

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 847/2009**

(22) Anmeldetag: **02.06.2009**

(43) Veröffentlicht am: **15.12.2010**

(51) Int. Cl.⁸: **H01L 21/34** (2006.01),
H01L 31/032 (2006.01),
H01L 33/02 (2006.01),
H01L 51/42 (2006.01),
H01L 51/50 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

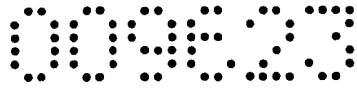
ISOVOLTA AG
A-2355 WIENER NEUDORF (AT)

(72) Erfinder:

MEISSNER DIETER DR.
WELS (AT)
RATH THOMAS DIPL.ING. DR.
GRAZ (AT)
MAIER EUGEN DIPL.ING.
GRAZ (AT)
TRIMMEL GREGOR DIPL.ING. DR.
GRAZ (AT)
PLESSING ALBERT DIPL.ING. DR.
BRUNN (AT)
STELZER FRANZ DIPL.ING. DR.
GRAZ (AT)

(54) **KOMPOSITMATERIAL UMFASSEND NANOPARTIKEL SOWIE HERSTELLUNG VON PHOTOAKTIVEN SCHICHTEN ENTHALTEND QUATERNÄRE, PENTANÄRE UND HÖHER ZUSAMMENGESetzte HALBLEITERNANOPARTIKEL**

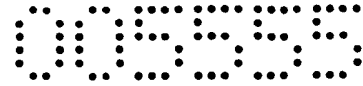
(57) Die Erfindung betrifft ein Kompositmaterial aus mindestens zwei Bestandteilen, wobei mindestens ein Bestandteil in Form von Nanopartikeln vorliegt, die aus mindestens drei Metallen und mindestens einem Nichtmetall bestehen, und deren Durchmesser unterhalb von einem Mikrometer, vorzugsweise unterhalb von 200 nm liegt. Das erfindungsgemäße Kompositmaterial eignet sich insbesondere zur Herstellung photoaktiver Schichten.



16

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Kompositmaterial aus mindestens zwei Bestandteilen, wobei mindestens ein Bestandteil in Form von Nanopartikeln vorliegt, die aus mindestens drei Metallen und mindestens einem Nichtmetall bestehen, und deren Durchmesser unterhalb von einem Mikrometer, vorzugsweise unterhalb von 200 nm liegt. Das erfindungsgemäße Kompositmaterial eignet sich insbesondere zur Herstellung photoaktiver Schichten.

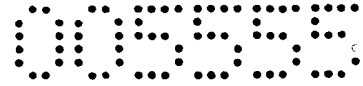


Die Erfindung betrifft ein Kompositmaterial umfassend Nanopartikel sowie die Herstellung von photoaktiven Schichten enthaltend quaternäre, pentanäre und höher zusammengesetzte Halbleiternanopartikel. Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung der vorgenannten photoaktiven Schichten.

Quaternäre, pentanäre und höhere, noch komplexer zusammengesetzte Nanopartikel weisen zahlreiche wesentliche Vorteile gegenüber den gebräuchlichen binären und tertiären Nanopartikeln auf. Einerseits wird es durch den Einsatz von quaternären Nanopartikeln möglich, teure und seltene Elemente, wie zum Beispiel Indium, in Kupferindiumdisulfid durch billige, häufig vorkommende Elemente, wie zum Beispiel Zink und Zinn, zu ersetzen. Andererseits können wegen der höheren Anzahl an Materialkombinationen Bandlücken und auch Bandlagen sehr genau eingestellt werden. Binäre und ternäre Verbindungen bieten dafür nur begrenzte Möglichkeiten, wogegen man durch die Verwendung von quaternären oder pentanären Nanopartikeln durch die Möglichkeit der Kombination mehrerer Elemente wesentlich flexibler in Bezug auf das Einstellen bestimmter Eigenschaften ist.

Seit längerer Zeit wird daher an der Herstellung von quaternären, pentanären und komplexeren Chalcogenidverbindungen des Typs Ib-IIb-IV-VI geforscht, weil diese sehr interessante Materialien für verschiedenste optoelektronische Anwendungen, wie z.B. Solarzellen, Sensoren, Detektoren, Schaltern und Displays, sind. Zum Beispiel ist Kupferzinkzinnsulfid ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS, Kesterit) aufgrund der Bandlückenenergie von 1,4 - 1,5 eV¹, welche ziemlich nahe beim optimalen Wert für ein Solarzellenabsorbermaterial liegt, und wegen eines hohen Absorptionskoeffizienten¹ von über 10⁴ cm⁻¹ ein viel versprechendes und vor allem billiges Halbleitermaterial für die Herstellung von Solarzellen in großem Maßstab. Weiters sind alle Rohstoffe zur Herstellung dieses Materials zur Genüge in der Erdkruste vorhanden (Zink 75 ppm, Zinn: 2,2 ppm, zum Vergleich Indium: 0,049 ppm); das heißt sie sind verfügbar und im Übrigen ungiftig.¹

Aufgrund dieser günstigen Materialeigenschaften wurde schon Ende der 1980er Jahre begonnen, dieses Material in Bezug auf photovoltaische Anwendungen zu untersuchen.² 1988 wurde von Ito und Nakazawa³ von einer CZTS-Solarzelle berichtet. Hier wurde eine Heterodiode aus einer leitfähigen Cadmium-Zinn-Oxid-Schicht und einer gesputterten CZTS-



