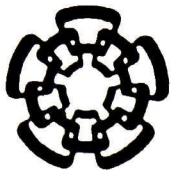


**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**“Depósito y caracterización de recubrimientos híbridos de
SiO₂-PMMA con nanopartículas de TiO₂ por el método sol-gel”**

Tesis que presenta

Ing. Clemente Guadalupe Alvarado Beltrán



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de
Materiales

Codirectores de Tesis:

Dr. Rafael Ramírez Bon

Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre de 2010

1000121
114

CLASIF.: TA404.2 / 50 2010
ADQUIS.. 551-168
FECHA: 18-Agosto-2011
PROCED.. Don. 2011
\$ _____

U. 174508-1001

Dedicatoria

A mis padres

Que han sido fuente inagotable de fortaleza, paciencia, perseverancia, ímpetu e inspiración para seguir adelante, que con su apoyo a sido posible hacerle frente a esas adversidades que se interponen en el logro de objetivos que dan sentido a la vida, así les agradezco esos momentos compartidos de alegrías, tristezas, paciencia, desespero, fortaleza, debilidad y una gran gama de sentimientos que forjan el carácter de la persona. Así, con agradecimiento infinito por sus bendiciones y por sus esperanzas puestas en mí, doy un paso más en esta caminata. Esperando que Dios me los mantenga muchos años mas conmigo.

A mis Hermanos

Que se han preocupado al igual que mis padres, para que siga adelante, que he podido apoyarme en ellos cuando tropiezo, y que están ahí para ayudarme a levantarme, para seguir adelante y continuar con las duras batallas de la vida, les agradezco por esos ejemplos que pusieron ante mí, para no cometer los mismos errores. Han sido ellos que me han alentado a seguir adelante en mis trabajos, en mi carrera en mi desempeño como tal, como humano con errores y aciertos.

A mis sobrinos

Que han deslumbrado con alegría, amor y ternura a la familia, que le han dado esa compañía y amor a mis padres, que en mi ausencia no he podido darles yo, que me alientan a seguir adelante para terminar con las metas que me he propuesto para que ellos se den cuenta que tienen un apoyo en mí.

A mis tíos

Que desde niño me han dado esos consejos que son necesarios en los problemas, en los que a veces no parecen tener solución, a los que se creen imposibles, que han dado sabiduría a mi vida.

Agradecimientos

A mis asesores de tesis

Al Dr. Rafael Ramírez Bon y al Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez, por su paciencia, su comprensión, su tiempo, su apoyo incondicional para el desarrollo de esta tesis que han sabido guiarme para desempeñarme de la mejor manera en la investigación; por esos consejos que han hecho que evite los errores, y que con su ayuda he podido aumentar mi experiencia en el campo de los materiales.

A mis Sinodales

Al Dr. Juan Muños Saldaña y al Dr. Francisco Espinoza Beltrán, por sus comentarios y críticas constructivas, y consejos para la elaboración del trabajo de investigación.

A los Doctores del CINVESTAV unidad Querétaro

En especial al Dr. Arturo Mendoza Galván, Dr. Sergio Jiménez Sandoval, Alberto Herrera Gómez, Dr. Francisco Pérez Robles, Dr. Aldo Romero, por compartir su gran conocimiento conmigo y quienes demostraron paciencia conmigo para que me sumergiera en el mundo de los materiales.

A mis compañeros de estudios

Que han sido parte fundamental en el aprendizaje, que me han ayudado a salir de dudas a comprender cosas que a primera instancia son tan complejas, pero que al hacerle frente son tan simples.

A los técnicos

Araceli Mauricio, Francisco Melgarejo, Luz María, José Alfredo, por las atenciones prestadas para la realización de la experimentación bajo su supervisión.

A los alumnos Adriana Del Carmen Gallegos Melgar por su apoyo y valiosa ayuda para el uso del equipo nanoindentador Hysitron Ubi 1; y a Cristian por el apoyo para el uso del AFM en modo AFAM.

Al posdoctorante, el Dr. Milton Vázquez, por su valiosa ayuda para la medición, análisis e interpretación de los datos de XPS.

A CONACYT

Por el apoyo económico e institucional al ser becario con el No. 219876 para obtener el conocimiento y los recursos suficientes para el desarrollo de la tesis, y para la realización de la estancia en el extranjero, que ha hecho posible la culminación de este proceso de manera satisfactoria.

A The University of Texas at Dallas (UTD)

Por el apoyo y las facilidades prestadas para la conclusión del trabajo, y al personal que ahí labora, por la atención prestada para con mi persona.

Al Dr. Manuel Ángel Quevedo López

Por el apoyo incondicional para la elaboración del trabajo en la UTD y por los sabios consejos para el desarrollo del mismo, así como la paciencia y las aportaciones tan certeras sobre el trabajo de tesis.

A los compañeros de UTD.

Ana Villaseñor, Érica Fuentes, Dr. Israel Mejía, David Arreaga, Víctor Martínez, Gerardo Gutiérrez.

ÍNDICE

INDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo General	4
2.2 Objetivos particulares	4
3 ANTECEDENTES	5
3.1 Revisión bibliográfica	5
3.1.1 Generalidades	8
3.1.2 Materiales híbridos	9
3.1.3 Materiales híbridos orgánicos - inorgánicos	9
3.1.4 Método sol-gel	10
3.1.5 Nanocompósitos	12
3.1.6 Óxidos de Titanio	13
3.1.6.1 Dióxido de Titanio	14
3.1.6.2 Anatasa	17
3.2 Síntesis de materiales híbridos o nanocompósitos	17
3.2.1 Componente orgánica	17
3.2.2 componente inorgánica	19
3.2.3 Agente acoplante	20
3.2.4 Formacion del híbrido	21

3.2.5	Formacion de los compositos de SiO ₂ -PMMA-TiO ₂	23
4	MARCO TEORICO.....	25
4.1	Dispositivos MIM (Metal-Insulator-Metal).....	25
4.1.2	Conductores y aislantes.....	25
4.1.3	Polarización	26
4.1.4	Constante dieléctrica.....	27
4.2	Nanoindentación instrumentada.	28
4.2.1	Aplicación de la técnica.....	28
4.2.2	Curva carga desplazamiento.	29
4.2.3	Prueba de nanoindentación, Método de Oliver and Pharr.	30
4.2.3	Películas soportadas por substratos	33
4.3	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X.....	35
4.3.1	Principios de la técnica.	37
5	METODOLOGÍA.....	39
5.1	Materiales	39
5.2	Procedimiento experimental.....	40
5.3	Preparación de la soluciones precursoras.	40
5.3.1	Fuente de SiO ₂	40
5.3.2	Fuente de PMMA.	41
5.3.3	Hidrólisis del agente acoplante.	41
5.3.4	Preparación de la solución hibrida y del compósito.	41
5.3.5	Depósito de las películas.	43
5.3.6	Densificación de las películas.	44
5.4	Métodos de Caracterización	44
5.4.1	Tamaño de partícula	45
5.4.2	Estructura química.	45

5.4.3	Análisis Químico.....	45
5.4.3	Microespectroscopia Raman.....	45
5.4.3	Transmitancia y Reflectancia óptica (T y R).....	46
5.4.4	Rugosidad.....	46
5.4.5	Microscopia Electronica de Barrido.....	46
5.4.6	Propiedades Mecánicas.....	46
5.4.6.1	Como trabaja el nanoindentador.....	46
5.4.6.2	Calibración del equipo.....	47
5.4.7	Caracterización Eléctrica.....	48
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
6.1	Caracterización de las nanoparticulas de TiO ₂	49
5.2	Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier.....	51
6.3	Microscopia Raman.....	57
6.3.1	Identificación del TiO ₂	57
6.4	Espectroscopia de Transmitancia y Reflectancia.....	61
6.5	Propiedades mecánicas.....	65
6.5.1	Substratos.....	65
6.5.2	Recubrimientos SiO ₂ -PMMA:TiO ₂ sobre substratos de acrílico.....	66
6.5.3	Recubrimientos SiO ₂ -PMMA:TiO ₂ sobre vidrio.....	70
6.6	Rugosidad de las muestras.....	75
6.7	Propiedades eléctricas.....	77
6.7.1	Capacitancia contra voltaje.....	78
6.7.2	Mediciones de I-V (Corriente contra voltaje).....	82
6.8	Análisis espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X, XPS.....	83
6.8.1	Identificación de los espectros de XPS.....	84
7	CONCLUSIONES.....	94

8 PERSPECTIVAS..... 96

9 BIBLIOGRAFÍA..... 97

INDICE DE FIGURAS

<i>Fig. 3-1. Espectro de transmitancia en el rango de la luz visible, de recubrimientos híbridos, con relación molar TEOS:TMSPM:MMA, 1:0.5:0.75, con 86, 125, 375 y 570 nm, de tamaño de partícula.</i>	6
<i>Fig. 3-2. Espectro de transmisión óptica para los dos tipos de recubrimientos, en sustratos de acrílico.</i>	7
<i>Fig. 3-3. Dureza contra profundidad de penetración normalizada, con ajuste del trabajo efectivo de nanoindentación, con ambos materiales.</i>	8
<i>Fig. 3-4. Se muestra en a) un esquema de la sección transversal de la estructuras MIM, b) valores de la constante dieléctrica a diferentes frecuencias, del híbrido SiO₂-PMMA a diferentes relaciones molares del MMA.</i>	8
<i>Fig. 3-5. Procesos a) Hidrólisis y diferentes condensaciones, b) condensación de alcohol, c) condensación de agua.</i>	11
<i>Fig. 3-6. Formación de un sol a partir de un alcóxido de silicio.</i>	11
<i>Fig. 3-7. Proceso sol-gel resumido, del reactivo (alcóxido) al gel.</i>	12
<i>Fig. 3-8. Diagrama de fases del sistema binario Ti-O con solubilidad de 0-2.</i>	14
<i>Fig. 3-9. Parte orgánica a) monómero (MMA), b) polímero (PMMA).</i>	18
<i>Fig. 3-10. Proceso de polimerización del MMA por radicales libres, con peróxido de benzoilo como catalizador.</i>	19
<i>Fig. 3-11. Proceso de formación de la red de sílice, a) hidrólisis, b) condensación y c) policondensación.</i>	20
<i>Fig. 3-12. Estructura del TMSPM, con extremos unidos por enlace Si-C con afinidad a la parte orgánica e inorgánica.</i>	21
<i>Fig. 3-13. Hidrólisis de los grupos metoxi del agente acoplante.</i>	21
<i>Fig. 3-14. Reacción de la red de sílice con el agente acoplante.</i>	22
<i>Fig. 3-15. Soles de sílice modificada por el agente acoplante, sin condensar.</i>	22
<i>Fig. 3-16. Posible estructura del material híbrido SiO₂-PMMA, ambas fases entrelazados por el agente acóplate.</i>	23
<i>Fig. 4-1. Se muestra en a) el estado en equilibrio de la molécula, a) moléculas polarizadas por la acción del campo eléctrico externo.</i>	27
<i>Fig. 4-2. Estructura de los dispositivos MIM, Metal-Dieléctrico-Metal.</i>	28
<i>Fig. 4-3. Se muestra el clico típico de una indentación, carga descarga, indentación perteneciente a sílice fundida.</i>	29
<i>Fig. 4-4. Imágenes de ensayos de indentación en materiales con diferentes comportamientos, con sus respectivas singularidades.</i>	30
<i>Fig. 4-5. Ilustración esquemática de indentación carga-desplazamiento, mostrando parámetros importantes de la medición.</i>	31
<i>Fig. 4-6. Sección transversal y datos importantes de la huella de indentación, para una punta Berkovich.</i>	32
<i>Fig. 4-7. Imagen de la punta Berkovich una de las más utilizada para los ensayos de nanoindentación.</i>	33

Fig. 4-8. Esquema representativo del sistema película-substrato, para diferentes profundidades relativas de penetración.	35
Fig. 4-9. Esquema representativo del efecto fotoeléctrico, donde los electrones de los niveles profundos son emitidos por los rayos-X.	38
Fig. 5-1. Muestra el proceso de depósito por el método de centrifugado (spin-coating), sobre un substrato.	44
Fig. 5-2. Esquema de la sección transversal, del transductor 1D (arriba) y del 2D (parte de abajo).	47
Fig. 5-3. Muestra los arreglos para la elaboración de los dispositivos MIM, para su caracterización eléctrica a) el recubrimiento listo para preparar el dispositivo, b) la estructura MIM completa, con los contactos de oro sobre el material dieléctrico.	48
Fig. 6-1. Gráficas de distribución de tamaño partículas de TiO_2 , de la fuente de la titania sin exposición en baño ultrasónico. Con los siguientes valores a) 232.2nm con un ancho de 33.56nm, b) 233.4 nm con un ancho de 33.07nm.	49
Fig. 6-2. Distribución de tamaño de partículas a diferentes tiempos de exposición a) 30 s en baño de ultrasonido, 258.1 nm con un ancho de 68 nm y b) 1 min en baño ultrasónico, 522.6 nm con un ancho de 121.6 nm.	50
Fig. 6-3. En este gráfico se describe el tamaño de partícula para diferentes tiempos de exposición en baño ultrasónico.	51
Fig. 6-4. Se presentan los espectros de FTIR, medidos por reflectancia especular de SiO_2 -PMMA, a diferentes temperaturas de secado.	52
Fig. 6-5. Se presentan los espectros de FTIR, medidos por reflectancia especular de SiO_2 -PMMA- TiO_2 , a diferentes temperaturas de secado.	53
Fig. 6-6. Comparación de espectros de FTIR, de $2000-500\text{ cm}^{-1}$, para una misma temperatura con diferentes concentraciones de nanopartículas.	54
Fig. 6-7. Espectros de FTIR, a 250°C con diferentes concentraciones, 0,0.5, 1 y 2% en volumen.	55
Fig. 6-8. Espectros de FTIR, comparando temperatura 80 contra 250°C , con 0 y 2% en volumen de nanopartículas de TiO_2 .	56
Fig. 6-9. Se comparan espectros Raman de TiO_2 , anatasa, rutilo y las nanopartículas usadas en los compósitos.	58
Fig. 6-10. Comparación de espectros de espectroscopia Raman, de anatasa, con las nanopartículas inmersas en el nanocompósito, a 80 y 250°C de tratamiento térmico.	59
Fig. 6-11. El cuadro en la fotografía denota el área mapeada por láser incidente, para la localización de las nanopartículas.	60
Fig. 6-12. Mapeo de nanopartículas por espectroscopia Microraman, en un área de 40 micras, con una cuadrícula de 15×15 .	61
Fig. 6-13. Espectros de transmisión óptica en la región uv-vis de SiO_2 -PMMA, sobre substrato de vidrio a diferentes tratamientos térmicos.	62

<i>Fig. 6-14. Se muestran espectros de transmitancia óptica, en la región uv-vis del compuesto SiO₂-PMMA:TiO₂ con la variación de las nanopartículas 0, 0.5, 1 y 2% en volumen.</i>	64
<i>Fig. 6-15. Espectros de transmitancia de los recubrimientos depositados sobre acrílicos con variaciones en el volumen de las nanopartículas.</i>	64
<i>Fig. 6-16. Gráfica Weibull de dureza de nanoindentación.</i>	66
<i>Fig. 6-17. Ajuste Weibull para el módulo reducido para acrílico y para el vidrio.</i>	67
<i>Fig. 6-18. Gráfica de dureza contra profundidad relativa de indentación, con el ajuste del modelo de trabajo efectivo de indentación.</i>	68
<i>Fig. 6-19. Ajuste de los datos experimentales para determinar el módulo de elasticidad reducido E_r.</i>	69
<i>Fig. 6-20. Dureza H, contra profundidad relativa de indentación β, para los recubrimientos SiO₂-PMMA-TiO₂ sobre sustrato de vidrio.</i>	71
<i>Fig. 6-21. Gráfico para los datos experimentales, con sus respectivos ajustes para E_r.</i>	72
<i>Fig. 6-22. Gráfico de los valores de H, obtenidos por el ajuste, para las diferentes temperaturas y cantidad de nanopartículas incorporadas en el material híbrido SiO₂-PMMA.</i>	73
<i>Fig. 6-23. Valores E_r de los ajustes, realizados a recubrimientos híbridos SiO₂-PMMA con TiO₂, en forma de nanopartículas.</i>	75
<i>Fig. 6-24. Imágenes tomadas en modo AFAM, de altura, amplitud y fase de los recubrimientos híbridos SiO₂-PMMA, a) 80-0, y b) 250-0 medida una 1 μm².</i>	76
<i>Fig. 6-25. Imagen de AFM en un área de 20 μm², en donde estos aglomerados presentan alturas muy grandes hasta de 170 nm.</i>	76
<i>Fig. 6-26. Imagen de SEM de aglomerados de nanopartículas en los recubrimientos SiO₂-PMMA-TiO₂, de alrededor de 130nm.</i>	77
<i>Fig. 6-27. Micrografía donde se ven los capacitores, 50, 100, 200, 300 y 500 μm, para medir el efecto de la máscara al depositar los contactos de oro sobre las películas de SiO₂-PMMA, con y sin nanopartículas.</i>	79
<i>Fig. 6-28. Secciones transversales de las muestras a) 80-0, b) 80-2, c) 150-0, d) 150-2, para las muestras de SiO₂-PMMA, con 0 y 2% en Vol. de nanopartículas, escala 100 nm.</i>	80
<i>Fig. 6-29. Gráfica de densidad de capacitancia para la muestra de 150-0, contra voltajes de -40 a 40 V, a diferentes frecuencias.</i>	81
<i>Fig. 6-30. Se presentan los valores de la constante dieléctrica medida a 1MHz, con la variación de la temperatura del nanocompuesto con 0 y 2% en vol. de nanopartículas de TiO₂.</i>	82
<i>Fig. 6-31. Densidad de corriente en A/cm² contra Voltaje, se presentan las corrientes más bajas para los dispositivos capacitores analizados, a 20 V, con un valor aproximado de 10⁻⁶ A/cm², y en corrientes muy altas de hasta 10⁻³ A/cm².</i>	83
<i>Fig. 6-32. Espectros de XPS, de baja resolución, para las muestras, 80-0, 80-2, 150-2 y 250-2, muestran los picos de los niveles profundos de las muestras.</i>	85

<i>Fig. 6-33. Espectro de XPS a baja resolución, con los niveles profundos indentificados, O 1s, C1 s, Si 2p, también aparecen Si 2s y O2s.</i>	86
<i>Fig. 6-34. Espectro de alta resolución de los niveles profundo del Ti 2p, donde no se observa la señal producida por este material.</i>	87
<i>Fig. 6-35. Ajustes y descomposición espectral para los niveles profundos del C 1s de de las muestras, a) para 80-0, b) 80-2, c) 150-2 y d) 250-2, los números en cada pico representa un enlace del carbono con otro elemento presente.</i>	89
<i>Fig. 6-36. Energías de enlaces para las especies formadas con O, con corrección en base al pico C-C a 284.8 eV.</i>	90
<i>Fig. 6-37. Espectros para las E_b de los picos del Si 2p, con las correcciones en base a la energía 284.8 eV correspondiente al C-C.</i>	92

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Algunas propiedades del TiO_2 para diferentes fases.</i>	16
<i>Tabla 2. Descripción de las muestras preparadas, y las variables de procesamiento, para una relación molar ja TEOS:TMSPM:MMA 1:0.25:0.25.</i>	42
<i>Tabla 3. Valores obtenidos de los ajustes, para los valores de la dureza y módulo de elasticidad reducido.</i>	70
<i>Tabla 4. Registro de espesores para el cálculo de la constante dieléctrica.</i>	80
<i>Tabla 5. Se muestran los valores de E_b para los picos correspondientes a la descomposición espectral del C 1s.</i>	88
<i>Tabla 6. Energías de enlace para los picos, del nivel profundo del O 1s, para las muestras analizadas.</i>	91
<i>Tabla 7. Valores de E_b para los picos nivel profundo Si 2p.</i>	93

RESUMEN

En este trabajo se reportan los estudios de películas del material híbrido SiO₂-PMMA elaborados por sol-gel, con y sin nanopartículas de TiO₂. Los precursores para la síntesis de estas películas fueron metilmetacrilato (MMA) para la parte orgánica, tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice, uniendo ambas fases por medio del agente acoplante, 3-metoxisililpropilmetacrilato (TMSPM), con una relación molar fija de TEOS:TMSPM:MMA 1:0.25:0.25. Las nanopartículas de TiO₂ tuvieron un tamaño nominal de 60nm, fase cristalina anatasa y su concentración en el material híbrido se varió con valores de 0, 0.5, 1 y 2% en volumen. Los recubrimientos fueron depositados por centrifugado (spin coating) y posteriormente se secaron por 6 Hr a temperaturas en el rango 80- 250 °C. Las películas obtenidas se caracterizaron por medio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para conocer su estructura y formación de los enlaces químicos en el material híbrido. Esto último se corroboró con la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). Se realizaron mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) para análisis de sección transversal e identificación de aglomerados de orden micrométricos. Por microscopía de fuerza atómica fue posible conocer su morfología, rugosidad y el orden de los dominios de las fases en modo AFAM. Se caracterizaron los recubrimientos híbridos por transmitancia óptica en uv-vis, observando una pérdida de transmisión del 8% por la incorporación de las nanopartículas. Se evaluaron las propiedades mecánicas, encontrando un aumento en la dureza (H) de 1.1 a 1.45 GPa y módulo de elasticidad reducido (E_r) de 11 a 14 GPa por la adición del TiO₂ a 80°C. La temperatura produce un aumento de H de 1.1 a 1.42 GPa y de E_r de 10.6 a 16.5 GPa sin nanopartículas. Se elaboraron dispositivos MIM para probar los sistemas como material dieléctrico, encontrando un aumento de la constante dieléctrica por la adición de las nanopartículas de ~ 2 , teniendo un comportamiento muy similar para cada temperatura. Se encontraron corrientes de fuga del orden de 10^{-6} A/cm²

ABSTRACT

In this paper we report the studies of films of SiO₂-PMMA hybrid materials prepared by sol-gel, with and without embedded TiO₂ nanoparticles. The precursors for the synthesis of these films were methyl methacrylate (MMA) for the organic, tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source, linking both phases by means of coupling agent, 3-metoxisililpropilmetacrilato (TMSPM) with a fixed molar ratio of TEOS : TMSPM: MMA 1:0.25:0.25. TiO₂ nanoparticles had a nominal size of 60nm, anatase crystalline phase and its concentration in the hybrid material was varied with values of 0, 0.5, 1 and 2% by volume. The coatings were deposited by spin coating and then dried for 6 hr at temperatures ranging from 80 to 250 °C. The obtained films were characterized by spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR) for their structure and formation of chemical bonds in the hybrid material. The latter is corroborated by the technique of photoelectron spectroscopy, X-rays emitted by (XPS). The coatings were measured by scanning electron microscopy (SEM) for cross-section analysis and identification of clusters of micrometer order. By atomic force microscopy measurements it was possible to know their morphology, roughness and the order of the domains of the AFAM-mode phases. Hybrid coatings were characterized by optical transmittance in uv-vis, observing a transmission loss of 8% by the incorporation of nanoparticles. Mechanical properties were evaluated and found an increase in the hardness (*H*) of 1.1 to 1.45 GPa and reduced modulus (*E_r*) from 11 to 14 GPa by the addition of TiO₂ at 80 °C. Temperature causes an increase in *H* from 1.1 to 1.42 GPa and *E_r* of 10.6 to 16.5 GPa without nanoparticles. MIM devices were developed to test the system as a dielectric material, it was found an increasing of dielectric constant by the addition of nanoparticles of ~ 2 with a similar behavior at each temperature. Leakage currents were found in the order of 10⁻⁶ A/cm².

1 INTRODUCCIÓN

La aplicación de recubrimientos que modifican las propiedades de un determinado sustrato, es un método efectivo para obtener materiales con mejores o nuevas propiedades¹. Los recubrimientos vítreos por el procedimiento sol - gel pueden aplicarse sobre diferente tipos de sustratos dando lugar a una buena adherencia sobre materiales cerámicos, metales, polímeros, vidrios, aleaciones², etc. Además, pueden lograrse buenas propiedades térmicas, químicas, mecánicas y ópticas³. Este tipo de recubrimientos son también apropiados para la protección frente a la corrosión⁴ y confieren propiedades ópticas⁵ interesantes a la superficie del material dando lugar a propiedades reflectantes⁶, no-lineales, colores⁷, luminiscencia⁸, termocrómicas, fotocromicas, electrocromicas entre otras. Respecto a las propiedades mecánicas los recubrimientos mediante el proceso sol gel son resistentes a la abrasión, descamado y a la de laminación, protegiendo los sustratos frente a tensiones. El mecanismo de protección que explica tal comportamiento es el curado de la superficie del sustrato por la película delgada protectora. El revestimiento se aplica a la temperatura ambiente desde un líquido (sol) que rellena los pequeños huecos y microgrietas del sustrato, formando una nueva superficie homogénea resistente a la propagación de la rotura. Recubrimientos de sílice pura han sido generalmente preparados por el método sol gel estudiándose sus propiedades principales⁹.

Los recubrimientos híbridos son un nuevo tipo de materiales con propiedades complementarias de los componentes orgánicos e inorgánicos¹⁰. Muchas propiedades de los recubrimientos híbridos pueden ser ajustadas de acuerdo a las necesidades requeridas controlando los pesos del contenido de los componentes. Por ejemplo $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-PMMA}$, (PMMA, es Polimetilmetacrilato), dependiendo de la relación entre la concentración molar, la dureza del recubrimiento híbrido tomará valores entre la dureza del PMMA y la del TiO_2 . Entonces esos recubrimientos son sumamente apropiados para ser resistentes al rayado y la abrasión en materiales poliméricos² o para incrementar la dureza de

substratos. La naturaleza de los precursores metalorgánicos y agentes acoplantes usados en el proceso sol-gel influye en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento⁹

Con una perfecta transparencia en la región visible¹¹, el PMMA es un importante material termoplástico. Sin embargo, su aplicación está restringida a trabajar a bajas temperaturas por su relativamente pobre estabilidad térmica, su baja resistencia al rayado no le permite ser tan manejable en usos que involucre mucho contacto. Muchos nanocompuestos PMMA/inorgánico han sido recientemente estudiados por el proceso sol-gel, encontrando que exhibe propiedades superiores a las que PMMA puro tiene, con el solo agregar la parte inorgánica el PMMA obtiene una mayor estabilidad térmica¹². La sílice y la titania son los dos compuestos químicos más usados como la parte inorgánica en esos materiales compuestos presentando una gran demanda por las aplicaciones ópticas. Los compuestos inorgánicos como partículas son soportadas en la matriz polimérica (PMMA) a escala nanométrica¹³. En consecuencia los estudios en nanocompuestos de PMMA son normalmente enfocados en el control de las fases de separación de la matriz PMMA y las partículas inorgánicas. La síntesis del híbrido en materiales nanocompuestos orgánico-inorgánico elaborados por el proceso sol-gel, con frecuencia se enfrenta a severas dificultades de miscibilidad entre ambas partes. Esto debido a la baja compatibilidad con los precursores comunes. Para evitar esa separación de fases las cuales son formadas por los componentes orgánicos e inorgánicos, son provocadas por la inmiscibilidad de estos, es el uso de un silano o agente acoplante el cual permita una unión entre las fases⁹.

Las propiedades de aislamiento eléctrico son inherentes en la mayoría de los polímeros, han sido exploradas para ciertas aplicaciones¹⁴, como restringir y proteger las corrientes que fluyen a través de los conductores soportando altos campos eléctricos sin sufrir fallas. Comparados con aislantes inorgánicos los dieléctricos basados en materiales poliméricos ofrecen ventajas en el procesamiento, tales como el bajo costo, un peso ligero, y baja temperatura de procesamiento, con respecto de los materiales inorgánicos, y con una diversa

viabilidad para depositarlos por técnicas sencillas como el método de centrifugado o spin-coating (en la literatura), así como el depósito por inmersión. Además de presentar estos materiales únicas posibilidades de variar sus propiedades, eléctricas, ópticas, térmicas y mecánicas, a través de la modificación química de sus estructuras. Esto es posible vía sol-gel, un método que permite la manipulación de los materiales con una gran versatilidad. Estos materiales con base polimérica presentan flexibilidad mecánica, lo que los hace naturalmente compatible con los sustratos plásticos, para productos ligeros y plegables¹⁵. Estos materiales presentan también un gran potencial para uso en dispositivos en la electrónica flexible, en la cual en los últimos años ha presentado un aumento exponencial en sus estudios. En las publicaciones recientes en este campo se basan en la compatibilidad de los dispositivos, transistores, diodos emisores de luz y capacitores, con materiales orgánicos, debido a su baja temperatura de procesamiento como un atractivo más. Estudiando propiedades de los nuevos materiales que mejoren el desempeño de los dispositivos electrónicos¹⁶.

En el siguiente trabajo se realizaron estudios del sistema SiO₂-PMMA como material híbrido y además de la adición de nanopartículas de TiO₂. Con la concentración de las nanopartículas, 0, 0.05, 1 y 2% en volumen de TiO₂. Teniendo la temperatura de secado como una variable más. Se estudian el comportamiento y el cambio en las propiedades mecánicas y dieléctricas. Estos materiales fueron caracterizados para conocer sus propiedades mecánicas, dureza (H), módulo de elasticidad reducido (E_r), el cual sufre un cambio por efecto de la temperatura y por la concentración de las nanopartículas de TiO₂. Para estos ensayos, se hicieron depósitos sobre sustratos de vidrio y acrílico. Se hicieron análisis para conocer el comportamiento de estos materiales como dieléctrico, realizando pruebas eléctricas para conocer la constante dieléctrica, y para conocer su desempeño como material aislante. Para esto se depositaron sobre sustratos de vidrio con recubrimiento de oro. Se realizaron una serie de análisis para conocer su estructura y composición química, a través de análisis de espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier, Microscopia Raman, y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Depositar y caracterizar recubrimientos híbridos SiO_2 -PMMA y evaluar las propiedades con la incorporación de las nanopartículas de TiO_2 a la matriz híbrida.

2.2 Objetivos particulares

Depositar recubrimientos híbridos SiO_2 -PMMA por el método de centrifugado (spin coating), a diferentes tratamientos térmicos, variando temperatura.

Depositar recubrimientos del nanocompuesto SiO_2 -PMMA con nanopartículas de TiO_2 a diferentes concentraciones.

Conocer el comportamiento de las propiedades mecánicas, eléctricas y estructurales por el efecto de la temperatura de secado.

Evaluar las propiedades mecánicas, eléctrica, así como la estructura de los nanocompuestos a diferentes concentraciones de nanopartículas de TiO_2 .

Fabricación de dispositivos capacitores con estructura MIM (Metal-Insulator-Metal), para la caracterización eléctrica, de los recubrimientos híbridos y del nanocompuesto probado como capa dieléctrica.

3 ANTECEDENTES

En este capítulo se resumen trabajos previos respecto a materiales híbridos SiO₂-PMMA, sus propiedades, formación y características particulares⁹. Los cuales han tenido un gran avance en su estudio en esta unidad y fuera de ésta. Enfocando inicialmente su estudio como material de recubrimiento para protección de materiales con poca resistencia al rayado¹⁰. Se continuó con la caracterización y con la posibilidad de encontrar más usos para este material tan interesante, produciendo mejoramiento de las propiedades mecánicas en base a la parte inorgánica. Se ha usado para incrementar la transmitancia en substratos, ejemplo, en el vidrio, acrílico⁷, etc. Como recubrimientos coloreados para decoración, barreras de permeación y difusión. Recientemente como material dieléctrico para construcción de dispositivos¹⁶, MIM (Metal-Insulator-Metal)¹⁷ y MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) por sus siglas en inglés.

