

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA**

***ESTUDIO DE CELDAS FOTOTERMOIÓNICAS BASADAS
EN PELÍCULAS DE DIAMANTE NANOCRISTALINO SOBRE
SILICIO***

T E S I S

**que para obtener el grado de Maestro en Nanotecnología
presenta:**

DORIA ALEJANDRA OCHOA ROMERO

Director de Tesis

Dr. Rafael García Gutiérrez

Hermosillo, Son.

Noviembre de 2019

VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS

Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Maestría: **“Estudio de celdas fototermoiónicas basadas en películas de diamante nanocristalino sobre silicio”**

OCHOA ROMERO DORIA ALEJANDRA

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Maestría en Nanotecnología:

DR. RAFAEL GARCÍA GUTIÉRREZ

DR. MARCELINO BARBOZA FLORES

DR. RAÚL SÁNCHEZ ZEFERINO

DR. DAINET BERMAN MENDOZA

DR. CARLOS A. PÉREZ RÁBAGO
(EXTERNO)

DEDICATORIA.

A mis tres mujeres ♡☺

AGRADECIMIENTOS.

En primera instancia, agradezco el apoyo incondicional de mi familia a lo largo de todas las experiencias que me han traído hasta este momento. Agradezco todo el amor y apoyo incondicional de la mejor madre del mundo, Emma Cecilia. Agradezco a mis hermanos que amo Fer, Omar y Aarón, por soportarme desde toda la vida. Agradezco a mi padre. Agradezco a mis queridos primos Cami, Héctor y Celeste, por todo su cariño. Y un agradecimiento eterno a mi tía Lupita y mi abuela Enriqueta, por siempre estar para mí.

Agradezco también todo el amor y apoyo brindado cada momento a mi compañero de vida, Miguel Ángel. ♡

Un agradecimiento especial a mi abuela Emma Molinares por todo su apoyo.

Agradezco a mi institución educativa, Universidad de Sonora, así como al departamento de Física por mi formación académica y demás apoyos brindados.

Un agradecimiento a mi asesor, Dr. Rafael García Gutiérrez, por su gran apoyo a lo largo de este trabajo, y por todos sus consejos durante mi formación académica.

Agradezco mi comité tutorial que le dio seguimiento a mi proyecto durante la maestría, Dr. Raúl Sánchez Zeferino y Dr. Marcelino Barboza.

También agradezco al Dr. Carlos Pérez Rábago, del IER-UNAM, por su colaboración indispensable para llevar a cabo este trabajo. Así como también un agradecimiento al Ing. Rogelio Morán, por brindar su apoyo en la obtención de microfías que forman parte de este trabajo.

Agradezco a mis compañeros de generación y de cubículo Ale, Campa, Sofi, Edgardo, Arturo, Jorge, Balta, Julio, Juanito, y Yanela, los cuales se convirtieron en mis amigos e hicieron mis días agradables (casi todos). También agradezco a dos foráneos de nuestro cubículo que desde el primer día que los conocí han sido muy lindas personas conmigo, Neto y Álvaro; y a mi compañera de licenciatura y ahora de posgrado, mi amiga Selene Sombra.

Un agradecimiento especial al alma del posgrado, nuestra linda y malvada secretaria Denisse María, por ser muchísimo más que una secretaria, por ser una amiga, psicóloga etc., y soportarnos cada día.

Finalmente, un agradecimiento al coordinador del posgrado Dr. Enrique Álvarez por su apoyo y paciencia, al Posgrado en Nanotecnología, y a todos los profesores encargados de nuestra formación académica por los conocimientos brindados.

RESUMEN.

En el presente trabajo de investigación se llevaron a cabo experimentos con diferentes películas de nanodiamante sobre sustratos de silicio para su posible aplicación como cátodo en dispositivos de emisión termoiónica asistida por fotones (PETE, por sus siglas en inglés). La emisión PETE convierte la luz solar en electricidad por medio de la combinación de excitación fotónica y térmica de los portadores de carga, lo que tiene como resultado una emisión de electrones al vacío y los cuales pueden ser captados por un ánodo. Las películas utilizadas como cátodos fototermoiónicos fueron de ultrananodiamante (UNCD), ultrananodiamante dopadas con boro (B-UNCD), ultrananodiamante al que se le dio un tratamiento térmico con amoníaco (NH-UNCD) y películas de microdiamante (MCD). Se diseñó y construyó un generador fototermoiónico para realizar las mediciones de emisión de corriente PETE, y se utilizó un simulador solar de alta concentración para irradiarlas. Los experimentos se realizaron variando las concentraciones de luz con las que se excitaron las celdas, así como la diferencia de potencial aplicada entre el ánodo colector de electrones y el cátodo. Se encontró que las cuatro películas lograron emitir electrones, mostrando mejores resultados las celdas de B-UNCD y NH-UNCD. El UNCD sin dopaje mostró un buen comportamiento en las curvas de densidad de corriente en función de la temperatura, sin embargo, se observaron menores corrientes que en las películas de B-UNCD y NH-UNCD. En las películas de MCD, aunque se logró obtener mediciones de emisión de corriente electrónica, no se presentó un buen comportamiento ya que se observaron múltiples caídas de corriente durante las experimentaciones. Debido a los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que las mejores condiciones de operación utilizadas en este dispositivo PETE construido fueron 600 KW/m^2 y una diferencia de potencial de 12 V, y se proponen las películas de B-UNCD y NH-UNC como una opción muy atractiva para utilizarlas como cátodo emisor de electrones en dispositivos fototermoiónicos. Es importante mencionar que parte del trabajo experimental llevado a cabo se realizó en las instalaciones del Instituto de Energías Renovables de la UNAM.

ÍNDICE GENERAL.

ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Hipótesis.....	4
1.3 OBJETIVOS.....	4
1.3.1 Objetivo general.....	4
1.3.2 Objetivos específicos.....	4
II. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.....	5
2.1 Efecto Fotoeléctrico.....	5
2.2 Efecto termoiónico.....	7
2.3 Conversión de Energía Termoiónica.....	9
2.4 Emisión Termoiónica Asistida por Fotones (Photon Enhanced Thermionic Emission, PETE).....	12
2.5 Diamante.....	15
2.6 Afinidad electrónica.....	17
2.7 Síntesis de películas de diamante.....	19
2.7.1 Depósito de vapor químico asistido por plasma de microondas (MPCVD). 21	
2.7.2 Depósito de vapor químico por filamentos calientes (HFCVD).	23
2.8 Técnicas de caracterización para películas de MCD, NCD y UNCD.	25
2.8.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).	25
2.8.2 Difracción de rayos X.	26
2.8.3 Espectroscopía Raman.	27
2.9 Antecedentes de emisión termoiónica y fototermoiónica en películas de diamante.....	29
III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	35

3.1	Diseño y construcción del generador fototermoiónico.....	35
3.2	Películas de diamante utilizadas.....	36
3.2.1	UNCD.....	36
3.2.2	B-UNCD.....	37
3.2.3	NH-UNCD.....	38
3.2.4	MCD.....	39
3.3	Diseño y proceso experimental.....	40
3.3.1	Diseño experimental.....	40
3.3.2	Procedimiento.....	43
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
4.1	Influencia de la diferencia de potencial aplicada entre cátodo y ánodo.	45
4.2	Influencia de la concentración de radiación al excitar las celdas fototermoiónicas de diamante/Si.....	48
4.3	Comparación de la densidad de corriente emitida por las diferentes celdas de diamante a las mismas condiciones de irradiancia y voltaje.....	51
4.4	Estimación de la afinidad electrónica de las películas.....	54
4.4.1	Ultrananodiamante dopado con boro.....	54
4.4.2	Ultrananodiamante con tratamiento térmico con NH ₃	57
4.5	Eficiencias de conversión estimadas.....	61
V.	CONCLUSIONES.....	64
VI.	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.....	66
VII.	BIBLIOGRAFÍA.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. <i>Población mundial proyectada de 1990 a 2100.</i> ²	1
Figura 2. <i>Demanda global de energía proyectada de 1990 a 2100.</i> ³	2
Figura 3. <i>Diagrama esquemático del efecto fotoeléctrico.</i>	6
Figura 4. <i>Diagrama representativo de lámpara de Edison.</i>	7
Figura 5. <i>Diseño básico de un convertidor de energía termoiónica.</i>	9
Figura 6. <i>Diagrama de bandas de energías para un semiconductor.</i>	10
Figura 7. <i>Diagrama de bandas de energías para un sistema PETE.</i>	12
Figura 8. <i>Emisión de corriente mejorada por excitación fotónica a temperaturas moderadas.</i> ²⁷	14
Figura 9. <i>Celda unitaria del diamante (FCC).</i>	15
Figura 10. <i>Esquema de la morfología del nanodiamante y ultrananodiamante.</i>	16
Figura 11. <i>Representación de las bandas de energía en un metal, semiconductor y semiconductor con afinidad electrónica negativa (NEA).</i>	17
Figura 12. <i>Diagramas de bandas de películas de diamante policristalino sin dopar. Se indican los valores medidos por XPS (rojo), por UPS (azul) y los valores de la literatura (verde). La NEA se midió en superficies cultivadas y en superficies terminadas en H. PEA se confirma en superficies con terminación O.</i> ³⁶	18
Figura 13. <i>Diagrama esquemático del mecanismo de los procesos CVD para el crecimiento de diamantes.</i>	19
Figura 14. <i>Esquema de las reacciones de plasma y la generación de radicales durante el crecimiento de diamantes por MPCVD.</i>	21
Figura 15. <i>Imágenes de SEM de (a) sección transversal, (b) vista superior de la película de UNCD, (c) sección transversal de la película UNCD con película para dopar (spin-on-dopant, SOD) en la parte superior.</i> ⁴²	22
Figura 16. <i>Esquema de la generación de radicales de hidrocarburos y átomos de hidrógeno durante el depósito de diamante por HFCVD.</i>	23
Figura 17. <i>Imágenes de SEM de (a) sección transversal y (b) vista superior de la película de MCD.</i> ⁴³	24

Figura 18. <i>Imágenes SEM de películas de diamante depositadas con diferentes relaciones de flujo de gas: (a) Película MCD cultivada con 3 sccm CH₄ / 200 sccm H₂, (b) Película NCD cultivada con 2 sccm CH₄ / 50 sccm H₂ / 50 sccm Ar, (c) Película NCD cultivada con 2 sccm CH₄ / 70 sccm Ar / 30 sccm H₂, y (d) Película UNCD cultivada con 2 sccm CH₄: 90 sccm Ar / 10 sccm H₂.⁴⁴</i>	25
Figura 19. <i>Espectros GIXRD de películas de (a) MCD, (b) NCD y (c) UNCD³³.</i>	26
Figura 20. <i>Espectros Raman de carbón negro y NCD (etiquetado como "sample") formados por irradiación. Reimpreso con el permiso de la referencia.⁴⁵</i>	27
Figura 21. <i>Espectros Raman de películas de UNCD depositadas por MPCVD, antes y después de dopaje con átomos de boro a diferentes temperaturas de recocido.⁴²</i>	28
Figura 22. <i>Mediciones de espectroscopía Raman en una muestra de MCD. La amplia respuesta en torno a 1332 cm⁻¹ corresponde al diamante sp³.⁶</i>	28
Figura 23. (a) <i>Gráfica de la corriente de emisión termiónica contra temperatura del cátodo de MCD dopado con boro que sigue de cerca la ecuación de Richardson y (b) gráfica de la ecuación de Richardson linealizada que indica una función de trabajo de 4.43 eV y una constante de Richardson de 60 A/cm²K² para la película de B-MCD/Mo.⁶</i>	29
Figura 24. (a) <i>Esquema de la configuración del sistema y (b) gráfico de Arrhenius de la emisión termoiónica para una película de diamante nanocristalino dopada con fósforo sobre Mo.¹⁸</i>	30
Figura 25. <i>Esquema del sistema de medición de emisiones termoiónicas.³¹</i>	31
Figura 26. (a) <i>Corriente de saturación (I_s) (con E=5.6×10⁻⁴ V/μm) en función de la temperatura y (b) Densidad de corriente de saturación de la emisión sobre la T² (J_s/T²) en función de la temperatura recíproca.¹⁸</i>	31
Figura 27. <i>Comparación de las eficiencias teóricas y reales de celdas fotovoltaicas con las eficiencias teóricas de dispositivos fototermoiónicos.⁷</i>	32
Figura 28. (a) <i>Boceto del módulo de conversión PETE basado en un cátodo de diamante y (b) densidad de corriente termoiónica contra la temperatura registrada para diamante monocristalino hidrogenado en superficie con electrodos distribuidos de grafito, y sin ellos. Se aplicó un campo eléctrico de 0.1 V μm⁻¹ entre el ánodo y el contacto de carga.⁴⁷</i>	34

Figura 29. Dependencia de la temperatura de la intensidad espectral de emisión fotoinducida integrada y la intensidad de emisión termoiónica, obtenida de diamante dopado con nitrógeno sobre sustratos de Si tipo-p, a diferentes energías de excitación. Los resultados obtenidos de una película de diamante dopado con N en un sustrato Mo. ⁴⁸	34
Figura 30. Generador fototermoiónico fabricado para realizar las mediciones PETE.	35
Figura 31. (a) Esquema de la estructura de la celda de UNCD/Si tipo-p y (b) fotografía de la celda.....	36
Figura 32. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas de UNCD/Si de (a la vista superior de la película y (b) sección transversal. Dicha película fue depositada por medio de MPCVD.	36
Figura 33. (a) Esquema de la estructura de la celda de B-UNCD/Si tipo-p y (b) fotografía de la celda.....	37
Figura 34. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas de B-UNCD/Si de (a la vista superior de la película y (b) sección transversal. Dicha película fue depositada por medio de MPCVD.	37
Figura 35. (a) Esquema de la estructura de la celda de UNCD/Si tipo-p a la que se le dio un tratamiento térmico con NH ₃ y (b) fotografía de la celda.	38
Figura 36. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas de UNCD/Si tipo-p a la que se le dio un tratamiento térmico con NH ₃ y (b) sección transversal. Dicha película fue depositada por medio de MPCVD.	38
Figura 37. (a) Esquema de la estructura de la celda de MCD/Si tipo-p y (b) fotografía de la celda.....	39
Figura 38. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas de MCD/Si tipo-p y (b) sección transversal. Dicha película fue depositada por medio de HFCVD.....	39
Figura 39. Diagrama esquemático de la disposición del arreglo experimental.....	40
Figura 40. Fotografía del arreglo experimental utilizado.	41
Figura 41. (a) Disposición esquemática de la lámpara con respecto al espejo elíptico; (b) lámpara de arco de Xenón y su ubicación dentro del espejo elíptico concentrador y (c) exterior del simulador solar de alta concentración.	42

Figura 42. Diagrama de los experimentos realizados.	44
Figura 43. Densidad de corriente debida al efecto PETE para muestras excitadas con 600 KW/m ² para (a) UNCD, (b) B-UNCD, (c) NH-UNCD y (d) MCD. Se varió la diferencia de potencial para cada celda utilizando 6, 9 y 12 V.....	45
Figura 44. Densidad de corriente debida al efecto PETE para muestras excitadas con 700 KW/m ² para (a) UNCD, (b) B-UNCD, (c) NH-UNCD y (d) MCD. Se varió la diferencia de potencial para cada celda utilizando 6, 9 y 12 V.....	46
Figura 45. Densidad de corriente debida al efecto PETE para películas de (a) UNCD, (b) B-UNCD y (c) NH-UNCD, variando la concentración de luz y voltaje.	48
Figura 46. Comparación de la densidad de corriente PETE para películas de (a) UNCD, (b) B-UNCD y (c) NH-UNCD a las mismas condiciones de voltaje e irradiancia (12 V y 600 KW/m ²).	51
Figura 47. Comparación de la densidad de corriente PETE para películas de UNCD, B-UNCD y NH-UNCD a las mismas condiciones de voltaje e irradiancia (12 V y 700 KW/m ²).	52
Figura 48. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de B-UNCD utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 12 V y 600 KW/m ² de excitación.	54
Figura 49. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de B-UNCD utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 9 V y 600 KW/m ² de excitación.	55
Figura 50. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de B-UNCD utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 6 V y 600 KW/m ² de excitación.	55
Figura 51. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de UNCD con tratamiento térmico con NH ₃ utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 12 V y 600 KW/m ² de excitación.	57
Figura 52. Espectro EDS y porcentaje atómica de cada elemento en las películas de UNCD con tratamiento térmico con NH ₃	58

Figura 53. <i>Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de UNCD con tratamiento térmico con NH₃ utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 9 V y 600 KW/m² de excitación.</i>	58
Figura 54. <i>Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de UNCD con tratamiento térmico con NH₃ utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 6 V y 600 KW/m² de excitación.</i>	59

ÍDICE DE TABLAS.

Tabla 1. <i>Temperaturas del cátodo en las que inició la emisión exponencial de la corriente electrónica, a diferentes dosis de radiación y voltajes.</i>	49
Tabla 2. <i>Temperaturas del cátodo donde se observó una emisión de corriente electrónica óptima para cada experimento, a diferentes dosis de radiación y voltajes.</i>	50
Tabla 3. <i>Densidades de corrientes máximas alcanzadas por las tres diferentes películas de diamante, al variar las concentración de radiación y la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.</i>	53
Tabla 4. <i>Afinidades electrónicas obtenidas para las películas de B-UNCD al excitarlas con 600 KW/m².</i>	56
Tabla 5. <i>Afinidades electrónicas obtenidas para las películas de NH-UNCD al excitarlas con 600 KW/m².</i>	59
Tabla 6. <i>Eficiencias ideales del dispositivo PETE en los experimentos realizados con las películas de diamante.</i>	61
Tabla 7. <i>Eficiencias experimentales de las celdas fototermioiónicas de películas de diamante.</i>	62

I. INTRODUCCIÓN.

1.1 Introducción.

A lo largo de la historia de la humanidad se fue dando la transición de la dependencia de combustibles de origen fósil a nuevas alternativas para disminuir los contaminantes como la energía nuclear, solar y fuentes de energía de base biológica. Con el aumento de la población humana, la cual va aproximándose a los ocho mil millones, han tomado una mayor importancia las energías limpias.^{1,2}



Figura 1. Población mundial proyectada de 1990 a 2100.²

En virtud del gran potencial que tiene la nanotecnología como opción para contribuir a la mejora de la industria energética, se han impulsado proyectos de investigación en estas áreas, apostando por las propiedades observadas en los materiales nanoestructurados, debido a que muchos de los fenómenos a cargo de la conversión de energía suceden a la nanoescala. Por ejemplo, las reacciones químicas que se dan dentro de una batería, que liberan electrones los cuales posteriormente son conducidos a un circuito externo para generar un trabajo; o en el caso de las celdas solares, que se excitan sus electrones por medio de la energía de fotones para crear un flujo de electrones. Debido a estas razones es que la nanotecnología toma una gran

importancia, ya que el incremento en la eficiencia de estos dispositivos depende en gran medida de los materiales utilizados para su construcción.³

La lucha contra el cambio climático lleva al fomento del desarrollo sostenible. La producción de energía tiene como consecuencia las dos terceras partes de las emisiones totales de los gases de efecto invernadero y el 80% del CO₂, por lo tanto, si se quieren reducir las emisiones de estos gases y mitigar el cambio climático, es necesario realizar cambios el sector energético. El consumo diario de energía eléctrica es de aproximadamente 1.3×10^{18} Joules, en contraste con la energía diaria que recibe la tierra por parte del sol que es de 1.5×10^{22} Joules. Si toda esta energía proveniente del sol se aprovechara, sería posible abastecer las necesidades energéticas de la humanidad para realizar sus actividades cotidianas tales como la obtención de alimentos, comunicación, transporte, alumbrado, etc. Sin embargo, la mayor parte de la energía que se consume proviene de combustibles fósiles, como lo son el carbón, petróleo y gas natural. En la proyección de demanda global de energía para los próximos años se prevé un aumento en el uso de energías renovables para lograr abastecer las necesidades energéticas, sin embargo las energías fósiles aun tendrán un papel dominante en la producción de energía. Por ello es muy importante la investigación de nuevos materiales y tecnologías que ayuden a poder incrementar la obtención de energía por medios no contaminantes.^{1,3,4}

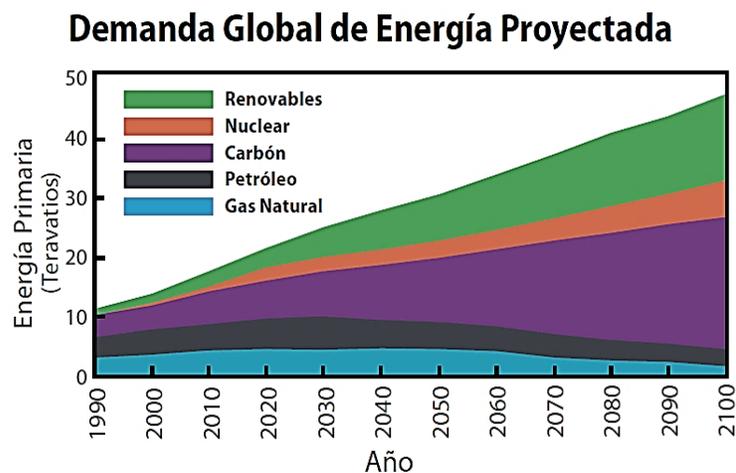


Figura 2. Demanda global de energía proyectada de 1990 a 2100.³

Debido a los puntos mencionados anteriormente es que los medios de obtención de energía aprovechando la luz solar toman una gran importancia. Una de las vías para obtener energía mediante el sol es la conversión fotovoltaica, la cual se hace por vía del enfoque cuántico, que utiliza la energía de los fotones de la radiación solar para excitar a los electrones de los materiales de la celda fotovoltaica y producir un flujo de electrones. Por otro lado, está el enfoque térmico, el cual utiliza la radiación solar concentrada como fuente de calor para la producción de electricidad de forma indirecta mediante un motor térmico.⁵

Un concepto relativamente nuevo para la generación de electricidad a partir de la luz solar es la Emisión Termoiónica Mejorada por Fotones (PETE, photon enhanced thermionic emission). Esta vía de conversión energética combina los mecanismos cuánticos y térmicos para obtener mayores eficiencias. Una ventaja de los convertidores tipo PETE sobre las celdas fotovoltaicas (PV, por sus siglas en inglés) convencionales, es que las celdas PV se ven afectadas por fenómenos de termalización cuando la luz que las excita eleva su temperatura, ocasionando una disminución de eficiencia, mientras que a las celdas PETE las beneficia el aumento de temperatura como en el caso de la emisión termoiónica convencional.^{5,6}

En el presente trabajo se hace el estudio de diferentes películas delgadas de diamante, con el fin de proponer un material semiconductor estable a temperaturas elevadas, para su utilización como emisor en un generador fototermoiónico. Abundar en la búsqueda de un material adecuado para llevar a cabo la conversión de energía fototermoiómicamente sería demasiado beneficioso para el sector de producción de energías limpias, ya que según estudios térmicos realizados, se ha encontrado que con el material idóneo podrían llegar a alcanzarse eficiencias de hasta el ~70% en dispositivo PETE con concentración solar.⁷

1.2 Hipótesis.

Las películas de diamante nanocristalino sobre silicio pueden ser utilizadas como cátodos en dispositivos fototermoiónicos para generar energía eléctrica (dispositivos PETE). Estas películas de nanodiamante deberán estar dopadas para facilitar la extracción de electrones del material.

