



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.02.2012 Patentblatt 2012/06

(51) Int Cl.:
C23C 18/16 (2006.01) **C23C 18/18** (2006.01)
C23C 18/20 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11075187.2**

(22) Anmeldetag: **02.08.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(72) Erfinder:
• **Latzel, Björn**
12167 Berlin (DE)
• **Belaïdi, Abdelhak**
10589 Berlin (DE)
• **Schwarzburg, Klaus**
12209 Berlin (DE)

(30) Priorität: **03.08.2010 DE 102010033198**

(71) Anmelder: **Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH**
14109 Berlin (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung einer nanokristallinen CuSCN-Schicht auf einem Substrat**

(57) Bei dem Verfahren zur Herstellung einer dünnen nanokristallinen CuSCN-Schicht auf einem Substrat mittels chemischer Badabscheidung wird erfindungsgemäß zunächst eine Substratvorbehandlung zur Aktivierung der Oberfläche durchgeführt und anschließend das Sub-

strat und die wässrige Lösung auf unterschiedliche Temperaturen eingestellt, wobei die Temperatur des Substrats höher eingestellt wird als die Temperatur der Lösung, und eine wässrige Lösung mit 0,1 bis 200 mM Cu (II)- und SCN-Ionen verwendet wird.

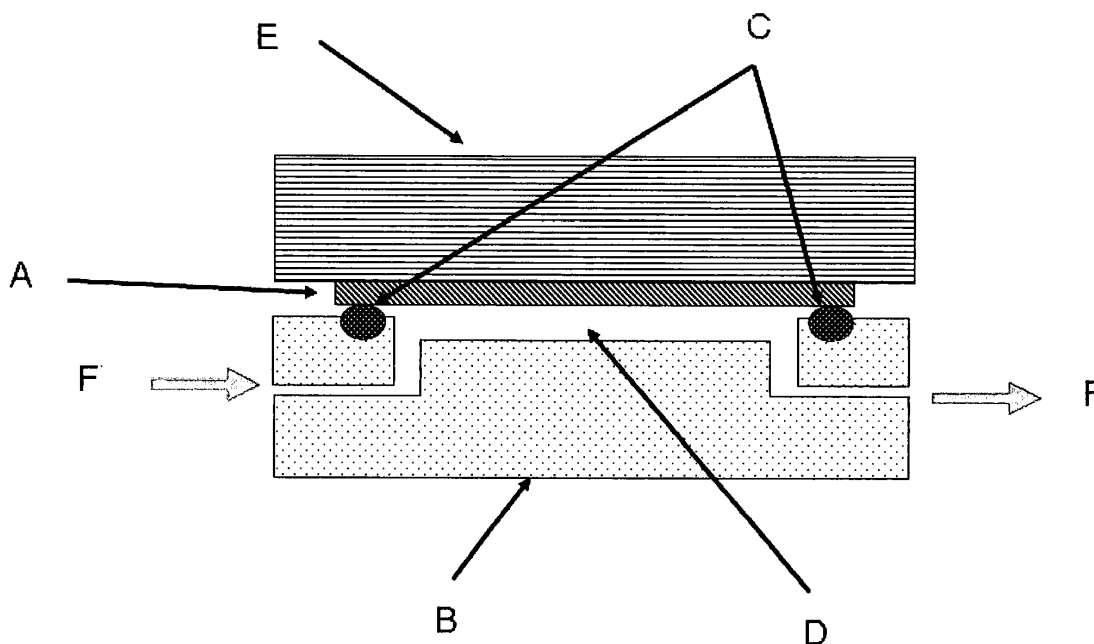


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer dünnen nanokristallinen CuSCN-Schicht auf einem Substrat.

[0002] Dem Stand der Technik nach werden Kupferthiocyanat-Schichten, ein p-leitendes Halbleitermaterial, mittels verschiedener Verfahren hergestellt.

[0003] Bereits 1936 wird in Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), vol. 69, 1936, S. 1601-1610 beschrieben, dass CuSCN aus wässrigen Lösungen als Niederschlag ausgefällt werden kann, wenn diese Lösungen Kupfer(II)sulfat (CuSO_4) und Kaliumthiocyanat (KSCN) enthalten. Die Herstellung einer CuSCN-Schicht wurde hierbei nicht realisiert.

[0004] Mittels Elektrodeposition werden CuSCN-Schichten in einer wässrigen basischen (pH ~ 9) Lösung abgeschieden, was in Journal of the American Ceramic Society, vol. 90, 2007, S. 2966-2973 beschrieben ist. Ebenfalls mittels Elektrodeposition wird eine CuSCN-Schicht auf eine poröse TiO_2 -Schicht abgeschieden und füllt die Poren dieser Schicht vollständig aus, wie in WO 00/52764 A1 beschrieben.

[0005] In Chemistry of Materials, vol. 14, Dez. 2002, S. 5023-5029 ist das Abscheiden von CuSCN in die Poren einer nanopartikelartigen TiO_2 -Schicht mittels Imprägnierung angegeben. In eine Schicht von ZnO-Nanostäbchen, die mit einer In_2S_3 -Schicht bedeckt sind, wird eine CuSCN-Schicht ebenfalls mittels Imprägnierung aufgebracht, wie in Appl. Phys. Lett. 93, 053113 (2008) beschrieben.

[0006] Mittels Spraybeschichtung wird eine CuSCN-Schicht auf eine Selen aufweisende nanoporöse n- TiO_2 -Schicht aufgebracht, wie in Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 31, 1998, S. 2326-2330 berichtet wird.

