



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 010 790 A1** 2006.09.14

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 010 790.7**

(22) Anmeldetag: **09.03.2005**

(43) Offenlegungstag: **14.09.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 31/0296** (2006.01)  
**H01L 31/042** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler  
Wichmann Huhn, 68165 Mannheim**

(72) Erfinder:  
**Sterzel, Hans-Josef, Dr., 67125  
Dannstadt-Schauernheim, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Photovoltaische Zelle mit einem darin enthaltenen photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf eine photovoltaische Zelle und auf ein Verfahren zur Herstellung einer photovoltaischen Zelle mit einem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II):

ZnTe (I)

Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (II)

mit x - Zahl von 0,01 bis 0,7, wobei das photovoltaisch aktive Halbleitermaterial ein Metallhalogenid enthält, das ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Germanium, Zinn, Antimon, Bismut und Kupfer, und ein Halogen, ausgewählt aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom und Iod, enthält.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft photovoltaische Zellen und das darin enthaltene photovoltaisch aktive Halbleitermaterial.

**[0002]** 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.

**[0003]** 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.

## Stand der Technik

**[0004]** 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.

**[0005]** 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.

**[0006]** 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.

**[0007]** 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 rechnerisch ein maximaler Wirkungsgrad von 63,17%.

**[0008]** Spektroskopisch wurden derartige Zwischenniveaus beispielsweise am System  $Cd_{1-y}Mn_yO_xTe_{1-x}$  oder an  $Zn_{1-x}Mn_xO_yTe_{1-y}$  nachgewiesen. Dies ist beschrieben in "Band anticrossing in group II-O<sub>x</sub>VI<sub>1-x</sub> highly mismatched alloys: Cd<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 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 elektronegativeren 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  $Zn_{1-x}Mn_xTe_{1-y}O_y$  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.

**[0009]** Zinktellurid, das bei Raumtemperatur eine direkte Bandlücke von 2,25 eV aufweist, wäre wegen dieser großen Bandlücke ein idealer Halbleiter für die Zwischenniveautechnologie. Zink lässt sich gut in Zinktellurid kontinuierlich durch Mangan substituieren, wobei die Bandlücke auf circa 2,8 eV bei MnTe 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 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te: non linear dependence on composition and temperature", H.C. Mertins et al., Semicond. Sci. Technol. 8 (1993) 1634-1638).

**[0010]**  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  lässt sich mit bis zu 0,2 Mol-% Phosphor p-leitend dotieren, wobei eine elektrische Leitfähigkeit zwischen 10 und  $30 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  erreicht wird („Electrical and Magnetic Properties of Phosphorus Doped Bulk  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ “, Le Van Khoi et al., Moldavian Journal of Physical Sciences, Nr. 1, 2002, 11-14). Durch partielles Ersetzen von Zink durch Aluminium werden n-leitende Spezies erhalten („Aluminium-doped n-type ZnTe layers grown by molecular-beam epitaxy“, J.H. Chang et al., Appl. Phys. Letters, Vol 79, Nr. 6, august 2001, 785-787; „Aluminium doping of ZnTe grown by MOPVE“, S.I. Gheyas et al., Appl. Surface Science 100/101 (1996) 634-638; „Electrical Transport and Photoelectronic Properties of ZnTe: Al Crystals“, T.L. Lausen et al., J. Appl. Phys., Vol 43, Nr. 1, Jan 1972, 172-182). Mit Dotierungsgraden um  $4 \cdot 10^{18} \text{ Al/cm}^3$  können elektrische Leitfähigkeiten um 50 bis  $60 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  erreicht werden.

**[0011]** Eine photovoltaische Zelle mit einem hohen Wirkungsgrad und einer hohen elektrischen Leistung enthält zum Beispiel ein photovoltaisch aktives Halbleitermaterial, wobei das photovoltaisch aktive Halbleitermaterial ein p- oder ein n-dotiertes Halbleitermaterial mit einer binären Verbindung der Formel (A) oder mit einer ternären Verbindung der Formel (B) ist:

ZnTe (A)

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  (B)

mit  $x =$  Zahl von 0,01 bis 0,99, wobei in dem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial zu einem bestimmten Anteil Tellurionen durch Halogenionen und Stickstoffionen substituiert sind und die Halogenionen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fluorid, Chlorid und Bromid oder einer Mischung daraus. Dabei ist es notwendig, im ZnTe Tellurionen durch sowohl Stickstoffionen als auch Halogenionen zu substituieren.