Schicht auf einem Stahlsubstrat verwendet. Durch Tempern dieses Devices konnte ein Jahr später⁴ die Photospannung von 165 mV auf 250 mV (Kurzschlussstrom: 0,1 mA/cm²) erhöht werden. 1997 stellten Friedlmeier et al. CZTS durch thermisches Aufdampfen her. Für eine Solarzelle aus diesem Material und CdS/ZnO wurden Wirkungsgrade von 2,3% und eine Photospannung von 570 mV berichtet.⁵ Später wurde CZTS durch RF magnetron sputtering⁶ und durch Gasphasensulfurierung von mittels Electron Beam aufgedampften Precursoren hergestellt. Der höchste bis heute berichtete Wirkungsgrad für CZTS-Dünnschichtsolarzellen beträgt 5,45%.⁷

CZTS wurde in den oben genannten photovoltaische Anwendungen erst nach der Schichtbildung durch thermisch induzierte Kristallisation gebildet, wobei die Schichten zwar Kristallite enthalten, die zueinander Korngrenzen besitzen, nicht jedoch Kristalle mit abgesättigten Oberflächen. Dies ist für die Verringerung von Rekombinationsverlusten von in den Materialien erzeugten Ladungsträgerpaaren von erheblicher Bedeutung.

Neben den bisher beschriebenen Herstellungstechniken wurden CZTS-Schichten auch mit Spray-Pyrolyse-Techniken hergestellt. Madarasz et al.⁸ synthetisierten Thioharnstoffkomplexe von CuCl, ZnCl₂ und SnCl₂ und stellten mit diesen Ausgangsverbindungen in wässriger Lösung CZTS-Schichten her. Kamoun et al.⁹ verwendeten eine wässrige Lösung aus CuCl, ZnCl₂, SnCl₄ und Thioharnstoff für den Sprayprozess. In beiden Publikationen werden die wässrigen Lösungen auf vorgeheizte Substrate mit Temperaturen zwischen 225 und 360 °C gesprüht.

Allerdings ist die Herstellung von quaternären und pentanären Verbindungen nicht trivial, und es werden oft komplizierte Synthesemethoden verwendet, um diese definiert herzustellen. Weiters gibt es keine Berichte, dass Nanokristalle aus quaternären, wie z. B. CZTS, oder pentanären Chalkogenidverbindungen des Typs Ib-IIb-IV-VI in definierter stöchiometrischer Zusammensetzung im Sinne der hier beanspruchten Erfindung hergestellt werden konnten. Wichtig ist dabei, wie bereits oben beschrieben, der Unterschied zwischen Kristalliten in einer zunächst völlig ungeordneten Schicht und Kristalliten mit definierten Oberflächen, wie sie nicht bei den zunächst eine homogene Schicht bildenden Verfahren, wie Aufdampfen, Sprühen, Sputtern, CVD und PECVD, entstehen, wenn nicht zusätzliche Komponenten in der

Schicht eine definierte Matrix für entstehende (Nano-)Kristallite bilden. Ansonsten entstehen nur an den Schichtoberflächen definierte Kristall- oder Nanokristalloberflächen, wie sie z.B. in der Arbeit von Kamoun et al.⁹ mit AFM hergestellt wurden. Solche Oberflächenstrukturen sind allerdings kein Nachweis für Nanokristallite, wie sie hier Gegenstand der Erfindung sind.

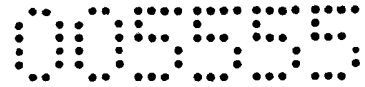
Die Halbleiter $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (Ib-VIII-IV-VI) bzw. $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (Ib-IX-IV-VI) wurden mittels einer aufwändigen Methode schon nanokristallin von An et al.¹⁰ mittels einer Autoklavensynthese aus den Chloriden unter Verwendung von Thioharnstoff als Schwefelquelle und Wasser als Lösungsmittel hergestellt. Die Reaktionszeit betrug 14 bis 20 Stunden. Jedoch unterscheidet sich die Herstellungsmethode grundlegend von den hier beschriebenen Methoden, die Gegenstand dieser Erfindung sind. Eine Anwendung für ein Komposit wurde bisher nicht beschrieben.

Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen.

Die Erfindung betrifft ein Kompositmaterial aus mindestens zwei Bestandteilen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Bestandteil in Form von Nanopartikeln vorliegt, die aus mindestens drei Metallen und mindestens einem Nichtmetall bestehen, und deren Durchmesser unterhalb von einem Mikrometer, vorzugsweise unterhalb von 200 nm liegt. Durch die Anzahl der Elemente, wie drei Metalle kombiniert mit einem Nichtmetall, ergibt sich eine quaternäre Zusammensetzung. Werden allerdings vier Metalle und ein weiteres Nichtmetall verwendet, so ergibt sich eine pentanäre Zusammensetzung.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen dieses erfindungsgemäßen Kompositmaterials sind in den Unteransprüchen 2 bis 6 offenbart.

Die Erfindung betrifft des Weiteren photoaktive Schichten umfassend das erfindungsgemäße Kompositmaterial, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass als organische, elektroaktive Komponente mindestens ein organisches, elektroaktives Copolymer oder Oligomer ausgewählt aus der Gruppe der Polythiophene, Polyparaphenylenvinylene, Polyfluorene, Polyparaphenylene, Polyaniline, Polypyrrole, Polyacetylene, Polycarbazole, Polyarylamine, Polyisothianaphthene, Polybenzothiadiazole und/oder deren Derivate vorliegt. Als anorganische, elektroaktive Komponente weist die erfindungsgemäße photoaktive Schicht Nanopartikel auf, die Röntgenreflexe mit einer deutlichen Verbreiterung, d.h.



Vergrößerung der Halbwertsbreite der Reflexe des Festkörpers um mindestens 10 %, aufweisen.

