

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA MOCHIS

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA**



**“SÍNTESIS DE PELÍCULAS HÍBRIDAS DE ZrO_2 -PS Y TiO_2 -PS POR
SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN COMO CAPA DIELECTRICA EN
TRANSISTORES”**

TESIS

**QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA:

M.C. DIANA SÁNCHEZ AHUMADA

DIRECTOR: DR. ANDRÉS CASTRO BELTRÁN

CODIRECTOR: DR. CLEMENTE GUADALUPE ALVARADO BELTRÁN

LOS MOCHIS, SINALOA, JUNIO DEL 2024.



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS), por brindarme el apoyo de seguir mis estudios e investigación durante este periodo.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) unidad Querétaro, por haberme dado la oportunidad de realizar mi estancia de investigación y brindarme sus instalaciones para trabajar.

A los auxiliares de investigación, por brindarme su apoyo técnico, habilidad y disponibilidad. Sin su ayuda no sería posible el desarrollo de esta tesis.

A mi comité de tesis: Dr. Ramón Álvaro Vargas Ortiz, Dra. Adriana Cruz Enríquez, Joaquín Flores Valenzuela, Dr. Rody Abraham Soto Rojo y Dr. Rafael Ramírez Bon, por dedicar su tiempo, asesorías y compromiso para el desarrollo de esta tesis.

A mi asesor externo Dr. Rafael Ramírez Bon, por recibirme en su grupo de investigación, por su amplio conocimiento y consejos que fueron valiosos en la realización de mi tesis.

A mis directores Dr. Clemente Guadalupe Alvarado Beltrán y Dr. Andrés Castro Beltrán, por confianza, paciencia, conocimiento y brindarme su valiosa dirección en la realización de tesis.

A los doctores: Soledad de Urquijo, Goury Syamala Rao y Javier Meza, por brindarme su apoyo y conocimiento para enriquecer mi trabajo de tesis.

A mi madre y hermana, por su apoyo y amor incondicional que me han dado siempre. Sin ellas no estuviera aquí.

A mis amigos, por darme apoyo y ánimos en el transcurso de mi doctorado.

A mí, por mi dedicación, perseverancia, por haber dado e intentar dar lo mejor de mí y nunca renunciar a los retos que se desarrollaron durante el doctorado.

DEDICATORIA

Para Rosa Ahumada Zepeda y Carolina Sánchez Ahumada para las personas más importante en mi vida. A mis eternos amigos: Annel, Rosa Maria, Manuel de Jesús, Jesús, Stefanny y Libia.

RESUMEN

En este trabajo se enfocó en el desarrollo de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos de ZrO_2 -PS (dióxido de zirconio-poliestireno) y TiO_2 -PS (dióxido de titanio-poliestireno) variando su composición en la parte inorgánica y del agente acoplante mediante el proceso sol-gel. Se utilizaron como materiales inorgánicos el propóxido de zirconio (ZP) y butóxido de titanio (TBT), como precursores de dióxido de zirconio (ZrO_2) y dióxido de titanio (TiO_2), respectivamente, y el monómero de estireno (ST) como precursor del poliestireno (PS). Además, se empleó el 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato (TMSPM) como agente acoplante con el fin de mejorar la interacción entre las fases a nivel molecular. Estos dos materiales híbridos se elaboraron con diferentes relaciones molares, principalmente los precursores de la parte inorgánica (ZP o TBT), manteniendo constante las relaciones molares del agente acoplante (TMSPM) y el estireno (ST). Posteriormente, se mantuvieron constante los precursores inorgánicos (ZP o TBT) y el precursor orgánico (ST) para variar el agente acoplante (TMSPM). Se usó la técnica de spin coating para obtener películas delgadas sobre sustratos de vidrio y vidrio recubierto con ITO, luego fueron sometidas a un tratamiento térmico de 180 °C durante 3 horas. Después de obtener las muestras ya mencionadas se estudiaron las propiedades físicas y eléctricas, en el cual, fueron analizadas por espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis termogravimétrico (TGA) para confirmar la formación de los materiales híbridos inorgánicos-orgánicos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS. Se determinaron los espesores por medio de espectroscopia electrónica de barrido (SEM). La rugosidad se estudió mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Se analizaron las propiedades ópticas por medio de transmitancia y reflexión (T y R). Se midió el carácter hidrofílico-hidrofóbico mediante ángulo de contacto. Posteriormente, se fabricaron capacitores para medir las propiedades dieléctricas en las películas híbridas delgadas de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS, tales como, constante dieléctrica y corriente de fuga mediante las curvas de capacitancia-voltaje (C-V) y corriente-voltaje (I-V) en estructuras metal-aislante-metal (MIM), usando oro como contactos metálicos. Finalmente, se fabricaron transistores para observar el comportamiento de las películas híbridas delgadas como material dieléctrico.

Palabras clave: *TiO_2 -PS, ZrO_2 -PS, sol-gel, spin-coating, capacitores MIM y TFT.*

ABSTRACT

This work focused on the development of inorganic-organic hybrid materials of ZrO₂-PS (zirconium dioxide-polystyrene) and TiO₂-PS (titanium dioxide-polystyrene), varying their composition in the inorganic part and the coupling agent by means of the sol-gel process. Zirconium propoxide (ZP) and titanium butoxide (TBT) as precursors of zirconium dioxide (ZrO₂) and titanium dioxide (TiO₂), respectively, and styrene monomer (ST) as precursor of polystyrene (PS) were used as inorganic materials. In addition, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) was used as a coupling agent to enhance the interaction between the phases at the molecular level. These two hybrid materials were prepared with different molar ratios, mainly of the precursors of the inorganic part (ZP or TBT), keeping the molar ratios of the coupling agent (TMSPM) and styrene (ST) constant. Subsequently, the inorganic precursors (ZP or TBT) and the organic precursor (ST) were kept constant in order to vary the coupling agent (TMSPM). The spin-coating technique was used to obtain thin films on glass and ITO-coated glass substrates, which were then subjected to heat treatment at 180 °C for 3 hours. Once the above samples were obtained, the physical and electrical properties were studied and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA) to confirm the formation of ZrO₂-PS and TiO₂-PS inorganic-organic hybrid materials. Thickness was determined by scanning electron microscopy (SEM). Roughness was characterized by atomic force microscopy (AFM). Optical properties were analyzed by transmittance and reflectance (T and R). Hydrophilic-hydrophobic character was measured by contact angle. Then, capacitors were fabricated to measure dielectric properties in ZrO₂-PS and TiO₂-PS hybrid thin films, such as permittivity and leakage current by capacitance-voltage (C-V) and current-voltage (I-V) curves in metal-insulator-metal (MIM) structures using gold as metal contacts. Finally, transistors were fabricated to observe the behavior of the hybrid thin films as a dielectric material.

Keywords: *TiO₂-PS, ZrO₂-PS, sol-gel, spin-coating, MIM capacitors y TFT.*

HIPÓTESIS

Al variar la relación molar de las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS y TiO₂-PS mediante el proceso sol-gel, será posible optimizar las propiedades físicas y eléctricas para su aplicación como capa dieléctrica en transistores.

OBJETIVOS

GENERAL

Sintetizar y estudiar las propiedades físicas y eléctricas de las películas híbridas de ZrO₂-PS y TiO₂-PS en función de su relación molar mediante el proceso sol-gel para evaluar su desempeño como capa dieléctrica en transistores.

ESPECÍFICOS

- Sintetizar materiales híbridos de ZrO₂-PS a diferentes relaciones molares (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75 y 1 M) del precursor inorgánico (Zr(OPr)₄) y del agente acoplante (TMSPM).
- Sintetizar materiales híbridos de TiO₂-PS a diferentes relaciones molares (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75 y 1 M) del precursor inorgánico (Ti (OBU)₄) y del agente acoplante (TMSPM).
- Confirmar la formación del material híbrido de ZrO₂-PS y TiO₂-PS mediante las técnicas espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis termogravimétrico (TGA).
- Obtener películas híbridas delgadas homogéneas de ZrO₂-PS y TiO₂-PS mediante la técnica de spin coating.
- Medir los espesores de las películas híbridas de ZrO₂-PS y TiO₂-PS mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Determinar la rugosidad de las películas híbridas de ZrO₂-PS y TiO₂-PS a diferentes relaciones molares mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Obtener las propiedades ópticas y transmitancia de las películas híbridas de ZrO₂-PS y TiO₂-PS mediante la técnica de transmisión y reflexión (T y R).

