ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 33414 B1

(51) Cl. internationale :
H01L 51/42

(43) Date de publication :
03.07.2012

(21) N° Dépôt :
34509

(22) Date de Dépôt :
02.01.2012

(30) Données de Priorité :
02.06.2009 AT A 847/2009

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/AT2010/000184 27.05.2010

(71) Demandeur(s) :
ISOVOLTAIC AG, Isovoltastrasse 1 A-8403 Lebring (AT)

(72) Inventeur(s) :
PLESSING, Albert ; STELZER, Franz ; MEISSNER, Dieter ; RATH, Thomas ; MAIER, Eugen ; TRIMMEL, Gregor

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **MATÉRIAU COMPOSITE COMPRENANT DES NANOPARTICULES AINSI QUE PRODUCTION DE COUCHES PHOTOACTIVES CONTENANT DES NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES QUATERNAIRES, PENTANAIRES ET SUPÉRIEURES**

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau composite comprenant au moins deux constituants, au moins un constituant étant présent sous la forme de nanoparticules qui sont constituées d'au moins trois métaux et d'au moins un non-métal et dont le diamètre est inférieur à un micromètre, de préférence inférieur à 200 nm. Le matériau composite selon l'invention convient notamment pour la production de couches photoactives.

(مادة مركبة تضم جسيمات نانومترية وانتاج طبقات حساسة للضوء محتوية علي جسيمات نانومترية شبه موصلة مركبة ذات درجة رباعية و خماسية و أعلي)

الملخـــــــص

يتعلق الاختراع الحالي بمادة مركبة تتضمن ما لايقل عن عنصرين ، حيث عنصر واحد علي الأقل يكون موجود في صورة جسيمات نانومترية ، والتي تتكون من ثلاثة معادن علي الأقل وعلي الأقل مادة واحدة غير معدنية ويكون قطرها أقل من واحد ميكروميتر ، يفضل أقل من 200 نانوميتر.وتكون المادة المركبة وفقا للاختراع مناسبة بشكل خاص لانتاج طبقات حساسة للضوء .

03 JUIL 2012

n°36509
du 02.01.2012

(مادة مركبة تضم جسيمات نانومترية وانتاج طبقات حساسة للضوء محتوية علي جسيمات نانومترية شبه موصلة مركبة ذات درجة رباعية و خماسية و أعلي)

الوصف الكامل

المجال التقني:

يتعلق الاختراع الحالي بمادة مركبة مشتملة علي جسيمات نانومترية وانتاج طبقات حساسة للضوء محتوية علي جسيمات نانومترية شبه موصلة رباعية ، خماسية أو ذات درجة أعلي. يتعلق الاختراع أيضا باستخدام الطبقات الحساسة للضوء المذكورة أعلاه .

الخلفية التقنية:

الجسيمات النانومترية المركبة الأكثر تعقيدا الرباعية و الخماسية والأعلي درجة ، لها مزايا هامة بالمقارنة مع العديد من الجسيمات النانومترية الثنائية والرباعية المعتادة. من ناحية أخري ، فأنه من الممكن بواسطة استخدام جسيمات نانومترية رباعية لإستبدال العناصر المكلفة والنادرة ، مثل الأنديوم علي سبيل المثال ، في كبريتيد انديوم النحاس عن طريق العناصر الغير مكلفة الموجودة ، مثل الزنك والقصدير علي سبيل المثال. من ناحية أخري ، الفجوات النطاقية وأيضا المواضع النطاقية يمكن أن يتم ضبطها بدقة متناهية بسبب العدد الكبير من توليفات المواد. تقدم المركبات الثنائية والرباعية فقط احتمالية محدودة لضبط هذه الفترات ، في حين أن استخدام الجسيمات النانومترية الرباعية والخماسية ، من خلال إمكانية الجمع بين عدد وافر من العناصر ، يكون أكثر مرونة فيما يتعلق بضبط الخواص المحددة .

ولذلك فقد تم إجراء الأبحاث لبعض الوقت نحو انتاج المركبات الشالكونيد الرباعية ، الخماسية و مركبات الشالكونيد الأكثر تعقيدا من النوعية Ib-IIb-IV-VI ، لأن الأخيرة تكون من المواد

المثيرة للإهتمام للغاية بالنسبة للتطبيقات الاليكتروضوئية الشديدة التنوع ، مثل علي سبيل المثال ، خلايا الطاقة الشمسية ، أجهزة الإستشعار ، الكواشف ، المفاتيح وشاشات العرض. علي سبيل المثال ، كبريتيد قصدير زنك النحاس (Cu_2ZnSnS_4, CZTS) ، كستيريت) علي أساس الطاقة ذات نطاق من 1.4 – 1.5 اليكترون فولت[1]، والتي تقع قريبة إلي حد ما إلي القيمة المثلي لمادة الأمتصاص في الخلية الشمسية ، وعلي أساس معامل الأمتصاص العالي[1] لاعلي من 10^4سم$^{-1}$، والذي يكون مشجع للغاية وخاصة في المواد شبه الموصلة الغير مكلفة لانتاج الخلايا الشمسية علي نطاق واسع. وعلاوة علي ذلك ، فإن جميع المواد الخام اللازمة لانتاج هذه المواد متوفرة بما فيه الكفاية في القشرة الأرضية (الزنك : 75 جزء في المليون ، القصدير : 2.2 جزء في المليون ، مقارنة بالأنديوم :0.049 جزء في المليون)؛وهذا يعني أنها متوفرة وعلاوة علي ذلك غير سامة[1].

الكشف عن الاختراع:

علي تقرير لخواص المواد المتاحة هذه ، تمت البداية بالفعل في نهاية 1980 لبحث هذه المواد بالنسبة إلي التطبيقات الكهروضوئية [2]. تم صدور تقرير بشأن الخلية الشمسية CZTS في عام 1988 من قبل ايتو ناكازاوا [3]. تم الاستخدام هنا لصمام ثنائي غير متجانس متضمن طبقة موصلة من كادميوم – أكسيد قصدير ورشت طبقة CZTS علي جزيئات الصلب. عن طريق المعالجة الحرارية لهذا التكوين ، فإنه من الممكن بعد سنة [4] أن تزيد الكهروضوئية من 165 ميللي فولت الي 250 ميللي فولت (دائرة تيار – قصيرة : 0.1 ميللي أمبير / سم^2) . في 1997 ، فريديل ماير وأخرين أنتجوا CZTS عن طريق ترسيب البخار الحراري. قد تم تقرير درجات الكفاءة والتي كانت 2.3% والكهروضوئية كانت 570 ميللي فولت للخلية الشمسية المصنوعة من هذه المادة و CdS/ZnO [5]. وأنتجت لاحقا CZTS بواسطة RF رش الصمام المفرغ ذو المجال المغناطيسي [6] بواسطة المعالجة بالكبريت في الحالة الغازية للبخار السابق

المترسب بواسطة وسائل الشعاع الأليكتروني. أعلي معدل للكفاءة لطبقة رقيقة CZTS خلايا شمسية تم تقريرها تصل الي حوالي 5.45 % [7] .