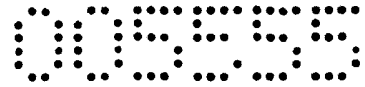
Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen photoaktiven Schicht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Beschichtungslösung aus Metallionen und zumindest einem Precursor auf eine Oberfläche, welche vorzugsweise eine Temperatur von weniger als 100°C aufweist, aufgebracht wird.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Verfahrens sind gemäß Unteransprüche offenbart.

Die Erfindung betrifft des Weiteren die Verwendung der erfindungsgemäßen photoaktiven Schicht zur Herstellung von Bauteilen mit Fluoreszenzeigenschaften sowie von Bauteilen oder Bauelementen mit Speicherkapazität wie Solarzellen, Sensoren oder Detektoren, elektrischen oder optischen, einschließlich des UV-, IR- und Mikrowellenbereichs, Bauelementen, Schaltern, Displays oder Strahlung emittierenden Bauelementen, wie Lasern oder LEDs.

Die für quaternäre, pentanäre und komplexere Verbindungen des Typs Ib-IIb-IV-VI neu erarbeiteten Methoden eignen sich aufgrund der kurzen Reaktionsdauer, der einfachen, zugänglichen Ausgangsverbindungen und der hohen Materialreinheit hervorragend zur Herstellung von Nanopartikeln und dadurch indirekt auch zur Herstellung von photovoltaisch aktiven Schichten. Diese Synthesemethoden benötigen nur Reaktionszeiten von 20 min bzw. 60 min, was eine zusätzliche Verbesserung der von An et al. publizierten Methode darstellt.

Bei den erarbeiteten Syntheserouten verwendet man einerseits einfache Metallsalze, wie Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Sulfate, Acetate, Acetylacetonate, Carbonate, Formate, Carbamate, Thiocarbamate, Xanthate, Trithiocarbonate, Phosphate, Thiolate, Thiocyanate, Tartrate, Ascorbate, Phtalocyanine elementaren Schwefel, Selen oder Tellur als Chalkogenquelle und Oleylamin, Dodecylamin oder Nonylamin bzw. andere Amine als Lösungsmittel. Weiters können auch schwefelhaltige Anionen der Metallsalze als Schwefelquelle fungieren. Diese Methode ergibt multinäre Nanopartikel mit einheitlichen Partikelgrößen um 5 nm und einheitliche Partikelformen in definierter Stöchiometrie.



Andererseits können multinäre Nanopartikelschichten auch aus einfachen Metallsalzen, wie Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Sulfate, Acetate, Acetylacetonate, Carbonate, Formate, Carbamate, Thiocarbamate, Xanthate, Trithiocarbonate, Phosphate, Thiolate, Thiocyanante, Tartrate, Ascorbate, Phtalocyanine und einer Schwefelquelle, wie elementarer Schwefel, H_2S , Sulfide, Thioacetamid, Thioharnstoff oder auch Anionen der verwendeten Metallsalze in Pyridin bzw. anderen organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Aceton, Methyl-ethylketon, Chloroform, Toluol, Chlorbenzol, THF oder Ethanol direkt in einer Matrix hergestellt werden. Dabei können als Matrix Polymere, aber auch organische oder anorganische Verbindungen verwendet werden.

Durch die direkte Herstellung der Nanopartikel in einer Matrix ergeben sich weitere Vorteile. Nanopartikel haben wegen ihrer geringen Durchmesser bestimmte Eigenschaften, die durch die Quantisierung hervorgerufen werden, wie zum Beispiel die Änderung der optischen und elektronischen Eigenschaften, die auf Dauer nur erhalten werden können, wenn sie nicht wachsen, bzw. agglomerieren. Diese besonderen Eigenschaften können also in fester Matrix besser erhalten werden, da hier die Nanopartikel viel stabiler sind, als zum Beispiel in Lösung.

Die synthetisierten Nanopartikel dienen zur Herstellung von polykristallinen Schichten aus Halbleitermaterialien, die besonders geeignet für photovoltaische Anwendungen sind. In diesem Verfahren wird die Nanopartikellösung auf ein Substrat aufgebracht und danach erhitzt, um einerseits den organischen Stabilisator aus der Schicht zu entfernen und andererseits die Nanopartikel zu polykristallinem Material für Fluoreszenzanwendungen und optoelektronische Anwendungen zusammenzusintern.

Des Weiteren können die hier vorgestellten Synthesen zur Herstellung von photoaktiven Schichten bestehend aus einer Mischung dieser Nanopartikel mit einer organischen elektroaktiven Komponente - dies kann einerseits eine niedermolekulare elektroaktive organische Verbindung, oder aber ein elektroaktives Polymer sein - verwendet werden. Als Alternative können die Nanopartikel durch eine thermisch induzierte Reaktion direkt in der elektroaktiven Komponente nach dem Beschichtungsschritt hergestellt werden. Die organischen Komponenten fungieren in solchen Mischungen als Elektronendonoren und Lochleiter, die Nanopartikel als Elektronenakzeptoren und Elektronenleiter.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand möglicher Ausführungsbeispiele zur Durchführung der Erfindung näher erläutert:

Beispiel 1: Synthese von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanopartikeln in Lösung zur Herstellung von polykristallinen Halbleiterschichten

1 mmol (190,5 mg) CuI , 0,5 mmol (68,1 mg) ZnCl_2 und 0,5 mmol (313,2 mg) SnI_4 werden in 10 ml Oleylamin (alternativ: Dodecylamin, Nonylamin) gelöst. Danach werden 6 mmol (192,4 mg) Schwefel (sublimiert), gelöst in 3 ml Oleylamin (alternativ: Dodecylamin, Nonylamin), zugegeben, und die Lösung wird für 60 min auf 220 °C erhitzt. Zur Aufreinigung werden die Partikel nach dem Abkühlen der Reaktionslösung in Methanol gefällt und anschließend abzentrifugiert. Die erhaltenen Nanopartikel werden bei 60°C getrocknet und sind anschließend für weitere Analysen bzw. Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Dichlormethan, Toluol oder Hexan löslich.