[0007] Für die Abscheidung von CuSCN-Schichten ist in Thin Solid Films, vol. 451-452, März. 2004, S. 128-132 das SILAR (successive ionic layer absorption and reaction)-Verfahren beschrieben.

[0008] In Electrochem. and Solid-State Letters, 12 (3) H54-H57 (2009) wird das Herstellen einer transparenten CuSCN-Schicht mittels thermischen Aufdampfens zunächst einer Cu-Schicht, anschließend einer KSCN-Schicht und nachfolgender Reaktion beider Schichten in einem Trockengefäß mit Silica-Gel als Trocknungsmittel für bis zu 24 Stunden beschrieben. In Abhängigkeit der Reaktionszeit wird die Transparenz der entstehenden CuSCN-Schicht verbessert.

[0009] Bei dem in Solar Energy Materials & Solar Cells 58 (1999) 337-347 beschriebenen Verfahren wird auf gut gesäuberte Cu-Platten in einer Lösung aus 0,5 M KSCN; 0,5 M Na_2SO_3 und 10^{-4} M Essigsäure durch Eintauchen dieser Platten für einige Minuten in diese Lösung eine p-leitende CuSCN-Schicht aufgebracht.

[0010] In Adv. Mat. 2005, 17, 1512-1515 wird beschrieben, dass eine CuSCN-Schicht in einer gesättigten Lösung von CuSCN und Dipropylsulfid auf

eine auf 80 °C vorgeheizte Probe der Struktur Glas/ SnO_2 :F/ ZnO_{sp} / ZnO_{ed} /CdSe abgeschieden wird. Die CuSCN-Schicht füllt die nanostrukturierte ZnO-Schicht aus.

[0011] In Solar Energy Materials & Cells 86 (2005) 443-450 wird berichtet, dass die Leitfähigkeit der CuSCN-Schichten - hergestellt mittels Eintauchens in eine Lösung aus in Alkylsulfiden gelöstem CuSCN - dadurch verbessert wird, dass sie einem Halogengas oder einer Lösung von $(\text{SCN})_2$ in CCl_4 ausgesetzt wird.

[0012] In DE 101 42 913 A1 wird eine Transistoranordnung beschrieben, bei der die Mikrolöcher eines Folienverbundes, bestehend aus zwei Kunststoffolien mit zwischenliegender Metallschicht, vertikal mit p-leitendem CuSCN mittels chemischer Badabscheidung aufgefüllt sind. Weitere Angaben zu den Parametern der Abscheidung werden hier nicht genannt.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein weiteres Verfahren mittels chemischer Badabscheidung dünner transparenter nanokristalliner CuSCN-Schichten anzugeben, das kostengünstig ist, auch auf nicht leitenden Substraten und ohne Saatschicht funktioniert und keine toxischen Lösungsmittel benötigt.

[0014] Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass bei der chemischen Badabscheidung erfindungsgemäß zunächst die Oberfläche des Substrats aktiviert wird und anschließend das Substrat und die wässrige Lösung auf unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden, wobei die Temperatur des Substrats höher eingestellt wird als die Temperatur der Lösung, und eine wässrige Lösung mit 0,1 bis 200 mM Cu(II)- und SCN-Ionen verwendet wird, und das Substrat von dieser Badlösung umspült wird.

[0015] In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Substrat/die Substratoberfläche auf eine Temperatur zwischen 5 und 200 °C erhitzt und die wässrige Lösung bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 100 °C gehalten wird. Die Konzentration der Cu-II- und SCN-Ionen wird dabei so eingestellt, dass die wässrige Lösung metastabil ist und kaum bzw. wenig CuSCN ausfällt. Als Ionenlieferanten sind dem Stand der Technik nach CuSO_4 und KSCN bekannt. Die Cu(II)- und SCN-Ionen-Lösung kann auch bei Temperaturen von 0 bis 25 °C aus vorverdünnten Lösungen unter starker Durchmischung angesetzt werden, um die Stabilität der Badlösung zu erhöhen und ein frühzeitiges Ausfällen von CuSCN zu vermeiden. Es können alternativ auch andere wasserlösliche Kupfer- und Thiocyanationenlieferanten eingesetzt werden, wie z.B. Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-chlorid, Ammoniumthiocyanat oder Natriumthiocyanat.

[0016] Cu(I)SCN-Nanokristallite, die sich aufgrund der erhöhten Temperatur vermehrt an oder nahe der Substratoberfläche bilden, adsorbieren teilweise an dieser und dienen im Anschluss als "intrinsische" Saatschicht für weiteres Wachstum.

[0017] Bei niedrigen Substrattemperaturen wachsen eher sehr große vereinzelte Kristallite. Bei höheren Tem-

peraturen nimmt die Kristallitdichte zu. Ein besonders dichtes Wachstum wird erzielt, wenn das Lösungsmittel (Wasser) an der Substratoberfläche verdampft. Hierbei werden zwar auch die anderen Bestandteile (Gegenionen) des Bades abgeschieden. Diese lösen sich jedoch im Falle von Kalium- und Sulfat-Ionen im weiteren Verlauf der Abscheidung wieder auf. Somit besteht die zurückbleibende Schicht ausschließlich aus Cu(I)SCN.

[0018] Sowohl die Morphologie der Cu(I)SCN-Schichten sowie die Art der Kristallphase (α - oder β -CuSCN) wird von der Cu(II)- und SCN-Ausgangskonzentration, dem Temperaturgradienten zwischen Substrat und Lösung, den oberflächenaktiven Additiven sowie der Badkonvektion beeinflusst.

