



Industria y

S U P E R I N T E N D E N C I A

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-165508-00000-0000

Fecha: 2011-12-01 12:27:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE
NANOPARTÍCULAS Y PRODUCCIÓN DE CAPAS FOTOACTIVAS
QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS
COMPUESTAS CUATERNARIAS, PENTANARIAS Y DE ORDEN
SUPERIOR

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE ISOVOLTAIC AG

DOMICILIO LEBRING, AUSTRIA

74. APODERADO HUMBERTO RUBIO CAMACHO

22. BOGOTÁ, D.C., 1 DE DICIEMBRE DE 2011



No. 11-165508- -00000-0000

Fecha: 2011-12-01 12:27:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

PETITORIO

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I

Capítulo II

SOLICITANTE Nombre y **ISOVOLTAIC AG**
Dirección: **Isovoltastrasse 1**
(71) **8403 Lebring, Austria**
Lugar de constitución: **Lebring, Austria**

REPRESENTANTE Nombre: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO** IDENTIFICACIÓN
O APODERADO Dirección: **Carrera 7 No. 74 - 64, Of. 506** C.C. **17'192.062**
(74) Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** T.P. **50.007 CSJ**

INVENTOR(ES) Nombre y **VER ANEXO**
(72) Dirección:

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/AT2010/000184** Fecha **27 DE MAYO DE 2010**
Publicación Internacional No. **WO 2010/138982** Fecha **9 DE DICIEMBRE DE 2010**

TITULO (54) "MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE NANOPARTÍCULAS Y PRODUCCIÓN DE CAPAS FOTOACTIVAS QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS COMPUESTAS CUATERNARIAS, PENTANARIAS Y DE ORDEN SUPERIOR"

Clasificación Internacional (51) _____

Prioridad	(33) País de origen	(32) Fecha	(31) Número de solicitud
SI ☒ NO	AUSTRIA	2 DE JUNIO DE 2009	A 847/2009

Comprobante de pago No. **11-116301** Fecha: **30 DE NOVIEMBRE DE 2011**

Bty

ANEXO INVENTORES

- 1- Dieter MEISSNER**
Salzburger Straße 162
4600 Wels, Austria
- 2- Thomas RATH**
Hafnerriegel 43
8010 Graz, Austria
- 3- Eugen MAIER**
Kopernikusgasse 20
8010 Graz, Austria
- 4- Gregor TRIMMEL**
Katzianergasse 7
8010 Graz, Austria
- 5- Albert PLESSING**
Brunn 28,
8302 Nestelbach, Austria
- 6- Franz STELZER**
Feuerbachgasse 15,
8020 Graz, Austria

**EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION
DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL**

(21) No. SOLICITUD: (51) INT. CL.:
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN: (71) SOLICITANTE: **ISOVOLTAIC AG**
(30) PRIORIDAD: **AUSTRIACA**
(31) No. DE SOLICITUD: **A 847/2009** (72) INVENTORES: **Dieter MEISSNER
Thomas RATH
Eugen MAIER
Gregor TRIMMEL
Albert PLESSING
Franz STELZER**
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: **2 DE JUNIO DE 2009**
(33) PAÍS: **AUSTRIA** (74) APODERADO: **Humberto RUBIO CAMACHO**

Solicitud Internacional No. PCT/AT2010/000184 Fecha 27 DE MAYO DE 2010
Publicación Internacional No. WO 2010/138982 Fecha 9 DE DICIEMBRE DE 2010

FECHA ENTRADA EN FASE NACIONAL:

(54) TITULO: "MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE NANOPARTÍCULAS Y PRODUCCIÓN DE CAPAS FOTOACTIVAS QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS COMPUESTAS CUATERNARIAS, PENTANARIAS Y DE ORDEN SUPERIOR"

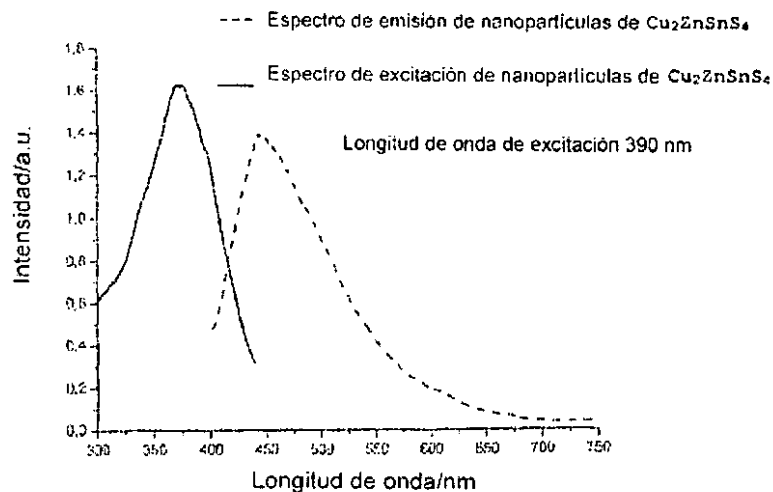
RESUMEN:

La invención se refiere a un material compuesto que comprende cuando menos dos componentes, en donde al menos un componente está presente en la forma de nanopartículas, que consiste de al menos tres metales y al menos un no-metal y el diámetro del cual es menos que un micrómetro, de preferencia menor a 200 nm. El material compuesto de acuerdo con la invención está particularmente bien adecuado para la producción de capas fotoactivas.

ANEXOS

- X** Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- X** Comprobante de pago de la tasa por excedente de reivindicaciones
Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
Poderes, si fuere el caso.
Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
Declaraciones
- X** Copia de la publicación PCT
- X** Copia informe búsqueda internacional.
Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- X** Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
Copia del informe del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional (IPEA). (Incluye anexos)
Traducción de los anexos del examen preliminar internacional.
Copia de las modificaciones efectuadas de acuerdo con el Artículo 34 PCT en Fase Internacional
Traducción modificaciones efectuadas de acuerdo con el Artículo 34 PCT en Fase Internacional
- X** Arte final 12 x 12
De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- X** Otros - **Notificación de presentación de cambio de titular Form PCT/IB/306**
- **Notificación de presentación de cambio de titular Form PCT/IB/306**

(11) Figura característica:



(12)

HUMBERTO RUBIO CAMACHO

FIRMA

C.C. 17'192.062 de Bogotá

T.P. 50.007 Consejo Superior de
La Judicatura

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 116301

Bogotá D.C., Noviembre 30 de 2011 - 10:25:47

RECIBIDO DE : HUMBERTO RUBIO

NI 830.000.228

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427479500	30/11/2011	1.353.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-165508- -00000-0000

Fecha: 2011-12-01 12:27:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Noviembre 30 de 2011 - 10:25:48

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 116302

Bogotá D.C., Noviembre 30 de 2011 - 10:25:47

RECIBIDO DE : HUMBERTO RUBIO

NI 830.000.228

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427479500	30/11/2011	1.353.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
11 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	297.000.00
				\$297.000.00

SON: **DOSCIENTOS NOVENTA Y SIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-165508- -00000-0000
Fecha: 2011-12-01 12:27:42
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION
Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 45

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Noviembre 30 de 2011 - 10:25:48

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Dezember 2010 (09.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/138982 A1

