

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2007 (12.04.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/039562 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 31/0256 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/066895

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2006 (29.09.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 047 907.3 6. Oktober 2005 (06.10.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STERZEL, Hans-
Josef** [DE/DE]; Wasgauring 3, 67125 Dannstadt-Schauern-
heim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PHOTOVOLTAIC CELL COMPRISING A PHOTOVOLTAICALLY ACTIVE SEMI-CONDUCTOR MATERIAL
CONTAINED THEREIN

(54) Bezeichnung: PHOTOVOLTAISCHE ZELLE MIT EINEM DARIN ENTHALTENEN PHOTOVOLTAISCH AKTIVEN
HALBLEITERMATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a photovoltaic cell comprising a photovoltaically active semi-conductor material. The pho-
tovoltaically active semi-conductor material is a material of formula (I), formula (II) or a combination therefrom, comprising (I)
($Zn_{1-x}Mg_xTe$)_{1-y}(M_nTe_m)_y and (II) ($ZnTe$)_{1-y}(Me_aM_b)_y, whereby M_nTe_m and Me_aM_b is a doping agent, wherein M represents at least
one element selected from the groups Si, Ge, Sn, Pb, Sb and Bi and Me represents at least one element selected from the groups Mg
and Zn, wherein x = 0 - 0,5 y = 0,0001 - 0,05 n = 1 - 2 m = 0,5 - 4 a = 1 - 5 and b = 1 - 3.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf eine photovoltaische Zelle mit einem photovoltaisch aktiven Halbleiter-
material, wobei das photovoltaisch aktive Halbleitermaterial ein Material der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination
daraus ist, mit (I) ($Zn_{1-x}Mg_xTe$)_{1-y}(M_nTe_m)_y und (II) ($ZnTe$)_{1-y}(Me_aM_b)_y, wobei M_nTe_m und Me_aM_b jeweils ein Dotiermittel ist, in
dem M für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Si, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi steht und Me für mindestens ein Element
ausgewählt aus der Gruppe Mg und Zn steht, mit x = 0 bis 0,5 y = 0,0001 bis 0,05 n = 1 bis 2 m = 0,5 bis 4 a = 1 bis 5 und b = 1 bis 3.



WO 2007/039562 A2

Photovoltaische Zelle mit einem darin enthaltenen photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft photovoltaische Zellen und das darin enthaltene photovoltaisch aktive Halbleitermaterial.

10

Photovoltaisch aktive Materialien sind Halbleiter, welche Licht in elektrische Energie umsetzen. Die Grundlagen hierzu sind lange bekannt und werden technisch genutzt. Die meisten der technisch genutzten Solarzellen basieren auf kristallinem Silizium (ein- oder polykristallin). In einer Grenzschicht zwischen p- und n-leitendem Silizium regen einfallende Photonen Elektronen des Halbleiters an, so dass sie vom Valenzband in das Leitungsband gehoben werden.

15

Die Höhe der Energielücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband limitiert den maximal möglichen Wirkungsgrad der Solarzelle. Beim Silizium ist dies circa 30% bei Bestrahlung mit Sonnenlicht. In der Praxis erreicht man dagegen einen Wirkungsgrad von circa 15%, weil ein Teil der Ladungsträger durch verschiedene Prozesse rekombiniert und so der Nutzung entzogen wird.

20

Aus DE 102 23 744 A1 sind alternative photovoltaisch aktive Materialien und diese enthaltende Photovoltaikzellen bekannt, die den Wirkungsgrad herabsetzende Verlustmechanismen in einem verringerten Maße aufweisen.

25

Mit einer Energielücke um 1,1 eV weist Silizium einen für die Nutzung recht guten Wert auf. Durch ein Verkleinern der Energielücke werden zwar mehr Ladungsträger ins Leitungsband befördert, die Zellspannung wird jedoch niedriger. Entsprechend werden bei größeren Energielücken zwar höhere Zellspannungen erreicht, da aber weniger Photonen zur Anregung vorhanden sind, stehen niedrigere nutzbare Ströme zur Verfügung.