**[0012]** Das Einbringen von Stickstoff und Halogen kann zum Beispiel durch Behandeln von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ -Schichten mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei erhöhter Temperatur erreicht werden. Dies hat jedoch den Nachteil, dass festes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an den relativ kälteren Reaktorwänden aufwächst und der Reaktor somit in unkontrollierbarer Weise mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kontaminiert wird.

#### Aufgabenstellung

**[0013]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine photovoltaische Zelle mit einem hohen Wirkungsgrad und einer hohen elektrischen Leistung bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeidet. Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, insbesondere eine photovoltaische Zelle mit einem thermodynamisch stabilen photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial bereitzustellen, wobei das Halbleitermaterial ein Zwischenniveau in der Energielücke enthält.

**[0014]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine photovoltaische Zelle mit einem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II):

ZnTe (I)

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  (II)

mit  $x =$  Zahl von 0,01 bis 0,7, wobei das photovoltaisch aktive Halbleitermaterial Ionen mindestens eines Metallhalogenids enthält, das ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Germanium, Zinn, Antimon, Bismut und Kupfer und ein Halogen ausgewählt aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom und Iod enthält.

**[0015]** Es wurde gefunden, dass es möglich ist, in das Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II) Halogenidionen so einzubringen, wobei eine gleichzeitige Dotierung mit Stickstoffionen nicht notwendig ist. Damit besteht auch nicht die Notwendigkeit, einen Teil des Zinks durch Mangan zu ersetzen, was letztendlich zu einem einfacheren System führt. In der erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle wird demnach besonders bevorzugt ein photovoltaisch aktives Halbleitermaterial der Formel (I) oder bevorzugt ein photovoltaisch aktives Halbleitermaterial der Formel (II) verwendet, das die Halogenidionen enthält.

**[0016]** Völlig überraschend wurde gefunden, dass die in der erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle eingesetzten Halbleitermaterialien enthaltend Metallhalogenide bei hoher elektrischer Leitfähigkeit hohe Seebeck-Koeffizienten bis zu  $100 \mu\text{V}/\text{Grad}$  aufweisen. Ein derartiges Verhalten ist bisher bei Halbleitern mit Bandlücken oberhalb 1,5 eV noch nicht beschrieben worden. Dieses Verhalten zeigt, dass die neuen Halbleiter nicht nur optisch, sondern auch thermisch aktiviert werden können und damit zur besseren Nutzung von Lichtquan-

ten beitragen.

**[0017]** Die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle hat den Vorteil, dass das verwendete photovoltaisch aktive Halbleitermaterial mit den Metallhalogenidionen thermodynamisch stabil ist. Ferner weisen die erfindungsgemäßen photovoltaischen Zellen hohe Wirkungsgrade oberhalb 15% auf, da durch die in dem Halbleitermaterial enthaltenen Metallhalogenidionen ein Zwischenniveau in der Energielücke 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.

**[0018]** Vorzugsweise umfasst das in dem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial enthaltende Metallhalogenid Ionen mindestens eines Metallhalogens aus der Gruppe  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{SnBr}_2$ ,  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{SnI}_2$ .

**[0019]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in dem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial das Metallhalogenid in einer Konzentration von 0,001 bis 0,1 Mol pro Mol Tellurid, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,05 Mol pro Mol Tellurid enthalten.

**[0020]** Die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle ist so aufgebaut, dass sie zum Beispiel eine p-leitende Absorberschicht aus dem das Metallhalogenid enthaltenden Halbleitermaterial enthält. An diese Absorberschicht aus dem p-leitenden Halbleitermaterial grenzt eine n-leitende, das einfallende Licht möglichst nicht absorbierende Kontaktschicht, beispielsweise n-leitende transparente Metalloxide wie Indium-Zinn-Oxid, fluordotiertes Zinndioxid oder mit Al, Ga oder In dotiertes Zinkoxid. 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.

**[0021]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle eine p-leitende Kontaktschicht aus dem die Ionen des Metallhalogenids enthaltenden Halbleitermaterial. Vorzugsweise ist diese p-leitende Kontaktschicht auf einem n-leitenden Absorber angeordnet, der zum Beispiel ein Germanium-dotiertes Bismutsulfid enthält. Beispiele für Germanium-dotiertes Bismutsulfid ( $\text{Bi}_x\text{Ge}_y\text{S}_z$ ) sind  $\text{Bi}_{1,98}\text{Ge}_{0,02}\text{S}_3$  oder  $\text{Bi}_{1,99}\text{Ge}_{0,02}\text{S}_3$ . Es sind aber auch andere, dem Fachmann bekannte n-leitende Absorber mit möglich.