في التطبيقات الكهروضوئية المذكورةأنفا ، تم تشكيل CZTS فقط بعد تكوين الطبقة بواسطة التبلور الحادث بالتأثير الحراري ، حيث أن الطبقات ، بينما تحتوي علي بلورات والتي لها حدود حبيبات مع بعضها البعض ، ولاتحتوي مع ذلك علي بلورات مع أسطح مشبعة. هذا له أهمية كبيرة للحد من فقد إعادة الإتحاد من أزواج الناقل المتولد في المواد .

وبصرف النظر عن تقنيات الانتاج التي سبق ذكرها ، طبقات CZTS قد تم أيضا انتاجها باستخدام تقنيات الرش بالإنحلال الحراري. مادرازيس وأخرين [8] قاموا بتوليف متراكبات ثيويوريا لكل من CuCl ، $ZnCl_2$ و $SnCl_4$ وأنتجوا طبقات CZTS مع هذه المواد البادئة في محلول مائي. كامون وأخرين [9] استخدموا محلول مائي لكل من CuCl ، $ZnCl_2$ و $SnCl_4$ وثيويوريا لعملية الرش. في كلا الأبحاث المنشورة ، المحاليل المائية يتم رشها علي الطبقات السفلية المسخنة إلي درجة حرارة بين 225 و 360°م .

ومع ذلك ، فإن انتاج مركبات رباعية وخماسية ليس تافها ، وغالبا مايتم استخدام أساليب توليف معقدة لانتاج هذه المركبات بطريقة محددة. فضلا عن ذلك ، لاتوجد تقارير تفيد بأن البلورات النانومترية المتضمنة مركبات رباعية ، مثل CZTS علي سبيل المثال ، أو مركبات شالكوجينيد خماسية من نوع Ib-IIb-IV-VI تكون قادرة علي أن يتم إنتاجها في تكوين متكافئ بالمعني الوارد في الاختراع هنا. كما هو بالفعل موضح أعلاه ، عامل مهم هنا يكون الفرق بين البلورات في الطبقة الأولية الغير منظمة والبلورات مع الأسطح المحددة ، مثل أنها لاتنشأ في حالة الوسائل التي تكون أولا طبقة متجانسة ، مثل ترسيب البخار ، الرش ، البصق ، CVD و PECVD ، مالم تكون المكونات إلاضافية في الطبقة مصفوفة محددة للبلورات (

النانو) الناشئة. خلاف ذلك ، البلورات المحددة أو الأسطح ذات البلورات النانومترية تنشأ فقط عند طبقة الاسطح ، مثل ما أنتجت علي سبيل المثال في العمل بواسطة كامون وأخرون [9]. مع AFM. هياكل السطح من هذا القبيل ، مع ذلك ، ليست دليل علي التبلور في الصورة النانومترية ، مثل ماهي موضوع الاختراع هنا .

الوصف التفصيلي:

قد تم بالفعل انتاج أشباه الموصلات Cu_2FeSnS_4 (Ib-VIII-IV-VI) و Cu_2CoSnS_4 (Ib-IX-IV-VI) بواسطة وسائل طرق مكلفة في صورة بلورات نانومترية بواسطة أن وأخرين[10]. عن طريق وسائل توليف الأتوكلاف من الكلوريدات باستخدام ثيويوريا كمصدر للكبريت وماء كمذيب. زمن التفاعل يتراوح من 14 إلي 20 ساعة. طريقة الانتاج ، مع ذلك ، تختلف جذريا عن الأساليب المذكورة هنا والتي هي موضوع هذا الاختراع. تطبيق للمركب لم يتم وصفها حتي الأن .

يهدف الاختراع إلي توفير علاج هذا .

يتعلق الاختراع بمادة متركبة تتضمن مالايقل عن إثنين من المكونات ، والتي تتميز في أن أحد المكونات يكون موجود في صورة جسيمات نانومترية ، والذي يتكون من ثلاثة معادن علي الأقل وما لايقل عن مادة واحدة غير معدنية وقطرها يكون أقل من واحد ميكروميتر ، يفضل أقل من 200 نانوميتر . تنتج التركيبة الرباعية من عدد من العناصر ، مثل ثلاث معادن تتحد مع واحدة غير معدنية. اذا ، ومع ذلك ، تم استخدام أربعة معادن و واحدة غير معدنية ، تنتج التركيبة الخماسية .

تم الإفصاح عن مزيد من التجسيدات المفيدة لهذه المادة التركبة وفقا للاختراع في المطالبات من 2 إلي 6 .

يتعلق الاختراع مزيدا بطبقات حساسة للضوء متضمنة المادة التركبة وفقا للاختراع ، والتي تتميز في أن واحدة علي الأقل عضوية ، كوبوليمر ذو نشاط كهربي أو وحدات أحادية و متكررة ويتم اختيارها من المجموعة : عديد الثيوفينات ، عديد بارافينيلين فينيلنات ، عديد الفلورينات ، عديد بارافينيلنات ، عديد الأنيلينات ، عديد البيرول ، عديد الأستيلينات ، عديد الكاربازولات ، عديد الأمينات العطرية ، عديد ايزوثيونافثلينات ، عديد بتروثيادوزلات و / أو مشتقاتهم تكون موجودة كعنصر عضوي نشيط كهربيا. تتضمن الطبقة الحساسة للضوء وفقا للاختراع عنصر غير عضوي ، عنصر جسيمات نانومترية نشيطة كهربيا والتي تظهر إنعكاسات الأشعة السينية مع توسيع نطاق ملحوظ ، أي توسيع لعرض نصف قيمة الإنعكاسات للمادة الصلبة بما لايقل عن 10%.

يتعلق الاختراع مزيدا لطريقة لانتاج طبقة حساسة للضوء وفقا للاختراع ، والتي تتميز في أن المحلول المغطي لأيونات المعدن وواحد علي الأقل من السلائف يترسب علي السطح والذي يفضل أن يكون له درجة أقل من 100°م .

يتم الإفصاح عن مزيد من التجسيدات المفيدة لهذه الطريقة وفقا للمطالبات الفرعية .