En los materiales híbridos se han encontrado características sobresalientes de este sistema debido a su versatilidad y a su fácil procesamiento. Teniendo control de las propiedades en base a las cantidades de los materiales precursores, variando las propiedades del material resultante. Y sin duda alguna, la peculiaridad de este material es su procesamiento a bajas temperatura, ventaja sobre los materiales cerámicos, que lo hace compatible para la electrónica orgánica, y en dispositivos flexibles¹⁸

3.1 Revisión bibliográfica.

Almaral-sánchez⁷ *et al.*, trabajaron con materiales híbridos SiO₂-PMMA, transparentes y coloreados con tintas orgánicas. Pueden ser coloreados, con más de 7,000 tintas orgánicas disponibles. Estudiaron la degradación de los materiales en exposición a la luz ultravioleta. Los recubrimientos pueden tener uso estético para vidrios decorativos. También analizaron el comportamiento de los materiales variando la concentración de los componentes, vía sol-gel. Encontrando que a mayor concentración de un componente se encontraban tendencias al material predominante. Con la adición de la parte inorgánica se podrían mejorar las

propiedades mecánicas y resistencia al rayado. Encontrando, rugosidades menores a un nanómetro.

Rubio E¹⁹ *et al.*, realizaron trabajos respecto al material híbrido y usando nanopartículas de sílice sintetizadas por el método sol-gel a partir de la condensación del TEOS (tetraetilortosilicato), Produjeron partículas con diferentes tamaños, 86, 125, 375 y 570 nm, y las incorporaron al material híbrido SiO₂-PMMA. Como se muestra en la Fig. 3-1 el espectro de transmitancia óptica, Siendo un material transparente (no absorbe luz, o el coeficiente de extinción k es cero), la transmitancia disminuye con el tamaño de partícula. Esto es debido a que, cuando el tamaño de la partícula es del tamaño de la longitud de onda produce dispersión de luz.

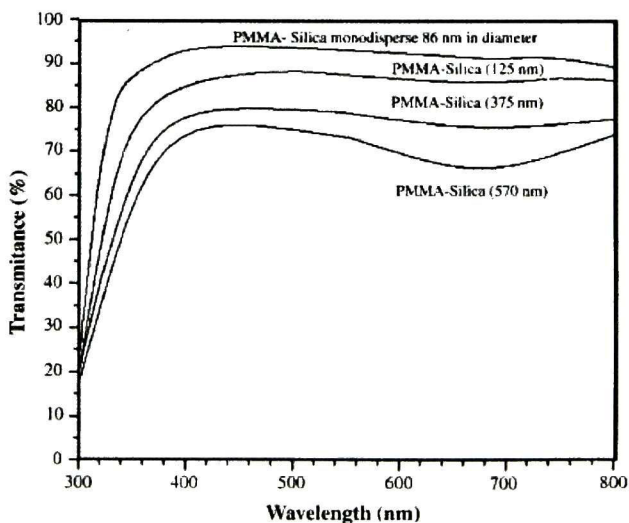


Fig. 3-1. Espectro de transmitancia en el rango de la luz visible, de recubrimientos híbridos, con relación molar TEOS:TMSPM:MMA, 1:0.5:0.75, con 86, 125, 375 y 570 nm, de tamaño de partícula.

Alvarado-Rivera²⁰ *et al.*, realizaron ensayos de propiedades mecánicas y ópticas, con recubrimientos híbridos SiO₂-PMMA, y SiO₂-PMMA- Al₂O₃ (este último como nanopartículas), por el método sol-gel. Los recubrimientos se realizaron sobre sustratos de acrílico por el método de inmersión. Presentando buenas propiedades ópticas, con buena dispersión en el material, con un 0.1% en

peso de Al_2O_3 . Como se puede ver en la Fig. 3-2, los recubrimientos, presentan transmitancia mayor al sustrato de acrílico.

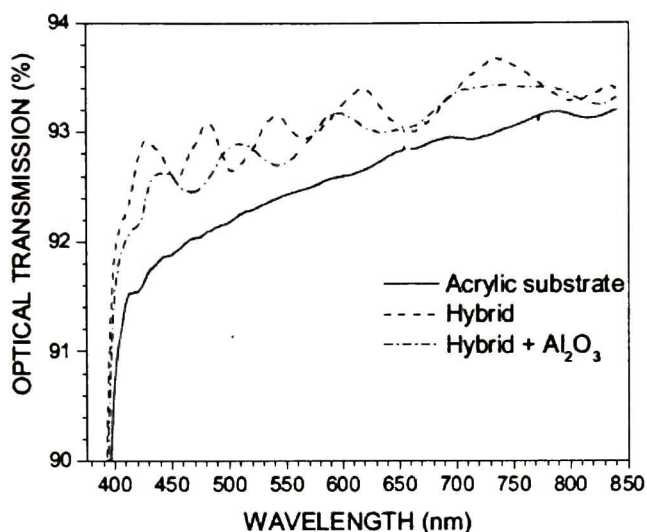


Fig. 3-2. Espectro de transmisión óptica para los dos tipos de recubrimientos, en sustratos de acrílico.

En base a las propiedades mecánicas, usaron un modelo para aislar el efecto del sustrato y así conocer la dureza de los recubrimientos. Obtuvieron durezas mayores a la del acrílico. En la Fig. 3-3, se muestra el modelo de trabajo de indentación así como los valores correspondientes a los recubrimientos. Estos materiales fueron ensayados mediante una serie de nanorrayados con un nanoindentador Hysitron ubi 1. Presentando una mejor resistencia a la abrasión el material con las nanopartículas.

Morales-Acosta¹⁷ *et al.*, Mediante el método sol-gel depositaron recubrimientos híbridos SiO_2 -PMMA para su uso en dispositivos con estructura MIM, como material dieléctrico. Usaron una relación molar de TEOS:TMSPM de 1:0.25 constante, con variación de MMA, 0.25, 1 y 2. Se midieron a diferentes frecuencias, 1KHz, 10 KHz, 100KHz y 1MHz. Muestran resultados de constante dieléctrica más alta que los componentes individuales.

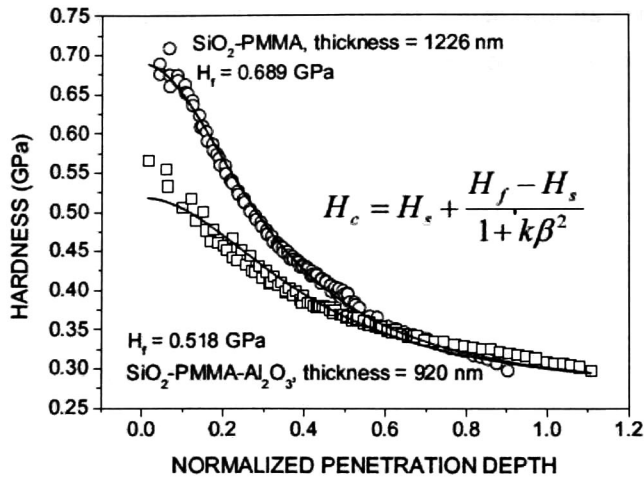


Fig. 3-3. Dureza contra profundidad de penetración normalizada, con ajuste del trabajo efectivo de nanoindentación, con ambos materiales.

Con valores típicos de 2.8-3.2 para el PMMA y 3.9 para el SiO₂, a 1MHz. Los resultados mostrados en la figura se ven claramente un valor por arriba del SiO₂. Morales-Acosta cree que el aumento en la constante dieléctrica puede ser probablemente a los enlaces C-O-C. Demostrando una vez más que la concentración de los componentes pueden ser controlados y con esto ajustar a las necesidades de los recubrimientos híbridos.

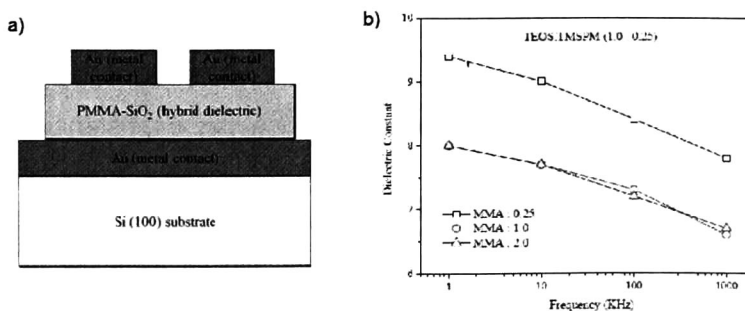


Fig. 3-4. Se muestra en a) un esquema de la sección transversal de la estructuras MIM, b) valores de la constante dieléctrica a diferentes frecuencias, del híbrido SiO₂-PMMA a diferentes relaciones molares del MMA.

3.1.1 Generalidades.

La motivación para el desarrollo del proceso sol-gel es principalmente su

potencial para una alta homogeneidad²¹ y pureza, además del proceso a bajas temperaturas, asociadas al sol-gel, comparadas con el método tradicional de fusión del vidrio o los métodos de polvos cerámicos. Así como el control de la estructura del material en una escala nanométrica desde las primeras etapas del proceso.

3.1.2 Materiales híbridos

Una definición muy general, es la siguiente: “un material híbrido es una combinación de dos o más materiales en una geometría y escala determinada, sirviendo de manera óptima un propósito específico de diseño”, lo cual se puede representar como “A + B + forma + escala”, donde al menos uno de los componentes está presente en escala nanométrica. Permitiendo obtener un nuevo material con propiedades mejoradas por la fusión de ambos¹³

3.1.3 Materiales híbridos orgánicos - inorgánicos

El desarrollo de nuevos materiales se ha enfocado en la preparación de sistemas con propiedades que pueden ser predichas y controladas, ayudando a aplicaciones tecnológicas determinadas, y es aquí donde el objetivo final es hacer un material con propiedades específicas que estén relacionadas en general a la presencia de un grupo atómico o molecular dentro del sistema, dando una funcionalidad adecuada en la construcción de muchos dispositivos¹⁸

Muchos esfuerzos se han hecho para el desarrollo de cerámicos modificados orgánicamente derivados de sol – gel, los cuales forman una nueva familia de materiales híbridos. Ellos son llamados en la literatura “cerameros”⁷, “organocerámicos”, “policerámicos”, u “ormosils”² En estos materiales, los polímeros orgánicos están químicamente incorporados en una red inorgánica a nivel molecular, y cambiando toda la razón de composición de orgánico a inorgánico varían sus propiedades²⁰ Muchos nuevos tipos de materiales híbridos orgánicos – inorgánicos tienen el potencial de combinar las propiedades deseadas de los componentes inorgánico y orgánico. Las propiedades de los materiales híbridos pueden ser ajustadas a través de la funcionalidad o tamaño de segmento

de cada componente, incluyendo propiedades térmicas, mecánicas, electrónicas, ópticas y optoelectrónicas²² Estas propiedades dependen no sólo de las propiedades de fases de componente individual sino también de su interacción, la morfología de fase polimérica y las propiedades interfaciales con los otros componentes. Uno de los materiales híbridos ampliamente estudiado es el poli (metil metacrilato) (PMMA) / óxido inorgánico¹¹ El PMMA ha sido muy utilizado en dispositivos ópticos debido a sus excelentes propiedades ópticas y su procesabilidad²²

3.1.4 Método sol-gel.

La técnica sol-gel permite obtener materiales gruesos, también conocidos como en bulto; recubrimientos (también llamados películas delgadas), fibras ópticas, Se puede hacer una mezcla de material inorgánico (como el vidrio) y un material orgánico (como un polímero). De tal modo que se pueden conseguir materiales poliméricos con propiedades prediseñadas y protegidos por un vidrio. Los materiales híbridos presentan mejor respuesta para alcanzar una forma específica, son más estables ante esfuerzos mecánicos y de cambios de temperatura²⁰

El sol-gel se inició y ha sido utilizado desde entonces para el proceso de la formación de sílice. El TEOS usado en este trabajo para la fuente de sílice, es un alcóxido metálico⁵, en el cual un átomo de silicio está enlazado a cuatro etilos (alcoholes). Estos alcóxidos se hidrolizan y pueden ocurrir las siguientes reacciones mostradas en la Fig. 3-5. La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, que puede ser catalizada por ácidos o por bases, en la que se forman grupos silanol (SiOH) y se libera alcohol (ROH).

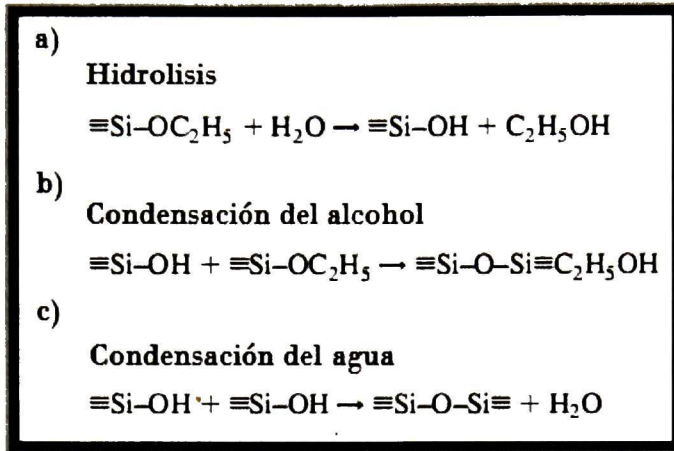


Fig. 3-5. Procesos a) Hidrólisis y diferentes condensaciones, b) condensación de alcohol, c) condensación de agua.

Los grupos $\text{Si}(\text{OH})_4$ comienzan a polimerizar por condensación, formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) y desprendiendo agua. En la Fig. 3-6, muestra como a partir de enlaces siloxanos crecidos en todas las direcciones, se obtiene un sol.

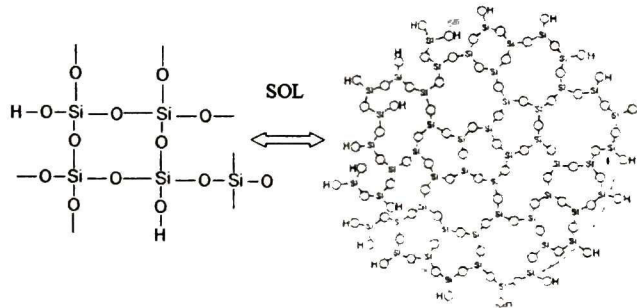


Fig. 3-6. Formación de un sol a partir de un alcóxido de silicio.

Esto es, una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm. Ésta suspensión de partículas suspendidas en un solvente forma enlaces entre éstas y resulta en una red infinita de partículas, llamada gel, ver Fig. 3-7.

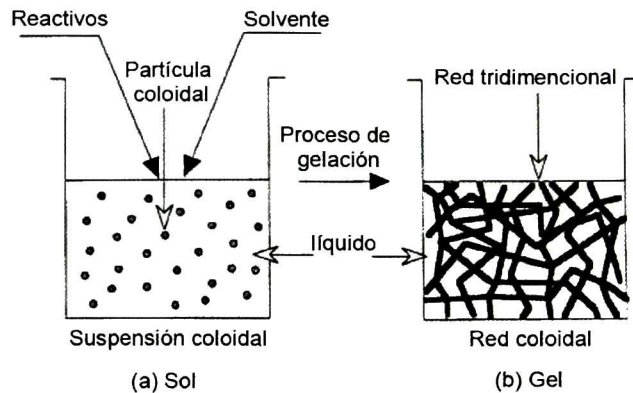


Fig. 3-7. Proceso sol-gel resumido, del reactivo (alcóxido) al gel.

A partir del gel este puede ser depositado en moldes o en sustratos y si se sometieran a secado pueden forzar a una condensación por la eliminación los solventes y tener un material denso, en formas de fibras, monolitos, películas, etc. La formación de los diferentes materiales densificados dependen de la relación molar TEOS:Etanol:Agua.

3.1.5 Nanocompósitos.

El concepto del nanocomposito⁹ “híbrido orgánico-inorgánico” explotó en los años ochenta con la expansión de los procesos químicos que son flexibles con los inorgánicos. En efecto, por las varias características del proceso sol-gel (precursores metal-orgánico, solventes orgánicos, bajas temperaturas de procesamiento, y la versatilidad para su elaboración) seguida de la mezcla de los componentes orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica, prácticamente en cualquier proporción, dando lugar a los llamado nanocompósitos híbridos orgánico-inorgánico²³ Desde el desarrollo de un crecimiento orgánico en plantillas de materiales inorgánicos en los años noventa, la elaboración de nuevos tipos de materiales porosos híbridos cuya estructura y función están organizados jerárquicamente está surgiendo. Un ordenamiento periódico micro, y nanoestructurados, en sistemas porosos, permiten la construcción de materiales compuestos con muchos tipos de incrustación, por ejemplo, moléculas orgánicas, iones inorgánicos, las agrupaciones de semiconductores, polímeros, y

nanopartículas. El material agregado se combina con la alta estabilidad del sistema de alojamiento base inorgánica. Los mecanismos de la formación de la nueva estructura son debido al confinamiento por la incorporación del material en lugares bien definidos por los poros.

3.1.6 Óxidos de Titanio

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío. El oxígeno presenta gran solubilidad en titanio, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti muy extensa en el rango 0 – 2. Estas propiedades tan específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies, como se puede observar en el diagrama de fases Ti-O, ver Fig. 3-8. Estas especies presentan una gran variedad de propiedades físicas. En general, los óxidos de titanio, que gozan de una gran estabilidad termodinámica²⁴, presentan energías libres de formación muy negativas al formarse en una gran variedad de medios oxidantes, como el oxígeno, el agua o moléculas orgánicas que contengan oxígeno. Para la mayoría de oxidantes, el proceso de oxidación del titanio es muy exotérmico. Algunos de los óxidos más relevantes son:

- Disolución sólida de oxígeno en titanio.
- Monóxido de titanio (TiO).
- Sesquióxido de titanio (Ti₂O₃).
- Series TiO_{2n-1}.
- Dióxido de titanio (TiO₂).

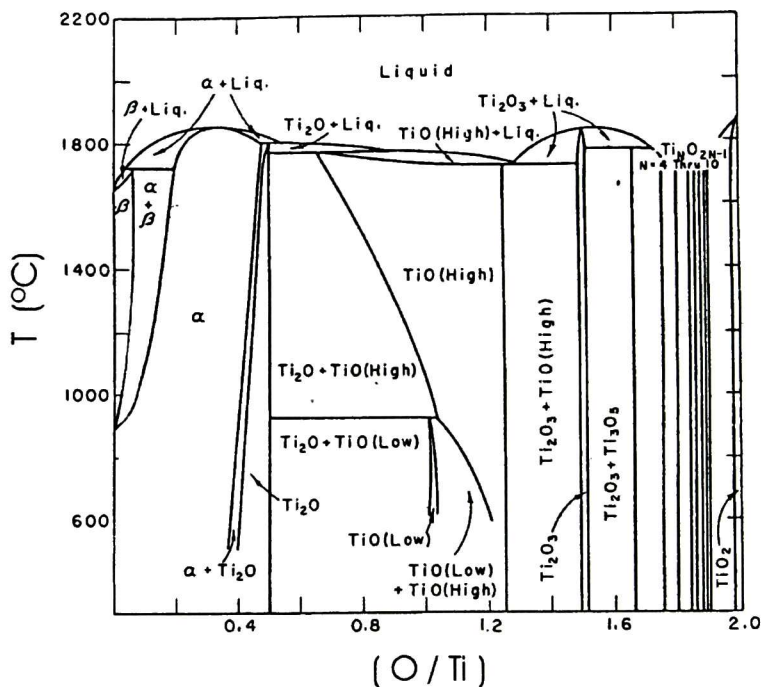


Fig. 3-8. Diagrama de fases del sistema binario Ti-O con solubilidad de 0-2.

3.1.6.1 Dióxido de Titanio

Debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, el dióxido de titanio es el óxido de titanio por excelencia. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales).

La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable²⁵ A estas fases hay que añadir otras dos, el TiO_2 -II (ortorrómbico) y el TiO_2 -III (hexagonal), obtenidas sintéticamente en condiciones de muy alta presión, que presentan durezas extremadamente elevadas. La Tabla I.3 muestra los parámetros de red así como algunas de las propiedades físicas de la brookita, la anatasa y el rutilo. Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica, considerable dureza, estimada en el rango 15-20 GPa, son transparentes en el espectro visible (ancho de banda

prohibida ≈ 3 eV), birrefringentes y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos²⁶ La brookita es muy difícil de obtener de forma artificial. Recientemente se ha conseguido sintetizarla en forma de capa fina. Es también conocido que, entre los 750°C y los 1000°C, la anatasa sufre una transición de fase irreversible a rutilo. La anatasa y el rutilo merecen una mención aparte, dada la gran cantidad de propiedades físico-químicas que les confieren un enorme interés tecnológico:

El TiO₂ presenta en su forma natural un color gris. Debido al elevado valor de su índice de refracción, partículas sub-micrométricas de TiO₂ en dispersión proporcionan al material un color blanco mate que hace que sea utilizado como pigmento en prácticamente todo tipo de pinturas. Igualmente, su uso es también muy extendido en la óptica de capas finas para realizar capas antirreflejantes, espejos dieléctricos para laser y filtros interferenciales. La elevada permitividad dieléctrica de este material ($\epsilon_r = 110 - 117$) permite que, en forma de capa de pocos nanómetros de espesor, sea uno de los mejores candidatos a reemplazar el SiO₂ en la puerta de los transistores MOSFET²⁷ A pesar de no ser materiales magnéticos, capas finas de anatasa y rutilo dopadas con una pequeña cantidad de Co son ópticamente transparentes, semiconductoras y ferromagnéticas a temperatura ambiente. Estas características las convierten en candidatas ideales para ser utilizadas en dispositivos electrónicos basados en el espín. Capas finas de TiO₂ nanocristalino son también utilizadas en dispositivos electrocrómicos, por ejemplo, en espejos y pantallas.

El rutilo es de gran importancia en el proceso de osteointegración de los implantes médicos de titanio. De modo natural, al exponer el titanio al oxígeno, se forma una capa continua de rutilo nativo de pocos nanómetros de espesor que lo recubre completamente. Este óxido es muy estable, adherente, biocompatible y presenta buenas propiedades mecánicas²⁸

Tabla 1. Algunas propiedades del TiO₂ para diferentes fases.

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Temperatura de fusión (°C)	Resistividad eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c				
Brookita	9.18	5.45	5.15	4.14	1825	10 ¹³	2.58
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10 ¹³	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1855	10 ¹³	2.62

Además, ofrece una enorme resistencia a la acción de sustancias corrosivas e impide la difusión de átomos metálicos (perjudiciales) desde el implante hacia el organismo que lo contiene. Las propiedades fotoeléctricas y fotoquímicas del TiO₂ son otro foco activo de investigación²⁹ Es muy probable que el TiO₂ juegue un importante papel a mediano o largo plazo en el ámbito de la energía solar, ya que se han logrado fabricar celdas solares y electroquímicas de alto rendimiento basadas en este óxido e, incluso, se ha conseguido descomponer el H₂O en H₂ y O₂ mediante luz ultravioleta. El dióxido de titanio con una pequeña deficiencia de oxígeno, TiO_{2-x} (x ≈ 10⁻²) es un semiconductor de tipo n de un color azul oscuro. El TiO_{2-x} presenta un comportamiento muy reductor que es muy utilizado en la descomposición fotoasistida de moléculas orgánicas a CO₂ y H₂O y se utiliza sobre todo en purificación de aguas residuales, como bactericida e, incluso, en el tratamiento del cáncer. Dado que la conductividad eléctrica del TiO_{2-x} es modificada al absorber ciertos gases, también se estudia el uso de este material para fabricar sensores de humedad y de gases (CH₄, CO, O₂, O₃, NO₂ y etanol) que podrían trabajar a alta temperatura. También se han descubierto propiedades hidrofílicas y oleofílicas del TiO₂ irradiado con luz ultravioleta que permite utilizarlo en recubrimientos anti-humedad y auto-limpieza¹ Recientemente se ha descubierto la formación de nanotubos de TiO₂ los cuales, al aumentar considerablemente la superficie efectiva de dicho óxido, jugarían un importante papel en procesos fotocatalíticos³⁰.

3.1.6.2 Anatasa

La mayoría de los polvos catalizadores comerciales de titanía son una mezcla de rutilo y anatasa. Para ciertas reacciones fotocatalíticas y no fotoinducidas dicha mezcla es lo mejor. La anatasa es más activa que el rutilo para la foto-oxidación de O_2 , pero no necesariamente para todos los procesos fotocatalíticos²⁹. La anatasa se comporta de diferente manera que el rutilo en los dispositivos sensores de gas, y muchas celdas fotovoltaicas están basadas en películas delgadas granulares en una estructura de anatasa⁶. La anatasa y el rutilo muestran partículas inherentes de diferentes tamaños lo cual es la causa de algunas de sus propiedades químicas observadas. Para comprender mejor los dispositivos basados en TiO_2 , es importante obtener información en escala atómica con la caracterización de las superficies de anatasa²⁹. Polvos catalíticos de alta pureza de titanía están hechos típicamente en un proceso flamable desde tetracloruro de titanio. La fase (101) es la fase termodinámicamente más estable²⁹. La energía de superficie promedio de un aglomerado de cristales de anatasa en equilibrio es menor que uno de rutilo, lo cual puede explicar el hecho de que las nanopartículas de TiO_2 son menos estables en la fase rutilo. La anatasa es una fase metaestable que se transforma en rutilo a temperaturas relativamente bajas, con la temperatura de transición dependiente de impurezas, tamaño de cristal³⁰, etc.

3.2 Síntesis de materiales híbridos o nanocompósitos.

Para la elaboración de los nanocompósitos de sílice-polimetil metacrilato, y SiO_2 -PMMA- TiO_2 . Se describen por separado la preparación de cada componente, para luego unir ambas fases, orgánica-inorgánica, a través del agente acoplante¹⁰

3.2.1 Componente orgánica.

El PMMA es un plástico transparente, incoloro, con un excelente periodo de vida en condiciones ambientales, es amorfo por naturaleza debido a los grupos laterales voluminosos, ver Fig. 3-9. Es resistente a muchos químicos pero es soluble en solventes orgánicos como cetonas, hidrocarburos clorados y ésteres³

Es uno de los pocos polímeros que puede despolimerizarse vía térmica recuperándose casi todo el monómero. La claridad óptica es la principal característica, siendo un buen sustituto del vidrio, aunque en comparación con éste tiene pobre resistencia al rayado. Por esta razón se ha buscado combinarlo con algún componente inorgánico, como es la sílice, que ayuda a mejorar sus propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión.

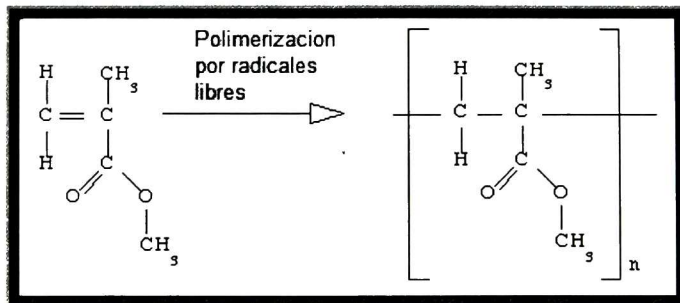


Fig. 3-9. Parte orgánica a) monómero (MMA), b) polímero (PMMA).

Para la síntesis del material híbrido la parte orgánica se obtiene a partir su monómero metil metacrilato (MMA). Para ello es necesaria su prepolimerización para la incorporación con los demás componentes. Se realiza por radicales libre^{7,19,20}, una técnica muy estudiada y practicada para la polimerización del MMA. Para obtener, polimetil metacrilato (PMMA) para este proceso se utiliza el peróxido de benzoilo como catalizador. En la Fig. 3-10, se observa como el catalizador genera radicales libres al romper el doble enlace en el monómero. Produciendo una reacción, que los monómeros con radicales libres, inicien el crecimiento uniéndose unos con otros, iniciando el crecimiento de las cadenas.

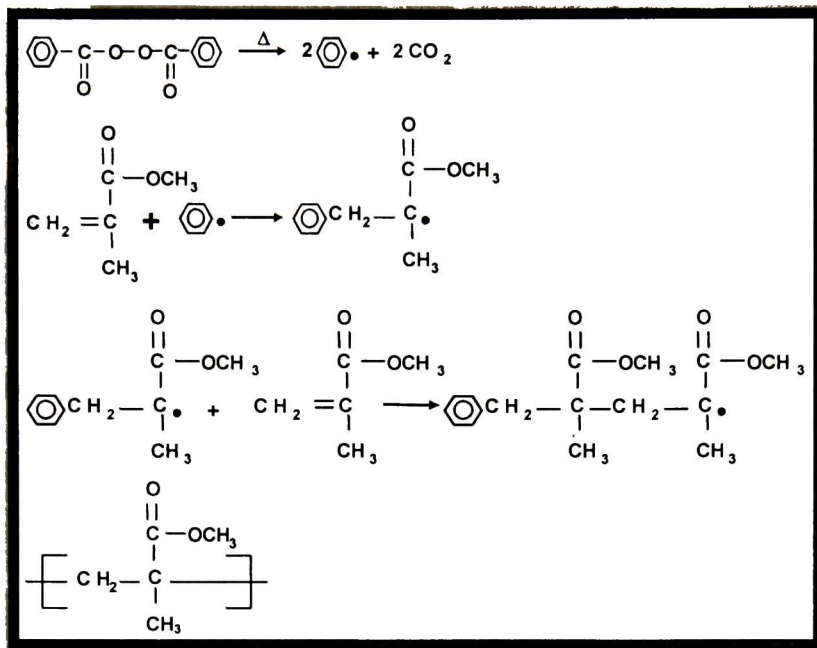


Fig. 3-10. Proceso de polimerización del MMA por radicales libres, con peróxido de benzoilo como catalizador.

3.2.2 componente inorgánica.

La parte inorgánica, en este caso la sílice, se realiza como se mencionó en la parte 3.2.1 método sol-gel. A partir de un alcóxido, en este caso tetraetilortosilicato (TEOS), fuente precursora de sílice. El proceso se muestra en la Fig. 3-11, hidrólisis, condensación y policondensación. De una manera rápida se realiza la elaboración de la sílice, en nuestro caso el crecimiento de la red de sílice depende de las condiciones acidas, con $\text{PH} < 7$, se obtienen tamaños de partículas pequeños. La adición de este material con componentes orgánicos como el PMMA no sería posible ya que presenta un carácter hidrofóbico, y resultan ser inmiscibles, teniendo como resultado una separación de fases⁹

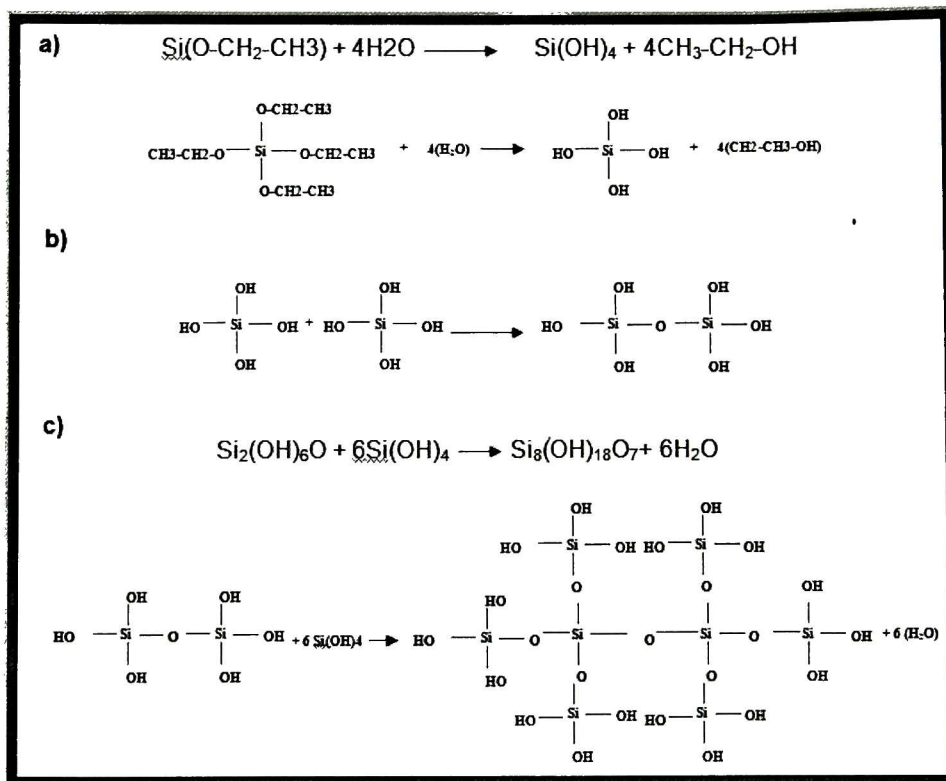


Fig. 3-11. Proceso de formación de la red de sílice, a) hidrólisis, b) condensación y c) policondensación.

