



19 ES	11 NUMERO 21 458.847	10 A 1
	22 FECHA DE PRESENTACION 17-5-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 20.199/76	32 FECHA 17 de mayo de 1.976	33 PAIS Inglaterra.
---	---------------------------------	------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B015	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA PELICULA FINA SUSTANCIALMENTE LIBRE DE PICADURAS.
--

71 SOLICITANTE (S) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES) William Andrew Barlow, Maurice Rhodes, Francis Raymond Sherliker, Edvard Watkin Williams.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.

20 JUL. 1977

UNE A-4 MOD. 3105

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA



Esta invención se relaciona con un método para la preparación de películas inorgánicas.

5 El método de la invención encuentra aplicación particular en la preparación de películas delgadas semiconductoras (es decir películas de un espesor del orden de 50 a 50.000 nm) y especialmente en la preparación de películas sustancialmente libres de "picaduras". La invención se relaciona particularmente con la preparación de películas que comprenden un sulfuro, sulfeseleniuro, seleniuro o telurio semiconductores.

10 El proceso más ampliamente utilizado para la preparación de películas finas, libres de picaduras, de un semiconductor, es la evaporación en vacío, cuyo proceso está limitado al revestimiento de pequeñas áreas.

15 La presente invención proporciona un método para la preparación de una película fina, sustancialmente libre de picaduras, que comprende la electrofóresis de una suspensión coloidal de un sulfuro, sulfoseleniuro, seleniuro o telurio semiconductor o precursor de los mismos, en un medio acuoso, y deposición del semiconductor o de su precursor sobre una superficie de un sustrato.

20 La invención proporciona también una película fina, prácticamente libre de picaduras, particularmente una película que tiene un área superior a 500 cm^2 , entre 50 y 50.000 nm de espesor, preferiblemente entre 500 y 5.000 nm de espesor, preparada por deposición electroforética a partir de una suspensión coloidal de un sulfuro, sulfoseleniuro, seleniuro o telurio semiconductor o un precursor de los mismos, en un medio acuoso.

25 Dentro del término "película" se quiere incluir los revestimientos y capas emparedadas que tienen un espesor

30

comprendido entre 50. y 50.000 nm.

5 Por la frase "sulfuro, sulfoseleniuro, seleniuro, telurio semiconductor" se quiere dar a entender un sulfuro, sulfoseleniuro, seleniuro o telurio de cadmio, zinc, mercurio, cobre (I), plomo u otros metales adecuados bien conocidos en la técnica de los semiconductores y que forman sulfuros, sulfoseleniuros, seleniuros o telurios semiconductores, y mezclas y aleaciones de estos semiconductores.

10 Por el término "partículas coloidales" se quiere dar a entender partículas que tienen un diámetro medio entre 1 y 100 nm y por el término "suspensión coloidal" se quiere dar a entender una suspensión de las partículas coloidales en un medio acuoso, siendo evitada la floculación y por consiguiente la precipitación de las partículas mediante un revestimiento
15 de cargas o de surfactantes sobre la superficie de las partículas. Preferiblemente, las partículas tienen un diámetro medio comprendido entre 5 y 35 nm. Por el término "medio acuoso" se quiere dar a entender una mezcla, preferiblemente una mezcla de fase única, de agua y al menos un líquido orgánico polar
20 miscible con agua, que tiene preferiblemente una constante dieléctrica superior a 10 y más preferiblemente superior a 20. Líquidos orgánicos que pueden utilizarse incluyen alcoholes inferiores con 1 a 5 átomos de carbono, dioles, amidas, aciluitrilos, cetonas, ésteres, éteres, aminas y otros líquidos orgánicos bien conocidos en la técnica electroquímica. Preferiblemente, el medio acuoso comprende entre 5 y 50 % en volumen de
25 agua y entre 95 y 50 % en volumen de líquido orgánico. En particular, el medio acuoso comprende preferiblemente entre 10 y 30 % en volumen de agua y entre 90 y 70 % en volumen de líquido orgánico. Más particularmente, el líquido orgánico es
30

con preferencia alcohol inferior que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

5 Las partículas coloidales del semiconductor o precursor del mismo se pueden preparar, aislar y suspender entonces en el medio acuoso o se pueden suspender en agua y añadirse un líquido orgánico, o bien se pueden suspender en un líquido orgánico y añadirse luego agua. Los métodos por los cuales se pueden preparar las partículas coloidales incluyen precipitación del semiconductor o su precursor a partir de una
10 solución, por ejemplo por adición de un no disolvente, y evaporación del semiconductor o su precursor en una atmósfera inerte a baja presión o en un líquido.

sin embargo, la suspensión coloidal se prepara preferiblemente sin aislamiento de las partículas coloidales.
15 En particular es preferible que las partículas coloidales se preparen en agua y que se añada entonces al agua una cantidad adecuada del líquido orgánico, antes de la electrofóresis, para generar el medio acuoso. Más particularmente es preferible que el semiconductor o su precursor se prepare en agua.

20 Cuando el semiconductor o su precursor se forman en agua mediante una reacción metatética, la concentración, tamaño de partícula, densidad y viscosidad de la suspensión coloidal se pueden controlar controlando los parámetros de reacción, por ejemplo velocidad de adición, velocidad de agitación, temperatura, etc. Con preferencia, uno de los materiales
25 de partida para la reacción metatética es gaseoso ya que esto proporciona un fácil control de la reacción y la fácil separación de un exceso de uno de los materiales de partida; en particular es preferible que uno de los materiales de partida sea
30 sulfuro de hidrógeno.

La "concentración" de la suspensión coloidal puede variar dentro de amplios límites, consistentes con la deposición de una película del espesor y calidad requeridos en un tiempo adecuado bajo las condiciones usadas. La "concentración" de la suspensión coloidal es preferiblemente inferior a 50 mMolar y en particular está comprendida preferiblemente entre 1 y 25 mMolar.