يتعلق الاختراع مزيدا بالاستخدام للطبقة الحساسة للضوء وفقا للاختراع لانتاج مكونات ذات خواص ومضان فضلا عن المكونات أو التجميعات الثانوية مع سعة تخزين مثل الخلايا الشمسية ، أجهزة الاستشعار أو الكواشف ، الكهربية أو الضوئية ، متضمنة نطاق UV ، IR والميكروويف ، مكونات ، مفاتيح ، شاشات أو مكونات تبعث إشعاع ، مثل أشعة الليزر أو المصابيح .

الأساليب الجديدة المبتكرة للمركبات الرباعية ، الخماسية أو الأكثر تعقيدا من نوع Ib-IIb-IV-VI تكون مناسبة ومتفوقة بشكل كبير ، علي اساس الزمن القصير للتفاعل ، البساطة ، المركبات البادئة البسيطة التي يمكن الوصول إليها والمواد العالية النقاوة ، لانتاج جسيمات نانومترية و ، كذلك ، وبشكل غير مباشر أيضا لانتاج طبقات نشطة كهروضوئيا. تتطلب هذه الطرق للتوليف فقط وقت تفاعل في حدود 20 دقيقة أو 60 دقيقة ، والتي تمثل تحسنا إضافيا علي الطريقة المنشورة بواسطة آن وأخرون .

في طرق إستنباط التوليف ، يتم استخدام والإعتماد علي أملاح معادن بسيطة ، مثل الكلوريدات ، البروميدات ، الأيودات ، النترات ، الكبريتات ، الخلات ، الاستيل استيونات ، الكربونات ، الفورمات ، الكارباميت ، ثيوكارباميت ، زانثات ، ثلاثي ثيوكربونات ، فوسفات ، ثيولات ، ثيوسيانات ، الطرطرات ، الاسكوربات ، الفيثالوسيانات ، الكبريت العنصري ، السيلينيوم أو التيلوريوم ، كمصدر للشالكوجين والأوليل أمين ، دوديسيل أمين أو النونيل أمين أو الأمينات الأخري كمذيب. وعلاوة علي ذلك ، الأيونات الكبريتية من الأملاح المعدنية يمكن أيضا أن تعمل كمصدر للكبريت .

توفر هذه الطريقة جسيمات نانومترية وفيرة مع شكل حبيبات لها حيز حوالي 5 نانوميتر وأشكال جسيمات موحدة لقياس الإتحاد العنصري .

من ناحية أخري ، يمكن أيضا انتاج طبقات جسيمات نانومترية وفيرة مباشرة في مصفوفة من أملاح معدنية بسيطة ، مثل الكلوريدات ، البروميدات ، الأيودات ، النترات ، الكبريتات ، الخلات ، الاستيل استيون ، الكربونات ، الفورمات ، الكارباميت ، الثيوكارباميت ، زانثات ، ثلاثي ثيوكربونات ، فوسفات ، ثيولات ، ثيوسيانات ، الطرطرات ، الاسكوربات ، الفيثالوسيانات ، ومصدر للكبريت مثل الكبريت العنصري ، H_2S ، الكبريتيات ، ثيواسيتاميد

، ثيوريا أو أيضا أنيونات من الأملاح المعدنية المستخدمة في البيريدين أو المذيبات العضوية الأخري ، مثل علي سبيل المثال الاسيتون ، ميثيل ايثيل كيتون ، كلوروفورم ، طولوين ، كلوروبترين ، THF أو ايثانول. البوليمرات ، ولكن أيضا مركبات عضوية أو غير عضوية ، يمكن أن تستخدم كمصفوفة .

تنشأ مزايا أخري من خلال الانتاج المباشر لجسيمات نانومترية في مصفوفة. علي اساس قطرهم الصغير ، الجسيمات النانومترية التي لها خواص محددة والتي أحدثتها بواسطة الكمي ، مثل علي سبيل المثال التغير في الخواص الإليكترونية و البصرية ، والتي يمكن الحصول عليها بتفوق فقط اذا كانوا لاينمو ، أي يتكتلوا. هذه الخواص الخاصة يمكن لذلك أن تكون من الافضل الحصول عليها في مصفوفة ثابتة ، منذ أن الجسيمات النانومترية تكون أكثر ثباتا هنا أكثر من المثال في المحلول .

تستخدم الجزيئات النانومترية المخلقة لانتاج طبقات عديدة التبلور من مواد أشباه الموصلات ، والتي تكون مناسبة للتطبيقات الكهروضوئية. في هذه الطريقة ، يترسب محلول الجسيمات النانومترية علي الطبقة السفلية ويسخن بعد ذلك ، من أجل التخلص من المثبت العضوي من الطبقة ومن ناحية أخري لتليبد الجسيمات النانومترية معا لتكوين مادة عديدة البلورات للتطبيقات ذات البريق والتطبيقات الإليكتروضوئية .

وعلاوة علي ذلك ، يمكن استخدام طرق التوليف الممثلة هنا لانتاج طبقات حساسة للضوء وتتضمن خليط من هذه الجسيمات النانومترية مع عنصر عضوي نشيط كهروضوئيا — وهذا يمكن من ناحية أخري أن يكون مركب عضوي نشيط كهروضوئيا ذو وزن جزيئي منخفض ، أو بوليمر نشيط كهروضوئيا. كبديل ، يمكن أن يتم انتاج الجسيمات النانومترية الناجمة بواسطة التفاعل الحراري مباشرة في العنصر النشيط في الخطوة التالية لخطوة التغطية. تعمل

المكونات العضوية في مثل هذه المخاليط كمانح للإليكترون وفتحة التوصيل ، الجسيمات النانومترية كمتلقيات للإليكترون وموصلات إليكترون .

وأوضح الاختراع أدناه في مزيد من التفاصيل مع معاونة الأمثلة الممكنة لتجسيد تنفيذ الاختراع .

مثال 1 : تخليق جسيمات نانومترية من Cu_2ZnSnS_4 في محلول لانتاج طبقات عديدة البلورات شبه موصله

يتم إذابة 1 ميللي مول (190.5 ملجم) CuI ، 0.5 ميللي مول (68.1 ملجم) $ZnCl_2$ و 0.5 ميللي مول (31302 ملجم) SnI_4 في 10 مللي أوليل أمين (كبديل : دوديسيل أمين ، نونيل أمين). 6 مللي مول (192.4 ملجم) كبريت (متسامي) مذاب في 3 مللي أوليل أمين (كبديل : دوديسيل أمين ، نونيل أمين) يتم إضافتهم ، ويتم تسخين المحلول إلي 220°م لمدة 60 دقيقة .من أجل التنقية ، يتم ترسيب الجزيئات في ميثانول بعد التبريد لمحلول التفاعل ثم يتم طرده مركزيا. يتم تجفيف الجسيمات النانومترية الناتجة عند 60°م ثم تذاب في مذيبات مختلفة لتحليلات أخري أو إختبارات أخري ، مثل الكلوروفورم ، ثنائي كلورومیثان ، الطولوين أو الهيكسان .

