



Centro de INvestigaciones en SOLidos (CITEFA-CONICET)

Juan Bautista de La Salle 4397
(B1603ALO) - Villa Martelli
Prov. de Buenos Aires
REPUBLICA ARGENTINA

TE: (5411) 4709-8158
TE: (5411) 4709-8100 Int.1158
FAX: (5411) 4709-8241
Email: walsoe@citefa.gov.ar

UN POCO DE HISTORIA

CINSO (Centro de INvestigacions en **SOLidos**) **CITEFA-CONICET** (ex PRINSO) fue creado por CONICET y CITEFA el 20 de Julio de 1980 como PRINSO (PRograma de INvestigacions en Solidos) y fue considerado como CINSO por Resolución del CONICET-No. 1053/02, bajo la dirección de los doctores Noemí Elisabeth Walsøe de Reca y Horacio Ricardo Cánepa, desde su creación. Las actividades del CINSO incluyen:

- **Investigación en Materiales Sólidos Funcionales** (Síntesis, Caracterización y Aplicaciones) para su empleo en dispositivos (pilas de estado sólido, sensores de gases, detectores de infrarrojos y celdas de combustible),
- **Asesoramiento** técnico a la industria local y a otros institutos o centros que realizan investigación y desarrollo,
- **Cursos de grado y de posgrado y dirección de trabajos de investigación** : Tesis de Grado de la Licenciatura en Física y de Ingeniería, becarios del país y del exterior y Tesis doctorales en Física, Química, Ingeniería y Ciencia y Tecnología de los Materiales.

PERSONAL

El CINSO está formado por alrededor de 25 profesionales pertenecientes a CITEFA y/o al CONICET: doctores y licenciados en química o física, ingenieros, analistas de sistemas y tesis de doctorado, además de varios estudiantes, becarios y pasantes.

PROYECTOS ACTUALES

1. Proyecto: “Síntesis, Caracterización y Aplicaciones de Materiales Cerámicos Nanoestructurados”

- **Nuevas rutas de síntesis de óxidos nanoestructurados**: Se estudian métodos de síntesis (gelificación-combustión, liquid-mix, coprecipitación, etc.) de óxidos puros o mixtos nanocristalinos, para su empleo en celdas de combustible o sensores de gases. Los materiales más importantes estudiados son: ZrO_2 -2.8 a 15 % molar Y_2O_3 , ZrO_2 -10 a 90 %molar CeO_2 , ZrO_2 -4 a 20 %molar CaO , CeO_2 -10 %molar Sm_2O_3 ,



CeO₂-10 %molar Y₂O₃, SnO₂ puro, ZrO₂ puro, CeO₂ puro, ZnO puro, NiO puro, (La;Sr)₃, (La;Sr)CoO₃ y (Sm;Sr)CoO₃. Se desarrollan rutas de síntesis novedosas y se ponen a punto controlando sus parámetros de modo de obtener la máxima área específica y tamaños de cristalita nanométricos. Los materiales obtenidos se caracterizan por difracción de rayos X (XRD), área específica BET, espectroscopía por dispersión en energía (EDS), microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y dispersión de rayos X a pequeños ángulos (SAXS).

