

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680036753.1

[51] Int. Cl.

H01L 31/0256 (2006.01)

H01L 31/0272 (2006.01)

H01L 31/072 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100576571C

[22] 申请日 2006.9.29

[21] 申请号 200680036753.1

[30] 优先权

[32] 2005.10.6 [33] DE [31] 102005047907.3

[86] 国际申请 PCT/EP2006/066895 2006.9.29

[87] 国际公布 WO2007/039562 德 2007.4.12

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.2

[73] 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H-J·施特策尔

[56] 参考文献

CN1500160A 2004.5.26

US2003/0051752A1 2003.3.20

审查员 谢朝方

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 杨晓光 李 峰

权利要求书 4 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

光伏有源半导体材料、光伏电池、及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种包括光伏有源半导体材料的光伏电池。所述光伏有源半导体材料是分子式(I)、分子式(II)或它们的组合物的材料,包括(I) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ 和(II) $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$, 其中 M_nTe_m 和 Me_aM_b 为掺杂剂,其中 M 代表选自 Si、Ge、Sn、Pb、Sb 和 Bi 的至少一种元素,而 Me 代表选自 Mg 和 Zn 的至少一种元素,其中 $x=0-0.5$, $y=0.0001-0.05$, $n=1-2$, $m=0.5-4$, $a=1-5$ 以及 $b=1-3$ 。

1. 一种光伏有源半导体材料，其是分子式 (I) 的、分子式 (II) 的或它们的组合物的材料：



M_nTe_m 和 Me_aM_b 均为掺杂剂，其中 M 是选自硅、锗、锡、铅、铟和铋的至少一种元素，而 Me 是选自镁和锌的至少一种元素，且

$$x=0 \text{ 至 } 0.5$$

$$y=0.0001 \text{ 至 } 0.05$$

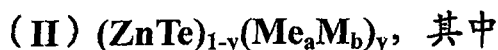
$$n=1 \text{ 至 } 2$$

$$m=0.5 \text{ 至 } 4$$

$$a=1 \text{ 至 } 5, \text{ 以及}$$

$$b=1 \text{ 至 } 3.$$

2. 一种包括光伏有源半导体材料的光伏电池，其中所述光伏有源半导体材料是分子式 (I) 的、分子式 (II) 的或它们的组合物的材料：



M_nTe_m 和 Me_aM_b 均为掺杂剂，其中 M 是选自硅、锗、锡、铅、铟和铋的至少一种元素，而 Me 是选自镁和锌的至少一种元素，且

$$x=0 \text{ 至 } 0.5$$

$$y=0.0001 \text{ 至 } 0.05$$

$$n=1 \text{ 至 } 2$$

$$m=0.5 \text{ 至 } 4$$

$$a=1 \text{ 至 } 5, \text{ 以及}$$

$$b=1 \text{ 至 } 3.$$

3. 根据权利要求 2 的光伏电池，其中所述掺杂剂是选自 Si_3Te_3 、GeTe、SnTe、

PbTe、Sb₂Te₃、Bi₂Te₃、Mg₂Si、Mg₂Ge、Mg₂Sn、Mg₂Pb、Mg₃Sb₂、Mg₃Bi₂、ZnSb、Zn₃Sb₂和 Zn₄Sb₃的至少一种化合物。

4. 根据权利要求 2 的光伏电池,其包括所述分子式(I)的、所述分子式(II)的或它们的组合物的材料的至少一个 p 导电吸收层。

5. 根据权利要求 2 的光伏电池,包括 n 导电透明层,所述 n 导电透明层包括选自氧化铟锡、掺杂氟的氧化锡、掺杂铋的氧化锌、掺杂镓的氧化锌、掺杂铟的氧化锌和掺杂铝的氧化锌的至少一种半导体材料。

6. 根据权利要求 2 的光伏电池,其包括至少一个 p 导电层、至少一个 n 导电层、以及基底,所述至少一个 p 导电层包括所述分子式(I)的、所述分子式(II)的或它们的组合物的材料,所述基底为涂敷有导电材料的玻璃板、柔性金属箔或柔性金属片。

7. 一种用于制造根据权利要求 1 的光伏有源半导体材料或者根据权利要求 2 至 6 中任何一项的光伏电池的方法,其包括制造分子式 Zn_{1-x}Mg_xTe 或 ZnTe 的半导体材料的层以及将掺杂剂 M_nTe_m或 Me_aM_b引入到所述层中。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中制造具有 0.1 至 20μm 的厚度的所述半导体材料的层。