يتم ترسيب محلول الجسيمات النانومترية علي الطبقة السفلي ، وتسخن الطبقة الناشئة حتي 500°م لمدة ساعتين. وبذلك يتم تشكيل الطبقة المتعددة البلورات .

يتم تمثيل الحيود الجرامي للجزيئات النانومترية (TR 105 A) وطبقة البلورات العديدة TR 105 (B) في شكل 1 وشكل 2 علي التوالي. شكل 1 يبين تحليل XRD للجزيئات النانومترية من Cu_2ZnSnS_4 وشكل 2 يبين تحليل XRD لجزيئات Cu_2ZnSnS_4 النانومترية (A) مباشرة بعد

التحليل و (B) بعد ساعتين من المعالجة الحرارية عند 500°م. القمم العريضة عند 28.4°(112) ، 32.9° (200 / 004) ، 47.3° (220 / 204) ، 5601° (312 / 116) ، 69.1° (400 / 008) و 76.3° (332 / 316) الناشئة من إنعكاسات البلورات الكيستيرايت الأكبر في الكثافة ، تنشأ القمة العريضة حول 20° من مثبت ألاوليل أمين الذي مازال موجود في العينة. بعد المعالجة الحرارية لطبقة الجسيمات النانومترية هذه لمدة ساعتين عند 500°م ، يتم إجراء تحليل XRD مرة أخري (انظر شكل 2 ، TR 105B). القمم دقيقة ومدببة بشكل ملموس نتيجة لتبلد البلورات الأولية معا – تزيد أبعاد البلورات الأولية من تقريبا 5 إلي حوالي30 نانوميتر، وجميع الانعكاسات المميزة [11] لمركب Cu_2ZnSnS_4 تكون موجودة. علاوة علي ذلك ، يتم تبخير الأوليل أمين الموجود أو يتحلل بواسطة المعالجة الحرارية وبذلك القمة عند 20° تختفي تماما. وبهذه الطريقة يمكن انتاج طبقات عديدة البلورات وعالية النقاوة .

للجسيمات والتي يتم تحليلها مباشرة بعد التخليق ، يتم الحصول علي بلورات ذات حجم 5.6 نانوميتر بواسطة الصيغة ديباي- شيرر. تزيد أبعاد البلورات الأولية إلي ~ 30 نانوميتر في حالة المعالجة بالحرارة للجسيمات النانومترية .

تثبت تحليلات XRD بشكل قاطع أن الجسيمات النانومترية الناتجة هي جزيئات رباعية CZTS (البنية البلورية : كيستريت) .

علاوة علي ذلك ، تم انتاج الجسيمات النانومترية ZTS مع معايير التوليف الأتية(انظر جدول1)

جدول 1 : معايير تحاليل لتخليق جسيمات CZTS النانومترية أخري

المذيب	زمن التفاعل/ساعات	درجة حرارة التفاعل/°م

اوليل امين	1	220
اوليل امين	8	160
دوديسيل أمين	1	220
دوديسيل أمين	9	120
نونيل امين	1	200
نونيل امين	12	120

علاوة علي ذلك ، تم التحقيق من الجسيمات النانومترية الناتجة باستخدام وسائل ضوئية مثل طيف UV-Vis وطيف الومضان. طيف الأشعة فوق البنفسجية UV-Vis للجسيمات النانومترية لمركب Cu_2ZnSnS_4 ، المذابة في هيكسان ، والممثلة في شكل 3 وتبين أن محلول الجسيمات النانومترية يبدأ في الامتصاص قليلا من تقريبا 850 نانوميتر ، والتي تتطابق مع فجوة النطاق ل CZTS. يمكن إكتشاف إرتفاع حاد في الإمتصاص من 650 نانوميتر. طيف الإنبعاث والإثارة في شكل 4 يبين أن الجسيمات النانومترية الناتجة ل CZTS ، أي جزيئات Cu_2ZnSnS_4 النانومترية تذوب في الهيكسان ، يظهر وميض ملحوظ مع حد أقصي 445 نانوميتر .

مثال 2 : انتاج طبقات جسيمات نانومترية من Cu_2ZnSnS_4

1.65 مللي مول (20.2 ملجم) CuAc ، 0.0825 مللي مول (18.1 ملجم) $ZnAc_2$ ، 0.0825 مللي مول (29.3 ملجم) $SnAc_4$ و 1.65 مللي مول (125.6 ملجم) ثيويوريا يتم إذابتهم في حمام موجات فوق الصوتية في 2 مللي بيريدين. يتم استخدام المحلول الأصفر الباهت نقطة نقطة علي ركيزة زجاجية. بدلا من ذلك ، يتم أيضا ترسيب المحلول عن طريق وسائل تقنية الرش مثل الفرش الهوائية.

وبالتالي الطبقات التي تم الحصول عليها يتم تسخينها تحت جو من غاز خامل حتي 100°م لمدة 8 دقيقة ، إلي 150°م لمدة 8 دقائق وإلي 200°م لمدة 8 دقائق. الرقائق يصبح لونها أحمر ، ثم بني وأخيرا إسود. يتم تحليل المادة التي تم الحصول عليها بواسطة مطياف حيود الأشعة السينية. شكل 5 يبين الحيود الجرامي لطبقة CZTS المتكونة (أ) بعد المعالجة الحرارية عند 200°م و (ب) بعد المعالجة الحرارية عند 500°م .

القمم العريضة عند 28.4°(112) ، 47.3°(220 / 204) ، 56.1°(312 / 116) ، 69.1° (400 / 008) و 76.3° (332 / 316) تنشأ من إنعكاسات Cu_2ZnSnS_4 ذات الكثافة الأعلا.حجم البلورات الأولية يتم التأكد منها عن طريق علاقة ديبي-شيرر في حوالي 3.5 نانوميتر .

اذا تم معالجة العينة 2 بالحرارة عند 500°م لمدة ساعتين ، تزيد إلي حد ما حجم البلورات الأولية (5 نانوميتر) ، عرض القمة يصبح أدق ، وتظهر قمم مميزة أخري عند 18.2°(101) و 32.9° (220 / 004) .

وعلاوة علي ذلك ، فمن الممكن أيضا أن ينتج هذا التوليف مع الكلوريدات أو الأيودات كمواد بادئة ، واستخدام ثيواسيتاميد بدلا من ثيويوريا كمصدر للكبريت .

مثال 3 : انتاج عديد- 3 - هيكسيل ثيوفين Cu_2ZnSnS_4 / (P3HT) معظم أسطح وصلات الخلايا الشمسية .

