

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

UNIDAD QUERETARO

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones
dieléctricas

Tesis que presenta

M.C. Clemente Guadalupe Alvarado Beltrán

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Directores de la Tesis:

Dr. Rafael Ramírez Bon
Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez

Santiago de Querétaro, Qro.

Marzo, 2015

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF.. CO 00248
ADQUIS.. CO-263-001
FECHA: 22 - Octubre - 2015
PROCED.. Don = 2015
\$ _____

ID: 22 4322 - 001

CO
FE
00248

Dedicatorias

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 más conmigo.

A Paulette

Que ha sido una inspiración para continuar y vencer cualquier obstáculo que se presente en la vida. Su apoyo y comprensión me ayuda a no darme nunca por vencido, su aliento es siempre positivo aún en las peores adversidades. Su compañía hace que todos los momentos sean buenos y agradables, que incluso el mayor esfuerzo de trabajo aparente ser sencillo. Le agradezco infinitamente su calidez y consideraciones en tiempos de estrés, estando a mi lado en las buenas y en las malas.

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 mi.

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 mí 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.

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.

Al Dr. Israel Mejía

Por brindarme parte de su conocimiento en el mundo de los dispositivos electrónicos, sus consejo y asesorías. Un gran alentador a seguir superándome, a que nunca me debo de conformar con lo que sé, demostrándome que cada día se aprende algo nuevo.

A mis Sinodales

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña, Yuri Vorobiev Vasilievitch, Martín Yáñez Limón, Juan Francisco Pérez Robles y a la memoria del Dr. Francisco Espinoza Beltrán, por sus comentarios, 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, por compartir su conocimiento y paciencia 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

Reyna Araceli Mauricio Sánchez, Carlos Alberto Ávila Herrera, Luz María Reyna Avilés Arellano, José Alfredo Muñoz Salas, por las atenciones prestadas para la realización de la experimentación bajo su supervisión.

Al 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 mí persona.

A los compañeros de UTD.

Martha Rivas, Jesús Alberto Ávila, Marcela Mireles, Víctor Martínez, Gerardo Gutiérrez, Jhon Morphy, Gonzalo Lastra.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Dispositivos electrónicos.....	4
1.2	Componentes.....	7
1.1.1	Polímeros.....	8
1.1.2	Cerámicos.....	9
1.1.3	Compósitos.....	10
1.1.4	Materiales híbridos.....	10
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	Hipótesis.....	13
2.2	Objetivo general.....	14
2.3	Objetivos particulares.....	14
3	ANTECEDENTES.....	15
3.1	Óxidos metálicos.....	15
3.1.1	Óxido de titanio.....	17
3.1.2	Óxido de zirconio.....	19
3.2	Polimetilmetacrilato.....	21
3.2.1	TiO ₂ -Polímero.....	23
3.2.2	ZrO ₂ -polímero.....	25
4	MARCO TEÓRICO.....	27
4.1	Método sol-gel.....	27
4.2	Alcóxidos metálicos.....	30
4.3	Monómeros.....	31
4.4	Agente acoplante.....	33
4.5	Formación de materiales híbridos.....	33
4.5.1	Preparación de precursores inorgánicos.....	34
4.5.2	Preparación de la fuente orgánica.....	36
4.5.3	Preparación de el agente acoplante.....	37
4.6	Formación de los materiales híbridos.....	38
4.6.1	Formación de el híbrido TiO ₂ -PMMA.....	38
4.6.2	Formación del híbrido ZrO ₂ -PMMA.....	39

4.7	Dispositivos electrónicos (Capacitores y TFTs).....	40
4.7.1	Dispositivos capacitores.....	42
4.7.1.1	Constante dieléctrica.....	42
4.7.1.2	Consideraciones en dieléctricos para uso en capacitores.....	43
4.7.2	Transistores de efecto de campo.....	45
4.7.2.1	Funcionamiento de un transistor de capa delgada (TFT).....	48
4.7.2.2	Modelo del transistor de películas delgadas.	50
5	METODOLOGÍA DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	53
5.1	Precursores y materiales utilizados.....	53
5.2	Procedimiento experimental.....	55
5.2.1	Fuente inorgánica de TiO ₂	55
5.2.2	Fuente inorgánica ZrO ₂	55
5.2.3	Fuente orgánica PMMA.....	56
5.2.4	Preparación del agente acoplante.....	56
5.2.5	Híbrido TiO ₂ -PMMA.....	57
5.2.6	Híbrido ZrO ₂ -PMMA.....	57
5.3	Preparación de muestras.	58
5.3.1	Preparación de muestras de TiO ₂ -PMMA.....	58
5.3.2	Preparación de muestras de ZrO ₂ -PMMA.....	60
5.4	Técnicas de caracterización y descripción de equipos.....	61
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
6.1	Materiales híbridos TiO ₂ -PMMA.....	63
6.1.1	Caracterización de la parte inorgánica TiO ₂	63
6.1.2	Caracterización del híbrido TiO ₂ -PMMA.....	68
6.1.2.1	Homogeneidad a escala macro, micro y nanométrica de los híbridos TiO ₂ -PMMA.....	69
6.1.2.2	Estructura molecular por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	71
6.1.2.3	Determinación de propiedades térmicas y contenido.	74
6.1.2.4	Técnica de transmisión y reflexión de películas híbridas TiO ₂ -PMMA	76
6.1.3	Propiedades ópticas de los híbridos TiO ₂ -PMMA.....	80
6.1.3.1	Variación de Ti(OBu) ₄ a TMSPM:MMA constante.....	81
6.1.3.2	Variación de TMSPM a Ti(OBu) ₄ :MMA constante.....	85

6.2	Materiales híbridos de ZrO ₂ -PMMA	89
6.2.1	Caracterización óptica de la fase inorgánica.....	89
6.2.1.1	Homogeneidad a escala macro, micro y nanométrica de los híbridos ZrO ₂ -PMMA	91
6.2.1.2	Estructura molecular por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	94
6.2.1.3	Determinación de las propiedades térmicas y contenido.....	96
6.2.1.4	Constantes ópticas del híbrido ZrO ₂ -PMMA.....	98
6.3	Caracterización dieléctrica mediante la fabricación de dispositivos capacitores. 102	
6.3.1	Resultados de constante dieléctrica y corriente de fuga para los sistemas de TiO ₂ -PMMA con Ti(OBu) ₄ y TMSPM variable.	106
6.3.1.1	Constante dieléctrica.....	107
6.3.1.2	Constante dieléctrica y corriente de fuga para los híbridos de TiO ₂ - PMMA con Ti(OBu) ₄ variable.....	107
6.3.1.3	Constante dieléctrica y corriente de fuga para los híbridos de TiO ₂ - PMMA con TMSPM variable.....	109
6.3.2	Resultados de constante dieléctrica y corriente de fuga para los sistemas de TiO ₂ -PMMA con Ti(OBu) ₄ y TMSPM variable.	112
6.3.2.1	Constante dieléctrica.....	113
6.3.2.2	Constante dieléctrica y corriente de fuga para los híbridos de ZrO ₂ - PMMA con Zr(OPr) ₄ variable.....	113
6.3.2.3	Constante dieléctrica y corriente de fuga para los híbridos de ZrO ₂ - PMMA con TMSPM variable.....	115
6.4	Dispositivos TFTs.....	118
6.4.1	Fabricación de TFTs	118
6.4.2	Transistores de TiO ₂ -PMMA con Ti(OBu) ₄ variable.	123
6.4.3	Transistores de ZrO ₂ -PMMA con Zr(OPr) ₄ variable.....	129
6.4.4	Transistores de ZrO ₂ -PMMA con TMSPM variable.....	133
6.4.5	Resumen de los dispositivos TFT elaborados con materiales híbridos base PMMA	137
7	CONCLUSIONES	142
8	PERSPECTIVAS.....	144

9 BIBLIOGRAFÍA 145

Lista de Figuras

Figura 1. Proceso de hidrólisis de alcóxidos metálicos al reaccionar con agua (todas las reacciones son probables).	27
Figura 2. Proceso de reacción de moléculas de metales hidrolizados, teniendo como producto condensación de agua y alcohol.	28
Figura 3. Polimerización por radicales libres para PMMA, empleando MMA como monómero y PBO como catalizador.	32
Figura 4. Molécula de TMSPM, 3-trimetoxisilil(propil)metacrilato como agente acoplante, con afinidad hacia los compuestos orgánicos (a través del grupo acrilato) y afinidad a los inorgánicos por el otro lado con los grupos metóxi altamente hidrolizables.	33
Figura 5. Proceso simplificado de hidrólisis y condensación de alcóxido de titanio, excluyendo complejos e hidrólisis y condensación incompleta.	35
Figura 6. Reacción simplificada de hidrólisis y condensación para la red amorfa inorgánica a partir de alcóxido de zirconio.	36
Figura 7. Molécula de MMA y PMMA, lado izquierdo, el monómero reacciona con el catalizador PBO para formar cadenas de PMMA por el método de radicales libres.	37
Figura 8. Reacción de hidrólisis de los grupos metóxi de la molécula de TMSPM en contacto con agua y HCl como catalizador.	37
Figura 9. Esquema de formación del material híbrido, con la incorporación de fases mediante el agente acoplante, permitiendo la interacción vía enlaces covalentes Si-O-Ti.	39
Figura 10. Esquema de formación del material híbrido, con la incorporación de fases mediante el agente acoplante, permitiendo la interacción vía enlaces covalentes Si-O-Zr.	40
Figura 11. Óxidos de alta constante dieléctrica con sus respectivos anchos de banda prohibida, posibles sustitutos de SiO ₂ , en MOSFET y en TFTs.	45
Figura 12. Diferentes estructuras de transistores de efecto de campo, mostrando el arreglo de los diferentes componentes, contacto de compuerta dieléctrica, semiconductor y contactos (fuente-drenador) a) compuerta arriba, contactos abajo (top-gate, bottom-contact), b) compuerta-arriba, contactos-arriba (top-gate, top-contact), c) contactos-	

arriba, compuerta-abajo (Top-contact, bottom gate), d) contactos-abajo, compuerta-abajo (bottom-contact bottom-gate)..... 47

Figura 13. Las tres regiones de operación de los transistores TFTs tipo-n, a) no existe acumulación de cargas, la corriente depende de la conductividad de la película $|V_G| < |V_T|$, formación del canal, por la acumulación de carga $|V_G| > |V_T|$, c) empobrecimiento del canal, zona de saturación, $|V_G| \approx |V_T| > |V_T|$ 49

Figura 14. Curvas características de los transistores, a) curva transferencial corriente del drenador contra voltaje de compuerta, de ésta se obtiene los parámetros razón de encendido $I_{ON/OFF}$, pendiente sub-umbral, S , V_{ON} , la gráfica $I_D^{1/2}$ contra V_G para extraer el V_T , b) I_D contra V_D con incrementos de V_G constantes, llamada familia de curvas o curvas de salida, presentando dos regiones, la lineal, cuando la capa activa tiene comportamiento resistor, cuando el canal no se ha formado, la otra es la región de saturación, cuando el canal esta formado y presenta la zona de empobrecimiento. 50

Figura 15. Obtención de voltaje de umbral V_T y movilidad μ_{FET} por el método de raíz cuadrada de I_{DSAT} 52

Figura 16. Espectros de transmisión y reflexión en diferentes puntos de la muestra de películas de TiO_2 sobre substratos de vidrio, la línea verde muestra el espectro del vidrio para mostrar la homogeneidad en espesor..... 65

Figura 17. Estructura empleada en la simulación óptica de las películas de TiO_2 , empleando las constantes ópticas del substrato n y k , y un modelo SCI basado en oscilador de Lorentz..... 66

Figura 18. Espectros de transmisión y reflexión experimental y calculado de las películas de TiO_2 , línea punteada corresponde a los espectros calculados y línea continua a los experimentales. 67

Figura 19. Constantes ópticas y cálculo de gap, para el TiO_x a 100C como material inorgánico, a) índice de refracción y b) cálculo de gap a partir de k , con $\alpha=4\pi k/\lambda$. 68

Figura 20. Fotografía de la película de TiO_2 -PMMA mostrando la alta transparencia y homogeneidad..... 69

Figura 21. Imagen de TiO_2 -PMMA, Micrografías SEM a) vista superficial, b) sección transversal y c) imagen 3-D de AFM..... 71

Figura 22. Espectro de FT-IR medida por reflexión, e identificación de las bandas características de formación de material híbrido TiO ₂ -PMMA.....	73
Figura 23. Termograma de polvos de TiO ₂ -PMMA, para la determinación de contenido, indicando las tres regiones, determinando, I: solventes II: componente orgánico III: inorgánico.	75
Figura 24. Estructura de el modelo empleado, vidrio como substrato, película híbrida y para la rugosidad es considerada una película de modelo efectivo, compuesta por 50% híbrido y 50% aire, evaluadas mediante la simulación óptica usando el software FilmWizar.	77
Figura 25. Espectro de transmisión y reflexión de las películas de TiO ₂ -PMMA en el rango UV-visible, línea punteada corresponde a los espectros calculados y las líneas continuas a los experimentales, también se gráfica los correspondientes al substrato de vidrio.	78
Figura 26. Constantes ópticas, n y k, correspondientes a la película TiO ₂ -PMMA sobre substrato de vidrio, como resultado de la simulación.	79
Figura 27. Cálculo de ancho de banda prohibida correspondiente a la película TiO ₂ -PMMA.	79
Figura 29. Constantes ópticas de las películas de materiales híbridos TiO ₂ -PMMA con Ti(OBu) ₄ variable a) índice de refracción y b) coeficiente de extinción.	83
Figura 30. Se muestra a) índice de refracción y b) espesor contra contenido de precursor de titania como variable.	84
Figura 31. Espectros de transmisión y reflexión de películas de TiO ₂ -PMMA con TMSPM como variable, mostrando el de mayor y con menor contenido, las líneas punteadas corresponden a los espectros calculados y las líneas continuas a los datos experimentales.	86
Figura 32. Constantes ópticas correspondientes a los materiales híbridos TiO ₂ -PMMA con TMSPM como variable, a) índice de refracción y b) coeficiente de extinción..	87
Figura 33. Se muestran a) índice de refracción y b) espesor contra el contenido de TMSPM como variable.....	88
Figura 34. Espectro de transmisión y reflexión de la película ZrOx, líneas punteadas corresponde a los datos calculados y la línea continua a los datos experimentales..	90
Figura 35. Constantes ópticas n y k de la película de ZrOx, para todo el rango visible...	91

Figura 36. Fotografía de la película híbrida ZrO ₂ -PMMA mostrando la alta transparencia y calidad óptica.	92
Figura 37. Imágenes de las muestras de ZrO ₂ -PMMA, micrografías de SEM a) vista superficial, b) sección transversal y c) imagen de AFM en 3-D	93
Figura 39. Termograma de ZrO ₂ -PMMA mostrando las tres regiones, correspondientes a los contenidos, I) solventes, II) compuestos orgánicos y III) componente inorgánica.	97
Figura 40. Espectro de transmisión y reflexión de la película de ZrO ₂ -PMMA, las líneas punteadas corresponden a los datos calculados y las continuas corresponden a los datos experimentales.....	99
Figura 41. Constantes ópticas, n y k, calculadas a partir de la simulación de los espectros de transmisión y reflexión, correspondientes al material ZrO ₂ -PMMA	100
Figura 42. Gráfico de absorción óptica por energía del fotón al cuadrado, para cálculo de gap óptica, contra energía de fotón.....	101
Figura 43. Estructura genérica transversal de los dispositivos capacitores con contacto común, y contactos superiores depositados por evaporación empleando una mascara para definir las dimensiones.....	102
Figura 44. Vista superficial, donde se aprecian las dimensiones de los contactos, con diámetros de 50, 100, 200, 300, 500 μm.....	103
Figura 45. Sección transversal como método de medición de espesores, a) la muestra con espesor más delgado, b) la muestra de mayor espesor.....	104
Figura 46. Espesores medidos por SEM, para cada una de las series, tanto de TiO ₂ -PMMA y de ZrO ₂ -PMMA con incrementos de las concentraciones de los precursores inorgánicos y del agente acoplante.....	105
Figura 47. Mediciones de capacitancia, de TiO ₂ -PMMA con menor y mayor contenido de Ti(OBu) ₄ de igual área.	106
Figura 48. Valores de constante dieléctrica de híbridos TiO ₂ -PMMA contra el contenido de Ti(OBu) ₄ a diferentes frecuencias de medición.	108
Figura 49. Densidad de corriente contra voltaje de los capacitores de híbridos de TiO ₂ -PMMA con Ti(OBu) ₄ como variable.....	109
Figura 50. Constante dieléctrica a diferentes frecuencias contra concentración molar de TMSPM en los híbridos de TiO ₂ -PMMA.....	111

Figura 51. Densidades de corriente para los materiales híbridos de TiO ₂ -PMMA contra voltaje a diferentes contenidos de TMSPM.	112
Figura 52. Constante dieléctrica a diferentes frecuencias de los materiales híbridos de ZrO ₂ -PMMA contra la concentración de Zr(OPr) ₄ como variable.	114
Figura 53. Densidad de corriente para los materiales híbridos de ZrO ₂ -PMMA contra voltaje a diferentes relaciones molares de ZP.	115
Figura 54. Constante dieléctrica de los híbridos ZrO ₂ -PMMA contra concentración molar de TMSPM a diferentes frecuencias de medición.	116
Figura 55. Densidades de corriente para los materiales híbridos ZrO ₂ -PMMA contra voltaje para diferentes concentraciones de TMSPM	117
Figura 56. Estructura de los dispositivos TFTs, con los siguientes componentes, vidrio como substrato, ITO como contacto de compuerta común, material híbrido como dieléctrico de compuerta, ZnO como capa activa y Aluminio como contactos de fuente-drenador.	119
Figura 57. Fotografía de los dispositivos TFTs son altamente transparentes, solo los contactos de aluminio pueden apreciarse.	120
Figura 58. Sección transversal de los TFTs, mostrando los espesores para cada una de las capas que componen, ITO 150nm, dieléctrico 411nm, ZnO 47nm y aluminio 70nm.	121
Figura 59. Resumen de los parámetros de los dispositivos elaborados con TiO ₂ -PMMA (TBT variable, cuadros), ZrO ₂ -PMMA (ZP y TMSPM variables, círculo y triángulos respectivamente), los espesores y la constantes dieléctricas para cada dispositivo son representados con símbolos sólidos y huecos respectivamente.	122
Figura 60. Procesado de datos para la extracción de parámetros, movilidad μ_{FET} , voltaje de umbral V_T , razón de apagado encendido $I_{ON/OFF}$ pendiente sub-umbral SS , incremento de V_T ΔV_T	123
Figura 61. Curvas transferencial para cada TFT contra voltaje de compuerta, elaborados con TiO ₂ -PMMA a diferentes concentraciones de TBT, dimensiones de $W=500$, $L=40$, donde los símbolos sólidos corresponde a curvas transferencial y símbolos huecos a corriente de fuga.	124

Figura 62. Curvas de salida para el TFTs de TiO ₂ -PMMA con 0.1 de TBT, corriente del drenador contra voltaje de la compuerta, a diferentes voltajes de compuerta, se muestran los parámetros de TFT.....	125
Figura 63. Curvas de salida para el TFTs de TiO ₂ -PMMA con 0.2 de TBT, corriente del drenador contra voltaje de la compuerta a diferentes voltajes de compuerta, se muestran los parámetros de TFT.....	126
Figura 64. Curvas de salida para el TFT de TiO ₂ -PMMA con 0.3 de TBT como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.....	127
Figura 65. Curvas de salida para el TFT de TiO ₂ -PMMA con 1 de TBT como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.	128
Figura 66. Curvas transferencial para cada TFT contra voltaje de compuerta, elaborados con ZrO ₂ -PMMA a diferentes concentraciones de ZP, dimensiones de $W=500$, $L=40$, donde los símbolos sólidos corresponden a las curvas transferencial y los huecos a corriente de fuga.	129
Figura 67. Curvas de salida para el TFT de ZrO ₂ -PMMA con 0.3 de ZP como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.	131
Figura 68. Curvas de salida para el TFT de ZrO ₂ -PMMA con 0.5 de ZP como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.	132
Figura 69. Curvas de salida para el TFT de ZrO ₂ -PMMA con 0.75 de ZP como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.....	133
Figura 70. Curvas transferencial para cada TFT contra voltaje de compuerta, elaborados con ZrO ₂ -PMMA a diferentes concentraciones de TMSPM, dimensiones de $W=500$, $L=40$, donde los símbolos sólidos corresponden a las curvas transferencial y los huecos a corriente de fuga.....	134
Figura 71. Curvas de salida para el TFT de ZrO ₂ -PMMA con 0.3 de TMSPM como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.....	135

Figura 72. Curvas de salida para el TFT de ZrO₂-PMMA con 0.5 de TMSPM como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros calculados el TFT..... 136

Figura 73. Curvas de salida para el TFT de ZrO₂-PMMA con 0.75 de TMSPM como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros calculados para el TFT..... 137

Figura 74. Los voltajes de umbral y el ΔV_T de cada dispositivo, para cada película híbrida empleada como dieléctrico, símbolos sólidos corresponden a los voltajes de umbral y los símbolos huecos a los ΔV_T 138

Figura 75. Razón de encendido-apagado para los TFTs elaborados con materiales dieléctricos híbridos base PMMA, a diferentes relaciones molares. 139

Figura 76. Resumen de movilidades para los dispositivos TFTs elaborados con los materiales dieléctricos base PMMA, para las diferentes relaciones molares. 140

Figura 77. Se muestra en a) Curva transferencial y ajuste lineal para el cálculo de V_T por el método de la raíz cuadrada y en b) las curvas de salida, para la muestra de ZrO₂-PMMA con relación molar de Zr(OPr)₄:TMSPM:MMA 1:0.3:1..... 141

Lista de Tablas

Tabla 1-1. Propiedades características de los polímeros y materiales cerámicos, por las que se diferencian entre sí.....	12
Tabla 3-1. Resumen de materiales inorgánicos empleados en OTFTs, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor empleado, movilidad efectiva, razón encendido-apagado.	17
Tabla 3-2. Resumen de las características de películas de TiO ₂ empleado en OTFT, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor empleado, movilidad efectiva, razón de encendido- apagado.....	19
Tabla 3-3. Resumen de parámetros para dispositivos OTFTs usando ZrO ₂ como dieléctrico, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor, movilidad efectiva, razón de apagado-encendido.....	21
Tabla 3-4. Resumen de OTFTs elaborados con PMMA como material dieléctrico y los parámetros de cada uno, método de depósito, espesor, constante dieléctrica semiconductor, movilidad efectiva, razón encendido-apagado.	22
Tabla 3-5. Resumen de parámetros para dispositivos OTFTs usando TiO ₂ -polímero como dieléctrico, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor, movilidad efectiva, razón de apagado-encendido.....	24
Tabla 3-6. Resumen de parámetros para dispositivos OTFTs usando ZrO ₂ -Polímero como dieléctrico, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor, movilidad efectiva, razón de apagado-encendido.....	26
Tabla 4-1. Se presentan algunos de los alcóxidos metálicos para diferentes grupos de la tabla periódica, con diferentes formulaciones, M-(OR).	30
Tabla 4-2. Materiales ferroeléctricos de alta constante dieléctrica, empleados en la elaboración de nanocompuestos, de alta capacitancia, para almacenamiento de energía.....	44
Tabla 5-1. Relación molar para el conjunto de muestras de TiO ₂ -PMMA con TMSPM variable.....	59
Tabla 5-2. Concentración molar para los híbridos de TiO ₂ -PMMA con Ti(OBu) ₄ variable.	59
Tabla 5-3. Relación molar de los materiales híbridos ZrO ₂ -PMMA con Zr(Opr) ₄ variable.	60

Tabla 5-4. Relaciones molares de materiales híbridos ZrO₂-PMMA con TMSPM

variable..... 61

RESUMEN

En esta tesis se reportan la síntesis, análisis y estudios de los materiales híbridos ZrO_2 -PMMA y TiO_2 -PMMA como materiales dieléctricos. La síntesis de las películas híbridas fue a través de el proceso sol-gel modificado usando propóxido de zirconio (ZP) y butóxido de titanio (TBT) como fuente inorgánica, metil metacrilato (MMA) como fuente orgánica, y 3-trimetoxi-silil-propilmetacrilato (TMSPM) como agente acoplante entre ambas fases. Se varió la concentración molar de las componentes inorgánicas y del agente acoplante. Las películas híbridas fueron depositadas por inmersión-remoción y tratadas térmicamente a 100 °C durante 24 hr. Las características macroscópicas y microscópicas de las películas híbridas, tales como la alta homogeneidad y transparencia, evidencian la formación de una red orgánica-inorgánica entrecruzada. La formación de las películas híbridas fueron confirmadas por las mediciones de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), las cuales, muestran las bandas de absorción asociadas a las fases orgánica e inorgánicas, además, las bandas asociadas a enlaces Si-O-Ti y Si-O-Zr corresponden a la integración entre la fase orgánica e inorgánica a través del agente acoplante. Las mediciones termogravimétricos (TGA) confirman la formación de las películas híbridas. La homogeneidad y morfología superficial a nivel microscópico fue analizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los análisis ópticos de los espectros de transmitancia y reflectancia determinaron las constantes ópticas n y k (índice de refracción y coeficiente de extinción) de las películas híbridas, empleando un modelo físico para simular las capas ópticas híbridas. Los índices de refracción varían desde 1.49-1.75 a 532 nm dependiendo la concentración molar. Se fabricaron dispositivos capacitores empleando películas híbridas como material eléctrico, analizando el comportamiento eléctrico mediante mediciones de C-V y I-V. Los valores de constante dieléctrica fueron mayores al PMMA hasta 3 veces. Las densidades de corrientes mínimas fueron del orden de 10^{-7} A/cm² a 6 V y las corrientes de fuga máxima fueron de 10^{-3} A/cm². Se fabricaron transistores de película delgada (TFTs) transparentes empleando materiales híbridos como compuerta dieléctrica y ZnO como capa activa. Se obtuvieron voltajes de umbral menores a 5 V alcanzando movilidades de $\mu_{FET}=0.4$ cm²/Vs y con una razón encendido-apagado $I_{ON/OFF}=10^5$

ABSTRACT

In this thesis we report the synthesis, analysis and study of the ZrO₂-PMMA and TiO₂-PMMA hybrid materials as dielectric materials. The synthesis of the hybrid films was by a modified sol-gel process using zirconium propoxide (ZP) and titanium butoxide (TBT) as the inorganic source, methyl methacrylate (MMA) as organic source, and 3-trimethoxy-silyl-propyl-methacrylate (TMSPM) as the coupling agent between organic and inorganic phases. The molar concentration of inorganic and coupling agent component were varied. The hybrid films were deposited by dip coating and heat-treated at 100 °C for 24 h. The macroscopic and microscopic characteristics of the hybrids films such as high homogeneity and high transparence evidenced the formation of a cross-linked organic-inorganic network. The hybrid films formation were confirmed by Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR) measurements display absorption bands asociated of organic and inorganics phases, furthermore, the bands asociated of Si-O-Ti and Si-O-Zr bonding corresponding to organic and inorganic integration through coupling agent. The thermogravimetric (TGA) measurements confirms hybrid films formation. The surface morfology and homogeneity of the hybrid films at microscopy level was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images. The optical transmission and reflectance spectra determined the optical constant (refraction index and extinction coefficient) of the hybrid films. The values for refraction index goes from 1.49 to 1.75 at 532 nm depending on molar concentration. Capacitor devices were fabricated using hybrid films as dielectric material, analysing the electric behavior by means of C-V and I-V measurements. The dielectric constant values are are bigger than PMMA even 3 times. The minimum current density was around 10⁻⁷ A/cm² at 6 V and the maximum leakage current was 10⁻³ A/cm². Transparents thin films transistors (TFTs) were fabricated using hybrid materials as dielectric gate and ZnO as active layer. The threshold voltajes were less than 5 V reaching mobilities values of $\mu_{FET}=0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and on-off ratio around $I_{ON/OFF}=10^5$

1 INTRODUCCIÓN

Los sistemas híbridos han sido estudiados ampliamente desde hace varias décadas¹, en un amplio rango de estudios a partir de considerables características, desde mecánicas², ópticas³ y eléctricas⁴, con aplicaciones para la protección ante corrosión⁵, abrasión⁶, desgaste⁷ e incluso en la implementación en dispositivos electrónicos⁸. La gran variedad de usos y aplicaciones de los materiales híbridos es posible debido a su simplicidad en la elaboración e implementación. Su diseño va de acuerdo con las necesidades, es decir, de una manera simple puede elaborarse un material híbrido que cuente con las características apropiadas para cada requerimiento⁹. Por que, dependiendo de los materiales iniciales, se obtendrán resultados diferentes, las características varían entre las magnitudes de cada uno de los componentes⁴. El correcto empleo de los componentes, así como de sus cantidades constituyentes permitirá tener el control en los materiales híbridos⁷. Si los materiales puros no cumplen con los requerimientos de hoy en día, es posible mejorarlos, la incorporación de un nuevo material que complemente en propiedades, es una solución². El uso y combinación de materiales con propiedades complementarios han sido estudiados. La selección de los materiales a fusionar tienen que tener propiedades apropiadas para la creación de un nuevo material, que en sí, será resultado de la unión de las características de cada componente¹⁰. Las características únicas de un material híbrido como resultado de una apropiada mezcla de materiales (inteligentemente seleccionados) permite tener una mejora de los componentes iniciales⁴. Presentan características más allá que cada uno de los componentes por si solos, esto lo hace ser atractivo para tener un amplio rango de aplicaciones, que materiales aislados, son incapaces de satisfacer¹. Así, el uso de materiales que cuentan con propiedades muy distintos uno al otro, han sido empleados para la elaboración de materiales híbridos⁹. Un ejemplo de ellos son los materiales cerámicos y los poliméricos, presentando características totalmente diferentes¹¹. Por un lado los cerámicos como materiales inorgánicos han sido parte de los materiales multifuncionales ampliamente utilizados por el hombre, desde épocas memorables¹. Materiales cerámicos tales como SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, HfO₂, etc., presentan características muy importantes, que destacan por

tener muy buenas propiedades mecánicas², eléctricas⁴, como aislantes térmicos y eléctricos, una estabilidad química y térmica resistentes a la abrasión, degradación, oxidación, corrosión y a ácidos^{12,13}. Estos óxidos inorgánicos presentan excelentes propiedades dieléctricas y aislantes, así como también muy buena calidad óptica, con alto índice de refracción y alta transparencia en el rango visible^{14,15}. Los materiales orgánicos por otro lado presentan características opuestas o con características en desventaja comparadas con los cerámicos¹⁶, Presentan baja estabilidad térmica y pobres propiedades mecánicas, y sensiblemente degradables en algunos casos³, tienen en común algunas características, como por ejemplo, son resistentes a los ácidos y con alta transparencia en el rango visible, pero con desventajas, no son resistentes a ciertos solventes (acetonas) y presentan bajo índice de refracción¹⁷, Pero presentan unas mejoras importantes con respecto a los óxidos inorgánicos, alta resistencia al impacto, flexibilidad y tenacidad a la fractura¹⁸. La diferencia más grande entre ambos materiales está en su procesamiento, mientras en los materiales poliméricos se pueden moldear y procesar a bajas temperaturas, con la opción de uso a gran escala, lo cual permite abaratar los costos¹⁹. En cambio, los óxidos se utilizan procesos de alta temperatura, de manera complicada y costosa para el uso a gran escala. Así para la generación de películas delgadas se han empleado procesos de alta temperatura o equipos de alto vacío para la evaporación, abrasión laser, erosión catódica, etc., que limitan el área de aplicación y lo hace un proceso de alto costo por el equipo sofisticado²⁰.

La electrónica orgánica transparente flexible es un área emergente, con procesos de baja temperatura y bajo costo pero con posibles aplicaciones en grandes áreas²¹. Esto lo hace requerir de un proceso simple donde los materiales finales se elaboren con simplicidad, compatibles con sustratos flexibles y transparentes, escalables a grandes áreas²². Por lo tanto existe una necesidad de elaborar materiales que cumplan con los requerimientos y eviten procesos costosos o de alta temperatura²³. Los materiales híbridos presentan propiedades únicas, que van más allá de sus componentes²⁴. Los materiales híbridos tendrán un sin fin de aplicaciones, tantas como los materiales existentes, además del proceso de síntesis, serán los resultados finales²⁵. La preparación de un material híbrido a partir de dos materiales cerámico-polímero, mediante el proceso sol-gel ha sido

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

ampliamente usado desde varias décadas atrás^{1,7,26}. El proceso sol-gel se emplea a baja temperatura y permite el control de las fases en todo momento, permitiendo integración de los compuestos de nano a gran escala¹⁵. La formación de un material híbrido depende de la escala de los componentes presentes del material, siendo la homogeneidad el resultado de esta integración dominada por la integración de las fases²⁷. La integración de dos materiales inmiscibles por su naturaleza, no sería posible con una simple mezcla, por lo que un agente acoplante entre ambas fases es imprescindible⁴. Entre más fuerte sean los enlaces entre ambas fases mejor será la calidad y homogeneidad del material híbrido²⁸. Existe en la literatura el uso de diferentes agentes acoplantes, pero para el caso en estudio, el que mejor interacción presenta, debido a su afinidad por los compuestos orgánicos e inorgánicos es el TMSPM²⁹. La molécula del material tiene un silano que puede interactuar con los óxidos inorgánicos y por el otro extremo el acrilato, afín al MMA³⁰. Los materiales híbridos han sido ampliamente estudiado para los sistemas SiO₂-PMMA^{4,7,8,10-12,24,26-30}, TiO₂-PMMA^{3,10,12,15,18,24,31} y ZrO₂-PMMA^{6,12,16-18,32,33}. Los cuales han tenido como meta mejorar las características del polímero, destacando sus propiedades mecánicas^{2,7}, dieléctricas⁴ y ópticas^{6,8}. Para ello han utilizado el método sol-gel en síntesis del material híbrido, usando la parte inorgánica, como nanopartículas^{6,12,31,32}, nanocristales¹⁷, nanotubos³⁴, nanowhiskers⁷. Los materiales presentan aglomeración o pérdida de luz por dispersión debida a la mala incorporación de las fases^{35,36,37,38,39}. Los usos de los materiales inorgánicos, que pretenden complementar las propiedades de los polímeros, no son eficientes, si no existe, una correcta interacción de las fases⁷. Así, las interacciones que van desde fuerzas débiles, como van der Waals o enlaces de hidrógeno, hasta enlaces fuertes como los covalentes o iónicos^{1,40}. Si existe separación de fases es producto de una deficiente interacción entre las fases presentes, donde predominan las fuerzas entre las mismas fases. Para obtener una correcta incorporación es necesario que un agente acoplante tenga una fuerte interacción con ambas fases permitiendo obtener materiales homogéneos a nivel molecular, con la presencia de enlaces covalentes lo hace un material más estable²⁸. En esta tesis se presentan materiales homogéneos con buena calidad óptica, sin pérdida de luz por dispersión y con una excelente integración de fases a escala nanométrica³⁰. La obtención de materiales dieléctricos homogéneos permite extender su aplicación en dispositivos

electrónicos donde la calidad de material tiene un alto impacto evitando fallas por defectos como la rugosidad, aglomeraciones, separaciones de fases y huecos⁴. Las propiedades de aislamiento eléctrico son inherentes en la mayoría de los polímeros, han sido exploradas para ciertas aplicaciones, como restringir y proteger las corrientes que fluyen a través de los conductores soportando altos campos eléctricos sin sufrir fallas⁴¹. Comparados con aislantes inorgánicos los dieléctricos basados en materiales poliméricos ofrecen ventajas en la manufactura, tales como, bajo costo, peso ligero y baja temperatura de procesamiento, con respecto de los materiales inorgánicos^{4,30}. La facilidad de procesamiento y manejabilidad permiten una diversa viabilidad para depositarlos por técnicas sencillas, como el método de centrifugado o spin-coating, impresión de tinta, así como el depósito por inmersión, compatibles con grandes áreas^{1,4,30}. Además de presentar estos materiales únicas posibilidades de variar sus propiedades, eléctricas, ópticas, térmicas y mecánicas, a través de la modificación química de sus estructuras⁷. El PMMA como material polimérico ha sido utilizado como material dieléctrico para dispositivos en la electrónica orgánica flexible⁴¹. Pero tiene ligeras deficiencias como es la baja constante dieléctrica, pero esta característica así como las propiedades mecánicas y ópticas pueden ser mejoradas incorporando un material inorgánico como es el TiO₂ y el ZrO₂ como ejemplos de materiales de alta- k ^{42,43}. Con una incorporación de fases inorgánicas con constante dieléctrica mayor al polímero, es posible aumentar la del material híbrido final, manteniendo las características aislantes y de homogeneidad con superficies suaves y libres de agujeros⁴.

1.1 Dispositivos electrónicos

Recientemente se han incrementado notablemente los trabajos sobre transistores orgánicos de película delgada (OTFT), porque pueden ser la vía para varias prometedoras aplicaciones como inversores⁴⁴, transpondedor de radio frecuencia de bajo costo, biosensor, transistor controlador de pixeles en pantallas flexibles⁴⁵, identificación de radiofrecuencia (RFID)⁴⁶, tarjetas inteligentes⁴⁷, consumibles electrónicos y en la

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas electrónica flexible en general⁴⁸ Los OTFTs para pantallas han sido amplia y recientemente estudiados por su alto potencial para aplicación en grandes áreas⁴⁹, bajo costo y compatibles con la electrónica flexible⁵⁰. Se han estudiado dispositivos con PMMA ($k=2.6$) como material dieléctrico, obteniendo muy buenos resultados⁵¹. Los estudios de OTFT fueron enfocados principalmente en materiales semiconductores orgánicos, de los cuales deben tener al menos el desempeño de TFTs con a-Si (silicio amorfo) como capa activa⁴⁹. Los TFTs tradicionales sufren continuamente voltajes de operación altos, debido a las bajas movilidades de cargas en los semiconductores orgánicos⁴³. Similar a los TFTs convencionales, el dieléctrico de compuerta (gate dielectric) juega un rol importante en el desempeño de los dispositivos OTFTs^{41,44,46}. Debido a la interface formada entre las capas del dieléctrico y el semiconductor, las propiedades tanto cristalinas como eléctricas así como la movilidad efectiva de campo son afectadas⁴⁵. Se han realizado muchos intentos para obtener alta capacitancia con dieléctricos reduciendo el espesor o incrementando la constante dieléctrica k para producir bajos voltajes de operación de los OTFTs⁴⁷. Debido a la alta densidad de portadores inducidos en la interface dieléctrico-semiconductor por dieléctricos de alta- k , los voltajes de operación pueden ser reducidos sin tener que reducir la longitud del canal del TFT⁵⁰. Dieléctricos de alta- k han sido empleados para reducir los voltajes de operación, demostrando que, es posible usando este concepto⁴⁹. Estos materiales inorgánicos de alta- k ⁵² como HfO₂ ($k=22-25$)⁵³, Al₂O₃ ($k=9$)⁵⁴, Ta₂O₅ ($k=23$)⁵⁵, CeO₂ ($k=23$)⁵², TiO₂ ($k=41$)⁵⁶, ZrO₂ ($k=15-25$)⁵⁷, etc., son usualmente depositados con procesos caros, área limitada o incompatibles con substratos flexibles por procesos de sinterizados a altas temperaturas. Los métodos de depósito de estos óxidos son usualmente, evaporación de vapor químico (CVD)⁵³, evaporación por haz de electrones (e-beam), erosión catódica (sputtering)⁵⁶, deposición de capas atómicas (ALD)⁵⁸, plasma-mejorado ALD (PEALD)⁵⁹, los cuales requieren equipos caros y sofisticados, limitados a áreas pequeñas, por otro lado se han depositado por anodización y por sol-gel, pero requieren altas temperaturas de sinterizado^{60,61}. Los híbridos cerámicos-polímeros son los más prometedores candidatos como dieléctricos de alta- k para aplicaciones en OTFTs^{43,52}, donde la baja temperatura de procesamiento y compatibilidad con semiconductores orgánicos son esenciales^{43,45,47}. Para una completa realización de tecnología OTFTs

flexibles, es esencial desarrollar dieléctricos base-polímeros que puedan ser fabricados por una vía fácil de proceso en solución⁴⁵. Los dieléctricos híbridos para OTFTs deben cumplir los siguientes requerimientos⁴⁹:

- Los dieléctricos de compuerta deben de ser fabricados por un proceso fácil, tal como inmersión (dip coating), centrifugado (spin coating), impresión (inkjet printing).
- La superficie debe ser suave (baja rugosidad), capaz de inducir un buen crecimiento y ordenamiento del semiconductor a crecer sobre el dieléctrico.
- Los dieléctricos deben de tener al menos 100 nm de espesor, para evitar los agujeros en el dieléctrico y otros defectos, para mantener las propiedades aislantes cuando se crece en un patrón de metal de compuerta o electrodos de decenas de nanómetros.
- Alta capacitancia es requerida por lo que es necesario materiales con alta- k para inducir alta densidad de portadores en el canal y así permitir una operación a voltajes bajos de TFTs.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánico, vía sol-gel es una solución viable y más prometedora para satisfacer los requerimientos antes mencionados^{8,52,62}. El método sol-gel, permite obtener materiales híbridos a partir de fuentes orgánicas e inorgánicas, pero para lograrlo no es tan simple como parece¹. Los materiales por sol-gel, producen normalmente materiales porosos, baja densidad y con solventes residual por una deficiente condensación, a bajas temperaturas. Para reducir estos efectos es necesario tener absoluto control del proceso⁴. Algunos dieléctricos compuestos de cerámico-polímero donde el cerámico se incorpora como nanopartículas han sido utilizados^{43,47,50}, éstos nanocompositos dieléctricos, presentan rugosidad superficial, altas corriente de fuga y producen baja razón de corriente apagado-encendido^{47,50} ($I_{ON/OFF}$). Es bien sabido que, se ha logrado tener un buen desempeño de OTFTs a bajos voltajes de umbral, debido a una alta capacitancia, la baja rugosidad dieléctricos híbridos y la morfología del crecimiento del semiconductor⁶². Si se obtienen materiales híbridos con buena incorporación de fases, el material orgánico estará favorecido con las características del

material inorgánico, presentando propiedades únicas y mejoradas⁴ Una apropiada selección de precursores, así como también, una adecuada interacción y dispersión de fases, permite obtener materiales homogéneos, baja rugosidad, transparentes y libres de defectos³⁰ Esto permite crear una buena interface dieléctrico semiconductor, haciéndolo compatible tanto con materiales orgánicos como con inorgánicos⁸ Así la obtención de materiales híbridos vía sol-gel con alta- k homogéneos y transparentes de baja rugosidad, merecen ser considerados por su gran potencial para satisfacer las necesidades de la electrónica flexible de bajo costo compatible con procesos de baja temperatura y grandes áreas^{4,8,30,52,62}.

1.2 Componentes

En el área de ciencias de materiales es importante conocer los tipos de materiales que existen, una clasificación muy general: los polímeros, cerámicos, semiconductores, metales y compósitos. Presentando cada uno de estos grupos características muy distintivas que lo hacen diferenciarse uno del otro. El comportamiento y la naturaleza presentes en cada uno de ellos les permite tener propiedades muy distintas, siendo consideradas a menudo para aplicaciones específicas. Nos enfocaremos en el grupo de los materiales poliméricos y cerámicos (particularmente en óxidos) los cuales la unión de estos da lugar al grupo de los compósitos⁶³ Los materiales compósitos son materiales heterogéneos producto de una mezcla de materiales, la mayoría a escala micro o macrométrica⁶⁴ Los materiales híbridos (derivado de compósitos), son considerados cuando al menos una fase presente se encuentra a escala nanométrica⁶⁵ Dependiendo de la integración de los componentes pueden presentar interacciones débiles o fuertes⁶⁶ La calidad de los materiales híbridos cambian dependiendo de los componentes (calidad y tamaño), disponibilidad y la ruta de procesamiento¹

1.1.1 Polímeros

Los polímeros con propiedades muy nobles presentan ventajas de procesamiento, en base a bajo costo, bajas temperaturas de formación, baja densidad, alta resistencia dieléctrica, aislante térmico y eléctrico y altamente transparentes (PMMA)⁴¹ Los polímeros están conformados por macromoléculas basadas en unidades estructurales repetitivas (monómeros). Están compuestos principalmente de C, N, H, Si, F, O, por ejemplo, nylon, celulosa, policarbonato, acrílicos. Siendo relativamente estables a temperatura ambiente y regularmente estables a bajas temperaturas. Los polímeros pueden presentarse amorfos o semicristalinos dependiendo del material y el arreglo de las cadenas. Los polímeros cristalinos presentan entre 40-70% de fracción cristalina, debido a lo complicado de ordenar cadenas de gran tamaño. La mayoría de los polímeros presentan en su estructura polimérica lineal, teniendo enlaces covalentes a lo largo de las cadenas y enlaces débiles (Van der Waals y enlaces de hidrógenos) entre cadenas¹ Los polímeros entrecruzados pueden presentar enlaces covalentes entre cadenas, permitiendo a éstos tener mejor comportamiento mecánico, térmico y químico, comparados con los lineales. Los polímeros presentan como características principales aislamiento térmico y eléctrico, con alta resistencia dieléctrica, alta transparencia en el rango visible como el policarbonato y el polimetilmetacrilato¹² A diferencia de los cerámicos son flexibles y muy tenaces, presentan facilidad de procesamiento a bajo costo, compatible con bajas temperaturas y grandes áreas. El PMMA como material polimérico orgánico presenta características superiores a otros polímeros, presentando la mejor transparencia óptica, mayor a la del vidrio¹⁶. Siendo un compuesto utilizado para remplazarlo debido a la alta calidad óptica y ligereza, teniendo los más altos valores en peso-desempeño, con densidad muy baja y alto rendimiento en sus aplicaciones. Con una resistencia muy buena al impacto, pero con la desventaja que puede rayarse fácilmente, limitándolo en ciertos aspectos⁴⁰

1.1.2 Cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos constituidos por metales y no metales (óxidos, nitruros, carburos, etc.) que incluyen minerales de arcilla, cementos y vidrios⁶⁷ Se trata de materiales/minerales que son aislantes térmicos y que a elevada temperatura y en ambientes agresivos, son más resistentes que los metales y los polímeros. Desde el punto de vista mecánico, son duras y resistentes pero frágiles⁴⁰ Sus enlaces interatómicos, pueden ser de carácter iónico, o bien de carácter predominantemente iónico con carácter parcial covalente. Las cerámicas se pueden presentar en forma vítrea, mono-cristalina, poli cristalina o combinaciones de algunas de ellas. Estos materiales tienen dos características importantes, por un lado, su capacidad de resistir al calor y por otro, su resistencia al ataque químico que son debidas sustancialmente a la fortaleza del enlace entre sus átomos que les confiere un alto punto de fusión, dureza y rigidez. El término “cerámica” proviene de la palabra griega “keramikos”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción. Los óxidos metálicos particularmente presentan características muy atractivas, con propiedades mecánicas muy superiores a los polímeros, pero con la limitación de la fragilidad. Los óxidos presentan una alta transmitancia, alto índice de refracción⁶⁸ y constante dieléctrica muy superior a los polímeros⁵³ Teniendo como características mecánicas de alta dureza, resistentes a la abrasión, desgaste y estabilidad gran estabilidad química y térmica⁶⁹ Los óxidos metálicos como el TiO_2 y ZrO_2 son ampliamente utilizados, presentan diferencias en magnitudes pero con buenas propiedades ópticas⁷⁰, con índices de reflexión altos⁷¹, propiedades mecánicas, resistentes a la abrasión y desgaste³², y como parte de los materiales con alta- k han sido postulados para la electrónica como posibles sustitutos del SiO_2 como material dieléctrico⁵² Estas características que tienen como compuestos cerámicos son ampliamente utilizados para mejorar propiedades de plásticos y materiales orgánicos^{3,15,16,32}.

1.1.3 Compósitos

Son materiales compuestos producto de la unión de dos o más fases, compuesta por una matriz continua y una fase dispersa (refuerzo o modificador) cuyas propiedades son obtenidas a partir de la combinación de las propiedades de los constituyentes individuales⁶³. Por lo que los materiales compósitos pueden presentar matriz metálica, cerámica o polimérica, con fases dispersas usualmente como fibras o partículas⁶⁴. Existen materiales compósitos a escala nanométricas, micro y macro, la interacción entre los compuestos definirán la homogeneidad a diferentes escalas⁶⁶. Sus características varían dependiendo de las propiedades de los materiales constituyentes, teniendo un amplio rango de aplicaciones⁶⁹. Se puede tener la unión de materiales con distintas propiedades, por ejemplo, aprovechando la baja densidad de polímeros y las propiedades mecánicas de las fibras se puede obtener un ligero material pero reforzado mecánicamente. Obteniendo ventaja de las características de cada compuesto para formar uno solo, los cuales son ampliamente utilizados a gran escala, normalmente empleadas para mejorar propiedades mecánicas de compuestos cerámicos, aleaciones, fibras, etc., con la incorporación de plásticos o resinas, principalmente en industria automotriz y aeronáutica. Otro grupo actualmente de moda son los nanocompuestos donde la incorporación de las fases se lleva a escalas nanométricas, pero con una separación de fases o diferenciables entre sí⁷². Presenta a diferencia con los materiales híbridos, donde la incorporación de fases, se da a un grado mayor, en donde las fases son casi imposibles diferenciar, dando la impresión de que es un nuevo material^{4,30}.

1.1.4 Materiales híbridos

Los materiales híbridos son derivados de los materiales compuestos pero a diferente escala, teniendo más allá de la suma de las propiedades de los constituyentes^{4,7}. Es una combinación de dos o más materiales en una geometría y escala predeterminada, a

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

diferencia de los compósitos, para considerarlo híbrido orgánico-inorgánico por lo menos uno de sus componentes esté presente con un tamaño de orden nanométrico^{1,8}. Dentro de la definición de los materiales híbridos se encuentra la suma de los constituyentes, más forma, más escala, proporcionando no solo la adición física de las fases, sino, la interacción entre ambas fases que puede determinar el desempeño del material final⁶⁶. Una clasificación para los materiales híbridos está dada por los tipos de enlace presentes en el material, como producto de las interacciones presentes en las fases. Clase I: los enlaces químicos son débiles debido principalmente por interacciones de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, producto de balances de comportamiento hidrofóbico-hidrofílico donde las fases no están bien distribuidas. Clase II: predominantemente enlaces fuertes, presentando enlaces covalentes, iónicos, iónico-covalente o coordinados, como resultado de una apropiada distribución de fases siendo más homogéneos y estables.

Los materiales orgánicos e inorgánicos disponibles son muchos, lo que hace tener un amplio campo de aplicación dependiendo las características de cada compuesto²⁵. Teniendo grandes características y propiedades completamente diferentes entre sí, como los podemos ver en la Tabla 1-1, Los materiales inorgánicos tienen una amplia ventaja sobre los polímeros, en sus características físicas y químicas¹. Resaltando las propiedades mecánicas, dieléctricas con una alta estabilidad térmica y química. Dentro de las desventajas de los óxidos, son los altos costos por las altas temperaturas, además, para la aplicación de películas se necesitan procesos diferentes a en bulto.

Tabla 1-1. Propiedades características de los polímeros y materiales cerámicos, por las que se diferencian entre sí.

Propiedades	Material orgánico polímero	Material inorgánico cerámico
Naturaleza de enlace	Covalente [C-C], Vander der Waals, enlaces de H	Iónico o covalente
T_g (transición vítrea)	Baja (-100-200 °C)	Alta (>200 °C)
Estabilidad térmica	Baja (<350, excepto poliamidas, 450 °C)	Alta (>>100 °C)
Densidad	Baja (0.9-1.2)	Alta (2 - 4)
Índice de refracción	Bajo (1.2-1.6)	Alto (1.15-2.7)
Propiedades Mecánicas	Elasticidad, flexibilidad, plasticidad	Dureza, resistencia, fragilidad
Hidrofobicidad, permeabilidad	Hidrofilico Hidrofóbico Permeable a los gases	Hidrofilico Baja permeabilidad a los gases
Propiedades electrónicas y magnéticas	Aislante a conductor No magnético	Aislante a semiconductor Magnéticos
Procesabilidad	Alta (moldeado, fundido, películas delgadas por solución) a baja temperatura y presiones	Baja para polvos (sinterizado, fundido, dispersión en solución) Alta (por sol-gel) similar a polímeros

2 OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

Los estudios de sistemas híbridos para aplicaciones dieléctricas, se desarrollan a partir de que el PMMA presenta características apropiadas para su aplicación en la electrónica, es un buen candidato para ser aplicado en tecnologías de bajo costo y aplicaciones de baja temperatura y áreas grandes. Las propiedades mecánicas bajas, lo hace susceptible a rayado y desgaste, presenta sensibilidad a altas temperaturas con una $T_g=105^\circ\text{C}$. Otro punto importante es que presenta una constante dieléctrica baja de 2.9-3.2 comparado con el SiO_2 que es de 3.9. Pero presenta una calidad óptica inigualable, flexibilidad, resistencia al impacto, con buen comportamiento aislante y una resistencia dieléctrica muy alta. Tomando en cuenta sus características permite tener una alta posibilidad de mejorar las propiedades de el PMMA con la incorporación de un compuesto cerámico que subsane las deficiencias. Así los óxidos de zirconio y de titanio, se postulan como candidatos para mejorar las propiedades mecánicas, ópticas y dieléctricas del PMMA. El principal problema de los dispositivos TFTs es el alto voltaje de operación, este puede ser reducido si se utiliza un dieléctrico de alta- k (>6) la incorporación de un material cerámico permite incrementar la constante dieléctrica. Por lo cual se propone la incorporación de estos compuestos para obtener un material híbrido homogéneo libre de precipitados y defectos, con incremento en estabilidad térmica, y propiedades dieléctricas, mecánicas y ópticas mejoradas. El método sol-gel nos permite obtener materiales híbridos a bajas temperaturas con proceso fácil de bajo costo y compatible con aplicaciones a grandes áreas.

2.2 Objetivo general

Obtener y caracterizar recubrimientos híbridos con buenas propiedades dieléctricas para incorporación en dispositivos electrónicos.

2.3 Objetivos particulares

- Síntesis y preparación de los sistemas híbridos TiO_2 -PMMA y ZrO_2 -PMMA con homogéneos.
- Elaboración de depósitos de recubrimientos híbridos por dip coating sobre diversos sustratos de vidrio, silicio e ITO con buena adherencia al sustrato, para el análisis de propiedades.
- Caracterización y análisis de los sistemas híbridos evaluando sus propiedades ópticas por la técnica de T y R.
- Identificación y análisis de la formación de moléculas y enlaces entre los híbridos por espectroscopia de infrarrojo.
- Elaboración de los dispositivos electrónicos para la evaluación de las propiedades eléctricas de los materiales híbridos, como lo son; constante dieléctrica y la corriente de fuga.
- Elaboración de transistores de efecto de campo para la aplicación y evaluación de los materiales híbridos en los dispositivos.

3 ANTECEDENTES

Los sistemas SiO₂-PMMA han sido ampliamente estudiados por el grupo de trabajo, donde se han identificado sus características estructurales y evaluado sus propiedades, permeables²⁹ ópticas^{28,30}, mecánicas^{7,27} y dieléctricas^{4,8} para diferentes aplicaciones. Esta información ha sido base para ampliar el estudio a diferentes sistemas híbridos, con el PMMA como material orgánico base y la sustitución del SiO₂ como fuente inorgánica por otro óxido que presente características superiores, ha sido implementado. De esta manera surgió la idea de estudiar los sistemas con TiO₂ y ZrO₂ debido a que éstos óxidos presentan características mecánicas², ópticas^{6,33,36} y dieléctricas^{52,56,57} muy atractivas. Los sistemas TiO₂-PMMA and ZrO₂-PMMA han sido utilizados en como sistemas híbridos con enfoque a propiedades mecánicas^{6,32,34}, dieléctricas^{73,74,75}, protección a la corrosión^{76,77,78} y la mayoría en aplicaciones ópticas^{79,80,81,82}

3.1 Óxidos metálicos

Desde miles de años, los materiales inorgánicos, tales como vidrios o cerámicos, fueron preparados de fuentes sólidas aplicando procedimientos de alta temperatura. Los materiales usados naturalmente ha sido empleando molienda de precursores sólidos, tienen que ser sinterizados a altas presiones y temperaturas⁸³ Particularmente los óxidos cerámicos y vidrios han tenido mucho interés desde siglos atrás, por su estabilidad térmica y química. Fueron comúnmente preparados por la mezcla de minerales óxidos, con aditivos para encontrar la correcta composición. Las altas temperaturas son generalmente necesarias cuando se usan polvos como fuente, para reaccionar es necesario que los componentes fundan para formar el material final²⁵

Muchos dispositivos modernos o aplicaciones requieren formas específicas, o acoplar a otros materiales pero que no son compatibles con las altas temperaturas de

procesamiento. Por lo que algunos productos cerámicos no están disponibles para aplicación de tecnología de polvos, por ejemplo, películas delgadas. Por lo que el clásico método de reacción en estado sólido tiene ciertas desventajas⁸³

- Como son altas temperaturas y largos tiempos de reacción.
- No se pueden obtener morfologías específicas, como películas delgadas.
- La combinación con materiales orgánicos o biomateriales para formar materiales híbridos orgánicos-inorgánicos.

Los óxidos han sido empleados como materiales dieléctricos en dispositivos electrónicos pero con equipos que no usan el sistema tradicional directamente, pero que si lo hacen de manera indirecta. Las películas delgadas pueden ser depositadas por métodos auxiliados con equipos ofreciendo alta calidad, como lo son la evaporación por haz de electrones (e-beam)⁸⁴, erosión catódica (sputtering), los cuales requieren alto vacío y previa preparación de blancos sólidos como fuente de material. Los depósitos de vapor químico (CVD)⁵³, depósito de capas atómicas (ALD)⁵⁸ y plasma mejorado ALD (PEALD)⁵⁹, requieren precursores para la realización de los depósitos, que se realizan a relativamente baja temperatura, pero algunas requieren tratamientos posterior al depósito, pero tienen limitación de área y no permiten formación de materiales híbridos. El material dieléctrico por excelencia usado en la electrónica ha sido el SiO₂ crecido térmicamente, a 1000 °C. El método sol-gel permite obtener materiales cerámicos, vidrios, óxidos⁸⁵ y procesar materiales híbridos con amplio control de las fases *in situ*. Una gran ventaja de éste método es la facilidad y simplicidad de aplicación, a bajo costo y baja temperatura, completamente escalable a grandes áreas¹. Los materiales óxidos como lo son el Al₂O₃, Ta₂O₅, TiO₂, ZrO₂, además de tener índices de refracción altos, estabilidad y propiedades mecánicas superiores a los polímeros, son parte de un grupo de alta-*k*⁵², propuestos como posibles sustituyentes del SiO₂ como dieléctrico en dispositivos MOSFET. Han sido empleados en OTFTs obteniendo resultados como se presentan en la Tabla 3-1. Enfocándose en técnicas que producen películas de alta calidad, pero que no son totalmente compatibles a bajas temperaturas, bajo costo y grandes áreas⁴⁸

Tabla 3-1. Resumen de materiales inorgánicos empleados en OTFTs, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor empleado, movilidad efectiva, razón encendido-apagado.

Material	Método	Espesor (nm)	k	Semiconductor	μ (cm ² /Vs)	$I_{ON/OFF}$	Ref.
SiO ₂	Térmico	100	3.9	Pentaceno	.003	5x10 ²	86
HfO ₂	Sol gel	20	11	Pentaceno	0.13	5x10 ³	87
HfO ₂	Anodizado	40,85	21,22	Pentaceno	2.2x10 ⁻²	10 ³	87
Al ₂ O ₃	Erosión catódica	270	7	Pentaceno	0.2	2x10 ⁵	88
Al ₂ O ₃	Anodizado	60	9	Pentaceno	0.2		89
Ta ₂ O ₅	e-beam	120		Pentaceno	0,15	10 ³	90
Ta ₂ O ₅	e-beam	100	21	P3HT	0.02		91
Ta ₂ O ₅	Anodizado	34		Pentaceno			90
Ta ₂ O ₅	anodizado	86-188	23-27	Pentaceno	0.36	10 ⁴	92

3.1.1 Óxido de titanio

Debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, el dióxido de titanio es el material fotocatalítico por excelencia⁹³. 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 estable⁹⁴. Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica, considerable dureza, estimada en el rango 15-20 GPa, son transparentes en el espectro visible, birrefringentes y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos (2.5 - 2.65)²⁰. El óxido de titanio (IV) es por naturaleza el pigmento blanco más utilizado habitualmente en el mundo. Sus propiedades fotoeléctricas y fotoquímicas son otro foco activo de investigación. Cuando presenta una pequeña deficiencia de oxígeno, TiO_{2-x} ($x \approx 10^{-2}$) es un semiconductor de tipo n de un

color azul oscuro, manifiesta comportamiento muy reductor que es bastante utilizado en la descomposición fotoasistida de moléculas orgánicas a CO_2 y H_2O y se utiliza sobre todo en purificación de aguas residuales, como bactericida e, incluso, en el tratamiento del cáncer¹³ También se han descubierto propiedades hidrofílicas y oleofílicas del TiO_2 irradiado con luz ultravioleta que permite utilizarlo en recubrimientos anti-humedad y auto-limpieza. La mayoría de los polvos catalizadores comerciales de titania son una mezcla de rutilo y anatasa. Para ciertas reacciones fotocatalíticas y no foto-inducidas dicha mezcla es lo mejor⁹³ La anatasa es más activa que el rutilo para la foto-oxidación de O_2 , pero no necesariamente para todos los procesos fotocatalíticos.

Dependiendo del proceso de crecimiento del TiO_2 , presenta dos importantes fases, anatasa y rutilo. Además posee la más alta constante dieléctrica de los óxidos binarios (80-110) debida a la fuerte polarización y correspondiéndole un bajo ancho de banda prohibida (3.2-3.5) para fases cristalinas⁹⁵. La estructura anatasa es inestable presenta una baja constante dieléctrica y transforma a temperaturas de 600 °C a fase rutilo la cual es más estable termodinámicamente con la más alta constante dieléctrica⁵⁶ La elevada permitividad dieléctrica de este material permite que, en forma de capa de pocos nanómetros de espesor, sea uno de los mejores candidatos a reemplazar el SiO_2 en la compuerta de los transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET)⁵² Pero es limitado por su pequeña ancho de banda prohibida y otros inconvenientes como múltiples estados de oxidación Ti^{3+} y Ti^{4+} permitiendo enlaces Ti-O proveedores de caminos para corrientes de fuga. En la Tabla 3-2, se muestra el resumen de películas policristalinas y amorfas de TiO_2 para la implementación en dispositivos electrónicos como material dieléctrico, usando las técnicas de anodización, sol-gel y erosión catódica (sputtering), obteniendo para esta última una constante dieléctrica de 41, pero no con buenos resultados en TFTs. Otros han logrado obtener películas amorfas con una constante dieléctrica de 27. Tener materiales de alta- k no garantiza un buen desempeño de dispositivos electrónicos. El método sol-gel que puede ser la solución para evitar equipos caros y sofisticados, prescinde de alto vacío, sin limitaciones para extender a grandes áreas, compatibles con sustratos flexibles, pero produce películas de baja calidad con respecto a los otros métodos de alto vacío. Los valores de movilidad

presentados en la Tabla 3-2, presentan movilidad bajas, comparadas con otros dieléctricos, esto es debido a la interfaz creada entre dieléctrico-semiconductor, una alta capacitancia, crea un número mayor de portadores a menor voltaje, pero esto no implica que los defectos en la interfaz se minimicen. La calidad del semiconductor depende de la superficie si existen defectos entre en la interfaz, produce atrapamiento de cargas, y con ello disminuyendo la movilidad efectiva del dispositivo.

Tabla 3-2. Resumen de las características de películas de TiO₂ empleado en OTFT, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor empleado, movilidad efectiva, razón de encendido-apagado.

Ref.	Material	Método	Espesor (nm)	k	Semiconductor	μ (cm ² /Vs)	I _{ON/OFF}
⁹⁶	TiO ₂	Erosión catódica	97	41	P3HT	5x10 ⁻³	102
⁹⁷	TiO ₂	Anodizado			Pentaceno	0.15	
⁹⁷	TiO ₂	Anodizado			PTAA	<10 ⁻⁵	
⁹⁸	TiO ₂	Sol-gel		27	P3HT	3.73x10 ⁻³	101

3.1.2 Óxido de zirconio

El óxido de zirconio es muy atractivo por sus propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas. Es utilizado ampliamente para implantes dentales así como para protección a la corrosión⁷⁶, protección a desgaste y abrasión. La zirconia pura se presenta en tres formas polimórficas en función de la temperatura⁹⁹, monoclinica alrededor 1100 °C, tetragonal a 2370 °C y cúbica arriba del punto de 2680 °C. Y a diferencia de otros materiales cerámicos, es un material que presenta una resistencia muy alta a la propagación de grietas o rupturas. Además posee un índice de expansión térmica muy elevado, por lo que es comúnmente usado para unir cerámica y acero. Un alto índice de refracción (2.15-2.18) y un amplio rango de transparencia en el visible e infrarrojo, ha sido empleado para

guiador de luz. La zirconia forma parte de las piedras preciosas como una de las más bellas y atractivas por su semejanza visual al diamante. El ZrO_2 es un óxido metálico estable con constante dieléctrica alta ($k=15-25$) con un ancho de banda prohibida alto (5.8 eV)¹⁰⁰ Para aplicación en dispositivos electrónicos, la forma amorfa de ZrO_x es necesaria o preferida por encima de la estructura policristalina, debido a la ausencia de fronteras de grano en la película reduce defectos y con ello una disminución de la corriente de fuga¹⁰¹ Ha sido reportado que el ZrO_2 tiene la corriente de fuga más bajas, una alta transparencia y presenta buena adhesión con sustratos plásticos flexibles. La limitante para el uso en dispositivos electrónicos siguen siendo los procesos complicados y de alto costo, limitados al área y con la necesidad de tratamientos posteriores¹⁰² Los depósitos realizados son procesos de baja temperatura relativamente, compatibles con sustratos flexibles. Usan de equipos caros y sofisticados, incluso el uso de alto vacío, limitados a una área en específica, que los hace semicompatible para una escala industrial encareciendo los procesos¹⁰³ El sol-gel es un proceso completamente compatible con dispositivos de electrónica orgánica flexible a bajo costo, baja temperatura, pero la limitante es la calidad de los materiales finales, con baja densidad debido a una cierta porosidad inherente al proceso¹⁰⁴ Esa porosidad puede ser sustituida por material orgánico, así es como los compósitos trabajan, una completa integración permite obtener materiales menos porosos y de mejor calidad. En la Tabla 3-3 se muestran algunos dispositivos OTFTs con el ZrO_2 empleado como dieléctrico, pero por métodos de alta calidad y aun así los resultados no son los mejores, obteniendo movilidades bajas. Esto es debido al atrapamiento de carga provocado por los defectos creados en la interfaz dieléctrico-semiconductor, por ello se ha empleado el uso de modificadores de superficie, para mejorar la interfaz.