[0019] Die Methode der chemischen Badabscheidung bietet den Vorteil gegenüber der elektrochemischen Badabscheidung, dass z. B. neben Aluminium auch ein nicht- oder schlechtleitendes Substrat verwendet werden kann, beispielsweise Silizium oder Glas oder eine Polyimidfolie. Auf Substraten mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit und Hitzebeständigkeit können höhere Abscheideraten erzielt werden.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet keine teuren organischen, teils toxischen Lösungsmittel (z. B. Acetonitril oder Dipropylsulfid) wie bei der Methode des "Imprägnierens" und im Vergleich zur sequentiellen SILAR-Technik können höhere Abscheideraten erzielt werden.

[0021] Zur Erzeugung eines homogenen Filmwachstums ist es notwendig, die Substratoberfläche vor der Beschichtung in der Badlösung zu reinigen bzw. zu aktivieren. Dies kann mittels Plasmaätzen oder mittels Tensiden im Ultraschallbad oder mittels alkalischer Lösungen erfolgen.

[0022] Durch Zugabe von Polyethylenglykol (PEG), insbesondere PEG 200 bis PEG 10000, oder von Sodiumlaurylsulfat (SLS) kann die Badstabilität der wässrigen Lösung gesteigert werden. In geringen Konzentrationen zugegeben, kann außerdem die Abscheidungshomogenität verbessert werden. Bei höheren Konzentrationen können so Nanostrukturen mit großer Oberfläche abgeschieden werden.

[0023] Auch wenn das erfindungsgemäße Verfahren keine Saatschicht erfordert, kann durch das Aufbringen einer solchen CuSCN-Saatschicht auf das Substrat die Morphologie der anschließend abzuschheidenden CuSCN-Schicht beeinflusst werden.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Ausführungsbeispielen anhand von Zeichnungen erläutert.

[0025] Dabei zeigen

Fig. 1: schematisch eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens;

Fig. 2: REM-Aufnahme einer mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragenen CuSCN-Schicht auf ein Si-Substrat;

Fig. 3: REM-Aufnahme einer weiteren mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragenen Cu-

SCN-Schicht auf ein Si-Substrat;

Fig. 4: XRD-Spektrum der in Fig. 3 gezeigten CuSCN-Schicht;

Fig. 5: REM-Aufnahme einer weiteren mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragenen CuSCN-Schicht auf ein Si-Substrat;

Fig. 6: REM-Aufnahme einer mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragenen CuSCN-Schicht auf ein Kalk-Natron-Glas-Substrat;

Fig. 7: XRD-Spektrum der in Fig. 6 gezeigten CuSCN-Schicht;

Fig. 8: REM-Aufnahme einer mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragenen CuSCN-Schicht auf ein Aluminium-Substrat;

Fig. 9: REM-Aufnahme einer mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragenen CuSCN-Schicht Polyimidfolie.

[0026] Das zu beschichtende Substrat **A** wird in die in Figur 1 schematisch dargestellte Zelle eingebaut. Die Durchflusszelle **B** besteht aus Polyetherketon (PEEK) sowie einem Viton O-Ring **C**. Die vom Bad durchströmte Kammer **D** hat Abmessungen von etwa 14 mm Breite, 17 mm Länge und 1,5 mm Höhe. Die Heizung **E** besteht aus einem Aluminiumblock (60 mm Breite, 70 mm Länge und 10 mm Höhe), welcher über vier elektrische Heizstäbe (je 60 W Leistung) mittels eines PID-Reglers auf einer konstanten Temperatur gehalten wird (T_{Heiz}). Das Badvorratsgefäß mit einem Volumen (V_{Gesamt}) wird mittels eines Magnetrührers durchmischt, über einen Temperaturfühler wird die Badtemperatur (T_{Bad}) überwacht und gegebenenfalls mittels eines Thermostaten kontrolliert. Die Zu- und Abläufe **F** der Zelle sind über eine Schlauchpumpe, welche den Volumenstrom (V_{Pumpe}) des Bades reguliert, mit einem Vorratsgefäß verbunden. Des Weiteren wird der Prozess durch die Abscheidungs-dauer ($t_{Abscheidung}$) charakterisiert.

[0027] Zunächst werden die Substrate jeweils für 5 Minuten in 3%-iger Mucosal-Lösung im Ultraschallbad entfettet, anschließend mit Leitungswasser, deionisiertem Wasser und Isopropanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

[0028] Die Reaktionslösungen werden aus verdünnten Lösungen von CuSO_4 und KSCN unter starkem Rühren bei möglichst niedriger Temperatur angesetzt, um ein Ausfallen von Cu(I)SCN zu minimieren.

[0029] Die Substratheizung wird eingeschaltet und erst bei Erreichen der Zieltemperatur wird die Lösung durch die Durchflusszelle gepumpt und die Abscheidung beginnt. Am Ende dieser wird die Substratheizung ausgeschaltet, der Heizblock aktiv mit Wasser gekühlt, und die Zelle wird mit 20 ml deionisiertem Wasser gespült. Anschließend wird das Substrat aus der Zelle entnommen und nochmals mit deionisiertem Wasser sowie Isopropanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

[0030] In einem ersten Ausführungsbeispiel werden die Parameter während der Beschichtung eines Si-Substrats in vier Varianten variiert.