تستخدم جسيمات Cu_2ZnSnS_4 النانومترية التي تم الحصول عليها في التوليف في مثال 1 في الإتحاد مع البوليمر النشيط كهربيا P3HT كمانح للطبقة النشطة للمركب المتناهي في الصغر للخلايا الشمسية. من أجل هذا الغرض ، يتم أولا إزالة الكمية الزائدة من المثبت (أوليل أمين

) عن طريق تبادل الليجند مع حامل البريدين ، ثلاث مرات. محلول Cu_2ZnSnS_4 / P3HT يتم الحصول عليه بعد ذلك في كلوروفورم (تركيز بوليمر 4 ملجم / مللي ، تركيز الجسيمات النانومترية : 12 ملجم / مللي) .

يتم بناء الخلية الشمسية طبقة بعد طبقة علي ركيزة زجاجية مغطاه – ITO كطبقة أولي ، بولي ايثيلين دايوكسي ثيوفين : بولي ستيرين – سلفونات (PEDOT:PSS) يترسب عن طريق الطلاء لضمان سلاسة الاليكترود ITO. ا تجفف لطبقة المترسبة تحت غاز خامل عند حوالي 80°م. تترسب الطبقة النشطة (محلول $P3HT/Cu_2ZnSnS_4$ في كلوروفورم) مرة أخري عن طريق الطلاء المغزلي كالخطوة التالية. يتبع ذلك خطوة التجفيف (15 دقيقة ، 150°م) تحت غاز خامل ، انتاج الخلية الشمسية اكتمل مع ترسيب البخار الحراري من الاليكترود المعدني (الومنيوم) .

تتمثل منحنيات التيار / الفولت النموذجية للناتج $P3HT/Cu_2ZnSnS_4$ لأسطح وصلات الخلايا الشمسية في الشكل 6 .

تيار الدائرة القصيرة لهذه الخلية يكون صغير نسبيا نتيجة أن نسبة الأوليل أمين لاتزال عالية في الجزيئات النانوية ، ولكن يمكن زيادتها عن طريق مزيد من التحسين لتبادل الليجند. الفولت الضوئي الواصل يكون 570 مللي فولت ، والذي ينجم عن طريق إتحاد المواد P3HT و Cu_2ZnSnS_4 ،ـــ ويكون أمر ضروري .

مثال 4 : انتاج بولي بارافينيلين –فينيلين $(PPV)/Cu_2ZnSnS_4$ لأسطح وصلات الخلايا الشمسية

.

من أجل انتاج أسطح وصلات الخلايا الشمسية (PPV)/Cu_2ZnSnS_4 ، تترسب طبقة PPV علي الركيزة الزجاجية المغطاه – ITO من أجل تجنب الدوائر القصيرة. لهذا الغرض ، محلول PPV مائي (بولي بارافينيلين – فينيلين) يستخدم المحلول السالف (بولي (بارا – زيلين – تيتراهيدروثيوفينيم كلوريد)) نقطة نقطة علي الركيزة وتسخن إلي 160°م لمدة 15 دقيقة. محلول (PPV)/Cu_2ZnSnS_4 السالف (خليط من 2 مللي PPV السالف (2.5 ملجم / مللي) مع جسيمات (PPV)/Cu_2ZnSnS_4 النانومترية السابقة (17.3 ملجم CuI ، 6.6 ملجم $ZnCl_2$ ، 20.8 ملجم $SnAc_4$ ، 68.4 ملجم TTA ، 2 مللي بيريدين) يتم الحصول عليها ، يخفف 1 : 10 وتستخدم نقطة نقطة علي طبقة PPV وتسخن لدرجة 160°م لمدة 15 دقيقة تحت جو من الغاز الخامل .بذلك تكون تكونت طبقة المركب المتناهي في الصغر (النانومترية) (PPV)/Cu_2ZnSnS_4 ، والتي هي بمثابة الطبقة النشطة في الخلية الشمسية. الخلية الشمسية تكون إنتهت عن طريق ترسيب البخار من الإليكترودات الألومنيوم. كما يتبين من شكل 7 منحنيات الفولت / التيار المميزة ، أسطح وصلات الخلايا الشمسية PPV/Cu_2ZnSnS_4 لها فولت ضوئي حوالي 389 مللي فولت وكثافة تيار ضوئي حوالي 1.0 ميكروأمبير / سم2 .

لتلخيص ذلك ، يمكن القول أن الجسيمات النانومترية وفقا للاختراع ، علي حساب تركيبهم الرباعي ، الخماسي أو حتي الدرجة الأعلي ، تشكل لتكوين طبقات عديدة البلورات مع خصائص أشباه الموصلات .

علي اساس تأثيرات التأزر المنتجة ، وبالتالي تحقيق نتائج مرضية للغاية في التطبيقات المطلوبة ، كما هو الحال في الخلايا الكهروضوئية .

التنوبه بمراجع من المؤلفات المنشورة :

1- ه. كاتاجيري ، ن. ساساجوشي ، س. هاندو ، س. هوشينو ، مجلة أوهاشي ، ت. يوكوتا ، سول. مواد الطاقة ، خلايا شمسية رقم 49 (1997) صفحة 407 – 413 .

2- ه. كاتاجيري ، رقائق صلبة رقيقة 480 – 481 (2005) 426 – 432 .

3- ك. ايتو ، ت. ناكازاوا ، مجلة التطبيقات الفيزيائية – اليابان عدد 27 (1998) صفحة 2094 .

4- ك. ايتو ، ت. ناكازاوا ، منشورة في المؤتمر الدولي الرابع للعلوم الكهروضوئية والهندسة ، سيدني ، 1989 ، صفحة 341 .

5- ث. فريدل ماير ، ن. وايسير ، ت. والتر ، ه. ديتريش ، ه.و. شوك ، منشورة في المؤتمر الأوروبي الرابع عشر للعلوم الكهروضوئية والهندسة والمعارض ، بيدفورد ، 1997 ، صفحة 1242 .

6- ج. س. سيول ، س. و. لي ، ج. س. لي ، ه. د. نام ، ك. ه. كيم ، سول. مواد الطاقة ، خلايا شمسية رقم 75 (2003) صفحة 155 .

7- ه. كاتاجيري ، ك. جيمبو ، ك. مورايا ، ك. تشيوشيدا ، منشورة في المؤتمر العالمي الثالث للعلوم الكهروضوئية لتحول الطاقة الشمسية ، أوساكا ، 2003 ، صفحة 2874 .

8- ج. ماداراسيز ، ب. فومبيكز ، م. أوكايا ، س. كانيلكو ، الحالة الأيونية الصلبة 141 – 142 (2001) صفحة 439 .