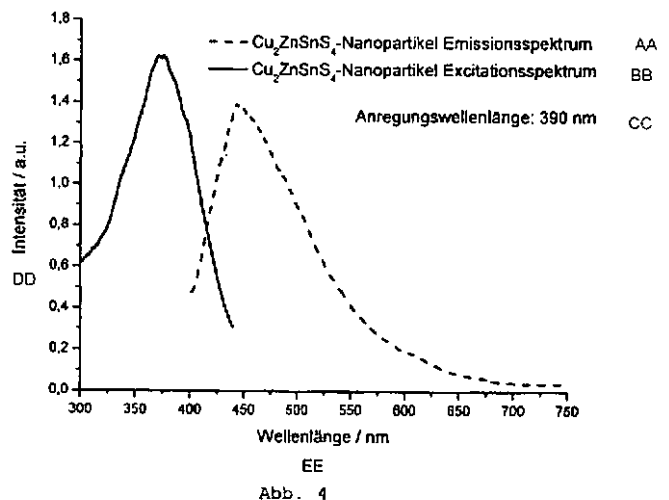
PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2010/000184
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2010 (27.05.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
A 847/2009 2. Juni 2009 (02.06.2009) AT
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ISOVOLTAIC GMBH [AT/AT]; Isovoltastrasse 1, A-8403 Lebring (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEISSNER, Dieter [DE/AT]; Salzburger Straße 162, A-4600 Wels (AT). RATH, Thomas [AT/AT]; Hahnerriegel 43, A-8010 Graz (AT). MAIER, Eugen [AT/AT]; Kopernikusgasse 20, A-8010 Graz (AT). TRIMMEL, Gregor [AT/AT]; Katzianergasse 7, A-8010 Graz (AT). PLESSING, Albert
- [AT/AT]; Brunn 28, A-8302 Nestelbach (AT). STELZER, Franz [AT/AT]; Feuerbachgasse 15, A-8020 Graz (AT).
- (74) Anwälte: BEER, Manfred et al.; Lindengasse 8, A-1070 Wien (AT).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AT, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COMPRISING NANOPARTICLES AND PRODUCTION OF PHOTOACTIVE LAYERS CONTAINING QUATERNARY, PENTANARY AND HIGHER-ORDER COMPOSITE SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES

(54) Bezeichnung : KOMPOSITMATERIAL UMFASSEND NANOPARTIKEL SOWIE HERSTELLUNG VON PHOTOAKTIVEN SCHICHTEN ENTHALTEND QUATERNÄRE, PENTANÄRE UND HÖHER ZUSAMMENGESetzte HALBLEITER-NANOPARTIKEL



AA ... Nanoparticle Emission spectrum DD ... Intensity
BB ... Nanoparticle Excitation spectrum CC ... Excitation wavelength EE ... Wavelength

(57) Abstract: The invention relates to a composite material composed of at least two constituents, wherein at least one constituent is present in the form of nanoparticles, which are made of at least three metals and at least one non-metal and the diameters of which are less than one micrometer, preferably less than 200 nm. The composite material according to the invention is suited in particular for producing photoactive layers.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/138982 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2010/000184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/42
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/133087 A1 (ALIVISATOS A P [US] ET AL) 23 June 2005 (2005-06-23) paragraph [0043] - paragraph [0053] -----	1,5-7, 20,21
X	US 2008/092945 A1 (MUNTEANU MARIANA R [US] ET AL) 24 April 2008 (2008-04-24) paragraph [0014] - paragraph [0044] -----	1,4,6,7
X	WO 2007/065096 A2 (NANOSOLAR INC [US]; VAN DUREN JEROEN K J [US]; BOLLMAN BRENT [US]; ROS) 7 June 2007 (2007-06-07) page 22, line 27 - page 26, line 4 ----- -/--	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 2010

Date of mailing of the international search report

30/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2010/000184

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MORITAKE N ET AL: "Preparation of Cu ₂ ZnSnS ₄ thin film solar cells under non-vacuum condition" PHYSICA STATUS SOLIDI C WILEY-VCH VERLAG GMBH GERMANY, vol. 6, no. 5, 27 February 2009 (2009-02-27), pages 1233-1236, XP002595327 ISSN: 1862-6351 DOI: DOI:10.1002/PSSC.200881158 the whole document	9-19
X	TODOROV T ET AL: "Cu ₂ ZnSnS ₄ films deposited by a soft-chemistry method" THIN SOLID FILMS ELSEVIER SEQUOIA S.A. SWITZERLAND, vol. 517, no. 7, 8 November 2008 (2008-11-08), pages 2541-2544, XP002595328 ISSN: 0040-6090 DOI: DOI:10.1016/J.TSF.2008.11.035 the whole document	1-4
X	KISHORE KUMAR Y B ET AL: "Preparation and characterization of spray-deposited Cu ₂ ZnSnS ₄ thin films" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS ELSEVIER SCIENCE B.V. NETHERLANDS, vol. 93, no. 8, 3 March 2009 (2009-03-03), pages 1230-1237, XP002595329 ISSN: 0927-0248 DOI: DOI:10.1016/J.SOLMAT.2009.01.011 the whole document	9,11,12, 15-19
X	PIBER M ET AL: "Hybrid solar cells based on CuInS ₂ and MEH-PPV" PHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERSION, CONFERENCE RECORD OF THE 2006 IEEE 4TH WORLD CONFERENCE ON, IEEE, PI, 1 May 2006 (2006-05-01), pages 247-248, XP031007285 ISBN: 978-1-4244-0016-4 the whole document	1,5-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2010/000184

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005133087	A1	23-06-2005	NONE
US 2008092945	A1	24-04-2008	NONE
WO 2007065096	A2	07-06-2007	CN 101336487 A 31-12-2008
			EP 1961047 A2 27-08-2008
			US 2007092648 A1 26-04-2007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/42

ADD.

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2005/133087 A1 (ALIVISATOS A P [US] ET AL) 23. Juni 2005 (2005-06-23) Absatz [0043] - Absatz [0053] -----	1,5-7, 20,21
X	US 2008/092945 A1 (MUNTEANU MARIANA R [US] ET AL) 24. April 2008 (2008-04-24) Absatz [0014] - Absatz [0044] -----	1,4,6,7
X	WO 2007/065096 A2 (NANOSOLAR INC [US]; VAN DUREN JEROEN K J [US]; BOLLMAN BRENT [US]; ROS) 7. Juni 2007 (2007-06-07) Seite 22, Zeile 27 - Seite 26, Zeile 4 ----- --/--	1-5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. August 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Königstein, C

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MORITAKE N ET AL: "Preparation of Cu ₂ ZnSnS ₄ thin film solar cells under non-vacuum condition" PHYSICA STATUS SOLIDI C WILEY-VCH VERLAG GMBH GERMANY, Bd. 6, Nr. 5, 27. Februar 2009 (2009-02-27), Seiten 1233-1236, XP002595327 ISSN: 1862-6351 DOI: DOI:10.1002/PSSC.200881158 das ganze Dokument	9-19
X	TODOROV T ET AL: "Cu ₂ ZnSnS ₄ films deposited by a soft-chemistry method" THIN SOLID FILMS ELSEVIER SEQUOIA S.A. SWITZERLAND, Bd. 517, Nr. 7, 8. November 2008 (2008-11-08), Seiten 2541-2544, XP002595328 ISSN: 0040-6090 DOI: DOI:10.1016/J.TSF.2008.11.035 das ganze Dokument	1-4
X	KISHORE KUMAR Y B ET AL: "Preparation and characterization of spray-deposited Cu ₂ ZnSnS ₄ thin films" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS ELSEVIER SCIENCE B.V. NETHERLANDS, Bd. 93, Nr. 8, 3. März 2009 (2009-03-03), Seiten 1230-1237, XP002595329 ISSN: 0927-0248 DOI: DOI:10.1016/J.SOLMAT.2009.01.011 das ganze Dokument	9,11,12, 15-19
X	PIBER M ET AL: "Hybrid solar cells based on CuInS ₂ and MEH-PPV" PHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERSION, CONFERENCE RECORD OF THE 2006 IEEE 4TH WORLD CONFERENCE ON, IEEE, PI, 1. Mai 2006 (2006-05-01), Seiten 247-248, XP031007285 ISBN: 978-1-4244-0016-4 das ganze Dokument	1,5-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2010/000184

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005133087 A1	23-06-2005	KEINE	
US 2008092945 A1	24-04-2008	KEINE	
WO 2007065096 A2	07-06-2007	CN 101336487 A	31-12-2008
		EP 1961047 A2	27-08-2008
		US 2007092648 A1	26-04-2007

**ADVANCE E-MAIL
CORRECTED VERSION
PCT****NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BEER, Manfred
Lindengasse 8
A-1070 Wien
AUTRICHE

Date of mailing (day/month/year)

30 September 2010 (30.09.2010)

Applicant's or agent's file reference

I36-152001PCT

International application No.