La estabilidad de la suspensión coloidal se puede mejorar por adición de un estabilizante como es bien conocido en la técnica coloidal, por ejemplo una especie iónica de bajo peso molecular o un surfactante. Surfactantes adecuados para utilizarse en el proceso de la invención pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico.

Las cantidades relativas de estabilizante, cuando se utiliza, y de partículas coloidales, deben ser tales que el estabilizante esté presente en una cantidad lo suficientemente grande para estabilizar la suspensión coloidal. La cantidad relativa que se necesita usar dependerá, inter alia, del tamaño medio de las partículas coloidales y de la naturaleza química del estabilizante. Así, en general, cuanto mayor sea el área superficial de las partículas mayor será la cantidad de estabilizante que se necesita utilizar. Cuando se emplea un estabilizante el mismo no debe ser desventajoso para el procedimiento de la invención.

En cada caso, no se requerirá un estabilizante. La simple experimentación revelará con que sistemas es deseable utilizar un estabilizante y, cuando se deba utilizar, se revelará también la naturaleza y concentración del estabilizante requerido.

El sustrato se puede colocar, por ejemplo sus-

pendido, entre dos electrodos de polaridad opuesta entre sí y puede estar en contacto con uno de ellos. Cuando un sustrato se coloca entre dos electrodos, se apreciará que el mismo debe ser suficientemente poroso para permitir la conducción y la superficie del sustrato, sobre la cual se deposita la película, debe ser suficientemente conductora para evitar la acumulación de una carga espacial suficiente para detener la deposición antes de que se deposite una película libre de picaduras. El sustrato se puede conectar a tierra para evitar la formación de carga espacial. Preferiblemente, el sustrato se incorpora a un circuito eléctrico como un electrodo, denominado a continuación "electrodo de trabajo", el cual puede ser el ánodo o el cátodo. El electrodo de carga opuesta al electrodo de trabajo se denominará "contraelectrodo". La polaridad del electrodo de trabajo se elegirá a la luz de la carga sobre las partículas coloidales. En general, las partículas coloidales empleadas en el proceso de esta invención están cargadas negativamente y por consiguiente el electrodo de trabajo es un ánodo. Sin embargo, por adición de un aditivo adecuado, por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio, se puede cambiar la carga sobre las partículas coloidales de modo que las mismas emigren hacia el cátodo, siendo entonces este último el electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo puede ser auto-soportante o se puede soportar sobre un soporte. El soporte, cuando se utilice, puede ser flexible, por ejemplo una película termoplástica, o rígido, por ejemplo una lámina de cristal. Termoplásticos típicos que pueden utilizarse como soporte, incluyen tereftalato de polietileno, poliétersulfona y políimida. Cuando se utiliza un soporte flexible, éste puede ser tal que el soporte, el sustrato y la película puedan deformarse, por ejemplo

laminarse, con poco o ningún efecto perjudicial sobre la película.

5 Los materiales a partir de los cuales se puede producir el electrodo de trabajo incluyen metales, por ejemplo acero inoxidable, oro, platino; óxidos de metales, por ejemplo
10 óxido de estaño, óxido de estaño-indio; y semiconductores elementales, combinados o de aleaciones, por ejemplo silicio, telurio de cadmio. Electrodo de trabajo soportados típicos incluyen un revestimiento metálico sobre una película termoplástica o un revestimiento de óxido de estaño sobre una lámina de cristal.

Los materiales a partir de los cuales se puede fabricar el contraelectrodo incluyen, inter alia, acero inoxidable, platino, oro y óxido de estaño sobre cristal.

15 El electrodo de trabajo es normalmente plano y, utilizando un contraelectrodo de la misma forma y tamaño que el electrodo de trabajo y dispuesto paralelamente a la superficie, se puede obtener una distribución de campo uniforme. Cuando el contraelectrodo tiene una forma diferente a la del
20 electrodo de trabajo plano, por ejemplo, puede ser una malla, un hilo, una lámina corrugada o un tubo, se obtiene una distribución de campo no uniforme. El empleo de un electrodo de trabajo plano y de un contraelectrodo en forma de un hilo lineal, proporciona frecuentemente un espesor de película uni-
25 forme.

La superficie a revestir puede tener un área comprendida entre unos cuantos mm cuadrados y muchos metros cuadrados y el proceso es particularmente conveniente para revestir áreas superiores a 500 cm^2 . El procedimiento se puede emplear como un proceso continuo, por ejemplo cuando una tira de
30

metal o plástico metalizado que se conecta a un circuito eléctrico se transporta progresivamente a través de un baño electroforético.

5 La película puede transferirse desde la superficie sobre la cual se deposita a una segunda superficie, por ejemplo mediante revestimiento por transferencia, cuyo proceso de transferencia se facilita en el caso de que la primera superficie se trate con un agente de desprendimiento adecuado antes de la deposición de la película. Preferiblemente, la
10 película se mantiene en contacto permanente con la superficie sobre la cual se deposita, de modo que la película y el sustrato formen un laminado.

Preferiblemente, la superficie del sustrato se limpia antes de la deposición de la película, por ejemplo mediante tratamiento con un agente desengrasante; o ultrasonicamente; o se mordenta, por ejemplo con un rayo iónico o con un fluido de mordentado; o mediante electropulido, para obtener una buena adhesión entre la película y la superficie.
15

La electrofóresis se efectúa preferiblemente a un pH entre 3 y 8, particularmente entre 4 y 5. Cuando se utilizan tales condiciones, la adhesión de la película a la superficie se puede mejorar y se puede generar un contacto ohmico en la interfase entre la superficie y la película, por ejemplo la deposición de sulfuro de cadmio a partir de una suspensión coloidal que tiene un pH entre 4 y 5 sobre la superficie de un electrodo de acero inoxidable, produce en generar un contacto ohmico.
20
25

La adhesión de la película a la superficie se puede mejorar incorporando un supresor de gas en la suspensión coloidal, para suprimir el desprendimiento de gas en el elec-
30

trodo de trabajo. Cuando el electrodo de trabajo es un ánodo, el supresor de gas es normalmente ácido L-ascórbico o hidroquinona. Cuando el electrodo de trabajo es un cátodo, el supresor de gas es normalmente cromato sódico, persulfato potásico o persulfato amónico. Cuando se utiliza un supresor de gas, el mismo no deberá ser desventajoso para el procedimiento de la invención.