**[0022]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle umfasst diese ein elektrisch leitfähiges Substrat, eine p- oder eine n-Schicht aus dem Metallhalogenide enthaltenden Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II) mit einer 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  $\mu\text{m}$ , und eine n-Schicht beziehungsweise eine p-Schicht aus einem n- beziehungsweise p-leitenden Halbleitermaterial mit einer Dicke von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,3 bis 3  $\mu\text{m}$ . Vorzugsweise ist das Substrat eine flexible Metallfolie oder ein flexibles Metallblech. Durch die Kombination aus einem flexiblen Substrat mit dünnen photovoltaisch aktiven Schichten ergibt sich der Vorteil, dass keine aufwendigen und damit teuren Auflager zur Halterung der die erfindungsgemäßen photovoltaischen Zellen enthaltenden Solarmodule eingesetzt werden müssen. Bei unflexiblen Substraten wie Glas oder Silicium müssen Windkräfte durch aufwendige Tragekonstruktionen abgefangen werden, um ein Brechen der Solarmodule zu vermeiden. ist dagegen eine Verwindung durch Flexibilität möglich, so können sehr einfache und preiswerte Tragekonstruktionen eingesetzt werden, die nicht verwindungssteif sein müssen. Als bevorzugtes flexibles Substrat wird bei der vorliegenden Erfindung insbesondere ein Edelstahlblech verwendet.

**[0023]** Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle enthaltend die Schritte:

- Erzeugen einer Schicht aus dem Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II) und
- Einbringen eines Metallhalogenids, das ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Bismut, Germanium und Zinn und ein Halogen ausgewählt aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom oder Iod enthält, in die Schicht.

**[0024]** Die aus dem Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II) 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 oder stromloses Abscheiden erzeugt. Sputtern bezeichnet das Herausschlagen von Clustern, die etwa 1.000 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) oder (II) werden besonders bevorzugt durch Sputtern hergestellt, weil gesputterte Schichten erhöhte Qualitäten aufweisen. Möglich ist aber auch die Abscheidung von Zink 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 aus dem Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II) geeignet.

**[0025]** Das Einbringen eines Metallhalogenids, das ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Antimon, Bismut, Germanium und Zinn und ein Halogen ausgewählt aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom und Iod enthält, in die Schicht aus dem Halbleitermaterial erfolgt erfindungsgemäß durch das Kontaktieren der Schicht mit einem Dampf des Metallhalogenids. Dabei wird die Schicht aus dem Halbleitermaterial gemäß Formel (I) oder (II) mit dem Dampf des Metallhalogenids vorzugsweise bei Temperaturen von 200 bis 1000°C, besonders bevorzugt von 500 bis 900°C in Kontakt gebracht.

**[0026]** Besonders bevorzugt ist das Einbringen des Metallhalogenids während der Synthese des Zinktellurids in evakuierten Quarzgefäßen. Dabei werden Zink, ggf. Mangan, Tellur sowie das Metallhalogenid oder Mischungen der Metallhalogenide 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 langsamer erhöht mit Raten von 20 bis 100 °C/h bis auf 800 bis 1200 °C, vorzugsweise auf 1000 bis 1100 °C. Sei dieser Temperatur findet die Ausbildung des Festkörpergefüges statt. Die dazu notwendige Zeit beträgt 1 bis 20 h, bevorzugt 2 bis 10 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 z.B. in einer Kugelmühle auf Teilchengrößen von 1 bis 30 µm, bevorzugt von 2 bis 20 µm zerkleinert. Aus dem so erhaltenen Pulver werden durch Heißpressen bei 400 bis 1200°C, bevorzugt bei 800 bis 800 °C und Drucken von 100 bis 5000kp/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 200 bis 2000 kp/cm<sup>2</sup> Sputtertargets hergestellt.

**[0027]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Metallhalogenide in einer Konzentration von 0,001 bis 0,1 Mol pro Mol Tellurid, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,05 Mol pro Mol Tellurid in die Schicht aus dem Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II) eingebracht.

**[0028]** In weiteren, dem Fachmann bekannten Verfahrensschritten wird die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle durch das erfindungsgemäße Verfahren fertiggestellt.

#### Ausführungsbeispiel

**[0029]** Die Beispiele werden nicht an dünnen Schichten, sondern an Pulvern durchgeführt. Die gemessenen Eigenschaften der Halbleitermaterialien mit Metallhalogeniden wie Energielücke, Leitfähigkeit oder Seebeck-Koeffizient sind nicht dickeabhängig und deshalb genauso aussagekräftig.

**[0030]** Die in der Ergebnistabelle angegebenen Zusammensetzungen werden in evakuierten Quarzröhren durch Reaktion der Elemente in Gegenwart der Metallhalogenide hergestellt. Dazu wurden die Elemente mit 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 1.100°C erwärmt und die Temperatur sodann 5 h lang bei 1.100°C belassen. Danach wurde der Ofen abgeschaltet und abkühlen gelassen.