3.2.3 Agente acoplante

Los órgano(alcóxi)silanos, presentan compatibilidad, por medio de la técnica de sol-gel. Con la propiedad de poder ligarse por un lado a la fase orgánica y por la otra parte con la inorgánica. Tienen afinidad por los grupos metacriloxi, vinil y epoxi entre otros. Uno de estos materiales que ha sido usado en mayor cantidad es el 3-trimetoxisililpropilmetacrilato (TMSPM)⁷. El punto central de esta versatilidad con propiedades únicas viene del grupo orgánico enlazante que es unido covalentemente por los grupos polimerizables trialcoxisilil a través de enlaces Si-C. Teniendo un extremo con grupos metoxi ((COH₃)₃), similar al TEOS, y por el otro extremo el grupo metacrilato, (CH₂=C(CH₃)COOCH₃). La Fig. 3-12, muestra la estructura del agente acoplante TMSPM, que servirá como unión entre ambas fases.

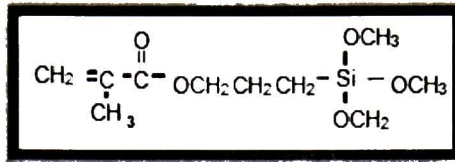


Fig. 3-12. Estructura del TMSPM, con extremos unidos por enlace Si-C con afinidad a la parte orgánica e inorgánica.

Para asegurar que el agente acoplante pueda unirse a la parte inorgánica los grupos metoxi, son hidrolizados para que pueda condensar con la sílice, una vez unidos los componentes. La hidrólisis consiste en remover el metil para formar grupos hidroxilos, con metanol como subproducto, Fig. 3-13 .

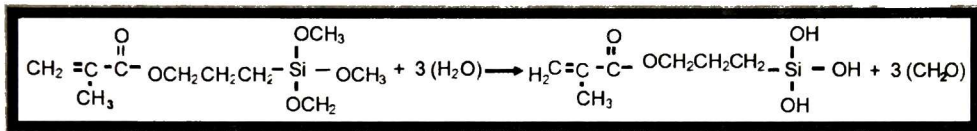


Fig. 3-13. Hidrólisis de los grupos metoxi del agente acoplante.

3.2.4 Formacion del híbrido.

La formación del híbrido es por la unión de amabas fases conectadas por el agente acoplante. Al unir los tres componentes TEOS-TMSPM-MMA. Ocorre lo siguiente, el MMA es hidrofóbico, por lo que se separará de manera natural de la sílice. Pero el agente acoplante se orientara a través de sus grupos metoxi hidrolizados a la red de sílice, como se aprecia en la Fig. 3-14. Por el crecimiento del polímero puede llegar a formar enlaces covalentes con el grupo metacrilato del agente acoplante. La conformación del material híbrido no se dará hasta que el proceso de densificación sea llevado a cabo. Esta densificación será el producto de la condensación de los grupos hidroxilos, con la eliminación de los solventes¹³ La sílice tiende a formar dominios muy pequeños menores a 50nm. La posible estructuración del material densificado puede verse en la Fig. 3-14, ya que el agente acoplante puede actuar como surfactante modificando la estructura de soles de sílice.

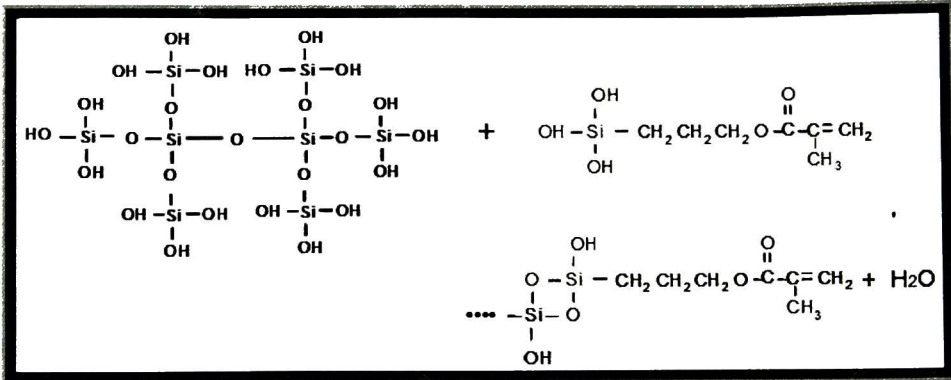


Fig. 3-14. Reacción de la red de sílice con el agente acoplante.

Una vez sometido a un tratamiento térmico el material densificará formando una película sólida, con la conformación del compuesto por ambas fases. En la figura se aprecia la red de sílice modificada, por el agente acoplante, con entrecruzamientos del polímero. Con posibles enlaces covalentes del PMMA con el grupo metacrilato del agente acoplante.

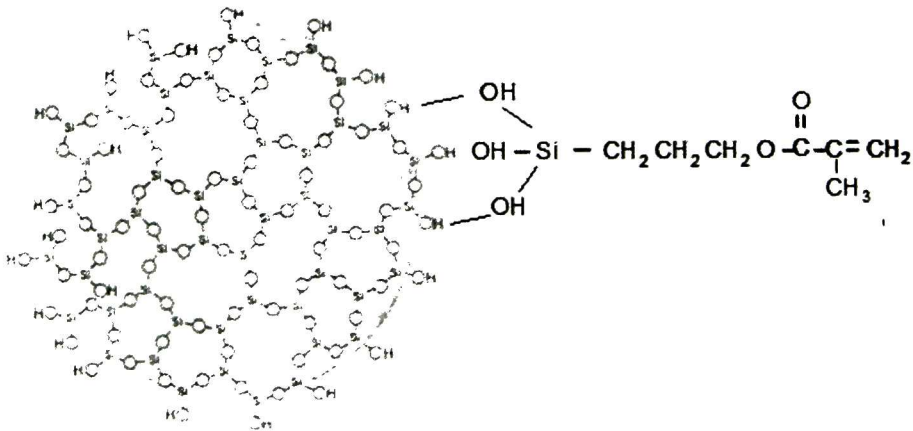


Fig. 3-15. Soles de sílice modificada por el agente acoplante, sin condensar.

El material presenta una gran interacción entre ambas fases. La cadenas del polímero se entrelazan con el agente acoplante, que por los grupos carbonilos pueden crear enlaces de hidrogeno con los grupos hidroxilos de la red de sílice.

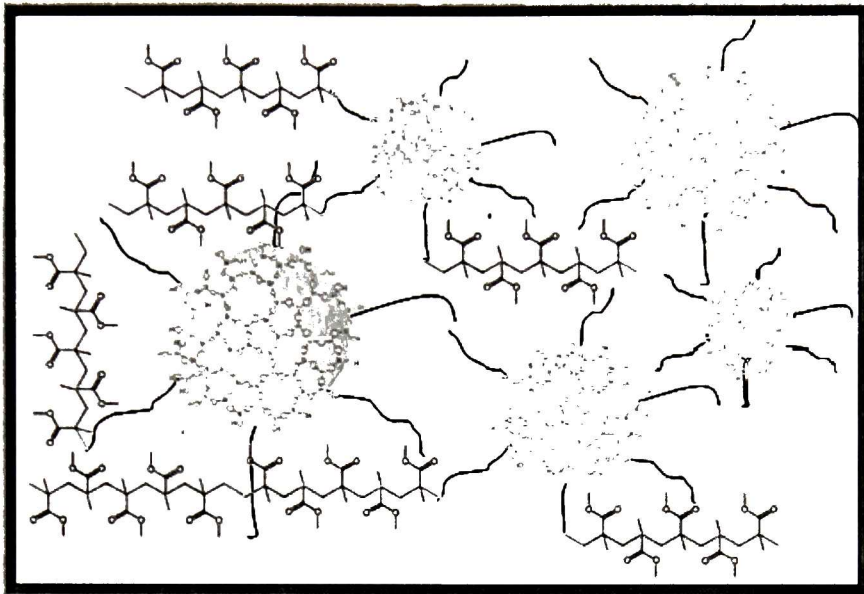


Fig. 3-16. Posible estructura del material híbrido SiO₂-PMMA, ambas fases entrelazados por el agente acóplante.

3.2.5 Formación de los composites de SiO₂-PMMA-TiO₂.

El TiO₂ en forma de nanopartículas, puede presentar vacancias de oxígeno²⁹, las cuales son incorporadas en el TEOS una vez hidrolizado. Estas nanopartículas están suspendidas en agua, por lo que la red de sílice puede iniciar su crecimiento en la estructura de éstas. Las nanopartículas refuerzan la parte inorgánica, y producen un confinamiento del nanocompósito con una reducción de vacíos producidos por la adhesión de las nanopartículas en posiciones bien definidas. Las nanopartículas presentan un tamaño definido y éstas no sufren alteraciones, por el medio híbrido¹³. El crecimiento de la red de sílice y de las cadenas del polímero permite rellenar cada vacío creado por la salida del solvente. La temperatura ayuda a que las cadenas poliméricas se muevan con mayor libertad a medida que el material se densifica. Si el material se densifica y se reducen las distancias entre las fases, se puede dar mayor interacción entre las mismas.

4 MARCO TEORICO

4.1 Dispositivos MIM (Metal-Insulator-Metal).

Los dispositivos MIM por sus siglas en inglés, como normalmente son denominados en la literatura son capacitores o condensadores, dispositivos que almacenan carga. Los capacitores se usan en una gran variedad de circuitos eléctricos¹⁷ 1) Para sintonizar la frecuencia de los receptores de radio, 2) como filtros de suministros de energía eléctrica, 3) para eliminar incrementos drásticos en consumo de energía, 4) como dispositivos de almacenamiento de energía³¹

Un capacitor se compone de dos conductores separados por un aislante. Veremos más adelante que la capacitancia de un dispositivo dado depende de su geometría y del material que separa a los conductores, llamado dieléctrico¹⁷

4.1.2 Conductores y aislantes.

En lo que respecta a su comportamiento eléctrico, los materiales pueden dividirse a grandes rasgos en dos categorías: conductores de electricidad y aislantes (dieléctricos). Los conductores son sustancias, como los metales, que contienen un gran número de portadores de carga libre esencialmente. Estos portadores de carga (electrones en la mayoría de los casos) tienen la libertad de moverse por el material conductor, respondiendo estos a campos eléctricos casi infinitesimales y continúan moviéndose mientras experimentan un campo. Estos portadores libres llevan la corriente cuando se mantiene un campo eléctrico en el conductor por medio de una fuente externa de energía³¹

Los dieléctricos son sustancias en las que todas las partículas cargadas están ligadas muy fuertemente a moléculas constituyentes. Las partículas cargadas pueden cambiar sus posiciones ligeramente como respuesta a un campo eléctrico, pero no se alejan de la vecindad de sus moléculas. Esta definición se aplica a un dieléctrico ideal, uno que no muestra conductividad eléctrica en presencia de un campo eléctrico externo. Los dieléctricos reales pueden presentar una débil conductividad, pero en un dieléctrico típico la conductividad es 10^{20}

veces menor a la de un buen conductor, como la diferencia entre ambos materiales es muy grande se puede decir que los dieléctricos son no conductores.

Algunos materiales (semiconductores y electrolitos) tienen propiedades intermedias entre las de los conductores y la de los dieléctricos, éstos se comportan casi como los conductores en presencia de un campo eléctrico estático.

4.1.3 Polarización

Un material dieléctrico ideal es el que no tiene cargas libres. Sin embargo, todos los medios materiales se componen de moléculas, estas a su vez se componen de partículas cargadas (núcleos, iones, electrones), y las moléculas de los dieléctricos son afectadas por la presencia de un campo eléctrico. El campo eléctrico produce una fuerza que debe ejercerse sobre cada partícula cargada, siendo empujadas las partículas positivas en dirección del campo, y las negativas en sentido opuesto, de modo que las partes positivas y negativas de cada molécula se desplazan de sus posiciones de equilibrio en sentidos opuestos, ver Fig. 4-1. No obstante, estos desplazamientos están limitados (la mayoría de los casos a fracciones muy pequeñas de un diámetro molecular) por fuerzas restauradoras intensas que se forman por el cambio de la configuración de carga de la molécula. El efecto total desde el punto de vista macroscópico se visualiza con mayor claridad como un desplazamiento de toda la carga positiva del dieléctrico con respecto de la negativa. Se dice que el dieléctrico está polarizado³¹.

Un dieléctrico polarizado, aunque sea eléctricamente neutro en promedio, produce un campo eléctrico, en sus puntos interiores y exteriores, que tiende a compensar al externo que produce esa polarización.

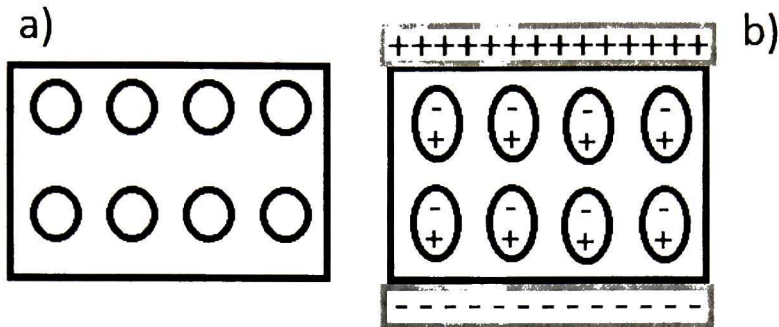


Fig. 4-1. Se muestra en a) el estado en equilibrio de la molécula, a) moléculas polarizadas por la acción del campo eléctrico externo.

4.1.4 Constante dieléctrica

La constante dieléctrica relativa depende de la polarizabilidad de un material bajo la influencia de un campo eléctrico externo. La polarización es la suma de la componente electrónica, iónica y dipolar. La polarización electrónica se refiere a la oscilación de electrones en los enlaces químicos, y llega a ser una componente dominante solo a frecuencias $>10^{14}$ Hz (región de la luz ultravioleta-visible). La polarización iónica y dipolar, constituida por la respuesta de los núcleos que llega a ser una componente prominente a frecuencias bajas ($<10^{13}$ Hz). Las corrientes de los dispositivos comúnmente operan a frecuencias ($\sim 10^9$ Hz), todas las componentes de la polarización contribuyen a la constante dieléctrica de los materiales dieléctricos³¹. Una reducción de la polarización implica que la constante dieléctrica baje. Una de las causas de la reducción de la polarización es la introducción de átomos de hidrógeno y carbono en los materiales dieléctricos.

Los dispositivos MIM por sus siglas en inglés, es un dispositivo con estructura tipo sándwich como es denominado en la literatura de los materiales, ver Fig. 4-2, que para este caso, conformado por Au-(SiO₂-PMMA:TiO₂)-Au. Se basa en el modelo de un capacitor de placas paralelas, la constante dieléctrica del material se puede calcular con la siguiente ecuación¹⁷:

$$K = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

ec.1

Donde C , es la capacitancia de la capa dieléctrica, d espesor del dieléctrico (distancia entre las placas paralelas) ϵ_0 es la permitividad en el vacío ($8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}^{-1}$) y A el área de contacto del dieléctrico con los contactos metálicos³¹



Fig. 4-2. Estructura de los dispositivos MIM, Metal-Dieléctrico-Metal.

4.2 Nanoindentación instrumentada.

La caracterización mecánica de películas delgadas demanda mucha atención e interés en la investigación de los dispositivos que se requieren hacer más pequeños, rápido, baratos y mejores en la microelectrónica, opto-electrónica, y dispositivos de almacenamiento de datos, eventualmente las películas delgadas no siempre son empleadas como elementos estructurales, pero usualmente son sujetas a varias formas de carga. Por lo tanto la funcionalidad y seguridad de esos dispositivos dependen del desempeño mecánico de las películas delgadas³²

4.2.1 Aplicación de la técnica.

Por muchos años la prueba de indentación, refiriéndonos a pruebas de dureza, ha sido un método estándar para la caracterización de materiales que proporciona un cómodo procedimiento experimental no destructivo para evaluar las propiedades mecánicas básicas¹⁰ Recientemente el método de nanoindentación ha sido sucesivamente usado para medir las propiedades mecánicas en escala micro, submicro, y nanométricas. Los investigadores emplean este método para estudiar las propiedades elásticas y plásticas de varios tamaños de películas delgadas. Pero sin embargo la prueba de indentación por si sola solo provee información de la dureza (H) y del módulo de elasticidad (E)³³

4.2.2 Curva carga desplazamiento.

Los nanoindentadores como es el caso del Nanoindentador Hysitron Ubi-1, cuentan con el equipamiento y el procesamiento tal, que permiten hacer la recolección de los datos de la aplicación de la carga así como los desplazamientos, debido a la penetración del indentador en la muestra, generando así la curva de carga-desplazamiento¹⁰ Para un ensayo típico, Fig. 4-3 , la curva carga desplazamiento contiene, en la carga, información de la resistencia a la deformación elástica y plástica, y los trabajos de recuperación del material al ser descargados, como respuesta del material a ser penetrados³⁴

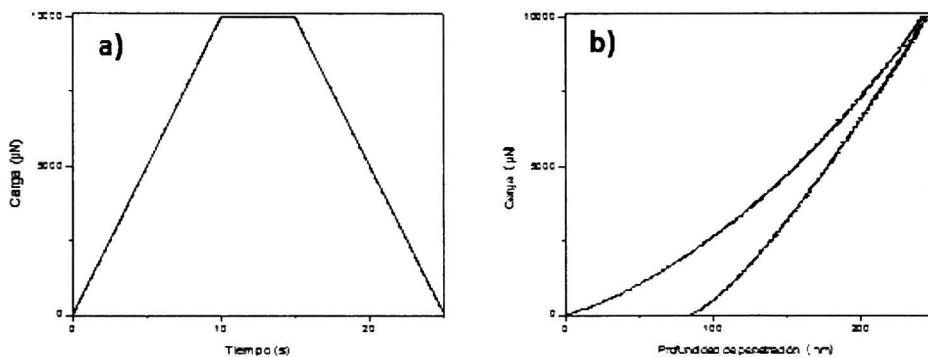


Fig. 4-3. Se muestra el clico típico de una indentación, carga descarga, indentación perteneciente a sílice fundida.

Debido a que cada material se comporta de acuerdo a su naturaleza, hay una gran variedad de materiales analizados mediante ensayos de indentación instrumentada como son: polímeros, metales, cerámicos, etc. Dependiendo del tipo de material la curva carga-desplazamiento tendrá un comportamiento diferente. Además, a partir de estas curvas es posible determinar otras propiedades o eventos como son, transformaciones de fase, agretamiento y delaminación de películas. En la Fig. 4-4, se pueden apreciar en las curvas los diferentes fenómenos. En algunos casos la deformación permanente no solo involucra deformación plástica si no que también es resultado del flujo plástico en el caso de algunos polímeros²⁰.

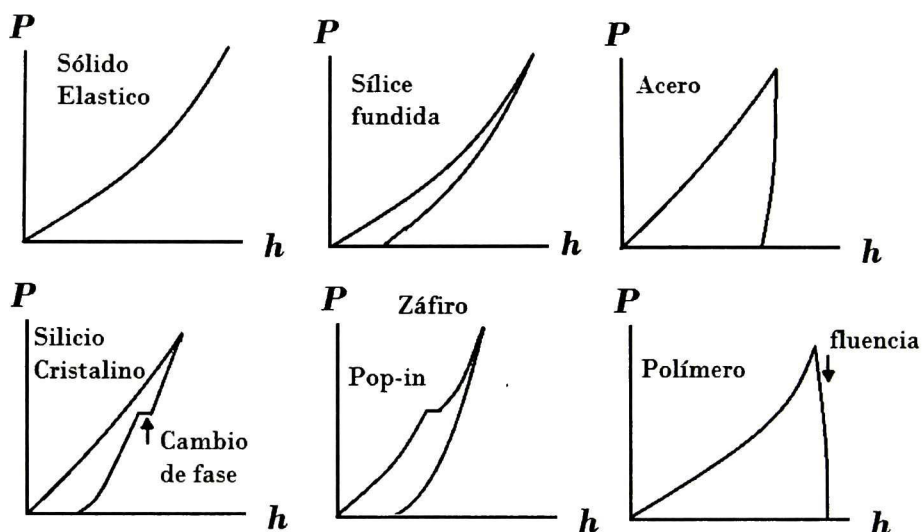


Fig. 4-4. Imágenes de ensayos de indentación en materiales con diferentes comportamientos, con sus respectivas singularidades.

4.2.3 Prueba de nanoindentación, Método de Oliver and Pharr.

Durante una prueba de nanoindentación del material en bulto, los desplazamientos del indentador (de dimensiones y propiedades conocidas) están en función de la fuerza aplicada registrada continuamente durante el curso del ciclo completo de la carga y descarga. La Fig. 4-5, muestra el esquema del ciclo de la indentación carga-descarga. El método de Oliver³³ y Pharr introducido en 1992 para mediciones de dureza y módulo elástico por la técnica de indentación instrumentada, fue ampliamente utilizado en la caracterización mecánica y en el comportamiento a pequeñas escalas. Una ventaja de este método es que a través de un equipo de pruebas con alta resolución, facilita la medición de las propiedades mecánicas de escala micrométrica a nanométrica, sin necesidad de medir la huella residual. A partir de la carga descarga de la Fig. 4-5, en la gráfica carga-deformación se pueden ver los parámetros más importantes, P_{max} , h_{max} , y la rigidez, $S=dP/dh$, donde S se define como la pendiente de la curva de descarga cuando se inicia la etapa de descarga, y está relacionada a la recuperación puramente elástica³⁵ (Rigidez de contacto).

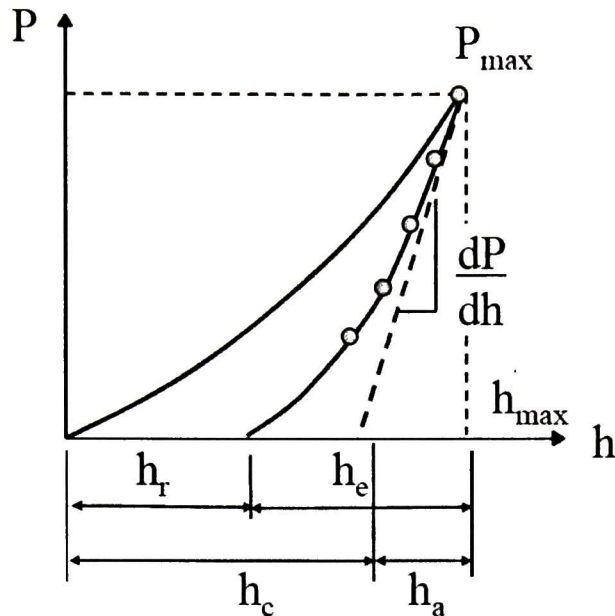


Fig. 4-5. Ilustración esquemática de indentación carga-desplazamiento, mostrando parámetros importantes de la medición.

La exactitud en las mediciones de dureza y módulo de elástico dependen de la precisión con la que los parámetros anteriores son medidos, otro dato importante es la profundidad final h_f , que es la profundidad de la penetración permanente una vez terminado el ciclo carga-descarga como se puede apreciar en la Fig. 4-6.

Para estimar la dureza y módulo de elasticidad es necesario determinar la profundidad de contacto³³, h_c a P_{max} , y esto es a través de la ecuación siguiente:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad \text{ec.2}$$

Donde ε es una constante que depende de la geometría del indentador, para un indentador Berkovich $\varepsilon=0.75$. Si tomamos este indentador el área de contacto A_c , tiene la siguiente forma³⁵:

$$A_c(h_c) = 24.5h_c \quad \text{ec.3}$$

Tomando en cuenta que la punta no es perfecta, si no que presenta un desgaste y una curvatura, es necesario corregir esos errores, por medio de la ecuación siguiente³³:

$$A = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} = C_0 h^2 + C_1 h + C_2 h^{\frac{1}{2}} + \dots + C_8 h^{\frac{1}{28}} \quad \text{ec. 4}$$

Los coeficientes de la ec. 4, son calculados al momento del ajuste el único que tiene un valor dependiente del indentador es C_0 , para el indentador Berkovich es de 24.5, como en la ec. 3.

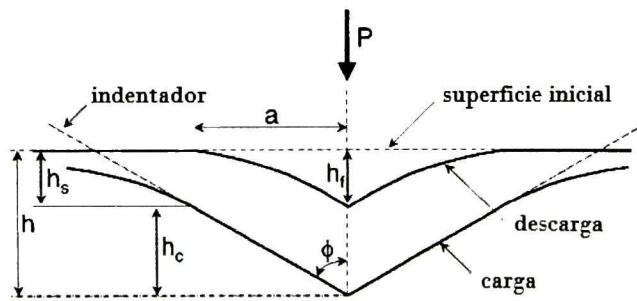


Fig. 4-6. Sección transversal y datos importantes de la huella de indentación, para una punta Berkovich.

A partir de esta función de área es posible que el equipo conozca P_{max} , y la función de área para cada h_c . Por lo que es posible tener la dureza por la siguiente ecuación^{10,32,35}:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad \text{ec.4}$$

Para el cálculo del módulo reducido E_r se calcula con la ecuación siguiente a partir de la relación de la rigidez y del área de contacto³³:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{2\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad \text{ec.5}$$

Y como el indentador no es un sólido completamente rígido, sufriendo deformaciones elásticas durante un ensayo de indentación. El módulo reducido E_r se define por las características del indentador y de la muestra de la siguiente manera³²:

$$\frac{1}{E_r} = \left[\frac{(1-\nu^2)}{E} \right]_{\text{indentador}} + \left[\frac{(1-\nu^2)}{E} \right]_{\text{muestra}} \quad \text{ec.6}$$

La rigidez se calcula de la pendiente al inicio de la descarga en un ensayo de indentación con un ajuste por mínimos cuadrados de la pendiente de la carga-descarga de la siguiente forma:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad \text{ec.7}$$

Para la técnica las puntas más utilizadas son de la forma piramidal, como es la Berkovich una pirámide de tres lados, con la misma relación de profundidad-área como un indentador Vickers, como se presenta en la Fig. 4-7.

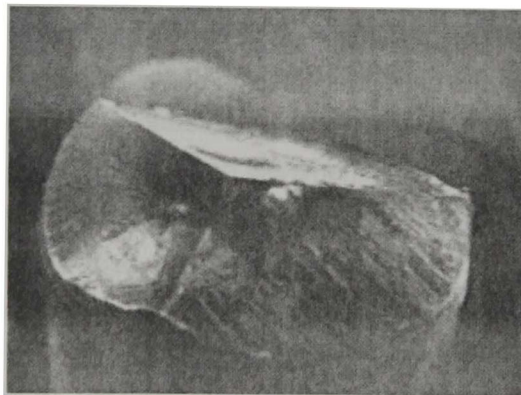


Fig. 4-7. Imagen de la punta Berkovich una de las más utilizada para los ensayos de nanoindentación.

4.2.3 Películas soportadas por substratos

La mayoría de los ensayos a nanoescala se realizan de materiales soportadas sobre un substrato. En estos casos es muy complicado separar las propiedades

de las películas por los pequeños espesores que pueden llegar a presentar. Se pueden presentar los casos donde estén soportadas por un sustrato más suave que la película, o viceversa, una película suave sobre un sustrato más duro³². Se han hecho muchas propuestas para eliminar este efecto causado por el sustrato. Una solución muy bien fundamentada es basado en los trabajos de Korsunsky³⁶ et al. Este consiste en el trabajo de indentación, donde el trabajo total es la suma del trabajo del sustrato más el de la película:

$$W_t = W_s + W_f \quad \text{ec.8}$$

Así, estos trabajos dependerán en mayor medida de las profundidades de penetración, se ha venido manejando que para penetraciones mayores al 10% del espesor de la película, el sustrato empieza a sentir el efecto de la deformación de la película. Por ello, a medida que la penetración va alcanzando al sustrato el trabajo realizado por la película será minimizado para depender solo del realizado por el sustrato, así para penetraciones en los primeros 20% pertenecen en mayor medida por los valores de la película y a penetraciones cercanas al 100% los valores serán debidos puramente por el trabajo realizado por el sustrato. Lo antes dicho se resume en Fig. 4-8, descrito por la ecuación^{20,36}:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2} \quad \text{ec.9}$$

Donde H_c , es la dureza del sistema película-sustrato, H_s la dureza del sustrato, H_f la dureza de la película, y β la profundidad relativa de indentación (la profundidad de indentación normalizada con el espesor) y K es el parámetro de ajuste. A partir de la ec. 8, se pueden conocer las propiedades de la película con el ajuste en base a ésta³⁶

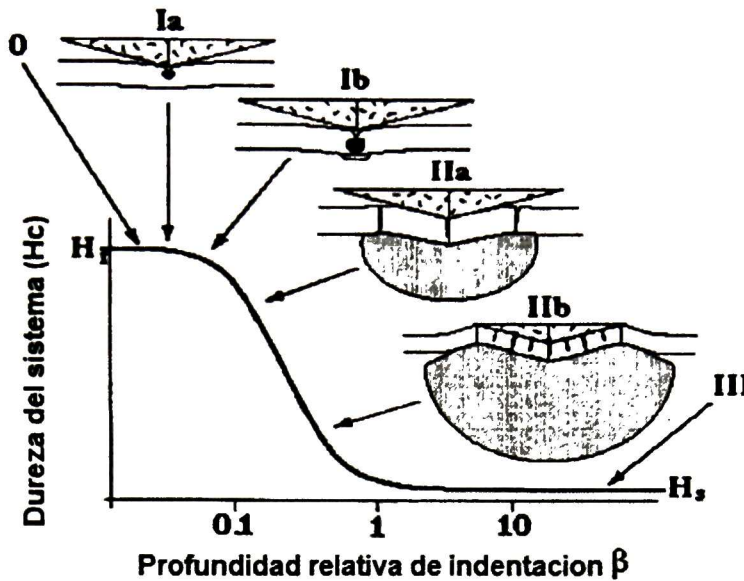


Fig. 4-8. Esquema representativo del sistema película-substrato, para diferentes profundidades relativas de penetración.

4.3 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X

Las técnicas analíticas establecidas durante treinta años están ahora frente a nuevos desafíos con la creación de dispositivos que requieren el análisis de muy pequeñas áreas, películas delgadas, y geometrías aún más complejas. Avances en la instrumentación han resultado en incrementos de datos detallados acerca de la composición química de una superficie, tal que el espectro eficiente es ahora un vital componente de un exitoso análisis de una superficie³⁷.

Una técnica próspera para analizar superficies debe tener al menos dos características:

- Debe ser extremadamente sensible.
- Debe ser eficiente al filtrado de señales externas de los demás átomos en la muestra.