La adhesión de la película a la superficie del sustrato se puede mejorar incorporando un agente aglutinante en la suspensión coloidal, incluyendo, inter alia, aquellos agentes aglutinantes, que por otra parte son bien conocidos en la técnica electroforética, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona o goma de guar. Cuando se utiliza un agente aglutinante, el mismo se puede eliminar a continuación de la película. Cuando se utiliza un agente aglutinante, no deberá ser desventajoso para el procedimiento de la invención.

La distancia entre los electrodos se puede elegir para obtener un gradiente de tensión óptimo. Normalmente, los electrodos están separados en una distancia de 0,1 a 20 cm, con una tensión aplicada de 0,1 a 1.000 voltios, preferiblemente de 5 a 350 voltios.

Normalmente, la densidad de corriente empleada puede ser del orden de 0,1 a 500 mA/cm², preferiblemente entre 0,5 y 10 mA/cm², si bien no se excluye la posibilidad de que puedan utilizarse corrientes impulsadas que tienen una densidad de corriente superior a estas gamas. La densidad de corriente empleada dependerá, inter alia, de la distancia entre los electrodos y de la tensión aplicada, revelando una simple experimentación la densidad de corriente adecuada para cualquier aplicación particular.

La película puede tener un espesor comprendido entre 50 y 50.000 nm. Preferiblemente, la película tiene un espesor entre 500 y 5.000 nm puesto que tales películas tienen un equilibrio aceptable de propiedades mecánicas y eléctricas y una buena adhesión a la superficie. Dichas películas se pueden depositar normalmente en un tiempo relativamente corto, cuyo tiempo depende de los parámetros operativos utilizados, siendo normalmente de 30 segundos a 30 minutos.

Después de la deposición, será deseable frecuentemente calentar la película para mejorar sus propiedades mecánicas, estructurales, eléctricas y fotoeléctricas y su adhesión a la superficie del sustrato. Normalmente, la película se calienta entre 100 y 800°C, si bien no se excluyen las temperaturas fuera de esta gama. La temperatura a la cual se puede calentar la película está limitada frecuentemente por la temperatura que soportará el sustrato. Con preferencia, la película se calienta mediante bombardeo iónico gaseoso cuya técnica calienta frecuentemente a la película con poco o ningún daño del sustrato. Este tratamiento térmico puede alterar la composición y propiedades eléctricas de los sulfuros, sulfoseleniuros, seleniuros o telurios semiconductores empleados en la presente invención, pudiendo ser necesario un tratamiento adicional para obtener las propiedades eléctricas deseadas. Dichos tratamientos son bien conocidos en la técnica de los semiconductores e incluyen, por ejemplo, calentamiento de la película en presencia de, por ejemplo, azufre, hidrógeno o cadmio.

La película puede contener un adulterante adecuado con el fin de modificar sus propiedades eléctricas y/o fotoeléctricas. Normalmente, estos adulterantes son elementos de los grupos Ib (por ejemplo, cobre, plata), IIIb (por ejem-

5 plo, aluminio, galio, indio), Vd (por ejemplo, fósforo), VIb (por ejemplo oxígeno) o VIIb (por ejemplo, cloro, bromo, yodo) de la Tabla Periódica. Los adulterantes se pueden incluir en la suspensión coloidal de modo que se depositen con la película o bien la película depositada se puede someter a un tratamiento adecuado bien conocido en la técnica de los semiconductores, por ejemplo el adulterante se puede difundir en la película.

10 Las películas según la invención se pueden utilizar, por ejemplo, en diversos dispositivos. Se pueden emplear en dispositivos de estado sólido tales como células solares, revestimientos de fósforo, revestimientos fotosensibles, dispositivos de ondas superficiales acústicas, dispositivos electroluminiscentes, transistores de película fina, reflectores infrarrojos y en circuitos integrados. Igualmente, se pueden utilizar como electrodos en dispositivos fotocromáticos o células de combustibles o como revestimientos protectivos en baterías.

20 Por consiguiente, otra modalidad de la invención es proporcionar un dispositivo electrónico que comprende una película fina, sustancialmente libre de picaduras, preparada por deposición electroforética de una suspensión coloidal de un sulfuro, sulfoseleniuro, seleniuro o telurio semiconductor, o un precursor de los mismos, en un medio acuoso, y al menos un medio para conducir corriente de contacto eléctrico con dicha película.

Las películas según la invención se pueden emplear convenientemente en células solares.

30 Por el término "células solares" se quiere dar a entender un dispositivo fotovoltaico que es capaz de con-

vertir radiación electromagnética, normalmente luz solar, directamente en electricidad de corriente continua como resultado de la absorción de la radiación con un semiconductor. La radiación absorbida genera pares de ondas portadoras electrónicas positivas y negativas en exceso de las concentraciones de equilibrio térmico de tales ondas. El exceso de ondas portadoras electrónicas de signo opuesto se separa en una barrera de potencial eléctrico y emigra entonces hacia los medios para conducir la corriente desde la célula, por ejemplo contactos eléctricos, sobre cualquiera de los lados de la barrera. La barrera puede ser una unión metal-semiconductor o una unión p-n.

Los contactos son elegidos generalmente para permitir que penetre una cantidad máxima de radiación en la proximidad de la unión. Frecuentemente se aplica un revestimiento anti-reflexión a la superficie del semiconductor absorbente de radiación sobre el cual incide la radiación, para reducir la cantidad de radiación incidente perdida por reflexión de la misma.

En general, la célula se encapsula para evitar el ingreso de agua u oxígeno al interior de la célula, lo cual tiende a reducir la vida de la célula. Podrá apreciarse que la encapsulación, cuando se utiliza, permitirá que al menos una proporción de cualquier radiación incidente sobre la célula penetre en la misma.