9- ن. كامون ، ه. بوزويتا ، ب. ريزيك ، أفلام صلبة رقيقة 515 (2007) صفحة 5952 – 5949 .

10- سي. أن ، ك. تانج ، ج. شين ، سي. وانج ، ل. هيونج ، و. كيان ، نشرة MRS رقم 38 (2003) صفحة 823 – 830 .

11- و. شافير ،ر. نيتشه ، نشرة الأبحاث الرياضية رقم 9 (1974) صفحة 645 – 454.

عناصر الحماية

1- مادة مركبة تتضمن علي الأقل إثنين من العناصر ، تتميز في أن علي الأقل أحد العناصر يكون موجود في صورة جسيمات نانومترية ، والذي يتكون من ثلاث معادن علي الأقل ومادة غير معدنية وقطرها يكون أقل من واحد ميكروميتر ، يفضل أقل من 200 نانوميتر .

2- مادة مركبة وفقا لعنصر الحماية 1 ، تتميز في أن الجسيمات النانومترية تكون موجودة في صورة بللورية ، وإنعكاسات الأشعة السينية لها تتميز بإتساع ملحوظ .

3- مادة مركبة وفقا لعنصر الحماية 1 أو 2 ، تتميز في أن حجم الجسيمات النانومترية يمكن تحديده بالميكروسكوب الإليكتروني .

4- مادة مركبة وفقا لأي من عناصر الحماية الجارية 1 الي 3، تتميز في أن الجسيمات النانومترية تكون جزء في مصفوفة تتضمن علي الأقل عنصر واحد آخر من مادة المادة المركبة .

5- مادة مركبة وفقا لأي من عناصر الحماية 1 إلي 4 ، تتميز في أن مادة المادة المركبة تحتوي علي مادة عضوية واحدة علي الأقل .

6- مادة مركبة وفقا لأي من عناصر الحماية 1 إلي 5 ، تتميز في أن الجسيمات النانومترية تكون موجودة في علي الأقل عنصر آخر من مواد التركيبة في تركيز يكون كافي لاستمرار ، توصيل المسارات الناشئة بين الجسيمات النانومترية والعناصر الأخري .

7- الطبقة المتفاعلة للضوء تتضمن مادة مركبة وفقا لأي من عناصر الحماية 1 إلي 6 ، تتميز في أن علي الأقل واحد عضوي ، بوليمر نشيط كهربيا ، كوبوليمر أو بوليمر أحادي يتم إختياره من مجموعة من بولي ثيوفينات ، بولي بارافينيلين فينيلينات ، بولي فلورينات ، بولي بارافينيلينات ، بولي الأنيلينات ، بولي بيرولات ، بولي استيلينات ، بولي كاربازولات

، بولي أريل أمينات ، بولي ايزوي ثيانفثينات ، بولي بتروثياداذولات و / أو مشتقاتهم تكون عنصر موجود كمادة عضوية ، نشيط كهربيا .

8- الطبقة الحساسة للضوء وفقا لعنصر الحماية 7 ، تتميز في أن العنصر الغير عضوي ، النشيط كهربيا يكون موجود في صورة جسيمات نانومترية ، والتي تظهر إنعكاسات حيود الأشعة السينية بإتساع ملحوظ ، أي توسيع عرض قيمة النصف للإنعكاسات للمادة الصلبة بقيمة 10 % علي الأقل .

9- طريقة لانتاج طبقات حساسة للضوء وفقا لعنصر الحماية 7 أو 8 ، تتميز في أن محلول الطلاء من أيونات معدنية وعلي الأقل تترسب أحد المواد السالفة علي السطح .

10- الطريقة وفقا لعنصر الحماية 9 ، تتميز في أن محلول الطلاء يحتوي جسيمات نانومترية من مركب رباعي ، خماسي أو درجة أعلي ، والتي يتكون من 3 معادن علي الأقل ومادة غير معدنية واحدة علي الأقل ، حيث يترسب محلول الطلاء علي السطح والذي تكون درجة حرارته أقل من 100°م .

11- الطريقة وفقا لعنصر الحماية 9 أو 10 ، تتميز في أن الانتاج للطبقة الحساسة للضوء يتم عند ضغط عادي مع وقت تفاعل أقل من 12 ساعة .

12- الطريقة وفقا لأي من عناصر الحماية 9 إلي 11 ، تتميز في أن محلول الطلاء يحتوي علي جسيمات نانومترية لمركب رباعي و / أو خماسي ، والذي يتكون من 3 معادن علي الأقل ومادة غير معدنية واحدة علي الأقل ، وأن محلول الطلاء يتم تثبيته بواسطة مركب عضوي مع استخدام دالة النحاس ويترسب علي السطح .

13- الطريقة وفقا لأي من عناصر الحماية من 9 إلي 12 ، تتميز في أن المحلول السالف يتضمن شالكوجنيد ويترسب بواسطة وسائل تقنيات الرش علي الركيزة التي لها درجة حرارة أقل من 100°م .

14- الطريقة وفقا لأي من عناصر الحماية من 9 إلي 13 ، تتميز في أن الطبقة الحساسة للضوء تخضع لاحقا إلي مزيد من المعالجة الحرارية في معدل حرارة من 40° إلي 1000°م ، يفضل من 40° إلي 400°م .

15- الطريقة وفقا لأي من عناصر الحماية من 9 إلي 14 ، تتميز في أن مركب واحد علي الأقل يكون موجود في محلول الطلاء في صورة جسيمات نانومترية ، والتي لها حجم يمكن أن يتم تعيينه بواسطة الميكروسكوب الأليكتروني .

16- الطريقة وفقا لأي من عناصر الحماية من 9 إلي 15 ، تتميز في أن مركب واحد علي الأقل يكون موجود في محلول الطلاء في صورة جسيمات نانومترية ، والتي تتميز في أنها محتوية علي عنصر واحد علي الأقل من المجموعة I. الفرعية ، يفضل Cu ، Ag ، Au .