30

Viele Anordnungen wie die Serienanordnung von Halbleitern mit verschiedenen Energielücken in so genannten Tandemzellen wurden vorgeschlagen, um höhere Wirkungsgrade zu erreichen. Diese sind wegen ihres komplexen Aufbaus jedoch wirtschaftlich kaum zu realisieren.

35

Ein neues Konzept besteht darin, innerhalb der Energielücke ein Zwischenniveau zu generieren (Up-Conversion). Dieses Konzept ist beispielsweise beschrieben in Proceedings of the 14th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion-Quantasol 2002,

March, 17-23, 2002, Rauris, Salzburg, Österreich, "Improving solar cells efficiencies by the up-conversion", Tl. Trupke, M.A. Green, P. Würfel oder "Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at intermediate Levels", A. Luque and A. Marti, Phys. Rev. Letters, Vol. 78, Nr. 26, June 1997, 5014-5017. Für eine Bandlücke von 1,995 eV und eine Energie des Zwischenniveaus bei 0,713 eV ergibt sich

5 rechnerisch ein maximaler Wirkungsgrad von 63,17%.

Spektroskopisch wurden derartige Zwischenniveaus beispielsweise am System $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_x\text{Te}_{1-x}$ oder an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y\text{Te}_{1-y}$ nachgewiesen. Dies ist beschrieben in "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, Nr. 9, March 2002, 1571-1573 und in "Synthesis and optical properties of II-O-VI highly mismatched alloys", W. Walukiewicz et al., J. Appl. Phys. Vol. 95, Nr. 11, June 2004, 6232-6238. Demnach wird das erwünschte energetische Zwischenniveau in der Bandlücke dadurch erhöht, dass im Anionengitter ein Teil der Telluranionen durch das wesentlich elektronegativere Sauerstoffion ersetzt wird. Dabei wurde Tellur durch Ionenimplantation in dünnen Filmen durch Sauerstoff ersetzt. Ein wesentlicher Nachteil dieser Stoffklasse besteht darin, dass die Löslichkeit des Sauerstoffs im Halbleiter äußerst gering ist. Daraus folgt, dass beispielsweise die Verbindungen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{O}_y$ mit y größer als 0,001 thermodynamisch nicht stabil sind. Bei Bestrahlung über längere Zeit zerfallen sie in die stabilen Telluride und Oxide. Ein Einsatz von bis zu 10 At-% Tellur durch Sauerstoff wäre erwünscht, wobei solche Verbindungen jedoch nicht stabil sind.

10

15

20

Zinktellurid, das bei Raumtemperatur eine direkte Bandlücke von 2,25 eV aufweist, wäre wegen dieser großen Bandlücke ein idealer Halbleiter für die Zwischenniveau-technologie. Zink lässt sich gut in Zinktellurid kontinuierlich durch Magnesium substituieren, wobei die Bandlücke auf circa 3,4 eV bei MgTe anwächst („Optical Properties of epitaxial Zn Mn Te and ZnMgTe films for a wide range of alloy compositions“, X. Liu et al., J. Appl. Phys. Vol. 91, Nr. 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).

25

30

Eine photovoltaische Zelle enthält üblicherweise einen p-leitenden Absorber und eine n-leitende transparente Schicht zum Beispiel aus Indium-Zinn-Oxid, fluordotiertem Zinnoxid, antimondotiertem Zinkoxid oder aluminiumdotiertem Zinkoxid.

35

Ein Absorber mit einem Zwischenniveau in der Energielücke wird zum Beispiel erhalten, indem in ein Halbleitermaterial der Formel ZnTe und/oder $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ mit $x = 0,01$ bis 0,7 Metallhalogenide der Metalle Germanium, Zinn, Antimon, Bismut oder Kupfer in Anteilen von bevorzugt 0,005 bis 0,05 Mol pro Mol Tellurid eingebracht werden.

40

Offensichtlich bewirkt der teilweise Ersatz von Tellur im Halbleitergitter durch die elektronegativeren Halogenidionen die Ausbildung des gesuchten stabilen Zwischenenergieniveaus in der Bandlücke.

