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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2007 (27.12.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/147184 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2007/000296

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juni 2007 (18.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1058/2006 22. Juni 2006 (22.06.2006) AT

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **ISOVOLTA AG** [AT/AT]; IZ Nö-Süd, A-2355 Wiener Neudorf (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **PIBER, Monika, Sofie** [AT/AT]; A-8184 Anger 4 (AT). **TRIMMEL, Gregor** [AT/AT]; Mandellstrasse 21/16, A-8010 Graz (AT). **STELZER, Franz** [AT/AT]; Feuerbachgasse 15, A-8020 Graz (AT). **RATH, Thomas** [AT/AT]; Hafnerriegel 43, A-8010 Graz (AT). **PLESSING, Albert, K.** [AT/AT]; A-8302 Brunn 28 (AT). **MEISSNER, Dieter** [DE/DE]; Salzburgerstrasse 162, A-4600 Wels (AT).

(74) Anwälte: **BEER, Manfred** usw.; Lindengasse 8, A-1070 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, 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, MT, 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 veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

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

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING PHOTOACTIVE LAYERS AND COMPONENTS COMPRISING SAID LAYER(S)

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON PHOTOAKTIVEN SCHICHTEN SOWIE BAUELEMENTE UMFASSEND DIESE SCHICHT(EN)

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing photoactive layers, and to components, such as solar cells, comprising said layers. According to the invention, the photoactive layers are produced by forming a non-semiconducting layer from precursor material comprising at least one metal compound and a salt-like and/or organic reactant on a substrate by printing or blade coating, said layer being exposed to temperatures of less than 300°C, wherein a semiconducting, photoactive layer is formed from the non-semiconducting layer by thermal conversion of the precursor material.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von photoaktiven Schichten sowie Bauelemente, wie Solarzellen, umfassend diese Schichten. Erfindungsgemäß werden die photoaktiven Schichten dadurch hergestellt, dass aus Precursormaterial umfassend zumindest eine Metallverbindung und einen salzartigen und/oder organischen Reaktionspartner auf einem Substrat durch Drucken oder Rakeln eine nicht halbleitende Schicht gebildet wird, welche Temperaturen von weniger als 300°C ausgesetzt wird, wobei aus der nicht halbleitenden Schicht durch thermische Umwandlung des Precursormaterials eine haltleitende, photoaktive Schicht gebildet wird.

WO 2007/147184 A2

Verfahren zum Herstellen von photoaktiven Schichten sowie Bauelemente umfassend diese Schicht(en)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von photoaktiven Schichten sowie Bauelemente, umfassend diese Schicht(en).

Halbleitende Metallsulfide, -selenide und -telluride, insbesondere $CuInS_2$, $CuInSe_2$, CdSe, ZnS, ZnSe, sind wichtige Materialien für die Ausbildung photoaktiver Schichten, welche u.a. für photovoltaische Anwendungen nützlich sind. So werden halbleitende Metallsulfide in Form dünner Schichten für anorganische Solarzellen, sogenannte ETA-Zellen (Extreme Thin Absorberzellen) eingesetzt. Eine Kombination von Schichten aus halbleitenden Metallsulfiden mit einem konjugierten, halbleitenden Polymer oder einer weiteren Schicht aus elektroaktiven, organischen Molekülen führt zu einem Zweischichtaufbau, welcher ebenso für die Herstellung photoaktiver Elemente geeignet ist.

Für die Herstellung derartiger halbleitender Schichten stehen bekannte Verfahren, wie reaktives bzw. nicht reaktives Sputtern (Kathodenzerstäubung), Abscheiden durch Glimmentladung, konventionelles thermisches Verdampfen, chemische und elektrochemische Abscheidung, Sprühverfahren (Spraypyrolyse), das Sulfurieren von Metallfilmen[1-5] und aufwändige Verfahren zur Erzeugung epitaktischer Schichten zur Verfügung.

Für die meisten dieser Verfahren - abgesehen von der elektrochemischen Aufbringung[6-9] - sind zur Herstellung der photoaktiven Schichten relativ hohe Temperaturen, das heißt Temperaturen über 300°C, notwendig. Eine Herstellung dieser Halbleiterschichten erfolgt durch thermische Zersetzung eines Reaktionspartners in Gegenwart der entsprechenden Metallionen. Ähnliche Reaktionsmischungen kommen in der Spray -Pyrolyse[10-29] zur Verwendung.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Kupferindiumsulfidkomplexes bei niedrigen Temperaturen beschreiben Castro, Bailey et al.[30]. Allerdings werden gemäß diesem Verfahren relativ aufwändige Ausgangsverbindungen verwendet.