En consecuencia, según otra modalidad de la invención se proporciona un procedimiento para la preparación de una célula solar, que comprende:

1. Preparar una película fina, sustancialmente libre de picaduras, de un sulfuro, sulfoseleniuro, seleniuro o telurio

semiconductor, mediante electroforesis de una solución coloidal del semiconductor, o precursor del mismo, en un medio acuoso;

- 5 2. Formar una unión entre la primera película y una segunda película que comprende un metal o un semiconductor que tiene una mayoría de ondas portadoras electrizadas de carga electrónica opuesta a la mayoría de ondas portadoras electrizadas de la primera película, y calentar preferiblemente la unión para mejorar el contacto eléctrico entre las películas, estando la primera película en contacto eléctrico con un primer medio conductor de corriente cuando la segunda película es un semiconductor, estando la segunda película en contacto eléctrico con un segundo medio conductor de corriente, permitiendo al menos uno de los medios conductores de corriente que la radiación incidente sobre los mismos penetre en la unión.
- 10
- 15

Preferiblemente, la primera película se deposita electroforéticamente sobre el primer medio conductor de corriente. Convenientemente, los medios primero y segundo conductores de corriente son contactos eléctricos.

20

Preferiblemente, se aplica un revestimiento anti-reflexión a la superficie de la película que ha de ser sometida a radiación incidente y más preferiblemente se proporcionan medios para reducir o evitar el ingreso de agua y/u oxígeno en la célula.

25

Con anterioridad a la formación de la unión, la primera película se calienta preferiblemente para mejorar sus propiedades mecánicas, estructurales, eléctricas y foto-eléctricas. Preferiblemente, la película se calienta por bombardeo iónico gaseoso el cual tiende también a limpiar la su-

30

perficie de la película, siendo particularmente preferible usar un bombardeo iónico gaseosa cuando la película se deposita sobre un medio conductor de corriente que comprende un termoplástico.

5 Se forma una unión acoplando una segunda película de un material adecuado, es decir un metal o semiconductor que tiene una mayoría de ondas portadoras de carga electrónica opuesta a la mayoría de ondas portadoras de la primera película, con la primera película.

10 La segunda película se puede generar sobre la primera película por cualquier técnica conveniente, por ejemplo, evaporación, deposición electroforética, inmersión iónica, deposición no electrolítica, electrodeposición o reacción en estado sólido. Alternativamente, se puede acoplar una segunda película preformada con la primera película, por ejemplo mediante revestimiento por transferencia.

15 Cuando la segunda película es un semiconductor, la célula se proporciona con un segundo contacto eléctrico que hace contacto eléctrico con la segunda película. El segundo contacto eléctrico es normalmente una malla de oro o cobre. El segundo contacto eléctrico, por ejemplo, se puede evaporar sobre la segunda película o depositarse electroforéticamente sobre la misma, o estamparse con estarcido en la misma o aplicarse como una malla preformada, por ejemplo una malla de cobre chapada en oro o una malla de plata. Alternativamente, la segunda película se puede formar sobre un segundo sustrato y acoplarse entonces con la primera película, para formar la unión, en cuyo caso el segundo sustrato, cuando tenga una conductividad adecuada, puede formar convenientemente el segundo contacto.

20

25

30

5 Cuando la segunda película es un metal, se emplea convenientemente como segundo contacto eléctrico. Cuando la segunda película es un metal, no se excluye la posibilidad de que pueda contener perforaciones, por ejemplo puede tener la forma de una malla.

10 Cuando el segundo contacto eléctrico tiene la forma de una malla, los anchos de líneas típicos y los espaciamientos de las líneas, se pueden determinar convenientemente a partir de las ecuaciones descritas en "Proceeding of the Institute of Radio Engineers, Volúmen 48, 1960, página 1246".

Los revestimientos anti-reflexión, tal como dióxido de silicio, y los métodos para la aplicación de los mismos a células solares, son bien conocidos en la técnica.

15 Los medios para reducir el ingreso de agua u oxígeno en células solares, son bien conocidos en la técnica e incluyen, inter alia, cápsulas de vidrio y plástico. Preferiblemente, las cápsulas son de vidrio puesto que estas proporcionan en general células de mayor vida que las encapsuladas en plástico.

20 Mediante el proceso de la invención se pueden preparar células solares desde unos cuantos mm cuadrados hasta muchos metros cuadrados. Con frecuencia es conveniente, por ejemplo para células solares que tienen un área superficial superior a 500 cm^2 , que la segunda película tenga la forma de porciones discretas que están en contacto eléctrico con el
25 segundo contacto.

30 Según otra modalidad de la invención se proporciona una célula solar que comprende una primera película sustancialmente libre de picaduras de un sulfuro, sulfoseleniuro, seleniuro o telurio semiconductor, en contacto con un primer

medio conductor de corriente, formando la primera película una unión con una segunda película que comprende un metal o un semiconductor que tiene una mayoría de ondas portadoras de carga electrónica opuesta a la mayoría de ondas portadoras de la primera película, y cuando la segunda película es un semiconductor, la misma está en contacto eléctrico con un segundo medio conductor de corriente y cuando la segunda película es un metal, la misma forma un segundo medio conductor de corriente, permitiendo al menos uno de los medios conductores de corriente que como mínimo una porción de cualquier radiación incidente sobre los mismos penetre en la unión, caracterizándose dicha célula porque la primera película se prepara por deposición electroforética del semiconductor o precursor del mismo a partir de una suspensión coloidal del semiconductor o su precursor en un medio acuoso.

Aunque no se excluye la posibilidad de que la unión pueda ser una unión Schottky, preferiblemente la unión es del tipo p-n, es decir una unión en donde ambas películas son semiconductores, teniendo una de las películas una mayoría de ondas portadoras de carga electrónica opuesta a la mayoría de ondas portadoras de la segunda película.