5

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine photovoltaische Zelle mit einem hohen Wirkungsgrad und einer hohen elektrischen Leistung bereitzustellen. Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, insbesondere eine photovoltaische Zelle mit einem alternativen, thermodynamisch stabilen, photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial bereitzustellen, wobei das Halbleitermaterial ein Zwischenniveau in der Energielücke enthält.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine photovoltaische Zelle mit einem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial, wobei das photovoltaisch aktive Halbleitermaterial ein Material der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination daraus ist, mit

(I) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ und
 (II) $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$, wobei
 M_nTe_m und Me_aM_b jeweils ein Dotiermittel ist, in dem M für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Antimon und Bismut steht und Me für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Magnesium und Zink steht, mit
 $x = 0$ bis $0,5$
 $y = 0,0001$ bis $0,05$
 $n = 1$ bis 2
 $m = 0,5$ bis 4
 $a = 1$ bis 5
 $b = 1$ bis 3 .

Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein photovoltaisch aktives Halbleitermaterial der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination daraus, mit

(I) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ und
 (II) $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$, wobei
 M_nTe_m und Me_aM_b jeweils ein Dotiermittel ist, in dem M für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Antimon und Bismut steht und Me für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Magnesium und Zink steht, mit
 $x = 0$ bis $0,5$
 $y = 0,0001$ bis $0,05$
 $n = 1$ bis 2

m = 0,5 bis 4
a = 1 bis 5 und
b = 1 bis 3.

- 5 Völlig überraschend wurde gefunden, dass auf den Einbau von Halogenidionen verzichtet werden kann, wenn man Telluride der Formel (I) oder (II) oder Kombinationen daraus einsetzt.

- 10 Es wird vermutet, dass sich die genannten Telluride mit den Metallionen M = Si, Ge, Sn, Pb, Sb und/oder Bi im Kristallgitter so verhalten, dass sie in der Nähe von Zn^{2+} -Ionen negativ und in der Nähe von Te^{2-} -Ionen positiv polarisiert werden, wie beispielsweise



15

und dass sich dadurch das gesuchte Zwischenenergieniveau ausbildet. Magnesium scheint diesen Effekt noch zu verstärken, weil es elektronegativer als Zink ist.

- 20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Dotiermittel (M_nTe_m oder Me_aM_b) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe 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 und Zn_4Sb_3 .

- 25 Sb_2Te_3 weist als reiner Stoff beispielsweise eine Bandlücke von 0,3 eV auf. Dotiert man ZnTe mit 2 Mol-% Sb_2Te_3 , so findet man zusätzlich zu der Bandlücke des ZnTe bei 2,25 bis 2,3 eV eine Absorption bei 0,8 eV.

Es sind auch Kombinationen der genannten Dotiermittel möglich.

- 30 Die in der erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle eingesetzten Halbleitermaterialien weisen überraschenderweise bei hoher elektrischer Leitfähigkeit hohe Seebeck-Koeffizienten bis zu 100 $\mu\text{V}/\text{Grad}$ auf. Dieses Verhalten zeigt, dass die neuen Halbleiter nicht nur optisch, sondern auch thermisch aktiviert werden können und damit zur besseren Nutzung von Lichtquanten beitragen.

35

- Die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle hat den Vorteil, dass das verwendete photovoltaisch aktive Halbleitermaterial der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination daraus thermodynamisch stabil ist. Ferner weisen die erfindungsgemäßen photovoltaischen Zellen hohe Wirkungsgrade oberhalb von 15 % auf, da durch die in dem Halbleitermaterial enthaltenen Dotiermittel ein Zwischenniveau in der Energielü-
- 40

cke des photovoltaisch aktiven Halbleitermaterials erzeugt wird. Ohne Zwischenniveau können nur solche Photonen Elektronen oder Ladungsträger vom Valenzband in das Leitungsband heben, die mindestens die Energie der Energielücke aufweisen. Photonen höherer Energie tragen auch zum Wirkungsgrad bei, wobei der Überschuss an Energie bezüglich der Bandlücke als Wärme verloren geht. Mit dem Zwischenniveau, das bei dem für die vorliegende Erfindung verwendeten Halbleitermaterial vorhanden ist und das teilweise besetzt werden kann, können mehr Photonen zur Anregung beitragen.

