



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002315**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het door opstuiven vervaardigen van dunne metaalchalcogenidefilms.**
- ⑤1 Int.Cl³: C23C3/00, C23F7/24, C23F7/02, F24J3/02.
- ⑦1 Aanvrager: Exxon Research and Engineering Company te Florham Park, New Jersey, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8002315.
- ②2 Ingediend 21 april 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 19 april 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 31421 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 21 oktober 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het door opstuiven vervaardigen van dunne metaal-chalcogenidefilms.

De uitvinding heeft betrekking op dunne films van overgangsmetaalchalcogeniden, die in het bijzonder door een chemische opsproeiwerkwijze worden aangebracht waarbij een thermische ionen-uitwisseling plaatsvindt ter vorming van metaal- en ge-
5 mengde metaalchalcogeniden. Dunne filmtechnieken spelen een steeds belangrijkere rol bij het omzetten van zonne-energie. Materialen in de vorm van een dunne film worden toegepast voor zonnecellen, zoals in cadmiumsulfide-kopersulfidecellen. Dunne filmmaterialen worden tevens gebruikt als efficiënte zonne-energie absorptie-
10 middelen voor thermische zonne-energie omzettingssystemen. Door dunne filmtechnieken verkrijgt men een significante vermindering van de hoeveelheden grondstoffen die voor de fabricage van voornoemde inrichtingen noodzakelijk zijn. Dunne film-zonnecellen en dergelijke worden als bijzonder veelbelovend beschouwd. De films
15 worden op gebruikelijke wijze geproduceerd door hoogvacuumprocessen zoals thermisch opdampen en kathode-verstuiven. Deze gebruikelijke technieken zijn zeer kostbaar voor dunne films met grote oppervlakken. De kosten voor het volgens deze methoden produceren van dunne films met een groot oppervlak zijn de belangrijkste
20 rem geweest op de ontwikkeling van zonne-energie als een levensvatbaar alternatief voor de huidige energiebronnen.

Een andere methode voor het laten ontstaan van een film is chemische opspoeiing. Afzetten door opspoeien is een eenvoudig proces waarbij slechts een substraatverhitter en een
25 verstuiver nodig zijn. Het afzetten door opspoeien blijkt een efficiënt en economisch middel te zijn om dunne films op grote oppervlakken af te zetten. Chemisch afzetten door opspoeien blijkt voor diverse toepassingen bruikbaar te zijn. De filmgroei is slechts beperkt door de eis dat de gekozen oplossing op het sub-
30 straat ontleedt en de gewenste film levert. De afzettingssnelheden en het filmgehalte worden gemakkelijk geregeld door de graad

van verstuiwing en het gehalte van de oplossing. Filmdoteermid-
delen naar keuze, variabele doteerprofielen en andere soortgelij-
ke specialiteiten bij het afzetten, die slechts beschikbaar zijn
voor zeer complexe vacuumaafzettingssystemen, zijn bij versproeiings-
5 afzetting gemakkelijk toepasbaar. Deze parameters zijn verder
toepasbaar bij aanzienlijke kostenbesparingen ten opzichte van de
gebruikelijke vacuümtechnieken.

De uitvinding voorziet in een werkwijze voor
het chemische opsproeien van een oxydefilm van een metaal of een
10 gemengd overgangsmetaal. De oxydefilm wordt daarna verhit in aan-
wezigheid van een chalcogeengas ter vorming van een chalcogenide-
film die bruikbaar is voor zonne-energie omzettingen.

De chemische opstuiving of opsproeijing van oxyde-
films is bekend. H.C. Hottel et al, beschrijven b.v. in een tech-
15 nische publicatie, getiteld "The Properties of A Copper Oxide-
Aluminium Selective Black Surface Absorber of Solar Energy",
Publicatie nr. 71 van het Massachusetts Institute of Technology
Solar Energy Conversion Project, een werkwijze voor het opsproeien
van een laag cupri-oxyde uit een oplossing van cupri-nitraat ter
20 vorming van zwart cupri-oxyde voor zonlicht absorberende opper-
vlakken. In tegenstelling daarmede levert de uitvinding de op-
sproeijing van een in wezen transparant oxyde dat aansluitend
wordt onderworpen aan een gloeiproces ter vorming van een selec-
tief absorberend oppervlak. Verder wordt in de uitvinding, anders
25 dan door Hottel beschreven, een gemengd oplosmiddelsysteem toe-
gepast bestaande uit water en een wateroplosbare koolwaterstof,
zoals b.v. een laagmoleculaire koolwaterstof. De toepassing van
het gemengde oplosmiddelsysteem wijzigt significant de afzetting
van de oxydefilm. Gelijktijdige ontleding van de koolwaterstof
30 gedurende de afzettingsmethode doet minder zuurstof voor de me-
taaloxydevorming beschikbaar zijn, hetgeen leidt tot de nu be-
schreven mogelijkheid de choecheometrie van de oxydefilm te be-
heersen.