Ein ähnliches Verfahren auf Basis der Spray Chemical Vapour Deposition unter atmosphärischen Bedingungen wird auch von Harris et al. beschrieben.[31] Zur Zersetzung der verwendeten Ausgangsverbindungen werden Temperaturen von 200-300°C verwendet.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von halbleitendem Kupferindiumdisulfid beschreiben Cui et al..[32] Diese erzeugen $CuInS_2$ und $AgInS_2$ in Form halbleitender Nanostäbchen aus einer stöchiometrischen Mischung von $In(S_2CNEt_2)_3$ und $Cu(S_2CNEt_2)_2$ oder $Ag(S_2CNEt_2)$ nach dem Prinzip der kolloidalen Synthese, wobei die als Nebenprodukte anfallenden Thioketone mit Ethylendiamin bei 195°C in einem solvothermalen Prozess entfernt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung von photoaktiven Schichten bereitzustellen, das einerseits bei niedrigen Temperaturen sowie andererseits unter direkter Verwendung von einfach zu synthetisierenden Metallverbindungen und Reaktanden durchgeführt werden kann. Erfindungsgemäß wird ein Verfahren der eingangs genannten Art vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass aus Precursormaterial umfassend zumindest eine Metallverbindung und einen salzartigen und/oder organischen Reaktionspartner auf einem Substrat durch Drucken oder Rakeln eine nicht halbleitende Schicht gebildet wird, welche Temperaturen von weniger als 300°C ausgesetzt wird, wobei aus der nicht halbleitenden Schicht durch thermische Umwandlung des Precursormaterials eine halbleitende, photoaktive Schicht gebildet wird.

Unter Precursormaterial versteht man gemäß dieser Erfindung ein nicht halbleitendes Material bestehend aus einer Metallverbindung, wie Metallsalze und/oder Metallkomplexe, und einer salzartigen oder organischen Verbindung, die im Umwandlungsschritt eine weitere, für die Halbleiterbildung notwendige Komponente freisetzt.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind gemäß Unteransprüche offenbart.

Die Erfindung betrifft weiters Bauelemente, wie Solarzellen oder Photodetektoren, welche die erfindungsgemäß hergestellte Schichten umfassen.

Die Reaktionstemperatur der Zersetzungsreaktion kann in vorteilhafter Weise deutlich unterhalb von 300 °C liegen, besonders wenn die Reaktion durch eine Säure oder Base katalysiert wird, und/oder saure oder alkalische Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise findet die Umwandlung in Gegenwart einer Lewis-Base, beispielweise Pyridin statt. Lewis-Basen wirken als

Komplexbildner für die verwendeten Metallionen. Weiters spielen Lewis-Basen bei der Zersetzungsreaktion des Reaktionspartners eine entscheidende Rolle, beispielsweise bei der Herstellung von Chalcogeniden mit Thioacetamid als Schwefelquelle. Durch die Bereitstellung eines freien Elektronenpaars der Lewis Base werden mögliche Umwandlungsreaktionen beschleunigt.

Beispiele für Lewis-Basen sind F^-, OH^-, O^{2-}, H_2O, NH_3 und seine Derivate, Br^-, N_3^-, NO_2^-, I^-, S^2, SCN^-. Erfindungsgemäß verwendete Lewis Basen sind vor allem stickstoffhältige organische Basen, wie Pyridin und/oder Derivate des Pyridins, verschiedene primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine, stickstoffhältige Heterozyklen, deprotonierte Aminosäuren und/oder Basen mit einem Pyrimidin-Grundgerüst.

Durch diese besonders niedrigen Herstellungstemperaturen ist es möglich, Halbleiterschichten sowohl auf anorganischen Substraten, wie Metallen, oder Glas, aber auch auf Polymerfolien herzustellen. Letzteres stellt einen ganz besonderen Vorteil gegenüber den bereits bekannten Herstellungsmethoden dar. Die Reaktionsbedingungen können so gewählt werden, dass die Halbleiter in der Schicht in nanokristalliner Form oder als Nanopartikel vorliegen.