9. 根据权利要求 7 的方法,其中通过选自溅射、电化学沉积和无电沉积的至少一种沉积工艺来制造所述层。

10. 根据权利要求 7 的方法,其中通过以下步骤制造分子式 Zn_{1-x}Mg_xTe 的溅射靶,其中 0<x≤0.5:

a) Zn、Te 和 Mg 在抽空的熔融石英管中在 800 至 1200℃下,反应 1 至 100 小时,以给出材料,

b) 在基本上排除大气中的氧和湿气的条件下冷却之后,磨碎所述材料,以给出具有 1 至 30μm 的颗粒尺寸的粉末,以及

c) 在 300 至 1200℃的温度下,在 5 至 500MPa 的压力下,以及 0.2 至 10 小时的施压时间下,热压所述粉末。

11. 根据权利要求 7 的方法,其中通过以下步骤制造分子式 ZnTe 的溅射靶:

a) Zn 和 Te 在抽空的熔融石英管中在 800 至 1200℃下,反应 1 至 100 小时,

以给出材料,

b) 在基本上排除大气中的氧和湿气的条件下冷却之后, 磨碎所述材料, 以给出具有 1 至 30 μm 的颗粒尺寸的粉末, 以及

c) 在 300 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 在 5 至 500MPa 的压力下, 以及 0.2 至 10 小时的施压时间下, 热压所述粉末。

12. 根据权利要求 7 的方法, 其中通过以下步骤制造分子式 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ 的溅射靶, 其中 $0 < x \leq 0.5$:

a) Zn、Te、Mg 和 M 在抽空的熔融石英管中在 800 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下, 反应 1 至 100 小时, 以给出材料,

b) 在基本上排除大气中的氧和湿气的条件下冷却之后, 磨碎所述材料, 以给出具有 1 至 30 μm 的颗粒尺寸的粉末, 以及

c) 在 300 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 在 5 至 500MPa 的压力下, 以及 0.2 至 10 小时的施压时间下, 热压所述粉末。

13. 根据权利要求 7 的方法, 其中通过以下步骤制造分子式 $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ 的溅射靶:

a) Zn、Te 和 M 在抽空的熔融石英管中在 800 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下, 反应 1 至 100 小时, 以给出材料,

b) 在基本上排除大气中的氧和湿气的条件下冷却之后, 磨碎所述材料, 以给出具有 1 至 30 μm 的颗粒尺寸的粉末, 以及

c) 在 300 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 在 5 至 500MPa 的压力下, 以及 0.2 至 10 小时的施压时间下, 热压所述粉末。

14. 根据权利要求 7 的方法, 其中通过以下步骤制造分子式 $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$ 的溅射靶:

a) Zn、Te、Me 和 M 在抽空的熔融石英管中在 800 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下, 反应 1 至 100 小时, 以给出材料,

b) 在基本上排除大气中的氧和湿气的条件下冷却之后, 磨碎所述材料, 以给出具有 1 至 30 μm 的颗粒尺寸的粉末, 以及

c) 在 300 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 在 5 至 500MPa 的压力下, 以及 0.2 至 10

小时的施压时间下，热压所述粉末。

15. 根据权利要求 10 或 11 的方法，其中在所述步骤 b) 中，使得在所述步骤 a) 中获得的所述材料与掺杂剂 M_nTe_m 一起研磨。

16. 根据权利要求 11 的方法，其中在所述步骤 b) 中，使得在所述步骤 a) 中获得的所述材料与掺杂剂 Me_aM_b 一起研磨。

17. 根据权利要求 10 至 14 中任何一项的方法，其中在 400 至 700℃ 的温度下执行所述步骤 c)。

光伏有源半导体材料、光伏电池、及其制造方法

技术领域

本发明涉及光伏电池以及存在于其中的光伏有源半导体材料。

背景技术

光伏有源材料是将光转化成电能的半导体。其原理已经公知很长时间并且在工业上得到了应用。工业上应用的大多数太阳能电池是基于晶体硅（单晶的或多晶的）的。在 p 和 n 导电硅之间的边界层中，入射光子激发半导体的电子，从而将它们从价带跃迁到导带。