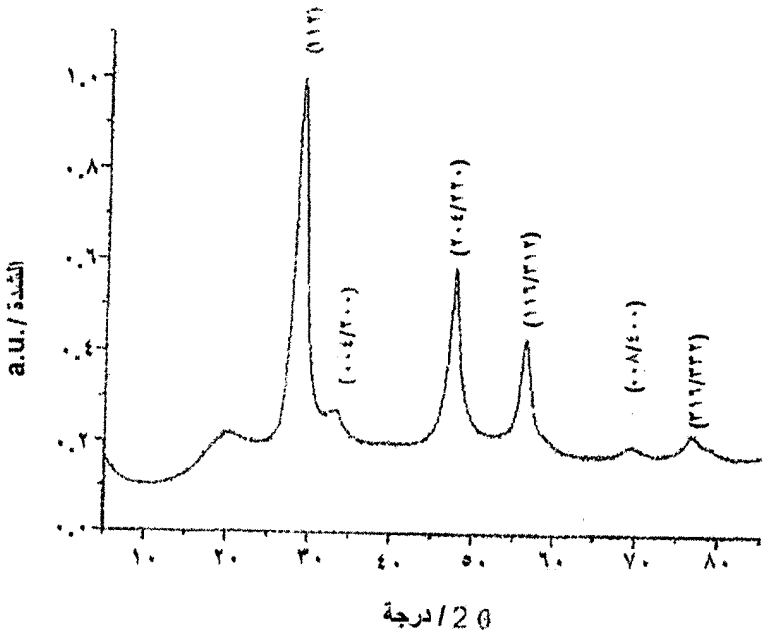
17- الطريقة وفقا لأي من عناصر الحماية من 9 إلي 16 ، تتميز في أن مركب واحد علي الأقل يكون موجود في محلول الطلاء في صورة جسيمات نانومترية ، والتي تتميز في أنها محتوية عنصر واحد علي الأقل من المجموعة II. الفرعية ، يفضل Zn ، Cd ، Hg .

18- الطريقة وفقا لأي من عناصر الحماية من 9 إلي 17 ، تتميز في أن مركب واحد علي الأقل يكون موجود في محلول الطلاء في صورة جسيمات نانومترية ، والتي تتميز في أنها محتوية علي عنصر واحد علي الأقل من المجموعة IV. الفرعية ، يفضل C ، Si ، Ge ، Sn ، Pb .

19- الطريقة وفقا لأي من عناصر الحماية من 9 إلي 18 ، تتميز في أن مركب واحد علي الأقل يكون موجود في محلول الطلاء في صورة جسيمات نانومترية ، والتي تتميز في أنها محتوية علي عنصر من مجموعة الشالكوجين ، يفضل O ، S ، Se ، Te ، Po .

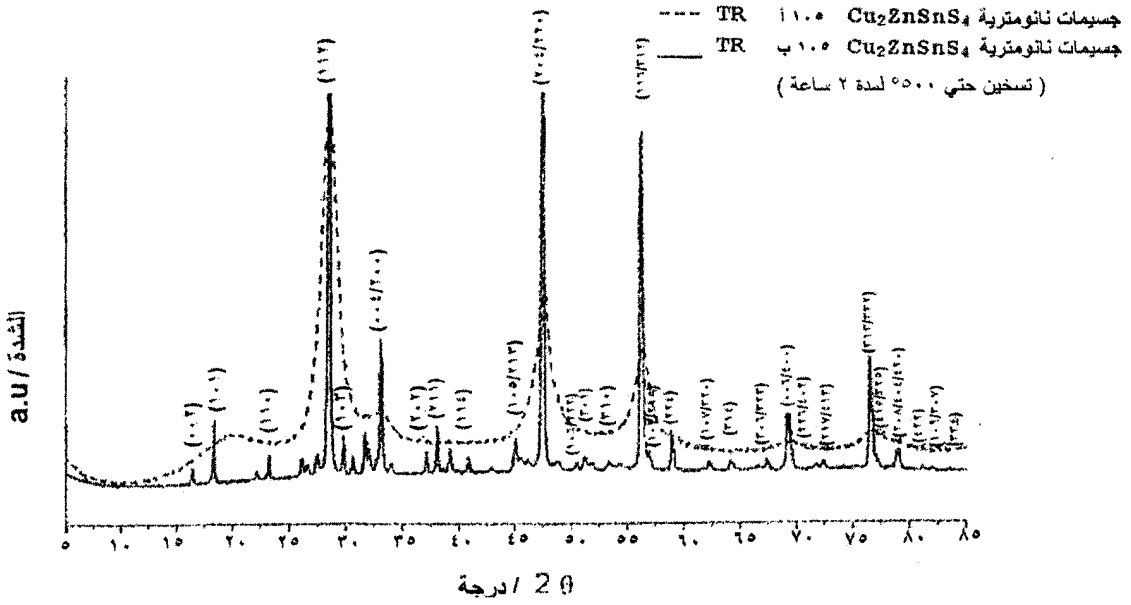
20- استخدام طبقات حساسة للضوء وفقا لعنصر الحماية 7 ، 8 لانتاج مركبات لها خواص وميض .

21- استخدام طبقات حساساة للضوء وفقا لعنصر الحماية 7 أو 8 لانتاج المكونـــات أو التجميع الثانوي مثل الخلايا الشمسية ، أجهزة الإستشعار أو الكواشف ، كهربية أو ضوئية ، بما ذلك نطاق الأشعة فوق البنفسجية UV ، الأشعة تحت الحمراء IR والميكروويـــف ، مكونات ، مفاتيح التحكم ، شاشات أو المكونات التي تنبعث منها إشعاع مثل الليـــزر أو المصابيح .



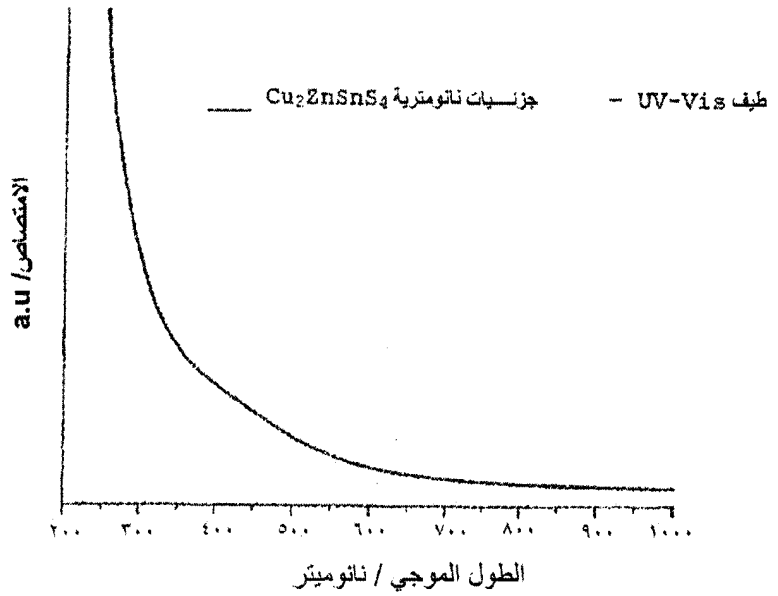
شكل ١

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	7	رقم اللوحة	1
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			