- 10 Die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle ist vorzugsweise so aufgebaut, dass sie eine p-leitende Absorberschicht aus dem Material der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination daraus enthält. An diese Absorberschicht aus dem p-leitenden Halbleitermaterial grenzt eine n-leitende, das einfallende Licht möglichst nicht absorbierende Kontaktschicht, vorzugsweise eine n-leitende transparente Schicht, die mindestens ein Halbleitermaterial ausgewählt aus der Gruppe Indium-Zinn-Oxid, fluordotiertes Zinnoxid, antimon-dotiertes, gallium-dotiertes, indium-dotiertes und aluminium-dotiertes Zinkoxid enthält. Einfallendes Licht erzeugt eine positive und eine negative Ladung in der p-leitenden Halbleiterschicht. Die Ladungen diffundieren im p-Gebiet. Nur wenn die negative Ladung die p-n-Grenzschicht erreicht, kann sie das p-Gebiet verlassen. Ein Strom fließt, wenn die negative Ladung den an der Kontaktschicht angebrachten Frontkontakt erreicht hat.

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle umfasst diese ein elektrisch leitfähiges Substrat, eine p-Schicht aus dem erfindungsgemäßen Halbleitermaterial der Formel (I) und/oder (II) mit einer Dicke von 0,1 bis 20 μm , bevorzugt von 0,1 bis 10 μm , besonders bevorzugt von 0,3 bis 3 μm , und eine n-Schicht aus einem n-leitenden Halbleitermaterial mit einer Dicke von 0,1 bis 20 μm , bevorzugt 0,1 bis 10 μm , besonders bevorzugt 0,3 bis 3 μm . Vorzugsweise ist das Substrat eine mit einem elektrisch leitfähigen Material beschichtete Glasscheibe, eine flexible Metallfolie oder ein flexibles Metallblech. Durch eine Kombination aus einem flexiblen Substrat mit dünnen photovoltaisch aktiven Schichten ergibt sich der Vorteil, dass keine aufwändigen und damit teuren Auflager zur Halterung der die erfindungsgemäßen photovoltaischen Zellen enthaltenden Solarmodule eingesetzt werden müssen. Durch die Flexibilität ist eine Verwindung möglich, so dass sehr einfache und preiswerte Tragekonstruktionen eingesetzt werden können, die nicht verwindungssteif sein müssen. Als bevorzugtes flexibles Substrat wird bei der vorliegenden Erfindung insbesondere ein Edelstahlblech verwendet. Ferner enthält die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle vorzugsweise eine Schicht aus Molybdän oder Wolfram mit einer bevorzugten Dicke zwischen 0,1 und 2 μm , die als Barrierschicht und zur Erleichte-

rung des Austritts der Elektronen in den Absorber und als Rückkontakt im Fall von Glas als Substrat verwendet wird.

Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen photovoltaisch aktiven Halbleitermaterials und/oder einer erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle umfassend die Schritte:

- Erzeugen einer Schicht aus einem Halbleitermaterial der Formel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ oder ZnTe und
- Einbringen eines Dotiermittels M_nTe_m bzw. Me_aM_b in die Schicht,

wobei M für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Si, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi steht und Me für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Mg und Zn steht, mit

$x = 0$ bis $0,5$

$y = 0,0001$ bis $0,05$

$n = 1$ bis 2

$m = 0,5$ bis 4

$a = 1$ bis 5 und

$b = 1$ bis 3 .

Die aus dem Halbleitermaterial der Formel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ oder ZnTe erzeugte Schicht weist dabei vorzugsweise eine Dicke von $0,1$ bis $20 \mu\text{m}$, bevorzugt von $0,1$ bis $10 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von $0,3$ bis $3 \mu\text{m}$ auf. Diese Schicht wird vorzugsweise durch mindestens ein Abscheidungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe Sputtern, elektrochemisches Abscheiden und stromloses Abscheiden erzeugt. Sputtern bezeichnet das Herausschlagen von Clustern, die etwa 10 bis 10.000 Atome umfassen, aus einem als Elektrode dienenden Sputtertarget durch beschleunigte Ionen und die Deposition des herausgeschlagenen Materials auf einem Substrat. Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten aus dem Halbleitermaterial der Formel (I) und/oder (II) werden besonders bevorzugt durch Sputtern hergestellt, weil gesputterte Schichten erhöhte Qualitäten aufweisen. Möglich ist aber auch die Abscheidung von Zink und dem Dotiermetall M und gegebenenfalls Mg auf einem geeigneten Substrat und die nachträgliche Reaktion mit einem Te-Dampf bei Temperaturen unterhalb von 400°C und in Gegenwart von Wasserstoff. Ferner ist auch die elektrochemische Abscheidung von ZnTe zum Erzeugen einer Schicht und das nachträgliche Dotieren dieser Schicht mit einem Dotiermittel zum Erzeugen eines Halbleitermaterials der Formel (I) und/oder (II) geeignet.