En superficies y películas delgadas el más importante análisis del proceso de absorción de fotones es el efecto fotoeléctrico. En este proceso un fotón incidente

de energía $\hbar\omega$ transfiere toda su energía a un electrón confinado en un átomo. El proceso fotoeléctrico es una firma directa de la interacción del fotón con el átomo y es la base de una de las mejores herramientas analíticas: Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X³⁸

La espectroscopia de fotoelectrones utiliza foto-ionización y análisis de energía dispersiva de los fotoelectrones emitidos para estudiar la composición y estados electrónicos de una región de la superficie de una muestra. De acuerdo a la fuente de la radiación excitada se ha dividido la técnica³⁷:

- Espectroscopia de fotoelectrón de Rayos-X (XPS por sus siglas en inglés X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Esta técnica utiliza radiación suave de Rayos-X (200-2000 eV) para examinar niveles profundos.
- Espectroscopia de fotoelectrón ultravioleta (UPS por sus siglas en inglés Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). En esta se utiliza radiación ultravioleta en el vacío (10- 45eV) para examinar la valencia.

Las transiciones electrónicas están etiquetadas de acuerdo al número cuántico principal, el número angular del orbital (generalmente da una carta en lugar de un número como s, p, d, f), y el número cuántico total del orbital. Los picos en el espectro XPS, forman orbitales derivados cuyo número cuántico de momento angular es mayor que cero, están generalmente divididos en dos. Esto es un resultado de la interacción del momento angular del electrón debido a su espín con su orbital del momento angular³⁸ Cada electrón tiene un número cuántico asociado con su espín momento angular, s^2 El valor de s puede ser $\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

Los dos momentos angulares se suman vectorialmente para producir j en la expresión $n_j, j=|l \pm s|$. La intensidad relativa de los componentes de los dobletes formados por el acoplamiento espín orbital es dependiente a su relativa población (degeneraciones) los cuales están dados por la expresión $(2j+1)$. El espacio entre los componentes del doblete depende de la fuerza del acoplamiento espín orbital. Para un valor dado de n y l la separación incrementa con el número atómico del átomo. Para un átomo dado, disminuye con el incremento de n y l.

La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X es una forma de espectroscopia de electrón en la cual una muestra es irradiada con Rayos-X

monocromático y las energías de los fotoelectrones resultantes son medidas. XPS es una técnica de espectroscopia cuantitativa que mide la fórmula empírica del estado químico y electrónico de los elementos que existen contenidos en un material. El espectro de XPS es obtenido por irradiación a un material con Rayos-X mientras simultáneamente se mide la energía cinética (K_E por sus siglas en inglés Kinetic Energy) y número de electrones que saltan de 1 a 10 nm del material, son analizados. XPS requiere condiciones de ultra alto vacío (UHV por sus siglas en inglés Ultra High Vacuum) para que los electrones fotoemitidos puedan llegar a los detectores. XPS detecta todos los elementos con número atómico (Z) entre el Litio y el Laurencio. Esta limitación significa que no puede detectar ni al Hidrógeno ni al Helio³⁸

4.3.1 Principios de la técnica.

La base de adquisición de datos de la espectroscopia de fotoelectrón está basada en el efecto fotoeléctrico. El proceso de fotoemisión es mostrado esquemáticamente en la Fig. 4-9. Un fotón de energía conocida es usado para transmitir energía a un electrón. El electrón usa esta energía para vencer la energía de enlace que lo une al átomo. La energía restante del electrón permanece en forma de energía cinética, la cual es medida. Entonces la energía de enlace para el electrón es determinada por la diferencia entre la energía de los fotones incidentes y la energía cinética poseída por el electrón. La energía de los fotoelectrones emitidos es analizada por el espectrómetro de electrón y los datos se presentan como un gráfica de intensidad contra energía de electrón³⁷

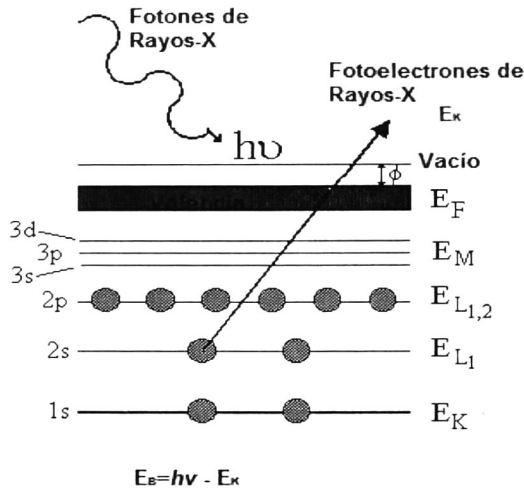


Fig. 4-9. Esquema representativo del efecto fotoeléctrico, donde los electrones de los niveles profundos son emitidos por los rayos-X.

La energía cinética (E_K) del electrón disparado es una cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero depende de la energía del fotón de los Rayos-X empleados por lo que no es una propiedad intrínseca del material³⁹. La energía de enlace del electrón (E_B) es el parámetro que identifica específicamente al electrón, en términos del elemento del que proviene y energía del nivel atómico. La relación entre los parámetros involucrados en el experimento XPS es^{37,38}:

$$E_K = hv - E_B \tag{ec.10}$$

Donde hv es la energía del fotón, E_K es la energía cinética del electrón. hv , E_K son cantidades conocidas o medibles, es un asunto simple calcular la energía de enlace de un electrón. El valor de E_B no sólo establece cuál es el elemento, sino también puede establecer su estado de oxidación. Lo que hace al XPS una herramienta atractiva para la ciencia de superficies es que los fotones tienen un poder de penetración limitante en un sólido del orden de 1 a 10 nanómetros, y la altura de escape de los electrones emitidos es $\approx 60\text{\AA}$ ³⁸

5 METODOLOGÍA

5.1 Materiales

Se realizaron diferentes procedimientos para la realización del estudio del sistema ternario SiO_2 -PMMA: TiO_2 , teniendo como referencia al material híbrido SiO_2 -PMMA, en donde a éste se le agregó la parte de TiO_2 en forma de nanopartículas para formar un nanocompuesto. En ambos sistemas se varió la temperatura de secado.

Como materiales precursores para la elaboración del material híbrido se usó:

- Tetraetilortosilicato (TEOS): $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, al 99% Aldrich, como fuente de sílice como material inorgánico.
- 3-(trimetoxisilil)-propil-.metilmetacrilato (TMSPM): $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$, al 98% Aldrich, como agente acoplante para que ambos compuestos orgánico-inorgánico sean miscibles.
- Metilmetacrilato (MMA): $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3)$. Monómero, para iniciar la polimerización en situ.
- Nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2): Anatasa, aldrich, 50-70nm disueltas en agua 10% en peso, para la formación del nanocompuesto, solución híbrida-np (SH-np).

Se usaron además, los solventes, agua desionizada (H_2O) y etanol (EtOH), para hidrólisis del TEOS y del TMSPM, también, hidróxido de sodio (NaOH), como desinhibidor para el monómero (MMA), ácido clorhídrico (HCl) y peróxido de benzoilo (PBO) $((\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2)$, como catalizadores, el primero para hidrólisis y condensación del TEOS, y el segundo para la pre polimerización del MMA.

Los depósitos de los recubrimientos se hicieron sobre diversos sustratos y caracterizaciones:

Vidrio Corning (portaobjetos): Los cuales se depositaron con el fin de conocer sus propiedades mecánicas (nanoindentación), óptica (transmisión), rugosidad (AFM) y superficial (XPS).

Acrílico: Propiedades mecánicas (nanoindentación), y ópticas (transmisión).

Oro: sustratos con el siguiente arreglo Au/Cr/vidrio, usados para las mediciones eléctricas (I vs V, C vs V), vibracionales (micro-Raman y FTIR), microestructurales (SEM).

5.2 Procedimiento experimental.

Se elaboraron soluciones con una relación molar constante de SiO₂-TMSPM-PMMA de 1:0.25:0.25. La relación molar se fijó para ver el efecto que causa la adición de las nanopartículas del TiO₂ y la temperatura del tratamiento térmico. Estudiando las propiedades del material con y sin nanopartículas de TiO₂.

5.3 Preparación de la soluciones precursoras.

La elaboración de la solución se realiza con un proceso de manera simultánea, se preparan los materiales precursores, de acuerdo a la relación molar calculada previamente, por una parte la hidrólisis y condensación del TEOS, hidrólisis del agente acoplante TMSPM y la pre polimerización del MMA, describiéndose cada pasó a continuación.

5.3.1 Fuente de SiO₂.

La preparación de la parte inorgánica a partir del TEOS se le agrega agua y etanol con la relación molar H₂O:TEOS: ETOH de 6.3: 1 :2.5, además de HCl como catalizador, incorporándose gota a gota 0.03 ml/10ml de TEOS. Una vez mezclados, se sometió a agitación, por un tiempo de 30 minutos hasta llegar a una

solución transparente y homogénea. Ahora el TEOS tendrá una previa incorporación de OH (hidrólisis) los cuales después conducirán a la condensación. La solución está lista para ser mezclada con los demás componentes.

5.3.2 Fuente de PMMA.

La prepolimerización del MMA se realiza a partir del monómero MMA que se encuentra inhibido. Para iniciar se agregan grageas de NaOH como desinhibidor 6 grageas/10ml de MMA se agitan por media hora, para luego ser filtrado y retirar el NaOH en exceso, una vez desinhibido se le agrega peróxido de benzoilo como catalizador, el cual se incorpora en una proporción de 0.025gr/20ml. La solución se mantiene en agitación por media hora hasta obtener un monómero pre polimerizado transparente y listo para la unión con la parte inorgánica.

5.3.3 Hidrólisis del agente acoplante.

Para que este material funcione tiene que tener la afinidad y las condiciones para que pueda llevarse a cabo el enlace entre la parte orgánica con la inorgánica. Para ello los grupos metoxi (OCH_3) deben ser hidrolizados, para que se lleve a cabo el proceso de condensación con la parte inorgánica. Se agrega agua y etanol mezclándolos y agitándolos por media hora, para que la hidrolización sea homogénea, y esté preparada para la incorporación de los demás componentes.

5.3.4 Preparación de la solución híbrida y del compósito.

La preparación de la solución híbrida se realiza con la unión de los precursores SiO_2 -TMSPM-PMMA, se mezclan y se agitan por media hora. Cada uno de estos componentes fue inicialmente preparado por separado para que su fusión sea factible. Con el TEOS hidrolizado y en proceso de condensación y formación de la red de sílice. El MMA pre polimerizado listo para iniciar su crecimiento en forma de cadenas. Pero ambos materiales por su naturaleza no son inmiscibles, por ello es necesario la adición de el TMSPM como agente acoplante donde la parte hidrolizada es posible su unión con la parte inorgánica

(SiO₂) ya que la condensación se puede dar de manera natural, y con el extremo del mismo, pero ahora de la parte del acrilato es posible que este sea ahora parte de la cadena del polímero, dando lugar a una solución híbrida orgánica-inorgánica vía sol-gel con la ayuda del agente acoplante.

Tabla 2. Descripción de las muestras preparadas, y las variables de procesamiento, para una relación molar fija TEOS:TMSPM:MMA 1:0.25:0.25.

Denominación	Sustratos	TiO ₂ %Vol.	T (°C) de Secado 6Hrs.
80-0	Vidrio, acrilico, Oro	0	80
80-05	Vidrio, acrilico, Oro	0.5	80
80-1	Vidrio, acrilico, Oro	1	80
80-2	Vidrio, acrilico, Oro	2	80
100-0	Vidrio, acrilico, Oro	0	100
100-05	Vidrio, acrilico, Oro	0.5	100
100-1	Vidrio, acrilico, Oro	1	100
100-2	Vidrio, acrilico, Oro	2	100
110-0	Vidrio, Oro	0	110
110-05	Vidrio, Oro	0.5	110
110-1	Vidrio, Oro	1	110
110-2	Vidrio, Oro	2	110
120-0	Vidrio, Oro	0	120
120-05	Vidrio, Oro	0.5	120
120-1	Vidrio, Oro	1	120
120-2	Vidrio, Oro	2	120
150-0	Vidrio, Oro	0	120
150-05	Vidrio, Oro	0.5	120
150-1	Vidrio, Oro	1	120
150-2	Vidrio, Oro	2	120
180-0	Vidrio, Oro	0	120
180-05	Vidrio, Oro	0.5	120
180-1	Vidrio, Oro	1	120
180-2	Vidrio, Oro	2	120
200-0	Vidrio, Oro	0	120
200-05	Vidrio, Oro	0.5	120
200-1	Vidrio, Oro	1	120
200-2	Vidrio, Oro	2	120
250-0	Vidrio, Oro	0	120
250-05	Vidrio, Oro	0.5	120
250-1	Vidrio, Oro	1	120
250-2	Vidrio, Oro	2	120

El compósito se crea con la adición del TiO_2 en forma de nanopartículas dispersadas en agua, estas son incorporadas al TEOS después de que éste está hidrolizado. Se mantuvo en agitación por media hora, para luego ser mezclada esta solución con la del TMSPM y MMA previamente preparadas (ver 4.3 preparación de soluciones precursoras). Donde ahora el compósito está conformado por SiO_2 -PMMA- TiO_2 . Las nanopartículas comparten enlaces de hidrógeno debido a que estas presentan una superficie hidrolizada, a través de vacancias de oxígeno. La adición de las nanopartículas como material de reforzamiento de la matriz híbrida, proveen soporte para que el crecimiento de la red de la sílice y los entrecruzamientos del polímero se inicien.

5.3.5 Depósito de las películas.

Se depositaron por centrifugado (spin-coating), en este método es importante la velocidad de depósito ya que con la velocidad y viscosidad de la solución se puede controlar el espesor⁴⁰. Se realizaron los recubrimientos utilizando un el equipo marca Laurel, que puede alcanzar una velocidad máxima de 1000 rpm. Para todos los depósitos se fijó a una velocidad constante de 4000 rpm, por un tiempo de 1 minuto. La Fig. 5-1 describe el proceso de depósito. Posteriormente se llevaron al horno para el tratamiento térmico que permite la densificación del material y la evaporación de los solventes.

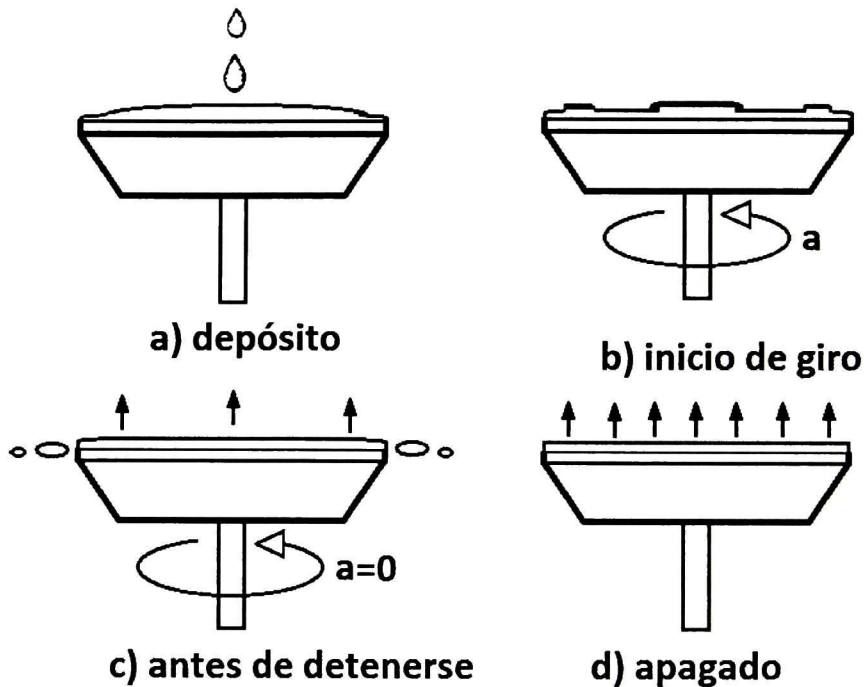


Fig. 5-1. Muestra el proceso de depósito por el método de centrifugado (spin-coating), sobre un sustrato.

5.3.6 Densificación de las películas.

Los recubrimientos híbridos depositados son después de depositados, son densificados con un tratamiento térmico a diferentes temperaturas de secado, 80, 100, 110, 120, 150, 180, 200, 250°C. Esto por un tiempo fijo para todas las temperaturas de 6Hrs.

5.4 Métodos de Caracterización

Los materiales preparados, como recubrimiento y material dieléctrico, fueron estudiados en su estructura, y sus propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas.

5.4.1 Tamaño de partícula

Las nanopartículas se caracterizaron para conocer su distribución de tamaño, antes de iniciar su incorporación al nanocompósito. La caracterización se realizó con el equipo Zetasizer Nano marca Malvern, usando Dispersión Dinámica de luz (DLS). Con un rango para el tamaño de partículas de 0.3 nm hasta 10 micras.

5.4.2 Estructura química.

Se realizaron mediciones de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para corroborar la formación de la red híbrida, así como para ver el comportamiento del material híbrido con la adición del TiO_2 , y el efecto de la temperatura. Se midieron las muestras depositadas en substratos con oro, por el método de reflexión especular a un ángulo de incidencia de 30° . En el equipo espectrómetro spectrum GX, Pelkin-Elmer, en el Infrarrojo medio ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$).

5.4.3 Análisis Químico.

Se hicieron análisis químico por la técnica de espectroscopia de fotoelectrones excitados por Rayos-X, XPS por sus siglas en inglés (X-ray Photoelectron Spectroscopy), con fuente monocromática Al-K α con una energía de 1486.68 eV, con un modelo de XPS110. Para la caracterización química y corroborar la formación del material híbrido.

5.4.3 Microespectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman acoplado a un microscopio óptico, se le llama microscopia Raman, permitiendo enfocar con mayor precisión la incidencia de la fuente monocromática. En este caso un laser de He-Ne con longitud de onda de 632.8 nm con potencia de 20mW. Mediciones realizadas con un microespectrometro Raman Dilor LabRam II.

5.4.3 Transmitancia y Reflectancia óptica (T y R).

Se prepararon recubrimientos sobre sustratos de vidrio y acrílico para medir su transmitancia óptica. Se realizaron mediante el equipo FilmTeck 3000 en el intervalo 240-850 nm de longitud de onda, correspondiente al espectro de Ultravioleta-Visible (UV-Vis), con lámparas de deuterio y halógeno, para cubrir el espectro antes mencionado.

5.4.4 Rugosidad

La morfología y rugosidad fueron medidas con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Nanoscope IV Dimension 3000.

5.4.5 Microscopia Electronica de Barrido

La microscopia electrónica de Barrido (SEM) por sus siglas en inglés, permitió analizar la sección transversal de las películas así como el tamaño de los capacitores. Por medio del equipo Zeiss Supra 40.

5.4.6 Propiedades Mecánicas.

Se realizaron ensayos de nanoindentación en diversos recubrimientos, en los cuales se variaron tanto la temperatura de secado como la concentración de las nanopartículas de TiO₂. Los ensayos se realizaron con un nanoindentador Hysitron Ubi-1 utilizando una punta de diamante de geometría Berkovich.

5.4.6.1 Como trabaja el nanoindentador

El triboescaner puede tomar fotos y realizar ensayos de indentación, con bastante precisión (± 20 nm) a través de cerámica piezoeléctrica. La cerámica piezoeléctrica cambia su forma respondiendo rápidamente cuando se aplican altos voltajes. Las dimensiones se incrementan en una dirección y disminuye en la otra mientras se conserva un volumen constante. Permitiendo dar movimientos exactos en las dimensiones de +X, +Y, -X y -Y. Para la aplicación de las cargas del sistema Ubi-1 lo hace a través de un transductor diseñado por Hysitron⁴¹ Este es

un arreglo de tres placas capacitivas fuerza/desplazamiento, con un diseño tal que provee alta sensibilidad. El transductor 1D solo trabaja a carga normal, en cambio el 2D puede aplicar carga normal y lateral. Un diagrama esquemático del transductor 1D y 2D se muestra en la Fig. 5-2.

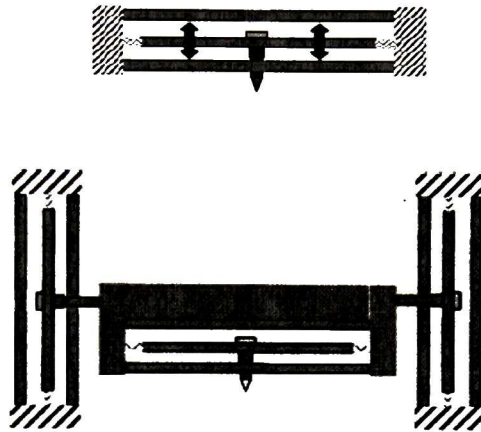


Fig. 5-2. Esquema de la sección transversal, del transductor 1D (arriba) y del 2D (parte de abajo).

En el transductor la punta se encuentra adherida a una sonda en la placa central. Para aplicar la fuerza, se le aplica un voltaje a la placa inferior, creando una atracción electrostática entre las placas, en donde la fuerza varía de acuerdo al voltaje aplicado. El transductor permite tener control en los ensayos de nanoindentación. El transductor puede aplicar una carga máxima de 10mN, con una precisión de 1nN.

5.4.6.2 Calibración del equipo.

Las mediciones de las propiedades mecánicas elaboradas por el nanoindentador, son bastante precisas si está bien calibrado. Pero debido a que las puntas no son ideales y éstas sufren desgaste (aun siendo punta de diamante) es necesario calibrar continuamente. Existe un material estándar para saber si el equipo está calibrado. Es por medio de ensayos de indentación en sílice fundida. La sílice tiene valores de módulo de elasticidad de 72 GPa y E_r de 69.6GPa. Siendo éste la referencia para conocer si el equipo está calibrado, monitoreándolo

con indentaciones, a cargas altas donde el valor suele ser constante para la sílice. Es recomendable cuando se realizan ensayos de nanoindentación con muestras de dureza igual o mayor a la sílice asegurarse que el equipo esté aun calibrado. De dar un valor distinto a la sílice estándar, habrá que calibrar la función de área, o de ser necesario recalcular la complianza.

5.4.7 Caracterización Eléctrica.

Las muestras a caracterizar se depositaron sobre un substrato con recubrimiento de oro/Cr/vidrio como se muestra en la Fig. 5-3. Una vez de depositada las películas del SiO₂-PMMA y del nanocompósito con TiO₂. Se depositaron los contactos de oro. Los contactos de oro se depositaron usando para ello un sistema de evaporación por haz de electrones (E-beam evaporation system, Temescal BJD-1800). Se depositaron alrededor de 100 nanómetros. Se utilizó el método de shadow-mask, con mascararas que consisten en una serie de perforaciones circulares de 50, 100, 200, 300 y 500 µm de diámetro.

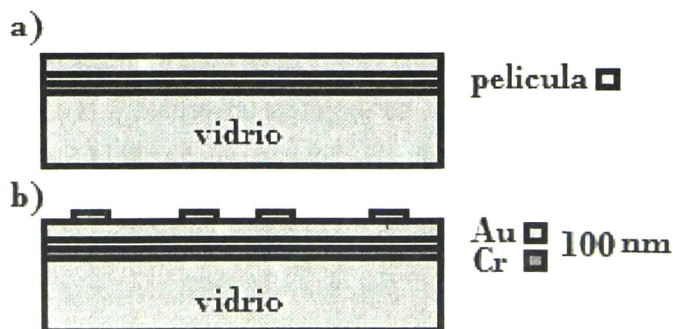


Fig. 5-3. Muestra los arreglos para la elaboración de los dispositivos MIM, para su caracterización eléctrica a) el recubrimiento listo para preparar el dispositivo, b) la estructura MIM completa, con los contactos de oro sobre el material dieléctrico.

La caracterización eléctrica C-V, e I-V, se realizó con el equipo Agilent 4284 A parameter Analyzer, a diferentes frecuencias de 1KHz a 1MHz. El posicionamiento se realizó con la estación de prueba con cuatro puntas de tamaño micrométricas marca cascade (probe station).

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras se prepararon con la composición fija TEOS:TMSPM:MMA 1:0.25:0.25 de relación molar. Donde la variable fue la temperatura de secado, 80, 100, 110, 120, 150, 180, 200 y 250°C, quedando fijo el tiempo de secado 6Hrs. Además de variar el tratamiento térmico, se varió la cantidad de nanopartículas de TiO₂, 0%, 0.5%, 1% y 2% en volumen respecto a la solución híbrida con la composición antes mencionada.

6.1 Caracterización de las nanopartículas de TiO₂.

Las nanopartículas se caracterizaron para conocer su distribución de tamaño, antes de iniciar su incorporación al nanocompuesto. El proveedor en la hoja de seguridad del producto, dice que el tamaño promedio de las partículas es de 50-70 nm. Para el ensayo se disolvió una gota de nanopartículas disueltas en 10% en peso en agua, en un volumen de 20 ml. Las distribuciones mostradas en la graficas de la Fig. 6-1 muestran un tamaño de distribución de partículas promedio de 233 nm con ± 33 nm.

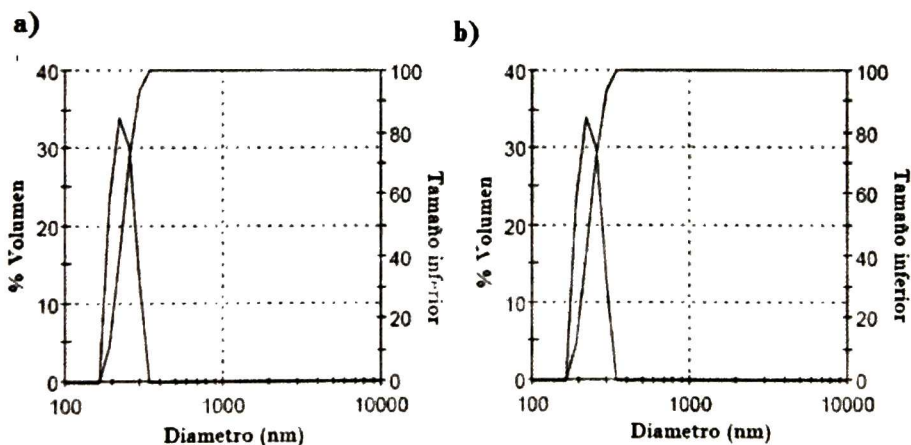


Fig. 6-1. Gráficas de distribución de tamaño partículas de TiO₂, de la fuente de la titania sin exposición en baño ultrasónico. Con los siguientes valores a) 232.2nm con un ancho de 33.56nm, b) 233.4 nm con un ancho de 33.07nm.

Lo que nos dice que el tamaño de las nanopartículas pertenece a un pequeño aglomerado de éstas, con un número alrededor de cuatro. Se analizaron tamaños de partículas después de exponerlas en baño de ultrasonido, como se aprecia en la Fig. 6-2. La cual presenta un tamaño de partícula de 258.1 nm, para un tiempo de 30 s. La de 1 minuto presenta un tamaño mayor de 522.6 nm.

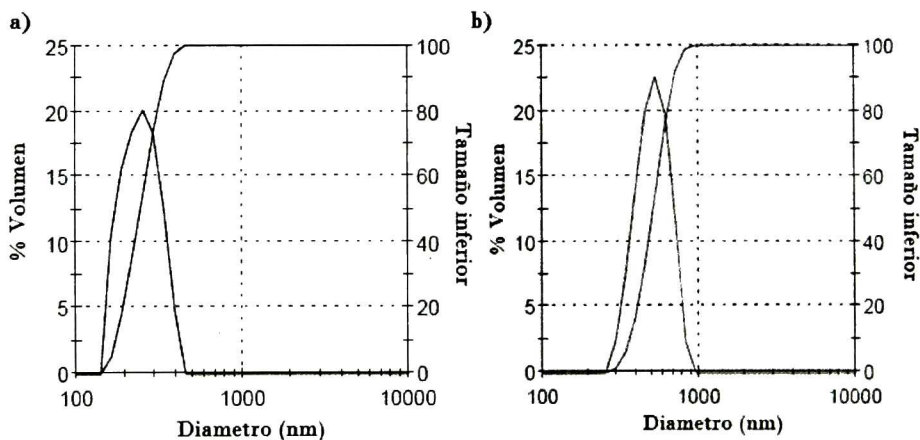


Fig. 6-2. Distribución de tamaño de partículas a diferentes tiempos de exposición a) 30 s en baño de ultrasonido, 258.1 nm con un ancho de 68 nm y b) 1 min en baño ultrasónico, 522.6 nm con un ancho de 121.6 nm.

Como se aprecia en la Fig. 6-3, estos resultados indicaron que no es necesario usar el baño de ultrasonido para la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 . Deducido a partir de que el tamaño de partícula aumenta con el tiempo de exposición en el baño de ultrasonido. Debido probablemente a que esta técnica le proporciona energía a las partículas, y estas tienden a aglomerarse, ya que desde un inicio las nanopartículas presentan una aglomeración a casusa de la alta reactividad del titanio, y a que la titania presenta algunas vacancias de oxígeno en la superficie.

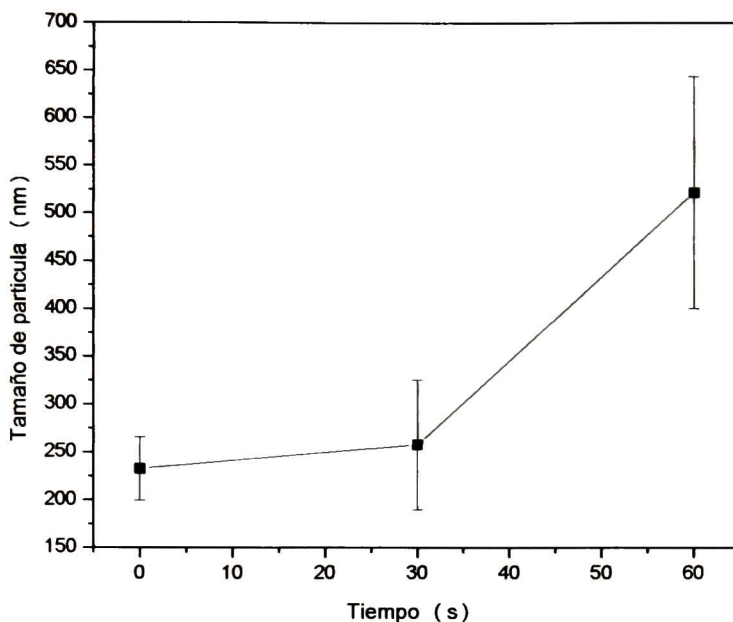


Fig. 6-3. En este gráfico se describe el tamaño de partícula para diferentes tiempos de exposición en baño ultrasónico.

5.2 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier.

Los espectros de FTIR medidos por reflexión especular, sobre substratos de vidrio con oro, se muestran en la Fig. 6-4. Se pueden observar espectros del material híbrido SiO₂-PMMA con la temperatura de secado como variable. Se presentan las bandas de absorción de la parte inorgánica, SiO₂. Este se hace evidente en las bandas intensas de 1000 a 1300 cm⁻¹, causada en parte por el modo de vibración transversal óptico (TO) del Si-O-Si⁷ en 1068 cm⁻¹ y la componente longitudinal (LO) óptico a 1200 cm⁻¹ ambas de estiramiento asimétrico. También se presenta una banda de menor intensidad en 800 cm⁻¹, correspondiente al desdoblamiento. En la banda de 950 cm⁻¹ se presenta la vibración correspondiente al enlace Si-OH⁴² que muestran la presencia grupos silanol, debido a una reacción de condensación incompleta. También están presentes los grupos funcionales característicos del PMMA. Presentando una banda relativamente intensa en 1690-1720 cm⁻¹ y con una de menor intensidad a 1632 cm⁻¹ correspondo respectivamente al grupo carbonilo C=O⁴³ y al C=C⁴³ de

modo estiramiento. Se presenta un hombro en la absorción cercana a Si-O-Si de 1000 a 1300 cm^{-1} , debido a la presencia C-O-C⁴⁴ de 1136-1142 cm^{-1} asociado al agente acoplante, en la parte afín a la parte orgánica. Se presentan unas bandas en el rango de 1300-1450 cm^{-1} , que son debidas a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C-H, también se ven vibraciones de estiramiento de C-H en 2899 y 2954 cm^{-1} por los radicales (CH₂-CH₃) de la parte orgánica (PMMA). Se observa una banda de gran amplitud en 3392 cm^{-1} , que está asociada a los grupos OH⁴². Por la hidrólisis del TEOS y por una condensación parcial del mismo.