En particular, la unión p-n es preferiblemente una heterounión, es decir las dos películas son de diferente material, aunque puede ser una homounión, es decir ambas películas comprenden el mismo material adulterado con adulterantes distintos, por ejemplo telurio de cadmio adulterado con yodo y telurio de cadmio adulterado con fósforo. Adulterantes adecuados, por ejemplo yodo y fósforo, y los métodos para la incorporación de los mismos en una película, por ejemplo por difusión, son bien conocidos en la técnica de los semiconduc-

tores. Preferiblemente, la segunda película comprende un compuesto a base de cationes monovalentes seleccionados del grupo IB de la Tabla Periódica, y como se muestra en "Advanced Inorganic Chemistry" segunda edición 1966 por F. A. Cotton y G. Wilkinson, publicado por Interscience Publishers New York, aunque no se excluye la posibilidad de que la segunda película puede ser un elemento semiconductor o un compuesto o aleación del mismo. En particular, los cationes monovalentes son preferiblemente de cobre y más particularmente la segunda película comprende sulfuro de cobre (I). Los precursores de los semiconductores son bien conocidos en la técnica al igual que los métodos para su conversión a semiconductores y, para el sulfuro de cobre, incluyen, por ejemplo, cobre y cloruro de cobre (I) los cuales, tras calentamiento en presencia de los iones sulfuro, se convierten a sulfuro de cobre (I).

Podrá apreciarse que cuando se utilizan medios para reducir o evitar el ingreso de agua y/u oxígeno en la célula, dichos medios permitirán el contacto entre los medios conductores de corriente y un circuito eléctrico externo a la célula. Podrá apreciarse que la forma y disposición del primer y segundo medio conductor de corriente debe ser tal que no formen un cortacircuito dentro de la célula.

Podrá reconocerse que al menos uno de los medios conductores de corriente y, cuando se utilizan medios para reducir o evitar el ingreso de agua y/u oxígeno en la célula, dichos medios permitirán que al menos una proporción de cualquier radiación electromagnética incidente en la célula penetre en la unión. Por ejemplo, el material de los medios conductores de corriente puede ser translúcido o transparente y/o los medios conductores de corriente pueden contener perfora-

ciones, por ejemplo pueden tener la forma de una malla. Preferiblemente, dichos medios para reducir o evitar el ingreso de agua y/u oxígeno, cuando se utilizan, son transparentes a la radiación electromagnética.

5 La invención se describirá adicionalmente con referencia a los dibujos adjuntos los cuales muestran, a modo de ejemplo solamente, una modalidad de la invención. En los dibujos adjuntos:

10 La figura 1 es una vista en planta de una célula solar según la invención.

La figura 2 es una sección transversal sobre la línea AA de la figura 1.

15 En las figuras 1 y 2, una superficie de contacto eléctrico de acero inoxidable está en contacto óhmico con una película de sulfuro de cadmio 2, de 1000 nm de espesor, la cual ha sido electroforéticamente depositada sobre el mismo. Una película de sulfuro de cobre (I) 3 forma una unión p-n 4 con la película de sulfuro de cadmio 2. Un segundo contacto eléctrico en forma de una malla de cobre 5 está aglomerado, con epoxi-oro conductor, sobre la película de sulfuro de cobre (I) 1 y una cápsula 6, que puede ser por ejemplo de cristal, encapsula al dispositivo. Las proyecciones 7, 8 de los contactos eléctricos se proyectan a través de la cápsula para formar contactos para su conexión a un circuito eléctrico exterior. Las proyecciones 7, 8 se sellan a la cápsula con un agente sellante adecuado, por ejemplo una resina epoxi. Antes del sellado, el dispositivo se llena con nitrógeno.

25 La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

A 250 mls de agua, se añaden por separado, con agitación, y en un periodo de 20 minutos, 250 ml de una solución 0,02 M de acetato de cadmio en agua destilada y sulfuro de hidrógeno (a 5 ml/minuto). Al final de este tiempo, se juzga como completa la conversión a una suspensión coloidal de sulfuro de cadmio. Se pasa nitrógeno sobre la suspensión durante 1-3 minutos y se añade luego hidróxido amónico para cambiar el pH de la suspensión coloidal desde 2,5-3,5 a 3,5-5.

Las partículas suspendidas de sulfuro de cadmio tienen un tamaño aproximado de 20 nm.

Se añaden 120 partes en volumen de metanol a 30 partes en volumen de la suspensión coloidal. Una placa de acero inoxidable con un área de 19 cm^2 y un hilo de acero inoxidable, de 2 mm de diámetro, separados en 60 mm, se sumergen a una profundidad de 5 cm en la suspensión. La placa es un ánodo y el hilo o alambre es un cátodo. Se aplican 190 voltios entre la placa y el hilo, siendo la corriente inicial de 50 mA aproximadamente. El ánodo y el cátodo se hacen oscilar a través de la suspensión durante 3 minutos hasta que se obtiene una película suficientemente gruesa. El sustrato y la película adjunta se extraen de la suspensión y se secan al aire. La película de sulfuro de cadmio tiene un espesor aproximado de 1.000 nm.

La película y el sustrato se calientan en aire a 400°C durante 45 minutos y a continuación se deposita una película de 140 nm de espesor de sulfuro de cobre (I) mediante evaporación sobre el sulfuro de cadmio y el sistema de tres capas resultantes se calienta en aire a 250°C durante 3 minutos. Se aplica una sonda de contacto a presión a la película de sul-

furo de cobre (I) y el sistema se emplea como una célula solar en donde el sustrato forma uno de los contactos eléctricos y la sonda forma un segundo contacto eléctrico. La célula solar se compara con una célula solar de silicio de eficacia conocida, utilizando una fuente de luz de haluro de tungsteno y un filtro térmico, estimándose la eficacia de energía en $3 \pm 0,5 \%$.

EJEMPLO 2

Según el procedimiento del ejemplo 1, se prepara una película sustancialmente libre de picaduras de sulfuro de cadmio, pero sin la adición de hidróxido amónico, de modo que el pH de la suspensión coloidal es de 3.

EJEMPLO 3

Según el proceso del ejemplo 1, se prepara una película de sulfuro de cadmio, sustancialmente libre de picaduras, excepto que el pH de la suspensión coloidal se ajusta a 8 con hidróxido amónico.