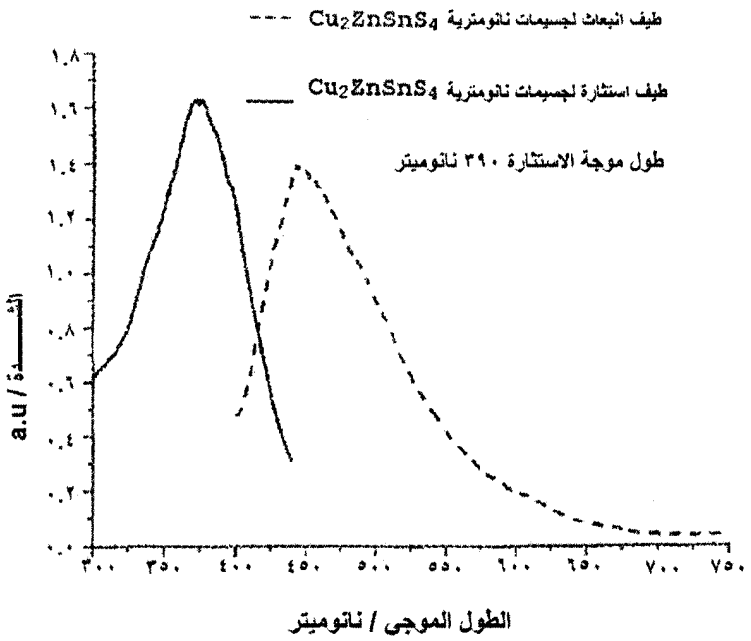
شكل ٢

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	7	رقم اللوحة	2
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			



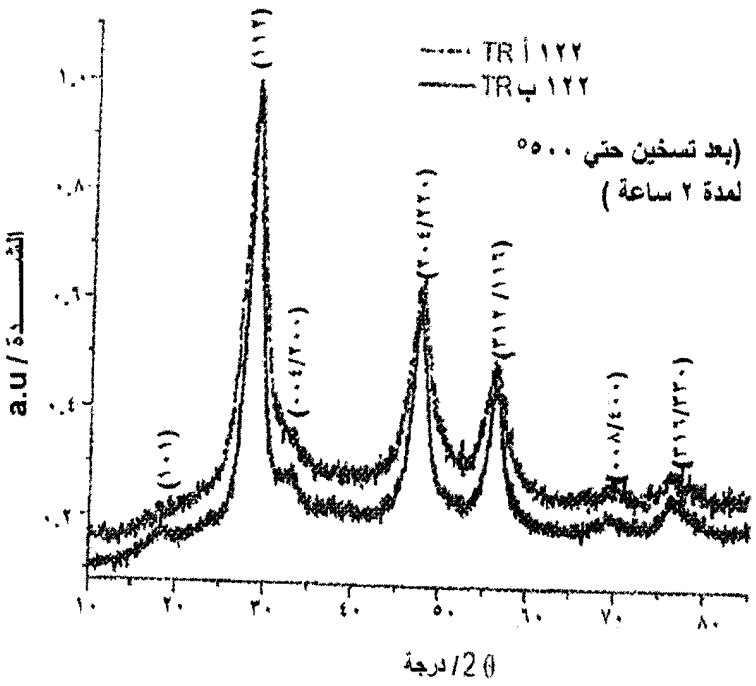
شكل ٣

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	7	رقم اللوحة	3
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب			



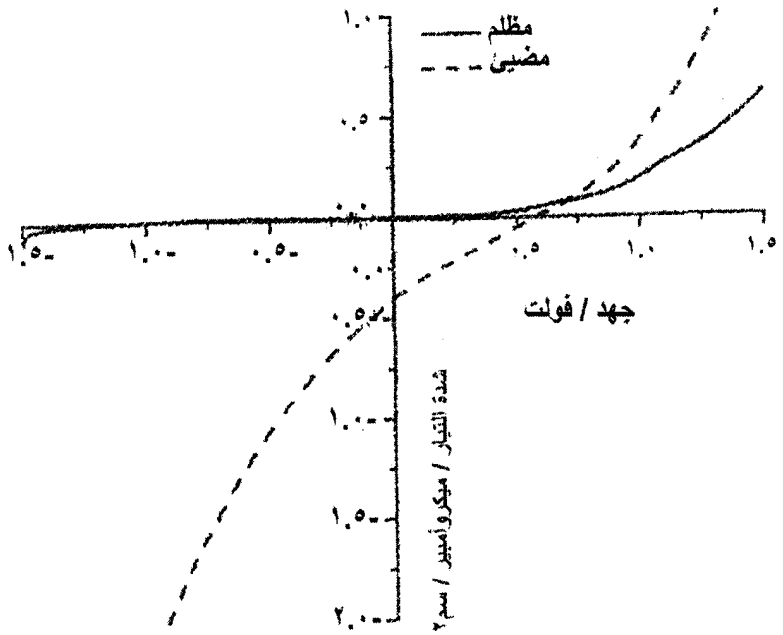
شكل ٤

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	7	رقم اللوحة	4
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			



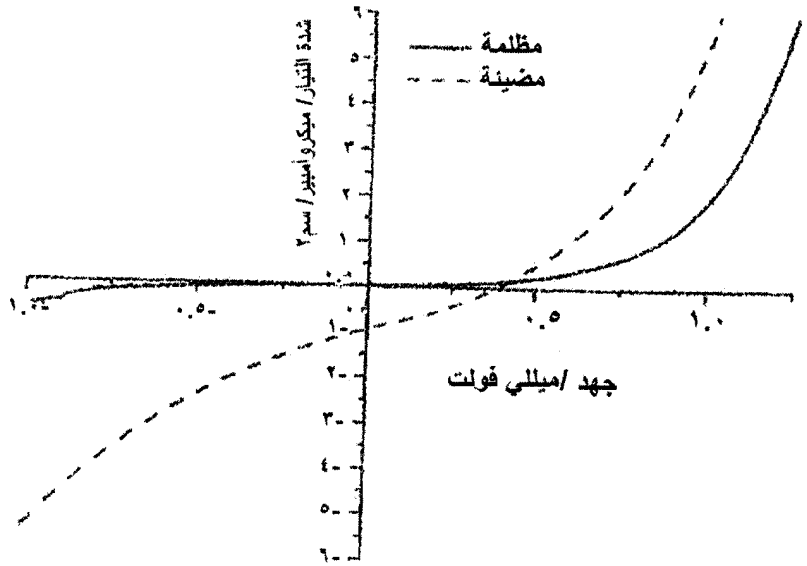
شكل ٥

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	7	رقم اللوحة	5
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب			



شـــكل ٦

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	7	رقم اللوحة	6
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب			



شكل ٧

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	7	رقم اللوحة	7
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب			