

Estudio comparativo de la degradación de celdas solares de CdTe con CdS procesado por CBD y CSVT

R. Mendoza-Pérez^a, J. Aguilar Hernández^b, G. Contreras-Puente^b y J. Sastre-Hernández^b

^a Universidad Autónoma de la Ciudad de México,

Av. Prolongación San Isidro Num. 151; Col. San Lorenzo Tezonco, 09790; México, D.F.

Tel. 58501901, Ext. 14243. Fax. 58502100

e-mail: kayabix@yahoo.com.mx; rogelio.mendoza@uacm.edu.mx

^b Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN,

Edificio 9, UPALM; Col. Lindavista, 07738, México, D.F.

Recibido el 30 de enero de 2012; aceptado el 28 de junio de 2012

En este trabajo presentamos un estudio comparativo de la degradación de celdas solares de película delgada de CdS/CdTe, con el Sulfuro de Cadmio (CdS) depositado por las técnicas Depósito por Baño Químico (CdS-CBD) y Transporte de Vapor en Espacio Cercano (CdS-CSVT), en ambos casos la capa de Teluro de Cadmio (CdTe) fue depositada por CSVT y tanto el CdS como el CdTe fueron sometidos al mismo tratamiento térmico (TT) con Cloruro de Cadmio (CdCl₂). En las celdas solares CdS-CBD, el CdS fue depositado a diferentes relaciones de azufre con respecto al cadmio (S/Cd) en el baño químico; mientras que en las celdas solares CdS-CSVT, el CdS fue depositado a diferentes tiempos, para lograr espesores similares a las celdas solares CdS-CBD. La eficiencia fotovoltaica inicial de la mejor celda solar CdS-CBD fue de 12.3% para la muestra de CdS con relación S/Cd=5:1, mientras que la eficiencia fotovoltaica inicial de la mejor celda solar CdS-CSVT fue de 11.2% para la muestra de CdS con espesor de 140 nm antes del TT-CdCl₂. Las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT obtenidas hace 6 años fueron periódicamente caracterizadas por transmitancia óptica, fotoluminiscencia, eficiencia cuántica espectral (QE) y corriente en función del voltaje (I vs. V); las mediciones muestran la degradación de estos dispositivos fotovoltaicos sometidos a la intemperie.

Descriptores: Celdas solares; CdS/CdTe; degradación; eficiencia fotovoltaica.

In this work we presented a comparative study of the degradation of thin films solar cells of CdS/CdTe, with the Cadmium Sulfide (CdS) deposited by Chemical Bath Deposition (CdS-CBD) and Closed Space Vapor Transport (CdS-CSVT) techniques, in both cases the Cadmium Telluride (CdTe) thin film was deposited by CSVT and both the CdS and CdTe were submitted at the same heat treatment (TT) with Cadmium Chloride (CdCl₂). In the CdS-CBD solar cells, the CdS was deposited at different relations of sulfur with respect to cadmium (S/Cd) in chemical bath; wherever the CdS-CSVT solar cells, the CdS was deposited at different times for obtained the similar thickness to CdS-CBD solar cells. The initial photovoltaic efficiency of the best CdS-CBD solar cells was 12.3% for the sample with relation S/Cd=5:1 and the initial photovoltaic efficiency of the best CdS-CSVT solar cells was 11.2% for CdS sample with the thickness of 140 nm before TT-CdCl₂. The solar cells CdS-CBD and CdS-CSVT obtained 6 years ago were characterization regularly by optical transmittance, photoluminescence, spectral quantum efficiency (QE) and current function voltage (I vs. V); the measurements shows the degradation in these photovoltaic devices submitted at exposed to the weather.

Keywords: Solar cells; CdS/CdTe; degradation; photovoltaic efficiency.

PACS: 61.82; 72.80.Ey; 73.61.Ga; 78.55.Et; 84.60.Jt.

1. Introducción

Las celdas solares policristalinas de CdS/CdTe tienen en la actualidad una eficiencia fotovoltaica del 17.3% [1]. Por su simplicidad, bajo costo en su procesamiento y buenos resultados las celdas solares de CdTe son consideradas una excelente opción para la conversión fotovoltaica y la producción a gran escala de módulos fotovoltaicos basados en esta tecnología [2]. La vida media de los paneles fotovoltaicos del tipo CdS/CdTe va desde los 20 hasta los 30 años dependiendo de los materiales involucrados, la técnica de depósito, el tipo de encapsulado, el lugar donde estén expuestos dichos paneles, la cantidad de radiación solar, la temperatura a la que se encuentren, entre otros factores [3].

La eficiencia fotovoltaica y la estabilidad en la respuesta eléctrica de las celdas solares del tipo CdS/CdTe dependen

de gran manera del tipo de material usado como contacto posterior. Debido a la alta afinidad electrónica del CdTe ($\chi = 4.28$ eV) la elección de un metal con función de trabajo > 5.7 eV es necesaria para formar un contacto óhmico entre el CdTe y el metal [4]. Entre los contactos mas utilizados están: Cu/Au [5], ZnTe [6], Cu/Mo [7]; sin embargo, una desventaja del Cu como contacto posterior es debido a que su pequeño radio atómico 1.28 Å permite su interdifusión a través de la fronteras de grano del CdTe. La pérdida en la estabilidad fotoeléctrica de las celdas solares de CdS/CdTe, principalmente por el decremento en la respuesta del factor de llenado (FF) en la curva I vs. V, se ha demostrado que esta estrechamente relacionada con el uso del Cu como contacto posterior; puesto que el Cu usado como contacto posterior en celdas solares CdS/CdTe en algunos casos forma un contacto diodo en inversa lo que provoca el llamado “roll-over” en la curva I vs. V, limitando la eficiencia fotovoltaica [8].

2. Desarrollo experimental

Los substratos son vidrios conductores TCO Pilkington de 3 mm de espesor con $\text{SnO}_2\text{:F}$ de 500 nm de espesor y una resistencia de 10 ohm por cuadro; dichos substratos fueron limpiados con agua destilada, detergente alcalino bajo en grasa y alcohol isopropílico.

El CdS-CBD fue depositado en un contenedor de 150 ml a 75°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) de temperatura en el baño químico con las siguientes concentraciones de los reactivos constantes durante cada experimento: NH_3 (2.3 mol/l), NH_4Cl (2×10^{-2} mol/l) y CdCl_2 (2.4×10^{-3} mol/l); para cambiar la relación azufre (S) con respecto al Cadmio (Cd) se varió la concentración de tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ en la solución del baño químico, para valores de S/Cd= 1:1, 2.5:1 y 5:1, ver Tabla I.

Las películas CdS-CSVT se depositaron con espesores similares a las muestras CdS-CBD. Los tiempos de depósito fueron de 100, 120 y 140 segundos con espesores de 110, 120 y 140 nm, respectivamente. Esta técnica de depósito consiste en que el material CdS en forma de polvo es sublimado por la diferencia de temperaturas entre el bloque fuente y substrato en una atmósfera de Argón (gas inerte), por debajo de su presión de vapor; para después condensar sobre el substrato conductor (vidrio/ SnO_2). La distancia entre la fuente y el substrato es de aproximadamente 2 mm y la razón de crecimiento para el CdS está entre 40 y 60 nm/min. La presión en la cámara fue de 100 mTorr (13.3 Pa) de Ar con temperatura de substrato $T_s=450^\circ\text{C}$. La T_s para las muestras de CdS-CSVT es mayor que para las muestras CdS-CBD, por lo que estas muestras presentan una mejor calidad cristalina con respecto a las muestras CdS-CBD.

Tanto a las celdas solares CdS-CBD como las CdS-CSVT; se les depósito CdTe por CSVT usando polvo de CdTe con 99.999% de pureza; en una atmósfera de Ar y O_2 (50+50%), presión de vacío de 1×10^{-5} Torr, con tiempo de depósito de 3 minutos y temperatura substrato de 550°C , respectivamente. Con estas condiciones el espesor promedio de las películas de CdTe fue de aproximadamente 3.5 μm . A las películas de CdS y CdTe se les depositaron 180 nm de CdCl_2 a una temperatura de substrato de 200°C ; y fueron tratadas térmicamente a 400°C por 30 minutos en aire. Los contactos metálicos posteriores fueron evaporados térmicamente al vacío con 2 nm de Cu y 350 nm de Au en 0.08 cm^2 y tratados térmicamente en una atmósfera de Ar a 180°C .

El espesor (d) fue medido por un perfilometro Ambios XP 100 (± 1 nm de resolución). La transmitancia óptica fue

medida con un espectrofotómetro de doble haz UV-VIS Shimadzu 3101-PC. La eficiencia cuántica espectral (QE) se midió con una lámpara de tungsteno; un monocromador con un control de motor de pasos, una red de difracción, un amplificador "lock-in" (LIA en interface con la PC). La fotoluminiscencia fue realizada por un doble monocromador Mca. SPEX Mod. 1403, un foto-multiplicador RCA-C31034 acoplado al contador de fotones y enfriado termoelectricamente; un láser de Argón Ar^+ enfocado con lente cilíndrica en $\lambda=457.9 \text{ nm}$, 2.71 eV e intensidad del láser de 10 mW. Mca. Spectra Physics Mod. 2020, en interface con una PC. La caracterización I vs. V fue realizada bajo iluminación AM1.5 (100 mW/cm^2) y en condiciones de oscuridad. Las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT solo estuvieron en condiciones de iluminación durante las mediciones I vs. V.

Las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT durante todo el periodo de medición se mantuvieron en los laboratorios de caracterización a la intemperie (sin encapsulado), sometidas al medio ambiente de la ciudad de México, por lo que quedaron expuestas a las condiciones medioambientales y de gases contaminantes de la ciudad de México. Entre algunas de las condiciones atmosféricas de la ciudad de México son: temperatura promedio al mediodía entre 10 y 25°C , por ciento de humedad relativa entre el 70 y 85%, presión atmosférica promedio cercana a los 780 mm Hg, radiación solar de 85.5 mW/cm^2 ; algunas concentraciones promedio de los principales contaminantes en la ciudad de México son: ozono (O_3 -0.175 ppm), monóxido de carbono (CO -4.5 ppm), dióxido de nitrógeno (NO_2 -0.15 ppm), dióxido de azufre (SO_2 -0.06 ppm) y partículas suspendidas PM_{10} ($125 \mu\text{g/m}^3$) [9,10].

3. Resultados

A continuación se muestran y comparan las mediciones de hace 6 años y actuales de transmitancia óptica, fotoluminiscencia y eficiencia cuántica espectral (QE) de las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT obtenidas hace 6 años. Para la característica I vs. V; además, de presentar los resultados de hace 6 años y actuales, se muestra la evolución de la curva I vs. V en función del tiempo para la muestra CdS-CBD con mejor eficiencia fotovoltaica, mismo comportamiento que tiene la celda solar CdS-CSVT. Las mediciones evidencian la degradación de estos dispositivos fotovoltaicos (sin encapsulamiento) sometidos al medio ambiente de la ciudad de México, al disminuir sus parámetros eléctricos con el tiempo.

TABLA I. Concentración de tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ para las relaciones nominales S/Cd=1:1, 2.5:1 y 5:1 de las muestras CdS-CBD.

S/Cd	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (mol/L)	Tiempo (min)
1.0	2.4×10^{-3}	100
2.5	6.0×10^{-3}	110
5.0	1.2×10^{-2}	130

TABLA II. Comparación de las propiedades físicas entre CdS-CBD y el CdS-CSVT con las mejores respuestas fotovoltaicas.

Muestra	Espesor d (nm)	Tamaño de grano (nm)	T_{prom} (%)		BGE (eV)
			2005	Actual	
CdS-CSVT	140	68.5	84.2	81.1	2.49
CdS-CBD	130	47.2	85.0	80.9	2.52

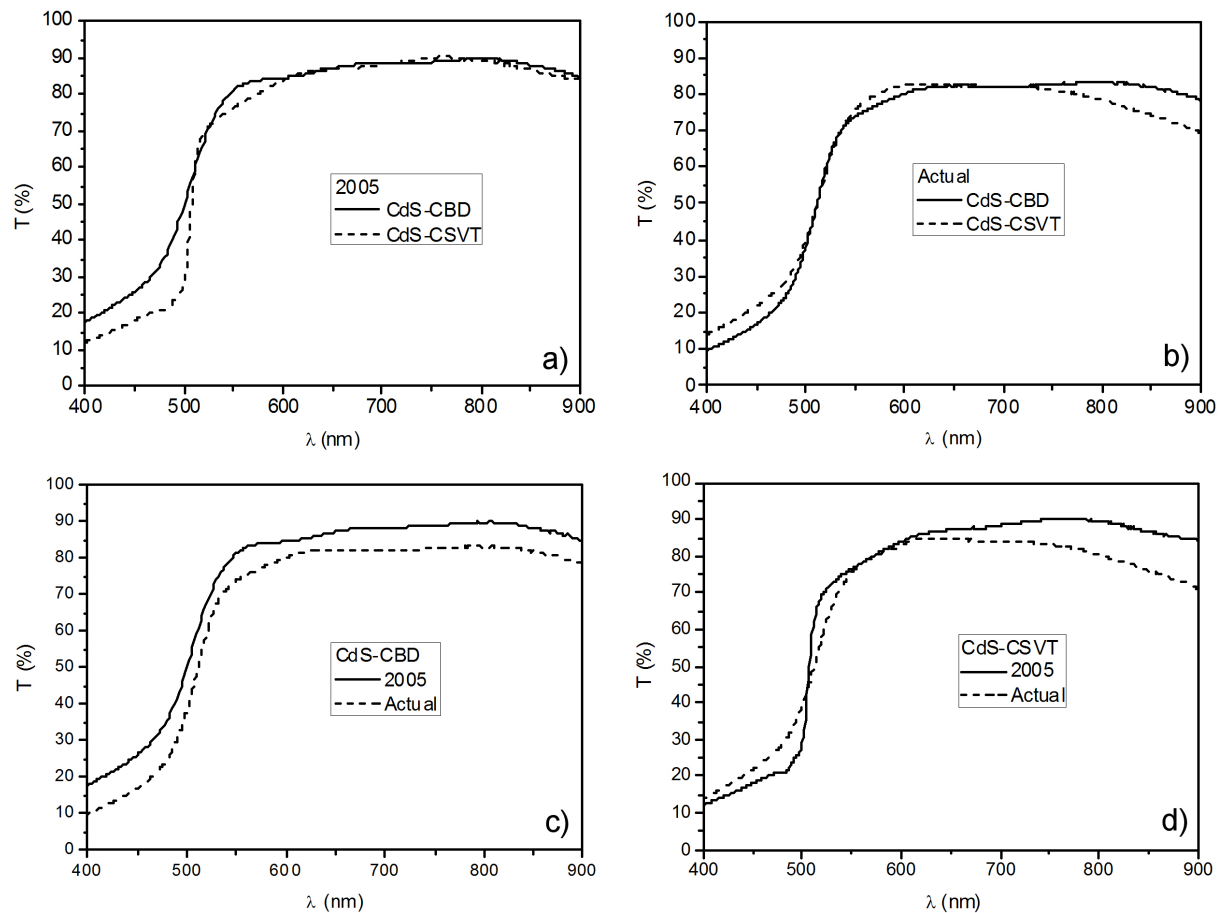


FIGURA 1. Comparación de los espectros de transmitancia óptica de las muestras CdS-CBD con S/Cd=5:1 y CdS-CSVT con $d=140$ nm: a) en el 2005, b) actual, c) CdS-CBD en el 2005 y actual y d) CdS-CSVT en el 2005 y actual.

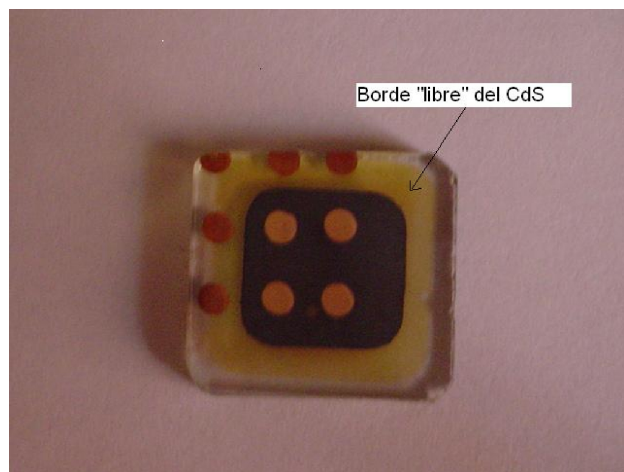


FIGURA 2. Celda solar CdS-CSVT, que muestra el borde de CdS "libre" donde se midió recientemente transmitancia óptica y fotoluminiscencia del CdS.

Algunas propiedades ópticas y morfológicas entre la mejor celda CdS-CBD relación S/Cd=5:1 y la mejor celda CdS-CSVT con $d=140$ nm se muestran en la Tabla II.

En la Fig. 1, se muestran las curvas de la transmitancia óptica para la celda solar CdS-CBD con S/Cd=5:1 y la celda

solar CdS-CSVT con $d=140$ nm, hace 6 años y en la actualidad. Como se observa en dichas curvas; existe una pérdida de entre 3 y 4 % en la transmitancia del CdS después de 6 años, en la Fig. 1a) en el 2005 se observa una mejor transmitancia en la región de longitud de onda corta para la muestra de CdS-CBD en comparación con la muestra CdS-CSVT; pero, para estas mismas muestras la transmitancia actual es mejor para la muestra CdS-CSVT con respecto a la muestra CdS-CBD en la misma región de longitud de onda, ver Fig. 1b). La Fig. 1c), muestra la transmitancia óptica de la muestra CdS-CBD hace 6 años y en la actualidad y se observa prácticamente la misma disminución en la transmitancia a lo largo de todo el intervalo de longitud de onda. Por último en la Fig. 1d) se muestra la transmitancia óptica de la muestra CdS-CSVT hace 6 años y en la actualidad, con pérdida de la transmitancia en la región de longitud de onda larga.

Los espectros de transmitancia de hace 6 años para estas celdas solares fueron realizados cuando solo se habían procesado las capas de CdS por CBD y CSVT y los espectros de transmitancia actual se midieron una vez procesadas las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT en el borde de CdS "libre" para cada una de estas celdas solares, ver Fig. 2.

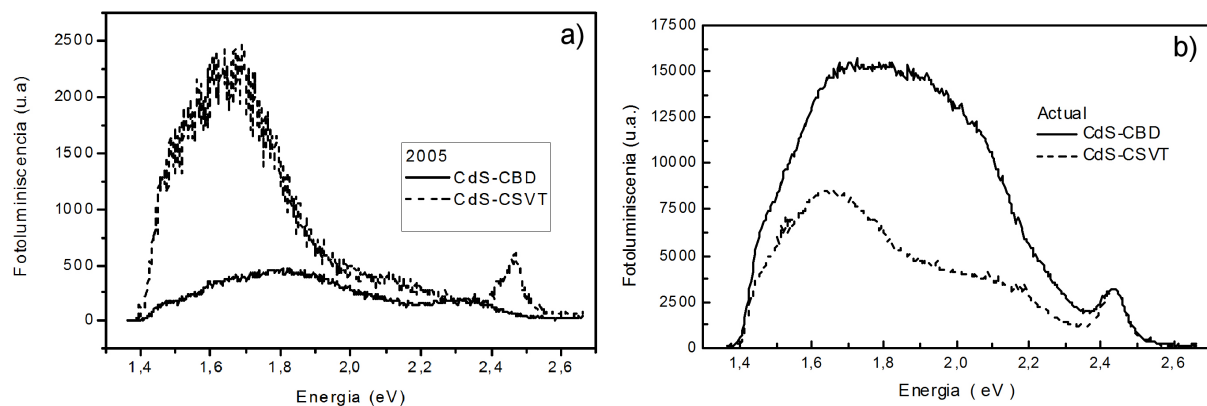


FIGURA 3. Espectros de fotoluminiscencia normalizados a temperatura ambiente (300 K) de las muestras CdS-CBD and CdS-CSVT con TT-CdCl₂: a) en el 2005 y b) actual.

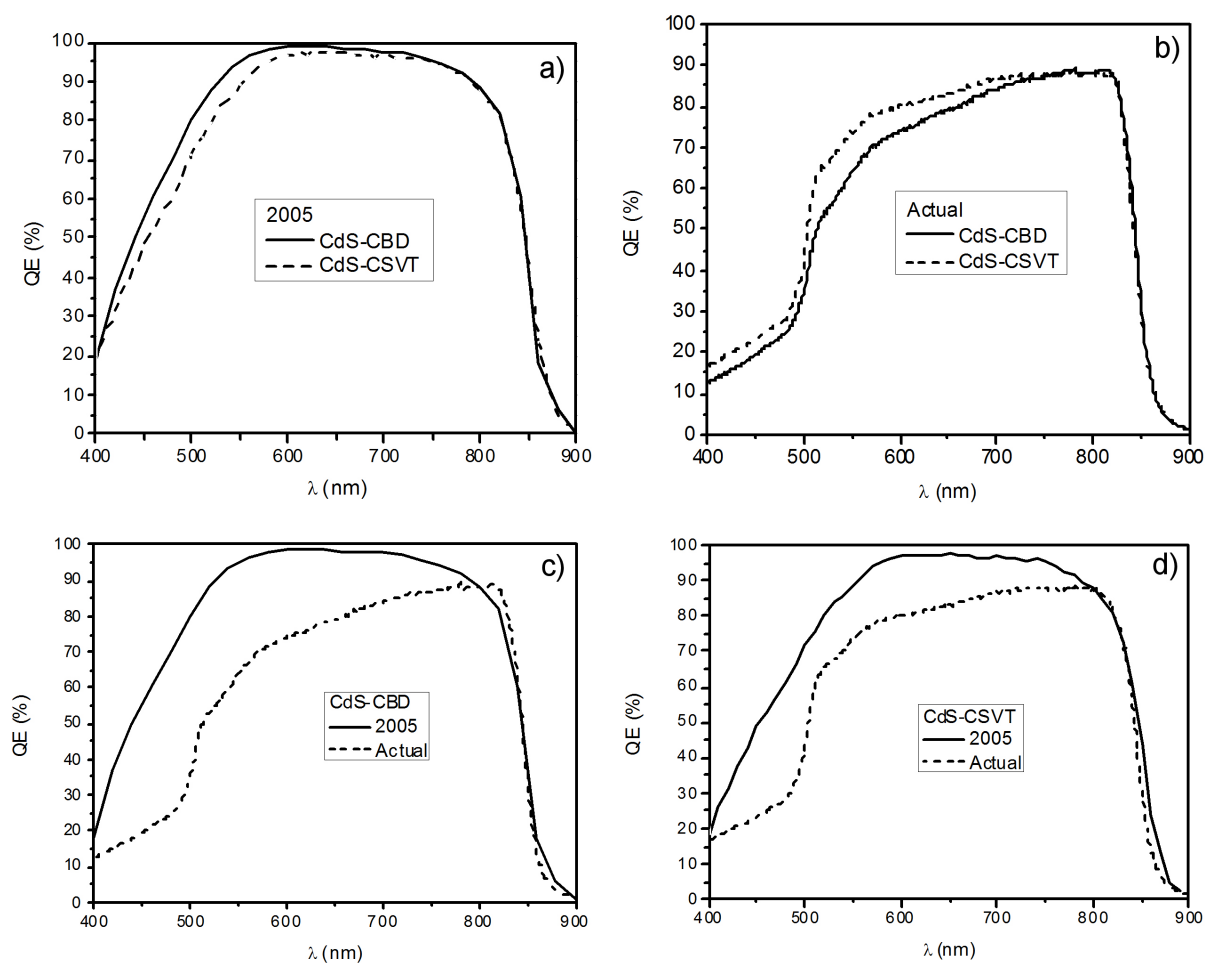


FIGURA 4. Espectros de QE para las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT con mejor respuesta fotovoltaica: a) en 2005, b) actual, c) CdS-CBD en 2005 y actual y d) CdS-CSVT en 2005 y actual.

En la Fig. 3a) se muestran espectros típicos de fotoluminiscencia a temperatura ambiente (300 K) de muestras CdS por CBD y CSVT después del tratamiento térmico con CdCl₂, en 2005 y actual. Al igual que las mediciones de transmitancia óptica, los espectros de fotoluminiscencias de hace 6 años para estas celdas solares fueron realizados

cuando solo se había procesado la capa de CdS por CBD y CSVT; mientras que los espectros de transmitancia actual se midieron una vez procesadas las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT en el borde de CdS “libre” para cada una de estas celdas solares (Fig. 2).

TABLA III. Parámetros eléctricos de celdas solares CdS-CBD, relaciones 1:1, 2.5:1 y 5:1 en 2005.

Muestras CdS-CBD	R_s	R_p	V_{oc}	J_{sc}	FF (%)	η (%)
S/Cd	($\Omega\text{-cm}^2$)	($\Omega\text{-cm}^2$)	(volts)	(mA/cm ²)		
1/1	6.8	318	0.617	20.8	55.2	7.1
2.5/1	4.4	800	0.690	21.8	55.5	8.3
5/1	2.9	757	0.740	23.8	70.5	12.3

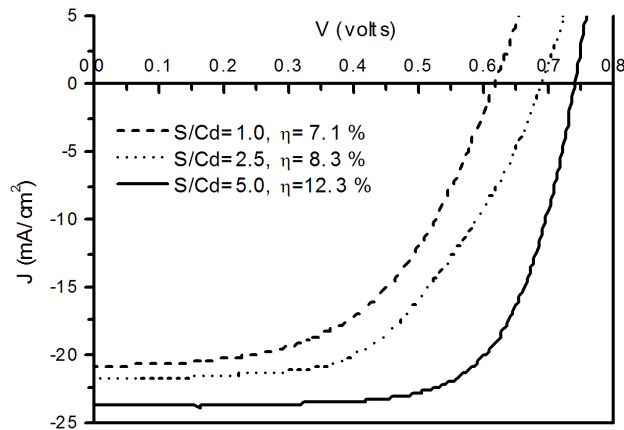


FIGURA 5. Curvas I vs. V para las celdas solares CdS-CBD con relaciones 1:1, 2.5:1 y 5:1 en el 2005.

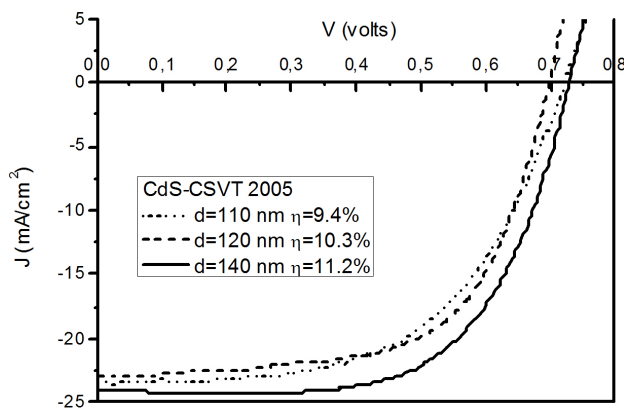


FIGURA 6. Curvas I vs. V para celdas solares CdS-CSVT con espesores 110, 120 y 140 nm en 2005.

La señal de fotoluminiscencia de las muestras CdS-CBD y CdS-CSVT con TT-CdCl₂, presenta la banda roja asociada a las vacancias de azufre localizada alrededor de 1.66 eV y

la banda asociada al ancho de banda prohibida E_g de energía propio del CdS localizada en 2.49 eV.

La Fig. 3b) muestra los espectros de fotoluminiscencia de estas mismas celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT al paso del tiempo; se observa en ambas muestras, pero con mayor intensidad en la muestra CdS-CBD un incremento de la densidad de defectos al aumentar el ancho de la banda “roja” asociada a la vacancia de azufre (1.6-1.85 eV) y la aparición de la banda “amarilla” asociada al azufre intersticial (2.2 eV).

La Fig. 4, muestra los espectros de la eficiencia cuántica espectral (QE) para las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT con la mejor respuesta fotovoltaica, hace 6 años y en la actualidad. En dichos espectros se observa que; existe una disminución de la QE después de 6 años. En la Fig. 4a) se observa un mayor valor de la QE en la región longitud de onda corta para la celda solar CdS-CBD en comparación con la celda solar CdS-CSVT; sin embargo, para estas mismas celdas solares, Fig. 4b), la QE actual es mejor para la celda solar CdS-CSVT con respecto a la muestra CdS-CBD en la misma región de longitud de onda. La Fig. 4c) muestra la QE de la celda solar CdS-CBD hace 6 años y en la actualidad, la Fig. 4d) muestra la QE de la celda solar CdS-CSVT hace 6 años y en la actualidad, de estos espectros se observa que disminuye mas la QE para la celda solar CdS-CBD en comparación con la celda solar CdS-CSVT. Para ambas celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT se observa que después de 6 años la QE disminuye principalmente en la región de longitud de onda asociada al CdS y al ternario CdS_{1-x}Te_x y en menor medida al CdTe.

En las Tablas III y IV, se muestran los parámetros eléctricos de las celdas solares CdS-CBD con relaciones: 1:1, 2.5:1 y 5:1 y CdS-CSVT para espesores de 110, 120 y 140 nm, medidos en el 2005. En las Figs. 5 y 6, se muestran sus respectivas curvas I vs. V de las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT.

TABLA IV. Parámetros eléctricos de celdas solares CdS-CSVT, espesores 110, 120 y 140 nm en 2005.

Muestras CdS-CSVT	R_s	R_p	V_{oc}	J_{sc}	FF (%)	η (%)
d(nm)	($\Omega\text{-cm}^2$)	($\Omega\text{-cm}^2$)	(volts)	(mA/cm ²)		
110	3.6	350	0.700	22.5	56.0	9.4
120	5.6	813	0.717	23.0	60.0	10.3
140	5.7	750	0.724	24.0	65.0	11.2

TABLE V. Comparación de la respuesta eléctrica de las mejores celdas solares con CdS-CBD y CdS-CSVT medidos en 2005 y en la actualidad.

Muestra	V_{oc} (V)		J_{sc} (mA/cm ²)		FF		η (%)		Degradation (%)
	2005	Actual	2005	Actual	2005	Actual	2005	Actual	
CdS-CBD	0.740	0.689	23.8	17.2	0.70	0.40	12.3	5.4	56
CdS-CSVT	0.724	0.699	24.0	18.6	0.65	0.48	11.2	5.8	48

TABLA VI. Comparación de los diferentes parámetros eléctricos para la muestra CdS-CBD con relación 5:1, del 2005 y hasta la actualidad.

S/Cd=5:1	R_s (Ω -cm ²)	R_p (Ω -cm ²)	V_{oc} (volts)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
December 2005	4.8	926	0.740	23.8	0.70	12.3
December 2006	6.0	1080	0.716	21.3	0.64	10.7
December 2007	8.5	832	0.720	20.2	0.63	9.2
December 2008	18.8	912	0.740	22.0	0.51	8.4
December 2009	49.0	217	0.707	21.5	0.45	6.8
December 2011	108	309	0.689	17.2	0.40	5.4

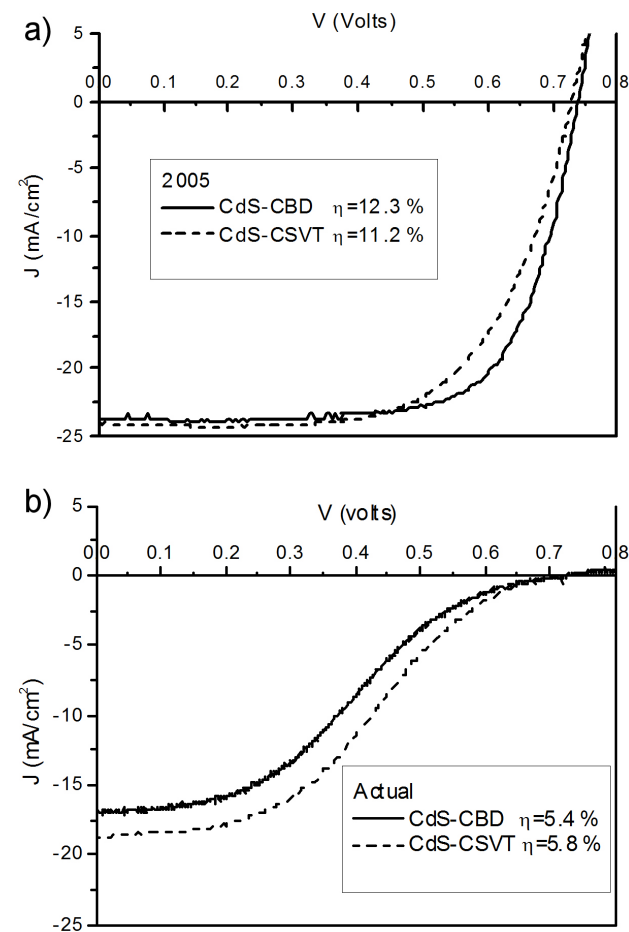


FIGURA 7. Curvas I vs. V de las mejores celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT en: a) 2005 y b) actual.

En la Fig. 7a) y b) se muestra la curva I vs. V para las mejores celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT medidas en 2005 y en la actualidad. En la Tabla V se muestra la compara-

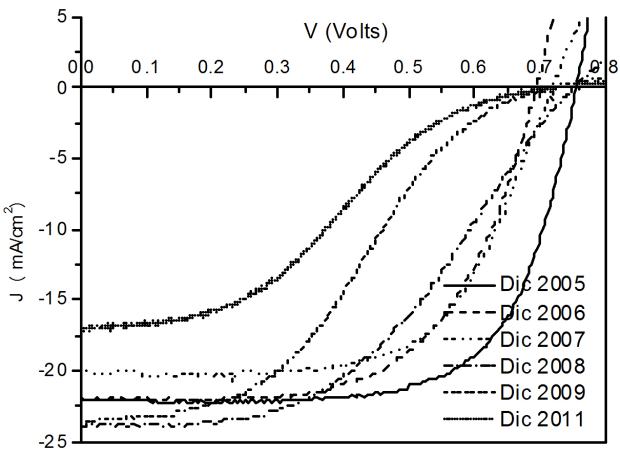


FIGURA 8. Curva I vs. V para la muestra CdS-CBD con relación 5:1, desde 2005 y hasta la actualidad.

ción de los parámetros eléctricos de las celdas solares medidos en el 2005 y actuales. Como se observa hay una disminución de todos los parámetros eléctricos al paso del tiempo de ambas celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT sometidas a la intemperie.

En la Tabla VI y la Fig. 8, se muestran los parámetros fotovoltaicos y la curva I vs. V de la celda solar CdS-CBD desde el 2005 hasta la actualidad, se observa que a partir del segundo año de procesada la celda solar CdS-CBD aparecer el efecto roll-over.

4. Conclusiones

La eficiencia inicial de la celda solar CdS-CBD fue de 12.3% con S/Cd=5 y la eficiencia inicial de la celda solar CdS-CSVT fue de 11.2% con d_{CdS} = 140 nm.

Las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT (sin encapsulamiento) se mantuvieron a la intemperie, dichas celdas so-

lares fueron medidas en la actualidad y se encontró que la eficiencia fotovoltaica desde el 2005 hasta la fecha disminuyó cerca de 50%, siendo mayor el porcentaje de degradación en la celda solar CdS-CBD (56%) con respecto a la celda solar CdS-CSVT (48%).

La variación en el tiempo de los parámetros eléctricos de las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT muestra la degradación de estos dispositivos fotovoltaicos a la intemperie, atribuido principalmente a la degradación del CdS, como la muestran las mediciones de transmitancia óptica del CdS, la fotoluminiscencia al CdS y la eficiencia cuántica espectral en la región del CdS y del ternario $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$.

Encontramos de los espectros de fotoluminiscencia que en la celda solar CdS-CBD y en la CdS-CSVT aparece la banda asociada al azufre intersticial al paso del tiempo como muestra de la degradación del CdS, también se observa que la muestra CdS-CBD tiene una mayor densidad de defectos

asociados a las vacancias de azufre. Al paso del tiempo las celdas solares CdS-CBD y CdS-CSVT presentan una disminución en la señal de la eficiencia cuántica espectral principalmente en la región de longitud de onda asociada al CdS y al compuesto ternario $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ probablemente asociado al aumento de la densidad de defectos que disminuyen los portadores de carga encargados de la fotocorriente y que se evidencia en los parámetros fotovoltaicos de la curva I vs. V; J_{sc} , V_{oc} , FF y η .

Lo anterior pone de manifiesto la importancia de un adecuado encapsulado en estos dispositivos pues al estar sometidas al medio ambiente de la ciudad de México se reducen su vida útil.

Acknowledgments

Trabajo apoyado por el ICyT- DF, proyecto PICCO10-65.

1. First Solar, "First solar sets world record for CdTe solar PV efficiency" (2011), <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=593994>.
2. A. Bosio, D. Menossi, S. Mazzamuto and N. Romeo, *Thin Solid Films* **519** (2011) 7522-7525.
3. J. A. del Cueto, J. Pruett and D. Cunningham, *Conference paper NREL* (NREL/CP-520-33543, Mayo 2003).
4. N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi y V. Canevari, *Thin Solid Films* **361-362** (2000) 327-329.
5. C. S. Ferekides, V. Viswanathan, D. L. Morel, *RF sputtered back contacts for CdTe/CdS thin film solar cells; 26th Photovoltaic Solar Energy Conference, Anaheim* (1997) 423-426.
6. J. Tang, D. Mao, T. R. Ohno, V. Kaydanov, J. U. Trefny, *Properties of ZnTe:Cu thin films and CdS/CdTe/ZnTe solar cells; 26th* (Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim 1997), (Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Publication, 439-442).
7. N. Romeo, A. Bosio y V. Canevari, *International Journal of Sustainable Energy Issue* **12** (1992) 183-186.
8. D. Bonnet y P. V. Meyers, *J. Mater Res.* **13** (1998) 2740-2753.
9. G.B. Raga, D. Baumgardner, T. Castro, A. Martínez-Arroyo, y R. Navarro-González, *Atmospheric Environment* **35** (2001) 4041-4058.
10. La calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México 1986-2006, (Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, Ciudad de México 2007).