- Conocer el carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas híbridas de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS mediante la medición de ángulo de contacto.
- Fabricar capacitores tipo metal-aislante-metal (MIM) empleando películas híbridas de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS como material dieléctrico.
- Determinar la constante dieléctrica y la corriente de fuga mediante la medición de corriente-voltaje (I-V) y capacitancia-voltaje (C-V).
- Fabricar transistores empleando películas híbridas de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS como material dieléctrico de compuerta.
- Determinar el desempeño de los transistores mediante la determinación de su voltaje umbral, razón de apagado/encendido y movilidad de saturación a través de la curva de transferencia y de salida.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	IX
DEDICATORIA	X
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XII
HIPÓTESIS	XIII
OBJETIVOS	XIII
General.....	XIII
Específicos.....	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Antecedentes y estado del arte.....	5
2. ASPECTOS TEÓRICOS	7
2.1 Materiales híbridos.....	7
2.1.1 Evolución de los materiales híbridos.....	7
2.1.2 Definición de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos.....	9
2.1.3 Clasificación de los materiales híbridos.....	10
2.2 Materiales orgánicos.....	11
2.2.1 Polimerización por adición.....	12
2.2.1.1 Iniciador.....	13
2.2.2 Polimerización por condensación.....	13
2.2.3 Poliestireno.....	14
2.3 Materiales inorgánicos.....	15
2.3.1 Sol-gel.....	15
2.3.2 Etapa de reacción de sol-gel.....	17
2.3.3 Catalizador.....	18
2.3.4 Precursor.....	19
2.3.5 Dióxido de zirconio.....	19
2.3.6 Dióxido de titanio.....	20
2.4 Agente acoplante.....	21
2.4.1 Mecanismo de reacción de la parte inorgánica con materiales inorgánicos o metales.....	21
2.4.2 Mecanismo de reacción de la parte orgánica con polímero.....	22
2.4.3 Síntesis de Materiales Híbridos Orgánico-Inorgánicos.....	22

2.5 Depósitos	23
2.3.1 Depósito físico	23
2.5.1.1 Depósito químico en fase vapor (CVD)	23
2.5.1.2 Sputtering.....	24
2.5.2 Depósito químico.....	25
2.5.2.1 Dip coating.....	26
2.5.2.2 Depósito por baño químico (CBD)	27
2.5.1.3 Spin coating.....	28
2.5.3 Defectos en los depósitos.....	29
2.6 Materiales híbridos en la electrónica	30
2.6.1 Capacitor MIM.....	31
2.6.1.1 Dieléctrico	32
2.6.1.2 Polarización.....	34
2.6.2 Transistores de Película Delgada (TFT).....	36
2.6.2.1 Estructura de los TFT (Transistores de Película Delgada).....	36
2.6.2.2 Funcionamiento	39
2.6.2.3 Parámetros	40
3. METODOLOGÍA.....	43
3.1 Material requerido	43
3.1.1 Reactivos	43
3.1.2 Cristalería.....	44
3.1.3 Sustratos.....	44
3.2 Infraestructura y equipo	44
3.3 Experimentación	46
3.3.1 Preparación de la parte orgánica	46
3.3.2 Preparación de la parte inorgánica	47
3.3.3 Preparación del agente acoplante.....	48
3.3.4 Preparación de los materiales híbridos.....	48
3.3.5 Condiciones de los materiales híbridos.....	49
3.4 Depósitos de películas delgadas.....	50
3.4.1 Limpieza de sustratos.....	50
3.4.2 Spin coating.....	51
3.5 Fabricación de capacitores MIM.....	52
3.6 Fabricación de transistores	53
4. Caracterización de los materiales híbridos	54
3.7.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	54
3.7.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	54
3.7.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	55
3.7.4 Ángulo de contacto (AC).....	55

3.7.5 Transmitancia y reflexión (T y R)	56
3.7.6 Corriente-voltaje (I-V).....	56
3.7.7 Capacitancia-voltaje (C-V).....	56
3.7.8 Mediciones eléctricas de los transistores.....	57
3.7.8.1 Curvas de transferencia	57
3.7.8.2 Curvas de salida.....	59
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	60
4.1.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO ₂ -PS	60
4.1.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO ₂ -PS.....	62
4.1.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO ₂ -PS.....	63
4.1.4 Variaciones del agente acoplante del TiO ₂ -PS	65
4.2 Análisis termogravimétrico.....	66
4.2.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO ₂ -PS	66
4.2.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO ₂ -PS.....	68
4.2.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO ₂ -Ps.....	70
4.2.4 Variaciones del agente acoplante del TiO ₂ -PS	72
4.4 Propuesta de mecanismo de síntesis	75
4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	80
4.3.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO ₂ -PS	80
4.3.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO ₂ -PS.....	81
4.3.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO ₂ -PS.....	82
4.3.4 Variaciones del agente acoplante del TiO ₂ -PS	83
5.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	84
4.4.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO ₂ -PS	84
4.4.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO ₂ -PS.....	85
4.4.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO ₂ -PS.....	87
4.4.4 Variaciones del agente acoplante del TiO ₂ -PS	89
4.5 Ángulo de contacto (AC)	90
4.5.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO ₂ -PS	90
4.5.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO ₂ -PS.....	91
4.5.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO ₂ -PS.....	92
4.5.4 Variaciones del agente acoplante del TiO ₂ -Ps	93
4.6 Transmitancia y reflexión (T Y R).....	95
4.6.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO ₂ -PS	95
4.6.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO ₂ -PS.....	96
4.6.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO ₂ -PS.....	96
4.6.4 Variaciones del agente acoplante del TiO ₂ -PS	97
4.7 Corriente-voltaje (I-V)	98

4.7.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO ₂ -PS	98
4.7.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO ₂ -PS.....	99
4.7.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO ₂ -PS.....	101
4.7.4 Variaciones del agente acoplante del TiO ₂ -PS	102
4.8 Capacitancia-voltaje (C-V)	103
4.8.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO ₂ -PS	103
4.8.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO ₂ -PS.....	105
4.8.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO ₂ -PS.....	107
4.8.4 Variaciones del agente acoplante del TiO ₂ -PS	109
4.8 Curva de transferencia	111
4.9 Curva de salida	113
6. CONCLUSIONES.....	114
7. BIBLIOGRAFÍA	115
8. ANEXO.....	133
7.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	133
7.1.1 Poliestireno	133
7.1.2 TMSPM	134
7.1.3 Dióxido de titanio	136
7.1.4 Dióxido de zirconio.....	137

ÍNDICE DE IMÁGENES

FIG. 2.1 Línea de tiempo de los materiales híbridos.	8
FIG. 2.2 Datos para formar un material híbrido: Materiales, escala y forma.	9
FIG. 2.3 Clasificación de los materiales híbridos.	11
FIG. 2.1 Iniciadores más comunes.	13
FIG. 2.2 Esquema general del agente acoplante.	21
FIG. 2.3 Esquema general depósitos químico por fase vapor.	24
FIG. 2.4 Esquema general del sputtering.	25
FIG. 2.5 Esquema general d sputtering.	26
FIG. 2.6 Esquema general del spin coating.	28
FIG. 2.7 Esquema general del capacitor MIM (metal-aislante-metal) y su funcionamiento.	31
FIG. 2.8 Tipos de polarización.	35
FIG. 2.9 Esquema general del transistor.	38
FIG. 2.10 Estructuras de los transistores (TFT).	38
FIG. 2.11 Funcionamiento del transistor.	40
FIG. 3.1 Esquema de la síntesis del estireno (ST).	46
FIG. 3.2 Esquema de la síntesis del propóxido de zirconio ($Zr(OPr)_4$) y butóxido de titanio ($Ti(Obu)_4$).	47
FIG. 3.3 Esquema de la síntesis del agente acoplante (TMSPM).	48
FIG. 3.4 Esquema de la síntesis de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS.	49
FIG. 3.5 Esquema de depósito del material híbrido mediante spin coating.	52
FIG. 3.6 Esquema de la fabricación de los capacitores tipo MIM con películas híbridas.	53
FIG. 3.7 Esquema de la fabricación de los transistores con películas híbridas	53
FIG. 4.1 Espectro de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS variando la parte inorgánica (ZrO_2 -PS1, ZrO_2 -PS2 y ZrO_2 -PS3).	61
FIG. 4.2 Espectros de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS variando el agente acoplante (ZrO_2 -PS4, ZrO_2 -PS5 y ZrO_2 -PS6).	63
FIG. 4.3 Espectros de los materiales híbridos de TiO_2 -PS variando la parte inorgánica (TiO_2 -PS1, TiO_2 -PS2 y TiO_2 -PS3).	64