EJEMPLO 4

Según el proceso del ejemplo 1, se prepara una película de sulfuro de cadmio, sustancialmente libre de picaduras, excepto que la suspensión coloidal de sulfuro de cadmio en agua se diluye con 120 partes en volumen de etilenglicol en lugar de 120 partes de metanol.

EJEMPLO 5

Según el proceso del ejemplo 1, se prepara una película de sulfuro de cadmio, sustancialmente libre de picaduras, excepto que la suspensión coloidal de sulfuro de cadmio en agua se diluye con 120 partes en volumen de N,N-dimetilformamida en lugar de 120 partes de metanol.

EJEMPLO 6

Se prepara, según el proceso del ejemplo 1, una

película de sulfuro de cadmio sustancialmente libre de picaduras, excepto que la suspensión coloidal de sulfuro de cadmio en agua se diluye con 120 partes en volúmen de acetonitrilo en lugar de 120 partes de metanol.

5

EJEMPLO 7

Según el proceso del ejemplo 1, se prepara una película de sulfuro de cadmio, sustancialmente libre de picaduras, excepto que se añaden 0,1 g de ácido L-ascórbico a la suspensión coloidal de sulfuro de cadmio en metanol acuoso, antes de la electrofóresis.

10

EJEMPLO 8

Según el proceso del ejemplo 1, se prepara una película de sulfuro de cadmio, sustancialmente libre de picaduras, excepto que se añaden 2 ml de una solución acuosa de goma de guar a la suspensión coloidal de sulfuro de cadmio en metanol acuoso, antes de la electrofóresis.

15

EJEMPLO 9

Según el proceso del ejemplo 1, se prepara una película de sulfuro de cadmio, sustancialmente libre de picaduras, excepto que se añaden 2 ml de una solución de estearato sódico (1 g de estearato sódico en 500 ml de agua) a la suspensión coloidal de sulfuro de cadmio en metanol acuoso, antes de la electrofóresis.

20

EJEMPLO 10

Según el proceso del ejemplo 1, se prepara una película de sulfuro de cadmio, sustancialmente libre de picaduras, adulterada con bromo, excepto que se añade 1 ml de agua de bromo a la suspensión coloidal de sulfuro de cadmio en agua, para dar una concentración de 6×10^{-6} gm de bromo en la suspensión coloidal.

25

30

EJEMPLO 11

Según el proceso del ejemplo 1, se prepara una película de sulfuro de cadmio sustancialmente libre de picaduras, excepto que el electrodo de trabajo es una placa de grafito.

5

EJEMPLO 12

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que el electrodo de trabajo es una capa conductora A sobre un soporte B, detallándose A y B en la siguiente Tabla 1.

10

Se obtienen películas de sulfuro de cadmio sustancialmente libres de picaduras.

TABLA 1

Superficies conductoras para la deposición de sulfuro de cadmio

A	B
Capa conductora	Soporte
Platino (revestido en solución)	Cristal
Oro (estampado con estarcido)	Alúmina
Oro (chapado iónico)	Poliétersulfona
Oro (chapado iónico)	Polietilentereftalato
Oro (chapado iónico)	Poliimida
Acero inoxidable (chapado iónico)	Poliétersulfona
Acero inoxidable (chapado iónico)	Polietilentereftalato
Acero inoxidable (chapado iónico)	Poliimida)
Acero inoxidable (bombardeo iónico)	Alúmina
Acero inoxidable (chapado iónico)	Cristal
Acero inoxidable (chapado iónico)	Acero inoxidable
Acero inoxidable/cobre (chapado iónico)	Cristal
Oxido de estaño	Cristal

EJEMPLO 13

Se repite el proceso del ejemplo 1 excepto que los electrodos son dos láminas paralelas de acero inoxidable de 20 cm² separadas en 3 cm.

5

EJEMPLO 14

Se repite el proceso del ejemplo 1 excepto que los electrodos son dos láminas paralelas de acero inoxidable de 630 cm², separadas en 1 cm, entre las cuales se aplica una tensión de 50 voltios para dar una corriente inicial de 650 mA.

10

EJEMPLO 15

Se repite el proceso del ejemplo 1 excepto que las películas depositadas de sulfuro de cadmio se someten por separado al tratamiento térmico mostrado en la Tabla 2.

TABLA 2

15

Tratamiento térmico de películas de sulfuro de cadmio

20

Atmósfera	Temperatura (°C)
Nitrógeno	200
Nitrógeno	400
Nitrógeno	500
Gas de formación	400
Gas de formación	550
Vacío	550
Vacío	400
Argon	200

25

EJEMPLO 16

A 250 ml de agua se añaden por separado, en 20 minutos, con agitación, 250 ml de solución 0,02 M de acetato

de zinc en agua destilada y sulfuro de hidrógeno (a 5 ml/minuto), para dar una suspensión coloidal de sulfuro de zinc en agua. Se pasa nitrógeno por la suspensión durante 1-3 minutos y se añade hidróxido amónico para cambiar el pH de la suspensión co-
5
loidal desde 2,5-3,5 a 3,5-5. Se añaden 120 partes en volúmen de metanol a 30 partes en volúmen de la suspensión coloidal de sulfuro de zinc en agua. Se mantienen en paralelo dos placas de acero inoxidable de 20 cm², separadas en 1 cm, en la suspensión coloidal, y se aplica entre las mismas una tensión de 60 voltios.
10
Sobre la superficie del ánodo se deposita una película de sulfuro de zinc practicamente libre de picaduras.