PCT/AT2010/000184

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)

27 May 2010 (27.05.2010)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

ISOVOLTA AG
IZ NÖ-Süd
A-2355 Wiener Neudorf
Austria

State of Nationality

AT

State of Residence

AT

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

ISOVOLTAIC GMBH
Isovoltastrasse 1
A-8403 Lebring
Austria

State of Nationality

AT

State of Residence

AT

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

- ☐ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search

- ☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Authorized officer

Aumaitre Chantal

e-mail pt05.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 05

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BEER, Manfred
Lindengasse 8
A-1070 Wien
AUTRICHE

Date of mailing (day/month/year) 20 September 2011 (20.09.2011)	
Applicant's or agent's file reference I36-152001PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/AT2010/000184	International filing date (day/month/year) 27 May 2010 (27.05.2010)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

ISOVOLTAIC GMBH
Isovoltastrasse 1
A-8403 Lebring
Austria

State of Nationality

AT

State of Residence

AT

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

ISOVOLTAIC AG
Isovoltastrasse 1
A-8403 Lebring
Austria

State of Nationality

AT

State of Residence

AT

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

- ☐
- the receiving Office
-
- ☐
- the International Searching Authority
-
- ☐
- the Authority(ies) specified for supplementary search

- ☐
- the International Preliminary Examining Authority
-
- ☒
- the designated Offices concerned
-
- ☐
- the elected Offices concerned
-
- ☐
- other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Authorized officer

Gagliardi Ghislaine

e-mail pt05.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 05

**MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE NANOPARTÍCULAS Y
PRODUCCIÓN DE CAPAS FOTOACTIVAS QUE CONTIENEN
NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS COMPUESTAS
CUATERNARIAS, PENTANARIAS Y DE ORDEN SUPERIOR**

5

La invención se refiere a un material compuesto que comprende nanopartículas y la producción de capas fotoactivas que contienen nanopartículas semiconductoras compuestas cuaternarias, pentanarias y de orden superior.

10 La invención además se refiere al uso de las capas fotoactivas anteriormente mencionadas.

Las nanopartículas compuestas cuaternarias, pentanarias y de orden superior, más complejas, tienen numerosas ventajas importantes en comparación con las
15 nanopartículas binarias y terciarias. Por otra parte, es posible al utilizar nanopartículas cuaternarias el reemplazo de elementos costoso y raros, tales como indio por ejemplo, en sulfuro de indio cobre por elementos económicos, que ocurren frecuentemente, tales como zinc y
20 estaño por ejemplo. Por otra parte, espacios de banda y también posiciones de banda pueden ajustarse en forma muy precisa tomando en cuenta el número superior de combinaciones de materiales. Compuestos binarios y terciarios ofrecen solo posibilidades limitadas para
25 esto, mientras que el uso de nanopartículas cuaternarias y pentanarias, a través de la posibilidad de combinar una pluralidad de elementos, es mucho más flexible con respecto al ajuste de propiedades específicas.

Por lo tanto la investigación se ha realizado
30 por bastante tiempo en la producción de compuestos calcogenuros cuaternarios, pentanarios y más complejos del tipo Ib-IIb-IV-VI, debido a que estos últimos son materiales muy interesantes por ejemplo para aplicaciones

optoelectrónicas diversas, tales como por ejemplo celdas solares, sensores, detectores, conmutadores y exhibidores. Por ejemplo, sulfuro de cobre zinc estaño ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS, kesterita), tomando en cuenta la energía de banda prohibida de 1.4 - 1.5 eV¹, que se encuentra substancialmente cerca del valor óptimo para un material absorbente de celda solar, y tomando en cuenta un alto coeficiente¹ de absorción de más de 10^4 cm^{-1} , es un material semiconductor altamente promisorio y en particular económico para la producción de celdas solares en una gran escala. Además, todas las materias primas para producir este material están ampliamente disponibles en la corteza terrestre (zinc: 75 ppm, estaño: 2.2 ppm, por comparación indio: 0.049 ppm); es decir que están disponibles y aún más, no son tóxicos¹.

Tomando en cuenta estas propiedades favorables del material, ya se realizó al final de la década de 1980 un inicio al investigar este material respecto a aplicaciones fotovoltaicas². Un reporte referente a una celda solar de CZTS se produjo en 1988 por Ito Nakazawa³. Se hizo aquí uso de un heterodiodo que comprende una capa conductora de cadmio-óxido de estaño y una capa CZTS electrodepositada en un substrato de acero. Al tratar este dispositivo, fue posible un año después⁴ incrementar el fotovoltaje de 165 mV a 250 mV (corriente de corto-circuito: 0.1 mA/cm²). En 1997, Friedlmeier et al., produjo CZTS por deposición de térmica de vapor. Grados de eficiencia de 2.3% y un fotovoltaje de 570 mV se reportaron para una celda solar elaborada de este material y CdS/ZnO⁵. CZTS se produjo subsecuentemente por electrodeposición de magnetron RF⁶ y por sulfurización en fase de gas de precursores depositados en vapor mediante haz de electrones. El más alto grado de eficiencia para

celdas solares de capa delgada de CZTS reportado a la fecha representa 5.45%⁷.

En las aplicaciones fotovoltaicas anteriormente mencionadas, CZTS se formó solo después de la formación de capa por cristalización inducida térmicamente, en donde las capas mientras que contienen cristalitas que tienen fronteras de grano entre sí, sin embargo no contienen cristales con superficies saturadas. Esto es de importancia considerable para reducir pérdidas de recombinación de pares portadores de carga generados en los materiales.

Aparte de las técnicas de producción previamente descritas, las capas CZTS también se han producido utilizando técnicas de pirólisis de rocío o nebulización. Madarasz et al⁸ sintetizó complejos de tiourea de CuCl, ZnCl₂ y SnCl₂ y produjo capas de CZTS con estos compuestos de partida en solución acuosa. Kamoun et al⁹ empleó una solución acuosa de CuCl, ZnCl₂, SnCl₄ y tiourea para el proceso de rocío. En ambas publicaciones, las soluciones acuosas se rocían sobre substratos precalentados a temperaturas entre 225 y 360 grados C.

Sin embargo, la producción de compuestos cuaternarios y pentanarios no es trivial, y se hace uso a menudo de métodos de síntesis complicados para producir estos ultimos en una forma definida. Además, no hay reportes de que nanocristales que comprenden cuaternarios, tales como CZTS por ejemplo, o compuestos de calcogenuro pentanarios del tipo Ib-IIb-IV-VI han sido capaces de producirse en una composición estequiométrica definida en el sentido de la invención aquí reivindicada. Como ya se describió anteriormente, un factor importante aquí es la diferencia entre cristalitas en una capa

desordenada completamente en forma inicial, y cristalitas con superficies definidas, tal que no surgen en el caso de los métodos que forman inicialmente una capa homogénea, tales como deposición de vapor, rocío, 5 electrodeposición, CVD y PECVD, a menos de que componentes adicionales en la capa formen una matriz definida para que surjan (nano-)cristalitas. De otra forma, superficies de cristal o nanocristal surgen solo en las superficies de capa, tal como se produjera por 10 ejemplo en el trabajo de Kamoun et al.⁹ con AFM. Estas estructuras de superficie, sin embargo no son evidencia de nanocristalitas, tales como la material de la presente invención.

Los semiconductores $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (Ib-VIII-IV-VI) y 15 $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (Ib-IX-IV-VI) se han producido mediante un método económico en forma nanocristalina por An et al.¹⁰ mediante síntesis en autoclave a partir de cloruros, utilizando tiourea como una fuente de azufre y agua como solvente. El tiempo de reacción representa 14 a 20 20 horas. El método de producción, sin embargo difiere fundamentalmente de los métodos aquí descritos que son la materia de esta invención. Hasta la fecha no se ha descrito una solicitud para un compuesto.

La invención se dirige a proporcionar un 25 remedio aquí.

La invención se refiere a un material compuesto que comprende cuando menos dos componentes, que se caracteriza porque un componente está presente en la forma de nanopartículas, que consiste de al menos tres 30 metales y al menos un no-metal y el diámetro del cual es menor a un micrómetro, de preferencia menor a 200 nm. Una composición cuaternaria resulta del número de los elementos, tales como tres metales combinados con un no-

metal. Sin embargo, si se emplean cuatro metales y un no-metal adicional, resulta una composición pentanaria.

Adicionales modalidades ventajosas de este material compuesto de acuerdo con la invención se describen en las reivindicaciones dependientes 2 a 6.

La invención además se refiere a capas fotoactivas que comprenden el material compuesto de acuerdo con la invención, que se caracteriza porque al menos un copolímero u oligómero orgánico, electroactivo seleccionado del grupo de politiofenos, poliparafenilen vinilenos, polifluorenos, poliparafenilenos, polianilinas, polipirroles, poliacetilenos, policarbazoles, poliarilaminas, poliisotianaftenos, polibenzotiadiazoles y/o sus derivados, está presente como un componente electroactivo orgánico. La capa fotoactiva de acuerdo con la invención comprende como un componente electroactivo inorgánico, nanopartículas que exhiben reflexiones de rayos-X con un ensanchamiento marcado, es decir ablandamiento del ancho de valor medio de las reflexiones del sólido en al menos 10%.

La invención además se refiere a un método para producir la capa fotoactiva de acuerdo con la invención, que se caracteriza porque una solución de iones de metal y al menos un precursor se deposita en una superficie que de preferencia tiene una temperatura menor a 100 grados C.

Adicionales modalidades ventajosas de este método se describen de acuerdo con las reivindicaciones dependientes.

La invención además se refiere al uso de la capa fotoactiva de acuerdo con la invención, para producir componentes con propiedades de fluorescencia así como componentes o sub-estructuras con capacidad de

almacenamiento tales como celdas solares, sensores o detectores, eléctricos u ópticos, incluyendo el intervalo UV, IR o microondas, componentes, conmutadores, exhibidores o componentes emisores de radiación, tales
5 como láseres o LEDs.

Los métodos recientemente diseñados para compuestos cuaternarios, pentanarios o más complejos del tipo Ib-IIb-IV-VI, son bien adecuados en forma preeminente, tomando en cuenta el corto tiempo de
10 reacción, los compuestos de partida accesibles y simples y la pureza alta del material, para producir nanopartículas y por lo tanto, en forma indirecta también para producir capas fotovoltaicas activas. Estos métodos de síntesis solo requieren tiempos de reacción de 20 min
15 o 60 min, que representa una mejora adicional al método publicado por An et al.

En las rutas de síntesis diseñadas, se hace uso por una parte de sales de metales simples, tales como cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, sulfatos,
20 acetatos, acetil acetatos, carbonatos, formatos, carbamatos, tiocarbamatos, xantatos, tritiocarbonatos, fosfatos, tiolatos, tiocianatos, tartratos, ascorbatos, ftalocianinas, azufre elemental, selenio o telurio, como una fuente de calcógeno y oleilamina, dodecilamina o
25 nonilamina u otras aminas como un solvente. Además, aniones sulfurosos de las sales de metal, también pueden actuar como una fuente de azufre.

Este método suministra nanopartículas multinarias con tamaños de partículas uniformes alrededor
30 de 5 nm y formas de partículas uniformes con estequiometría definida.

Por otra parte, capas de nanopartículas multinarias también pueden producirse en forma directa en

una matriz a partir de sales de metales simples, tales como cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, sulfatos, acetatos, acetyl acetatos, carbonatos, formatos, carbamatos, tiocarbamatos, xantatos, tritocarbonatos, 5 fosfatos, tiolatos, tiocianatos, tartratos, ascorbatos, ftalocianinas y una fuente de azufre, tal como azufre elemental, H₂S, sulfuros, tioacetamida, tiourea o también aniones de las sales de metales usadas en piridina u otros solventes orgánicos, tales como por ejemplo 10 acetona, metiletilcetona, cloroformo, tolueno, clorobenzeno, THF o etanol. Polímeros, pero también compuestos orgánicos u inorgánicos, pueden emplearse como una matriz.

Adicionales ventajas surgen a través de la 15 producción directa de nanopartículas en una matriz. Tomando en cuenta su pequeño diámetro, las nanopartículas tienen propiedades específicas que se logran por la cuantificación, tal como por ejemplo el cambio en las propiedades ópticas y electrónicas, que solo pueden 20 obtenerse en forma permanente si no crecen, es decir se aglomeran. Estas propiedades especiales por lo tanto pueden obtenerse mejor en una matriz fija, ya que las nanopartículas son mucho más estables aquí que por ejemplo en solución.

25 Las nanopartículas sintetizadas se utilizan para producir capas poli-cristalinas de materiales semiconductores, que son particularmente bien adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas. En este método, la solución de nanopartículas se deposita en un sustrato y 30 posteriormente se calienta, a fin de que por una parte, se retire el estabilizante orgánico de la capa y por otra parte se sintericen en conjunto las nanopartículas para formar material policristalino para aplicaciones de

fluorescencia y aplicaciones optoelectrónicas.

Además, las síntesis presentadas aquí pueden utilizarse para producir capas fotoactivas que comprenden una mezcla de estas nanopartículas con un componente orgánico electroactivo - esto puede por una parte ser un compuesto orgánico electroactivo de menor peso molecular, o un polímero electroactivo. Como una alternativa, las nanopartículas pueden producirse por una reacción inducida térmicamente en forma directa en el componente electroactivo después de la etapa de revestimiento. Los componentes orgánicos actúan en estas mezclas como donadores de electrones y conductores de orificios, las nanopartículas como aceptores de electrones y conductores de electrones.

La invención se explica con mayor detalle a continuación con el auxilio de ejemplos posibles de la modalidad para realizar la invención:

Ejemplo 1: Síntesis de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en solución, para producir capas semiconductoras policristalinas

1 mmol (190.5 mg) de CuI , 0.5 mmol (68.1 mg) de ZnCl_2 y 0.5 mmol (313.2 mg) de SnI_4 se disuelven en 10 ml de oleilamina (en forma alterna: dodecilamina, nonilamina). 6 mmoles (192.4 mg) de azufre (sublimado) disuelto en 3 ml de oleilamina (en forma alterna: dodecilamina, nonilamina) se agregan, y la solución se calienta hasta 220 grados C por 60 min. Para propósitos de purificación, las partículas se precipitan en metanol después de enfriar la solución de reacción y después se centrifugan. Las nanopartículas obtenidas se secan a 60 grados C y después son solubles para mayor análisis o pruebas en diversos solventes, tales como cloroformo, diclorometano, tolueno o hexano.

23

La solución de nanopartículas se deposita en un sustrato, y la capa emergente después se calienta a 500 grados C por 2 horas. Una capa policristalina de esta manera se forma.

5 Los difractogramas de las nanopartículas (TR 105 A) y la capa policristalina (TR 105 B) se representan en la Figura 1 y Figura 2 respectivamente. La Figura 1 muestra el análisis XRD de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y la figura 2 muestra el análisis XRD de nanopartículas
10 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (A) directamente después de la síntesis y (B) después de 2 h de tratamiento térmico a 500 grados C. Los picos amplios a 28.4° (112), 32.9° (200/004), 47.3° (220/204), 56.1° (312/116), 69.1° (400/008) y 76.3° (332/316) se originan de los reflejos de la kesterita con
15 mayor intensidad, el pico amplio alrededor de 20° se origina del estabilizante oleilamina todavía presente en la muestra. Después de tratamiento térmico de esta capa nanopartículas por 2 horas a 500 grados C, un análisis XRD de nuevo se llevó a cabo (ver Figura 2, TR 105B).
20 Los picos son marcadamente más angulosos como resultado del sinterizado en conjunto de los cristalitos primarios - el tamaño de cristalino primario aumenta de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 nm, y todos los reflejos¹¹ característicos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ están presentes.
25 Además, la oleilamina todavía presente se evapora o descompone por el tratamiento térmico y el pico a 20° de esta manera desaparece por completo. Capas policristalinas delgadas altamente puras, pueden de esta manera producirse con este método.