Besonders bevorzugt ist das Einbringen des Dotiermetalls während der Synthese des Zinktellurids in evakuierten Quarzgefäßen. Dabei werden Zink, ggf. Magnesium, Tellur

sowie das Dotiermetall oder Mischungen der Dotiermetalle in das Quarzgefäß eingefüllt, das Quarzgefäß evakuiert und im Vakuum abgeschmolzen. Danach wird das Quarzgefäß in einem Ofen erhitzt, zunächst rasch auf ca. 400°C, weil unterhalb der Schmelzpunkte von Zn und Te keine Reaktion stattfindet. Sodann wird die Temperatur
 5 langsamer erhöht mit Raten von 20 bis 100°C/h bis auf 800 bis 1200°C, vorzugsweise auf 1000 bis 1100°C. Bei dieser Temperatur findet die Ausbildung des Festkörpergefüges statt. Die dazu notwendige Zeit beträgt 1 bis 100 h, bevorzugt 5 bis 50 h. Danach findet das Erkalten statt. Der Inhalt des Quarzgefäßes wird unter Feuchteausschluss auf Teilchengrößen von 0,1 bis 1 mm zerbrochen und diese Teilchen werden dann
 10 zum Beispiel in einer Kugelmühle auf Teilchengrößen von 1 bis 30 µm, bevorzugt 2 bis 20 µm verkleinert. Aus dem so erhaltenen Pulver werden durch Heißpressen bei 300 bis 1200°C, bevorzugt bei 400 bis 700°C und Drucken von 5 bis 500 MPa, vorzugsweise bei 20 bis 200 MPa Sputtertargets hergestellt. Die Presszeiten betragen 0,2 bis 10 h, bevorzugt 1 bis 3 h.

15

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines photovoltaisch aktiven Halbleitermaterials und/oder einer photovoltaischen Zelle wird ein Sputtertarget der Formel $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ und/oder $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$ hergestellt durch

20

- a) Umsetzung von Zn, Te, M und ggf. Mg in evakuierten Quarzröhren bei 800 bis 1200°C, bevorzugt bei 1000 bis 1100°C, innerhalb von 1 bis 100 h, bevorzugt innerhalb von 5 bis 50 h, zum Erhalt eines Materials,
- b) Mahlen des Materials nach dem Erkalten unter weitgehendem Ausschluss von
 25 Luftsauerstoff und Feuchte zu einem Pulver mit Teilchengrößen von 1 bis 30 µm, bevorzugt von 2 bis 20 µm, und
- c) Heißpressen des Pulvers bei Temperaturen von 300 bis 1200°C, bevorzugt von 400 bis 700°C, bei Drucken von 5 bis 500 MPa, bevorzugt von 20 bis 200 MPa, bei Presszeiten von 0,2 bis 10 h, bevorzugt von 1 bis 3 h.

30

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines photovoltaisch aktiven Halbleitermaterials und/oder einer photovoltaischen Zelle wird ein Sputtertarget der Formel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ und/oder ZnTe hergestellt durch

35

- a) Umsetzung von Zn, Te und gegebenenfalls Mg in evakuierten Quarzröhren bei 800 bis 1200°C, bevorzugt bei 1000 bis 1100°C, innerhalb von 1 bis 100 h, bevorzugt innerhalb von 5 bis 50 h, zum Erhalt eines Materials,
- b) Mahlen des Materials nach dem Erkalten unter weitgehendem Ausschluss von
 40 Luftsauerstoff und Feuchte zu einem Pulver mit Teilchengrößen von 1 bis 30 µm, bevorzugt von 2 bis 20 µm, und

- c) Heißpressen des Pulvers bei Temperaturen von 300 bis 1200°C, bevorzugt von 400 bis 700°C, bei Drucken von 5 bis 500 MPa, bevorzugt von 20 bis 200 MPa bei Presszeiten von 0,2 bis 10 h, bevorzugt von 1 bis 3 h.

5

Die Dotiermittel M_nTe_m bzw. Me_aM_b können nach dem Sputtern in das $Zn_{1-x}Mg_xTe$ und/oder ZnTe eingebracht werden. Vorzugsweise wird jedoch das in Schritt a) erhaltene Material in Schritt b) mit dem Dotiermittel M_nTe_m bzw. Me_aM_b vermahlen. Dabei kann ein Teil des Dotiermittels mit dem Zinktellurid in Form einer Reaktionsmahlung abreagieren und in das Wirtsgitter eingebaut werden. Das erfindungsgemäße dotierte Material gemäß Formel (I) oder (II) oder Kombinationen daraus bildet sich dann während des Heißpressens in Schritt c) aus

10

In weiteren, dem Fachmann bekannten Verfahrensschritten wird die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle durch das erfindungsgemäße Verfahren fertiggestellt.

15

Beispiele

Die Beispiele wurden nicht an dünnen Schichten, sondern an Pulvern durchgeführt. Die gemessenen Eigenschaften der Halbleitermaterialien mit Dotiermitteln wie Energielücke, Leitfähigkeit oder Seebeck-Koeffizient sind nicht dickeabhängig und deshalb genauso aussagekräftig.

20

Die in der Ergebnistabelle angegebenen Zusammensetzungen wurden in evakuierten Quarzröhren durch Reaktion der Elemente in Gegenwart der Dotiermetalle hergestellt. Dazu wurden die Elemente in einer Reinheit jeweils besser als 99,99 % in Quarzröhren eingewogen, die Restfeuchte durch Erwärmen im Vakuum entfernt und die Röhren im Vakuum abgeschmolzen. In einem schräg stehenden Rohrofen wurden die Röhren innerhalb von 20 h von Raumtemperatur auf 1100°C erwärmt und die Temperatur sodann 10 h lang bei 1100°C belassen. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und abkühlen gelassen.

25

30

Nach dem Erkalten wurden die so hergestellten Telluride in einem Achatmörser zu Pulver mit Korngrößen unterhalb 30 µm zerkleinert. Dieses Pulver wurde bei Raumtemperatur unter einem Druck von 3000 kp/cm² zu Scheiben mit 13 mm Durchmesser gepresst.

35

Es wurde jeweils eine Scheibe von grauschwarzer Farbe erhalten, die einen schwachen rötlichen Schimmer aufwies.

In einem Seebeck-Experiment wurden die Materialien auf der einen Seite auf 130°C erhitzt, die andere Seite wurde auf 30°C gehalten. Mit einem Voltmeter wurde die Leerlaufspannung gemessen. Dieser Wert dividiert durch 100 ergibt den mittleren in der Ergebnistabelle angegebenen Seebeck-Koeffizienten.

5

In einem zweiten Experiment wurde die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Aus den Absorptionen im optischen Reflexionsspektrum ergaben sich die Werte der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband zu 2,2 bis 2,3 eV und jeweils ein Zwischenniveau bei 0,8 bis 1,3 eV.

10

Ergebnistabelle

Zusammensetzung	Seebeck-Koeffizient $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	Elektrische Leitfähigkeit 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

- 5 Die letzten beiden Zusammensetzungen aus der Ergebnistabelle sind Beispiele für Kombinationen von erfindungsgemäßen Halbleitermaterialien der Formel (I) und der Formel (II) und lassen sich mit der Formel (III) beschreiben:



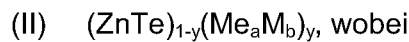
10

mit $u + v = y$

Patentansprüche

1. Photovoltaisch aktives Halbleitermaterial der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination daraus, mit

5



10

M_nTe_m und Me_aM_b jeweils ein Dotiermittel ist, in dem M für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Antimon und Bismut steht und Me für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Magnesium und Zink steht, mit