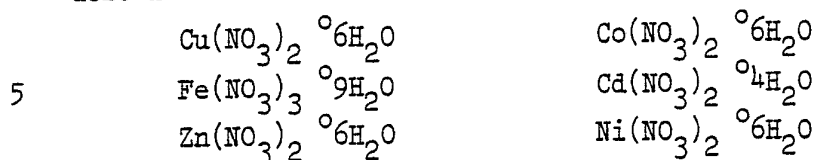
In het Amerikaanse octrooischrift 3.840.389 wordt

een werkwijze beschreven voor het bekleden van de buiten- en binnenvlakken van een vuurvast oxyde met een metaaloxys van ruthenium, platina, rhodium of een combinatie daarvan, ten gebruike als een katalytische omzetter. Het ruthenium en/of het rhodium-
 5 metaal, door oplossingsimpregnering afgezet op en in de inwendige oppervlakken van het vuurvaste oxyde, wordt gegloeid in aanwezigheid van waterstofdissulfide bij een temperatuur tussen 15 en 95°C voor het doen neerslaan van overeenkomstig metaalsulfide. In tegenstelling daarmee leert de uitvinding de methode ternaire of
 10 hogere orde-overgangsmetaalchalcogeniden te produceren door de chalcogenidegas-gloeifing van opgestoven tussenproduktoxyde van een overgangsmetaal of gemengde overgangsmetalen.

De uitvinding beschrijft nu een werkwijze voor het opsproeien van een metaal of gemengde-metaaloxysdefilm die een
 15 voorafbepaalde oxydatietoestand bezit. Een oplossing die een mengsel van een zout van een metaal of metalen opgelost in een wateroplosbare koolwaterstof en wateroplosmiddel bevat wordt versproeid op een verhit substraat in een zuurstofhoudende omgeving. Een voorafbepaalde koolwaterstof/waterverhouding dicteert de resulterende oxydatietoestand van de opgesproeide oxydefilm. De oxy-
 20 defilm wordt onderworpen aan een warmtebehandeling in aanwezigheid van een chalcogeengas hetgeen leidt tot een thermisch geïnduceerde ionenuitwisseling, waarna de oxydefilm wordt getransformeerd in een metaal- of gemengde metaalchalcogenidefilm die bruikbaar is voor zonne-energie-omzettingen.
 25

Volgens de uitvinding worden oxyden van overgangsmetalen, zoals ijzer, koper, zink, cadmium, kobalt en nikkel-oxyden of gemengde metaaloxysden zoals CuFeO_2 , $5/2\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ en andere soortgelijke mengsels van binaire metaaloxysden opgestoven
 30 door thermische ontleding van zoutoplossingen van de metalen, zoals metaalnitraten, oxalaten en acetaten. De werkwijze wordt ingeleid door een oplossing te bereiden van het zout of de zouten in een gemengd oplosmiddel van water en een wateroplosbare koolwaterstof. Er bestaat een algemene voorkeur voor nitraatzouten ten opzichte

van chloridezouten in verband met de optische kwaliteit en hechting van de verkregen oxydefilms. Een representatieve lijst van deze nitraatzouten omvat :