30 Para las partículas que se analizaron directamente después de la síntesis, un tamaño de cristalito primario de 5.6 nm se obtuvo por la fórmula Debye-Scherrer. El tamaño de cristalito primario aumenta

a ~30 nm en el caso de las nanopartículas termo-tratadas.

Los análisis XRD demuestran en forma inequívoca que las nanopartículas producidas son partículas CZTS cuaternarias (estructura cristalina: kesterita).

5 Además, las nanopartículas de CZTS se produjeron con los siguientes parámetros de síntesis (ver tabla 1):

Tabla 1: Parámetros de adicionales síntesis de nanopartículas CZTS

Solvente	Tiempo de reacción /horas	Temperatura de reacción/ grados C
Oleilamina	1	220
Oleilamina	8	160
dodecilamina	1	220
dodecilamina	9	120
nonilamina	1	200
nonilamina	12	120

Además, las nanopartículas obtenidas se investigaron utilizando métodos ópticos tales como espectroscopía UV-Vis y espectroscopía de fluorescencia.

5 El espectro UV-Vis de las nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, disueltas en hexano, se representa en la Figura 3 y muestra que la solución de nanopartículas empieza a absorber ligeramente de aproximadamente 850 nm, que corresponde al espacio de banda de CZTS. Un aumento más
10 marcado en la absorción puede detectarse de 650 nm. Los espectros de excitación y emisión en la Figura 4 muestran que las nanopartículas CZTS producidas, es decir nanopartículas $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ disueltas en hexano, exhiben una fluorescencia marcada con un máximo de 445 nm.

15 Ejemplo 2: Producción de capas de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

0.165 mmol (20.2 mg) de CuAc , 0.0825 mmol (18.1 mg) de ZnAc_2 , 0.0825 mmol (29.3 mg) de SnAc_4 y 1.65 mmoles (125.6 mg) de tiourea, se disolvieron en un baño de
20 ultrasonido en 2 ml de piridina. La solución amarillenta tenue se aplicó por gotas sobre un sustrato de vidrio. En forma alterna, la solución también se depositó mediante técnicas de rocío, tales como aerografía.

Las capas así obtenidas se calentaron bajo una atmósfera de gas inerte hasta 100 grados C por 8 min, a 150 grados C por 8 min y a 200 grados C por 8 min. La capa se vuelve de color rojizo, después café y finalmente
5 negra. El material así obtenido se analizó por difractometría de Rayos-X. La Figura 5 muestra difractogramas de la capa CZTS formada (A) después de tratamiento térmico a 200 grados C y (B) después de tratamiento térmico a 500 grados C.

10 Los amplios picos a 28.4 grados (112), 47.3 grados (220/204), 56.1 grados (312/116), 69.1 grados (400/008) y 76.3 grados (332/316) se originan de los reflejos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de mayor intensidad. El tamaño de cristalito primario evaluado por la relación Debye-
15 Scherrer representa 3.5 nm.

Si la muestra 2 es termo-tratada a 500 grados C por 2 horas, el tamaño de cristalito primario se vuelve algo más grande (5 nm), el ancho de pico más estrecho y picos característicos adicionales aparecen a 18.2 grados
20 (101) y 32.9 grados (220/004).

Además, también es posible producir esta síntesis con cloruros o yoduros como compuestos de partida, y utilizar tioacetamida en lugar de tiourea como una fuente de azufre.

25 Ejemplo 3: Producción de una celda solar de heterounión a granel poli-3-hexiltiofeno (P3HT)/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Las nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtenidas en la síntesis del ejemplo 1, se utilizan en combinación con el polímero electroactivo P3HT como donador para la capa
30 activa de una celda solar nanocompuesta. Para este propósito, estabilizante en exceso (oleilamina) primero se retira por intercambio de ligando con piridina, que se lleva a cabo tres veces. Una solución de P3HT/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

después se produce en cloroformo (concentración de polímero 4 mg/ml; concentración de nanopartículas: 12 mg/ml).

La celda solar es construida capa por capa en un substrato de vidrio revestido con ITO. Como la primera capa, polietilen-dioxitiofeno: poliestireno-sulfonato (PEDOT:PSS) se deposita por revestimiento con centrifugado para uniformizar o alisar el electrodo ITO. La capa depositada se seca bajo gas inerte a aproximadamente 80 grados C. La capa activa (solución de P3HT/Cu₂ZnSnS₄ en cloroformo) se deposita de nuevo por revestimiento con centrifugado como la siguiente etapa. A continuación, de una etapa de secado adicional (15 min, 150 grados C) bajo gas inerte, la producción de la celda solar se completa con la deposición térmica de vapor del electrodo de metal (aluminio).

Curvas características típicas de corriente/voltaje de la celda solar de heterounión a granel - P3HT/Cu₂ZnSnS₄ - obtenida, se representan en la figura 6.

La corriente de corto-circuito de esta celda todavía es bastante pequeña debido a la proporción todavía relativamente elevada de oleilamina en las nanopartículas, pero puede incrementarse por una adicional optimización del intercambio de ligando. El fotovoltaje logrado de 570 mV, que se alcanza por la combinación de los materiales P3HT y Cu₂ZnSnS₄, es esencial.

Ejemplo 4: Producción de una celda solar de heterounión a granel de poliparafenilen-vinileno (PPV)/Cu₂ZnSnS₄.

A fin de producir una celda solar de heterounión a granel PPV/Cu₂ZnSnS₄ - una capa PPV se

deposita en un sustrato de vidrio revestido con ITO a fin de evitar cortos-circuitos. Para este propósito, una solución precursora acuosa de PPV (poliparafenilenvinileno) (poli(cloruro de p-xilen tetrahidrotiofenio)) se aplica por gotas sobre el sustrato y calienta a 160 grados C por 15 min. Una solución precursora de PPV/Cu₂ZnSnS₄ (mezcla de 2 ml de precursor PPV (2.5 mg/ml) con un precursor de nanopartículas PPV/Cu₂ZnSnS₄ (17.3 mg de CuI, 6.6 mg de ZnCl₂, 20.8 mg de SnAc₄, 68.4 mg de TTA, 2 ml de piridina) después se produce, diluye 1:10, aplica por gotas sobre la capa PPV y calienta hasta 160 grados C por 15 minutos bajo una atmósfera de gas inerte. La capa de nanocompuesto PPV/Cu₂ZnSnS₄, que sirve como una capa activa en la celda solar, se forma de esta manera. La celda solar se termina por deposición de vapor a partir de electrodos de aluminio. Como puede verse de las curvas características de corriente/voltaje en la Figura 7, la celda solar de heterounión a granel PPV/Cu₂ZnSnS₄ - tiene un fotovoltaje de 389 mV y una densidad de fotocorriente de 1.0 µA/cm².

Para resumir, puede decirse que las nanopartículas de acuerdo con la invención, tomando en cuenta su composición cuaternaria, pentanaria o incluso orden superior, están muy bien adecuadas para la formación de capas policristalinas con propiedades semiconductoras.

Tomando en cuenta los efectos sinérgicos producidos, se logran de conformidad resultados extremadamente satisfactorios en estas aplicaciones, tales como en fotovoltaicos.

Referencias citadas de la literatura:

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

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende cuando
menos dos componentes, caracterizado porque al menos un
5 componente está presente en la forma de nanopartículas,
que consiste de al menos tres metales, y al menos un no-
metal y el diámetro del cual es menor a un micrómetro, de
preferencia menor a 200 nm.

2. El material compuesto de conformidad con la
10 reivindicación 1, caracterizado porque las nanopartículas
están presentes en forma cristalina, y porque sus
reflejos de rayos-X se caracterizan por un ensanchamiento
marcado.

3. El material compuesto de conformidad con la
15 reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el tamaño de
las nanopartículas puede determinarse por microscopía de
electrones.

4. El material compuesto de conformidad con
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado
20 porque las nanopartículas se incrustan en una matriz que
comprende cuando menos otro componente del material
compuesto.