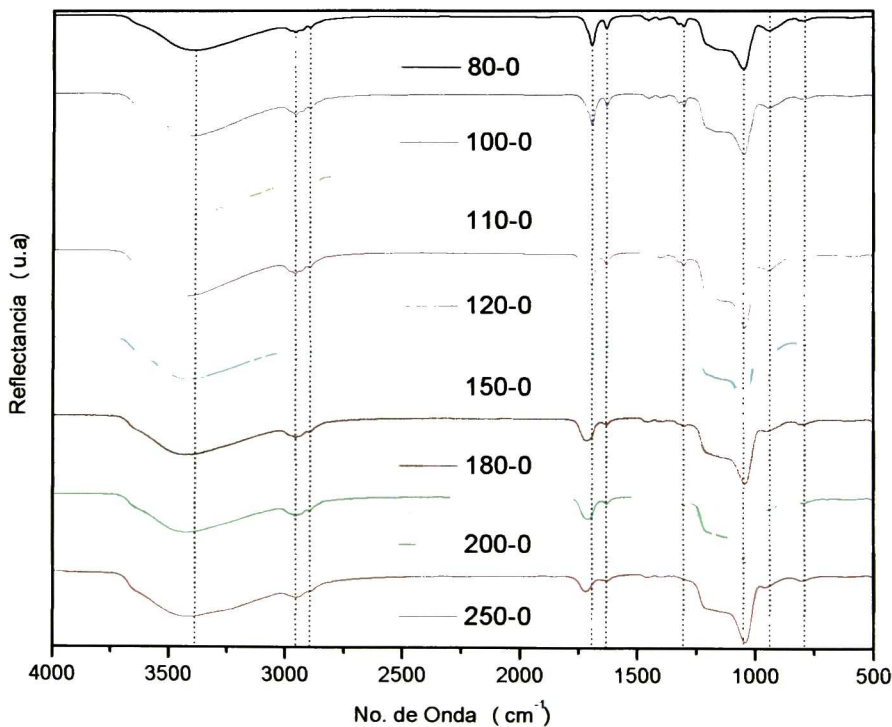


Fig. 6-4. Se presentan los espectros de FTIR, medidos por reflectancia especular de SiO₂-PMMA, a diferentes temperaturas de secado.

La dispersión de los datos produce el ensanchamiento de la banda OH. Lo que indica una variada distribución, por la presencia de orientaciones aleatorias. Debido a que puede presentar enlaces de hidrogeno (fuertes y débiles) con los diversos componentes. Ejemplo, entre las cadenas del polímero con el gel de sílice y entre los grupos silanoles. La identificación de los grupos asociados a ambas partes está presente. Las bandas presentes son distintas a los materiales

individuales, podemos decir que tenemos a interacción de ambas fases formando un material híbrido^{7,20}.

En la Fig. 6-5, se muestran los espectros de infrarrojo para el compuesto SiO₂-PMMA:TiO₂. Los espectros muestran las mismas bandas de absorción, debido a que se encuentran presentes los mismos grupos funcionales que el sistema SiO₂-PMMA. La incorporación del TiO₂ no agrega más modos vibracionales, esto porque el TiO₂, anatasa, no presenta modos activos en Infrarrojo. A primera instancia no se aprecian cambios por la adición de las nanopartículas.

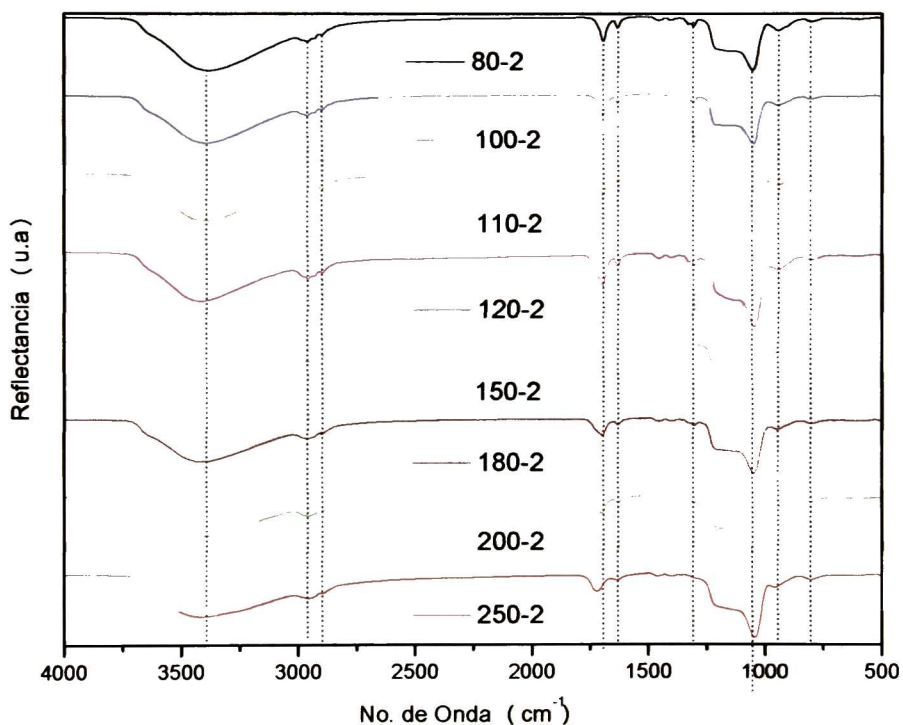


Fig. 6-5. Se presentan los espectros de FTIR, medidos por reflectancia especular de SiO₂-PMMA-TiO₂, a diferentes temperaturas de secado.

Así en la Fig. 6-6, y Fig. 6-7, se presentan los espectros de 2000 a 500cm⁻¹ para una misma temperatura con la variación de la concentración de nanopartículas, no se aprecia la presencia de nuevas bandas de absorción, debido

a que la nanopartículas, con estructura anatasa, no presenta modos activos en el infrarrojo.

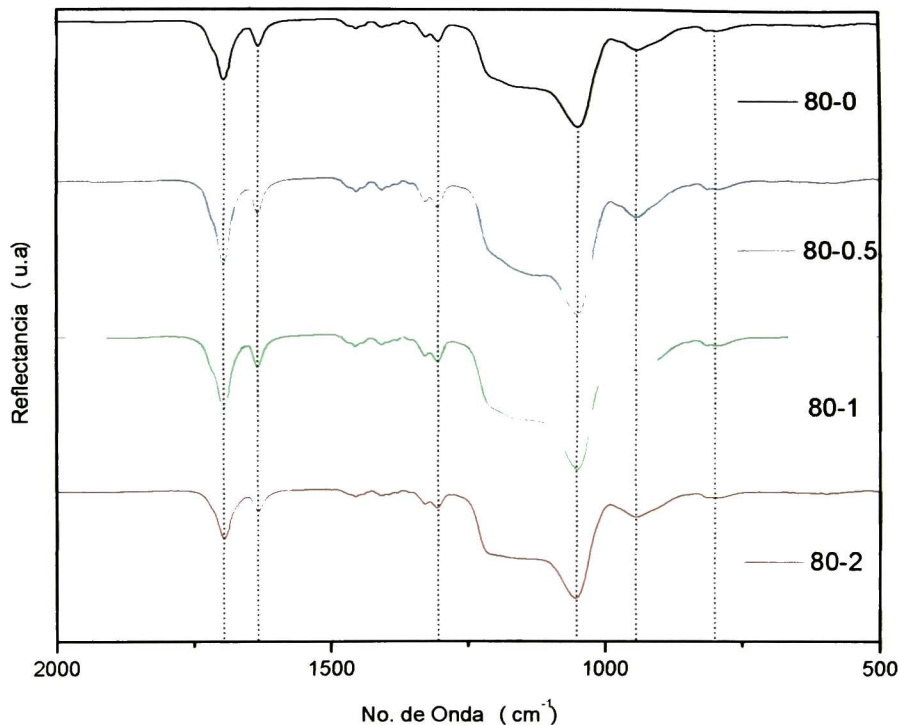


Fig. 6-6. Comparación de espectros de FTIR, de 2000-500 cm⁻¹, para una misma temperatura con diferentes concentraciones de nanopartículas.

Pero al variar la temperatura se presentan una serie de efectos causados por las condiciones de secado. Se presentan corrimientos en algunas bandas, disminución en otras, y en algunas, ambos casos. En la Fig. 6-4, donde se presentan los espectros del híbrido SiO₂-PMMA, con diferente temperatura de secado. La banda presente a 1632 cm⁻¹, sufre una disminución de intensidad a medida que la temperatura se incrementa. Esta banda está asociada al enlace C=C^{21,43}, del monómero. Lo que indica que a medida que incrementa la temperatura, se rompen estos enlaces, para formar enlaces simples entre monómeros, produciendo un incremento en la polimerización⁴⁵ La banda asociada al grupo carbonilo, C=O⁴³, presente a 1696 cm⁻¹ a 80°C, sufre un cambio en su forma. Presenta una forma muy bien definida y aguda, sin embargo, a medida que

aumenta la temperatura, se ensancha. A 150 °C se corre a número de ondas más grandes, o a frecuencias más altas, lo que nos dice que el grupo carbonilo está sufriendo interacciones producidas por la temperatura. Esto no se aprecia cuando se incorpora las nanopartículas, los desplazamientos del grupo carbonilo, son menos notorios, las variaciones se minimizan.

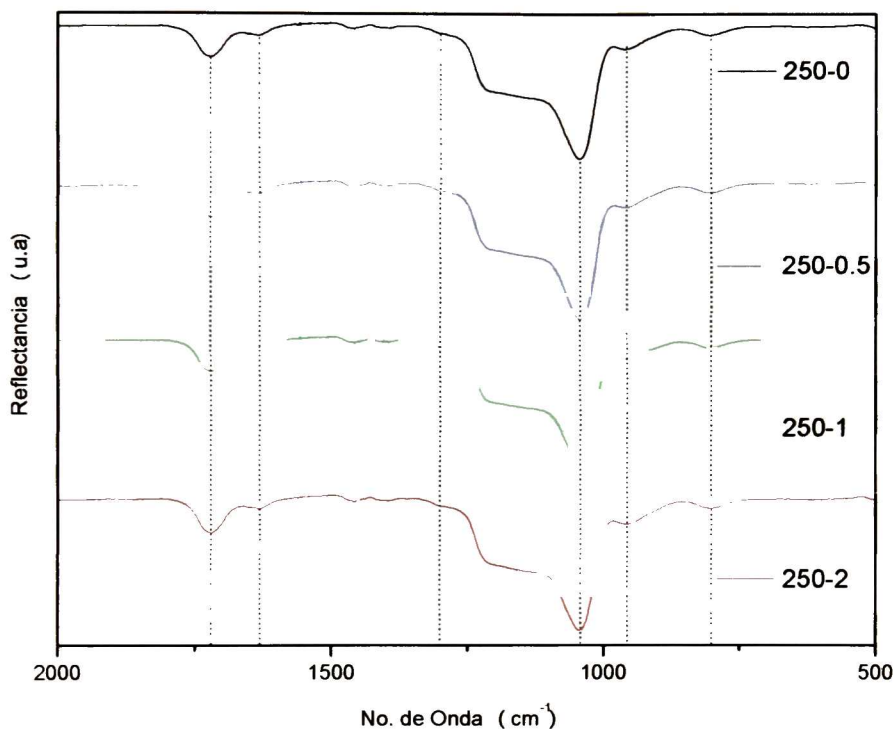


Fig. 6-7. Espectros de FTIR, a 250°C con diferentes concentraciones, 0,0.5, 1 y 2% en volumen.

Observando la Fig. 6-8, La banda de la sílice experimenta un aumento en la banda 1068 y 1200 cm^{-1} correspondiente a Si-O-Si lo que nos da información que la temperatura favorece la condensación de la sílice. La banda de 855 cm^{-1} , experimenta un desplazamiento de 13 cm^{-1} a frecuencias más altas, y una disminución en la banda lo que viene a favorecer lo antes dicho. Se aprecian más cambios con la temperatura, pero no son tan notorios con la adición de las nanopartículas. Las bandas de C-H, de 1300 a 1450 cm^{-1} , se desvanecen poco a poco hasta casi desaparecer a 250°C. Con las nanopartículas incorporadas la banda asociada al C=C, 250°C se mantiene con la misma intensidad, por lo que

las nanopartículas no impiden el crecimiento de las cadenas. Por lo contrario existe cambio en el C=O, no se corre con la temperatura, haciéndolo menos perceptible. Si el grupo carbonilo sufre corrimientos y ensanchamientos, esto debe ser debido a interacciones, con otros grupos funcionales, y las nanopartículas restringen esas interacciones, igualándose a temperaturas por arriba de los 200 °C.

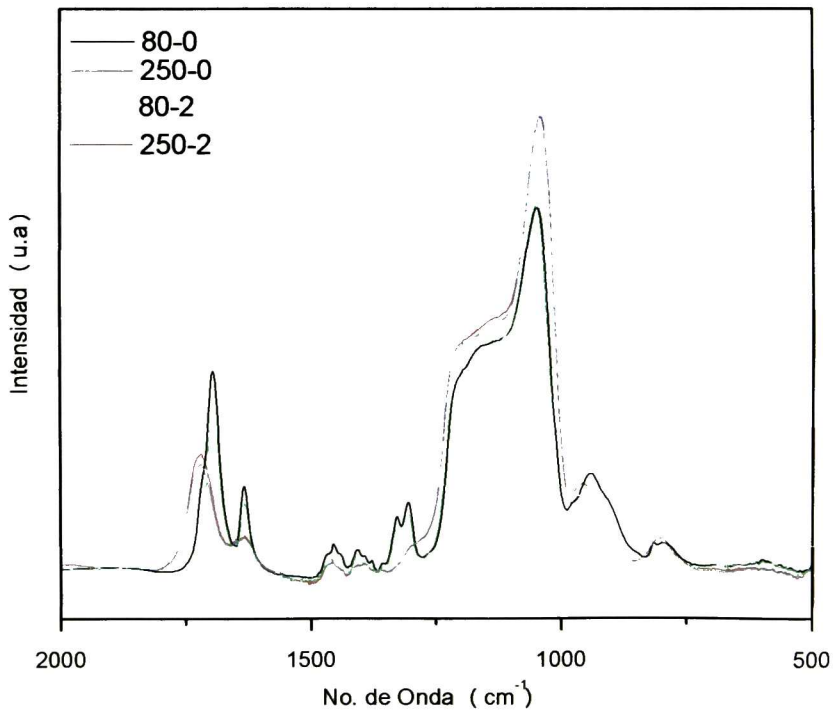


Fig. 6-8. Espectros de FTIR, comparando temperatura 80 contra 250 °C, con 0 y 2% en volumen de nanopartículas deTiO₂.

Los datos de infrarrojo muestran la formación del material híbrido, se ve una interacción de las fases, que pueden apreciarse, por las bandas características de los componentes principales. La temperatura tiene un papel importante en la formación del híbrido^{7,17,19,20}, debido a que es fundamental la densificación del material. Por medio de infrarrojo no fue posible ver interacciones de las nanopartículas con el material híbrido ni el efecto en éstas por la temperatura. El efecto que producen las nanopartículas son más de confinamiento del material híbrido, permitiendo una mejor conformación del mismo.

6.3 Microscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta útil para complementar el análisis de infrarrojo. Aquí pueden ser modos activos, que en infrarrojo no. Ejemplo, muchos óxidos metálicos, caso particular la anatasa. Una ventaja de esta técnica es que se puede enfocar con ayuda de un microscopio óptico acoplado, que permite hacer mediciones, en puntos específicos, con un diámetro de incidencia del laser de 2 micras. En materiales transparentes se pueden enfocar en la superficie, en el centro o en la interface de la muestra. Al incidir la luz monocromática, ésta interactúa con la materia, con lentes se captan las señales, éstas se envían al monocromador, para que los detectores capten el cambio de la frecuencia con respecto la luz incidente, se generan bandas correspondientes a vibraciones (fonones) de la muestra, debido al efecto Raman. Ya sea porque los fotones de la luz monocromática interactúan con los fonones de la muestra o crean otros. Las nanopartículas incorporadas en el material híbrido no fueron detectadas en rayos-X debido a su baja concentración. Pero a diferencia de la técnica de rayos-X, la espectroscopia Raman toma información a lo largo de todo el espesor de la muestra, teniendo más volumen de medición y además de permitir enfocar en donde se ve la existencia de las nanopartículas.

6.3.1 Identificación del TiO₂.

Se hicieron caracterizaciones de las nanopartículas para conocer la estructura, anatasa o rutilo. Ambas fases cristalinas son tetragonales, pero la anatasa es metaestable mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable²⁹ En la Fig. 6-9, se comparan los datos obtenidos a partir de medir muestras de TiO₂, estructura anatasa y rutilo, como referencia. Esto se hizo con la finalidad conocer la estructura de las nanopartículas antes de incorporarlas a material híbrido. Por medio de la espectroscopia Raman, fue posible conocer la estructura de las nanopartículas. Corresponde a TiO₂ con estructura anatasa presentando las mismas bandas a 138, 392, 512, y 635 cm⁻¹, con la referencia⁴⁶

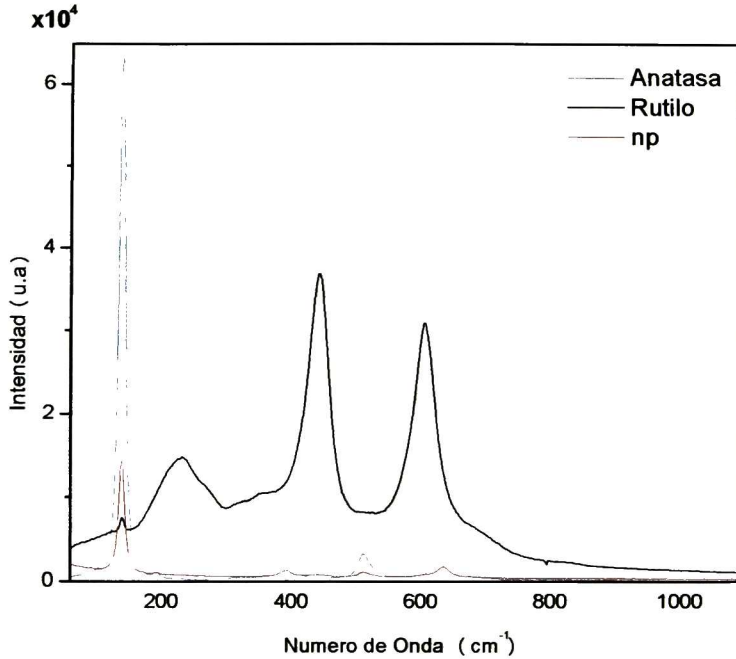


Fig. 6-9. Se comparan espectros Raman de TiO₂, anatasa, rutilo y las nanopartículas usadas en los compósitos.

Una vez detectadas las nanopartículas era necesario conocer la información dentro de la muestra. Siendo la estructura anatasa metaestable, podría existir la posibilidad de que con el tratamiento térmico pudieran modificarse, cambiando de estructura. Se realizó el ensayo para diferentes temperaturas de secado, siendo la referencia las nanopartículas usadas para el nanocompósito. La Fig. 6-10 muestra que las bandas corresponden a 80 y a 250°C, con la señal de nanopartículas. Por lo que las nanopartículas no sufren modificación en su estructura cristalina, teniendo el mismo material en todos los compósitos. La interacción con el compósito puede ser a través de la superficie. Debido a que el TiO₂ presenta vacancias de oxígeno²⁹, pudiera ser éste el medio por el que interactúa con la sílice, pero no se pudo comprobar ni con infrarrojo ni con la microscopia Raman. De no estar interactuando con vacancias de oxígeno, puede ser que sea interacción débil, por fuerzas de Van der Waals, de la superficie de las nanopartículas con la red de sílice, o los entrecruzamientos de las cadenas poliméricas.

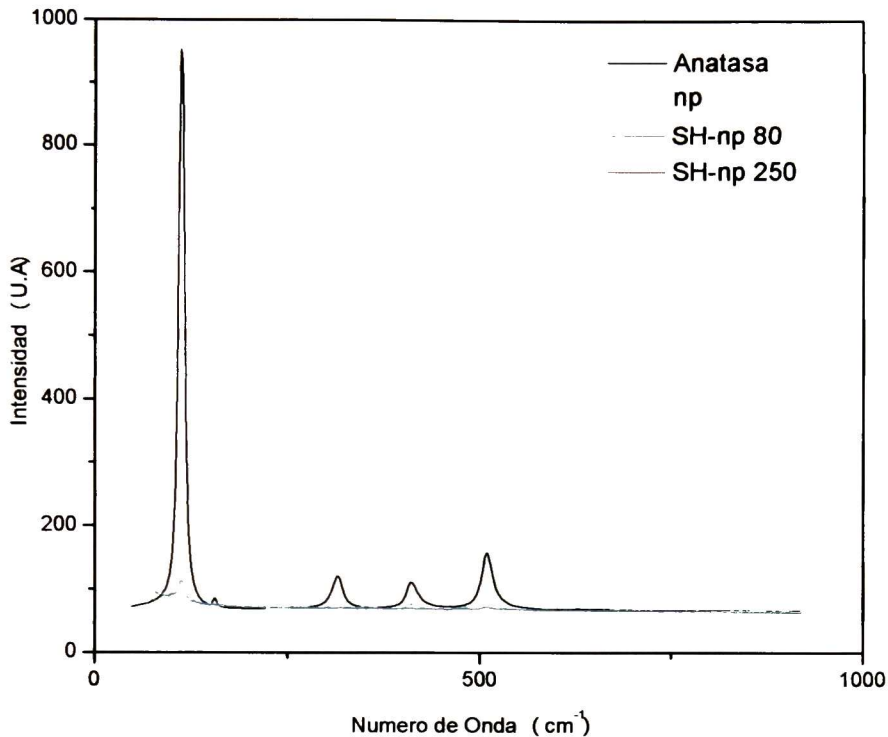


Fig. 6-10. Comparación de espectros de espectroscopia Raman, de anatasa, con las nanopartículas inmersas en el nanocompuesto, a 80 y 250°C de tratamiento térmico.

La espectroscopia Raman con el acoplamiento permite realizar un mapeo de superficie, barriendo un área máxima aproximada de 60 micras. Como una manera de conocer la dispersión de las nanopartículas en el compuesto se realizó un mapeo. Teniendo una cuadrícula de mediciones, en un área aproximada a 40 μm con un diámetro de 2 μm del haz. Se realizó una cuadrícula de 15 x 15 escaneos, recolectando la señal de nanopartículas a lo largo y ancho del área marcada en la Fig. 6-11. En esta misma gráfica se aprecian franjas de hasta 25 μm con separación entre ellas de alrededor de 15 μm . pudiendo ser éste material homogéneo en un rango de 50 μm . Se registró las mediciones en cada punto, aproximadamente a cada 2.66 micras, teniendo un mapa de cada señal en la muestra medida. Se manipula los datos capturados para graficarlos como un mapa de las nanopartículas. Como muchos materiales presentan luminiscencia producida por la excitación de la muestra por la luz incidente, éstas no fueron la

excepción. Para graficar de manera correcta los datos capturados, y evitar la luminiscencia, como una señal que pudiera confundirse como falsa señal de nanopartículas.

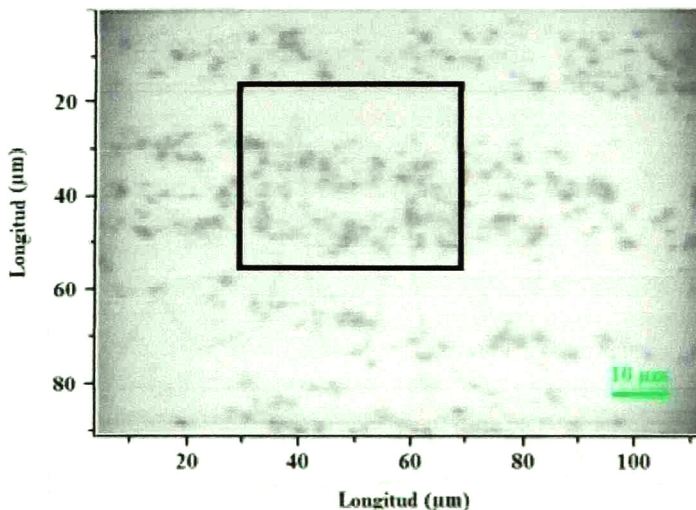


Fig. 6-11. El cuadro en la fotografía denota el área mapeada por láser incidente, para la localización de las nanopartículas.

Se graficó la razón entre la señal de la banda más intensa a 138 cm^{-1} de las nanopartículas, y la señal de la luminiscencia al pie de la banda más intensa a 110 cm^{-1} . Así para diferenciar la señal de nanopartículas de la luminiscencia, la razón tiene que ser mayor a 1. En la Fig. 6-12, se muestra el mapeo de las nanopartículas en el compuesto, para la muestra 250-2. Se aprecia que hay zonas donde existe una señal de mayor intensidad, por los aglomerados presentes por nanopartículas, ver Fig. 6-11. Este mapeo nos da una idea a que orden se encuentra homogenizado el material, por las repeticiones de estas señales pudieran darse a cada $50\text{ }\mu\text{m}$. La espectroscopia microraman nos permitió ver la presencia de las nanopartículas en el nanocompuesto. A diferencia de las técnicas de FTIR, y XPS, que no permitieron identificarlas, además de conocer la estructura de estas. Obteniendo información de éstas en el nanocompuesto, donde no se alteran, manteniendo su estructura antes y después del tratamiento térmico.

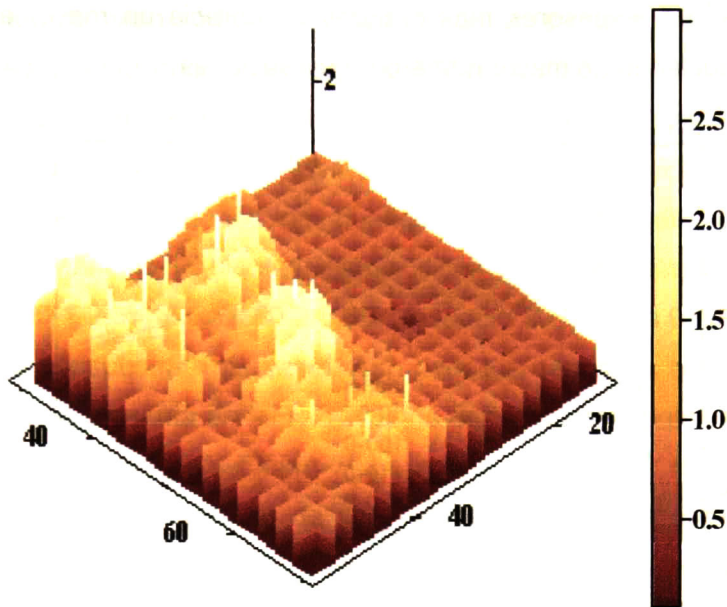


Fig. 6-12. Mapeo de nanopartículas por espectroscopia Microraman, en un área de 40 micras, con una cuadrícula de 15 x 15.

6.4 Espectroscopia de Transmitancia y Reflectancia.

Se realizaron mediciones de transmitancia y reflectancia óptica a las muestras con diferentes temperaturas de secado y con 0, 0.5, 1 y 2% en volumen de nanopartículas de TiO_2 , con un tamaño de partículas de 233 nm medidas por DLS. Se analizaron cómo se comportan los materiales depositados sobre sustratos de vidrio Coming y acrílico, en el rango de la luz visible. En algunas aplicaciones es muy importante que los recubrimientos presentes buena transmitancia óptica en la región visible, por lo que aquí son estudiadas.

Las muestras para la composición fija TEOS:TMSPM:MMA 1:0.25:0.25, presenta una buena transmitancia óptica. Como se aprecia en la Fig. 6-13, que a medida que cambia la temperatura de secado no suceden cambios importantes en la transmitancia del material híbrido SiO_2 -PMMA. Presentando transmitancia arriba del 90 %, en un rango muy amplio a partir del los 350 nm hasta los 840 nm, cubriendo todo el espectro visible y parte del infrarrojo cercano. Las ondulaciones en el espectro son debido al efecto de interferencia de las ondas

electromagnéticas²⁰. A espesores más grandes se aprecia un mayor efecto de interferencia, produciendo un mayor número de oscilaciones.

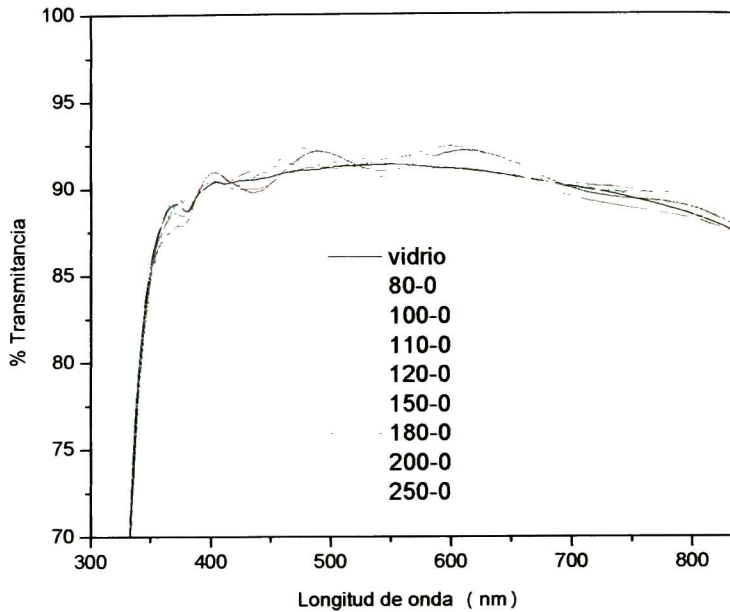


Fig. 6-13. Espectros de transmisión óptica en la región uv-vis de SiO₂-PMMA, sobre sustrato de vidrio a diferentes tratamientos térmicos.

Se estudiaron las mediciones de transmitancia en la región uv-vis de los nanocompuestos de SiO₂-PMMA-TiO₂. Definimos que es transmitancia y que es transparente. Transparente en términos de espectroscopia, se refiere cuando el material no absorbe luz, o que su índice k (índice de extinción) es cero. Y transmitancia es la razón de la luz transmitida entre la luz incidente. En la Fig. 6-14, se muestra la transmitancia para el nanocompósito, SiO₂-PMMA:TiO₂, cambiando la concentración de las nanopartículas de TiO₂, depositados sobre sustratos de vidrio, a una misma temperatura de secado. Se aprecia que para el compuesto sin nanopartículas SiO₂-PMMA, presenta una transmitancia igual al sustrato. Se puede ver a simple vista que la transmitancia disminuye con la adición de las nanopartículas. La pérdida de transmisión es mayor a longitudes de onda más cortas, esto es lógico ya que la pérdida de transmitancia no es porque el material lo absorba o lo refleje sino porque lo dispersa. Debido a que la dispersión se da cuando el tamaño de partícula es del tamaño de la longitud de onda¹⁹ A medida

que la longitud de onda se acerca al tamaño de las partículas se produce mayor dispersión. Así para la longitud de onda de 410 nm cuando el ojo humano empieza a percibir la luz visible, presenta una disminución de transmitancia, respecto a 80-0 con 90.3% para la 80-0.5 3.5% 80-1 5.9% y para 80-2 un 9.8%. En cambio para una longitud de onda de 550 nm cuando la sensibilidad del ojo humano es máxima, se tienen las siguientes disminuciones en transmitancia, para 80-0.5 1.55%, para 80-1 2.8% y para 80-2 5.6%, respecto a 80-0 con 91.36% similar a la transmitancia del substrato de vidrio. Así, para los depósitos sobre substrato de acrílico, como se presenta en la Fig. 6-15, los espectros presentan al igual que en los recubrimientos de $\text{SiO}_2\text{-PMMA-TiO}_2$, sobre vidrio. Una disminución en la transmitancia con el incremento de las nanopartículas en el compuesto. Pero a diferencia de 80-0 sobre vidrio, la misma muestra depositada sobre el acrílico presenta mayor transmitancia que la del acrílico, aproximadamente del 1%. Sobre acrílico a longitud de onda de 410 nm, presenta una disminución de transmitancia, para la 80-0.5 3.4% 80-1 5.2% y para 80-2 un 8.91%, con respecto a 80-0 sobre con transmitancia de 90.8%. En cambio para una longitud de onda de 550 nm, se tienen las siguientes disminuciones en transmitancia, para 80-0.5 2.3%, para 80-1 3.2% y para 80-2 5.9%, respecto a 80-0 con 92.7%, que está por encima de la transmitancia del substrato de acrílico y del vidrio.