EJEMPLO 17

Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1, excepto que la superficie de la película de sulfuro de cadmio se mordenta con iones argon antes de la deposición de la película de sulfuro de cobre (I) sobre la misma, en vacío.
15

EJEMPLO 18

Se prepara una célula solar de acuerdo con el proceso del ejemplo 1, excepto que la película de sulfuro de cobre (I) se aplica mediante una técnica de inmersión de iones cobre, calentándose entonces en aire durante 2 minutos a 200°C.
20

EJEMPLO 19

Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1, excepto que la película de sulfuro de cobre (I) se prepara por evaporación de una capa de cloruro de cobre (I), de 200 mm de espesor, sobre la película de sulfuro de cadmio y calentándola en aire durante 4 minutos a 170°C.
25

EJEMPLO 20

Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1 excepto que la película de sulfuro de cobre (I) se
30

prepara por evaporación de una capa de cobre, de 100 mm de espesor, sobre la película de sulfuro de cadmio, y calentándola en aire durante 1 minuto a 250°C.

EJEMPLO 21

5 Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1, excepto que el segundo contacto eléctrico se aplica por evaporación de una tira de oro sobre la película de sulfuro de cobre (I).

EJEMPLO 22

10 Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1, excepto que el segundo contacto eléctrico es una malla de plata estampada con estarcido.

EJEMPLO 23

15 Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1, excepto que el segundo contacto eléctrico es una malla de cobre chapada en oro unida a la película de sulfuro de cobre (I) con una resina epoxi cargada de oro.

EJEMPLO 24

20 Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1, excepto que el segundo contacto eléctrico es una malla de cobre preformada o una malla de cobre chapada en oro y las películas y contactos eléctricos se encapsulan en un material plástico que se sella bajo vacío.

EJEMPLO 25

25 Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1, excepto que la combinación de película y contactos eléctricos se encapsula mediante colada en una resina epoxi.

EJEMPLO 26

30 Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1, excepto que la combinación de película y contactos

eléctricos se encapsulan en una cápsula hecha de una cubierta de cristal sellada bajo vacío y bajo nitrógeno.

EJEMPLO 27

5 Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1 excepto que se genera una barrera Schottky por evaporación de oro sobre la película de sulfuro de cadmio. La tensión en circuito abierto de la célula solar es de 350 mV y la eficacia de potencia es de 6×10^{-3} %.

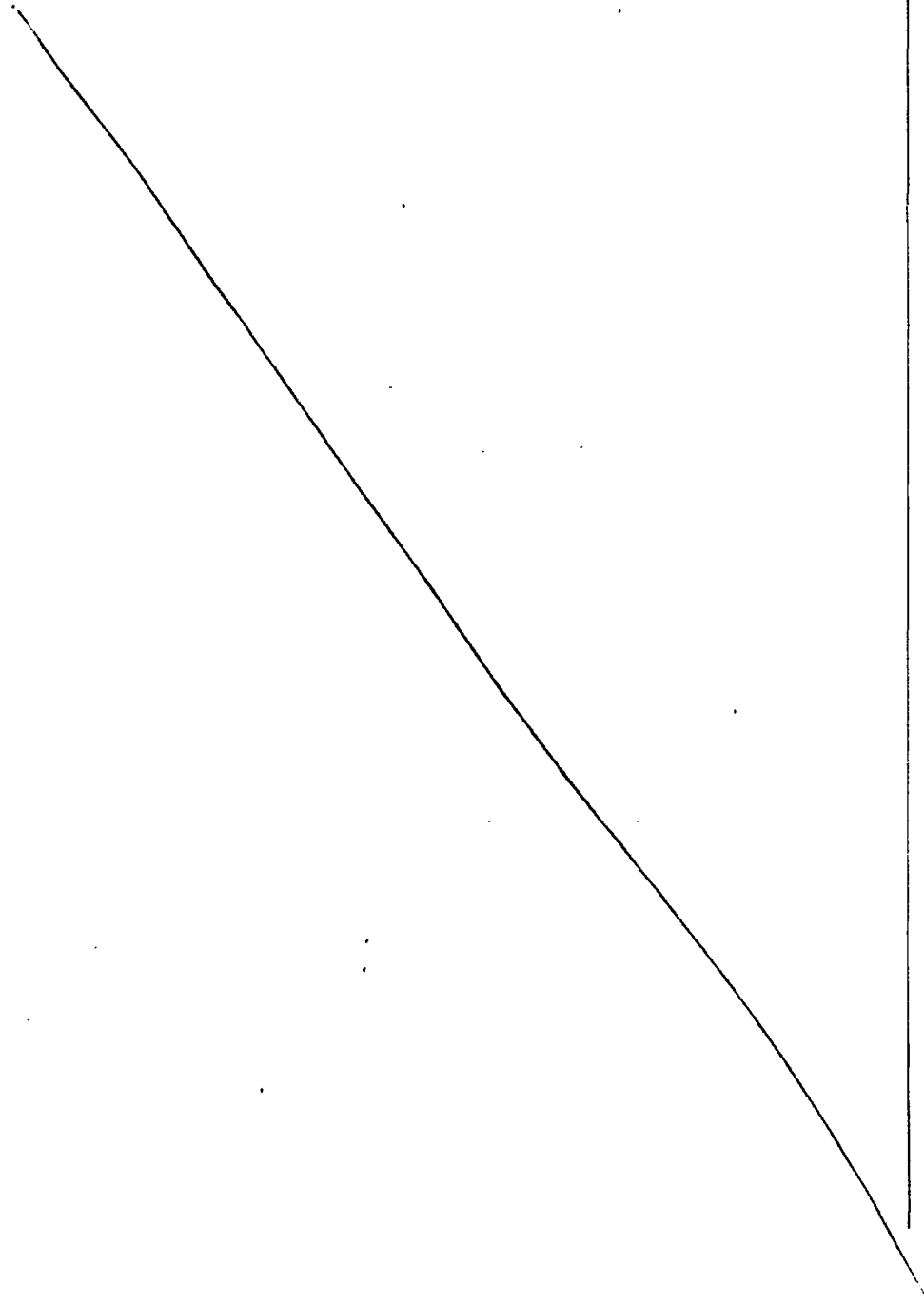
EJEMPLO 28

10 Se prepara una célula solar según el proceso del ejemplo 1 excepto que el sulfuro de cadmio se deposita sobre un electrodo de trabajo (A) soportado en un soporte (B) y a continuación se calienta en aire durante 45 minutos a (C)°C como se muestra en la Tabla 3.