Tabla 3-3. Resumen de parámetros para dispositivos OTFTs usando ZrO_2 como dieléctrico, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor, movilidad efectiva, razón de apagado-encendido.

Ref.	Material	Método	Espesor (nm)	k	Semiconductor	μ (cm^2/Vs)	$I_{ON/OFF}$
¹⁰⁵	ZrO_2	e-beam	250		Pentaceno	0.12	10^4
⁵⁷	ZrO_2	Sputtering	40		CuPc	0.0014	5×10^1
¹⁰⁶	ZrO_2	PEALD	120-135	15.6- 33	Pentaceno	0.003- 0.048	10^3 - 10^4

3.2 Polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero termoestable elaborado por la polimerización del metil metacrilato como monómero, es un plástico transparente, incoloro, con un excelente periodo de vida en condiciones ambientales, es amorfo por naturaleza debido a los grupos laterales voluminosos. Es resistente a muchos químicos pero es soluble en solventes orgánicos como cetonas, hidrocarburos clorados y ésteres. Es uno de los pocos polímeros que puede de-polimerizarse vía térmica recuperándose casi todo el monómero³⁷ La claridad óptica es la principal característica, desde aplicación en lentes de contacto hasta ser 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 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 entre otros, que ayuda a mejorar sus propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión^{7,32,77}. El PMMA considerado como material de baja- k ha sido empleado como material dieléctrico, por su compatibilidad con procesos de bajo costo, baja temperatura y con la electrónica flexible transparente¹⁰⁷ Su compatibilidad con materiales semiconductores formando buena interfaz debido a su baja rugosidad lo hace un material con alto potencial, pero su baja constante dieléctrica lo limita para un buen desempeño en dispositivos. En la Tabla 3-4, se muestran una revisión

de dispositivos usando el PMMA como dieléctrico obtenido con procesos fáciles y de bajo costo. Un incremento en la constante dieléctrica con la incorporación de una fase de alta- k es una de las soluciones, pero sin perder homogeneidad ni baja rugosidad es necesario. En la Tabla 3-4 se presentan los parámetros para OTFTs con PMMA como material dieléctrico. Los valores de movilidad varían desde $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pero se obtienen buenos resultados con movilidades cercanas a $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ mayores a los valores obtenidos por los óxidos presentados anteriormente. Esto es debido a que las interfaces entre materiales orgánicos, presentan menos defectos, y con ello un mejor acarreo de cargas.

Tabla 3-4. Resumen de OTFTs elaborados con PMMA como material dieléctrico y los parámetros de cada uno, método de depósito, espesor, constante dieléctrica semiconductor, movilidad efectiva, razón encendido-apagado.

Ref.	Material	Método	Espesor (nm)	k	Semiconductor	μ (cm^2/Vs)	$I_{\text{ON/OFF}}$
⁹⁰	PMMA	Spin coating	330		Pentaceno	0.32	10^5
⁵¹	PMMA	Spin coating		2,6	Pentaceno	0.01	10^4
¹⁰⁸	PMMA	Plasma polimerizado	100	2.5- 2.9	Pentaceno	0.08	10^4
¹⁰⁹	PMMA	Inkjet printing	520-550		P3HT	0.02- 0.04	10^3
¹⁰⁹	PMMA	Inkjet printing	520-550		PQT-12	0.06- 0.08	10^3
¹¹⁰	PMMA	Sping coating	300	3.1	Pentaceno	0.24	10^4
¹¹¹	PMMA	Sping coating	560	3.2	Pentaceno	0.153	10^4
¹¹²	PMMA	Sping coating	600-900	3.6	P(ND120D-T2)	0.2-0.45	10^6 - 10^7
¹⁰⁷	PMMA	Sping coating	30-50		F8T2	0.005	10^2

¹¹³	Derivado PMMA	Sping coating	P3HT	0.001	10 ¹
----------------	------------------	------------------	------	-------	-----------------

3.2.1 TiO₂-Polímero

Los sistemas de TiO₂-PMMA han sido reportados, presentando mejores propiedades ópticas⁸⁰ principalmente con un incremento del índice de refracción^{8,71,79}, pero la incorporación de la parte inorgánica ha sido en forma de nanopartículas^{12,35,42,71}. Con un índice de refracción de 2.2-2.5 es uno de los más altos con una transparencia en todo el rango visible y ha sido empleado para formar materiales híbridos con índice de refracción alto, para aplicación en la optoelectrónica^{3,15,81}. La adición de nanopartículas en matrices poliméricas o la formación de partículas *in situ*, pone en riesgo la calidad óptica. La aglomeración de las nanopartículas y puede favorecer la pérdida de luz por dispersión. Los trabajos base TiO₂-PMMA presentan pérdida de luz o heterogeneidad⁷² por la incorrecta dispersión de fases. Con la adición de titania logran mejorar la estabilidad térmica del polímero obteniendo temperaturas de 500-650 °C, que es mayor a la degradación de la parte orgánica (400 °C para el PMMA)⁶⁹. Los resultados mostrados en aplicaciones ópticas logran obtener valores de índice de refracción de los compuestos TiO₂-PMMA desde 1.65-1.83, incluso mayor a 2¹⁵. Para alcanzar esos valores sacrifican un poco la baja rugosidad y pérdida de calidad óptica por la presencia de zonas no homogéneas y aparecen otros defectos superficiales. Los materiales compuestos con TiO₂ han sido más reportados, presentando un resumen en la Tabla 3-5, los TFTs no han sido precisamente con PMMA como material orgánico. El dieléctrico Ti-M, usan etóxido de titanio como precursor y es mezclado con metacrilato como material orgánico, obteniendo muy buenos resultados con movilidad de 0.2-0.29 cm²V⁻¹s⁻¹. Otros compuestos que modifican la superficie del TiO₂ para mejorar la interfaz entre dieléctrico-semiconductor es el Octadecyltrichlorosilane (OTS). También se usa polímero como soporte de nanopartículas, poly-4vinylphenol (PVP) k=4.3 con el que usan TiO₂

como nanopartículas desde 0-15% de TiO₂ variando k de 4.3 hasta 11.6 pero con rugosidad de hasta 31nm. Obteniendo valores de movilidad cercanas a $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ siendo un valor bueno, tomando en cuenta que el semiconductor es tipo-p. El nanocompósito con TiO₂-PMMA con MAA (ácido metacrilato) presenta rugosidad de 2.3 nm. Para obtener mejores resultados la homogeneidad del dieléctrico y una superficie suave libre de rugosidad permitirá una mejor interfaz dieléctrico-semiconductor y con una reducción de corriente de fuga.

Tabla 3-5. Resumen de parámetros para dispositivos OTFTs usando TiO₂-polímero como dieléctrico, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor, movilidad efectiva, razón de apagado-encendido.

% n p	Materia l	Método	Espesor (nm)	k	Semiconducto r	μ (cm ² /Vs)	I _{ON/OF} F	Ref
	TiO ₂ - PMMA- co-MAA	Sol gel	1800- 1900		Pentaceno	0.13	10 ⁵	114
	TiO ₂ - MAA	Sol gel Dip coating	25-150	7,32 -9	Pentaceno	0.2-0.29	10 ⁵	115
	TiO ₂ - OTS	anodizado			Pentaceno	0.25		52
	TiO ₂ - OTS	Anodizad o			Pentaceno	3.5x10 ⁻⁵		52
0- 15	TiO ₂ - PVP	Spin coating		11.6	Pentaceno	<10 ⁻⁵	10 ³	47
4- 6	TiO ₂ - PVP	Spin coating	480-510	7.2- 7.8	Pentaceno	0.51	10 ⁷	43
	TPC	Spin coating	110	5.2	Pentaceno	0.105	10 ³	116
0-	TiO ₂ -	Inkjet	450-490	4.8-	Pentaceno	0.23-	10 ³	50

5	PVP	printing	6.8	0.58
---	-----	----------	-----	------

3.2.2 ZrO₂-polímero

Los materiales híbridos de ZrO₂-PMMA tienen potencial para aplicaciones, debido al mejoramiento de las propiedades ópticas de el polímero³³, dieléctricas⁷⁴, mecánicas³² y estabilidad térmica⁷⁷. Este sistema ha sido ampliamente reportado, empleando la zirconia, como nanopartículas⁶, nanocristales¹⁷ y nanotubos³⁴, pero esto puede producir pérdida de luz, y la calidad óptica se ve mermada por la dispersión^{16,17}. Los sistemas TiO₂/ZrO₂/PMMA han sido reportados, presentando principalmente aumento en el índice de refracción y estabilidad térmica^{18,31}. Los sistemas ZrO₂-PMMA reportados presentan mejoras en índice de refracción³³, estabilidad térmica y haciendo más énfasis en las propiedades mecánicas^{32,34,77}, con mejoras en la resistencia al desgaste, abrasión y rayado³², comportándose mejor que los híbridos elaborados con TiO₂ y SiO₂. Con aplicaciones como protección a la corrosión^{76,78}, de este tipo de sistemas, se obtienen muy buenos resultados. Y no tan buenas en propiedades dieléctricas de compósitos de ZrO₂-PMMA debido a que la zirconia como nanopartículas no desarrolla la sinergia óptima^{73,74,75}. La mayoría de éstos sistemas emplean ZrO₂ como nanopartículas o muestran películas no homogéneas^{6,32,34,73,74} con dispersión de luz^{6,16,17,77}. En aplicación de dispositivos electrónicos, no se ha utilizado ZrO₂-PMMA pero si algunos compuestos parecidos (Tabla 3-6). Con ZrO₂ y polímeros, obteniendo resultados considerablemente buenos. El dieléctrico Zr-M, usan Propóxido de Zirconio como precursor y es mezclado con metacrilato como material orgánico, obteniendo muy buenos resultados con movilidad de 0.22-0.21 cm²V⁻¹s⁻¹. También el caso de la incorporación poly-A-metil-estireno (PaMS) como polímero obteniendo movilidades alrededor de 1 cm²V⁻¹s⁻¹ alcanzando a los TFTs de a-Si actualmente empleados en pantallas. Los buenos resultados se deben a la buena interface entre dieléctrico semiconductor, libre de defectos con rugosidad < 1 nm.

Tabla 3-6. Resumen de parámetros para dispositivos OTFTs usando ZrO₂-Polímero como dieléctrico, método de depósito, espesor, constante dieléctrica, semiconductor, movilidad efectiva, razón de apagado-encendido.

Material	Método	Espesor (nm)	k	Semiconductor	μ (cm ² /Vs)	I _{ON} /I _{OFF}	Ref.
Zr-M	Sol-gel Spin and dip coating	25-150	5.2 5.3 9	Pentaceno	0.21-0.12	10 ⁴	¹¹⁵
ZrO ₂ -PaMs	Erosión catódica	50		Pentaceno	0.9-1.2	10 ⁶	¹¹⁷
ZrO ₂ -OTS	e-beam	250		Pentaceno	0.66	10 ⁵	¹⁰⁵

4 MARCO TEÓRICO

4.1 Método sol-gel

El método sol-gel ha sido utilizado para desarrollar materiales óxidos a partir de alcóxidos metálicos, para la preparación de manera simple a temperatura ambiente¹ Este método es ampliamente usado para la elaboración de materiales nanocompositos y híbridos ofreciendo control de las fases en todo momento²⁵.

Es un método de química suave para sintetizar usualmente materiales inorgánicos, como vidrios y cerámicos a partir de medios líquidos⁷⁰ Siendo el más prometedor para la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos con una apropiada dispersión de la parte inorgánica en la matriz orgánica⁴

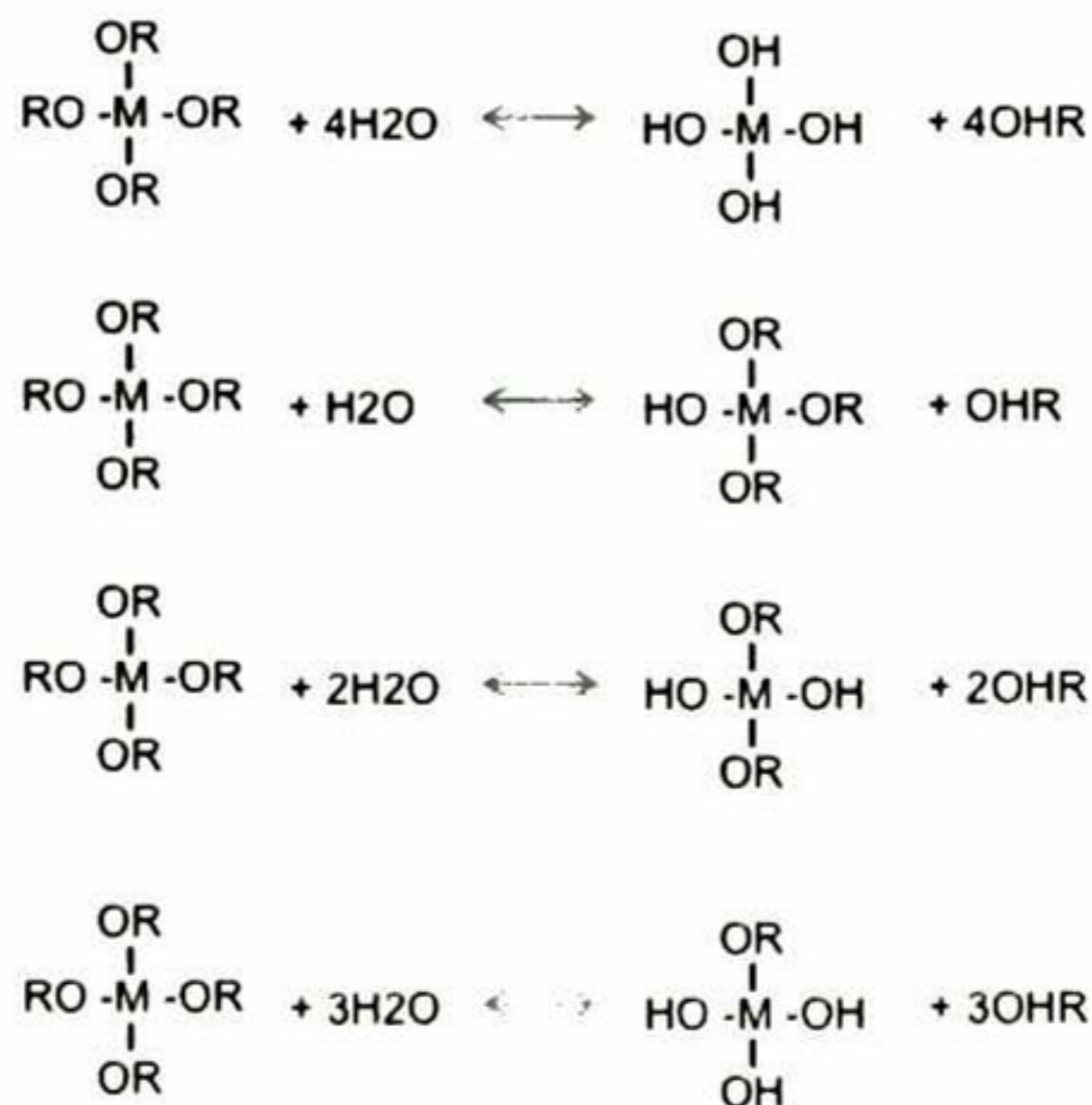


Figura 1. Proceso de hidrólisis de alcóxidos metálicos al reaccionar con agua (todas las reacciones son probables).

En una mezcla de precursores inorgánicos en solución alcohólica permite la generación de óxido metálico por la hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico $M(OR)_4$ donde M es cualquier metal Si, Ti, Zr y la R es un grupo alquilo. El proceso sol gel se da cuando un alcóxido metálico reacciona con agua para formar un hidróxido metálico, para luego condensar formando secuencias de enlace metal-oxido-metal con liberación de agua y alcohol. La química de sol gel consta de dos pasos, el primero llamado hidrólisis, ver Figura 1, donde el grupo R del alcóxido metálico $M(OR)_4$ es sustituido por OH quedando $M(OH)_4$, el segundo paso es la policondensación, ver Figura 2, la cual toma lugar cuando alguna de las dos sub reacciones es llevada a cabo $M(OH)_4 + M(OH)_4$ produce $M-O-M + 4(H-O-H)$ donde condensa agua ó donde $M(OR)_4 + M(OH)_4$ produce $M-O-M + R-OH$ condensación de alcohol¹¹⁸ Para eso hay que tomar en cuenta el grupo R que puede representar a un cadena alquilo como metil, etil, isopropil, terbutil etc., debido a que la naturaleza de ese grupo juega un rol muy importante en la velocidad de reacción de la hidrólisis.

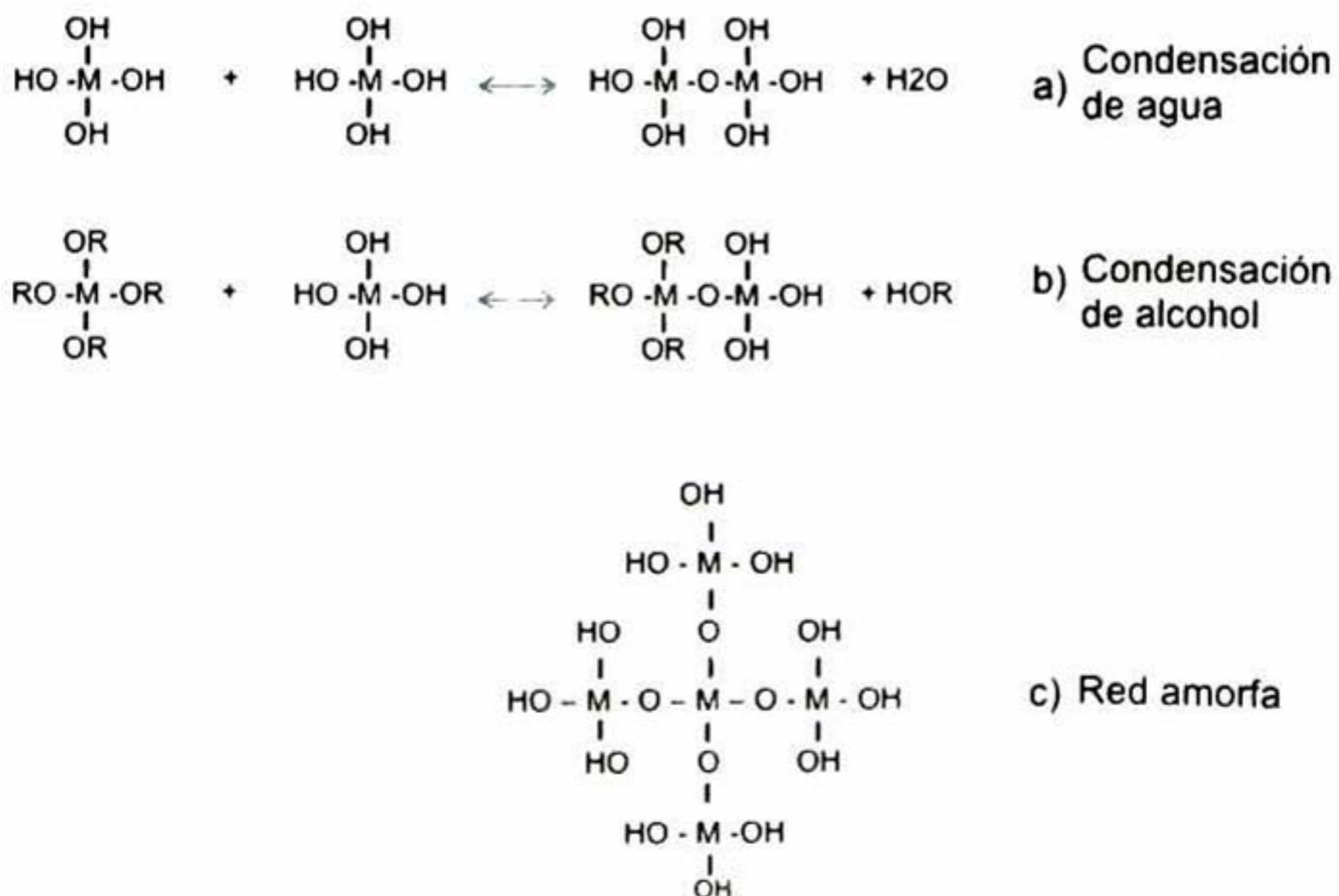


Figura 2. Proceso de reacción de moléculas de metales hidrolizados, teniendo como producto condensación de agua y alcohol.

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

En general los grupos pequeños como el metil o etil permiten tener reacciones rápidas de hidrólisis. Como en el caso de etóxido de titanio $Ti(OC_2H_5)_4$ es mucho más reactivo que el butóxido de titanio $Ti(OC_4H_9)_4$, donde incluso puede gelar al contacto con el oxígeno. La hidrólisis se realiza con la adición de agua, pero este proceso es simulando la idealidad, ya que también puede pasar que la hidrólisis sea parcial como se muestra en la Figura 1, donde puede no hidrolizar todas las moléculas del alcóxido. Pero las moléculas una vez hidrolizadas pueden reaccionar con moléculas de hidrólisis incompletas generando en estos casos condensación de alcohol. La condensación e hidrólisis son procesos lentos dependiendo de la reactividad de los precursores, por eso es necesario en la mayoría de los casos la adición de un catalizador para controlar la velocidad de reacción. Con un control de PH es posible cambiarlo de ácido a básico, permitiendo también el control de tamaño de fases. Para la condensación es necesario aplicar temperatura para promover la densificación y la correcta extracción de solventes.

Los materiales elaborados por sol gel, no tienen la calidad, en bulto ni tampoco en película comparadas con las elaboradas por evaporación erosión catódica o por ALD, esto es debido a una porosidad inherente al proceso⁶⁷ La condensación de solventes como parte de el proceso de densificación permite una reducción de volumen, si la eliminación de solventes no es sustituido por otro material que llene ese vacío, el resultado será un material con porosidad. Para contrarrestarla los materiales pueden ser mezclados con polímeros, estos tienen como característica, la movilidad de sus cadenas cuando tienen la suficiente temperatura para excitarlas. Un reacomodo de las cadenas puede llenar los vacíos generados por la evaporación de solventes. Si una cadena polimérica crece al mismo tiempo que la red inorgánica crece y condensa solventes, existe una probabilidad de que un reacomodo de cadenas y ramificaciones eliminen poros. El PMMA como material polimérico es hidrofóbico, puede ayudar a la eliminación de los solventes desplazándolos con mayor facilidad⁷ Mejorando la calidad de las películas con una disminución de solventes residuales y una película más densa donde las cadenas poliméricas, sustituyan los poros. Una modificación de este proceso donde se permita la formación de una red inorgánica, una red polimérica entrelazada por una agente acoplante in situ es posible¹¹⁹

4.2 Alcóxidos metálicos

Los alcóxidos metálicos son compuestos en los cuales los elementos metálicos están unidos a grupos de hidrocarburos a través de un oxígeno¹²⁰ La solución alcohólica de metales o semi-metales $M(OR)_n$ donde M es un elemento formador de red como el Si, Ti, Zr, Al, B etc., y R es típicamente un grupo alquilo. Los compuestos alcóxidos son usados como precursores para formar cerámicos por el método sol gel¹¹⁷ La elección de los precursores depende de la disponibilidad así como la reactividad de los mismos, para los que presentan R más grandes, ver Tabla 4-1, como el Buⁿ (n-Butóxido) hacen más estables a los precursores.

Tabla 4-1. Se presentan algunos de los alcóxidos metálicos para diferentes grupos de la tabla periódica, con diferentes formulaciones, M-(OR).

Alcóxido Metálico	Formulación
Grupo I	LiOBu ¹
Grupo III	Al(OEt) ₃
	Al(OPr ¹) ₃
	Ga(OEt) ₃
	Ga(OPr ¹) ₃
Grupo IV	Si(OEt) ⁴
	Sn(OMe) ₄
Elementos de transición	Cr(OBu ¹) ₄
	V(OMe) ₄
	V(OEt) ₄
	Fe(OPr ¹) ₃
	Fe(OBu ¹) ₃
	Ti(OMe) ₄
	Ti(OEt) ₄
	Ti(OPr ⁿ) ₄
	Ti(OBu ⁿ) ₄

	Ti(OPr ⁱ) ₄
	Zr(OMe) ₄
	Zr(OEt) ₄
	Zr(OPr ⁱ) ₄

La reactividad aumenta Si<Zr<Ti por lo que los reactivos como Ti (OEt)₄, el etóxido de titanio, es bastante reactivo gelando al contacto con el oxígeno, siendo necesaria una manipulación de la atmósfera. También es muy común usar agentes acomplejantes para retardar las reacciones de los alcóxidos de titanio como para los Ti(OEt)₄ etóxido de titanio⁶⁹ El n-butóxido de titanio puede usarse en aire como ambiente, debido a que es un poco más estable debido al tamaño del radical alquilo. Pero sin duda debe estar libre de agua para evitar una gelación casi instantánea. Los precursores de Zirconia por otro lado son más estables y menos reactivos como es el Zr(OPri)₄, isopropóxido de Zirconio, empleado para el desarrollo experimental de esta tesis, de preferencia evitar el contacto con el agua.

4.3 Monómeros

El monómero es la unidad más pequeña para la formación una macromolécula si estos se unen entre sí, pudiendo formar cadenas lineales o entrecruzadas. Es la unidad mínima que conforman los polímeros y que es la unidad que se repite a lo largo de las cadenas. La polimerización de los monómeros, pueden formar homo-polímeros si el monómero es el mismo o co-polímeros si se da la polimerización de dos o más monómeros diferentes. La forma de promover la polimerización puede ser por adición o por polimerización por radicales libres¹²¹ Esta última parece ser más eficaz, al suceder como una reacción en cadena, cuando un iniciador produce centros de crecimiento. La polimerización del PMMA se lleva a cabo por el método de radicales libres utilizando PBO como iniciador. La polimerización por radicales libres presenta tres etapas principalmente como se puede ver la Figura 3 de manera simplificada.

- **Iniciación:** el peróxido de benzoílo se descompone con la temperatura para dar 2 radicales, en esta reacción los electrones del enlace oxígeno oxígeno son desapareados creando sitios activos. Estos sitios activos promueven la ruptura del doble enlace de carbono en el monómero, subsecuente unos a otros, generándose radicales libres.
- **Propagación:** la generación de radicales libres por el rompimiento del doble enlace carbono los hace reactivos, por lo que monómero con monómero se unen el extremo del otro promueve la adición consecutivamente, promoviendo el crecimiento de las cadenas linealmente en algunos casos.
- **Terminación:** Para que se dé la terminación, dos radicales libres reaccionan unos con otros, esto ocurre cuando dos cadenas cierran el ciclo.

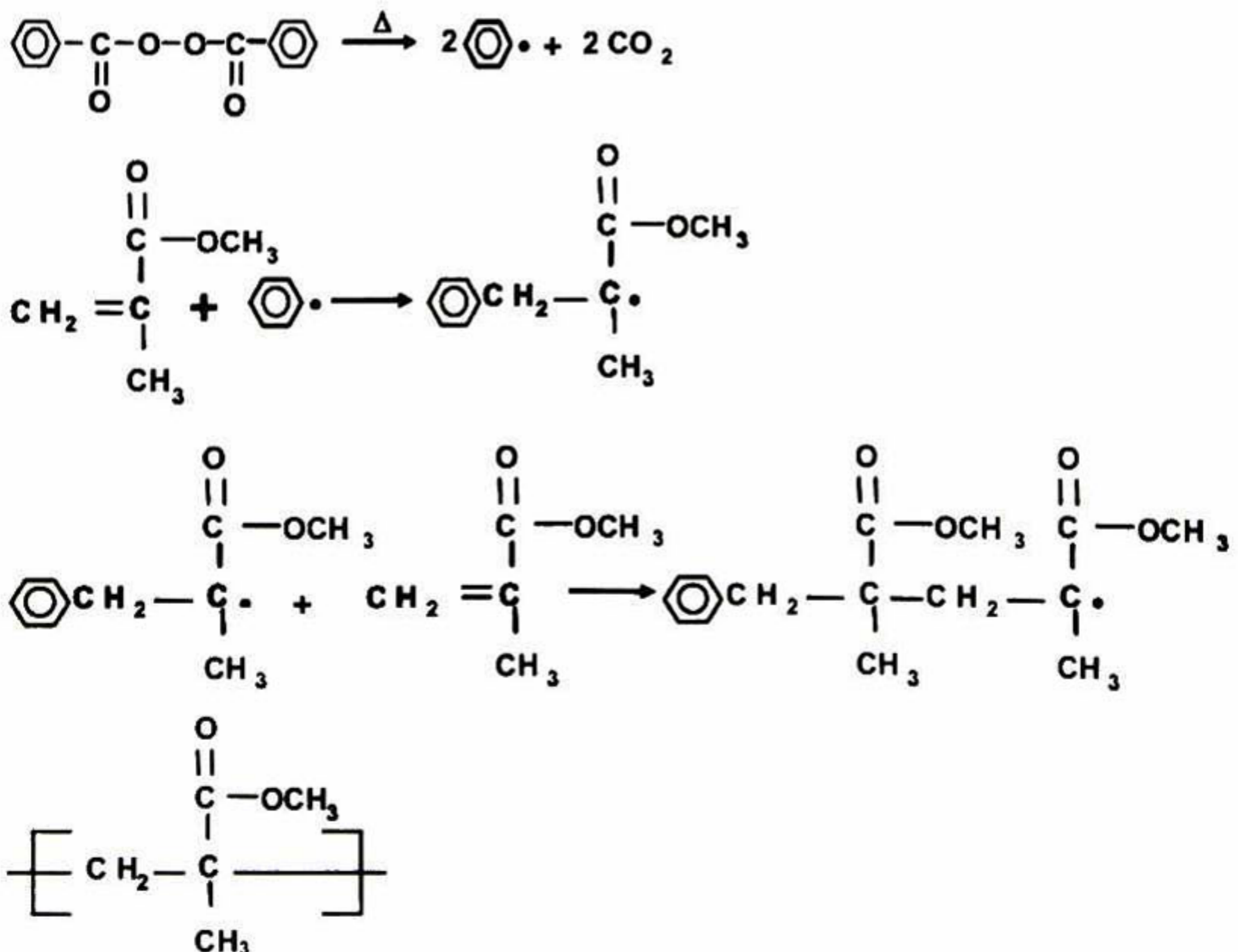


Figura 3. Polimerización por radicales libres para PMMA, empleando MMA como monómero y PBO como catalizador.

4.4 Agente acoplante

Desde que surgió la necesidad de crear materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, donde estos compuestos por naturaleza son inmiscibles entre sí, es necesario utilizar un compuesto que sea capaz de entrelazar ambas fases¹⁸. Los agentes organo(alcóxi)silanos utilizados como acoplantes que son moléculas con extremidades compuestas por una parte un molécula de silano ligado a través de enlaces Si-C al compuesto acrílico²⁸. En la presente investigación se utilizó el TMSPM cuya estructura molecular, ver Figura 4, permite que tenga afinidad por un extremo con los materiales cerámicos el grupo trialcoxisilil polimerizable e hidrolizable, y por el otro extremo el grupo metacrilato polimerizable⁴. Este acoplante es uno de los que mejor resultados da para la formación de un material híbrido⁴⁰ y tiene la capacidad de formar enlaces covalentes entre las fases orgánicas e inorgánicas⁷. La formación de enlaces covalentes permitirá la incorporación de materiales orgánicos e inorgánicos inmiscibles³⁰.

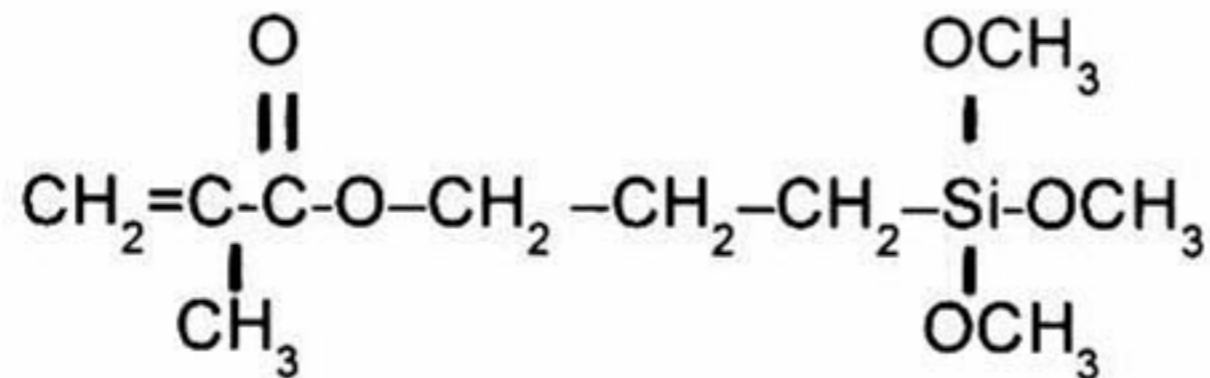


Figura 4. Molécula de TMSPM, 3-trimetoxisilil(propil)metacrilato como agente acoplante, con afinidad hacia los compuestos orgánicos (a través del grupo acrilato) y afinidad a los inorgánicos por el otro lado con los grupos metóxi altamente hidrolizables.

4.5 Formación de materiales híbridos

Una correcta integración de fases por compuestos orgánico-inorgánico para producir materiales nanocompositos o híbridos, no ha sido nada fácil, como se puede ver en los resultados obtenidos por otros grupos de trabajo^{6,18}. El no tener un agente acoplante para incorporar fases inmiscibles por naturaleza, en algunos casos como, la incorporación de compuestos inorgánicos en forma de nanopartículas, nanocristales, nanowiskers,

nanorolls, etc., conlleva la alta probabilidad de la aglomeración³⁴ La mayoría de nanocompositos obtenidos con la incorporación de cerámicos ex-situ presentan pérdida de calidad óptica y una homogeneidad a escalas mayores^{73,74}. La mejor manera de utilizar compuesto inorgánico cristalino para una mayor sinergia de los materiales acoplados, es hacerlo in-situ la cual previene una aglomeración debido a que las partículas están pre dispersas¹²² Si se quiere obtener una mayor homogeneidad a escala nanométrica con compuestos totalmente enlazados fases con fases, es imprescindible el uso de un agente acoplante que presente afinidad por ambas fases. Lo mejor es incorporar las fases orgánicas e inorgánicas a escala molecular esto asegura que se puede tener control a esta escala con el apropiado uso de precursores³⁰ La formación de los materiales híbridos a partir de una ruta de sol gel modificada, empleando la formación de una red amorfa inorgánica y la polimerización in situ a partir de un monómero, permite la formación de materiales híbridos homogéneos con control en la integración de fases dispersas⁴ La polimerización de un material orgánico, al mismo tiempo que se crea una red inorgánica usando un alcóxido metálico pueden darse in situ con una polimerización y condensación entrecruzando ambas fases a través del agente acoplante²⁸

4.5.1 Preparación de precursores inorgánicos

Se prepara el alcóxido metálico para la hidrólisis antes de la incorporación con el componente orgánico y el agente acoplante. Lo explicado en el apartado 4.1 de manera general, se habla del proceso de hidrólisis y condensación un alcóxido utilizando agua y catalizador, además de temperatura para llevar una apropiada condensación, con la eliminación de solventes producto de las reacciones¹¹⁷. La parte inorgánica para la formación del de TiO₂-PMMA se realiza describiendo de manera breve la reacciones. Aunque la hidrólisis y condensación para el óxido de titanio son complicadas y complejas, se presenta de manera general el esquema de reacción en Figura 5. $Ti(OBu)_4 + 2H_2O$ produce $TiO_2 + 4BuOH$ la reacción normal para describir el proceso de generación de óxido de titanio involucra agua. Debido a la alta reactividad del alcóxido de titanio la

presencia de agua genera la reacción inminente de polimerización y gelación del precursor, formando complejos¹¹⁹. La manera de evitar este problema conocido por su alta reactividad se han empleado agentes complejantes para reducir la aceleradas reacciones, así, tener control de las fases, pero esto hace tener un contaminante y algunas veces es imposible removerlo. Por lo que para lograr un apropiado control de la componente inorgánica se evita el agua, y solo se utiliza etanol anhidro como solvente y ácido nítrico como catalizador. La alta reactividad del alcóxido hace posible que el etanol actúe como fuente de grupo hidroxilo OH⁻ y pueda llevarse a cabo la reacción hidrólisis-condensación^{118,119}. El ácido nítrico es usado en vez de HCl debido a que este último produce precipitación de TiCl₄.

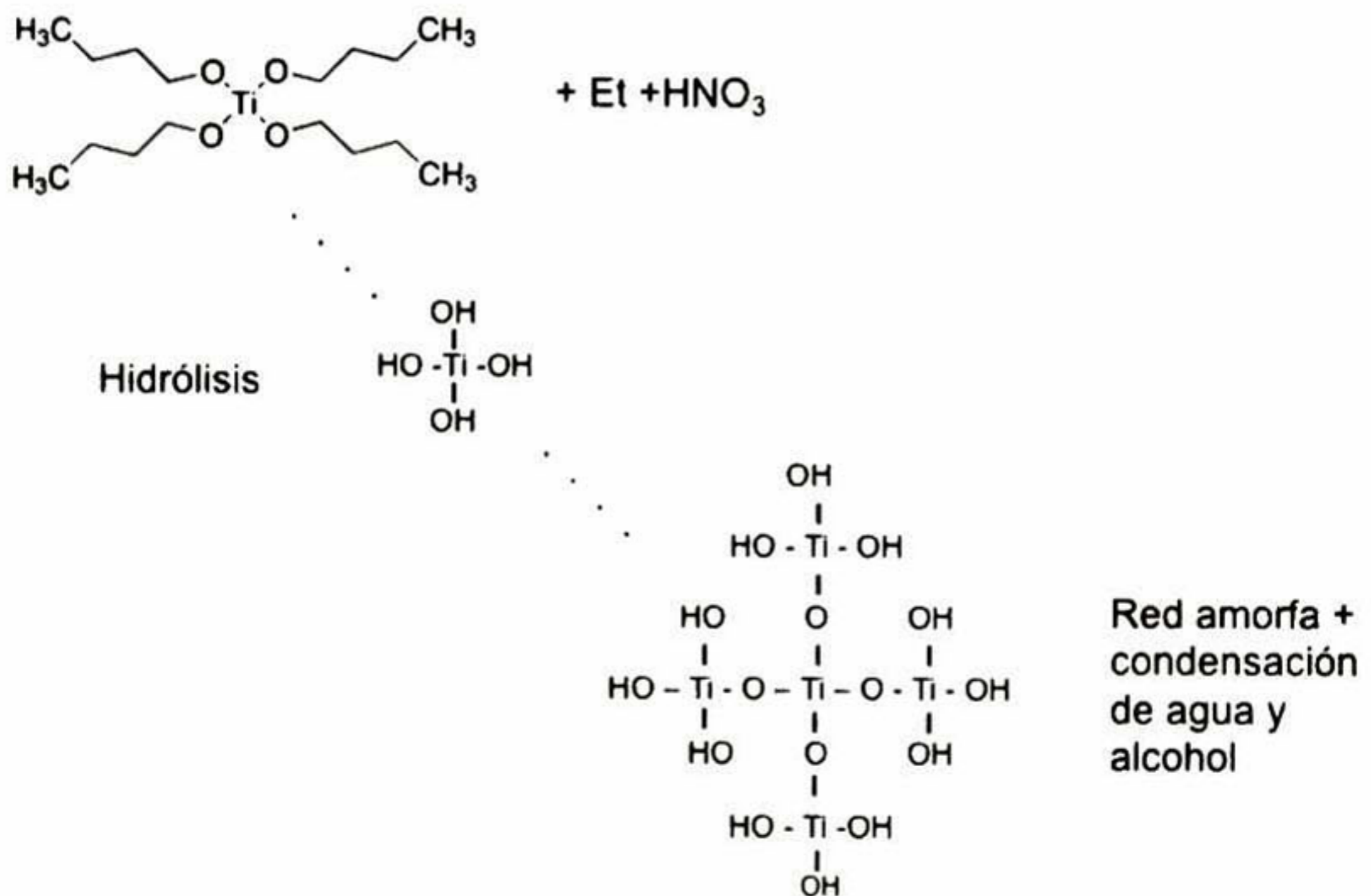
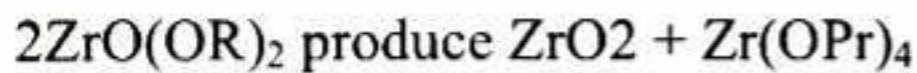
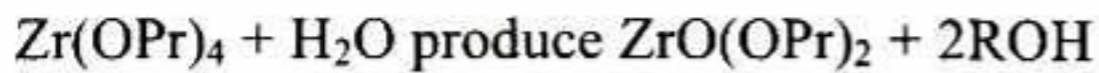


Figura 5. Proceso simplificado de hidrólisis y condensación de alcóxido de titanio, excluyendo complejos e hidrólisis y condensación incompleta.

Para la parte inorgánica ZrO₂ como componente en la elaboración de materiales híbridos ZrO₂-PMMA se emplea el precursor de Zr(OPr)₄, propóxido de zirconio. Estas reacciones son más complejas que para los materiales basados en alcóxidos de silicio¹¹⁹. De forma general, se presenta la reacción como sigue:



De manera esquemática se muestra en la Figura 6.

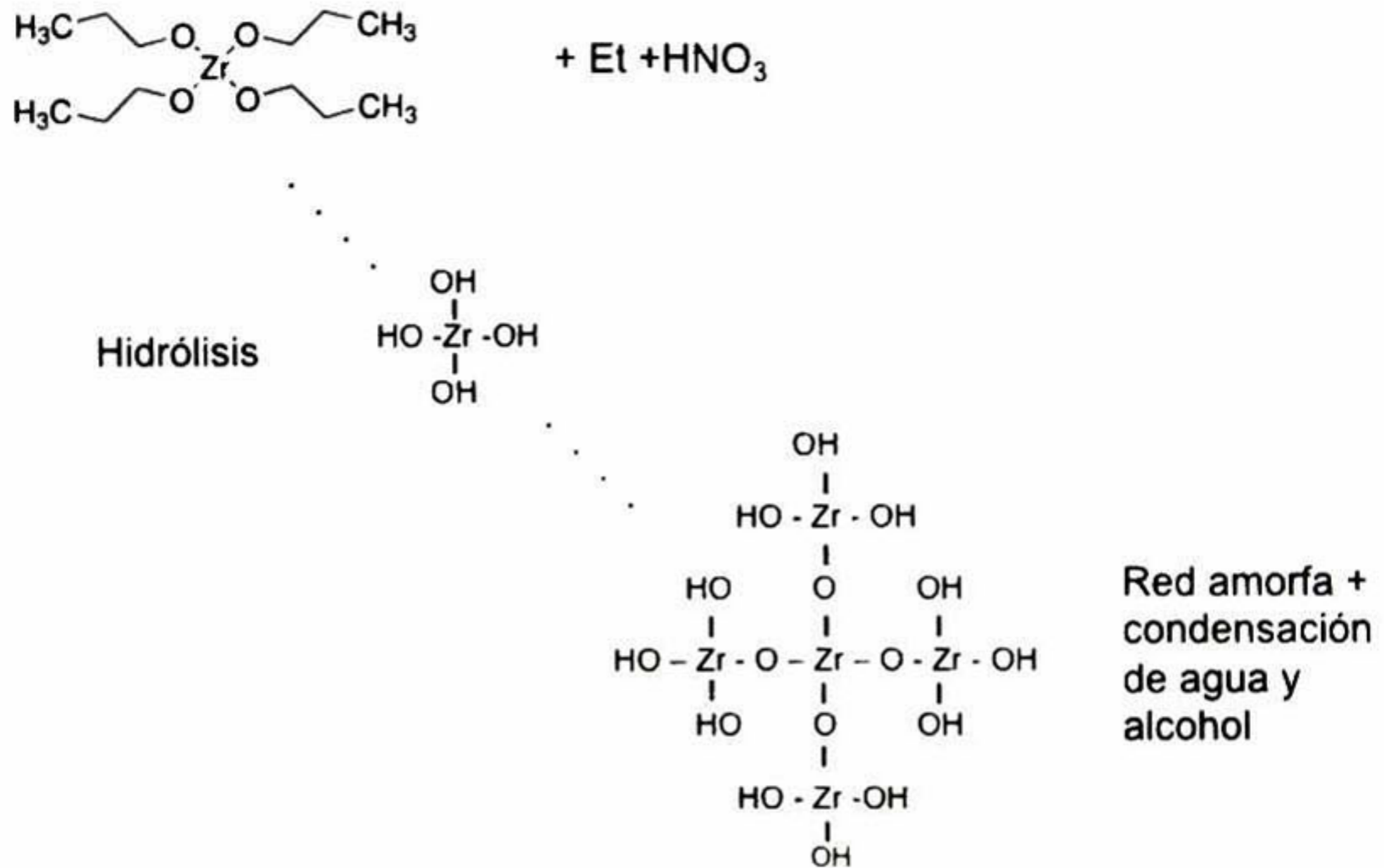


Figura 6. Reacción simplificada de hidrólisis y condensación para la red amorfa inorgánica a partir de alcóxido de zirconio.

4.5.2 Preparación de la fuente orgánica

Se prepara el monómero metil metacrilato promoviéndolo para una pre-polimerización antes de la incorporación con el componente inorgánico. Para una correcta iniciación de polimerización por radicales libres la componente orgánica se prepara por separado de las otras fases, como se vio en el apartado 4.1.2 se pre polimeriza dejando activado y promoviéndose la reacción, pero manteniéndolo a temperatura ambiente para que la reacción sea lenta y controlada. Llevando el monómero a polímero de manera lenta hasta ser incorporado con las otras componentes del híbrido. Como se muestra en la Figura 7,

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

con n (número de monómeros) variable, solo es iniciada la polimerización pero sin propagarse hasta el tratamiento térmico.

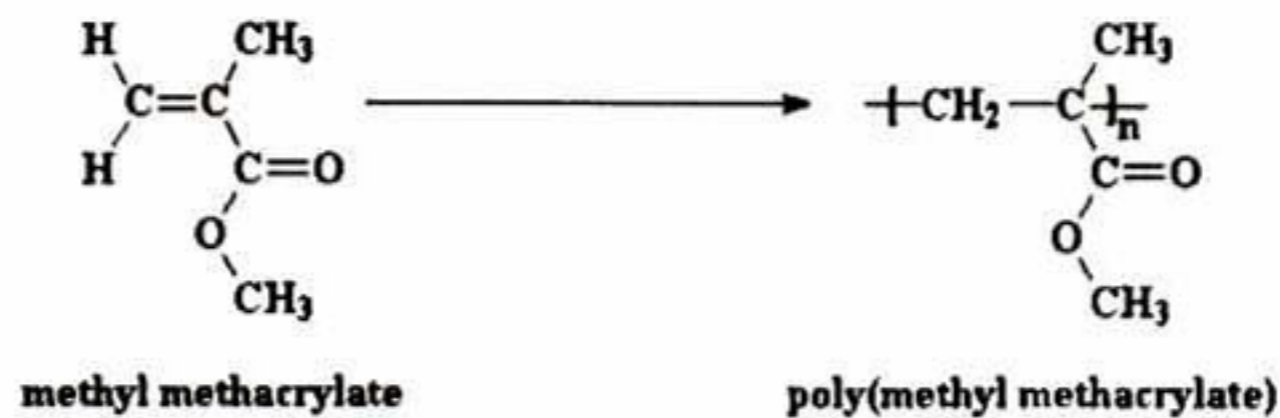


Figura 7. Molécula de MMA y PMMA, lado izquierdo, el monómero reacciona con el catalizador PBO para formar cadenas de PMMA por el método de radicales libres.

4.5.3 Preparación de el agente acoplante

La preparación del agente acoplante es primordial, debido a que este compuesto controla la dispersión de fases²⁸. La compatibilidad que presentan tanto para materiales orgánicos e inorgánicos, lo hace un importante agente acoplante presentando características con mejor desempeño⁴⁰. Pero el agente acoplante no tiene afinidad por la fase inorgánica si el grupo silano (alcoxilil) no son hidrolizados. Esto se tiene que realizar por separado entre las fases para un hidrólisis completa. La reacción $\text{XSi}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ produce $\text{XSi}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_3\text{OH}$ con el uso de HCl como catalizador. Como se muestra en la Figura 8, la hidrólisis se lleva a cabo en el extremo del grupo metóxi del silano, de esta manera queda hidrolizado punto activo para llevar a cabo la condensación al estar en contacto con la fase inorgánica⁴ Por el otro extremo el grupo metacrilato se activara cuando este expuesto con la fase orgánica.

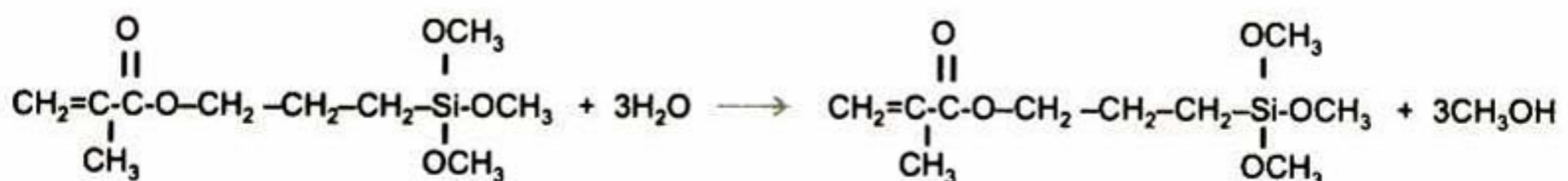


Figura 8. Reacción de hidrólisis de los grupos metóxi de la molécula de TMSPM en contacto con agua y HCl como catalizador.

4.6 Formación de los materiales híbridos

Para la elaboración de los materiales híbridos se preparan por separado cada una de las componentes, orgánica, inorgánica y el agente acoplante. La hidrólisis de los precursores de Titania y Zirconia mostrado anteriormente, así como la hidrólisis del agente acoplante, el monómero debe de estar en fase de pre-polimerizado donde el catalizador ha sido agregado al monómero. Todos los componentes previamente preparados se encuentran activados para realizar reacciones de condensación por parte de la fase inorgánica y del agente acoplante; por el otro lado el MMA ha sido promovido para la generación de radicales libres en estado de prepolimerización, este crecimiento de cadenas poliméricas, serán reguladas por el agente acoplante y el catalizador⁴⁰. La naturaleza de las fases presentes son inmiscibles por lo que la dispersión y crecimiento de las redes tanto orgánica como inorgánica estará regulada por la disponibilidad del agente acoplante.

4.6.1 Formación de el híbrido TiO₂-PMMA

La Formación de la red inorgánica a partir del precursor de Ti(OBu)₄ n-butóxido, previamente hidrolizado, es agregado con el agente acoplante, para posteriormente adicionar el MMA. De manera estratégica se agregan de esta manera, como el material orgánico tiene un comportamiento hidrofóbico tendría una separación de fases al mezclarse directamente con la fase inorgánica²⁸. La reacción de la red inorgánica, es un poco tanto complicada, en el momento que se encuentra hidrolizada se genera una cierta actividad de enlaces débiles por los OH incluso generando condensación a temperatura ambiente¹¹⁷. Por lo que empiezan a crecer generando grupos de moléculas, por lo tanto, la adición del agente acoplante es para limitar un tanto el crecimiento de la red inorgánica manteniendo un control de la fase, evita que haya dominios muy grandes⁷. Al limitar los tamaños de las fases presentan una mejor arreglo cuando se agrega una segunda fase, que

es el MMA, ver Figura 9. Al agregar el componente orgánico, a la fase inorgánica y agente acoplante homogéneamente dispersados, no tiene ningún problema para formar una solución homogénea y estable. En ningún momento existe la presencia de precipitados, coloración o grumos.

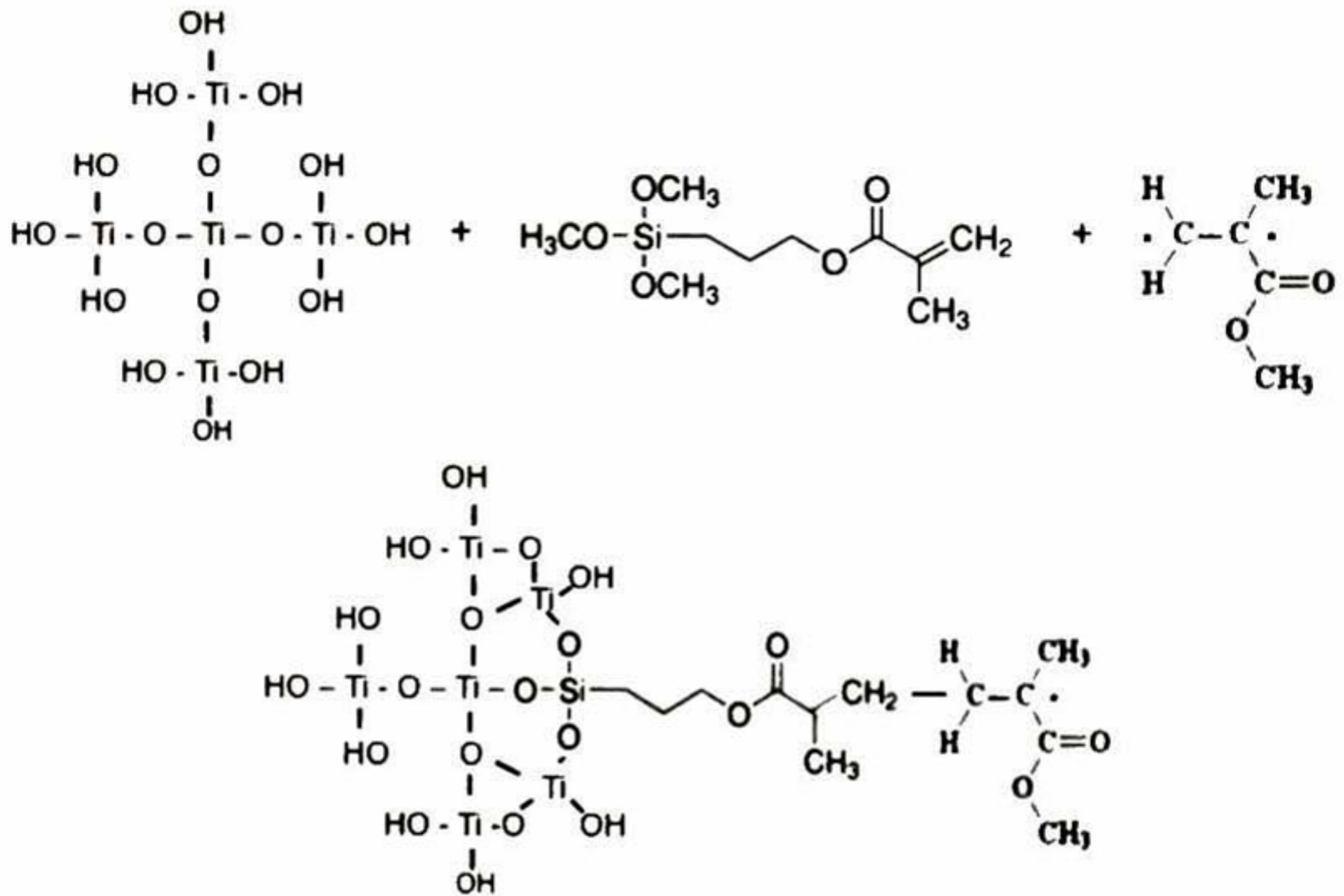


Figura 9. Esquema de formación del material híbrido, con la incorporación de fases mediante el agente acoplante, permitiendo la interacción vía enlaces covalentes Si-O-Ti.

4.6.2 Formación del híbrido ZrO₂-PMMA

La fase inorgánica hidrolizada Zr(OH) es mezclada con al agente acoplante, para la limitar el crecimiento de la red amorfa, y promover más enlaces covalentes entre la fase inorgánica con la orgánica a través de la condensación de los enlaces de cada fase ZrOH + SiOH produciendo Zr-O-Si + H₂O como producto de reacción¹⁷, ver Figura 10. Como a temperatura ambiente esta reacción es muy lenta, no es posible asegurar que se tienen esos enlaces, lo que si es posible la generación de enlaces de hidrógenos, manteniendo un

grupo de moléculas hidrolizadas agrupadas. Posteriormente el componente orgánico (MMA) es añadido, el cual ya presenta algunos radicales libres en los monómeros incluso varios monómeros unidos entre si.

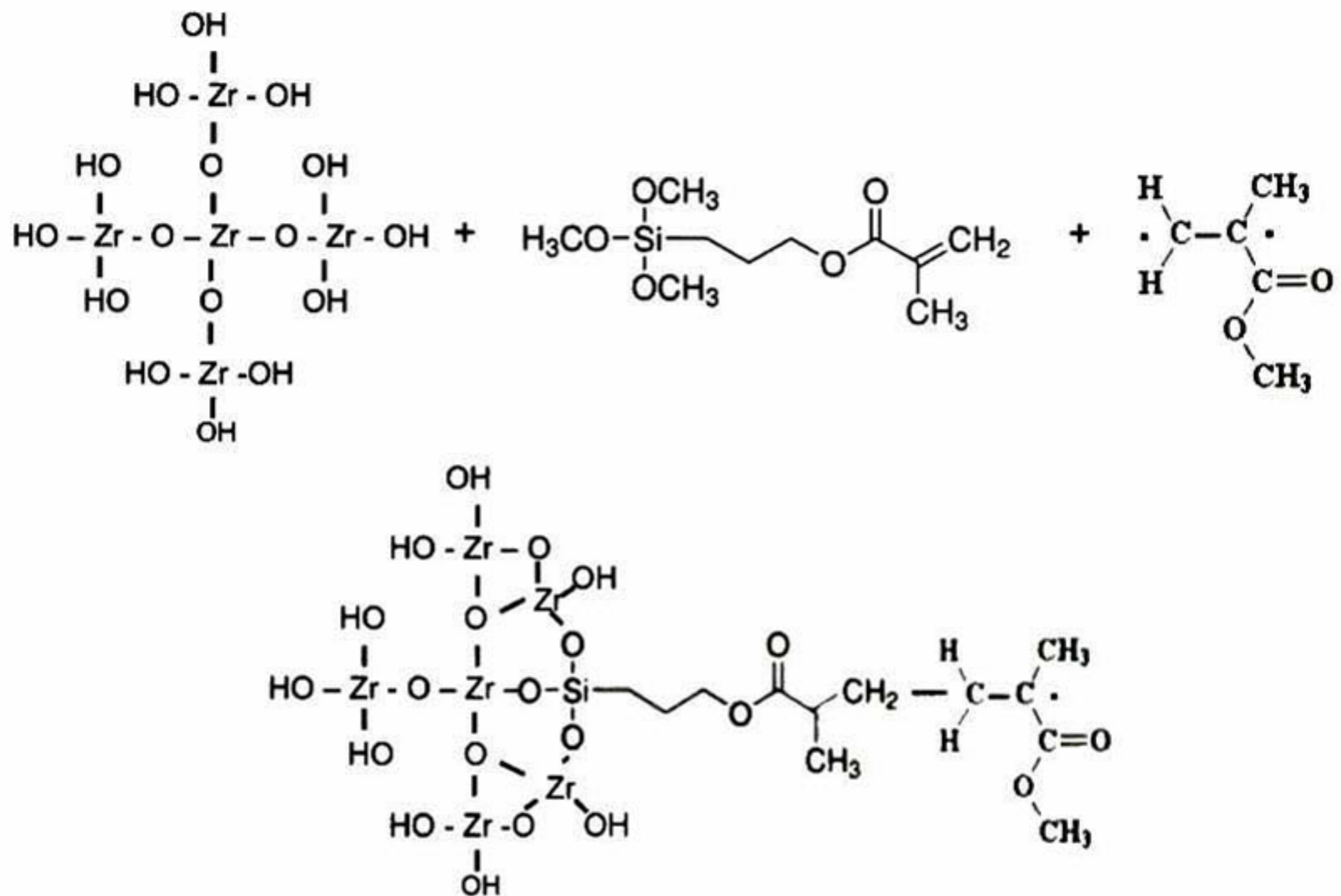


Figura 10. Esquema de formación del material híbrido, con la incorporación de fases mediante el agente acoplante, permitiendo la interacción vía enlaces covalentes Si-O-Zr.

4.7 Dispositivos electrónicos (Capacitores y TFTs)

Los dispositivos electrónicos de metal-aislante-metal, denominados capacitores⁶³ y los transistores de capa delgada TFTs presentan una alta demanda en la electrónica actual⁵². 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

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

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 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 energía. Un material dieléctrico ideal es el que no tiene cargas libres⁵². Sin embargo, todos los medios materiales se componen de moléculas, estas a su vez, se componen de partículas cargadas (núcleos, iones, electrones), y en el caso de los dieléctricos las moléculas son afectadas por la presencia de un campo eléctrico⁷³. El campo eléctrico produce una fuerza ejercida 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. 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 entonces que el dieléctrico está polarizado⁷⁵, el cual, aunque es eléctricamente neutro en promedio, produce un campo eléctrico, en sus puntos interiores y exteriores, que tiende a compensar al externo que produce esa polarización.

Los dieléctricos son sustancias en las que todas las partículas cargadas están ligadas muy fuertemente a moléculas constituyentes⁷⁴. 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, 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 conductores⁷⁵

Algunos materiales (semiconductores y electrolitos) tienen propiedades intermedias entre las de los conductores y la de los dieléctricos y se comportan casi como los conductores en presencia de un campo eléctrico estático⁵²

4.7.1 Dispositivos capacitores

Los capacitores son dispositivos elaborados como condensadores, por el acoplamiento de un material dieléctrico entre dos placas paralelas metálicas conductoras, denominados dispositivos MIM por sus siglas en inglés, son dispositivos que almacenan carga⁶³ Se usan en una gran variedad de circuitos eléctricos: 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 energía¹⁰⁰

La capacitancia (capacidad de almacenamiento) de un dispositivo depende de su geometría y de las características del material que separa a los conductores, llamado dieléctrico. Este dispositivo aprovecha las propiedades de los dieléctricos, polarizándolos y produciendo un almacenamiento de carga en su superficie⁵²

4.7.1.1 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 dieléctricos⁷⁴. Una reducción de la polarización implica que la constante dieléctrica baje y puede ser debida a la introducción de átomos de hidrógeno y carbono¹⁰⁰.

Los dispositivos MIM para este caso, conformados por la estructura Au-(dieléctrico)-Au, se basa en el modelo de un capacitor de placas paralelas, la constante dieléctrica del material se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$K = C \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad \text{Ecuación 1}$$

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 metálicos⁶³.

4.7.1.2 Consideraciones en dieléctricos para uso en capacitores

Los materiales dieléctricos son ampliamente usados en numerosas aplicaciones, la más fundamental es su uso como capa aislante contra la conducción eléctrica. Para ser un aislante el material debe tener un ancho de banda prohibida muy grande, para que no haya estados disponibles si los electrones son excitados de la banda de valencia⁵². Existe siempre un voltaje (voltaje de ruptura) el cual imparte suficiente energía a los electrones para ser excitados a esta banda. Pero cuando eso sucede el dieléctrico pierde su propiedades aislante sin poder restaurarse. Otras dos grandes aplicaciones de dieléctricos son en capacitores y transistores, ambos son componentes esenciales en circuitos electrónicos⁴³. El principal funcionamiento de un capacitor es almacenar carga, sin que el dieléctrico permita la corriente entre los electrodos. El incremento de la capacitancia se puede dar modificando la geometría o aumentando la constante dieléctrica⁶³. Por otro lado se ha empleado disminuir el espesor, pero la limitante es la resistencia del material y la calidad, debido a que los defectos producen fallas^{52,63}. Otra limitante es que existe un campo eléctrico $E=V/d$ donde el dieléctrico falla perdiendo las características aislantes, o

se da el efecto tunelamiento para espesores muy delgado. Los capacitores utilizan materiales de alta constante dieléctrica para almacenar energía, los cuales son presentados en la siguiente tabla donde la presencia de materiales ferroeléctricos, son los más prometedores⁶³ Los llamados súper capacitores emplean materiales ferroeléctricos de alta constante dieléctrica, ver Tabla 4-2, permiten obtener valores altos de capacitancias y almacenamiento de carga.

Tabla 4-2. Materiales ferroeléctricos de alta constante dieléctrica, empleados en la elaboración de nanocompuestos, de alta capacitancia, para almacenamiento de energía.

COMPOSICIÓN	PERMITIVIDAD DIELÉCTRICA
BaTiO ₃	1,700
PMN-PT(65/355)	3,640
PbNb ₂ O ₆	225
PLZT(7/60/40)	2,590
SrTiO ₃	2,000
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	~60,000
La ₁₈ Sr _{0.2} NiO ₄	~100,000

También son empleados para complementar materiales poliméricos, para aumentar la constante dieléctrica final, como un medio efectivo entre fases. El aumentar la capacitancia manteniendo las mismas dimensiones es remplazar un material dieléctrico con un material de alta- k como en la gráfica de la Figura 11 donde se presentan materiales de alta- k . Los materiales óxidos mostrados presentan los valores de alta- k con sus respectivos anchos de bandas prohibidas. El óxido de silicio ha sido el óxido empleado por excelencia en la academia y en la industria electrónica, con la constante dieléctrica relativamente baja ($k=3.9$), el espesor puede ser reducido en gran medida para incrementar la capacitancia⁵⁴ Un ancho de banda prohibida de ~ 9 eV permite ir a espesores de hasta ~ 2 nm cuando el efecto de tunelamiento se hace presente, en el cual de acuerdo a la mecánica cuántica la corriente de fuga se incrementa exponencialmente⁵²

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

Este óxido de silicio es crecido térmicamente teniendo características de materiales en bulto con baja densidad de trampas y defectos. Los materiales propuestos para sustituirlo, han sido de alta-k como Al_2O_3 , ZrO_2 y como uno de los más prometedores el HfO_2 por tener alta constante dieléctrica ~ 25 y un alto ancho de banda prohibida $\sim 6.2 \text{ eV}$ ⁵⁸ Un material con alta-k permite incrementar la capacitancia y un alto ancho de banda prohibida junto con una buena calidad del material permiten reducir el espesor, y con ello aumentar aun más la capacitancia.