15

$$x = 0 \text{ bis } 0,5$$

$$y = 0,0001 \text{ bis } 0,05$$

$$n = 1 \text{ bis } 2$$

$$m = 0,5 \text{ bis } 4$$

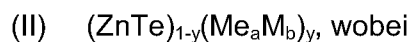
$$a = 1 \text{ bis } 5 \text{ und}$$

$$b = 1 \text{ bis } 3.$$

20

2. Photovoltaische Zelle mit einem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial, wobei das photovoltaisch aktive Halbleitermaterial ein Material der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination daraus ist, mit

25



30

M_nTe_m und Me_aM_b jeweils ein Dotiermittel ist, in dem M für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Antimon und Bismut steht und Me für mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Magnesium und Zink steht, mit

35

$$x = 0 \text{ bis } 0,5$$

$$y = 0,0001 \text{ bis } 0,05$$

$$n = 1 \text{ bis } 2$$

$$m = 0,5 \text{ bis } 4$$

$$a = 1 \text{ bis } 5 \text{ und}$$

$$b = 1 \text{ bis } 3.$$

3. Photovoltaische Zelle gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Dotiermittel mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe 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 und Zn_4Sb_3 ist.
- 5 4. Photovoltaische Zelle gemäß einem der Ansprüche 2 oder 3, gekennzeichnet durch mindestens eine p-leitende Absorberschicht aus dem Material der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination daraus.
- 10 5. Photovoltaische Zelle gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, umfassend eine n-leitende transparente Schicht, die mindestens ein Halbleitermaterial ausgewählt aus der Gruppe Indium-Zinn-Oxid, fluordotiertes Zinnoxid, antimondotiertes Zinkoxid, galliumdotiertes Zinkoxid, indiumdotiertes Zinkoxid und aluminiumdotiertes Zinkoxid enthält.
- 15 6. Photovoltaische Zelle gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, gekennzeichnet durch mindestens eine p-leitende Schicht aus dem Material der Formel (I), der Formel (II) oder einer Kombination daraus, mindestens eine n-leitende Schicht und ein Substrat, wobei das Substrat eine mit einem elektrisch leitfähigen Material beschichtete Glasscheibe, eine flexible Metallfolie oder ein flexibles Metallblech ist.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung eines photovoltaisch aktiven Halbleitermaterials gemäß Anspruch 1 oder einer photovoltaischen Zelle gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, gekennzeichnet durch das Erzeugen einer Schicht aus einem Halbleitermaterial der Formel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ oder ZnTe und Einbringen eines Dotiermittels M_nTe_m bzw. Me_aM_b in die Schicht.
- 25 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schicht aus dem Halbleitermaterial erzeugt wird, die eine Dicke von 0,1 bis 20 μm aufweist.
- 30 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht durch mindestens ein Abscheidungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe Sputtern, elektrochemisches Abscheiden und stromloses Abscheiden erzeugt wird.
- 35 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, gekennzeichnet durch Herstellen eines Sputter-Targets der Formel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, ZnTe , $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te})_{1-y}(\text{M}_n\text{Te}_m)_y$ oder $(\text{ZnTe})_{1-y}(\text{Me}_a\text{M}_b)_y$ durch
- 40

- 5
- a) Umsetzung von Zn, Te und gegebenenfalls Mg und M in evakuierten Quarzröhren bei 800 bis 1200°C innerhalb von 1 bis 100 h zum Erhalt eines Materials,
 - b) Mahlen des Materials nach dem Erkalten unter weitgehendem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchte zu einem Pulver mit Teilchengrößen von 1 bis 30 µm und
 - c) Heißpressen des Pulvers bei Temperaturen von 300 bis 1200°C, bevorzugt von 400 bis 700°C, bei Drucken von 5 bis 500 MPa bei Presszeiten von 0,2 bis 10 h.
- 10
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt a) durch Umsetzung von Zn, Te und gegebenenfalls Mg erhaltene Material in Schritt b) mit dem Dotiermittel M_nTe_m bzw. Me_aM_b vermahlen wird.