Die Mischung der Ausgangssubstanzen kann sowohl in Lösung als auch als Slurry (Aufschlämmung), als Dispersion oder als Paste vorliegen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden als Halbleiterpartikel Metallverbindungen verwendet, die mit einem salzartigen oder organischen Reaktionspartner reagieren können.

Bei der/den Metallverbindung(en), die als Ausgangsverbindung(en) dient(dienen), kann es sich ebenso um eine salzartige Verbindung handeln.

Gleichermaßen kann die Metallverbindung eine Organometallverbindung oder ein Organometallkomplex sein.

Die verwendete(n) Metallverbindung(en) kann/können sowohl basische als auch saure Eigenschaften haben, die die Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht oder die Umwandlung katalytisch beeinflusst.

Eine hohe Stromausbeute der Bauelemente in Form von Solarzellen wird dadurch erzielt, dass es sich bei den anorganischen Materialien um Partikel handelt, deren Korngröße vorzugsweise zwischen 0,5 nm und 500 nm liegt.

Die erfindungsgemäßen halbleitenden Schichten können in Solarzellen sowohl die Aufgabe des Elektronendonors als auch des Elektronenakzeptors übernehmen.

Bei Verwendung von bestimmten Ausgangsverbindungen kann die Umwandlungstemperatur in einen Halbleiter auch unter 100 °C liegen.

Die Umwandlung der Ausgangsverbindungen in Halbleiter kann in Gegenwart einer Säure erfolgen.

Die Umwandlung der Ausgangsverbindungen in Halbleiter kann gleichfalls vorteilhafter Weise in Gegenwart einer Base erfolgen.

Die Reaktionstemperatur kann durch thermische Behandlung aber auch durch Photonen mit einer Energie größer als 1 (ein) eV eingestellt werden.

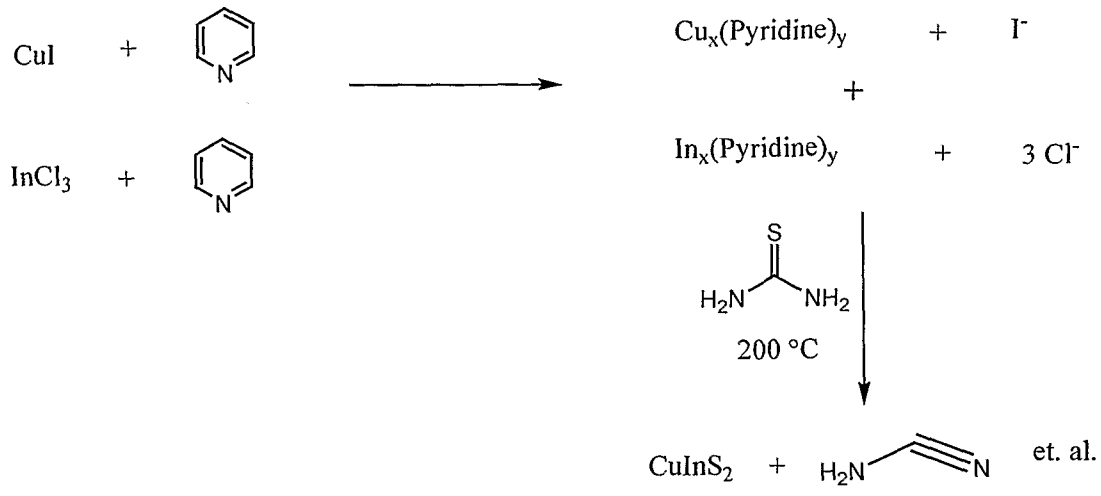
Durch das erfindungsgemäße Verfahren können vorteilhafterweise Bauelemente bestehend aus einem Substrat und einer darauf aufgebrachten photoaktiven Schicht hergestellt werden.

Das Aufbringen erfolgt durch Bedrucken mit bekannten Druckmethoden, wie Flexodruck oder Tiefdruck, bzw. durch Aufrakeln des Halbleiters auf das Substrat.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen sowie Abbildungen näher erläutert.