- **Retención de fases metaestables en óxidos nanoestructurados basados en ZrO₂:** Se sintetizan soluciones sólidas de los sistemas: ZrO₂-Y₂O₃, ZrO₂-CaO y ZrO₂-CeO₂ para un amplio número de composiciones por el método de gelificación-combustión. Se estudia la estructura cristalina de los materiales obtenidos por difracción de rayos X convencional y con radiación de sincrotrón, espectroscopía de absorción de rayos X y espectroscopía Raman. Además, se investigan los métodos de retención de la fase metaestable tetragonal y sus formas metaestables (t, t' y t'') en estas soluciones sólidas, cuando se trata de materiales nanoestructurados.
- **Sensores de gases basados en óxidos semiconductores nanoestructurados:** Estos sensores son obtenidos con polvos de óxidos metálicos semiconductores (ZnO, SnO₂) que se preparan en pastas con solventes orgánicos adecuados y se depositan sobre sustratos de Al₂O₃ o Si, formando películas gruesas nanoestructuradas útiles para el sensado de gases (CO, CH₄, H₂, etc). Se determina la sensibilidad de los sensores para mezclas de gases en aire de diferentes concentraciones en función de la temperatura. Se estudian diferentes técnicas de dopado de los semiconductores. Asociado con el Programa de Sensores de Gases funciona el Programa *Nariz Electrónica*, equipo al cual se provee de sensores y que se emplea para control de la calidad de alimentos y monitoreo de la contaminación ambiental.
- **Propiedades de electrolitos sólidos por ión óxido nanoestructurados:** Se preparan cerámicos densos nanoestructurados basados en ZrO₂ (ZrO₂-Y₂O₃ y ZrO₂-CaO) o en CeO₂ (CeO₂-Sm₂O₃ y CeO₂-Y₂O₃) empleando un proceso de "sinterizado rápido" sin crecimiento del tamaño de grano. Se parte de polvos de alta área específica compactados a altas presiones para obtener cerámicos de alta densidad relativa, superior al 95% de la densidad teórica. Es importante considerar que los polvos precursores sean homogéneos en composición ya que la corta duración del tratamiento térmico no produce homogeneización de la composición. Los cerámicos densos obtenidos son evaluados por XRD (para identificar las fases presentes y determinar el tamaño de cristalita), SEM, TEM y medidas de densidad. La caracterización eléctrica de los cerámicos con distintos tamaños medios de grano se realiza por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las propiedades eléctricas de los electrolitos sólidos nanoestructurados son comparadas con las de cerámicos microestructurados obtenidos por prensado uniaxial y sinterizado convencional a alta temperatura. Se ha establecido que se produce un importante aumento de la conductividad iónica total al reducir el tamaño de grano. Mediante estudios por EIS, se analiza la posible degradación de la conductividad iónica de estos materiales para distintas temperaturas de trabajo y se trata de determinar el rango óptimo de temperatura en el cual estos materiales tienen una adecuada estabilidad.

- **Nuevos electrodos para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia basados en conductores mixtos nanoestructurados de alta área específica:** Se estudian perovskitas de $(La;Sr)CoO_3$ y $(Sm;Sr)CoO_3$ para el cátodo y soluciones sólidas homogéneas en composición de ZrO_2-CeO_2 para el ánodo. En el caso del ánodo es necesario preparar materiales compuestos con metales como Ni o Cu para lograr una mejor conductividad electrónica. Los electrodos son preparados a partir de polvos nanocrystalinos en pastas con solventes orgánicos adecuados, las que son depositadas sobre los electrolitos desarrollados en el punto anterior y sinterizadas a temperaturas moderadas. Los polvos nanocrystalinos de partida son preparados por el método de gelificación-combustión o por "liquid-mix" y son caracterizados por XRD, SEM, TEM y medidas de área específica BET. La performance de los cátodos nanoestructurados de cobaltitas se prueba en distintas condiciones de preparación y partiendo de polvos de distinta área específica, empleando la técnica de EIS, determinando la resistencia de electrodo en función de la temperatura en una celda simétrica con el cátodo depositado de ambas caras del electrolito de interés. Estos estudios permiten poner a punto la morfología del cátodo para reducir las pérdidas en el mismo. En el caso de los materiales para ánodo, se analizan sus propiedades catalíticas para la oxidación de CH_4 . Los materiales mencionados son probados en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura alta o intermedia. Se prueban dos diseños: celdas convencionales de dos cámaras y celdas de una cámara, que operan en mezclas de aire y combustible (con alto impacto tecnológico). En este tipo de celdas, se aprovecha el O_2 del ambiente para producir la oxidación parcial del hidrocarburo. Una vez producida la misma, los iones O^{2-} provenientes del electrolito reaccionan con el H_2 y el CO para dar H_2O y CO_2 , respectivamente. Se evalúa posteriormente la performance de ambos tipos de celdas.
- **Otras líneas de trabajo en materiales cerámicos nanoestructurados:**
- estudio de la superplasticidad en cerámicos nanocrystalinos,
- síntesis y caracterización de hidroxiapatitas nanocrystalinas para usos biológicos.