De uitdrukking "hechting" heeft betrekking op het vermogen van de film fysische afschuring zonder aanmerkelijke penetratie door de filmlaag te weerstaan. De optische kwaliteit omvat de graad van doorzichtigheid van de oxydefilm beneden zijn bandrand-absorptie, de gelijkmatige bekleding en de film-topologie. Gede-
 10 monstreerd is dat de oplossingsconcentratie niet significant de afzetting van de metaaloxyde-film beïnvloedt, vooropgesteld dat de andere afzettingsparameters voldoende zijn gecompenseerd. De afzetting van een gemengde oplossing ter vorming van ternaire
 15 of hogere orde-metaaloxydefilms, blijkt echter concentratiegevoelig te zijn, waarbij een beperking van de oplossingsconcentratie tot het gebied van 0,005 - 0,001 molair ter vorming van de voorkeursoxyde-films met optische hechting en optische kwaliteit ver-
 20 eist is. De uitdrukkingen "ternaire en hogere orde" hebben betrekking op het aantal elementen dat in de film aanwezig is. Een film van CuFeO_2 zal b.v. een ternaire oxydefilm zijn.

Als eerder vermeld omvat het oplosmiddel dat in de uitvinding wordt toegepast een mengsel van water en een water-
 25 oplosbare koolwaterstof. Geschikte wateroplosbare koolwaterstoffen omvatten methanol, ethanol en aceton, die voor de doeleinden van de uitvinding worden gemengd met een hoeveelheid water. In een voorkeursuitvoeringsvorm produceert een oplosmiddelmengsel dat 70 vol.% methanol en water omvat en met een oplossingsmolariteit
 30 van ongeveer 0,01 molair een oxydefilm met optimale hechting en optimale kwaliteit. Hoewel gedemonstreerd is dat 70 vol.% methanol het voorkeursoplosmiddel is, kunnen andere oplosmiddelen en oplosmiddel tot koolwaterstofverhoudingen bij de uitvoering van de uitvinding worden toegepast. Geschikte oplosmiddelmengsels zijn

onder meer methanol en watermengsels met ongeveer 50 vol.% methanol - 90 vol.% methanol, ethanol en watermengsels met ongeveer 50% ethanol - ongeveer 90 vol.% ethanol, alsmede aceton met soortgelijke koolwaterstof tot watermengverhoudingen. Volgens de voorschriften van de uitvinding wordt het nitraatzout in een gemengde oplosmiddeloplossing versproeid op een verhit substraat in een zuurstofhoudende omgeving ter vorming van een oxydefilm. Als eerderevermeld vindt ontleding in de vorm van tenminste een gedeeltelijke verbranding van het koolwaterstofgehalte van de opspoei-oplossing plaats gedurende en bij benadering bij het neerslaan van de oxydefilm. Dit leidt tot een verlaging van de hoeveelheid zuurstof die in de zuurstofhoudende omgevingen beschikbaar is voor de vorming van het metaaloxys. Derhalve kan de stoechiometrie van de metaaloxysdefilm worden beheersd door de koolwaterstof tot waterverhouding van de sproeioplossing te variëren. Bij de vorming van koperoxydefilms b.v., waargij alleen water als oplosmiddel wordt toegepast verkrijgt men films die bestaan uit CuO en $\text{CuO}_{0,67}$, terwijl daarentegen een mengsel van 70 vol.% methanol in water films levert die minder sterk geoxydeerd zijn en Cu_2O en CuO omvatten. Zoals duidelijk zal zijn heeft de gebruiker aldus de mogelijkheid de halfgeleidereigenschappen van de verkregen film te variëren. D.w.z. dat men door de water tot koolwaterstof-verhouding van het oplosmiddel te variëren verschillende vormen van de oxydefilm kan laten ontstaan met verschillende halfgeleidereigenschappen. In het voornoemde voorbeeld heeft b.v. Cu_2O een bandspleet van 1,9 elektronvolt, terwijl $\text{CuO}_{0,67}$ een bandspleet van 2,35 elektronvolt heeft.

Een geschikt substraat omvat elk thermisch geleidend materiaal dat in staat is bij temperaturen groter dan 475°C de fysische samenhang te behouden. De keuze van de substraten wordt voorgeschreven door het beoogde toepassingsgebied van de film. Wanneer de beoogde toepassing van de uiteindelijke film b.v. een zonnecel is, kan het substraat een N- of P-type siliciumplaatje omvatten, terwijl bij het in aanraking brengen van het

siliciumplaatje met de overgangsmetaalchalcogenidefilm een hetero-junctie wordt gevormd, die geschikt is voor halfgeleidertoepassingen. Optisch transparante substraten, zoals speciale glas-soorten kwartz, saffier, en dergelijke, kunnen in zonnecellen
 5 worden toegepast, waarbij de verlichting, indien beoogd, door het substraat gaat. Voor zonnecel- en andere halfgeleidertoepassingen waarvoor een sandwichconfiguratie nodig is, d.w.z. waar aansluitend dunne films worden afgezet en een aanzienlijk deel van de onderliggende laag bedekken, is de filmsamenhang van belang. De topologie van het substraat moet in wezen vrij zijn van
 10 uitsteeksels van de orde van grootte van micrometers.

Zonnecellen en halfgeleiderinrichtingen kunnen in het algemeen worden beschouwd als elektronische toepassingen van de uitvinding. Deze inrichtingen zijn meestal gevoelig voor
 15 het onderliggende substraat wat betreft hun elektronische effectiviteit. In tegenstelling daarmee is bij fotothermische toepassingen geen film-continuïteit op submicrometerschaal nodig. Het substraat behoeft slechts te voldoen aan thermische geleidings- en samenhangskriteria. Een representatieve lijst van substraat-
 20 materialen voor zowel elektronische als fotothermische toepassingen wordt gegeven in tabel A.

T A B E L A

	<u>Substraat</u>	<u>Beoogd filmgebruik</u>
	metalen (Cu, Al)	selectieve absorptiemiddelen
	glas	elektronische inrichtingen
25	kwarts	" "
	saffier	" "
	n-silicium	heterostructuren
	p-silicium	"

Teneinde de thermische ontleding van de sproei-
 30 oplossing te garanderen wordt de substraat-temperatuur op minimaal ongeveer 400°C gehouden. De meting van deze temperatuur vindt echter plaats bij het substraat/verhitter grensvlak. De feitelijke

filmtemperatuur gedurende het afzettingsproces zal evenredig lager zijn. In de voorkeursuitvoeringsvorm wordt echter de substraattemperatuur op ongeveer 475°C gehandhaafd. Om dit te bereiken is zowel een betrekkelijk hoge waarde van de thermische geleid-
 5 baarheid tussen de warmtebron en het oppervlak van het te bekle- den substraat nodig alsmede een voldoende thermische massa om de substraattemperatuur tijdens de gehele thermische extractie gedu- rende het opspoeiingsproces te handhaven. Dit is bereikt door hetzij het substraat te laten drijven in een gesmolten metaal dat
 10 op de gewenste temperatuur wordt gehouden of naar keuze vacuum toe te passen om het substraat gedurende het opspoeien in contact te houden met de warmtebron.

Bij het opspoeien van de vloeibare oplossing kan een aantal gebruikelijke sproei-inrichtingen worden toegepast.
 15 Bij voorbeeld kunnen ultrasone, hydraulische, pneumatische of vibrerende verstuivingsinrichtingen worden toegepast teneinde een nevel of spray van de vloeibare oplossing te leveren. Het heeft in het bijzonder de voorkeur bij het uitvoeren van de uitvinding een pneumatische sproei-inrichting te gebruiken, waarbij het toe-
 20 gepaste gas voor het verstuiven van de vloeibare oplossing stik- stof is. Het is duidelijk dat andere dragergassen, zoals argon en dergelijke, zelfs zuurstof, toegepast kunnen worden. Om te garan- deren dat het verstuivende gas niet deelneemt aan de ontleding wordt echter de voorkeur gegeven aan een inert gas.

25 Zoals bekend verdelen sproeipistolen de vloeiba- re oplossing in druppeltjes met diameters die in het algemeen in het gebied van 10 - 1000 micrometer liggen, terwijl vernevelings- inrichtingen vloeibare oplossingen produceren of onderverdelen in druppeltjes met een diameter in het gebied van 0,1 - 100 micro-
 30 meter. Hoewel de afmeting van de druppeltjes gedurende de verne- veling van het metaalnitraat in het alcohol- en wateroplosmiddel gevormd niet kritisch is gebleken is het gewenst dat zij in het algemeen kleiner zijn dan 1000 micrometer diameter. Als boven aangeduid zullen de gebruikelijke vloeistofversproeiingsinrich-

tingen een dergelijke verstoven stroom van de vloeibare oplossing produceren.

Bij toepassing van de beschreven opspoeiïng hebben empirische gegevens aangetoond dat een 0,005 - 0,01 molal-
 5 re oplossing, versproeid met een snelheid van 10 cm^3 per min en uniform gedispergeerd over een in het algemeen cirkelvormig gebied met een diameter van 15 cm, die botst op een substraat gehandhaafd op een temperatuur van ongeveer 475°C , op een afstand van 25 cm van de versproeiïngsbron, een hechtende, praktisch trans-
 10 parante oxydefilm van ongeveer 1 micrometer dikte in ongeveer 5 min zal doen neerslaan. Het zal echter duidelijk zijn, dat de tijd, die nodig is voor het afzetten van een film met de gewenste dikte afhankelijk is van de concentratie van de sproei-oplossing, de mate van verstuiwing en de temperatuur van het substraat.
 15 Verder wordt deze laatste waarde, de substraattemperatuur, tevens beïnvloed door de groei van de oxydelaag, aangezien het oxydemateriaal in het algemeen een lagere waarde wat thermische geleidbaarheid heeft dan het niet-beklede substraat.

Hoewel films op een aantal verschillende sub-
 20 straten met enkele kristal, polykristallijne en amorfe oppervlakken zijn aangebracht, blijken substraten met een amorf oppervlak de voorkeur te hebben boven andere substraatoppervlakken wat betreft de gelijkmatige vervaardiging van een hechtende oxydefilm. Zoals in de voorbeelden zal worden aangetoond heeft de oppervlak-
 25 testruktuur van het substraat invloed op de kristallijnheid van de oxydefilm.

De opgesproeide oxydefilm wordt aan een warmte-
 behandeling onderworpen bestaande uit een gloeiïng van de film bij een temperatuur tussen 300 en 350°C in aanwezigheid van een
 30 chalcogeengas gedurende een voldoende tijdsperiode om de oxydefilm in een chalcogenidefilm om te zetten. Typerende tijdsduren variëren van 15 tot 60 min. De oxydefilm ondergaat een thermisch geïnduceerd ionenuitwisselingsproces waardoor het oxyde wordt getransformeerd in de chalcogenidefilm. Het chalcogeengas kan tevens

een mengsel van chalcogenen of meer dan één chalcogeen omvatten. Het gloeigas kan b.v. zowel zwavel als selenium bevatten, waardoor een dichalcogenidefilm wordt geleverd.

In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het chalcogeengas verdund met een inert dragergas, zoals stikstof, dat meer dan ongeveer 90 vol.% van het totale gas uitmaakt. De film wordt gegloeid bij een temperatuur van ongeveer 325°C gedurende een periode van ongeveer 30 min.

Verder blijkt uit thermodynamische berekeningen dat de huidige techniek van toepassing is op het afzetten van de volgende ionen als geschikte chalcogeensubstituenten bij het uitvoeren van de uitvinding: fosfor, arseen en antimoon. Tevens wordt aangenomen dat metalen van groepen VIB, VIIB, VIII, IIB, IB, d.w.z. van het Periodiek Systeem weergegeven in het "Handbook of Chemistry" door J.J. Perry, met inbegrip van Tl, Sn, Pb, Bi, In en Ga geschikte kationsubstituenten zijn voor de overgangsmetalen bij de vorming van oxyde- en gemengde oxydefilms.

De uitvinding wordt nader toegelicht met de volgende voorbeelden, die in bijzonderheden de bereiding en evaluering van representatieve films verkregen volgens de uitvinding weergeven.

Voorbeeld I

Een versproeiings-oplossing van 0,01 molair kopernitraat in oplossing met 70 vol.% methanol in water werd bereid en geladen in de vloeistof-toevoerkamer van een Binks pneumatisch sproeimondstuk (model nr. 50 - 175). Het sproeitoevoersysteem werd gemodificeerd om de vloeistofstroomsnelheid te kunnen volgen. De fluïdum-toevoersnelheid werd te voren ingesteld op 10 cc per min. De pneumatische druk werd geleverd door samengeperste lucht bij $0,35 \text{ kg/cm}^2$ overdruk, die werd geregeld door een gebruikelijke doseerinrichting.

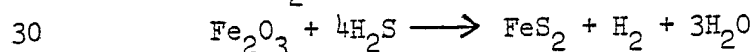
Een Corning Type 7059 glassubstraat liet men drijven in een soldeerpot die gesmolten tin bevatte. De temperatuur van het tin werd gehandhaafd op ongeveer 475°C . De afstand

van het mondstuk tot het substraatoppervlak was 25 cm. De beginnevel werd afgeschermd van het substraat door mechanische sluitermiddelen tot de nevelstroom visueel uniform over het beklede oppervlak bleek te zijn gedispergeerd. De totale afzettingstijd vanaf
 5 het openen van de sluiters en het blootstellen van het substraat aan de nevelstroom, tot aan het opnieuw sluiten van de sluiters was 300 sec. Gedurende deze tijdsperiode varieerde de gemeten temperatuur van het substraat van 475 tot 450°C. Het substraat werd uit de verhitte verwijderd. Een deel van de oxydefilm werd apart
 10 gehouden voor verder onderzoek terwijl de rest van het filmonster in een buisoven werd geplaatst. De temperatuur van de buisoven werd op 325°C gehandhaafd. Door stromend gasvormig waterstofdisulfide verdund met stikstof in een verhouding van ongeveer 6/94 werd een positieve drukatmosfeer binnen de buis gehand-
 15 haafd. De film werd gedurende bij benadering 30 min gegloeid, waarna men de film liet afkoelen en deze voor onderzoek verwijderde.

De film werd onderworpen aan Röntgendiffractieanalyse waarbij de aanwezigheid van $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ en $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ werd aangetoond. Een ASCA (Electron Spectroscopy for Chemical
 20 Analysis) analyse van de tussenoxydefilm wees aan dat de film twee fasen van koperoxyde omvatte, CuO en Cu_2O .

Voorbeeld II

Voorbeeld II is praktisch gelijk wat betreft de oxydefilm-bereiding aan voorbeeld I, met uitzondering dat het
 25 kopernitraat werd vervangen door ferri-nitraat. In dit voorbeeld wordt aangenomen dat voor de omzetting van de ijzeroxydefilm in de ijzersulfidefilm een voorafgaande verandering in de oxydatietoestand van het ijzeroxyde en de vorming van het disulfide molecuul in $(\text{S}_2)^{-2}$, aan te geven als



noodzakelijk was. De ijzersulfidefilm werd op soortgelijke wijze onderworpen aan Röntgendiffractie, waarmee de filmsamenstelling als FeS_2 werd bevestigd. Door middel van ESCA analyse werd ge-
 verifieerd dat de tussenoxydefilm Fe_2O_3 omvatte. Optische absorp-

- tiemetingen uitgevoerd in een Cary Model 17 Spectrometer gaven een optische bandspleet van 0,89 elektronvolt voor de ijzersulfidefilm aan, hetgeen in nauwe overeenstemming is met de waarden die b.v. zijn vermeld door A. Schlegel en P. Wachter, Journal of
- 5 Physics, deel C, Solid State Physics, Vol. 9, P 3363, 1976.

Voorbeeld III

- Voorbeeld III is praktisch identiek aan voorbeeld II, met uitzondering dat het ferronitraat van voorbeeld II werd vervangen door koper-ijzernitraat van de vorm $\text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$.
- 10 De tussenoxydefilm werd onderworpen aan Röntgendiffractie en ESCA analyse, en er werd vastgesteld dat deze CuO , Cu_2O en Fe_2O_3 omvatte. De sulfidefilm als eindproduct omvatte volgens Röntgenanalyse het chalcopyriet CuFeS_2 . Optische absorptiemetingen gaven een optische bandspleet van 0,68 elektronvolt aan, hetgeen in
- 15 overeenstemming is met de vermelde standaarden.

Voorbeeld IV

- Voorbeeld IV is praktisch identiek aan voorbeeld II wat de oxydebereiding betreft met uitzondering dat koper-ijzernitraat [$5\text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$] in de plaats kwam van het ijzer-nitraat
- 20 van voorbeeld II. Röntgen-diffractie-analyse gaf aan dat de samenstelling van de film borniet was (Cu_5FeS_4).

Voorbeeld V

- Voorbeeld V is identiek aan voorbeeld III met uitzondering dat als substraat een N-type siliciumplaatje werd
- 25 toegepast. Het koper-ijzersulfide vormde een heterojunctie met het siliconesubstraat en zilverterfelektroden werden bevestigd om elektrische metingen uit te voeren. Een onderzoek van de diodekarakteristieken van de inrichting (stroomspanningskrommen) bevestigde de vorming van een heterojunctie tussen het silicium en
- 30 de sulfidelagen. De film werd daarna bestraald met monochromatisch licht met een instelbare variabele frequentie, waarbij de stroom die door de zonnecel werd geproduceerd werd gedetecteerd. Door een kromme die werd verkregen door de golflengte te variëren en de stroom te detecteren (typerend aangeduid als een actie-

spectrum) werd geverifieerd dat de zonnecel een responsie had bij de golflengten 1250 tot 350 nm.

Voorbeeld VI

Voorbeeld V is gelijk aan voorbeeld II met uit-
5 zondering dat een gepolijst kopermetaalsubstraat werd genomen in
plaats van het glassubstraat van het eerder beschreven voorbeeld.
De oxydefilms die waren aangehecht op het metaalsubstraat demon-
streerden een selectieve lichtabsorptie beneden ongeveer 1 micro-
meter. De optische metingen gaven een geïntegreerde zonneabsorp-
10 tie-coëfficiënt α aan, ongeveer gelijk aan 0,90 en een geïnte-
greerde emissiviteit, ϵ , ongeveer gelijk aan 0,49 gemeten bij
100°C.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van metaal- of
gemengde metaalchalcogenidefilms, met het kenmerk, dat de volgen-
de trappen worden omvat:

5 het voorzien van een substraat voor het daarop
neerslaan van de film;

 het verhitten van het substraat tot een tempera-
tuur tussen ongeveer 400 en 500°C;

10 het voorzien van een oplossing van tenminste een
zout van een metaal, gekozen uit ijzer, nikkel, koper, kobalt,
cadmium, zink, molybdeen of mengsels daarvan, in een mengsel van
water en een wateroplosbare koolwaterstof;

 het verstuiven van de oplossing;

15 het in aanraking brengen van het verhitte sub-
straat met de verstoven oplossing in een zuurstofhoudende omge-
ving ter vorming van een hechtende film bestaande uit een oxyde
van het overgangsmetaal of de metalen;

20 het gloeien van de oxydefilm bij een temperatuur
van ongeveer 300 tot 400°C in aanwezigheid van een gasvormig chal-
cogeen, omvattende zwavel, selenium, tellurium of een mengsel
daarvan, dat in staat is met de oxydefilm een ionenuitwisseling
uit te voeren, gedurende een voldoende lange tijdsperiode om een
hechtende film van een chalcogenideverbinding op het metaal of de
metalen te vormen.

25 2. Werkwijze voor het vervaardigen van metaal- of
een gemengde metaalchalcogenidefilm, met het kenmerk, dat de vol-
gende trappen worden omvat:

 het voorzien van een substraat voor het daarop
neerslaan van de film;

30 het verhitten van het substraat tot een tempera-
tuur tussen ongeveer 400 en 500°C;

 het voorzien van een oplossing van tenminste een

zout van een metaal gekozen uit ijzer, nikkel, koper, kobalt, cadmium, zink, molybdeen of mengsels daarvan in een mengsel van water en een wateroplosbare koolwaterstof;

het verstuiven van de oplossing;

5 het in aanraking brengen van het verhitte substraat met de verstoven oplossing in een zuurstofhoudende omgeving ter vorming van een hechtende film die een oxyde van het overgangsmetaal of de metalen omvat;

 het gloeien van de oxydefilm bij een temperatuur
10 van ongeveer 300 tot 400°C in aanwezigheid van een geprotoneerd gasvormig chalcogenide van selenium, tellurium, zwavel of een mengsel daarvan, dat in staat is een ionenuitwisseling met de oxydefilm uit te voeren, gedurende een voldoende tijdsperiode om een hechtende film van een chalcogenideverbinding van het metaal
15 of de metalen te vormen.

3. Werkwijze volgens conclusies 1 - 2, met het kenmerk, dat het mengsel van water en een wateroplosbare koolwaterstof verder een koolwaterstof/waterverhouding van ongeveer 90% koolwaterstof - 10% water, tot ongeveer 50% koolwaterstof - 50% water heeft.
20

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de water-oplosbare koolwaterstof methanol, ethanol, aceton of een mengsel daarvan omvat.

5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 2, met het kenmerk, dat het metaalzout een nitraatzout is.
25

6. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het geprotoneerde gasvormige chalcogenide waterstofsulfide, waterstofselenide, waterstoftelluride of mengsels daarvan omvat.

7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 2, met het kenmerk, dat de oplossing een molariteit heeft tussen 0,005 en 0,010 molair.
30

8. Werkwijze voor het vervaardigen van een selectief absorberend oppervlak voor het efficiënt omzetten van zonlicht-energie in warmte-energie, met het kenmerk, dat de volgende trap-

pen worden omvat:

het voorzien van een reflecterend, thermisch geleidend substraat voor het daarop afzetten van het selectieve absorberende oppervlak;

5 het verhitten van het substraat tot een temperatuur van 400 - 500°C;

het voorzien van een oplossing van een nitraatzout van tenminste een metaal gekozen uit ijzer, koper, cadmium, zink en nikkel, opgelost in een mengsel van methanol en water;

10 het verstuiven van de oplossing;

het in aanraking brengen van het verhitte substraat met de verstoven oplossing in een zuurstofhoudende omgeving ter vorming van een hechtende film bestaande uit een oxyde van het metaal of de metalen;

15 het gloeien van de oxydefilm bij een temperatuur van ongeveer 325°C gedurende 30 min in aanwezigheid van een geprotoneerd gasvormig chalcogenide van selenium, tellurium, zwavel of een mengsel daarvan, waardoor de oxydefilm een ionenuitwisseling met het chalcogenide ondergaat onder vorming van een
20 hechtende film van een chalcogenideverbinding van het metaal of de metalen.

9. Werkwijze voor het vervaardigen van een heterojunctie zonnecel, met het kenmerk, dat deze omvat:

het voorzien van een N-type siliciumsubstraat;

25 het verhitten van het substraat tot een temperatuur van ongeveer 400 - 500°C;

het voorzien van een oplossing van een nitraatzout van ijzer of koper in een mengsel van methanol en water;

het verstuiven van de oplossing;

30 het in aanraking brengen van het verhitte substraat met de verstoven oplossing in een zuurstofhoudende omgeving gedurende ongeveer 5 min ter vorming van een hechtende film bestaande uit een oxyde van koper en ijzer;

het gloeien van de oxydefilm in een gasvormig

mengsel van waterstofdissulfide en stikstof ter vorming van een hechtende film bestaande uit Cu_5FeS_4 , waardoor een heterojunctie wordt gevormd tussen het N-type silicium en het koperijzersulfide.

10. Werkwijze ter vervaardiging van metaaloxidedefilm

- 5 met een voorafbepaalde oxydatietoestand ten gebruike in een zonnecel, met het kenmerk, dat deze werkwijze de volgende trappen omvat:

het voorzien van een substraat voor het afzetten van de film;

- 10 het verhitten van het substraat tot een temperatuur tussen 400 en 500°C;

- het voorzien van een oplossing van een nitraatzout van tenminste een metaal gekozen uit ijzer, koper, nikkel, kobalt, cadmium, zink, molybdeen of mengsels daarvan in oplossing met een mengsel van een voorafbepaalde hoeveelheid water en een wateroplosbare koolwaterstof;
- 15

het verstuiven van de oplossing;

- het in aanraking brengen van het verhitte substraat met het verstoven mengsel in een zuurstofhoudende omgeving ter vorming van een hechtende dunne film die bestaat uit een oxyde van het metaal of de metalen waarbij de oxydatiegraad van de dunne film afhankelijk is van de voorafbepaalde verhouding van het water tot het koolwaterstofgehalte in het mengsel.
- 20

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk,

- 25 dat het nitraatzout kopernitraat omvat en het mengsel 90 vol.% methanol omvat, waarbij na het in aanraking brengen van het verhitte substraat met de verstoven oplossing een hechtende film van Cu_2O wordt gevormd.