[0031] Ein 0,4 mm dickes Si-Substrat wird in die Zelle eingeführt. Die Badzusammensetzung beträgt bei $V_{\text{Gesamt}} = 30 \text{ ml}$, $c(\text{CuSO}_4) = 4,6 \text{ mM}$; $c(\text{KSCN}) = 13 \text{ mM}$.

[0032] In den beiden ersten Varianten wird die Heizung auf 150°C eingestellt, wodurch sich in der beschriebenen Anordnung die Badtemperatur von 20°C auf 98°C erhöht. Die Dauer der Abscheidung wird auf 10 min eingestellt.

[0033] Ohne Zugabe von PEG (*Variante I*) ist die Probe mit einem feinkristallinen etwa $1,5 \mu\text{m}$ dicken CuSCN-Film bewachsen, wie in Fig. 2 erkennbar.

[0034] Wird nun der Badlösung PEG200 in einer Konzentration von $1,12 \text{ g/l}$ zugegeben und ansonsten die Parameter beibehalten (*Variante II*), ist der aufgewachsene CuSCN-Film (s. Fig. 3) $3 \mu\text{m}$ dick und weist größere Kristallite im Vergleich zum vorhergehenden Beispiel (*Variante I*) auf. Außerdem ist diese Probe - optisch betrachtet - gleichmäßiger bewachsen. Die Maxima des XRD-Spektrums, dargestellt in Fig. 4, können alle der α - und β -Cu(I)SCN-Modifikation zugeordnet werden.

[0035] Bei *Variante III* wird das Si-Substrat nun in eine Badlösung gegeben, die in hoher Konzentration 10 g/l PEG200 enthält, die Badtemperatur wird dabei von 18°C auf 38°C erhöht und die Abscheidung über 180 min durchgeführt. Das Resultat ist hierbei eine sehr inhomogene Abscheidung großer Kristallite überwiegend in der β -Cu(I)SCN-Modifikation.

[0036] Wird der wässrigen Badlösung SLS in einer geringen Konzentration von $0,2 \text{ g/l}$ zugegeben und nur eine Abscheidezeit von 10 min durchgeführt (*Variante IV*), wächst auf das Si-Substrat nur eine sehr dünne Schicht ($< 200 \text{ nm}$) hexagonaler Kristalle auf, die aber noch nicht geschlossen ausgebildet ist.

[0037] Ein weiteres Ausführungsbeispiel betrifft zwar auch die Abscheidung einer CuSCN-Schicht auf einem $0,4 \text{ mm}$ dicken Si-Substrat, das Bad setzt sich hier jedoch wie folgt zusammen: $V_{\text{Gesamt}} = 100 \text{ ml}$, $c(\text{CuSO}_4) = 10 \text{ mM}$; $c(\text{KSCN}) = 25 \text{ mM}$ und PEG 200 = 10 g/l . Die Heiztemperatur T_{Heiz} beträgt 95°C , die Temperatur des chemischen Bades steigt von 18°C auf 38°C bei aktiver Kühlung. Die chemische Badlösung wurde 180 min über das Si-Substrat gespült. Im Ergebnis wurde eine sehr homogene Abscheidung sehr großer Kristallite überwiegend in der β -Cu(I)SCN-Modifikation beobachtet, wie in Fig. 5 erkennbar.

[0038] In einem nächsten Ausführungsbeispiel wird auf ein $1,0 \text{ mm}$ dickes Kalk-Natron-Glas eine CuSCN-Schicht aufgebracht. Die Badzusammensetzung beträgt hierbei $V_{\text{Gesamt}} = 500 \text{ ml}$; $c(\text{CuSO}_4) = 4,6 \text{ mM}$; $c(\text{KSCN}) = 13 \text{ mM}$; wiederum wird PEG 200 in einer Konzentration von $1,12 \text{ g/l}$ zugegeben, die Heiztemperatur T_{Heiz} beträgt 160°C . In diesem Ausführungsbeispiel wird das heiße Substrat mit der Badlösung einer Temperatur von $T_{\text{Bad}} = 20^\circ\text{C}$ für 10 Sekunden überspült. Anschließend wurde das Bad wieder abgepumpt und 290 Sekunden gewartet, damit die Substratoberfläche wieder 160°C erreicht. Dieser Schritt wurde fünfmal wiederholt, um zunächst eine "intrinsisch" gebildete CuSCN-Saatschicht zu erzeugen.

Im Anschluss wurde das Bad mit $5,4 \text{ l/h}$ durch die Zelle gepumpt und über einen Zeitraum von 120 min von 20°C auf 88°C mittels zusätzlichen Heizens erwärmt. Nach Beendigung des Abscheidenvorgangs ist die Oberfläche des Kalk-Natron-Glases mit einem etwa $4 \mu\text{m}$ dicken Cu(I)SCN-Film bewachsen, wie in Fig. 6 gezeigt. Laut XRD-Analyse - s. Figur 7 - können alle Peaks der α - oder β -CuSCN-Modifikation zugeordnet werden.

[0039] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird ein leitendes Substrat verwendet und auf ein $1,0 \text{ mm}$ dickes Aluminium-Substrat eine CuSCN-Schicht aufgebracht. Hierbei beträgt die Badzusammensetzung $V_{\text{Gesamt}} = 30 \text{ ml}$, $c(\text{CuSO}_4) = 4,6 \text{ mM}$; $c(\text{KSCN}) = 13 \text{ mM}$ und PEG 200 = $1,12 \text{ g/l}$. Die Abscheidung erfolgt bei einer Heiztemperatur von 150°C . Die Badtemperatur steigt dabei von 20°C auf 100°C . Das heiße Al-Substrat wird hierbei mit der Badlösung für 5 min überspült. Auf der Probe wächst eine Mikrostruktur, die aus großen blättchenförmigen Kristalliten besteht (s. Fig. 8). Die durchgeführte XRD-Analyse der aufgewachsenen Schicht liefert Maxima, die der α - und - der überwiegenden - β -CuSCN-Modifikation sowie dem Aluminium des Substrats zugeordnet werden.

[0040] Im letzten Ausführungsbeispiel wird nun eine $0,08 \text{ mm}$ dicke Polyimidfolie in einem Bad der Zusammensetzung $V_{\text{Gesamt}} = 30 \text{ ml}$, $c(\text{CuSO}_4) = 4,6 \text{ mM}$; $c(\text{KSCN}) = 13 \text{ mM}$ mit einer CuSCN-Schicht versehen. Die Badtemperatur steigt bei einer Heiztemperatur von 160°C von 20°C auf 70°C . Die Probe wird für 10 min von der Badlösung umspült, dieser Vorgang wird nochmals wiederholt. Im Ergebnis dieser Abscheidung ist die Polyimidfolie an den Rändern mit einer CuSCN-Schicht der α - und β -CuSCN-Modifikationen bewachsen, in der Mitte der Folie ist jedoch nur vereinzelt Kristallwachstum zu beobachten. Fig. 9 zeigt eine REM-Aufnahme nur des Randbereichs der Probe mit einem dichten Wachstum einer CuSCN-Schicht.

[0041] Die Ausführungsbeispiele belegen, dass das erfindungsgemäße Verfahren unter Nutzung der chemischen Badabscheidung gestattet, dünne transparente CuSCN-Schichten auf unterschiedlichen Substraten abzuscheiden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer dünnen nanokristallinen CuSCN-Schicht auf einem Substrat mittels chemischer Badabscheidung,

dadurch gekennzeichnet, dass

zunächst die Oberfläche des Substrats aktiviert wird, anschließend das Substrat und die wässrige Lösung auf unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden, wobei die Temperatur des Substrats höher eingestellt wird als die Temperatur der Lösung, und eine wässrige Lösung mit $0,1$ bis 200 mM Cu(II)- und SCN-Ionen verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Substrat auf eine Temperatur zwischen 5 und 200 °C erhitzt und die wässrige Lösung bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 100 °C gehalten wird.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1,**dadurch gekennzeichnet, dass**

ein nicht- oder schlechtleitendes Substrat verwendet wird.

10

4. Verfahren nach Anspruch 3,**dadurch gekennzeichnet, dass**

als Substrat Silizium oder Glas oder Polyimidfolie verwendet wird.

15

5. Verfahren nach Anspruch 1,**dadurch gekennzeichnet, dass**

der wässrigen Lösung oberflächenaktive Additive zugegeben werden.

20

6. Verfahren nach Anspruch 5,**dadurch gekennzeichnet, dass**

als oberflächenaktive Additive Polyethylenglykol zugegeben wird.

25

7. Verfahren nach Anspruch 5,**dadurch gekennzeichnet, dass**

als oberflächenaktive Additive Sodiumlaurylsulfat zugegeben wird.

30

8. Verfahren nach Anspruch 1,**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Aktivierung der Substratoberfläche mittels Plasmaätzens erfolgt.

35

9. Verfahren nach Anspruch 1,**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Aktivierung der Substratoberfläche mittels Tensiden im Ultraschallbad erfolgt.

40

11. Verfahren nach Anspruch 1,**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Cu(II)- und SCN-Ionen-Lösung bei Temperaturen von 0 bis 25 °C aus vorverdünnten Lösungen unter starker Durchmischung angesetzt wird.

45

12. Verfahren nach Anspruch 1,**dadurch gekennzeichnet, dass**

über die Änderung der Badzusammensetzung und der Badkonvektion bevorzugt das Verhältnis der abgetrennten α - und β -Kristallmodifikation von Cu-SCN eingestellt wird.

50

55

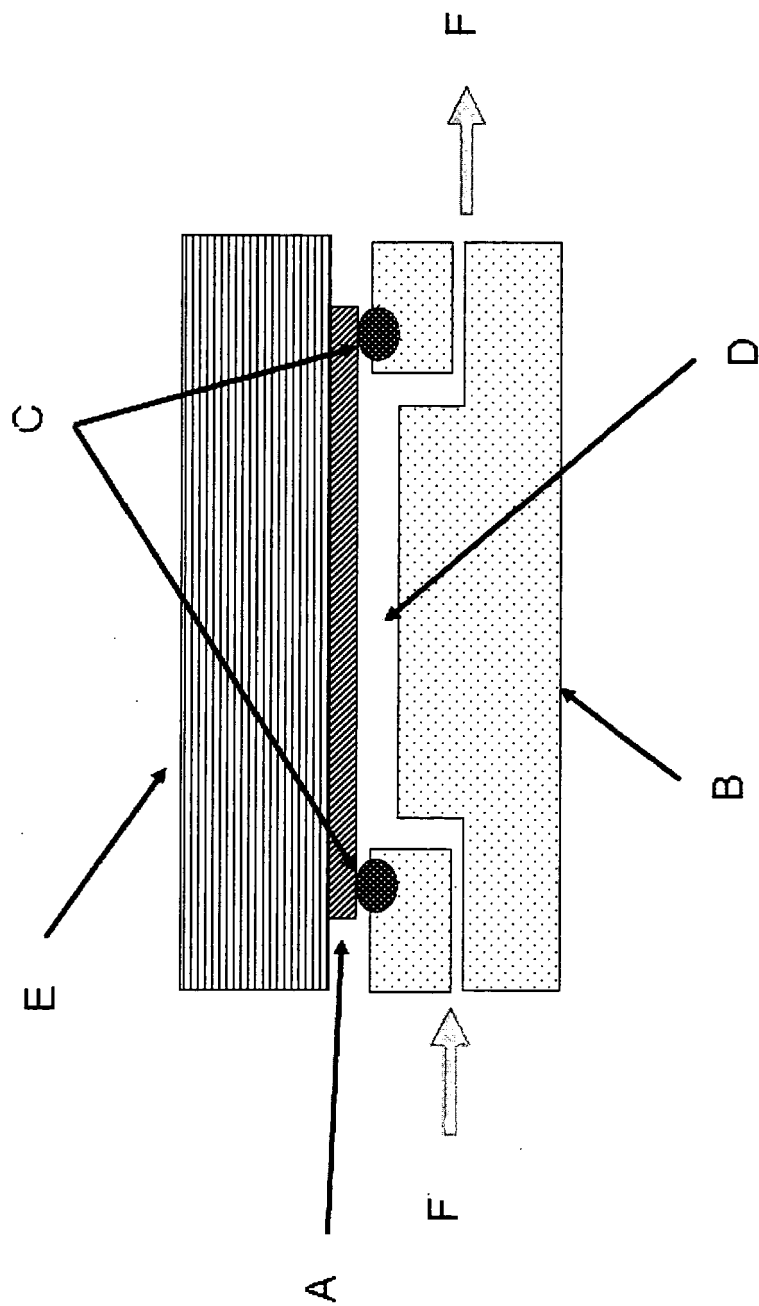


Fig. 1

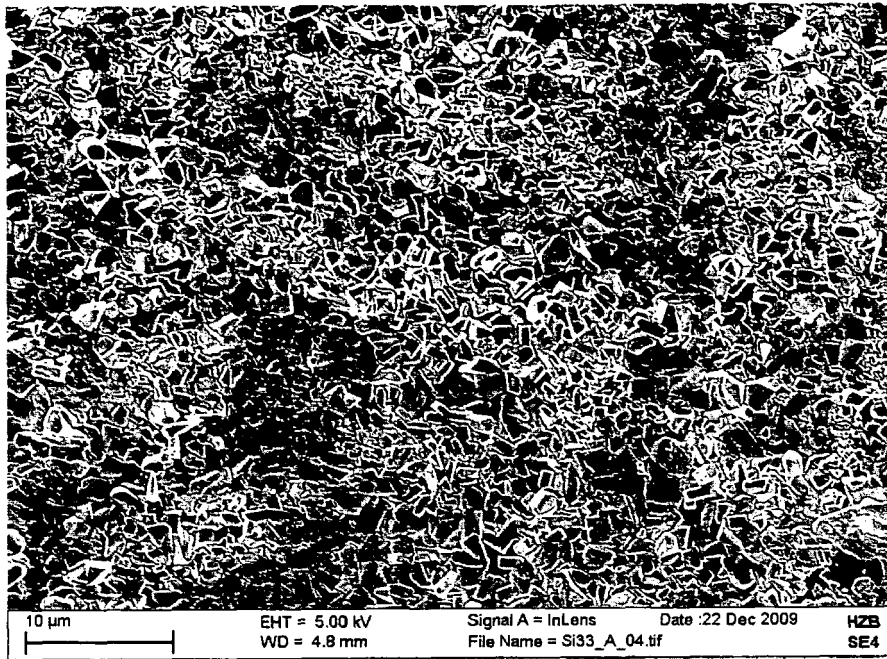


Fig. 2

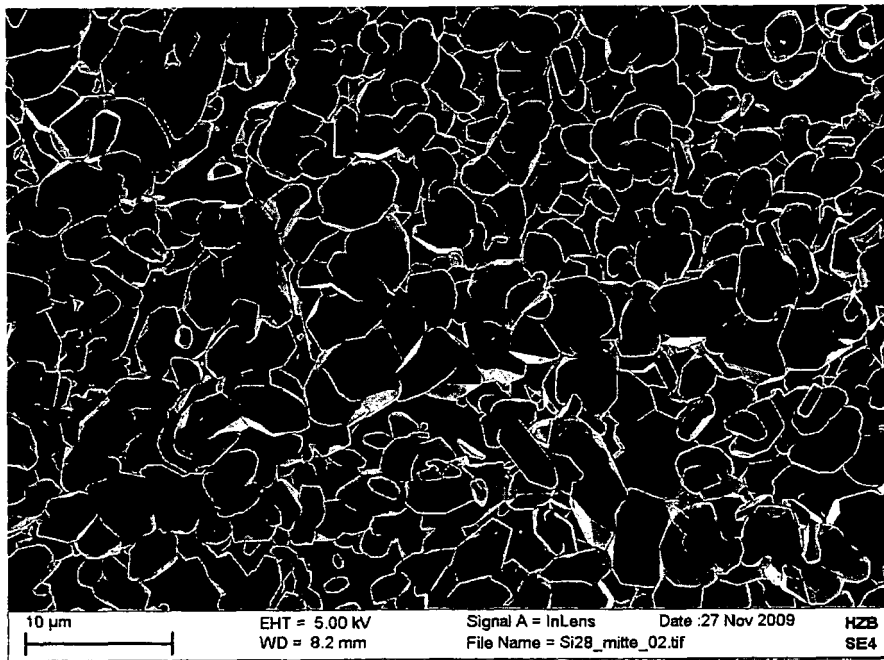


Fig. 3

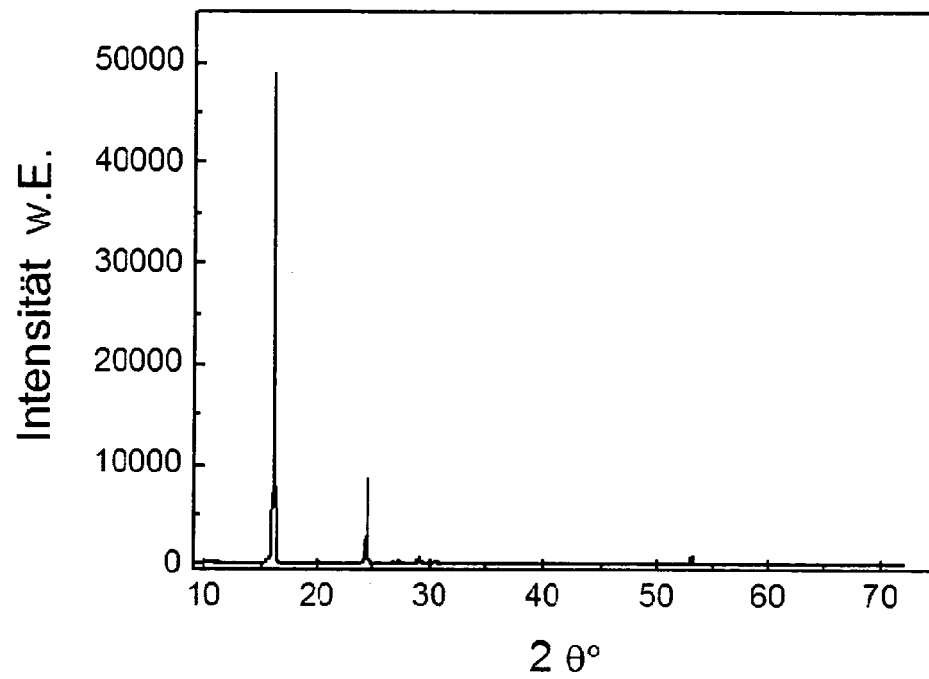


Fig. 4

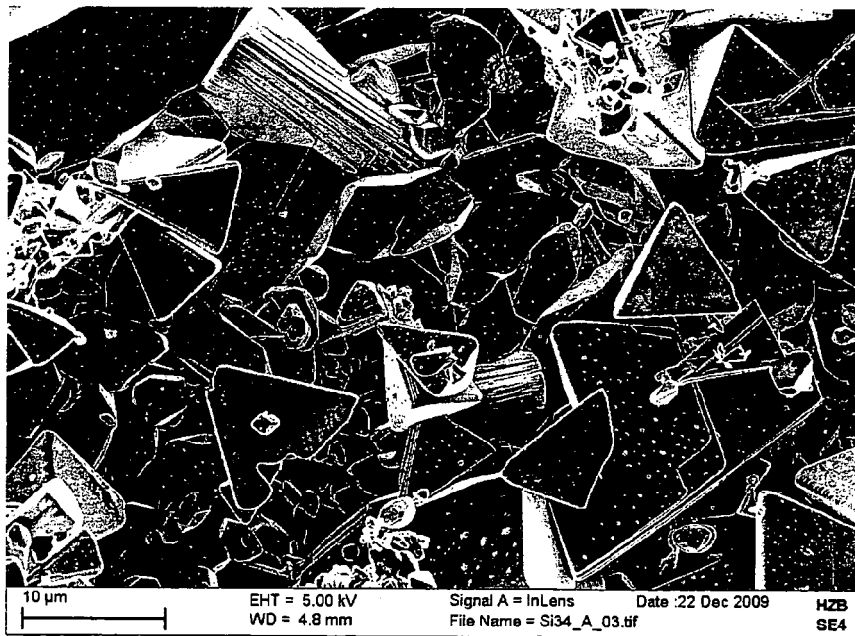
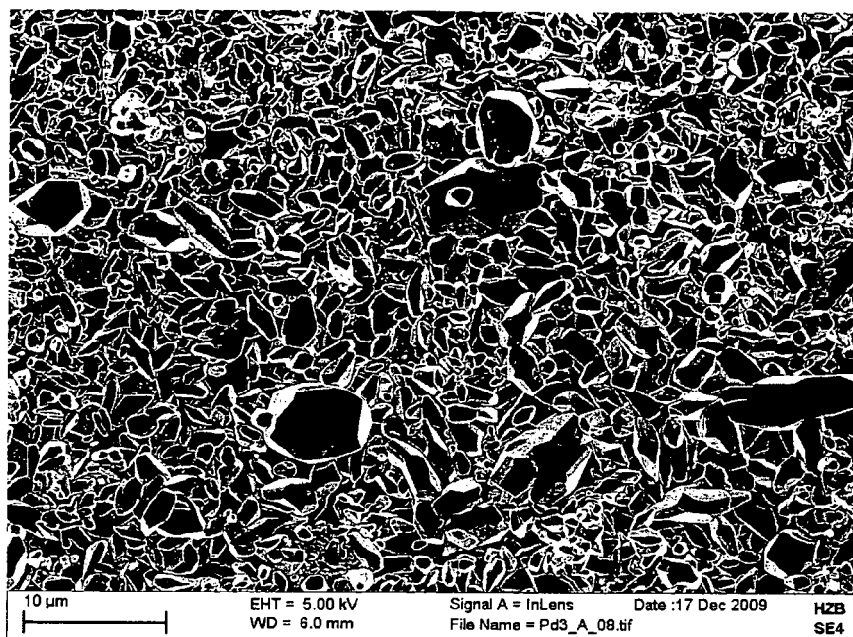
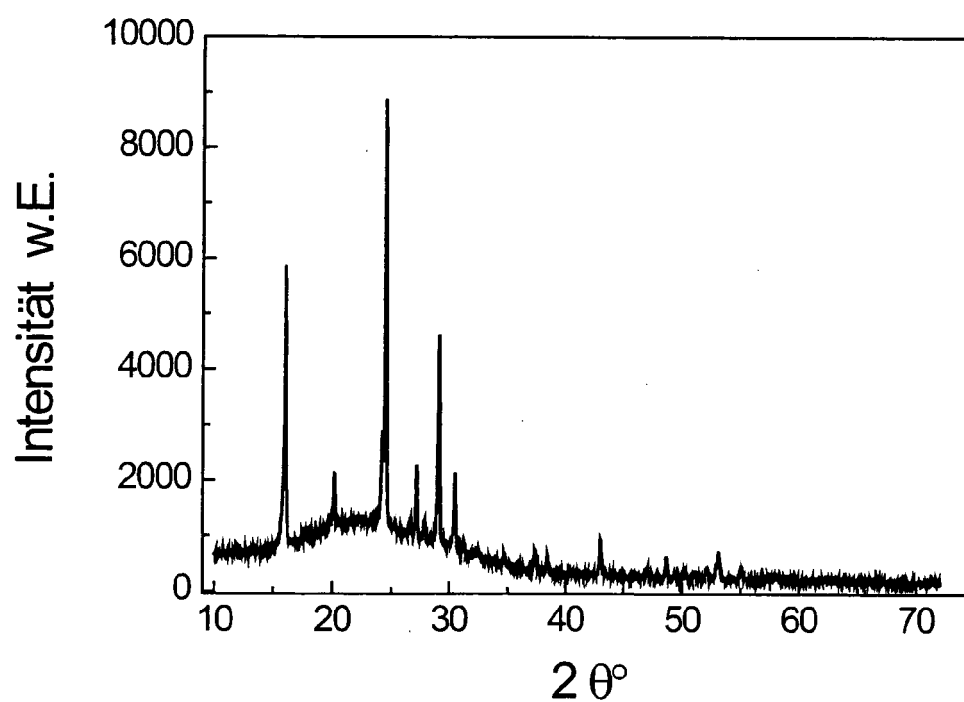


Fig. 5

**Fig. 6****Fig. 7**

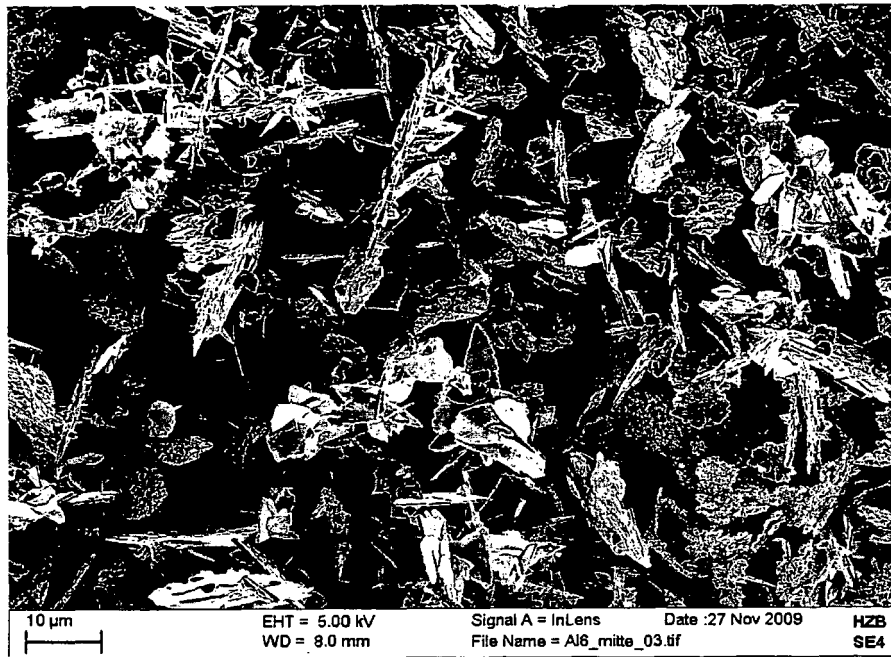


Fig. 8



Fig. 9

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0052764 A1 [0004]
- DE 10142913 A1 [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **BEREITS.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1936, vol. 69, 1601-1610 [0003]
- *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, 2966-2973 [0004]
- *Chemistry of Materials*, Dezember 2002, vol. 14, 5023-5029 [0005]
- *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 93, 053113 [0005]
- *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1998, vol. 31, 2326-2330 [0006]
- *Thin Solid Films*, März 2004, vol. 451-452, 128-132 [0007]
- *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2009, vol. 12 (3), H54-H57 [0008]
- *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1999, vol. 58, 337-347 [0009]
- *Adv. Mat.*, 2005, vol. 17, 1512-1515 [0010]
- *Solar Energy Materials & Cells*, 2005, vol. 86, 443-450 [0011]