价带和导带之间的能隙的量值限定太阳能电池的最大可能效率。就硅而言，此值为日光辐射的约 30 %。相比而言，因为一些电荷载流子通过各种过程复合且因此不再有效，所以实际上获得约 15 % 的效率。

DE 102 23 744 A1 公开了可选的光伏有源材料和其中存在这些材料的光伏电池，其具有将效率降低到更低的程度的损耗机构。

由于约 1.1eV 的能隙，对于实际应用，硅具有很高的价值。能隙的降低会将更多的电荷载流子推入导带中，但电池电压变低。相似地，更大的能隙会产生更高的电池电压，但由于可得到的被激发光子更少，因此产生的可用电流更低。

已经提出了许多配置以获得更高的效率，例如在串叠型电池中的具有不同能隙的半导体的串联配置。然而，这些由于它们复杂的结构，从而非常难于经济地实现。

一种新的构思包括在能隙内产生中间能级（上转换）。例如在 Proceedings of the 14th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion-Quantasol 2002, March 17-23, 2002, Rauris, Salzburg,

Austria; “Improving solar cells efficiencies by the up-conversion”, Tl. Trupke, M.A. Green, P. Würfel 或者 “Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at intermediate Levels”, A. Luque and A. Marti, Phys. Rev. Letters, Vol.78, No. 26, June 1997, 5014-5017 中描述了这种构思。在 1.995eV 的带隙和 0.713eV 的中间能级的能量的情况下, 最大效率计算为 63.17%。

已经在例如体系 $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_x\text{Te}_{1-x}$ 或者 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y\text{Te}_{1-y}$ 中利用光谱方法证实了这样的中间能级。在 “Band anticrossing in group II-O_xVI_{1-x} highly mismatched alloys: $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_x\text{Te}_{1-x}$ quaternaries synthesized by O ion implantation”, W. Walukiewicz et al., Appl. Phys. Letters, Vol 80, No.9, March 2002, 1571-1573; 以及 “Synthesis and optical properties of II-O-VI highly mismatched alloys”, W. Walukiewicz et al., Appl. Phys. Vol 95, No.11, June 2004, 6232-6238 中描述了这一点。按照这些作者的观点, 通过以负电性显著更强的氧离子置换阴离子晶格中的部分碲阴离子, 而提高带隙中所期望的中间能级。这里, 通过薄膜中的离子注入而以氧置换碲。这类材料的显著缺点在于氧在半导体中的溶解度极低。这就形成例如其中 y 大于 0.001 且热力学不稳定的化合物 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{O}_y$ 。经过长时间的辐照, 其分解成稳定的碲化物和氧化物。期望以氧置换多达 10 原子%的碲, 但是这样的化合物不稳定。

室温下直接带隙为 2.25 eV 的碲化锌由于其大带隙将是用于中间能级技术的理想的半导体。可以以锰连续而容易地替换碲化锌中的锌, 其中带隙提高至 MnTe 的约 3.4 eV (“Optical Properties of epitaxial ZnMnTe and ZnMgTe films for a wide range of alloy compositions”, X. Liu et al., J. Appl. Phys. Vol. 91, No. 5, March 2002, 2859-2865; “Bandgap of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: non linear dependence on composition and temperature”, H.C. Mertins et al., Semicond. Sci. Technol. 8(1993) 1634-1638)。

光伏电池通常包括 p 导电吸收体以及包括例如氧化铟锡、掺杂氟的氧化锡、掺杂铋的氧化锌或掺杂铝的氧化锌的 n 导电透明层。

例如,通过将金属锗、锡、铟、铋或铜的金属卤化物引入分子式为 ZnTe 和/或 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的半导体材料中,获得具有在能隙中的中间能级的吸收体,其中 $x=0.01-0.7$,优选处于每摩尔碲从 0.005 到 0.05 摩尔的量。

以负电性更强的卤化物离子对半导体晶格中的碲部分置换,显然导致在带隙中形成所期望的稳定的中间能级。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种具有高效率和高电功率的光伏电池。特别地,本发明的另一个目的是提供一种包括可选的热力学稳定的光伏有源半导体材料的光伏电池,该光伏有源半导体材料包括能隙中的中间能级。

根据本发明,通过包括光伏有源半导体材料的光伏电池实现该目的,其中所述光伏有源半导体材料是分子式 (I) 的、分子式 (II) 的或它们的组合物的材料:

(I) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ 和

(II) $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$, 其中

M_nTe_m 和 Me_aM_b 均为掺杂剂,其中 M 是选自硅、锗、锡、铅、铟和铋的至少一种元素,而 Me 是选自镁和锌的至少一种元素,并且

$x=0$ 至 0.5

$y=0.0001$ 至 0.05

$n=1$ 至 2

$m=0.5$ 至 4

$a=1$ 至 5

$b=1$ 至 3。

本发明还提供一种分子式 (I) 的、分子式 (II) 的或它们的组合物的光伏有源半导体材料:

(I) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ 和

(II) $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$, 其中

M_nTe_m 和 Me_aM_b 均为掺杂剂,其中 M 是选自硅、锗、锡、铅、铟和

铋的至少一种元素，而 Me 是选自镁和锌的至少一种元素，并且

$x=0$ 至 0.5

$y=0.0001$ 至 0.05

$n=1$ 至 2

$m=0.5$ 至 4

$a=1$ 至 5 以及

$b=1$ 至 3 。

具体实施方式

完全令人意外地，发现当使用分子式 (I) 或 (II) 或它们的组合物的碲化物时，可以无需卤化物离子的引入。

假设所述的碲化物以这样的方式与晶格中的金属离子 $M=Si$ 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 和/或 Bi 相互作用，以便它们在 Zn^{2+} 离子附近被负极性化而在 Te^{2-} 离子附近被正极性化，例如



且结果形成期望的中间能量级。镁似乎增强这种效果，因为其负电性比锌更强。

在本发明的优选实施例中，所述掺杂剂 (M_nTe_m 或 Me_aM_b) 是选自 Si_3Te_3 、 $GeTe$ 、 $SnTe$ 、 $PbTe$ 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Te_3 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 Mg_3Sb_2 、 Mg_3Bi_2 、 $ZnSb$ 、 Zn_3Sb_2 和 Zn_4Sb_3 的至少一种化合物。

例如，作为纯物质的 Sb_2Te_3 具有 $0.3eV$ 的带隙。如果用 $2mol\%$ 的 Sb_2Te_3 掺杂 $ZnTe$ ，则除了 $ZnTe$ 的 $2.25-2.3eV$ 的带隙之外，还在 $0.8eV$ 处发现吸收。

还可以组合所述掺杂剂。

用于本发明的光伏电池中的半导体材料令人惊讶地具有高达 $100\mu V/$ 度的高塞贝克系数和高电导率。这种行为表明该新颖的半导体不仅可以被光激发还可以被热激发，因此有助于光量子的更好利用。

本发明的光伏电池的优点在于，所使用的分子式 (I) 的、分子式 (II)

的或它们的组合物的光伏有源半导体材料是热力学稳定的。此外，由于存在于半导体材料中的掺杂剂在光伏有源半导体材料的能隙中产生中间能级，因此本发明的光伏电池具有大于15%的高效率。如果没有中间能级，则只有能量至少为能隙能量的光子才能将电子或电荷载流子由价带跃迁到导带。具有较高能量的光子也有助于提高效率，并产生与损失为热量的带隙相比过剩的能量。对于在根据本发明所采用半导体材料中出现并可被部分占据的中间能级，更多的光子可促进激发。

本发明的光伏电池优选包括p导电吸收层，该p导电吸收层包括分子式(I)的、分子式(II)的或它们的组合物的材料。通过优选不吸收入射光的n导电接触层，优选地通过包括选自氧化铟锡、掺杂氟的氧化锡、掺杂锑的、掺杂镓的、掺杂铟的和掺杂铝的氧化锌的至少一种半导体材料的n导电透明层，邻接包括p导电半导体材料的该吸收层。入射光在p导电半导体层中产生正电荷和负电荷。电荷在p区中扩散。仅当负电荷到达p-n边界时，其才能离开p区。当负电荷已到达施加到接触层的前接触时电流流动。

在本发明的光伏电池的优选实施例中，其包括：导电基底；由本发明的分子式(I)和/或(II)的半导体材料构成的p层，其厚度为0.1至20 μm ，优选0.1至10 μm ，特别优选0.3至3 μm ；以及由n导电半导体材料构成的n层，其厚度为0.1至20 μm ，优选0.1至10 μm ，特别优选0.3至3 μm 。该基底优选为涂敷有导电材料的玻璃板、柔性金属箔或柔性金属片。柔性基底与薄的光伏有源层的组合的优点在于，不必使用复杂且因此昂贵的支撑体用于支持包括本发明的光伏电池的太阳能模块。柔性使得可以弯曲，从而可以使用非常简单且廉价的支撑结构，其不必足够硬以抗弯曲。特别地，为了本发明的目的，使用不锈钢片作为优选的柔性基底。此外，本发明的光伏电池优选包括具有0.1至2 μm 的优选厚度的钼或钨层，该钼或钨层被用作阻挡层且用于帮助电子出射到吸收体中并在玻璃作为基底的情况下用作后接触。

本发明还提供一种用于制造本发明的光伏有源半导体材料和/或根据

本发明的光伏电池的方法，其包括以下步骤：

制造分子式为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ 或 ZnTe 的半导体材料的层，以及

将掺杂剂 M_nTe_m 或 Me_aM_b 引入到所述层中，

其中 M 是选自 Si、Ge、Sn、Pb、Sb 和 Bi 的至少一种元素，而 Me 是选自 Mg 和 Zn 的至少一种元素，其中

$x=0$ 至 0.5

$y=0.0001$ 至 0.05

$n=1$ 至 2

$m=0.5$ 至 4

$a=1$ 至 5 ，且

$b=1$ 至 3 。

由分子式为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ 或 ZnTe 的半导体材料制造的该层的厚度优选为 0.1 至 $20\mu\text{m}$ 、更优选 0.1 至 $10\mu\text{m}$ 、特别优选 0.3 至 $3\mu\text{m}$ 。优选通过选自溅射、电化学沉积或无电沉积的至少一种沉积方法来制造该层。术语溅射是指通过加速离子由用作电极的溅射靶喷射包括约 10 至 10000 个原子的原子团且在基底上沉积喷射的材料。因为溅射层具有更高的品质，所以特别优选地通过溅射来制造由本发明的方法制造的由分子式 (I) 和/或 (II) 的半导体材料构成的层。然而，在合适的基底上沉积锌和掺杂剂 M，以及如果合适 Mg，随后在存在氢的条件下与 Te 蒸气在低于 400°C 的温度下相互作用也是可能的。另一种适合的方法是电化学沉积 ZnTe 以制造一层，随后用掺杂剂对该层进行掺杂以制造分子式 (I) 和/或 (II) 的半导体材料。

特别优选在碲化锌合成期间将掺杂剂金属引入排空的熔融石英容器中。在这种情况下，将锌，如果合适镁、碲和掺杂金属或掺杂金属的混合物引入熔融石英容器中，将熔融石英容器排空且在减小的压力下将其火焰密封。然后在炉中加热熔融石英容器，因为在 Zn 和 Te 的熔点以下不发生反应，因此首先迅速达到约 400°C 。然后以 20 至 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度将温度缓慢增加到 800 至 1200°C ，优选增加到 1000 至 1100°C 。在该温度下进行固态结构的形成。为此所需要的时间为 1 至 100h ，优选 5 至 50h 。然后进行

冷却。在排除湿气的条件下将熔融石英容器中的物质打碎成 0.1 至 1mm 的颗粒尺寸，且然后例如在球磨机中将这些颗粒磨碎成 1 至 30 μm ，优选 2 至 20 μm 的颗粒尺寸。然后通过 300 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下、优选在 400 至 700 $^{\circ}\text{C}$ 下，以及 5 至 500MPa、优选 20 至 200MPa 的压力下的热压，由产生的粉末制造溅射靶。施压时间为 0.2 至 10h，优选为 1 至 3h。

在本发明用于制造光伏有源半导体材料和/或光伏电池的方法的优选实施例中，通过以下步骤制造分子式 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ 和/或 $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$ 的溅射靶：

a) Zn、Te、M，如果合适与 Mg 在抽空的熔融石英管中在 800 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下、优选 1000 至 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下，反应 1 至 100 小时、优选 5 至 50 小时，以给出材料，

b) 在基本上排除大气中的氧和湿气的条件下冷却之后，磨碎材料以给出具有 1 至 30 μm 、优选 2 至 20 μm 的颗粒尺寸的粉末，以及

c) 在 300 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 400 至 700 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下，在 5 至 500MPa、优选 20 至 200MPa 的压力下，以及 0.2 至 10 小时、优选 1 至 3 小时的施压时间下，热压粉末。

在本发明用于制造光伏有源半导体材料和/或光伏电池的方法的另一实施例中，通过以下步骤制造分子式 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ 和/或 ZnTe 的溅射靶：

a) Zn、Te，如果合适与 Mg 在抽空的熔融石英管中在 800 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下、优选 1000 至 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下，反应 1 至 100 小时、优选 5 至 50 小时，以给出材料，

b) 在基本上排除大气中的氧和湿气的条件下冷却之后，磨碎材料以给出具有 1 至 30 μm 、优选 2 至 20 μm 的颗粒尺寸的粉末，以及

c) 在 300 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 400 至 700 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下，在 5 至 500MPa、优选 20 至 200MPa 的压力下，以及 0.2 至 10 小时、优选 1 至 3 小时的施压时间下热压粉末。

可以在溅射之后将掺杂剂 M_nTe_m 和 Me_aM_b 引入 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ 和/或 ZnTe 中。然而，优选在步骤 b) 中利用掺杂剂 M_nTe_m 和 Me_aM_b 来研磨在步

骤 a) 中获得的材料。这里, 部分掺杂剂可以与碲化锌以反应研磨的形式反应且被引入到主晶格中。然后在步骤 c) 中的热压期间形成分子式 (I) 或 (II) 或它们的组合物的本发明的掺杂的材料。

在本领域技术人员公知的进一步的工艺步骤中, 通过本发明的方法完成本发明的光伏电池。

实例

使用粉末而不是薄层来实施实例。包括掺杂剂的半导体材料的所测量的特性, 例如, 能隙、电导率或塞贝克系数, 与厚度无关且因此同等地有效。

在存在掺杂金属的条件下通过元素的反应来在抽空的熔融石英管中制造结果表中所显示的成分。为此, 将在每一种情况下纯度都高于 99.99 % 的元素称重加到熔融石英管中, 通过在减小的压力下加热来除去残留水分且在减小的压力下火焰密封该管。在 20h 的时间内在倾斜的管炉中将管从室温加热到 1100°C, 且然后将温度保持在 1100°C 下持续 10h。然后切断该炉且允许冷却。

冷却后, 将如此制造的碲化物在玛瑙研钵中粉碎以制造具有小于 30 μ m 的颗粒尺寸的粉末。在 3000kp/cm² 的压力下, 在室温下对这些粉末施压, 以制造具有 13mm 的直径的圆盘。

在每一种情况下获得具有浅灰色且略带微红色光泽的圆盘。

在塞贝克实验中, 在一侧上将材料加热到 130°C, 而将另一侧保持在 30°C。借助伏特表测量断路电压。该值除以 100 得到结果表中所显示的平均塞贝克系数。

在第二实验中, 测量电导率。在光学反射光谱中的吸收显示价带和导带之间的带隙值为 2.2 至 2.3eV, 且在每一情况下中间能级在 0.8 至 1.3eV 处。

结果表

成分	塞贝克系数 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	电导率 S/cm
$(\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Te})_{0.99}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.01}$	220	1
$(\text{Zn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Te})_{0.96}(\text{GeTe})_{0.04}$	160	0.1
$(\text{Zn}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{Te})_{0.98}(\text{PbTe})_{0.02}$	200	0.3
$(\text{ZnTe})_{0.98}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.02}$	100	2.5
$(\text{ZnTe})_{0.98}(\text{GeTe})_{0.02}$	220	0.2
$(\text{ZnTe})_{0.98}(\text{SnTe})_{0.02}$	170	0.5
$(\text{ZnTe})_{0.995}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.005}$	120	0.1
$(\text{ZnTe})_{0.99}(\text{Mg}_3\text{Sb}_2)_{0.01}$	90	4
$(\text{ZnTe})_{0.99}(\text{Mg}_3\text{Bi}_2)_{0.01}$	70	3
$(\text{ZnTe})_{0.98}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.01}(\text{Mg}_3\text{Sb}_2)_{0.01}$	80	0.4
$(\text{ZnTe})_{0.98}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.01}(\text{Zn}_3\text{Sb}_2)_{0.01}$	70	0.2

在结果表中的后两种成分是根据本发明的分子式(I)的和分子式(II)的半导体材料构成的组合物的实例,且可以通过分子式(III)来描述:



其中 $u+v=y$ 。