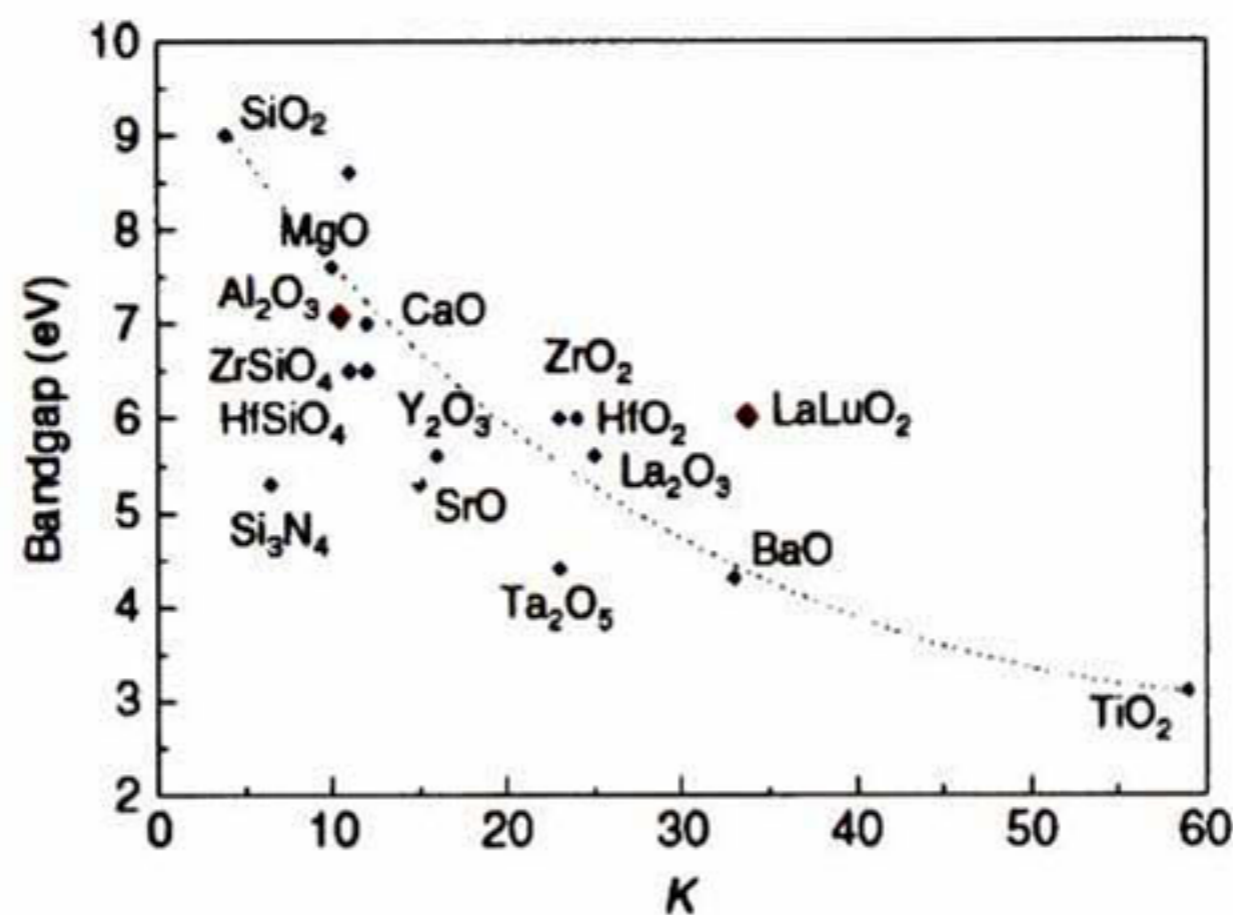


Figura 11. Óxidos de alta constante dieléctrica con sus respectivos anchos de banda prohibida, posibles sustitutos de SiO_2 , en MOSFET y en TFTs.

4.7.2 Transistores de efecto de campo

Los dispositivos de estado sólido más comercializados es el Metal-Oxido-Semiconductor Transistor de efecto de campo (MOSFET)⁵² Es el transistor de más alto desempeño construido sobre silicio mono-cristal como substrato, con un proceso y tecnología costosa pero el desempeño es el más alto. El componente principal de circuitos integrados de alta escala de integración (10^9 transistores), empleados en microprocesadores y memorias. El alto desempeño, bajo consumo de potencia, altas corrientes, con bajos voltajes de umbral (decimas de volt), la capa activa de silicio mono-cristal da movilidades de $10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ permitiendo altas velocidades de conmutación¹²³

Los transistores de bajo desempeño, empleado actualmente en las pantallas de celulares, computadoras, cámaras, dominan el mercado controlando los pixeles de pantallas LCD^{47,124}. Los transistores de capa delgada (TFT) cuyo material semiconductor es el silicio amorfo o poli cristalino, presenta un desempeño moderado y el costo de fabricación relativamente menor con respecto a los MOSFETs⁵². La movilidad del silicio amorfo $\sim 1 \text{ cm/V-s}$ es la referencia de los TFTs por el otro lado el silicio poli cristalino Poli-Si presenta movilidades entre $30\text{-}300 \text{ cm/V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁵⁷. Los costos de procesamiento, áreas grandes y alta temperaturas, han limitado su la aplicación. Otras alternativas a las de Si, están los semiconductores de óxidos transparentes como el ZnO, y variantes como el IZO (InZnO), IGZO (InGaZnO) este último como el más prometedor para sustituir al a-Si en las pantallas LCD¹²⁴. Otras tecnologías emergentes ha sido desde hace ya varios años los OTFTs que son los TFTs elaborados con semiconductores orgánicos^{43,45}. Los cuales presentan movilidades comparadas con el a-Si, $0.1\text{-}1 \text{ cm/V}^{-1}\text{s}^{-1}$ como se aprecia en la Tabla 3-5. La diferencia más grande es que los procesos son más simples, más económicos, aplicables a baja temperatura y compatibles a grande escala. Métodos como spin coating¹¹⁵, inkjet printing⁵⁰, dip coating¹¹³ y otras técnicas basadas en soluciones líquidas permiten el empleo de materiales orgánicos compatibles con substratos orgánicos transparentes y flexibles⁵².

Los transistores de película delgada son dispositivos de tres terminales similar en operación a los (MOSFET) basados en Si de circuitos integrados. Sin embargo, para la construcción de esa manera la capa activa de silicio también es parte del substrato^{123,125}. En el caso de los circuitos integrados el silicio es cortado de un lingote altamente puro, el cual funciona como capa activa y como substrato. La funcionalidad es añadida por una variedad de métodos incluyendo difusión/implantación elementos dopantes, litografía y pasos de remoción (etching). El transporte de carga en dispositivos de mono cristales es superior a los poli-cristalinos y amorfos, además en los costos de complejidad y costos durante el procesamiento¹²³. Los TFTs por otro lado son fabricados por la deposición de películas delgadas de semiconductor dieléctricos metales, sobre substratos aislantes típicamente sobre vidrio o plástico. Los TFTs en su forma más simplista son construidos usando los tres componentes principales, llamados: el dieléctrico, capa activa

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas (semiconductor) y por últimos los metales como fuente, drenador y compuerta como electrodos. Los contactos de fuente y el drenador están directamente en contacto con el semiconductor, mientras que el contacto de compuerta esta separado de la capa semiconductor por la capa dieléctrica. Los transistores presentan diferentes arreglos como se presentan en la Figura 12, en la cual muestra los a) compuerta-arriba contactos-abajo (top-gate bottom-contact), b) compuerta-arriba contactos-arriba (top-gate top-contact), c) compuerta-abajo contactos-arriba (bottom-gate top-contact), d) compuerta-abajo contactos-abajo (bottom-gate bottom-contact).

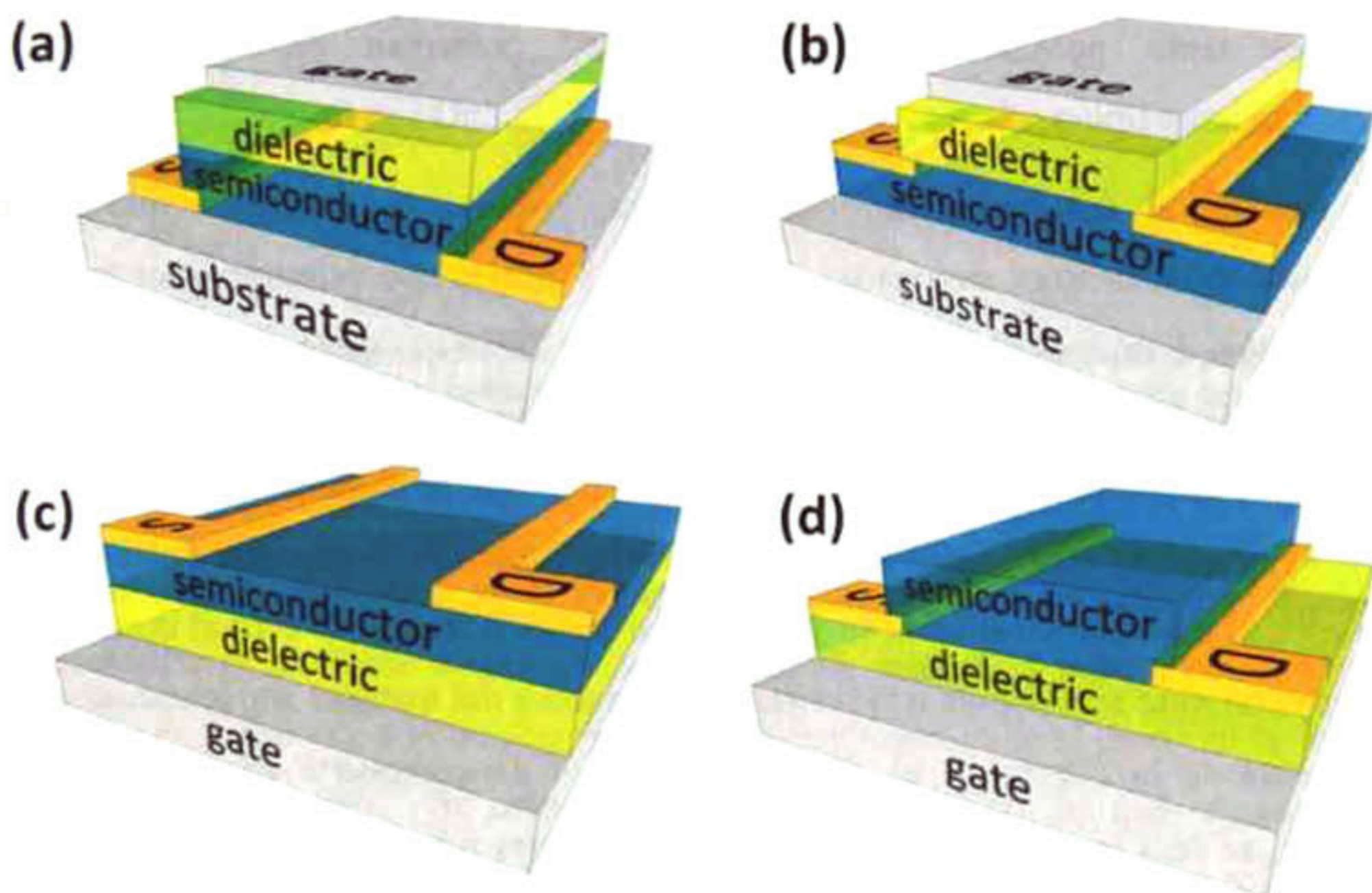


Figura 12. Diferentes estructuras de transistores de efecto de campo, mostrando el arreglo de los diferentes componentes, contacto de compuerta dieléctrica, semiconductor y contactos (fuente-drenador) a) compuerta arriba, contactos abajo (top-gate, bottom-contact), b) compuerta-arriba, contactos-arriba (top-gate, top-contact), c) contactos-arriba, compuerta-abajo (Top-contact, bottom gate), d) contactos-abajo, compuerta-abajo (bottom-contact bottom-gate).

La longitud de canal (L) del transistor es definido como la distancia entre los contactos fuente y drenador, donde el ancho (W) es definido como la distancia de los electrodos paralelos entre si.

4.7.2.1 Funcionamiento de un transistor de capa delgada (TFT)

De acuerdo a las características de la estructura y de la capa activa, un transistor tipo FET de enriquecimiento puede trabajar en dos regímenes de operación: inversión o acumulación, donde el segundo es característico de los TFTs ó OTFTs y, por lo tanto, no existe zona de inversión que aisle el canal del resto del cuerpo del semiconductor, por lo que se necesita un material semiconductor con baja conductividad. Los materiales orgánicos tanto polímeros como oligómeros⁴³ presentan en su mayoría un comportamiento tipo-p y la mayoría de los óxidos, base ZnO son tipo-n¹²⁶.

Para analizar el funcionamiento del transistor, primero consideramos que las tres terminales se encuentran aterrizadas a cero volts y puesto que este transistor trabaja en acumulación, definimos al voltaje de umbral para un TFT (V_T) como el voltaje a partir de cual se inicia la acumulación (voltaje de bandas planas VFB)⁵² Si se aplica ahora un voltaje en compuerta y considerando su condición de que se mantiene por debajo del V_T ($V_G < V_T$) y que no existe canal alguno que permita el paso de la corriente entre drenaje y fuente¹²³ Si bajo esta condición, se aplica un potencial diferente de cero al drenado (V_D), la única corriente será debida a la resistencia intrínseca del material semiconductor como se muestra en la Figura 13 a), Cuando el voltaje de compuerta excede el V_T ($|V_G| > |V_T|$), se dará inicio a la acumulación de portadores mayoritarios justo encima de la interfaz dieléctrico-semiconductor que actuará como camino de enlace entre el drenador y la fuente⁵². A este camino formado se le denomina canal del transistor y a medida que el voltaje de compuerta se incrementa la carga acumulada crecerá y por lo tanto más portadores podrán cruzar del drenado a la fuente siempre y cuando el voltaje de drenaje sea diferente de cero, como se muestra en la Figura 13 b), Cuando el V_D es aproximadamente igual a V_G la zona de acumulación “cercana al drenado” se convierte en una zona de empobrecimiento dándose el efecto estrangulamiento del canal (pinched off), ver Figura 13 c), por lo que existe una región que actúa como aislante entre el canal y el mismo drenado que limita el flujo de corriente en el transistor. A éste régimen se le denomina zona de saturación¹²³

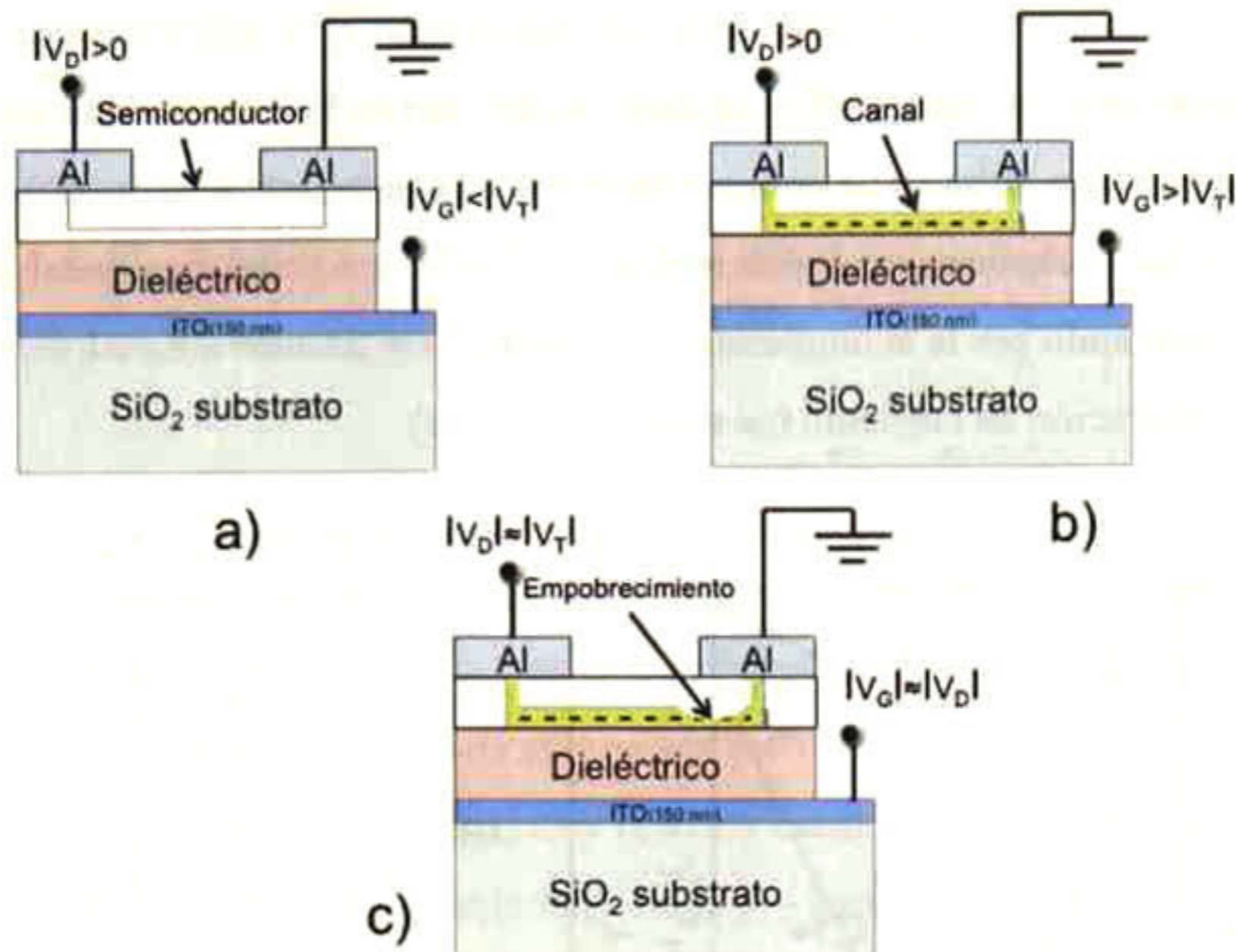


Figura 13. Las tres regiones de operación de los transistores TFTs tipo-n, a) no existe acumulación de cargas, la corriente depende de la conductividad de la película $|V_G| < |V_T|$, formación del canal, por la acumulación de carga $|V_G| > |V_T|$, c) empobrecimiento del canal, zona de saturación, $|V_G| = |V_T| > |V_T|$.

Si consideramos la estructura en la Figura 13 asumiendo un TFT tipo-n en modo de acumulación, con la fuente aterrizada a cero ($V_S=0$) aplicando voltaje positivo en la compuerta (V_G) empieza a acumular portadores (electrones en este caso) en la interfaz dieléctrico-semiconductor⁴³. Se extraen principalmente dos gráficas que representan el comportamiento del TFTs, ver Figura 14, llamadas a) curva transferencial donde $V_D=V_{Gmax}$ es cte., la corriente del drenador aumenta conforme el valor de V_G aumenta, y b) familia de curvas ó curvas de salida, aumenta la corriente a medida que aumenta el voltaje de V_D correspondiendo cada curva a un incremento de V_G constante. En la curva transferencial se aprecia que el TFTs está en modo apagado cuando el valor de V_G es menor al voltaje de V_{ON} después de esto la corriente empieza a aumentar exponencialmente hasta llegar a una corriente máxima cuando el TFT está encendido. Cuando $V_G < V_T$ el transistor no presenta canal, entonces se dice que está en el régimen lineal, dado por la relación $I-V$. Después de que el V_G es mayor al V_T el canal está formado, donde la corriente puede fluir con mayor facilidad, hasta alcanzar el régimen de saturación⁵². El V_T se calcula ajustando a una línea recta por el método de la raíz cuadrada de la corriente del

drenado cuando ésta es cero¹²³. En la familia de curvas las corrientes son medidas incrementando el V_D a voltajes de compuerta constantes permitiendo la modulación de la corriente¹²³. Estas curvas muestran dos regímenes donde la corriente es lineal, cuando el canal se está formando por la acumulación de portadores, y cuando el canal se empobrece llegando a la saturación de corriente (se vuelve constante).

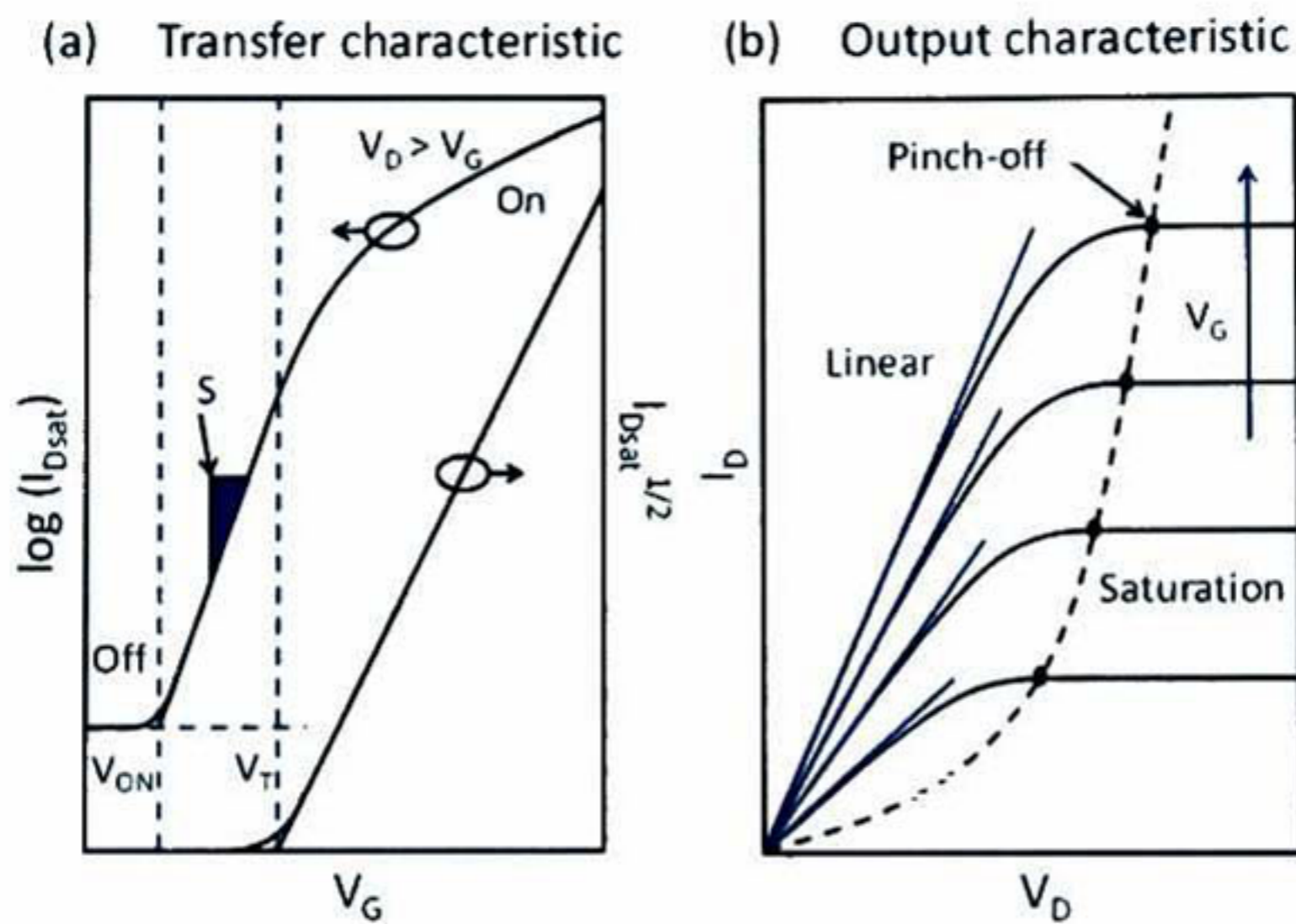


Figura 14. Curvas características de los transistores, a) curva transferencial corriente del drenador contra voltaje de compuerta, de ésta se obtiene los parámetros razón de encendido $I_{ON/OFF}$, pendiente sub-umbral, S , V_{ONI} , la gráfica $I_D^{1/2}$ contra V_G para extraer el V_T , b) I_D contra V_D con incrementos de V_G constantes, llamada familia de curvas o curvas de salida, presentando dos regiones, la lineal, cuando la capa activa tiene comportamiento resistor, cuando el canal no se ha formado, la otra es la región de saturación, cuando el canal está formado y presenta la zona de empobrecimiento.

4.7.2.2 Modelo del transistor de películas delgadas.

El éxito en la obtención de OTFTs ha sido opacado por la falta de un modelo que reproduzca fielmente su comportamiento eléctrico y que permita obtener parámetros de gran importancia para los diseñadores como lo es el V_T y la movilidad. Durante muchos años muchos autores que han fabricado OTFTs y TFTs poliméricos, PTFTs, utilizaron el modelo del MOSFET nivel 1 para extraer los parámetros de movilidad mediante el tradicional método de la raíz cuadrada¹²³ Este método, por su sencillez, otorga sólo un

valor de aproximación a la movilidad del transistor, sin embargo no representa el comportamiento real de los materiales semiconductores orgánicos y puede proporcionar parámetros con valores incorrectos. El método de la extracción de parámetros por la raíz cuadrada se deriva de la expresión (ec.2) que describe la corriente de drenado en la región de saturación para los transistores MOSFET cristalinos.

$$I_{DSAT} = C_G \frac{W}{L} \mu_{FET} \frac{(V_G - V_T)^2}{2} \quad \text{Ecuación 2}$$

En donde C_G es la capacitancia del dieléctrico por unidad de área, W es el ancho del canal, L es la longitud de canal, μ_{FET} es la movilidad efectiva del transistor de efecto de campo, V_G es el voltaje aplicado a la compuerta y V_T es el voltaje de umbral. Aplicando raíz cuadrada a toda la expresión (ec. 2) y reacomodando los términos, obtenemos (ec.3) que tiene la forma de la ecuación de la línea recta $y = mx+b$.

$$\sqrt{I_{DSAT}} = \sqrt{\frac{C_G \mu_{FET} W}{2L}} V_G - \sqrt{\frac{C_G \mu_{FET} W}{2L}} V_T \quad \text{Ecuación 3}$$

De (ec.3) podemos observar que si $I_{DSAT} = 0$ entonces $V_G = V_T$. También observamos que:

$$m = \sqrt{\frac{C_G \mu_{FET} W}{2L}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Basándonos en este análisis, se puede obtener el valor de la movilidad y del V_T a partir de las mediciones experimentales¹²³. Se grafica el voltaje de compuerta V_G vs. la raíz cuadrada de la corriente de drenado I_{DSAT} operando en la región de saturación, posteriormente se identifica la región lineal de la curva y como se muestra en la Figura 15, se extrapola una línea recta hasta el eje de V_G (condición $I_{DSAT} = 0$) cuyo valor donde corta al eje será el voltaje de umbral del transistor. Para obtener la movilidad se utiliza la pendiente de la misma línea extrapolada y se aplica (ec.4). A pesar de que este método está desarrollado para transistores MOSFET (silicio cristalino como capa activa), es el método más recurrido para la extracción de parámetros en TFTs, OTFTs y PTFTs por su facilidad.

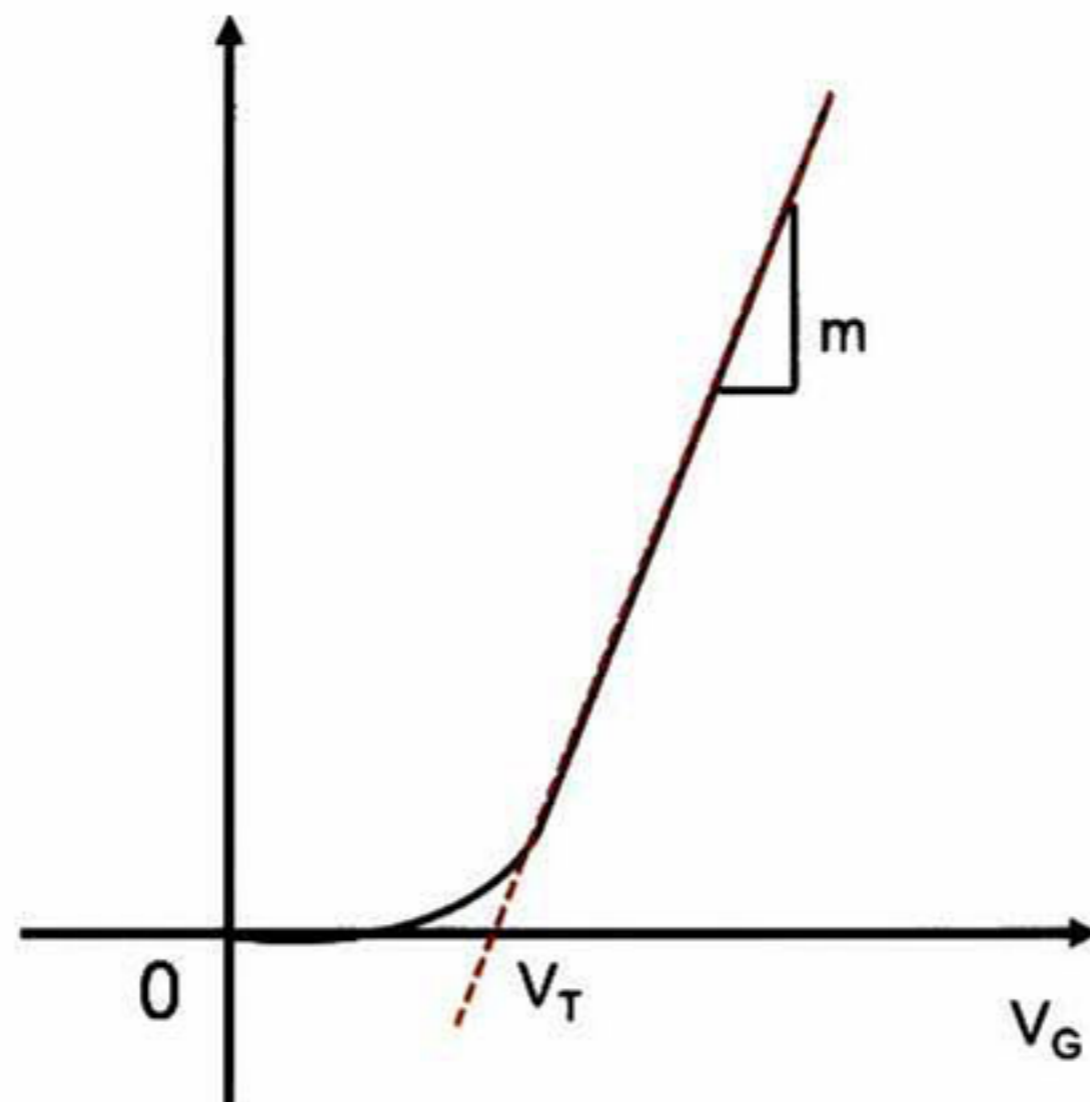


Figura 15. Obtención de voltaje de umbral V_T y movilidad μ_{FET} por el método de raíz cuadrada de I_{DSAT} .

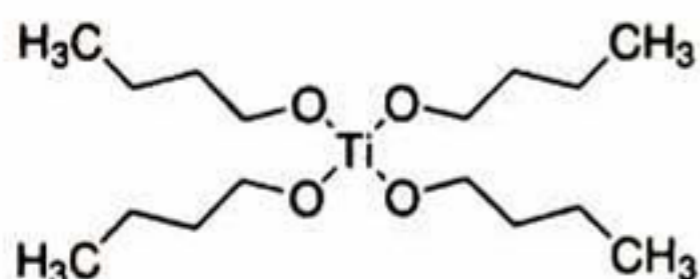
5 METODOLOGÍA DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizó la síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con PMMA como material orgánico combinado con TiO_2 y ZrO_2 . La síntesis de ambos sistemas son prácticamente de mismo procedimiento, dado que en los resultados mostró mejor homogeneidad. Este capítulo tratará de manera muy general los procedimientos de síntesis, depósito, caracterización y elaboración de los dispositivos electrónicos para ambos sistemas TiO_2 -PMMA y ZrO_2 -PMMA.

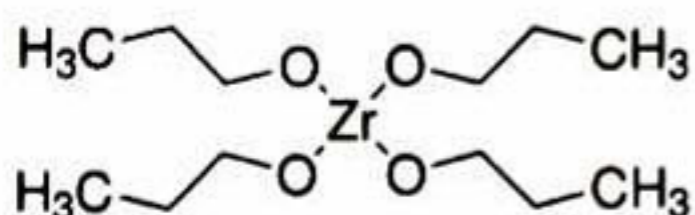
5.1 Precursores y materiales utilizados

Los materiales precursores para el desarrollo de los materiales híbridos e emplearon los siguientes.

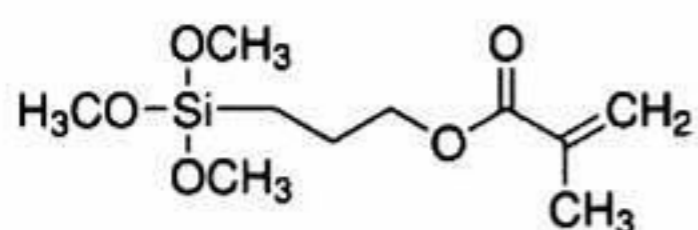
Butóxido de titanio (IV), $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, al 97% Aldrich, empleado como fuente inorgánica de TiO_2 .



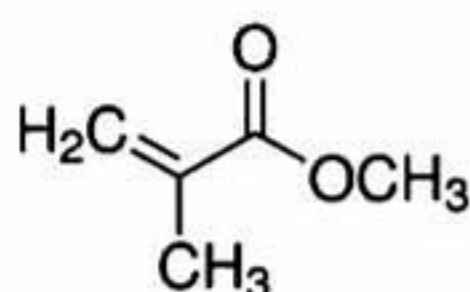
Propóxido de circonio $\text{Zr}(\text{OPr})_4$, $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, al 70wt. en 1-propanol aldrich, Como fuente de Zirconia (ZrO_2) como material inorgánico.



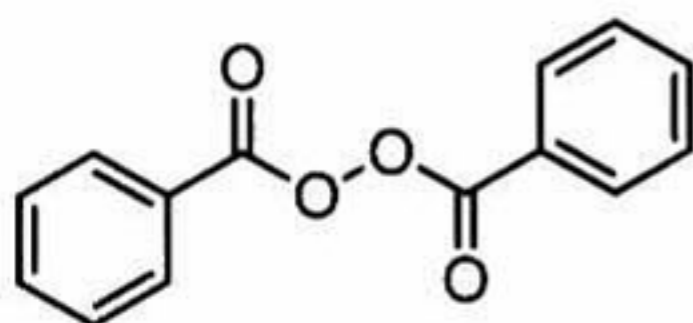
3-(trimetoxisilil)-propil-metilmacrilato, (TMSPM),
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, al 98%, aldrich, molécula usada como agente acoplante, compatible con las fases orgánicas e inorgánicas.



Metil metacrilato, (MMA), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, contiene ≤ 30 ppm MEHQ como inhibidor, al 99%, aldrich, monómero como fuente orgánica y formador de cadenas poliméricas.



Peróxido de benzoílo (PBO), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$, al 98%, aldrich, utilizado como catalizador, para producir los radicales libres y con ello la polimerización.



El empleo de los precursores se realizaron en conjunto con solventes, agua desionizada (H_2O) y etanol anhidro (EtOH), empleados para la hidrólisis de los precursores $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ y del agente acoplante utilizando ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl) como catalizador para los precursores inorgánicos y el agente acoplante respectivamente. El uso de ácido nítrico en lugar de ácido clorhídrico, es por la reacción con los precursores de titania y el zirconia formando precipitados de TiCl_4 , ZrCl_4 . El inhibidor en el monómero permite mantenerlo libre de reacción, el hidróxido de sodio (NaOH) se utiliza como desinhibidor, una vez removido se utiliza el peróxido de benzoílo como catalizador para promover la polimerización de MMA en PMMA.

Los depósitos de películas de los materiales híbridos TiO_2 -PMMA y ZrO_2 -PMMA, fueron realizados por inmersión (dip coating) sobre diferentes sustratos.

Vidrio Corning (portaobjetos), estos vidrios utilizados por su bajo costo, facilidad de manejo y transparencia en el rango visible.

Vidrio (recubierto con Cr/Au), este recubrimiento metálico, le da una propiedad conductora y de reflexión en el rango medio de infrarrojo, empleado para las mediciones eléctricas (IV y CV), mediciones FTIR, y mediciones de microestructurales y sección transversal (SEM).

5.2 Procedimiento experimental

Se describe la preparación de las soluciones híbridas a partir de los compuestos de partida (orgánico, inorgánico y agente acoplante). Cada una de las fuentes, se prepara de manera separada para luego ser parte de la solución híbrida.

5.2.1 Fuente inorgánica de TiO_2

La preparación de la parte inorgánica a partir del $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ para la hidrólisis, la mezcla del precursor con EtOH como solvente y HNO_3 como catalizador, se mantuvo en agitación por media hora para asegurar homogeneidad. La cantidad de solvente con el catalizador es fija, con la incorporación de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ en el EtOH para una mejor dispersión. Posteriormente se adiciona catalizador para la hidrólisis. Se mantiene en agitación por 30 min, a temperatura ambiente y en atmosfera de aire. Es importante considerar la eliminación de agua en el proceso de hidrólisis es vital para evitar una aceleración de la reacción, por ello se emplea solo etanol anhidro.

5.2.2 Fuente inorgánica ZrO_2

La preparación de la fuente inorgánica partiendo de $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ tiene un procedimiento similar como para la fuente de Titania, la única diferencia entre ambas es que la

reactividad del propóxido de circonio es mayor, además que para el proceso de hidrólisis se toma una serie de pasos como se muestra en el apartado 4.5.1.

5.2.3 Fuente orgánica PMMA

La prepolimerización del MMA se realiza a partir de que éste monómero se encuentra inhibido. Para eliminar el inhibidor se agregan 6 grageas de NaOH por cada 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 benzoílo como catalizador, el cual se incorpora en una proporción de 0.025gr/20ml. La solución se mantiene en agitación por media hora hasta obtener una solución transparente, con buena dispersión de monómeros, prepolimerizado y transparente.

5.2.4 Preparación 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 metóxi (OCH_3) deben ser hidrolizados, para que se lleve a cabo el proceso de condensación con la parte inorgánica, como se muestra en el apartado 4.5.3. Debido a la baja reactividad del silano es necesario la incorporación de agua, etanol y HCl como catalizador. La incorporación de etanol y agua produce una separación de fases y claramente se aprecia la inmiscibilidad de el TSPM y de los solventes mostrando turbiedad en la solución. Debido a que el grupo metacrilato presente en la molécula le da un comportamiento hidrofóbico. Se agrega agua y etanol mezclándolos y agitándolos por media hora con la incorporación de unas gotas de HCl como catalizador, cuando esto ocurre el efecto hidrofóbico desaparece, cambiando de terminación $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ a $\text{Si}(\text{OH})_3$ y las fases empiezan a mezclar homogéneamente y la solución se vuelve transparente. Si se deja agitando mucho tiempo la reacción continua, condensando entre moléculas,

polimerizando y genera de nuevo un material hidrófobo ya que las terminaciones Si-OH condensan formando -Si-Si- pero en los extremos tienen terminación de compuestos acrilatos que son de carácter hidrofóbico. El efecto hidrofílico que lo hace ser compatible con las fases inorgánicas hidrolizadas son los grupos Si(OH) generados después de la hidrólisis y esté preparada para la incorporación de los demás componentes.

5.2.5 Híbrido TiO₂-PMMA

La solución híbrida resulta como producto de la mezcla de soluciones de Ti(OBu)₄ y el agente acoplante ambos previamente hidrolizados, para después de unos 5 min se incorpore el MMA prepolimerizado dejando agitar por media hora como mínimo para obtener una solución híbrida homogénea. El entrecruzamiento de la fase orgánica en la inorgánica está totalmente mediada por el agente acoplante, de no estar presente, las fases se separan.

5.2.6 Híbrido ZrO₂-PMMA

La preparación de la solución híbrida requiere la previa preparación de los componentes orgánico, inorgánico y el agente acoplante. La solución híbrida resulta como producto de la mezcla de soluciones de Zr(OPr)₄ y el agente acoplante ambos hidrolizados, para después de unos 5 min se incorpore el MMA prepolimerizado dejando agitar por media hora como mínimo para obtener una solución híbrida homogénea. El entrecruzamiento de la fase orgánica en la inorgánica está totalmente mediada por el agente acoplante, de no estar presente, las fases se separan.

5.3 Preparación de muestras.

Se desarrollaron dos sistemas híbridos, los cuales, se diferencian, por la fuente del material inorgánico, se prepararon en distintos conjuntos variando las concentraciones. Cada uno de ellos produce cambios en las propiedades debido a la naturaleza de cada precursor. Se realizó el proceso de depósito de las películas por el método de inmersión-remoción. Los espesores son controlados con la velocidad de remoción. La densificación de las películas, se promueve por medio de la temperatura en los que los procesos de condensación y polimerización in situ se llevan a cabo. El curado se fijó para todas las muestras, siendo de 100 °C durante 24 hrs. El resultado son películas densas compuestas por un material híbrido amorfo.

5.3.1 Preparación de muestras de TiO₂-PMMA

Los conjuntos de muestras como se muestran en la Tabla 5-1, del sistema TiO₂-PMMA se varió la concentración del agente acoplante, dejando fijo la concentración molar de Ti(OBu)₄ y MMA. Propuesta para ver el efecto que tiene el agente acoplante sobre las características y propiedades de las películas híbridas.

Tabla 5-1. Relación molar para el conjunto de muestras de TiO₂-PMMA con TMSPM variable.

Concentración molar TMSPM variable		
Ti(OBu) ₄	TMSPM	MMA
1	0.1	1
1	0.2	1
1	0.3	1
1	0.5	1
1	0.75	1
1	1	1

También se formuló un conjunto de muestras en las cuales se varía el Ti(OBu)₄ y se dejan fijo el agente acoplante y el MMA. La variación del material inorgánico, permitirá ver el efecto que produce en las propiedades ópticas y eléctricas, ver Tabla 5-2.

Tabla 5-2. Concentración molar para los híbridos de TiO₂-PMMA con Ti(OBu)₄ variable.

Concentración molar Ti(OBU) ₄ variable		
Ti(OBu) ₄	TMSPM	MMA
0.1	0.25	0.25
0.2	0.25	0.25
0.3	0.25	0.25
0.5	0.25	0.25
0.75	0.25	0.25
1	0.25	0.25

Cuando se propone una relación molar 1:1:1 significa que existe una molécula de cada precursor. Por lo cual solo se está incorporando un átomo de Ti por cada átomo de Si (del agente acoplante) con una incorporación de 12 carbonos provenientes del contenido orgánico y 11 oxígenos. Quedando una relación, por lo que la cantidad nominal 1:1:1 en realidad predomina por mucho la presencia del material polimérico. Teniendo un 14% de material inorgánico tomando en cuenta los átomos de Si y Ti como inorgánicos y

despreciando la presencia de los H y O. Este cálculo burdo permite dar una idea de cuánto predomina la fase inorgánica. La diferencia la hace la diferencia en tamaños entre el metal y el carbón. Siendo el Ti considerablemente más grande y que produce una mejora en las características ópticas principalmente así como la estabilidad térmica.

5.3.2 Preparación de muestras de ZrO₂-PMMA

Los depósitos de materiales híbridos fueron elaborados por inmersión remoción el espesor controlado por la velocidad de extracción. Para velocidades bajas de extracción genera películas más delgadas. Así para los materiales de análisis de FTIR y mediciones ópticas se trabajó con velocidades de 20cm/min. Y para los dispositivos se utilizó velocidades menores de 5cm/min. Los conjuntos de muestras en la Tabla 5-3 preparadas para el análisis de las características ópticas y dieléctricas de los materiales híbridos. La variación del precursor de Zr(OPr)₄, permite ver el cambio con el incremento de la red inorgánica en las propiedades eléctricas.

Tabla 5-3. Relación molar de los materiales híbridos ZrO₂-PMMA con Zr(OPr)₄ variable.

Concentración molar Zr(OPr) ₄ variable		
Zr(OPr) ₄	TMSPM	MMA
0.1	0.25	0.25
0.2	0.25	0.25
0.3	0.25	0.25
0.5	0.25	0.25
0.75	0.25	0.25
1	0.25	0.25

También el agente acoplante juega un papel relevante en la formación y desempeño de las películas, en la Tabla 5-4 se muestra las concentraciones molares variando el TMSPM para ver el cambio en las propiedades de los materiales híbridos. Las técnicas de caracterización sirven para identificar la formación del material híbrido, así como las características que estas presentan. Las mediciones son enfocadas en las propiedades eléctricas pero cada una de las técnicas son indispensables para el desarrollo del trabajo.

Tabla 5-4. Relaciones molares de materiales híbridos ZrO_2 -PMMA con TMSPM variable.

Concentración molar TMSPM variable		
$Zr(OPr)_4$	TMSPM	MMA
1	0.1	1
1	0.2	1
1	0.3	1
1	0.5	1
1	0.75	1
1	1	1

5.4 Técnicas de caracterización y descripción de equipos.

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 de las fracciones inorgánicas de TiO_2 y ZrO_2 y el efecto de que estos tienen en la estructura. 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, Perkin-Elmer, en el Infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).

Transmitancia y Reflectancia Óptica (T y R).

Se prepararon recubrimientos sobre sustratos de vidrio y para medir su transmitancia y reflectancia óptica a incidencia normal. 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.

Rugosidad.

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

Microscopía electrónica de barrido.

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

Caracterización eléctrica.

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

Los resultados y discusión se divide en tres partes, la primera parte será respecto a los materiales TiO_2 -PMMA los cuales comprenden las características estructurales ópticas y térmicas de la relación molar 1:0.25:0.25. también se analizan las propiedades ópticas de los híbridos TiO_2 -PMMA con $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ y TMSPM variable. Así como también la elaboración de capacitores y sus propiedades dieléctricas. La segunda sobre la homogeneidad y características de los depósitos de ZrO_2 -PMMA con composición 1:0.25:0.25 así como la elaboración de los dispositivos capacitores y las propiedades eléctricas de cada una de las composiciones. Y en por ultimo en la tercera parte se discutirán los resultados y discusión de los dispositivos TFTs elaborados con los materiales híbridos TiO_2 -PMMA y ZrO_2 -PMMA.

6.1 Materiales híbridos TiO_2 -PMMA

Para la realización de los materiales híbridos habría que asegurar que el procedimiento para la generación de la parte inorgánica tendría como resultados películas homogénea. Por lo que se procedió a elaborar un estudio para encontrar las condiciones adecuadas para obtener materiales homogéneos y de la mejor calidad posible. Para que posteriormente, una vez encontrado la ruta, proceder a preparar los materiales híbridos con la incorporar de la parte orgánica, para asegurar que los materiales híbridos fueran también de buena calidad.

6.1.1 Caracterización de la parte inorgánica TiO_2

Se procedió a realizar las soluciones híbridas de TiO_2 , siguiendo la ruta descrita en el apartado 4.5.1, donde se utiliza el $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ como precursor. Obteniendo soluciones

homogéneas, las cuales era posible depositarlas tanto por spin coating como por inmersión-remoción. Las películas húmedas depositadas fueron tratadas térmicamente en un horno convencional en aire, a una temperatura de 100 °C por una hora. Como característica principal de los Óxidos de titanio es, que presenta índices de refracción altos y estos dependen de la calidad de las películas.

En la Figura 16, se puede apreciar la alta transmisión de las películas es alta, mayor a 80% de transmitancia alcanzando en ciertos rangos a la del vidrio, un índice refracción alto implica una alta reflectancia. El material es transparente en todo el rango visible inicia la absorción de luz alrededor de 350 nm, donde se encuentra el ancho de banda prohibida del TiO₂ correspondiendo entre (3.2-3.5 eV)^{13,20} Para cuestiones ópticas el termino transparente se emplea cuando un material es no absorbente, por lo que un material es transparente, si absorbe, es por regiones, así como el vidrio es transparente en el visible y cercano infrarrojo, pero absorbente en el medio infrarrojo. Las oscilaciones presentes en el espectro de transmisión reflexión se deben a la interferencia de fases, por las reflexiones y reflexiones internas produciendo interferencias constructivas, por lo que en las diferencias de fase se suman o se restan las intensidades, de ahí la creación de máximos o mínimos. A mayor espesor el efecto de interferencia se incrementa apareciendo más oscilaciones con máximos y mínimos. Para las muestras que son transparentes se debe cumplir $T+R+A=100$ donde la transmitancia mas la reflectancia debería sumar 100%, donde la absorción es 0%, el material no absorbe luz. Para los materiales transparentes se complementan los máximos y mínimos de las oscilaciones de interferencia, dado que $T+R=100\%$ para cierta longitud de onda con un máximo de transmisión existirá un mínimo para reflectancia. Otro punto que se debe de cumplir, es qué, las películas con índice de refracción mayor al de el substrato, los valores mínimos de reflectancia, deben coincidir con la reflectancia del substrato para ciertas longitudes de onda, por lo tanto los máximos de transmitancia deben coincidir con la transmitancia del substrato, lo cual indica la buena calidad óptica del sistema³⁰ En el modelo óptico se contempla un material isotrópico, homogéneo y con interfaces lisas y bien definidas entre aire-película y película-substrato. La rugosidad juega un papel importante en las técnicas ópticas, ya que puede producir dispersión de luz, disminuyendo la reflectancia, con $R+T$

<100% donde la diferencia no esta dada por una absorción sino que la luz reflejada nunca llega al detector sino que es desviada por la rugosidad. Como en el caso de los espectros de transmisión y transmisión par las películas de TiO_2 muestra que los máximos de la transmitancia y los mínimos de la reflectancia tocan los espectros de transmisión y reflexión del substrato, indicando una buena calidad óptica. También las mediciones en diferentes puntos no presentan desplazamientos de máximos y mínimos indicando un espesor homogéneo para los diferentes puntos³⁰. Por las mediciones ópticas podemos asegurar que las películas de TiO_2 muestran buena homogeneidad en composición y espesor.

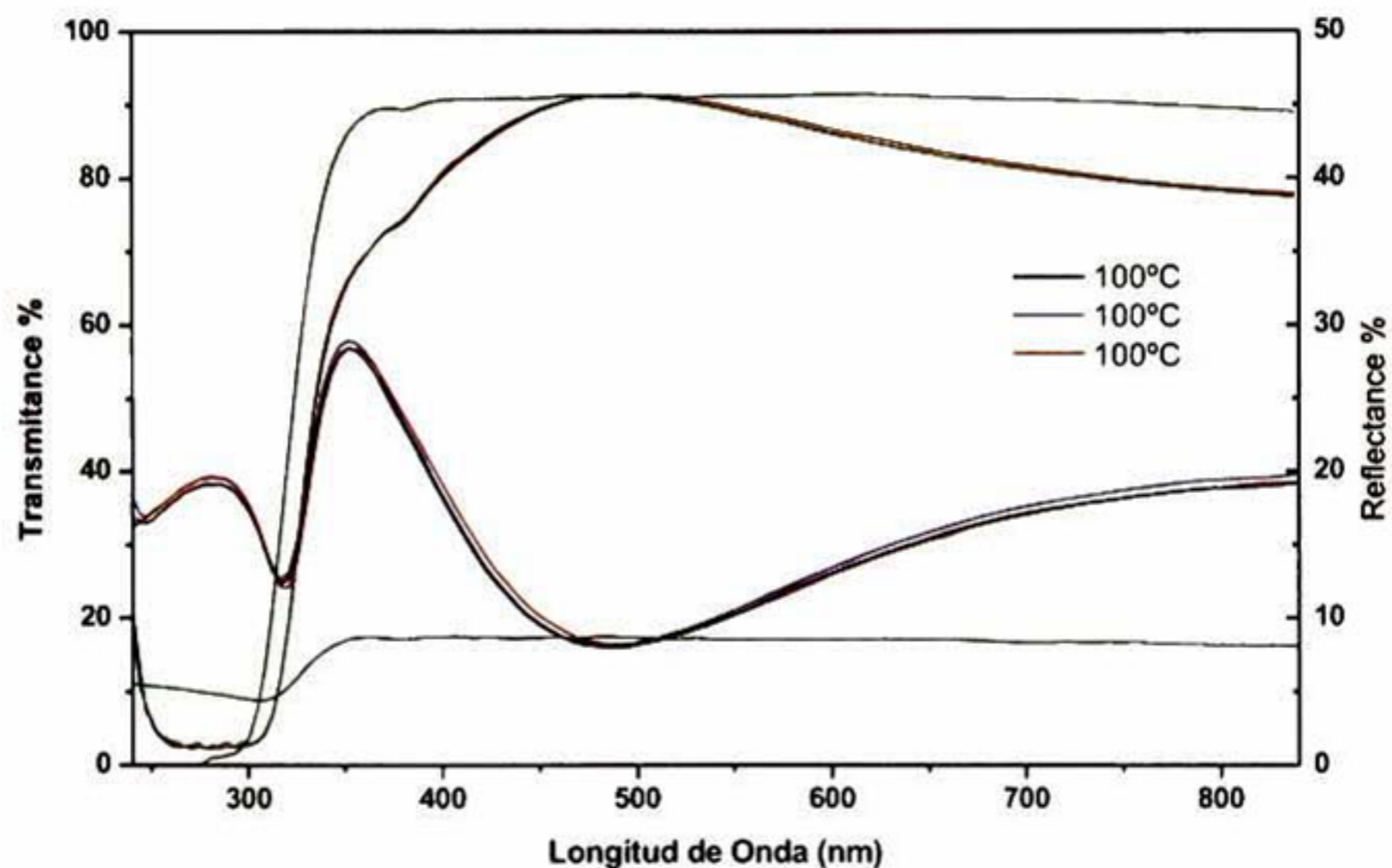


Figura 16. Espectros de transmisión y reflexión en diferentes puntos de la muestra de películas de TiO_2 sobre substratos de vidrio, la línea verde muestra el espectro del vidrio para mostrar la homogeneidad en espesor.

En la simulación de las películas se realiza haciendo uso de las teorías electromagnéticas (leyes de Maxwell) que describen la luz, y los efectos ópticos producidos por las interfaces de distintos materiales (coeficientes de Fresnel), en donde las películas evaluadas son consideradas isotrópicas y homogéneas en material y espesor, lo que significa que no son consideradas aglomeraciones o separación de fases y manteniendo un espesor uniforme en toda el área de la medición. Como se muestra en la Figura 17, el

sistema aire-película-substrato se empleó como sistema de análisis, empleando datos de constantes ópticas (n y k , tabulados para diferentes longitudes de onda) del substrato, y un modelo óptico basado en Lorentz de la película, con la simulación de las constantes ópticas y el espesor, la luz es no polarizada a incidencia normal. La rugosidad no es considerada en el sistema, si ésta existiera, la diferencia entre los datos simulados y experimentales se haría presente, por lo que, se tomaron interfaces totalmente planas y bien definidas. La simulación se realiza con FilmWizard, un software para análisis óptico en el que se usa un modelo SCI (marca registrada) basado en un modelo de Lorentz, teniendo como característica mantener $k=0$ para la región transparente como es el caso de estas películas. La Figura 18, muestra los gráficos de simulación y datos experimentales de transmisión y reflexión para el espectro de 240 a 840nm.

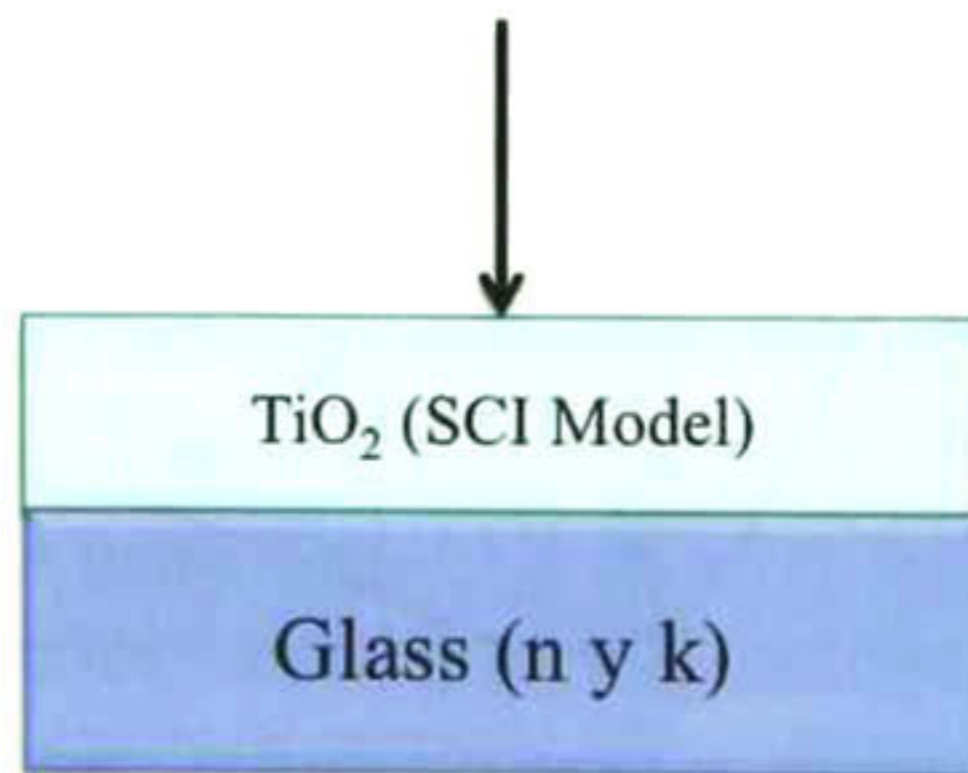


Figura 17. Estructura empleada en la simulación óptica de las películas de TiO₂, empleando las constantes ópticas del substrato n y k , y un modelo SCI basado en oscilador de Lorentz.

La película presenta buena homogeneidad en composición y en espesor, de acuerdo a los datos obtenidos por la simulación. Por otro lado, si el porcentaje de reflectancia de la película es mayor a la reflectancia del substrato, significa que, el índice de refracción es mayor que el de la película. Las oscilaciones presentes en cada una de las magnitudes medidas corresponden a la interferencia de la reflexión entre el sistema aire-película-substrato, como resultado del contraste óptico con índice de refracción $n_f > n_s$. Los datos simulados describen correctamente los datos experimentales, los parámetros para la simulación es dependiente del espesor y de las constantes ópticas; el índice de refracción

n y del coeficiente de extinción k, donde este último tiene un valor cuando la muestra es absorbente²⁸

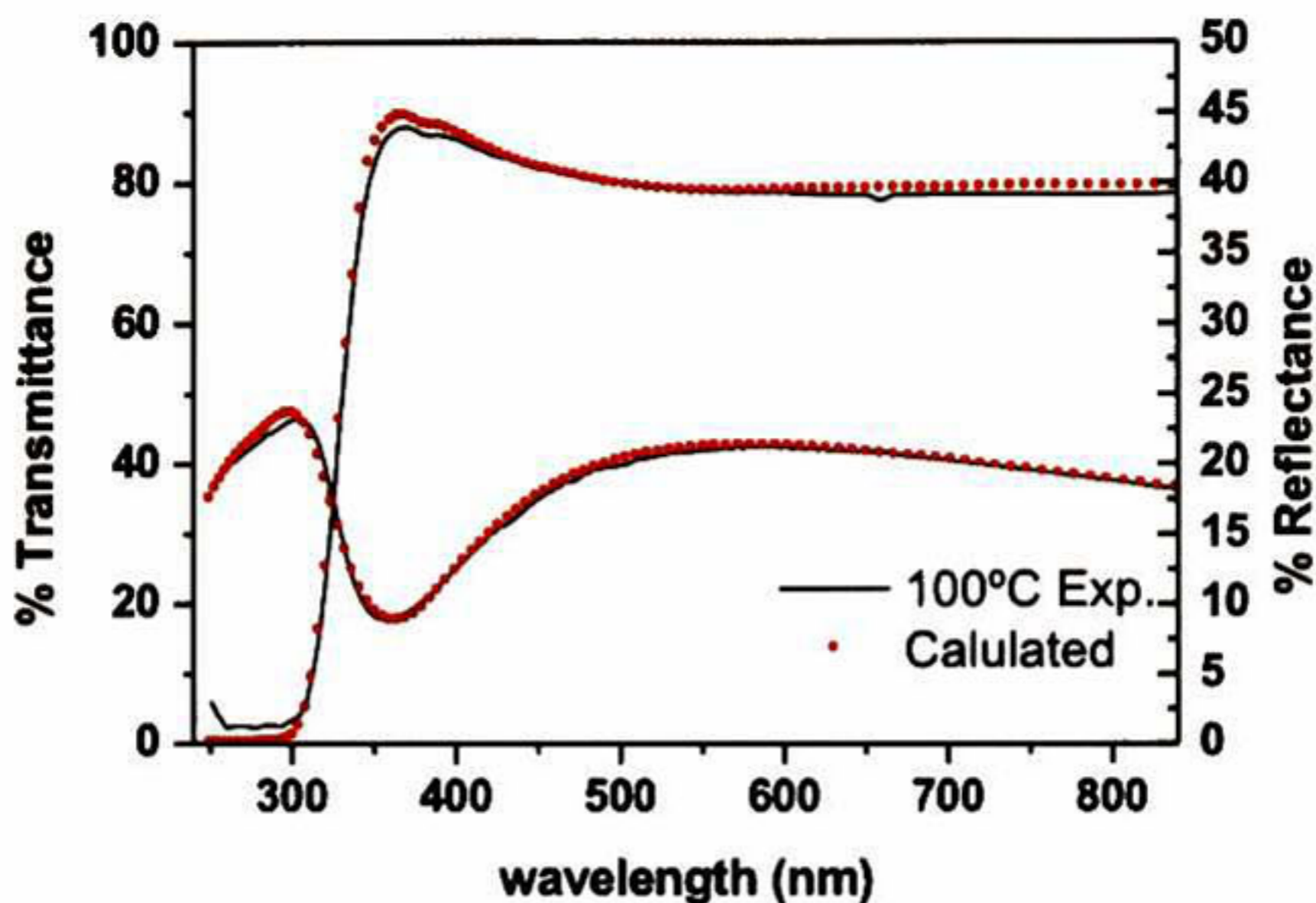


Figura 18. Espectros de transmisión y reflexión experimental y calculado de las películas de TiO_2 , línea punteada corresponde a los espectros calculados y línea continua a los experimentales.

Para los materiales transparentes el coeficiente de extinción k es esencialmente cero para cada una de las longitudes de onda. Con un espesor promedio de 125nm. La gráfica de índice de refracción n y coeficiente de extinción k , ver Figura 19 a), tiene un comportamiento de dispersión óptica característico para materiales transparentes en la región visible con un ligero incremento a medida que la longitud de onda decrece. Como producto de causa-efecto el índice de refracción tiene aumentar cuando la absorción aumenta. El índice de refracción encontrado en la película es 100°C $n=1.95$ a 532nm. El incremento del coeficiente de extinción k distinto de cero es debido a la absorción por la parte inorgánica. El calculo del gap a partir del coeficiente de extinción k , con $\alpha=4\pi k/\lambda$ es posible graficar $(h\nu\alpha)^{1/2}$ vs energía del fotón de acuerdo a la expresión de Tauc para partículas finas (materiales amorfos o nano estructurados)^{39,121} el gap calculado en Figura 19 b), tiene un valor de 3.54 eV el cual se encuentra dentro del gap para TiO_2 en bulto⁹³, el cual presenta una variación de 3.2 a 3.5 ya que para el PMMA presenta un gap óptico de 4.6eV.

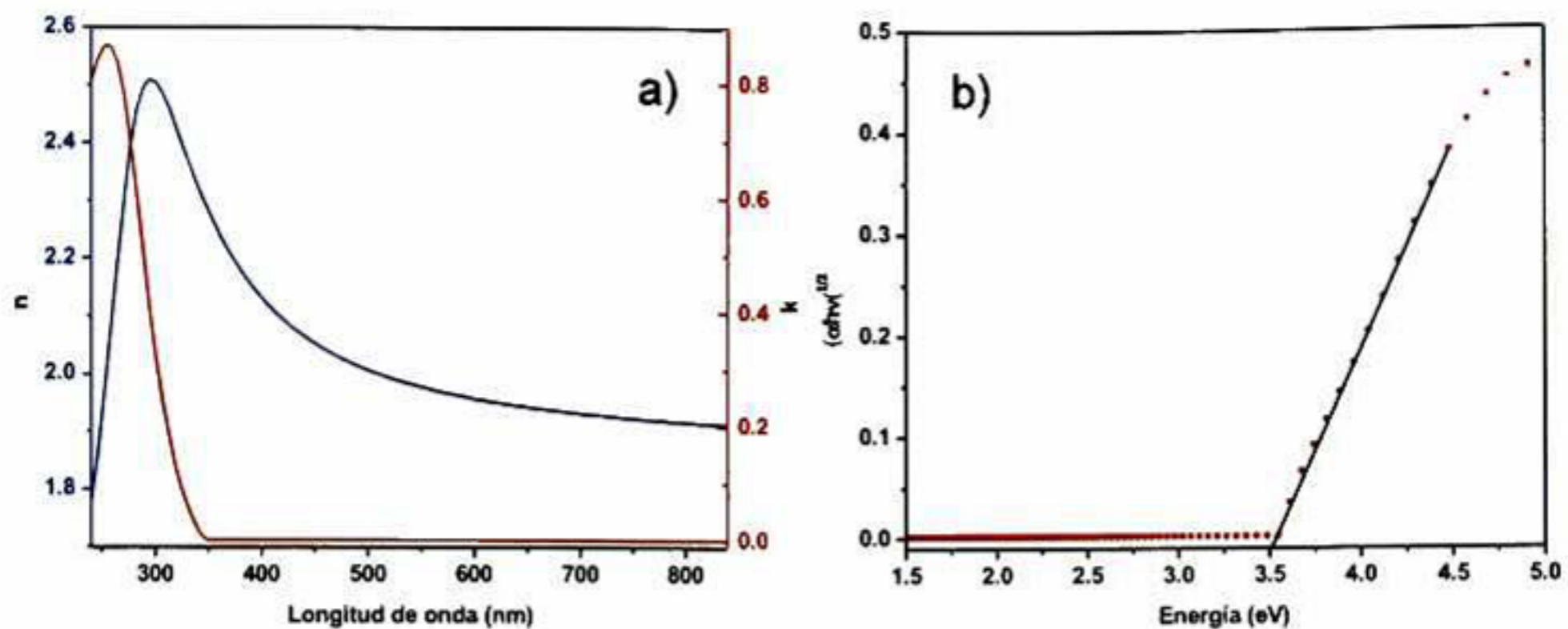


Figura 19. Constantes ópticas y cálculo de gap, para el TiOx a 100C como material inorgánico, a) índice de refracción y b) cálculo de gap a partir de k , con $\alpha=4\pi k/\lambda$.

Los materiales inorgánicos elaborados a partir del $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ presentan contraste óptico con el substrato, buena calidad óptica y con características ópticas del TiO_2 . La caracterización óptica fue a través de la simulación utilizando modelo basado en la teoría electromagnética, la ley de Snell y coeficientes de Fresnel para un sistema aire-película-substrato. Donde los datos simulados representan apropiadamente los datos experimentales, indicando la buena calidad óptica, dada por una homogeneidad en espesor y material, libre de aglomeraciones sin pérdida de luz (libre de rugosidad o partículas dispersoras).

6.1.2 Caracterización del híbrido TiO_2 -PMMA

Las muestras se fabricaron una vez que el material inorgánico fue caracterizado ópticamente, hasta obtener materiales, homogéneos, transparentes, sin dispersión de luz. Si el material inorgánico TiO_2 no presentara buenas propiedades ópticas, significaría que el material no era, totalmente homogéneo, si un material híbrido elaborado con ese material inorgánico que no es homogéneo, el material resultante tampoco presentaría homogeneidad y calidad óptica. Hasta no lograr una apropiada calidad en el material homogéneo se incorporó con el componente orgánico y agente acoplante como se

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas describe en el apartado 4.6.1. Obteniendo depósitos por inmersión remoción con relación molar 1:0.25:0.25 con tratamientos térmicos de 100°C por 24h en un horno convencional. Se presentan las caracterizaciones para demostrar la calidad y características de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos elaborados por sol-gel.

6.1.2.1 Homogeneidad a escala macro, micro y nanométrica de los híbridos TiO₂-PMMA

Un material un buen material es aquel que presenta una homogeneidad a la escala que es requerida, pero es de buena calidad, aquel, que presenta homogeneidad a cualquier escala. Se aprecia en la Figura 20, la película híbrida muestra una alta homogeneidad con alta transmisión, libre de defectos y con una buena adherencia al sustrato. Demostrando que, con un absoluto control de la síntesis y depósitos de películas, presenta compatibilidad con procesos de baja temperatura, escalable a grandes áreas, de bajo costo y una simplicidad en términos generales. Además de no tener restricciones, para aplicar a diferentes sustratos incluyendo a poliméricos flexibles transparentes²⁹



Figura 20. Fotografía de la película de TiO₂-PMMA mostrando la alta transparencia y homogeneidad.

Para demostrar homogeneidad, la uniformidad, baja rugosidad, con una superficie suave y libre de defectos a nivel microscópico, se analizó la superficie usando SEM y AFM. La

Figura 21 a), muestra la micrografía de vista superficial a 200nm de escala, así como en b) la sección transversal muestra la buena adherencia al sustrato con un espesor homogéneo y continuo, e interfaz totalmente plana, con un espesor promedio es de 528nm. La rugosidad RMS de la película determinada de la imagen de AFM de 1 mm x 1 mm es 0.36, congruente con la rugosidad anteriormente reportada para materiales híbridos base PMMA^{28,29} Evidencia que los materiales realizados presentan homogeneidad a escala macro, micro y nanométrica. La baja rugosidad es la esperada ya que los materiales poliméricos y los materiales amorfos elaborados por técnicas por sol gel siempre han presentado rugosidades menores a 1nm^{4,7,28} Reafirmando la homogeneidad mostradas por las muestras a simple vista con una alta transparencia y libre de defectos. Los datos obtenidos por las imágenes mostradas a nivel nano y microscópico podemos asegurar una homogeneidad a cada escala. La homogeneidad física y visualmente queda demostrada, pero para constatar que las muestras presentan también homogeneidad a nivel estructural y de composición es necesario, presentar las características estructurales y demostrar la formación de material híbrido.

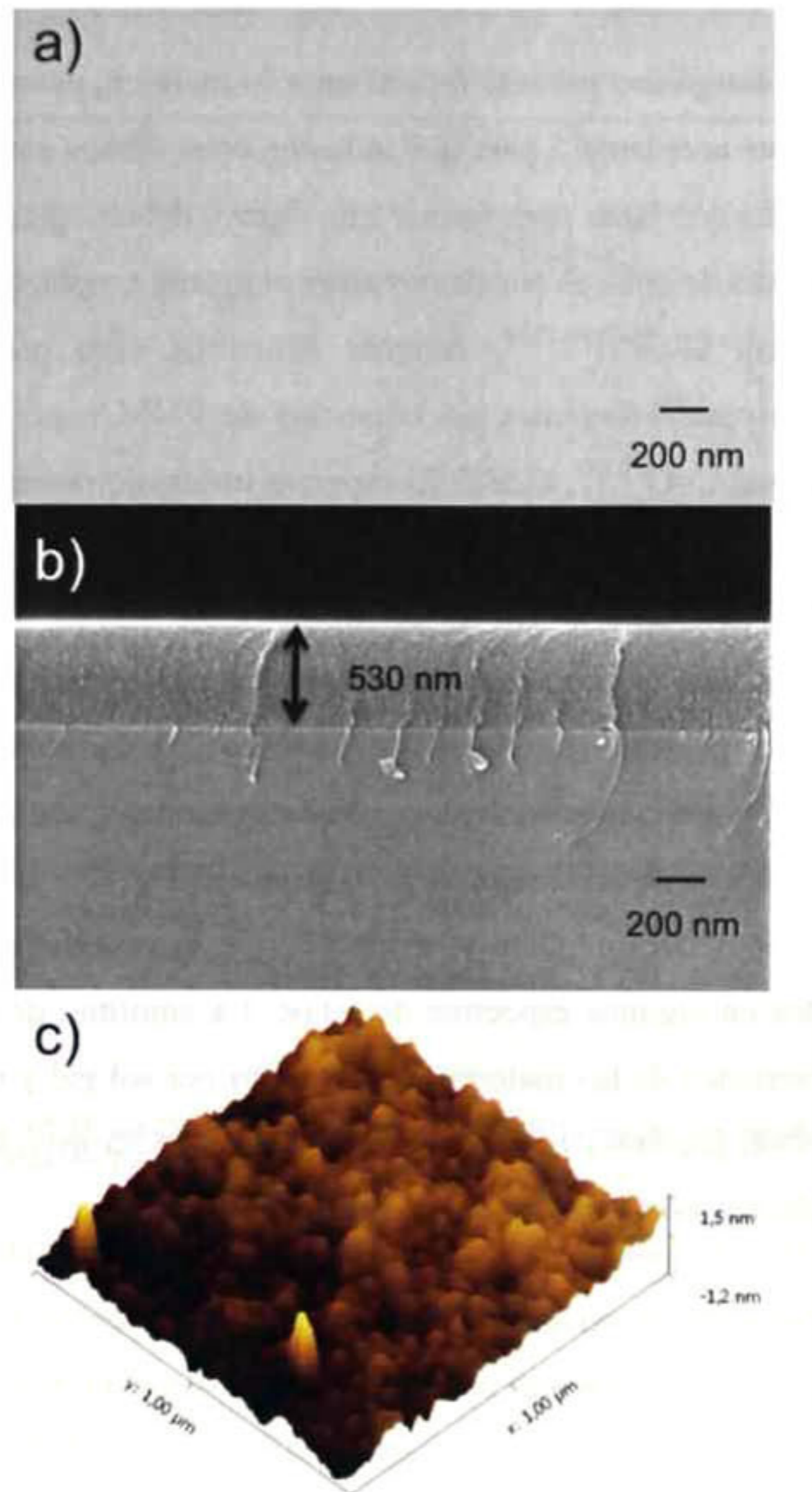


Figura 21. Imagen de $\text{TiO}_2\text{-PMMA}$, Micrografías SEM a) vista superficial, b) sección transversal y c) imagen 3-D de AFM.

6.1.2.2 Estructura molecular por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Para analizar el orden molecular del material híbrido, es necesario realizar mediciones de espectroscopia de infrarrojo. El proceso descrito anteriormente para la incorporación de

las fases orgánico e inorgánico permite formar un solo material, para ello, es necesaria la presencia de un agente acoplante⁴⁰, para que la fusión entre ambos componentes se dé. La incorporación de estas dos fases para formar uno nuevo, debería presentar la interacción de entre ambas a través de enlaces covalentes entre el agente acoplante y la red amorfa de TiO₂, el enlace sería Si-O-Ti^{10,38,79}. Además deben de estar presentes los enlaces característicos de la parte inorgánica así como los de PMMA, no todos sino los más característicos como el C=O^{79,121}, C-H²⁴. El espectro infrarrojo mostrado en la Figura 22 corresponde a la película híbrida depositada sobre oro medida por reflectancia especular en el rango de 4000-400cm⁻¹. En la gráfica se muestran las bandas de absorción con los correspondientes a modos de vibración para ambas partes. La banda amplia mostrando una fuerte absorción centrada alrededor de 3350cm⁻¹ es atribuida a los modos de estiramiento de O-H⁶⁹, los cuales son principalmente debidos a los grupos Ti-OH como resultado de la incompleta condensación de la fase inorgánica^{79,121}. Los grupos hidroxilos también son absorbidos del ambiente a la superficie a la superficie de los cristales de TiO₂^{38,82}, mostrados en algunos espectros de FTIR. La amplitud de la banda de 3000-3600cm⁻¹ es característico de los materiales elaborados por sol-gel y esto es debido a las fuerzas de interacción presentes en la red inorgánica, dado en mayor proporción en los límites de las moléculas, con los compuestos presentes⁶⁹.

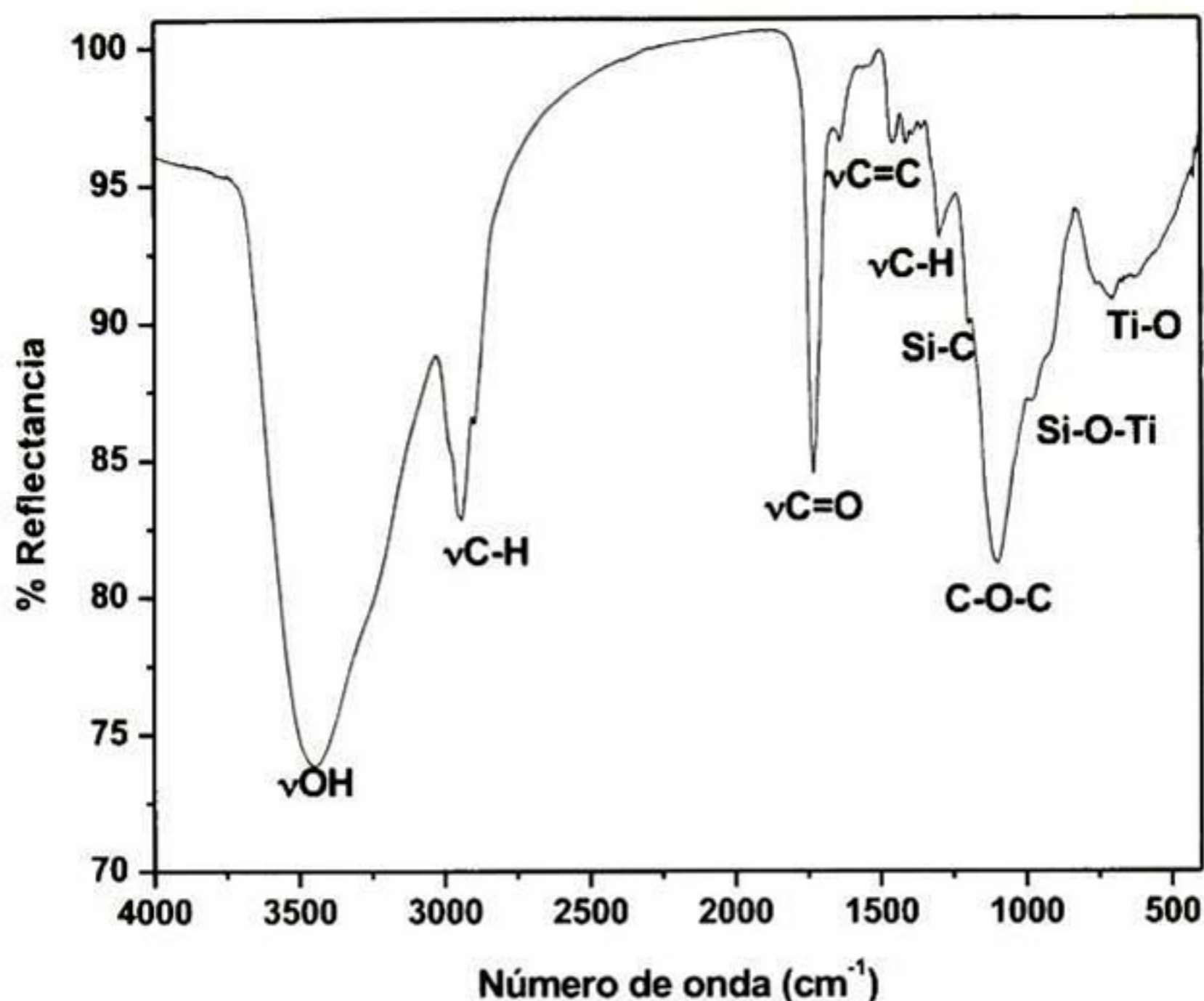


Figura 22. Espectro de FT-IR medida por reflexión, e identificación de las bandas características de formación de material híbrido TiO_2 -PMMA.

Esta interacción de las terminaciones de las moléculas Ti-OH pueden formar interacciones débiles como Van Der Vals o de hidrogeno, la variedad de fuerzas y los arreglos aleatorios, origina una amplia variación de frecuencias de absorción. Las bandas de absorción de a 2945, 1730 y 1640 son debidas al PMMA de la fase orgánica producidas por las vibraciones del modo estiramiento de los grupos C-H, C=O y C=C, respectivamente^{39,79} El enlace C=O es característico para la identificación de PMMA la intensidad es debida a la cantidad de enlaces presentes en el compuesto, además de los C-H que están presentes a lo largo de las cadenas⁸⁰ El enlace C=C esta presente en la molécula del agente acoplante y de el monómero, el rompimiento de este enlace produce la polimerización por radicales libres^{30,69}, formando cadenas de monómeros y el enlace de con la red inorgánica, la presencia de esta banda indica una incompleta polimerización^{4,121} Significa que existe monómero libre que no alcanzo a polimerizar, o que el agente acoplante no se unió a las cadenas orgánicas⁴⁰. Es muy común encontrar la

banda de absorción a 1630cm^{-1} en FTIR de óxidos, esta banda pertenece al flexión angular agua^{24,82}. La amplia banda de $950\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ es causada por el traslape entre los enlaces Si-C a 1075cm^{-1} , perteneciente al agente acoplante³⁸, C-O-C estiramiento se presenta en $1060\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ del grupo del acrilato siendo este de mayor intensidad^{61,72}, a Ti-O-C en 1126cm^{-1} debido al TBT por la hidrólisis incompleta^{37,71,72,82} y por último Si-O-Ti^{38,79}, a 930cm^{-1} el cual demuestra el enlace entre la parte inorgánica con la orgánica. En el rango de los $400\text{ a }900\text{cm}^{-1}$ aparecen una banda amplia con su centro alrededor de 650cm^{-1} asociada a la vibración de grupos de Ti-O-Ti^{37,72,121}. La reacción que permite la formación del material híbrido se da por hidrólisis del agente acoplante, donde el enlace de Si-OH, es relativamente estable (no forma enlaces Si-OH de moléculas acoplantes entre sí) permite formar enlaces con los Ti-OH de la parte inorgánica⁷¹, obteniendo Si-O-Ti como lo afirma FT-IR. La condensación a partir de la hidrólisis relativamente rápida basado por la alta reactividad del TBT en presencia de un medio acuoso favorece el crecimiento de la red amorfa de los Ti-O-Ti. La hidrofobicidad de la molécula orgánica permite el crecimiento aislado las cadenas poliméricas. El método de radicales libres permite la polimerización rompiendo el enlace C=C del monómero uniéndose por el extremo opuesto del agente acoplante siendo más selectivo debido a la hidrofobicidad. La caracterización a través de FTIR permite demostrar la estructura del material híbrido con una contundente formación, con las fases entrelazadas donde la interacción de ambas se da mediante el agente acoplante.

6.1.2.3 Determinación de propiedades térmicas y contenido.

La fuerte interacción entre ambas fases orgánica-inorgánica a través del agente acoplante se puede respaldar con el buen comportamiento ante la termo-degradación. La curva de degradación usando TGA con atmosfera de aire (degradación oxidativa) para conocer la influencia de la incorporación de la fase inorgánica en la fase orgánica, así como también para determinar el contenido inorgánico se muestra en la Figura 23. La película muestra una comportamiento degradación no-oxidativo en el rango de $150\text{-}230^{\circ}\text{C}$ ⁶⁹, la pérdida de

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

peso es debida por la condensación y de los enlaces Ti-OH y Si-OH, en la cual se libera agua en la reacción, así como también la eliminación de los solventes remanentes dentro de la red amorfa producto de la hidrólisis y condensación de la fase inorgánica con un cambio observado de un 4.17% en peso. La incorporación de la fase inorgánica como es la red de titania limita el movimiento de las cadenas poliméricas, por lo que se espera una mayor estabilidad térmica indicando que es necesario mayor energía para romperlas^{72,79}

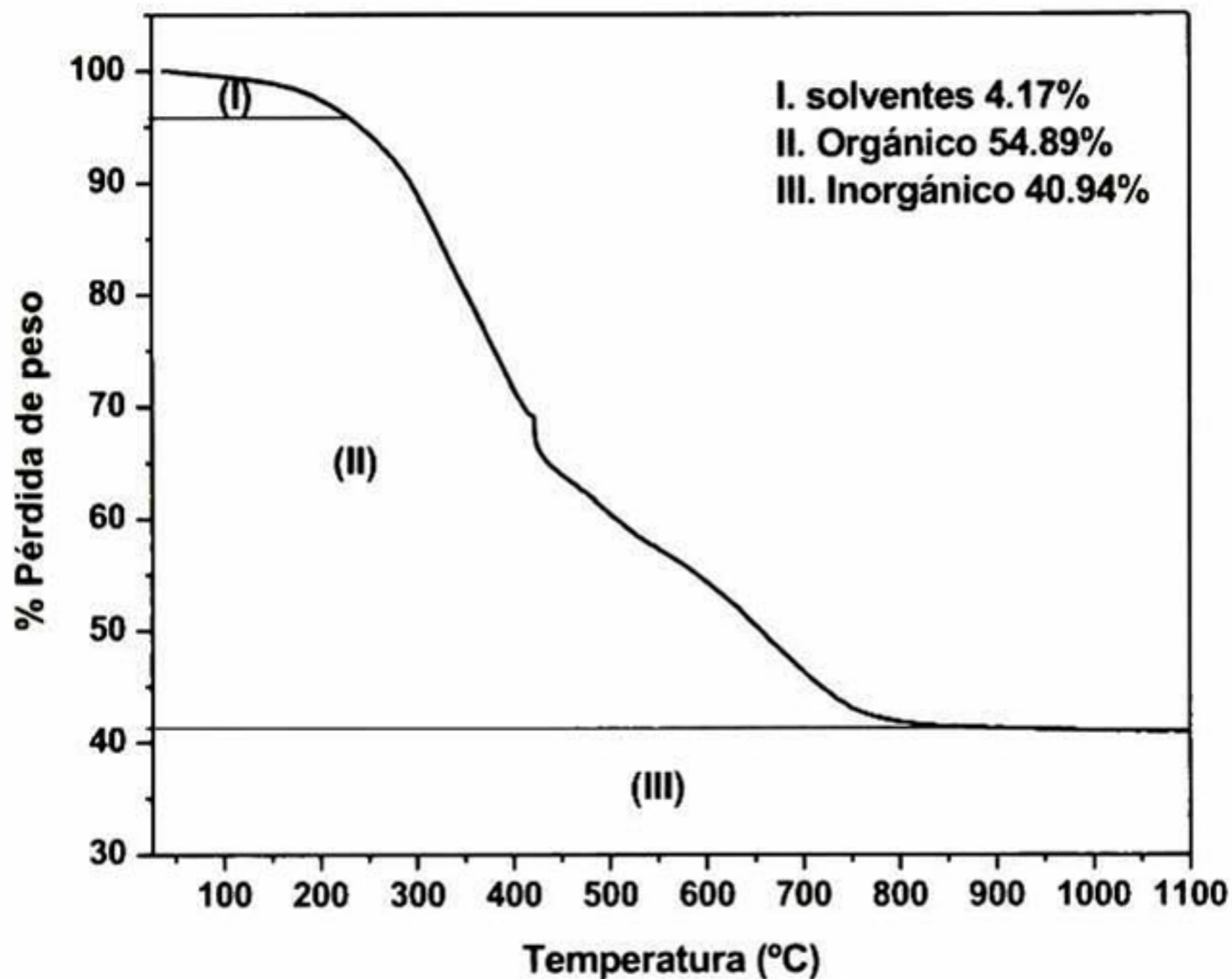


Figura 23. Termograma de polvos de TiO₂-PMMA, para la determinación de contenido, indicando las tres regiones, determinando, I: solventes II: componente orgánico III: inorgánico.

En la gráfica muestra dos pendientes de 230 a 400C y de 400 a 800C la primera indica una degradación característico del PMMA con una degradación oxidativa⁶⁹ La segunda indica que una parte de las cadenas poliméricas se resisten a degradarse por lo que se requiere mayor energía para su rompimiento. Este reforzamiento no solo es por la incorporación de la parte inorgánica donde solo desplazaría a mayores temperaturas cambiando la forma de la perdida de peso iniciando la degradación a 330°C en vez de 230 como en la referencia 69 y 79 donde la velocidad cambia pero se degrada el 100% al

alcanzar los 400°C. La estabilidad térmica añadida por la parte inorgánica va más allá de solo la presencia de la red de Titania, si no que hay una fuerte interacción a través de enlaces covalentes por medio del agente acoplante, teniendo un material híbrido a nivel estructural y no como un nanocompósito⁷², donde están las mezclas presentes pero con interacciones débiles como Van Der Vals²⁴ Complementando lo encontrado en la espectroscopia de FTIR.

6.1.2.4 Técnica de transmisión y reflexión de películas híbridas TiO₂-PMMA

La homogeneidad y transparencia de la películas fueron evaluadas usando espectroscopia de Transmisión y reflexión UV-Vis así como con el uso de un microscopio electrónico de barrido SEM. En la Figura 21 a), se aprecia la morfología de la película híbrida, presenta una superficie suave y libre de defectos ópticos como burbujas, huecos, aglomeraciones, etc. En el b) se puede apreciar el corte vertical con el cual se obtuvo un espesor promedio de 528 nm. La muestra obtenida a partir del material híbrido presentan una película homogénea a simple vista, la definición de homogeneidad depende de la composición y de espesor, donde las cantidades pueden variar debido a dispersión de las fases o compuestos. La técnica de Transmisión y reflexión permite tener un análisis objetivo evaluando la interacción de la materia con la luz. En la simulación de las películas se realiza haciendo uso de las teorías electromagnéticas (leyes de maxwell) que describen la luz, y los efectos ópticos producidos por las interfaces de distintos materiales (ley de Snell y coeficientes de Fresnel). Las películas evaluadas son consideradas isotrópicas y homogénea tanto en material como en espesor. Esto significa que no son consideradas aglomeraciones o separación de fases, manteniendo interfaces lisas con un espesor uniforme en toda el área de la medición. La rugosidad como se muestra en el esquema de la Figura 24 es considerada como un medio efectivo compuesto por película híbrida/aire con 50% /50%. La base de la simulación es un modelo SCI marca registrada basado en un modelo de Lorentz, teniendo como característica mantener

$K=0$ para la región transparente como es el caso de estas películas. Los valores de n y k , así como el espesor para el substrato son conocidos.

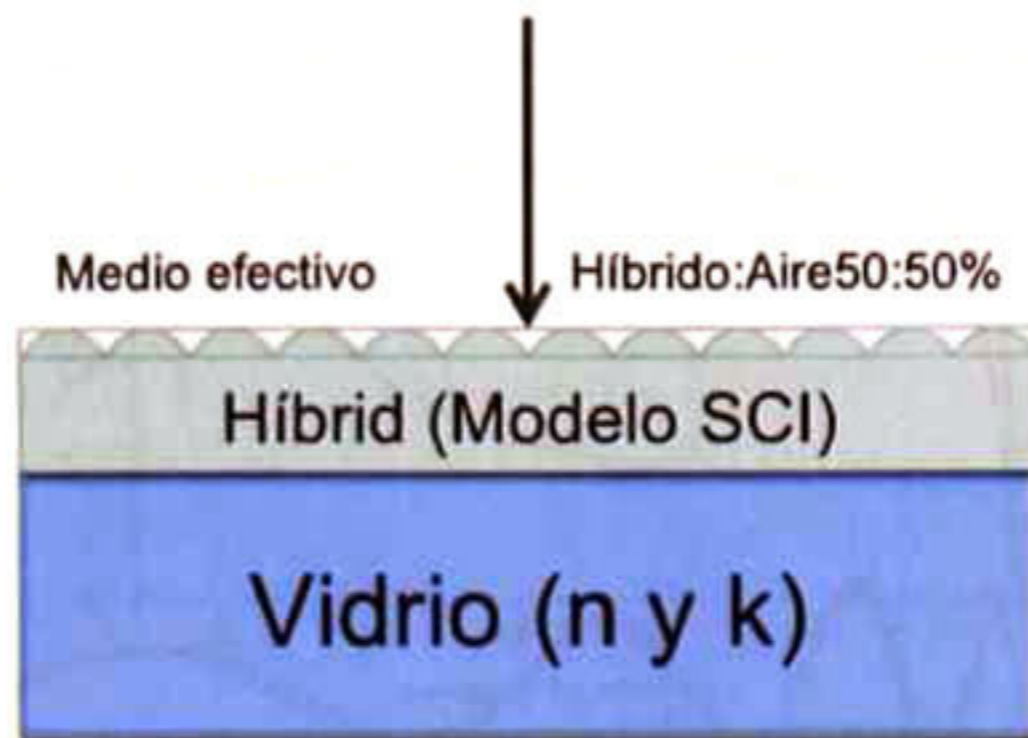


Figura 24. Estructura de el modelo empleado, vidrio como substrato, película híbrida y para la rugosidad es considerada una película de modelo efectivo, compuesta por 50% híbrido y 50% aire, evaluadas mediante la simulación óptica usando el software FilmWizar.

La Figura 25 muestra los gráficos de simulación y datos experimentales de transmisión y reflexión para el espectro de 240 a 840 nm. Los datos experimentales muestran el porcentaje de Transmitancia y reflectancia correspondiente al vidrio usado como substrato. Para una muestra isotrópica y homogénea en composición, los mínimos y máximos deben coincidir con la transmitancia y reflectancia substrato³⁰ La película presenta buena homogeneidad en composición y en espesor, de acuerdo a los datos obtenidos por la simulación. Por otro lado si el porcentaje de reflectancia de la película es mayor a la reflectancia del substrato significa que el índice de refracción es mayor que el de la película. Las oscilaciones presentes en cada una de las magnitudes medidas corresponden a la interferencia de la reflexión entre el sistema aire-película-substrato, como resultado del contraste óptico con índice de refracción $n_f > n_s$. La simulación concuerda con los datos experimentales correctamente, donde los parámetros para la simulación de cada película depende del espesor y de las constantes ópticas, el índice de refracción n y del coeficiente de extinción k , donde este último tiene un valor cuando la muestra es absorbente²⁸

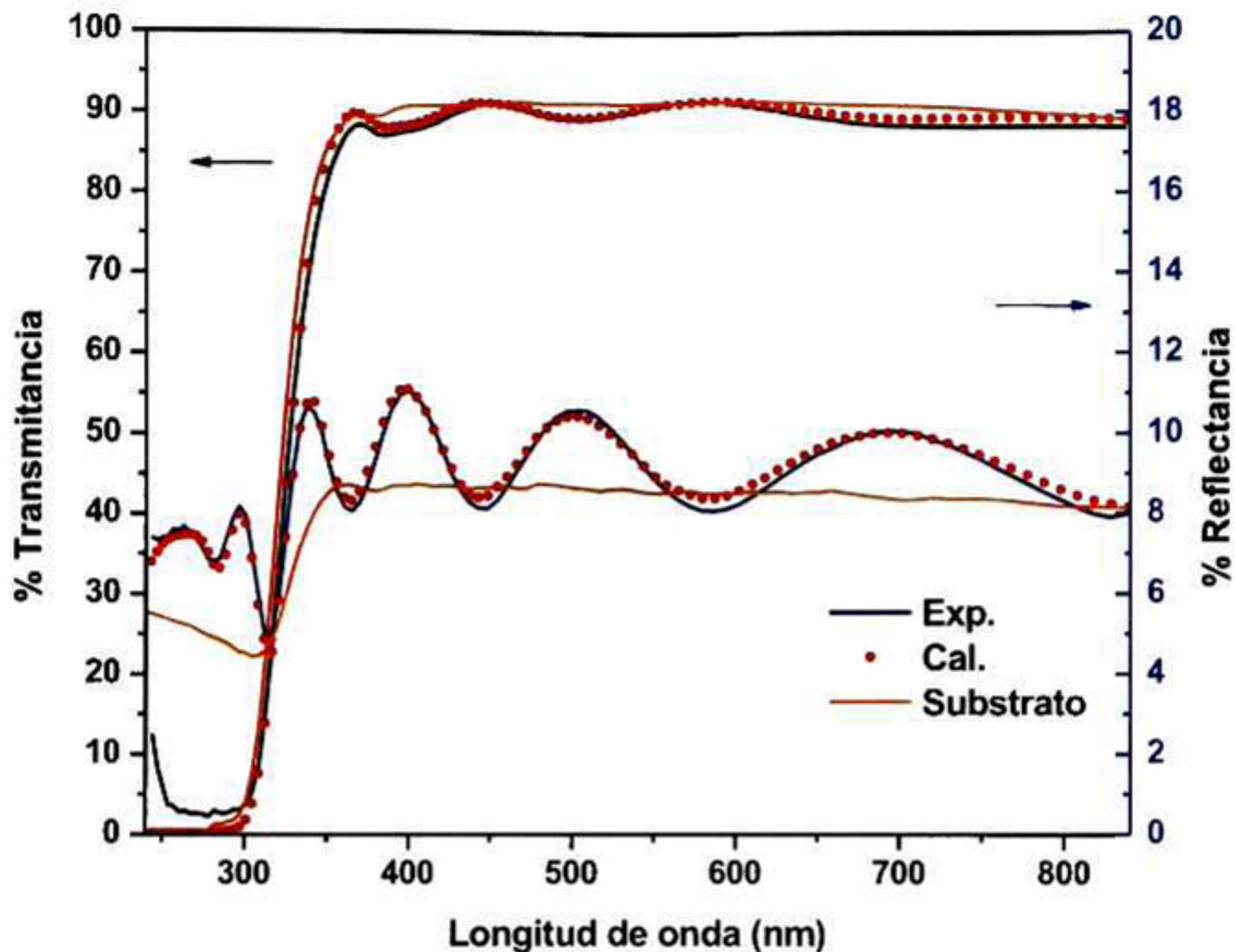


Figura 25. Espectro de transmisión y reflexión de las películas de TiO_2 -PMMA en el rango UV-visible, línea punteada corresponde a los espectros calculados y las líneas continuas a los experimentales, también se gráfica los correspondientes al substrato de vidrio.

Para los materiales transparentes el coeficiente de extinción k es esencialmente cero para cada una de las longitudes de onda. El espesor encontrado concuerda con el espesor medido por SEM con un espesor promedio de 528nm comparado con el espesor de 540nm obtenido por la simulación óptica. El $\text{RMSE} = 0.237$, indicador de la diferencia entre los datos simulados comparados los datos experimentales siendo permisible un $\text{RMSE} < 1$. Las gráficas de índice de refracción n y coeficiente de extinción k , mostradas en la Figura 26. Se muestra a n , presentando un comportamiento que concuerda con las funciones de dispersión, con un ligero incremento a menores longitud de onda característico para materiales transparentes en la región visible¹⁵ El índice de refracción encontrado en la película es mucho mayor que para el material orgánico con $n = 1.42$ pero menor a la parte inorgánica a TiO_x depositado por sol-gel a 100°C $n = 1.95$.

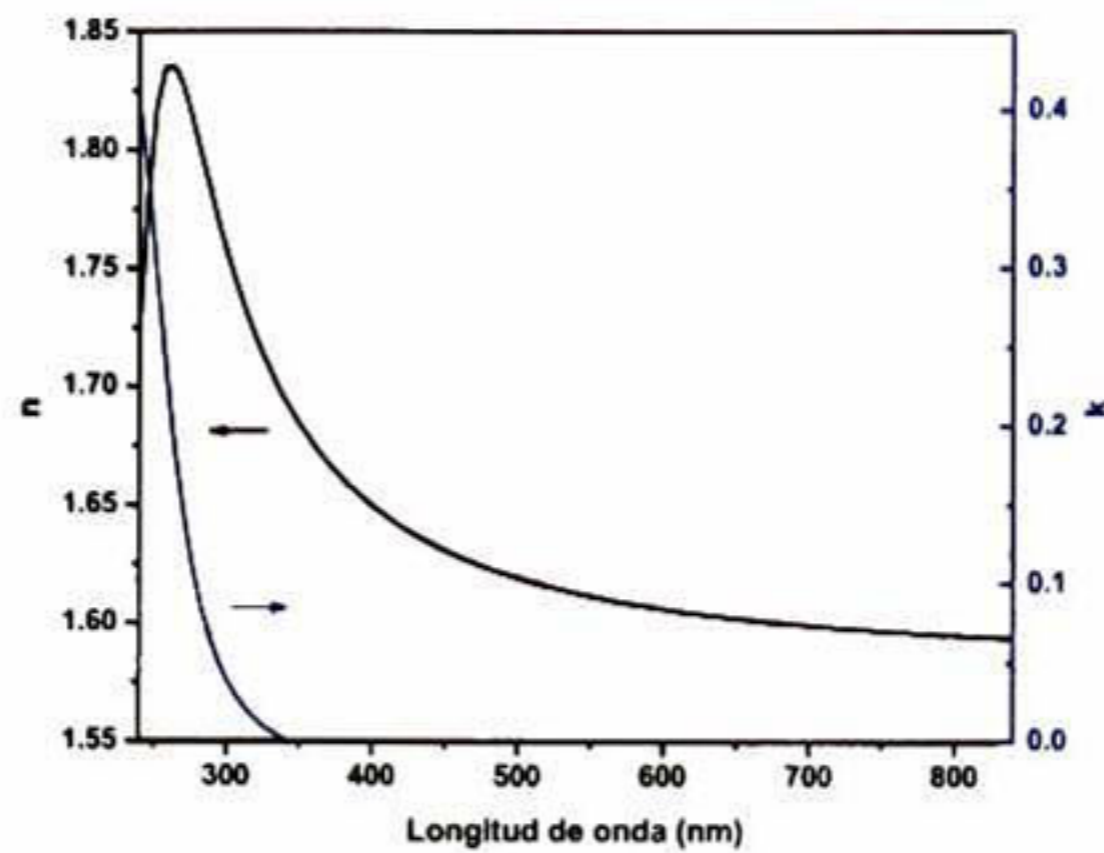


Figura 26. Constantes ópticas, n y k , correspondientes a la película TiO_2 -PMMA sobre substrato de vidrio, como resultado de la simulación.

El ligero incremento del coeficiente de extinción k distinto de cero es debido a la absorción por la parte inorgánica. El cálculo del gap óptico en la Figura 27 a partir del coeficiente de extinción k , con $\alpha=4\pi k/\lambda$ es posible graficar $(h\nu\alpha)^{1/2}$ vs energía del fotón de acuerdo a la expresión de Tauc para partículas finas (materiales amorfos o nanoestructurados)^{39,121} el gap calculado tiene un valor de 3.54 eV el cual se encuentra dentro del gap para TiO_2 en bulk el cual presenta una variación de 3.2 a 3.5 ya que para el PMMA presenta un gap de 4.6eV.

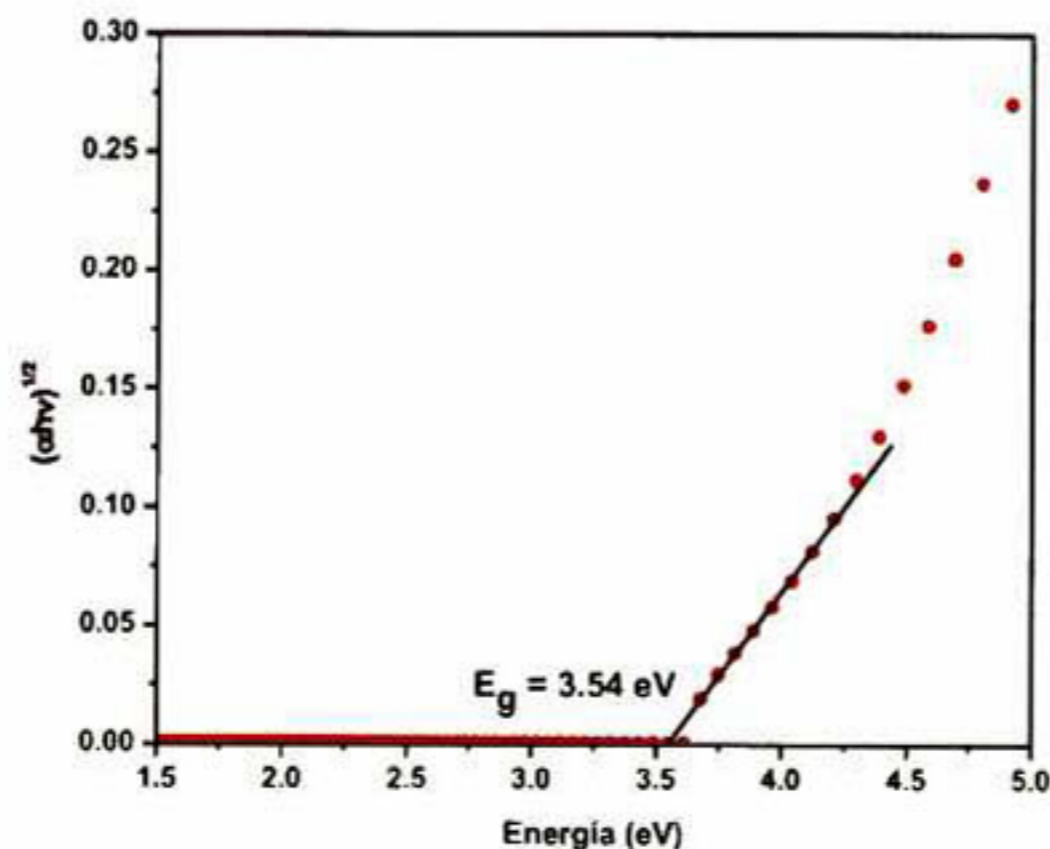


Figura 27. Cálculo de ancho de banda prohibida correspondiente a la película TiO_2 -PMMA.

En la microscopia de electrónico de barrido nos permite ver a gran escala como es la morfología libre de defectos macroscópicos. La sección transversal permite medir el espesor de la película obteniendo un valor promedio de 540nm. La diferencia obtenida entre el espesor determinado por Transmisión y reflexión es tomando un promedio por el tamaño del spot de luz un poco mayor a 2mm con parado con el sección transversal que es puntual. Mediante AFM es posible ver la morfología a escala manométrica con la posibilidad de evaluar con mayor detalle la superficie, se aprecia que las diferencias entre ambos materiales parecen indistinguibles²⁹. La rugosidad RMS es de 0.364 nm siendo el esperado para materiales híbridos, donde la parte orgánica permite obtener superficies lisas con rugosidades menores a 1 nm^{4,28,30}

6.1.3 Propiedades ópticas de los híbridos TiO₂-PMMA

Los materiales basados en TiO₂-polímero han sido motivo de estudio por presentar alto índice de refracción, incrementando su potencial para aplicaciones en materiales como guía de luz y en la optoelectrónica³. La características de los materiales de alto índice de refracción elaborados con estos materiales, ha sido utilizar nanopartículas de TiO₂ debido a que estas presentan un índice de refracción alto cuando son cristalinas⁷¹ Los materiales amorfos de TiO₂ presentan índices de refracción menor a 2, por lo que optan por aplicar nanopartículas, eso implica poner en riesgo la calidad óptica³⁸ Las aglomeraciones de partículas generan perdida de luz por dispersión así como una rugosidad inherente dependiente del tamaño de las partículas y los espesores de la película⁸¹ Los materiales híbridos TiO₂-PMMA conseguidos por el método sol-gel y descritos en esta tesis, presentan una alta calidad óptica, morfología suave, libre de defectos y con rugosidad menor a 1nm.

6.1.3.1 Variación de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ a TMSPM:MMA constante

Las propiedades ópticas de los materiales híbridos con el precursor de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ como variable dejando fijo el contenido de X:TMSPM:MMA con X=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75 y 1 y con TMSPM=MMA=0.25 revisar apartado 5.3.1. Las propiedades ópticas de cada una de las películas elaboradas con incremento del agente acoplante, varía con ello, la viscosidad de las películas. Los espesores cambian con la modificación de la viscosidad, comportamiento provocado por la técnica de inmersión-remoción. Los espesores también tienen un efecto debido a que en espesores gruesos es más complicado que los solventes sean eliminados, si los solventes están presentes dentro de la película el índice de refracción baja. El índice de refracción está relacionado con la densidad del material, mayor densidad mayor índice de refracción, sólo cuando se es de el mismo material. En la Figura 28, se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras con menor y mayor contenido de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Se puede apreciar que la transmitancia es alta alrededor de 90%, para alto y bajo contenido de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. También se puede ver que a mayor contenido de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, la reflectancia aumenta con respecto al valor más bajo, el efecto producido por la incorporación de precursor de titania en las características ópticas. Los ajustes describen correctamente los datos experimentales, mostrando la buena calidad de las películas libres de dispersión. A menor contenido de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ la diferencia entre los datos calculados y los experimentales tiene una discrepancia, esto es, debido a que el contraste óptico entre la película y el sustrato disminuye, haciendo más complicado una diferenciación entre un material u otro. Esto ocasionado por la reflectancia del sistema aire-película-sustrato son similares para el aire-sustrato, indicando que el índice de refracción de la película es muy cercano al del sustrato de vidrio.

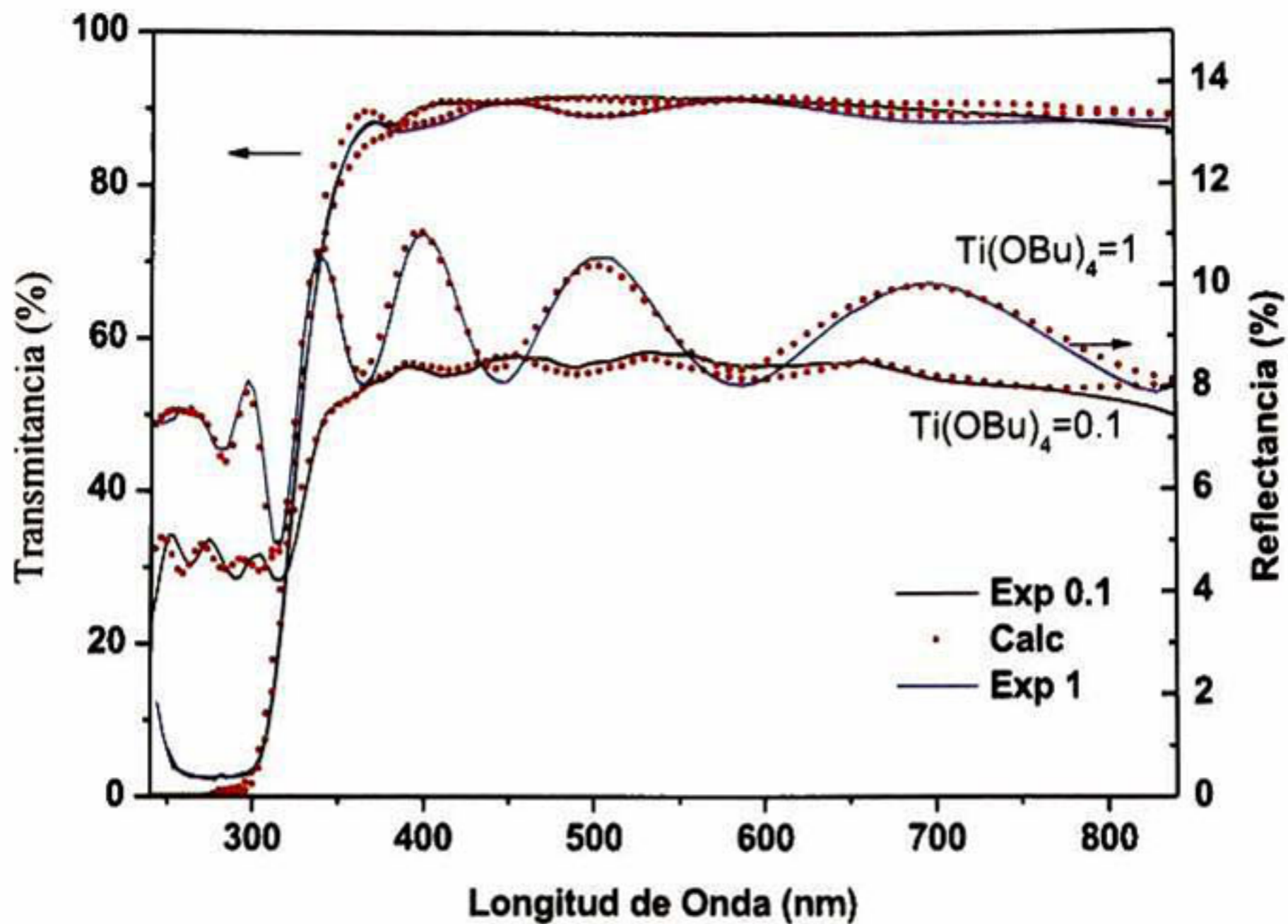


Figura 28. Espectros de transmisión y reflexión de las películas con menor y mayor contenido de $Ti(OBu)_4$ en los materiales híbridos, Las líneas punteadas corresponden a los ajustes y las líneas continuas corresponden a los datos experimentales.

La absorción de la película es muy cercana de la absorción del sustrato de vidrio, la transmisión cae hasta cero alrededor de 350nm, pero el modelo es capaz de identificar la absorción debida al sustrato y la producida por la película. La absorción está dada por $\alpha = 4\pi k / \lambda$, para el sustrato los valores de n y k son conocidos, y para las películas son calculados por la simulación. Se puede ver en el espectro de absorción que el efecto de interferencia después de la absorción se atenúa bajando la intensidad y amplitud. La incidencia de la luz, es sobre la película y luego sobre el sustrato, por lo que la absorción es mínima y lo demás es reflejado. Por lo tanto la absorción dada por las películas pueden ser bien diferentes a través de la técnica de Transmisión y reflexión, aún cuando, se use un sustrato absorbente (con el borde de absorción igual o mayor al sustrato). Las constantes ópticas presentadas en Figura 29 a) n y b) coeficiente de

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

extinción, muestra el cambio en producido por el aumento de la cantidad de precursor de titanía. En el inciso a) se aprecia el aumento del índice de refracción a medida que aumenta la cantidad de titanía, teniendo n , una dispersión donde éste aumenta a medida que la longitud de onda decrece, característico para los materiales transparentes. Las constantes ópticas presentan un índice de refracción variable dependiendo de la cantidad agregada de titanía. El incremento de n a bajas longitudes de onda se debe por la absorción debido a causa-efecto cuando k aumenta (existe absorción) n también tiende a hacerlo pero más suave. En la Figura 29 b) se aprecia que k es cero para toda la región visible pero va en aumento para longitud de ondas bajas esto es producido por la absorción debida a la componente inorgánica, k aumenta a medida que la concentración de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ aumenta. Esto indica que la muestra es transparente en toda la región visible y empieza a ser absorbente en la región UV.

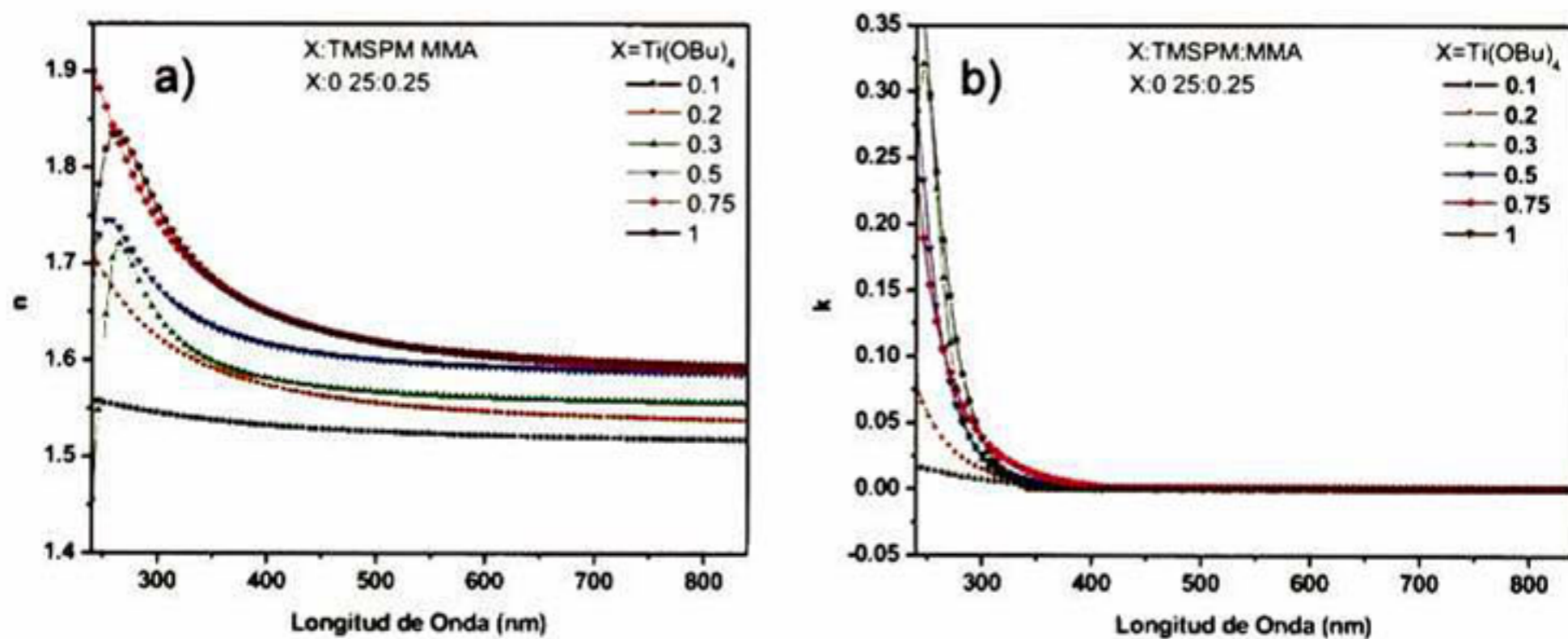


Figura 29. Constantes ópticas de las películas de materiales híbridos TiO_2 -PMMA con $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ variable a) índice de refracción y b) coeficiente de extinción.

El $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ produce un efecto esperado en el material híbrido, la titanía tiene un índice de refracción mayor que al ser incorporado al material polimérico, produce un incremento del índice de refracción mayor al polímero pero menor a la titanía. Como se aprecia en la Figura 30, a) los valores de índice de refracción aumenta con el contenido de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ variando de 1.54 índice de refracción muy cercano al valor del vidrio (1.52) pero aun sigue siendo mayor al PMMA (1.49) hasta el valor de 1.61 con el contenido más alto. En el contenido más bajo de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ se tiene una relación de 1:2.5:2.5 donde hay mucho más material orgánico que de inorgánico nominalmente, es decir, hay una

molécula de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ por cada 2.5 moléculas de agente acoplante y monómero. Para esta configuración el índice de refracción es más cercano al del material polimérico. En el caso de mayor contenido de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ existen 4 moléculas por cada molécula de TMSPM y MMA, pero tomando en cuenta que el $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ solo incorpora un átomo de titanio por molécula, sigue habiendo mucho más contenido orgánico, pero aun así, el incremento del índice de refracción del material híbrido se ve favorecido con la incorporación de TiO_2 .

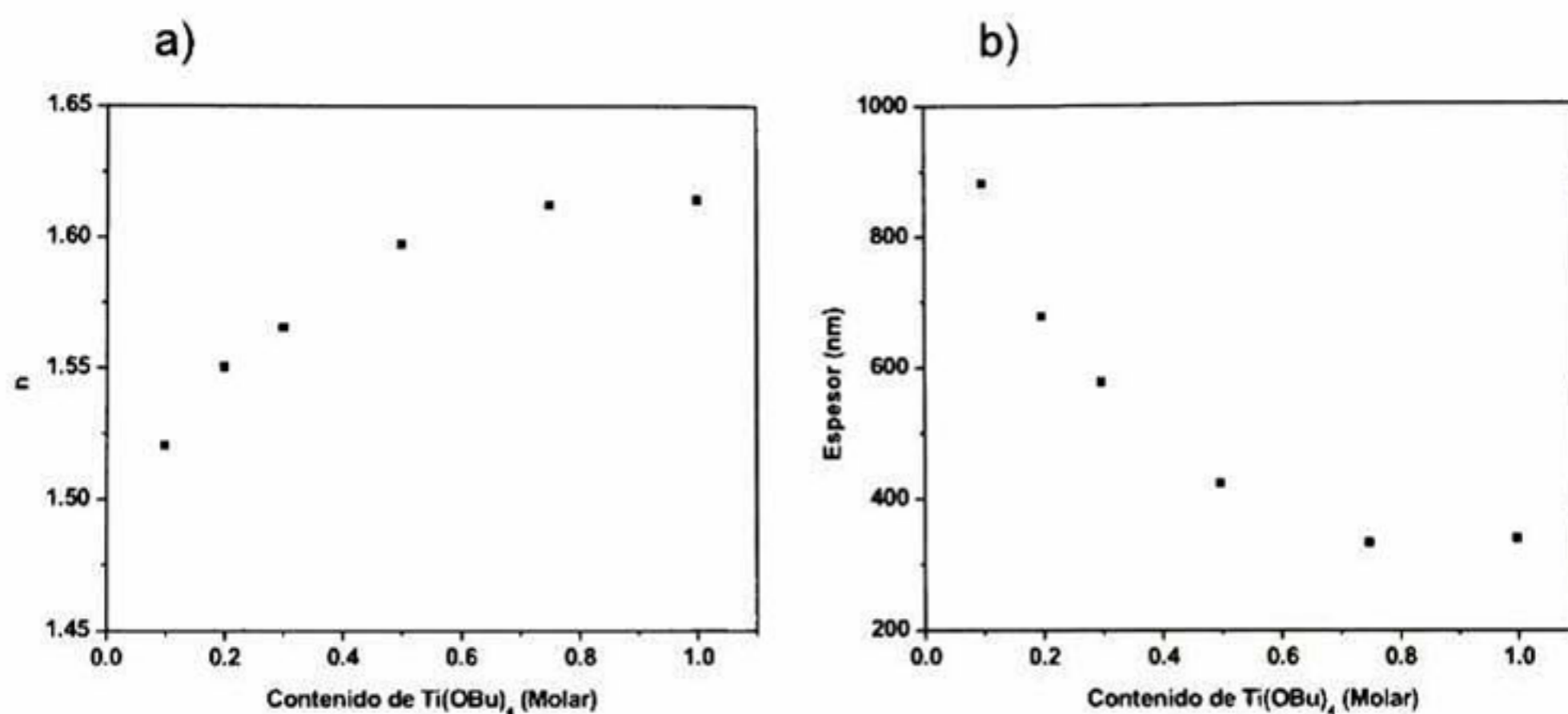


Figura 30. Se muestra a) índice de refracción y b) espesor contra contenido de precursor de titania como variable.

Los valores reportados con el sistema TiO_2 -polímero con óxido de titanio cristalino, tienen estos valores de índice de refracción incluso algunos de menores^{3,79}, pero para ello sacrifican calidad óptica produciendo pérdida de luz por dispersión^{81,82}. En la Figura 30 b) se aprecia el cambio en el espesor de las películas disminuyendo a medida que se incrementa el contenido de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Esto es debido a que por la técnica de depósito inmersión-remoción, el espesor depende de la viscosidad y la velocidad de extracción. La preparación de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ contiene mucho solvente 1:30 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$:EtOH por lo que, al ser incorporado en las soluciones híbridas la viscosidad disminuye al incrementar la cantidad, por ello el espesor también tiende a disminuir cuando la velocidad de extracción es igual para todos los depósitos. El espesor también mejora el mecanismo de evaporación de solventes, con espesores más delgados la trayectoria del solvente a través

de la muestra es menor siendo más eficiente que cuando se es más gruesa. El inconveniente es que hay presente más solvente lo que tendería a producir materiales más porosos, pero hay un equilibrio en ello. Por este motivo podría haber esa tendencia que a mayor contenido de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ los valores de n y de espesor tienden a ser constantes, o a presentar cambios muy suaves.

6.1.3.2 Variación de TMSPM a $\text{Ti}(\text{OBU})_4$:MMA constante

Los valores las propiedades del material híbrido están moduladas por las cantidades de los componentes constituyentes, por lo que el control en la incorporación de cada fase produce un control de las propiedades ópticas. En el apartado anterior se vio el cambio en las propiedades ópticas cuando se varía el contenido de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, lo que indica que la cantidad de fase inorgánica contribuye al aumento en el índice de refracción. El agente acoplante es el mediador entre las fases, es el que produce la integración de los componentes, es decir también tiene un efecto importante en los materiales finales. Los cambios en las propiedades ópticas están ligadas a la densidad o porosidad que presentan, es ahí donde el agente acoplante esta trabajando. En las Figura 31, se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia para los espectros de simulación y datos experimentales con menor y mayor contenido de TMSPM, como ejemplos. Se puede apreciar que la transmisión es alta alrededor de 90%, para bajo y alto contenido de TMSPM. También se puede ver que a mayor contenido de TMSPM, la reflectancia disminuye con respecto al valor más bajo, efecto que produce la incorporación del agente acoplante en las características ópticas.

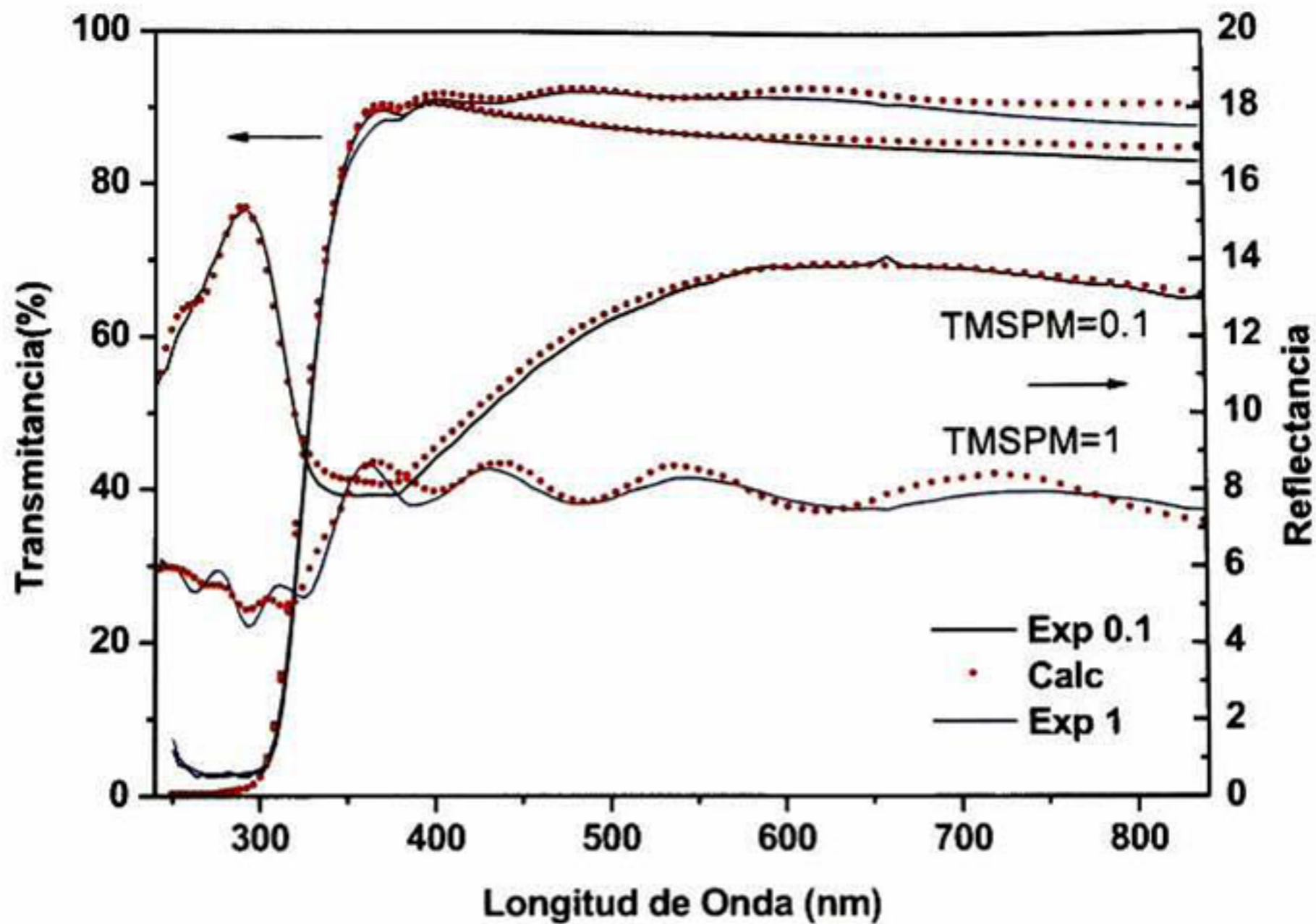


Figura 31. Espectros de transmisión y reflexión de películas de TiO_2 -PMMA con TMSPM como variable, mostrando el de mayor y con menor contenido, las líneas punteadas corresponden a los espectros calculados y las líneas continuas a los datos experimentales.

Los ajustes describen apropiadamente los datos experimentales, mostrando la buena calidad de las películas libres de dispersión por aglomeraciones. A mayor contenido de TMSPM la diferencia entre los datos calculados y los experimentales tiene una discrepancia esto es debido a que el contraste óptico entre la película y el substrato disminuye, haciendo más complicado una diferenciación entre un material y otro. Dado a que la reflectancia para un mayor contenido de TMSPM tiende a ser la reflectancia producida por el substrato, indicando que el índice de refracción de la película es muy cercano al del substrato de vidrio. Este efecto es muy parecido al producido por el cambio de la cantidad de titania, cuando incrementamos el contenido de TMSPM disminuye la cantidad de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ relativamente aumenta. Las propiedades ópticas dependen de la cantidad de la fase inorgánica, debido a su alto índice de refracción. Cuando se tiene un contenido de TMSPM de 0.1, las relaciones molares quedarían, 10 moléculas de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ y MMA por cada molécula de TMSPM, y para el valor más alto de TMSPM

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

tenemos una molécula de cada uno de los componentes. Las constantes ópticas para diferentes valores de agente acoplante se muestran en la Figura 32 a) índice de refracción y b) coeficiente de extinción.

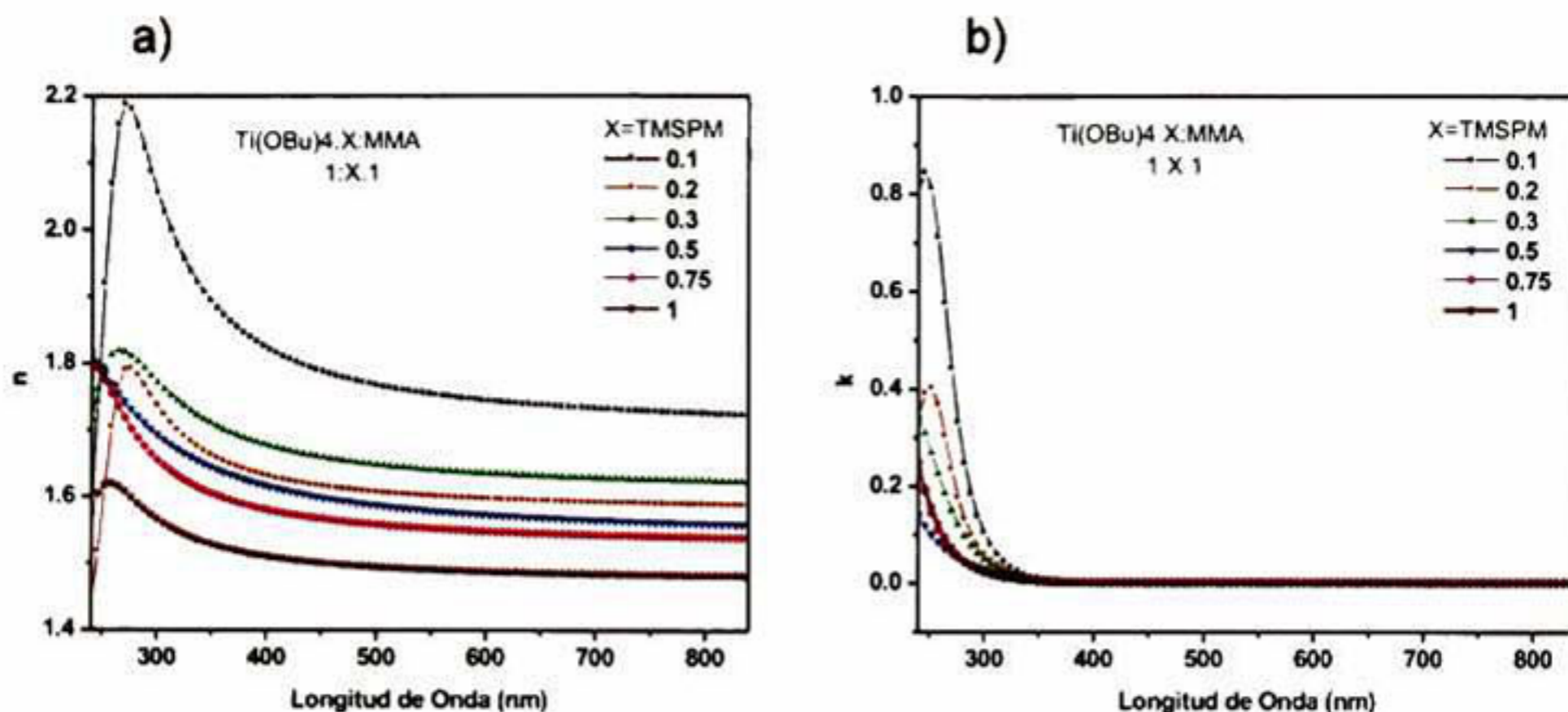


Figura 32. Constantes ópticas correspondientes a los materiales híbridos TiO₂-PMMA con TMSPM como variable, a) índice de refracción y b) coeficiente de extinción.

Para todos los valores de n el índice de refracción muestra una variación con la longitud de onda, teniendo un incremento de n para longitudes de ondas menores, esta dispersión es característica de los materiales transparentes. El aumento de n , a longitudes de onda corta correspondiente a UV, es por el aumento en k dado por la absorción de la película. En el inciso b) se muestra k para cada una de las películas con diferente contenido de TMSPM, las cuales muestran que todas las películas son transparentes en la región visible y existe absorción $k > 0$ en el rango UV, correspondiente a la absorción de la titania. Las gráficas de n y k , muestran un cambio en las constantes con el decremento del contenido de TMSPM. Los valores de n y k aumentan a medida que el contenido de TMSPM decrece, con la excepción cuando TMSPM=0.2 el cual tiene un comportamiento que se sale un poco de la tendencia. Como se puede apreciar en la Figura 33 a) donde están graficados los valores de índice de refracción para diferentes contenidos de TMSPM. El valor de índice de refracción decrece a medida que aumenta el contenido de TMSPM casi de manera lineal. Obteniendo valores de 1.75 para TMSPM=0.1 (cercano a 1.95 para Ti(OBu)₄ puro) y cuando TMSPM=1 el índice de refracción desciende a valores de $n=1.49$ (correspondiente al PMMA). El menor contenido de TMSPM produce

un relativo incremento en la concentración de la fase inorgánica. Teniendo 10 moléculas de material inorgánico y de monómero por cada molécula de agente acoplante. En cambio cuando incrementa el agente acoplante con relación molar 1:1:1 el material orgánico se hace presente en mayor proporción teniendo en si, solo un átomo de Ti por cada 12 átomos de carbono, esto lo hace estar dominado por las propiedades orgánicas. Claramente se ve este efecto debido a que el índice de refracción cuando se tiene la relación molar 1:1:1 corresponde a las películas de PMMA de mejor calidad 1.49^{41}

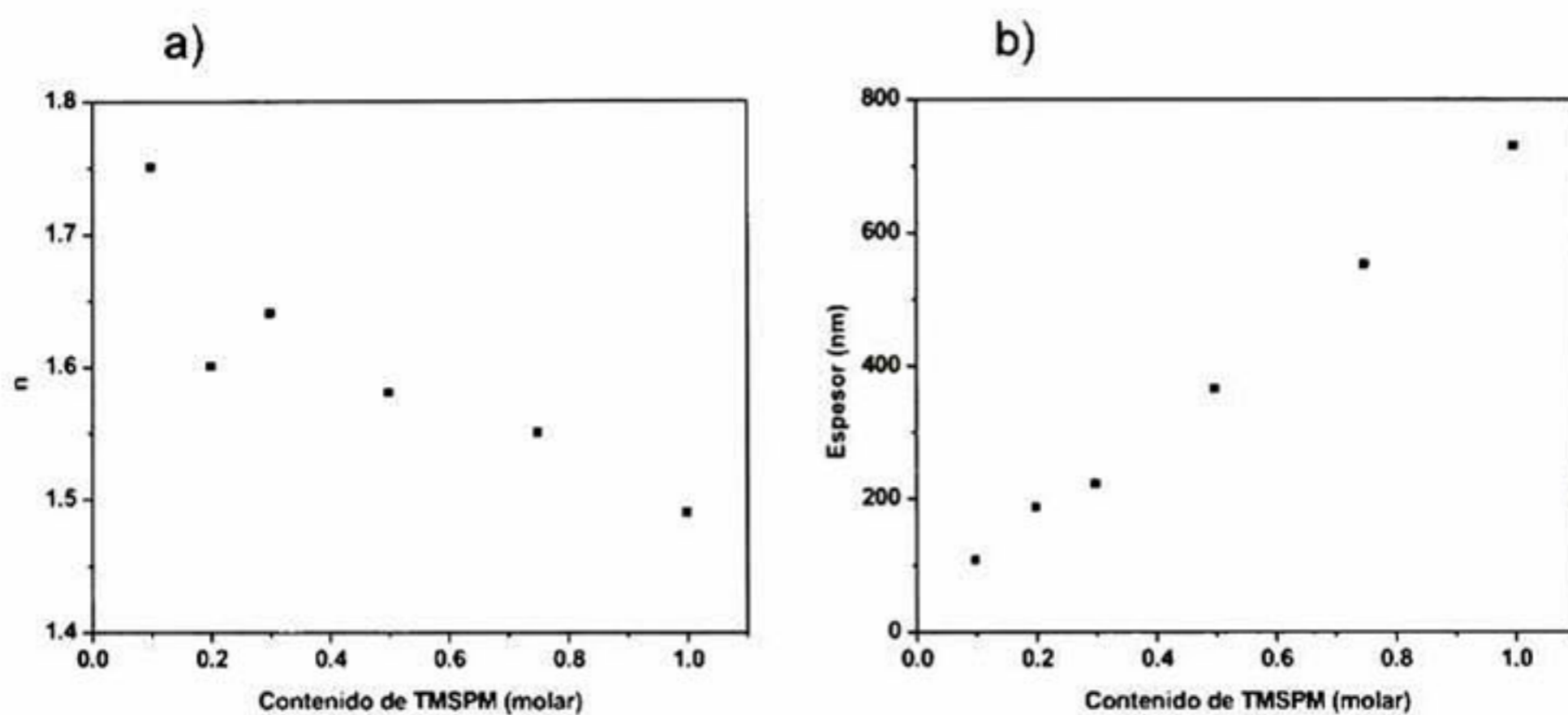


Figura 33. Se muestran a) índice de refracción y b) espesor contra el contenido de TMSPM como variable.

Los espesores mostrados, en el inciso b) muestran una tendencia lineal incrementando a medida que aumenta el contenido de TMSPM. Este incremento de espesor es debido a que la viscosidad aumenta con la incorporación de agente acoplante, disminuyendo también el contenido de solventes. Los cambios mostrados en las propiedades ópticas por la variación de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ y TMSPM son muy diferentes debido a que las relativas cantidades de contenido orgánico e inorgánico, varían entres sí. Teniendo un mayor impacto el cambio en el contenido del agente acoplante, con una variación, dando una diferencia mayor entre el índice de refracción más bajo y el alto. Esto se puede deber a que cuando se tiene un gran contenido de agente acoplante la disponibilidad de átomos de Ti sean insuficientes para formar una red de Ti-O-Ti. Por lo que las características del híbrido están dominadas por la componente orgánica.

6.2 Materiales híbridos de ZrO₂-PMMA

Las muestras se fabricaron una vez que el material inorgánico fue caracterizado ópticamente hasta obtener materiales, homogéneos, transparentes, sin dispersión de luz. Hasta no lograr una apropiada calidad en el material homogéneo se incorporó con el componente orgánico y agente acoplante como se describe en el apartado 4.6.2. Obteniendo materiales híbridos con la relación molar 1:0.25:0.25 depósitos por inmersión-remoción. El tratamiento térmico de 100°C por 24h, en un horno convencional y atmosfera de aire. Se muestra las características y propiedades para el material híbrido confirmando la formación e integración de las fases a través del agente acoplante produciendo enlaces covalentes entre los componentes²⁸

6.2.1 Caracterización óptica de la fase inorgánica.

Los materiales basados en propóxido de zirconio para obtener materiales del tipo ZrO₂, fueron elaborados siguiendo el procedimiento, explicado anteriormente en el apartado 4.6.2. Se procedió a realizar las soluciones híbridas de ZrO₂, siguiendo la ruta descrita en el apartado, donde se utiliza el Zr(OPr)₄ como precursor. Obteniendo soluciones homogéneas, las cuales era posible depositarlas tanto por spin coating como por inmersión remoción. Las películas húmedas depositadas fueron tratadas térmicamente en un horno convencional en aire, a una temperatura de 100°C por una hora. Los óxidos basados en ZrO₂ dependiendo la técnica de deposito, varía la calidad de las películas, presentan propiedades mecánicas, ópticas, dieléctricas e índices de refracción altos. La homogeneidad en las películas determinan en mayor medida la calidad de estas, donde las películas homogéneas y de mejor calidad presentan mejores propiedades en general, pero particularmente más en las ópticas. En la Figura 34 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia experimental y calculados de la muestra ZrO₂ como fuente inorgánica para materiales híbridos. Los espectros calculados a través de la simulación del sistema aire-película-substrato, ver Figura 17, se obtiene una correcta descripción de

los datos experimentales. Esto indica que la película presenta muy buena calidad óptica debida a las interfaces bien definidas aire-película y película-substrato. No existe pérdida de luz ya que la $T + R = 100\%$ dado que la película es homogénea libre de rugosidad, aglomeraciones o puntos de dispersión. Obteniendo por medio de la simulación, el espesor y las constantes ópticas (n y k), siendo las variables que rigen en el comportamiento óptico. Las constantes ópticas resultantes se muestran en la Figura 35 donde n presenta una dispersión característica de los materiales transparentes con un ligero aumento en el índice de refracción para longitudes de onda menores. El índice de refracción es de 1.69, un poco bajo comparado al ZrO_2 cristalino (2.13), pero sigue considerando un valor alto tomando en cuenta los índices de refracción de polímeros (~ 1.5). el coeficiente de extinción k es esencialmente cero, indica que la muestra es transparente en todo el rango visible.

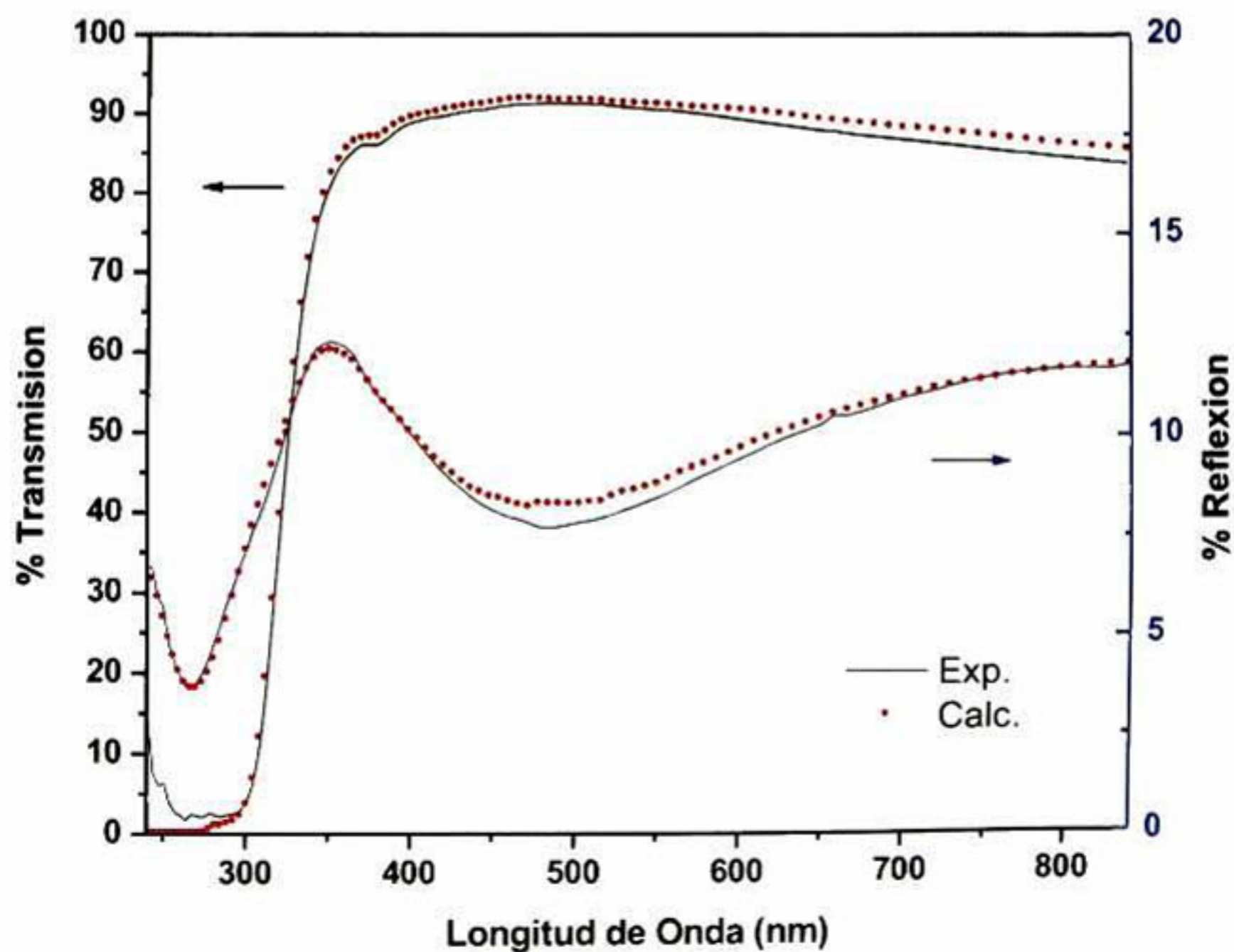


Figura 34. Espectro de transmisión y reflexión de la película ZrO_x , líneas punteadas corresponde a los datos calculados y la línea continua a los datos experimentales.

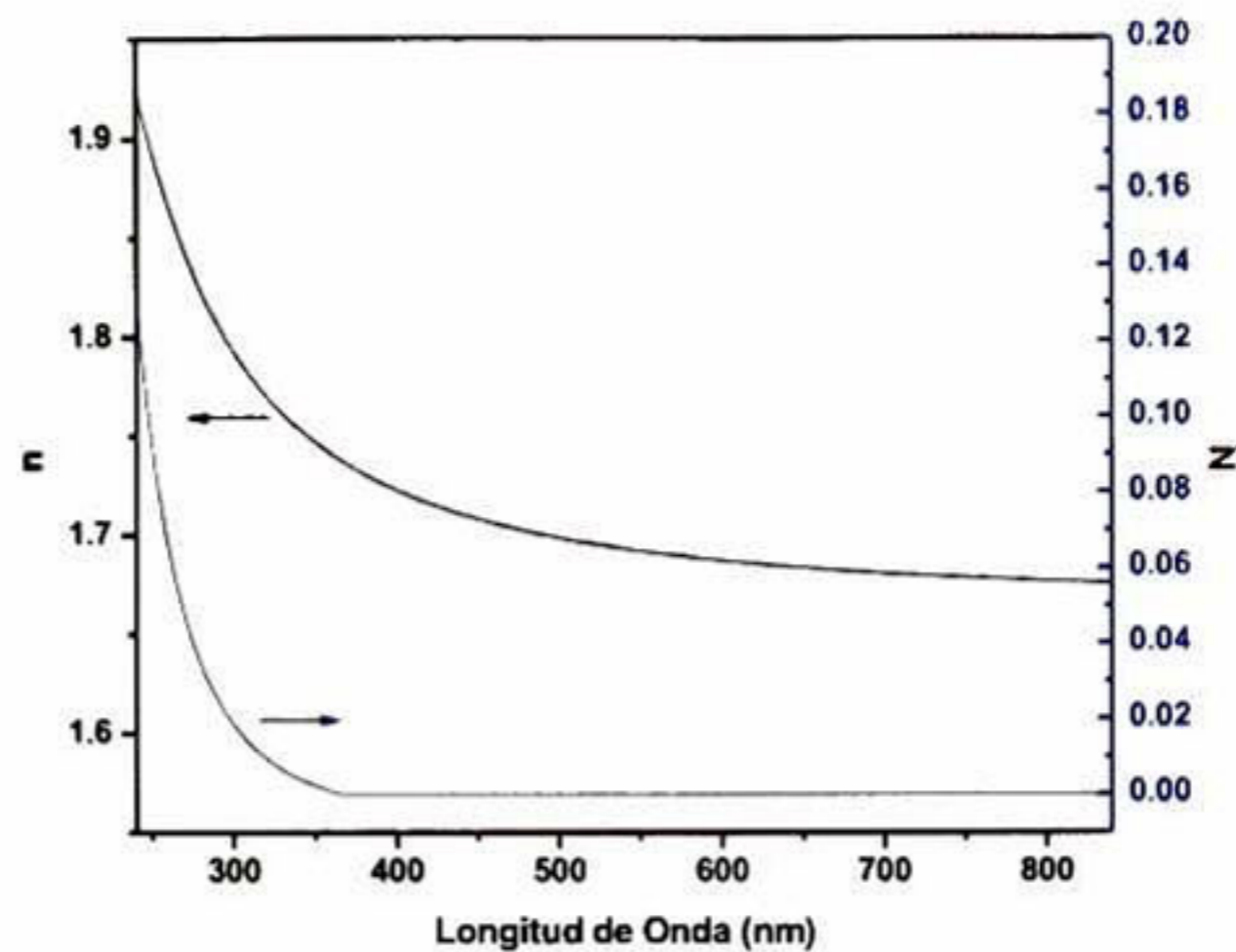


Figura 35. Constantes ópticas n y k de la película de ZrO_x , para todo el rango visible.

Un material inorgánico homogéneo puede ofrecer una mejora de en las propiedades de un material híbrido, si este es incorporado correctamente. Para asegurar una homogeneidad en un material híbrido, cada uno de los componentes debe producir materiales homogéneos. Es por ello a través de la técnica de transmitancia y reflectancia es posible estimar de manera rápida la homogeneidad de las películas.

6.2.1.1 Homogeneidad a escala macro, micro y nanométrica de los híbridos ZrO_2 -PMMA

Un material apropiado es aquel que presenta una homogeneidad a la escala que es requerida, pero un buen material es el que presenta homogeneidad a cualquier escala. En la Figura 36, se aprecia en la imagen, una muestra homogénea con alta transmisión, libre de defectos y con una buena adherencia al substrato. Demostrando que el método sol-gel, permite un absoluto control de la síntesis y depósitos de películas, compatibles con grandes áreas, escalable, con proceso de baja temperatura, bajo costo y una simplicidad

en términos generales⁴. Además de no tener restricciones, por aplicar a diferentes sustratos incluyendo a poliméricos flexibles transparentes²⁹



Figura 36. Fotografía de la película híbrida ZrO₂-PMMA mostrando la alta transparencia y calidad óptica.

La homogeneidad depende de la escala a la que se tome en cuenta, para demostrar la calidad de las películas, es necesario mostrarla a escala macro, micro y nano. La Figura 37 a) la muestra la micrografía la vista superficial a 20nm de escala, b) muestra la sección transversal en c) se muestra la imagen de AFM mostrando la morfología a micro y nano escala. La morfología mostrada por la microscopía SEM se puede apreciar que la muestra es lisa y libre de defectos superficiales. Una superficie plana permite tener interfaces suaves y continuas, libres de huecos e imperfecciones. La imagen de sección transversal, no muestra un espesor continuo debido al esfuerzo aplicado para romper el Silicio como sustrato, produciendo un corte forzado, reflejándose en diferentes direcciones de corte. Presenta un espesor promedio es de 430 nm, congruente con el espesor calculado por espectroscopia óptica. Siendo estudiadas a escalas diferentes. Mediante SEM el espesor es medido puntualmente, por otro lado, en la espectroscopia óptica da como resultado un promedio considerando un área mayor de casi 2mm de área. La rugosidad RMS de la película determinada de la imagen de AFM de 1 mm x 1 mm es 0.21, congruente con la rugosidad anteriormente reportada para materiales híbridos base PMMA <1nm^{28,29}. Evidencia que los materiales realizados presentan homogeneidad a escala macro, micro y nanométrica⁴⁰ La baja rugosidad es esperada ya que los materiales poliméricos y los materiales amorfos elaborados por técnicas por sol gel presentan rugosidad en orden de unos cuantos nanómetros³⁰ La calidad de las películas y superficies libres de defectos e

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas imperfecciones, permite formar interfaces continuas, esto es un punto importante para el crecimiento de materiales semiconductores, para uso en dispositivos transistores⁸.

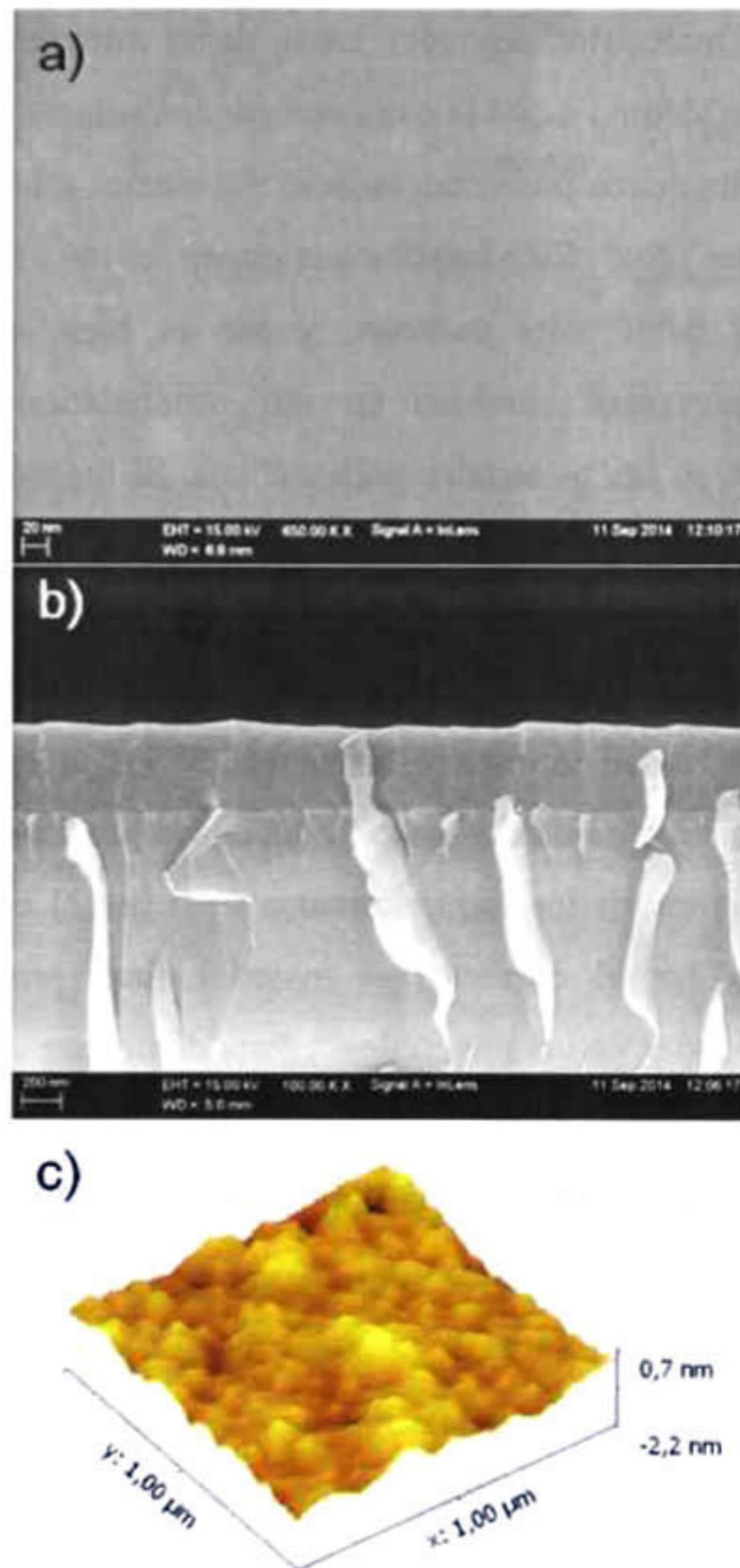


Figura 37. Imágenes de las muestras de ZrO₂-PMMA, micrografías de SEM a) vista superficial, b) sección transversal y c) imagen de AFM en 3-D .

6.2.1.2 Estructura molecular por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Las propiedades de los materiales dependen en sí, de su estructura interna, así como el arreglo final, eso se sabe, debido a que la naturaleza de los enlaces cambia de un arreglo a otro. Los materiales poliméricos presentan enlaces covalentes a lo largos de las cadenas, pero enlaces débiles entre ellas¹ Esto implica que puede ser muy resistentes a lo largo de las cadenas pero muy débil entre cadenas, y eso es bien sabido. Los materiales inorgánicos también presentan cambios en sus propiedades, si su estructura es modificada, esto sucede en los materiales polimórficos. Si lugar a dudas, la interacción entre los componentes definen el comportamiento de un material, el arreglo y la secuencia tienen un rol importante en el desempeño¹¹⁸. Por lo que la información de cómo se da la interacción entre las fases es fundamental para determinar la homogeneidad y la estabilidad térmica y mecánica. Si los materiales no presentan la integración esperada, la sinergia no será la más adecuada por lo tanto las el material no será el más óptimo para cubrir los requerimientos⁷⁰. Si por el contrario la integración entre las fases resulta ser el correcto, el material final presentara características moduladas por las cantidades de los materiales⁴⁰ Para demostrar que la integración entre fases orgánica e inorgánica se realizo el estudio estructural por FT-IR. La Figura 38 muestra los espectros de absorción de los grupos orgánicos e inorgánicos presentes en el material híbrido.

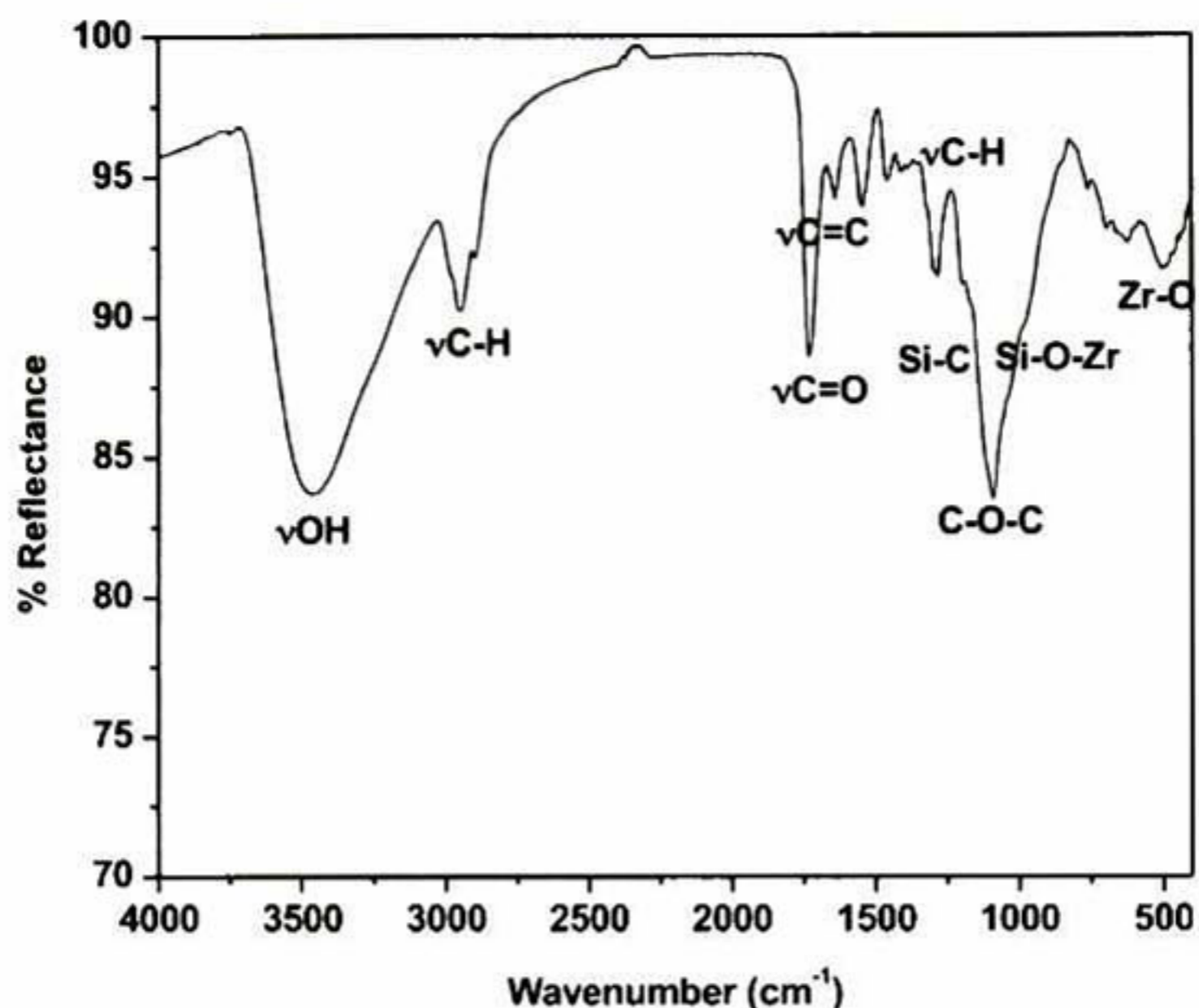


Figura 38. Espectro de FT-IR de la película híbrida ZrO_2 -PMMA medida por reflexión especular, con la identificación de las bandas características.

Las banda de absorción intensa y amplia centrada en 3500 cm^{-1} es asignada a los modos estiramiento O-H pertenece a los grupos hidroxilos presentes en el material híbrido^{28,29,30}, como característica de los óxidos elaborados por sol-gel¹⁷. Originados por una condensación incompleta, principalmente dados para Zr-OH, también es muy común encontrar estas terminaciones relacionadas por la hidrólisis o absorción de agua en la superficie en las fases inorgánicas³¹. La amplitud de la banda de $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ se debe a la suma de todas la variedad interacciones de O-H, la red amorfa permite un sin fin de frecuencias en estos modos de vibración donde las fuerzas de interacción varían desde enlaces débiles Van Der Waals y de hidrógeno¹. Las bandas de absorción presentes a 1054 , 1730 y 1640 cm^{-1} , son debidas a el PMMA, característicos de la fase orgánica y del agente acoplante producidas por los modos de estiramiento de los enlaces C-H, C=O y C=C, respectivamente^{18,31}. El C=O es la banda más característica del PMMA, siendo la más intensa. El enlace C=C del monómero es la base para la polimerización por radicales libres, el rompimiento de este permite la formación de PMMA³⁰, también presente en el

agente acoplante. La presencia indica una incompleta polimerización⁴ Pero también a 1630 se presenta el modo de flexión para el agua, que aparece en la adsorción de agua en la superficie de los polvos de óxidos cristalinos³¹ A bajos numero de ondas, la banda ancha entre 950 y 1230cm⁻¹ es ocasionado por el traslape de varios modos de vibración ; a 1075cm⁻¹ asignado a los enlaces Si-C característico de la molécula de agente acoplante^{4,18,30}, a 1060-1100cm⁻¹ esta una banda debida al estiramiento de los modos de vibración de C-O-C del grupo acrílico^{16,17,18}, presente en la molécula de TMSPM y PMMA de ahí la fuerte intensidad, y por ultimo la banda a 930cm⁻¹ ha sido reportado a la absorción por la vibración de los modos Si-O-Zr dando testimonio a una interacción entre la fase orgánica e inorgánica^{16,17,18} Siendo mediante este enlace que la homogeneidad y la miscibilidad de las fases presentes, pueda ser posible. La señal observada ~500 y ~620 cm⁻¹ puede ser relacionada con la vibración de los modos Zr-O, indicando la formación de la red amorfa de ZrO₂ en el material híbrido^{16,17,18,31,34} El análisis por FT-IR permite revelar un poco en el mecanismo de reacción para la formación de la red inorgánica, así como la formación de las cadenas entrecruzando con la fase inorgánica a mediante el agente acoplante. Al inicio la hidrólisis de las moléculas de TMSPM origina grupos Si-OH, los cuales pueden combinarse con los grupos Zr-OH del precursor inorgánico, condensando permitiendo la formación de enlaces Si-O-Zr¹⁸ La condensación de la relativamente rápida hidrólisis por la alta reactividad del precursor inorgánico en medio acuoso favorece el crecimiento de la red amorfa constituida por grupos Zr-O-Zr¹⁶ Por otro lado la hidrofobicidad de las moléculas orgánicas, produce el crecimiento de cadenas aisladas, o presentando cierta selectividad por los extremos del agente acoplante.

6.2.1.3 Determinación de las propiedades térmicas y contenido.

Para complementar las evidencias de que existe un material híbrido y con una integración sinérgica entre las fases orgánica e inorgánica, es el comportamiento bajo degradación. La Figura 39 muestra la descomposición térmica en aire y el comportamiento de las películas de ZrO₂-PMMA. Las tres zonas de temperaturas están etiquetadas en la grafica

identificando diferentes comportamientos. En el rango de temperatura entre 25-230°C etiquetado con la zona I es observada una región no oxidativa degradación, donde la pérdida de peso se debe a la eliminación de los solventes residuales de la red híbrida. La pequeña pérdida de peso correspondiente a ésta etapa equivale a 7.22%.

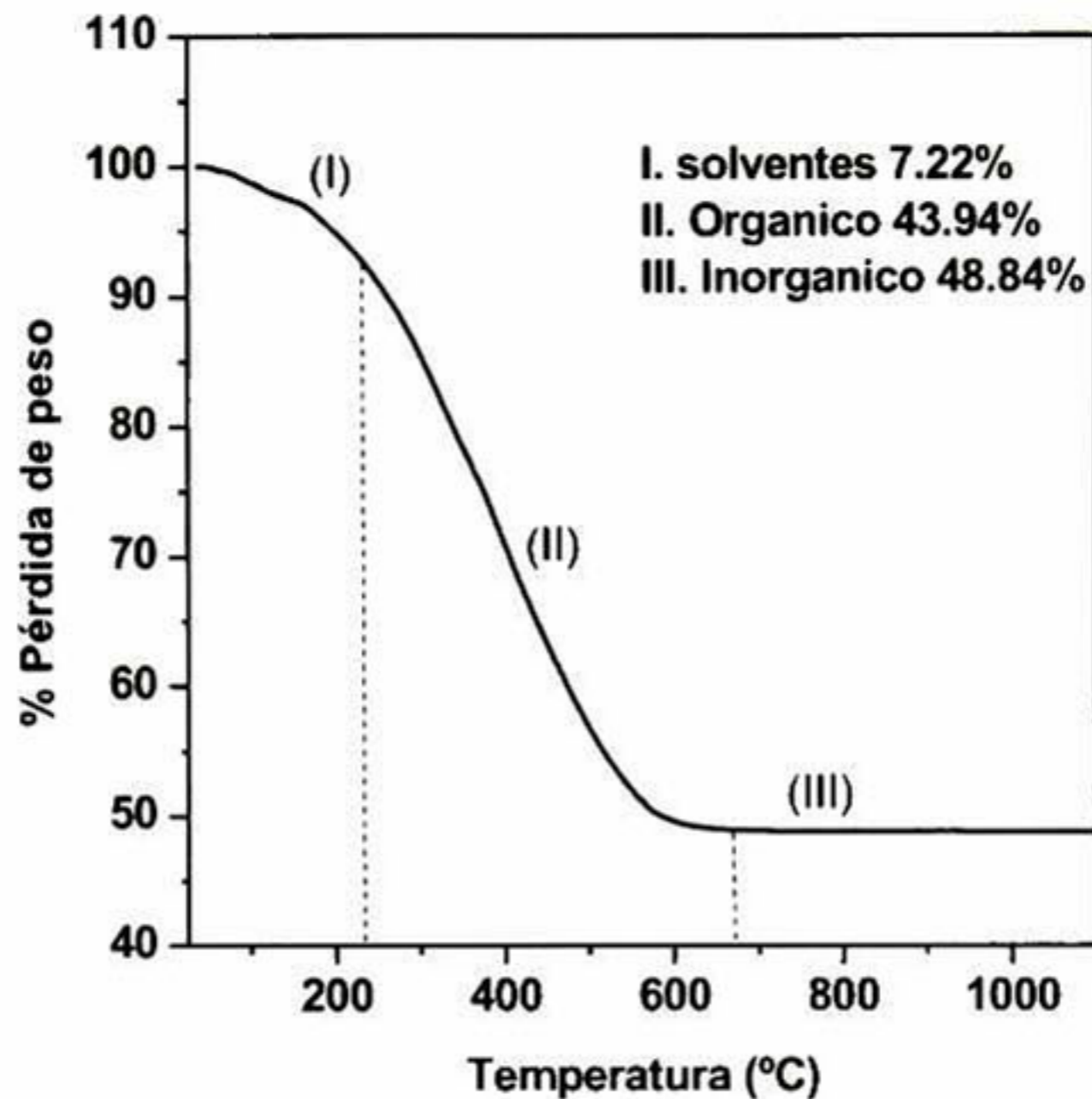


Figura 39. Termograma de ZrO₂-PMMA mostrando las tres regiones, correspondientes a los contenidos, I) solventes, II) compuestos orgánicos y III) componente inorgánica.

En la zona II entre 230 a 650 °C, se observa una caída en el peso asociado, con la degradación oxidativa del PMMA se da de manera lenta debida la degradación de ciertas porciones de las cadenas, necesitando mayor energía para romperlas. La temperatura para llegar a eliminar el material orgánico alcanza hasta los 650°C. Esta alta temperatura indica que una estabilidad térmica mejorada, por la incorporación de la fase inorgánica. La fuerza entre los enlaces de cadenas que están enlazadas al agente necesiten una mayor energía para romperse. El comportamiento térmico en la película híbrida en este rango de temperaturas es mejor que para el PMMA puro. Ha sido reportado que el PMMA puro e inicia la degradación alrededor de 245°C y termina la pérdida completa a 400°C⁴¹, incluso a menor temperatura^{16,17} El PMMA en el material híbrido no se degrada igual de fácil

como cuando está aislado, debido a la mejora por la interacción con la fase inorgánica a través del agente acoplante³⁰. El aumento en la estabilidad térmica es debido a que red inorgánica amorfa de la zirconia la cual encierra las cadenas limitando sus movimientos^{16,18}. Ese aumento en la estabilidad térmica va de la mano con enlaces más fuertes presentes en el híbrido que los que el PPMA exhibe entre cadenas, que son débiles, en otros reportes presentan degradación menor para sistemas PMMA con SiO₂³⁰, TiO₂⁷¹ y ZrO₂¹⁶. La incorporación permiten una mejora en la estabilidad con solo incorporarlo enlaces débiles Van Der Waals o enlaces de hidrogeno, pero la interacción entre las fases hacen la diferencia, llevando la degradación del componente orgánico hasta 550°C. Con la presencia de una interacción con enlaces covalentes fuertes, es necesario una mayor energía para romper los enlaces. A temperaturas más altas de 650°C se encuentra la zona III cuando la pérdida de peso se estabiliza a 48.88% en peso. porque los solventes y la fase orgánica ha sido completamente removida a este rango de temperatura, el remanente del híbrido corresponde a la parte inorgánica. Basado en esto el análisis del contenido porcentual en peso fue estimado los contenidos de solventes, componente orgánica y fase inorgánica.

6.2.1.4 Constantes ópticas del híbrido ZrO₂-PMMA

En la Figura 40, se muestra los espectros de transmisión y reflexión para las muestras de ZrO₂-PMMA con relación molar 1:0.25:0.25 y también la comparación con el espectro del sustrato de vidrio. La película muestra una alta transmitancia alrededor de 90% del mismo orden para el espectro del vidrio. Al alta caída de la transmitancia alrededor de 340 nm se debe a la absorción del sustrato de vidrio. Las oscilaciones de los espectros demuestran el contraste óptico entre la película y el sustrato dado por el efecto de interferencia. La reflexión de la película es mayor a la del sustrato indicando que el índice de refracción de la película es más alto que el del sustrato. Los máximos de el espectro de transmitancia coincide con el espectro de transmitancia del vidrio, de igual manera los mínimos de la reflectancia coinciden con la del sustrato, indicando una alta

calidad óptica. Además se observa que los valores de espectros ópticos T+R son cercanos a 100% mostrando que los materiales ZrO_2 -PMMA es transparente y sin dispersión de luz en la región visible. En algunos reportes de propiedades ópticas de películas este tipo de material híbrido es difícil evaluar la calidad debido a que la reflectancia no está incluida^{5,16-18,33}. Las características de los espectros ópticos muestran que la alta calidad óptica y que el índice de refracción es más alto que el vidrio. La alta transparencia y calidad óptica de el híbrido confirma también la formación de un material homogéneo con fases orgánicas e inorgánicas entrecruzadas, en los cuales las dimensiones de los dominios son mucho más pequeños que la longitud de onda de la región visible, de acuerdo con lo observado en la morfología microscópica. Por lo tanto los materiales híbridos no presentan pérdida de luz, como lo hacen otras películas híbridas del mismo sistema, los cuales dispersan o difractan luz debido a las aglomeraciones de nanopartículas.^{6,16,17,19,21,31,33}

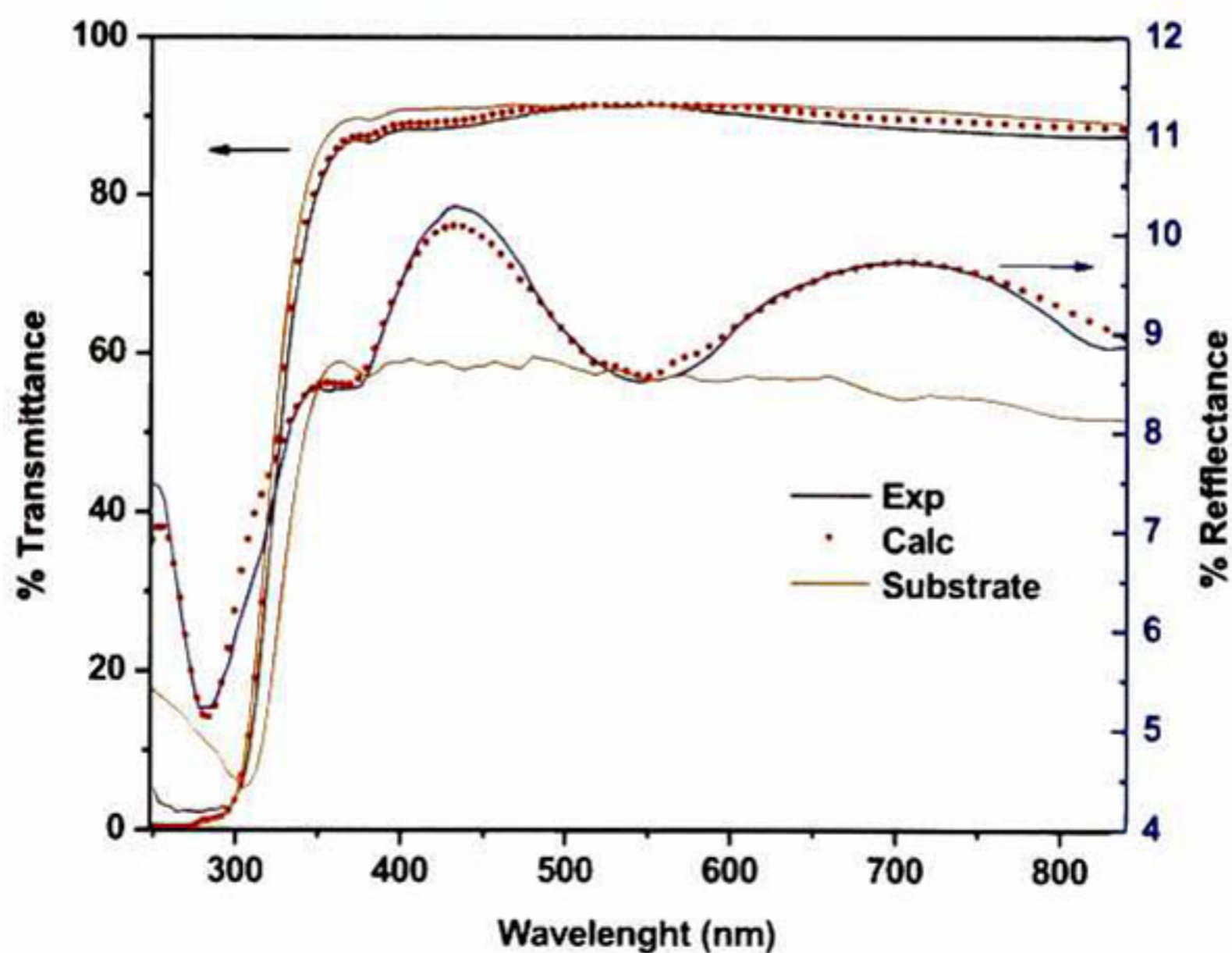


Figura 40. Espectro de transmisión y reflexión de la película de ZrO_2 -PMMA, las líneas punteadas corresponden a los datos calculados y las continuas corresponden a los datos experimentales.

El espesor, índice de refracción n y el coeficiente de extinción k de el híbrido ZrO_2 -PMMA fueron determinados de el análisis de los espectros ópticos T y R, para esto los

espectros de transmitancia y reflectancia de la película fueron simuladas por un modelo teórico, consistiendo en dos capas representando la película híbrida y el sustrato, respectivamente y una rugosidad como una capa externa, como se muestra en el esquema de la Figura 24. La relación de dispersión para representar las constantes ópticas del material híbrido, es una generalización del modelo del oscilador de Lorentz y la capa de rugosidad fue modelada con por una aproximación de medio efectivo Bruggeman (50% película de película híbrida y 50% aire)³⁰ Los mejores ajustes de esta simulación es presentado como la línea de puntos en Figura 40, donde se observa la buena descripción de los datos experimentales en todo el rango de longitud de ondas. El espesor fue determinado 410 nm, el cual concuerda con los espesores medidos por SEM. La Figura 41, presenta las constantes ópticas n y k , obtenidas también de la simulación, en función de la longitud de onda.

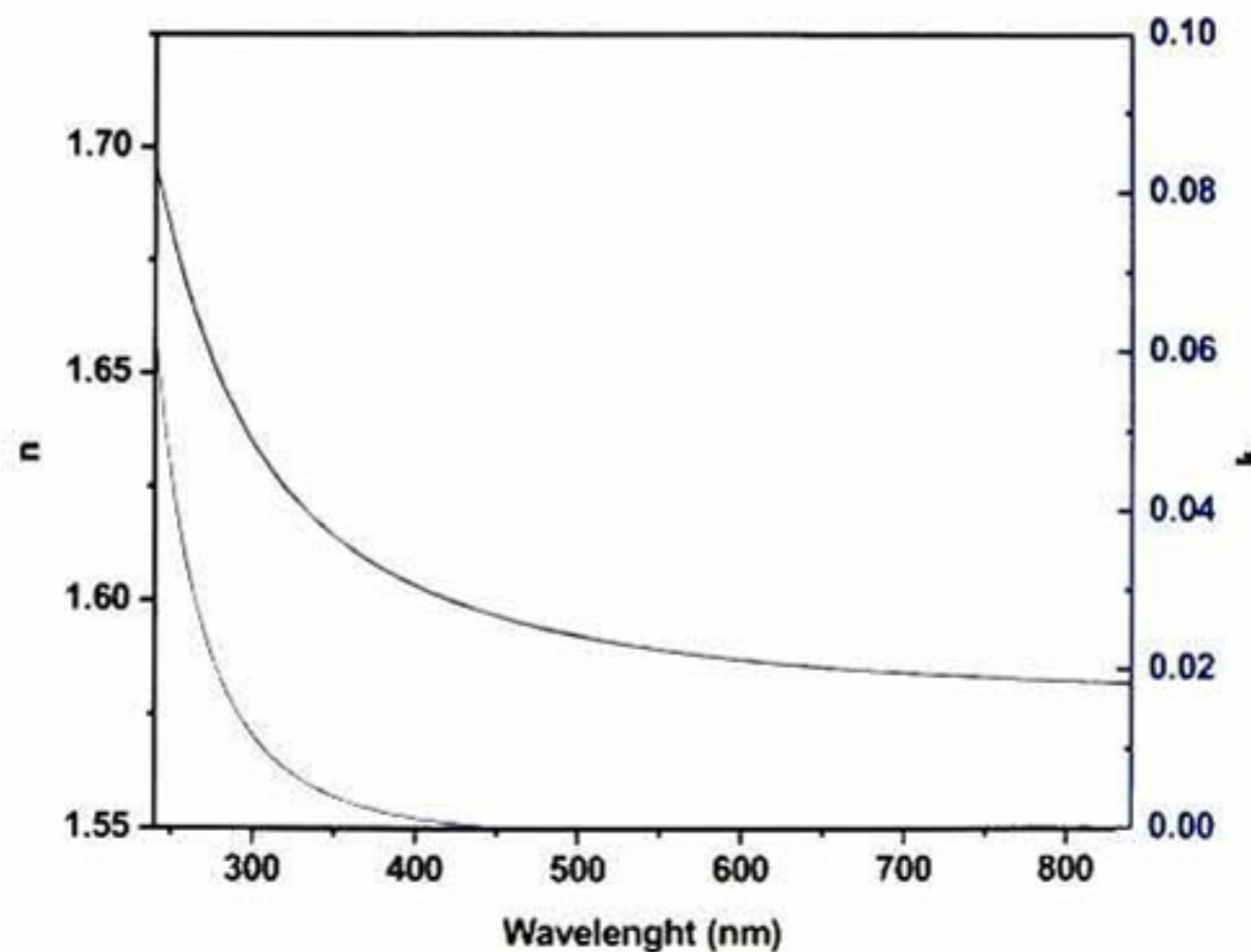


Figura 41. Constantes ópticas, n y k , calculadas a partir de la simulación de los espectros de transmisión y reflexión, correspondientes al material ZrO_2 -PMMA

El índice de refracción de la película de ZrO_2 -PMMA a 532nm es $n=1.57$, mucho más grande que la fase orgánica, $n=1.49$, y que otros híbridos reportados^{17,18}. Por otro lado el índice de refracción es más bajo que el reportado para películas amorfas de ZrO_x depositadas por sol-gel secada a 100°C $n=1.69$ reportado anteriormente en el apartado

6.2.1. esta reportado en $n=1.59-1.81$ para las películas de híbridos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -thiol-acrylate donde el porcentaje en peso de las nanopartículas varía de 0-80%, sin embargo estas películas presentan pérdida de luz debido a la dispersión por la presencia de nanopartículas aglomeradas³¹. Consistente con la transparencia de las películas híbridas, el coeficiente de extinción es cero en la región visible y presenta un incremento a 300nm es producido por la absorción de la fase orgánica ancho de banda prohibido óptico ha sido reportado a 4.6 eV. El ancho de banda prohibida de la zirconia es en el rango de 6-6.2eV⁵² La energía de banda prohibida óptico del PMMA fue determinado calculando el coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$, de la película híbrida usando la relación $\alpha(\lambda)=4\pi k/\lambda$ y graficando $(h\nu\alpha)^2$ vs E , donde h es la constante de Planck, ν y E es la frecuencia y energía del fotón, respectivamente. La gráfica se muestra en la Figura 42 del modelo de Tauc^{39,121} para materiales amorfos el comportamiento lineal en este gráfico es ajustado a una línea recta para determinar a energía del ancho de banda prohibido óptico del PMMA, en este caso es de 4.46 eV, muy cercano para el valor reportado para el PMMA.

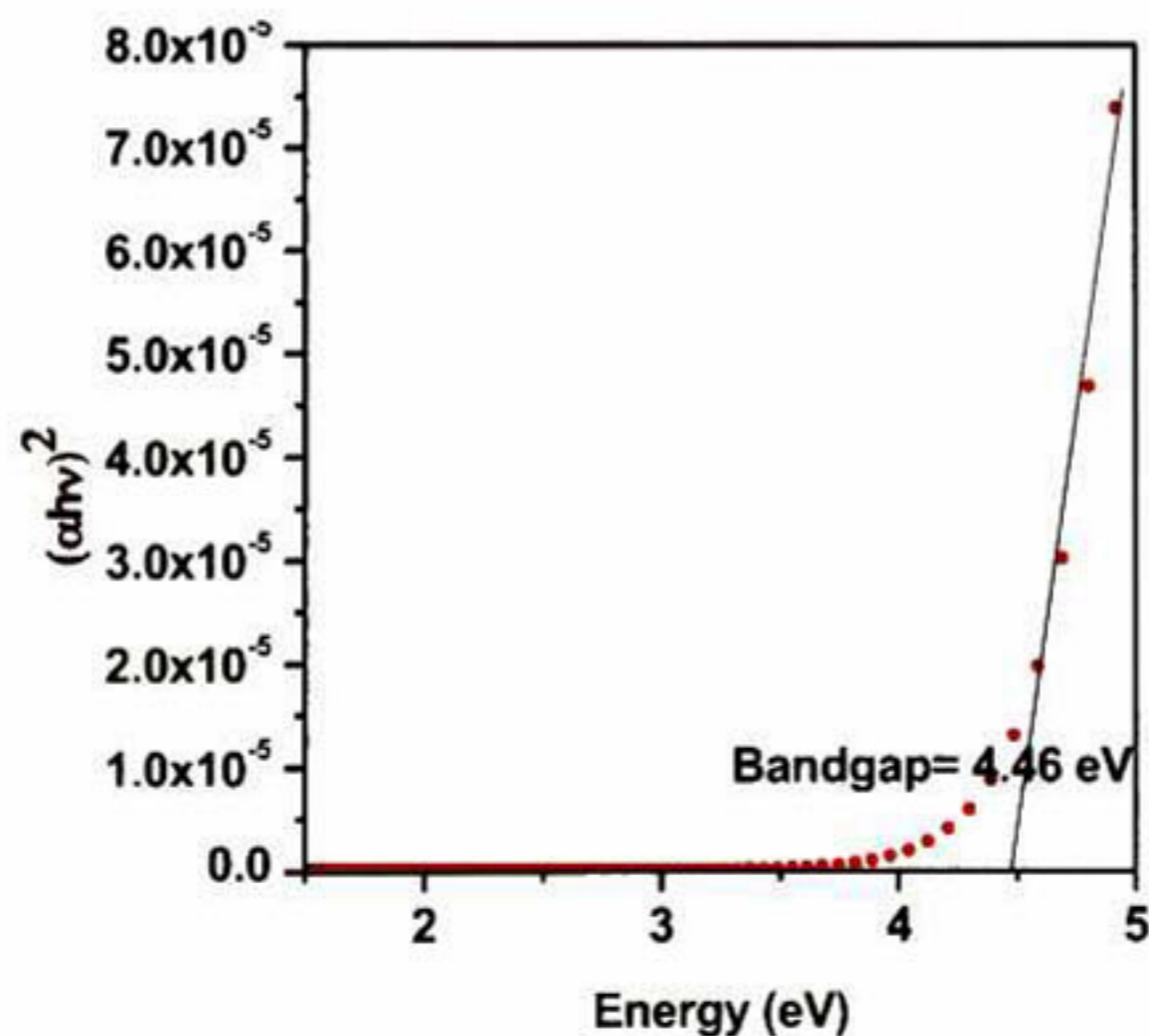


Figura 42. Gráfico de absorción óptica por energía del fotón al cuadrado, para cálculo de gap óptica, contra energía de fotón.

6.3 Caracterización dieléctrica mediante la fabricación de dispositivos capacitores.

Para determinar las características de las películas híbridas TiO_2 -PMMA y ZrO_2 -PMMA como materiales dieléctricos, fue necesario elaborar capacitores de placas paralelas. Para la elaboración de los dispositivos se utilizaron substratos de vidrios recubiertos por Cr/Au como contacto común en todos los dispositivos de la misma muestra, el cromo es solo para asegurar la adherencia del Au sobre el vidrio. Una vez depositado el metal se deposita el material híbrido, para posteriormente dar un tratamiento térmico que permite densificar la muestra, 100°C por 24 hrs., en atmosfera de aire a presión atmosférica. Los contactos de oro en la parte superior de las muestras fueron depositados por evaporación para esto se utilizaron mascararas prefabricadas de dimensiones conocidas. La estructura transversal genérica para los dispositivos capacitores se muestran en la Figura 43, donde solo varían los materiales híbridos y los espesores.

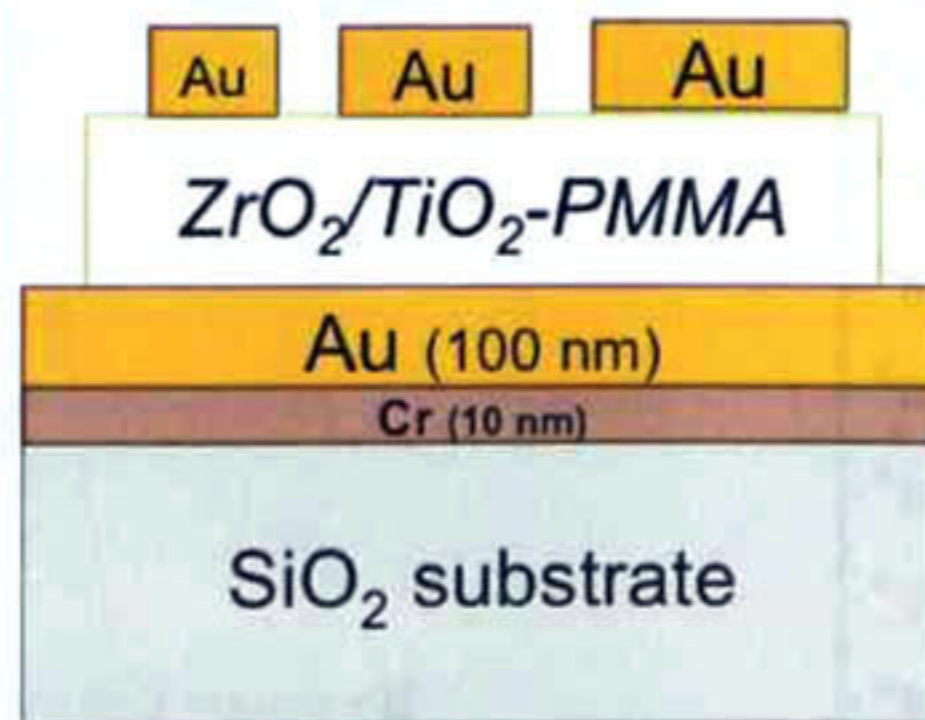


Figura 43. Estructura genérica transversal de los dispositivos capacitores con contacto común, y contactos superiores depositados por evaporación empleando una mascara para definir las dimensiones.

Los contactos presentan diferentes dimensiones para evaluar diferentes áreas, desde 50 - $500\ \mu\text{m}$ de diámetro, ver Figura 44. Debido a que en las áreas de mayor contacto es probable encontrar defectos los cuales, pueden producir que los dispositivos estén en corto. Por otro lado el los contactos de menor tamaño presentan mayor variación de área, producto del deposito por shadow mask. Donde esta variación de área, puede generar una variación de la constante dieléctrica.

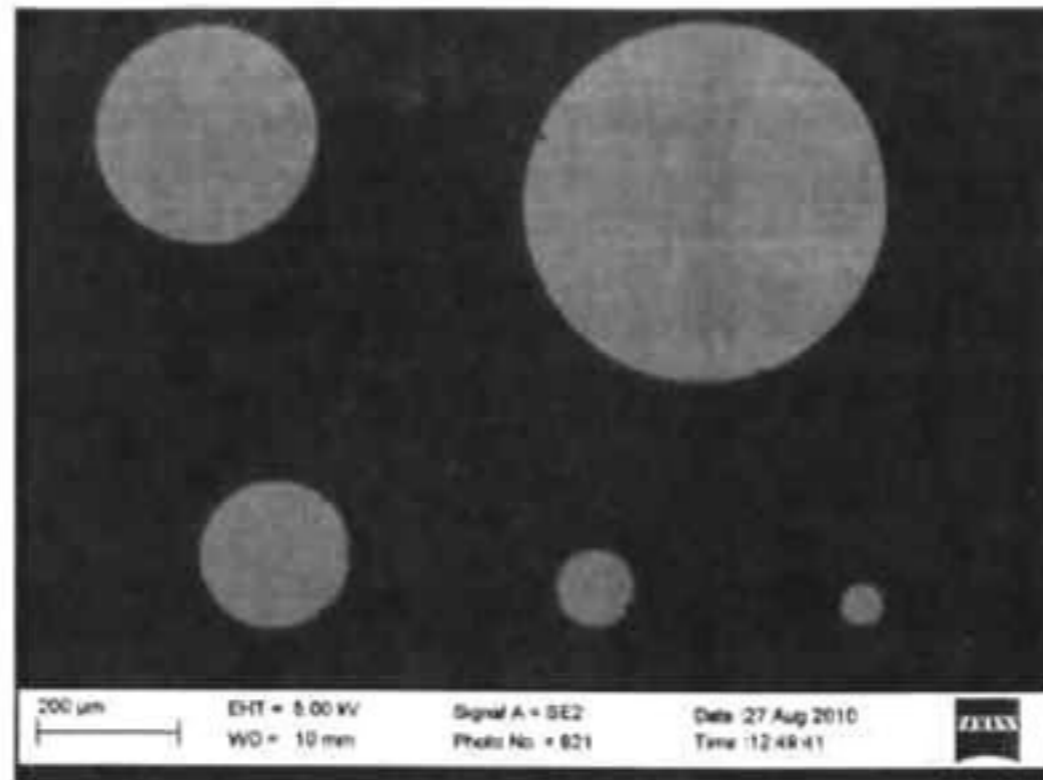


Figura 44. Vista superficial, donde se aprecian las dimensiones de los contactos, con diámetros de 50, 100, 200, 300, 500 μm .

Los espesores de las diferentes muestras fueron determinados por microscopía de electrónica de barrido, las secciones transversales de la muestra con mayor y menor espesor se muestra en la Figura 45. La determinación de los espesores mediante SEM da una mejor precisión en los valores reales, se puede apreciar que las muestras presentan un espesor uniforme. La variación es mínima a lo largo de la superficie, así como se mostró anteriormente mediante AFM, una superficie suave, homogénea y libre de defectos.

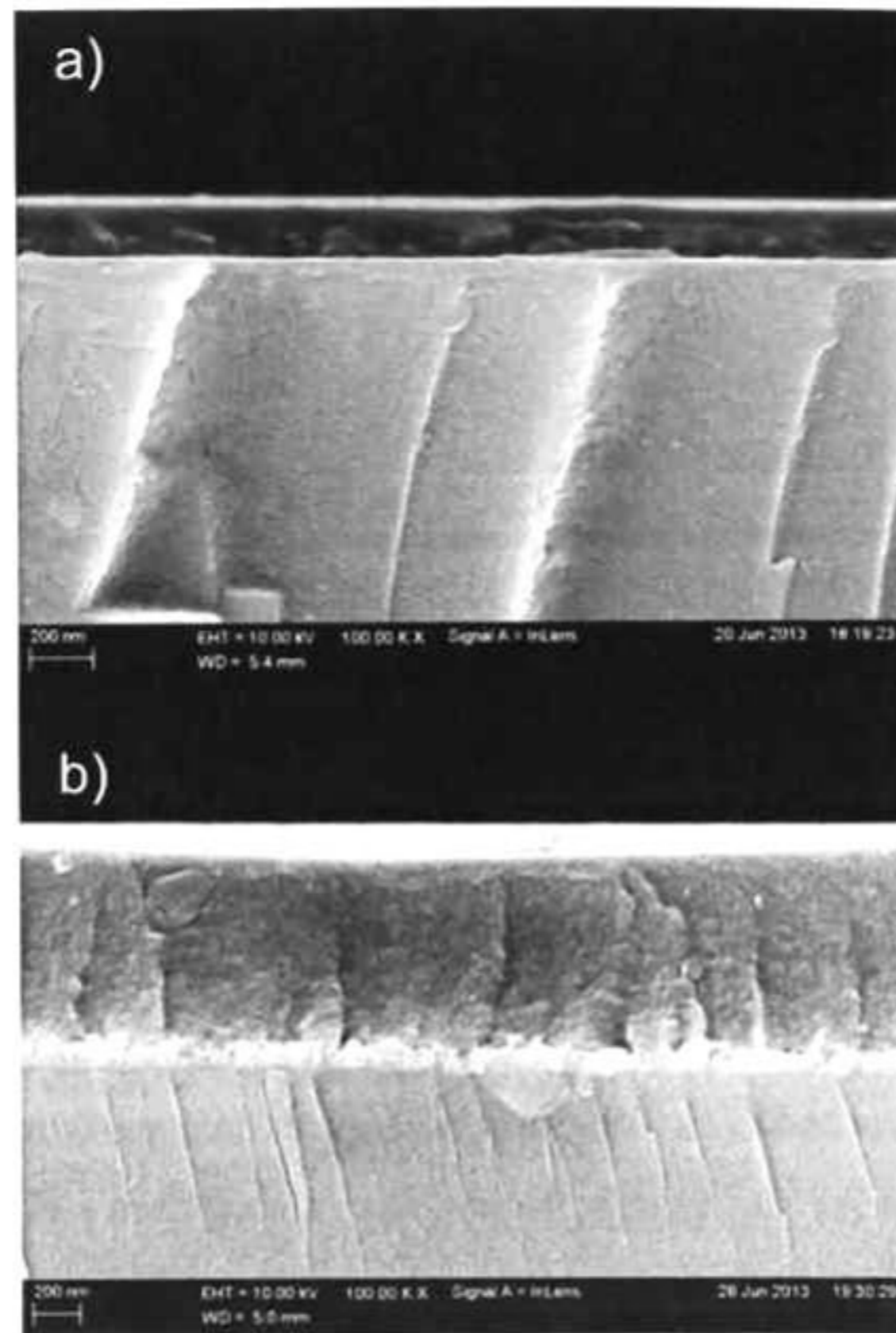


Figura 45. Sección transversal como método de medición de espesores, a) la muestra con espesor más delgado, b) la muestra de mayor espesor.