5. El material compuesto de conformidad con
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado
25 porque el material compuesto contiene cuando menos un
compuesto orgánico.

6. El material compuesto de conformidad con
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado
porque las nanopartículas están presentes en al menos
30 otro componente del material compuesto en una
concentración que es suficiente para trayectorias
conductoras continuas que surjan entre nanopartículas y
el otro componente.

7. Una capa fotoactiva que comprende un material compuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque al menos un polímero, copolímero u oligómero electroactivo orgánico
5 seleccionado del grupo de politiofenos, poliparafenilen vinilenos, polifluorenos, poliparafenilenos, polianilinas, polipirroles, poliacetilenos, policarbazoles, poliarilaminas, poliisotianaftenos, polibenzotiadiazoles y/o sus derivados, está presente
10 como un componente electroactivo orgánico.

8. La capa fotoactiva de conformidad con la reivindicación 7, caracterizada porque el componente electroactivo inorgánico está presente en la forma de nanopartículas, que exhiben reflejos de rayos-X con un
15 ensanchamiento marcado, es decir agrandamiento del ancho de valor medio de las reflexiones del sólido en al menos 10%.

9. Un método para producir capas fotoactivas de conformidad con la reivindicación 7 u 8, caracterizado
20 porque una solución de revestimiento de iones de metal y al menos un precursor se depositan en una superficie.

10. El método de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque la solución de revestimiento contiene nanopartículas de un compuesto
25 cuaternario, pentanario o de orden superior, que consiste de al menos 3 metales y al menos un no-metal, en donde la solución de revestimiento se deposita en una superficie que tiene una temperatura menor a 100 grados C.

11. El método de conformidad con la
30 reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque la producción de la capa fotoactiva se lleva a cabo a presión normal con un tiempo de reacción menor a 12 horas.

12. El método de conformidad con cualquiera de

las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque la solución de revestimiento contiene nanopartículas de un compuesto cuaternario y/o pentanario, que consiste de al menos 3 metales y al menos un no-metal, y porque la
5 solución de revestimiento se estabiliza por un compuesto orgánico con la función de un terminador de cadena y se deposita en una superficie.

13. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque la
10 solución precursora comprende un calcogenuro y se deposita mediante técnicas de rocío sobre un substrato que tiene una temperatura menor a 100 grados C.

14. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque la capa
15 fotoactiva se somete subsecuentemente a mayor tratamiento térmico en el intervalo de temperatura de 40 grados C a 1000 grados C, de preferencia 40 grados C a 400 grados C.

15. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado porque está
20 presente al menos un componente en la solución de revestimiento en la forma de nanopartículas, el tamaño de las cuales puede determinarse por microscopio de electrones.

16. El método de conformidad con cualquiera de
25 las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado porque al menos un componente está presente en la solución de revestimiento en la forma de nanopartículas, que se caracterizan porque contienen cuando menos un elemento del sub-grupo I de preferencia Cu, Ag, Au.

30 17. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, caracterizado porque al menos un componente está presente en la solución de revestimiento en la forma de nanopartículas, que se

caracterizan porque contienen cuando menos un elemento del sub-grupo II de preferencia Zn, Cd, Hg.

18. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, caracterizado porque al
5 menos un componente está presente en la solución de revestimiento en la forma de nanopartículas, que se caracterizan porque contienen cuando menos un elemento del sub-grupo IV de preferencia C, Si, Ge, Sn, Pb.

19. El método de conformidad con cualquiera de
10 las reivindicaciones 9 a 18, caracterizado porque al menos un componente está presente en la solución de revestimiento en la forma de nanopartículas, que se caracterizan porque contienen un elemento del grupo de calcógenos, de preferencia O, S, Se, Te, Po.

15 20. Uso de capas fotoactivas de conformidad con la reivindicación 7 y 8, para la producción de componentes con propiedades de fluorescencia.

21. El uso de capas fotoactivas de conformidad con las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque la
20 producción de componentes o sub-montajes tales como celdas solares, sensores o detectores, eléctricos u ópticos, incluyendo el intervalo de UV, IR y microondas, componentes, interruptores o conmutadores, exhibidores o componentes emisores de radiación, tales como láseres o
25 LEDs.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un material compuesto que comprende cuando menos dos componentes, en donde al
5 menos un componente está presente en la forma de nanopartículas, que consiste de al menos tres metales y al menos un no-metal y el diámetro del cual es menos que un micrómetro, de preferencia menor a 200 nm. El material compuesto de acuerdo con la invención está particularmente
10 bien adecuado para la producción de capas fotoactivas.