FIG. 4.4 Espectros de los materiales híbridos de TiO ₂ -PS variando el agente acoplante (TiO ₂ -PS4, TiO ₂ -PS5 y TiO ₂ -PS6).-----	66
FIG. 4.5 Gráficas termogravimétricas de los materiales híbridos de ZrO ₂ -PS en variación del material inorgánico (ZrO ₂ -PS1, ZrO ₂ -PS2 y ZrO ₂ -PS3).-----	67
FIG. 4.6 Contenido de componentes de los materiales híbridos ZrO ₂ -PS en función de la relación molar del material inorgánico mediante la técnica de TGA.-----	68
FIG. 4.7 Gráficas termogravimétricas de los materiales híbridos de ZrO ₂ -PS variando el agente acoplante (ZrO ₂ -PS4, ZrO ₂ -PS5 y ZrO ₂ -PS6).-----	69
FIG. 4.8 Contenido de componentes de los materiales híbridos ZrO ₂ -PS en función de la relación molar del agente acoplante mediante la técnica de TGA.-----	70
FIG. 4.9 Gráficas termogravimétricas de los materiales híbridos de TiO ₂ -PS variando parte inorgánica (TiO ₂ -PS1, TiO ₂ -PS2 y TiO ₂ -PS3).-----	71
FIG. 4.10 Contenido de componentes de los materiales híbridos TiO ₂ -PS en función de la relación molar del material inorgánico mediante la técnica de TGA.-----	72
FIG. 4.11 Gráficas termogravimétricas de los materiales híbridos de TiO ₂ -PS variando el agente acoplante (TiO ₂ -PS4, TiO ₂ -PS5 y TiO ₂ -PS6).-----	73
FIG. 4.12 Contenido de componentes de los materiales híbridos TiO ₂ -PS en función de la relación molar del agente acoplante mediante la técnica de TGA.-----	74
FIG. 4.13 Esquema de precursores inorgánicos para la síntesis de los materiales híbridos de ZrO ₂ -PS y TiO ₂ -PS.-----	75
FIG. 4.14 Esquema de reacción de etanol anhidro y ácido nítrico.-----	76
FIG. 4.15 Esquema de hidrólisis del propóxido de zirconio.-----	76
FIG. 4.16 Esquema de hidrólisis del butóxido de titanio.-----	76
FIG. 4.17 Esquema de la condensación de los materiales inorgánicos.-----	77
FIG. 4.18 Esquema de hidrólisis del butóxido de titanio.-----	77
FIG. 4.19 Esquema de polimerización de radicales libres.-----	78
FIG. 4.20 Esquema de los precursores utilizados en el agente acoplante.-----	78
FIG. 4.21 Esquema de la reacción del etanol anhidro y ácido clorhídrico.-----	79
FIG. 4.22 Esquema de la reacción del etanol anhidro y ácido clorhídrico.-----	79
FIG. 4.23 Esquema de los precursores hidrolizados y polimerizado para formar los materiales híbridos -----	79
FIG. 4.24 Esquema de la formación del material híbrido para ZrO ₂ -PS o TiO ₂ -PS.-----	80
4.25 Micrografías de sección transversal de las películas delgadas híbridas de ZrO ₂ -PS sobre sustrato ITO/vidrio con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).-----	81

FIG. 4.26 Micrografías de sección transversal de las películas delgadas híbridas de ZrO ₂ -PS sobre sustrato ITO/vidrio con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).-----	82
FIG. 4.27 Micrografías de sección transversal de las películas delgadas híbridas de TiO ₂ -PS sobre sustrato ITO/vidrio con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).-----	83
FIG. 4.28 Micrografías de sección transversal de las películas delgadas híbridas de TiO ₂ -PS sobre sustrato ITO/vidrio con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).-----	84
FIG. 4.29 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de ZrO ₂ -PS con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).-----	85
FIG. 4.30 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de ZrO ₂ -PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).-----	87
FIG. 4.31 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de TiO ₂ -PS con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).-----	88
FIG. 4.32 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de TiO ₂ -PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).-----	89
FIG. 4.33 Carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas delgadas híbridas de ZrO ₂ -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50) para ZrO ₂ -PS1, ZrO ₂ -PS2 y ZrO ₂ -PS3.-----	91
FIG. 4.34 Carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas delgadas híbridas de ZrO ₂ -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30) para ZrO ₂ -PS4, ZrO ₂ -PS5 y ZrO ₂ -PS6.-----	92
FIG. 4.35 Carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas delgadas híbridas de TiO ₂ -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50) para TiO ₂ -PS1, TiO ₂ -PS2 y TiO ₂ -PS3.-----	93
FIG. 4.36 Carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas delgadas híbridas de TiO ₂ -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30) para TiO ₂ -PS4, TiO ₂ -PS5 y TiO ₂ -PS6.-----	94
FIG. 4.37 Espectro de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas híbridas de ZrO ₂ -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).-----	95
FIG. 4.38 Espectro de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas híbridas de ZrO ₂ -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30).-----	96
FIG. 4.39 Espectro de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas híbridas de TiO ₂ -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).-----	97
FIG. 4.40 Espectro de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas híbridas de TiO ₂ -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30).-----	97

FIG. 4.41 Se muestran las curvas de I-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50). -----	99
FIG. 4.42 Se muestran las curvas de I-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30). -----	100
FIG. 4.43 Se muestran las curvas de I-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50). -----	101
FIG. 4.44 Se muestran las curvas de I-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30). -----	102
FIG. 4.45 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS variando la relación molar de la parte inorgánica (1, 0.75 y 0.50). -----	103
FIG. 4.46 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica (1, 0.75 y 0.50). -----	104
FIG. 4.47 Se muestran las curvas de C-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30). -----	105
FIG. 4.48 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30). -----	106
FIG. 4.49 Se muestran las curvas de C-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica (1, 0.75 y 0.50). -----	107
FIG. 4.50 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica (1, 0.75 y 0.50). -----	108
FIG. 4.51 Se muestran las curvas de C-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30). -----	109
FIG. 4.52 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30). -----	110

FIG. 4.53 Se muestran las curvas de transferencia de los transistores basados en el semiconductor ZnO con compuerta dieléctrica híbridas de TiO ₂ -PS (izquierda) y ZrO ₂ -PS (derecha).-----	112
FIG. 4.54 Se muestran las familias de curvas típicas de un transistor a base del semiconductor ZnO con compuerta dieléctrica híbridas de TiO ₂ -PS (izquierda) y ZrO ₂ -PS (derecha).-----	113
FIG. 7.1 Espectro de FT-IR del poliestireno (PS) utilizado para los materiales híbridos de ZrO ₂ -PS y TiO ₂ -PS -----	134
FIG. 7.2 Espectro de FT-IR del 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato utilizado para los materiales híbridos de ZrO ₂ -PS y TiO ₂ -PS. -----	135
FIG. 7.3 Espectro de FT-IR del dióxido de zirconio (ZrO ₂) utilizado para las variaciones de los materiales híbridos de ZrO ₂ -PS. -----	137

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1 Propiedades físicas y eléctricas del poliestireno.</i>	<i>14</i>
<i>Tabla 2.2 Ventajas y desventaja del proceso sol-gel.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 2.3 Propiedades del dióxido de zirconio.</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 2.4 propiedades del dióxido de titanio.</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 2.5 Ventajas y desventajas de la técnica CVD.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 2.6 Ventajas y desventajas del sputtering</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 2.7 Ventajas y desventaja del dip coating.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 2.8 Ventajas y desventaja del depósito por baño químico.</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 2.9 Ventajas y desventaja del spin coating.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 3.1 Información de los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales híbridos.</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 3.2 Cristalería.</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 3.3 Trabajo realizado.</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 4.1 Parámetros eléctricos de los transistores basados del semiconductor ZnO con capa dieléctrica de ZrO₂-PS y TiO₂-PS.</i>	<i>112</i>

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

La industria electrónica ha experimentado una rápida evolución en el desarrollo de sus dispositivos. Comenzó con la invención del bulbo de vacío y posteriormente evolucionó con la creación del transistor, el cual desempeñaba funciones similares, pero con un rendimiento superior [1]. Con el paso de los años, la industria electrónica ha demandado dispositivos más pequeños y de mayor rendimiento [2]. Actualmente, el desarrollo de tecnologías de electrónica avanzada, como dispositivos usables (wearables) y dispositivos inteligentes (smart things), requiere de electrónica orgánica ligera para crear dispositivos transparentes y flexibles [3–5].

La literatura se enfoca en el desarrollo de nuevos materiales con el propósito de mejorar el desempeño de dispositivos electrónicos, en particular, capacitores y transistores, que son componentes fundamentales en circuitos electrónicos [6]. Para lograr que estas tecnologías sean rentables y adecuadas para la producción a gran escala, en los últimos años, las películas delgadas procesadas en solución han abierto la puerta al desarrollo de tecnologías más asequibles y compatibles con la producción [7].

Por lo tanto, es esencial encontrar nuevos materiales que mejoren el rendimiento de estos dispositivos electrónicos [8]. Los capacitores tienen la función de almacenar energía en forma de campo eléctrico, se componen generalmente de dos placas conductoras separadas por una capa delgada dieléctrica [9]. Sin embargo, para seleccionar el dieléctrico se debe de considerar ciertos requisitos, como la permitividad del material, la resistividad eléctrica, el área superficial de las placas y el espesor del material dieléctrico [10].

Por otro lado, los transistores son fundamentales en la industria electrónica [11]. Está compuesto por tres partes fundamentales: el semiconductor, el dieléctrico y los electrodos metálicos de fuente/drenaje junto con el electrodo metálico de la compuerta [12]. Existen varios requisitos que se deben cumplir en la capa dieléctrica y la interfaz dieléctrico-semiconductor en un transistor, como: reducir el espesor de la película dieléctrica con una alta constante; alta densidad en la película dieléctrica para minimizar la corriente de fuga; reducir al mínimo los defectos en la película dieléctrica,

como enlaces colgantes o defectos intersticiales, que podrían interferir con la polarización efectiva; mantener una morfología superficial con baja rugosidad en la película dieléctrica; garantizar una coincidencia de energía de superficie entre las capas dieléctricas y semiconductoras para mejorar la acumulación de carga; minimizar los sitios de captura de cargas en las interfaces para lograr una alta movilidad de portadores de carga y, en consecuencia, un excelente rendimiento del transistor [13].

Además, de la importancia del material dieléctrico, los semiconductores son componentes cruciales. Algunos de los semiconductores más utilizados son el silicio amorfo (a-Si) [14], el óxido de indio y estaño (ITO) [15], el óxido de zinc de indio galio (IGZO) [16], el óxido de zinc de indio (IZO) [17], sulfuro de cadmio (CdS) [15], selenuro de cadmio (CdSe) [14], óxido de zinc (ZnO) [18]. En particular, el ZnO ha ganado gran atención debido a sus propiedades excepcionales, lo que lo convierte en un material altamente atractivo en aplicaciones de TFT [19]. El semiconductor ZnO tiene una alta movilidad de electrones (alrededor de $100\text{-}200\text{ cm}^2/\text{Vs}$), procesamientos a bajas temperatura, lo hace compatible con sustratos flexibles y material orgánico y alta transmitancia óptica en el espectro visible. La función principal del transistor es la conmutación eléctrica o la amplificación de la señal [20].

Ambos dispositivos comparten el uso de una capa dieléctrica, que es un material aislante eléctrico con una alta resistencia [21]. La constante dieléctrica describe cómo un dieléctrico se comporta en un campo eléctrico y afecta la capacitancia de un capacitor y otras propiedades [22]. Hasta ahora, el dióxido de silicio ha sido el dieléctrico inorgánico más utilizado en la industria electrónica debido a sus propiedades, pero presenta limitaciones en términos de constante dieléctrica (3.9), temperatura de síntesis ($900\text{ }^\circ\text{C}$) y compatibilidad con sustratos flexibles [23].

En los últimos años, se han investigado y desarrollado tres categorías de materiales dieléctricos. En primer lugar, los materiales inorgánicos, como el HfO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , y otros. Estos materiales presentan un alta constante dieléctrica, baja densidad de corriente de fuga y excelentes propiedades mecánicas y eléctricas. No obstante, los procesos de síntesis y depósito de estos materiales requieren altas temperaturas, son costosos y sofisticados. Además, no son compatibles con materiales orgánicos y sustratos de plástico, lo que dificulta su aplicación en la electrónica flexible [24].

Por otro lado, los materiales orgánicos ofrecen una excelente compatibilidad con otros compuestos y sustratos orgánicos, lo que destaca por su alta flexibilidad. Sin embargo, su constante dieléctrica es baja y necesitan tener un grosor considerable para reducir la corriente de fuga [25]. En consecuencia, las propiedades individuales de estos materiales limitan su aplicabilidad en la electrónica flexible. Por tanto, combinar ambos tipos de materiales puede optimizar sus propiedades y mejorar el rendimiento de los dispositivos electrónicos. Sin embargo, la simple mezcla de estos materiales no resuelve el problema debido a su incompatibilidad, lo que podría afectar negativamente el desempeño del dispositivo [26].

Por último, se han investigado y desarrollado materiales dieléctricos híbridos, que combinan componentes orgánicos e inorgánicos para mejorar el rendimiento en dispositivos electrónicos [27]. Los materiales híbridos ofrecen propiedades atractivas, como homogeneidad molecular, flexibilidad y transparencia, y son prometedores en diversas aplicaciones [28]. El dióxido de titanio (TiO_2) y el dióxido de zirconio (ZrO_2) son materiales inorgánicos comunes con una constante dieléctrica (TiO_2 , $k=29$, ZrO_2 , $k=25$), alta transmitancia óptica y excelentes propiedades mecánicas [29], [30], mientras que el poliestireno (PS) es un polímero orgánico de interés, debido a que es uno de los polímeros más utilizados en la industria, además, tiene alta resistencia química, es hidrofóbico, tiene un alto índice de refracción, una constante dieléctrica de 2.7 y excelentes propiedades mecánicas comparadas con otros polímeros [31], [32].

Para superar la incompatibilidad entre los materiales orgánicos e inorgánicos, se utiliza un agente acoplante que permite la formación de un material híbrido homogéneo [19]. Pero, la naturaleza hidrofóbica de los materiales orgánicos e hidrofílicas de los materiales inorgánicos, no son compatibles al contacto, lo que genera una solución no homogénea (inmiscibles) [33]. Para solucionar ese problema, se ha propuesto al 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM) como una opción viable, debido a que la parte orgánica (grupo acrilato) tiene afinidad con algunos polímeros, por ejemplo, el poliestireno, en cambio, la parte inorgánica (metoxi), se hidroliza rápidamente, además, de ser posible la unión inmediata con un óxido como el TiO_2 o ZrO_2 produciendo un material híbrido orgánico-inorgánico [31].

En particular, se han estudiado materiales híbridos de TiO_2 -PS y ZrO_2 -PS como capa dieléctrica en dispositivos electrónicos [31], [34]. En este estudio, se busca optimizar estas películas delgadas para su aplicación en capacitores y transistores.

El proceso de fabricación de materiales híbridos se basa en métodos de síntesis que permiten el control de la concentración de los componentes para optimizar propiedades como la constante dieléctrica y la resistencia eléctrica [35]. Aumentar la concentración del material inorgánico en el material híbrido aumenta la constante dieléctrica [36]. La variación de la concentración del agente acoplante también afecta la interacción entre los componentes [37]. Sin embargo, el desempeño de los dispositivos electrónicos no depende solo de la cantidad de material, sino también de otras características como la resistencia eléctrica, la hidrofobicidad y la rugosidad [38].

Este estudio propone desarrollar materiales híbridos de TiO_2 -PS y ZrO_2 -PS con diferentes composiciones en la parte inorgánica y del agente acoplante. El objetivo es obtener películas delgadas de alta calidad y transparentes, con propiedades eléctricas optimizadas para su uso en capacitores y transistores mediante técnicas de sol-gel y spin coating.

1.2 ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

En el 2009, Y. Lu, *et al.* Fabricaron transistores orgánicos de bajo voltaje a base de semiconductor pentaceno, se usaron dos capas de material dieléctrico, la capa inferior de TiO₂ y una superior de poliestireno usando la técnica capa por capa dio como resultado un alta rendimiento con un bajo voltaje de funcionamiento 3 V y una relación de I_{ON}/I_{OFF} de 10⁷ [24].

En el 2021, D. Sánchez-Ahumada, *et al.*, elaboró material híbrido de PS -ZrO₂ mediante sol-gel, además, fabricó capacitores MIM para analizar el material dieléctrico, obteniendo una constante dieléctrica de 9.2, y una corriente de fuga alrededor de 10⁻⁷ A/cm² [34].

En el 2019, D. Sánchez-Ahumada, *et al.*, se sintetizó el material híbrido de PS-TiO₂ mediante el método sol-gel. Se observaron buenas propiedades, además de utilizarse como capa dieléctrica para capacitores tipo MIM con una constante dieléctrica de 5.2 y una corriente de fuga de 10⁻⁶ A/cm² [31].

En el 2021, F. Garibay-Martínez, *et al.*, reportaron la síntesis, caracterización y aplicación como capa dieléctrica de las películas híbridas de PMMA-GTMS-ZrO₂ variando la relación molar del agente acoplante. Se observó que las propiedades dependen de la cantidad de concentración en GPTMS. En la fabricación de los capacitores se observaron capacitancias entre 7.6-13.6. Para fabricar los transistores se usó como semiconductor el óxido de zinc (ZnO) exhibiendo una movilidad de saturación de 18 cm²/Vs, I_{on/off} 10⁵, voltaje umbral de 1.6 V y SS de 0.25 V/dec [39].

En el 2022, Yang, *et al.*, elaboraron un dieléctrico de TiO₂ modificado con polivinilpirrolidona (PVP) mediante el método sol-gel con una serie de concentraciones de PVP. la densidad de corriente de fuga del capacitor MIM fue tan baja como 10⁻⁹ A/cm² (a 1 MV/cm), y *k* de 69.7. La película compuesta de TiO₂ modificada con PVP mostró buenas características dieléctricas [40].

En el 2022, Kroekchai Inpor, *et al.*, fabricaron transistores orgánicos con la estructura de polimetilmetacrilato/dióxido de titanio/ polimetilmetacrilato, utilizando el dióxido de titanio como capa intermedia para aumentar las propiedades dieléctricas, utilizando como semiconductor P3HT, donde, proporcionaron una constante dieléctrica de 7.13,

una tensión umbral de -8.49 V, una movilidad de saturación de $2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, una relación $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 37.9 y una pendiente subumbral de 0.39 V/década [41].

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 MATERIALES HÍBRIDOS

2.1.1 Evolución de los materiales híbridos

Los materiales híbridos han estado presentes en la evolución de la humanidad desde la prehistoria hasta el día de hoy. En la Edad de Piedra, se utilizaban como precursores inorgánicos las arcillas, los óxidos metálicos y los carbonatos debido a su abundancia, accesibilidad, facilidad para ser moldeados y mezclados con materiales orgánicos para crear nuevos compuestos con propiedades mejoradas[42]. Uno de los ejemplos más importantes son las pinturas rupestres de la cueva de Lascaux en Francia, que datan de 15,000-17,000 a.C. En estas pinturas, se mezclaron polvos de óxido férrico (Fe_2O_3) para obtener un tono naranja-marrón y arcillas de aluminosilicatos que permitieron la unión con aglutinantes orgánicos como médula, grasa, orina, saliva y sangre, para obtener pigmentos y realizar las pinturas rupestres [43].

Por otro lado, en la antigua China, en los años 1500, comenzaron a utilizar morteros que combinaban componentes orgánicos, como la amilopectina (obtenida del arroz), con componentes inorgánicos como arcilla, carbonato de calcio y arena. Estos materiales tenían excelentes propiedades mecánicas y se aplicaron en tumbas, construcciones urbanas, secciones de la Muralla China y la pagoda Guanxi [43]. Otro ejemplo es el azul maya, elaborado en el siglo VI-VII, que consistía en un pigmento orgánico índigo mezclado con arcilla paligorkita. Este pigmento demostró ser estable, resistente a la radiación solar, los rayos UV, tratamientos térmicos a altas temperaturas, ataques químicos, y se utilizó en cerámica como también en murales de templos[44] [45].

Posteriormente, en el siglo XVII, comenzó la era del silicio, que es la base de los materiales híbridos modernos. En esta nueva era, la química se dividió en dos ramas principales: la química del silicato y la organosilicio [46]. En 1640, J.B. Van Helmont realizó experimentos con arena y álcali, deduciendo que la sílice se desarrollaba en un medio líquido. Más adelante, en 1779, T. Bergman describió el primer gel de sílice. En 1844, J.J. Ebelman preparó los primeros alcóxidos de silicio utilizando alcohol y tetracloruro de silicio. Friedrich Wöhler revivió la hipótesis de la existencia de la química orgánica basada en silicio en lugar de carbono, lo que dio lugar a los materiales

híbridos orgánico-inorgánico. En la década de 1940, J.F Hyde demostró las propiedades atractivas de las siliconas, como la alta resistencia térmica y la resistividad eléctrica [47]. La comercialización de las siliconas comenzó después de la Segunda Guerra Mundial, junto con la aparición de los primeros materiales híbridos no basados en silicona para productos textiles, ignífugos y de papel [48].

Durante las décadas de 1950 a 1970, surgió la tecnología sol-gel, que permitió la investigación de nuevas composiciones cerámicas, como aluminio (Al), silicio (Si), titanio (Ti), zirconio (Zr), que no podían producirse mediante métodos tradicionales de polvo cerámico [42]. Fue en 1969 cuando H. Dislich desarrolló rutas basadas en sol-gel para fabricar recubrimientos ópticos de sistemas vítreos, cristalinos o vítreos-cristalinos [49]. A finales de la década de 1970, los materiales inorgánicos y orgánicos se combinaron fácilmente mediante el método sol-gel, lo que llevó a investigaciones sobre materiales híbridos con propiedades estructurales y ópticas únicas, que se aplicaron en óptica avanzada [50]. En la década de 1980, se propusieron las primeras síntesis de precursores moleculares que tenían un enlace silicio-carbono (Si-C) estable. Estos avances permitieron la incorporación de material orgánico en redes inorgánicas llamadas ORMOSIL (silicatos modificados orgánicamente) [51]. En 1990, C. Jeffrey Brinker fue considerado un pionero en el proceso sol-gel y trabajó en procedimientos de vidrios refractarios a bajas temperaturas. También preparó materiales porosos para su uso en recubrimientos antirreflectantes, sensores, membranas, adsorbentes y aislantes térmicos y acústicos. Jacques Livage contribuyó con estudios sobre biomineralización y obtuvo vidrios bajo condiciones suaves [47]. Actualmente, el grupo de investigación de Clément Sánchez se dedica a la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos con un control cuidadoso de la interfaz sólido-líquido [52].

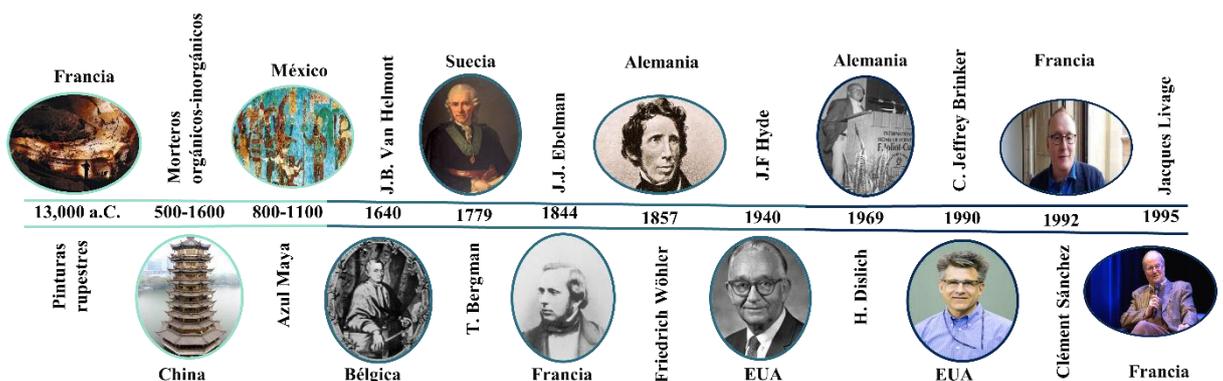


FIG. 2.1 Línea de tiempo de los materiales híbridos.

2.1.2 Definición de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos

La definición de material híbrido depende del campo de investigación, es decir, un ingeniero, físico o químico puede definir el material híbrido de diferentes maneras [45]. Desde la perspectiva de la ingeniería, el material híbrido se define como la combinación de varios materiales, como metal-cerámica, cerámica-polímero o polímero-metal, a escalas micro, meso y macro [53]. En cambio, desde la perspectiva del físico o químico, se define como la combinación de dos o más materiales a escala molecular y con una geometría definida para formar un nuevo material con propiedades superiores en comparación con los materiales que lo componen individualmente [54]. A lo largo de los años, se han estudiado principalmente los materiales híbridos constituidos por materiales orgánicos e inorgánicos debido a sus propiedades potencialmente superiores[54].

Agregar un polímero presenta algunas ventajas, como la posibilidad de utilizar técnicas convencionales y sencillas, además de mejorar la elasticidad y añadir funcionalidades orgánicas [55]. Por otro lado, los óxidos inorgánicos se utilizan debido a sus buenas propiedades mecánicas, químicas y térmicas [56]. Por lo tanto, es posible controlar y modular las propiedades fisicoquímicas de los materiales híbridos mediante las proporciones de sus componentes, así como las estructuras y el polimorfismo de los materiales y la naturaleza de la unión entre los componentes orgánicos e inorgánicos. Esto permite obtener materiales multifuncionales [57].

MATRIZ	CRISTALINO – AMORFO
BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN	INORGÁNICO– ORGÁNICO
INTERACCIONES ENTRE COMPONENTES	MOLÉCULAS–MACROMOLÉCULAS— PARTÍCULAS—FIBRAS
	FUERTES – DÉBILES

$$A + B + \text{escala} + \text{forma} = \text{Material híbrido}$$

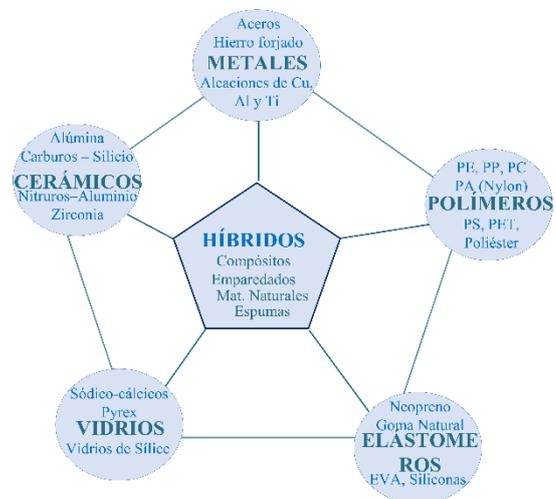


FIG. 2.2 Datos para formar un material híbrido: Materiales, escala y forma.

2.1.3 Clasificación de los materiales híbridos

La clasificación de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos se determina en función de dos criterios: 1. Se basa en la interacción entre los componentes. 2. Se basa en el patrón de construcción [58]. Por lo tanto, se dividen en:

-Clase I: Las interacciones entre la fase orgánica e inorgánica son débiles, como las fuerzas de Van der Waals, los enlaces de hidrógeno, las interacciones π - π o las fuerzas electrostáticas. Los híbridos orgánicos-inorgánicos de clase I se preparan mediante mezcla física a escalas macroscópicas y a altas o ambientales temperaturas. Los materiales híbridos de esta clase pueden consistir en clústeres inorgánicos con polímeros, tintas orgánicas en matrices inorgánicas, monómeros embebidos y polimerizados en matrices inorgánicas porosas, partículas inorgánicas embebidas en polímeros, fibras orgánicas con partículas inorgánicas generadas *in situ*, o la formación simultánea de componentes orgánicos interpenetrados y redes inorgánicas. Por lo tanto, sus propiedades son simplemente la combinación de las propiedades de los componentes individuales [53], [59], [60].

- Clase II: Las interacciones entre la fase orgánica e inorgánica son fuertes, como los enlaces covalentes e iónicos. Las interacciones ocurren a nivel microscópico, y pueden incluir híbridos que utilizan alcóxidos de silicio modificados orgánicamente, síntesis secuencial de redes inorgánicas y orgánicas, alcoxisilanos polifuncionales o polímeros funcionalizados con alcoxisilanos. A diferencia de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de clase I, se requiere una mayor energía libre y entalpía debido a las modificaciones químicas como la copolimerización, la reticulación, la hidroxilación o el injerto, que introducen nuevos enlaces químicos en la cadena molecular de los componentes. Esta clase de híbridos presenta excelentes propiedades y rendimiento debido a los enlaces químicos particulares en la interfaz entre los componentes individuales, además de ciertas ventajas como la capacidad para sintetizar materiales completamente nuevos a partir de alcóxidos funcionalizados, una mínima separación de las fases y una mejor definición de la interfaz orgánico-inorgánica [61–64].

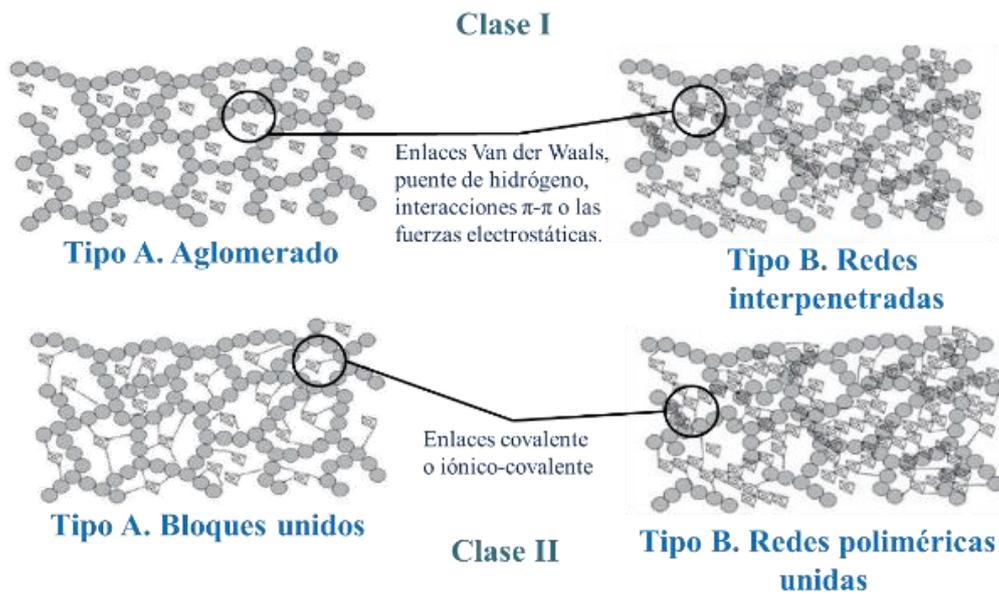


FIG. 2.3 Clasificación de los materiales híbridos.

2.2 MATERIALES ORGÁNICOS

Los polímeros son moléculas de cadena larga constituidas por moléculas simples, llamadas monómeros, que están unidas por enlaces covalentes. Estas moléculas generalmente están compuestas por carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), y ocasionalmente pueden contener elementos como flúor (F), nitrógeno (N), fósforo (P) y azufre (S) [58].

Los polímeros se pueden dividir en dos categorías principales: naturales y sintéticos. En los polímeros naturales, las reacciones bioquímicas ocurren en el interior de la molécula, y estas estructuras son muy complejas [65]. En cambio, los polímeros sintéticos están compuestos por uno o más monómeros diferentes que se repiten. Si un polímero está formado por una sola unidad monomérica, se le llama homopolímero, mientras que, si contiene más de un monómero, se le denomina copolímero [62].

Hoy en día, los científicos han diseñado y manipulado la fabricación de polímeros sintéticos con el objetivo de mejorar sus propiedades, como la flexibilidad, la resistencia y la aplicabilidad en la electrónica flexible. Las reacciones que conducen a la formación de polímeros se denominan polimerización y se dividen en dos grupos principales: polimerización por adición y condensación [30].

2.2.1 Polimerización por adición

Este tipo de polimerización es importante en la industria de los polímeros y se caracteriza por la adición de moléculas insaturadas para formar cadenas largas. Los compuestos más comunes utilizados en este proceso son los alquenos y se categoriza en tres tipos [66]:

- Polimerización catódica
- Polimerización aniónica
- Polimerización por radicales libres

Esta última, es la que impulsa el crecimiento del polímero, siendo provocada por un radical libre. Esto se logra mediante la acción de un reactivo que genera radicales o por medio de iniciadores iónicos. Por lo tanto, la reacción en cadena consta de tres etapas [67]:

- **Iniciación**, se requiere que el monómero presente un sitio activo. Esto puede ocurrir de manera espontánea mediante irradiación de alta energía, absorción de calor o luz ultravioleta. Sin embargo, lo más común es utilizar iniciadores como peróxidos, compuestos azoicos, ácidos de Lewis y reactivos organometálicos. Estos compuestos orgánicos, aunque débiles, se descomponen con facilidad, generando radicales libres que dan comienzo a la polimerización y aceleran el proceso, aunque no se les considera catalizadores en el sentido estricto, ya que cambian durante la polimerización.
- **Propagación**, el monómero iniciador se une a otro monómero en rápida sucesión, y el centro reactivo se reubica rápidamente. La propagación continúa hasta que el crecimiento radical se detiene debido a la terminación. En este punto, pueden formarse diferentes disposiciones de los monómeros, aunque generalmente lo hacen de manera ordenada.
- **Terminación** tiene lugar cuando dos cadenas de polímeros en crecimiento reaccionan mutuamente, lo que resulta en la detención del crecimiento de la cadena y su destrucción.

2.2.1.1 Iniciador

La generación de radicales libres puede lograrse mediante la descomposición térmica o fotoquímica de peróxidos orgánicos, hidroperóxidos o compuestos azoicos o diazoicos. Estas especies activas producidas por estos procesos se denominan iniciadores, aunque a menudo se les confunde con catalizadores. La distinción clave entre ambos compuestos radica en que los iniciadores se consumen durante la reacción, mientras que los catalizadores se regeneran después del proceso. Algunos de los compuestos más utilizados en esta aplicación son [62], [68]:



FIG. 2.2 Iniciadores más comunes.

2.2.2 Polimerización por condensación

La polimerización por condensación es un proceso en el cual diferentes sustancias, como monómeros y dímeros, pueden reaccionar en cualquier momento, dando como resultado una molécula más grande. Las reacciones típicas de la polimerización por condensación incluyen la esterificación, el intercambio de ésteres o la amidización. En la mayoría de los casos, este tipo de polimerización implica la eliminación de pequeñas moléculas, como alcoholes, agua o ácidos. Las características distintivas de los polímeros producidos mediante la polimerización por condensación son las siguientes [69]:

- En la etapa de iniciación se forman dímeros y tetrámeros.
- Los monómeros desaparecen en la primera etapa.
- Hay eliminación de moléculas pequeñas.
- Los pesos moleculares son bajos.

Las características de los polímeros creados mediante la polimerización por adición incluyen cadenas largas en la etapa de iniciación, la ausencia de eliminación de moléculas pequeñas y la obtención de pesos moleculares relativamente altos. Por otro lado, los polímeros elaborados mediante la polimerización por condensación se caracterizan por la formación de dímeros y tetrámeros en la etapa de iniciación, la desaparición de los monómeros en la primera etapa, la eliminación de moléculas pequeñas y pesos moleculares más bajos [70].

2.2.3 Poliestireno

El poliestireno comercial (PS) es completamente amorfo, lo que indica que las cadenas están más separadas que en una estructura laminar. Esto se traduce en una disminución de su densidad, a pesar de tener la misma composición química. Además, el PS presenta buenas propiedades térmicas, resistencia a la irradiación, buena resistencia química, estabilidad térmica y resistencia eléctrica [69]. Esto se puede apreciar en la siguiente tabla 2.1

Tabla 2.1 Propiedades físicas y eléctricas del poliestireno.

PROPIEDADES ÓPTICAS		PROPIEDADES ELÉCTRICAS	
Transmitancia	90 % de la luz visible	Constante dieléctrica	2.40-3.10
Índice de refracción	1.59	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{16}$
			Aislante eléctrico
PROPIEDADES FÍSICA		PROPIEDADES TÉRMICAS	
Peso molecular	150,000-200,000	Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	240
Estructura	Amorfa y semicristalina	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	85-125
Densidad (g/cm^3)	1.06		
PROPIEDADES MECÁNICAS		TRABAJABILIDAD	
Rendimiento de la resistencia a la tracción (MPa)	18-42	Baja absorción de humedad	
Máxima elongación (%)	60	Bajo costo	
Resistencia al impacto (J/cm)	0.2	Buena moldeabilidad	
Punto de reblandecimiento ($^{\circ}\text{C}$)	100		
Resistencia a la tensión (MPa)	55		
Módulo de elasticidad (MPa)	3103		

2.3 MATERIALES INORGÁNICOS

Los materiales cerámicos son compuestos químicos constituidos por un metal y un no metal que están conectados por enlaces covalentes e iónicos [35]. Esto significa que los electrones compartidos y la atracción electrostática entre los átomos provocan una unión muy fuerte. Además, el estado electrónico varía dependiendo de las combinaciones de los átomos, lo que da lugar a materiales versátiles, como aislantes y semiconductores, entre otros [71]. Suelen tener propiedades específicas, aunque hay algunas excepciones. Por ejemplo, no se puede afirmar que todas las cerámicas son frágiles, ya que algunas pueden deformarse de manera súper plástica. Tampoco se puede decir que todas las cerámicas son aislantes, a menos que tengan un valor en el band gap, ni que son malos conductores del calor, ya que el diamante tiene una mayor conductividad térmica que todos los materiales conocidos. Sin embargo, se pueden examinar algunas propiedades que se ajusten a ciertas aplicaciones, como la excelente adherencia a las superficies metálicas, resistencia mecánica, propiedades electrónicas (que permiten el diseño de aislantes, semiconductores y metales), transiciones magnéticas y estabilidad térmica [61].

2.3.1 Sol-gel

El proceso sol-gel se utiliza en diversas industrias, incluyendo la producción de catalizadores, sensores ópticos y eléctricos, entre otras aplicaciones [72]. En comparación con métodos tradicionales de síntesis, el método sol-gel ofrece la ventaja de controlar los resultados finales, además, de ser compatible con materiales orgánicos para obtener materiales híbridos inorgánico-orgánicos a bajas temperaturas [73].

La definición del proceso sol-gel se basa en dos conceptos independientes: "sol" y "gel". Estos se pueden definir de la siguiente manera [35], [50]:

-Sol: es una suspensión estable de partículas coloidales en una fase líquida, que pueden tener estructuras amorfas o cristalinas con subestructuras densas, porosas o poliméricas.

-Gel: es una red tridimensional interconectada que rodea y sostiene una fase líquida. La estructura del gel depende del tamaño y la forma del sol.

La síntesis implica dos reacciones principales: hidrólisis y condensación. En la hidrólisis, un precursor, generalmente un alcóxido metálico, se combina con un solvente (agua o alcohol) y un catalizador (ácido o base) [74]. Los grupos alcoxi son sustituidos por grupos hidroxilo (-OH) u oxilo (=O) mediante una sustitución nucleofílica [75]. Esta reacción puede dar lugar a precipitados mal definidos si no se controla adecuadamente, pero con un control adecuado, conduce a la formación de oligómeros solubles en solventes. Si la reacción involucra agua, se denomina sol-gel acuoso; si se utiliza alcohol, se llama sol-gel no acuoso [47]. Varios factores pueden influir en esta etapa, como la longitud de la cadena alquílica, el tipo de disolvente, la concentración del material en la solución, la relación molar entre el solvente y el alcoxi y la temperatura [76].

En la etapa de condensación, que sigue a la hidrólisis, las moléculas adyacentes se unen y liberan pequeñas moléculas de agua o alcohol para formar enlaces tridimensionales de óxidos metálicos [77]. Esto puede ocurrir a través de olación, donde se forman puentes hidroxilo (-OH-) entre dos metales (M-OH-M), o a través de oxolación, donde se forman puentes oxo (-O-) entre dos átomos de metal (M-O-M) [78]. La sensibilidad en la hidrólisis y condensación depende en gran medida de la carga parcial positiva, así como de la electrofilia y la instauración coordinativa del átomo metálico del alcóxido [75].

Una vez obtenida una solución homogénea con los precursores deseados, esta se somete a tratamiento térmico para formar un objeto en forma de masa, película delgada, polvo o fibra [79]. La morfología del producto final puede variar mediante la modificación de parámetros de procesamiento como el tiempo de gelificación, las condiciones de catálisis (ácidas o básicas) o los precursores utilizados. Además, se presentan ventajas y desventajas del proceso sol-gel, que se detallan en la tabla 2.2[63], [64].

Tabla 2.2 Ventajas y desventaja del proceso sol-gel.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Homogeneidad química a escala molecular	Dificultades en la eliminación de disolventes y residuos orgánicos durante el tratamiento térmico, lo cual puede tener un impacto en aplicaciones electrónicas o médicas
Nanopartículas con una alta relación superficie-volumen	Limitaciones en el espesor de las películas depositadas
Nanopartículas con una alta relación superficie-volumen	Posibilidad de agrietamiento en los bordes
Alta pureza (se evita la trituración mediante la molienda de bolas)	
Variedad de formas disponibles (fibra, polvo, masas o recubrimientos) a partir de soluciones simples	
Facilidad para aplicar recubrimientos en superficies curvas, complejas y áreas de difícil acceso	
Obtención de películas lisas, uniformes y con grosores controlados	
Posibilidad de utilizar diversas técnicas de deposición (spin coating, dip coating, PVD, CVD, sputtering)	

2.3.2 Etapa de reacción de sol-gel

El proceso sol-gel comprende dos reacciones principales: hidrólisis y condensación [80]. Sin embargo, también se presentan otras reacciones durante el proceso, que incluyen las siguientes etapas [35], [61], [79] [80]:

1- Mezcla: En esta etapa, el precursor, el solvente y el catalizador se mezclan a bajas temperaturas, donde ocurre la hidrólisis y la condensación de manera simultánea. Esto da como resultado la formación de una solución homogénea con enlaces fuertes, como los enlaces covalentes o covalentes-iónicos.

2- Gelificación: En esta etapa, continúa la formación de una red tridimensional junto con el aumento de la viscosidad de la solución.

3- Envejecimiento: También conocido como sinéresis, es un período específico en el cual la policondensación de la solución persiste, lo que conduce a la disminución de los poros y al aumento del grosor del producto final. Esto es esencial para prevenir el agrietamiento en la etapa siguiente.

4- Secado: Durante esta etapa, se elimina el solvente y los componentes orgánicos para formar un gel. Existen varios métodos de secado, como el secado atmosférico/térmico, el secado supercrítico y la liofilización. El método de secado empleado puede afectar la cantidad de poros en el material. Además, la humedad relativa es un parámetro importante, ya que un material con una mayor humedad relativa será menos estable que uno con una humedad baja.

5-Tratamiento térmico/calcinación: En esta etapa, se eliminan los residuos de solventes de la muestra deseada, y la temperatura de calcinación se controla para ajustar los poros y la densidad del material.

2.3.3 Catalizador

Los catalizadores son sustancias utilizadas en las reacciones de hidrólisis y condensación en el proceso sol-gel. Su función principal es aumentar la velocidad de reacción al reducir la energía de activación sin intervenir directamente en la reacción, y pueden eliminarse o desactivarse durante el proceso. Por lo tanto, es crucial tener la cantidad precisa de catalizador [35]. Sin embargo, en el proceso sol-gel, calcular esta cantidad exacta puede ser complicado debido a los residuos de agua/alcoholes generados durante la condensación. En consecuencia, se ha determinado que se necesita la cantidad mínima de catalizador para provocar un cambio en la reacción sin alterar el producto final [81].

Normalmente, en el proceso sol-gel se emplean precursores alcóxidos, pero su reactividad rápida dificulta el control de las reacciones de hidrólisis y condensación. Por este motivo, se recurre a un catalizador ácido o base [73,35]. En condiciones ácidas, se acelera la velocidad de la reacción de hidrólisis debido a la protonación del oxígeno del grupo alcoxi. Esto ocurre por el aumento de electrones, que vuelve al átomo metálico más electrófilo y sensible al ataque de los solventes (agua/alcohol). Estos se transforman rápidamente en metales hidrolizados (M-OH), lo que disminuye la reactividad de los alcóxidos y ralentiza la condensación. Esta condición tiende a producir redes más lineales debido a la rápida hidrólisis [82].

Por otro lado, en condiciones básicas, la hidrólisis ocurre a través de sustitución nucleofílica por iones -OH . La reducción de los radicales alcoxis en la hidrólisis

conlleva un aumento en la condensación, generando un efecto estérico que resulta en materiales más densos y altamente reticulados [50].

2.3.4 Precursor

Posibilidad de agrietamiento en los bordes. Estos factores ejercen influencia en las propiedades físicas de los alcóxidos metálicos. Se espera que los enlaces M-OR tengan un carácter iónico significativo debido a la alta electronegatividad del oxígeno. Por ejemplo, metales como el aluminio, titanio y zirconio unidos al oxígeno tienen alrededor del 65 % de carácter iónico, mientras que aquellos unidos a metales más electropositivos, como los metales alcalinos y lantánidos, poseen aproximadamente el 80 % de carácter iónico [60]. Sin embargo, la mayoría de estos precursores son volátiles y solubles en disolventes orgánicos, lo cual es característico de los compuestos con enlaces covalentes. Para explicar este fenómeno, se han propuesto dos factores principales [80]:

1. La presencia de enlaces π entre oxígeno y metal aumenta el carácter covalente y refuerza el enlace metal-oxígeno.
2. La formación de especies oligoméricas mediante puentes alkoxo.

Los alcóxidos de Ti y Zr son especialmente sensibles al agua debido a su mayor reactividad química, que se atribuye a su menor electronegatividad. Además, tienen la capacidad de aumentar su coordinación de forma espontánea al entrar en contacto con agua u otros reactivos nucleófilos [83].

2.3.5 Dióxido de zirconio

El zirconio puro se encuentra en tres sistemas cristalinos: monoclinico, cúbico y tetragonal. La característica principal y más importante del zirconio es su resistencia mecánica a temperatura ambiente [84]. Además, tiene superficies extremadamente lisas y muestra resistencia a productos químicos y a la corrosión. El dióxido de zirconio presenta abundantes vacantes de oxígeno en su superficie, y su gran capacidad de transporte de iones y comportamiento redox lo convierten en un buen material para la catálisis [74]. Otras propiedades importantes incluyen su alta resistencia a la fractura, mayor densidad, alta rigidez, resistencia al desgaste, resistencia al choque térmico, menor conductividad térmica, aislamiento eléctrico, coeficiente de expansión térmica

similar al del hierro y módulo de elasticidad similar al del acero. Junto con un componente orgánico, el ZrO_2 presenta ventajas como inercia química, excelente estabilidad térmica, alto índice de refracción, transparencia óptica en la región visible, alta dureza y resistencia al desgaste y rayado [85].

Tabla 2.3 Propiedades del dióxido de zirconio.