1.3 OBJETIVOS.

1.3.1 Objetivo general.

Caracterizar celdas fototermoiónicas con concentración solar, basadas en películas de diamante nanocristalino para estudiar su comportamiento a diferentes temperaturas y dosis de radiación en un generador fototermoiónico.

1.3.2 Objetivos específicos.

- i.** Diseñar y construir un generador fototermoiónico.
- ii.** Realizar mediciones de densidad de corriente emitida y temperatura en celdas de diamante nanocristalino sobre silicio utilizando un simulador solar de alta concentración.
- iii.** Analizar los resultados y relacionar las propiedades del material con la densidad de corriente electrónica generada y la temperatura del cátodo.

II. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.

2.1 Efecto Fotoeléctrico.

El efecto fotoeléctrico fue documentado por primera vez en la década de 1880 por el físico alemán Heinrich Hertz, que desarrolló una demostración experimental, descubriendo que un metal emitía una chispa visible al absorber ciertas frecuencias de luz. El científico británico Joseph John Thomson descubrió en 1899 que esta chispa emitida por el metal eran corpúsculos llamados fotoelectrones.^{8,9}

Philipp Lenard investigó sobre el efecto fotoeléctrico en 1902 y encontró que la cantidad de electrones emitidos por una sustancia dependía de la intensidad de la luz con la que se excitaba. Además, también descubrió que la energía de los fotoelectrones emitidos dependía de la longitud de onda de excitación.⁸

En 1905 Albert Einstein propuso una teoría, la cual hizo la afirmación de que la radiación electromagnética debía considerarse como una serie de partículas llamadas fotones, que al chocar con los electrones en la superficie del metal y son emitidos fuera de este. Einstein dijo que la energía de un rayo de luz poseía un número finito de cuantos de energía (fotones) los cuales se podían producir y absorber como unidades enteras. El modelo fotoeléctrico de Einstein afirmaba que un cuanto de luz podía impartir toda su energía sobre un solo electrón y que, al absorber esta energía, este electrón podría escapar de la superficie. La energía necesaria para que electrón se mueva y pueda vencer cualquier fuerza eléctrica de la superficie para escapar es propia del metal y se le designó la letra ϕ . Además, el electrón sale con cierta energía cinética de la superficie del metal, y esta energía tendrá un valor máximo cuando los electrones expulsados provengan de la superficie del metal, ya que algunos electrones podrían originarse por debajo de la superficie y por lo tanto tendrán menor energía cinética. La ecuación propuesta para este fenómeno es la siguiente:

$$E = h\nu - \phi$$

Ecuación 1

donde E es el valor de energía máximo de los electrones expulsados del metal y $h\nu$ es la energía del fotón incidente.⁸⁻¹⁰

Debido a que la teoría de Einstein contradecía la creencia de que la luz era una onda, no fue totalmente reconocida hasta en 1916, que Robert Millikan publicó sus resultados de una serie de experimentaciones con las que confirmaba la ecuación del efecto fotoeléctrico de Einstein.^{8,9}

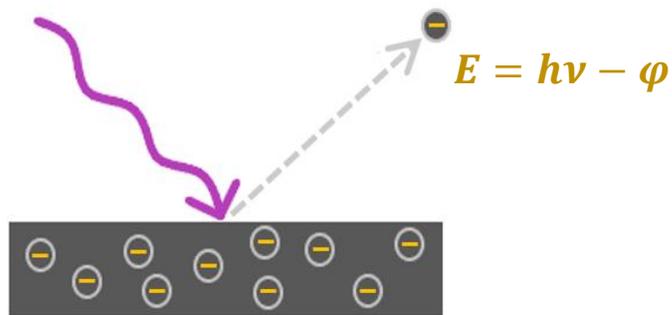


Figura 3. Diagrama esquemático del efecto fotoeléctrico.

2.2 Efecto termoiónico.

Un hecho importante que marca el inicio del desarrollo de la electrónica es el descubrimiento de la emisión termoiónica por Thomas Alva Edison en 1883, quien se encontraba experimentando con lámparas incandescentes que estaban compuestas por un filamento de carbono, el cual era bastante frágil, y con el fin de aumentar la durabilidad de las lámparas decidió colocar un soporte metálico en el filamento, separándolo mediante partes aislantes. Posteriormente, Edison conectó este soporte metálico a la terminal positiva de la batería conectada a la lámpara y observó que había un flujo de corriente. Edison comprendió que se trataba de cargas eléctricas negativas, pero muy probablemente no comprendió el origen de estas cargas, ya que en ese entonces no se conocía la existencia de los electrones.¹¹⁻¹³

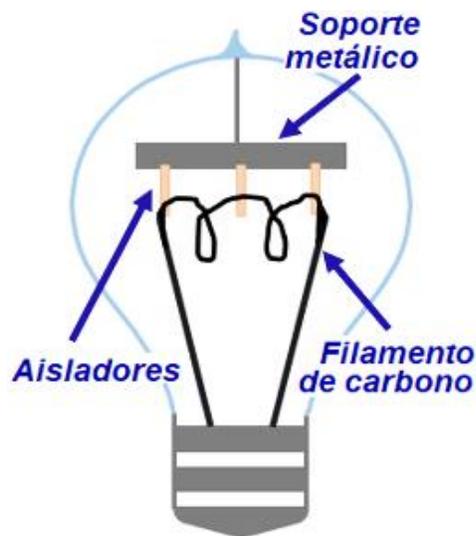


Figura 4. Diagrama representativo de lámpara de Edison.

En 1889 Sir John Ambrose Fleming comienza una investigación sobre el *efecto Edison* (llamado así por William H. Preece) o efecto termoiónico, y propone en 1904 el diodo termoiónico.^{11,13}

Los hechos mencionados anteriormente, aunados al descubrimiento del electrón (1897 por Joseph John Thomson) y la determinación de su carga elemental de

-1.602×10⁻¹⁹ Coulombs (1941 por Hopper y Laby), dieron pie a la primera investigación cuantitativa publicada sobre el efecto termiónico en 1901 a cargo del físico inglés O. W. Richardson. En su trabajo, Richardson plasmó una relación de la cantidad de electrones emitidos por el cátodo debido a su temperatura:

$$N = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi m}} e^{-\frac{\phi}{RT}} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde N es el número de electrones emitidos, n el número de electrones libres en el metal, R la constante del gas para un electrón (constante de Boltzman), T la temperatura absoluta del emisor, m la masa del electrón y ϕ la función trabajo del metal. Al utilizar un voltaje de excitación para otorgar energía cinética a los electrones se produce una corriente eléctrica. Richardson propuso en 1912 la siguiente expresión para relacionar esta densidad de corriente de saturación con la temperatura en cuerpos calientes

$$i = A_1 T^{1/2} e^{-b/T} \quad \text{Ecuación 3}$$

siendo i la densidad de corriente emitida, A una constante universal, b una constante propia de cada sustancia, y T la temperatura absoluta. Esta ecuación fue corregida posteriormente en 1923 por el físico ruso-estadounidense Saul Dushman de la siguiente forma

$$i = AT^2 e^{-b_0/T} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde $A = \frac{4\pi m k^2 e}{h^3}$, con m y e como la masa y carga del electrón, k la constante de Boltzman y h la constante de Planck.^{11,12,14,15}

Por lo tanto, la emisión termiónica se puede definir como la emisión de electrones que sucede cuando un metal es calentado a una temperatura suficientemente elevada para que algunos de sus electrones puedan escapar de una barrera de potencial y sean emitidos en el vacío. Entre mayor sea la temperatura, más alta será la corriente emitida.^{16,17}

2.3 Conversión de Energía Termoiónica.

La conversión de energía termoiónica puede transformar de forma directa la energía térmica en electricidad. Para llevar a cabo esta conversión energética es necesario un dispositivo que conste de un cátodo emisor (caliente) y un ánodo colector (a una temperatura menor que la del cátodo) separados por vacío.¹⁸

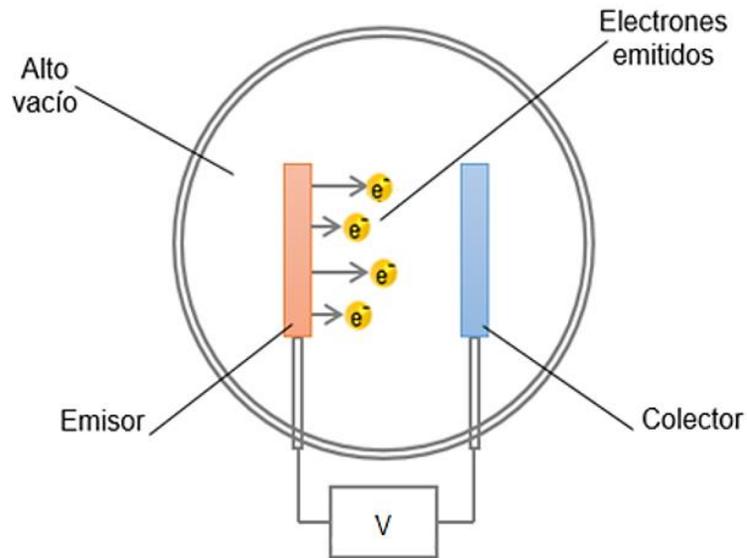


Figura 5. Diseño básico de un convertidor de energía termoiónica.

En la figura anterior se ilustra esquemáticamente los componentes esenciales de un convertidor termoiónico. Se suministra calor al electrodo emisor, del cual los electrones se evaporan térmicamente y se mueven a través del espacio entre los electrodos para llegar al colector, que se mantiene a una temperatura baja. Allí se condensan y fluyen a través de un circuito eléctrico. Este flujo de electrones emitidos generará una corriente eléctrica. El fenómeno ocurrido en un convertidor termoiónico es sustentado por la diferencia de temperatura entre los electrodos.¹⁷

Para comprender mejor el efecto termoiónico es necesario definir algunos valores físicos que se puede ver en el diagrama de bandas de semiconductores en la figura 6. La banda prohibida del material, E_g , es la diferencia de energía entre la banda de

valencia, E_V , y la de conducción, E_C . La afinidad electrónica, χ , es la diferencia entre E_C y el nivel de vacío, E_{Vac} , por lo que representa la cantidad de energía requerida para expulsar un electrón al vacío partiendo desde el nivel más bajo de la banda de conducción. El nivel de Fermi, E_F , se define como el nivel de energía que los electrones tienen un 50% de probabilidad de ocupar, el cual se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción, y su posición está en función del tipo y concentración de dopante en el semiconductor. Como en un semiconductor ideal no pueden existir niveles energéticos dentro del band gap, E_F se puede considerar como la energía promedio de los electrones. Finalmente, la función trabajo, ϕ , se define como la diferencia entre E_F y E_{Vac} , por lo que la función trabajo es la energía promedio necesaria para emitir un electrón del material al vacío.^{19,20}

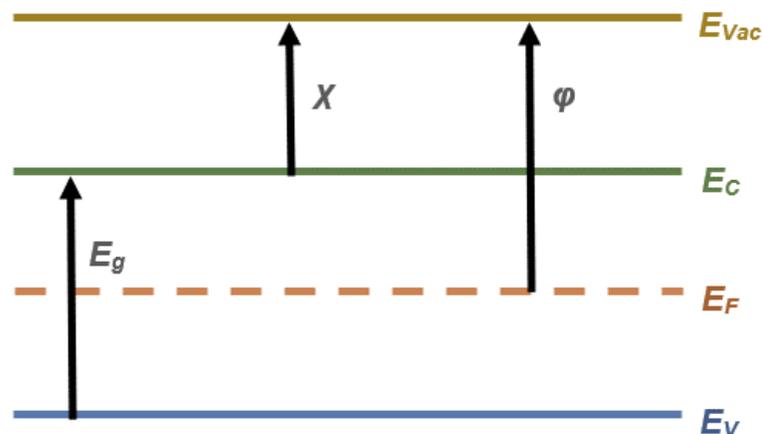


Figura 6. Diagrama de bandas de energías para un semiconductor.

Como se puede observar en la figura 6, la función de trabajo ϕ , está dada por

$$\phi = E_g + \chi - (E_F - E_V) = E_{Vac} - E_F \quad \text{Ecuación 5}$$

La ecuación 5 indica que la función de trabajo disminuye al disminuir la afinidad electrónica y al aumentar el nivel de Fermi. Como el nivel de Fermi se puede modificar con la concentración y tipo de dopante utilizado, la función de trabajo también.²¹

Como ya se mencionó en el apartado anterior, la densidad de corriente generada por emisión termiónica se puede calcular utilizando la ecuación de Richardson-Dushman. En la actualidad, la ecuación es comúnmente encontrada con la siguiente nomenclatura, la cual se utilizará lo largo de este trabajo:

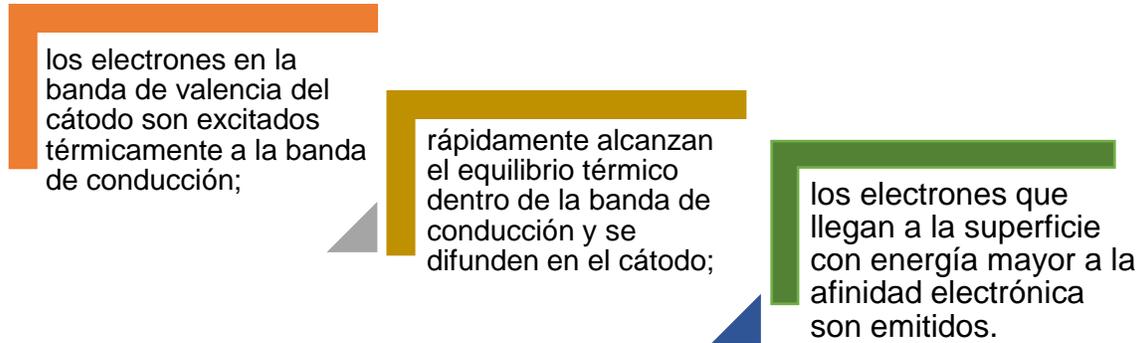
$$J = AT^2 e^{-\left(\frac{\varphi}{k_B T}\right)} \quad \text{Ecuación 6}$$

siendo J la densidad de corriente emitida, A la constante de Richardson, T la temperatura absoluta en grados Kelvin, φ la función trabajo del emisor y k_B la constante de Boltzmann.²⁰

Por otro lado, un factor muy importante en los convertidores de energía termiónica es el vacío. Al optimizar tanto el vacío dentro de la cámara del convertidor, así como las funciones de trabajo de los electrodos, se pueden lograr parámetros de salida (corriente-voltaje) más elevados.²²

2.4 Emisión Termoiónica Asistida por Fotones (Photon Enhanced Thermionic Emission, PETE).

La emisión termoiónica asistida por fotones (PETE, por sus siglas en inglés), es un método de recolección solar que utiliza la naturaleza cuántica de fotones solares junto con la energía térmica para generar electricidad, aumentando la eficiencia energética en las celdas y concentradores solares. El efecto PETE sucede de la siguiente forma:



21

Un dispositivo PETE tiene el mismo diseño que un dispositivo termoiónico convencional, a excepción de que el cátodo está hecho de un semiconductor y que pueden convertir la energía solar incluso cuando ambos electrodos están a la misma temperatura. La figura 7 muestra un esquema de las bandas de energía para este arreglo.^{23,24}

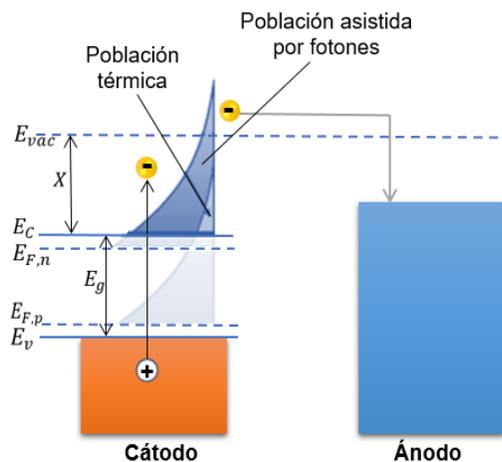


Figura 7. Diagrama de bandas de energías para un sistema PETE.

Al iluminar el cátodo con luz solar concentrada aumenta la población de electrones en la banda de conducción por encima del nivel de equilibrio por lo que es posible que se emita una mayor cantidad de electrones a temperaturas menores, en comparación con los convertidores termoiónicos convencionales. Otro fenómeno interesante que ocurre en los dispositivos PETE es la termalización en el cátodo, provocado que aumente su temperatura y se produzca un incremento en la densidad de corriente emitida. Por estas razones se dice que en la conversión de energía en dispositivos fototermoiónicos intervienen procesos fotónicos y térmicos.^{7,23}

En los trabajos diversos trabajos teóricos sobre la emisión termoiónica asistida por fotones, se propone la siguiente ecuación para describir la emisión de electrones en el cátodo:

$$J_{em} = qn \sqrt{\frac{qk_B T}{2\pi m_n}} e^{-\frac{\chi}{k_B T}} \quad \text{Ecuación 7}$$

siendo J_{em} la densidad de corriente emitida por el cátodo, q la carga del electrón, n concentración de electrones en el cátodo, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, m_n la masa efectiva del electrón y χ la afinidad electrónica.^{7,25,26}

Por otro lado, el calor residual generado en los convertidores fototermoiónicos podría utilizarse para generar electricidad por una vía térmica secundaria para conseguir aumentar la eficiencia. Segev y colaboradores estudian el límite teórico de la eficiencia en los convertidores fototermoiónicos ideales. La eficiencia ideal de conversión termoiónica solar se puede expresar mediante la siguiente ecuación

$$\eta = \left(1 - \frac{\sigma T_R^4}{P_{sol}}\right) \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_R}\right) \quad \text{Ecuación 8}$$

donde T_R es la temperatura del receptor de radiación, T_{amb} la temperatura ambiente, σ la constante de Stephan Boltzmann y P_{sol} densidad de flujo de energía solar de entrada.⁷

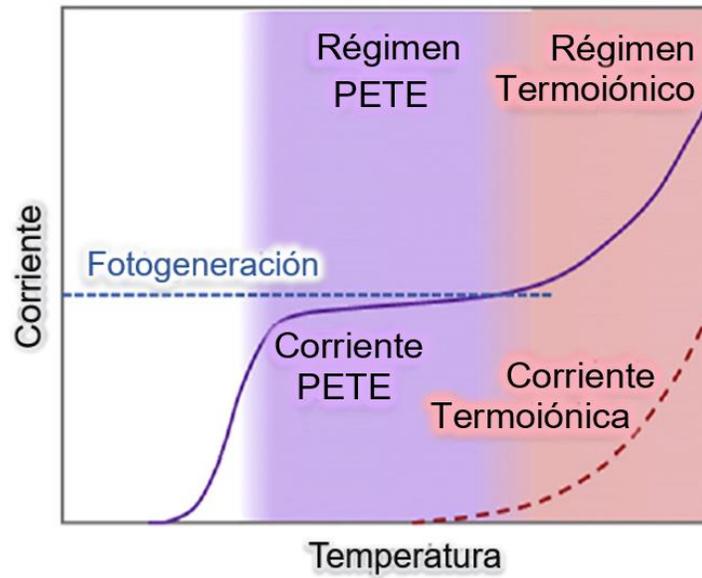


Figura 8. Emisión de corriente mejorada por excitación fotónica a temperaturas moderadas.²⁷

En la figura 8 se muestra un esquema cualitativo de la emisión de corriente mejorada mediante excitación fotónica a temperaturas moderadas. Este comportamiento se dedujo a partir de análisis teóricos ²⁷

2.5 Diamante.

Debido a las propiedades ópticas y mecánicas exhibidas por el diamante se le ha otorgado cierta importancia. Investigaciones recientes han comenzado a explorar más a detalle sus propiedades eléctricas. El diamante posee una estructura cristalina en la que cada átomo de carbono está unido a sus cuatro átomos vecinos mediante enlaces covalentes y en forma tetraédrica, de la misma forma que en la estructura cristalina del silicio.^{19,28}

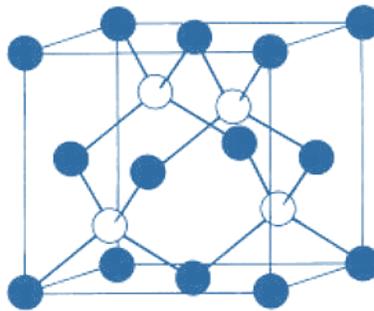


Figura 9. Celda unitaria del diamante (FCC).

Una parte primordial en un convertidor de energía termoiónica es contar con un cátodo emisor de electrones eficiente. Sin embargo, el colector también influye en rendimiento general del convertidor. Si el colector tiene una baja función de trabajo, la potencia de salida aumenta.²⁹

El diamante posee varias propiedades electrónicas que lo hacen ideal para su utilización en la fabricación de dispositivos electrónicos, lo que lleva a que puede ser utilizado como cátodo en dispositivos fototermoiónicos. Algunas de estas propiedades son su alta dureza, inercia química, alta conductividad térmica y su alta banda prohibida (5.47 eV). Esta última es la responsable de su transparencia óptica y también permite modular el valor de su nivel de Fermi en un alto rango al variar la concentración y tipo de dopante utilizado.^{28,30,31}

A continuación se presentan las clasificaciones de películas de diamante policristalino según su tamaño de grano:



32,33

En la figura inferior se muestra la comparación entre la morfología y tamaño de grano en las películas de nano y ultrananodiamante.³²

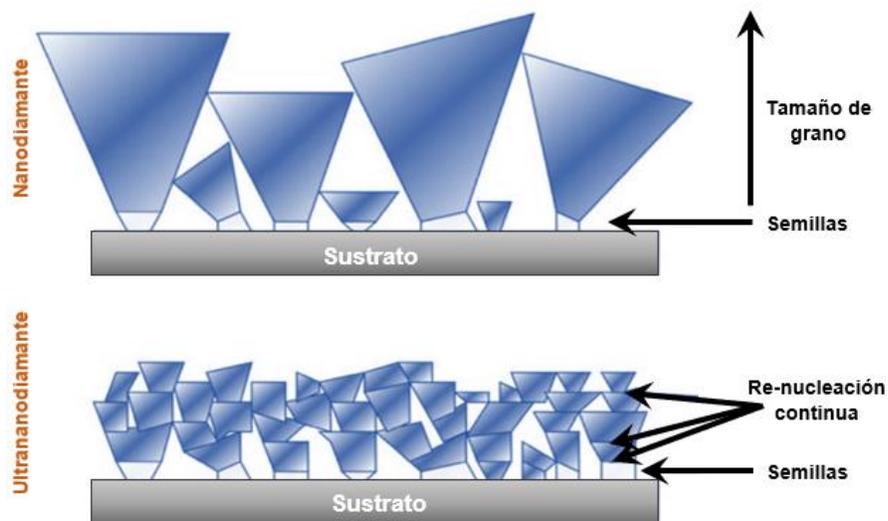


Figura 10. Esquema de la morfología del nanodiamante y ultrananodiamante.

2.6 Afinidad electrónica.

En materiales semiconductores la afinidad electrónica (χ) es definida como la energía necesaria para trasladar a un electrón del mínimo de la banda de conducción hasta el nivel de vacío. Generalmente, la afinidad electrónica no depende del nivel de Fermi. Por el contrario, al modificar el nivel de Fermi, la función trabajo del semiconductor se ve afectada. Para la mayoría de los casos, los electrones que se encuentran en la banda de conducción se encuentran unidos al semiconductor por una energía igual a la afinidad electrónica.³⁴

En la afinidad electrónica y función trabajo de un material intervienen dos factores: el origen de sus niveles atómicos, que es un factor intrínseco del material, y el dipolo de la superficie debido a su terminación, que se ve afectado por adsorbatos en la superficie. De aquí puede explicarse el término de afinidad electrónica negativa (NEA, por sus siglas en inglés), que sucede en materiales con dipolos superficiales. En algunos casos, debido a las condiciones de la superficie, el mínimo de la banda de conducción se encuentra por encima del nivel de vacío.³⁴

Las películas de diamante crecidas por MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) en ocasiones presentan superficies hidrogenadas, con afinidades electrónicas negativas.³⁵

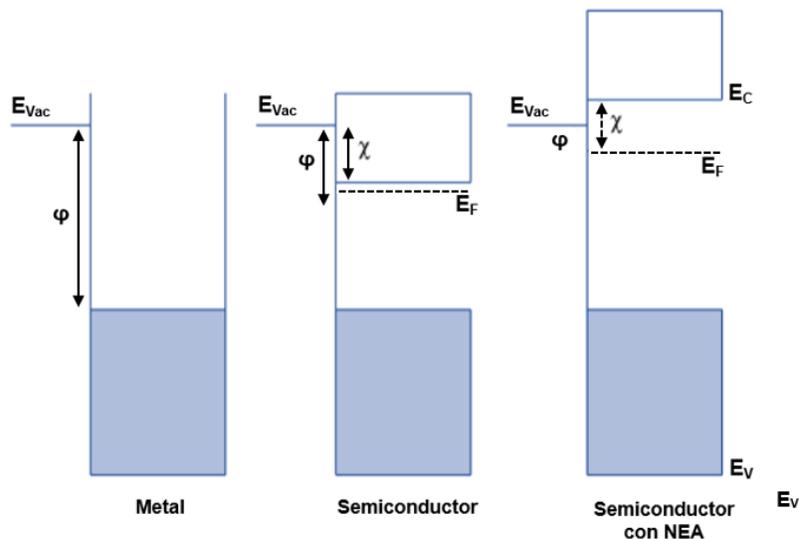


Figura 11. Representación de las bandas de energía en un metal, semiconductor y semiconductor con afinidad electrónica negativa (NEA).

2.7 Síntesis de películas de diamante.

El depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) es un proceso mediante el cual se deposita un material sólido en la superficie de un sustrato, por medio de la descomposición de sustancias químicas en fase vapor. Este proceso es regularmente impulsado por la temperatura. El material sólido que resulta tiene la forma de una película delgada, polvos o un monocristal. Unas de las mayores ventajas de realizar crecimientos de películas mediante esta técnica es que se obtienen recubrimientos uniformes, de gran área y con muy altos niveles de pureza.^{37,38}

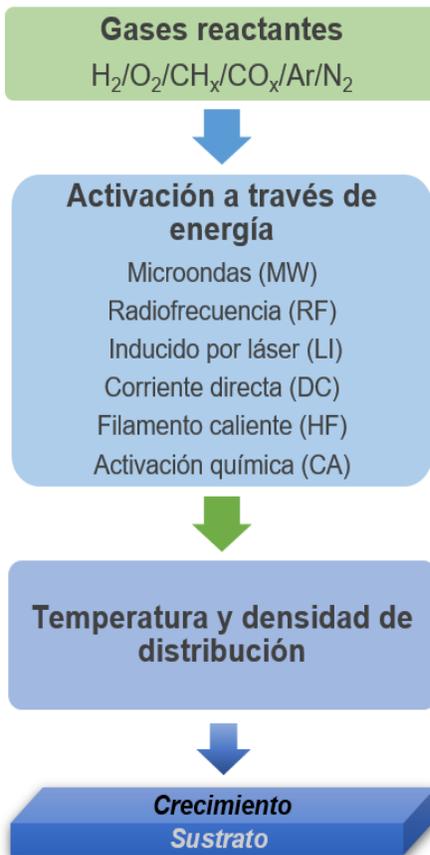


Figura 13. Diagrama esquemático del mecanismo de los procesos CVD para el crecimiento de diamantes.

El CVD implica una reacción química en una fase gaseosa y el depósito sobre la superficie de un sustrato. Para el depósito de películas de diamante el proceso debe realizarse en condiciones de no equilibrio, ya que el grafito es una fase más estable del carbono que el diamante.³⁹

Los métodos de Depósito por Vapores Químicos más utilizados para la síntesis de películas de diamante son el CVD por filamento caliente (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD) y el asistido por plasma de microondas (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD). El HFCVD es una técnica relativamente más fácil y económica, sin embargo las películas crecidas mediante este método contienen impurezas metálicas provenientes del filamento. El MPCVD brinda una mayor pureza, lo que otorga una mayor calidad a las películas depositadas.⁴⁰

2.7.1 Depósito de vapor químico asistido por plasma de microondas (MPCVD).

Esta técnica ha sido utilizada en las últimas décadas para el crecimiento de películas de diamante. Los parámetros críticos para lograr una alta pureza en el depósito de películas de diamante son:

- potencia del plasma de microondas,
- presión del gas,
- temperatura del sustrato,
- flujo y composición de los gases utilizados.⁴¹

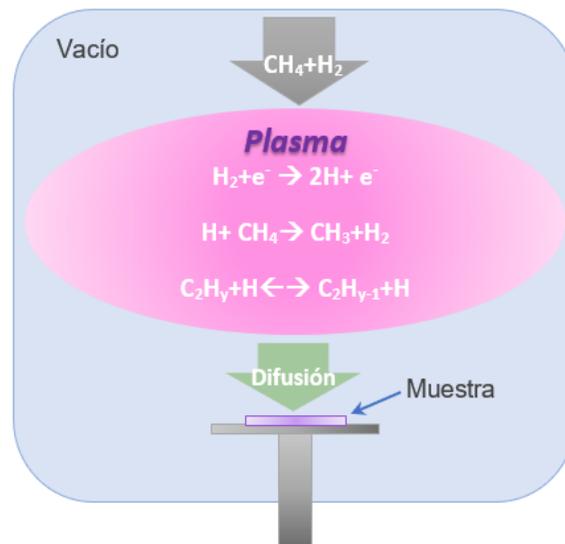


Figura 14. Esquema de las reacciones de plasma y la generación de radicales durante el crecimiento de diamantes por MPCVD.

En el crecimiento de diamante por este método de CVD, el plasma induce la disociación de las moléculas de H_2 para generar radicales de hidrógeno. Estos radicales de hidrógeno producen radicales metilo a partir del metano. Posteriormente los radicales metilo inducen a la formación de C_2H_y que son los responsables del crecimiento del diamante.⁴¹

- **Crecimiento de ultrananodiamante mediante MPCVD.**

Una forma en la que se han depositado películas de ultrananodiamante (UNCD) es mediante un reactor MPCVD IPLAS. Primeramente, es necesario sembrar partículas de diamante nanocrystalino sobre un sustrato de silicio mediante baño ultrasónico. Una vez teniendo incrustadas las semillas de nanodiamante en el sustrato de silicio, este se introduce en el reactor para llevar a cabo el crecimiento de la película por medio de la formación de un plasma en una mezcla de gases de Ar, H₂ y CH₄, controlando los parámetros de presión dentro de la cámara de reacción (60 mbar), temperatura del sustrato (~676 °C) y flujo de los gases mencionados (Ar: 88 sccm, H₂ : 10 sccm y CH₄: 2 sccm). Al mantener la reacción por un tiempo de 2 h, se obtiene como resultado una película de UNCD de ~630 nm. Posteriormente estas películas pueden ser dopadas con boro mediante recubrimiento por centrifugación y difusión térmica.⁴²

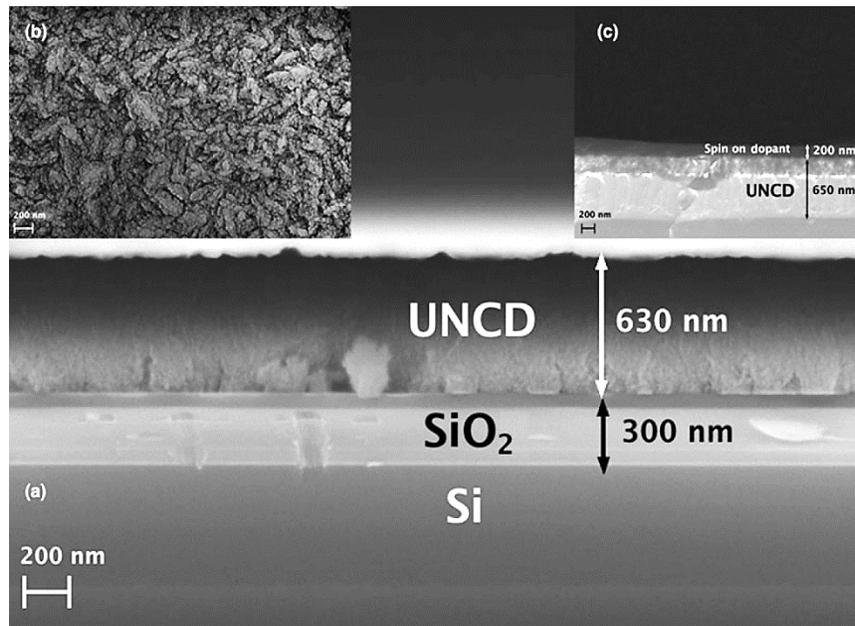


Figura 15. Imágenes de SEM de (a) sección transversal, (b) vista superior de la película de UNCD, (c) sección transversal de la película UNCD con película para dopar (spin-on-dopant, SOD) en la parte superior.⁴²

2.7.2 Depósito de vapor químico por filamentos calientes (HFCVD).

De igual manera que en las otras modalidades de CVD, el crecimiento y composición de las películas depositadas por HFCVD está determinada por las proporciones de gases de alimentación y la temperatura del filamento. Esta última determina la morfología de la película y los granos. El filamento de tungsteno cataliza la disociación de hidrógeno y nitrógeno, mejorando la eficiencia del sistema.³²

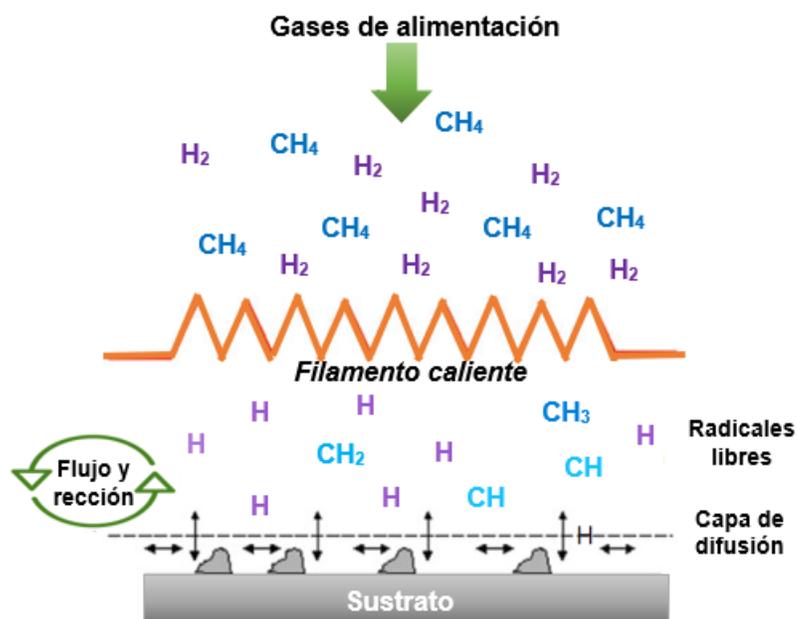


Figura 16. Esquema de la generación de radicales de hidrocarburos y átomos de hidrógeno durante el depósito de diamante por HFCVD.

- **Crecimiento de microdiamante mediante HFCVD.**

Es posible crecer diamante microcristalino sobre un sustrato utilizando un reactor Blue-Wave HFCVD. Previo a utilizar este reactor, es necesario sembrar partículas de nanodiamantes por medio inmersión del sustrato de silicio en una solución de partículas de nanodiamante/metanol y agitar con ultrasonido para lograr la incrustación de semillas en el sustrato. Estas semillas inducirán el crecimiento a la hora de comenzar con el depósito de la película de microdiamante (MCD). Los parámetros físicos necesarios para el depósito de películas de diamante microcristalino son:

 gases precursores	 presión de la cámara de reacción	 temperatura del filamento	 temperatura del sustrato
H ₂ a 200 sccm y CH ₄ a 3 sccm,	10 Torr,	2200 °C,	800 ° C

y mantener estos parámetros de crecimiento durante 8 horas para la obtención de una película de ~1.6 μm.⁴³

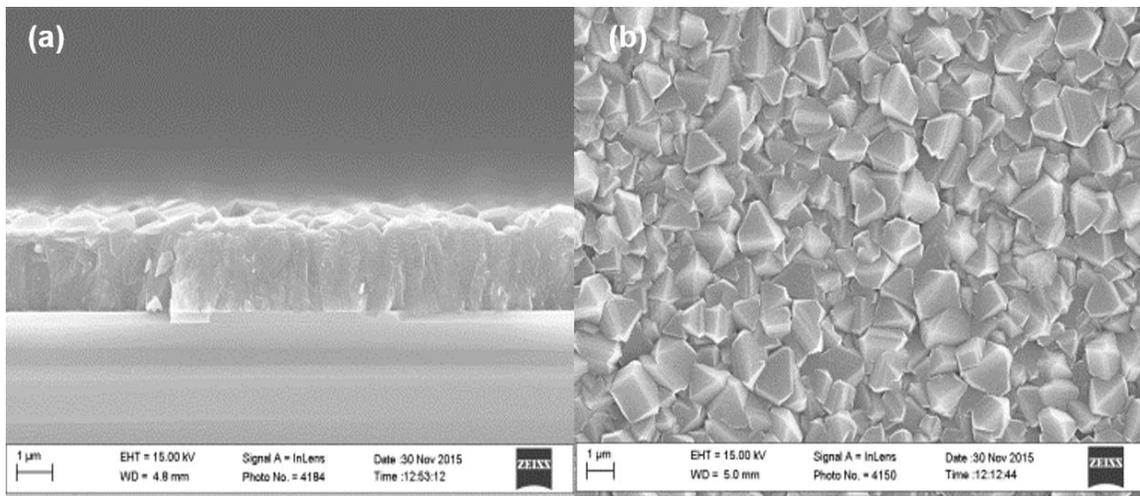


Figura 17. Imágenes de SEM de (a) sección transversal y (b) vista superior de la película de MCD.⁴³

2.8 Técnicas de caracterización para películas de MCD, NCD y UNCD.

Las técnicas utilizadas más comúnmente a la hora de caracterizar el diamante son: la microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy, SEM), difracción de rayos X (X-ray diffraction, XRD) y espectroscopía Raman. Al sintetizar diamante por medio de CVD es muy probable que en los límites de grano se forme grafito, por lo que es importante verificar a través de técnicas de caracterización la forma en la que se encuentra el carbono en las películas depositadas.²⁸

2.8.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica muy atractiva cuando se sintetiza diamante por CVD. Esta técnica es utilizada para observar la morfología superficial de las películas depositadas. Mediante las imágenes de alta resolución de este instrumento es posible darse una idea de la estructura y grosor de la película, así como del tamaño el grano del diamante. Sin embargo, la técnica SEM por sí sola no es capaz de determinar cuantitativamente la composición y calidad de la película. Las estructuras de diamante con su facetas bien definidas son capaces pueden contener capas de carbono amorfo en su superficie.^{28,32}

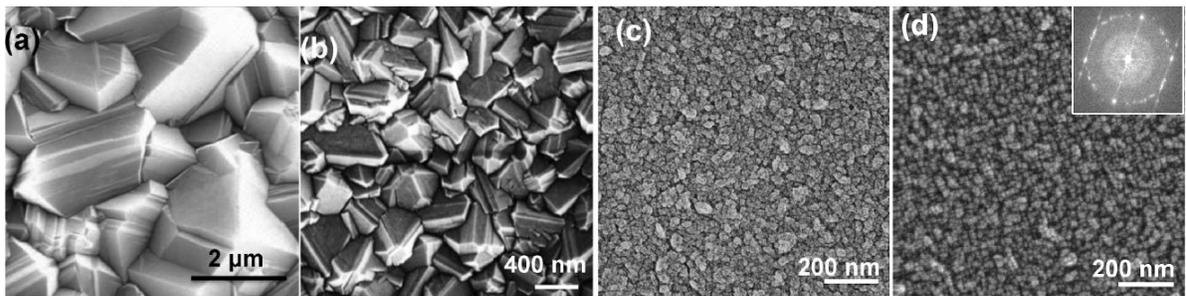


Figura 18. Imágenes SEM de películas de diamante depositadas con diferentes relaciones de flujo de gas: (a) Película MCD cultivada con 3 sccm CH_4 / 200 sccm H_2 , (b) Película NCD cultivada con 2 sccm CH_4 / 50 sccm H_2 / 50 sccm Ar, (c) Película NCD cultivada con 2 sccm CH_4 / 70 sccm Ar / 30 sccm H_2 , y (d) Película UNCD cultivada con 2 sccm CH_4 : 90 sccm Ar / 10 sccm H_2 .⁴⁴

2.8.2 Difracción de rayos X.

Es un método espectroscópico no destructivo, el cual se utiliza para medir parámetros de red y cristalinidad. Los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos de los cristales.²⁸

Los valores siguientes corresponden a los picos más comunes para las películas CVD de nanodiamantes en el espectro XRD

- 43.8° pico debido a (1 1 1)
- 75.6° pico debido a (2 2 0)
- 91.5° pico debido a (3 1 1).³²

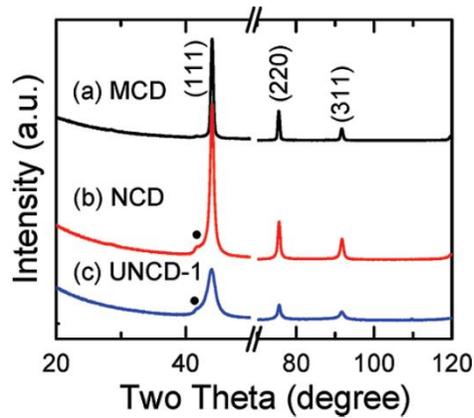


Figura 19. Espectros GIXRD de películas de (a) MCD, (b) NCD y (c) UNCD³³.

2.8.3 Espectroscopía Raman.

El diamante está constituido por átomos de carbono unidos covalentemente entre sí con hibridación sp^3 . En el nanodiamante, los átomos de C generalmente se encuentran unidos a hidrógeno.⁴⁵

La espectroscopía Raman en el nanodiamante puede proporcionar información sobre su estructura. Sin embargo, es necesario purificar ampliamente las muestras antes de someterlas a esta técnica espectroscópica, ya que a menudo se encuentran señales intensas de impurezas constituidas por átomos de carbono con hibridación sp^2 .^{28,45}

En los espectros Raman generalmente se encuentra un pico bien definido de 1331.9 cm^{-1} y un segundo pico cercano a 1500 cm^{-1} , que es atribuido al entorno superficial del nanodiamante. Este último pico mencionado se debe a que es común que, en los límites de grano del nanodiamante sintetizado mediante CVD, se encuentre depositado grafito (carbono con hibridación sp^2), el cual es responsable de una señal en Raman alrededor de 1400 y 1500 cm^{-1} .^{28,45}

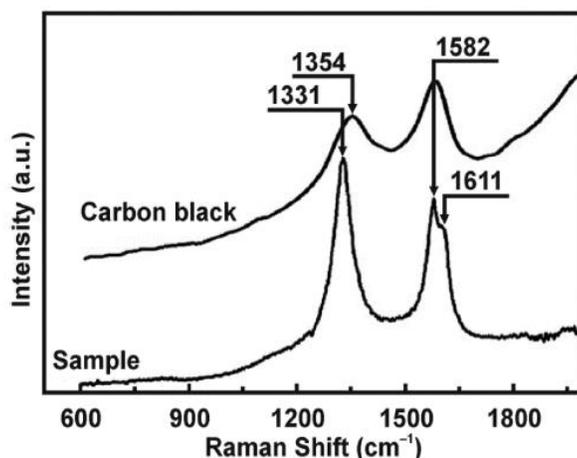


Figura 20. Espectros Raman de carbón negro y NCD (etiquetado como "sample") formados por irradiación. Reimpreso con el permiso de la referencia.⁴⁵

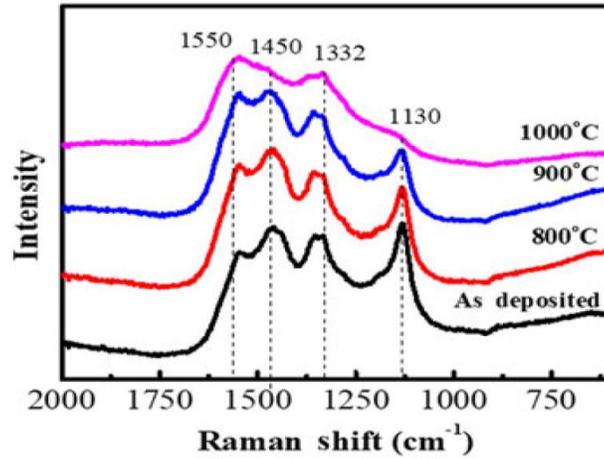


Figura 21. Espectros Raman de películas de UNCD depositadas por MPCVD, antes y después de dopaje con átomos de boro a diferentes temperaturas de recocido.⁴²

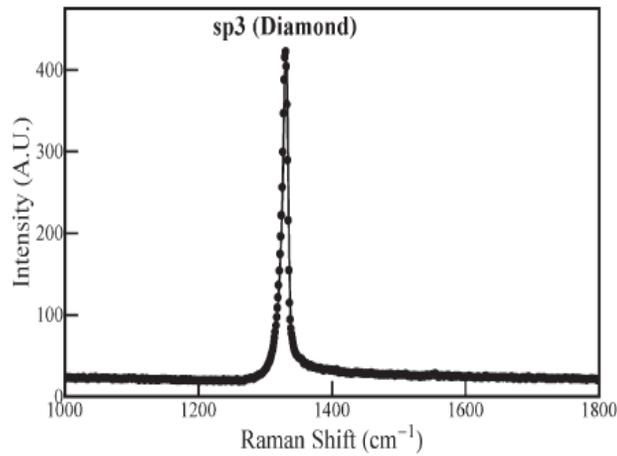


Figura 22. Mediciones de espectroscopía Raman en una muestra de MCD. La amplia respuesta en torno a 1332 cm^{-1} corresponde al diamante sp^3 .⁶

2.9 Antecedentes de emisión termiónica y fototermiónica en películas de diamante.

- **Emisión termiónica de películas de diamante.**

Como se mencionó con anterioridad, es posible impurificar las películas de diamante con el fin de utilizarlas como semiconductores en dispositivos electrónicos. A continuación, se presentan algunos resultados de emisión termiónica de películas de MCD, NDC y UNCD con diferentes dopantes.⁴⁶

En el trabajo de investigación titulado “*Thermionic emission characterization boron-doped microcrystalline diamond films at elevated temperatures*”, se estudió la emisión termiónica de películas de microdiamante dopado con boro sobre molibdeno, al ser calentadas resistivamente en un ambiente al vacío con una presión de 5×10^{-8} Torr. Se obtuvo una corriente de emisión termiónica cuyos datos experimentales fueron descritos por la ecuación de Richardson linealizada. Obtuvieron una función trabajo para las películas de diamante microcristalino dopado con boro de 4.43 eV.⁶

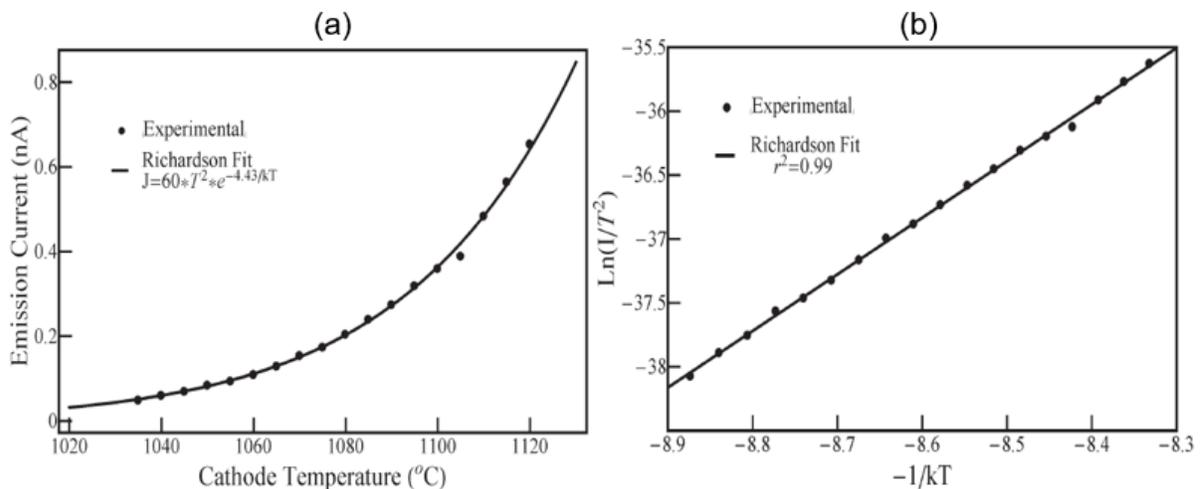


Figura 23. (a) Gráfica de la corriente de emisión termiónica contra temperatura del cátodo de MCD dopado con boro que sigue de cerca la ecuación de Richardson y (b) gráfica de la ecuación de Richardson linealizada que indica una función de trabajo de 4.43 eV y una constante de Richardson de $60 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ para la película de B-MCD/Mo.⁶

Una investigación sobre la emisión termiónica del nanodiamante dopado con fósforo con una temperatura de cátodo de 300-600 °C y en un ambiente de vacío de $<2 \times 10^{-8}$ Torr, fue presentada en el trabajo de investigación “*Heavily phosphorus-doped nano-crystalline diamond electrode for thermionic emission application*”. Se reportó una función de trabajo y constante de Richardson de la película de NCD dopada con fósforo de 2.3 eV y alrededor de $15 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$, respectivamente. En la configuración de este experimento el ánodo y el cátodo se encontraban a una distancia de separación de 0.3 mm como se muestra en la figura 24.¹⁸

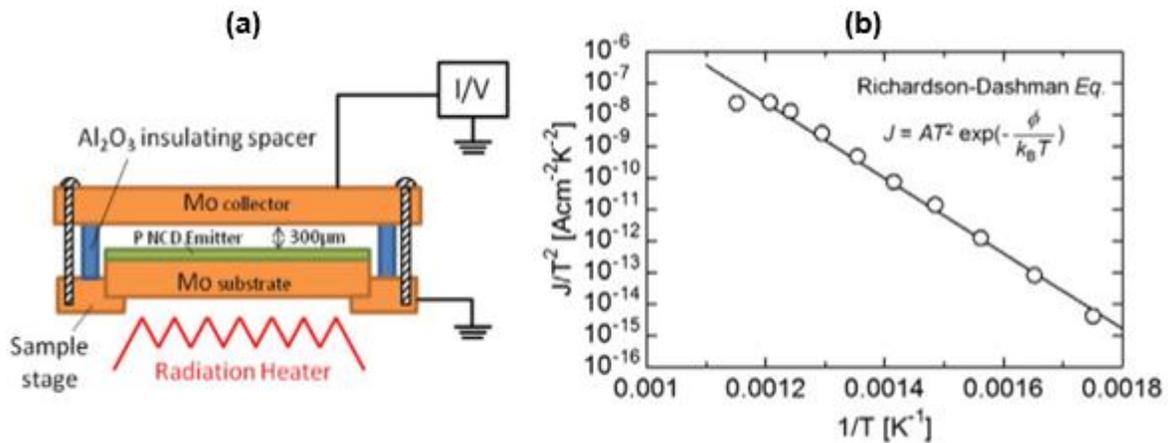


Figura 24. (a) Esquema de la configuración del sistema y (b) gráfico de Arrhenius de la emisión termiónica para una película de diamante nanocristalino dopada con fósforo sobre Mo.¹⁸

Por otro lado, en la publicación “*Low-temperature thermionic emission from nitrogen-doped nanocrystalline diamond films on n-type Si grown by MPCVD*” se estudió la emisión termiónica de películas de NCD dopadas con nitrógeno sobre silicio, al ser calentadas radiativamente. La distancia de separación entre el emisor y el colector fue de 18 mm, el nivel de vacío de la cámara era de $\sim 10^{-6}$ Pa y se aplicó un voltaje de 0 V a ± 100 V. La corriente de saturación mayor reportada fue de 1.4 mA a $5.6 \times 10^{-3} \text{ V}/\mu\text{m}$ a 670 °C y el menor valor de función de trabajo efectiva de 1.99 eV.³¹

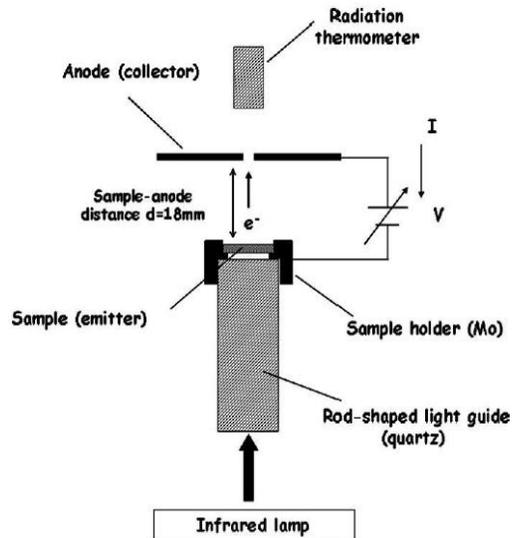


Figura 25. Esquema del sistema de medición de emisiones termoiónicas.³¹

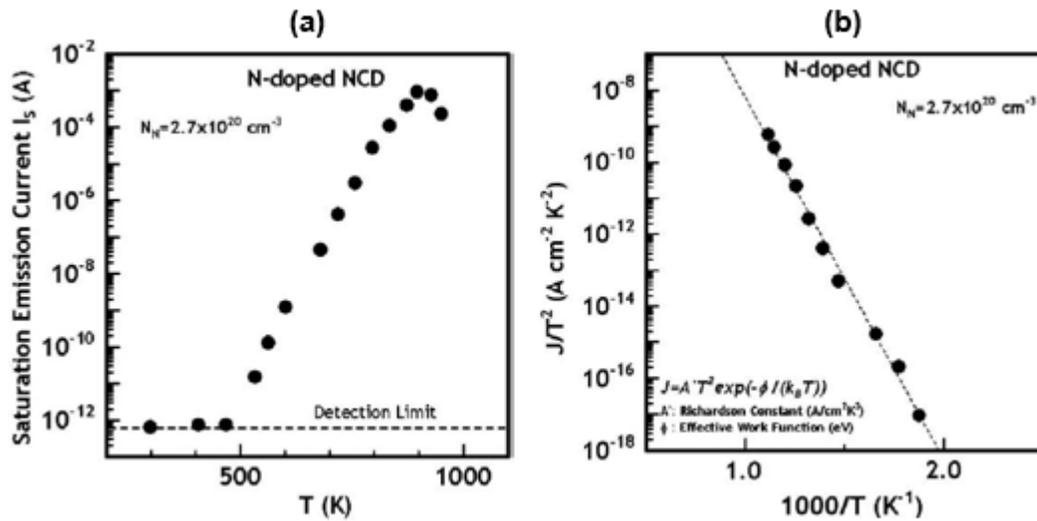


Figura 26. (a) Corriente de saturación (I_s) (con $E=5.6 \times 10^{-4} \text{ V}/\mu\text{m}$) en función de la temperatura y (b) Densidad de corriente de saturación de la emisión sobre la T^2 (J_s/T^2) en función de la temperatura recíproca.¹⁸

- **Celdas fototermoiónicas**

En el área de concentración solar la emisión fototermoiónica es una opción potencialmente atractiva para lograr incrementar la eficiencia de conversión de radiación solar en energía eléctrica hasta en un 50-70%. Se han realizado cálculos teóricos de las eficiencias que podrían alcanzarse con diferentes configuraciones de dispositivos fototermoiónicos. A continuación se muestra una comparación entre las eficiencias en celdas fotovoltaicas (PV, por sus siglas en inglés) y dispositivos PETE.^{7,26}

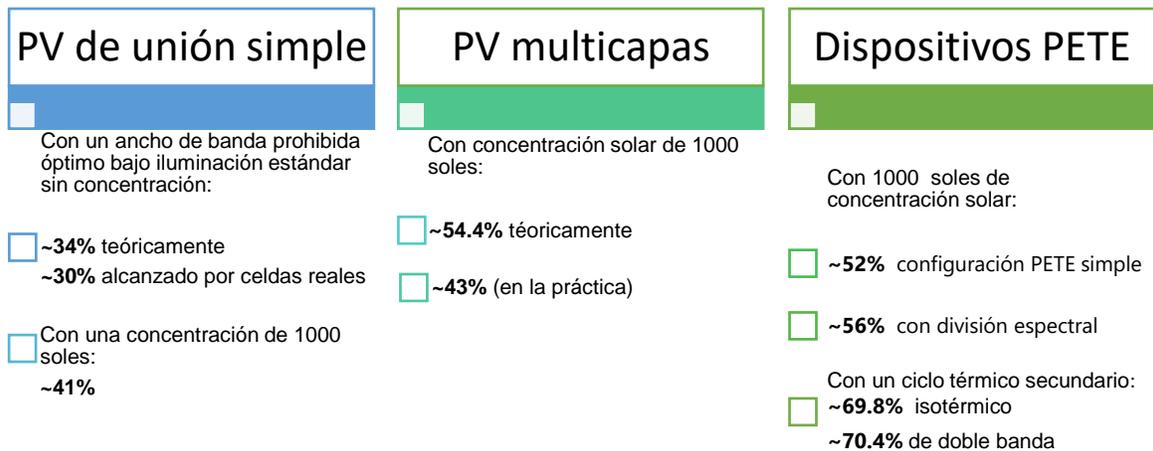


Figura 27. Comparación de las eficiencias teóricas y reales de celdas fotovoltaicas con las eficiencias teóricas de dispositivos fototermoiónicos.⁷

Al ver las atractivas eficiencias que podrían llegar a otorgar los sistemas PETE en sus diferentes configuraciones, es importante el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías adecuados para la emisión de electrones capaces de soportar condiciones de temperaturas elevadas y altos vacíos.²⁶

Aún no hay una conclusión del mejor conjunto de materiales que podrían utilizarse para alcanzar estas eficiencias, ya que los análisis han demostrado la complejidad de

los procesos físicos ocurridos en la conversión y los mecanismos de transporte y pérdida de energía.²⁷

Las investigaciones en la búsqueda de materiales para su uso como cátodo en dispositivos de emisión fototermiónica han sido mayormente estudios teóricos, con los cuales se han calculado las eficiencias que se podrían alcanzar al utilizarlos como emisores PETE. Por ejemplo:

Silicio

Aunque es un material emisor muy altamente disponible, al realizar simulaciones con Si y una concentración de radiación de 1000 soles, se obtuvieron eficiencias del convertidor de entre el 10-15% a temperaturas de hasta 800 K.

Grupos III-V

La primera experimentación de PETE se llevó a cabo con un cátodo de GaN, sin embargo no fue el material más adecuado. Otros materiales de la familia III-V tienen una mejor coincidencia con el espectro solar como lo son el GaAs e InP. Estos se utilizaron como cátodos PETE en simulaciones y se predijeron eficiencias del 20-25% a temperaturas de hasta 900 K. Por otro lado, estructuras de GaAs/AlGaAs predicen eficiencias de alrededor del 30%. La problemática con estos materiales es que algunos de ellos son inestables a temperaturas por encima de ~400 °C.

27

También se han estudiado algunos materiales experimentalmente, algunos con configuraciones complejas, como el caso que se presenta en el trabajo "*Graphite distributed electrodes for diamond-based photon-enhanced thermionic emission solar cells*", donde utilizaron un electrodo con microcanales verticales de grafito conductores distribuidos en cátodos de diamante monocristalino, buscando reducir la resistencia de la serie de cátodos. Se analizaron dos muestras de diamante, una con columnas de grafito y otra sin ellas. En la muestra con grafito observó una mayor emisión de corriente termiónica (figura 28).⁴⁷

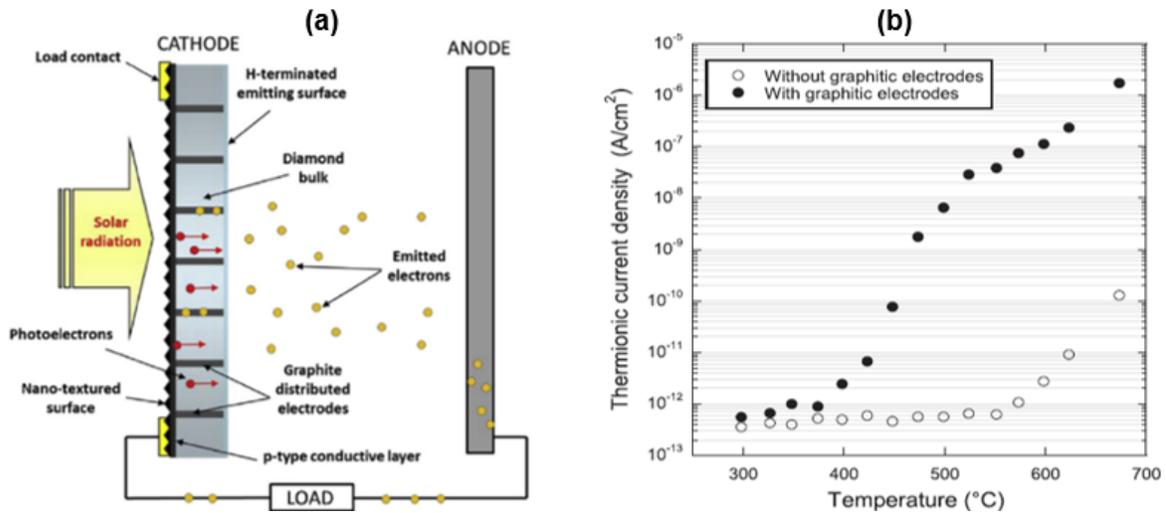


Figura 28. (a) Boceto del módulo de conversión PETE basado en un cátodo de diamante y (b) densidad de corriente termoiónica contra la temperatura registrada para diamante monocristalino hidrogenado en superficie con electrodos distribuidos de grafito, y sin ellos. Se aplicó un campo eléctrico de $0.1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ entre el ánodo y el contacto de carga.⁴⁷

Por otro lado, en un estudio de la emisión de electrones fotoinducidos mejorada térmicamente en películas de diamante tipo-n sobre silicio tipo-p, “*Thermally enhanced photoinduced electron emission from nitrogen-doped diamond films on silicon substrates*”, iluminaron las películas de diamante con luz de 400-450 nm logrando la emisión de electrones. La función trabajo del material fue de 1.9 eV y observaron un aumento en la intensidad de corriente emitida a medida que aumentaba la temperatura.⁴⁸

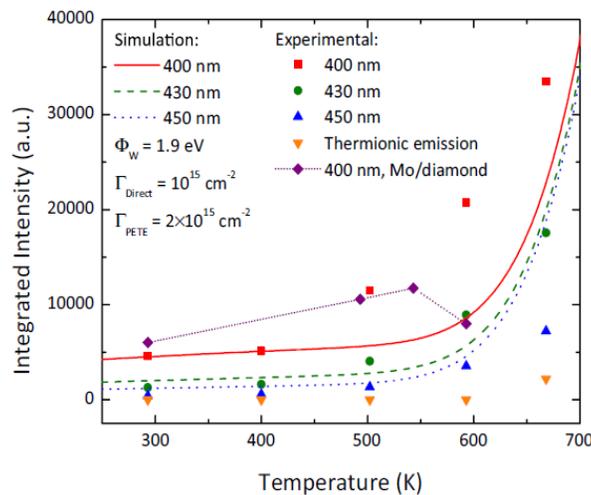


Figura 29. Dependencia de la temperatura de la intensidad espectral de emisión fotoinducida integrada y la intensidad de emisión termoiónica, obtenida de diamante dopado con nitrógeno sobre sustratos de Si tipo-p, a diferentes energías de excitación. Los resultados obtenidos de una película de diamante dopado con N en un sustrato Mo.⁴⁸

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1 Diseño y construcción del generador fototermiónico.

Para realizar las mediciones de emisión termiónica asistida por fotones, es necesario tener un dispositivo con las características mencionadas en el marco teórico. Debido a que no se contaba con tal equipo fue necesario hacer el diseño y fabricación del mismo. A continuación, se presenta una fotografía del generador fototermiónico construido.

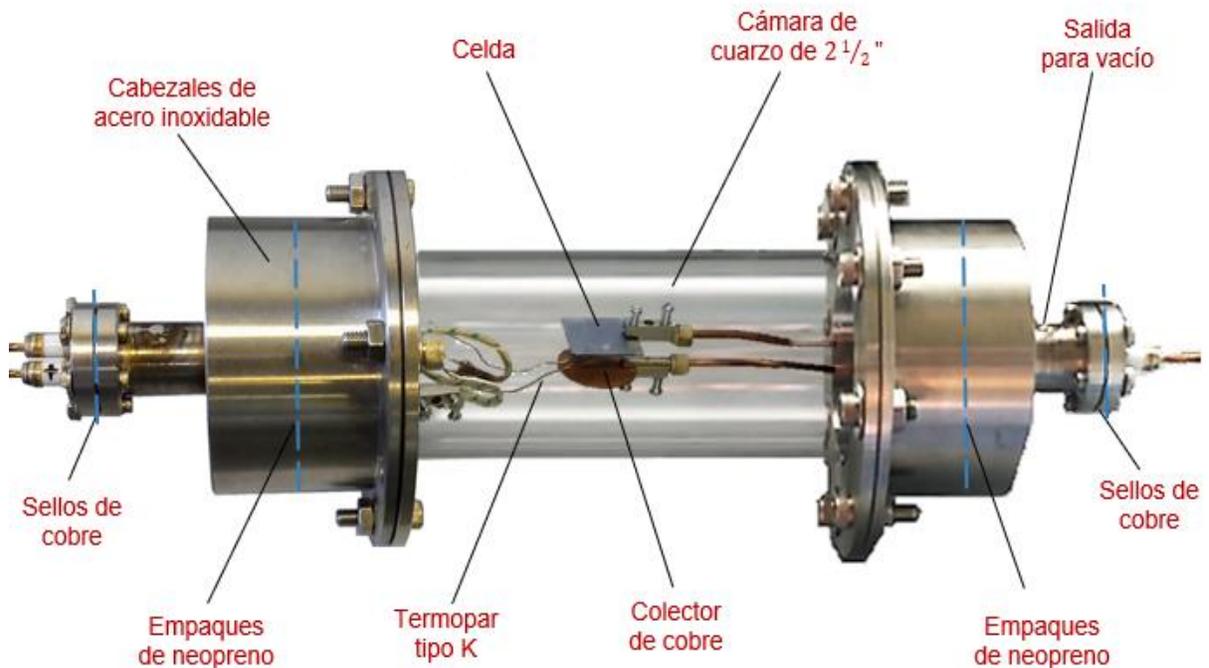


Figura 30. Generador fototermiónico fabricado para realizar las mediciones PETE.

3.2 Películas de diamante utilizadas.

En la experimentación se utilizaron distintas películas como cátodo emisor, las cuales fueron colocadas dentro del generador fototermoiónico. Para conocer la morfología y tamaño aproximado de las películas utilizadas en los experimentos PETE, se realizó caracterización mediante SEM.

3.2.1 UNCD.

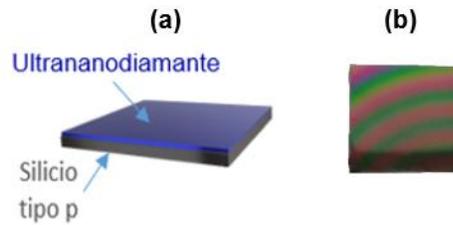


Figura 31. (a) Esquema de la estructura de la celda de UNCD/Si tipo-p y (b) fotografía de la celda.

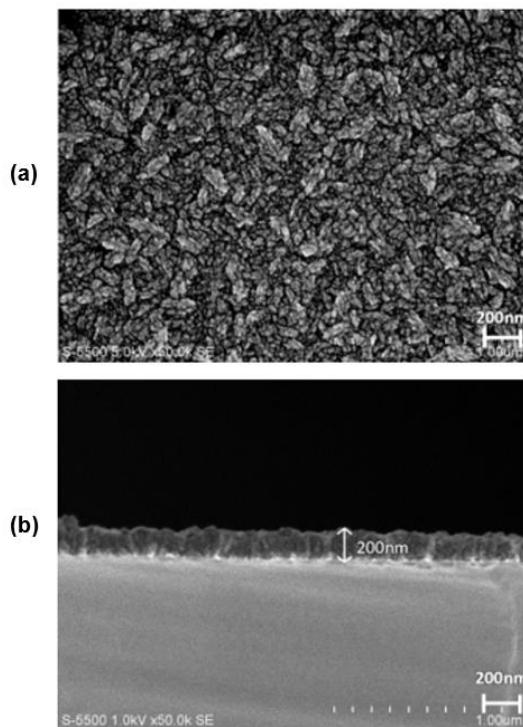


Figura 32. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas de UNCD/Si de (a) la vista superior de la película y (b) sección transversal. Dicha película fue depositada por medio de MPCVD.

La vista superior de la película muestra una superficie uniforme con muchos aglomerados de grano, como es esperado en las películas de UNCD, y con la imagen de sección transversal se aprecia un espesor de la película de ~200nm.

3.2.2 B-UNCD.

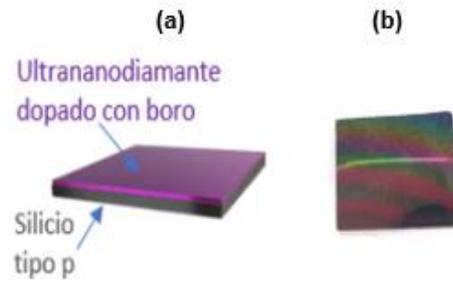


Figura 33. (a) Esquema de la estructura de la celda de B-UNCD/Si tipo-p y (b) fotografía de la celda.

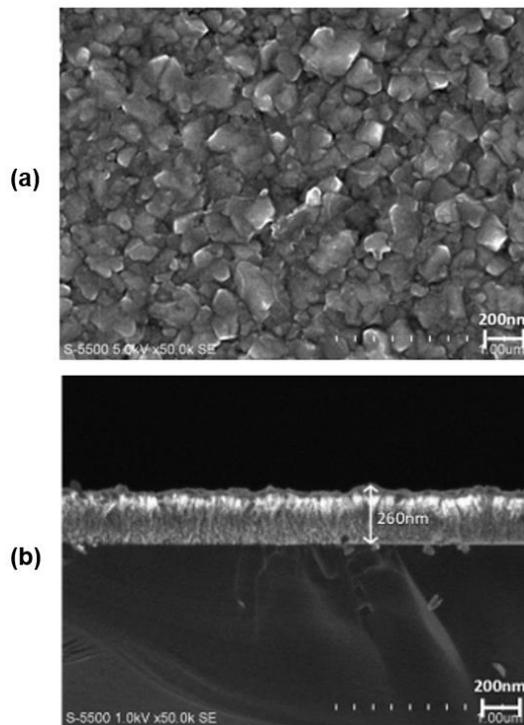


Figura 34. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas de B-UNCD/Si de (a) la vista superior de la película y (b) sección transversal. Dicha película fue depositada por medio de MPCVD.

En las imágenes de SEM de la sección transversal para las películas de B-UNCD se observa un espesor de 260 nm.

3.2.3 NH-UNCD.

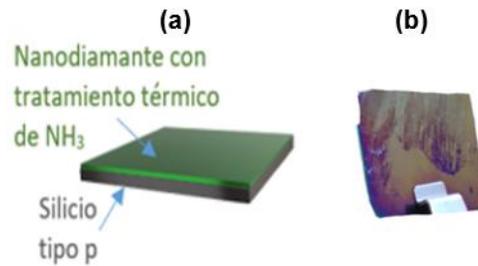


Figura 35. (a) Esquema de la estructura de la celda de UNCD/Si tipo-p a la que se le dio un tratamiento térmico con NH_3 y (b) fotografía de la celda.

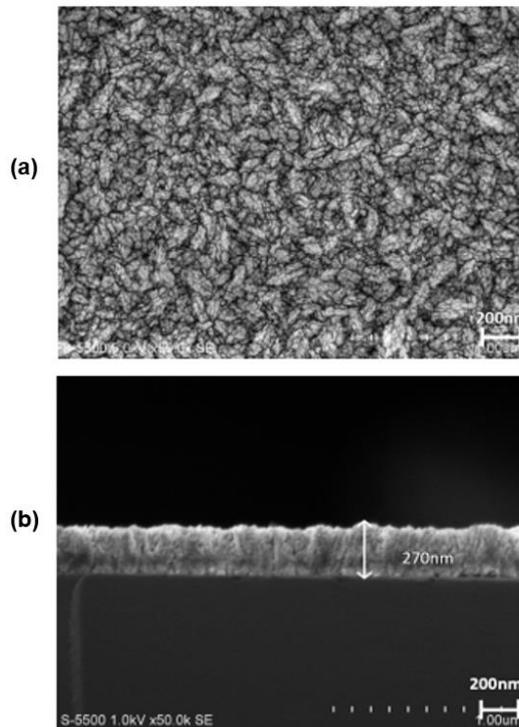


Figura 36. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas de UNCD/Si tipo-p a la que se le dio un tratamiento térmico con NH_3 y (b) sección transversal. Dicha película fue depositada por medio de MPCVD.

3.2.4 MCD.

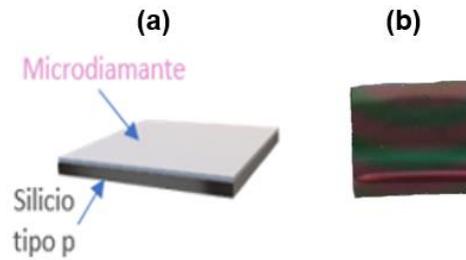


Figura 37. (a) Esquema de la estructura de la celda de MCD/Si tipo-p y (b) fotografía de la celda.

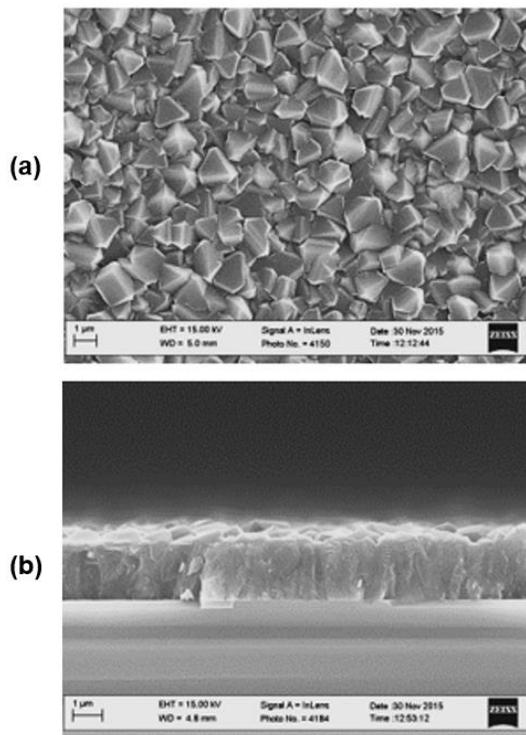


Figura 38. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas de MCD/Si tipo-p y (b) sección transversal. Dicha película fue depositada por medio de HFCVD.

En las películas de microdiamante también se observa un depósito uniforme, y espesor de casi 2 micras.

3.3 Diseño y proceso experimental.

3.3.1 Diseño experimental.

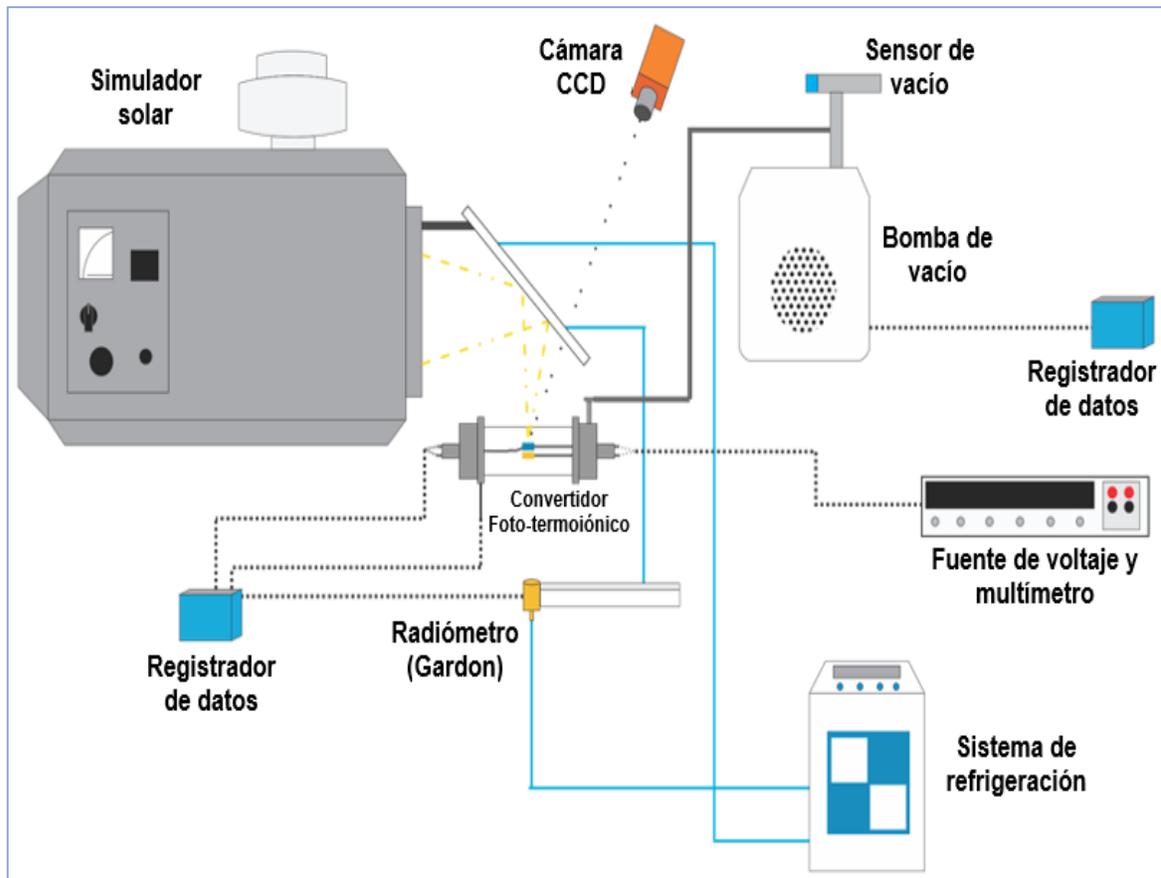


Figura 39. Diagrama esquemático de la disposición del arreglo experimental.



Figura 40. *Fotografía del arreglo experimental utilizado.*

El simulador solar de alta concentración empleado para la caracterización de las celdas consta de un proyector en cuyo interior se aloja una lámpara de arco de xenón y un espejo elíptico que actúa como concentrador de la radiación emitida por la lámpara. Este simulador solar entrega altos flujos de radiación sobre el receptor, en el segundo foco del elipsoide, por lo que puede ser utilizado para estudiar el comportamiento de materiales y procesos que requieran de altas temperaturas. La lámpara usada es una lámpara de arco corto de xenón de 7 kW_e Osram XBO® 7000 W/HS OFR. El filamento de xenón alcanza una temperatura de aproximadamente 6000 K.

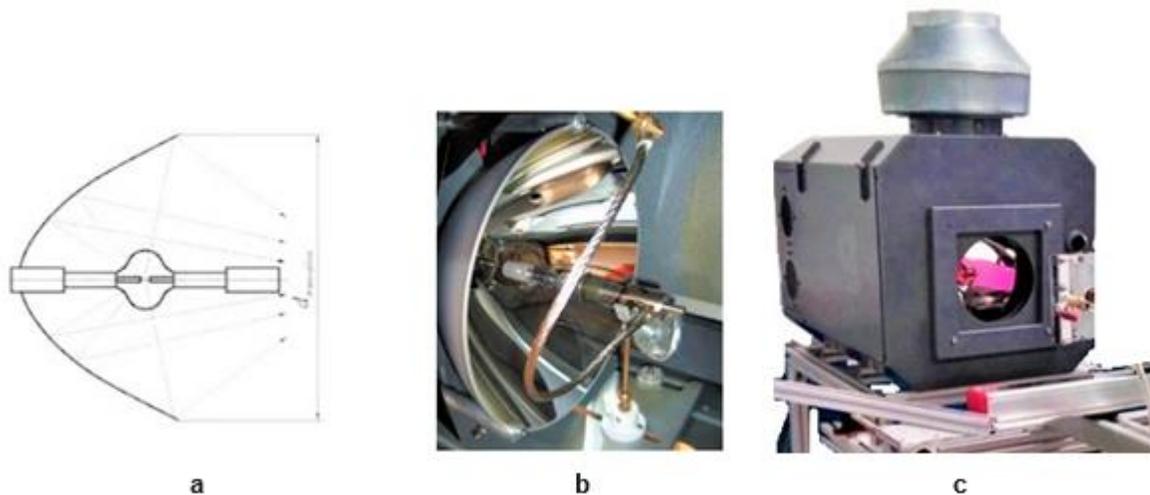
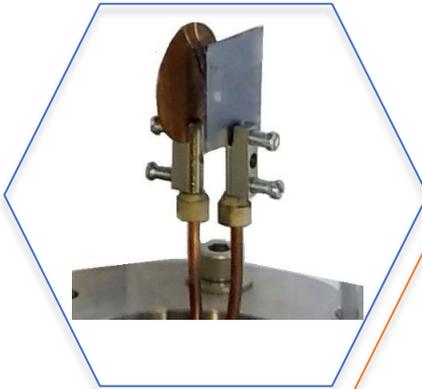


Figura 41. (a) Disposición esquemática de la lámpara con respecto al espejo elíptico; (b) lámpara de arco de Xenón y su ubicación dentro del espejo elíptico concentrador y (c) exterior del simulador solar de alta concentración.

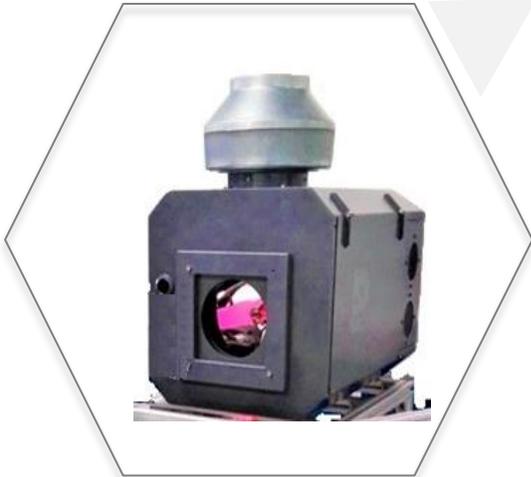
3.3.2 Procedimiento.



Se utilizó una celda emisora (UNCD, B-UNCD, NH-UNCD y MCD) separada por una brecha de vacío del colector de electrones (Cu).



Se introdujeron las celdas al generador PETE, cada una por separado, y se generó vacío dentro de la cámara por medio de una bomba mecánica, alcanzando un vacío de 10^{-3} Torr.



Se excitaron las celdas con radiación concentrada mediante un simulador solar de alta concentración y se aplicó una diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo.



Se midió la corriente generada por las celdas mediante un multímetro digital Keithley, con el cual también se suministró el voltaje. La temperatura del cátodo fue medida con ayuda de un termopar tipo K.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Durante las experimentaciones llevadas a cabo para medir la emisión fototermiónica, además de utilizar 4 diferentes materiales, se variaron dos parámetros más para ver el efecto que provocaban en las curvas de emisión de corriente. Estos dos parámetros fueron la irradiancia con la que se excitaron las muestras y la diferencia de potencial aplicada entre el ánodo y cátodo.

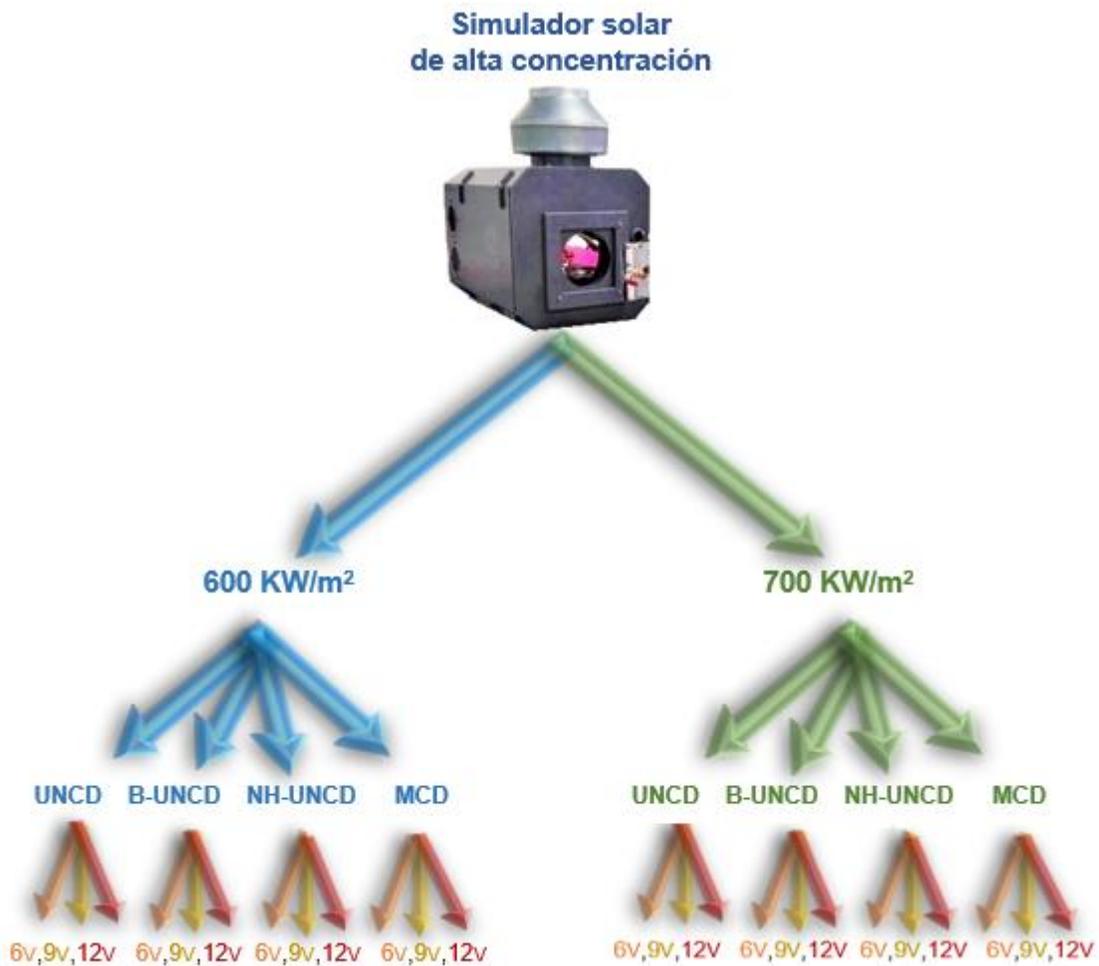


Figura 42. Diagrama de los experimentos realizados.

4.1 Influencia de la diferencia de potencial aplicada entre cátodo y ánodo.

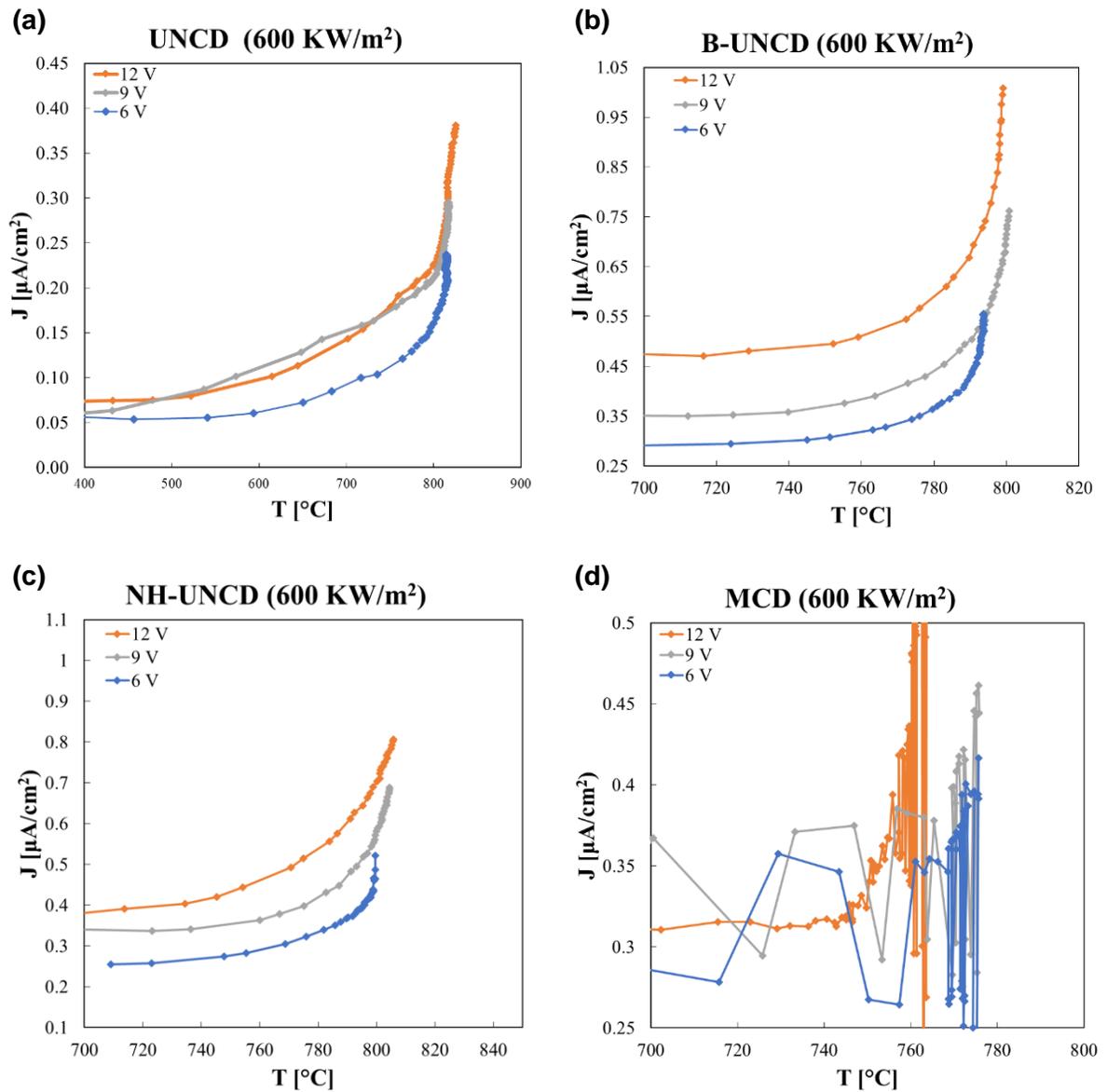


Figura 43. Densidad de corriente debida al efecto PETE para muestras excitadas con 600 KW/m² para (a) UNCD, (b) B-UNCD, (c) NH-UNCD y (d) MCD. Se varió la diferencia de potencial para cada celda utilizando 6, 9 y 12 V.

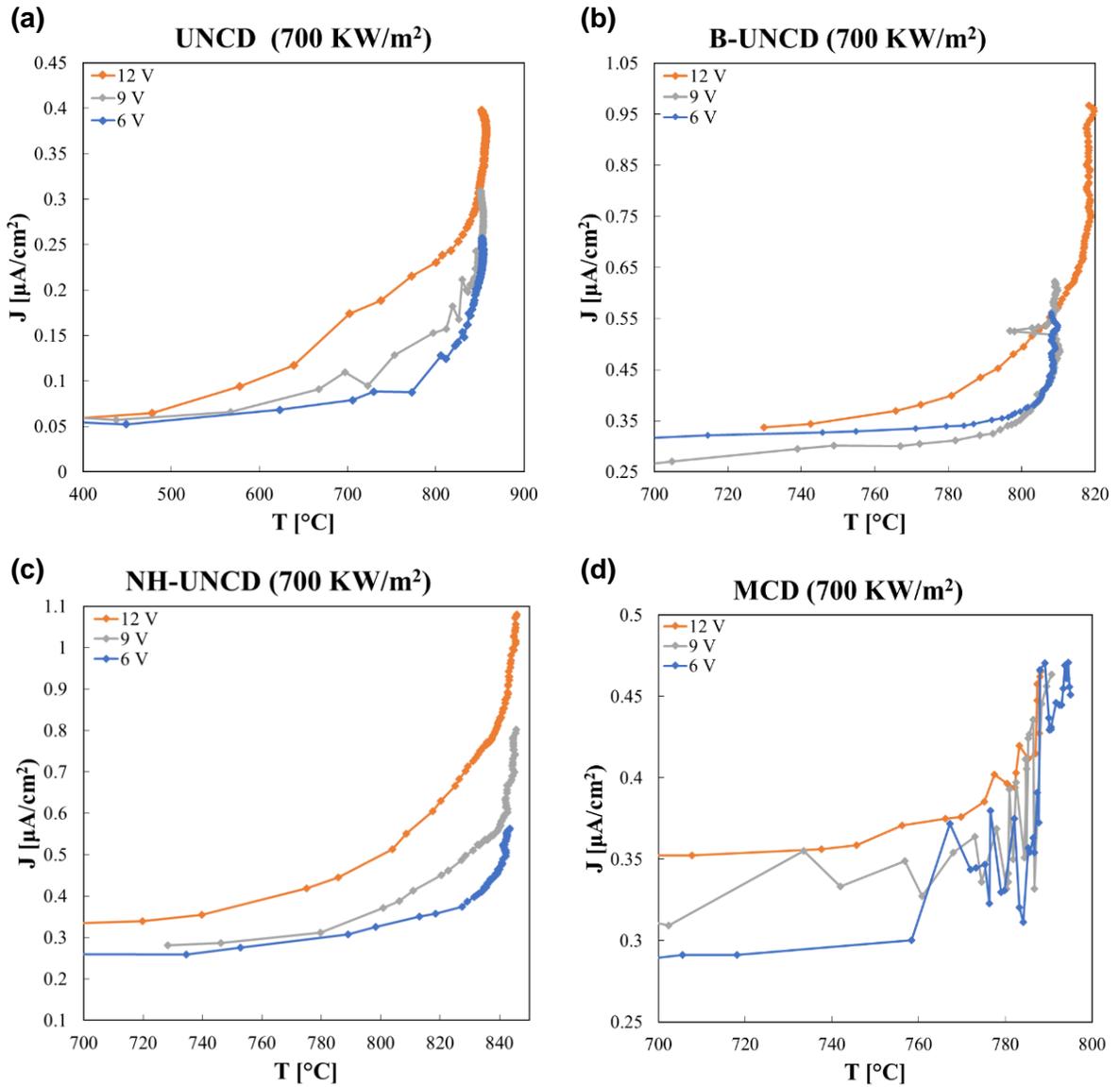


Figura 44. Densidad de corriente debida al efecto PETE para muestras excitadas con $700 \text{ kW}/\text{m}^2$ para (a) UNCD, (b) B-UNCD, (c) NH-UNCD y (d) MCD. Se varió la diferencia de potencial para cada celda utilizando 6, 9 y 12 V.

En las figuras 43 y 44 se observan las curvas de densidad de corriente típicas para una emisión fototermiónica. Es evidente el comportamiento esperado de la emisión de electrones en función a la temperatura del cátodo, ya que a altas temperaturas domina el término exponencial de la ecuación de corriente emitida.

También es posible observar que el voltaje aplicado entre el ánodo y cátodo del generador fototermoiónico juega un papel muy importante. Es notorio en todas las gráficas de las figuras 43 y 44 que a mayor voltaje aplicado entre el cátodo y el ánodo se obtiene una densidad de corriente mayor.

Otro resultado notable que se puede observar en las gráficas de corriente contra temperatura es que el microdiamante, a temperaturas menores a 800 °C, no presenta un comportamiento de emisión electrónica favorable para estos dispositivos. En las figuras 43 y 44 (d) se aprecia que hay una pequeña emisión de corriente por parte del MCD, pero también es bastante evidente el comportamiento oscilante de la misma. Esto es razonable, ya que Paxton et al. (2012) reportaron la emisión termoiónica de microdiamante dopado con boro en un rango de temperaturas de 1020 a 1120 °C, por lo que se asume que para lograr un comportamiento de emisión de corriente estable es necesario incrementar el rango de temperaturas en las mediciones del microdiamante, más no así en las películas de nanodiamante, ya que estas se observa emisión desde los 600 °C.

4.2 Influencia de la concentración de radiación al excitar las celdas fototermioónicas de diamante/Si.

En investigaciones anteriores de otros autores se recomienda la búsqueda de un material semiconductor estable a altas temperaturas, al que sea posible extraerle altas corrientes electrónicas para poderse aplicar en generadores de energía eléctrica. Partiendo de este punto se realizaron estudios fototermioónicos de radiación concentrada sobre películas de diamante nanocrystalino para explorar las condiciones que benefician la emisión de corriente por efecto fototermioónico.

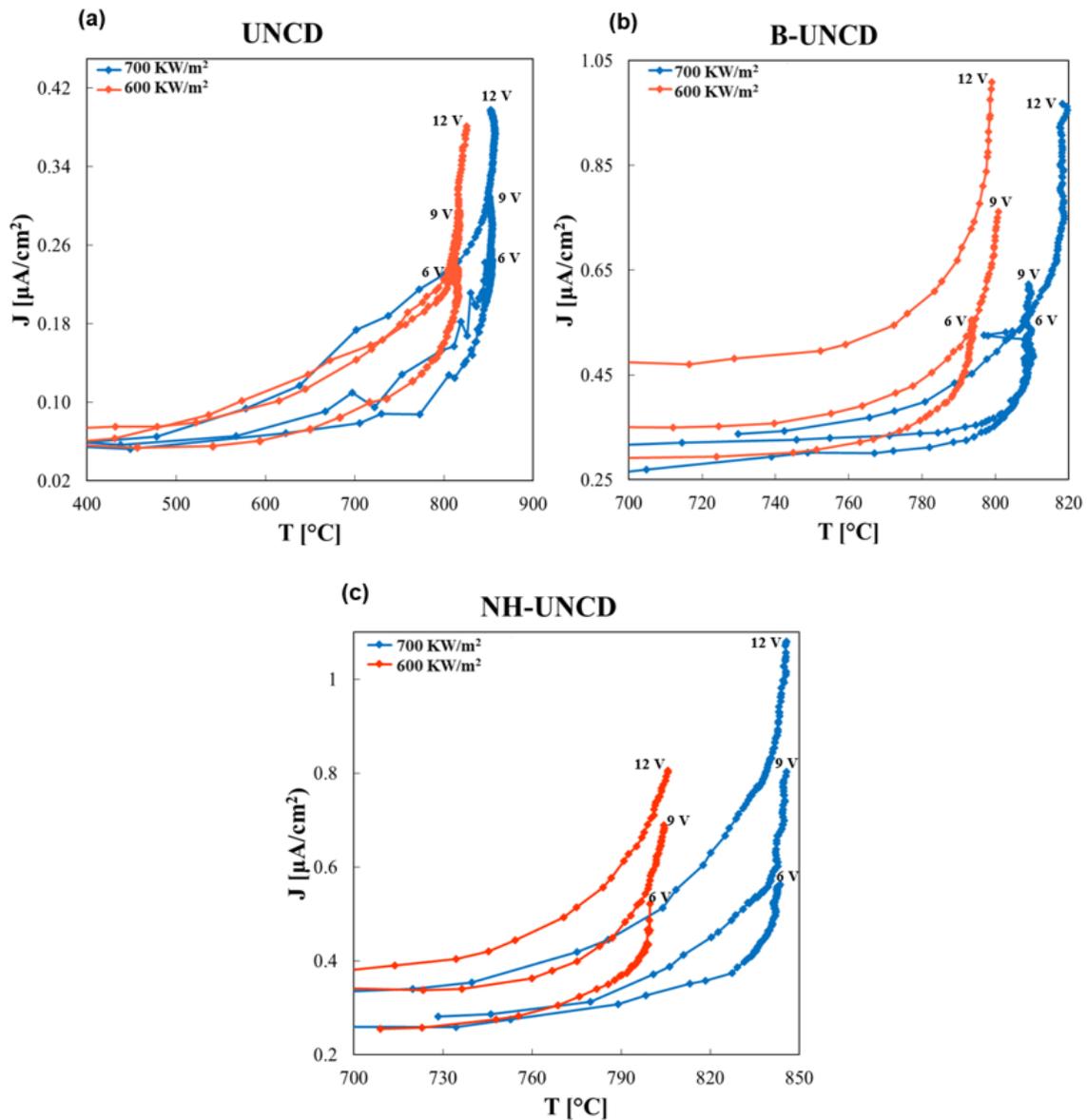


Figura 45. Densidad de corriente debida al efecto PETE para películas de (a) UNCD, (b) B-UNCD y (c) NH-UNCD, variando la concentración de luz y voltaje.

En las gráficas mostradas en la figura 45 se observa un comportamiento interesante. Con las tres diferentes celdas utilizadas, es posible notar que a 600 KW/m², las curvas de corriente comienzan a elevarse a una temperatura menor que al utilizar 700 KW/m². A mayor concentración de luz, el aumento de corriente comienza a temperaturas más elevadas. Esto puede deberse a que, al irradiar la celda con una mayor concentración, se eleva la temperatura del cátodo muy rápidamente, antes de que alcance la emisión óptima. Por el contrario, con una menor concentración de luz, la celda se calienta un poco más lento, por lo que logra alcanzar su mayor emisión de corriente a temperaturas menores.

También es importante mencionar que las temperaturas a las que comenzó a elevarse la corriente, fueron bastante similares para el caso una misma concentración de radiación y sus tres diferentes voltajes aplicados.

De lo anterior se puede concluir que existe un compromiso entre la densidad de radiación y la temperatura que alcancen el cátodo y el ánodo para lograr una corriente electrónica óptima, que es lo que se buscará en futuros estudios.

Tabla 1. Temperaturas del cátodo en las que inició la emisión exponencial de la corriente electrónica, a diferentes dosis de radiación y voltajes.

	600 KW/m ²			700 KW/m ²		
	6 V	9 V	12 V	6 V	9 V	12 V
	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
UNCD	786	790	793	841	848	842
B-UNCD	788	788	789	807	807	840
NH-UNCD	794	791	795	836	840	836

Como se observa en la tabla 1, para el caso de todos los experimentos realizados con 600 KW/m², la temperatura en la que se vio un aumento pronunciado en la curva de corriente fue de alrededor de 790 °C. Para el caso de 700 KW/m², la temperatura en la que se observó este aumento significativo de corriente fue de aproximadamente 840 °C.

También se aprecia que las temperaturas a las que una misma película de diamante alcanzó una emisión de corriente óptima con cierta irradiancia, es similar a pesar de las variaciones de diferencia de potencial aplicadas entre ánodo y cátodo.

Tabla 2. *Temperaturas del cátodo donde se observó una emisión de corriente electrónica óptima para cada experimento, a diferentes dosis de radiación y voltajes.*

	600 KW/m²			700 KW/m²		
	6 V	9 V	12 V	6 V	9 V	12 V
	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
UNCD	815	817	820	853	851	854
B-UNCD	793	799	798	808	809	818
NH-UNCD	799	804	805	843	845	845

4.3 Comparación de la densidad de corriente emitida por las diferentes celdas de diamante a las mismas condiciones de irradiancia y voltaje.