15 TABLA 3

Preparación de células solares		
A Electrodo de trabajo	B Soporte	C Tratamiento térmico, °C.
Platino (revestido en solución)	Cristal	450
Oro (estampado con estarcido)	Alúmina	450
20 Oro (chapado iónico)	Polietersulfona	200
Oro (chapado iónico)	Poliétertereftalato	150
Oro (chapado iónico)	Poliimida	450
Acero inoxidable (bombardeo iónico)	Alúmina	450
Oxido de estaño	Cristal	450

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de obtención de una película fina sustancialmente libre de picaduras, caracterizado porque comprende la electroforesis de una suspensión coloidal de partículas coloidales de un sulfuro, sulfoseleniuro, seleniuro o telurio semiconductor, o de un precursor de los mismos, en un medio acuoso; y la deposición del semiconductor o precursor del mismo sobre la superficie de un sustrato.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas coloidales del semiconductor o precursor del mismo se forman en agua o en un líquido orgánico polar.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las partículas coloidales del semiconductor o precursor del mismo se forman en agua, añadiéndose al agua un líquido orgánico polar antes de la electroforesis para formar una suspensión coloidal del semiconductor o precursor del mismo en un medio acuoso.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el semiconductor o precursor del mismo se prepara en agua.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el líquido orgánico tiene una constante dieléctrica superior a 10.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque para la preparación del semiconductor, un material de partida es gaseoso.

30 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH de la suspensión coloidal es de 3 a 8.

6

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suspensión coloidal contiene un estabilizante.

5 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suspensión coloidal contiene un adulterante.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suspensión coloidal contiene un agente aglutinante.

10 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato es un electrodo de trabajo en un circuito eléctrico.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el electrodo de trabajo es un ánodo.

15 13.- Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque el electrodo de trabajo es planar y está presente un contraelectrodo en forma de un hilo.

20 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el electrodo de trabajo está soportado sobre un soporte.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el soporte es flexible.

25 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el semiconductor, después de la deposición sobre dicha superficie, se trata térmicamente.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el calentamiento se efectúa por bombardeo iónico gaseoso.

18.- Procedimiento de obtención de una película fina sustancialmente libre de picaduras, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

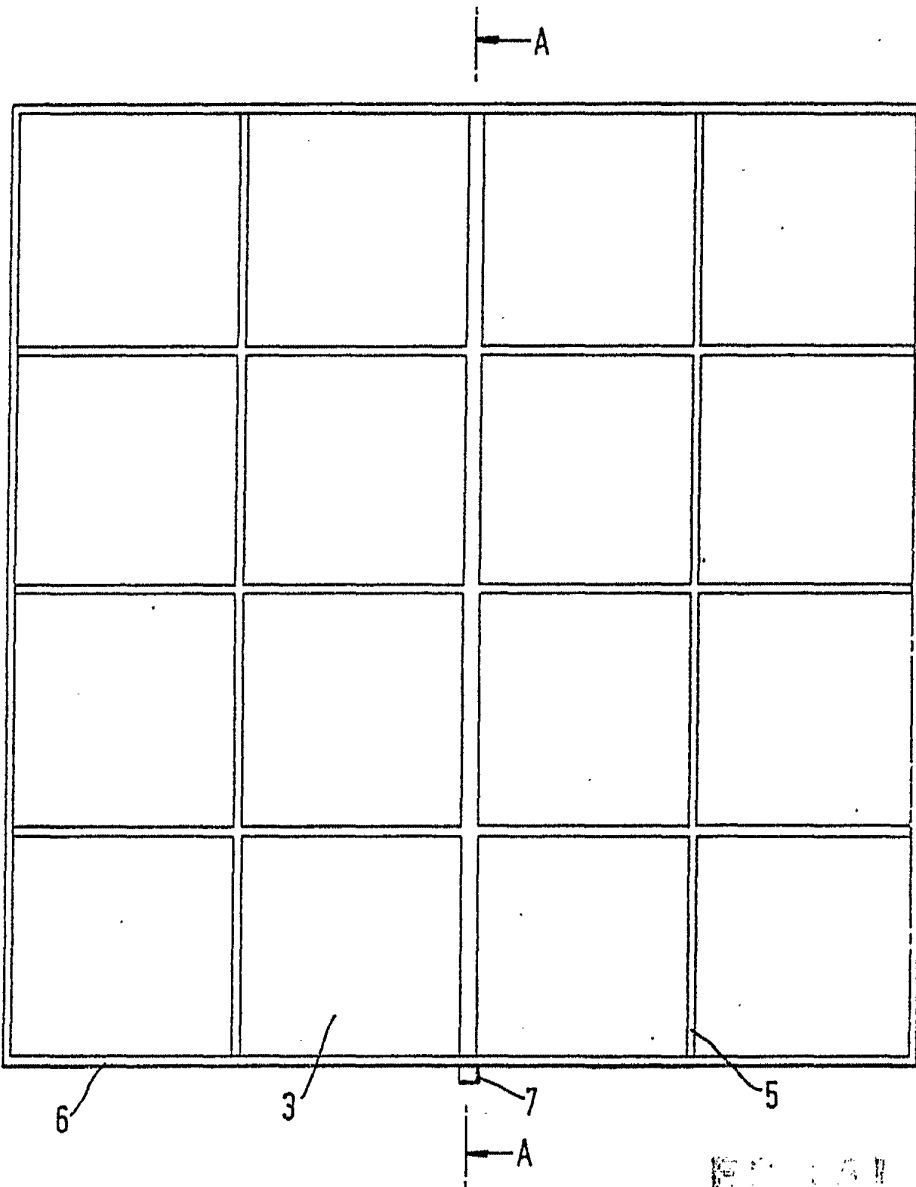
Madrid, - 2 MAYO 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

El Director General de Investigación y Desarrollo
por el Firmado: J. Santos López



FIG.1.



RECIBIDA
- 2 MAYO 1978
MEXICO
J. DE LA... Y FOMER
Dr. D. Filmedor J. S... Diaz