15

20

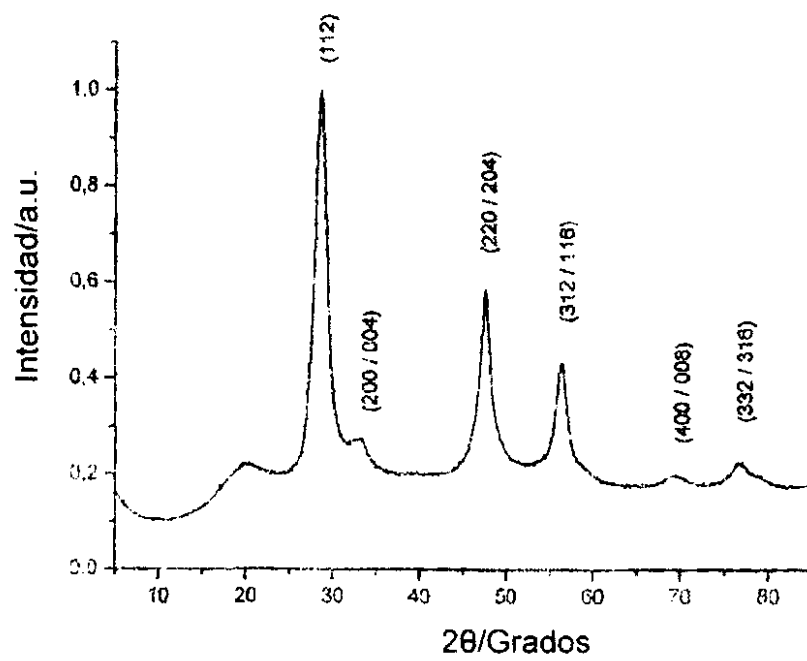


Figura 1

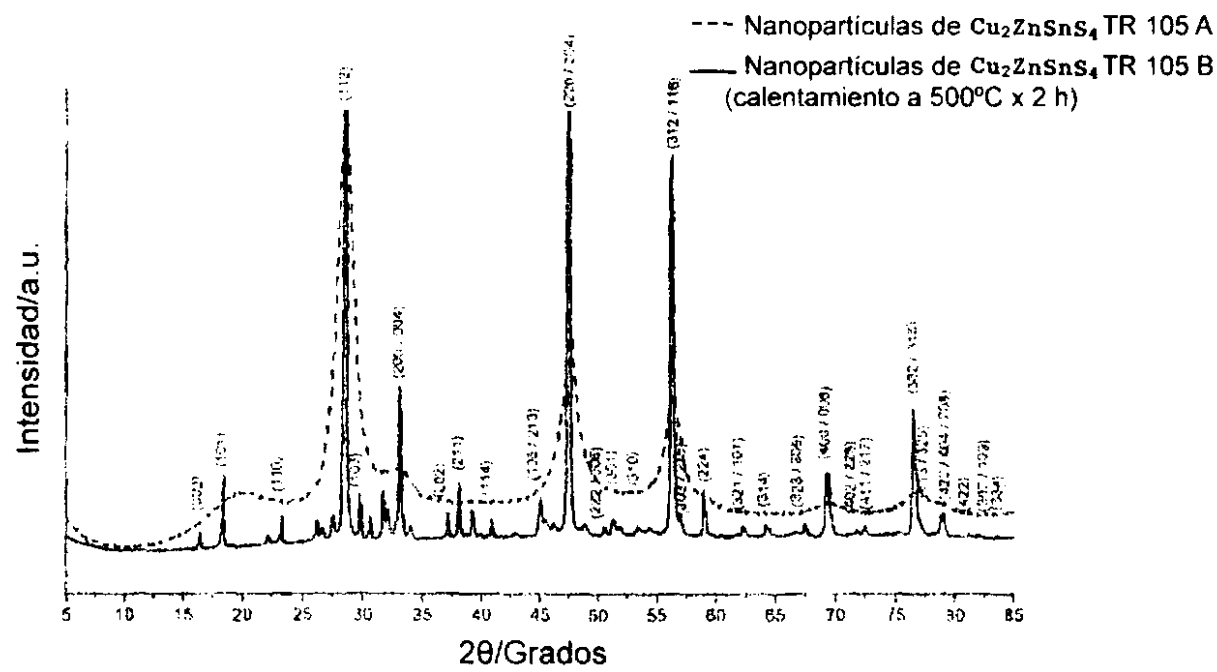


Figura 2

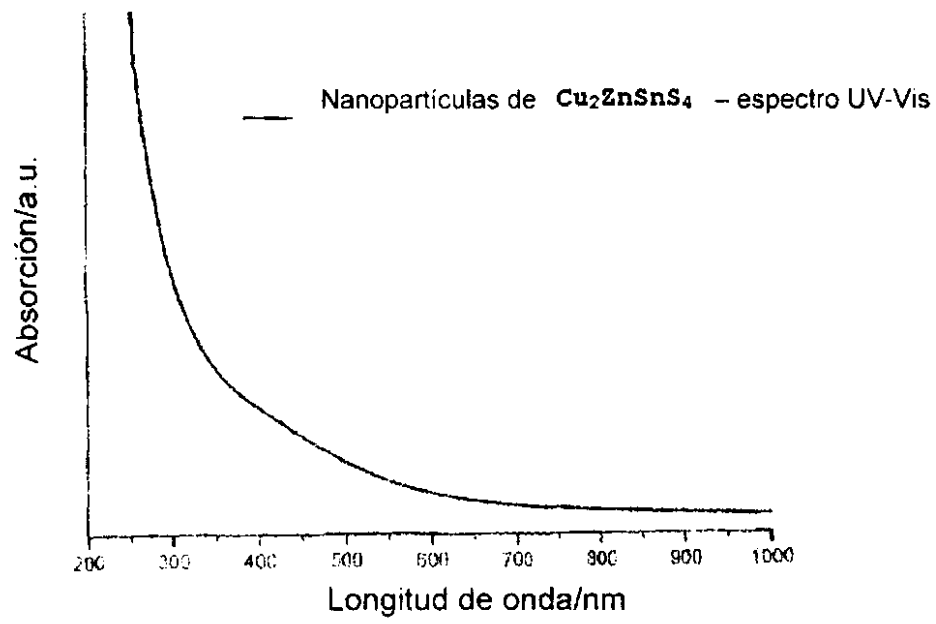


Figura 3

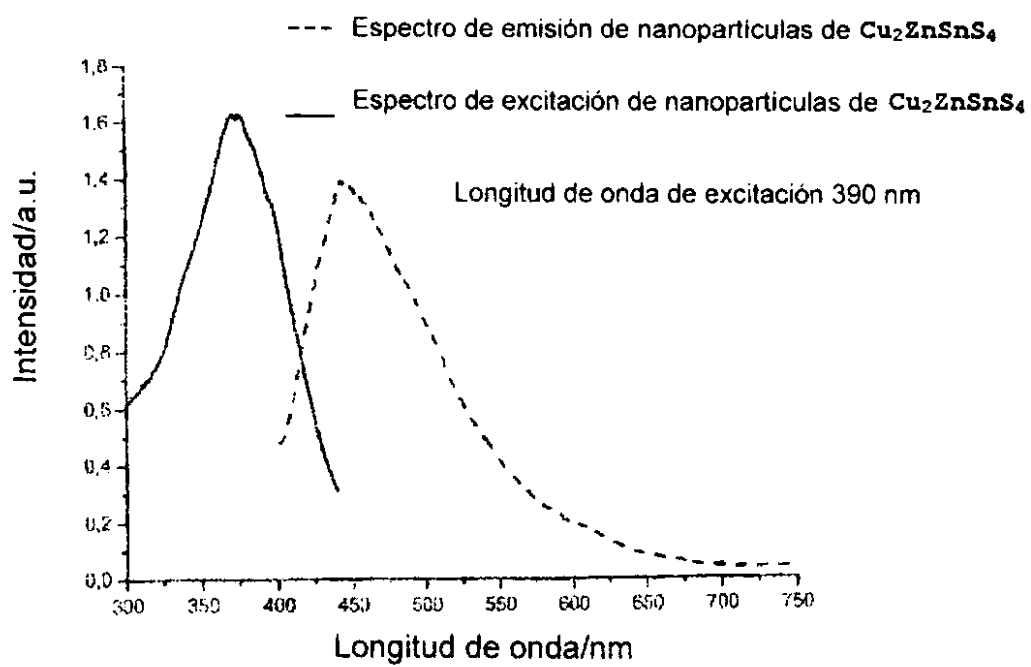


Figura 4

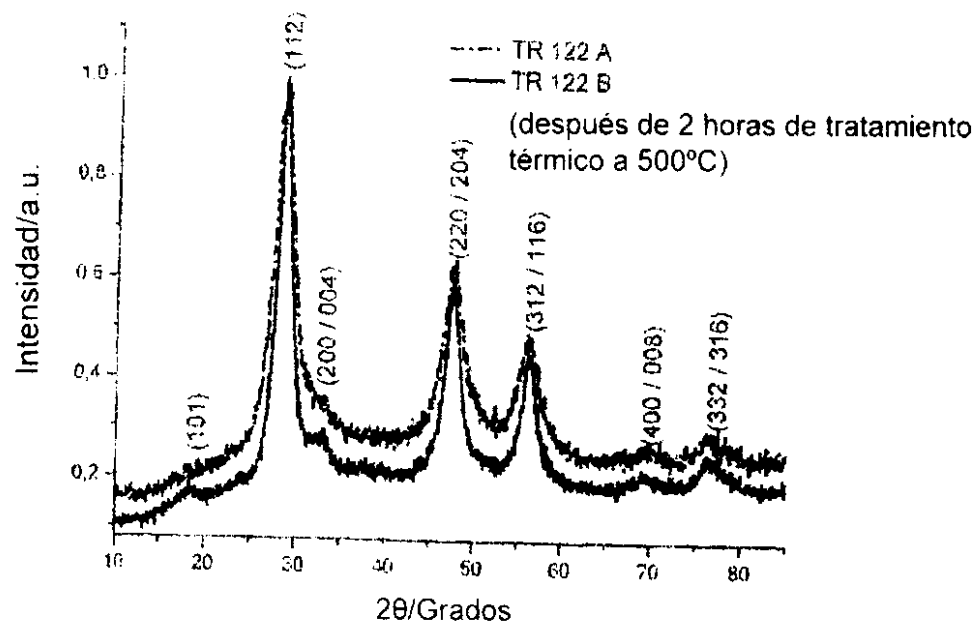


Figura 5

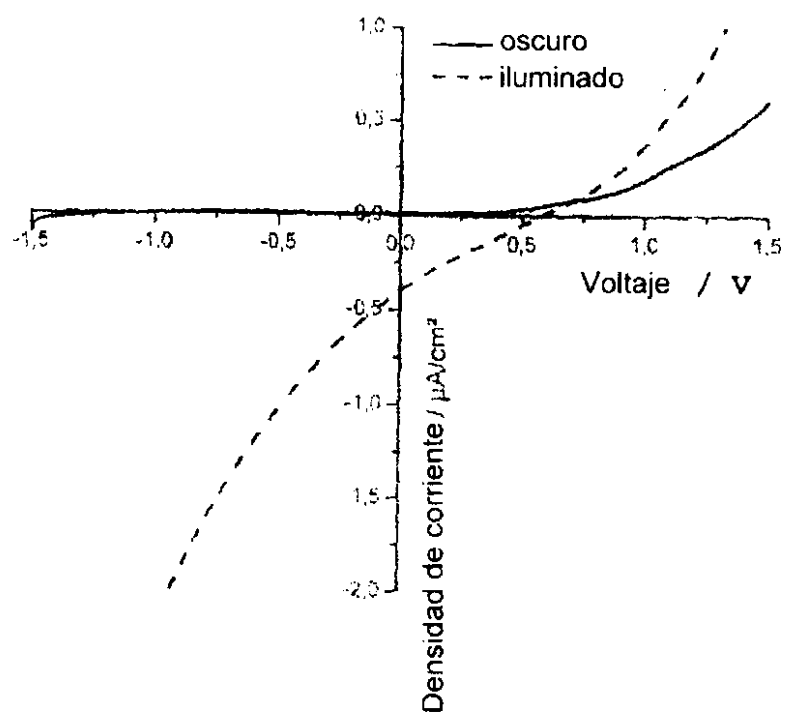


Figura 6

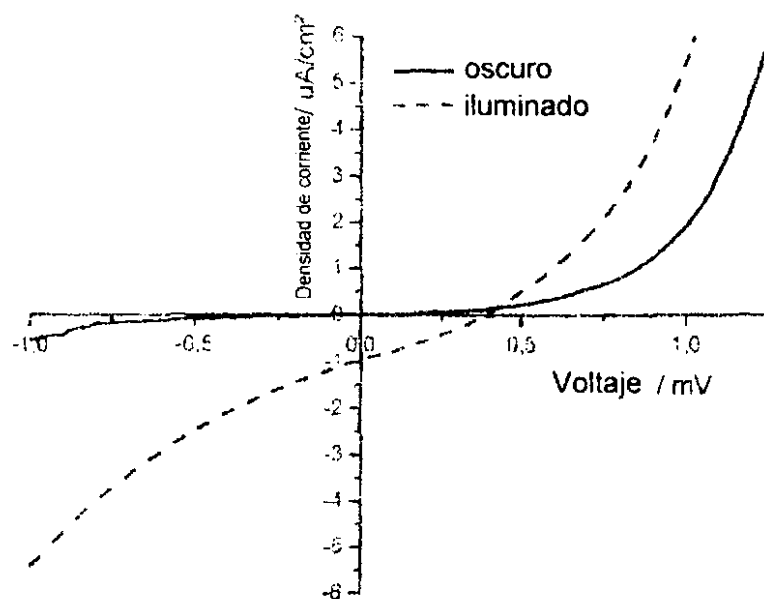
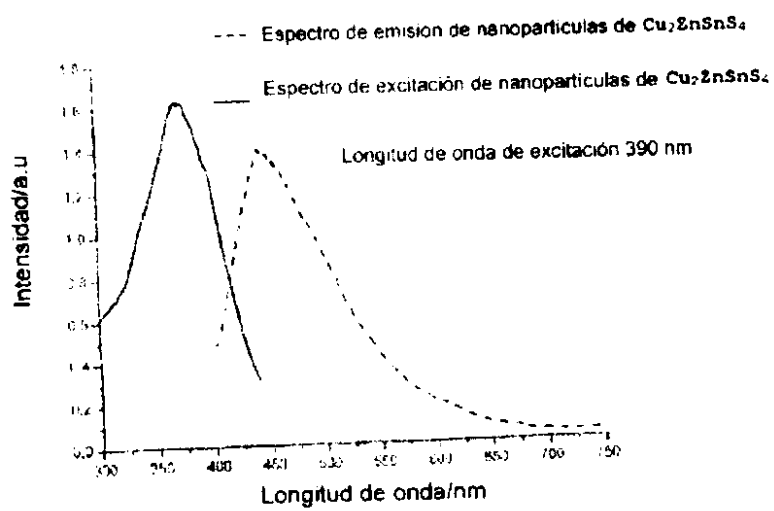
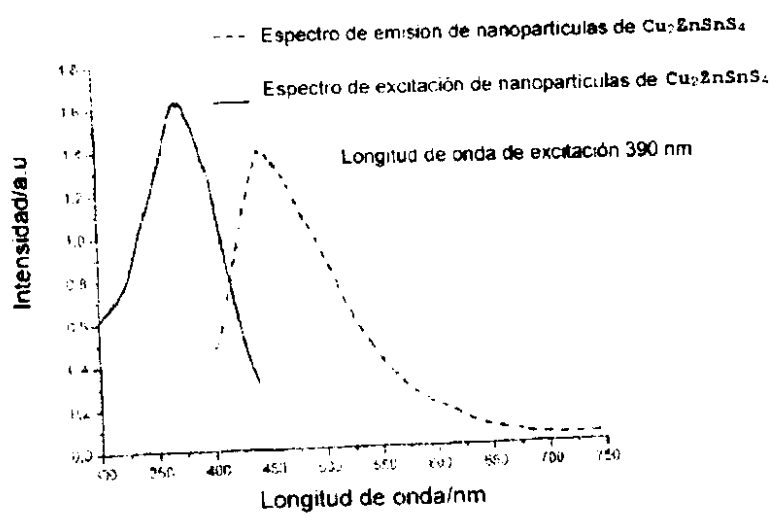


Figura 7



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO			
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES			
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS			
PATENTE DE INVENCION		PCT ☒	MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s)		ISOVOLTAIC AG	
(72) Inventor(es)		Dieter MEISSNER; Thomas RATH; Eugen MAIER; Gregor TRIMMEL; Albert PLESSING; Franz STELZER	
(74) Agente: HUMBERTO RUBIO CAMACHO			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
AUSTRIACA	A 847/2009	02/06/2009	AUSTRIA
(85) Fecha inicio fase nacional:		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 09/12/2010	
Fecha de presentación de la solicitud: 27/05/2010		N° publicación: WO 2010/138982	
No. de solicitud: PCT/AT2010/000184			
(54) Título: MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE NANOPARTÍCULAS Y PRODUCCIÓN DE CAPAS FOTOACTIVAS QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS COMPUESTAS CUATERNARIAS, PENTANARIAS Y DE ORDEN SUPERIOR			

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION _____ PCT X MODELO DE UTILIDAD _____ DISEÑO INDUSTRIAL _____

(21) N° de solicitud: _____ (22) Fecha de solicitud: _____