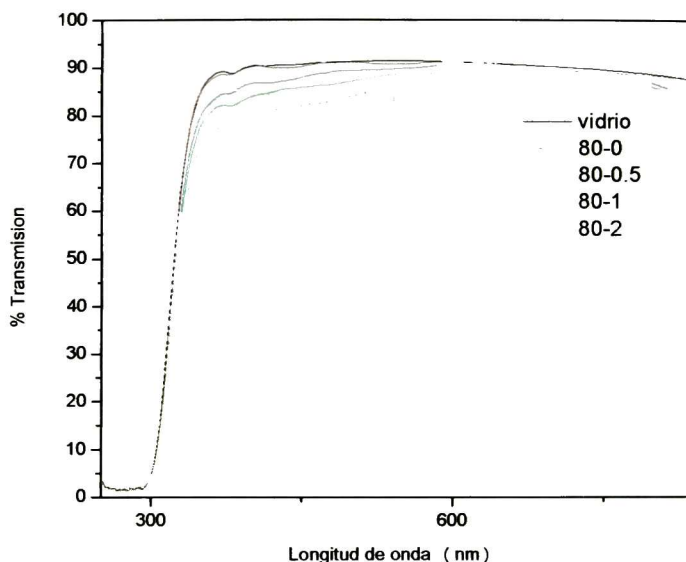


Fig. 6-14. Se muestran espectros de transmittancia óptica, en la región uv-vis del compuesto SiO₂-PMMA:TiO₂ con la variación de las nanopartículas 0, 0.5, 1 y 2% en volumen.

Las mediciones de transmittancia revelan que al realizar el nanocompuesto y se le agrega más cantidad de nanopartículas, éstas producen dispersión de luz en el material.

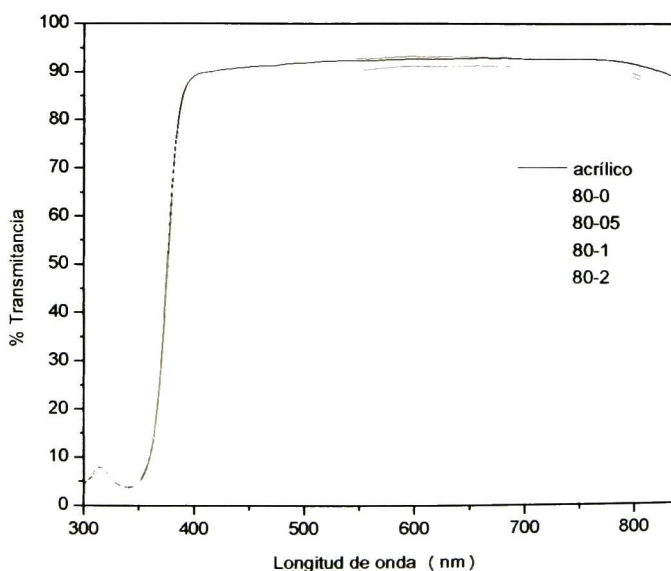


Fig. 6-15. Espectros de transmittancia de los recubrimientos depositados sobre acrílicos con variaciones en el volumen de las nanopartículas.

Debido a que los aglomerados son del orden de la longitud de onda de la luz incidente. Las nanopartículas pueden mejorar otras propiedades pero en cuanto a la transmitancia ésta se reduce hasta un 8.9%.

6.5 Propiedades mecánicas

Se realizaron ensayos de nanoindentación de recubrimientos híbridos SiO₂-PMMA con variaciones en temperatura y TiO₂ en forma de nanopartículas. Se caracterizaron los substratos para conocer sus propiedades mecánicas, medidas a las mismas condiciones que los recubrimientos. Esto permitió separar la influencia del substrato sobre las películas. Usando el método propuesto por Korsunsky³⁶.

6.5.1 Substratos

Se caracterizaron los substratos de vidrio Corning y acrílico para determinar su dureza (H) y módulo de elasticidad reducido (Er). Para el vidrio se realizó el ensayo a una carga máxima de 10 mN, y para el acrílico de 50 mN. A partir de la curva carga-descarga se calculan los valores de H y Er , con el método de Oliver y Pharr³³, para cada una de las profundidades de penetración. Los datos fueron analizados por estadística Weibull³⁴ de dos parámetros⁴⁷ Con la siguiente distribución de probabilidad:

$$P_s(H) = \exp\left[-\left(\frac{H}{H_0}\right)^m\right] \quad \text{ec. 10}$$

Donde $P_s(H)$ es la probabilidad de que en cada ensayo llegue a la dureza del substrato a una carga dada (P), m es el módulo Weibull y H_0 es un valor de referencia, en este caso de la dureza. La probabilidad de que llegue a un valor de dureza para el i -ésimo elemento fue calculado con la siguiente ecuación:

$$P_{si} = 1 - (i - 0.5)/n \quad \text{ec.11}$$

Donde n es el número de ensayos realizados para cada muestra, para este caso fue de 25. En la Fig. 6-16 corresponde a los datos experimentales y las líneas

muestran el mejor ajuste Weibull. El módulo weibull³⁴ (m), está relacionado con la pendiente de la línea de ajuste, para el acrílico fue de $m_a=19.51$, y para el vidrio Corning, un valor de $m_v= 23.85$. Los valores de dureza para el acrílico $H_a= 310$ MPa y para el vidrio $H_v=6.36$ GPa. La Fig. 6-17, muestra los datos de módulo reducido para ambos substratos. Fueron tratados de la misma manera que para la dureza. Obteniendo los siguientes resultados: para acrílico fue de $m_a=17.88$, y para el vidrio Corning, un valor de $m_v= 31.61$. Los valores de módulo de elasticidad reducido para el acrílico $E_{ra}= 5.53$ Gpa y para el vidrio $E_{rv}=64.7$ Gpa.

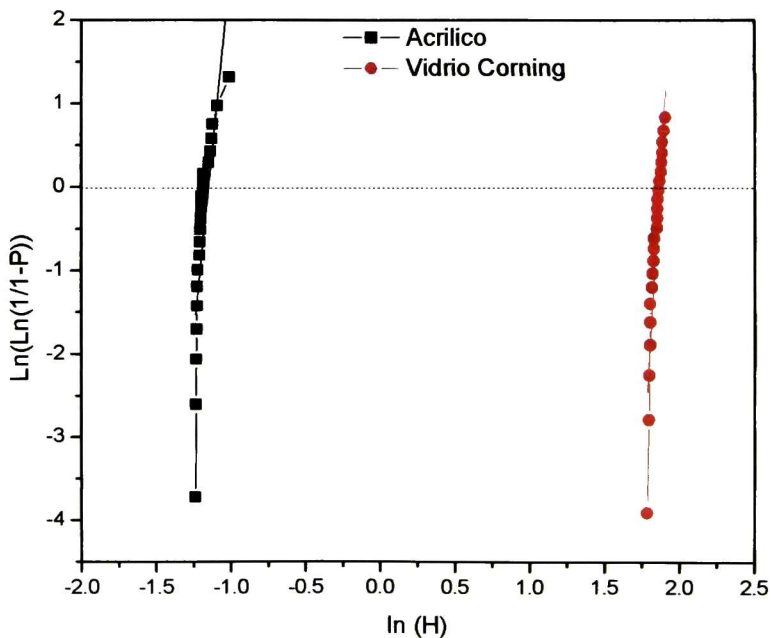


Fig. 6-16. Gráfica Weibull de dureza de nanoindentación.

Los valores encontrados tanto para la dureza y módulo reducido, son los que se usan como datos de referencia para el ajuste del modelo de Korsunsky²⁰, para el cálculo de la dureza y módulo reducido de las películas, analizadas más adelante.

6.5.2 Recubrimientos SiO₂-PMMA:TiO₂ sobre substratos de acrílico.

Se prepararon muestras de SiO₂-PMMA, con variación de TiO₂, en forma de nanopartículas. Las muestras ensayadas tienen temperatura de tratamiento

térmico a 80 y 100°C. Debido a que el sustrato de acrílico no soporta mayor temperatura, su transición vítrea $T_g=105^\circ\text{C}^{12}$, por lo que no se puede usar temperaturas mayores a esa, ya que éstas, producen deformaciones en el sustrato. Las cargas aplicadas para estos ensayos, son menores a los de vidrio por las profundidades de penetración generadas son muy grandes. Cuando una película presenta profundidades de penetración mayores al 10%, se dice que tiene influencia del sustrato, como respuesta a la indentación³². Para poder conocer la dureza de la película es necesario usar modelos para que permitan, aislar la influencia del sustrato.

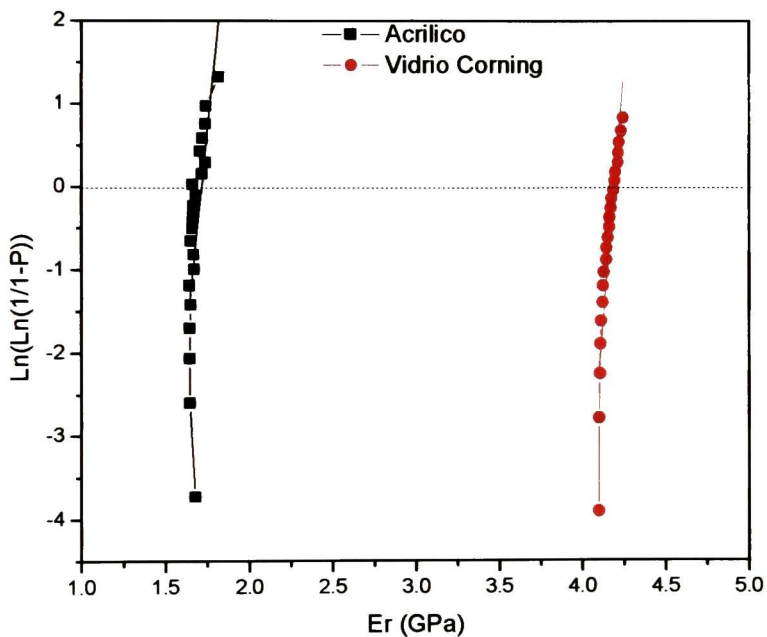


Fig. 6-17. Ajuste Weibull para el módulo reducido para acrílico y para el vidrio.

El modelo empleado está basado en los trabajos de Korsunsky³⁹ et al., llamado modelo efectivo del trabajo de indentación, es la suma de las contribuciones del trabajo del sustrato más el de la película. En la Fig. 6-18, se muestran los datos experimentales ajustados por el modelo de Korsunsky, para los recubrimientos SiO_2 -PMMA con la variación de TiO_2 , a las mismas condiciones depositadas sobre sustratos de vidrio. Los ensayos presentan un buen ajuste para los datos experimentales. Los valores a profundidades relativas de

indentación muy pequeños son omitidos por el ajuste, ya que a esas profundidades la función de área no los reproduce, dando valores de dureza menores a los reales. En los ajustes se aprecia como a profundidades relativas de indentación mayores a 0.5 los datos tienden a los valores de dureza del substrato $H_a=0.31$, así para β menores a 0.2 tiende a valores de la película H_f . Los ajustes se realizaron para los diferentes materiales y para el cálculo del módulo reducido y dureza. Los ensayos de nanoindentación se realizaron en las zonas lisas, presentando un incremento de la dureza y módulo de elasticidad reducido por la presencia de las nanopartículas dentro del compuesto

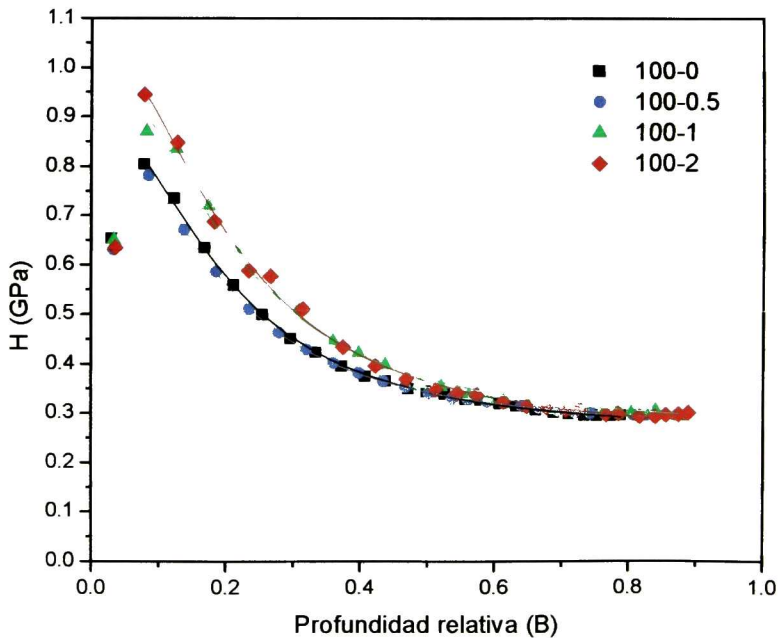


Fig. 6-18. Gráfica de dureza contra profundidad relativa de indentación, con el ajuste del modelo de trabajo efectivo de indentación.

Para la muestra 100-0.5, se ve que no sigue la tendencia, a diferencia de las demás, incrementan sus propiedades con el aumento de las nanopartículas. También la temperatura produce un cambio en la contribución de las propiedades mecánicas aquí analizadas. Para el cálculo del módulo de elasticidad reducido se realiza con el mismo modelo, pero los datos experimentales presentan una mayor dispersión. Aquí también se observa que la muestra con 0.5% en volumen de TiO_2

no sigue la tendencia, esto se observó en el tratamiento de los resultados para todas las temperaturas de secado. Este aumento en la dureza y módulo de elasticidad, con la cantidad de nanopartículas se puede explicar por el confinamiento que estas producen. Las nanopartículas inmersas en el medio híbrido, entre la red de sílice y el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, producen un refuerzo aprovechando la posición de éstas para oponer mayor resistencia a ser penetrado. En la Tabla 3, se resumen los valores de H y E_r para los recubrimientos depositados sobre el sustrato de acrílico.

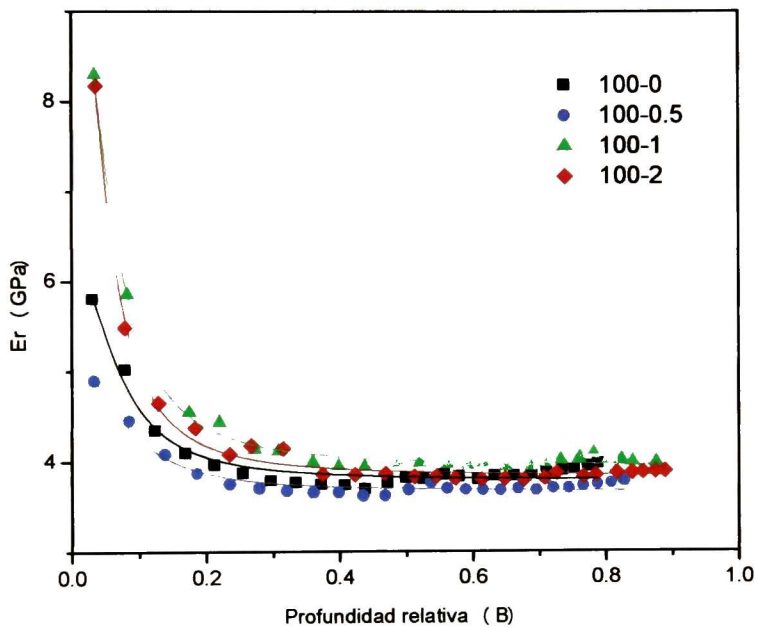


Fig. 6-19. Ajuste de los datos experimentales para determinar el módulo de elasticidad reducido E_r .

Los valores presentan una tendencia a aumentar las propiedades mecánicas a medida que se incrementa la concentración de las nanopartículas y el aumento de la temperatura de secado.

Tabla 3. Valores obtenidos de los ajustes, para los valores de la dureza y módulo de elasticidad reducido.

	H (GPa)	Er (GPa)
80-0	0.8568	7.3136
80-0-5	0.6732	3.6441
80-1	0.9347	8.5464
80-2	0.9661	8.9112
100-0	0.8993	5.1272
100-0.5	0.8798	6.2221
100-1	1.0011	9.7729
100-2	1.0498	10.8741

Tomando en cuenta los resultados de la tabla anterior, y comparándolos con el valor del acrílico $H_a=0.31\text{GPa}$, aumenta más del doble de su dureza, y para la mayor concentración de nanopartículas, al 2%, el valor de la dureza de la película triplica la del substrato de acrílico.

6.5.3 Recubrimientos $\text{SiO}_2\text{-PMMA}:\text{TiO}_2$ sobre vidrio.

Para los recubrimientos depositados sobre vidrio se realizaron a carga máxima 10 mN en una matriz de 5 x 5, para obtener mayores profundidades de penetración, y así tener mejor registro de los trabajos realizados por el substrato. Los datos de dureza para los ensayos sobre vidrio tienen mayor dispersión de los datos. Se realizaron ensayos para cada una de las temperaturas de secado con sus respectivas concentraciones de nanopartículas, las variables fueron, 80, 100, 150, 180, 200 y 250 °C y con 0, 0.5, 1, y 2%, en volumen de nanopartículas. En la Fig. 6-20, se muestran los ajustes de los datos experimentales de la gráfica dureza contra profundidad relativa de indentación.

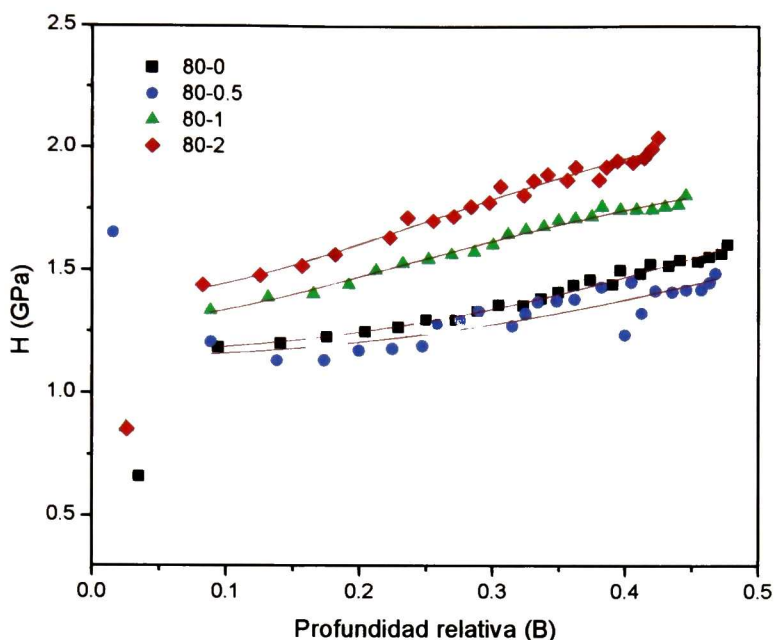


Fig. 6-20. Dureza H , contra profundidad relativa de indentación β , para los recubrimientos $\text{SiO}_2\text{-PMMA-TiO}_2$ sobre sustrato de vidrio.

Para los ajustes y para los datos experimentales los recubrimientos con 0.5% en volumen de nanopartículas, presenta una dispersión de los datos saliéndose de la tendencia, como un caso singular en los ensayos realizados. Los datos para el módulo reducido E_r contra la profundidad relativa de indentación β , son graficados. En la Fig. 6-21, se muestran para cada cantidad de nanopartículas, los datos experimentales con sus respectivos ajustes. Observando la gráficas se presenta una separación entre las tendencias marcadas por los datos experimentales, siendo esto posible por las nanopartículas incorporadas al material $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$. Estos ajustes se hicieron para las temperaturas restantes presentando en resumen los valores obtenidos para el ajuste correspondiente a H_f , en la Fig. 6-22, pueden observarse. Los valores de H_f para los recubrimientos de $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$, cuando no tienen nanopartículas, presenta un aumento casi lineal, hasta la temperatura de 180 °C como el valor máximo, para luego descender para valores de 200 y 250 °C.

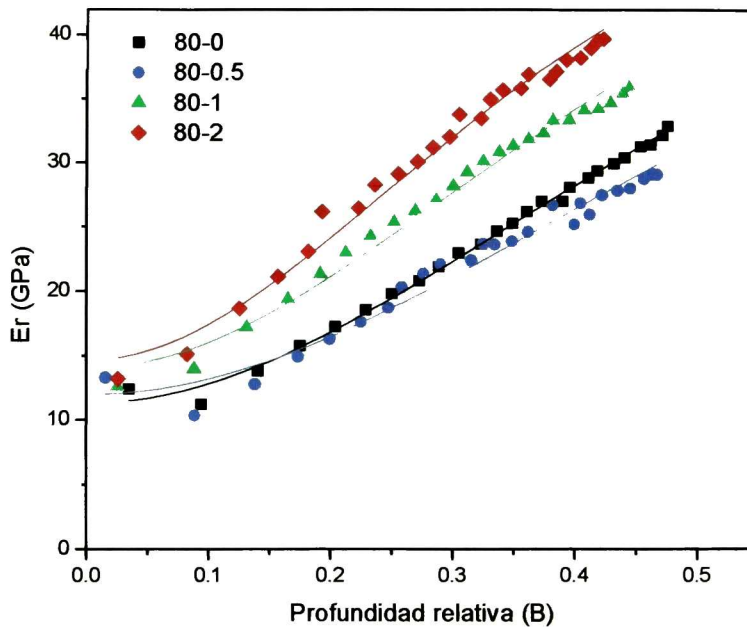


Fig. 6-21. Gráfico para los datos experimentales, con sus respectivos ajustes para E_r .

Esto puede explicarse de la siguiente manera, al aumentar la temperatura el material tiende a densificarse por la eliminación de los solventes, debido a que la sílice se condensa, liberando agua. Esta condensación permite al material tener una mejor estructura, al formarse una red de sílice más rígida y con ello un material con mejores propiedades mecánicas. La temperatura no solo ayuda a la parte inorgánica, también lo hace con la orgánica, ya que ésta contribuye a que el material se refuerce no en rigidez pero si en confinamiento. Debido a la eliminación de solventes la sílice presenta vacíos, los cuales pueden producir una desventaja en las propiedades mecánicas, siendo ahí donde la parte inorgánica contribuye a este material. Las cadenas poliméricas crecen aleatoriamente, y pueden entrecruzarse con el agente acoplante, de acuerdo a los datos obtenidos en el infrarrojo, la temperatura ayuda a romper los dobles enlaces C=C en el monómero, promoviendo un incremento en la polimerización⁴³. También produce que las cadenas obtengan energía y puedan acomodarse llenando los vacíos que se generan al densificarse la sílice.

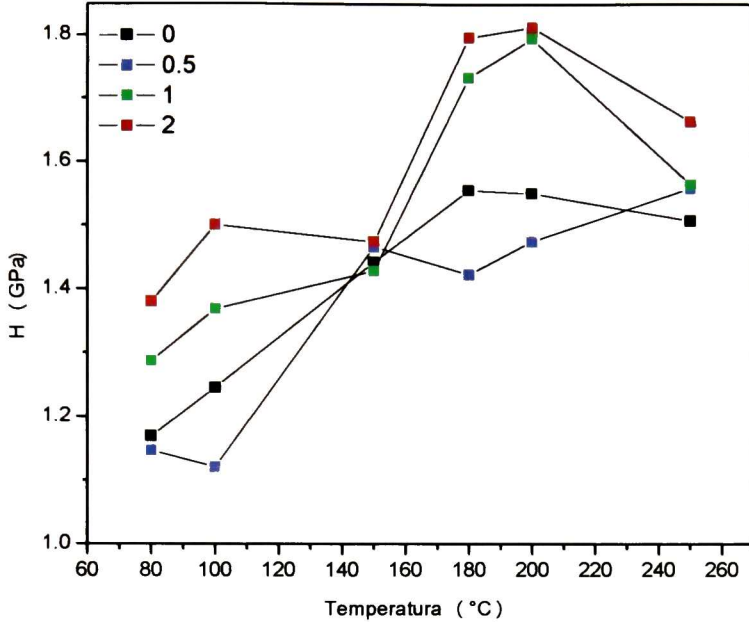


Fig. 6-22. Gráfico de los valores de H , obtenidos por el ajuste, para las diferentes temperaturas y cantidad de nanopartículas incorporadas en el material híbrido $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$.

Este comportamiento solo se aprecia hasta los 180°C , pero después de los 200°C se aprecia una disminución en la dureza. Esto viene a corroborar lo anteriormente explicado, ya que la pérdida en dureza se debe a que la parte orgánica empieza a sentir como la temperatura le da tanta energía que empieza a degradarse a 200°C ¹². Las cadenas ahora están disminuyendo de tamaño y con esto aminorando la interacción con la parte inorgánica. La sílice sigue condensando y volviéndose más rígida pero perdiendo la contribución de la parte orgánica.

La adición de las nanopartículas juega un papel importante en los valores de dureza encontrados, éstas producen un aumento en las propiedades mecánicas. Las mediciones se realizaron sobre una superficie lisa, donde las nanopartículas no estuvieran directamente. La cantidad de nanopartículas incrementan la dureza del material a medida que la cantidad es mayor existe un aumento en la dureza. La dispersión de los datos se debe a que las nanopartículas no se encuentran distribuidas homogéneamente en el material. Atendiendo esta información

podemos suponer que las nanopartículas ejercen reforzamiento por su posición en la red creada por el material híbrido, ayuda a que el material se confine¹⁰ Y por ende, el material tiene una alta resistencia a la deformación plástica. A diferencia del SiO₂, con la variación de las temperaturas, las nanopartículas mantienen un incremento arriba de 180 °C, debido al reforzamiento extra que estas producen. El material al tener las nanopartículas incorporadas, la sílice podría iniciar los crecimientos de la red tridimensional en la superficie. Debido a que la titania presenta vacancias de oxígeno y puede presentar hidróxidos en la superficie, existiendo pequeñas probabilidades de interacción con estos OH, a través de enlaces de hidrógeno. Dando un aumento en la dureza aproximadamente de 25%, teniendo como una singularidad los datos experimentales a 150°C que presenta valores que se salen de la tendencia. En la Fig. 6-23, se muestran los valores calculados de los datos experimentales ajustados, por el trabajo efectivo de indentación. Los datos muestran un comportamiento muy similar a los valores de dureza, teniendo como puntos singulares los valores correspondientes a 150°C, quizás sea debido a una aglomeración de las nanopartículas. Pero a diferencia de la dureza, el módulo de elasticidad reducido sigue aumentando a temperaturas por encima de los 180°C. La diferencia en estos valores es que el módulo E_r , no depende de las deformaciones plásticas. Atendiendo solo a las deformaciones elásticas.

Los datos de los recubrimientos analizados por la técnica de nanoindentación, muestran un comportamiento creciente con respecto a la temperatura de tratamiento térmico y la adición de las nanopartículas en el nanocompósito. De acuerdo con los valores obtenidos para la dureza variando la temperatura para los recubrimientos SiO₂-PMMA tiene un incremento máximo a 180 °C de 34% respecto a la temperatura de a 80°C. Los incrementos a los valores con 2% de nanopartículas, tiene un aumento del 32% a una temperatura de 200 °C, respecto a 80 °C. Para los valores de E_r de los recubrimientos híbridos aumenta un 50% de 80°C a 250 °C, y para serie de recubrimientos con 2% de nanopartículas se tiene un incremento del 35%. Las variables analizadas producen un efecto en el material final y en sus propiedades.

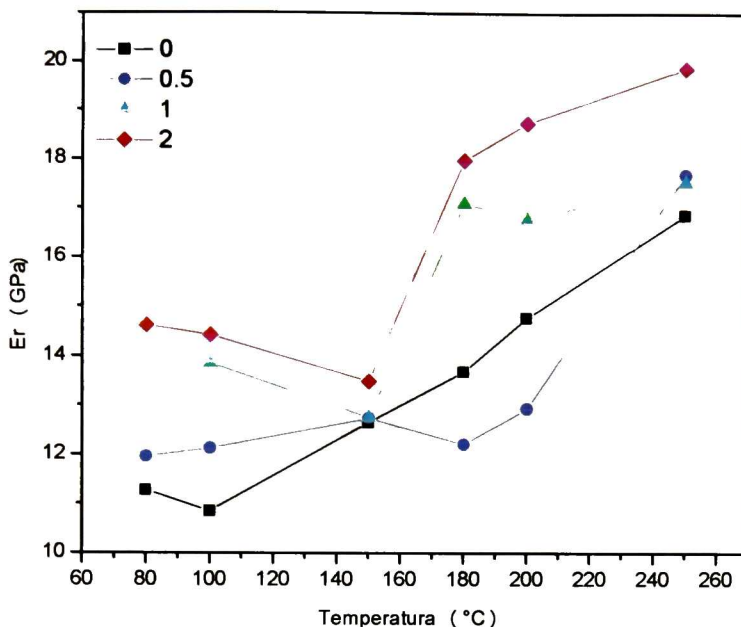


Fig. 6-23. Valores E_r de los ajustes, realizados a recubrimientos híbridos SiO_2 -PMMA con TiO_2 , en forma de nanopartículas.

6.6 Rugosidad de las muestras.

Se realizaron mediciones de AFM en modo AFAM, para conocer la rugosidad y diferencias de fases del material, teniendo como rugosidades menores a un nanómetro, las cuales son de esperarse por ser una característica de los materiales poliméricos, como el PMMA. Se tomaron imágenes de $1 \times 1 \mu\text{m}$, utilizando microscopia acústica de fuerza atómica (AFAM) en modo espectroscópico. En la Fig. 6-24, se presentan recubrimientos SiO_2 -PMMA, con la temperatura de secado como diferencia a) $80 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $250 \text{ }^\circ\text{C}$, mostrando las fases como diferencias en contraste en la figura de amplitud y fase, que corresponden a la rigidez local de las muestras, nos muestra los diferentes componentes en este caso hablamos de sílice y PMMA. Teniendo una diferencia en los tamaños de los dominios, mostrando diferente distribución en ambas muestras cambiando los dominios, en donde la muestra Fig. 6-24 b), con dominios muy pequeños de unos 50 nm .

