'oxyde transparent conducteur (par exemple : $CdSnO_3$, $ZnSnO_3$) – le remplacement du CdS par un matériau présentant une bande interdite plus grande – et sur le contact ohmique arrière sur le CdTe de type p, qui reste un point délicat.

Les matériaux I-III-VI₂

En fait, la classe de matériaux qui tend à s'imposer actuellement au côté de Si est celle des composés I-III-VI₂ dits chalcopyrite, par analogie avec le minéral $CuFeS_2$, autour du composé de base $CuInSe_2$ (noté CIS). Dans le CIS, l'élément de la colonne II est remplacé par une paire cuivre + indium, celle-ci étant placée dans des sous réseaux cationiques séparés (phase ordonnée basse température). A partir du CIS, par substitution partielle indium/gallium ou/et sélénium/soufre, on obtient toute une famille de composés compatibles entre eux ($Cu(In,Ga)(S,Se)_2$) comme le sont les III-V. Les largeurs de bande interdite sont adaptables entre 1 eV pour le CIS et 1,7 eV pour $CuGaSe_2$. Contrairement au CdTe, la structure qui s'est imposée, verre/molybdène/ $Cu(In,Ga)Se_2$ (appelé CIGS)/CdS/ZnO, travaille avec un éclairage venant du côté du CIGS (20-30 % de gallium) à travers la couche d'oxyde transparent conducteur de ZnO dopée Al ($E_g = 3,3$ eV). Les principaux succès ont été obtenus en utilisant le dépôt par co-évaporation des trois éléments, avec des rendements record de près de 19 % (figure 1), atteignant 12,8 % pour des modules pilotes et 16,2 % pour des minimodules. La figure 5 montre la photo d'une coupe transverse réalisée dans un module, représentative de l'apparence pourtant « peu sophistiquée » de la jonction. L'obtention de couches de qualité s'est faite par affinement progressif, et souvent empirique, des procédures de co-évaporation et de leur composition (rapport In/Ga). Ces procédures font indirectement appel aux mêmes principes que pour le CdTe où les binaires à bas point de fusion (Cu_xSe) présents durant la croissance jouent le même rôle que $CdCl_2$. Le caractère p est obtenu en jouant

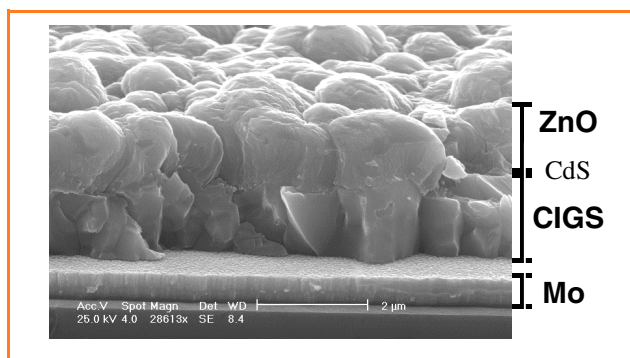


Figure 5 - Photographie en microscopie électronique à balayage d'une section transversale d'une cellule au $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ provenant de la ligne pilote de production de ZSW (Allemagne) fabricant des modules de 11 à 13 % de rendement. Source : Dr M. Powalla.

sur les écarts à la stœchiométrie. Comme pour le CdTe, ce résultat repose sur des équilibres avec des espèces chimiques complexes. Ainsi, dès lors que le dépôt se fait en présence d'une pression suffisamment élevée de sélénium, les propriétés requises sont obtenues avec une bonne tolérance vis-à-vis des déviations de composition. Ce même résultat peut être également obtenu en recuisant des couches pré-déposées sous atmosphère de sélénium. Cette approche en deux étapes, parallèle à celle utilisée pour CdTe, est à la base des procédés dits de deuxième génération pour les cellules au CIS. De la même façon, pour faire une bonne cellule, il faut aussi un bon partenaire. Dans le cas du CIS, c'est aussi le CdS qui s'est imposé jusqu'à présent. De nombreuses études portent sur son remplacement afin de ne pas utiliser de Cd dans la filière CIS. Le contact arrière entre les couches de Mo et de CIGS est également important du fait de la formation d'une couche interfaciale de MoSe_2 .

