

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 552**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00	(2014.01)	C09D 139/06	(2006.01)
H01L 31/042	(2014.01)	C22C 9/00	(2006.01)
B22F 9/24	(2006.01)	C22C 28/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)	H01B 1/02	(2006.01)
B82Y 40/00	(2011.01)	H01B 1/22	(2006.01)
C01B 19/00	(2006.01)	C09D 11/52	(2014.01)
C01G 15/00	(2006.01)	H01L 31/032	(2006.01)
C08K 3/10	(2008.01)		
C09D 101/28	(2006.01)		
C09D 129/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014 PCT/KR2014/006232**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15008975**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14814679 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 3023463**

54 Título: **Composición de tinta para la producción de una capa absorbente de luz que comprende nanopartículas metálicas, y método de producción para película delgada utilizando la misma**

30 Prioridad:

19.07.2013 KR 20130085608

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2018

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu,
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**YOON, SEOKHEE;
YOON, SEOKHYUN y
YOON, TAEHUN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 670 552 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de tinta para la producción de una capa absorbente de luz que comprende nanopartículas metálicas, y método de producción para película delgada utilizando la misma.

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de tinta para fabricar una capa de absorción de luz que incluye nanopartículas de metal y a un método de fabricación de una película delgada que utiliza la misma.

Estado de la técnica

- 10 Recientemente, las personas están más preocupadas por los problemas medioambientales y el agotamiento de los recursos naturales y, por lo tanto, está creciendo el interés en las celdas solares como fuente de energía alternativa que no causa contaminación ambiental. Las celdas solares se clasifican en celdas solares de silicio, celdas solares compuestas del tipo de película delgada, celdas solares del tipo en capas y similares. Entre estas celdas solares, las celdas solares semiconductoras de silicio se han estudiado más ampliamente.

Sin embargo, las celdas solares compuestas del tipo de película delgada se han estudiado y desarrollado recientemente para mejorar los problemas de las celdas solares de silicio.

- 15 Entre los semiconductores compuestos del tipo de película delgada, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})$ (CI(G)S), que es un compuesto del Grupo 11-13-16 (Grupo I-III-VI) incluido en los compuestos ternarios, tiene una brecha de banda de energía del tipo de transición directa de 1 eV o más y un alto coeficiente de absorción de luz. Además, el $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})$ (CI(G)S) es electro-ópticamente estable. Por lo tanto, el $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})$ (CI(G)S) es un material muy ideal como capa de absorción de luz de las celdas solares.

- 20 Las celdas solares basadas en CI(G)S están hechas de una capa delgada que tiene un espesor de varias micras. Dicha capa delgada se fabrica usando una variedad de métodos de fabricación fisicoquímicos de capa delgada tales como evaporación conjunta, deposición catódica, depósito por baño químico (CBD), selenización, pirólisis por pulverización y similares.

- 25 El documento US 4.523.051 divulga un método de fabricación de una capa de absorción altamente eficiente que usa un método de evaporación conjunta de Cu, In, Ga y Se al vacío. Sin embargo, cuando se fabrica una capa de absorción de área grande utilizando el método, la homogeneidad se reduce. Aunque la formación de una capa de absorción a través del proceso de vacío es ventajosa para la fabricación de celdas solares de capa delgada de CI(G)S altamente eficientes, se requiere inversión inicial en instalaciones y equipos tales como sofisticados aparatos de vacío y similares, y se limita a un precio menor debido a la baja eficiencia de uso de materiales.

- 30 Como otro método, después de formar capas de Cu, In y Ga usando un método tal como deposición catódica, deposición o similar, se conoce un método de fabricación de una capa de absorción homogénea de área grande mediante selenización bajo una atmósfera de Se o H_2Se (véase, Solar Energy 2004, Vol. 77, páginas 749-756). Sin embargo, tal método no es adecuado para la producción en masa debido al largo tiempo del proceso. Además, un proceso de fabricación del método es complejo y, por lo tanto, aumentan los costes de fabricación. Además, el método usa seleniuro de hidrógeno que es un gas venenoso.

- 35 Recientemente, se introdujo un método de formación de capa delgada de CI(G)S por tratamiento térmico después de recubrir un material precursor sin vacío. Al usar dicho proceso, los costos del proceso pueden reducirse y se puede fabricar una capa delgada de gran área. Sin embargo, el proceso tiene una baja eficiencia de capa de absorción.

- 40 A saber, las capas delgadas de CI(G)Se formadas por recubrimiento de nanopartículas de CI(G)Se en ausencia de vacío tienen muchas bolsas de gas y no son densas. Por lo tanto, aunque la densificación de capas delgadas se realiza generalmente mediante calentamiento posterior, los puntos de fusión de los materiales de CI(G)Se son extremadamente altos, 1.000°C o más, y por lo tanto el crecimiento de partículas y la densificación uniforme de nanopartículas del compuesto CI(G)Se de decenas de tamaños a través del calentamiento posterior no son fáciles.

- 45 Por lo tanto, existe una gran necesidad de desarrollar una tecnología para celdas solares de película delgada que sea estable a la oxidación e incluya capas de absorción de luz de alta eficiencia formadas usando un método de fabricación que sea menos costoso y más seguro que un método existente de preparación de película delgada de CI(G)S.

Divulgación

- 50 Problema técnico

Por lo tanto, la presente invención se ha realizado para resolver los problemas anteriores y otros problemas técnicos que aún no se han resuelto.

Como resultado de una variedad de estudios intensivos y diversos experimentos, los inventores de la presente invención confirmaron que, cuando se fabrica una película delgada utilizando tinta que incluye nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecida con cobre (Cu) y partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) incluyendo S o Se, se puede evitar la separación de fases durante el proceso y se puede asegurar la estabilidad a la oxidación, la cantidad de un elemento del Grupo 16 (Grupo VI) en un producto final de película delgada puede aumentarse mezclando las partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se y puede mejorarse la eficacia fotoeléctrica haciendo crecer una capa de absorción de luz para celdas solares basadas en Cl(G)S que tienen alta densidad mediante selenización, completando así la presente invención. Se conoce una composición de tinta similar que comprende nanopartículas de Cu-In a partir del documento JP H11 340482 A.

10 Solución técnica

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de tinta para fabricar una capa de absorción de luz que incluye nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) y partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se dispersó en un disolvente.

La expansión de volumen se produce cuando se agrega S o Se para anular lo causado por la porosidad, que se produce durante un proceso de recubrimiento de partículas, se convierte en Cl(G)S. De este modo, se puede fabricar una película delgada que tenga una densidad relativamente alta usando nanopartículas metálicas para fabricar una película delgada de Cl(G)S. Sin embargo, el indio (In: punto de fusión 155 a 158°C) y el galio (Ga: punto de fusión 29,8°C) que constituyen nanopartículas tienen puntos de fusión bajos y por lo tanto se disuelven y llegan a estado líquido y se aglomeran durante un proceso de fabricación de tinta, proceso de recubrimiento, etapa de secado para eliminar las materias orgánicas incluidas en la tinta y la etapa de tratamiento térmico. Como resultado, el indio y el galio se separan del cobre (Cu: punto de fusión 1.083,4°C) y se forman dominios que tienen composiciones diferentes. Por lo tanto, para usar indio y galio en celdas solares en las que una proporción de composición homogénea de una película delgada se considera un elemento muy importante, el problema anterior debe ser resuelto.

Además, durante un proceso de preparación de la solución, las nanopartículas se convierten en un líquido indicado en una etapa de secado. Tales nanopartículas en estado líquido pueden oxidarse más fácilmente que aquellas en estado sólido. Tal evento ocurre en nanopartículas en las que está presente In o Ga, así como en nanopartículas bimetalicas de CuIn en las que están presentes In y Cu en una proporción de 1 a 1.

A saber, aunque las partículas sintetizadas tienen una estructura bimetalica de CuIn, debido a la baja estabilidad térmica de CuIn, la estructura bimetalica de CuIn se desplaza a una estructura de Cu-In enriquecida en Cu relativamente estable a una temperatura de, aproximadamente, 150°C o más, que es el punto de fusión de In. Por lo tanto, los equivalentes de In restantes se separan y existen por separado y, por lo tanto, la composición se vuelve heterogénea, y se produce una oxidación relativamente fácilmente debido al In en estado líquido a la temperatura anterior. Tales eventos empeoran cuando se incluye Ga, cuyo punto de fusión es menor que el de In.

Como resultado del estudio en profundidad, los inventores de la presente solicitud realizaron los problemas anteriores y confirmaron que cuando se fabrica una película delgada usando nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecido en Cu, la separación de fases durante un proceso y la oxidación son prevenido, y, en consecuencia, se logró la presente invención.

En una realización, las nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) no están limitadas específicamente siempre que se incluya Cu en las partículas en una cantidad mayor que In., Como se muestra en la Fig. 1, las nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) pueden ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en Cu₁₁In₉, Cu₁₆In₄, Cu₂In, Cu₇In₃ y Cu₄In, y más particularmente Cu₂In.

Un método para fabricar las nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) incluye:

(i) preparar una primera solución que incluye un agente reductor;

45 (ii) preparar una segunda solución que incluye una sal de cobre (Cu) y una sal de indio (In);

(iii) fabricar una mezcla dejando caer la segunda solución en la primera solución; y

(iv) sintetizar al menos un tipo de nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) por reacción de la mezcla y luego purificar las nanopartículas sintetizadas de metal bimetalico de Cu-In enriquecido en cobre (Cu).

50 Por lo tanto, el método para preparar nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) se realiza a través de un proceso de solución en lugar de realizarse a través de un proceso de vacío existente y, por lo tanto, se pueden reducir los costes de fabricación. Además, el método no usa hidracina tóxica como disolvente para preparar una solución y, por lo tanto, se pueden evitar los peligros que pueden ocurrir en una solución existente.

Los disolventes para la primera y la segunda soluciones se pueden seleccionar cada uno independientemente del grupo que consiste en agua, alcohol isopropílico, dietilenglicol (DEG), metanol, etanol, oleilamina, etilenglicol, trietilenglicol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y N-metil-2-pirrolidona (NMP).

5 Un agente reductor incluido en la primera solución puede ser un agente reductor orgánico y/o un agente reductor inorgánico, en lugar de hidracina tóxica. En particular, el agente reductor puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$, $\text{NaBH}_3(\text{CN})$, $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, ácido ascórbico y trietanolamina.

10 Las sales Cu e In incluidas en la segunda solución pueden ser al menos una sal seleccionada del grupo que consiste en un cloruro, un bromuro, un yoduro, un nitrato, un nitrito, un sulfato, un acetato, un sulfito, acetilacetato y un hidróxido.

Cuando la mezcla se prepara dejando caer la segunda solución en la primera solución, una relación de mezcla de un total de las sales con respecto al agente reductor puede ser, por ejemplo, de 1:1 a 1:20 con base en una relación molar.

15 Cuando la cantidad de agente reductor en las sales es demasiado pequeña, la reducción de las sales metálicas no se produce de manera suficiente y, por lo tanto, se puede obtener solamente un tamaño excesivamente pequeño o una cantidad pequeña de nanopartículas metálicas bimetálicas enriquecido con cobre (Cu) o es difícil obtener partículas que tengan una relación de elementos deseada. Además, cuando la cantidad de agente reductor excede 20 veces la de las sales, no es fácil eliminar el agente reductor y los subproductos en el proceso de purificación.

La primera solución y/o la segunda solución pueden incluir además un agente de protección.

20 El agente de protección se agrega durante el proceso de disolución y ajusta el tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas. Además, el agente de protección incluye un elemento tal como N, O, S o similares y, por lo tanto, se une fácilmente a las superficies de partículas metálicas mediante pares de electrones solitarios de átomos del elemento para recubrir sus superficies y, en consecuencia, se puede evitar la oxidación de las nanopartículas metálicas.

25 El agente de protección no está particularmente limitado y puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona (PVP), alcohol polivinílico, etilcelulosa, L-tartrato de sodio dibásico deshidratado, tartrato de sodio y potasio, acrilato de sodio, poli(sal sódica del ácido acrílico), citrato sódico, citrato trisódico, citrato disódico, gluconato sódico, ascorbato sódico, sorbitol, fosfato de trietilo, etilendiamina, propilendiamina, 1,2-etanoditiol, etanotiol, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, 2-mercaptoetanol y 2-aminoetanol.
30

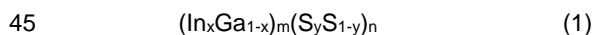
La cantidad del agente de protección puede ser, por ejemplo, de 20 moles o menos con base en 1 mol de las sales metálicas en la mezcla de las soluciones primera y segunda.

Cuando la cantidad del agente de protección es mayor que 20 veces con respecto a 1 mol de las sales metálicas, es difícil purificar las nanopartículas metálicas y la pureza de las nanopartículas metálicas puede deteriorarse.

35 En la etapa (iii), cuando se agrega la segunda solución a la primera solución, la mezcla se puede agitar mientras se deja caer lentamente la segunda solución en la primera solución y, de este modo, se obtienen nanopartículas de metal de tipo aleación que tienen composición y tamaño de partícula uniformes.

Por lo tanto, también se proporcionan nanopartículas metálicas bimetálicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) fabricadas como se describió anteriormente.

40 Mientras tanto, para determinar una relación de composición preferible de la película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$ para fabricar celdas solares altamente eficaces, se prepara una composición de tinta de acuerdo con la presente invención mezclando partículas metálicas que incluyen un elemento del Grupo 16 (Grupo VI) con nanopartículas metálicas bimetálicas de Cu-In enriquecido con cobre (Cu). En una realización específica, las partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se pueden representarse por la Fórmula 1 siguiente:



en la que $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, y $0 < (n/m) \leq 10$.

Aquí, en la Fórmula 1, la relación de cantidad (n/m) de S y Se con respecto a las cantidades de In y Ga puede ser, más particularmente, $0,5 < (n/m) \leq 3$.

50 Las partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se no están limitadas siempre que las partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) satisfagan la Fórmula 1 anterior. Las partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se puede ser, por ejemplo, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en InS , InSe , In_4S_3 , In_4Se_3 , In_2S_3 , In_2Se_3 , GaS , GaSe , Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , $(\text{In}, \text{Ga})\text{S}$, $(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}$, $(\text{In}, \text{Ga})_2\text{Se}_3$, y $(\text{In}, \text{Ga})_2\text{S}_3$.

Un método de fabricación de partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) se puede clasificar en dos métodos.

Como primer ejemplo, un método de fabricación de partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluye S o Se incluye los procesos a continuación:

- (i) preparar una primera solución que incluye un agente reductor;
- 5 (ii) preparar una segunda solución que incluye un compuesto de azufre (S) o selenio (Se) y una tercera solución que incluye una sal de indio (In), sal de galio (Ga) o una sal de indio (In) y una sal de galio (Ga);
- (iii) mezclar la primera solución y la segunda solución para fabricar una mezcla; y
- (iv) mezclar y hacer reaccionar una tercera solución con la mezcla de la etapa (iii) para sintetizar partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se.
- 10 Aquí, los tipos y la cantidad del agente reductor, los tipos de disolventes usados en las soluciones y las formas de la sal de indio (In) y la sal de galio (Ga) son idénticas a las utilizadas en el método de fabricación de las nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu).

Mientras tanto, el compuesto de selenio (Se) incluido en la segunda solución puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Se en polvo, H₂Se, Na₂Se, K₂Se, CaSe, (CH₃)₂Se, SeO₂, SeCl₄, H₂SeO₃, H₂SeO₄ e hidratos de los mismos, y selenourea. Además, el compuesto de azufre (S) puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en S en polvo, H₂S, Na₂S, K₂S, CaS, (CH₃)₂S, H₂SO₄ e hidratos de los mismos, tiourea y tioacetamida.

Como otro ejemplo, un método de fabricación de partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluye S o Se incluye los procesos a continuación:

- 20 (i) preparar una primera solución que incluye un compuesto de azufre (S) o selenio (Se), una segunda solución que incluye una sal de indio (In), una sal de galio (Ga) o una sal de indio (In) y galio (Ga) sal; y
- (ii) mezclar y hacer reaccionar la primera solución y la segunda solución para sintetizar partículas metálicas del Grupo IIIA que incluyen S o Se.

Aquí, los tipos de disolventes en las soluciones y formas de la sal de indio (In) y de la sal de galio (Ga) son idénticos a los utilizados en el método de fabricación de las nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu).

Mientras tanto, el compuesto de selenio (Se) incluido en la segunda solución puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Se en polvo, H₂Se, Na₂Se, K₂Se, CaSe, (CH₃)₂Se, SeO₂, SeCl₄, H₂SeO₃, H₂SeO₄ e hidratos de los mismos, y selenourea. Además, el compuesto de azufre (S) puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en S en polvo, H₂S, Na₂S, K₂S, CaS, (CH₃)₂S, H₂SO₄ e hidratos de los mismos, tiourea y tioacetamida.

Se proporcionan partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se fabricadas como se describió anteriormente.

35 Como se describió anteriormente, la composición de tinta de acuerdo con la presente invención puede incluir además partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se. Cuando se fabrica una película delgada utilizando dicha composición de tinta, se proporciona un elemento del Grupo 16 (Grupo VI) dentro de una capa de recubrimiento y de ese modo un producto de película delgada final puede incluir la cantidad suficiente de un elemento del Grupo 16 (Grupo VI). Además, debido a partículas mixtas de metal del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se, un elemento del Grupo 16 (Grupo VI) se distribuye de manera más homogénea.

40 En una realización, la relación de mezcla de las nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) con respecto a las partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se puede estar en un intervalo de $0,5 < \text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) < 1,5$, particularmente $0,7 < \text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) < 1,2$, de acuerdo con una relación deseada de composición de metal de película delgada.

45 Cuando las nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) se incluyen en una gran cantidad sobre los intervalos en la composición de tinta, después de la formación de película delgada de Cl(G)S, se forma un compuesto de Cu-Se o Cu-S que tiene alta conductividad en una gran cantidad y, por lo tanto, la resistencia a la derivación se reduce, lo que da como resultado el deterioro de las propiedades de las celdas solares. Por el contrario, cuando las partículas de metal del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se, se incluyen en una gran cantidad en la composición de tinta, la formación de película delgada de tipo p Cl(G)S es difícil.

50 Mientras tanto, el disolvente utilizado en la preparación de una composición de tinta no está particularmente limitado siempre que el disolvente sea un disolvente orgánico general y puede ser un disolvente orgánico seleccionado entre alcanos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, cetonas, nitrilos, éteres, ésteres, haluros orgánicos, alcoholes,

aminas, tioles, ácidos carboxílicos, fosfinas, fosfitos, fosfatos, sulfóxidos y amidas o una mezcla de al menos un disolvente orgánico seleccionado a partir de los mismos.

5 En particular, los alcoholes pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, heptanol, octanol, etilenglicol (EG), dietilenglicol monometil éter (DEGMEE), etilenglicol monometil éter (EGMME), etilenglicol monoetil éter (EGMEE), etilenglicol dimetil éter (EGDME), etilenglicol dietil éter (EGDEE), etilenglicol monopropil éter (EGMPE), etilenglicol monobutil éter (EGMBE), 2-metil-1-propanol, ciclopentanol, ciclohexanol, propilenglicol propil éter (PGPE), dietilenglicol dimetil éter (DEGDME), 1,2-propanodiol (1,2-PD), 1,3-propanodiol (1,3-PD), 1,4-butanodiol (1,4-BD), 1,3-butanodiol (1,3-BD), α -terpineol, dietilenglicol (DEG), glicerol, 2-(etilamino)etanol, 2-(metilamino)etanol y 2-amino-2-metil-1-propanol.

10 Las aminas pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre trietilamina, dibutilamina, dipropilamina, butilamina, etanolamina, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), trietanolamina, 2-aminoetilpiperazina, 2-hidroxiethylpiperazina, dibutilamina y tris(2-aminoetil)amina.

Los tioles pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre 1,2-etanoditiol, pentanotiol, hexanotiol y mercaptoetanol.

15 Los alcanos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre hexano, heptano y octano.

Los compuestos aromáticos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre tolueno, xileno, nitrobenceno y piridina.

Los haluros orgánicos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre cloroformo, cloruro de metileno, tetraclorometano, dicloroetano y clorobenceno.

20 Los nitrilos pueden ser acetonitrilo.

Las cetonas pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre acetona, ciclohexanona, ciclopentanona y acetil acetona.

Los éteres pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre éter etílico, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano.

Los sulfóxidos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano.

25 Las amidas pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre dimetilformamida (DMF) y n-metil-2-pirrolidona (NMP).

Los ésteres pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre lactato de etilo, γ -butirolactona y acetoacetato de etilo.

30 Los ácidos carboxílicos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre ácido propiónico, ácido hexanoico, ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico, ácido tioláctico y ácido tioglicólico.

Sin embargo, los disolventes solo se dan a modo de ejemplo, y las realizaciones de la presente invención no se limitan a los mismos.

En algunos casos, la composición de tinta puede incluir adicionalmente un aditivo.

35 El aditivo puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un dispersante, un tensioactivo, un polímero, un aglutinante, un agente de entrecruzamiento, un agente emulsionante, un agente antiespumante, un agente de secado, un relleno, un agente de carga, un agente espesante, un agente acondicionador de película, un antioxidante, un fluidificante, un agente nivelador y un inhibidor de la corrosión. En particular, el aditivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona (PVP), un alcohol polivinílico, Anti-terra 204, Anti-terra 205, etil celulosa y DispersBYK110.

40 La presente invención también proporciona un método de fabricación de una película delgada que utiliza una composición de tinta para fabricar una capa de absorción de luz.

Un método para fabricar una película delgada de acuerdo con la presente invención incluye:

mezclar nanopartículas metálicas bimetálicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) y partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se con un disolvente para fabricar tinta;

45 aplicar la tinta sobre un sustrato; y

secar y luego tratamiento térmico de la tinta aplicada sobre el sustrato.

En una realización, el recubrimiento de la etapa (ii) se puede realizar mediante uno seleccionado del grupo que consiste en recubrimiento húmedo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por centrifugado, recubrimiento

con rasqueta, impresión por contacto, impresión inversa de alimentación superior, impresión inversa de alimentación por la parte inferior, impresión inversa de alimentación por boquilla, impresión de huecograbado, impresión de micrograbado, impresión de micrograbado inverso, recubrimiento de rodillo, recubrimiento de matriz de ranura, recubrimiento capilar, impresión por chorro de tinta, deposición por chorro y deposición por pulverización.

- 5 Mientras tanto, dado que la composición de tinta de acuerdo con la presente invención incluye partículas de metal del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se, S o Se pueden proporcionarse a una película delgada. Sin embargo, para aumentar la menor densidad de la película delgada a través de la expansión de volumen inducida por la adición de S o Se en un proceso de tratamiento térmico, se puede agregar un proceso de selenización a un proceso de fabricación de una película delgada de celdas solares. En el presente documento, el proceso de selenización puede llevarse a cabo a través de una variedad de métodos.

En el primer ejemplo, el tratamiento térmico de la etapa (iii) puede llevarse a cabo respectivamente o secuencialmente en una atmósfera que incluye S o Se.

En particular, la atmósfera que incluye S o Se puede estar provista de gas H_2S o H_2Se , o Se o S gasificados a través de calentamiento.

- 15 En el segundo ejemplo, después de la etapa (ii), la etapa (iii) puede llevarse a cabo y lograrse después del secado y luego apilamiento de S o Se. En particular, el proceso de apilamiento puede llevarse a cabo mediante un proceso de solución o un método de deposición.

Aquí, el tratamiento térmico de la etapa (iii) se puede llevar a cabo en un intervalo de 400 a 900°C.

La presente invención también proporciona una película delgada fabricada de acuerdo con el método anterior.

- 20 El espesor de la película delgada puede ser de 0,5 a 3,0 μm , más particularmente de 0,5 a 2,5 μm .

Cuando el grosor de la película delgada es inferior a 0,5 μm , la densidad y la cantidad de la capa de absorción de luz son insuficientes y, por lo tanto, no se puede obtener la eficacia fotoeléctrica deseada. Por otro lado, cuando el espesor de la película delgada excede de 3,0 μm , aumentan las distancias de movimiento de los portadores y, en consecuencia, existe una probabilidad creciente de recombinación, lo que da como resultado una eficacia reducida.

- 25 Además, la presente invención proporciona una celda solar de película delgada fabricada usando la película delgada.

Se conoce en la técnica un método de fabricación de una celda solar de película delgada y, por lo tanto, se omitirá aquí una descripción detallada de la misma.

Breve descripción de los dibujos

- 30 Los anteriores y otros objetos, características y otras ventajas de la presente invención se comprenderán más claramente a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La Fig. 1 es un diagrama de fase de Cu-In;

La Fig. 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de Cu_2In formadas de acuerdo con el Ejemplo 17;

- 35 La Fig. 3 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de Cu_2In formadas de acuerdo con el Ejemplo 17;

La Fig. 4 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de In_2S_3 fabricadas de acuerdo con el Ejemplo 19;

- 40 La Fig. 5 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de In_2Se_3 fabricadas de acuerdo con el Ejemplo 21;

La Fig. 6 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de In_2Se_3 fabricadas de acuerdo con el Ejemplo 21;

La Fig. 7 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de Ga_2Se_3 fabricadas de acuerdo con el Ejemplo 22;

- 45 La Fig. 8 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de Ga_2Se_3 fabricadas de acuerdo con el Ejemplo 22;

La Fig. 9 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas $InGaS_3$ fabricadas de acuerdo con el Ejemplo 23;

La Fig. 10 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de InGaSe₃ fabricadas de acuerdo con el Ejemplo 24;

La Fig. 11 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de CuIn fabricadas de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1;

- 5 La Fig. 12 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de una muestra de tinta de acuerdo con el Ejemplo 28 secada a 180°C;

La Fig. 13 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de una muestra secada a 180°C después de recubrir la tinta de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 5;

La Fig. 14 es una imagen de SEM de una película delgada fabricada de acuerdo con el Ejemplo 31;

- 10 La Fig. 15 es un gráfico de XRD de una película delgada fabricada de acuerdo con el Ejemplo 31;

La Fig. 16 es una imagen de SEM de una película delgada fabricada de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 6;

La Fig. 17 es un gráfico de XRD de una película delgada fabricada de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 6; y

La Fig. 18 es un gráfico que muestra las características de I/V de una celda solar de película delgada fabricada de acuerdo con el Ejemplo 40.

- 15 Mejor modo de llevar a cabo la invención

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan solo para ilustrar la presente invención y no deben interpretarse como limitativos del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

- 20 Síntesis de partículas de Cu₂In

Se disolvieron 20 mmol de CuSO₄*5H₂O y 10 mmol de InCl₃ en 50 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH₄ en 100 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu₂In.

- 25 **Ejemplo 2**

Síntesis de partículas de Cu₂In

- 30 Se disolvieron 20 mmol de CuSO₄*5H₂O y 10 mmol de InCl₃ en 200 mL de DMF para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH₄ en 100 mL de DMF y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu₂In.

Ejemplo 3

Síntesis de partículas de Cu₂In

- 35 Se disolvieron 20 mmol de CuSO₄*5H₂O y 10 mmol de InCl₃ en 200 mL de DMSO para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH₄ en 150 mL de DMSO y luego la mezcla anterior se añadió gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu₂In.

Ejemplo 4

Síntesis de partículas de Cu₂In

- 40 Se disolvieron 20 mmol de Cu(NO₃)₂*2,5H₂O y 10 mmol de InCl₃ en 200 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH₄ en 100 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando centrifugación. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu₂In.

Ejemplo 5

- 45 Síntesis de partículas de Cu₂In

5 Se disolvieron secuencialmente 30 mmol de tartrato sódico, 20 mmol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol de InCl_3 en 100 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH_4 en 200 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 6

Síntesis de partículas de Cu_2In

10 Se disolvieron secuencialmente 60 mmol de tartrato de sodio, 20 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol de InCl_3 en 150 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 300 mmol de NaBH_4 en 150 mL de agua destilada y luego la mezcla anterior se añadió gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 7

Síntesis de partículas de Cu_2In

15 Se destilaron secuencialmente 40 mL de tartrato sódico, 20 mmol de $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, en 80 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH_4 en 80 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

20 Ejemplo 8

Síntesis de partículas de Cu_2In

25 Se disolvieron secuencialmente 30 mmol de tartrato de sodio, 20 mmol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol de $\text{In}(\text{Cl}_3)_3$ en 100 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 600 mmol de NaBH_4 en 200 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 9

Síntesis de partículas de Cu_2In

30 Se disolvieron secuencialmente 30 mmol de tartrato de sodio, 20 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol de $\text{In}(\text{Cl}_3)_3$ en 50 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH_4 en 50 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 10

35 Síntesis de partículas de Cu_2In

40 Se disolvieron secuencialmente 0,1 g de PVP, 20 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol de InCl_3 en 60 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 150 mmol de NaBH_4 en 80 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 11

Síntesis de partículas de Cu_2In

45 Se disolvieron secuencialmente 30 mmol de citrato sódico tribásico, 20 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mmol de InCl_3 en 50 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH_4 en 50 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 12

Síntesis de partículas de Cu_2In

Se disolvieron secuencialmente 20 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mmol de InCl_3 en 100 mL de DMSO para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmoles de NaBH_4 en 100 mL de DMSO y luego la mezcla anterior se añadió gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

5 Ejemplo 13

Síntesis de partículas de Cu_2In

Se disolvieron secuencialmente 20 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mmol de InCl_3 en 100 mL de DMSO para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH_4 en 100 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 14

Síntesis de partículas de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$

Se disolvieron secuencialmente 11 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9 mmol de InCl_3 en 100 mL de DMSO para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH_4 en 100 mL de DMSO. Bajo atmósfera de nitrógeno, la temperatura se ajustó a 100°C y luego la mezcla anterior se añadió gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 15

20 Síntesis de partículas de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$

Se disolvieron secuencialmente 11 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9 mmol de InCl_3 en 100 mL de NMP para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 150 mmol de NaBH_4 en 100 mL de NMP, la temperatura se ajustó a 100°C , y la mezcla anterior se añadió gota a gota durante 1 hora, secuencialmente. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 16

Síntesis de partículas de Cu_2In

Se disolvieron secuencialmente 30 mmol de citrato sódico tribásico, 20 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, 10 mmol de InCl_3 en 100 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH_4 en 100 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In .

Ejemplo 17

Síntesis de partículas de Cu_2In

35 Se disolvieron secuencialmente 20 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol de InCl_3 en 50 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 200 mmol de NaBH_4 en 50 mL de agua destilada y luego se añadió la mezcla anterior gota a gota durante 1 hora. Esta mezcla se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío. La mezcla filtrada se purificó con agua destilada, dando como resultado nanopartículas metálicas de Cu_2In . Una imagen de SEM-EDX y un gráfico de XRD de las partículas formadas se muestran en las Figs. 2 y 3.

Ejemplo 18

Síntesis de partículas de Cu_2In

45 Se añadieron lentamente 10 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 5 mmol de InCl_3 a 150 mmol de una solución de NaBH_4 en la que se disolvieron 100 mL de una solución de isopropanol en 100 mL de una solución de trietilenglicol, y luego se agitaron durante 3 horas. Después de terminar la reacción, se obtuvieron nanopartículas metálicas de Cu_2In mediante purificación usando centrifugación.

Ejemplo 19

Síntesis de In_2S_3

Se añadieron 10 mmol de InCl_3 disuelto en 50 mL de agua destilada a 15 mmol de sulfuro de sodio monohidratado disuelto en 100 mL de agua destilada y luego la mezcla se agitó durante 1 día. Después de eso, la mezcla agitada se purificó usando centrifugación, dando como resultado partículas de color amarillo brillante en las que una relación de In a S es de 2 a 3. En la Figura 4 se muestra una imagen de microscopio electrónico (SEM-EDX) de las partículas formadas.

Ejemplo 20

Síntesis de In_2Se_3

Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 2,37 g de NaBH_4 en 200 mL de agua destilada y luego se añadieron 2,37 g de polvo de Se a la misma. Después de agitar durante 20 minutos, se añadieron 20 mmol de InCl_3 disueltos en 100 mL de agua destilada y luego se agitó durante 5 horas. La mezcla agitada se centrifugó, dando como resultado partículas de In_2Se_3 .

Ejemplo 21

Síntesis de In_2Se_3

Bajo atmósfera de nitrógeno, 10 mmoles de NaBH_4 se disolvieron en 20 mL de agua destilada, 5 mmoles de H_2SeO_3 , en lugar de partículas de Se utilizadas en el ejemplo anterior, se disolvieron en 10 mL de agua destilada, y la solución de H_2SeO_3 se añadió gota a gota a la solución NaBH_4 , secuencialmente. La solución resultante se agitó durante 20 minutos y luego se añadieron 3,3 mmol de una solución de InCl_3 disuelta en 10 mL de agua destilada. La solución resultante se agitó durante 3 horas y luego se centrifugó, dando como resultado partículas de In_2Se_3 que tenían un tamaño de menos de 50 nm. Estas partículas de In_2Se_3 se trataron térmicamente durante 15 minutos a 350°C bajo atmósfera de nitrógeno, dando como resultado partículas de aproximadamente 100 nm que tenían una estructura cristalina de In_2Se_3 . Una imagen de SEM-EDX y un gráfico de XRD de las partículas formadas finalmente se muestran en las Figs. 5 y 6.

Ejemplo 22

Síntesis de Ga_2Se_3

Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 31,2 mmol de NaBH_4 en 80 mL de agua destilada y después se añadieron 15 mmol de Se en polvo. Esta mezcla se agitó hasta que se formó una solución transparente y luego se añadieron lentamente a la misma 10 mmol de GaI_3 disuelto en 60 mL de agua destilada. La solución resultante se agitó durante la noche y luego se purificó usando centrifugación, dando como resultado una composición de Ga_2Se_3 que tenía partículas de 10 a 20 nm. La composición de Ga_2Se_3 se trató térmicamente, dando como resultado una estructura cristalina de Ga_2Se_3 . Una imagen de SEM-EDX y un gráfico de XRD de las partículas formadas se muestran en las Figs. 7 y 8.

Ejemplo 23

Síntesis de partículas de InGaS_3

Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 30 mmol de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua destilada y luego se añadió lentamente a la mezcla una mezcla en la que se disolvieron 10 mmol de InCl_3 y 10 mmol de GaI_3 disueltos en 100 mL de agua destilada. La solución resultante se agitó durante la noche y luego se centrifugó y se secó al vacío, dando como resultado partículas de InGaS_3 que tenían un tamaño de 10 a 20 nm. Aquí, las partículas InGaS_3 se analizaron usando ICP. Una imagen de microscopio electrónico (SEM-EDX) de las partículas formadas se muestra en la Fig. 9.

Ejemplo 24

Síntesis de InGaSe_3

Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 60 mmol de NaBH_4 en 100 mL de agua destilada y luego se añadieron en gotas a la misma 30 mmol de una solución de H_2SeO_3 disuelta en 60 mL de agua destilada. Después de la formación de una solución incolora y transparente, se añadió lentamente a la solución una mezcla en la que se disolvieron 10 mmol de InCl_3 y 10 mmol de GaI_3 en 100 mL de agua destilada. La solución resultante se agitó durante la noche y luego se centrifugó y se secó al vacío, dando como resultado partículas InGaSe_3 que tenían un tamaño de 10 ~ 20 nm. Una imagen de microscopio electrónico (SEM-EDX) de las partículas formadas se muestra en la Fig. 10.

Ejemplo 25

Síntesis de InSe

Se insertaron 20 mmoles de una solución de H_2SeO_3 disuelta en 300 mL de etilenglicol en un matraz y luego se añadieron 20 mL de una solución acuosa de nitrato 1,0 M en la misma. Esta mezcla resultante se hizo reaccionar a 150°C durante 6 horas. Las partículas formadas a través de la reacción se purificaron usando centrifugación en la que se usa etanol, dando como resultado partículas InSe .

5 Ejemplo 26

Síntesis de $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}$

Se insertaron 20 mmoles de H_2SeO_3 en 300 mL de etilenglicol disueltos en un matraz y luego se añadieron 14 mL de una solución acuosa de nitrato de In 1,0 M y 6 mL de solución acuosa de nitrato de Ga 1,0 M. Esta mezcla resultante se hizo reaccionar a 150°C durante 6 horas y luego las partículas obtenidas se purificaron usando centrifugación en la que se usó etanol, dando como resultado partículas de $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}$.

Ejemplo 27

Síntesis de $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}$

Se insertaron 20 mmoles de H_2SeO_3 en 300 mL de etilenglicol disueltos en un matraz y luego se añadieron a los mismos 10 mL de una solución acuosa de nitrato de In 1,0 M en 10 mL de solución acuosa de nitrato de Ga 1,0 M. Esta mezcla resultante se hizo reaccionar a 150°C durante 6 horas y luego las partículas obtenidas se purificaron usando centrifugación en la que se usó etanol, dando como resultado partículas de $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}$.

Ejemplo Comparativo 1

Se añadieron lentamente 30 mmol de una solución de NaBH_4 disuelta en 100 mL de una solución de trietilenglicol a 10 mmol de InCl_3 y 10 mmol de PVP en la disolución en 150 mL de una solución de isopropanol y luego se agitó durante 10 minutos. A esta mezcla, se añadieron gota a gota 10 mmol de una solución de CuCl_2 disuelta en 50 mL de una solución de isopropanol y 20 mmol de una solución de NaBH_4 disuelta en 50 mL de trietilenglicol y luego se agitó durante 10 minutos adicionales. La solución resultante se purificó usando centrifugación, dando como resultado nanopartículas que tenían una estructura de CuIn , Cu_2In y CuIn_2 . Se muestra un gráfico de XRD que analiza las partículas formadas en la Fig. 11.

25 Ejemplo Comparativo 2

Se disolvieron secuencialmente 20 mmol de una sal trisódica de citrato de sodio, 10 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol de InCl_3 en 180 mL de agua destilada para preparar una mezcla. Bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 600 mmol de NaBH_4 en 360 mL de agua destilada y luego la mezcla anterior se añadió gota a gota durante 1 hora a la misma. La solución resultante se agitó durante 1 día y luego se filtró usando filtración al vacío y se purificó con agua destilada. Como resultado, se obtuvieron nanopartículas de CuIn en las que se obtuvo una relación de Cu a In de 1 a 1 en una relación de rendimiento del 98%.

Ejemplo Comparativo 3

Se disolvieron 10 mmol de CuCl_2 y 10 mmol de InCl_3 en 100 mL de agua destilada. Esta solución se añadió gota a gota a 60 mmol de una solución de NaBH_4 disuelta en 200 mL de agua destilada y luego se agitó durante 1 hora, dando como resultado nanopartículas que tenían una estructura de CuIn , Cu_2In y CuIn_2 .

Ejemplo Comparativo 4

Se mezclaron 20 mmoles de una solución de tartrato de sodio disuelta en 30 mL de agua destilada y 150 mmoles de una solución de NaBH_4 disueltos en 70 mL de agua destilada y luego se añadieron gota a gota 10 mmoles de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmoles de InCl_3 disueltos en 50 mL de agua destilada durante 3 horas. La solución reaccionada se purificó usando centrifugación y luego se secó al vacío, dando como resultado nanopartículas que tenían una estructura de CuIn , Cu_2In , CuIn_2 .

Ejemplo 28

Para fabricar tinta, las nanopartículas de Cu_2In de acuerdo con el Ejemplo 17 y las nanopartículas de In_2Se_3 de acuerdo con el Ejemplo 20 se dispersaron en un disolvente que consistía en una mezcla de disolventes a base de alcohol en una concentración del 24% de tal forma que la relación de Cu/In era de 0,97. La solución resultante se secó hasta 180°C y luego se analizó usando XRD. Como resultado, no se observó una estructura de In_2O_3 confirmada en la Fig. 12.

Ejemplo Comparativo 5

Las nanopartículas de CuIn , en las que una relación de Cu/In es de 1,0, sintetizadas de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2 se dispersaron en un disolvente que consistía en una mezcla de disolventes basados en alcohol en una concentración del 25%. Tal tinta fabricada se recubrió sobre un sustrato obtenido depositando Mo en un sustrato

de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. La capa de recubrimiento resultante se secó hasta 180°C y luego se analizó usando XRD. Los resultados del análisis se muestran en la Fig. 13. Como resultado, se confirma que, cuando se cambia CuIn por una estructura Cu₁₁In₉ enriquecida en Cu, se liberan iones de In y los iones de In liberados se oxidan, lo que da como resultado la generación de una **estructura** cristalina de In₂O₃.

Ejemplo 29

Fabricación de película delgada

Para fabricar tinta, las nanopartículas de Cu₂In de acuerdo con el Ejemplo 17 y las nanopartículas de In₂S₃ de acuerdo con el Ejemplo 19 se mezclaron en un disolvente que consiste en una mezcla de disolventes basados en alcohol en una concentración del 24% de tal forma que una relación de Cu/In era de 0,96. Tal tinta fabricada se recubrió sobre un sustrato obtenido depositando Mo en un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. La capa de recubrimiento resultante se secó hasta 180°C y luego tratamiento térmico a 250°C durante 5 minutos y a 530°C durante 5 minutos bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S.

Ejemplo 30

Fabricación de película delgada

Para fabricar tinta, las nanopartículas de Cu₂In de acuerdo con el Ejemplo 13, las nanopartículas de In₂S₃ de acuerdo con el Ejemplo 19 y las nanopartículas de Ga₂Se₃ de acuerdo con el Ejemplo 22 se mezclaron en un disolvente que consistía en una mezcla de disolventes basados en alcohol en una concentración del 19%, de modo que una relación de Cu/(In + Ga) era de 0,96 y una relación de Ga/In era de 0,19. Tal tinta fabricada se recubrió sobre un sustrato obtenido depositando Mo en un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. La capa de recubrimiento resultante se secó hasta 180°C y luego se trató térmicamente dos veces a 530°C durante 5 minutos bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S.

Ejemplo 31

Fabricación de película delgada

Para manufacturar tinta, las nanopartículas de Cu₂In de acuerdo con el Ejemplo 17 y las nanopartículas de InGaS₃ de acuerdo con el Ejemplo 23 se mezclaron en un disolvente que consistía en una mezcla de disolventes basados en alcohol en una concentración del 19% de modo que la relación de Cu/(In + Ga) era de 0,96 y la relación de Ga/In era de 0,25. Tal tinta fabricada se recubrió sobre un sustrato obtenido depositando Mo en un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. La capa de recubrimiento resultante se secó hasta 180°C y luego se la trató térmicamente secuencialmente a 530°C durante 5 minutos y a 575°C durante 5 minutos bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S. Una vista en sección y un gráfico de XRD de dicha película delgada obtenida se muestran en las Figs. 14 y 15.

Ejemplo 32

Fabricación de película delgada

Para fabricar tinta, se mezclaron las nanopartículas de Cu₂In de acuerdo con el Ejemplo 17 y las nanopartículas de In₂Se₃ de acuerdo con el Ejemplo 20 en un disolvente que consistía en una mezcla de disolventes a base de alcohol en una concentración del 25% tal que una relación de Cu/In era de 0,95. Tal tinta fabricada se recubrió sobre un sustrato obtenido depositando Mo en un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. La capa de recubrimiento resultante se secó hasta 180°C y luego se trató térmicamente a 530°C durante 5 minutos bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S.

Ejemplo 33

Fabricación de película delgada

Para fabricar tinta, se mezclaron las nanopartículas de Cu₂In de acuerdo con el Ejemplo 4 y las nanopartículas de In₂Se₃ de acuerdo con el Ejemplo 20 en un disolvente que consistía en una mezcla de disolventes a base de alcohol y disolventes a base de amina en una concentración del 25% de tal forma que la relación de Cu/In era de 0,95. Tal tinta fabricada se recubrió sobre un sustrato obtenido depositando Mo en un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. La capa de recubrimiento resultante se secó hasta 180°C y luego se trató térmicamente a 550°C bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S.

Ejemplo 34

Fabricación de película delgada

5 Para fabricar tinta, se mezclaron nanopartículas de Cu_2In de acuerdo con el Ejemplo 17 y las nanopartículas de In_2Se_3 de acuerdo con el Ejemplo 19 se mezclaron en un disolvente que consistía en una mezcla de disolventes a base de alcohol y disolventes a base de amina en una concentración del 24% de tal forma que la relación de Cu/In era de 0,97. Tal tinta fabricada se recubrió sobre un sustrato obtenido depositando Mo en un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$. La capa de recubrimiento resultante se secó hasta 180°C y luego se trató térmicamente dos veces a 530°C durante 5 minutos bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$.

Ejemplo Comparativo 6

10 Fabricación de película delgada

15 Para fabricar tinta, se dispersaron nanopartículas de CuIn , en las que una relación de Cu/In es 1,0, sintetizadas de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2 en un disolvente que consiste en una mezcla de disolventes a base de alcohol en una concentración del 25%. Tal tinta fabricada se recubrió sobre un sustrato obtenido depositando Mo en un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$. La capa de recubrimiento resultante se secó hasta 180°C y luego se trató térmicamente dos veces a 530°C bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$. Una vista en sección y un gráfico de XRD de dicha película delgada obtenida se muestran en las Figs. 16 y 17.

Ejemplo 35

Fabricación de celdas solares de película delgada

20 Se depositó una capa de regulación de CdS sobre la película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$ obtenida de acuerdo con el Ejemplo 29 y luego se depositaron secuencialmente ZnO y AlZnO a la misma. Después de eso, se colocó un electrodo de Al sobre la película depositada usando un haz de electrones, dando como resultado una celda. La celda resultante tiene un V_{oc} de 0,47 V, J_{sc} de 25,14 mAcm^2 , factor de carga del 46,44% y 5,49% de eficiencia.

Ejemplo 36

25 Fabricación de celdas solares de película delgada

Se depositó una capa de regulación de CdS sobre la película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$ obtenida de acuerdo con el Ejemplo 30 y luego se depositaron secuencialmente ZnO y AlZnO a la misma. A continuación, surgió un electrodo de Al sobre la película depositada usando un haz de electrones, dando como resultado una celda. La celda resultante tiene un V_{oc} de 0,337 V, J_{sc} de 33,18 mAcm^2 , factor de carga del 41,53% y 4,49% de eficiencia.

30 **Ejemplo 37**

Fabricación de celdas solares de película delgada

35 Se depositó una capa de regulación de CdS sobre la película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$ obtenida de acuerdo con el Ejemplo 31 y luego se depositaron secuencialmente sobre ella ZnO y AlZnO . Después de eso, se colocó un electrodo de Al sobre la película depositada usando un haz de electrones, dando como resultado una celda. La celda resultante tiene un V_{oc} de 0,37 V, J_{sc} de 28,23 mAcm^2 , factor de carga del 40,57% y 4,28% de eficiencia.

Ejemplo 38

Fabricación de celdas solares de película delgada

40 Se depositó una capa de regulación de CdS sobre la película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$ obtenida de acuerdo con el Ejemplo 32 y luego se depositaron secuencialmente sobre ella ZnO y AlZnO . A continuación, surgió un electrodo de Al sobre la película depositada usando un haz de electrones, dando como resultado una celda. La celda resultante tiene un V_{oc} de 0,26 V, J_{sc} de 32,85 mAcm^2 , factor de carga del 34,54% y eficiencia de 2,95%.

Ejemplo 39

Fabricación de celdas solares de película delgada

45 Se depositó una capa de regulación de CdS sobre la película delgada de $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$ obtenida de acuerdo con el Ejemplo 33 y luego se depositaron secuencialmente sobre ella ZnO y AlZnO . A continuación, surgió un electrodo de Al sobre la película depositada usando un haz de electrones, dando como resultado una celda. La celda resultante tiene un V_{oc} de 0,23 V, J_{sc} de 31,97 mAcm^2 , factor de carga del 30,96% y rendimiento del 2,27%.

Ejemplo Comparativo 7

Fabricación de celdas solares de película delgada

Se depositó una capa de regulación de CdS sobre la película delgada de Cl(G)S obtenida de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 6 y luego se depositaron secuencialmente sobre ella ZnO y AlZnO. A continuación, surgió un electrodo de Al sobre la película depositada usando un haz de electrones, dando como resultado una celda. La celda resultante tiene un V_{oc} de 0,13 V, J_{sc} de 19,94 mA/cm², factor de carga del 30,64% y eficacia del 0,79%.

5 **Ejemplo Experimental 1**

Se midieron las eficiencias fotoeléctricas de celdas solares de película delgada basadas en Cl(G)S fabricadas de acuerdo con los Ejemplos 35 a 39 y el Ejemplo Comparativo 7. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eficiencia fotoeléctrica (%)
Ejemplo 35	25,14	0,47	46,44	5,49
Ejemplo 36	33,18	0,33	41,53	4,49
Ejemplo 37	28,23	0,37	40,57	4,28
Ejemplo 38	32,85	0,26	34,54	2,95
Ejemplo 39	31,97	0,23	30,96	2,27
Ejemplo Comparativo 7	19,94	0,13	30,64	0,79

10 En la Tabla 1, J_{sc} , que es una variable que determina la eficiencia de cada celda solar, representa la densidad de corriente, V_{oc} denota un voltaje de circuito abierto medido a corriente de salida cero, la eficiencia fotoeléctrica significa una tasa de salida de celda de acuerdo con la irradiación de luz incidente sobre una placa de celda solar, y el factor de carga (FF) representa un valor obtenido al dividir un valor obtenido multiplicando los valores de densidad de corriente y voltaje en un punto de potencia máxima mediante un valor obtenido por la multiplicación de V_{oc} por J_{sc} .

15 Como se muestra en la Tabla 1, cuando se usaron nanopartículas fabricadas de metal bimetalico de Cu-In enriquecido en Cu en la formación de la capa de absorción de luz, en comparación con cuando se usaron nanopartículas metálicas convencionales, la densidad de corriente y el voltaje eran elevados y, por lo tanto, se logró una excelente eficiencia fotoeléctrica.

20 Los expertos en la materia apreciarán que son posibles diversas modificaciones, adiciones y sustituciones, sin apartarse del alcance de la invención como se divulga en las reivindicaciones adjuntas.

Aplicabilidad industrial

25 Como se describió anteriormente, cuando se fabrica una película delgada de acuerdo con un proceso que incluye tinta de recubrimiento que incluye nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecido con cobre (Cu) y partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se sobre un sustrato en donde se forma un electrodo, y luego tratamiento térmico y selenización del sustrato recubierto, las partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que incluyen S o Se, se mezclan durante un proceso de fabricación de tinta y de ese modo, se proporciona un elemento del Grupo 16 (Grupo VI) dentro de una capa de recubrimiento, lo que resulta en un aumento de la cantidad de un elemento del Grupo 16 (Grupo VI) presente en una película delgada final. Además, al

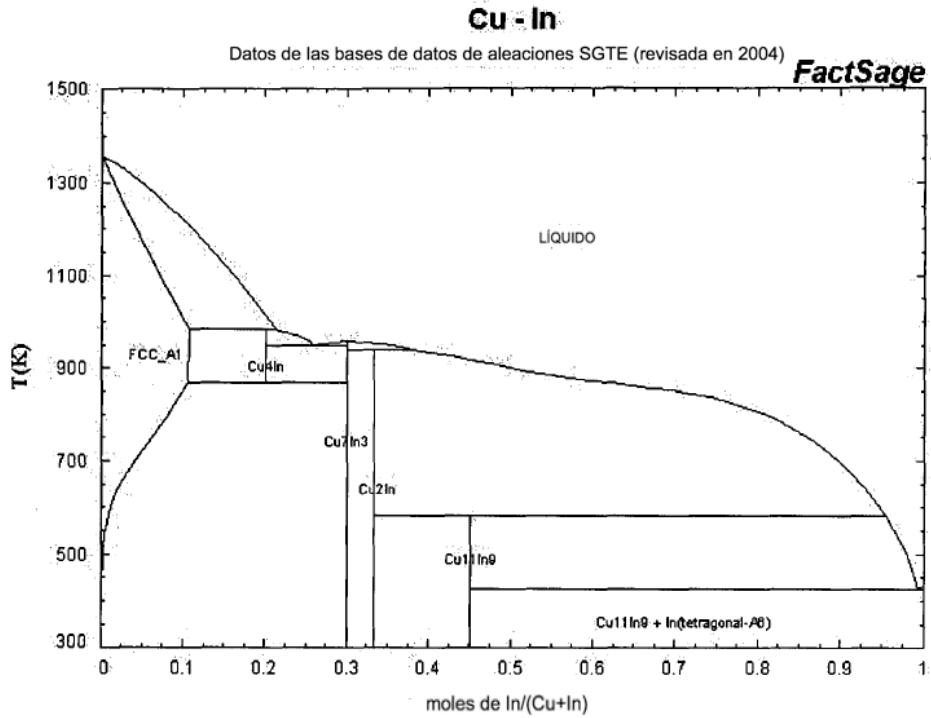
30 agregar un elemento del Grupo 16 (Grupo VI) durante el proceso de selenización de las nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In, los volúmenes de partículas se expanden y, por lo tanto, puede crecer una capa de absorción de luz que tenga una mayor densidad.

35 Además, cuando se usan nanopartículas metálicas bimetalicas de Cu-In enriquecido con cobre (Cu) que tienen estabilidad térmica superior como nanopartículas metálicas, se puede evitar la separación de fases durante un proceso y se puede lograr una mayor estabilidad a la oxidación.

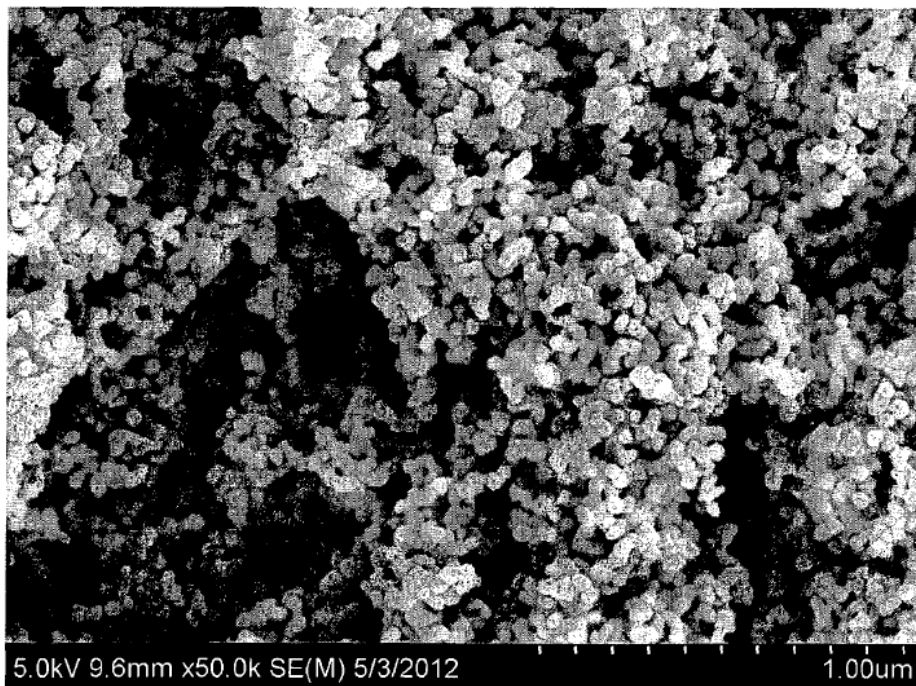
REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta para fabricar una capa de absorción de luz que comprende nanopartículas metálicas bimetálicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) y partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que comprenden S o Se dispersadas en un disolvente.
- 5 2. La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las nanopartículas metálicas bimetálicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) son al menos una seleccionada del grupo que consiste en $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, $\text{Cu}_{16}\text{In}_4$, Cu_2In , Cu_7In_3 y Cu_4In , preferiblemente, Cu_2In .
3. La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que comprenden S o Se están representadas por la Fórmula 1 a continuación:
- 10 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_m(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_n$ (1)
- en la que $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ y $0 < (n/m) \leq 10$, preferiblemente, $0,5 < (n/m) \leq 3$.
4. La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 3, en la que las partículas de metal del Grupo 13 (Grupo IIIA) que comprenden S o Se son al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en InS , InSe , In_4S_3 , In_4Se_3 , In_2S_3 , In_2Se_3 , GaS , GaSe , Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , $(\text{In}, \text{Ga})\text{S}$, $(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}$, $(\text{In}, \text{Ga})_2\text{Se}_3$ y $(\text{In}, \text{Ga})_2\text{S}_3$.
- 15 5. La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las nanopartículas metálicas bimetálicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) y las partículas metálicas del Grupo IIIA que comprenden S o Se, se mezclan en un intervalo de $0,5 < \text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) < 1,5$.
6. La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el disolvente es al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcanos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, cetonas, nitrilos, éteres, ésteres, haluros orgánicos, alcoholes, aminas, tioles, ácidos carboxílicos, fosfinas, fosfatos, sulfóxidos y amidas.
- 20 7. La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición de tinta comprende además un aditivo que es, preferiblemente, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona (PVP), alcohol polivinílico, Anti-terra 204, Anti-terra 205, etil celulosa y DispersBYK110.
- 25 8. Un método para fabricar una película delgada usando la composición de tinta para fabricar la capa de absorción de luz de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método:
- mezclar nanopartículas metálicas bimetálicas de Cu-In enriquecidas en cobre (Cu) y partículas metálicas del Grupo 13 (Grupo IIIA) que comprenden S o Se con un disolvente para fabricar tinta;
- aplicar la tinta sobre un sustrato; y
- 30 secar y luego tratamiento térmico de la tinta aplicada sobre el sustrato.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el recubrimiento se realiza mediante recubrimiento húmedo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por centrifugado, recubrimiento con rasqueta, impresión por contacto, impresión inversa de alimentación superior, impresión inversa de alimentación por la parte inferior, impresión inversa de alimentación por boquilla, impresión de huecograbado, impresión de micrograbado, impresión de micrograbado inverso, recubrimiento de rodillo, recubrimiento de matriz de ranura, recubrimiento capilar, impresión por chorro de tinta, deposición por chorro y deposición por pulverización.
- 35 10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el tratamiento térmico se realiza respectivamente o secuencialmente bajo atmósfera de gas que comprende S o Se en la que el gas que comprende S o Se, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en H_2S , vapor de S, H_2Se , vapor de Se, una mezcla de los mismos y un gas inerte, y en el que el tratamiento térmico se realiza preferiblemente a una temperatura de 400 a 900°C.
- 40 11. El método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además apilar S o Se después del recubrimiento.

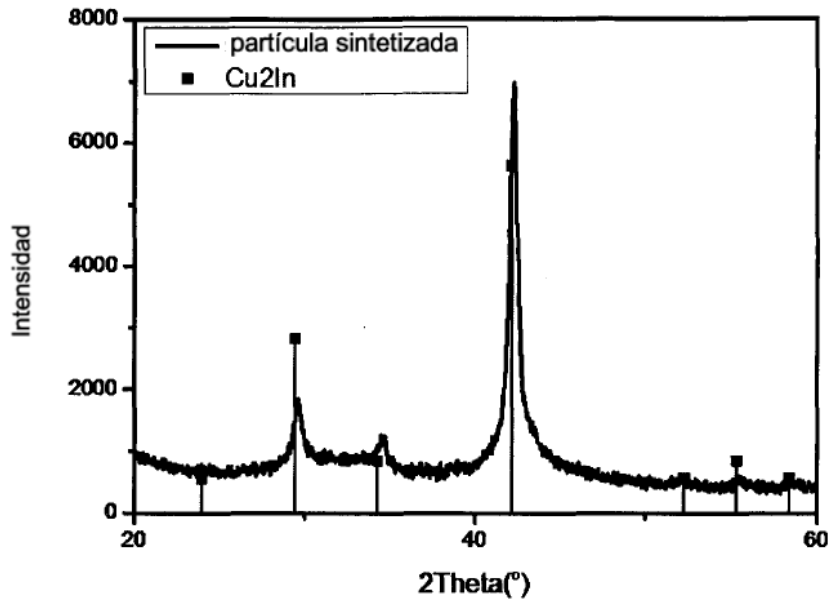
[Fig. 1]



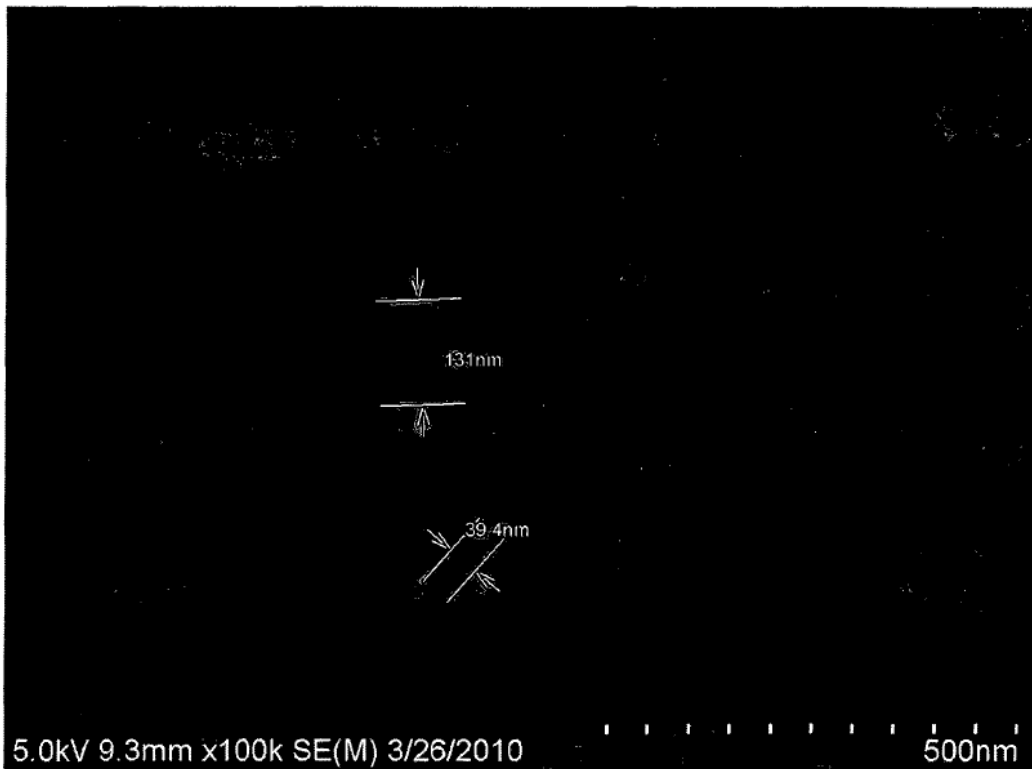
[Fig. 2]



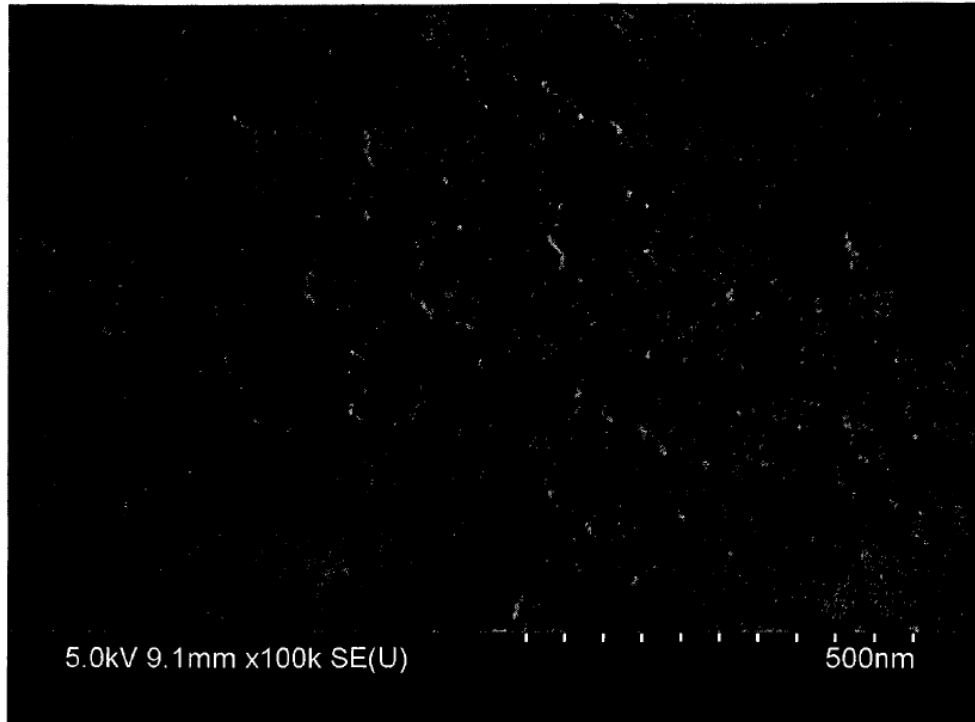
[Fig. 3]



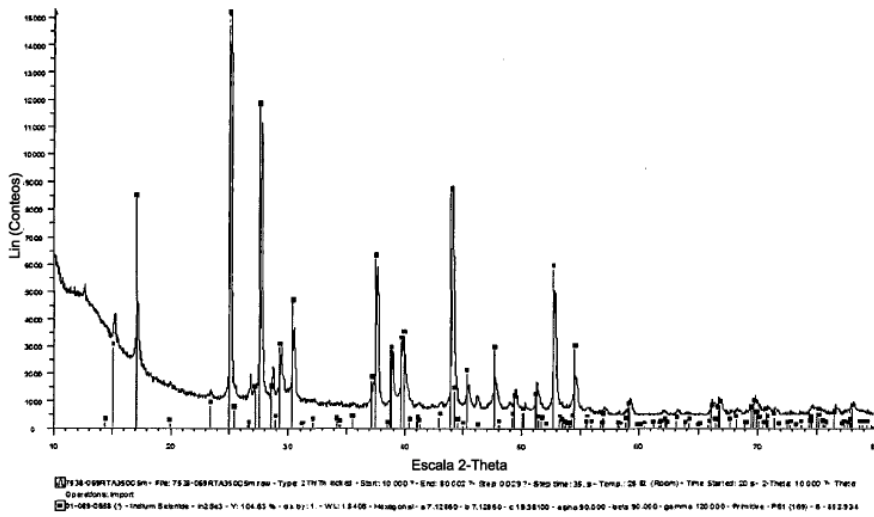
[Fig. 4]



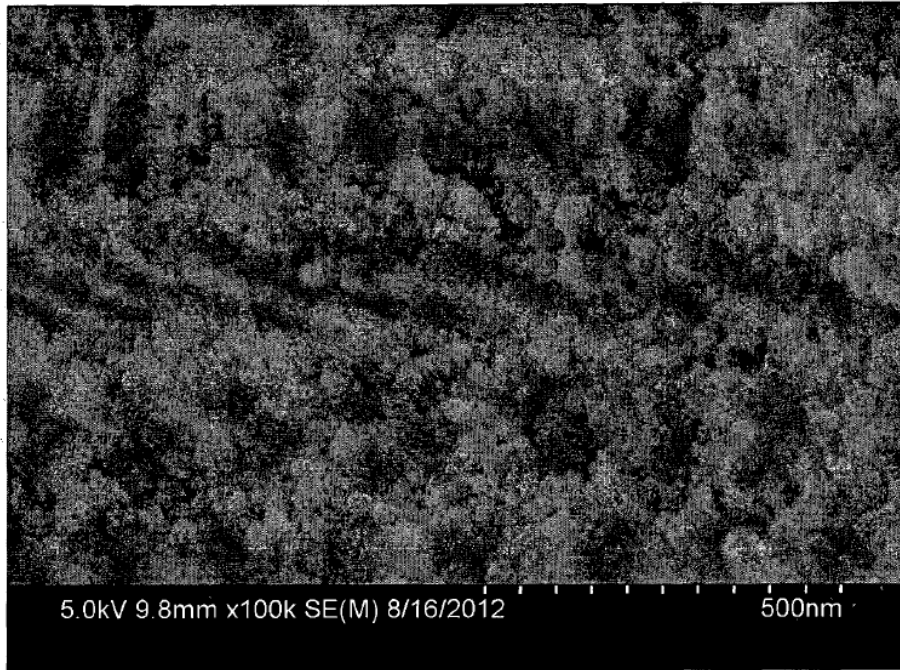
[Fig. 5]



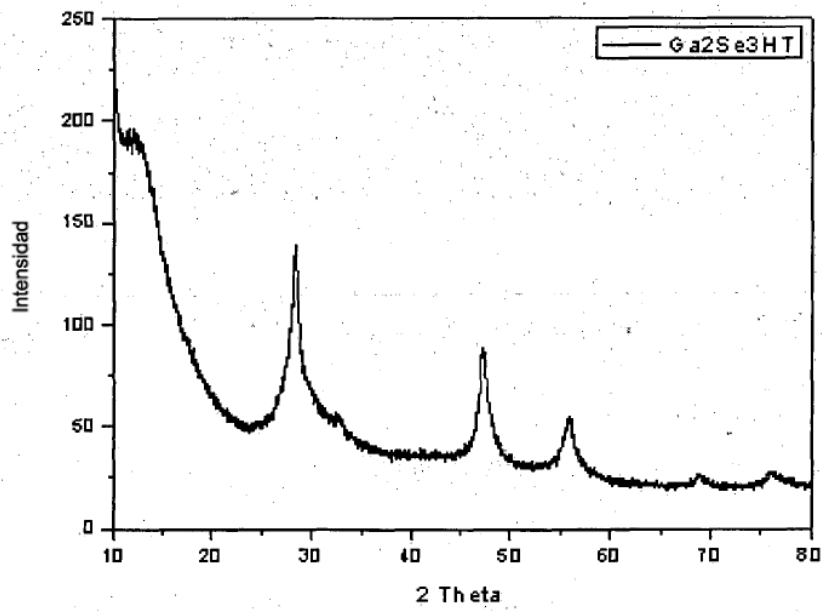
[Fig. 6]



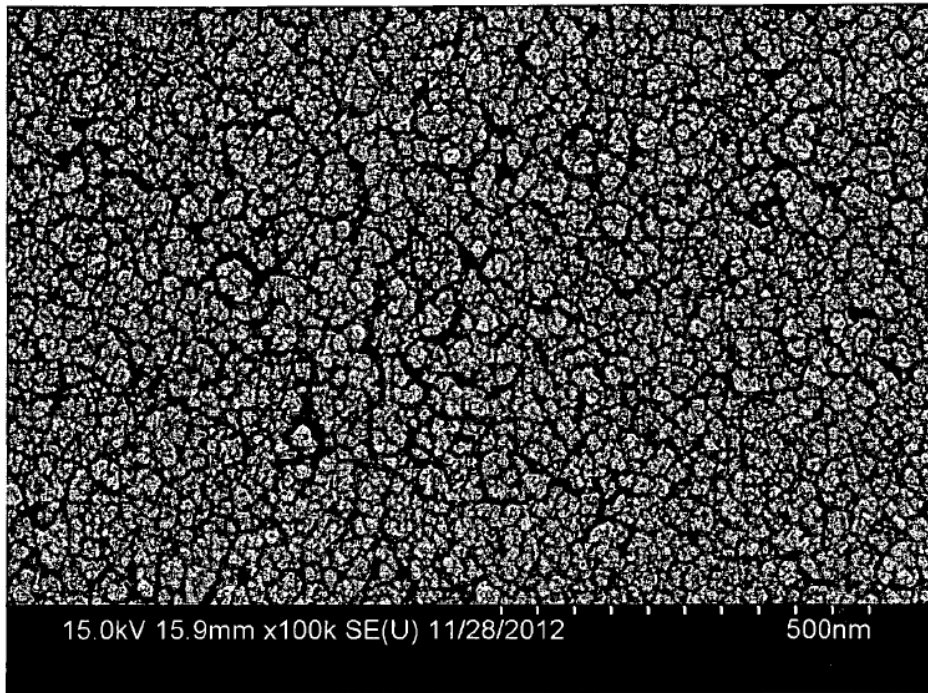
[Fig. 7]



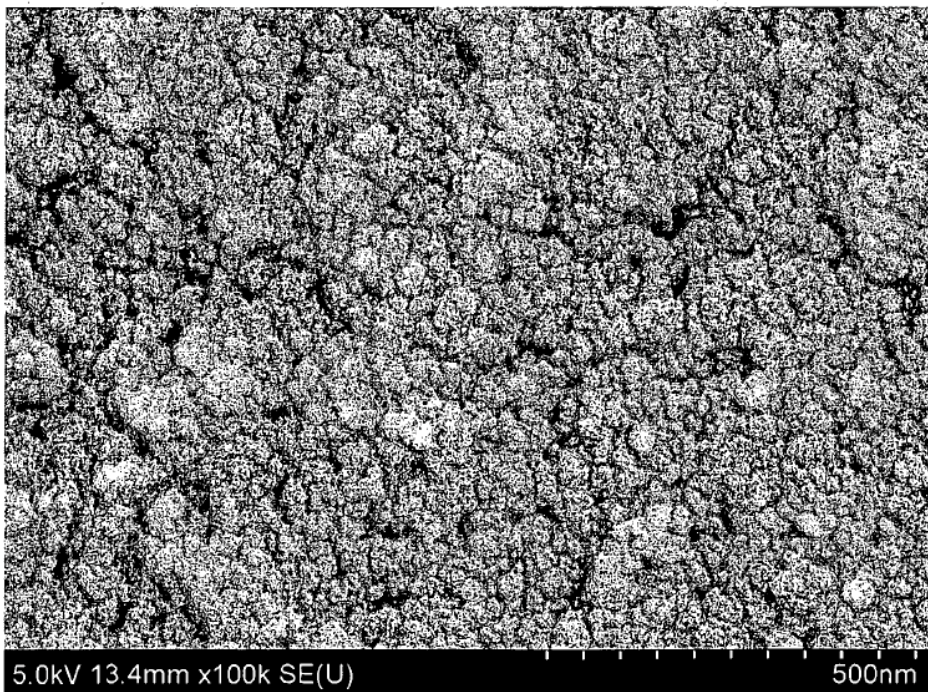
[Fig. 8]



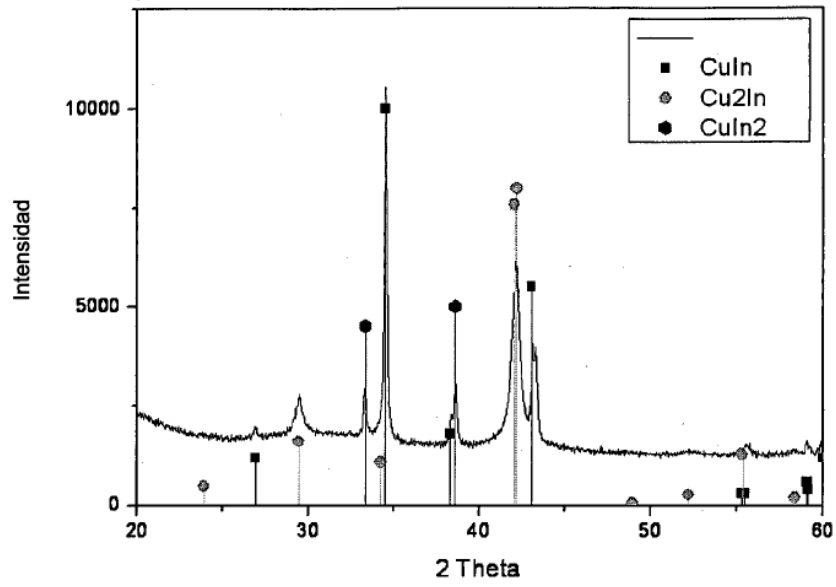
[Fig. 9]



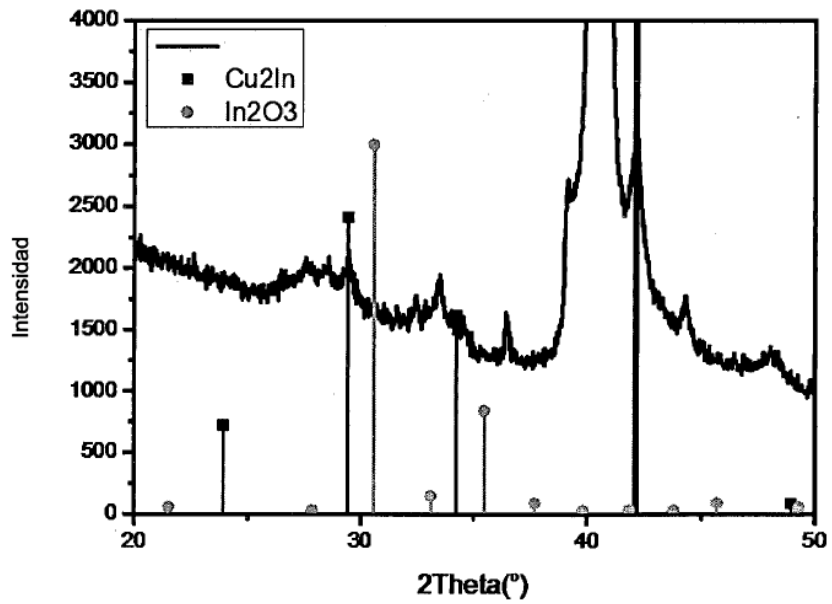
[Fig. 10]



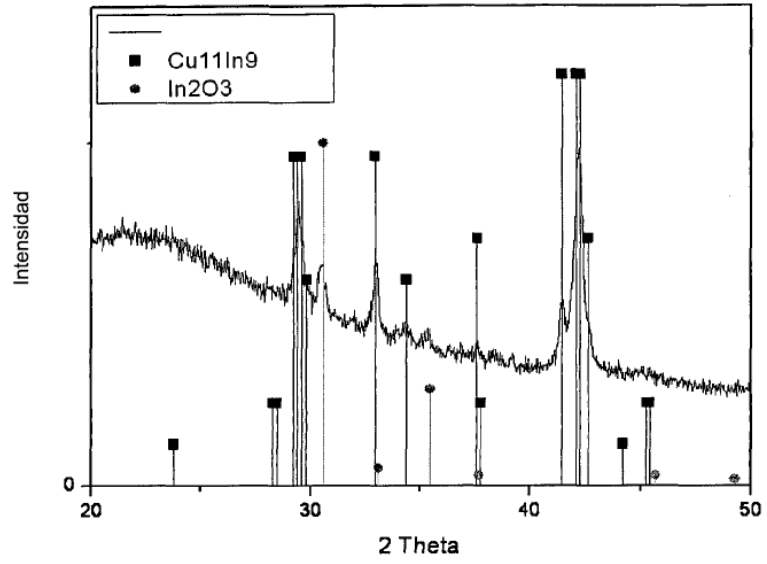
[Fig. 11]



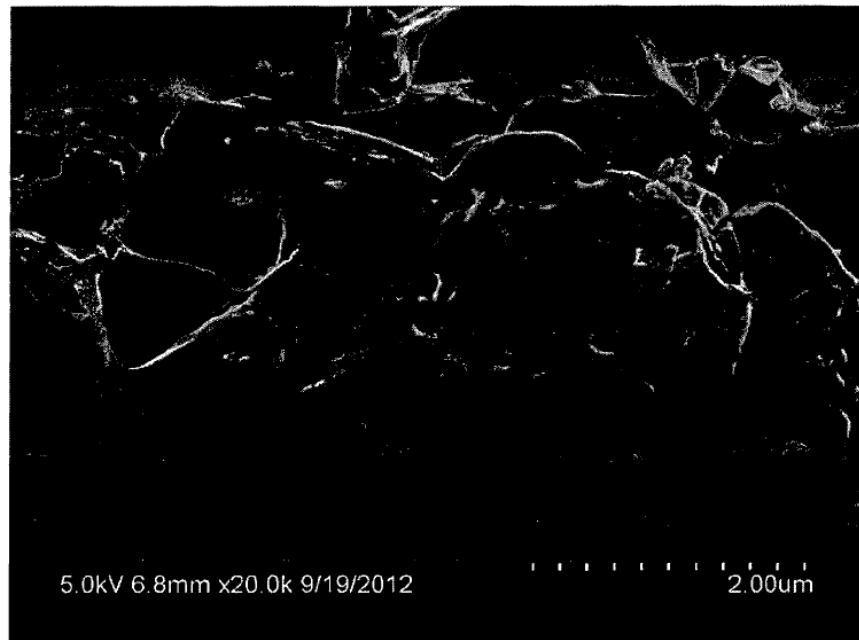
[Fig. 12]



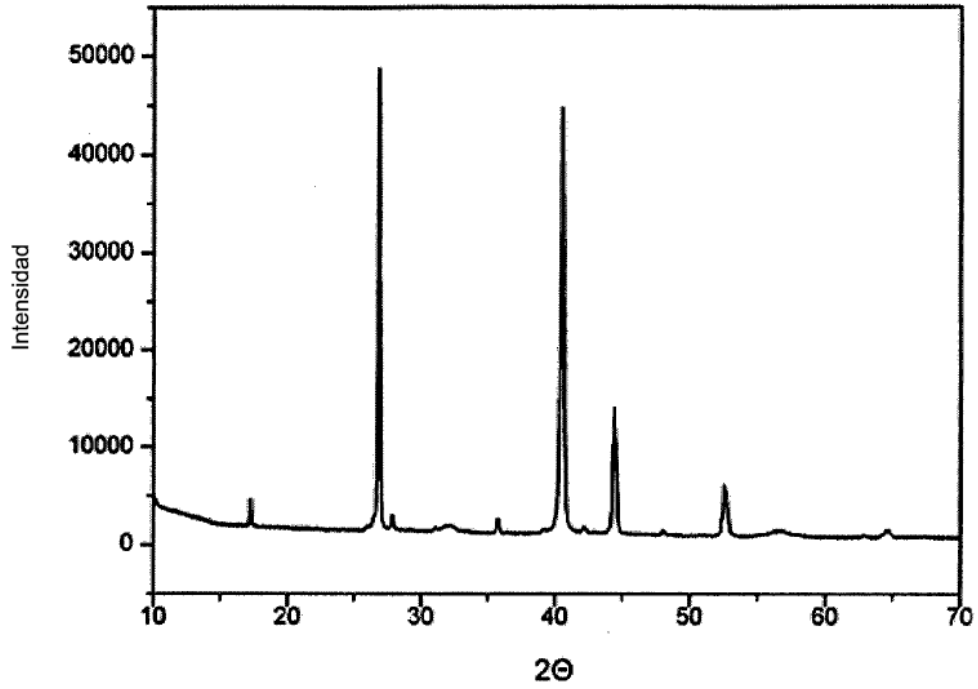
[Fig. 13]



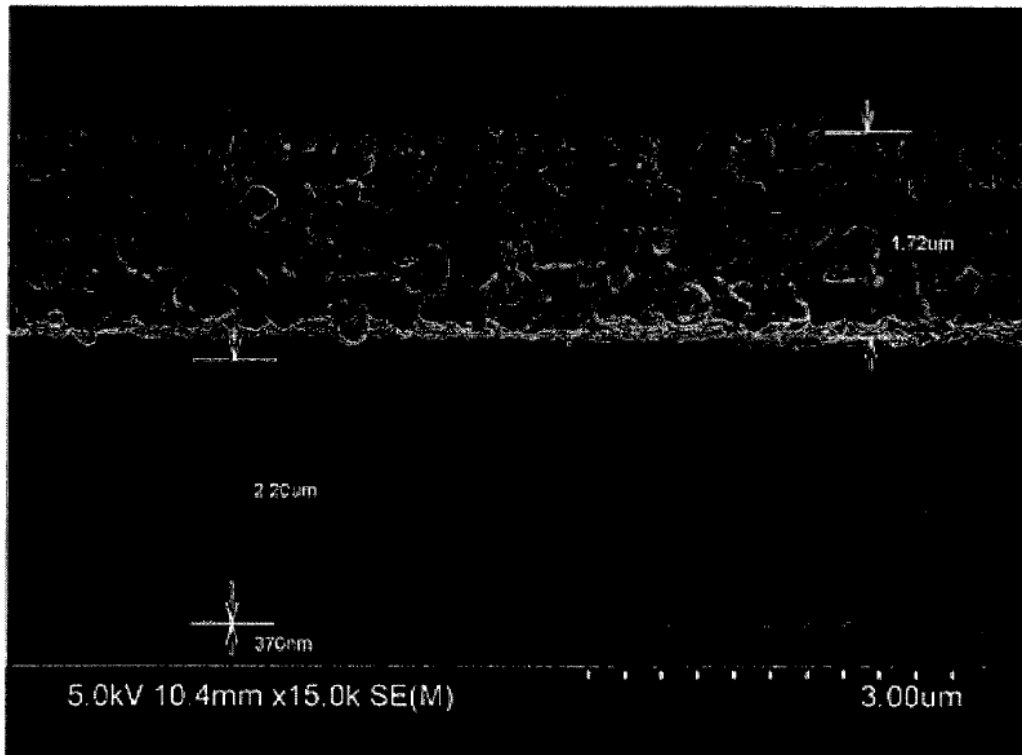
[Fig. 14]



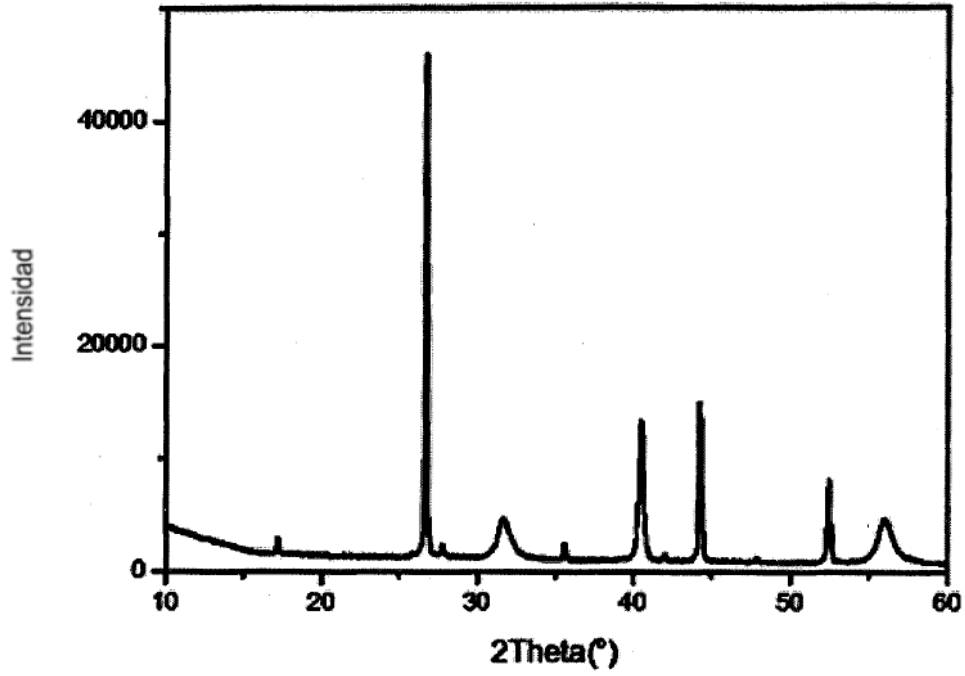
[Fig. 15]



[Fig. 16]



[Fig. 17]



[Fig. 18]