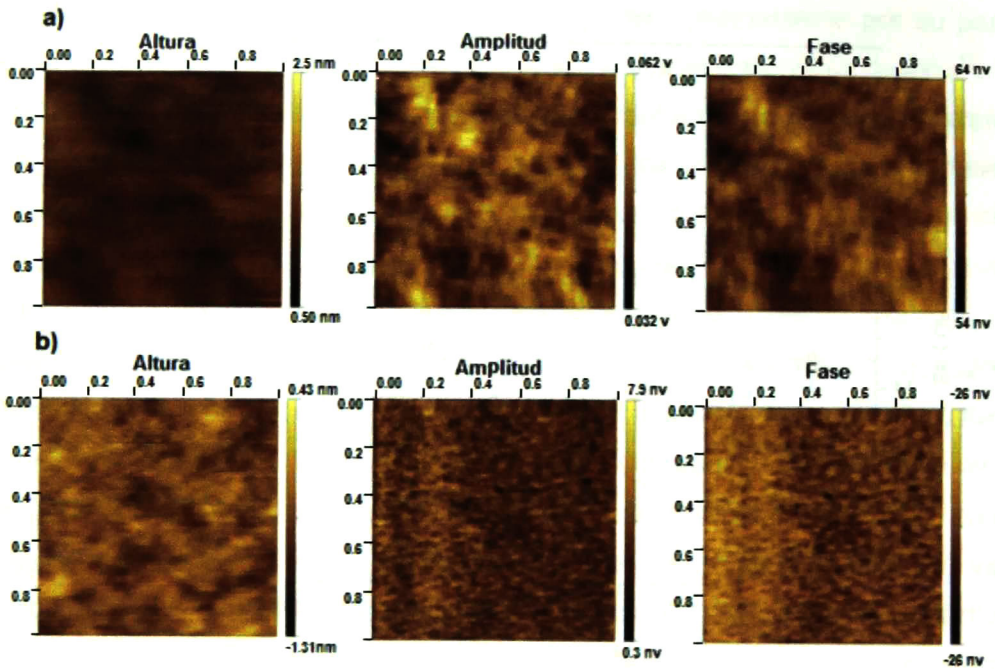


Fig. 6-24. Imágenes tomadas en modo AFAM, de altura, amplitud y fase de los recubrimientos híbridos SiO₂-PMMA, a) 80-0, y b) 250-0 medida una 1 μm².

En la Fig. 6-25 se muestra un perfil de la foto de altura, de la muestra con nanopartículas, en donde se observa que éstas presentan alturas muy grandes en los aglomerados, en donde las nanopartículas cubiertas por el material híbrido de al menos 10 nm. La zona donde no existen aglomerados presentan rugosidades de unos 35 nanómetros.

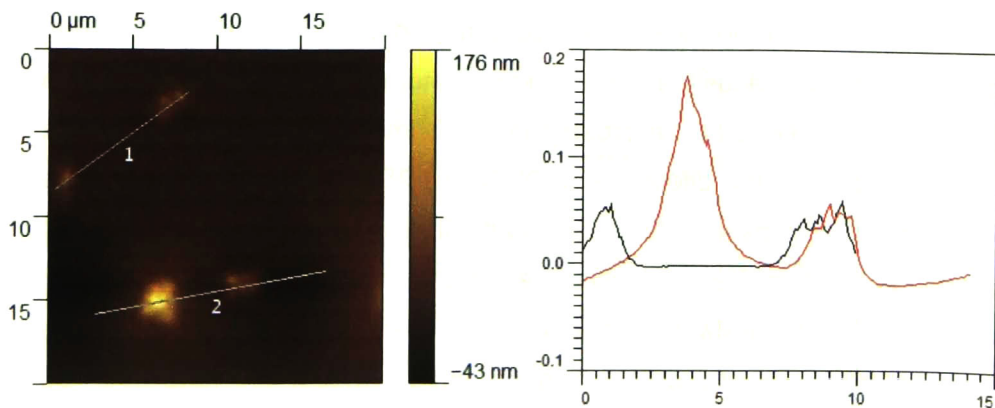


Fig. 6-25. Imagen de AFM en un área de 20 μm², en donde estos aglomerados presentan alturas muy grandes hasta de 170 nm.

En la imagen de SEM mostrada en la Fig. 6-26 muestra que las nanopartículas están presentes, con un tamaño de partículas alrededor de 130 nm, y se aprecian aglomerados de un número de ella, no se puede apreciar si las nanopartículas salen de la superficie, pero con los datos que nos da XPS nos dice que las nanopartículas están por debajo del material híbrido al menos 10 nm.

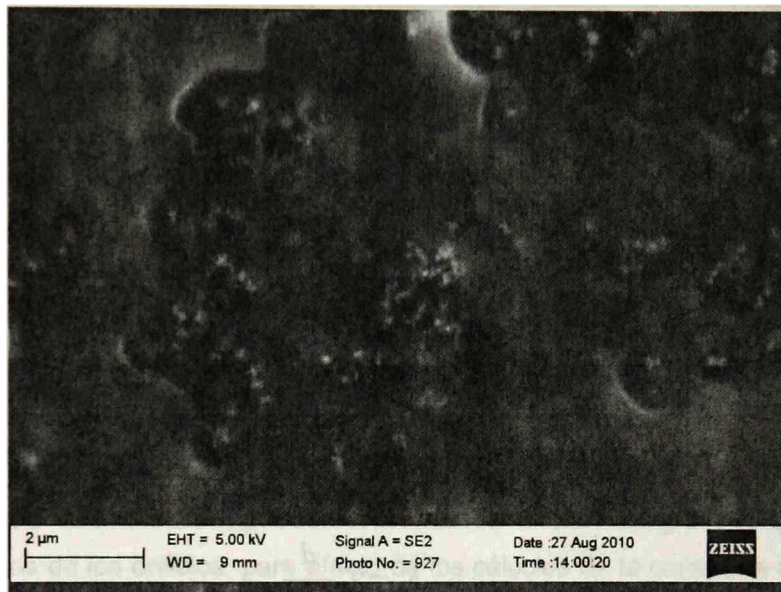


Fig. 6-26. Imagen de SEM de aglomerados de nanopartículas en los recubrimientos SiO_2 -PMMA- TiO_2 , de alrededor de 130nm.

6.7 Propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas de un material dependen de su naturaleza, por los componentes del material híbrido es de suponerse que el resultado sea un dieléctrico. Presentando características de los componentes que lo conforman, como el SiO_2 y el PMMA son dieléctricos en su estado puro. También el SiO_2 -PMMA debe de compartir sus propiedades aislantes. Los valores para los componentes por separado se reportan para el SiO_2 3.9 y para el PMMA varía de 2.8 a 3.2 dependiendo este último de su peso molecular y su estructura (tacticidad). Con los reportes y propiedades de los materiales híbridos, los resultados esperados para un material a partir de la unión de dos, debe presentar características entre uno y otro. Esperando en este caso obtener un valor para la

constante dieléctrica entre ambos componentes. La característica de un dieléctrico es su propiedad de aislar eléctricamente. Por lo que es necesario conocer la corriente de fuga de este material cuando son sometidos a una diferencia de potencial. Determinando con ello la calidad del dieléctrico⁴⁸ No solo por la cantidad de carga que puede almacenar sino que también tenga una alta resistencia al flujo de carga, a voltajes relativamente grandes, para predecir si éste puede ser parte de dispositivos electrónicos, como capacitores o transistores.

6.7.1 Capacitancia contra voltaje.

La técnica de capacitancia contra voltaje, es una técnica muy usada para caracterizar dispositivos capacitores, con estructura MIM¹⁷, también para dispositivos MIS (Metal-Insulator-Semiconductor), para determinar la constante dieléctrica de un material. En el caso particular estudiado es en base a la estructura MIM, que permite conocer la densidad de carga que puede almacenar el dispositivo. Por medio del valor de la capacitancia y las dimensiones del capacitor es posible determinar la constante dieléctrica del material. A través de la ec.1.

$$K = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

Como la ec. 1, para calcular la constante dieléctrica, relaciona el espesor del material aislante y el área del capacitor.

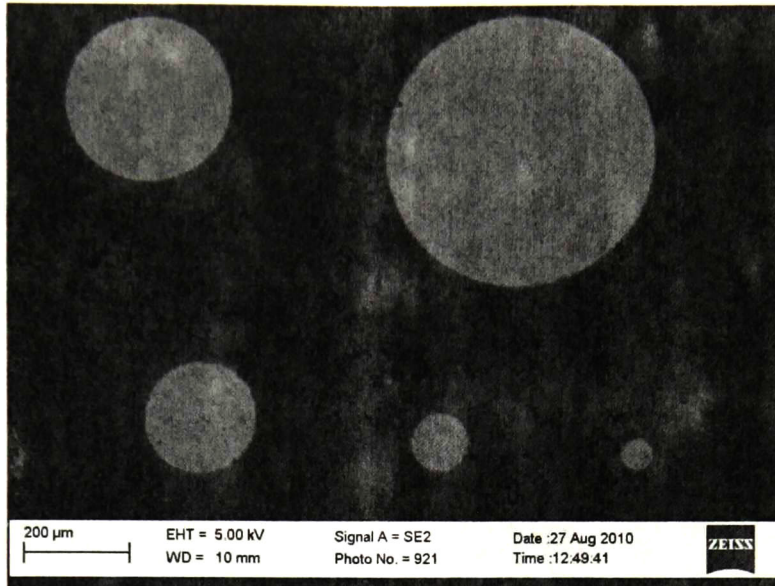


Fig. 6-27. Micrografía donde se ven los capacitores, 50, 100, 200, 300 y 500 μm , para medir el efecto de la máscara al depositar los contactos de oro sobre las películas de SiO_2 -PMMA, con y sin nanopartículas.

Es necesario conocer con precisión los valores del área de los capacitores, por el efecto de la máscara pueden presentar contactos más grandes que los de los tamaños de los orificios, para efecto de los cálculos de la constante dieléctrica se usaron los tamaños de los capacitores más grandes que en la máscara tiene un valor de 500 μm , y que por el efecto de la máscara puede variar, hasta 9 μm , un 1.8%. Los espesores del material dieléctrico juegan un papel muy importante para el cálculo de la constante dieléctrica, debido a que pueden cambiar en gran medida el cálculo. En la Fig. 6-28, se muestran las secciones transversales para algunas muestras, 80-0, 80-2, 150-0, 150-2. Los valores de los espesores para las muestras caracterizadas se muestran en la Tabla 4. Se caracterizaron los materiales híbridos con y sin nanopartículas, para conocer el efecto causado por éstas en el sistema de SiO_2 -PMMA.

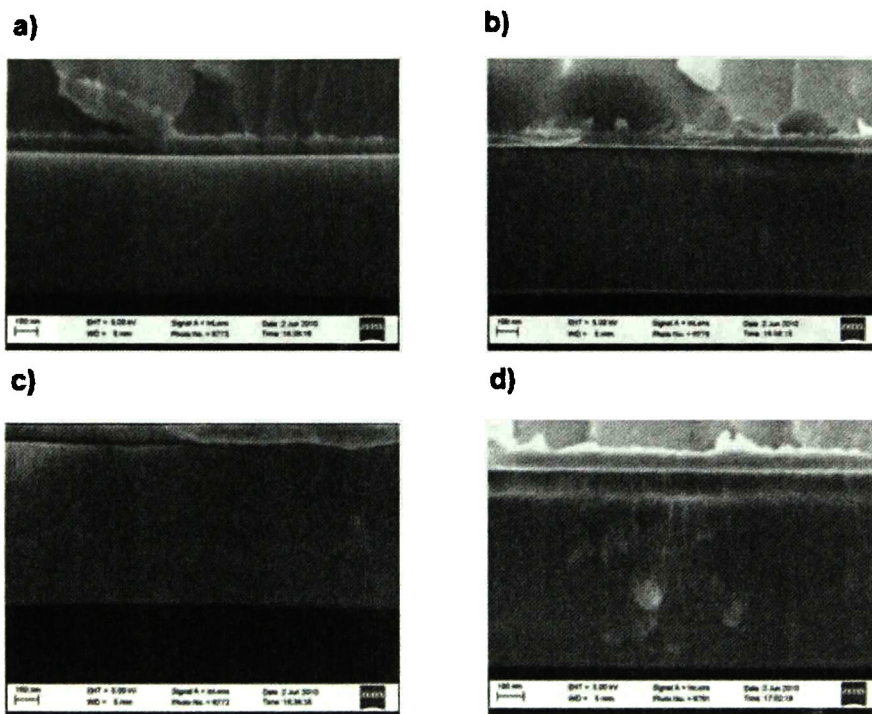


Fig. 6-28. Secciones transversales de las muestras a) 80-0, b) 80-2, c) 150-0, d) 150-2, para las muestras de SiO₂-PMMA, con 0 y 2% en Vol. de nanopartículas, escala 100 nm.

Los espesores no muestran ninguna tendencia a pesar de ser las mismas condiciones de depósito y tiempo de secado, las variables son la cantidad de nanopartículas y temperatura de secado. Pero esas variables son suficientes para que la densificación del material, permita cambios en espesores sin ninguna tendencia.

Tabla 4. Registro de espesores para el cálculo de la constante dieléctrica.

Espesores (nm)			
80-0	583	80-2	603
100-0	604	100-2	619
110-0	581	110-2	590
120-0	643	120-2	649
150-0	669	150-2	665
180-0	686	180-2	702
200-0	600	200-2	720

Se realizaron mediciones de capacitancia de -20 a 20 V con pasos de 0.5 V, en la figura muestra la densidad de capacitancia en un rango mayor para mostrar que la capacitancia es constante a voltajes de -40 a 40 V, con la variación de las frecuencias también varía la densidad de capacitancia, esto podría ser una desventaja en algunos casos como uso del dieléctrico en dispositivos eléctricos.

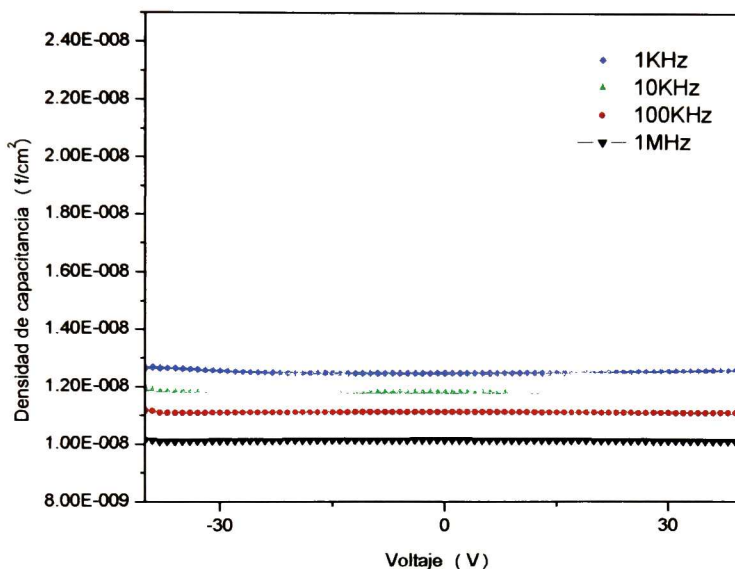


Fig. 6-29. Gráfica de densidad de capacitancia para la muestra de 150-0, contra voltajes de -40 a 40 V, a diferentes frecuencias.

A partir de la capacitancia y por medio de la ec.1 se calculó la constante dieléctrica para el material híbrido SiO₂-PMMA, y para el nanocompósito SiO₂-PMMA:TiO₂. Para conocer los el comportamiento de la constante dieléctrica con la variación de la temperatura de secado, y con la incorporación de las nanopartículas de TiO₂. En la Fig. 6-30 , se aprecia cómo cambian la constante dieléctrica de los nanocompósitos con y sin nanopartículas de TiO₂, las nanopartículas producen un aumento de la constante dieléctrica aproximadamente el 25% de respecto sin nanopartículas a bajas temperaturas descendiendo la aportación a temperaturas más altas, pero existe un aumento de la constante dieléctrica y es debido a la adición de las nanopartículas, y respecto a la temperatura, la constante dieléctrica presenta un máximo a 180 °C para con y sin nanopartículas, el punto correspondiente a 80-0, no se pudo medir la constante

dieléctrica, debido a que estaba en corto, ya que se había realizado las mediciones en UTD.

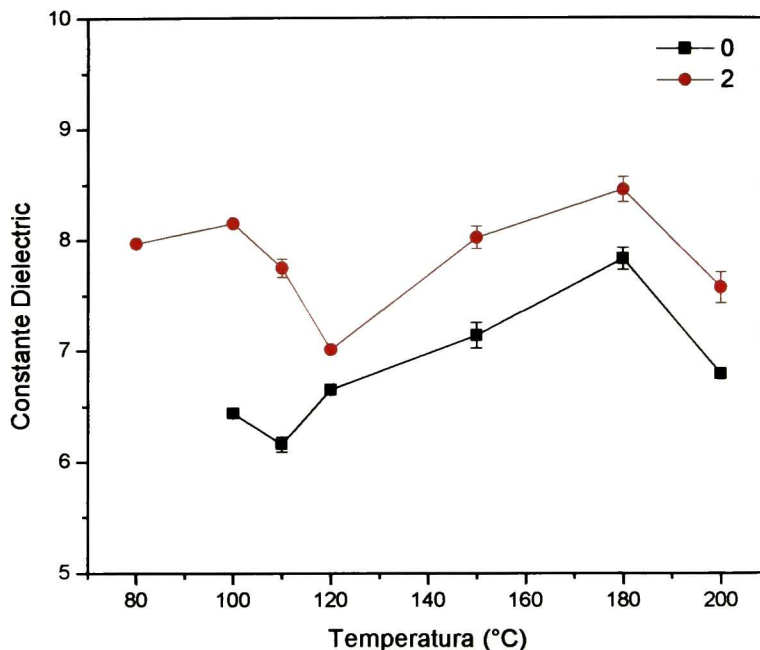


Fig. 6-30. Se presentan los valores de la constante dieléctrica medida a 1MHz, con la variación de la temperatura del nanocompósito con 0 y 2% en vol. de nanopartículas de TiO₂.

Es de suponerse que hay un material que contribuye a aumentar la constante dieléctrica, una parte son las nanopartículas, una explicación para el híbrido SiO₂-PMMA, es el agua, que tiene alta constante dieléctrica, siendo una parte fundamental del proceso de síntesis del material, quedando agua residual aun después del tratamiento de secado, el agua residual se presenta en los FTIR.

6.7.2 Mediciones de I-V (Corriente contra voltaje).

La característica principal de un dieléctrico es que sea aislante, un material que se quiere usar como material dieléctrico en dispositivos electrónicos debe presentar muy buenas características dieléctricas. La caracteriza eléctrica IV, se realizó para conocer la corriente de fuga de los dispositivos elaborados, con el propósito de probar la calidad del dieléctrico, debido a que la función mas allá de

almacenar carga es la de aislar eléctricamente. Teniendo como referencia la densidad de corriente del SiO_2 el cual es uno de los dieléctricos más usados en la electrónica como material aislante en dispositivos como los capacitores MOSFET, TFT. La densidad de corriente de fuga, para que un dieléctrico se considere con buen desempeño es de 10^{-8} A/cm^2 . Comparando los valores obtenidos con estos dispositivos, como se aprecia en la Fig. 6-31, en la que se presentan las menores corrientes de fuga, alcanzando valores de 10^{-6} A/cm^2 a 20 V, estando 2 órdenes de magnitud por debajo de ser un buen aislante, como el SiO_2 .

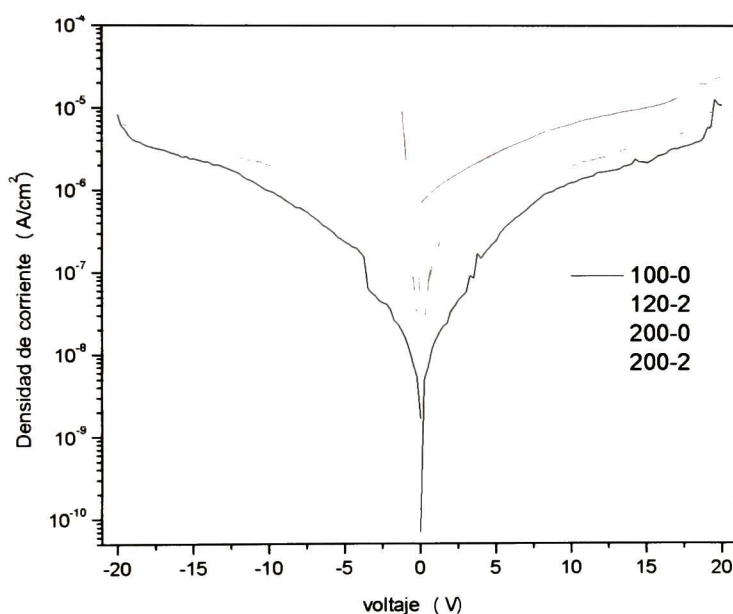


Fig. 6-31. Densidad de corriente en A/cm^2 contra Voltaje, se presentan las corrientes más bajas para los dispositivos capacitores analizados, a 20 V, con un valor aproximado de 10^{-6} A/cm^2 , y en corrientes muy altas de hasta 10^{-3} A/cm^2 .

6.8 Analisis espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X, XPS.

Se realizaron mediciones de XPS, al material híbrido SiO_2 -PMMA a 80-0, y a las muestras de 80-2, 150-2, 180-2, con la finalidad a un inicio de conocer la interacción del material híbrido con las nanopartículas, pero no fue posible la detección del TiO_2 . Por lo que se analiza el híbrido con la presencia de las nanopartículas de TiO_2 .

Para las mediciones se utilizó una fuente monocromática $K\alpha$ del aluminio con un valor de 1486.68 eV, con un diámetro de incidencia de 650 μm . las mediciones se realizaron con un paso de energía de 20eV, con pasos a cada 0.5 eV a ultra alto vacío. Se realizaron escaneos completos (survey) a baja resolución con un barrido de 0-1200 eV con pasos de 1eV. Se identificaron los siguientes elementos Si 2p, O 1s, C1s, se buscó Ti 2p, pero no se encontró debido posiblemente a que el TiO_2 , las nanopartículas se encuentran inmersas por debajo de la superficie con una profundidad mayor a 10 nm, ya que la profundidad de los rayos-X a incidencia normal, pueden alcanzar los 10 nm. Se optimizaron cuentas con la energía cinética del O 1s, para la distancia Z, se usó un bombardeo de electrones para compensar la carga (flood gun). Una vez identificados los elementos, se les realizó mediciones en alta resolución en los niveles profundos de cada unos de los elementos para su análisis a través del software AAnalyzer®.

6.8.1 Identificación de los espectros de XPS.

En la gráfica se muestran los escaneos realizados a la muestra 80-0, 80-2, 150-2, 250-2, correspondientes a los nanocompuestos de SiO_2 -PMMA- TiO_2 , el objetivo principal de esta técnica era analizar el TiO_2 inmerso en el material híbrido. El escaneo se realizó de 0 a 1200 eV, para encontrar los átomos presentes en las muestras. Las muestras fueron limpiadas previamente en baño de ultrasonido en isopropanol y etanol para evitar la contaminación por otros compuestos del ambiente. Los escaneos, para cada muestra tienen el mismo comportamiento, debido a que contienen los mismos materiales, a diferencia de 80-0 que no contiene nanopartículas de TiO_2 . En la Fig. 6-32, se muestran los espectros de XPS, en el cual se presentan los picos de los niveles profundos correspondientes a las especies químicas en la superficie de la muestra. Los niveles profundos de cada elemento químico tienen valores característicos de energía de enlace E_b , esto se puede observar en la Fig. 6-33, la cual muestra un espectro de del nanocompuesto SiO_2 -PMMA: TiO_2 . La muestra fue excitada con los rayos-X de provenientes de la línea $K\alpha$ del aluminio.

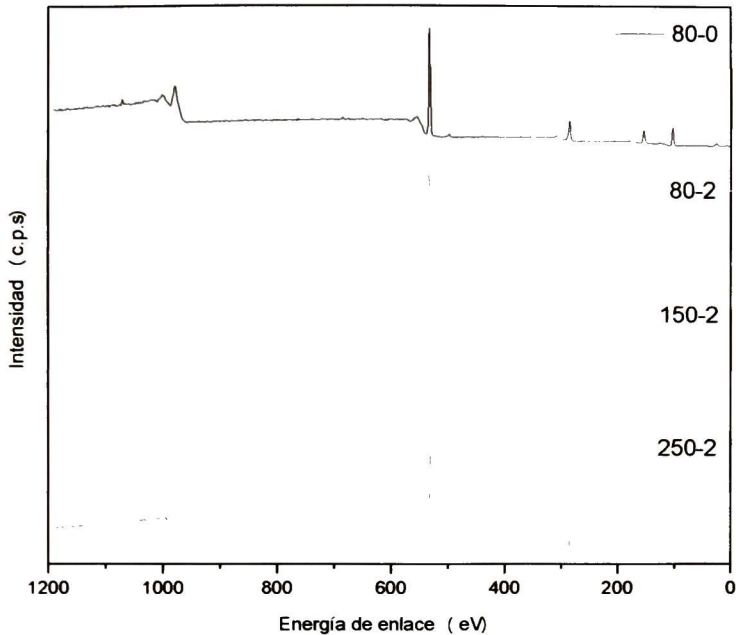


Fig. 6-32. Espectros de XPS, de baja resolución, para las muestras, 80-0, 80-2, 150-2 y 250-2, muestran los picos de los niveles profundos de las muestras.

Cada pico del espectro corresponde a un nivel profundo de algunos de los elementos presentes en la superficie, los cuales fueron los siguientes, O 2s, Si 2p, Si 2s, C 1s y O 1s. Pero no fue posible identificar al Ti, ver Fig. 6-33, posiblemente porque este se encuentra al menos 10 nanómetros por debajo de la superficie. De acuerdo a la sección eficaz del proceso de fotoemisión (niveles profundos más probables). Se midieron los niveles profundos del O 1s, C 1s, Si 2p, en alta resolución. Para corroborar que el titanio no estaba presente en la superficie se midió en alta resolución el nivel profundo del Ti 2p, ver Fig. 6-34, de acuerdo con la sección eficaz ese es el pico más probable. Los picos correspondientes a los niveles profundos característicos de cada elemento, fueron analizados por el software Analyzer. Debido a la descompensación de electrones, efecto producido por la fotoemisión, los espectros sufren un corrimiento.

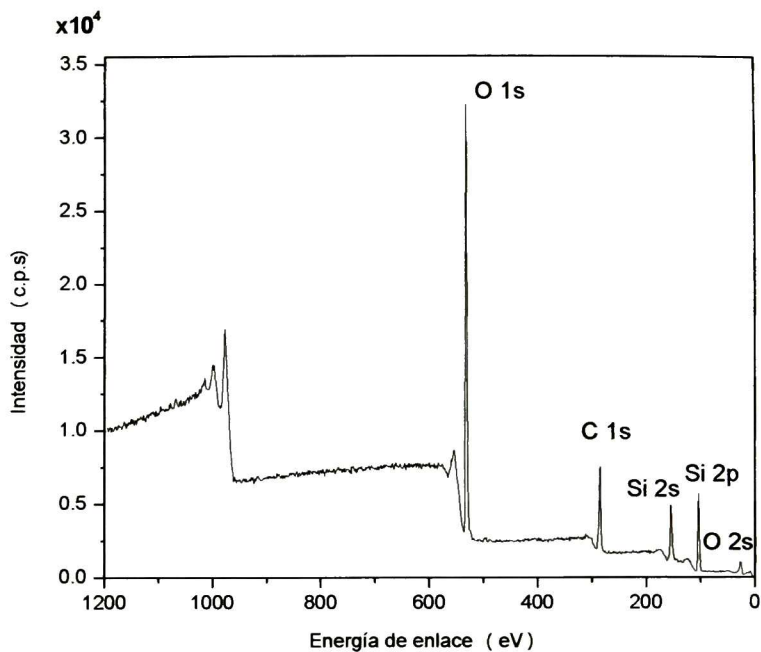


Fig. 6-33. Espectro de XPS a baja resolución, con los niveles profundos indentificados, O 1s, C 1s, Si 2p, también aparecen Si 2s y O2s.

Para evitar los corrimientos, se realizó un bombardeo de electrones (flood gun) para disminuir este efecto pero no lo evita en su totalidad por lo que las energías de enlace se encuentran desplazadas. La forma más estándar para la corrección, es usar la señal del carbono presente por la contaminación del ambiente, siempre está presente, el cual debe tener una de energía 284.8 eV, Ajustando a este valor el pico principal del Carbono contaminante. Las descomposiciones espectral para el C 1s se muestran en la Fig. 6-35, los picos del ajuste, representan las energías de enlaces presentes para las especies del C 1s. Los ajustes se realizan a base de gaussianas y lorentzianas. Para el caso del carbono se usa una lorentziana fija de 0.35, para el oxígeno 0.25 y para el silicio 0.085, y con valor de gausseanas a ajustar. Los ajustes para los niveles profundos del C 1s, se realizaron de manera individual, porque las condiciones son distintas de una muestra a otra. Se encontraron los valores para los picos siguientes, de la Fig. 6-35 a), se encontraron los siguientes valores asignados a los enlaces correspondientes: El pico 1 con un valor de 288.76 eV asignado al enlace $C=O^{39}$, el pico 2 con una energía de enlace de 286.5 eV correspondiente al enlace $C-O^{49}$, el pico 3 el principal con el que se

corrigió los desplazamientos, está a un valor de 284.5 eV correspondiente al C- C^{39} , C-H, el pico 4 con un valor de $E_b=282.96$ eV, de los valores fueron normalizados, este pico con respecto a los otros tres enlaces se encuentra en menor proporción asignado a C-Si.

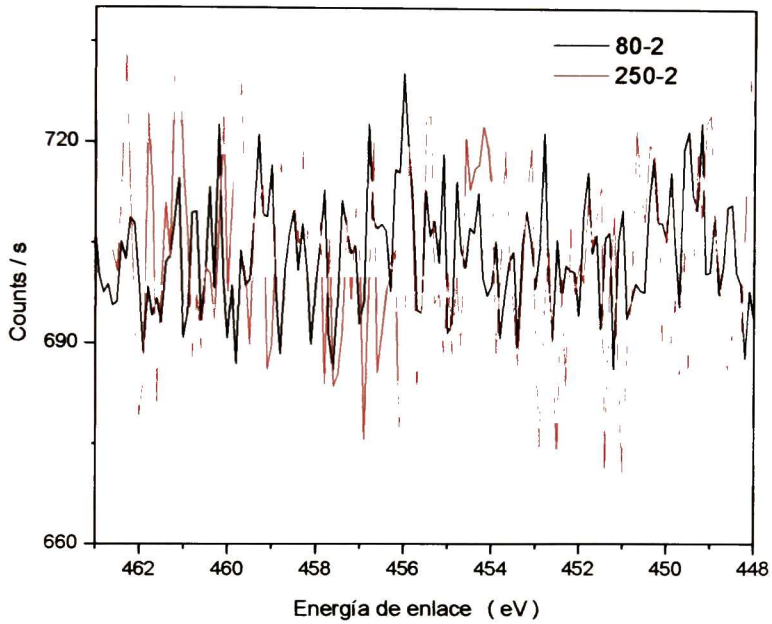


Fig. 6-34. Espectro de alta resolución de los niveles profundo del Ti 2p, donde no se observa la señal producida por este material.

En la Tabla 5, se encuentran los valores de E_b para los picos correspondientes al C 1s de las diferentes muestras, ver Fig. 6-35, los valores cada enlace no cambian con respecto a la muestra 80-0, presentando variaciones menores a 0.5 eV, cuando la diferencia es mayor a 0.5 eV, se está presentando una interacción adicional, al enlace correspondiente.

Tabla 5. Se muestran los valores de E_b para los picos correspondientes a la descomposición espectral del C 1s.

	C 1s			
	1	2	3	4
80-0	288.76	286.5	284.8	282.96
80-2	288.8	286.73	284.8	282.81
150-2	288.75	286.66	284.8	283.06
250-2	288.66	286.58	284.8	282.99

Fig. 6-35. Ajustes y descomposición espectral para los niveles profundos del C 1s de de las muestras, a) para 80-0, b) 80-2, c) 150-2 y d) 250-2, los números en cada pico representa un enlace del carbono con otro elemento presente.

Por las pequeñas variaciones en los picos, podemos concluir que los enlaces de carbono no sufren otro tipo de interacción, manteniéndose con las mismas especies en todas las muestras.

Se analizaron ahora los espectros del nivel profundo del O 1s. Se encontraron los valores de E_b de acuerdo a los ajustes, ver Fig. 6-36, con sus respectivas correcciones al C-C, a 284.8 eV. Los valores de energía de enlace para los picos del O 1s, son los siguientes: para el pico 1, la $E_b = 532.59$ eV, pertenece al enlace Si-O-Si⁵⁰, para el pico 2, un valor de 530.91 eV correspondiente a la energía C-O-C⁴⁵, y para el pico 3, a 529.2 eV, correspondiente al O=C, de la parte orgánica. En la Tabla 6, se muestran los valores de E_b para los enlaces correspondientes a los picos asignados anteriormente para todas las muestras. El espectro del O 1s para la sílice pura con respecto a la SiO₂ con otras especies se corre a energías menores⁵¹ Los valores correspondientes al enlace Si-O-Si, Si-O-H, presenta cambios en la energía de enlace mayores a 0.5 eV, por lo que este enlace sufre una interacción adicional, la diferencia entre 80-0 a 80-2, es la presencia en el material de las nanopartículas del TiO₂, aun sin ser vistos por los rayos-X, lo que nos dice que sin estar en todo el material produce un efecto.

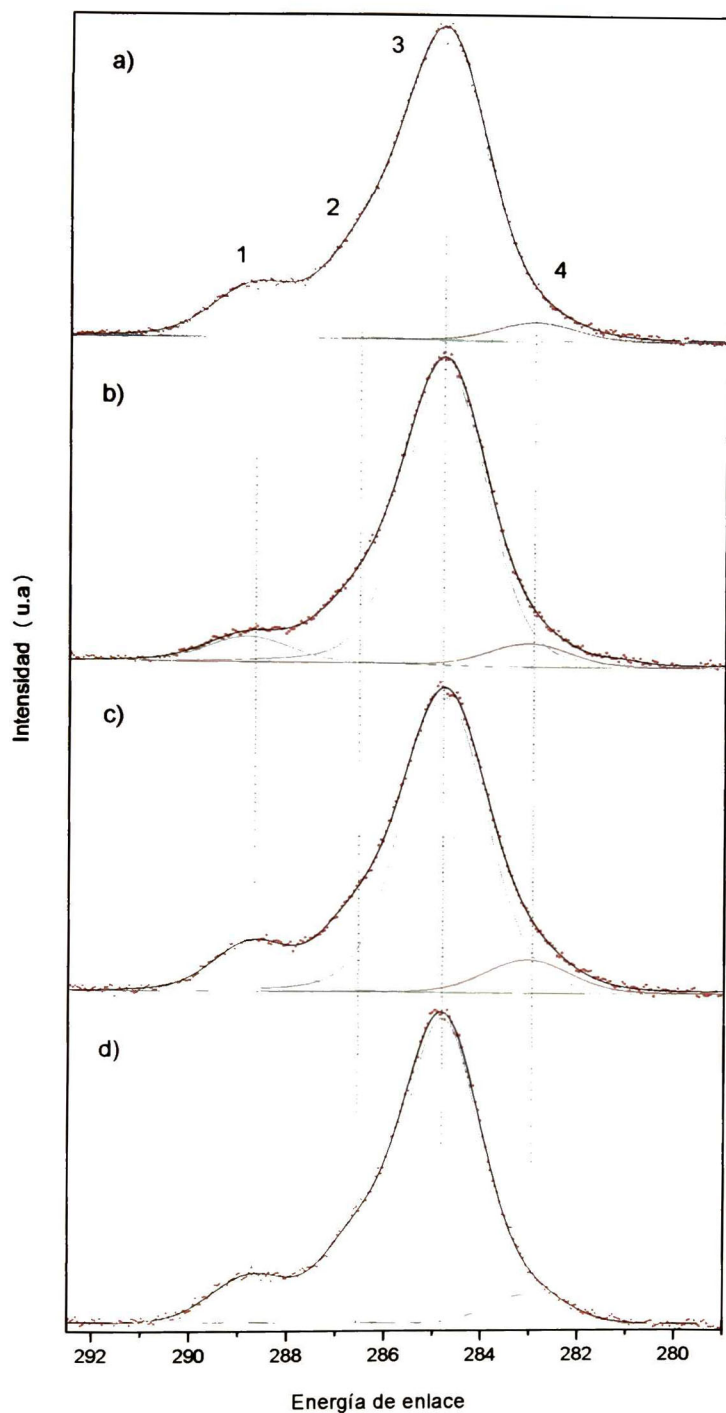


Fig. 6-35. Ajustes y descomposición espectral para los niveles profundos del C 1s de de las muestras, a) para 80-0, b) 80-2, c) 150-2 y d) 250-2, los números en cada pico representa un enlace del carbono con otro elemento presente.

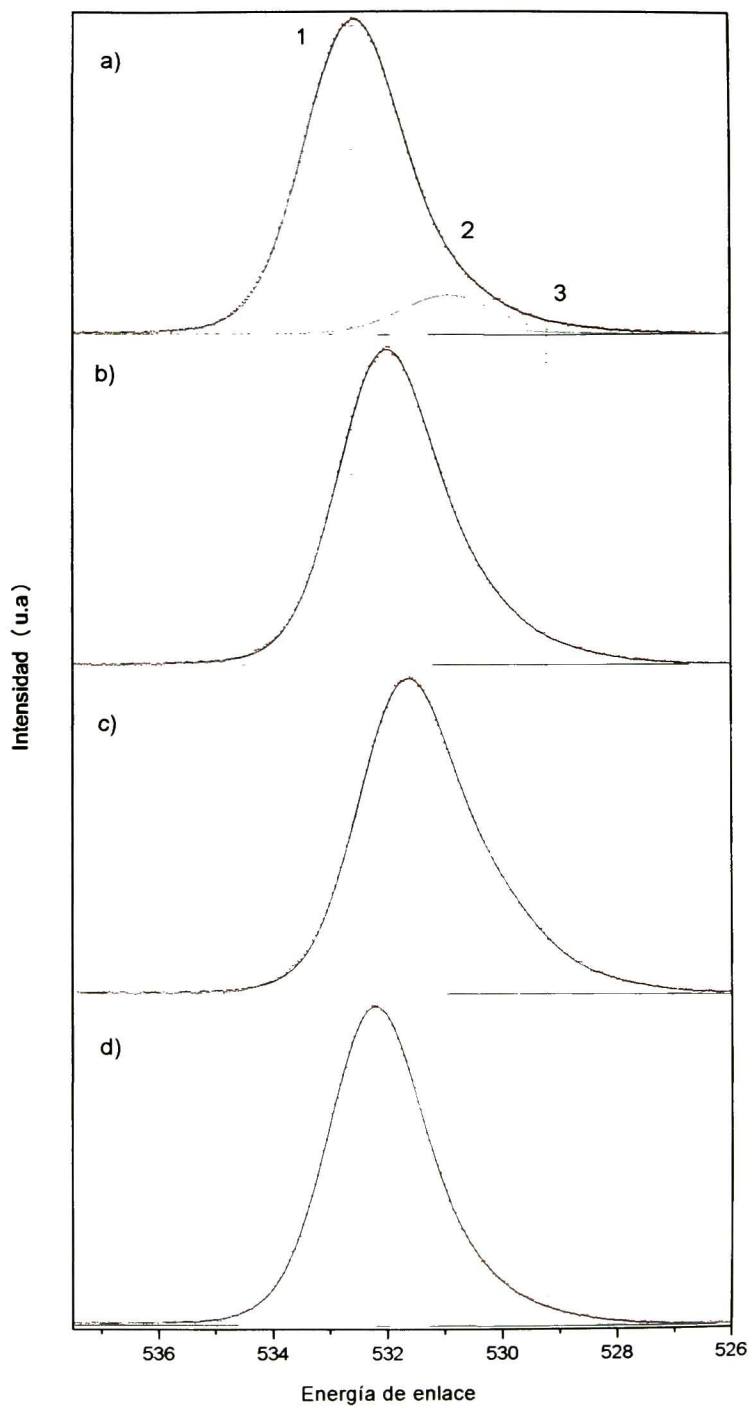


Fig. 6-36. Energías de enlaces para las especies formadas con O, con corrección en base al pico C-C a 284.8 eV.

El arreglo de la sílice cambia con la adición de las nanopartículas, los desplazamientos a energías menores también son producidos por las temperaturas, pero a 250 se recupera regresando a energías mayores, debido a la condensación de la sílice, tendiendo a formar un SiO₂ más regular, estos cambios se correlaciona con explicado en las propiedades mecánicas, en donde las partículas de TiO₂ produce un confinamiento del nanocompósito, unas interacciones se hacen presentes, a través de enlaces de hidrogeno, por lo que el oxígeno juega un papel muy importante en la condensación de la sílice y confinamiento del material. Si el material es confinado los materiales tienen que existir interacciones que producen perturbaciones en los enlaces existentes, por las aproximaciones de los O-H de la sílice a las cadenas poliméricas¹¹, y los entrecruzamientos de las cadenas que van creciendo con la temperatura, al romperse los C=C que producen que las cadenas sigan polimerizando⁴³. Y a 250°C se ve el efecto de inversión cuando las cadenas del polímero empiezan a degradarse⁵² por lo que el crecimiento de la cadena a esa temperatura no permite a que el material pueda presentar mayor interacción, entre ambas fases.

Tabla 6. Energías de enlace para los picos, del nivel profundo del O 1s, para las muestras analizadas.

	O 1s		
	1	2	3
80-0	532.59	530.91	529.2
80-2	532.04	530.56	528.95
150-2	531.69	530.1	528.36
250-2	532.19	530.57	528.92

El análisis de los picos correspondiente al nivel profundo del Si 2p se muestran en la Fig. 6-37, los picos correspondientes al nivel profundo Si 2p, tienen las siguientes E_b , el pico 1 presenta $E_b=103.39$ eV correspondiente al Si-O-Si, Si-O-H, característico de la sílice sintetizada por el método sol-gel, el pico 2 tiene una energía de 102.23 eV del Si-C-O, y para el pico 3, con $E_b=100.521$ eV, asignado al Si-CH₃ correspondiente al agente acoplante.

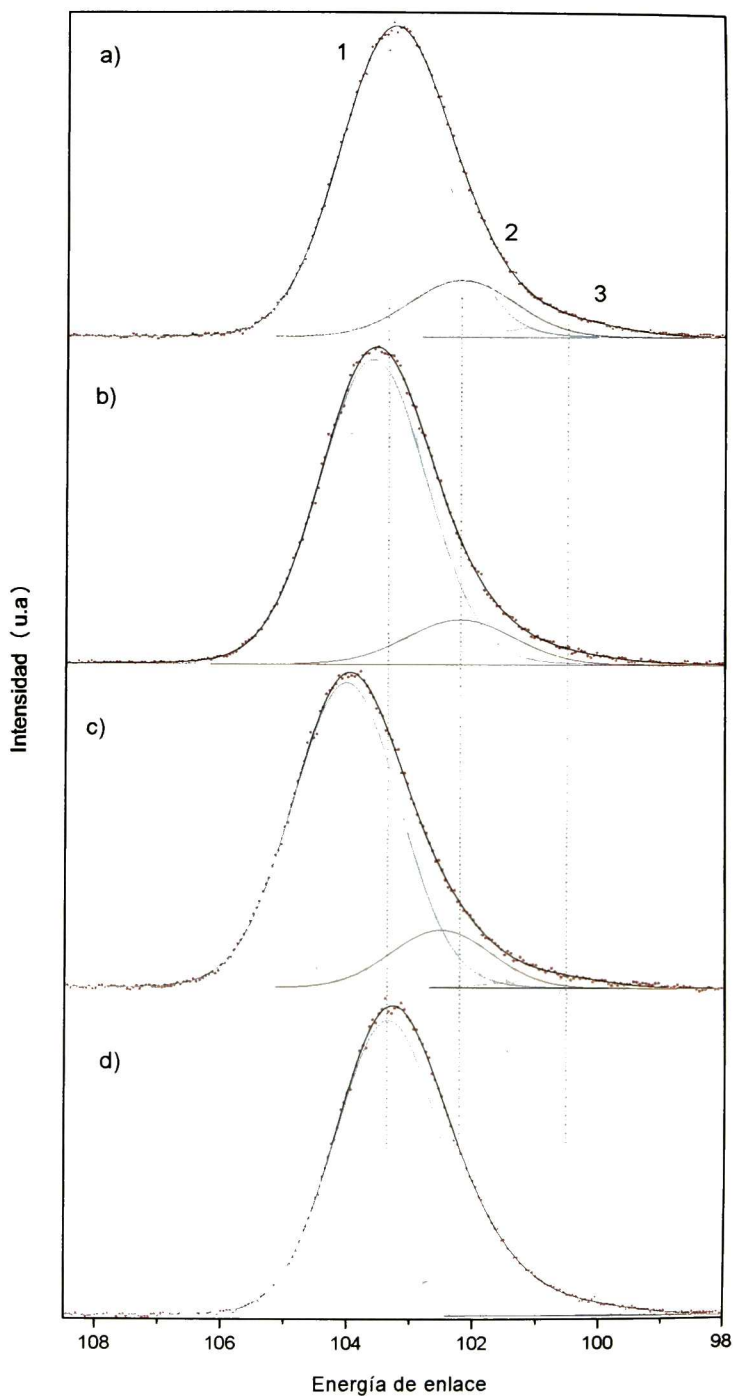


Fig. 6-37. Espectros para las E_b de los picos del Si 2p, con las correcciones en base a la energía 284.8 eV correspondiente al C-C.

Los desplazamientos en el silicio, ver Tabla 7, son a energías mayores, lo que indica que el Si está más oxidado, pero 250-2, se comporta diferente donde el cambio es producido en el enlace Si-C-O que es la parte del agente acoplante se hace más presente, éste se adhiere a la sílice evitando que la sílice se organice con mayor libertad, quedando menos oxidada. Promoviendo a que el material de la sílice forme una red con la parte orgánica.

Tabla 7. Valores de E_b para los picos nivel profundo Si 2p.

	Si 2p		
	1	2	3
80-0	103.89	102.23	100.52
80-2	103.67	102.24	100.62
150-2	103.81	102.49	100.7
250-2	103.29	102.99	100.24

Los análisis de XPS, comprueban la formación del material híbrido además de que las nanopartículas producen un confinamiento en el material, correlacionado con la información proporcionada con el FTIR y con los comportamientos mecánicos de estos materiales estudiados.

7 CONCLUSIONES

- ✓ Se realizaron depósitos de SiO_2 -PMMA, por el método de sol-gel, depositados por centrifugado, presentando buena homogeneidad y adherencia con los sustratos, variando la temperatura de secado y la concentración de TiO_2 en forma de nanopartículas.
- ✓ Se comprobó la existencia del material híbrido de SiO_2 -PMMA, por medio de la técnica de FTIR, por reflexión especular, la evidencia de la existencia de este nuevo material es a través de los enlaces característicos de cada material, para la parte inorgánica, Si-O-Si, Si-OH y para la parte orgánica C=O, C-O-C, y los C-H. La temperatura ayuda a la polimerización de la parte orgánica, al ir decreciendo la banda correspondiente al C=C del monómero, por efecto de la temperatura este enlace se rompe para que la orgánica polimerice.
- ✓ El análisis de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X, permitió corroborar la existencia del material híbrido, no fue posible ver las nanopartículas debido a que estas pueden estar debajo de la superficie al menos 10 nm, pero sí, que éstas producen efecto en el resto del material.
- ✓ Por medio de la microscopia Raman, se estudió al nanocomposito SiO_2 -PMMA con nanopartículas, se encontró la misma fase, anatasa, a 80 °C y a 250 °C.
- ✓ Los recubrimientos híbridos SiO_2 -PMMA, presentan transmitancias mayores al 90% en el rango visible, para todas las temperaturas y en todos los sustratos, presentándose una mayor transmitancia en sustratos de acrílico. Los recubrimientos elaborados por el nanocompósito SiO_2 -PMMA- TiO_2 , presentan una pérdida de transmitancia de 8% para una concentración de 2% en vol., de nanopartículas.
- ✓ Las propiedades mecánicas de los nanocompositos de SiO_2 -PMMA, sobre el sustrato de acrílico muestran un aumento mayor al doble de la

dureza con respecto al acrílico, y con la adición del TiO₂, se triplica, para temperaturas de 80 y 100°C.

- ✓ La temperatura produce un aumento para las propiedades mecánicas H y E_r casi lineal con respecto a la temperatura de secado, presentando un máximo para H a 180 °C, y en 250°C para E_r .
- ✓ La adición de las nanopartículas aumentan la dureza en un 20-30% para los distintos tratamientos térmicos. Y hasta un 34 % en el módulo de elasticidad reducido.
- ✓ Por medio de AFAM fue posible ver los dominios de las fases orgánica e inorgánica siendo de decenas de nanómetros.
- ✓ Se fabricaron dispositivos MIM para probar los nanocompuestos con y sin nanopartículas a diferentes temperaturas de secado.
- ✓ Los dispositivos MIM se lograron caracterizar por mediciones eléctricas C-V e I-V, para conocer su comportamiento con la temperatura. Los resultados de C-V permitieron calcular la constante dieléctrica donde las nanopartículas aportan un aumento de un 11 hasta 26%. La constante dieléctrica no presenta gran variación con la temperatura, teniendo un máximo a 180 °C.
- ✓ Las mediciones de I-V, permitieron probar los nanocompuestos como material dieléctrico, presentando unas corrientes de fuga muy alta del orden de 10^{-6} A/cm², dos órdenes de magnitud por debajo del SiO₂, que es el dieléctrico más usado en dispositivos electrónicos.
- ✓ La adición de las nanopartículas sacrifica la transmisión pero mejora las propiedades mecánicas y dieléctricas.

8 PERSPECTIVAS

Los nanocompuestos estudiados en esta tesis, presentan características muy atractivas, por lo que vale la pena continuar con el trabajo, que permita mejorar sus propiedades para usos y aplicaciones específicas. Este material ha abierto la posibilidad de usarlo en un campo tan creciente como es la electrónica orgánica y la flexible. Pero se requiere de trabajo para mejorar sus propiedades eléctricas, ya que éste sistema posee buenas características para su uso en dispositivos electrónicos. Debido a su compatibilidad con muchos sustratos, PEN, PET entre otros sustratos orgánicos flexibles, por su viabilidad para la electrónica orgánica. Y por su baja temperatura de procesamiento y sus propiedades mecánicas. Por lo que se tienen que mejorar los siguientes aspectos:

- Mejorar la dispersión de las nanopartículas en el material híbrido.
- Incorporar nuevos materiales como fase inorgánica.
- Probar la con otros polímeros como el PVA, que presenta características muy atractivas para la aplicación en dispositivos electrónicos.
- Realizar un análisis para encontrar un método para reducir las corrientes de fuga en al menos dos órdenes de magnitud.
- Probar en dispositivos MIS y transistores.
- Probar la compatibilidad con semiconductores orgánicos e inorgánicos.

Los puntos anteriores permitirán el desarrollo de materiales con grandes ventajas con respecto a los cerámicos, teniendo bajas temperaturas de procesos, disminución en costos, y una gran gama de posibilidades, usando la vía sol-gel. Queda una gran variedad de estudios acerca de estos materiales tan versátiles que presentan un gran potencial de aplicaciones.

9 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ S. Kirtay, E. Oktay, V. Gunary, Glass strengthening by SiO₂-TiO₂ organically modified silica coating, *thin solid Films* 515 (2006) 2145-2152.
- ² Armand J. Atanacio, Bruno A. Latella, Christophe J. Barbé, Michel V. Swain, Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol-gel thin films, *Surf. Coat. Technol.*, 192 (2005) 354-364.
- ³ Dazhi sun, Nobuo Miyatake and hung-jue Sue, Transparent PMMA/ZnO nanocomposite films based on colloidal ZnO quantum dots, *Nanotechnology* 18 (2007).
- ⁴ Mendoza E., Garcia C., Sol-gel coatings deposited on stainless steels alloy review, *Dyna, Universidad Nacional de Colombia* (2007) ISSN:0012-7353.
- ⁵ Baoling Wang, Lili Hu, Optical and surface properties of Hybrid TiO₂/ormosil planar waveguide prepared by the sol-gel process, *Ceramics International*, 32 (2006) 7-12.
- ⁶ Long-Hua Lee and Wen-Chang Chen, High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methylmetacrylate)-titania materials, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1137-1142.
- ⁷ J.L. Almaral-sanchez, E.Rubio, J. A. Calderon-Guillen, A. Mendoza-Galvan, J.F. Perez-Robles and R. Ramirez-Bon Colored transparent organic-inorganic hybrid coatings, *And. In Tech. of Mat. And Mat. Proc. J. (ATM)*, vol- 7 (2005) 203-208.
- ⁸ Yifei Liu, Changli Lü, Minjie Li, Jiangang Liu, Liang Zhang, Junhu Zhang, Bai Yang, Transparent and stable photoluminescent sol-gel hybrid films by incorporating surface modified ZnO nanocrystals, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8507-8512.
- ⁹ Yurii a. Shchipunov, Tatyana yu. Karpenko and Anna v. Krekoten, Hybrid organic-inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing Review, *Composite Interfaces*, vol. 11 (2005) 587-607.
- ¹⁰ Fayna Mammeri, Laurence Rozes and Clement Sanchez, Mechanical properties of SiO₂-PMMA based hybrid organic-inorganic thin films, *J. of Sol-gel Science and Tech.* 26, (2003) 413-417.
- ¹¹ Haitao Wang, Peng Xu, Sheng Meng, Wei Zhong, Weichuan Du, Qiangguo Du. Poly(methyl methacrylate)/silica/titania ternary nanocomposites with greatly improved thermal and ultraviolet-shielding properties, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1455-1461.
- ¹² Haitao Wang, Peng Xu, Wei Zhong, Liang Shen, Qiangguo Du. *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 319-327.
- ¹³ Clement Sanchez, Beatriz Julian, Philippe Belleville and Michael Popall. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, Review. *Journal of Materials Chemistry*, 2005.
- ¹⁴ Suleyman Koytepe, Turgay Seckin, Nilufer Kivrilcim, H. Ibrahim Adiguzel, Synthesis and Dielectric Properties of Polyimide-Titania Hybrid Composites, *J Inorg Organomet Polym* 18 (2008) 222-228.
- ¹⁵ Yi-He Zhang, Zhi-Min Dang, John H. Xin, Walid A. Daoud, Jun-Hui Ji, Yuyang Liu, Bin Fei, Yuanqing Li, Juntao Wu, Shiyong Yang, Lai-Feng Li. Dielectric Properties of Polyimide-Mica Hybrid Films, *Macromol. Rapid Commun*, 26 (2005), 1473-1477.
- ¹⁶ Sang-Shin, Jae-Hong Kwon, Jung-Hoon Seo, Byeong-Kwon Ju. Effect of modifying a methyl siloxane-based dielectric by a polymer thin film for pentacene thin-film transistors, *Applied Surface Science* 254 (2008) 6987-6990.
- ¹⁷ M.D. Morales-Acosta, M.A. Quevedo-Lopez, H. N. Alshareef, B. Gnade and R. Ramirez Bon, Dielectric properties of PMMA-SiO₂ hybrid films, *Materials Science Forum* Vol. 644 (2010) 25-28.
- ¹⁸ Ming-Chung Wu, Hsueh-Chung Liao, Hsi-Hsing Lo, Sharon Chen, Yun-Yue Lin, Wei-Che Yen, Tsung-Wei Zeng, Chun-Wei Chen, Yang-Fang Chen, Wei-Fang Su, Nanostructured polymer blends (P3HT/PMMA): Inorganic titania hybrid photovoltaic devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 961-965.
- ¹⁹ E. Rubio, J. Almaral, R. Ramirez-Bon, V. Castaño, V. Rodríguez, Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica), *Optical Materials* 27 (2005) 1266-1269.

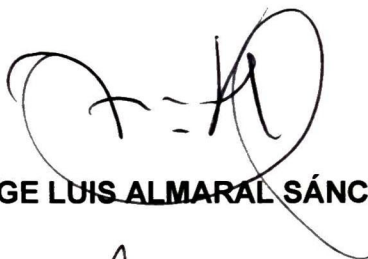
- ²⁰ J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña, A. Castro-Beltrán, J. M. Quintero-Armenta, J. L. Almaral-Sánchez, and R. Ramírez-Bon, Hardness and wearing properties of SiO₂-PMMA hybrid coatings reinforced with Al₂O₃ nanowhiskers, *Phys. Stat. Sol.*, No. 11, (2007), 4254–4259.
- ²¹ S. Karatas, C. Kizilkaya, N. Kayaman-Apohan, A. Gungor, Preparation and characterization of sol-gel derived UV-curable organo-silica-titania hybrid coatings, *Progress in Organic Coatings* 60 (2007) 140–147.
- ²² Chao-Ching Chang, Chia-Ling Pai, Wen-Chang Chen, Samson A. Jenekhe, Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications, *Thin Solid Films* 479 (2005) 254–260.
- ²³ Nehal Salahuddin, Mohamed Shehata, Polymethylmetacrylate-montmorillonite composites: preparation, characterization and properties, *polymer* 42 (2001) 8379-8385.
- ²⁴ Cong Ye, Sean Liu, Xuemei Teng, Qi Fang, and Guanghai Li, Morphological and optical characteristics of nanocrystalline TiO₂ thin films by quantitative optical anisotropy and imaging techniques, *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006) 436–440.
- ²⁵ K. Karunakaran, R. T. Rajendra kumar, d. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, g. Mohan rao, *Cryst. Res. Technol.*, 37 (2002) 1285-1292.
- ²⁶ Ming-Hsin Wei, Chia-Hua Lee, Chao-Ching Chang, Wen-Chang Chen, Tunable Near-Infrared Optical Properties Based on Poly(methyl Methacrylate)-Oxide Waveguide Materials, *J. Appl. Polymer Science*, Vol. 98, (2005), 1224–1228.
- ²⁷ J.k. Jian T.I. Chen T. Xu Y.P. Xu I. Dai m. He, Synthesis, morphologies and Raman-scattering spectra of crystalline stannic oxide nanowires, *Appl. Phys. A* 75, (2002), 695–697
- ²⁸ M. Langlet, P. Jenouvrier, A. Kim, M. Manso and M. Trejo Valdez, Functionality of aerosol-Gel deposited TiO₂ thin films processed at low temperature, *Journal and science and Technology*, 26 (2003) 759-763.
- ²⁹ Ulrike Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229.
- ³⁰ Kazuya Iketani, Ren-De Sun, Motoyuki Toki, Ken Hirota, Osamu Yamaguch, Sol-gel-derived TiO₂/poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003), 507–513.
- ³¹ Jhon R. Reitz, Frederic J. Milford, *Foundations of electromagnetic theory*, second edition, Addison-Wesley Publishing company, (1969) 1-465.
- ³² Assimina A. Peligri, Xiaoqin Huang. Nanoindentation on soft film/hard substrate and hard film/soft substrate material systems with finite element analysis, *composites science and technology* 68 (2008) 147-155.
- ³³ W. C. Oliver and G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, vol. 7, (1992).
- ³⁴ C.A. Avila-Herrera, O. Gómez-Guzmán, J.L. Almaral-Sánchez, J.M. Yáñez-Limón, J. Muñoz-Saldaña, R. Ramírez-Bon, Mechanical and thermal properties of SiO₂-PMMA monoliths, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 3561–3566.
- ³⁵ Te-hua Fang, Win-Jin Chang, Nanoindentation characteristics on polycarbonate polymer film, *Microelectronic Journal* 35 (2004) 595-599.
- ³⁶ A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull, T.F. Page, On the hardness of coated systems, *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 171-153.
- ³⁷ A. Herrera-Gomez, Effect of monochromator X-ray Bragg reflection on photoelectric cross section, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (2010).
- ³⁸ K. Hirose, H. Nohira, K. Azuma, T. Hattori, Photoelectron spectroscopy studies of SiO₂/Si interfaces, Review, *Progress in Surface Science* 82 (2007) 3–54.
- ³⁹ Xuefeng Ding, ZichenWang, Dongxue Han, Yuanjian Zhang, Yanfei Shen, ZhijuanWang and Li Niu, An effective approach to synthesis of poly(methyl methacrylate)/silica nanocomposites, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4796–4801.
- ⁴⁰ Xiao Zhang, Haijing Lu, Andrew M. Soutar and Xianting Zeng, Thick UV-patternable hybrid sol-gel films prepared by spin coating, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 357–361.
- ⁴¹ Ronnie Cooper, User Manual, Ubi® 1, (2007) 1-224.

-
- ⁴² Weichuan Du, Haitao Wang, Wei Zhong, Liang Shen And Qianguo Du, High Refractive Index Films Prepared from Titanium Chloride and Methyl Methacrylate via a Non-Aqueous Sol-Gel Route, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 34, (2005), 227–231.
- ⁴³ Sunho Jeong, Jooho Moon, Fabrication of organic hybrid films for optical waveguide, *J. Non Cryst. Solids* 351 (2005) 3530-3535.
- ⁴⁴ Marek Nocun, Stanislaw Siwulski, Edward Leja, Jerzy Jedlinski, Structural studies of TEOS-tetraethoxytitanate based Hybrids, *Optical Materials* 27 (2005) 1523–1528.
- ⁴⁵ Yaqin Fu, Qing-Qing Ni, Masaharu Iwamoto, Interaction of PMMA–silica in PMMA–silica hybrids under acid catalyst and catalyst-less conditions, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005), 760–765
- ⁴⁶ T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, and P. Milani, Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals, *P. R. B* 75, (2007) 045416.
- ⁴⁷ Horst Rinne, *The Weibull Distribution A Handbook*, Taylor & Francis Group (2009) ISBN 978-1-4200-8743-7.
- ⁴⁸ C. Rossel, G. I. Meijer, D. Bremaud, and D. Widmer, Electrical current distribution across a metal-insulator-metal structure during bistable switching, *J. Appl. Phys.* 90 (2001).
- ⁴⁹ Hualin Wang, Liping Shu, Shaotong Jiang, Preparation of Poly(lactic acid)/Poly(methyl methacrylate)/Silicon Dioxide Degradable Hybrid Electrolytes, *J. Appl. Phys. Polymer Science*, Vol. 117, (2010), 2790–2794.
- ⁵⁰ E. Brinley and S. Seal, R. Folks, E. Braunstein, L. Kramer, and S. Seal, High efficiency SiO₂–TiO₂ hybrid sol-gel antireflective coating for infrared applications, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. 24, (2006), 1141-1146.
- ⁵¹ Xiong Ying, Chen Guangshun, Guo Shaoyun, Solid Mechanochemical Preparation of Core-shell SiO₂ Particles and Their Improvement on the Mechanical Properties of PVC Composites, *J. Polymer Science: Part B: Polymer Phys.* Vol. 46, (2008), 938–948.
- ⁵² Peter Simon, Wei Zhong, Dusan Bakos, David Hynek, Thermooxidative stability of polymethyl methacrylate containing nanoparticles of silica/titania and silica/zirconia, *Chemical Papers*, 62 (2) (2008), 176–180.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. CLEMENTE GUADALUPE ALVARADO BELTÁN TITULADA: DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DE SiO_2 -PMMA CON NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 POR EL METODO SOL-GEL, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS QUINCE DIAS DEL MES DE DICIEMBRE DE DOS MIL DIEZ.



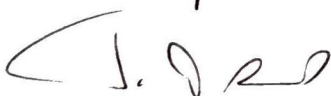
DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. JORGE LUIS ALMARAL SÁNCHEZ



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DR. FRANCISCO ESPINOZA BELTRÁN



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0010042