Los espesores medidos por SEM para cada una de las series variando las componentes inorgánicas y agente acoplante se muestran en Figura 46. Los dispositivos depende del espesor, para este tipo de técnicas requieren de un espesor mínimo de 100nm para asegurar una homogeneidad que permita defectos como huecos. Los espesores menores a 100nm producen que las corrientes de fuga sean grandes y con una alta probabilidad de que los dispositivos fallen. Los dispositivos capacitores fueron sometidos a una diferencia de voltaje, produciendo una polarización como respuesta a ese campo eléctrico. Se midió capacitancia contra voltaje (C-V) y corriente contra voltaje (I-V), la primera permitió evaluar la constante dieléctrica y la segunda corriente de fuga. En la Figura 47, se muestra la capacitancia generada por las muestras con mayor y menor cantidad de

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas
contenido de TiO_2 , las mediciones de C-V fueron medidas a diferentes frecuencias, 1KHz, 10KHz, 100KHz y 1MHz.

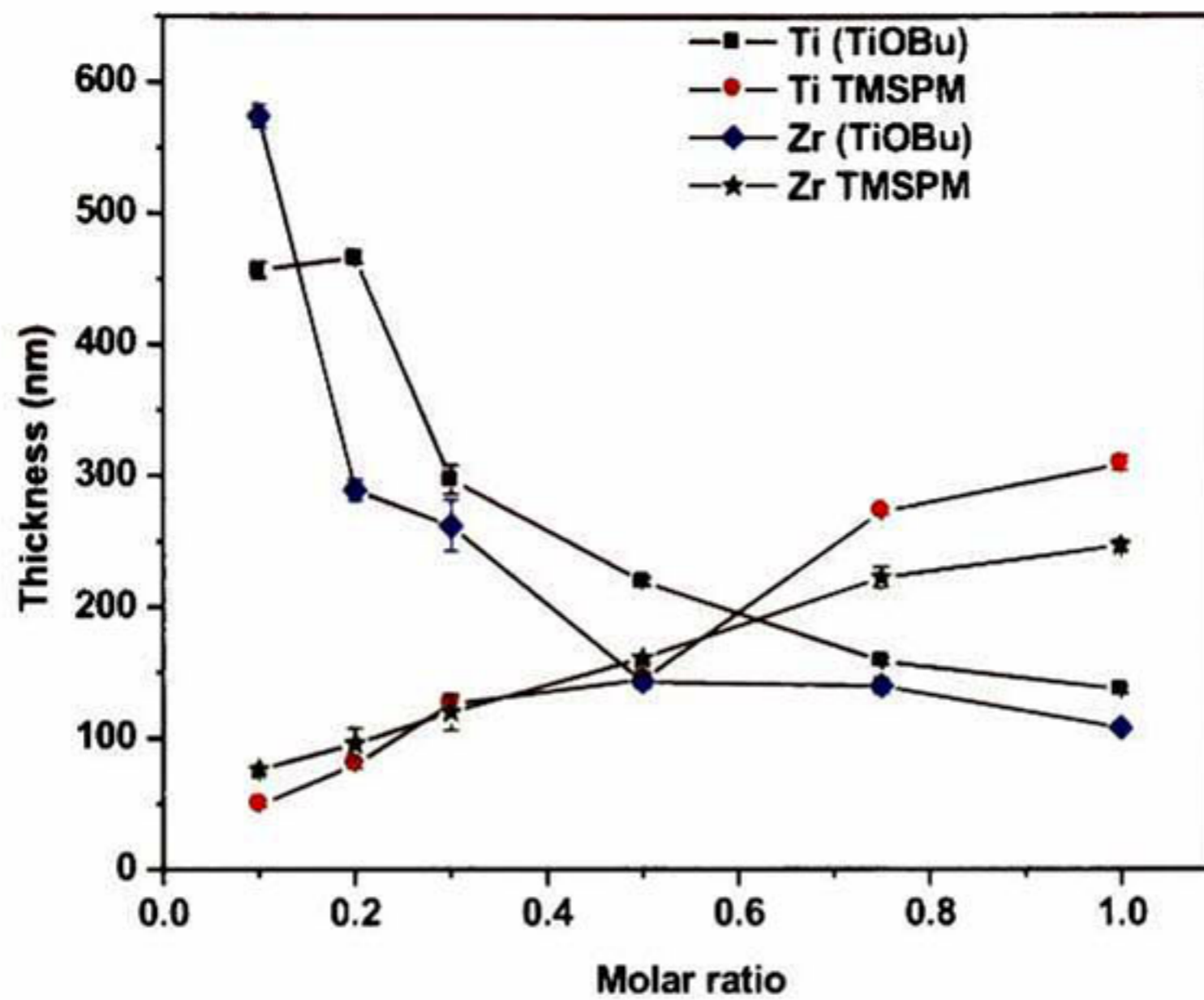


Figura 46. Espesores medidos por SEM, para cada una de las series, tanto de TiO_2 -PMMA y de ZrO_2 -PMMA con incrementos de las concentraciones de los precursores inorgánicos y del agente acoplante.

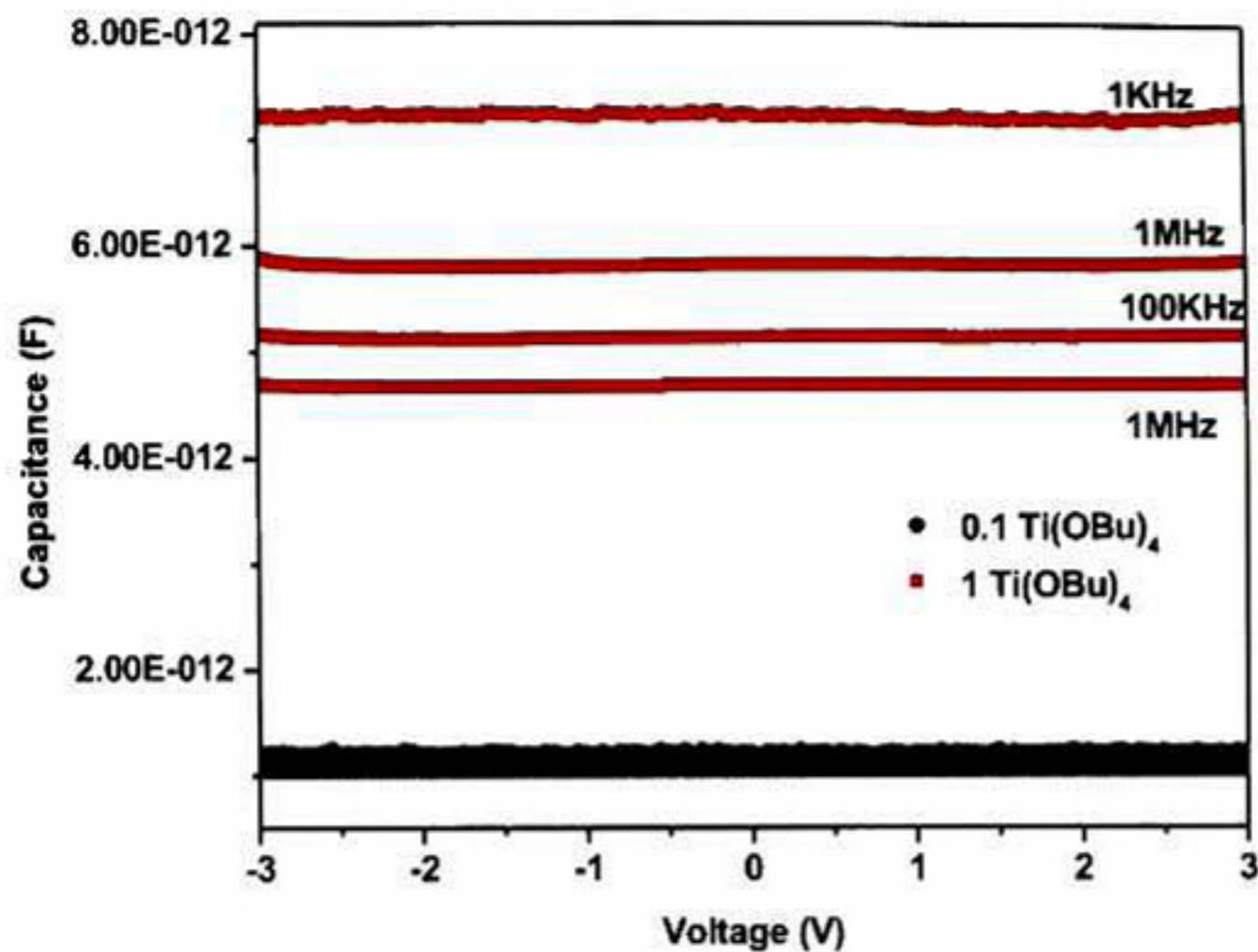


Figura 47. Mediciones de capacitancia, de TiO_2 -PMMA con menor y mayor contenido de Ti(OBu)_4 de igual área.

6.3.1 Resultados de constante dieléctrica y corriente de fuga para los sistemas de TiO_2 -PMMA con Ti(OBu)_4 y TMSPM variable.

Los materiales híbridos como resultado de una unión de materiales orgánicos e inorgánicos deben de presentar características mediadas por los componentes, es decir, la constante dieléctrica en el material híbrido dependerá del contenido de cada componente donde el valor final será más cercano al material predominante⁴ Los materiales, elaborados por sol-gel presentan porosidad y solventes residuales inherentes al proceso, más cuando la síntesis es a baja temperatura¹ Los resultados de constante dieléctrica y corriente de fuga depende de los materiales híbridos y de la calidad de las películas¹⁰⁰

6.3.1.1 Constante dieléctrica

Los polímeros presentan valores de constante dieléctrica baja, como el PMMA ($k=2.8-3.2$), depende de la calidad y el método de preparación⁴¹ Por otro lado los materiales inorgánicos como es el caso de TiO_2 , la constante dieléctrica varía desde $k=27$ cuando está presente como material amorfo, hasta $k=110$ cuando es cristalino⁵² La incorporación de la parte inorgánica con el polímero permite aumentar la constante dieléctrica del material híbrido. La constante dieléctrica debe estar entre los valores de el PMMA y de TiO_2 . Los valores de la constante dieléctrica, está modulado por las cantidades de los componentes⁶³

6.3.1.2 Constante dieléctrica y corriente de fuga para los híbridos de TiO_2 -PMMA con $Ti(OBu)_4$ variable.

En la Figura 48 se muestran los valores de k para los materiales híbridos con TiO_2 -PMMA en función de el contenido de $Ti(OBu)_4$ a diferentes frecuencias. Todos los valores de constante dieléctrica obtenidos van desde 6.3-9.7, los cuales, son mayores al PMMA en todas las frecuencias. Los valores de constante dieléctrica no presentan una tendencia clara, aumenta ligeramente con el contenido de TBT. Esto puede deberse a que los capacitores no presentan el mismo espesor, por lo que, no son comparables unos con otros. La densificación y extracción de solventes varían con la temperatura y espesores. El análisis de las mediciones a diferentes frecuencias, permite obtener la respuesta del material⁴ Un material ideal, mostraría el mismo valor de constante dieléctrica a diferentes frecuencias. La respuesta dieléctrica del material al campo eléctrico, depende de la disponibilidad de cargas a polarizar. Las moléculas presentan respuestas a alta y baja frecuencia, y algunas presentan solo a frecuencias bajas, que implican un aumento en capacitancia cuando se mide a bajas frecuencias⁶⁴ Los materiales híbridos presentan solventes residuales, así como la presencia de grupos hidroxilos por parte de la hidrólisis incompleta⁴. En la Figura 48, la diferencias de las constantes dieléctricas a diferentes

frecuencias aumentan a medida que el contenido de la componente inorgánica aumenta. Los resultados con constante dieléctrica mayor al polímero permite tener características de alta-k.

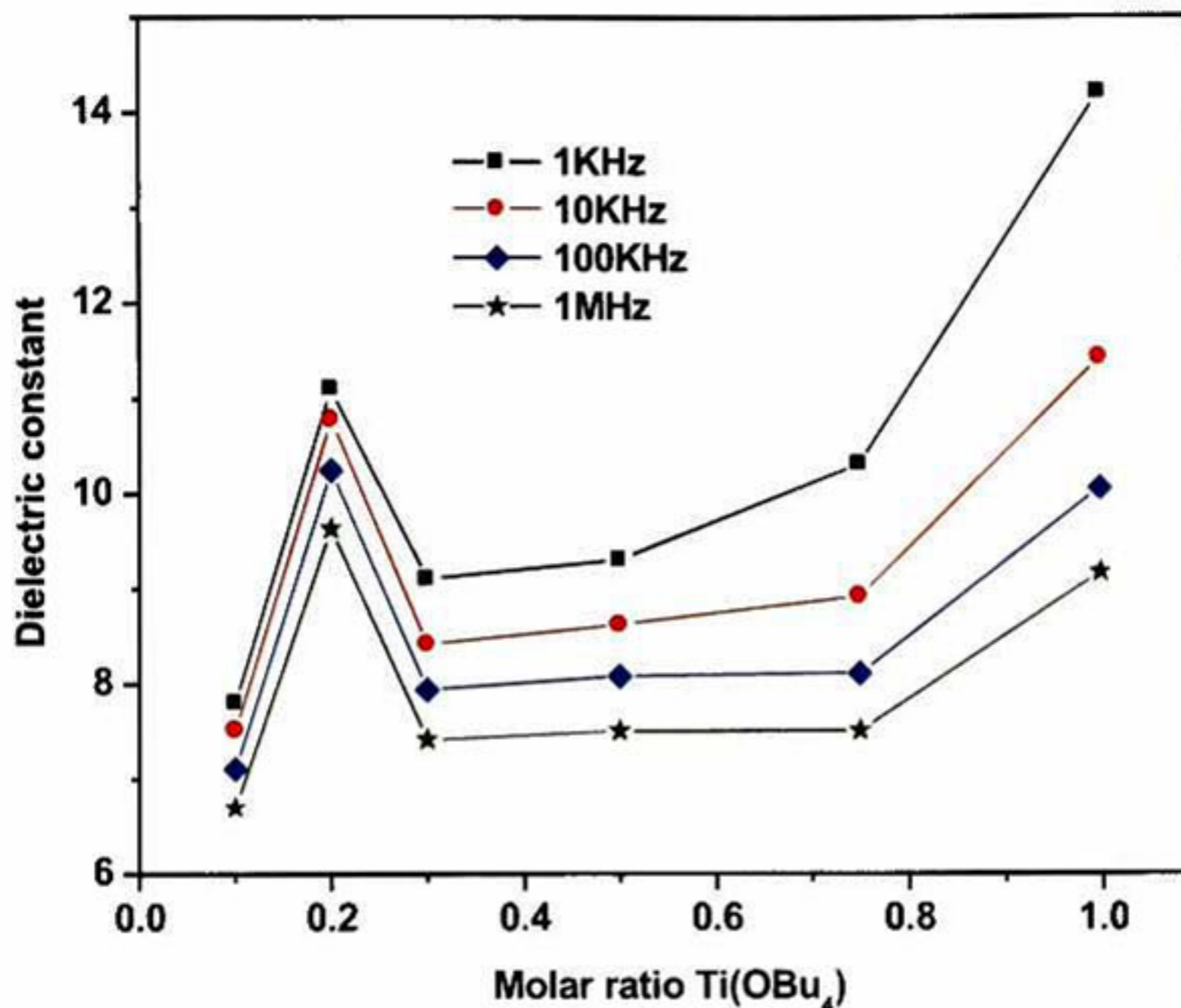


Figura 48. Valores de constante dieléctrica de híbridos TiO_2 -PMMA contra el contenido de $Ti(OBu)_4$ a diferentes frecuencias de medición.

Para evaluar la corriente que pasa a través del dieléctrico se hicieron mediciones de I - V , como se aprecian en la Figura 49, las densidades de corrientes varían con la cantidad de $Ti(OBu)_4$ debido a que éste efecto proviene del espesor. Los espesores disminuyen a medida que se incrementa la cantidad de la componente inorgánica. Así de igual manera se aprecian corrientes de fuga a 6V que va de $10^{-7} A/cm^2$ la película más gruesa hasta $10^{-4} A/cm^2$ para la película más delgada. Se ve un comportamiento con corrientes inestables para 0.75 y 1, incluso rompen el dieléctrico. Los valores de corrientes alcanzados por las muestras con menor contenido de $Ti(OBu)_4$, 0.1 y 0.2, presentan los espesores

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

más grandes, eso los lleva a tener valores de corrientes de fuga de 10^{-7} A/cm² comparable con las obtenidas con oxido de silicio crecido térmicamente (10^{-8} A/cm²). Las corrientes obtenidas con concentraciones de 0.3 y 0.5, presentan corrientes de fuga de 10^{-6} A/cm² 6 V.

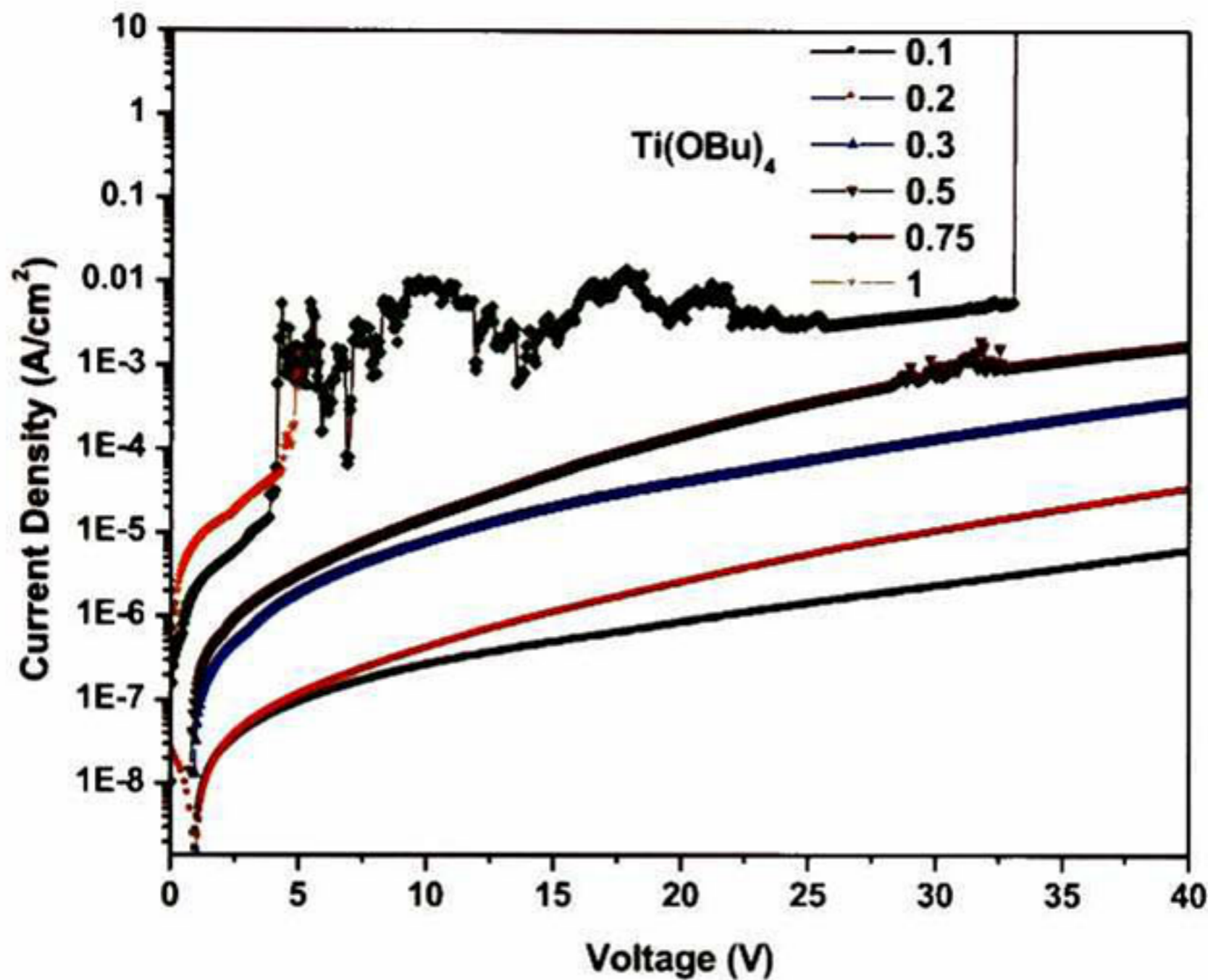


Figura 49. Densidad de corriente contra voltaje de los capacitores de híbridos de TiO₂-PMMA con Ti(OBu)₄ como variable.

6.3.1.3 Constante dieléctrica y corriente de fuga para los híbridos de TiO₂-PMMA con TMSPM variable.

Las constantes dieléctricas presentadas en la Figura 50 a 1MHz se encuentran en valores de 4.8 hasta 10, tiende a disminuir ligeramente a medida que aumenta el contenido de TMSPM. Se esperaba que al aumentar el contenido de TMSPM la constante dieléctrica

disminuyera debido a que también se reduce el contenido inorgánico. El valor de contenido de TMSPM de 0.1 presenta un valor de constante dieléctrica fuera de rango con respecto a los demás puntos, esto se debe a que el espesor fue el más delgado, presentando problemas con las corrientes de fuga. Excluyendo este punto, la aparente tendencia a disminuir la constante dieléctrica con el aumento de TMSPM, puede contribuirse a la relativa disminución del contenido inorgánico⁴. Donde la relación molar 1:1:1 tiene una molécula de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ por cada molécula de TMSPM y MMA, esto lo hace tener un átomo de titanio y de silicio por cada 12 átomos de carbono, suponiendo que todos los carbonos de la molécula de TBT y TMSPM fueron removidos en la hidrólisis. Es por ello que era de esperarse que al aumentar el contenido de TMSPM la constante disminuyera, no a la constante dieléctrica del PMMA, debido a que el material presente no es una mezcla de fases, si no un material híbrido que presenta características mejoradas por la sinergia entre los compuestos. Esto es demostrado, porque la mayoría de las constantes dieléctricas están por encima del material orgánico, incluso cuando el material inorgánico tiene una constante dieléctrica de 3.2 como el SiO_2 -PMMA reportado anteriormente en el grupo⁴. Las densidades de corrientes para estos materiales se presentan en Figura 51, las densidades de corrientes para los materiales híbridos con la variación del agente acoplante, presentan valores a 6V, que van desde 10^{-6} A/cm^2 para un valor de 1 TMSPM y 10^{-3} A/cm^2 para 0.2 de TMSPM. La muestra con 0.1 de TMSPM no fue posible medirla, debido a que los capacitores estaban prácticamente en corto circuito. El aumento de la corriente de fuga también aumenta por el efecto del espesor, debido a que éste disminuye a medida que el contenido de TMSPM lo hace.

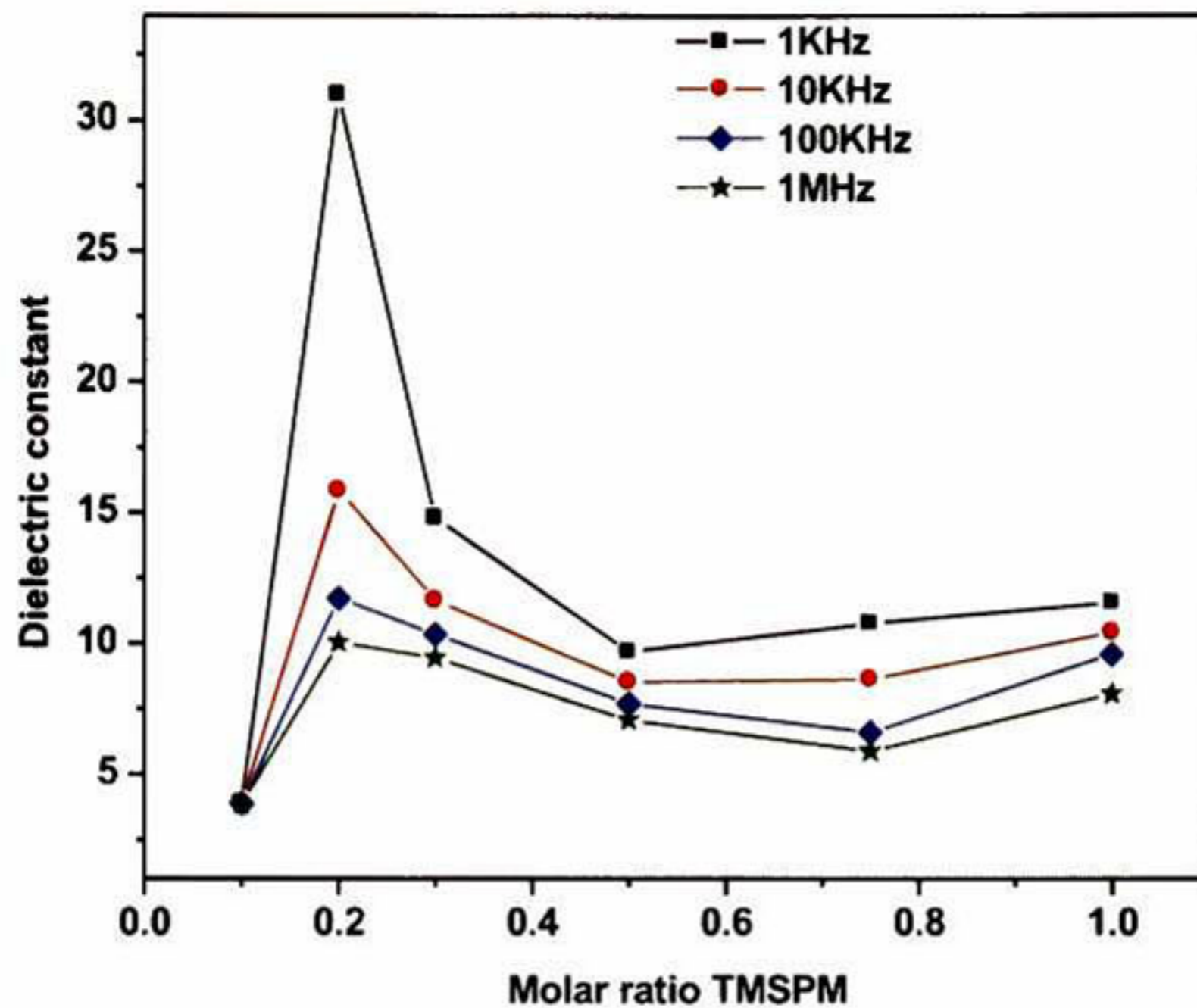


Figura 50. Constante dieléctrica a diferentes frecuencias contra concentración molar de TMSPM en los híbridos de TiO_2 -PMMA.

Los valores de cada uno de los dispositivos, no son comparables entre si, por presentar valores de espesor muy distintos. Las corrientes de fuga presentes en todos los dispositivos son muy alta comparados con la del óxido de silicio¹²³ 10^{-8}A/cm^2 . Las muestras con mayor contenido de TMSPM son más gruesas llegando a presentar densidades de corrientes del orden de 10^{-6}A/cm^2 y aunado a una constante dieléctrica de 9 puede tener comportamientos razonables en dispositivos. Las capacitancias y almacenamiento de energía dependen de la constante dieléctricas y la geometría, si se reduce el espesor, la capacitancia aumenta. Para materiales con altas constantes dieléctricas permite usar espesores más gruesos, para igualar capacitancias.

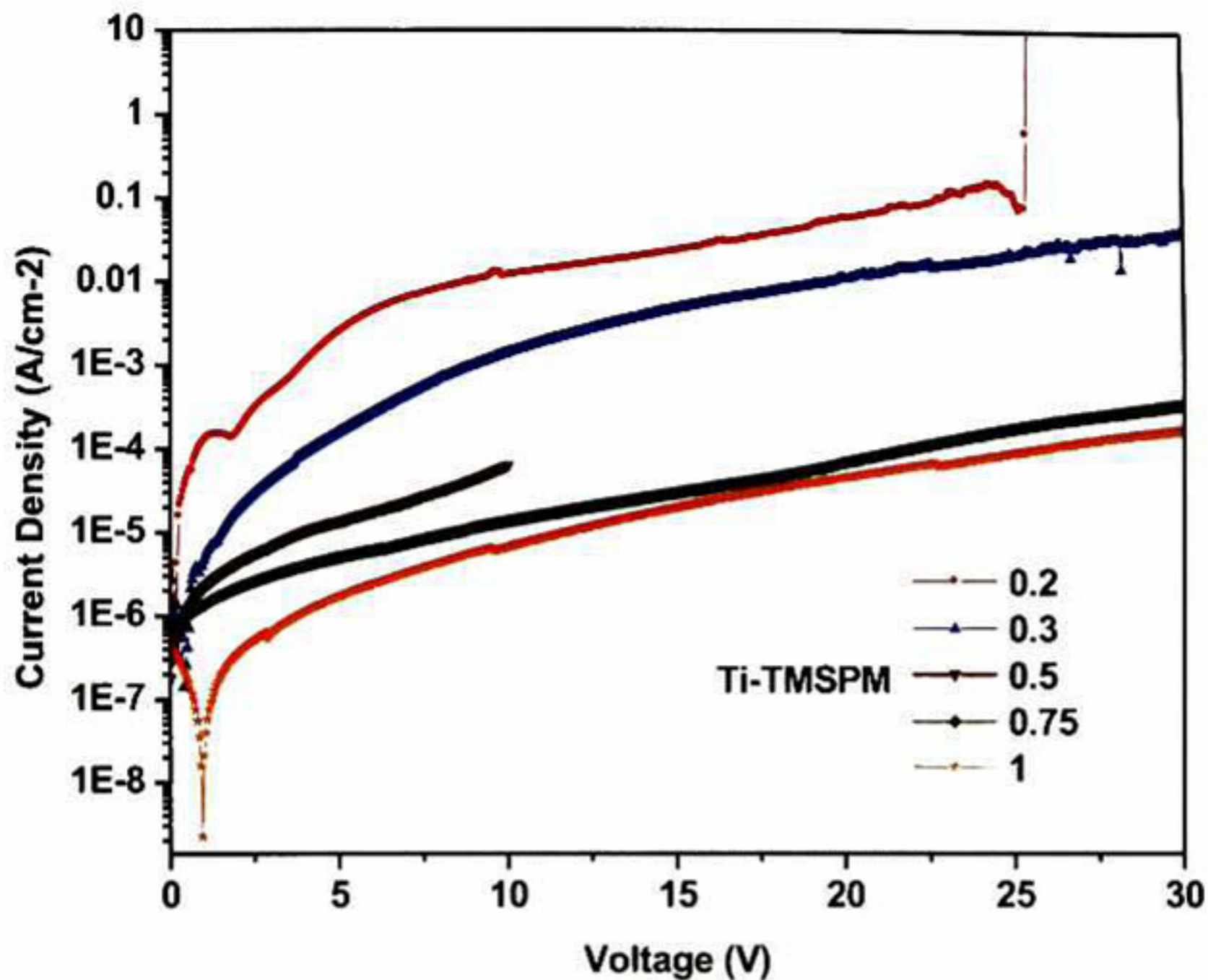


Figura 51. Densidades de corriente para los materiales híbridos de TiO_2 -PMMA contra voltaje a diferentes contenidos de TMSPM.

6.3.2 Resultados de constante dieléctrica y corriente de fuga para los sistemas de TiO_2 -PMMA con $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ y TMSPM variable.

Los materiales híbridos ZrO_2 -PMMA fueron analizados como dieléctricos probados en capacitores de placas paralelas. La incorporación del material inorgánico es para mejorar la constante dieléctrica del PMMA, ya que la resistividad para el polímero es muy buena⁶⁴. Las características del método de síntesis de los materiales híbridos por sol-gel permite desarrollar materiales a bajo costo y a bajas temperaturas, compatibles con grandes áreas y substratos plásticos flexibles⁴¹. Pero los materiales no presentan la calidad de los materiales en bulto, el estudio eléctrico de los materiales híbridos permite evaluar sus propiedades.

6.3.2.1 Constante dieléctrica

Los polímeros presentan valores de constante dieléctrica bajas, como el PMMA ($k=2.8-3.2$) dependiendo de la calidad y el método de preparación. Por otro lado los materiales inorgánicos como es el caso de ZrO_2 , la constante dieléctrica varía desde $k=12$ cuando está presente como material amorfo, hasta $k=25$ cuando es cristalino⁵². La incorporación de la parte inorgánica al polímero permite aumentar la constante dieléctrica, como resultado de una integración de ambas fases. Se espera que la constante dieléctrica sea entre los valores de el PMMA y de ZrO_2 , en donde los valores, estén modulados por las cantidades de los componentes.

6.3.2.2 Constante dieléctrica y corriente de fuga para los híbridos de ZrO_2 -PMMA con $Zr(OPr)_4$ variable.

Los valores de constante dieléctrica de los híbridos de ZrO_2 -PMMA se presentan en Figura 52, medidas a diferentes frecuencias y concentraciones de $Zr(OPr)_4$ como variable. Los valores de constante dieléctrica varían desde 6.4-7.8, los valores son muy similares, excepto para la muestra con 0.1 de ZP, ya que el valor de la constante es de 29. Los valores más altos son para los contenidos 0.75 y 1 de ZP con $k=7.8$ y para los valores de 0.1-0.5 de ZP presentan entre $k=6.4-6$. Esto indica que la incorporación en la fase inorgánica no tiene un gran efecto si se aumenta la concentración. Los valores para diferentes frecuencias presentan una mínima variación, por lo que las muestras son más estables a los campos eléctricos, presentando mejor comportamiento dieléctrico. Las constantes dieléctricas de los híbridos presentan un valor mayor al doble que el PMMA. Una constante dieléctrica alrededor de 7 es considerada como material de alta- k comparable con el valor de Al_2O_3 $k\sim 7-9$ ⁵⁴

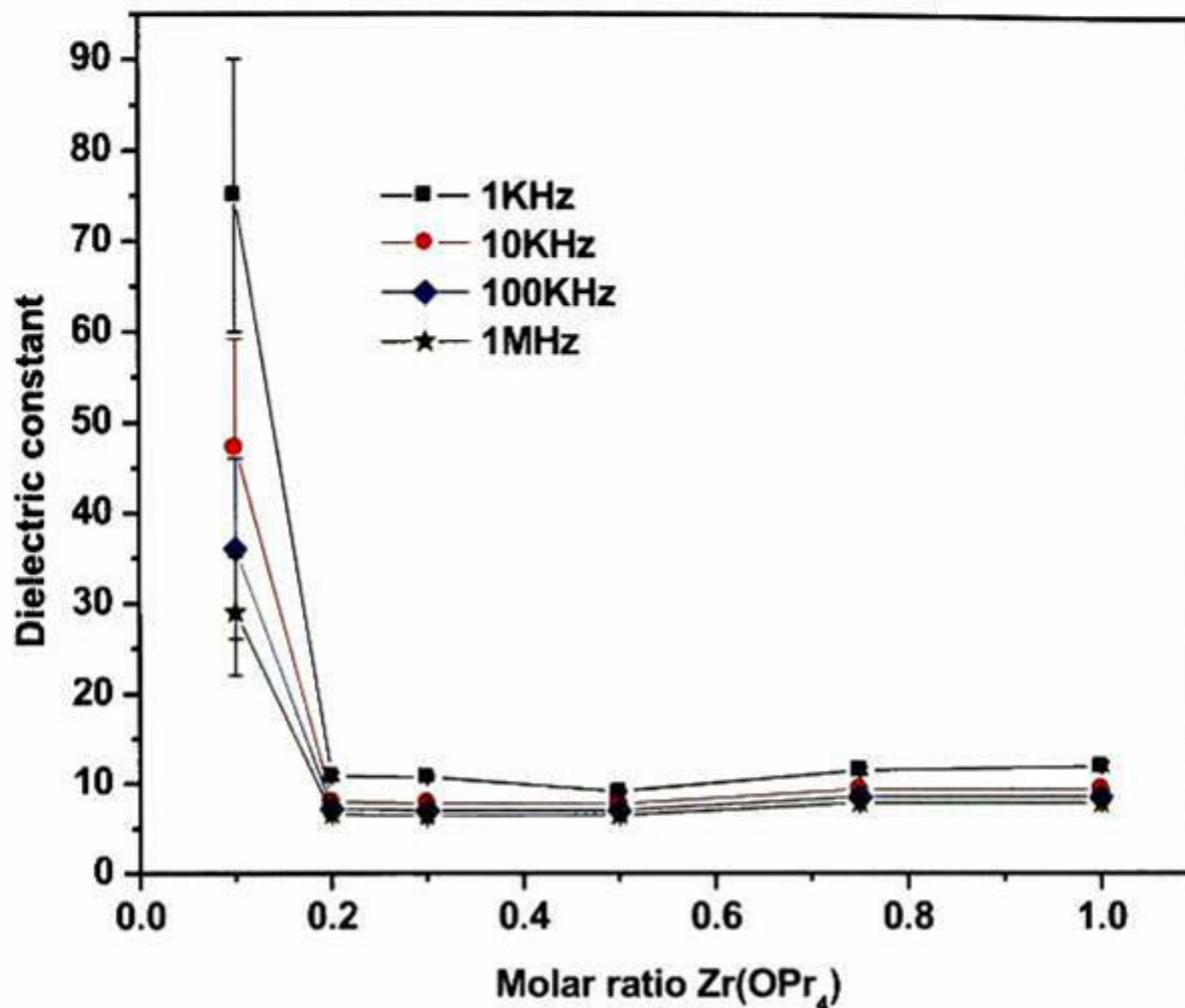


Figura 52. Constante dieléctrica a diferentes frecuencias de los materiales híbridos de ZrO₂-PMMA contra la concentración de Zr(OPr)₄ como variable.

Una alta constante ayuda a obtener capacitancias altas aun con espesores altos, esto es una mejora importante para materiales empleados como dieléctricos vía sol-gel, que requieren películas gruesas para asegurar una buena homogeneidad, libre de defectos y huecos⁶⁰. Las respuestas eléctricas del material híbrido para diferentes valores de Zr(OPr)₄ se muestran en con corrientes que van desde los 10⁻⁷ A/cm² hasta 10⁻⁵ A/cm² a 6V. Los espesores varían a medida que disminuye la cantidad de ZP, pero al disminuir el espesor, aumenta la densidad de corriente. Para los contenidos de mayor concentración molar los espesores son menores, para 0.1 ZP, presenta una densidad de corriente de 10⁻⁵ A/cm² y para la concentración de 1 ZP una corriente de fuga de 10⁻⁷ A/cm². Esto indica que la densidad de corriente no depende netamente solo del espesor, sino que la incorporación de la cantidad inorgánica mejora reduce la corriente de fuga, para este caso. Una corriente de fuga de 10⁻⁷ A/cm² es una cantidad comparable con la de un buen

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas aislante como es el SiO₂ empleado como material dieléctrico por excelencia en la electrónica¹²⁶.

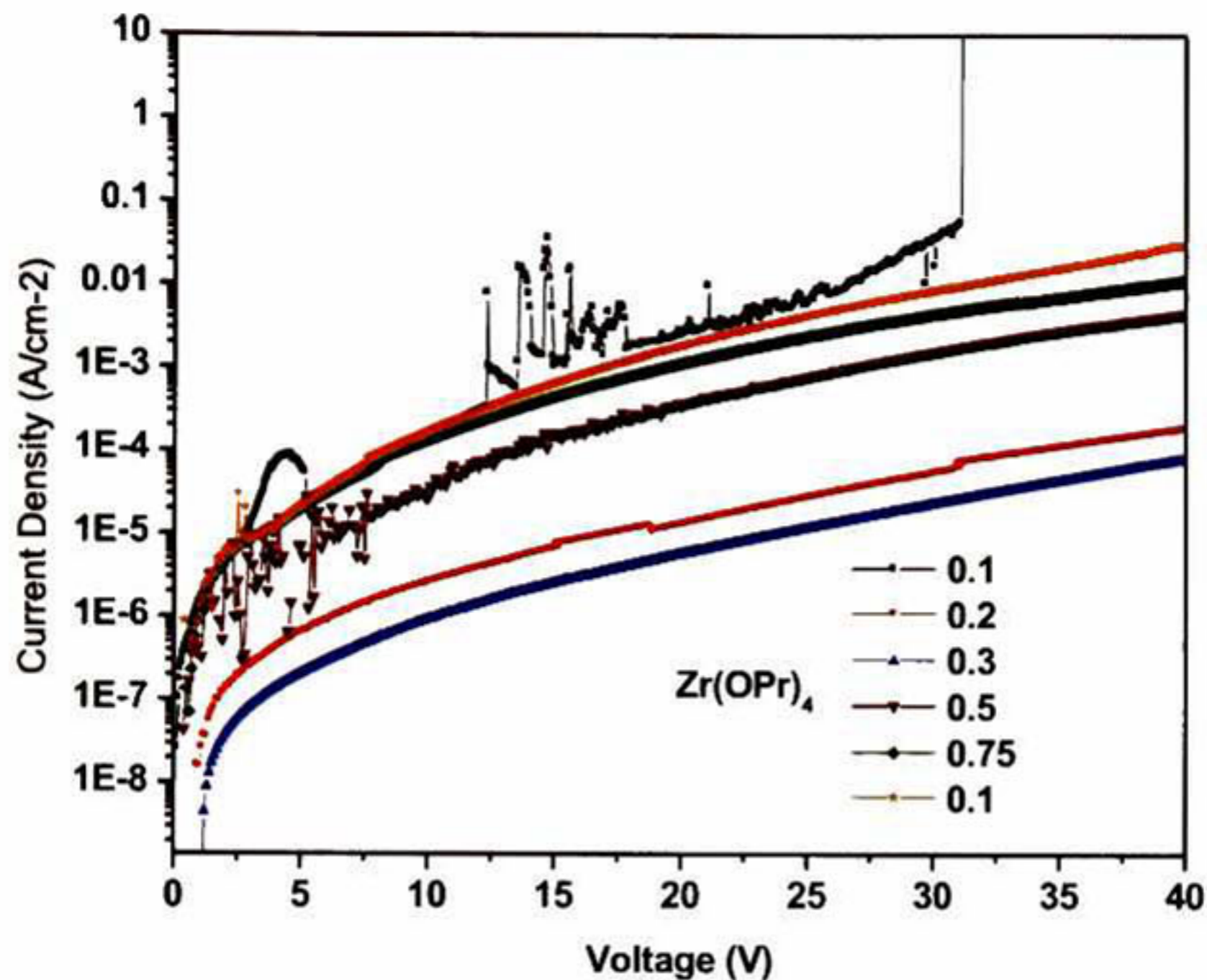


Figura 53. Densidad de corriente para los materiales híbridos de ZrO₂-PMMA contra voltaje a diferentes relaciones molares de ZP.

6.3.2.3 Constante dieléctrica y corriente de fuga para los híbridos de ZrO₂-PMMA con TMSPM variable.

Los materiales con constante dieléctrica mayor permiten emplear espesores de mayor tamaño manteniendo la misma capacitancia. La integración de materiales orgánicos e inorgánicos, permite tener una mejora de las propiedades de los componentes constituyentes⁴⁹ Las constantes superiores al PMMA son esperadas, debido a la integración de la componente inorgánica. La constante dieléctrica reportadas en la Figura 54 muestra los valores para cada una de las concentraciones. Los valores van desde 4.2

para el de menor contenido y de 11.6 para el más alto. Todos los valores de constante dieléctrica son mayores a la componente orgánica, sin mostrar una tendencia, la muestra con 0.1 de TMSPM no se pudo medir, debido a una alta corriente de fuga. La muestra con 0.2 de TMSPM presenta una variación muy grande a 1MHz respecto 1KHz, esto es debido a que todas las contribuciones de la polarización del material responden a bajas frecuencias⁴ Donde los solventes y los grupos hidroxilos podrían ser los que mayor contribución producen en el incremento de la constante dieléctrica abajas frecuencias⁶¹ Debido a que la parte inorgánica es la que contiene mayor solventes, y que también son producto de la condensación de la misma, al incrementar el TMSPM la parte inorgánica disminuye.

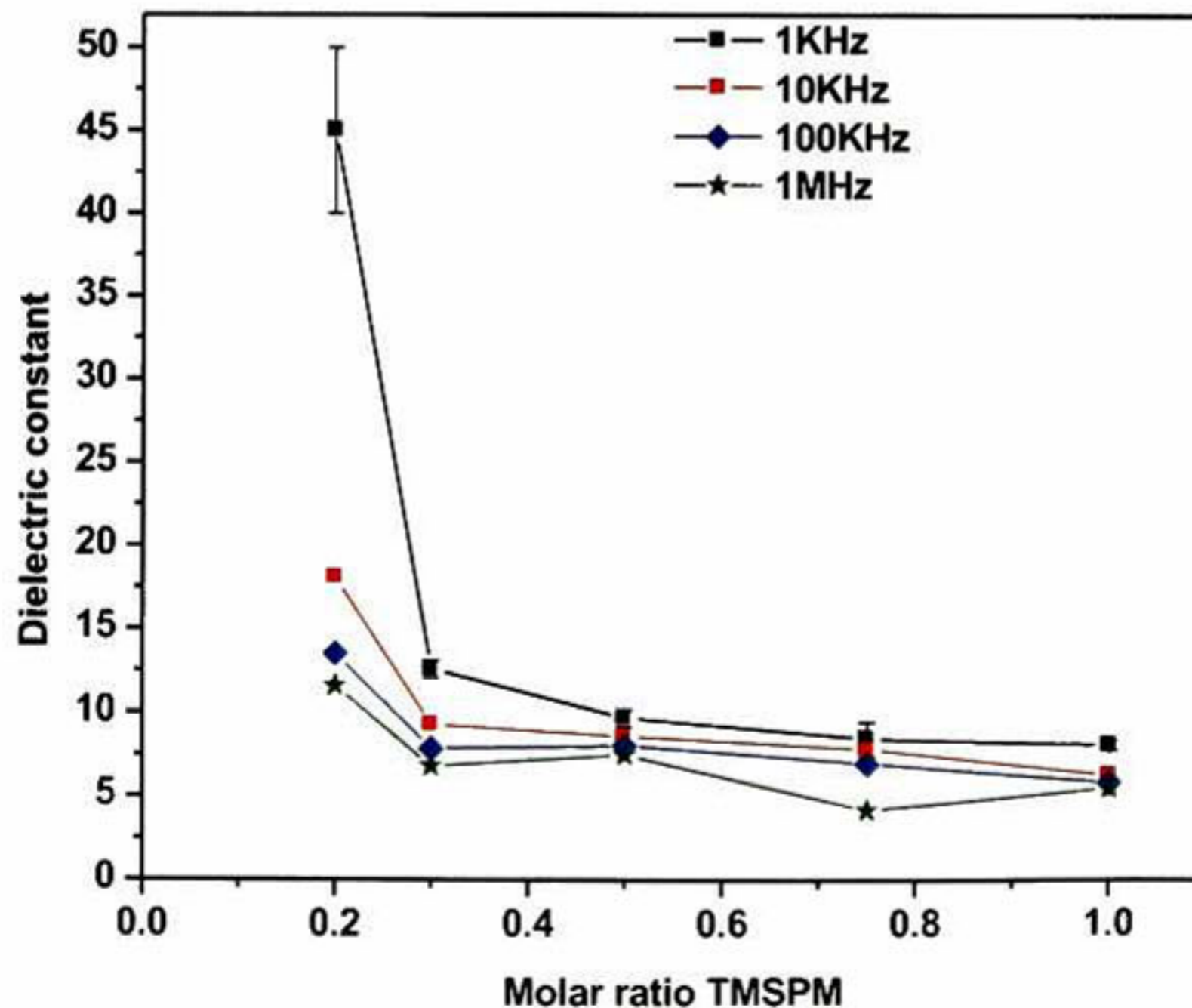


Figura 54. Constante dieléctrica de los híbridos ZrO₂-PMMA contra concentración molar de TMSPM a diferentes frecuencias de medición.

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

Las corrientes de fuga están mostradas en la Figura 55, van desde 10^{-6} A/cm² hasta 10^{-3} A/cm², la densidad de corriente incrementa al disminuir la cantidad de TMSPM debido a que el espesor también disminuye. Los valores de 10^{-6} y 10^{-7} A/cm² son valores que permiten tener un buen comportamiento en los TFTs. Las altas corrientes de fuga pueden estar atribuidas a los espesores bajos, ya que para materiales orgánicos o depositados por técnicas como impresión de tinta, centrifugado e inmersión remoción, que requieren al menos un espesor de 100nm para evitar defectos⁴⁹. Otro punto que también juega un rol importante son los solventes residuales que están presentes en los materiales híbridos como parte del proceso a baja temperatura⁴.

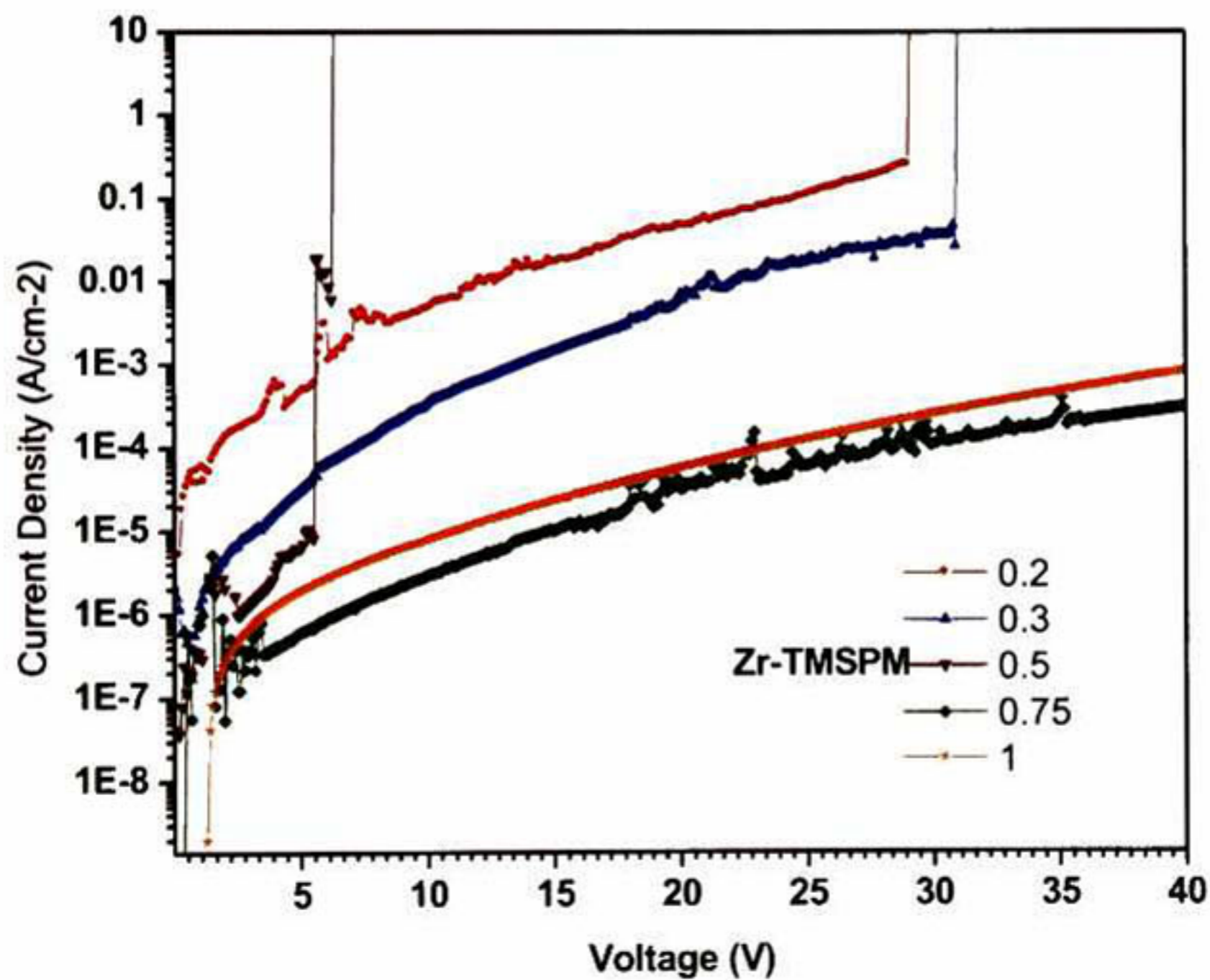


Figura 55. Densidades de corriente para los materiales híbridos ZrO₂-PMMA contra voltaje para diferentes concentraciones de TMSPM

6.4 Dispositivos TFTs

Los dispositivos TFTs son utilizados muchas aplicaciones, la evolución de éstos ha sido a través de los años. El desempeño y fabricación ha ido cambiando, los materiales de alto desempeño se caracterizan por ser un proceso complicado y costoso, ejemplo los MOSFET para circuitos integrados¹²³ Existen otras aplicaciones que no requieren los más altos desempeños, si no que pueden ser empleados dispositivos con un desempeño mediano como los son los TFTs para aplicaciones en pantallas¹²⁴ Ahora las tecnologías emergentes de bajo costo y fácil procesamiento, compatibles con grandes áreas y a baja temperatura de procesamiento, estos PTFT ó OTFTs son de bajo desempeño empleando tecnologías como impresión de tinta, centrifugado e inmersión-remoción⁴⁵ Cada uno tiene sus características propias, el desempeño de los dispositivos se basa en la movilidad efectiva del dispositivo μ_{FET} , los MOSFET presentan las movilidades de orden de $10^{32} \text{cm}^2/\text{Vs}$ los TFTs $10^1\text{-}10^{22} \text{cm}^2/\text{Vs}$ y los orgánicos de $10^{-3}\text{-}10^{12} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ¹²³ La frecuencia de operación de los dispositivos dependen de la movilidad, a mayor movilidad mayor velocidad de operación¹²⁶ Los MOSFET con tecnología basado en Si mono cristal, los TFTs emplean poly-Si (policristalino) o a-Si (amorfo)¹²⁴, además de óxidos basados en ZnO, IZO (Indio, Zinc, Oxígeno) ó IGZO (Indio, Galio, Zinc, Oxígeno) éste último uno de los más prometedores^{123,126}, y por ultimo los OTFTs emplean semiconductores orgánicos dentro de ellos es el pentaceno con buen desempeño⁴³.

6.4.1 Fabricación de TFTs

Los dispositivos TFTs fueron fabricados sobre sustratos de vidrio cubierto con ITO (SnO:In), empleado como contacto de compuerta común. Los materiales híbridos empleados como dieléctricos fueron depositados por inmersión remoción, con un tratamiento de secado a 100 °C. El material semiconductor empleado fue ZnO depositado por erosión catódica, depositado a temperatura ambiente con las condiciones utilizadas en

la referencia 8. Los contactos metálicos de Aluminio fue depositado por evaporación empleando un mascara (método shadow mask).

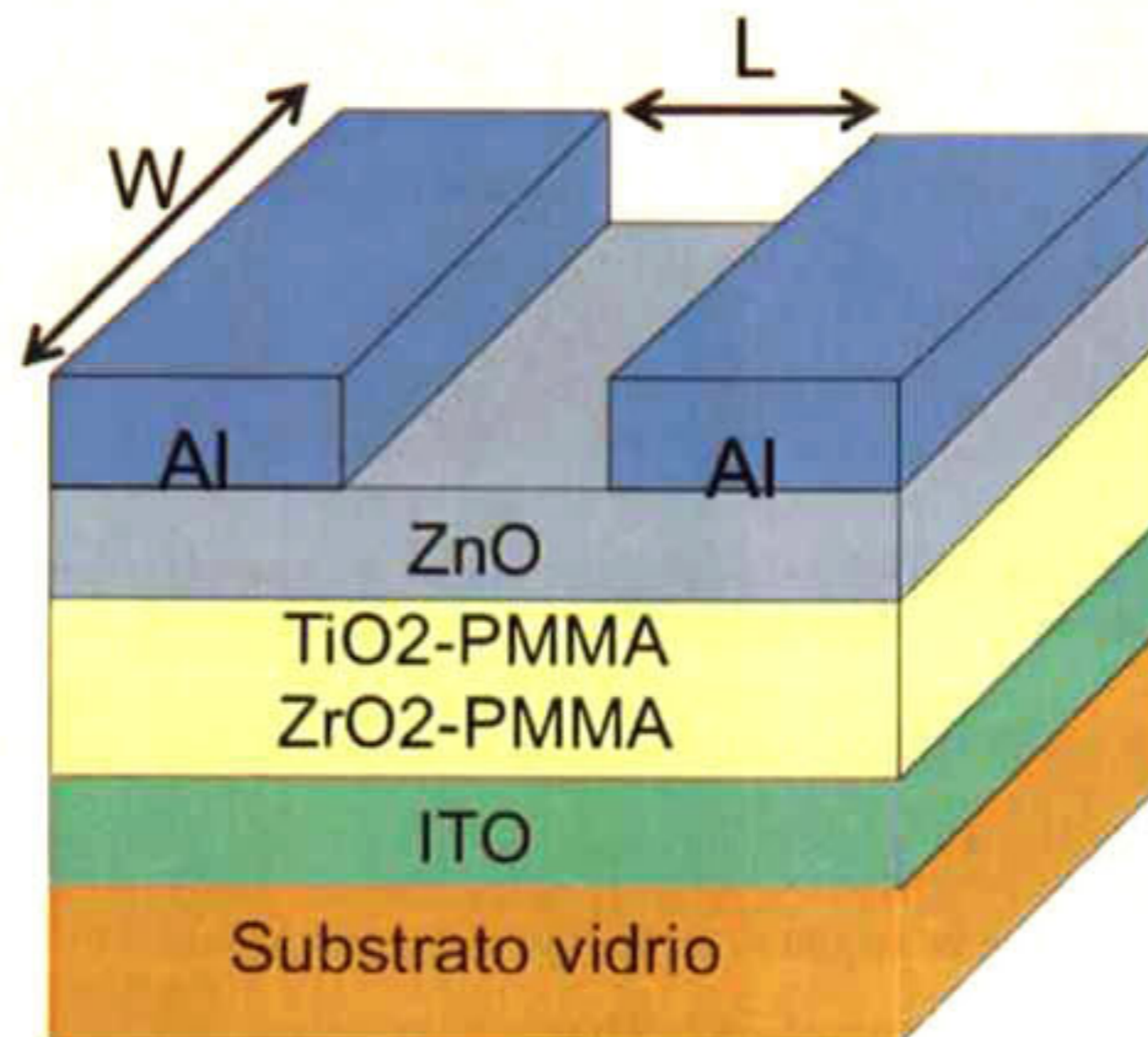


Figura 56. Estructura de los dispositivos TFTs, con los siguientes componentes, vidrio como sustrato, ITO como contacto de compuerta común, material híbrido como dieléctrico de compuerta, ZnO como capa activa y Aluminio como contactos de fuente-drenador.

Todos los dispositivos se elaboraron al mismo tiempo, las propiedades de los materiales empleados en cada deposito no varían, el comportamiento de los dispositivos solo depende del material híbrido empleado como dieléctrico. Los comportamientos de los dispositivos se deben a la interfaz dieléctrico-semiconductor y las propiedades aislantes de los materiales híbrido⁶² La estructura contactos-arriba compuerta-abajo queda como se muestra en Figura 56 con el contacto de compuerta común. Cada uno de los componentes (sustrato de vidrio, híbrido como contacto de compuerta, ZnO como semiconductor) son altamente transparentes ~90%, excepto los contactos de aluminio. Los dispositivos son transparentes como se aprecia en la Figura 57, con una alta transmitancia, los dispositivos transparentes han sido blanco de investigación, como una tecnología emergente. Además de el Aluminio como contacto óhmico, el AZO (Aluminio, Zinc, Oxígeno) es un buen contacto para fabricar dispositivos completamente transparentes¹²³



Figura 57. Fotografía de los dispositivos TFTs son altamente transparentes, solo los contactos de aluminio pueden apreciarse.

El proceso de fabricación por estos métodos también los hacen compatibles con sustratos flexibles/transparentes⁴⁵. Los materiales híbridos pueden ser empleados con semiconductores poliméricos orgánicos, debido a que presentan compatibilidad tanto con materiales orgánicos e inorgánicos, además de presentar constantes dieléctricas consideradas de alta- k ⁵², al ser mayor de 6. Además presentan interfaces suaves y de baja rugosidad, necesaria para que el crecimiento de las capas activas eviten tener defectos en la interfaz. Los dispositivos muestran la estructura con las dimensiones de cada capa en Figura 58, donde se mantienen constantes en los dispositivos; el contacto de compuerta de 150nm, la capa activa ZnO tiene un espesor de 47nm y los contactos de aluminio 70nm, los espesores de los dieléctrico varían, dependiendo de las concentraciones. Los espesores varían a de acuerdo a las concentraciones molares dependiendo de la componentes inorgánicos y el agente acoplante. El método de depósito depende de la viscosidad, cuando se incrementa la concentración molar inorgánica incrementa la viscosidad disminuye y con ello el espesor. Cuando la concentración del agente acoplante aumenta también se tiene un incremento de los espesores. Para los dispositivos se tomaron las siguientes concentraciones, y sus respectivos parámetros de constantes dieléctricas y espesores, resumido en la Figura 59, con espesores que van desde los 150nm hasta los 400nm, con constantes dieléctricas que van desde 4 hasta 9.8. Los dispositivos elaborados empleando los materiales híbridos con las condiciones descritas previamente, fueron evaluados para conocer el desempeño y las propiedades

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas dadas por los distintos dieléctricos, donde los demás componentes en las mismas condiciones. La variación en espesor y los diferentes dieléctricos empleados permiten obtener condiciones eléctricas muy distintas, las trampas y cargas fijas en la interfaz y la corriente de fuga depende de los dieléctricos⁴³ La interfaz por la morfología de los dieléctricos son, superficie suave, homogénea y con rugosidad menor a 1nm.

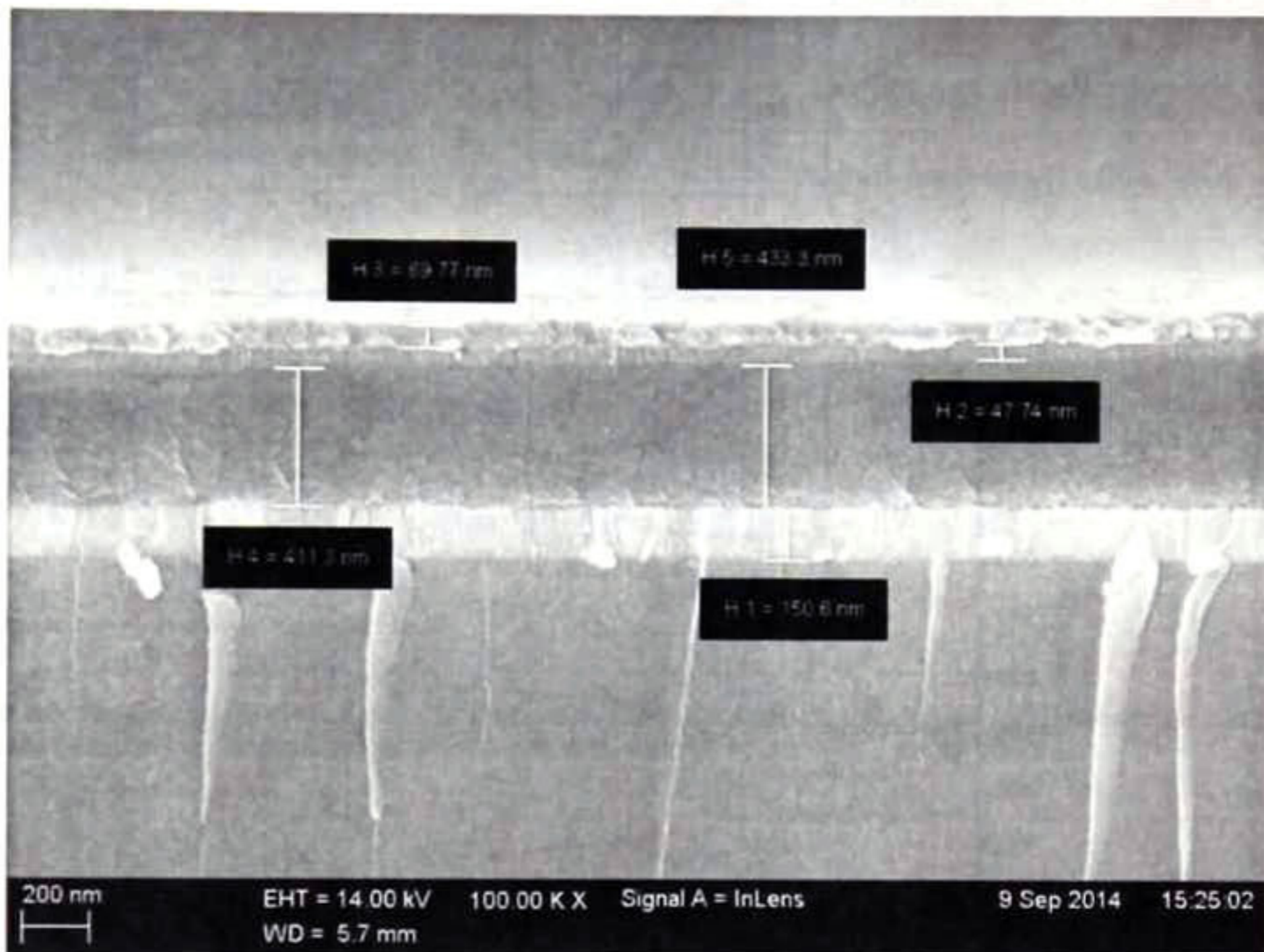


Figura 58. Sección transversal de los TFTs, mostrando los espesores para cada una de las capas que componen, ITO 150nm, dieléctrico 411nm, ZnO 47nm y aluminio 70nm.