(31) Clasificación Internacional: _____

(71) Solicitante(s) **ISOVOLTAIC AG**

(72) Inventor(es) **Dieter MEISSNER; Thomas RATH; Eugen MAIER; Gregor TRIMMEL; Albert PLESSING; Franz STELZER**

(74) Agente: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**

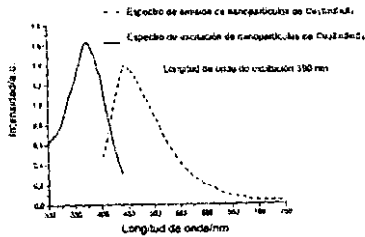
(30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) Pais
AUSTRIACA A 847/2009 02/06/2009 AUSTRIA

(85) Fecha inicio fase nacional: _____

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: **27/05/2010**
No. de solicitud: **PCT/AT2010/000184**

(87) Publicación internacional:

Fecha: **09/12/2010**
No. de publicación: **WO 2010/138982**



(54) Título: **MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE NANOPARTÍCULAS Y PRODUCCIÓN DE CAPAS FOTOACTIVAS QUE CONTIENEN NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS COMPUESTAS CUATERNARIAS, PENTANARIAS Y DE ORDEN SUPERIOR**

Resumen:

La invención se refiere a un material compuesto que comprende cuando menos dos componentes, en donde al menos un componente está presente en la forma de nanopartículas, que consiste de al menos tres metales y al menos un no-metal y el diámetro del cual es menos que un micrómetro, de preferencia menor a 200 nm. El material compuesto de acuerdo con la invención está particularmente bien adecuado para la producción de capas fotoactivas.

45



No. 11-165508- -00000-0000

Fecha: 2011-12-01 12:27:42

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 45

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decision 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT.
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