Die Nanopartikellösung wird auf ein Substrat aufgebracht, und die entstandene Schicht wird anschließend für 2 Stunden auf 500 °C erhitzt. Dabei bildet sich eine polykristalline Schicht.

Die Diffraktogramme der Nanopartikel (TR 105 A) und der polykristallinen Schicht (TR 105 B) sind in Abbildung 1 bzw. Abbildung 2 dargestellt. Die breiten Peaks bei 28,4° (112), 32,9° (200/004), 47,3° (220/204), 56,1° (312/116), 69,1° (400/008) und 76,3° (332/316) stammen von den intensitätsstärksten Reflexen des Kesterits, der breite Peak um 20° stammt von dem noch in der Probe vorhandenem Stabilisator Oleylamin. Nach dem Tempern dieser Nanopartikelschicht für 2 Stunden auf 500°C wurde wieder eine XRD-Analyse durchgeführt (siehe Abbildung 2, TR 105B). Durch das Zusammensintern der Primärkristallite - die Primärkristallitgröße steigt von ca. 5 auf ca. 30 nm - sind die Peaks deutlich schärfer, und es sind alle charakteristischen Reflexe¹¹ des $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ vorhanden. Weiters wird das noch vorhandene Oleylamin durch die Temperaturbehandlung verdampft bzw. zersetzt und somit verschwindet der Peak bei 20° vollständig. Somit können mit dieser Methode hochreine dünne polykristalline Schichten hergestellt werden.

Für die Partikel, die direkt nach der Synthese analysiert wurden, wurde über die Debye-Scherrer Formel eine Primärkristallitgröße von 5,6 nm erhalten. Bei den temperaturbehandelten Nanopartikeln erhöht sich die Primärkristallitgröße auf ~30 nm.

Die XRD-Analysen belegen eindeutig, dass es sich bei den hergestellten Nanopartikeln um quaternäre CZTS-Partikel (Kristallstruktur: Kesterit) handelt.

Weiters wurden CZTS-Nanopartikel mit folgenden Syntheseparametern hergestellt (siehe Tabelle 1):

Tabelle 1: Parameter weiterer CZTS-Nanopartikelsynthesen

Lösungsmittel	Reaktionszeit / Stunden	Reaktionstemperatur / °C
Oleylamin	1	220
Oleylamin	8	160
Dodecylamin	1	220
Dodecylamin	9	120
Nonylamin	1	200
Nonylamin	12	120

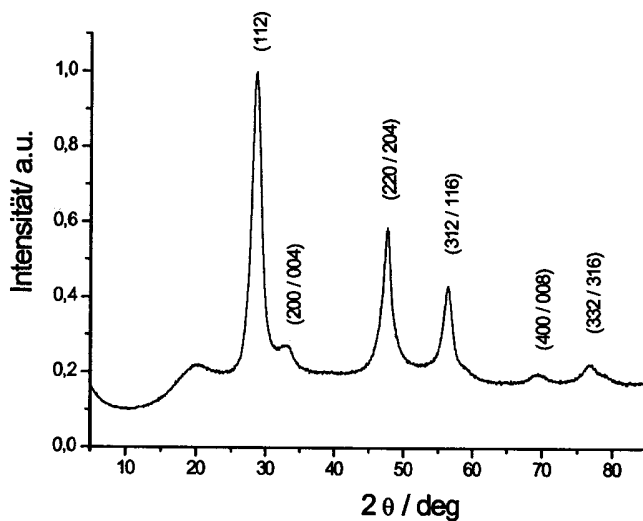


Abbildung 1: XRD-Analyse von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanopartikeln

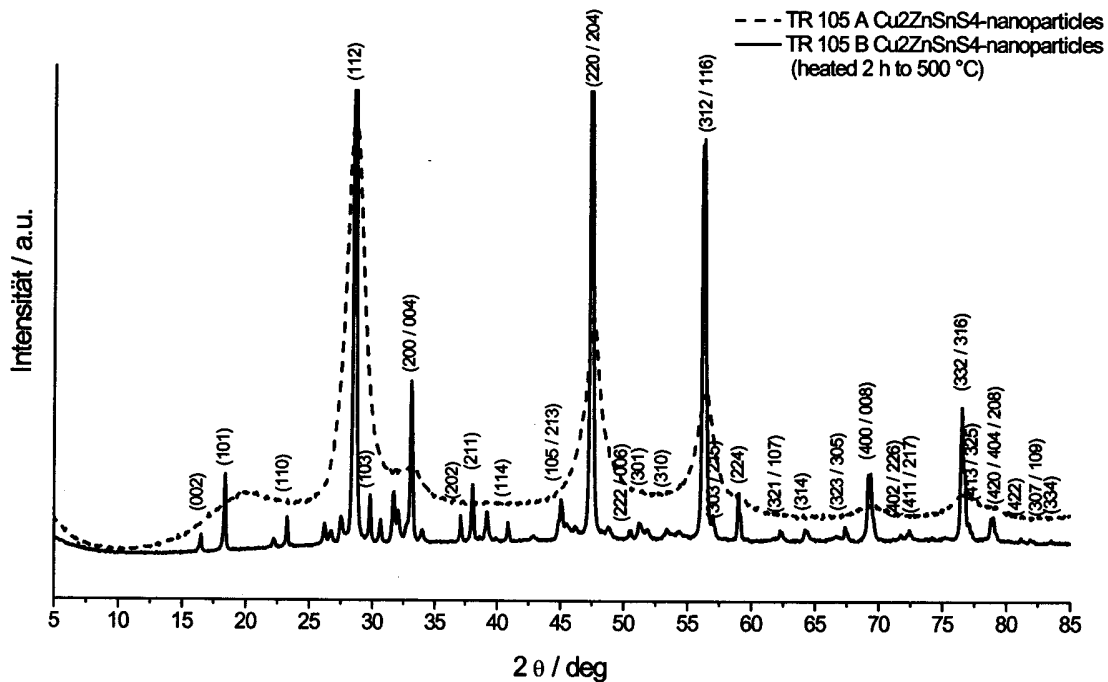


Abbildung 2: XRD-Analyse von Cu₂ZnSnS₄-Nanopartikeln (A) direkt nach der Synthese, (B) nach 2 h Temperaturbehandlung bei 500 °C

Weiters wurden die erhaltenen Nanopartikel mit optischen Methoden wie UV-Vis-Spektroskopie u. Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Das UV-Vis-Spektrum der Nanopartikel, gelöst in Hexan, ist in Abbildung 3 dargestellt und zeigt, dass die Nanopartikellösung ab ca. 850 nm leicht zu absorbieren beginnt, was dem Bandgap von CZTS entspricht. Ein stärkerer Anstieg der Absorption ist ab 650 nm zu erkennen. Die Emissions- und Excitationsspektren in Abbildung 4 zeigen, dass die hergestellten CZTS-Nanopartikel eine deutliche Fluoreszenz mit einem Maximum bei 445 nm aufweisen.

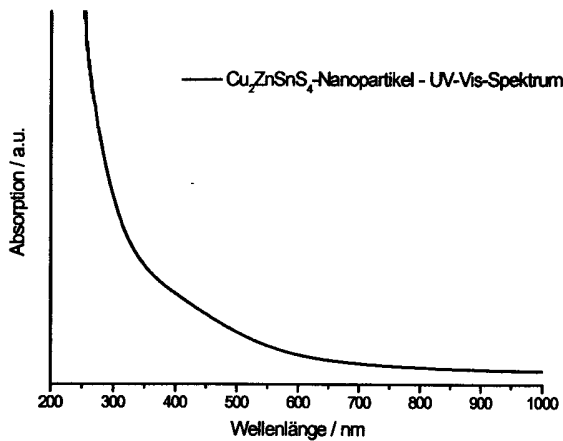


Abbildung 3: UV-Vis-Spektrum der $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanopartikel gelöst in Hexan

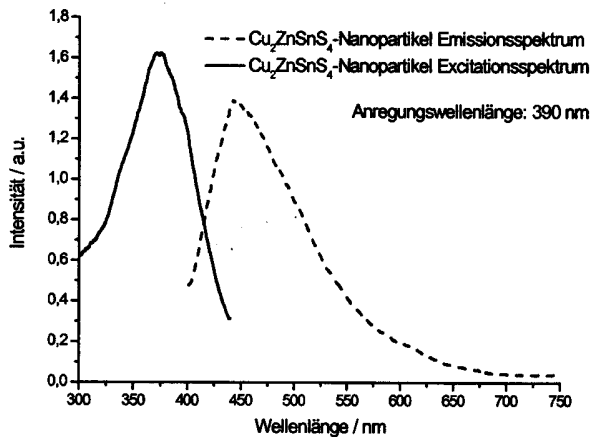


Abbildung 4: Emissions- und Excitationsspektrum der $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanopartikel in Hexan gelöst

Beispiel 2: Herstellung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanopartikelschichten

0,165 mmol (20,2 mg) CuAc , 0,0825 mmol (18,1 mg) ZnAc_2 , 0,0825 mmol (29,3 mg) SnAc_4 und 1,65 mmol (125,6 mg) Thioharnstoff werden im Ultraschallbad in 2 ml Pyridin gelöst. Die leicht gelbliche Lösung wird auf Glassubstrate aufgetropft. Alternativ wurde die Lösung auch mittels Sprühtechniken, wie Airbrushing, aufgebracht.

Die so erhaltenen Schichten wurden unter Inertgasatmosphäre 8 min auf 100°C , 8 min auf 150°C und 8 min auf 200°C erhitzt. Dabei färbt sich die Schicht rötlich, dann braun und zuletzt schwarz. Das so erhaltene

Material wurde mittels Röntgendiffraktometrie analysiert (siehe Abbildung 5).

Die breiten Peaks bei $28,4^\circ$ (112), $47,3^\circ$ (220/204), $56,1^\circ$ (312/116), $69,1^\circ$ (400/008) und $76,3^\circ$ (332/316) stammen von den intensitätsstärksten Reflexen des $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Die über die Debye-Scherrer-Beziehung ermittelte Primärkristallitgröße beträgt 3,5 nm. Wird die Probe 2 Stunden bei 500°C getempert, wird die Primärkristallitgröße etwas größer (5 nm), die Peakbreite schmaler, und es kommen weitere charakteristische Peaks bei $18,2^\circ$ (101) und $32,9^\circ$ (220/004) zum Vorschein.

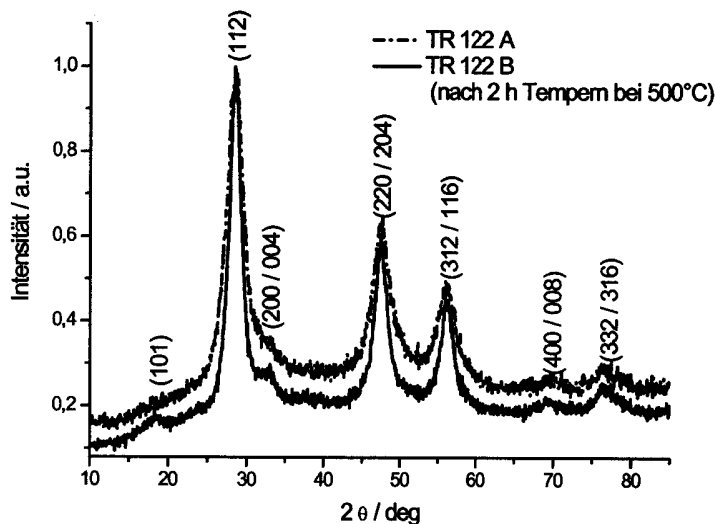


Abbildung 5: Diffraktogramme der gebildeten CZTS-Schicht (A) nach Temperaturbehandlung bei 200°C und (B) nach Temperaturbehandlung bei 500°C

Weiters ist es auch möglich, diese Synthese mit Chloriden bzw. Iodiden als Ausgangsverbindungen herzustellen, und Thioacetamid anstatt Thioharnstoff als Schwefelquelle zu verwenden.

Beispiel 3: Herstellung einer Poly-3-hexylthiophen (P3HT) / $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - Bulk Heterojunction Solarzelle

Die bei der Synthese aus Beispiel 1 erhaltenen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanopartikel werden in Kombination mit dem elektroaktiven Polymer P3HT als Donor für die aktive Schicht einer Nanocomposit-Solarzelle eingesetzt. Dazu

wird zuerst überschüssiger Stabilisator (Oleylamin) durch dreimaligen Ligandenaustausch mit Pyridin entfernt. Danach wird eine P3HT/Cu₂ZnSnS₄-Lösung in Chloroform hergestellt (Polymerkonzentration 4 mg/ml; Nanopartikelkonzentration: 12 mg/ml).

Die Solarzelle wird auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat Schicht für Schicht aufgebaut. Als erste Schicht wird Polyethylen-dioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) zur Glättung der ITO-Elektrode durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. Die aufgebrachte Schicht wird unter Inertgas bei ca. 80°C getrocknet. Als nächster Schritt wird die aktive Schicht (P3HT/Cu₂ZnSnS₄-Lösung in Chloroform) wieder durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. Nach einem weiteren Trocknungsschritt (15 min, 150°C) unter Inertgas wird die Herstellung der Solarzelle mit dem thermischen Aufdampfen der Metallelektrode (Aluminium) abgeschlossen.

Typische Strom/Spannungs-Kennlinien der erhaltenen Solarzellen sind in Abbildung 6 dargestellt. Durch den noch relativ hohen Anteil an Oleylamin in den Nanopartikeln ist der Kurzschlussstrom dieser Zelle noch ziemlich gering, dieser kann jedoch durch eine weitere Optimierung des Ligandenaustauschs erhöht werden. Essentiell ist die erreichte Photospannung von 570 mV, die durch die Kombination der Materialien P3HT und Cu₂ZnSnS₄ hervorgerufen wird.

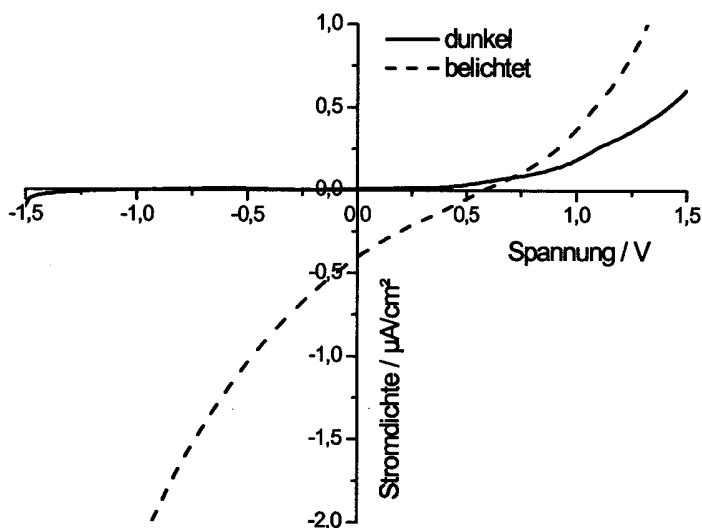


Abbildung 6: Strom/Spannungs-Kennlinien einer P3HT/Cu₂ZnSnS₄ - Bulk Heterojunction Solarzelle

Beispiel 4: Herstellung einer Polyparaphenylenvinylen (PPV) / $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - Bulk Heterojunction Solarzelle

Zur Herstellung einer PPV/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - Bulk Heterojunction Solarzelle wird auf ein ITO-beschichtetes Galssubstrat zur Vermeidung von Kurzschlüssen eine PPV-Schicht aufgebracht. Dazu wird eine wässrige PPV (Polyparaphenylenvinylen) Precursorlösung (Poly(p-xylene Tetrahydrothiophenium chloride)) auf das Substrat aufgetropft und auf 160°C für 15 min erhitzt. Danach wird eine PPV/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Precursorlösung (Mischung aus 2 ml PPV-Precursor (2,5 mg/ml) mit einem $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanopartikelprecursor (17,3 mg CuI, 6,6 mg ZnCl_2 , 20,8 mg SnAc_4 , 68,4 mg TAA, 2 ml Pyridin)) hergestellt, 1:10 verdünnt, auf die PPV-Schicht aufgetropft und 15 min auf 160°C unter Inertgasatmosphäre erhitzt. Dabei bildet sich die PPV/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanokompositschicht, die als Aktivschicht in der Solarzelle dient. Die Solarzelle wird durch Aufdampfen von Aluminiumelektroden fertig gestellt. Wie in Abbildung 7 an den Strom/Spannungs-Kennlinien zu sehen, weist die Solarzelle eine Photospannung von 389 mV und eine Photostromdichte von $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf.

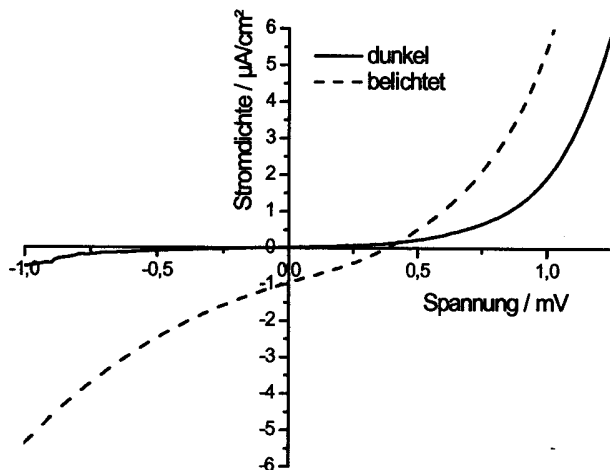
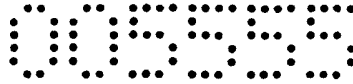


Abbildung 7: Strom/Spannungs-Kennlinien einer PPV/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - Bulk Heterojunction Solarzelle.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die erfindungsgemäßen Nanopartikel aufgrund ihrer quaternären, pentanären oder noch höheren



13

Zusammensetzung sehr gut zur Ausbildung polykristalliner Schichten mit Halbleitereigenschaften geeignet sind.

Aufgrund der hervorgerufenen Synergieeffekte werden demgemäss bei den gewünschten Anwendungen, wie in der Photovoltaik, äusserst zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.

Wien, 2. Juni 2009

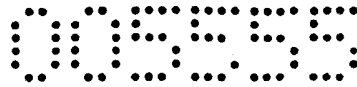
ISOVOLTA AG
vertreten durch:

PATENTANWÄLTE
DIPL.-ING. MANFRED BEER
DIPL.-ING. REINHARD HEHENBERGER
durch:

Dipl.-Ing. Dr. Karin Dungler
(Ausweis-Nummer 419)

Literaturzitate:

-
- ¹ H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49 (1997) 407-413.
 - ² H. Katagiri, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 426-432.
 - ³ K. Ito, T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1998) 2094.
 - ⁴ K. Ito, T. Nakazawa, *Proceedings of the 4th International Conference of Photovoltaic Science and Engineering, Sydney, 1989*, p. 341.
 - ⁵ Th. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H.-W. Schock, *Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition, Bedford, 1997*, p. 1242.
 - ⁶ J.S. Seol, S.Y. Lee, J.C. Lee, H.D. Nam, K.H. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75 (2003) 155.
 - ⁷ H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, K. Tschuchida, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, 2003*, p. 2874.
 - ⁸ J. Madarasz, P. Vombicz, M. Okuya, S. Kaneko, *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 439.
 - ⁹ N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5949-5952.
 - ¹⁰ C. An, K. Tang, G. Shen, C. Wang, L. Huang, Y. Qian, *MRS Bulletin* 38 (2003) 823-830.
 - ¹¹ W. Schäfer, R. Nitsche, *Mat. Res. Bull.* 9 (1974) 645-654.



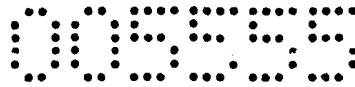
BEER & PARTNER
PATENTANWÄLTE KEG
1070 Wien, Lindengasse 8

2. Juni 2009
I36-152000AT

Isovolta AG
in Wiener Neudorf, AT

Patentansprüche:

1. Kompositmaterial aus mindestens zwei Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Bestandteil in Form von Nanopartikeln vorliegt, die aus mindestens drei Metallen und mindestens einem Nichtmetall bestehen, und deren Durchmesser unterhalb von einem Mikrometer, vorzugsweise unterhalb von 200 nm liegt.
2. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel kristallin vorliegen, und dass deren Röntgenreflexe durch eine deutliche Verbreiterung ausgezeichnet sind.
3. Kompositmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Nanopartikel elektronenmikroskopisch bestimmbar ist.
4. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel in einer Matrix aus mindestens einer anderen Komponente des Kompositmaterials eingebettet sind.
5. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Kompositmaterial zumindest eine organische Verbindung enthält.
6. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel in zumindest einer anderen Komponente des Kompositmaterials in einer Konzentration vorliegen, die ausreicht, dass zwischen den Nanopartikeln und der anderen Komponente durchgehende, leitfähige Pfade entstehen.



7. Photoaktive Schicht umfassend eine Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als organische elektroaktive Komponente mindestens ein organisches, elektroaktives Polymer, Copolymer oder Oligomer ausgewählt aus der Gruppe der Polythiophene, Polyparaphenylenvinylene, Polyfluorene, Polyparaphenylene, Polyaniline, Polypyrrole, Polyacetylene, Polycarbazole, Polyarylamine, Polyisothianaphthene, Polybenzothiadiazole und/oder deren Derivate vorliegt.

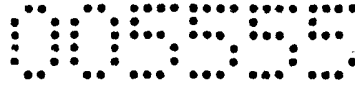
8. Photoaktive Schicht nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische, elektroaktive Komponente in Form von Nanopartikeln vorliegt, die Röntgenreflexe mit einer deutlichen Verbreiterung, d.h. Vergrößerung der Halbwertsbreite der Reflexe des Festkörpers um mindestens 10 %, aufweisen.

9. Verfahren zum Herstellen von photoaktiven Schichten nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Beschichtungslösung aus Metallionen und zumindest einem Precursor auf eine Oberfläche aufgebracht wird.

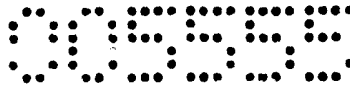
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungslösung Nanopartikel einer quaternären, pentanären oder höheren Verbindung enthält, die aus mindestens 3 Metallen und mindestens einem Nichtmetall besteht, wobei die Beschichtungslösung auf eine Oberfläche, welche eine Temperatur von weniger als 100°C aufweist, aufgebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der photoaktiven Schicht bei Normaldruck mit einer Reaktionszeit von weniger als 12 Stunden erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungslösung Nanopartikel einer quaternären und/oder pentanären Verbindung enthält, die aus mindestens 3 Metallen und mindestens einem Nichtmetall besteht, und dass die Beschichtungslösung durch eine organische Verbindung mit der Funktion eines Cappers stabilisiert und auf eine Oberfläche aufgebracht wird.



13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Precursor-Lösung ein Chalcogenid aufweist und mittels Sprühtechniken auf ein Substrat, das eine Temperatur von weniger als 100 °C aufweist, aufgebracht wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die photoaktive Schicht nachträglich einer weiteren thermischen Behandlung im Temperaturbereich von 40 °C bis 1000 °C, vorzugsweise 40 °C bis 400 °C, unterzogen wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass in der Beschichtungslösung zumindest eine Komponente in Form von Nanopartikeln vorliegt, deren Größe elektronenmikroskopisch bestimmbar ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in der Beschichtungslösung zumindest eine Komponente in Form von Nanopartikeln vorliegt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zumindest ein Element der I. Nebengruppe, vorzugsweise Cu, Ag, Au, enthalten.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass in der Beschichtungslösung zumindest eine Komponente in Form von Nanopartikeln vorliegt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zumindest ein Element der II. Nebengruppe, vorzugsweise Zn, Cd, Hg, enthalten.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in der Beschichtungslösung zumindest eine Komponente in Form von Nanopartikeln vorliegt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zumindest ein Element der IV. Hauptgruppe, vorzugsweise C, Si, Ge, Sn, Pb, enthalten.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in der Beschichtungslösung zumindest eine Komponente in Form von Nanopartikeln vorliegt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie ein Element der Chalcogengruppe, vorzugsweise O, S, Se, Te, Po, enthalten.
20. Verwendung von photoaktiven Schichten nach Anspruch 7 und 8 zur Herstellung von Bauteilen mit Fluoreszenzeigenschaften.



21. Verwendung von photoaktiven Schichten nach Anspruch 7 und 8 zur Herstellung von Bauteilen oder Bauelementen wie Solarzellen, Sensoren oder Detektoren, elektrischen oder optischen, einschließlich des UV-, IR- und Mikrowellenbereichs, Bauelementen, Schaltern, Displays oder Strahlung emittierenden Bauelementen, wie Lasern oder LEDs.

ISOVOLTA AG
vertreten durch:

PATENTANWÄLTE
DIPL.-ING. MANFRED BEER
DIPL.-ING. REINHARD HEHENBERGER
durch:

Dipl.-Ing. Dr. Karin Dungler
(Ausweis-Nummer 419)



Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC⁸:
H01L 21/34 (2006.01); **H01L 31/032** (2006.01); **H01L 33/02** (2010.01); **H01L 51/42** (2006.01);
H01L 51/50 (2006.01)

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß ECLA:
H01L21/34; H01L31/032; H01L33/02; H01L51/42H2; H01L51/50

Recherchiertes Prüfverfahren (Klassifikation):

Konsultierte Online-Datenbank:
EPODOC; WPI; INSPEC

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 2. Juni 2009 eingereichten Ansprüchen 1-9, 11, 13, 14, 20 und 21 erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
Y	SAUNDERS, B. et al. "Nanoparticle-polymer photovoltaic cells". Advances in Colloid and Interface Science, Band 138, Seiten 1-23, 2008. ISSN 0001-8686. XP22586489 <i>Abschnitte 2., 3. und 4.</i>	1-9, 11, 13, 14, 20 und 21
Y	KIM, K. et al. "Synthesis and Characterization of Cu _x (In,Ga) _y Se ₂ Nanoparticles by Colloidal Route". MRS Symposium Proceedings, Band 836, Seiten 119-124, 2005. ISBN 1-55899-784-9 <i>das gesamte Dokument</i>	1-9, 11, 13, 14, 20 und 21
A	TODOROV, T. et al. "Cu ₂ ZnSnS ₄ films deposited by a soft-chemistry method". Thin Solid Films, Band 517, Seiten 2541-2544, Februar 2009. ISSN 0040-6090 <i>das gesamte Dokument</i>	1-9, 11, 13, 14, 20 und 21
A	KR 2009-0050558 A (LG CHEMICAL) 20. Mai 2009 (20.05.2009) <i>das gesamte Dokument</i>	1-9, 11, 13, 14, 20 und 21
A	EP 2040305 A2 (LG ELECTRONICS) 25. März 2009 (25.03.2009) <i>das gesamte Dokument</i>	1-9, 11, 13, 14, 20 und 21

Datum der Beendigung der Recherche: 12. April 2010

Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in): Dr. HARASEK

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente:

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.

Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.

P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde.

E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).

& Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
	<p>Die Ansprüche 10,12 und 15 bis 19 entsprechen nicht den Bestimmungen des § 91 Abs. 1 PatG, wonach die Ansprüche auf die Beschreibung gestützt sein müssen, und konnten daher nicht recherchiert werden.</p> <p style="text-align: center;">----</p>	