La stabilité des jonctions a beaucoup surpris car la migration ionique du cuivre est aisée dans le CIGS. Pourquoi n'a-t-on pas la dégradation rapide observée dans le cas des jonctions CdS/ Cu_2S ? En fait, l'origine de ce phénomène n'est pas cinétique... mais thermodynamique, car le potentiel électrochimique du cuivre dans le CIS est plus faible que dans le CdS, ce qui est le contraire pour le Cu_2S . Le cuivre n'a donc pas tendance à migrer dans le CdS.

Un dernier élément illustratif du caractère interactif des éléments de la jonction concerne la découverte, par hasard, du rôle bénéfique du sodium dans les propriétés des couches de CIS lorsque des substrats de remplacement en verre de verre (sodocalcique) ont donné de meilleurs résultats que les substrats sans sodium (borosilicate) utilisés jusqu'alors. Le sodium provenait simplement de la diffusion des ions sodium du verre à travers la couche de molybdène durant la croissance. Le rôle des ions sodium est maintenant mieux compris, et leur présence est intégrée de façon contrôlée dans la fabrication actuelle des films de CIGS.

Ainsi, l'obtention de bonnes performances des cellules CIGS, et ce de façon tolérante vis-à-vis des conditions expérimentales, semble le fruit d'une conjonction assez exceptionnelle de plusieurs phénomènes favorables. Cette souplesse du système permet également d'utiliser d'autres méthodes de dépôt que la co-évaporation ; la combinaison du dépôt de films métalliques par pulvérisation cathodique suivie d'un recuit sous sélénium est également développée industriellement. Des recherches se développent pour mettre au point des méthodes encore moins onéreuses

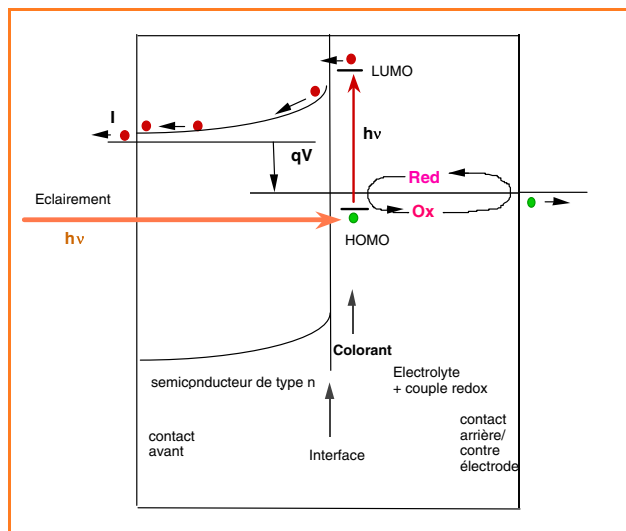


Figure 6 - Structure et principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques électrochimiques à base de colorants.

comme la sérigraphie de poudre et l'électrolyse. Notons enfin les travaux faits sur les ternaires de plus grande bande interdite CuGaSe_2 (1,7 eV) et CuInS_2 (1,7 eV), *a priori* mieux adaptés que le CIGS. Les rendements obtenus sont cependant significativement inférieurs (10-11 %) du fait d'une moins bonne qualité de l'interface.

Les oxydes poreux

Il y a une dizaine d'années, est née une nouvelle génération de cellules photovoltaïques basée sur l'utilisation de colorants dont le principe est indiqué figure 6. Il s'agit d'un principe nouveau par rapport aux cellules solaires classiques à jonctions (figure 2) où la génération des paires électrons-trou est réalisée dans une monocouche de molécules de colorant située à l'interface (transition Homo-Lumo), les phases adjacentes servant uniquement à transporter les porteurs après séparation. Le photocourant généré avec des interfaces « planes » est très faible. L'innovation est venue de l'idée d'utiliser des électrodes poreuses permettant de démultiplier la surface effective (figure 7). De telles électrodes ont pu être obtenues par frittage de poudres nanométriques d'oxydes (TiO_2 ou ZnO) sur un substrat de verre/oxyde d'étain. Ainsi, un film de 10 μm d'épaisseur constitué de particules de 15 nm conduit à une surface développée de 2 m^2 par cm^2 projeté ! Sensibilisé par un complexe de ruthénium (figure 7), l'électrode prend une couleur marron-rouge caractéristique d'une forte absorption de la lumière. Plongée dans un électrolyte (en général non aqueux comme l'acétonitrile) contenant le couple oxydo-réducteur iode/iodure (ou plutôt I^-/I_3^-) avec en vis-à-vis une contre-électrode de verre/ SnO_2 , la cellule formée est capable d'atteindre actuellement des rendements de 11 %. Les études en cours portent sur le remplacement de l'électrolyte par une phase solide transparente (CuSCN,CuI). Ces travaux ouvrent la voie à une catégorie nouvelle de matériaux photovoltaïques, les oxydes, qui étaient déjà importants en tant qu'électrodes conductrices transparentes, mais qui deviennent avec cette approche, sous forme poreuse, des éléments actifs au cœur de la cellule. L'étroite relation avec les molécules de colorants inciterait même à parler de matériaux hybrides nanostructurés. Au plan conceptuel, on peut aussi parler de l'émergence de

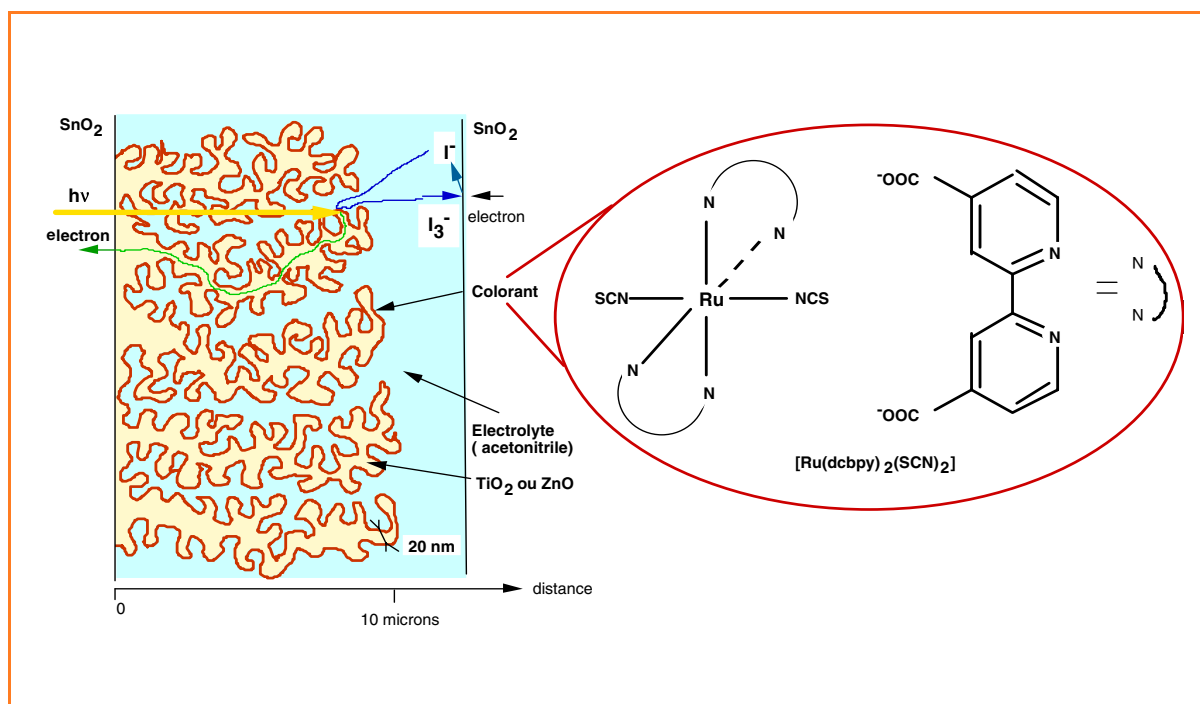


Figure 7 - Structure d'une cellule à colorant à électrode poreuse.

dispositifs photovoltaïques moléculaires à réseaux interpénétrés, qui n'est pas sans rappeler l'organisation des systèmes biologiques.

Les polymères

L'utilisation des polymères est également considérée dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Les jonctions basées uniquement sur des films de polymères conjugués (polythiophène, polyacétylène, polyaniline...) se sont révélées peu performantes jusqu'à l'introduction également dans ce domaine du concept de réseaux interpénétrés. Dans ce cas, des polymères de type donneur d'électrons sont mélangés avec des accepteurs d'électrons, de façon à séparer les paires électron-trou comme pour les cellules à colorants précédentes. Les résultats les plus remarquables (rendement de 2,5 %) ont été obtenus récemment en combinant des polymères dérivés du polyparaphénylènevinylène (PPV) avec un réseau interconnecté de dérivés de fullerène (C_{60}). Les molécules de fullerène sont capables de capter l'électron à partir de l'état excité du PPV, tandis que le trou reste sur le PPV, les charges ainsi séparées transitant ensuite dans leurs réseaux respectifs vers les contacts.

Conclusions et perspectives

Ce panorama de l'état actuel des recherches sur la conversion photovoltaïque montre un élargissement progressif des gammes de matériaux étudiés et des principes mis en œuvre. On peut souligner la tendance à aller vers des matériaux de plus en plus complexes, à la fois conducteurs ioniques et électroniques, et dont les propriétés s'ajustent d'elles-mêmes. L'importance croissante de l'utilisation des recuits thermiques réactifs ($CdCl_2$ pour CdTe, Se pour CIGS, H_2 , Al ou P pour Si) dans la fonctionnalisation de couches précurseurs préalablement déposées de façon simple est à noter. Un autre enseignement clé est l'importance, non

seulement du matériau, mais de son environnement dans le dispositif complet. On a beaucoup dit que la chance du silicium était aussi d'avoir des interfaces de grande qualité avec son oxyde naturel SiO_2 . De la même façon, les combinaisons CdTe/CdS et CIGS/CdS sont des associations assez uniques... On peut d'ailleurs étendre ces raisonnements aux nouvelles structures à réseaux interpénétrés.

Enfin, tous ces développements doivent être intégrés dans une réflexion plus large concernant les potentialités de la conversion photovoltaïque. En effet, alors même que des rendements de 20 % représentent déjà une prouesse scientifique et technique, il ne faut pas oublier que le rendement de conversion potentiel du rayonnement solaire est de plus de 85 % et afficher de nouveaux objectifs ambitieux, comme celui d'atteindre les 40 %. Un tel défi est à même de stimuler de nouvelles recherches amont dans le domaine, et prépare à de futurs développements techniques. Ces questions sont activement discutées au sein de la communauté scientifique et différentes options sont considérées. Trois jonctions en cascade permettraient par exemple des rendements supérieurs à 60 %, en réduisant simplement les pertes par thermalisation (processus T dans la figure 2). Ce type d'approche est déjà utilisé pour les cellules tandem aSi/aSiGe et GaAs/GaAlAs. Il faudrait pouvoir encore rajouter un étage, et aussi transférer ces concepts aux cellules CdTe et CIGS. D'autres options mettant en œuvre des structures à puits quantiques, à électrons chauds... conduisent à des valeurs du même ordre. La réalisation de telles structures complexes (combinaison d'éléments en série et en parallèle) représente un réel défi en matière de matériaux, de structure multicouches ou composites, et d'interfaces multiples. Il n'est pas impossible qu'au-delà des pistes privilégiant la combinaison de jonctions classiques, émergent à plus long terme des approches nouvelles impliquant par exemple des réseaux interpénétrés, et utilisant des techniques de formation non conventionnelles, dont on peut lire les prémisses dans les recherches actuelles.



Daniel Lincot

est Directeur de recherches CNRS et directeur du Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (UMR 7575) de l'ENCP*.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
E-mail : lincot@ext.jussieu.fr

Pour en savoir plus

- Goetzberger A., Hebling C., Photovoltaic materials, past, present, future, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2000**, 62, p. 1.
- Shah A., Torres P., Tscharnner R., Wyrsh N., Keppner H., Photovoltaic Technology : the case of thin film solar cells, *Science*, **1999**, 285, p. 692.
- Schock H., Pfisterer F., *Thin Film Solar Cells: the early years*, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, **2000**, p. 269.
- Green M., Third generation photovoltaics: Ultralight conversion efficiency at low cost, *Progress in photovoltaics*, **2001**, 9, p. 123.
- Gratzel M., Photoelectrochemical cells, *Nature*, **2001**, 414, p. 338.
- Bube R., Photovoltaic Materials, Series on Properties of Semiconductor materials, *Imperial College Press*, **1998**.
- Guillemoles J.-F., Cowache P., Lusson A., Fezzaa K., Boisivon F., Vedel J., Lincot D., One step electrodeposition of CuInSe₂: improved structural, electronic and photovoltaic properties by annealing under high selenium pressure, *J. Applied Physics*, **1996**, 79, p. 7293.