2. **Proyecto:** "Semiconductores II-VI para Detectores de Radiaciones Infrarroja, X y Gamma (Síntesis, Caracterización y Aplicaciones)"

- **Síntesis de monocristales de MCT ($Hg_{1-x}Cd_xTe$) con $x=0.2$, para detectores de infrarrojos** sensibles en la segunda ventana de transmisión atmosférica (8-14 μm). La síntesis se efectúa por el método ISOVPE (Isothermal Vapor Phase Epitaxy). Las epitaxias monocristalinas de MCT son depositadas sobre sustratos monocristalinos de CdTe (puro o dopado con 0.04% Se o Zn) con diferentes orientaciones cristalográficas,
- **Estudio de la influencia del dopado con Se o con Zn del CdTe** en la disminución de la densidad de dislocaciones de los sustratos.. El efecto del dopado sobre los sustratos y la calidad del crecimiento epitaxial y sobre las características de la interfaz de interdifusión [película crecida/sustrato],
- **Estudio de la influencia de la orientación cristalina del CdTe monocristalino** puro y dopado, sobre la calidad del crecimiento epitaxial y sobre las características de la interfaz de interdifusión [película crecida/sustrato]. Las siguientes orientaciones



cristalinas polares y no-polares son consideradas: (111)_{Te}, (111)_{Cd}, (110), (100) y (112),

- **La caracterización estructural de los sustratos y de las epitaxias MCT** por XRD, SEM, microscopía óptica (ataque químico) y análisis químico con microsonda electrónica. caracterización eléctrica: medidas de efecto Hall, técnica de van der Pauw, (medidas de resistividad, densidad y movilidad de portadores),
- **La implantación iónica se emplea para obtener junturas n/p en Hg_{1-x}Cd_xTe (MCT)** con x=0.2 para detectores de infrarrojos fotovoltaicos. Estudio del daño introducido por implantación iónica empleando RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), técnicas de "Ion Channeling" y HRTEM.
- **Detectores de infrarrojos fotovoltaicos** que emplean Hg_{1-x}Cd_xTe (MCT) con x=0.2, sensibles en la segunda ventana de transmisión atmosférica (8-14μm) enfriados a 77K (incluye el diseño y construcción de criostatos). Evaluación de las figuras de mérito de los detectores de infrarrojos. Optimización de los dispositivos,
- **Síntesis (por diferentes técnicas) y caracterización de semiconductores II-VI nanocristalinos (ZnO):** estudio de las propiedades ópticas en relación con el tamaño de cristalita,
- **Crecimiento de monocristales de CdTe y de CdZnTe,** caracterización y aplicación en detectores de las radiaciones X y gamma.

TESIS DOCTORALES

Tesis Doctorales defendidas en los últimos seis años:

- **"Estudio de la interfaz [óxido iónico /óxido semiconductor / gas]",** Doctor Fis. (FCEyN-UBA) Diego LAMAS (6 de Diciembre de 1999).
- **"Estudio de la estabilidad termodinámica del Ag₇PO₄I₄, en presencia de iodo y los procesos de transporte relacionados",** Doctor Fis. (FCEyN-UBA, Dr. Jorge CASANOVA (28 de Diciembre de 1999).
- **"Sensores químicos MOS con compuertas metálicas de los grupos "VIII y IB ",** Doctor en Ingeniería (FI-UBA) Daniel FILIPPINI (30 de Octubre del 2000).
- **"Síntesis, caracterización y aplicaciones de un conductor iónico por Na⁺. Compuesto de tipo NASICON",** Doctor Fis. Univ. Nacional del Centro de Bs. As. Rodolfo FUENTES (21 de Diciembre de 2001).
- **"Estudio de los defectos del HgCdTe en muestras pre- y pos-implantadas para la obtención de junturas p/n",** Doctor Fis. (FCEyN-UBA) Myriam H. AGUIRRE (10 de Diciembre de 2001).
- **"Síntesis y propiedades de polvos y cerámicos nanocristalinos basados en materiales de circonia con granos submicrométricos",** Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, UNSAM- Instituto "Jorge Sabato"-CNEA, Gustavo E. LASCALEA (11 de Octubre de 2004)

**Tesis Doctorales en Redacción o en Desarrollo**

- **"Crecimiento monocristalino de MCT ($x = 0.2$) por ISOVPE sobre sustratos de CdTe puro y dopado"**. Tesis Doctoral. Quím. (FCEyN-UBA) en redacción, Lic. Ulises GILABERT,
- **"Sensor de película gruesa de SnO_2 dopado para CO (g). Técnicas microelectrónicas"**. Tesis Doctoral en Ing. (FI-UBA) en redacción, Ing. Liliana FRAIGI,
- **"Aplicación de las láminas delgadas de molibdato de bismuto como sensores conductimétricos para atmósfera reductora"**, Tesis Doctoral en Ingeniería (FI-UBA) en redacción, Ing. Claudia VERA,
- **"Detección de gas con dispositivos MOS"**, Tesis Doctoral Fis. (FCEyN-UBA) Lic. Rina LOMBARDI, en desarrollo,
- **"Propiedades eléctricas de semiconductores binarios y ternarios II-VI"**, Tesis Doctoral en Fis. (FCEyN-UBA) Lic. Eduardo HEREDIA, en desarrollo,
- **"Fases estables y nuevas propiedades de materiales nanoestructurados de base ZrO_2 . Aplicación a celdas de combustible de óxido sólido, tipo SOFC "**, Tesis Doctoral Quím. (FCEyN-UBA) Lic. Ismael FABREGAS, en desarrollo, con Beca de la Fundación YPF-CONICET,
- **"Fases estables y nuevas propiedades de materiales nanoestructurados basados en CeO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Aplicación a celdas de combustible de óxido sólido, tipo SOFC"**, Tesis Doctoral en Fis. (FCEyN-UBA) Lic. Fis. e Ing. en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Martín BELLINO, en desarrollo, con Beca de la Fundación YPF-CONICET,
- **"Nuevos materiales para celdas de combustible de óxido sólido operables por oxidación directa de hidrocarburos"**, Tesis Doctoral en Ciencia y Tecn. de los Materiales (UNSAM, Instituto de Materiales "Jorge Sabato"-CNEA), Ing. Damián García, en desarrollo, con Beca de doctorado de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.
- **"Semiconductores II-VI (CdTe y CdZnTe); Síntesis, caracterización y aplicaciones"**, Tesis Doctoral en Ciencia y Tecn. de los Materiales (UNSAM, Instituto de Materiales "Jorge Sabato"-CNEA) Ing. Ana María MARTINEZ NAGY, en desarrollo,
- **"Relación entre propiedades ópticas y nanoestructura (tamaño de cristalita) de óxidos metálicos semiconductores II-VI (ZnO)"**, Tesis Doctoral en Ciencia y Tecn. de los Materiales (UNSAM, Instituto de Materiales "Jorge Sabato"-CNEA), Lic. Fis. y Mag. en Ciencia y Tecnología de los Materiales Claudia BOJORGE, en desarrollo, con una Beca de la UNSAM,
- **"Uso de la Nariz Electrónica para discriminar variedades de aceite de oliva-Degradación de los aceites de oliva por temperatura, aire y luz"**, Tesis Doctoral-Facultad de Farmacia y Bioquímica-Universidad de Buenos Aires, Lic. Valeria MESSINA, en desarrollo,
- **"Superplasticidad en cerámicos nanoestructurados"**, Tesis Doctoral en Ciencia y Tecn. de los Materiales (UNSAM, Instituto de Materiales "Jorge Sabato"-CNEA), Lic.



Fis. (FCEyN-UBA) y Magister en Ciencia de los Materiales (UNSAM-CNEA) Víctor FIERRO, en desarrollo.

- **“Películas delgadas nanocristalinas de PbS para detectores de IR”**, Tesis Doctoral en Ingeniería (FI-UBA), Ing. Silvia MAIOCCO, en desarrollo,

PUBLICACIONES

En los 25 años de existencia del grupo se han publicado alrededor de 500 trabajos científicos en el país y en el exterior en revistas tales como: Acta Metallurgica, Comptes Rendues de l' Academie de Sciences, Sensors and Actuators, Scripta Metallurgica, Physica Status Solidi, Journal of Applied Physics, Japanese Journal of Applied Physics, Defects and Diffusion Forum, Nanostructured Materials, Journal of Materials Research, Journal of the European Ceramic Society, The International Journal of Environmental Studies, Inorganic Materials, Neorganishiskie Materialia Revista, Revista Mexicana de Física, Materials Letters, Integrated Ferroelectrics, Journal of Materials Science, Materials Science an Engineering-Advanced Materials, Journal of Materials Science Letters, Journal Vacuum Science and Technology, Acta Crystallographica, Anales de la Asociación Química Argentina (Actualmente Journal of the Argentine Chemical Society), Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Journal of Food Engineering, Ingeniería Militar, A&G, Ingeniería Alimentaria, Química Analítica, Industria y Química, Solid State Communications, Solid State Ionics, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Physica B, Nuclear Instr. and Methods in Phys.Res. B, Journal Crystal Growth, Activity Report Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Materia, Journal of Crystal Electroceramics, Journal of Alloys and Compounds, Crystallographic Reviews, Journal Power Sources, Catalysis To-day, Solid State Electronics, Materials Research Bulletin, Journal of Applied Crystallography, Journal of the American Ceramic Society, entre otros. Además merecen citarse capítulos de libros editados en Inglaterra, USA, Brasil y Argentina.

DESARROLLOS

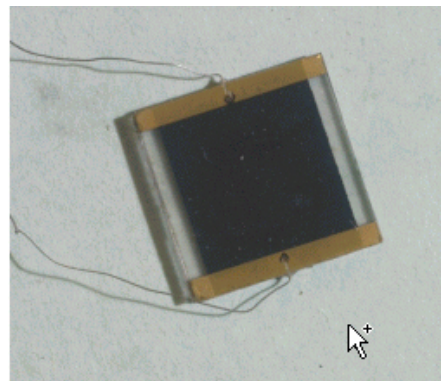
En el CINSO se han desarrollado **pilas de estado sólido** empleadas en marcapasos de implantación cardíaca, dispositivos sometidos a temperaturas extremas (-40 °C / +60 °C), misiles antigranizo y equipos con pilas de lámina delgada integrables directamente al circuito que alimentan); **detectores de infrarrojos**: de PbS y PbSe fotoconductores sensibles entre 1 - 3.5 μm y 1-4.5 μm operables a temperatura ambiente y de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x=0.2$) fotovoltaicos, sensibles entre 8 μm y 14 μm operables a 77K, **sensores de gases** para Cl_2 , CO, CH_4 , H_2 , NH_3 (en medio húmedo), H_2 , etc. y **celdas de combustible** de tipo óxido sólido-SOFC, operables a temperaturas intermedias con gas natural, metano, biogás o H_2 .

PATENTES

Se obtuvieron en el grupo **seis Patentes de Invención** de la República Argentina y una de la República Francesa. En la actualidad **seis Patentes de Invención han sido solicitadas** y están en trámite (Departamento de Vinculación tecnológica-CONICET).

PREMIOS Y DISTINCIONES

- Miembros del CINSO recibieron **premios por trayectoria científica** como: * Trébol de Plata (en Ciencia) otorgado por el Rotary Club Internacional (1986); * Condecoración de las Palmas Académicas del Gobierno Francés en la Orden de Caballero de las Palmas Académicas otorgado por el Ministerio de Educación Francés (1987); * Premio Jóvenes Investigadores otorgado por la SAM (1989), * Premio "Simón Delpech en Ciencia de los Materiales" otorgado por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires (2001); * Premio "Bernardo Houssay 2003 en Investigación Científica y Tecnológica" otorgado por SECyT, Buenos Aires (2003).
- Desde la fundación del CINSO, miembros del CINSO obtuvieron **premios por trabajos de investigación**, entre otros el de la * Fundación "Alberto J. Roemmers" (1979 y 1980); * Premio-Concurso de Publicación Científica por el libro: "Baterías Primarias", publicado por FECYC (Fondo Nacional para la Educación, la Ciencia y la Cultura) CONICET (1979); * Premios de CITEFA (1985, 1987 y 1996); * Premio "International Meeting of Ophthalmological Center and Cleveland Clinic Foundation" (1997); * "The Best Experimental Scientific Work of PPMSS'97", Ukrainian State Academy of Sciences, International Second School-Conference on Materials Science Physics Problems on Semiconductors, Chernivtsii, Ucrania (1997); * Premio "Repsol-YPF 2003" al mejor Proyecto Innovativo en Ciencia y Tecnología" por el trabajo: "Celdas de Combustible de tipo SOFC para ser operadas a temperatura intermedia, con gas natural como combustible" (2003); * Premio al mejor trabajo de Investigación en la Conferencia Internacional "Monitoring Systems ad Novel Technologies for Detection/Removal of Pollutants in/from Ecosystems" organizada por la Universidad de Surrey (UK) y la Comunidad Europea, Buenos Aires (2004); * Primera Mención de Honor del Premio DuPont-CONICET, Programa para el Desarrollo Científico y Tecnológico por el Proyecto: "Fuel Cells of the SOFC Type to be operated at medium temperatures, employing biogas as fuel", Buenos Aires (2004); * Premio Mercosur de Ciencia y Tecnología "Integración" otorgado por la UNESCO-2004 por el trabajo "Celdas de Combustible de óxido sólido para generación de energía eléctrica operables en mezclas metano-aire".

Crecimiento monocristalino de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.2$)

Detector de Infrarrojos fotoconductor de SePb