**[0031]** Nach dem Erkalten wurden die so hergestellten Telluride in einem Achatmörser zu Pulver mit Korngrößen unterhalb 30 µm zerkleinert. Diese Pulver werden bei Raumtemperatur unter einem Druck von 3000 kp/cm<sup>2</sup> zu Scheiben mit 13 mm Durchmesser gepresst.

**[0032]** Es wurde jeweils eine Scheibe von grauschwarzer Farbe erhalten, die einen schwachen rötlichen Schimmer aufwies.

**[0033]** In einem Seebeck-Experiment wurden die Materialien auf der einen Seite auf 130°C erhitzt, die andere 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.

**[0034]** 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 0,3 bis 0,95 eV.

Zusammensetzung	Seebeck-Koeffizient $\mu\text{V}/^\circ$	elektrische Leitfähigkeit S/an
ZnTe (BiF <sub>3</sub> ) <sub>0,005</sub>	350	280
ZnTe (BiF <sub>3</sub> ) <sub>0,02</sub>	300	580
ZnTe (BiI <sub>3</sub> ) <sub>0,005</sub>	360	550
ZnTe (CuF <sub>2</sub> ) <sub>0,005</sub>	530	50
ZnTe (CuF <sub>2</sub> ) <sub>0,02</sub>	200	150
ZnTe (CuI <sub>2</sub> ) <sub>0,005</sub>	450	310
ZnTe (SnF <sub>4</sub> ) <sub>0,005</sub>	400	70
ZnTe (SnF <sub>4</sub> ) <sub>0,02</sub>	420	380
ZnTe (SnBr <sub>2</sub> ) <sub>0,02</sub>	260	30
ZnTe (GeI <sub>4</sub> ) <sub>0,02</sub>	180	100
Zn <sub>0,6</sub> Mn <sub>0,4</sub> Te (SnF <sub>4</sub> ) <sub>0,02</sub>	350	0,1
ZnTe (SbF <sub>3</sub> ) <sub>0,005</sub>	350	520
ZnTe (SbCl <sub>3</sub> ) <sub>0,005</sub>	360	480
ZnTe (SbBr <sub>3</sub> ) <sub>0,005</sub>	320	520
ZnTe (SnI <sub>2</sub> ) <sub>0,01</sub>	250	210
ZnTe (SnCl <sub>2</sub> ) <sub>0,01</sub>	180	80

Ergebnistabelle

### Patentansprüche

1. Photovoltaische Zelle mit einem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II):

ZnTe (I)

Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (II)

mit x = Zahl von 0,01 bis 0,7, wobei das photovoltaisch aktive Halbleitermaterial ein Metallhalogenid enthält, das ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Germanium, Zinn, Antimon, Bismut und Kupfer und ein Halogen ausgewählt aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom und Iod enthält.

2. Photovoltaische Zelle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhalogenid Ionen mindestens eines Metallhalogens aus der Gruppe CuF<sub>2</sub>, BiF<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>, BiBr<sub>3</sub>, BiI<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub>, GeI<sub>4</sub>, SnBr<sub>2</sub>, SnF<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub> und SnI<sub>2</sub> umfasst.

3. Photovoltaische Zelle gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem photovoltaisch aktiven Halbleitermaterial das Metallhalogenid in einer Konzentration von 0,001 bis 0,1 Mol pro Mol Tellurid enthalten ist.

4. Photovoltaische Zelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine p-leitende Absorberschicht aus dem das Metallhalogenid enthaltenden Halbleitermaterial.

5. Photovoltaische Zelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine p-leitende Kontaktschicht aus dem das Metallhalogenid enthaltenden Halbleitermaterial.

6. Photovoltaische Zelle gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die p-leitende Kontaktschicht auf einem n-leitenden Absorber angeordnet ist, der ein Germanium-dotiertes Bismutsulfid enthält.

7. Verfahren zur Herstellung einer photovoltaischen Zelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch das Erzeugen einer Schicht aus dem Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II) und Einbringen eines Metallhalogenids, das ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Bismut, Germanium und Zinn und ein Halogen ausgewählt aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom und Iod enthält, in die Schicht.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schicht aus dem Halbleitermaterial der Formel (I) oder (II) erzeugt wird, die eine Dicke von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweist.

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 oder stromloses Abscheiden erzeugt wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbringen des Metallhalogenids durch das Kontaktieren der Schicht mit einem Dampf des Metallhalogenids bei einer Temperatur zwischen 200°C und 1000°C erfolgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen