

## CARACTERIZACION SUPERFICIAL DE PELICULAS DE OXIDOS DE Co y Co-Fe

### SUPERFICIAL CHARACTERIZATION OF Co AND Co-Fe OXIDE FILMS

E. Barrera-Calva<sup>1\*</sup>, J. C. Martínez-Flores<sup>1</sup>, A. Avila-García<sup>2</sup>, S. Rodil<sup>3</sup>, L. Huerta-Arcos<sup>3</sup>  
y T. Viveros-García<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-I Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, México, D.F., 09340*

<sup>2</sup> *Departamento de Electrónica del Estado Sólido. CINVESTAV, IPN*

<sup>3</sup> *Instituto de Investigación de Materiales, UNAM.*

Recibido 11 Octubre 2004; Aceptado 27 Mayo 2005

#### Resumen

En este trabajo, se presenta la caracterización química y óptica de películas selectivas para usarse en la conversión fototérmica de la energía solar. Las películas de óxido de cobalto y cobalto hierro se prepararon por la técnica de rocío pirolítico sobre sustratos de acero. Se describen las condiciones de la preparación experimental de las muestras estudiadas y se evalúan sus propiedades ópticas solares, por medio de la medición de la reflectancia espectral de las muestras, en la zona del UV-Vis e Infrarrojo. Se usó la técnica de microscopía de fuerza atómica para conocer la morfología superficial y los parámetros de rugosidad de las muestras preparadas. También se realizó un estudio de XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) para determinar la composición química de la superficie. Por último, se realizó un estudio por elipsometría espectroscópica, proponiendo una microestructura basada en los estudios de XPS y AFM (para la composición y rugosidad superficial, respectivamente) y en la naturaleza metálica de la película depositada para la elección de un modelo matemático que describa la respuesta óptica de la película. Finalmente se evalúan las propiedades ópticas de la película depositada sobre el sustrato, (previo análisis al sustrato) mediante un ajuste del modelo elegido y la estructura propuesta a los parámetros elipsométricos.

*Palabras clave:* películas selectivas, propiedades ópticas del óxido de cobalto, elipsometría espectroscópica.

#### Abstract

In this work the optical and chemical characterizations of films to be used as selective materials for the photothermal conversion of solar energy are presented. Thin films of Co and Co-Fe oxides were prepared by spray pyrolysis on steel substrates. The experimental conditions of preparation are described. The solar optical properties were evaluated from measurements of the spectral reflectance of the samples in the UV-Vis and near-mid-infrared ranges. Atomic Force Microscopy was used to determine the surface morphology and the roughness parameter of the samples. An XPS study was done in order to find the chemical composition of the surface. Finally, by modeling the results of spectroscopic ellipsometry measurements, structures for the distinct layer-substrate systems are proposed to fit the experimental data. From this model, the optical constants of the thin films were determined as a function of wavelength in the visible range.

*Keywords:* selective films, optical properties of cobalt oxide, spectroscopy ellipsometry.

#### 1. Introducción

Cuando se revisa la literatura especializada sobre la preparación y caracterización de óxidos metálicos sobre sustratos metálicos por la técnica de rocío pirolítico, en general, se encuentran reportados pocos estudios (Avila y col., 2004), en comparación al caso de la preparación de películas sobre sustratos de

vidrio o materiales amorfos similares (Pethkar y col., 1993 y Patil y col., 1996). Los trabajos de óxido de Co por rocío pirolítico se han realizado principalmente sobre sustratos de vidrio, partiendo principalmente de reactivos precursores caros (Jergel y col., 1997). Las aleaciones de óxido de Co-Fe han sido poco estudiadas no encontrándose reportes de propiedades ópticas solares así como ninguna caracterización química

\*Autor para la correspondencia: E-mail: [ebc@xanum.uam.mx](mailto:ebc@xanum.uam.mx)  
Tels: (55) 58044644/4645 Fax: (55) 58044900

detallada (Jergel y col. 1997; Granqvist 1991). Para obtener materiales para aplicaciones fototérmicas solares, se requiere más información técnica acerca de películas selectivas depositadas sobre metales con técnicas relativamente simples, como es el caso del rocío pirolítico. Esta técnica, la cual requiere de equipo de bajo costo y con bajo consumo de reactivos, presenta amplias posibilidades de usarse para la producción comercial (Granqvist, 1991).

Muchos de los fabricantes de colectores solares nacionales utilizan en su mayoría sustratos metálicos en sus sistemas de colectores solares, que recubren con un pigmento orgánico que no cuenta con las propiedades ópticas adecuadas para la conversión fototérmica de la luz solar. En este trabajo se presentan los resultados de la preparación de películas de óxido de Co y aleaciones de óxido de Co:Fe, depositados en acero, mediante la técnica de rocío pirolítico neumático. Mediante estudios de preparación y caracterización de nuevos recubrimientos selectivos, se aportan los conocimientos y la metodología aplicables directamente a usuarios que requieren de estos materiales selectivos para su aplicación en la captación de energía solar térmica.

## 2. Metodología

Los sustratos de acero inoxidable tipo 304, se preparan con pulido mecánico utilizando lijas de diferentes granulometrías, hasta terminar con una del número 600. Posteriormente, las muestras se someten a un proceso químico de limpieza mediante inmersión en alcohol etílico por 5 minutos bajo ultrasonido. Para la preparación de las películas selectivas de óxido de Co (Co) y óxido de Co-Fe, sobre acero, (CoFe), por la técnica de rocío pirolítico, se utilizan disoluciones acuoso-alcohólicas de sales inorgánicas de Co y Fe. La solución del rocío para las películas de Co, consistió en preparar una solución de nitrato de cobalto 0.05 M con

relación de volúmenes 3:1 etanol:agua. La solución para las películas de CoFe consistió en una mezcla de nitrato de cobalto 0.05 M y nitrato de hierro 0.01 M disuelta en la misma relación de volumen etanol:agua que la solución anterior. La preparación de las películas delgadas sobre sustratos de acero inoxidable se realiza con flujo de gas de arrastre de 70 ml/min, flujo de solución de 1 ml/min, diámetro de espesa de 0.5 mm, temperatura del sustrato de 200°C y separación de espesa a sustrato de 15 cm. Las muestras obtenidas a diferentes tiempos de depósito (3 a 7 min) se someten a 350°C por dos horas con el fin de formar las fases deseadas de los óxidos de Co y CoFe. Estas muestras también se utilizan para determinar el espesor de las películas, mismos que se determinan con un equipo Talistep Dek Tak II. Dado que con 5 minutos de tiempo de depósito se obtienen las mejores películas, estas muestras son las que fueron caracterizadas de manera mas profunda mediante varias técnicas espectroscópicas.

## 3. Caracterización

Se midieron las propiedades ópticas de los materiales preparados mediante la determinación de la reflectancia en la región UV-Vis usando un espectrofotómetro Varian Cary 5E, y en la zona infrarroja, mediante un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Nicolett 750. La absorbancia solar,  $\alpha$ , se calculó de las mediciones de reflectancia (0.20 a 2.50 $\mu$ m) por integración sobre la distribución solar espectral para una condición de aire masa = 2 (Duffie y Beckmann, 1992). Los valores de la emitancia térmica infrarroja,  $\epsilon$ , se calcularon a 100 °C por integración de la reflectancia espectral (Duffie y Beckmann, 1992). Se realizó un estudio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) para los estudios de la composición química de la superficie en algunas de las películas preparadas. Estos

análisis se efectuaron usando un sistema UHV de VG Microtech MultiLab ESCA 2000, con un analizador CLAM4 MCD para medir los fotoelectrones, usando un haz de una fuente de rayos X de  $Al_{K\alpha}$  ( $h\nu= 1486.6$  eV). Mediante un estudio de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se determinó la morfología y la rugosidad superficial de las películas preparadas por spray pirolítico, por medio de un equipo AutoProbe CP, de la compañía Quesant Co. Finalmente, se estudiaron las películas preparadas mediante la técnica de elipsometría espectroscópica, para determinar las propiedades ópticas de los materiales preparados así como para proponer una microestructura del material sintetizado. La caracterización por elipsometría se realizó en películas de Co y CoFe en sustratos de acero, depositadas durante 5 minutos, que se midieron con un elipsómetro espectroscópico Uvisel DH10, de Jobin Yvon. Los datos fueron adquiridos en un rango espectral de 250 a 800 nm a un ángulo de incidencia de

70°. Todos los experimentos y datos fueron adquiridos y analizados usando el software Delta Psi versión 2.

#### 4. Resultados

En las Figs. 1 y 2, se muestran reflectancias típicas de las películas de Co y CoFe con 5 minutos de tiempo de depósito para las regiones UV, Visible e Infrarrojo, respectivamente. Con tales espectros, se calcula la absorbancia solar y la emitancia infrarroja respectivamente. De la Figura 1, se observa que aunque las reflectancias en el visible son diferentes para las muestras sin y con adiciones de hierro, los valores resultantes de la absorbancia solar que resultan de la integración en toda la región UV-Vis. son prácticamente los mismos. Esto se debe a que en una cierta región del espectro las muestras de Co tienen más alta reflectancia que las muestras de CoFe, mientras que en otra región, sucede lo contrario (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades ópticas de Co y CoFe sobre acero inoxidable aplicada por rocío pirolítico, 350°C a diferentes tiempos de depósito.

Tiempo de depósito, Co y CoFe (min)	Absorbancia Co	Emitancia Co	$S=\alpha/\epsilon$	Absorbancia CoFe	Emitancia CoFe	$S=\alpha/\epsilon$
3	0.81	0.404	2.004	0.778	0.341	2.28
5	0.815	0.394	2.06	0.809	0.307	2.63
7	0.825	0.432	1.90	0.81	0.39	2.07

La Fig. 2 muestra las curvas de reflectancia espectral, pero para la región del infrarrojo entre 2.5 y 25  $\mu\text{m}$ , para las mismas muestras de la Fig. 1. Como es conocido, de estas curvas de reflectancia se calcula la emitancia infrarroja,  $\epsilon$ , de las películas selectivas, las cuáles resultan para este caso de: Co =0.407 y CoFe =0.307. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la absorbancia y emitancia de distintas muestras de Co y CoFe

como función del tiempo de depósito. Se observa que para muestras de CoFe, con similares valores de absorbancia que las de Co, el valor de su emitancia resultante es menor, lo que al parecer se debe por la introducción y presencia del hierro en la estructura, que introduce portadores de carga libres en las muestras, como ya observó previamente en una situación similar con otro material (Agnihotri y Gupta, 1981).

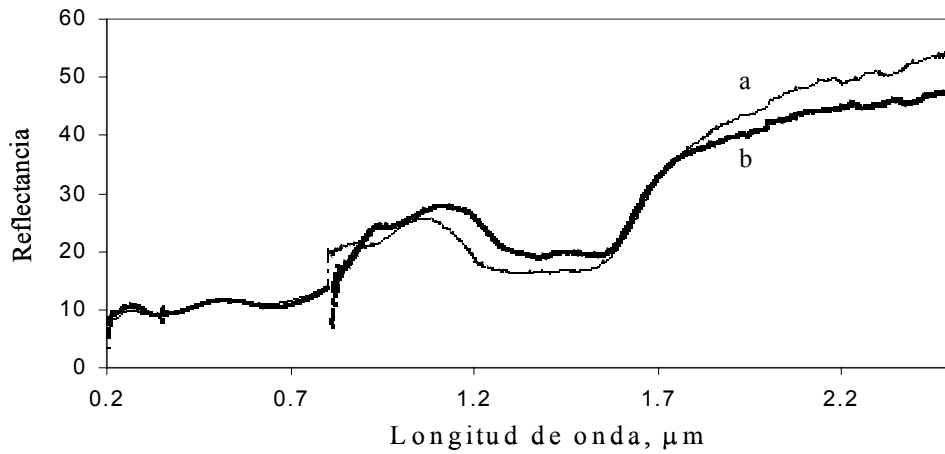


Fig. 1. Gráfica de la reflectancia contra longitud de onda de la muestra de a) Óxido de cobalto-hierro sobre acero y b) Óxido de cobalto sobre acero.

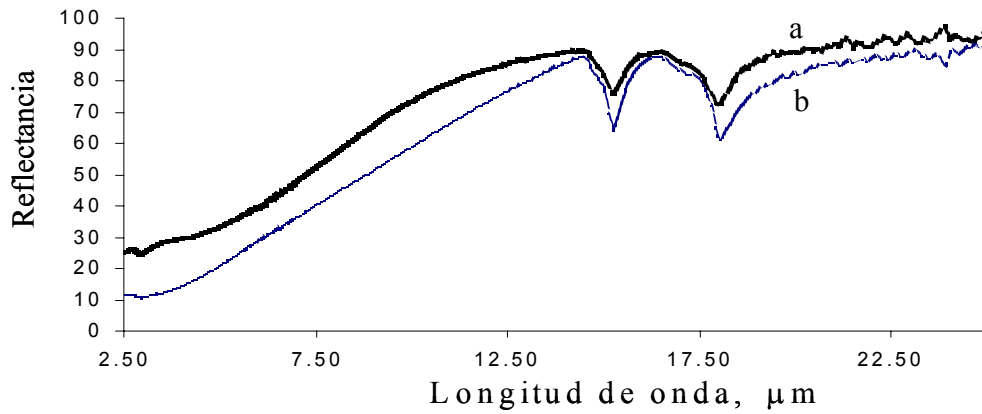


Fig. 2. Gráfica de la reflectancia contra longitud de onda de la muestra de a) Óxido de cobalto fierro sobre acero y b) Óxido de cobalto sobre acero.

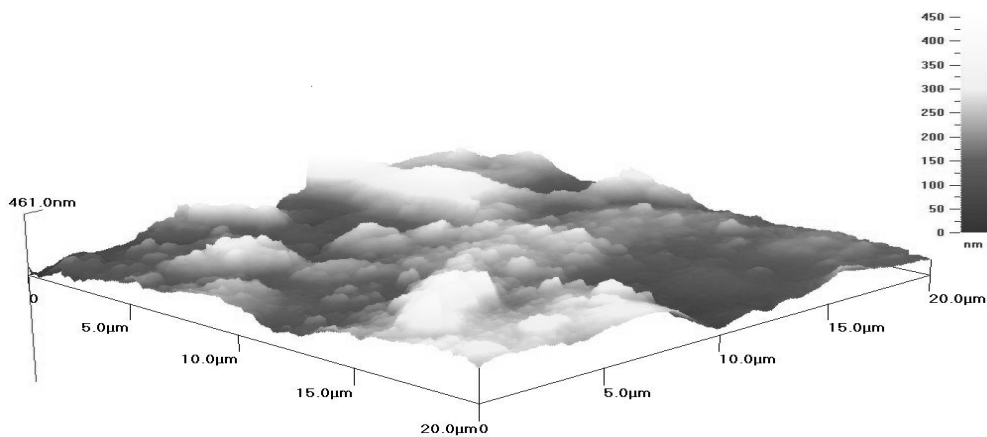


Fig. 3. Imagen obtenida por AFM para la muestra de CoFe, con una RMS~158.

En la Tabla 1, se resumen los resultados de las propiedades ópticas de las películas estudiadas, observándose también los valores de su selectividad,  $S=\alpha/\epsilon$ . Se observa que muestras con 5 minutos de tiempo de depósito, alcanzan la mayor selectividad que con los otros tiempos, por lo que estas muestras se analizan y estudian detalladamente. La caracterización superficial de las muestras preparadas consistió en estimar su rugosidad, por medio de estudios superficiales mediante observaciones de microscopía de fuerza atómica. Se midió el valor de este parámetro para muestras preparadas a diferentes tiempos de depósito. Una vista típica de AFM, de una muestra de CoFe con 5 minutos de depósito se observa en la Fig. 3; siendo el valor de su rugosidad de RMS~158 (raíz cuadrática media, RMS por sus siglas en inglés).

Para el caso de muestras de Co con 5 minutos de depósito se observa una superficie más lisa y por tanto de menor rugosidad siendo su RMS~100.

#### 4.1 Estudio de XPS

Los resultados del análisis de XPS, se resumen en la Tabla 2. Ahí se muestran los porcentajes de la concentración atómica superficial de las muestras típicas estudiadas en este trabajo (5 minutos de tiempo de depósito). Se observa que las muestras de Co no muestran hierro en superficie a pesar de usar sustrato de acero, lo cual es evidencia de la formación de una película uniforme. En el caso de la muestra de CoFe, si se presenta hierro en la superficie, lo que asociamos al compuesto de CoFe formado. Al hacer un análisis de deconvolución de los resultados de XPS (resultados no mostrados aquí) se encuentra que el componente principal de cobalto está en forma de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y el de hierro corresponde al  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Estos datos son muy importantes para interpretar mejor los estudios de elipsometría, además, la relación de composición atómica (Co:Fe) obtenida del análisis, constituyó también un dato valioso para proponer un mejor modelo estructural para realizar dichos estudios.

Tabla 2. Concentración atómica superficial de muestras de Co y CoFe con 5 minutos de depósito por rocío pirolítico, obtenido de los picos de XPS.

Muestra	Línea Espectral	Concentración atómica * %
Oxido de Co	O 1s	46.9
	Co 2p 3/2	53.1
	Fe 2p 3/2	0
Oxido de CoFe	O 1s	47.2
	Co 2p 3/2	49.5
	Fe 2p 3/2	3.4

\*El valor estimado de la incertidumbre es un valor de 3%.

#### 4.2 Caracterización por elipsometría espectroscópica

Oxido de cobalto sobre acero inoxidable. Antes de realizar las mediciones elipsométricas de las películas selectivas sobre acero, primero se analizó el sustrato de acero inoxidable. Para ello, la superficie de acero se trató, según el método experimental descrito, para dejar una superficie acabado espejo. Después de la medición elipsométrica del acero, se realiza el ajuste del modelo y la estructura, previamente elegidos, a los datos elipsométricos  $\Delta$  y  $\psi$ , los cuales son función de la longitud de onda. Para modelar el acero se propuso una estructura que consiste de dos partes, el sustrato, propiamente dicho y una capa superficial de rugosidad con un espesor determinado después del ajuste. En la Fig. 4 se observa el buen ajuste del modelo y la estructura usados a los datos elipsométricos experimentales. Estos datos, por medio del

modelo de dispersión utilizado se pueden invertir para obtener las constantes ópticas del acero. Para el caso de la película de Co, (5 minutos de tiempo de depósito), la Fig. 5 muestra los ángulos elipsométricos ( $\Delta$  ( $\blacktriangle$ ),  $\psi$  (\*)) experimentales como función de la longitud de onda.

En esta Fig. se muestra también el resultado del ajuste de los datos experimentales a los de un modelo de dispersión del tipo Tauc Lorentz para simular las propiedades del Co. Se logra un buen ajuste con el modelo de Tauc Lorentz, en el que se utiliza como uno de sus parámetros conocidos, el valor de la energía de brecha del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1.65 eV reportado por Varkey y Fort, 1993). Para este ajuste se utilizó también el espesor de película de Co que se midió previamente con un equipo Talistep Dek Tak II y que se consideró como un dato conocido al modelo propuesto.

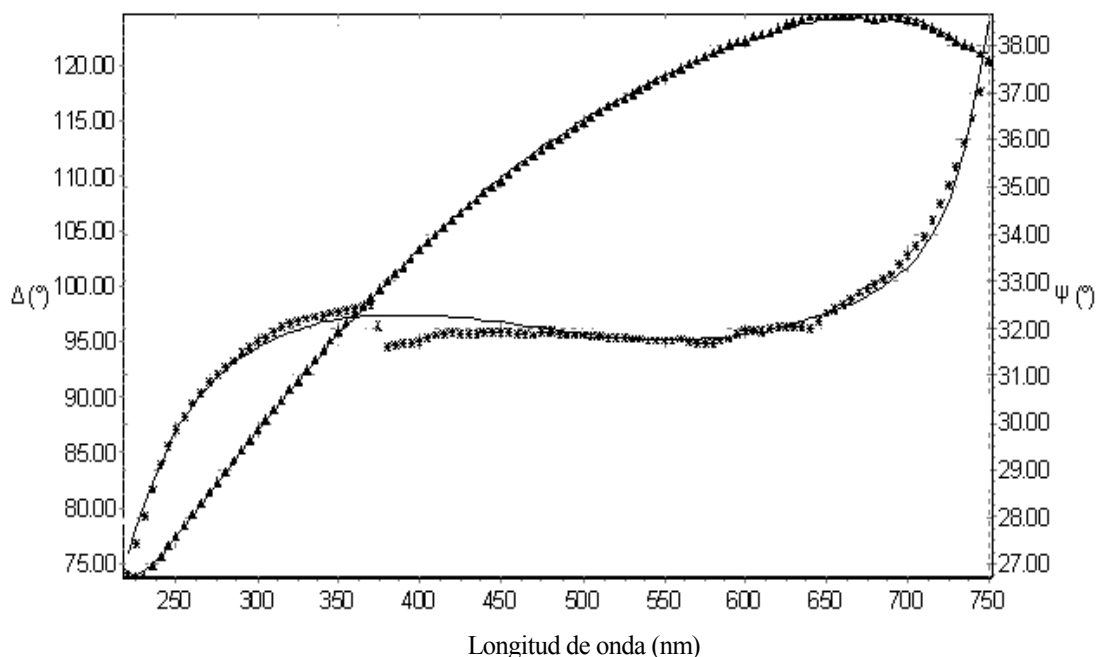


Fig. 4. Mediciones experimentales por elipsometría espectroscópica, ángulos elipsométricos ( $\Delta$  ( $\blacktriangle$ ),  $\psi$  (\*)) como función de la longitud de onda  $\lambda$ , para el sustrato de acero inoxidable. Ajuste del modelo (línea continua) a los datos experimentales  $\Delta$  ( $\blacktriangle$ ) y  $\psi$  (\*).

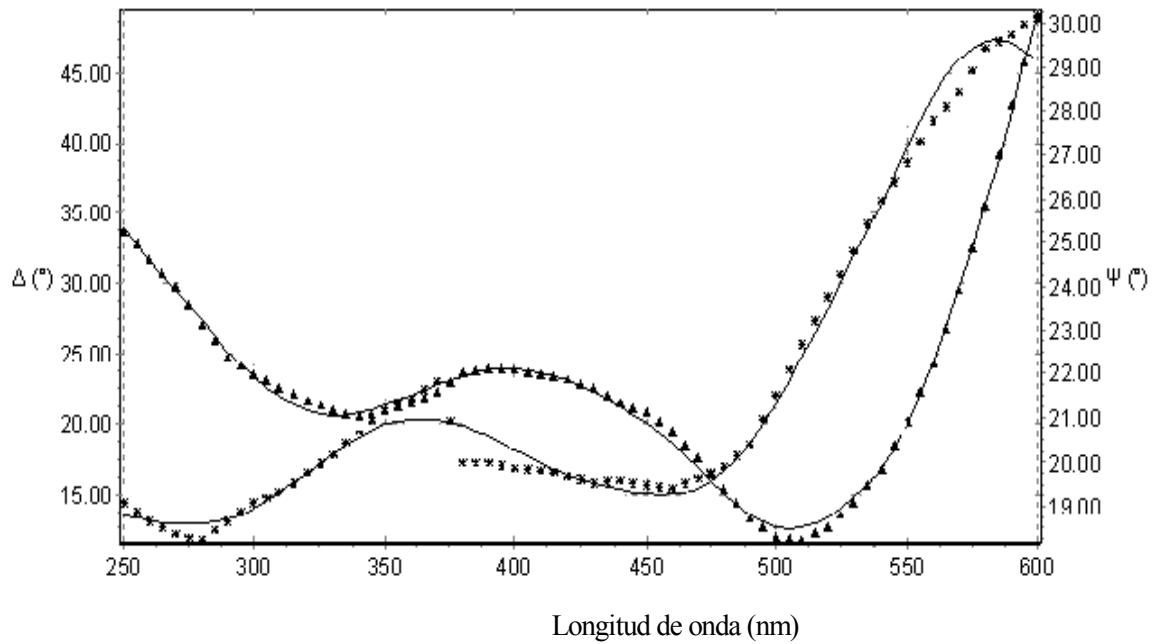


Fig. 5. Resultados obtenidos por elipsometría espectroscópica, ángulos elipsométricos ( $\Delta$  ( $\blacktriangle$ ),  $\psi$  ( $*$ )) como función de la longitud de onda  $\lambda$ , para la muestra de Co en acero inoxidable. Modelo ajustado (línea continua) a los datos experimentales ( $\Delta$ ,  $\psi$ ).

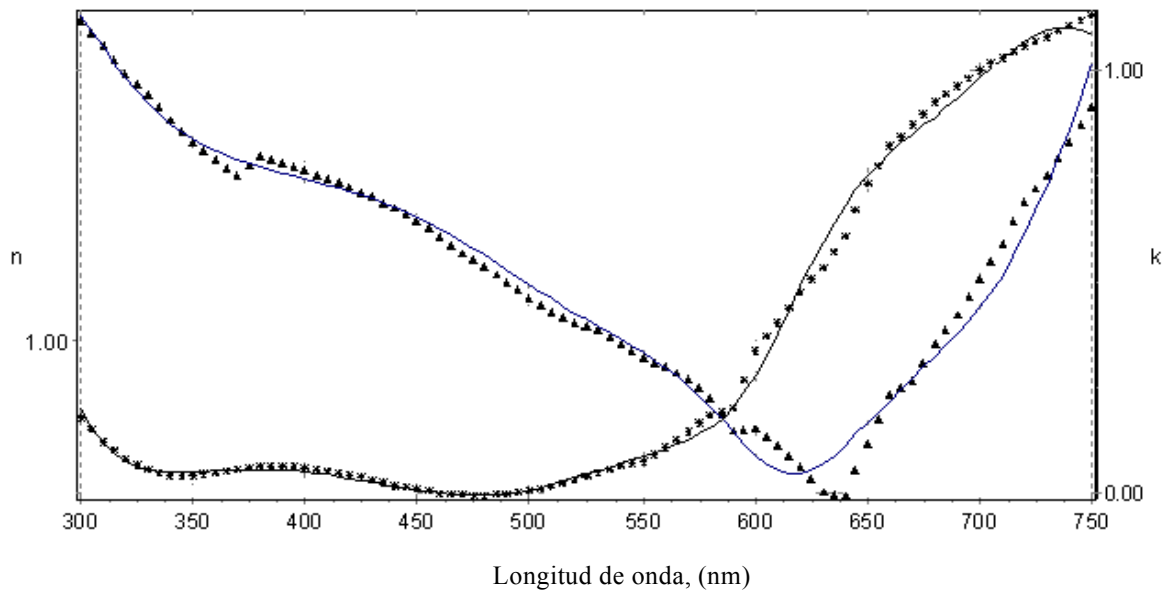


Fig.6. Propiedades ópticas de la película, índice de refracción,  $n(\lambda)$ , y coeficiente de extinción,  $k(\lambda)$ , del óxido de cobalto sobre acero (tándem). La línea continua representa el ajuste a los datos experimentales en  $n(\lambda)$  ( $\blacktriangle$ ) y  $k(\lambda)$  ( $*$ ).

En la Fig. 6 se muestran los valores del índice de refracción,  $n(\lambda)$ , y del coeficiente de extinción,  $k(\lambda)$ , del material de Co, obtenidos a partir del ajuste del modelo a los datos elipsométricos. Al comparar los valores de  $n(\lambda)$  y  $k(\lambda)$  para el óxido de Co en acero, así como el de las bandas de absorción, con los datos publicados de este compuesto depositado en vidrio (Ruzakowsky y col., 1996) se observan resultados similares de las propiedades ópticas en las zonas del espectro cubiertas por el elipsómetro utilizado en este trabajo, lo cual confirma nuestros resultados obtenidos.

En la Fig. 7 se muestra un concepto de la estructura del tándem del acero y la película de óxido de cobalto resultante del modelo propuesto, con base en los resultados de elipsometría espectroscópica. Se observa tanto el espesor de las capas presentes, así como de los materiales y su rugosidad representada en el modelo como un espacio vacío.

Similar al caso de la muestra de Co, se estudió también por elipsometría una muestra de CoFe de 5 minutos de tiempo de depósito. En la Fig. 8 se muestra el resultado de las propiedades ópticas fundamentales,  $n(\lambda)$  y  $k(\lambda)$  obtenidas de un ajuste no lineal (curva continua) a los datos experimentales, mediante el uso de un modelo de dispersión del tipo Tauc Lorentz para el óxido de cobalto y un modelo de dispersión tipo amorfo para el óxido férrico presente en la

película, según la evidencia del estudio de XPS.

Cabe mencionar que los ajustes de los modelos utilizados en este trabajo, se realizaron por medio del software de simulación DeltaPsi 2. Se ajustó un modelo de dispersión tipo amorfo, a las propiedades ópticas del óxido férrico reportado como material de referencia en la base de datos del software del aparato. Para el modelo amorfo, se fijó el valor de la energía de la banda prohibida (Band Gap) del material previamente reportado, (Martens y Peeters, 1982), en un valor de 2.2 eV. Con el ajuste del modelo a los datos reportados, se procedió a construir el modelo en tándem.

En la Fig. 9, se muestra el modelo propuesto para la estructura del tándem del acero y la película de óxido de Co:Fe resultante del modelo propuesto. En tal estructura, se observa tanto el espesor de las capas presentes así como de los materiales (que en la capa superficial presentan la composición aproximada a los obtenidos por el análisis de XPS) y su rugosidad representada en el modelo como un espacio vacío. Se observa también que la capa de óxido de Co y Fe alcanza un espesor total del orden de los (3514 Å), que es muy similar a la estimación del espesor de la muestra realizada con el perfilometro Talistep Dek tak II.

Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 45.6%	Vacíos 54.4 %
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 100 %	
Sustrato acero inoxidable	

Modelado con un modelo Clásico.

Modelado con un modelo Clásico y un Amorfo.

Fig. 7. Estructura usada para modelar la muestra de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SS, los espesores y composiciones se determinaron por elipsometría espectroscópica y se corroboran mediante otras técnicas.



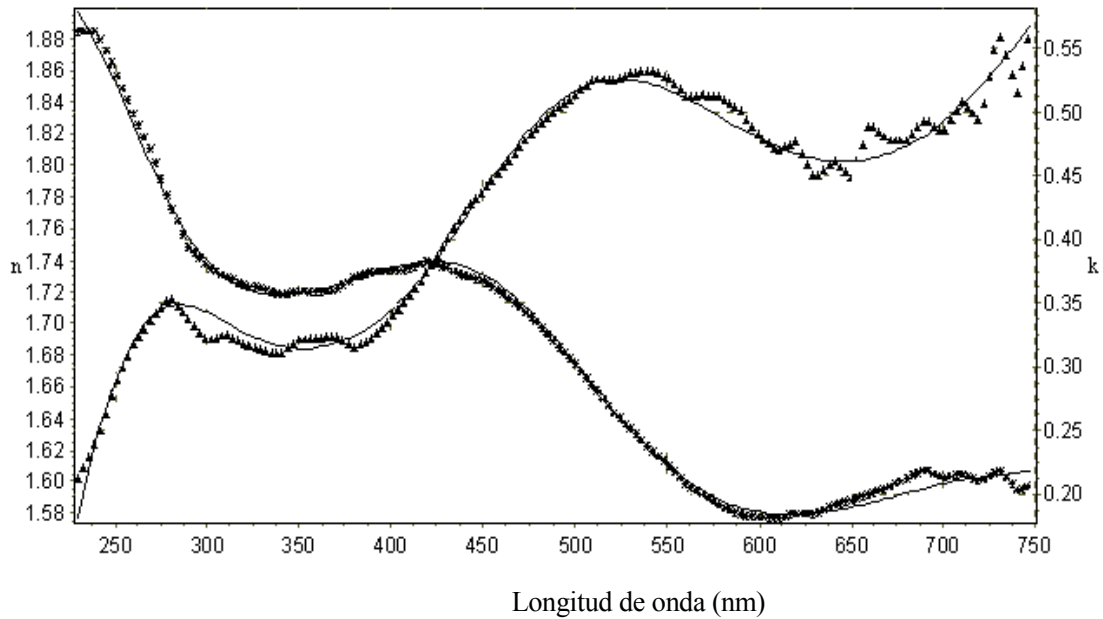


Fig.8. Propiedades ópticas ( $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$ ) de la película de CoFe/SS para 5 minutos de tiempo de depósito. La línea continua representa el ajuste a los datos experimentales ( $n(\lambda)$  ( $\blacktriangle$ ),  $k(\lambda)$  ( $*$ )).

Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 97.1%	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2.9 %	1319 Å
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 88.7 %	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 11.3 %	2195 Å
Sustrato acero inoxidable		

Fig. 9. Estructura usada para modelar la muestra de óxido de Co:Fe/SS, los espesores y composiciones se determinaron por elipsometría espectroscópica.

### Conclusiones

Se prepararon películas absorbedoras selectivas, negras, de óxido de Co y de óxido de CoFe por la técnica de rocío pirolítico, sobre un sustrato metálico (acero inoxidable). Se encontró que la introducción de hierro a la estructura del Co, mejora los valores de la emitancia térmica de las muestras, pero prácticamente no modifica la absorbancia solar de las muestras de CoFe, respecto de las de Co. Lo anterior conduce a valores de selectividad de las muestras de aproximadamente 2 para Co, mientras las

películas de CoFe incrementan su selectividad a 2.6. Los estudios superficiales de AFM, XPS y elipsometría espectroscópica, permiten proponer microestructuras congruente de los materiales formados. Las muestras de CoFe son más rugosas y de mayor espesor (3514 Å) respecto a las Co (1716 Å) de acuerdo con estos resultados. La composición superficial de las muestras de CoFe es diferente que las de Co, de acuerdo a los estudios de XPS. Los resultados de los análisis superficiales de AFM y XPS se utilizaron junto con

parámetros físicos reportados como la energía de la banda prohibida de los materiales presentes,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y según la muestra en cuestión, para proponer un modelo estructural del sistema película-sustrato y posteriormente realizar el análisis de los datos obtenidos por elipsometría espectroscópica, verificando con ello los resultados obtenidos por las técnicas mencionadas anteriormente y corroborando también los parámetros físicos reportados. A partir de análisis por elipsometría espectroscópica se obtienen las propiedades ópticas fundamentales de muestras en película delgada de Co y Co:Fe. Los resultados de las propiedades ópticas de Co, muestran semejanza respecto al estudio desarrollado en el que se analizaron muestras de óxido de cobalto sobre vidrio. Las propiedades ópticas de compuestos de CoFe no han sido reportadas previamente, siendo este trabajo uno de los primeros estudios a este respecto.

Los resultados obtenidos del análisis de películas de Co y Co:Fe sugieren su posible uso en dispositivos de captación de energía solar fototérmica, por lo cual, los fabricantes nacionales de colectores solares podrían utilizar la técnica de rocío químico para recubrir sus dispositivos solares con materiales como los aquí estudiados con amplias posibilidades de hacer rentable este tipo de proceso, pues se logran buenas propiedades ópticas así como buena selectividad en los materiales preparados por lo que el uso de estos recubrimientos selectivos incrementaría la eficiencia de dichos equipos.

### Agradecimientos

Este trabajo se efectuó con el apoyo financiero de CONACYT, Proyecto 32153. Se agradece el apoyo del M.C Francisco Pérez (SES, CINVESTAV) por el apoyo en la determinación de los espectros de reflectancia en la región del IR.

### Referencias

- Avila, A., Barrera, E., Huerta, L y Muhl, S. (2004). Cobalt oxide films for solar selective surfaces, obtained by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 82, 269-278.
- Agnihotri, O.P. y Gupta, B.K. (1981), *Solar Selective Surfaces*. Wiley-Interscience, EUA.
- Duffie, J.A. y Beckman, W.A. (1991). *Solar Engineering of Thermal Processes*. Wiley, 2ª ed. Nueva York.
- Granqvist, C.G. (1991). *Materials science for solar energy conversion system*. Pergamon Press. Oxford.
- Jergel, M. (1997). Preliminary studies of thin metal oxide films prepared by deposition of an aerosol generated ultrasonically from aqueous nitrate solutions. *Thin Solid Films* 305, 157-163.
- Martens, J.W. y Peeters, W. L. (1982). An ellipsometric and magneto-optical study of cobalt ferrite single crystal. *Solid State Communication* 41, 667-669
- Pethkar, S., Takwale, M.G., Agashe, C. y Bhide, V.G. (1993). Cobalt oxide selective coatings for all glass evacuated collectors. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 31, 109-107.
- Patil, P.S., Kadam, L.D. y Lokhande, C.D. (1996). Studies on electrochromism of spray pyrolyzed cobalt oxide thin films. *Thin Solid Films*, 272, 229-243.
- Ruzakowsky, P., Mc Gahanand, W.A., Urban, F.K y Tabet M.F. (1996). Optical properties of cobalt oxide films deposited by spray pyrolysis *Vacuum Surfaces and Films* 5, 685-692.
- Varkey, A.J. y Fort, A.F. (1993). A chemical method for preparation of cobalt oxide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 31, 277-282.