Beispiel 1: Verfahren zur Herstellung von halbleitenden Kupfer-indiumsulfidschichten

Die Herstellung von Kupferindiumsulfidschichten erfolgt durch Reaktion von Thioacetamid als Schwefel enthaltender Reaktionspartner in Gegenwart eines Kupfer- und Indiumsalzes, wobei Thioacetamid zersetzt wird. Bei diesem beispielhaften Herstellungsverfahren werden $InCl_3$ und CuI in Pyridin komplexiert. In dieser Lösung wird Thioharnstoff gelöst. Diese Reaktionslösung wird auf ein geeignetes Substrat, wie Indiumzinnoxid auf Glas, einem organischen Polymer oder einem elektroaktiven organischen Polymer, durch Auftropfen aufgebracht und auf 200 °C unter inerter Gasatmosphäre (z.B. Stickstoff, Argon, Helium) erhitzt.



Die erhaltenen Schichten werden mittels Röntgenstruktruanalyse (XRD) untersucht. Dabei zeigt Abb.1 das Röntgendiffraktogramm einer solchen Probe. Die Peaks bei 27°, 45° und 55°, die dem $CuInS_2$ zugeordnet werden können, weisen durch ihren nanokristallinen Charakter eine deutliche Verbreiterung auf.

Beispiel 2 Herstellung einer anorganischen/organischen Hybridsolarzelle:

Der prinzipielle Aufbau dieser Hybridsolarzelle ist in Abbildung 2 dargestellt. Als Träger 1 dient ein Glassubstrat bzw. eine durchsichtige Polymerfolie.

Zur Herstellung der Solarzellen wird ein Teil der ITO-Schicht (Indium/Zinnoxid-Schicht) 2 durch chemisches oder physikalisches Ätzen entfernt.

Um die Rauhigkeit der Schicht auszugleichen kann gegebenenfalls eine Polyethylendioxythiophen (PEDOT:PSS)-Schicht 3 aufgebracht werden. Dieser Schritt kann jedoch entfallen. Im nächsten Schritt wird eine Schicht 4 aus einem organischen elektroaktiven Polymer oder einer niedermolekularen organischen elektroaktiven Substanz aufgebracht. Polymerlösungen werden bevorzugt aus Suspensionen oder homogenen Lösungen durch Rotationsbeschichtung, Tauchbeschichtung, Rakeln, Drucken oder Sprühen aufgebracht. Niedermolekulare Substanzen können auch aufgedampft werden.

Auf diese Schicht wird nun eine $CuInS_2$-Schicht wie nach Beispiel 1 hergestellt (Schicht 5) aufgebracht.

Auf diese Schicht werden dann die Elektroden 6 z.B. Aluminium,

Gold, Silber, oder eine Kombination aus Kalzium/Gold, Kalzium/Aluminium, Magnesium/Gold durch Aufdampfen oder Sputtern aufgebracht.

In Abb.3 werden die Strom/Spannungskennlinien der Hybridsolarzelle gemäß Abb. 2 gezeigt.
Diese zeigen einen V_{OC} (offene Klemmenspannung) von 625 mV und einen I_{SC} (Kurzschlussstrom) von 5,855 mA/cm² bei einer Belichtung von 60 mW/cm². Der Füllfaktor beträgt 29 % und ein Wirkungsgrad von 1,7 % wurde erreicht.

Beispiel 3: Verfahren zur Herstellung von halbleitenden Zinksulfidschichten

Die Herstellung der Zinksulfidschichten erfolgt durch Zersetzung von Thioacetamid in Gegenwart von Zinkacetat. Die Zersetzung wurde in diesem Fall bei 150 °C durchgeführt. Das Röntgendiffraktogramm in Abb. 4 zeigt die gebildete nanokristalline ZnS-Phase. Als kristoallographische Phase konnte Sphalerit identifiziert werden. Die Breite der Reflexe bestätigt das Vorliegen von Primärkristalliten im Nanometerbereich.

Als Anwendung für eine derartige Schicht wurde eine Bilayer Heterojunction Solarzelle realisiert, deren Wirkungsgrade mittels U/I Kennlinie (siehe Abb. 5) - charakterisiert wurde. Die auf diese Weise hergestellte Solarzelle zeigt eine besonders hohe Photospannung von 920 mV.

Beispiel 4: Verfahren zur Herstellung einer $CuGaS_2$-Schicht

Zur Herstellung einer $CuGaS_2$-Schicht werden 31,5 mg CuI, 37,9 mg $GaCl_3$ und 64,5 mg Thioacetamid in Pyridin gelöst und auf ein Glassubstrat aufgebracht. Diese Schicht wird unter Inertgasatmosphäre 30 min auf 200°C erhitzt wobei die Umwandlung in eine $CuGaS_2$-Schicht erfolgt. Abb. 6 zeigt ein Diffraktogramm der gebildeten nanokristallinen Halbleiterschicht, wobei die für die $CuGaS_2$ charakteristischen Peaks bei 29°, 48°, 49° und 57° liegen. Die scharfen Peaks bei 24°, 25,5°, 27,5°, 42°, 46,5° und 50° stammen von geringen Mengen des Edukts CuI, welches nicht vollständig umgesetzt wurde. Durch eine Erhöhung der Galliumkomponente können diese Eduktpeaks eliminiert werden.

Beispiel 5: Verfahren zur Herstellung einer Kupfereisensulfidschicht

Analog zu Beispiel 4 wurde eine Kupfereisensulfidschicht erzeugt. Dazu wurden 31,5 mg CuI, 71,4 mg $FeCl_3.6H_2O$ und 79,3 mg Thioacetamid gelöst in Pyridin verwendet. Bei der XRD-Analyse des

gebildeten Materials konnten die für Kupfereisensulfide charakteristischen Peaks bei 29°, 34°, 53,5° und 57,5° festgestellt werden. Die Breite der Peaks zeigt wiederum die Bildung von nanokristallinem Kupfereisensulfid an.

Beispiel 6: Verfahren zur Herstellung einer Silbergalliumsulfidschicht

Hier wird gezeigt, dass es auch möglich ist bei den ternären Sulfiden die Kupferatome durch andere zweiwertige Atome auszutauschen. In diesem Versuch wurden 28,1 mg $AgNO_3$, 37,8 mg $GaCl_3$ und 64,4 mg Thioharnstoff in Pyridin gelöst und eine Silbergalliumsulfidschicht analog Beispiel 4 hergestellt. Das in Abb. 7 dargestellte Diffraktogramm bestätigt die Bildung der silberreichen Silbergalliumsulfidphase Ag_9GaS_6, welche die charakteristischen Peaks bei 19,1°, 23,3°, 27,3°(Doppelpeak), 28,7°(Doppelpeak), 33,2° und die 7 zwischen 36,0° und 37,5° liegenden Reflexe zeigt.

Neben diesen genauer beschriebenen Experimenten wurde eine Vielzahl anderer Untersuchungen durchgeführt bei denen gezeigt werden konnte, dass,

1) neben den Elementen Cu, In, Zn, S auch die Elemente Ag, Cd, Ga, Al, Pb, Hg, Se, Te verwendet werden können;

2) außer Thioacetamid auch folgende S-Verbindungen verwendet werden können: elementarer Schwefel, elementarer Schwefel und ein Vulkanisationsbeschleuniger, Thioharnstoff, Thiurame, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide, Hydrogensulfide, CS_2, P_2S_5;

3) neben den Metallsalzen können auch Metallorganische Verbindungen wie Acetate, Metallthiocarbamidverbindungen eingesetzt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf Energie sparende Art halbleitende Schichten, insbesondere in nanokristalliner Form bereitgestellt werden können, welche in Hybridsolarzellen ebenso wie in rein anorganischen Halbleiterschichten zufrieden stellende Wirkungsgrade zeigen.

[1] V. Alberts, J. Titus, R. W. Birkmire, *Thin Solid Films* 2004, *451*, 207.

[2] A. Antony, A. S. Asha, R. Yoosuf, R. Manoj, M. K. Jayaraj, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *81*, 407.

[3] B. M. Basol, *Thin Solid Films* **2000**, *361-362*, 514

[4] C. Dzionk, H. Metzner, S. Hessler, H.-E. Mahnke, *Thin Solid Films* **1997**, *299*, 38

[5] M. Nanu, L. Reijnen, B. Meester, J. Schoonman, A. Goossens, *Chemical Vapor Deposition* **2004**, *10*, 45.

[6] S. Bereznev, I. Konovalov, A. Opik, J. Kois, E. Mellikov, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *87*, 197.

[7] S. Bereznev, I. Konovalov, J. Kois, E. Mellikov, A. Opik, *Macromolecular Symposia* **2004**, *212*, 287.

[8] S. Bereznev, I. Konovalov, A. Opik, J. Kois, *Synthetic Metals* **2005**, *152*, 81.

[9] S. Nakamura, A. Yamamoto, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, *75*, 81.

[10] M. C. Zouaghi, T. Ben Nasrallah, S. Marsillac, J. C. Bernede, S. Belgacem, *Thin Solid Films* **2001**, *382*, 39.

[11] H. Bihri, M. Abd-Lefdil, *Thin Solid Films* **1999**, *354*, 5.

[12] H. Bouzouita, N. Bouguila, A. Dhouib, *Renewable Energy* **1998**, *00*, 1.

[13] T. T. John, M. Mathew, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *89*, 27.

[14] T. T. John, K. C. Wilson, P. M. R. Kumar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **2005**, *202*, 79.

[15] M. Krunks, O. Bijakina, E. Mellikov, T. Varema, *Ternary and Multinary Compounds* **1998**, *152*, 325.

[16] M. Krunks, O. Bijakina, V. Mikli, H. Rebane, T. Varema, M. Altosaar, E. Mellikov, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, *69*, 93.

[17] M. Krunks, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli, E. Mellikov, *Thin Solid Films* **1999**, *338*, 125.

[18] M. Krunks, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja, V. Mikli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *87*, 207.

[19] M. Krunks, O. Kijatkina, H. Rebane, I. Oja, V. Mikli, A. Mere, *Thin Solid Films* **2002**, *403*, 71.

[20] M. Krunks, T. Leskela, R. Mannonen, L. Niinisto, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998**, *53*, 355.

[21] M. Krunks, T. Leskela, I. Mutikainen, L. Niinisto, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1999**, *56*, 479.

[22] M. Krunks, E. Mellikov, O. Bijakina, *Physica Scripta* **1997**, *T69*, 189.

[23] M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, E. Mellikov, *Applied Surface Science* **1999**, *142*, 356.

[24] M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, H. Rebane, A. Mere, T. Varema, E. Mellikov, *Thin Solid Films* **2000**, *361*, 61.

[25] J. Madarasz, P. Bombicz, M. Okuya, S. Kaneko, *Solid state ionics* **2001**, *141*, 439.

[26] A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, A. Krunks, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2003**, *64*, 2025.

[27] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Nano Letters* **2005**, *5*, 1716.

[28] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 95.

[29] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 453.

[30] S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaelle, K. K. Banger, A. F. Hepp, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3142.

[31] J. D. Harris, K. K. Banger, D. A. Scheiman, M. A. Smith, M. H. C. Jin, A. F. Hepp, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2003**, *98*, 150.

[32] Y. Cui, J. Ren, G. Chen, Y. Qian, Y. Xie, *Chemistry Letters* **2001**, *30*, 236.

Ansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen photoaktiver Schichten dadurch gekennzeichnet, dass aus Precursormaterial umfassend zumindest eine Metallverbindung und einen salzartigen und/oder organischen Reaktionspartner auf einem Substrat durch Drucken oder Rakeln eine nicht halbleitende Schicht gebildet wird, welche Temperaturen von weniger als 300°C ausgesetzt wird, wobei aus der nicht halbleitenden Schicht durch thermische Umwandlung des Precursormaterials eine halbleitende, photoaktive Schicht gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallsalz ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallkomplex ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung aus der Gruppe der Sulfide, Selenide und Telluride ausgewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung aus der Gruppe der Carbide, Phosphide, Nitride, Antimonide und Arsenide ausgewählt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Schwefel feisetzender Reaktionspartner ausgewählt aus der Gruppe elementarer Schwefel, elementarer Schwefel mit Vulkanisationsbeschleuniger, Thiacetamid, Thioharnstoff, Thiurame, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide und Hydrogensulfide, CS_2, P_2S_5 bzw. die entsprechenden Tellur und/oder Selenverbindungen eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Umwandlung in Gegenwart einer Lewis Base erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Substrat ein halbleitendes Polymer und/oder Oligomer oder eine halbleitende monomolekulare organische Verbindung ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gebildete halbleitende, photoaktive Schicht in Form von Nanopartikeln vorliegt.

10. Bauelement, dadurch gekennzeichnet, dass dieses eine halbleitende photoaktive Schicht, welche nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist, umfasst.

11. Bauelement nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauelement eine Solarzelle ist.

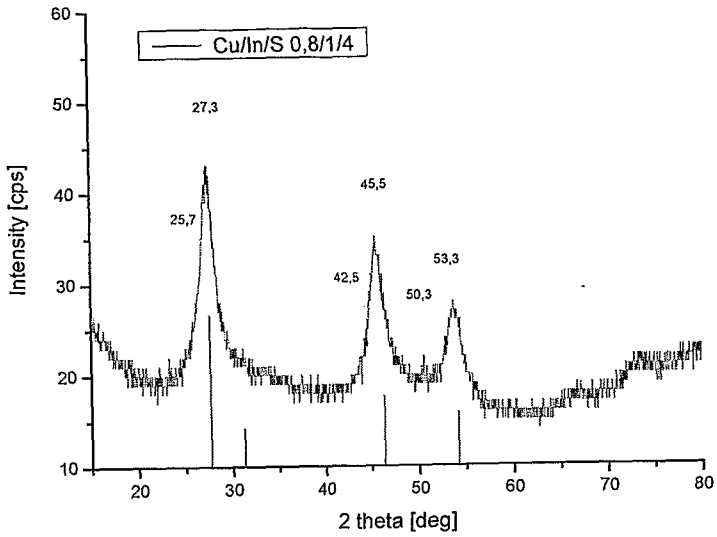

Cu/In/S 0,8/1/4
27,3
25,7
45,5
42,5
53,3
50,3
Intensity [cps]
2 theta [deg]
60
50
40
30
20
10
20
30
40
50
60
70
80

Abb.1

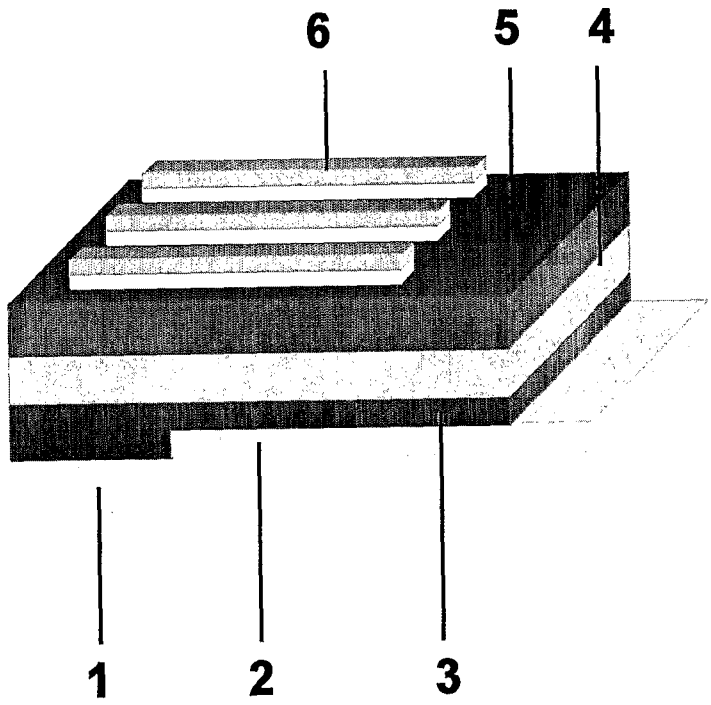

6
5
4
1
2
3

Abb.2

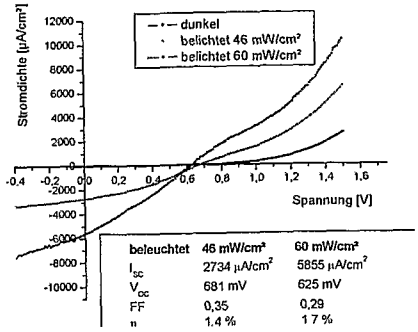


Abb.3

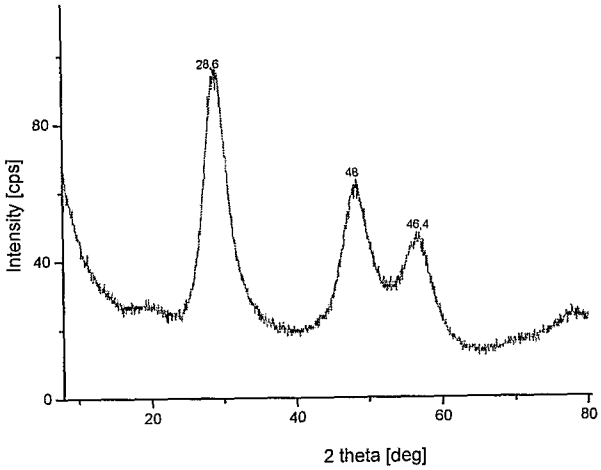


Abb.4

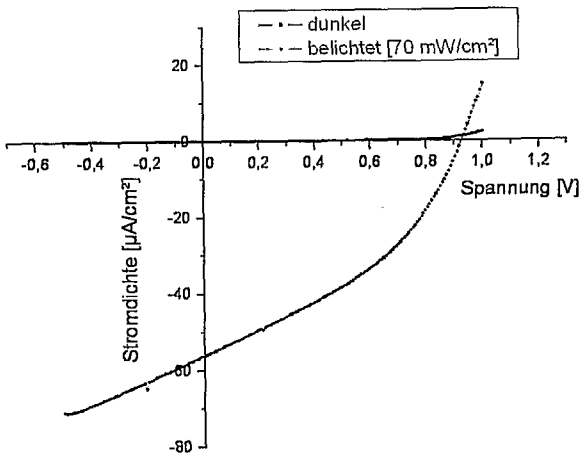


Abb.5

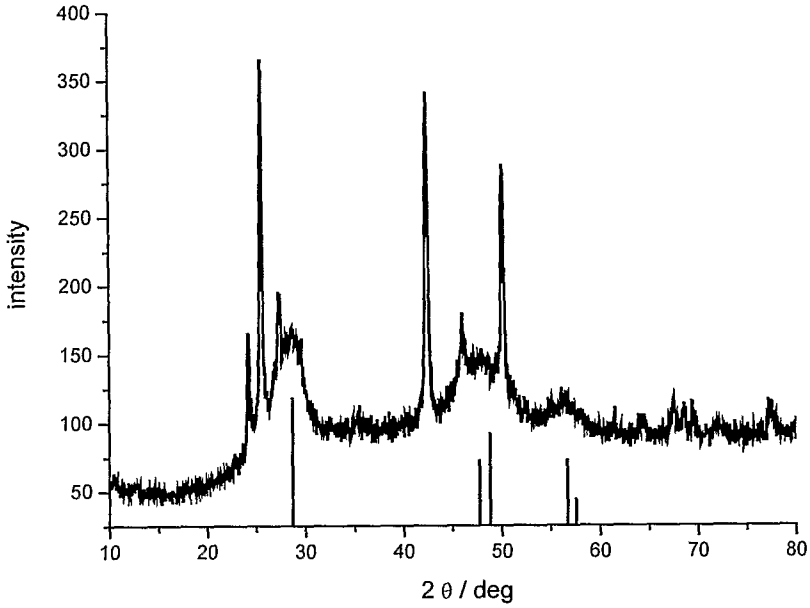

intensity
400
350
300
250
200
150
100
50
10
20
30
40
50
60
70
80
2 θ / deg

Abb. 6

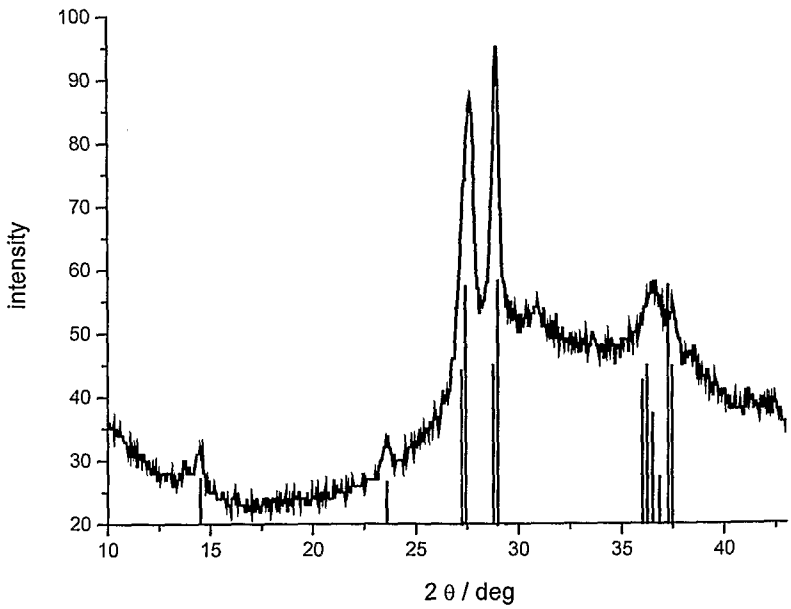

intensity
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
15
20
25
30
35
40
2 θ / deg

Abb. 7