Los dispositivos fueron analizados por el método de la raíz cuadrada, mediante la cual se extrae el valor de V_T para calcular la movilidad efectiva de campo del dispositivo¹²³ Se empleo un software como apoyo, que permite extraer los valores de forma practica y la estadística para las diferentes dimensiones de los dispositivos, diferentes longitud de canal. La Figura 60 muestra los parámetros extraídos a partir de las curva transferencial de cada dispositivo calculado para antes y después de la medición, debido a que cuando se aplica el voltaje los dispositivos se relajan, y a la vez produce un estrés, teniendo variaciones en los parámetros eléctricos⁴⁹ Para los dispositivos se toman en cuenta los

siguientes parámetros y consideraciones; movilidad μ_{FET} , voltaje de umbral V_T , razón de apagado encendido $I_{ON/OFF}$ pendiente sub-umbral SS e incremento de V_T ΔV_T :

- μ_{FET} : entre más grande mejor.
- $I_{ON/OFF}$: entre más grande mejor.
- V_T : entre menor sea mejor.
- SS: entre menor sea mejor.
- ΔV_T : entre menor sea mejor.

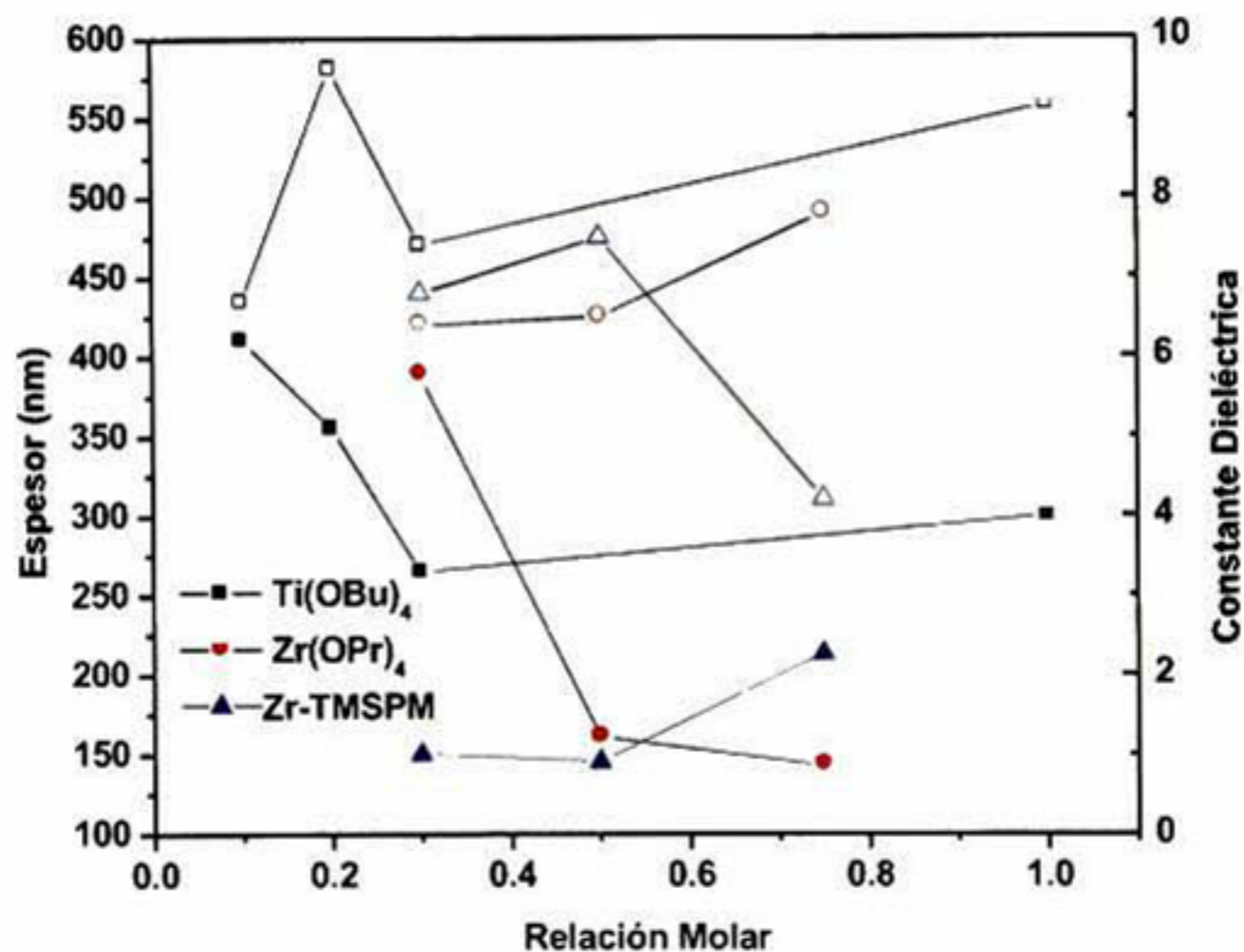


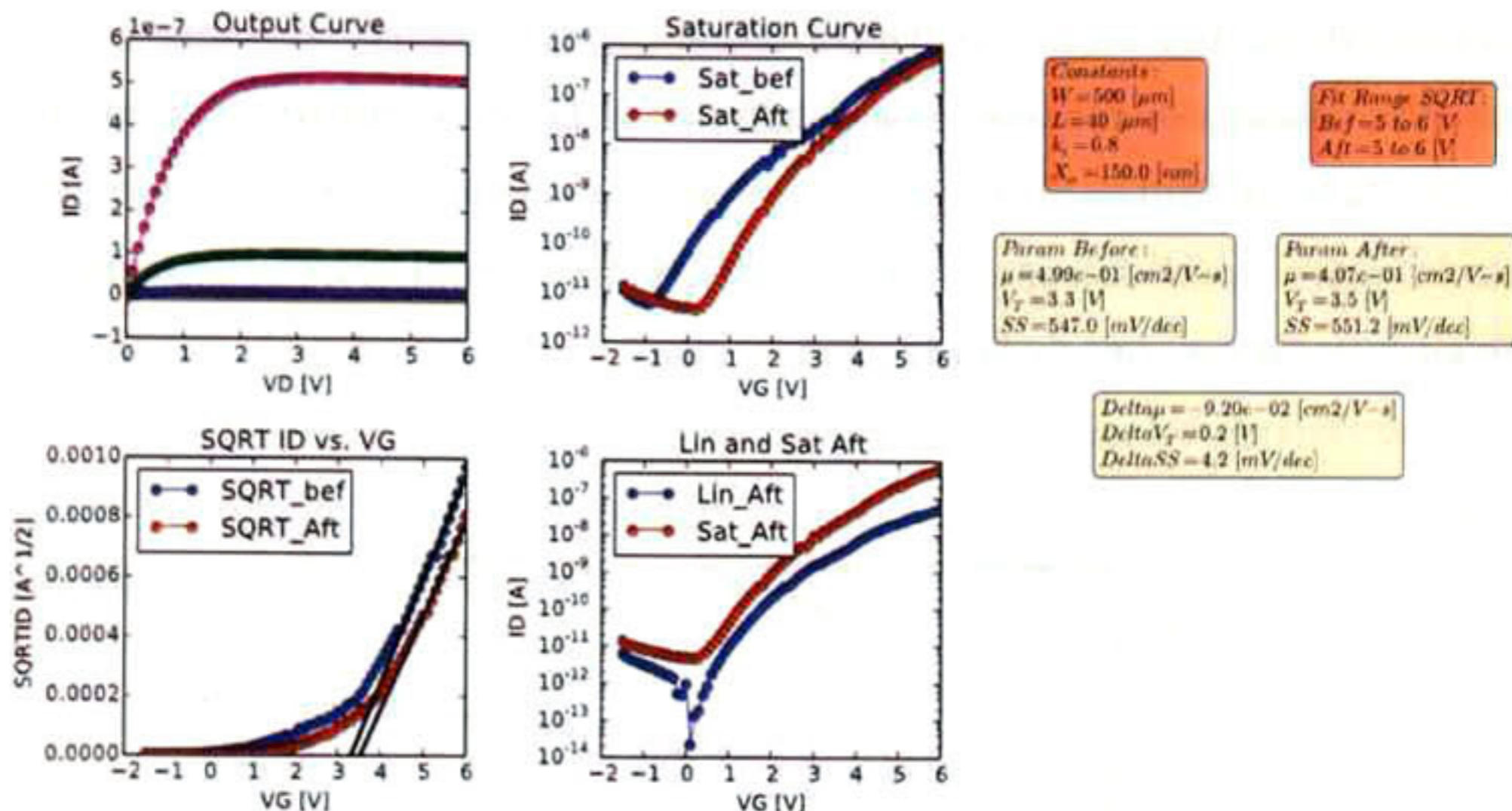
Figura 59. Resumen de los parámetros de los dispositivos elaborados con TiO_2 -PMMA (TBT variable, cuadros), ZrO_2 -PMMA (ZP y TMSPM variables, círculo y triángulos respectivamente), los espesores y la constantes dieléctricas para cada dispositivo son representados con símbolos sólidos y huecos respectivamente.

Los materiales TFTs orgánicos presentan movilidades bajas y voltajes de umbral altos, debido a que normalmente los dieléctricos son de baja constante dieléctrica y necesitan espesores mayores a 100 nanómetros, quedando voltajes de umbral altos⁴⁷. Para reducir el alto voltaje de umbral es necesario incrementar la capacitancia, pero reducir el espesor, puede incrementar la corriente de fuga incluso romper el dieléctrico⁴. Por otro lado, emplear un dieléctrico de alta- k podría incrementar la capacitancia con el mismo

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

espesor⁵⁰ Los dieléctricos inorgánicos de alta-*k* no permiten que los semiconductores crezcan apropiadamente sobre la superficie teniendo problemas en la interfaz y con ello una reducción de la corriente y movilidad⁴³. Los materiales dieléctricos aquí elaborados presentan constante dieléctrica alta, mayor a los polímeros^{51,90}.

Processed on 30/09/2014 at 01:41:51



Created by Israel Mejia, UT-Dallas July-2014. jimejia@utdallas.edu

Figura 60. Procesado de datos para la extracción de parámetros, movilidad μ_{FET} , voltaje de umbral V_T , razón de apagado encendido I_{ON}/I_{OFF} pendiente sub-umbral SS, incremento de V_T ΔV_T .

6.4.2 Transistores de TiO_2 -PMMA con $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ variable.

Los transistores elaborados con el dieléctrico de TiO_2 -PMMA variando la concentración del TBT se puede apreciar el efecto del material dieléctrico produce en el dispositivo, debido a que todo los demás componentes de los transistores se mantienen constantes. En la Figura 61, se aprecian las curvas transferenciales de cada uno de los dispositivos, la gráfica de corriente en el drenador contra el voltaje de compuerta. También se puede ver la corriente de fuga para cada dispositivo, donde esta es casi igual a la corriente del drenador, incluso mayores. Es posible ver que a medida que se incrementa la cantidad de TBT el comportamiento semiconductor aparece. Para bajos contenidos de TBT las corrientes son muy altas y no se aprecia una corriente de apagado. Los comportamientos

de semiconductor permiten tener una corriente mínima de apagado, para luego incrementar la corriente hasta saturar cuando el V_G es mayor al V_T . Las corrientes tan altas depende en de el dispositivo, ya que es el mismo semiconductor, para todos los dispositivos, las corrientes máximas mostradas son diferentes para cada uno de ellos. La alta conductividad de los dispositivos se debe a que el transistor se encuentra encendido para estos voltajes, los voltajes de encendido y de umbral son negativos. A medida que se incrementa la cantidad de TBT la corriente a voltajes cercanos a cero se reduce, donde se aprecia que el transistor apaga cuando TBT=0.2 y TBT=1, el comportamiento esta dominado por la corriente de fuga.

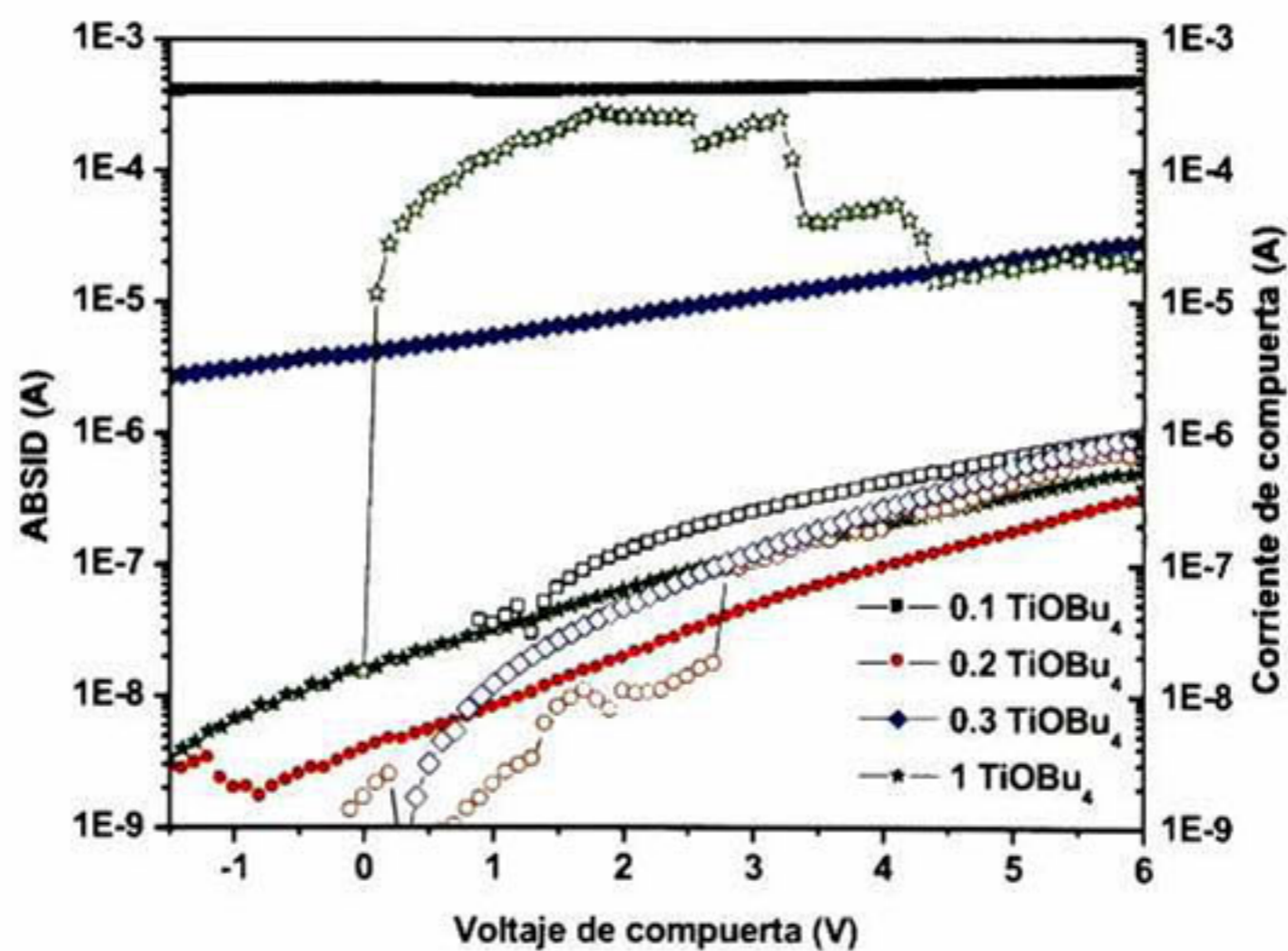


Figura 61. Curvas transferencial para cada TFT contra voltaje de compuerta, elaborados con TiO_2 -PMMA a diferentes concentraciones de TBT, dimensiones de $W=500$, $L=40$, donde los símbolos sólidos corresponde a curvas transferencial y símbolos huecos a corriente de fuga.

Esto puede tener una relación con la constante dieléctrica para éstos dos dieléctricos donde k es mayor a 9, teniendo los valores más altos de los dieléctricos empleados en los dispositivos⁴⁹ Permitiendo que una mayor capacitancia, cree una mayor acumulación de portadores en permitiendo una rápida y mejor formación de canal en el semiconductor, con ello aumente los portadores disponibles en el semiconductor y permita un mejor paso de corriente a través del canal¹²³ Para los dispositivos con TBT=0,1 que es la de menor

cantidad, presenta un comportamiento donde prácticamente el dispositivo está en corto, con una corriente de 3×10^{-3} y no existe un comportamiento semiconductor, el transistor ya está encendido. En la Figura 62, se presenta la familia de curvas para el dispositivo, las corrientes para diferentes voltajes de compuerta permite modular la corriente⁸. Las curvas de salida muestran un comportamiento casi como un resistor, dado que las corrientes aumentan de manera lineal al incrementar el voltaje. Las densidades de corrientes de los capacitores registradas en los transistores son del orden de 10^{-7} A/cm² a 6V pero para un espesor mayor. Las corrientes de fuga están del orden de 10^{-6} A, siendo mucho menor a la corriente de el dispositivo. Los parámetros de el dispositivo se muestra, con un $V_T = -22$ V debido a que el transistor parece estar prendido. La $\mu_{FET} = 3.2 \times 10^{-32}$ cm²/Vs una movilidad muy baja, $I_{ON/OFF} = 60$ y una $SS = 680$ mV/década, los parámetros tienen valores malos debido a que el dispositivo apenas modula la corriente pero da la apariencia de estar siempre prendido.

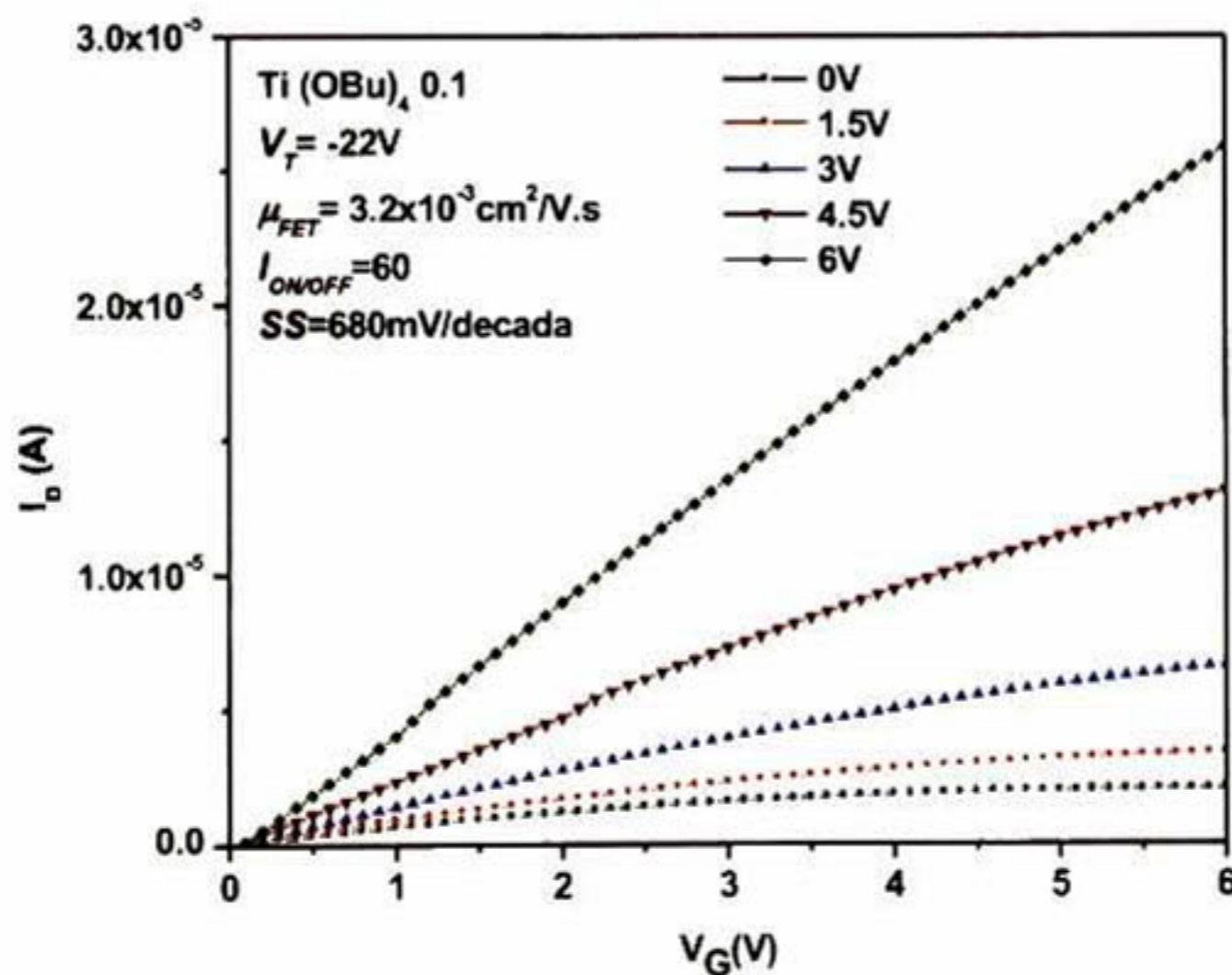


Figura 62. Curvas de salida para el TFTs de TiO₂-PMMA con 0.1 de TBT, corriente del drenador contra voltaje de la compuerta, a diferentes voltajes de compuerta, se muestran los parámetros de TFT.

Los el dispositivo para TBT=0.2 presenta un comportamiento semiconductor, donde la corriente mínima y máxima, presenta un $I_{ON/OFF} = 10^2$ una corriente de apagado aparece en la curva transversal, siendo una corriente mínima de 10^{-9} A y una corriente máxima de 10^{-7} A. La corriente de fuga es del orden de la corriente de el drenador, el dieléctrico no

tiene un buen comportamiento aislante. La curva de familias se presenta en Figura 63, un comportamiento modulador, las corrientes mínimas de el orden de 10^{-9} A y las corrientes máximas de $0.4\mu\text{A}$ las curvas tienden a saturar, pero sin hacerlo completamente, si se aumentará el voltaje la corriente de fuga incrementaria. Los valores para los parámetros, $V_T = 2.2\text{V}$, una $\mu_{FET} = 8.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, una $SS = 640 \text{ mV/década}$ los parámetros para el transistor son mejores, pero el efecto de la corriente de fuga tiene un efecto grande, ya que las corrientes máximas son del mismo orden.

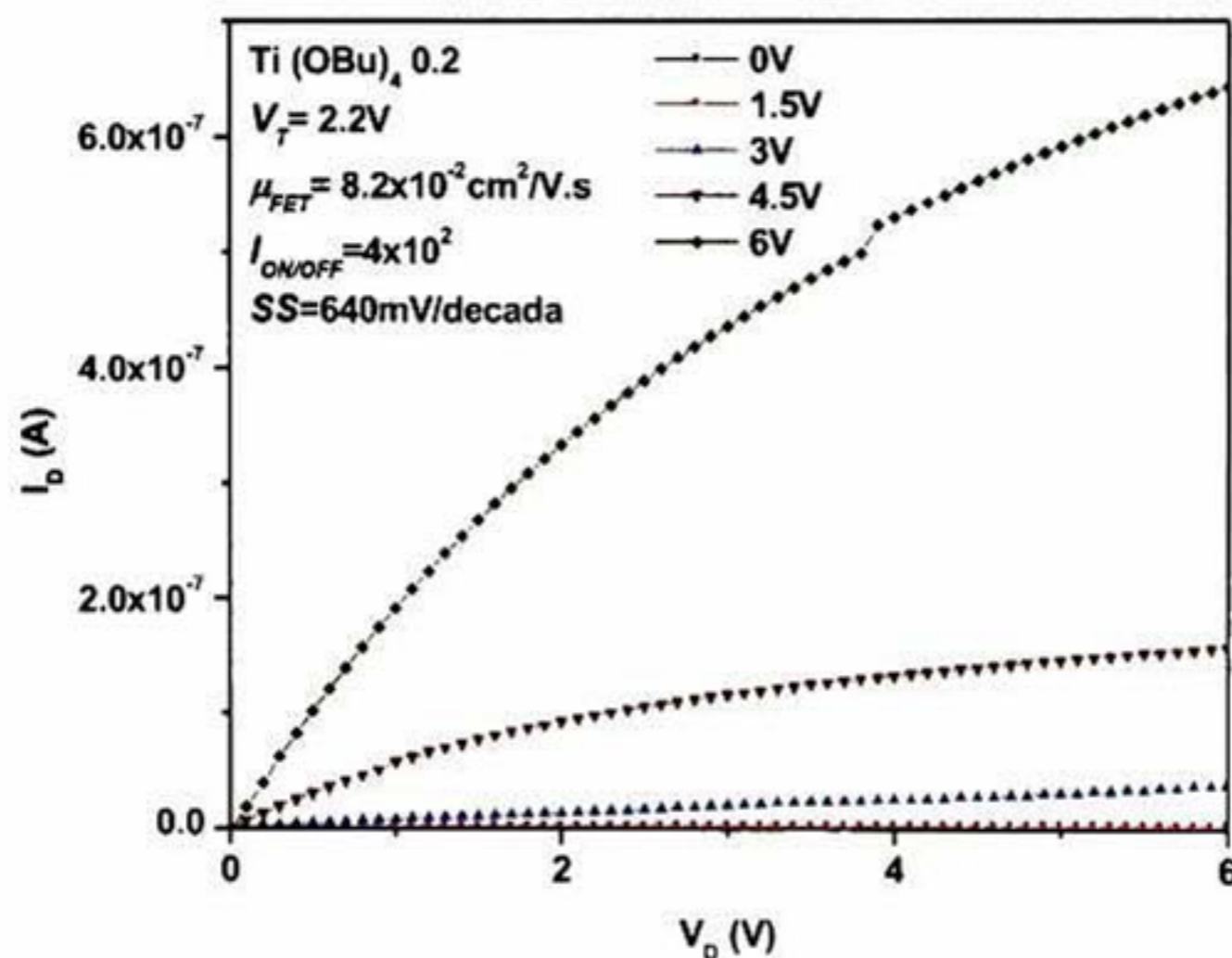


Figura 63. Curvas de salida para el TFTs de $\text{TiO}_2\text{-PMMA}$ con 0.2 de TBT, corriente del drenador contra voltaje de la compuerta a diferentes voltajes de compuerta, se muestran los parámetros de TFT.

El dispositivo para el contenido de 0.3 TBT presenta una alta conductividad, no hay una clara corriente de apagado, ni de saturación. La corriente de fuga es considerablemente más pequeña comparada con la corriente del drenador. Existe una diferencia en la corriente considerando un $I_{ON/OFF} = 10^1$ con una corriente mínima de 10^{-5} A y una corriente máxima de 10^{-4} A , esto permite hacer el cálculo, estimado un $V_T = -12.2 \text{ V}$, un valor negativo debido a que la corriente continua alta a cero volt. El valor de la movilidad fue $\mu_{FET} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Las curvas de salida de el dispositivo a 0.3 de TBT en la Figura 64, presentan una modulación de corriente pero los parámetros mostrados no son nada buenos, incluso no alcanza a saturar. $SS = 680 \text{ mV/década}$ producido por el cambio

mínimo de corriente, la pendiente sub-umbral es alta. Las corrientes registradas en las curvas de salida van de 10^{-6} A hasta 10^{-5} A. Los voltajes empleados a 6 volts para evitar un incremento en la corriente de fuga de acuerdo con las corrientes de fuga para estos dieléctricos. Para el dispositivo de TiO_2 -PMMA con 1 de TBT, es decir con la mayor concentración de la componente inorgánica, la curva transferencia presenta un cambio en corriente, dando un efecto semiconductor. Por otro lado, la corriente de fuga para este dispositivo es alta, con corriente de compuerta mayor a la corriente de el drenador, esta alta corriente puede estar asociada a una alta cantidad de solventes⁸, debido a que la parte inorgánica, contiene más solvente para hidrolizar la fuente de material inorgánico además de que la condensación también libera solvente como parte de la reacción⁴

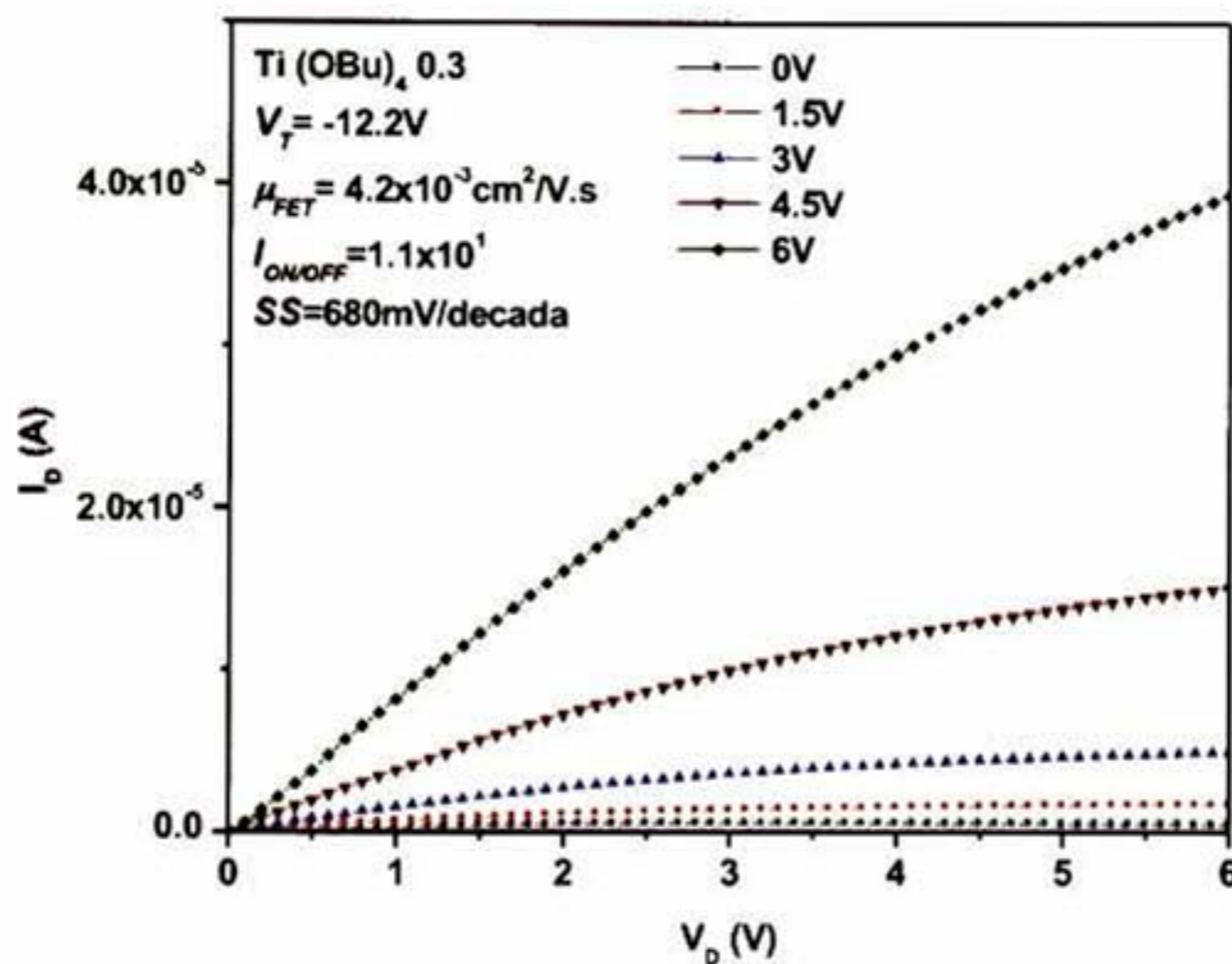


Figura 64. Curvas de salida para el TFT de TiO_2 -PMMA con 0.3 de TBT como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.

Las curvas de salida mostradas Figura 65, presentan un buen comportamiento de transistor, con un incremento de la corriente, regulado con incrementos constantes de voltajes de compuerta, llegando casi a la saturación. Las altas corrientes de fuga, tienen un alto efecto, pero el comportamiento de transistor se conserva. Las corrientes mínima van de 10^{-8} A hasta 10^{-6} A las cuales dan un $I_{\text{ON/OFF}} = 10^2$, pero en este transistor la corriente de fuga se dispara con valores de 10^{-4} A por lo que el dispositivo no funciona debido a que

el dieléctrico no presenta un buen aislamiento. Permitiendo calcular el valor de $V_T = 1.3V$ y con ello se extrajo la movilidad $\mu_{FET} = 9.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ con una $SS = 680 \text{ mV/década}$. Las características de este dispositivo, con un comportamiento aceptable, los parámetros son calculados, pero la alta corriente de fuga no da certidumbre. Los dispositivos muestran un comportamiento con alta corriente no permite tener una buena modulación, ni tampoco mostrar una clara corriente de encendido y apagado. Dan apariencia de que los dispositivos siempre están encendidos, todos los dispositivos presentan corrientes de fuga altas, incluso, alcanzando las corrientes de el drenador. Los dispositivos y comportamientos permitieron evaluar los parámetros, pero no dan una certidumbre para aceptar los valores calculados, teniendo variaciones a considerar. Las diferentes concentraciones permiten obtener dispositivos con diferentes espesores, los cuales permiten que los voltajes de umbral se desplacen a voltajes positivos⁵²

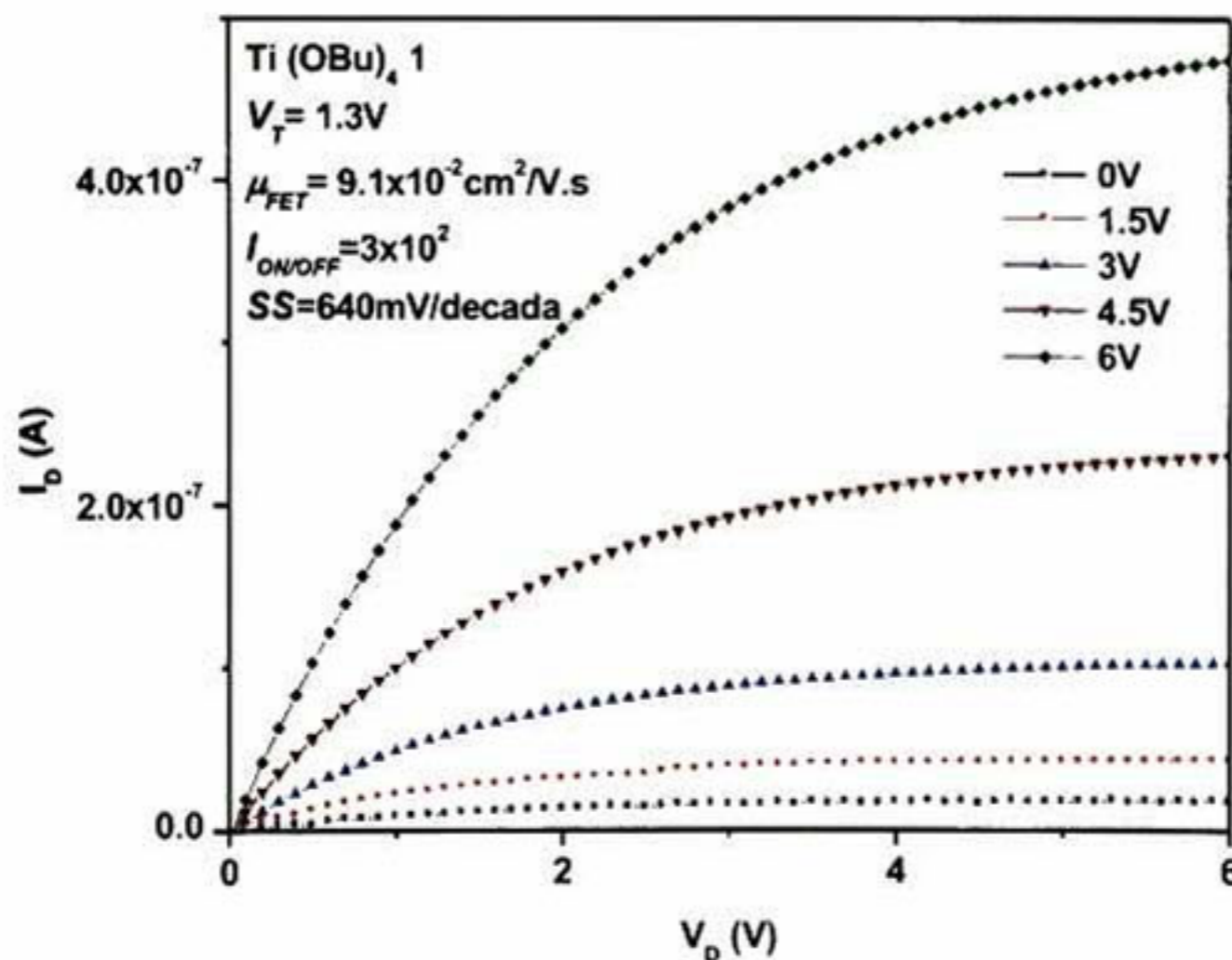


Figura 65. Curvas de salida para el TFT de TiO_2 -PMMA con 1 de TBT como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.

6.4.3 Transistores de ZrO_2 -PMMA con $Zr(OPr)_4$ variable.

Los transistores elaborados con ZrO_2 -PMMA variando la concentración molar $Zr(OPr)_4$ permiten evaluar el comportamiento de los dieléctricos, a diferentes concentraciones de la fuente inorgánica. Las curvas transferencial para cada uno de los dispositivos se muestran en Figura 66, así como también, las corrientes de fuga, para cada dispositivos. El efecto en la concentración de componente inorgánico es claro, en las curvas transferencial, a baja concentración los transistores son más conductores. Esto es debido a que los transistores están encendidos, cuando los espesores son gruesos, ver Figura 1, los voltajes de encendido son negativos por lo que no se aprecia la corriente de apagado la cual se presenta a voltajes fuera del rango medido. El aumento de la concentración los dispositivos presentan un mejor comportamiento de transistor, para una mayor cantidad de ZP el transistor parece tener una corriente de apagado. Las corrientes de fuga son mucho más bajas que las corrientes de fuente a drenador, por lo tanto el efecto semiconductor es claramente debido a una mejora en el comportamiento dieléctrico con una reducción del espesor, desplazando la curva transferencial a voltajes positivos¹²³

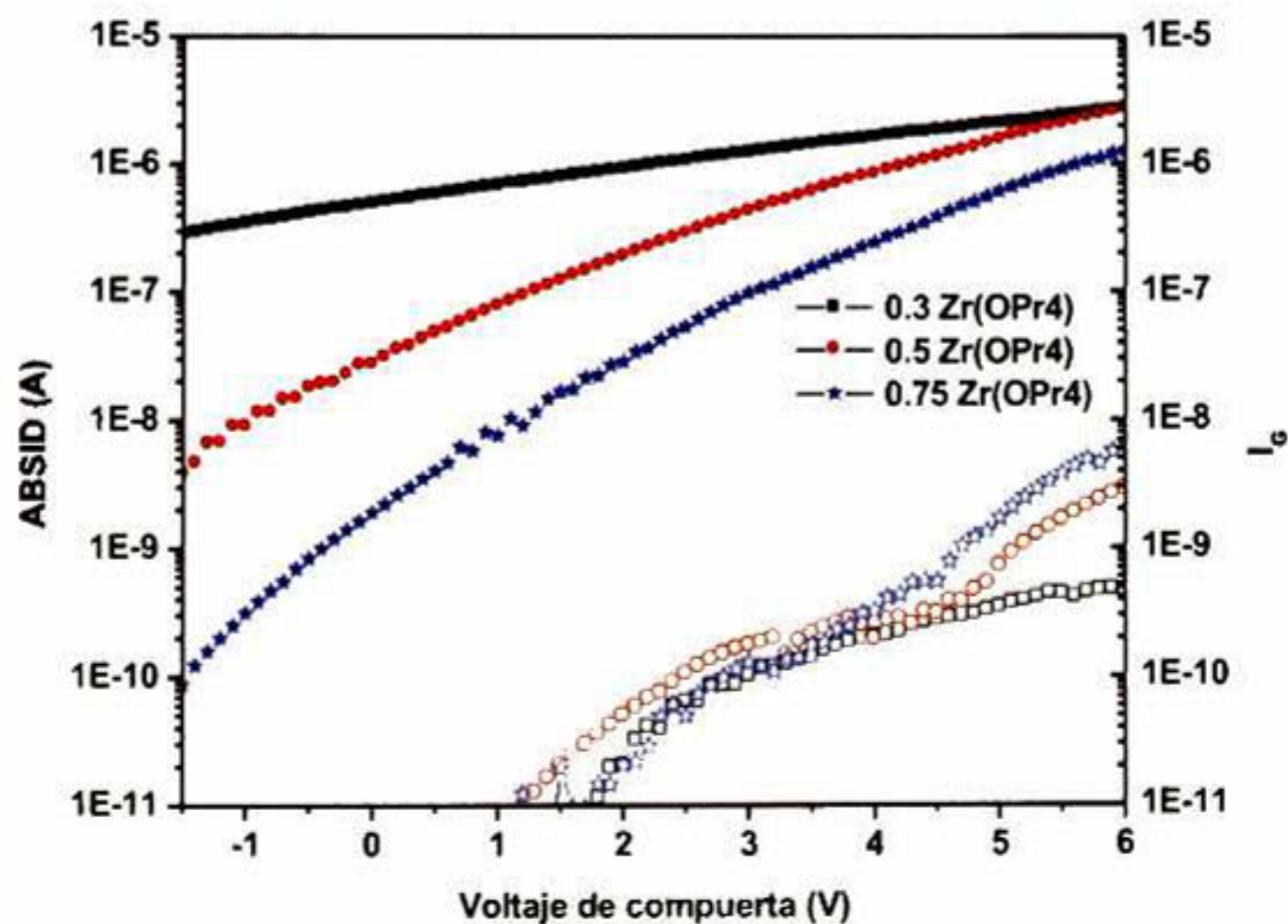


Figura 66. Curvas transferencial para cada TFT contra voltaje de compuerta, elaborados con ZrO_2 -PMMA a diferentes concentraciones de ZP, dimensiones de $W=500$, $L=40$, donde los símbolos sólidos corresponden a las curvas transferencial y los huecos a corriente de fuga.

Cuando la concentración de $Zr(OPr)_4$ aumenta y con ello el espesor disminuye, la corriente de apagado disminuye, y la razón de encendido-apagado se incrementa. Esto tiene una relación con el espesor, debido a que controla el voltaje de umbral se desplaza⁴³. La estructura de bandas y las alineaciones con las funciones de trabajo entre el semiconductor y los metales de fuente y drenaje, combinado con las cargas fijas en la interfaz dieléctrico semiconductor permiten que el transistor está encendido¹²⁶. Donde en este caso es necesario aplicar voltajes negativos para encenderlos, o lo que es en este caso, desplazar el voltaje de umbral a voltajes positivos⁴⁸.

En la curva de salida para la muestra de ZrO_2 -PMMA, con 0.3 de ZP donde el comportamiento del transistor es muy conductivo, como se puede ver en Figura 67. Las curvas no alcanzan a saturar, pero la modulación característica de un dispositivo TFT se hace presente, empleando el material híbrido como semiconductor. La corriente mínima a voltaje de 1.5V es de el orden de 10^{-6} A y una corriente máxima de 10^{-5} A con una razón de encendido apagado $I_{ON/OFF}=10^1$. Los cálculos de los parámetros para este dispositivo, dan como resultado, voltaje de umbral, $V_T=1.3$ V con una movilidad, $\mu_{FET}=1.4 \times 10^1$ cm^2/Vs y la pendiente sub-umbral, $SS=1300$ mV/década. Los valores calculados, no son lo bastante bueno debido a que el TFT tiene un comportamiento muy conductivo, las curvas de salida tienden a saturar pero, la alta conductividad no lo permite.

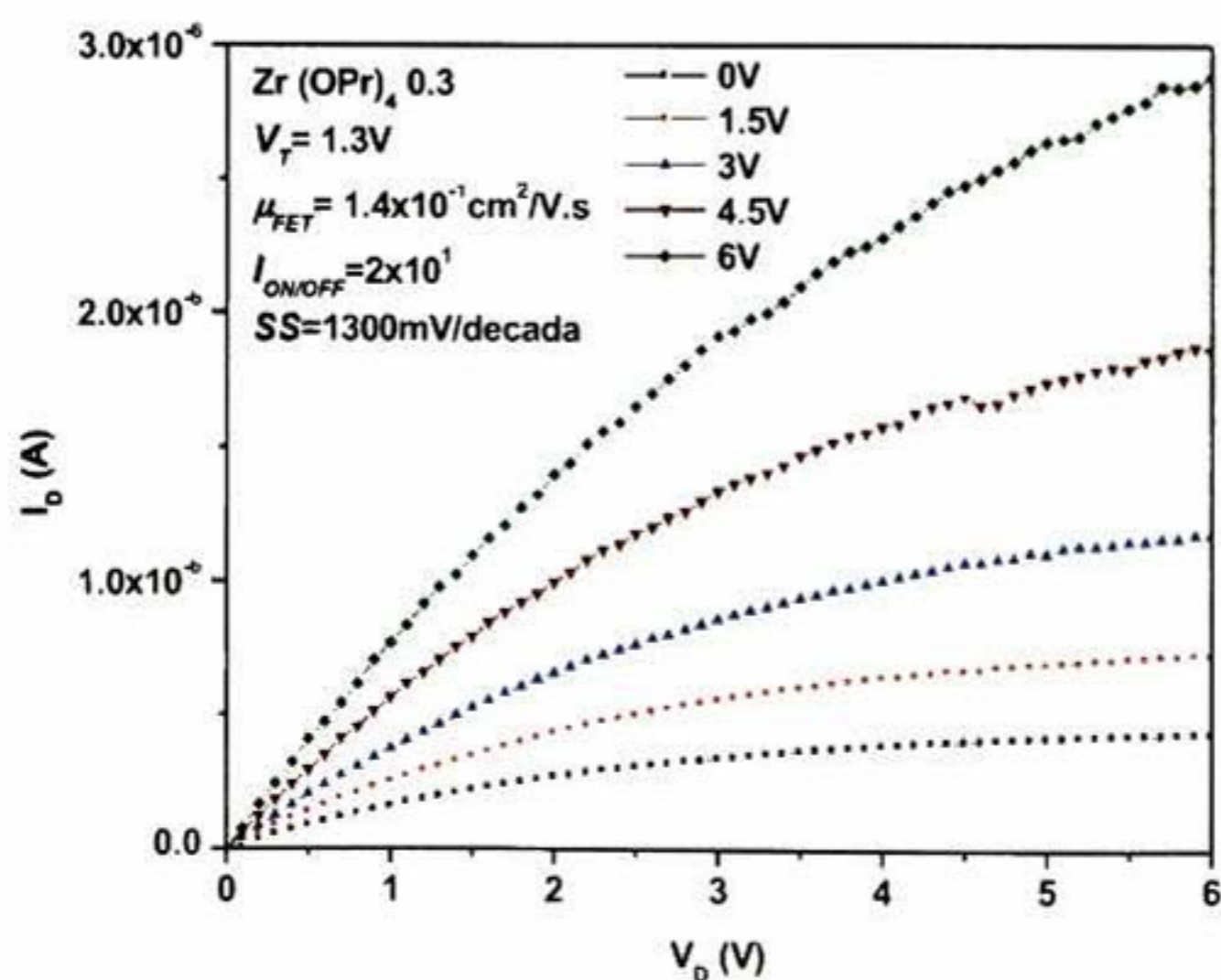


Figura 67. Curvas de salida para el TFT de ZrO₂-PMMA con 0.3 de ZP como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.

La evaluación del ZrO₂-PMMA con la concentración molar de 0.5 de ZP, presenta un comportamiento transistor, donde la razón encendido-apagado es mayor, donde el $V_T=1.8V$ es desplazado a voltajes positivos. La reducción de espesores permiten que los voltajes de umbral se desplacen, en este caso, se desplazan a voltajes positivos. Las curvas de salida y los parámetros correspondientes, al TFT, se muestran en la Figura 68, con un comportamiento mejorado con cuando el voltaje de umbral se corre a voltajes positivos, donde el transistor apaga a altos voltajes negativos. La diferencias entre las corrientes de apagado y encendido, presentan un $I_{ON/OFF}=10^3$ las corrientes de fugas son considerablemente bajas, presentando un buen comportamiento de transistor. Las curvas de salida muestran las corrientes moduladas por la aplicación de voltajes en la compuerta, éstas tienden a saturar a voltajes a voltajes altos. La movilidad $\mu_{FET}=1.4 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ es relativamente baja, también se obtuvo el valor de la pendiente sub-umbral de $SS=680 \text{mV/década}$, estos valores dependen de el voltaje de umbral y de la pendiente de la curva transferencial, un mayor aumento de corriente a un menor incremento de voltaje, permite obtener mejores características de el TFT.

Cuando se emplea el dieléctrico de ZrO₂-PMMA con una concentración de 0.75 de ZP, permite obtener un espesor menor, el cual permite que el voltaje de umbral se desplace a voltajes positivos $V_T=2.3V$, el cual permite que la curva transferencial se desplace también. Para un voltaje de umbral mayor es posible ver con mayor claridad la corriente de apagado. Las corrientes moduladas por los voltajes de compuerta, saturan con una corriente máxima de $1 \mu\text{A}$ y con una corriente mínima de 10^{-10}

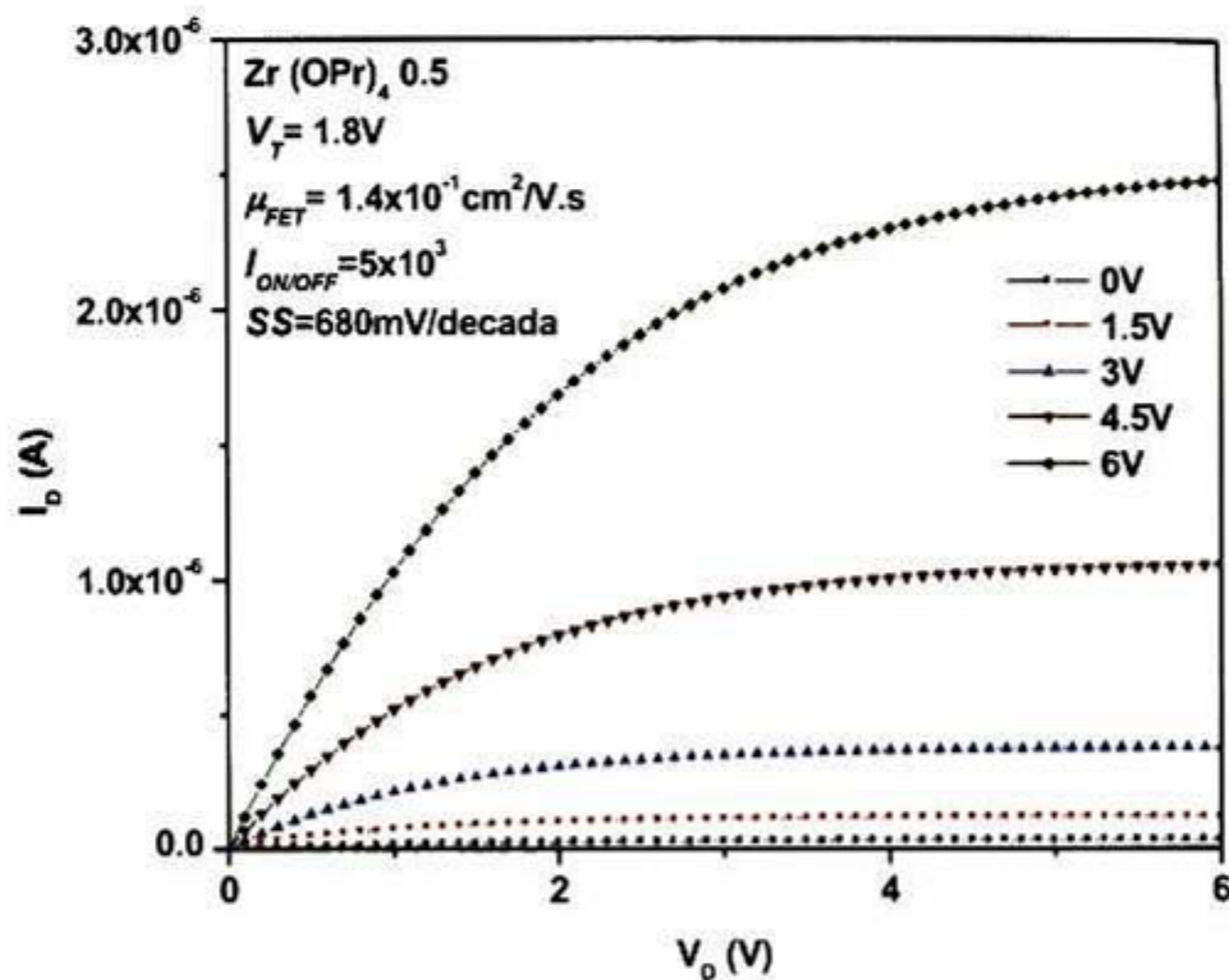


Figura 68. Curvas de salida para el TFT de ZrO_2 -PMMA con 0.5 de ZP como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.

Los parámetros presentados en la Figura 69, muestran los valores promedios para el dispositivo TFT. La razón encendido $I_{ON/OFF} = 10^4$ una diferencias entre corriente de apagado-encendido razonable. La movilidad presenta una media $\mu_{FET} = 2.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ con una pendiente sub-umbral de $SS = 680 \text{ mV/década}$. Una reducción de espesor⁴³, permite obtener voltajes de umbral positivos mayor y con la posibilidad de apreciar una corriente de apagado cercana en voltajes alrededor de cero.

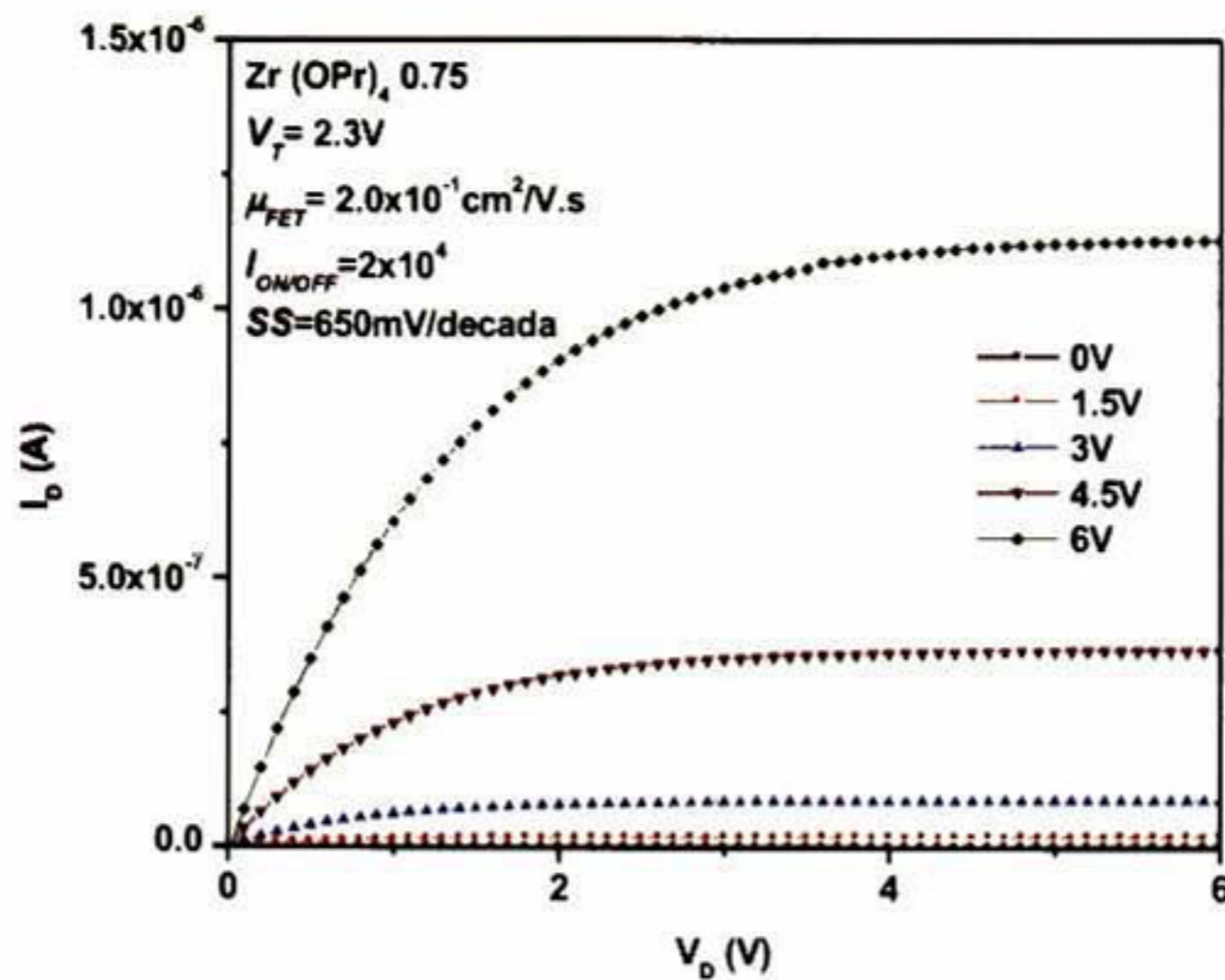


Figura 69. Curvas de salida para el TFT de ZrO_2 -PMMA con 0.75 de ZP como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.

6.4.4 Transistores de ZrO_2 -PMMA con TMSPM variable.

La variación de la concentración de el TMSPM en los híbridos empleados como dieléctricos en los TFTs presentan espesores ~ 140 hasta 230 nm. La reducción de los espesores del dieléctrico de compuerta permiten tener voltajes positivos, con una corriente de encendido y apagado en voltajes positivos. En la Figura 70 se presentan las curvas transferencial y corriente de fuga para cada uno de los dispositivos, símbolos sólidos representa las curvas transferencial y los símbolos huecos las corrientes de fuga para cada TFT. Las corrientes de la fuente y el drenaje son considerablemente mayores, estas corrientes de fuga son características del método de elaboración de los dispositivos con compuerta común. Se puede apreciar como el voltaje de encendido se desplaza a voltajes mayores, cuando la cantidad de TMSPM se reduce, esto es debido al espesor que también disminuye, presentando voltajes de umbral positivos. Al desplazarse los voltajes de umbral también las curvas transferencial lo hacen, como si se desplazasen

completamente¹²³ Donde a cantidades de TMSPM mayor incrementa el espesor, presentando corrientes de apagado a voltajes negativos.

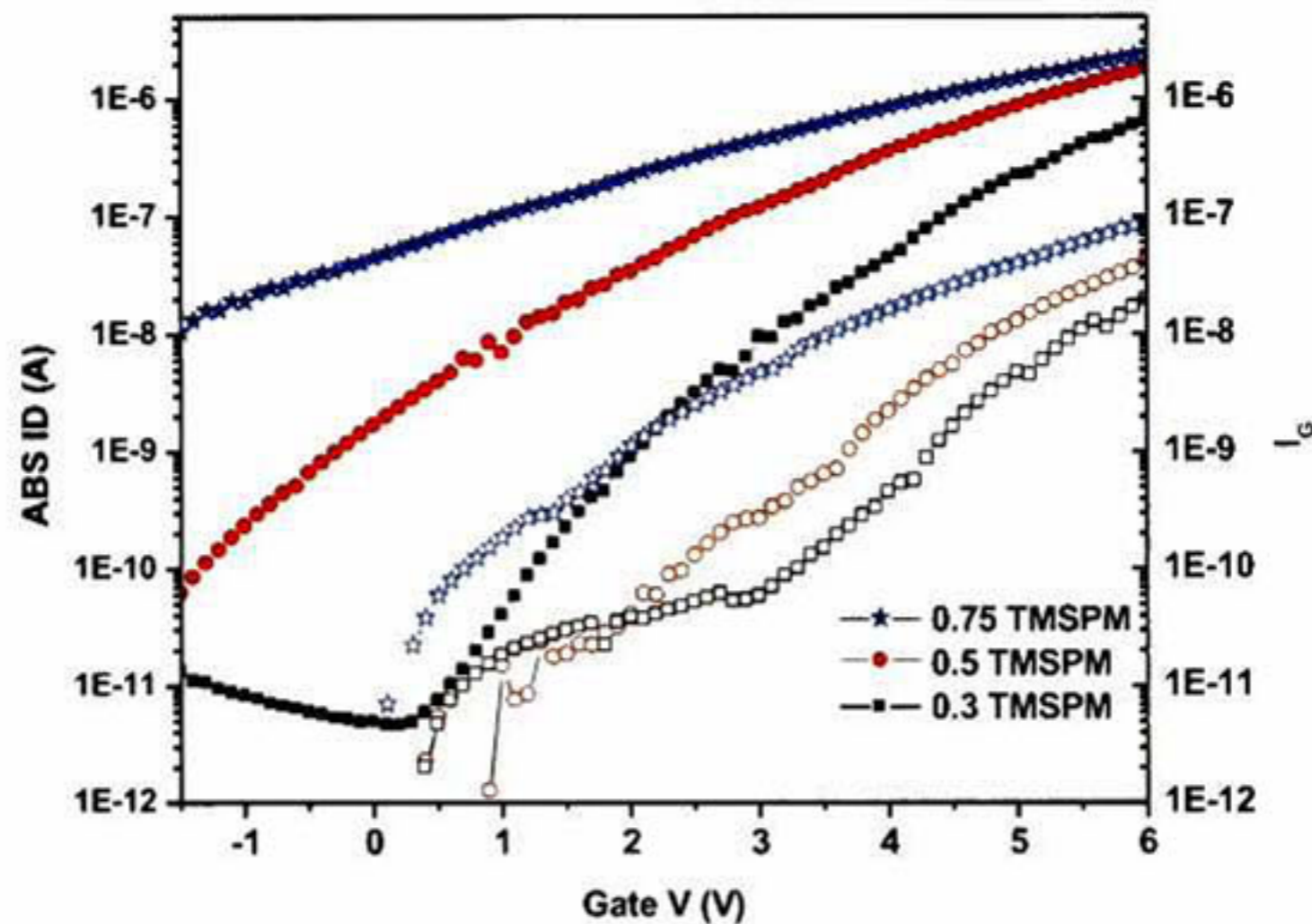


Figura 70. Curvas transferencial para cada TFT contra voltaje de compuerta, elaborados con ZrO_2 -PMMA a diferentes concentraciones de TMSPM, dimensiones de $W=500$, $L=40$, donde los símbolos sólidos corresponden a las curvas transferencial y los huecos a corriente de fuga.

Cuando la concentración de TMSPM es de 0.3 en el híbrido de ZrO_2 -PMMA se tiene el mejor transistor de todos los elaborados con materiales híbridos base PMMA. Las curvas de salida se muestran en la Figura 71, las curvas presentan un corriente de saturación para cada voltaje de compuerta, con una corriente modulada por la compuerta. Con un voltaje de umbral promedio $V_T=3.8V$ y con una movilidad $\mu_{FET}=4.3 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ la cual es comparada con las movilidades de los dispositivos con espesores de dieléctricos gruesos. El transistor muestra una corriente mínima de apagado del orden de $10^{-11}A$ y con una corriente máxima de $0.4\mu A$ se obtiene valores de $I_{ON/OFF}=10^5$ La $SS=476\text{mV/década}$ sigue siendo alta, esto es que para alcanzar la corriente máxima se necesitan 6V. Con una razón de encendido alto es mejor para la identificación entre el estado apagado y encendido. Un comportamiento con estas características obtenidas con una compuerta común, es un buen logro, con movilidades comparadas con a-Si¹²⁴

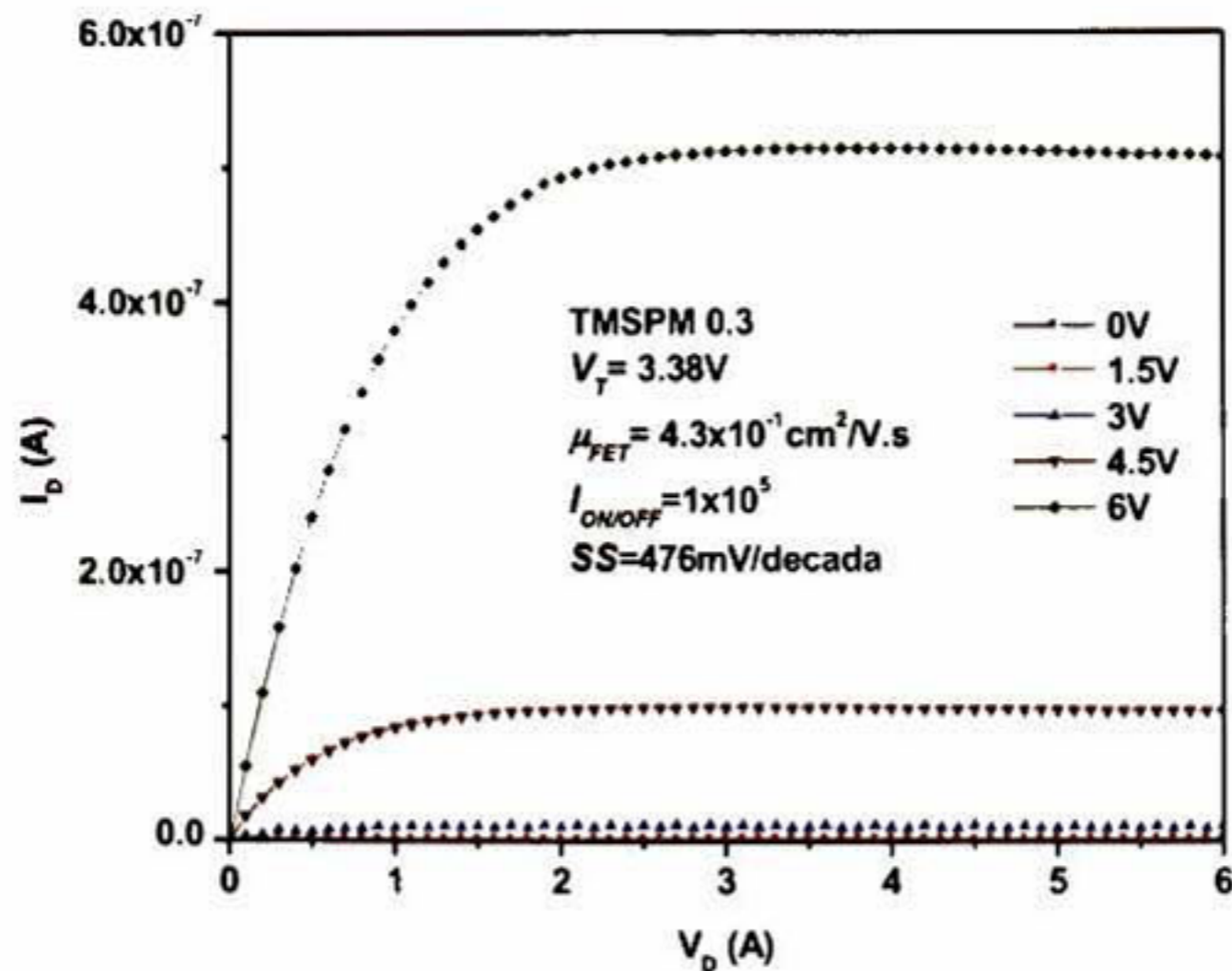


Figura 71. Curvas de salida para el TFT de ZrO_2 -PMMA con 0.3 de TMSPM como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros para el TFT.

Los dispositivos con una concentración de TMSPM de 0.5 en los transistores de ZrO_2 -PMMA como material dieléctrico y un espesor similar a la concentración de 0.3 incluso un poco menor. El comportamiento y los parámetros calculados para el dispositivo se muestran en la Figura 72. Cuando la concentración se incrementa a 0.5 la curva transferencial se desplaza a voltajes negativos, es decir en el mismo rango de voltajes de -1 a 6V, para este rango el dispositivo se muestra muy conductor. La corriente mínima es del orden de 10^{-10} A y con una corriente máxima de 1.5μ A permitiendo tener una razón de encendido y apagado $I_{ON/OFF}=5 \times 10^4$. La diferencia entre el estado apagado y el estado encendido, es un valor considerablemente bueno con respecto a otros dispositivos reportados. El voltaje de umbral calculado por el método de raíz cuadrada, es de $V_T=2.7$ V permite calcular la movilidad $\mu_{FET}=4.3 \times 10^{-1}$ cm^2/Vs , con $SS=532$ mV/década.

Cuando la concentración de TMSPM se aumenta a 0.75, el espesor también aumenta, modificando el comportamiento de el TFT, desplazando la curva transferencial a voltajes menores. El voltaje de encendido se desplaza a voltajes negativos, quedando fuera de el rango de medición, por lo que a voltaje de -1V la corriente sigue siendo alta 10^{-8} A, el transistor tiene un comportamiento muy conductor.

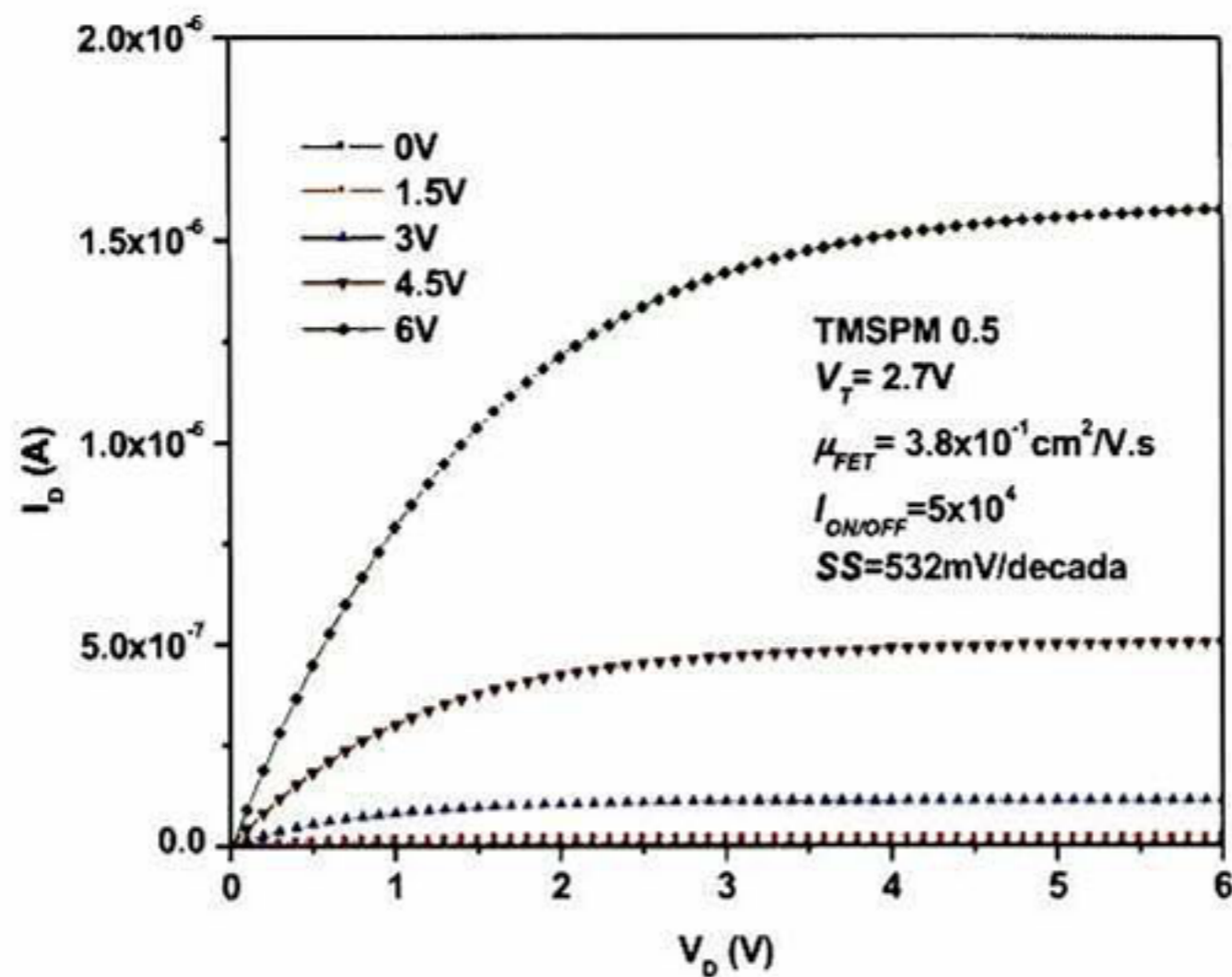


Figura 72. Curvas de salida para el TFT de ZrO_2 -PMMA con 0.5 de TMSPM como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros calculados el TFT.

Las características del transistor se muestran en la Figura 73, con la curvas características y los parámetros calculados para el transistor elaborado con el material híbrido ZrO_2 -PMMA a 0.75 de TMSPM. Las curvas de salida, presentan modulación controlada por la aplicación de voltaje en la compuerta, donde las corrientes tienden a saturar a voltajes mayores a 6V de el drenador. La corriente mínima es de el orden de 10^{-8} A y la corriente máxima de microamperes, presentando una razón apagado-encendido de $I_{ON/OFF} = 10^2$. El voltaje de umbral promedio calculado es, $V_T = 1.36 \text{ V}$, permitiendo obtener la movilidad con un valor de, $\mu_{FET} = 4.7 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ presentando una pendiente sub-umbral de, $SS = 939 \text{ mV/década}$. La movilidad es la más alta de todos los transistores elaborados con los materiales híbridos.

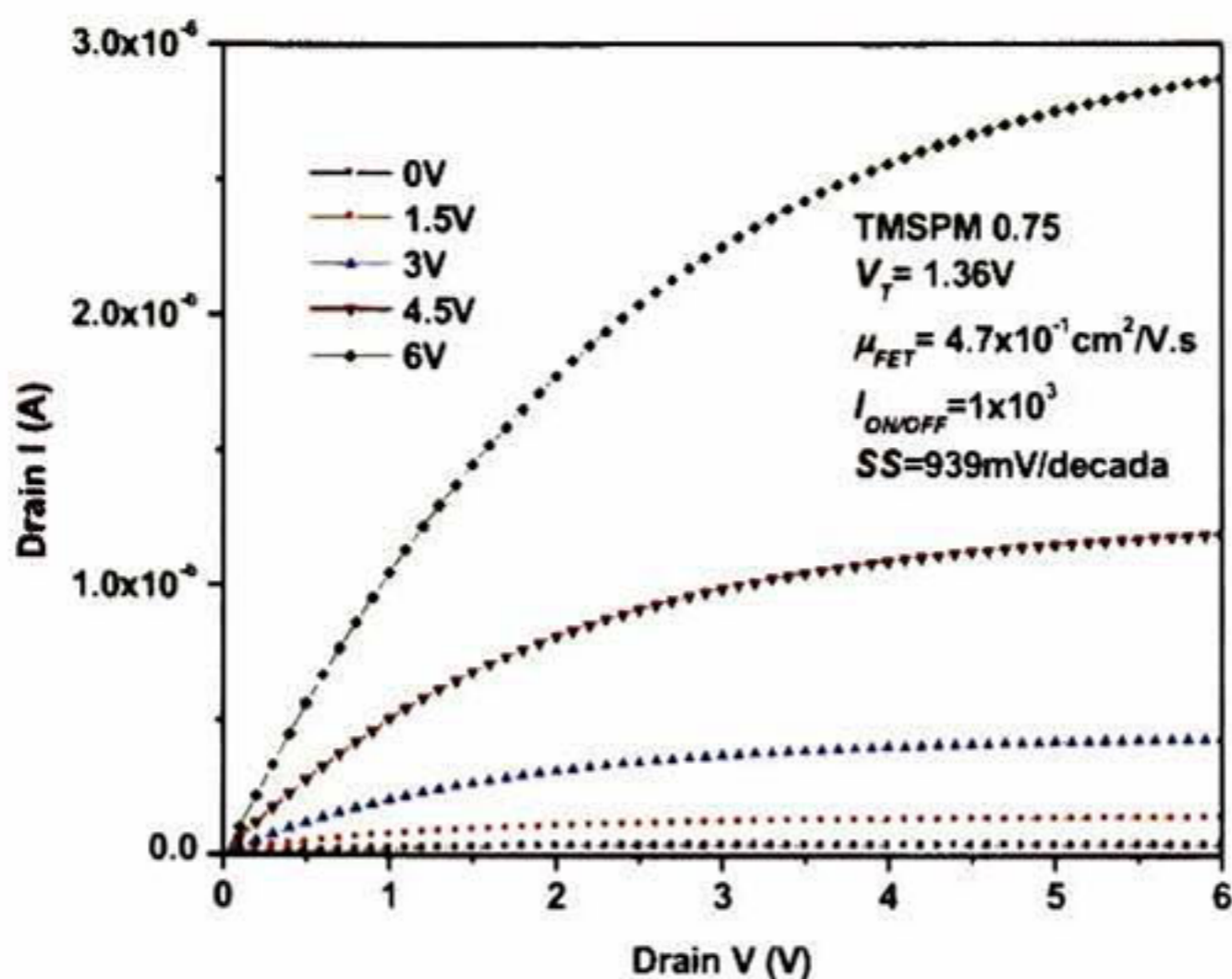


Figura 73. Curvas de salida para el TFT de ZrO_2 -PMMA con 0.75 de TMSPM como dieléctrico, corriente de el drenador contra voltaje de compuerta a diferentes voltajes constantes, además se muestran los parámetros calculados para el TFT.

6.4.5 Resumen de los dispositivos TFT elaborados con materiales híbridos base PMMA

Las funciones de trabajo de los semiconductores y los metales, tanto de compuerta como con el de fuente-drenador, pueden desplazar los voltajes de umbral¹²³ Por otro lado los defectos creados en la interfaz, producen cargas fijas y móviles que modifican el voltaje de umbral¹²⁶ La combinación de estos presentan TFTs con voltajes de encendidos negativos por lo que a voltajes mayores de cero los transistores están encendidos. De conservarse las condiciones anteriores la manera de desplazar los voltajes de umbral y voltajes de encendido, es a través de el espesor⁴³. La reducción del dieléctrico de compuerta tienen un rol importante, los dieléctricos con un espesor menor, dan un mejor comportamiento al TFT, desplazando las curvas tranferencial a voltajes más positivos, con ello, los voltajes de encendido se desplazan aumentando la razón encendido y apagado⁵². En la figura se aprecian los valores de voltaje de umbral para los dispositivos TFTs elaborados con los materiales híbridos. Los valores de V_T negativos corresponden a

los dispositivos elaborados con TiO_2 -PMMA los cuales presentan un comportamiento más conductor a voltajes mayor a cero. También presentan un alto ΔV_T , el desplazamiento entre los voltajes de umbral para la medición de antes y después de el estrés eléctrico⁴⁹. Para las muestras con ZrO_2 -PMMA tanto para la variación de la parte inorgánica y agente acoplante, los voltajes de umbral son mayores a cero. Los valores de V_T y ΔV_T tienen un mejor comportamiento para la serie con TMSPM variable.

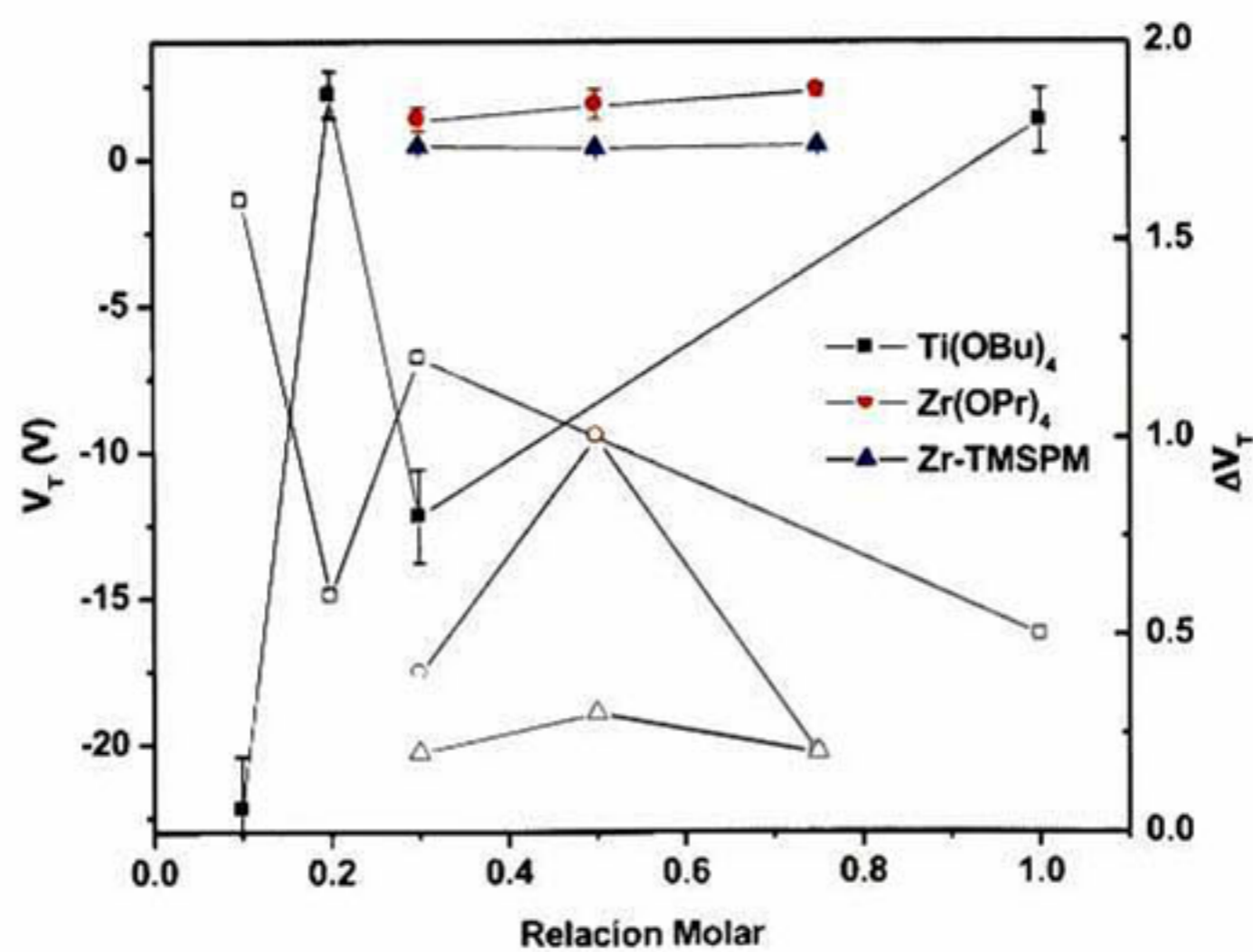


Figura 74. Los voltajes de umbral y el ΔV_T de cada dispositivo, para cada película híbrida empleada como dieléctrico, símbolos sólidos corresponden a los voltajes de umbral y los símbolos huecos a los ΔV_T .

Los dieléctricos más gruesos como lo son los TFTs elaborados con TiO_2 -PMMA a diferentes concentraciones de TBT entre 250-400nm, tienen un comportamiento conductor a voltajes de 0-6V. Los transistores con dieléctricos ZrO_2 -PMMA con ZP variable, se obtiene un comportamiento similar, el espesor más grueso $\sim 380\text{nm}$ para un menor contenido inorgánico, presenta un comportamiento muy conductor, y al aumentar el contenido disminuye el espesor y la corriente de apagado disminuye, aumentando la razón encendido-apagado, mejorando el comportamiento del TFT. Para los TFTs elaborados con ZrO_2 -PMMA con TMSPM variable, se obtiene el mismo comportamiento, al reducir el contenido de TMSPM los espesores disminuyen. Para espesores gruesos la corriente en el TFT son muy altas y los transistores no parecen

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

apagar, si lo hacen, es a voltajes negativos. Los TFTs a menor espesor aumenta la diferencia en la razón encendido-apagado y con ello una mejora en el comportamiento del TFT. Esto es debido a que al reducir el espesor la capacitancia aumenta, modificando las cargas en la interfaz, esto permite desplazar los voltajes de encendido a voltajes positivos⁴⁷ Para voltajes mayores a cero las corrientes de apagado disminuyen, con ello aumentando la razón apagado-encendido. Los incrementos van desde 10^1 hasta 10^5 donde los valores más altos son para los dieléctricos elaborados con ZrO_2 -PMMA. Coincidiendo con los que presentan valores de espesor de compuerta dieléctrica menor. Pero existe una diferencia más con los dieléctricos ZrO_2 -PMMA, cuando los espesores son prácticamente iguales para las concentraciones de ZP=0.5, 0.75 y para TMSPM=0.3 y 0.5, presentan espesores $\sim 150nm$ las razones de encendido varían para cada uno de ellos. Donde este efecto es producido por las cargas de interfaz generadas por la unión dieléctrico-semiconductor⁴³ La mejor razón encendido-apagado es la muestra con 0.3 de TMSPM con un $I_{ON/OFF}=10^5$

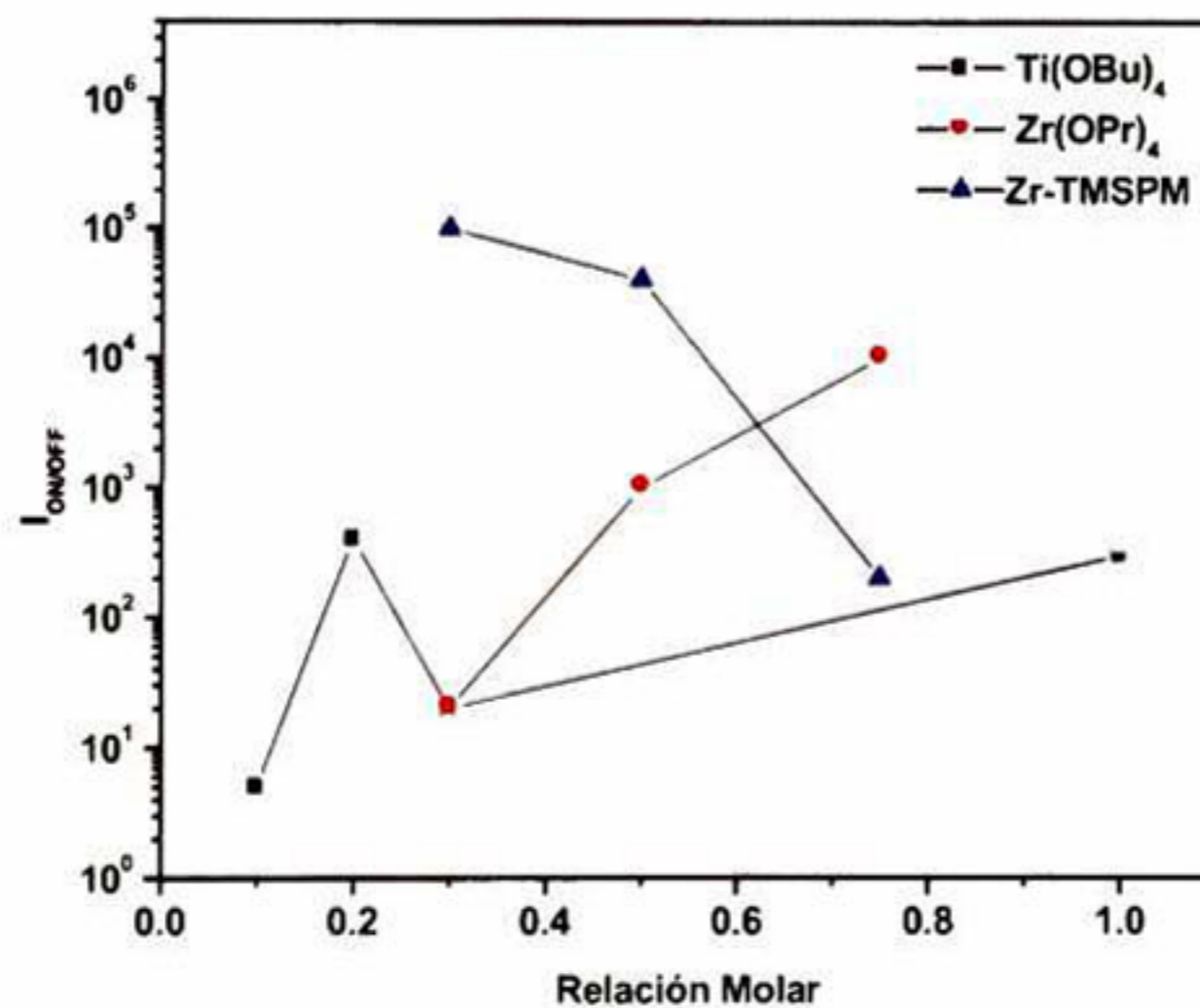


Figura 75. Razón de encendido-apagado para los TFTs elaborados con materiales dieléctricos híbridos base PMMA, a diferentes relaciones molares.

Las movilidades calculadas por el método de la raíz cuadrada mediante el método descrito anteriormente en el apartado 4.7.2.2, dependen de la corriente y los voltajes de umbral¹²³ Las movilidades son presentadas en Figura 76, para los dispositivos con los

híbridos TiO_2 -PMMA y ZrO_2 -PMMA a diferentes relaciones molares, empleados como dieléctricos de compuerta. Los transistores elaborados con TiO_2 -PMMA presentan movilidades muy pequeñas y con una alta dispersión de datos, debido a que los cálculos no son tan precisos, debido a que los dispositivos son altamente conductivos y no permiten obtener un buen ajuste de las graficas de la raíz cuadrada de la corriente de saturación del drenador contra el voltaje de compuerta. Los materiales con dieléctricos de ZrO_2 -PMMA obtienen mejores movilidades, las más altas se presentan para la serie de TMSPM alrededor de $\mu_{FET}=0.4\text{cm}^2/\text{Vs}$. Las movilidades para estos dispositivos son comparables con los resultados obtenidos con los TFTs elaborados con a-Si con movilidades entre $0.1\text{-}1\text{cm}^2/\text{Vs}$ ¹²⁴.

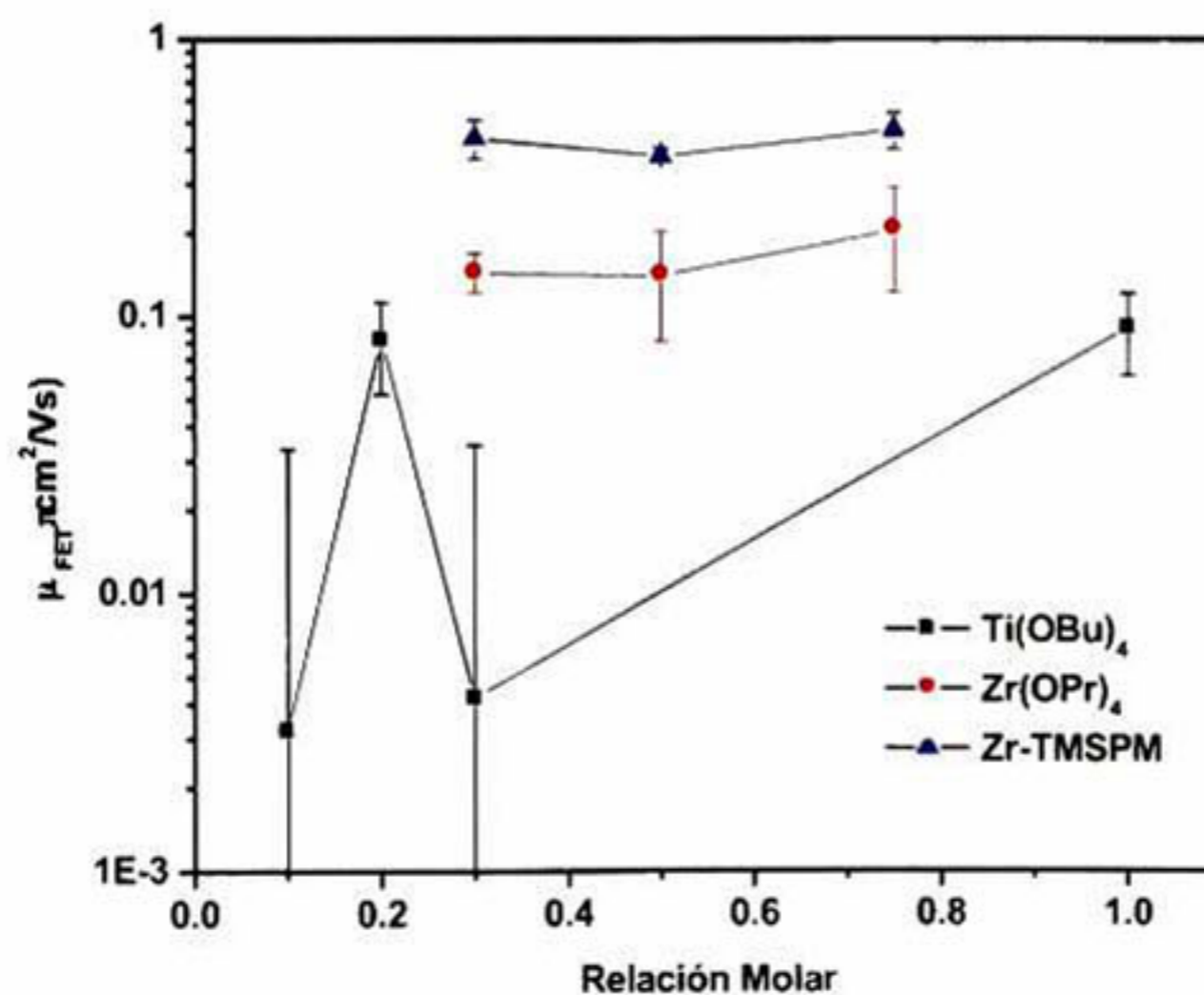


Figura 76. Resumen de movilidades para los dispositivos TFTs elaborados con los materiales dieléctricos base PMMA, para las diferentes relaciones molares.

El dispositivo con las mejores características, fue el de ZrO_2 -PMMA con una concentración molar de 0.3 de TMSPM, usados como dieléctrico de compuerta. Los parámetros, la curva transferencial y ajuste para la movilidad se muestra en la gráfica Figura 77 a), presentando valores de razón encendido-apagado de $I_{\text{ON/OFF}}=10^5$ el voltaje de encendido es alrededor de cero, y presentando un voltaje de umbral $V_T=3.38\text{V}$, por lo que las corrientes mayores a éste, se encuentran en la región de saturación, ver Figura 77

b). La pendiente sub-umbral es, $SS=476\text{mV/década}$, este valor no es tan bueno, debido a que el incremento de corriente se da en un rango de voltajes amplio, pero es relativamente bueno, por la estructura empleada de compuerta común. La movilidad en el con el valor de $\mu_{FET}=0.4\text{cm}^2/\text{Vs}$ comparable con los valores reportados para los TFTs orgánicos^{47,50}, y de a-Si¹²⁴ y usando el mismo proceso que el actual trabajo pero con $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ ⁸ Las curvas de saturación muestran un buen comportamiento del dispositivo transistor con una diferencia como conmutador, permitiendo identificar fácilmente cuando el dispositivo esta apagado o encendido.

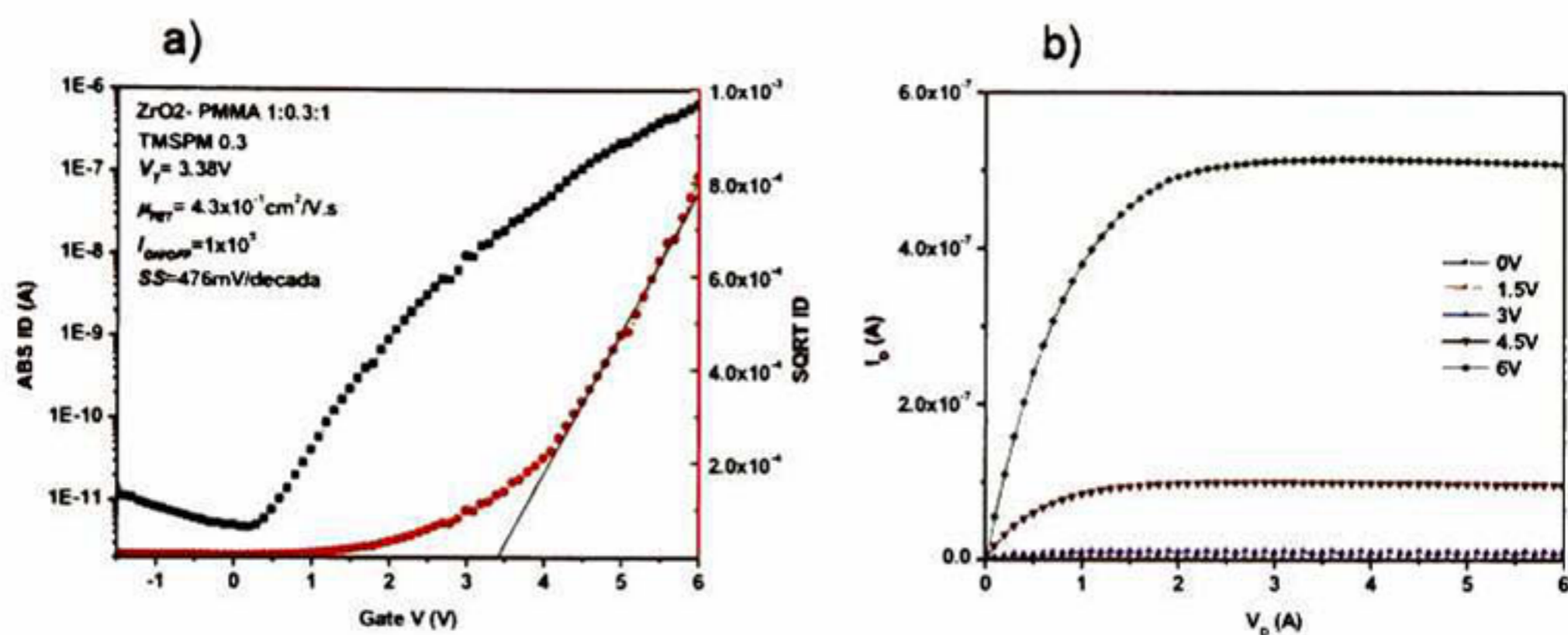


Figura 77. Se muestra en a) Curva transferencial y ajuste lineal para el cálculo de V_T por el método de la raíz cuadrada y en b) las curvas de salida, para la muestra de $\text{ZrO}_2\text{-PMMA}$ con relación molar de $\text{Zr}(\text{OPr})_4\text{:TMSPM:MMA 1:0.3:1}$.

7 CONCLUSIONES

Los materiales híbridos base PMMA usando TiO_2 y ZrO_2 como componente inorgánica fueron exitosamente sintetizados y obtenidos como películas homogéneas, transparentes a $100\text{ }^\circ\text{C}$ de tratamiento térmico.

La confirmación de formación de los materiales híbridos a través del agente acoplante TMSPM, fue demostrada por análisis de espectroscopia de infrarrojo y el análisis termogravimétrico tanto para TiO_2 -PMMA como para ZrO_2 -PMMA.

La homogeneidad de las muestras fueron confirmadas a todas las escalas, macro micro y nano, por medio de la espectroscopia T y R, las microscopias SEM y AFM.

Las propiedades ópticas fueron evaluadas, obteniendo transparencias alrededor de 90%, las constantes ópticas y espesores por medio de la simulación óptica de las películas híbridas de TiO_2 -PMMA, para diferentes relaciones molares; El aumento de el precursor de titanio y la disminución de el agente acoplante incrementa el índice de refracción, obteniendo de ésta última el índice de refracción más alto hasta 1.75.

Se fabricaron dispositivos capacitores, empleando los materiales híbridos TiO_2 -PMMA y ZrO_2 -PMMA como material dieléctrico.

Se evaluaron las propiedades dieléctricas de los dispositivos, mostrando todos ellos, una constante dieléctrica de mayor al PMMA, presentando en muchos de los casos un valor de alta- k , mayores de 6.

Las corrientes de fuga fueron evaluadas obteniendo las más bajas densidades de corriente del orden de 10^{-7} A/cm^2 comparables con la corriente de 10^{-8} A/cm^2 del SiO_2 crecido térmicamente.

Se fabricaron dispositivos transistores transparentes a baja temperatura empleando los materiales híbridos TiO_2 -PMMA y ZrO_2 -PMMA, como material dieléctrico de compuerta, y se evaluó el desempeño de los mismos.

Estudio y caracterización de materiales híbridos para aplicaciones dieléctricas

La estructura de bandas y las funciones de trabajo del semiconductor y los contactos fuente-drenador, junto con las cargas en la interfaz híbrido-semiconductor, producen que el transistor este modo enriquecido (el transistor necesita un voltaje negativo para apagarlo).

Los espesores juegan un rol importante en los dispositivos, permitiendo mover los voltajes de encendido a valores positivos, mejorando el comportamiento de los transistores en voltajes mayor a cero.

Los dieléctricos ZrO_2 -PMMA presenta los mejores comportamientos en los transistores de capa delgada.

Los transistores presentan movilidades de hasta $\mu_{FET}=0.4\text{cm}^2/\text{Vs}$ movilidad comparable con los dispositivos OTFTs y con los TFTs de a-Si, estos últimos empleados en pantallas electrónicas.

Los dispositivos presentan voltajes de operación menores a 10V con valores de V_T bajos y con una razón encendido-apagado altas hasta, $I_{ON/OFF}=10^5$, con valores de corrientes alrededor a microamperes.

El dieléctrico con la concentración 0.3 de agente acoplante en el sistema ZrO_2 -PMMA es un candidato viable para el empleo en la electrónica de bajo costo

8 PERSPECTIVAS

Los materiales híbridos de ZrO_2 -PMMA estudiados presentan un buen comportamiento dieléctrico, cuando es incorporado en los transistores de películas delgadas TFT. Demostrando el alto potencial en la electrónica de bajo costo, compatible con dispositivos transparente, orgánicos, flexible y de baja temperatura de procesamiento. El uso de materiales híbridos por sol-gel, permiten la fabricación de dispositivos simple compatibles con procesos de deposito como roll-to-roll, inkjet printing, sping coating y dip coating. Los dieléctricos híbridos presentan altas constantes dieléctricas, mayores a los dieléctricos orgánicos, siendo una opción a considerar para la fabricación en OTFT. Si como la alta compatibilidad con substratos poliméricos, flexibles, además de que los semiconductores orgánicos pueden formar una buena interfaz. Por ello se proponen los siguientes puntos a realizar a futuro:

- Mejorar las corrientes de fuga de los materiales híbridos dieléctricos.
- Emplear semiconductores orgánicos (Pentaceno, P3HT) como capa activa en TFTs.
- Fabricar TFTs sobre substratos flexibles (PEN, PET).
- Elaborar TFTs capas activas (CdS, ZnO, ZnS) elaboradas con soluciones húmedas como CBD.
- Fabricar mediante sol-gel dieléctricos y semiconductores para aplicaciones en TFTs.

La aplicación de los materiales híbridos elaborados en esta tesis pueden ser mejorados, o combinados con otras técnicas para sacar mejor resultados. El empleo de técnicas con fotolitografía ayuda a mejorar el desempeño de los materiales. Los estudios y aplicaciones para este tipo de materiales híbridos, no tienen limite.

9 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall. **Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites, Review.** *J. Mat. Chem.*, 15 (2005) 3559-3592.
- ² Armand J. Atanacio, Bruno A. Latella, Christophe J. Barbé and meihel V. Swain, **Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol-gel thin films,** *Surf. Coat. Technol.*, 192 (2005) 354-364.
- ³ Baoling Wang and Lili Hu, **Optical and surface properties of Hybrid TiO₂/ormosil planar waveguide prepared by the sol-gel process,** *Ceram. Int.*, 32 (2006) 7-12.
- ⁴ M.D. Morales-Acosta, M.A. Quevedo-Lopez, H. N. Alshareef, B. Gnade and R. Ramirez Bon, **Dielectric properties of PMMA-SiO₂ hybrid films,** *Mater. Sci. Forum*, 644 (2010) 25-28.
- ⁵ Mendoza E. and Garcia C., **Sol-gel coatings deposited on stainless steels alloy review,** *Dyna, U. Nac. Col.* (2007) ISSN:0012-7353.
- ⁶ Kaiqing Luo, Shuxue Zhou, Limin Wu. **High refractive index and good mechanical property UV-cured hybrid films containing zirconia nanoparticles.** *Thin Films Solids*, 517 (2009) 5974-5980.
- ⁷ 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.*, 11 (2007) 4254–4259.
- ⁸ M.D. Morales-Acosta, M.A. Quevedo-López and R. Ramírez-Bon, **PMMA-SiO₂ hybrid films as gate dielectric for ZnO based thin-films transistor,** *Mater. Chem. Phys.*, 146 (2014) 380-388.
- ⁹ Nehal Salahuddin and Mohamed Shehata, **Polymethylmetacrylate-montmorillonite composites: preparation, caracterizacion and properties,** *polymer*, 42 (2001) 8379-8385.

- ¹⁰ S. Karatas, C. Kızılkaya, N. Kayaman-Apohan and A. Gungor, **Preparation and characterization of sol-gel derived UV-curable organo-silica-titania hybrid coatings**, *Prog. Org. Coat.*, 60 (2007) 140–147.
- ¹¹ Xuefeng Ding, Zichen Wang, Dongxue Han, Yuanjian Zhang, Yanfei Shen, Zhijuan Wang and Li Niu, **An effective approach to synthesis of poly(methyl methacrylate)/silica nanocomposites**, *Nanotechnology.*, 17 (2006) 4796–4801.
- ¹² Peter Simon, Wei Zhong, Dusan Bakos and David Hynek, **Thermooxidative stability of polymethyl methacrylate containing nanoparticles of silica/titania and silica/zirconia**, *Chem. Pap.*, 62 (2) (2008), 176–180.
- ¹³ U. Diebold, **The surface science of titanium dioxide**, *Surf. Sci. Reports*, 48 (2003) 53–229.
- ¹⁴ S. Kirtay, E. Oktay and V. Gunary, **Glass strengthening by SiO₂-TiO₂ organically modified silica coating**, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2145–2152.
- ¹⁵ Long-Hua Lee and Wen-Chang Chen, **High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methylmetacrilate)-titania materials**, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1137–1142.
- ¹⁶ Yiquing Hu, Shuxue Zhou and Limin Wu. **Surface mechanical properties of transparent Poly(methyl methacrylate)/Zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization**. *Polymer*, 50 (2009) 3609–3616.
- ¹⁷ Takeshi Otsuka and Yoshiaki Chujo, **Poly(methyl methacrylate) PMMA-based hybrid materials with reactive zirconium oxide nanocrystals**. *Polym. J.*, 42 (2010) 58–65.
- ¹⁸ Yuan Wang, Dengsong Zhang, Liyi Shi, Li Li, Jianping Zang. **Novel transparent ternary nanocomposite films of trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)/zirconia/titania with incorporating networks**, *Mater. Chem. Phys.*, 110 (2008) 463–470.
- ¹⁹ M. C. Wu, H. C. Liao, H. H. Lo, S. Chen, Y. Y. Lin, W. C. Yen, T. W. Zeng, C. W. Chen, Y. F. Chen, W. F. Su, **Nanostructured polymer blends (P3HT/PMMA):Inorganic titania hybrid photovoltaic devices**, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 93 (2009) 961–965.

- ²⁰ B. Karunagaran, R.T. Rajendra Kumar, C. Viswanathan, D. Mangalaraj, Sa. Narayandass, and G. Mohan Rao, **Optical constants of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry**, *Cryst. Res. Technol.*, 38(9) (2003) 773-778.
- ²¹ L. W. Ji, C. Z. Wu, T. H. Fang, Y. J. Hsiao, T. H. Meen, W. Water, Z. W. Chiu and K. T. Lam, **Characteristics of flexible thin-films transistors with ZnO channel**, *IEEE Sensor J.*, 13(12) (2013) 4940-4943.
- ²² P. T. Tue, J. Li, T. Miyasako, S. Inoue and T. Shimoda, **Low-temperature all-solution-derived amorphous oxide thin films transistors**. *IEEE Electr. Device L.*, 34(12) (2013) 1536-1538.
- ²³ S. Jeong and J. Moon, **Low-temperature, solution-processed metal oxide thin film transistors**, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 1243-1250.
- ²⁴ 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**, *Polym. Degrad. Stabil.*, 91 (2006) 1455-1461.
- ²⁵ Y. A. Shchipunov, T. Y. Karpenko and A. V. Krekoten, **Hybrid organic–inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing Review**, *Compos. Interfaces*, 11 (2005) 587–607.
- ²⁶ E. Rubio, J. Almaral, R. Ramírez-Bon, V. Castaño, V. Rodríguez, **Organic–inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica)**, *Opt. Mater.*, 27 (2005) 1266–1269.
- ²⁷ 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.
- ²⁸ J.L. Almaral-Sánchez, E. Rubio, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, **Red colored transparent PMMA–SiO₂ hybrid films**, *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 1660–1667.
- ²⁹ V. Martínez-Landeros, B. Gnade, M. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon, **Permeation studies on transparent multiple hybrid SiO₂–PMMA coatings-Al₂O₃ barriers on PEN substrates**, *J. Sol–Gel. Sci. Technol.*, 59 (2011) 345–351.

- ³⁰ M.D. Morales-Acosta, C.G. Alvarado-Beltrán, M.A. Quevedo-Lopez, B.E Gnade, A. Mendoza-Galván and R. Ramírez-Bon. **Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO₂ hybrid films.** *J Non-Cryst. Solids*, 362 (2012) 124-135.
- ³¹ N. Nakayama, and T. Hayashi. **Preparation and characterization of TiO₂-ZrO₂ and thiol-acrylate resin nanocomposites with high refractive index via UV-induced crosslinking polymerization.** *Composites: Part A*, 38 (2007) 1996-2004.
- ³² A. Akininci, S. Sen and U. Sen. **Friction behavior of zirconium oxide reinforced PMMA.** *Composites: Parte B*, 56 (2014) 42-47.
- ³³ M. Sangermano, B. Voit, F. Sordo, K. J. Eichhorn and G. Rizza. **High refractive index transparent coatings obtained via UV/thermal dual-cure process.** *Polymer*, 49 (2008) 2018-2022.
- ³⁴ Wei yu, Xixin Wang, Qingguo Tang, Mei Guo and Jianling Zhao. **Reinforcement of dentadure base PMMA with ZrO₂ nanotubes.** *J. Mech. Behavior of Biomedical Mater.*, 32 (2014) 192-197.
- ³⁵ Tong Y, Li Y, Xie BF and Ding M. **Preparation and characteristics of polyimide-TiO₂ nanocomposite film.** *Polym. Int.*, 49 (2000) 1543-1547.
- ³⁶ Wang B and Hu L. **Optical and surface properties of hybrid TiO₂/ormosil planar waveguide prepared by the sol-gel process,** *Ceram. Int.*, 32 (2006) 7-12.
- ³⁷ Zhang X, Yang J, Zeng Z, Huang L, Chen Y and Wang H. **Stabilized dispersions of titania nanoparticles via a sol-gel process and applications in UV-curable hybrid systems,** *Polym. Int.*, 55 (2006) 466-472.
- ³⁸ Koziej D, Fischer F, Kränzlin N, Caseri WR and Niederberger M. **Nonaqueous TiO₂ nanoparticle synthesis: a versatile basis for the fabrication of self-supporting, transparent, and UV-absorbing composite films,** *ACS Appl. Mater Interfaces*, 1 (2009) 1097-1104.
- ³⁹ Yuwono AH, Zhang Y, Wang J, Zhang XH, Fan H and Wei J. **Diblock copolymer templated nanohybrid thin films of highly ordered TiO₂ nanoparticle arrays in PMMA matrix,** *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5876-5889.

- ⁴⁰ J. Alvarado-Rivera, J. Muñoz-Saldaña and R. Ramírez-Bon, **Nanoindentation testing of SiO₂-PMMA hybrid films on acrylic substrates with variable coupling agent content**, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 54 (2010) 312-318.
- ⁴¹ B. Shandar Shekar, S Satish and R. Sengoden, **Spin coated nano scale PMMA films for organic thin films transistors**. *Phys. Procedia*, 49 (2013) 145-157.
- ⁴² Süleyman Köytepe, Turgay Seckin, Nilufer Kıvrılcım and H. Ibrahim Adıguzel, **Synthesis and Dielectric Properties of Polyimide-Titania Hybrid Composites**, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 18 (2008) 222–228.
- ⁴³ Wen-Hsi Lee, Chun Chieh Wang and Jia Chung Ho, **Influence of nano-composite gate dielectrics on OTFT characteristics**, *Thin Solids Films*, 517 (2009) 5305-5310.
- ⁴⁴ M.P. Walser, W.L. Kalb, T. Mathis and B. Batlogg, **Low-voltage organic transistors and inverters with ultra thin fluoropolymer gate dielectric**. *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 233301
- ⁴⁵ Chang Gi Choi and Byeon-soo Bae, **Organic-inorganic hybrid gate dielectric for low-voltage pentacene organic thin film transistors**. *Synthetic Met.*, 159 (2009) 1288-1291.
- ⁴⁶ Gi Heon Kim, Sung-Min Yoon, Seon Youl Kang, Chul Am Kim, Seong Deok Ahn and Kyung Soo Suh. **Organic field-effect transistors with thermal-cured polyacrylate gate dielectric films**, *Thin Solids Films*, 517 (2008) 1574-1577.
- ⁴⁷ Fang-Chung Chen, Chiao-Shun Chuang, Yung-Sheng Lin, Lin-Jen Kung, Tung-Hsien Chen and Han-Ping D. Shieh, **Low-voltage organic thin-film transistors with polymeric nanocomposites dielectrics**, *Org. Electronic*, 7 (2006) 435-439.
- ⁴⁸ J.C. Ribierre, K. Takaishi, T. Muto and T. Aoyama, **Flexible organic field-effect transistors and complementary inverters based on a solution-processable quinoidal oligothiophene derivative**, *Opt. Mater.*, 33 (2011) 1415-1418.
- ⁴⁹ S. H. Kim, W. M. Yun, O. K. Kwn, K. Hong, C. Yang, W. S. Choi and C. E. Park, **Hysteresis behavior of low-voltage organic field-effect transistors employing high dielectric constant polymer gate dielectrics**, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43 (2010) 465102

- ⁵⁰ Chao-Te Liu, Wen-Hsi Lee and Jui-Fen Su, **Pentacene-based thin film transistors with injet printed nanocomposites high-k dielectrics**, Active and Pasive Electron. Components, 2012 (2012) 1-7.
- ⁵¹ J. Puigdollers, C. Voz, I. Martín, M. Vetter, A. Orpella and R. Alcubilla, **Electrical characterization of pentacene thin-film transistors with polymeric gate dielectric**, Synthetic Met., 146 (2004) 255-358.
- ⁵² Rocío Ponce Ortiz, Antonio Facchetti and Tobin J. Marks, **High-k organic, inorganic, and hybrid dielectrics for low-voltage organic field-effect transistors**, chem. Rev., 110 (2010) 205-239.
- ⁵³ J. H. Choi, Y. Mao and J. P. Chang, **Development of hafnium based high-k materials-A review**, Mater. Sci. Eng. R, 72 (2011) 97-136.
- ⁵⁴ Jaehyoung Koo and Hyeongtag Jeon, **Characteristic of an Al₂O₃/HfO₂ bilayer deposited by atomic layer deposition for gate dielectric applications**, J. Korean Phys. Society, 46(4) (2005) 945-950.
- ⁵⁵ A.L. Deman, M. Erouel, D. Lallemand, M. Phaner-Goutorbe, P. Lang and J. Tardy, **Growth related properties of pentacene thin film transistors with different gate dielectric**, J. of Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 1598-1607.
- ⁵⁶ Manabu Takauchi, Tetsuo Itoh and Hideo Nagasaka, **Dielectric properties of sputtered TiO₂ films**. Thin Solids Films, 51 (1978) 83-88.
- ⁵⁷ W.M. Tang, M.G. Helander, M.T. Greiner, Z.H. and W.T. Ng, **Effects of annealing time on the performance of OTFT on glass with ZrO₂ as gate dielectric**. Active and Passive Electron. Components, 2012 (2012) 1-5.
- ⁵⁸ Seong Keum Kim, Sunk Woo Lee, Cheol Seong Hwang, Yo-Sep Min, Jeong Yeon Won and Jaehack Jeong, **Low temperature (<100°C) deposition of aluminum oxide thin films by ALD with O₃ as oxidant**, J. of the Electrochem. Society, 153 (5) (2006) 69-76.
- ⁵⁹ Lae Ho Kim, Kyunghun Kim, Seonuk Park, Yong Jin Jeon, Hackyoung Kim, Dae Sung Chung, Se Hyun Kim and Chan Eon Park, **Al₂O₃/TiO₂ nanolaminate thin film**

encapsulation for organic thin film transistor via plasma-enhanced atomic layer deposition, ACS Appl. Matter. Interfaces, 6 (2014) 6731-6738.

⁶⁰ J. Tardy, M. Euorel, A.L. Deman, A. Gagnaire, V. Teodorescu, M.G. Blanchin, B. Canut, A. Baruc and M. Zaharescu, **Organic thin film transistors with HfO₂ high-k gate dielectric grown by anodic oxidation or deposited by sol-gel**, Microelectronic Reliab., 47 (2007) 372-377.

⁶¹ Yana Gao, Xifeng Li, Longlong Chen, Jifeng Shi, Xiao Wei Sun and Jianhua Zhang, **High Mobility solution-processed hafnium indium zinc oxide TFT with an Al-doped ZrO₂ gate dielectric**, IEEE Electron Device L., Vol. 35, No. 5 (2014) 554-556.

⁶² Sang-II Shin, Jae-Hong Kwon, Jung-Hoom Seo, Byeong-Kwon Ju, **Effect of modifying a methyl siloxane-based dielectric by a polymer tin film for pentacene thin-film transistors**, Applied Surface Science, 254 (2008) 6987-6990.

⁶³ Peter Barber, Shiva Balasubramanian, Yogehs Anguchamy, Shushan Gong, Arief Wibowo, Hongsheng Gao, Harry J. Ploehn and Hans-Conrad Zur Loye. **Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage, review**, Materials, 2 (2009) 1697-1733.

⁶⁴ Farzana Husain, Mehdi Hojjati, Masami Okamoto and Russell E. Gorga, **Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, Manufacturing, and application: an overview**, Journal of Composite Materials, 40 (2006) 1511-1575.

⁶⁵ S. Mornet, C. Elssalde, O. Bidault, F. Weill, E. sellier, O. Nguyen and M. Maglione. **Ferroelectric-based nanocomposites: toward multifunctional materials**, Chem. Mater., 19 (2007) 987-992.

⁶⁶ C. Sanchez, J. De A.A. Galo, Soler-Illia, F Ribot and D. Grosso, **Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces**, C.R. Chimie, 6 (2003) 1131-1151.

⁶⁷ J. Livage, F. Beteille, C. Roux, Mhatry and P. Davison, **Sol-gel synthesis of oxide materials**, Acta Mater, 46(3) (1998) 743-750.

⁶⁸ S. Wu, G. Zhou and M. Gu, **Synthesis of high refractive index composites for photonics applications**, Optical Materials, 29 (2007) 1793-1797.

- ⁶⁹ Kuan H.C., Chiu S.L., Chen C.H., Kuan C.F., and Chiang C.L., **Synthesis, characterization, and thermal stability of PMMA/SiO₂/TiO₂ ternary nanocomposites via non-hydrolitic sol-gel method.** J. Appl. Pol. Sci., 113 (2009) 1959-1965.
- ⁷⁰ C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput And J.P Boilot, **Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites,** Adadvanced Materials, 15 (2003) 1969-1994.
- ⁷¹ N. Nakayama and T. Hayashi, **Preparation and characterization of TiO₂ and polymer nanocomposite films with high refractive index.** J. Appl. Pol. Sci., 105 (2007) 3662-2672.
- ⁷² S. Ahmad, S. Ahmad and S. A. Agnihotry, **Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites.** Bull. Mater. Sci., 30(1) (2007) 31-35.
- ⁷³ S. Devikala, P. Kamaraj and M. Arthanareeswari, **Conductivity and dielectric studies of PMMA composites,** Chem. Sci. Trans., 2(1) (2013) 129-134.
- ⁷⁴ B. Sannakki and Anita, **Dielectric properties of PMMA and its composites with ZrO₂,** Physics Procedia 49 (2013) 15-26.
- ⁷⁵ S. Gross, V. Di Noto and U. Shubert, **Dielectric investigation of inorganic-organic hybrid film based on zirconium oxocluster-crosslinked PMMA.** J. Npn-Cryst. Solids, 322 (2003) 154-159.
- ⁷⁶ Mohsen Norouzi, Abbas Afrasiabi Garekani, **Corrosion protection by zirconia-based thin films deposited by sol-gel spin coating method,** Ceramics International, 40 (2014) 2857-2861.
- ⁷⁷ Yiqin Hu, Shuxue Zhou and Limin Wu, **Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization,** Polymer, 50 (2009) 3609-3616.
- ⁷⁸ S.H. Messaddeq, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, A.C. Guastaldi and Y. Messaddeq, **Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic**

(ZrO₂-PMMA) hybrid coating on stainless steel, J. Non-Cryst. Solids, 247 (1999) 164-170.

⁷⁹ W. Du, H. Wang, W. Zhong, L. Shen and Q. Du, **High refractive index films prepared from titanium chloride and methyl methacrylate via non-aqueous sol-gel route**, J. Of Sol-gel Sci. And Techn., 34 (2005) 227-231.

⁸⁰ W. Ming-Hsin, L. Chia-Hua, C. Chao-Ching and C. Wen-Chang, **Tunable near-infrared optical properties base don poly(methyl methacrylate)-oxide waveguide materials**. J. Of Appl. Pol. Sci., 98 (2005) 1224-1228.

⁸¹ A. Covertino, G. Leo, M. Tamborra, C. Sciancalepore, M. Striccoli, M. L. Curri and A. Agostiano, **TiO₂ colloidal nanocrystal functionalization of PMMA: a tailoring of optical properties and chemical adsorción**, Sensors and Actuators B, 126 (2007) 138-143.

⁸² C. Ching-Chung, L. Dar-Jong, D. Trong-Min, H. Feng-Hsi, C. Liao-Ping. **Preparation of organic-inorganic nano-composites for antireflection coatings**. J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 3828-3835.

⁸³ R. Casasola, J. Ma. Rincón and M. Romero, **Glass-ceramic tiles: a review**, J. Mater. Sci., 47 (2012) 553-582.

⁸⁴ J. P. Lehan, Y. Mao, B. G. Bovard and H. A. Macleod, **Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films**, Thin Solids Films, 203 (1991) 227-250.

⁸⁵ J. J. Yu, Q. Fang, J.-Y. Zhang, Z. M. Wang and I. W. Boyd, **Hafnium oxide layers derived by photo-assistid sol-gel processing**, Applied Surface Science 208-209 (2013) 675-681.

⁸⁶ J. Lohani, P. Saho, U Kumar, V. R. Balakrishnan and P K. Basu, **Electrical characteristics of top contact pentacene organic thin films transistors with SiO₂ and poly (methyl methacrylate) as gate dielectrics**, J. Phys. 71(3) (2008) 579-589.

⁸⁷ J. Tardy, M. Euroel, A. L. Deman, A. Gagnaire, V. Teodorescu, M. G. Blanchin, B. Canut, A. Barau and M. Zaharascu. **Organic thin film transistors with HfO₂**

high-k gate dielectric grown by anodic or deposited by sol-gel, Microelectronic Reliability, 47 (2007).

⁸⁸ J. Lee, J. H. Kim and S. Im, S. Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 2689.

⁸⁹ S. Goettlin, B. Diehm and N. Fruehauf, J. Dispersion Technology, 4 (2008) 1551-319.

⁹⁰ A.-L. Deman, M. Erouel, D. Lallemand, M. Phaner-Goutorbe, P. Lang and J. Tardy, **Growth related properties of pentacene thin films transistors with different gate dielectrics**, J. of Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 1598-1607

⁹¹ C. Bartic, H. Jansen, A. Campitelli and S. Borghs, Org. Electron, 3 (2002) 65.

⁹² Y. Lino, Y. Inoue, Y. Fujisaki, H. Fujisaki, H. Sato, M. Kawakita, S. Tokito and H. Kikuchi, Jpn. J. Appl. Phys., part 1, 42 (2003) 299.

⁹³ Akira Fujishima, Xintong Zhang and Donald A. Tryk, **TiO₂ Photocatalysis and related surface Phenomena**. Surface Science Reports, 63 (2008) 515-582.

⁹⁴ M. Radecka, K. Zakrzewska, H. Czternastek and T. Stapinski, **The influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of TiO_{2-x} thin films**, Appl. Surf. Sci. 65/66 (1993) 227-234.

⁹⁵ M. M. Hassan, A. S. M. A. Haseeb, R. Saidur and H. H. Masjuki. **Effects of annealing treatment on optical properties of anatase TiO₂ thin films**. Int. J. Chem. and Biological Engineering, 1 (2008) 2.

⁹⁶ G. Wang, D. Moses, A. Heeger, H. Zhang, M. Narasimhan and R. Demaray, J. Appl. Phys. 95 (2004) 316.

⁹⁷ L. A. Majewski, R. Schroeder and M. Grell, Adv. Funct. Mater., 15 (2005) 1017.

⁹⁸ J. Ramajothi, S. Ochiai, K. Kojima and T. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 8279.

⁹⁹ G. Tian, J. Huang, T. Wang, H. He and J. Shao, **Microstructure and laser-induced damage threshold of ZrO₂ coatings dependence on annealing temperature**, Appl. Surf. Sci., 239 (2005) 201-208.

¹⁰⁰ Hsin-Chiang You, Chun-Ming Chang, Tzeng-Feng Liu, Chih-Chia Cheng, Feng-Chih Chang and Fu-Hsiang Ko, **Facile preparation of sol-gel derived**

ultrathin and high-dielectric zirconia films for capacitors devices, Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 10084-10088.

¹⁰¹ Daniel H. C. Chua, W. I. Milne, Z. W. Zhao, B. K. Tay, S. P. Lau, T. Carney and R. G. White, **Properties of amorphous ZrO_x thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc**, J. of Non-Cryst. Solids, 332 (2003) 185-189.

¹⁰² M. T. Soo, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, Z. Lockman and K. Y. Cheong. **Design of hierarchically meso-macroporous tetragonal ZrO₂ thin films with tunable thickness by spin coating via sol-gel template route**. Micropor. and Mesopor. Mater., (2012) 1-9.

¹⁰³ L. Q. Zhu, Q. Fang, G. He, M. Liu and L. D. Zhang, **Interfacial and optical properties of ZrO₂/Si by reactive sputtering**, Materials Letter, 60 (2006) 888-891.

¹⁰⁴ H. Bensouyad, H. Sedrati, H. Dehdou, M. Brahimi, F. Abbas, H. Akkari, R. Bensaha, **Structural, thermal and optical characterization of TiO₂:ZrO₂ thin films prepared by sol-gel method**, Thin Films Solids, 519 (2010) 96-100.

¹⁰⁵ J. W. Lee, B. K. Ju, J. Jang, Y. S. Yoon and J. K. Kim, **High mobility organic transistor patterned by the shadow-mask with all structure on a plastic substrate**, J. Mater. Sci., 42 (2007) 1026-1030.

¹⁰⁶ S. J. Yun, J. B. Koo, J. W. Lim and S. H. Kim, **Pentacene-thin film transistor with ZrO₂ gate dielectric layers deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition**, Electrochemical and Solid-State letter, 10 (3) (2007) 90-93.

¹⁰⁷ Y. Y. Noh and H. Sirringhaus, **Ultra-thin polymer, gate dielectrics for top-gate polymer field-effect transistors**, Organics Electronics, 10 (2009) 174-180.

¹⁰⁸ J. S. Lim, P. K. Shin, B. J. Lee and S. Lee, **Plasma polymerized methyl methacrylate gate dielectric for organic thin-film transistors**, Organic Electronics, 11 (2010) 951-954.

¹⁰⁹ K. J. Baeg, D. Kim, S. W. Jung, J. B. Koo, I. K. You, Y. C. Nah, D. Y. Kim and Y. Y. Noh, **Polymer dielectrics and orthogonal solvent effects for high-performance ink-jet-printed top-gated p-channel polymer field-effect transistors**. ETRI Journal, 33 (2011) 887-896.

- ¹¹⁰ T. S. Huan, Y. K. Su and P. C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 092116.
- ¹¹¹ J. A. Cheng, C. S. Chuang, M. N. Chang, Y. C. Tsai and H. P. D. Shieh, *Org. Electron.*, 9 (2008) 1069.
- ¹¹² H. Yan, Z. Cheng, Y. Zheng, C. Newman, J.R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature*, 457 (2009). 479-U1.
- ¹¹³ H. Rost, J. Ficker, J. Sánchez-Alonzo, L. Leenders and I. McCulloch, **Air-stable all-polymer, field effect transistors with organic electrodes**, *Synth. Met.*, 145 (2008) 83.
- ¹¹⁴ J. park, B. Y. Park, H. J. Choi, Y. Kim and J. S. Choi, **Pentacene TFT with reduced threshold voltaje using PMMA-Co-MMA/sol-gel-derived TiO₂ composite insulator**, *IEEE Electron Device Letters*, 30(11) (2009) 1146-1148.
- ¹¹⁵ Y. Wang, Y. Kim, E. Lee and H. Kim, **Fabrication of organic thin-films based cross-linked hybrid dielectric materials**, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (2012) 09MJ02.
- ¹¹⁶ J. kim, S. H. Lim and Y. S. Kim, **Solution based TiO₂-polymer composite dielectric for low operating voltaje OTFTs**, *J. AM. Chem. Soc.*, 132 (2010) 14721-14723.
- ¹¹⁷ M. Zirkl, A. Hasse, A. Fian, H. Schön, C. Sommer, G. Jackopic, G. Leising, B. Stadlober, I. Graz, N. Gaar, R. Schwödiauer, S. Bauer-Gogonea and S. Bauer, **Low-voltage organic thin-films transistors with high-k nanocomposite gate dielectrics for flexible electronics and optothermal sensors**, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 2241-2245.
- ¹¹⁸ J. Livage and C. Sanchez, **Sol-gel chemistry**, *J. of Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 11-19.
- ¹¹⁹ C. Sanchez and F. Ribot, **Molecular design of hybrid organic-inorganic materials**, *Journal de Physique IV*, 3 (1993) 1349-1355.
- ¹²⁰ N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, M. I. Yanovscaya, A. I. Yanovsky, V. G. Kessler and D. E. Tcheboukov, **Physicochemical approach to the studies of metal alkoxides**, *Polyhedron*, 17. (5-6) (1998) 899-915.

- ¹²¹ Dan Donescu, Server Serban, Kristiana Gosa, Cristian Petcu. **Polymer-titanium hybrids obtained by radical polymerization and sol-gel process.** Central European Journal of Chemistry, 3(1) 2005 10-27.
- ¹²² A. H. Yuwono, B. Liu, J. Xue, J. Wang, H. I. Elim, W. Ji, Y. Li and T. J. White, **Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO₂-PMMA nanohybrids,** J. Mater. Chem., 14 (2004) 2978-2987.
- ¹²³ R. S. Thomas, P. Pichaya and D. T. Anthopoulos, **Solution-processable metal oxide semiconductors for thin-film transistor applications.** Chem. Soc. Rev., (2013) 42, 6910.
- ¹²⁴ A. Nathan, S. Lee, S. Jeon and J. Robertson, **Amorphous oxide semiconductor TFTs for displays and imaging,** Journal of display technology, 10(11) (2014) 917-927
- ¹²⁵ S. Jeong and J. Moon, **Low temperature, solution-processed metal oxide thin film transistors,** J. Mater, Chem., 22 (2012) 1243.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. CLEMENTE GUADALUPE ALVARADO BELTRÁN TITULADA: "ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS PARA APLICACIONES DIELECTRICAS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS SEIS DIAS DEL MES DE MARZO DEL AÑO DOS MIL QUINCE.

Rafael Ramirez Bon

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. JORGE LUIS ALMARAL SÁNCHEZ



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES

Yurii V. Vorobiov

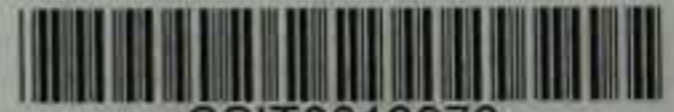
DR. YURII VOROBIOV



DR. MANUEL ÁNGEL QUEVEDO LÓPEZ



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012976