

### III - Modelo de Presentación del Plan de Actividades

#### 1) Presentación del Plan de Actividades

- 1.1 Presente un texto de no más de 5 páginas, en el que conste el conjunto de actividades que piensa desarrollar, en particular su propuesta de investigación con las principales referencias bibliográficas. El mismo deberá ser acompañado de un resumen de no más de una página.
- 1.2 Aquellos docentes que desempeñen cargos de grado 2 deberán adjuntar nota del docente que supervisará el desarrollo del plan de actividades, haciendo constar y fundamentando su aceptación.

#### MICRO Y NANOTECNOLOGÍA DE SEMICONDUCTORES DE APLICACIÓN EN DETECCIÓN DE RADIACIÓN IONIZANTE Y CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

##### Antecedentes y fundamentación del plan de actividades en investigación

El Plan de Actividades de investigación que se propone se enmarca en la línea de investigación "Desarrollo de nuevos materiales de interés tecnológico" del grupo de Semiconductores Compuestos, en el que me desempeño como docente desde el año 2001. He realizado investigación sobre todo en el material yoduro de mercurio, en especial en el crecimiento de sus monocristales y films cristalinos por deposición física de vapor, para su aplicación en detección e imagenología de radiación X y gamma y más recientemente en la síntesis de nanopartículas, principalmente de este compuesto para su aplicación en nucleación sobre sustratos de vidrios y en celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas.

El yoduro de mercurio es un material de propiedades físicas únicas, que determinan, por un lado, una gran riqueza teórica de los procesos que lo involucran y, por otro lado, particulares desempeños de los dispositivos que lo utilizan en variadas aplicaciones. Es un material que consta de variadas fases, estables o metaestables a temperatura ambiente, y con politipos [1-3].

El material tiene además una estructura particular, pues pertenece a un grupo de simetría que comparte con muy otros pocos compuestos. El yoduro de mercurio forma parte de la familia de los compuestos en láminas de ecuación  $MX_n$  (M: metal pesado, X: no metal,  $n > 1$ ), con planos cristalinos de átomos I-Hg-I perpendiculares al eje  $c$  cristalográfico. Esta disposición de planos con uniones débiles de Van der Waals entre planos, determina que el compuesto sea anisotrópico y que gran parte de sus propiedades sean muy diferentes a lo largo del eje  $c$  cristalográfico que a lo largo de los ejes  $a$  y  $b$ . La disposición de los mencionados planos lleva también a que sea posible el crecimiento de cristales con hábito "platelet", en el que crecen los planos  $a-b$  y se detiene el crecimiento a lo largo del eje  $c$  [4-6]. El yoduro de mercurio tiene además prácticamente las mejores propiedades para su aplicación como sensor de varias radiaciones, tales como el coeficiente de absorción, el ancho de banda de energía prohibida (2.1 eV), la energía necesaria para formar un par electrón-hueco, así como la más alta respuesta ante la incidencia de radiación de unos pocos keV hasta 1 MeV [7, 8].

En su trabajo con yoduro de mercurio el Grupo ha obtenido interesantes resultados. Por un lado, se han crecido platelets de yoduro de mercurio en solución y por deposición física de vapor. Luego se han crecido películas del material sobre distintos sustratos, por deposición física de vapor. Se han obtenido películas policristalinas y orientadas con el eje  $c$  perpendicular al sustrato. Los detectores de radiación construidos con estas últimas han dado las menores corrientes oscuras de todas las reportadas hasta ahora, así como una muy buena eficiencia cuántica de detección [9].

El estudio de la correlación entre la orientación de los microcristales de las películas y sus propiedades eléctricas, de transporte de carga y de respuesta a la radiación en su aplicación en obtención de imágenes con radiación X mostró una fuerte dependencia entre estos parámetros, siendo siempre las propiedades mejores cuanto más orientados los microcristales. Esto llevó a buscar el crecimiento de películas epitaxiales. Para ello se comenzó estudiando la nucleación del

material sobre sustratos amorfos, como lo son los que se utilizan en la aplicación final de las películas en obtención de imágenes (Thin film transistors, TFT, o complementary metal-oxide semiconductors, CMOS). Nuestros resultados mostraron que la nucleación del yoduro de mercurio depende fuertemente de la supersaturación. Se obtuvo por PVD nucleación-crecimiento con núcleos de tamaño mínimo de aproximadamente 0.5-1  $\mu\text{m}$  para yoduro de mercurio [10]. La experiencia para la nucleación y la coalescencia de otros materiales muestra que los núcleos críticos son del orden de nanómetros [11-14]; por tanto se estudió en realidad clusters formados por muchos núcleos. Los estudios termodinámicos y cinéticos realizados indican que, para estudiar la nucleación y la coalescencia con núcleos del tamaño apropiado, deben obtenerse núcleos de menor tamaño. Para esto deben nuclearse a menor temperatura y esto se logra con un mayor vacío en el sistema de nucleación. Para lograrlo se está terminando de instalar y se comenzará con la puesta a punto de un sistema de crecimiento y nucleación que emplea una bomba turbomolecular para alcanzar mayor vacío.

Por otro lado, en la búsqueda de lograr películas epitaxiales de haluros de metales pesados, y por tanto de obtener nucleaciones con tamaño de núcleos del orden de los nanómetros, se incorporaron a la investigación herramientas de nanotecnología. Dada la estructura en capas de los haluros de metales pesados, resultó un interesante desafío estudiar la posibilidad de obtener con ellos fullerenos y/o nanotubos, en forma similar a lo que se ha reportado para otros compuestos de similar fórmula química y estructura ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{CdCl}_2$  [15, 16]). Para estos compuestos se ha logrado, a escala nano, que los planos perpendiculares al eje c se curven y den lugar a fullerenos y nanotubos. Tomando como base esta analogía en la estructura laminar, parte de mi Doctorado en Química (a defender en abril del 2014) se basó en la síntesis de yoduro de mercurio de tamaño nanométrico por los métodos hidrotérmico y en solución buscando obtener nanopartículas con morfología y orientación cristalina que permitieran luego lograr una nucleación orientada [17, 18]. También colaboré en la síntesis de nanopartículas de otros compuestos como ser el sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ ) y el bromuro de mercurio ( $\text{HgBr}_2$ ) ambos para ser aplicados en celdas solares.

Esta última aplicación de las nanopartículas de haluros de metales pesados y del  $\text{HgS}$  ha sido recientemente desarrollada en el Grupo. Las celdas solares más conocidas hoy en día son las de silicio amorfo que tienen una eficiencia aceptable pero su manufacturación es bastante costosa [19]. Esto lleva a que en el mundo se estudien nuevos materiales que permitan mejorar su eficiencia y reducir su costo como por ejemplo  $\text{GaInAs/GaInP/Ge}$ , mezclas de polímeros, materiales orgánicos y más recientemente celdas solares híbridas polimérico-inorgánicas. En éstas últimas las nanopartículas de semiconductores son incluidas en la matriz polimérica donde el polímero actúa como donador mientras que las nanopartículas actúan comoceptoras de electrones [20, 21]. A su vez si se controla el tamaño de las nanopartículas y por tanto el band gap de los semiconductores se puede ampliar la absorción de luz por parte del semiconductor.

Enfocadas a estas dos aplicaciones de los semiconductores compuestos es que se conducirá el trabajo experimental que se detalla a continuación y que implica métodos de crecimiento de cristales y nanopartículas que necesitan equipamiento, disponible o en instalación en este momento. También implica el estudio y el análisis de los materiales obtenidos por medio de caracterizaciones, como por ejemplo, Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía de Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM), Reflectancia Difusa UV-Vis, entre otras.

Resulta para mí muy interesante enfrentar la investigación propuesta, tanto porque es el corolario natural de las investigaciones que vengo realizando, como porque lo planteado en el trabajo se ubica en el borde mismo del conocimiento en las áreas de crecimiento de cristales y de nanociencia de materiales, cubriendo importantes aspectos teóricos así como experimentales sobre las propiedades de estos materiales ampliamente utilizados a escala micrométrica pero no así a escala

nanométrica. Además esta investigación incluye también posibilidades de aplicación tecnológica que ya han comenzado a ser estudiadas y que serán profundizadas.

Además de lo descrito anteriormente, también continuaré participando en las actividades de investigación vinculadas con otros proyectos, como por ejemplo el desarrollo de cámaras manuales para linfografía, lo que viene de la mano con la construcción y chequeo de detectores de monocristales de yoduro de mercurio y de telurito de bismuto (BTeO). También participaré en el crecimiento de films y desarrollo de detectores de otros semiconductores compuestos como por ejemplo, bromuro de mercurio y bromo-yodo mercurio, incluyendo la caracterización morfológica de los films y las propiedades eléctricas de los detectores. Se colaborará en estas actividades junto con otros integrantes del Grupo.

## REFERENCIAS

1. Hostettler, M., H. Birkedal, and D. Schwarzenbach, *The structure of orange HgI<sub>2</sub>. I. Polytypic layer structure*. Acta Crystallographica Section B, 2002. **58**(6): p. 903-913.
2. Hostettler, M., H. Birkedal, and D. Schwarzenbach, *The Yellow Polymorphs of Mercuric Iodide (HgI<sub>2</sub>)*. Helvetica Chimica Acta, 2003. **86**(5): p. 1410-1422.
3. Hostettler, M. and D. Schwarzenbach, *The structure of orange HgI<sub>2</sub>. II. Diamond-type structure and twinning*. Acta Crystallographica Section B, 2002. **58**(6): p. 914-920.
4. Fornaro, L., et al., *Growth of mercuric iodide platelets for X-ray room temperature detectors in the HgI<sub>2</sub>-HI-H<sub>2</sub>O system*. Journal of Crystal Growth, 2000. **217**(3): p. 263-270.
5. Fornaro, L., et al., *Optimization of mercuric iodide platelets growth by the polymer controlled vapor transport method*. Materials Research, 1999. **2**: p. 81-85.
6. Faile, S.P., et al., *Mercuric iodide (HgI<sub>2</sub>) platelets for x-ray spectroscopy produced by polymer controlled growth*. Journal of Crystal Growth, 1980. **50**(3): p. 752-756.
7. Fornaro, L., *Detectores de radiación de aplicación en conteo, espectrometría e imagenología de radiación X y gamma a temperatura ambiente. Estudio del caso de detectores de yoduro de mercurio*, in *Grupo de Semiconductores Compuestos*. 2008, Universidad de la República: Montevideo.
8. Zentai, G., et al. *Comparison of mercuric iodide and lead iodide X-ray detectors for X-ray imaging applications*. in *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2004 IEEE*. 2004.
9. Fornaro, L., et al. *Low dark current (001) mercuric iodide thick films for X-ray direct and digital imagers*. in *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2004 IEEE*. 2004.
10. Noguera, A.L., et al., *Phase, nucleation and coalescence of HgI<sub>2</sub> onto amorphous substrates*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(7-9): p. 1691-1696.
11. Chernov, A.A., *Modern Crystallography III: Crystal Growth 1984*: Springer-Verlag (September 1984).
12. Givargizov, E.I., *Oriented Crystallization on Amorphous Substrates*. 1991: Springer.
13. Giesen, M., *An atomistic view on fundamental transport processes on metal surfaces*, in *Perspectives on Inorganic, Organic, and Biological Crystal Growth: From Fundamentals to Applications*, Springer, Editor. 2007: Park City. p. 115.
14. Evans, J., P.A. Thiel, and M. Li, *Kinetic Monte Carlo simulation of epitaxial thin film growth: formation of submonolayer islands and multilayer mounds*, in *Perspectives on Inorganic, Organic, and Biological Crystal Growth: From Fundamentals to Applications*, Springer, Editor. 2007. p. 191.
15. Kreizman, R., et al., *Synthesis of Core-Shell Inorganic Nanotubes*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(15): p. 2459-2468.
16. Tenne, R., *Inorganic Fullerene-like Structures - IFs*. ChemInform, 2007. **38**(12): p. no-no.

17. Fornaro, L., et al., *Synthesis of mercuric iodide and bismuth tri-iodide nanoparticles for heavy metal iodides films nucleation*. Crystal Research and Technology, 2011. **46**(12): p. 1317.
18. Barthaburu, M.P., A. Olivera, and L. Fornaro. *Comparison of  $HgI_2$  nanostructures obtained in suspension in ODE and ODE/ODA*. in *Nanotechnology (IEEE-NANO), 2012 12th IEEE Conference on*. 2012.
19. Derkacs, D., et al., *Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(9): p. -.
20. Wright, M. and A. Uddin, *Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **107**(0): p. 87-111.
21. Zhou, Y., et al., *Efficient polymer nanocrystal hybrid solar cells by improved nanocrystal composition*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(12): p. 3227-3232.

## PLAN DE ACTIVIDADES

*Se planifica llevar a cabo las siguientes actividades de investigación:*

- 1- Se realizará la búsqueda bibliográfica de papers, libros y conferencias relacionadas con el tema (aspectos teóricos y prácticos).
- 2- Se continuará con la puesta a punto de diferentes sistemas y técnicas para síntesis en solución, en microondas, hidrotérmico, en sol gel, etc. de nanopartículas de yoduro de mercurio y otros compuestos de interés.
- 3- Se diseñarán y realizarán experiencias de síntesis de nanotubos y nanopartículas en esos sistemas y se ajustarán las técnicas.
- 4- Se comenzará con la puesta a punto del sistema para nucleación y coalescencia de yoduro de mercurio, que permita llegar a escala nano por el método Deposición Física de Vapor.
- 5- Una vez puesto en régimen el sistema mencionado en el punto 4 se hará el diseño y la realización de experiencias que permitan estudiar los procesos de nucleación, coalescencia y síntesis de yoduro de mercurio a escala nanométrica (en fase vapor).
- 6- Se realizarán nucleaciones de yoduro de mercurio empleando las nanopartículas por el método de spin coating sobre sustratos de vidrio.
- 7- Se realizarán coalescencias de las nucleaciones mencionadas previamente en sistemas sellados con contrapresión de argón.
- 8- Paralelamente a este trabajo se caracterizarán las nanopartículas obtenidas en las experiencias por diferentes métodos, como por ejemplo: XRD, TEM, HR-TEM, Reflectancia Difusa UV-Vis, SAED, SEM, etc.
- 9- Se estudiarán las propiedades de las nanopartículas sintetizadas como ser su band gap, sus propiedades eléctricas entre otras.
- 10- Se caracterizarán las nucleaciones y coalescencias por AFM, XRD, SEM, etc.
- 10- El comportamiento de los materiales será comparado con respecto a datos ya reportados o datos dados a conocer en diferentes congresos en las aplicaciones conocidas.
- 11- Del mencionado comportamiento se realizará un estudio de posibles nuevas aplicaciones tecnológicas de los productos obtenidos.
- 12- Los resultados obtenidos se divulgarán en diferentes congresos nacionales, regionales e internacionales especializados en el tema.
- 13- Se escribirán los artículos correspondientes a publicar en revistas específicas del tema.
- 14- Además de trabajar en el tema específico de investigación, se continuará colaborando con las actividades de investigación vinculadas a proyectos en curso y a otros trabajos que realiza el Grupo, como por ejemplo en el crecimiento y caracterización morfológica de films de haluros de metales

pesados, la construcción de detectores a partir de estos films y su posterior caracterización eléctrica para utilizarlos en su aplicación en imagenología digital.

15- También se continuará colaborando en el chequeo de detectores construidos con monocristales de yoduro de mercurio y de BTeO para la construcción de sondas para procedimiento de Ganglio Centinela, y construidos con films de yoduro de mercurio para construcción de cámaras manuales para linfografía digital.

*Se planifica llevar a cabo las siguientes actividades en enseñanza:*

17- Dictado de clases teórico prácticas de la asignatura Química I del Tecnólogo Minero del CURE (42 horas semestrales).

18- Dictado de las clases teórico prácticas de la asignatura Química Analítica Inorgánica del Tecnólogo Minero del CURE (20 horas semestrales).

19- Además se dictarán las clases teóricas del Curso Materiales Cristalinos I, por lo menos Crecimiento de Cristales en Solución (1,5 horas), Cristalización de proteínas (1,5 horas) y Caracterizaciones de Materiales (1,5 horas).

20- Se colaborará en el dictado de las clases prácticas del Curso Materiales Cristalinos II cuando corresponda.

21- Se continuará con el dictado de las clases teóricas de espectrometría de radiación gamma y aplicaciones industriales del Curso de Radioquímica (ambas) y Radiofarmacia y Radiotrazadores en sistemas biológicos (solo la primera).

*Se planifica llevar a cabo las siguientes actividades en extensión:*

22- Se continuará colaborando en las actividades de extensión que se desarrollan en el Grupo.

- En este momento se ejecutará la actividad “¿Qué agua tomamos?” de la CSEAM.
- Además se continuará participando en la Semana de la Ciencia y la Tecnología de la DICyT.

*1.2 Aquellos docentes que desempeñen cargos de grado 2 deberán adjuntar nota del docente que supervisará el desarrollo del plan de actividades, haciendo constar y fundamentando su aceptación. Se adjunta la nota.*