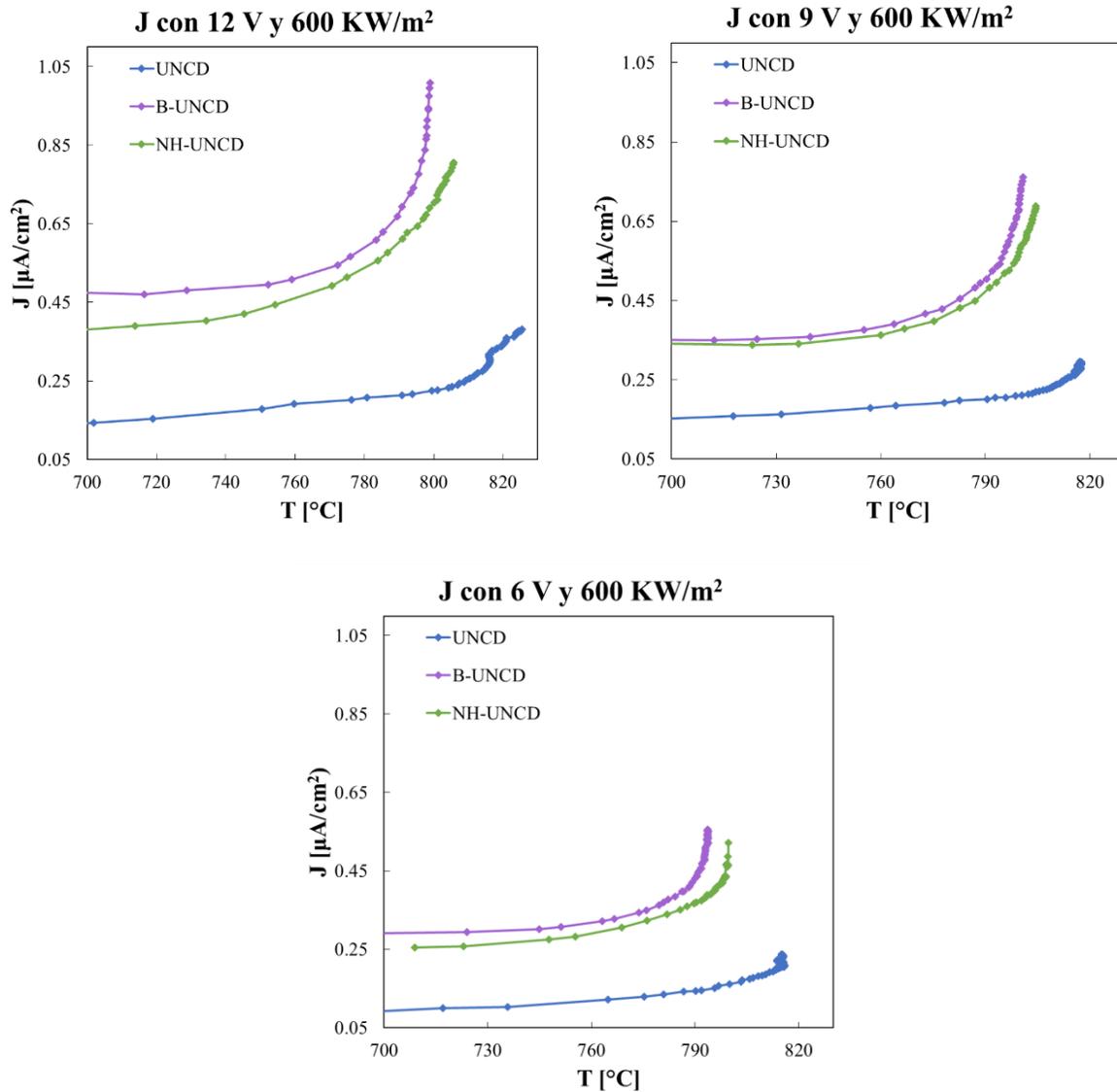


Figura 46. Comparación de la densidad de corriente PETE para películas de (a) UNCD, (b) B-UNCD y (c) NH-UNCD a las mismas condiciones de voltaje e irradiancia (12 V y 600 KW/m²).

En las gráficas de la figura 45 se observa un aumento en la corriente conforme se aumenta el potencial entre el cátodo y ánodo. Además, se observó una mayor densidad de corriente emitida por parte de las películas de B-UNCD, seguidas de las

de NH-UNCD, y finalmente se encuentran las películas UNCD sin dopar con una menor densidad de corriente.

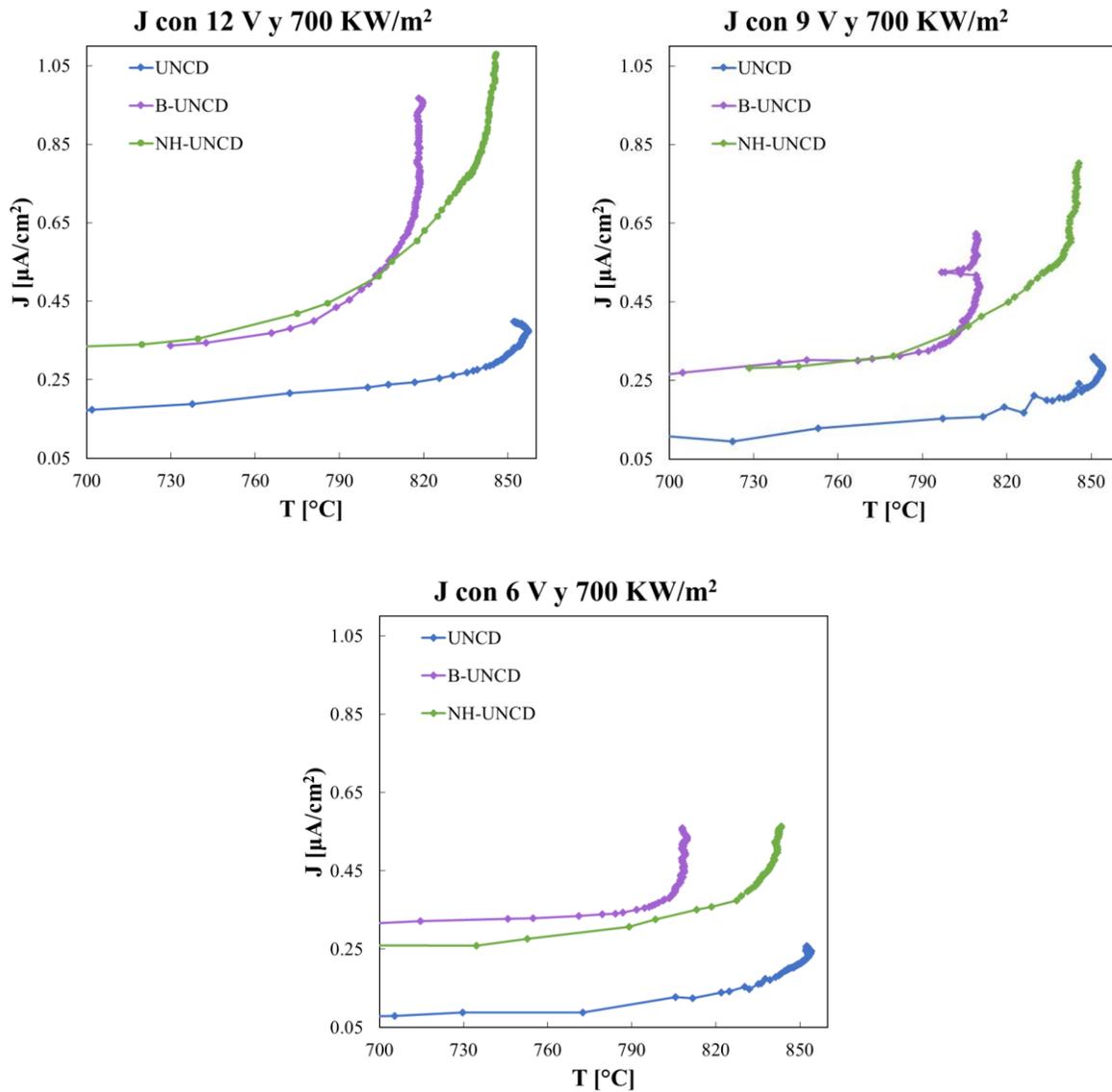


Figura 47. Comparación de la densidad de corriente PETE para películas de UNCD, B-UNCD y NH-UNCD a las mismas condiciones de voltaje e irradiancia (12 V y 700 KW/m²).

En los experimentos realizados a 700 KW/m² se observa un comportamiento similar a los casos de 600 KW/m². Aquí el aumento de corriente de las celdas de B-UNCD

comenzó a una mayor temperatura, y se obtuvo una mayor corriente con las películas de UNCD a las que se les dio un tratamiento térmico con NH_3 .

Observando las gráficas de densidad de corriente contra temperatura de las figura 46 y 47, se puede concluir cuáles películas son más recomendables para utilizarse en un dispositivo fototermoiónico, siendo estas las de B-UNCD y NH-UNCD . También a través de estas gráficas se pueden encontrar las condiciones de voltaje e irradiancia que brindan mejores resultados.

Tabla 3. Densidades de corrientes máximas alcanzadas por las tres diferentes películas de diamante, al variar las concentración de radiación y la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.

	600 KW/m ²			700 KW/m ²		
	6 V	9 V	12 V	6 V	9 V	12 V
	J (μA/cm ²)					
UNCD	0.21	0.27	0.37	0.23	0.28	0.38
B-UNCD	0.53	0.74	1.00	0.53	0.59	0.95
NH-UNCD	0.52	0.67	0.79	0.54	0.79	1.08

4.4 Estimación de la afinidad electrónica de las películas.

4.4.1 Ultrananodiamante dopado con boro.

Las películas de ultrananodiamante dopadas con boro utilizadas como cátodo en el convertidor fototermioónico mostraron muy buenos resultados de corriente electrónica emitida. Debido a que se observaron comportamientos más estables al utilizar una concentración de luz de 600 KW/m^2 , a continuación se presentan las afinidades electrónicas (χ) estimadas con los datos experimentales al excitarlas con dicha concentración de luz, y al aplicar 12, 9 y 6 V.

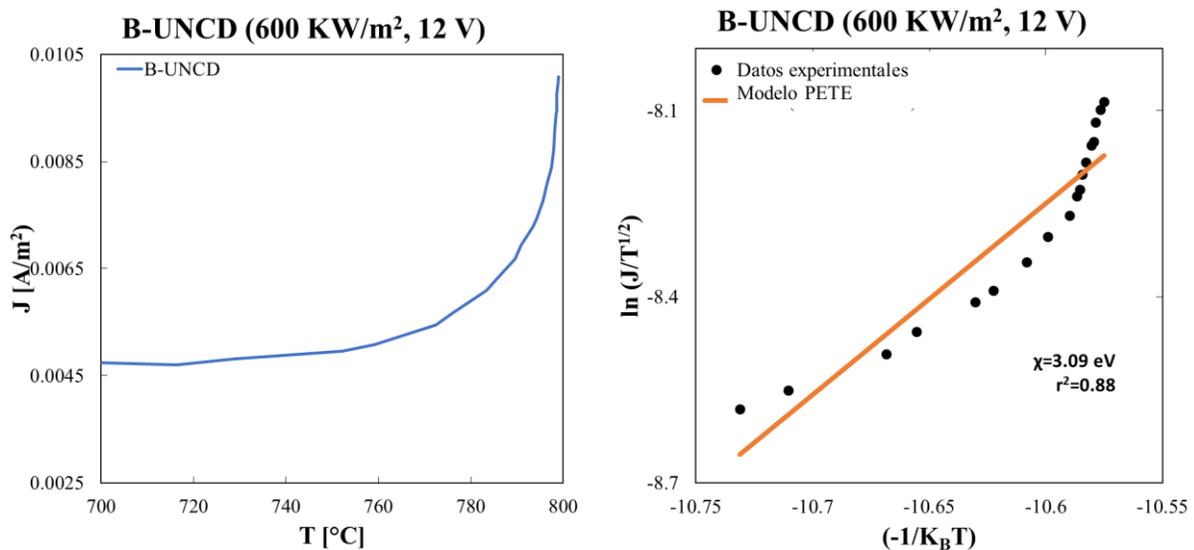


Figura 48. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de B-UNCD utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 12 V y 600 KW/m^2 de excitación.

En la figura 48 (a) se presenta la curva de densidad de corriente (A/m^2) en función de la temperatura del cátodo. En la figura 48 (b) se realizó un ajuste lineal de los datos experimentales por medio de la ecuación para emisión de corriente PETE propuesta por Segev et al. (2015).

El ajuste con el modelo PETE se hizo en la región de mayores temperaturas. Para el caso de las películas de B-UNCD excitadas con 600 KW/m^2 se observó un valor de afinidad electrónica de 3.09 eV con un coeficiente de determinación de 0.88.

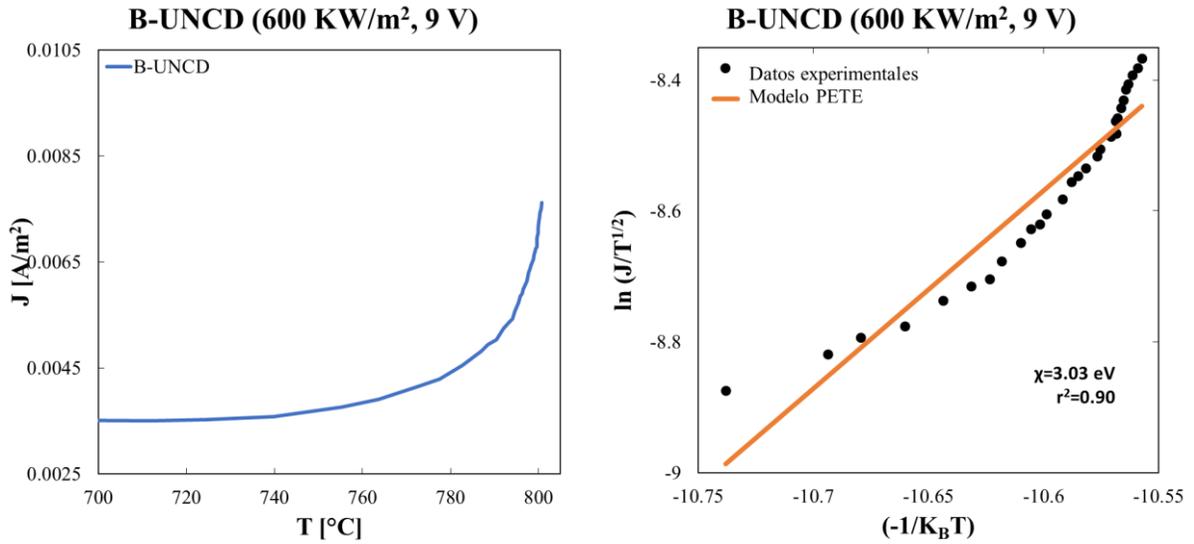


Figura 49. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de B-UNCD utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 9 V y 600 KW/m² de excitación.

En la figura 49 (b) se observa que se obtuvo un valor de 3.03 de afinidad electrónica en la región de altas temperaturas con una r² de 0.90, al aplicar una diferencia de potencial de 9 V y una concentración de radiación de 600 KW/m².

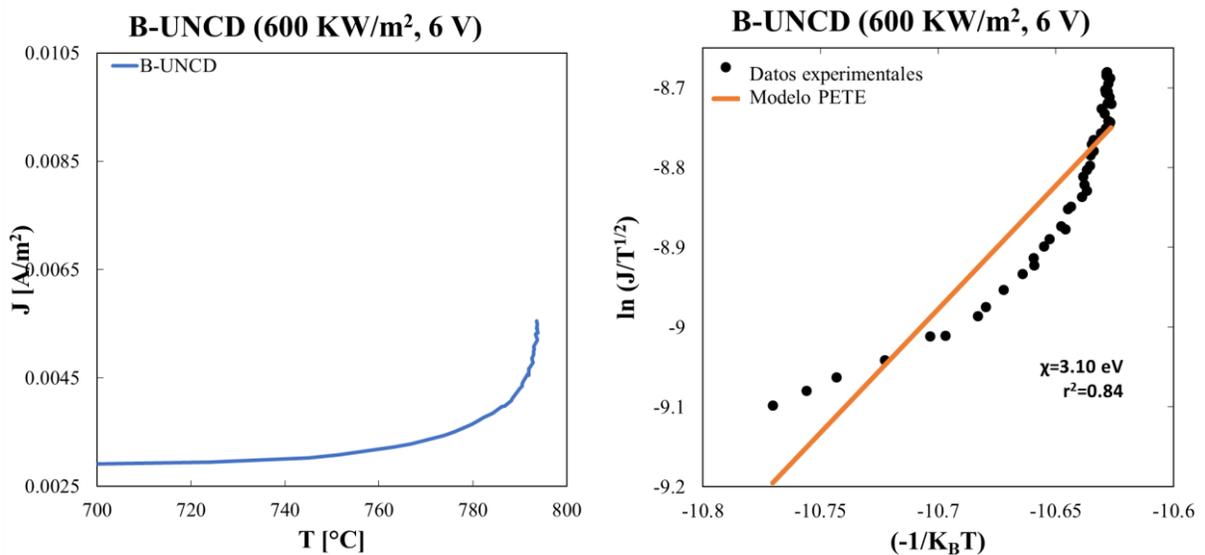


Figura 50. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de B-UNCD utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 6 V y 600 KW/m² de excitación.

Tabla 4. Afinidades electrónicas obtenidas para las películas de B-UNCD al excitarlas con 600 KW/m².

B-UNCD		
	X (eV)	r²
12 V	3.09	0.88
9 V	3.09	0.90
6 V	3.10	0.84

Se observa que los valores obtenidos de la afinidad electrónica del B-UNCD a partir de los datos experimentales es de ~3 eV, el cual es un valor cercano al reportado para estas películas (2.6 eV).⁴²

4.4.2 Ultrananodiamante con tratamiento térmico con NH₃.

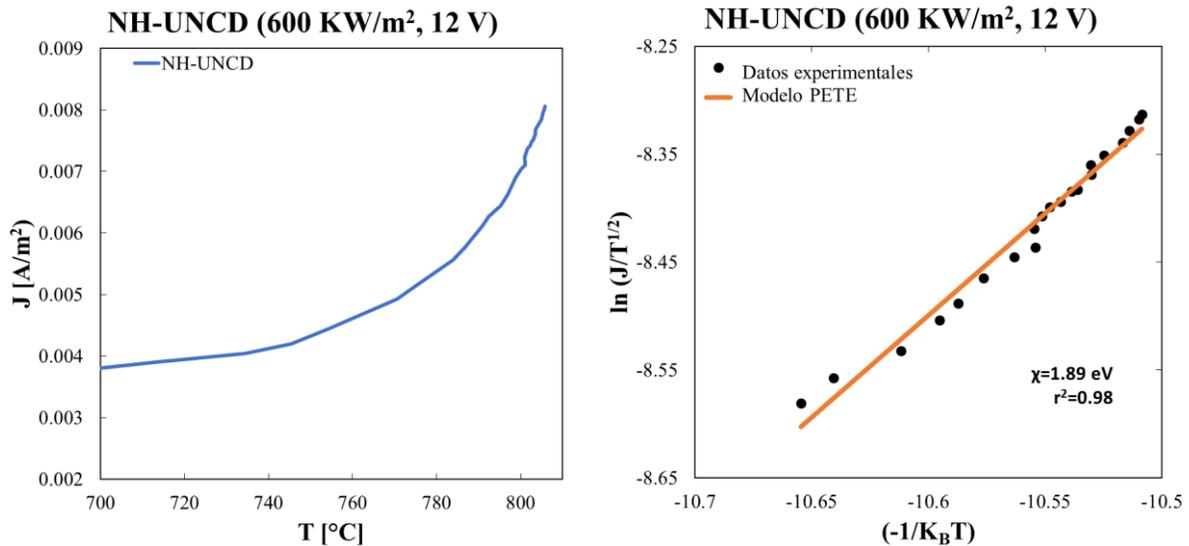


Figura 51. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de UNCD con tratamiento térmico con NH₃ utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 12 V y 600 KW/m² de excitación.

Llevando a cabo el mismo procedimiento que se siguió con las películas de B-UNCD, para el caso de las películas de ultrananodiamante al que se le dio un tratamiento térmico con gas amoníaco, se obtuvieron afinidades electrónicas menores. Esto se debió probablemente a la presencia de nitrógeno en las películas de UNCD, observado mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). También se observó la presencia de oxígeno en la película. Tanto el nitrógeno como el oxígeno son factores importantes que intervienen con la afinidad electrónica en el nanodiamante, de acuerdo a Romanyuk (2018). En la figura 52 se muestra un espectro de EDS de la película, donde se observan los elementos que constituyen la película, los cuales son carbono, nitrógeno, oxígeno y silicio, este último proveniente del sustrato donde se depositó la película de UNCD.

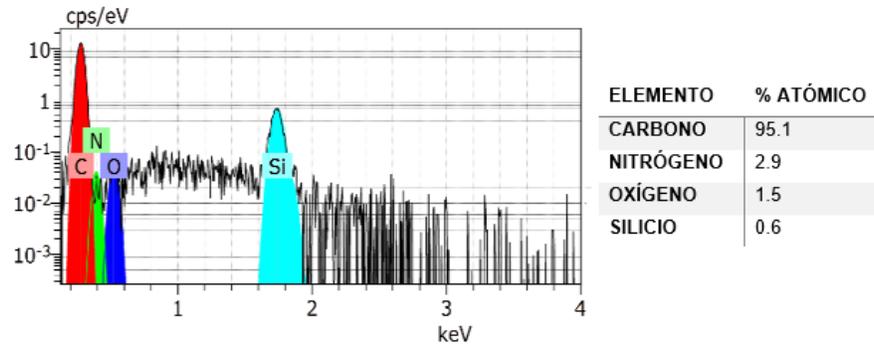


Figura 52. Espectro EDS y porcentaje atómica de cada elemento en las películas de UNCD con tratamiento térmico con NH_3 .

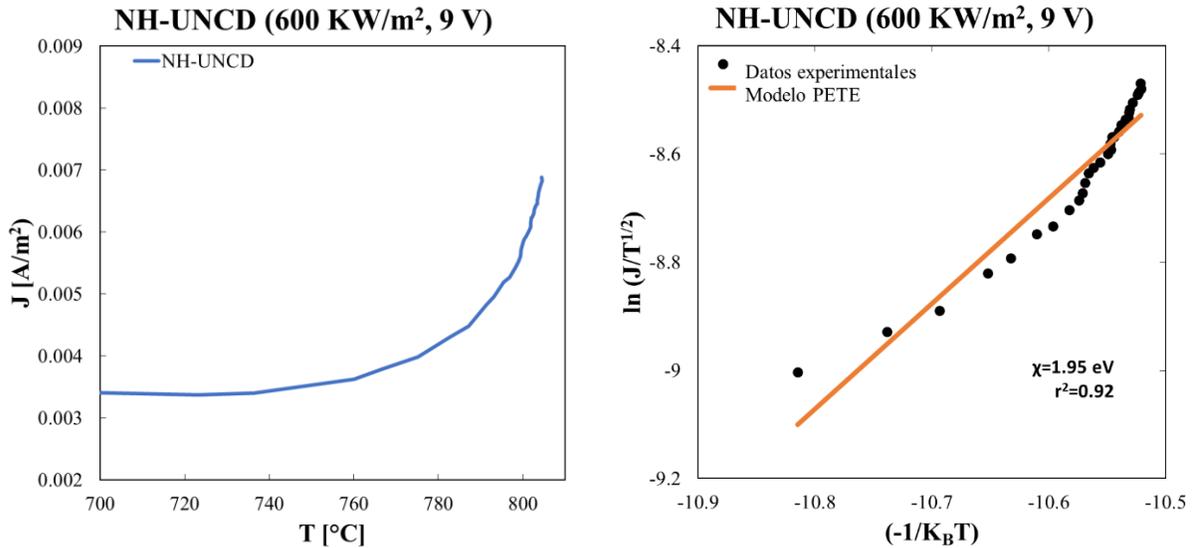


Figura 53. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de UNCD con tratamiento térmico con NH_3 utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 9 V y 600 KW/m^2 de excitación.

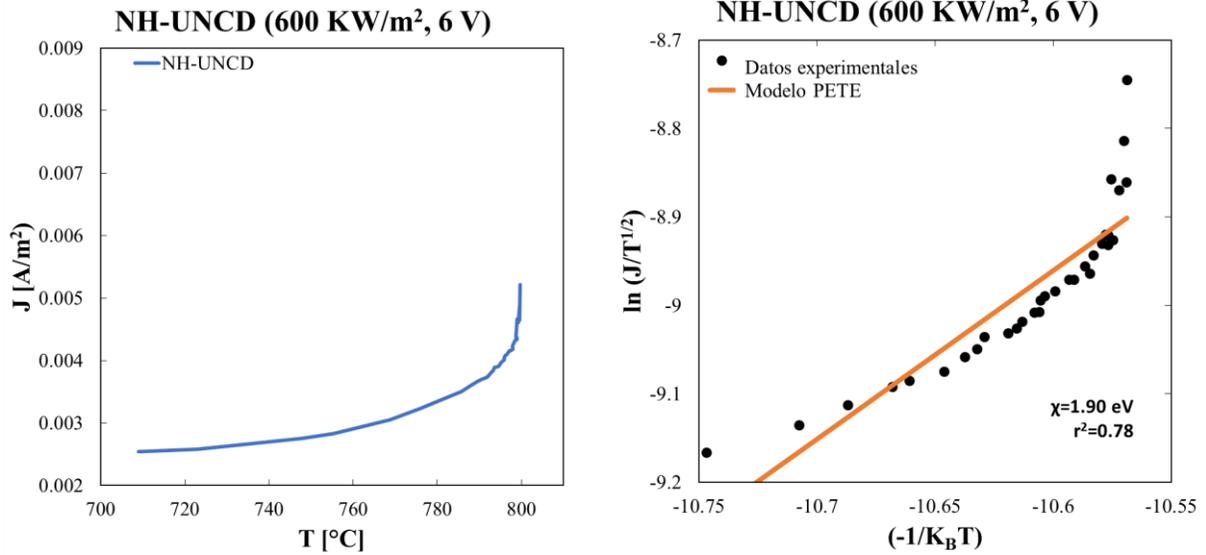


Figura 54. Estimación de la afinidad electrónica a altas temperaturas para películas de UNCD con tratamiento térmico con NH_3 utilizadas como emisor en un dispositivo PETE, con 6 V y 600 KW/m^2 de excitación.

Tabla 5. Afinidades electrónicas obtenidas para las películas de NH-UNCD al excitarlas con 600 KW/m^2 .

	NH-UNCD	
	X (eV)	r^2
12 V	1.89	0.98
9 V	1.95	0.92
6 V	1.90	0.78

Con base en las mediciones efectuadas en el generador fototermoiónico es posible aseverar que este estudio se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas correspondientes al régimen de emisión de corriente PETE, ya que los datos experimentales no fueron descritos por la ecuación para emisión termoiónica pura de Richardson-Dushman. Por otra parte, los datos obtenidos se ven más apegados, aunque no totalmente, a la ecuación propuesta por Kribus y Segev (2016), la cual corresponde a una emisión por efecto PETE. Lo anterior es posible observarlo en la figura 8 aportada por los estudios teóricos de Kribus & Segev (2016).

Cabe hacer mención que estas observaciones deberán ser corroboradas con estudios más profundos en futuras investigaciones.

4.5 Eficiencias de conversión estimadas.

Por medio de la ecuación (ecuación 7) para el cálculo de la eficiencia ideal en dispositivos PETE, se realizó la estimación de la eficiencia de los diferentes experimentos de emisión fototermiónica realizados.

$$\eta = \left(1 - \frac{\sigma T_R^4}{P_{sol}}\right) \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_R}\right)$$

En el caso de esta investigación, en vez de utilizar la densidad de flujo de energía solar, P_{sol} , se utilizó la densidad de flujo de energía del simulador solar. Además, en vez de la temperatura ambiente, se utilizó la temperatura aproximada del ánodo, ya que en el diseño del generador fototermiónico utilizado no se contaba con un enfriador para mantener el ánodo a temperatura ambiente. Por lo tanto, la ecuación quedó de la siguiente manera:

$$\eta = \left(1 - \frac{\sigma T_C^4}{P_{S.S.}}\right) \left(1 - \frac{T_A}{T_C}\right)$$

con σ : constante de Stefan Boltzmann (W/cm^2K^4)

$P_{S.S.}$: densidad de flujo de energía del simulador solar (W/cm^2)

T_C : temperatura del cátodo (K)

T_A : temperatura del ánodo (K)

Tabla 6. Eficiencias ideales del dispositivo PETE en los experimentos realizados con las películas de diamante.

	600 KW/m ²			700 KW/m ²		
	6 V	9 V	12 V	6 V	9 V	12 V
	$\eta_{m\acute{a}x}$ (%)					
UNCD	49.03	48.68	48.72	49.04	49.17	49.17
B-UNCD	48.83	48.42	48.40	48.56	48.98	49.05
NH-UNCD	48.89	48.50	48.51	48.97	49.16	49.16

En la tabla 6 se presentan las eficiencias de conversión energética ideales calculadas con las diferentes temperaturas con las que se llevaron a cabo las mediciones de corriente electrónica, donde se observa que las eficiencias están en el rango propuesto por los estudios teóricos de Segev, Rosenwaks & Kribus. Es importante mencionar que la eficiencia calculada con esta ecuación es la máxima esperada para el dispositivo PETE, que es calculada a partir de la diferencia de temperaturas entre el cátodo y el ánodo.

Por otra parte, se calculó la eficiencia experimental en función de conversión de energía a partir de la potencia de entrada y potencia de salida de las celdas, y se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 7. Eficiencias experimentales de las celdas fototermiónicas de películas de diamante.

	600 KW/m ²			700 KW/m ²		
	6 V	9 V	12 V	6 V	9 V	12 V
	$\eta (\%) \times 10^{-6}$	$\eta (\%) \times 10^{-6}$	$\eta (\%) \times 10^{-6}$	$\eta (\%)$	$\eta (\%) \times 10^{-6}$	$\eta (\%) \times 10^{-6}$
UNCD	2.10	4.05	7.40	1.97	3.60	6.51
B-UNCD	5.30	11.10	20.00	4.54	7.59	16.30
NH-UNCD	5.20	10.10	15.80	4.63	10.20	18.5

Las eficiencias obtenidas muestran valores muy pequeños debido a pérdidas de corriente electrónica. Estas pérdidas muy posiblemente fueron por causa de contar con un vacío insuficiente en la cámara de generador fototermiónico, ya que los electrones liberados del material pudieron colisionar con las moléculas de aire que no se lograron expulsar por medio de la bomba mecánica de vacío. Otro factor a considerar es la separación entre el ánodo y cátodo; si el camino que tienen que recorrer los electrones es menor, disminuye la probabilidad de colisionar con las moléculas residuales del aire, y por lo tanto tienen más probabilidades de llegar al ánodo. Otros elementos importantes que están afectando la eficiencia de este proceso, son las pérdidas por radiación del cátodo, y la alta temperatura del ánodo que alcanza por la radiación, ya que hasta el momento no contamos con un sistema de enfriamiento en el ánodo.

Por otra parte, en la tabla 7, se observa nuevamente que la diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo es un factor importante en la eficiencia de conversión de energía lumínica-térmica a energía eléctrica. Con un mayor voltaje, se obtuvieron mayores eficiencias como era de esperarse, ya que el voltaje acelera a los electrones extraídos del cátodo para que sean captados por el ánodo.

V. CONCLUSIONES.

Se estudió el comportamiento de películas de diamante micro y nanocrystalino sobre silicio (celdas PETE). Estas películas se utilizaron como cátodo emisor de electrones en un generador fototermoiónico donde se realizaron mediciones de densidad de corriente contra temperatura, variando la diferencia de potencial entre el cátodo y ánodo desde 6 a 12 V. Se utilizaron cuatro celdas de diferentes materiales para los experimentos: diamante ultrananocrystalino (UNCD), diamante ultrananocrystalino dopado con boro (B-UNCD), diamante ultrananocrystalino al que se le aplicó un tratamiento térmico con NH_3 (NH-UNCD) y diamante microcrystalino (MCD). Estas celdas fueron excitadas con radiación concentrada proveniente de un simulador solar de alta concentración.

Se encontró que las cuatro películas emitieron una corriente electrónica dentro del generador fototermoiónico. Las películas de MCD no mostraron buenos resultados para su utilización como cátodo emisor en dispositivos PETE, ya que mostraron numerosas caídas de corriente y bajas eficiencias. Las películas que mostraron un mejor comportamiento en las curvas de densidad de corriente emitida con respecto a la temperatura fueron las de B-UNCD y NH-UNCD, entregando densidades de corriente máximas de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $0.79 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Las celdas de UNCD, aunque mostraron un comportamiento estable, emitieron una corriente menor de $0.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, en comparación de las dos celdas mencionadas anteriormente.

Estas películas de diamante fueron estudiadas en un rango de temperaturas de 700-800 °C. Las condiciones de operación del generador fototermoiónico con las que se observaron mejores resultados fueron al irradiar las celdas fototermoiónicas con $600 \text{ KW}/\text{m}^2$ y aplicando una diferencia de potencial de 12 V entre la celda y el colector. A partir de las mediciones de corriente contra temperatura obtenidas se calcularon las afinidades electrónicas (χ) de las películas de B-UNCD y NH-UNCD, dando como resultado 3 eV y 1.9 eV, respectivamente. Estos valores tienen similitud con los valores reportados en otros trabajos de investigación relacionados.

Las películas de B-UNCD presentaron buenos resultados de emisión de corriente electrónica, con respecto a las otras celdas de diamante estudiadas. Lo anterior es debido a que al estar dopadas con boro se modifica el nivel de fermi del material, por lo que disminuye la cantidad de energía necesaria para promover a los electrones a la banda de conducción y lograr extraerlos de la superficie de la película con mayor facilidad. Por otra parte, al excitar a los portadores de carga del cátodo por medio de fotones de luz concentrada y calor, se aumenta la población de electrones en la banda de conducción, agilizando la liberación de electrones del material. Con lo anterior se logra aumentar la corriente electrónica que llega al ánodo.

Así mismo, las películas de NH-UNCD presentaron una mejor emisión de corriente electrónica con respecto a las películas de UNCD sin tratamiento. Una causa de esto pudo ser la posible fisiorción de nitrógeno en las fronteras de grano de las películas de diamante, desplazando el nivel de fermi hacia la banda de conducción del material por lo que aumenta la probabilidad de extraer lo electrones de él; otra probable causa es la disminución de la afinidad electrónica de las películas de UNCD al aplicarles un tratamiento térmico en presencia de amoníaco, ya que se ha encontrado en la bibliografía que las terminaciones de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno en las superficies del diamante reducen su afinidad electrónica, por lo que se requiere de una menor energía para extraer electrones del material.

De los resultados obtenidos en esta investigación hasta este momento se concluye que las películas de ultrananodiamante crecidas sobre silicio son una opción viable para ser utilizadas como emisor en dispositivos fototermoiónicos (PETE), ya que presentaron emisión de corriente y una adecuada estabilidad a elevadas radiaciones y altas temperaturas. En un futuro cercano estas películas pueden ser aplicables a celdas fototermoiónicas de alta eficiencia con concentración solar, ya que de acuerdo a los cálculos teóricos, estos dispositivos podrían alcanzar eficiencias mayores al 50%.

VI. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

Para investigaciones futuras se recomienda mejorar el diseño del experimento, principalmente reducir la presión dentro de la cámara. Esto se podría lograr incorporando una bomba turbomolecular en el arreglo experimental. Así mismo, es importante disminuir la distancia entre el ánodo y cátodo para aumentar la probabilidad de que los electrones lleguen a ser captados por el ánodo. Por otra parte, es necesario agregar un enfriador para reducir la temperatura del ánodo, y además aprovechar esa energía en un ciclo térmico secundario. Con esto se lograría aumentar la eficiencia global del proceso.

Otra recomendación importante es buscar el dopaje tipo-n de las películas de ultrananodiamante para hacer estudios de emisión fototermiónica con concentración solar de las películas tipo-p y tipo-n, así como también sería interesante encontrar la longitud de onda que favorezca la emisión de electrones en las películas de diamante con sus diferentes dopantes.

Mejorando estos puntos, probablemente se logre encontrar las condiciones óptimas de concentración de radiación, diferencia de potencial y temperaturas necesarias para obtener emisiones de corriente fototermiónica elevadas. Con lo anterior, y aunado a encontrar los materiales idóneos para utilizarse como cátodos, será posible aumentar las eficiencias experimentales de conversión de energía en los dispositivos fototermiónicos.

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. Flores, W. Guide Towards a Sustainable Energy Future for the Americas. (2016).
2. ONU. Población | Naciones Unidas. *Población* (2017). Available at: <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html>. (Accessed: 24th June 2019)
3. NNI/NNCO. Nanotechnology and Energy: Powerful Things from a Tiny World, Spanish Version (Nanotecnología y Energía: Cosas Poderosas de un Mundo Diminuto) | Nano. (2014). Available at: <https://www.nano.gov/node/1111>. (Accessed: 4th October 2019)
4. IEA. International Energy Agency. *Climate change* (2019). Available at: <https://www.iea.org/topics/climatechange/>. (Accessed: 25th June 2019)
5. Schwede, J. W. *et al.* Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems. *Nat. Mater.* **9**, 762–767 (2010).
6. Paxton, W. F. *et al.* Thermionic emission characterization of boron-doped microcrystalline diamond films at elevated temperatures. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **209**, 1993–1995 (2012).
7. Segev, G., Rosenwaks, Y. & Kribus, A. Limit of efficiency for photon-enhanced thermionic emission vs. photovoltaic and thermal conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140**, 464–476 (2015).
8. Klassen, S. The Photoelectric Effect: Reconstructing the Story for the Physics Classroom. *Sci. Educ.* **20**, 719–731 (2011).
9. Einstein, A., Hertz, H., Effect, T. P. & Fowler, M. PHOTOELECTRIC EFFECT EXPLAINED WITH QUANTUM HYPOTHESIS. 1–6 (1905). Available at: [https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/UCD_Chem_110A%3A_Physical_Chemistry_I/UCD_Chem_110A%3A_Physical_Chemistry_I_\(Larsen\)/Text/01%3A_The_Dawn_of_the_Quantum_Theory/1.3%3A_Photoelectric_Effect_Explained_with_Quantum_Hypothesis](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/UCD_Chem_110A%3A_Physical_Chemistry_I/UCD_Chem_110A%3A_Physical_Chemistry_I_(Larsen)/Text/01%3A_The_Dawn_of_the_Quantum_Theory/1.3%3A_Photoelectric_Effect_Explained_with_Quantum_Hypothesis).
10. NELSON, J. *THE PHYSICS OF SOLAR CELLS*. (IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2003).
11. Floriani, J. C. A. Sobre la Historia de la Electrónica en el Primer Centenario de su Nacimiento: La Era Termoiónica. **4**, 1–216 (2006).
12. Nottingham, W. B. *Thermionic Emission. Handbuch der Physik* **21**, (1956).

13. Flügge, S. *Electron-Emission Gas Discharges I / Elektronen Emission Gasentladungen I*. (Springer, 1956).
14. Richardson, O. W. Electron emission from metals as a function of temperature. *Phys. Rev.* **23**, 153–155 (1924).
15. Richardson, O. W. No Title. *Philos. Mag.* **3**, 594 (1912).
16. Ahner, W. L. Diamond, S. R. *AMSCO Laboratory Manual in Physics*. (AMSCO School Publications, Inc., 1967).
17. Hatsopoulos, G. N., G. E. P. *Thermionic Energy Conversion Volume I- Processes and Advances*. (MIT Press, 1973).
18. Kato, H. *et al.* Heavily phosphorus-doped nano-crystalline diamond electrode for thermionic emission application. *Diam. Relat. Mater.* **63**, 165–168 (2016).
19. Paxton, W. F. Characterization of the Thermal Electron Emission Properties of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Films for Use in Energy. (2011).
20. Grilj, M. *Thermionic emission. Langmuir* (2008).
21. Schwede, J. W. *et al.* Photon-enhanced thermionic emission from heterostructures with low interface recombination. *Nat. Commun.* **4**, 1576 (2013).
22. Zharebtsov, V. A. & Kasikov, I. I. LIMITING THERMIONIC ENERGY CONVERSION CHARACTERISTICS. **110**, 12–17 (2011).
23. Schwede, J. W. *et al.* Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems. *Nat. Mater.* **9**, 762–767 (2010).
24. Segev, G., Kribus, A. & Rosenwaks, Y. High performance isothermal photo-thermionic solar converters. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **113**, 114–123 (2013).
25. Varpula, A. & Prunnila, M. Diffusion-emission theory of photon enhanced thermionic emission solar energy harvesters. **044506**, (2014).
26. Xiao, G. *et al.* Thermionic energy conversion for concentrating solar power. *Appl. Energy* **208**, 1318–1342 (2017).
27. Kribus, A. & Segev, G. Solar energy conversion with photon-enhanced thermionic emission. *J. Opt. (United Kingdom)* **18**, (2016).
28. Nor, R. M., Bakar, S. A., Thandavan, T. M. & Mahmood, M. *Diamond: Synthesis, Characterisation and Applications. Advanced Structured Materials* **5**, (2010).
29. Koeck, F. A. M., Garguilo, J. M. & Nemanich, R. J. On the thermionic emission from nitrogen-doped diamond films with respect to energy conversion. *Diam.*

- Relat. Mater.* **13**, 2052–2055 (2004).
30. Williams, O. A. *et al.* Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. *Diam. Relat. Mater.* **17**, 1080–1088 (2008).
 31. Suzuki, M., Ono, T., Sakuma, N. & Sakai, T. Low-temperature thermionic emission from nitrogen-doped nanocrystalline diamond films on n-type Si grown by MPCVD. *Diamond and Related Materials* **18**, (Elsevier B.V., 2009).
 32. Chimowa, G. Synthesis and characterization of PLT nanocrystalline thin films. (2011).
 33. Pradhan, D. & Lin, I. N. Grain-Size-Dependent Diamond-Nondiamond Composite Films: Characterization and Field-Emission Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1444–1450 (2009).
 34. Paoletti, A. & Tucciarone, A. *The Physics of Diamond*. (IOS Press, 1997).
 35. Chou, J. P., Retzker, A. & Gali, A. Nitrogen-Terminated Diamond (111) Surface for Room-Temperature Quantum Sensing and Simulation. *Nano Lett.* **17**, 2294–2298 (2017).
 36. Romanyuk, O. *et al.* Electron affinity of undoped and boron-doped polycrystalline diamond films. *Diam. Relat. Mater.* **87**, 208–214 (2018).
 37. Buschow, K. H. J. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. (Elsevier, 2001).
 38. Martin, P. M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. (2010).
 39. Vieira, F. L. Croissance latérale MPCVD de diamant en homoépitaxie pour dispositifs électroniques de puissance. (2017).
 40. Lloret Vieira, F. Croissance latérale MPCVD de diamant en homoépitaxie pour dispositifs électroniques de puissance. *Science des matériaux* (Université Grenoble Alpes, 2017). doi:10.1016/j.vacuum.2017.10.026
 41. Lloret Vieira, F. Croissance latérale MPCVD de diamant en homoépitaxie pour dispositifs électroniques de puissance. *Science des matériaux* (Université Grenoble Alpes, 2017). doi:10.1016/j.vacuum.2017.10.026
 42. Tirado, P. *et al.* Boron doping of ultrananocrystalline diamond films by thermal diffusion process. *MRS Commun.* **8**, 1111–1118 (2018).
 43. Montes-Gutiérrez, J. A. *et al.* Thermoluminescence and optically stimulated luminescence characterization of micro-, nano- and ultrananocrystalline diamond

- films grown on silicon by HFCVD. *Diam. Relat. Mater.* **85**, 117–124 (2018).
44. Fuentes-Fernandez, E. M. A. *et al.* Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications. *Thin Solid Films* **603**, 62–68 (2016).
 45. Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J. & Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **115**, 4744–4822 (2015).
 46. Yaragalla, Srinivasarao Mishra, R., Thomas, S., Kalarikkal, N. & Maria, H. J. *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*. (ELSEVIER, 2018).
 47. Girolami, M. *et al.* Graphite distributed electrodes for diamond-based photon-enhanced thermionic emission solar cells. *Carbon N. Y.* **111**, 48–53 (2017).
 48. Sun, T., Koeck, F. A. M., Rezikyan, A., Treacy, M. M. J. & Nemanich, R. J. Thermally enhanced photoinduced electron emission from nitrogen-doped diamond films on silicon substrates. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 1–5 (2014).