PROPIEDADES ÓPTICAS		PROPIEDADES ELÉCTRICAS	
Transmitancia	90 %	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{13} - 10^{18}
Índice de refracción	2.1-2.3	Constante dieléctrica	18-26
PROPIEDADES FÍSICA		PROPIEDADES TÉRMICAS	
Estructura	monoclínica, cúbica, tetragonal y amorfa	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	2715
Densidad (g/cm^3)	5.8	Coefficiente de expansión térmica ($\times 10^{-6} \text{ cm}/^{\circ}\text{C}$)	10.8

2.3.6 Dióxido de titanio

El titanio se considera el séptimo metal más abundante en el planeta. De forma natural, puede combinarse con oxígeno para formar dióxido de titanio, existiendo principalmente en las siguientes formas: anatasa, brookita, rutilo y amorfo [86]. Es un candidato atractivo para su uso debido a sus características, ya que es químicamente inerte, físicamente estable, económico y fácilmente disponible. En la actualidad, se emplea en la industria de la fotocatalisis y la cosmética [86]–[88]. Además, es excelente para la incorporación de la parte inorgánica en materiales híbridos debido a sus sobresalientes propiedades ópticas y eléctricas [87]–[89].

Tabla 2.4 propiedades del dióxido de titanio.

PROPIEDADES ÓPTICAS		PROPIEDADES ELÉCTRICAS	
Transmitancia	90 %	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{13} - 10^{18}
Índice de refracción	2.2-2.65	Constante dieléctrica	80-100
PROPIEDADES FÍSICA		PROPIEDADES TÉRMICAS	
Estructura	Anatasa, rutilo, brookita y amorfo	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1840
Densidad (g/cm^3)	4.13-3.99	Coefficiente de expansión térmica ($\times 10^{-6} \text{ cm}/^{\circ}\text{C}$)	8.8

2.4 AGENTE ACOPLANTE

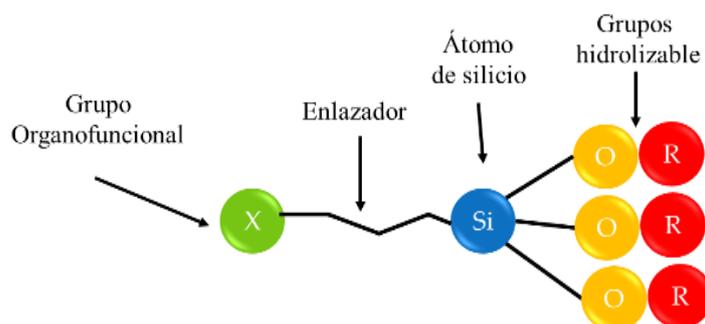


FIG. 2.4 Esquema general del agente acoplante.

Un agente acoplante es un compuesto por una parte orgánica y otra inorgánica [90]. Actúa como intermediario entre los materiales para formar enlaces fuertes que permiten mejorar las propiedades mecánicas, la adherencia y la modificación de la superficie [27]. La estructura general del agente acoplante es la siguiente [91]:

X es un grupo organofuncional que forma enlaces químicos con un material orgánico. Estos grupos pueden ser vinilo, epoxi, amino metacriloxi, mercapto, entre otros. El enlazador permite controlar la efectividad y las propiedades del sistema. Cuanto más grande sea, puede limitar la reactividad y, por lo tanto, las propiedades físicas del compuesto [76]. Si el enlazador es más extenso, el grupo funcional tiene una mayor movilidad y puede extenderse más allá del sustrato inorgánico [91]. Esto tiene consecuencias importantes si se espera que el grupo funcional reaccione con un solo componente en un componente múltiple. OR son grupos hidrolizables que forman enlaces con materiales inorgánicos [92]. Cuanto menor sea el grupo hidrolizable, más rápida será su unión [33].

2.4.1 Mecanismo de reacción de la parte inorgánica con materiales inorgánicos o metales

La parte inorgánica del agente acoplante reacciona mediante hidrólisis. Comienza con la reacción de los grupos hidrolizables con algún solvente para formar silanoles. Posteriormente, los grupos ya hidrolizados provocan la condensación entre las moléculas del agente acoplante y, al mismo tiempo, con la superficie del material inorgánico. Finalmente, se somete a un tratamiento térmico donde se forman enlaces covalentes [27], [33].

2.4.2 Mecanismo de reacción de la parte orgánica con polímero

La unión de la parte orgánica del agente acoplante con un polímero puede someterse a polimerización por radicales libres. Para obtener una unión óptima, se deben utilizar monómeros con reactividad similar. Por ejemplo, un agente acoplante con grupo vinilo no coincide con los parámetros de reacción de la mayoría de los poliésteres insaturados, pero se puede utilizar con el monómero de etileno [27], [33].

2.4.3 Síntesis de Materiales Híbridos Orgánico-Inorgánicos

La unión entre materiales inorgánicos y orgánicos ha sido explorada mediante diversos métodos, pero el más ampliamente utilizado es la ruta sol-gel debido a su capacidad para controlar la miscibilidad entre los componentes a nivel molecular [56].

La síntesis sol-gel de materiales híbridos orgánico-inorgánicos implica la presencia de reacciones de hidrólisis y condensación en un polímero. Es crucial considerar las temperaturas para generar el componente inorgánico, que no debe superar la temperatura de degradación de los materiales orgánicos. Sin embargo, la temperatura de descomposición del material orgánico varía según el polímero. Por ejemplo, el policarbonato se descompone alrededor de 125 °C, el poliestireno a 105 °C, mientras que los polifenileno lo hacen a temperaturas superiores a los 500 °C, que son inferiores a las empleadas en la síntesis de materiales inorgánicos [13]. Por lo tanto, la selección adecuada del polímero es esencial para la síntesis. Además de la temperatura, se debe considerar su compatibilidad con los precursores típicos del proceso sol-gel y la naturaleza de la matriz polimérica. La presencia de grupos funcionales adecuados puede facilitar la unión entre el polímero y el componente inorgánico [55].

Un desafío significativo en la formación de materiales híbridos mediante el proceso sol-gel es el uso de ácidos o bases fuertes en las reacciones de hidrólisis y condensación del material inorgánico [57]. Estos pueden afectar los polímeros, provocando precipitación e incluso degradación a medida que avanza la reacción del material inorgánico. Esto limita la elección de polímeros. Una alternativa es sintetizar primero el material inorgánico y luego combinarlo con el componente orgánico. Otra opción es utilizar grupos funcionales adecuados para fortalecer la interfaz entre el componente inorgánico y orgánico, lo que podría mejorar las propiedades resultantes de esta unión [63], [73].

2.5 DEPÓSITOS

Los materiales a granel poseen propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas fijas, pero cambiar el tamaño de estos materiales tiene un efecto radical en sus propiedades [93]. Al reducir el grosor de un material desde una escala macro a nano, la relación superficie/volumen del material se vuelve alta, lo que provoca un cambio drástico en sus propiedades físicas y químicas [94]. Por lo tanto, un material a granel y una película delgada del mismo material tendrán diferencias extremas en sus propiedades finales [95].

Una película delgada se define como un recubrimiento de material con espesores que oscilan entre una fracción de nanómetro y una fracción de micrómetro, resultado de la condensación de cada molécula, átomo o ion de la materia [46]. La fabricación de películas delgadas es de suma importancia ya que permite minimizar el uso del material, reduciendo así los costos de los precursores y el tiempo de producción sin afectar los requisitos específicos de la aplicación. Estos requisitos pueden abarcar desde funciones como barreras de luz, reflectores, medios de almacenamiento, capas anticorrosión, capas para mejorar la adherencia, la conducción, entre otras aplicaciones importantes [59], [96].

En la actualidad, la tecnología de las películas delgadas se centra en los depósitos de materiales híbridos orgánico-inorgánicos debido a las extraordinarias propiedades que pueden surgir de las combinaciones de ambos componentes [97]. Estos recubrimientos se han depositado con éxito en diferentes sustratos, como vidrio, metal y polímero [98].

2.3.1 Depósito físico

Los depósitos físicos implican la formación de películas mediante métodos mecánicos, electromecánicos y térmicos en la superficie. Los más populares son los siguientes:

- Depósito químico en fase vapor (CVD)
- Sputtering

2.5.1.1 Depósito químico en fase vapor (CVD)

La deposición química en fase vapor (CVD) consiste en depositar una película delgada utilizando reactivos gaseosos sobre un sustrato. Este proceso se realiza en una cámara

de reacción a temperatura ambiente mediante la combinación de moléculas gaseosas [47]. Cuando un sustrato calentado entra en contacto con el gas combinado, se produce una reacción química que resulta en una fina película del producto en la superficie del sustrato, que luego se recupera y utiliza [61]. La temperatura del sustrato es un factor influyente en el proceso de CVD. Entre las ventajas del CVD se incluyen la obtención de nanopartículas altamente puras, uniformes, duraderas y resistentes [77]. Sin embargo, algunas desventajas del CVD son la necesidad de equipos especiales y la generación de subproductos gaseosos altamente tóxicos [35].

En la tabla 2.5 se resumen las ventajas y desventajas del depósito químico por fase vapor [99].

Tabla 2.5 Ventajas y desventajas de la técnica CVD.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Nanopartículas altamente puras, uniformes y con buenas propiedades.	Equipos especiales.
	Subproductos gaseosos altamente tóxicos.

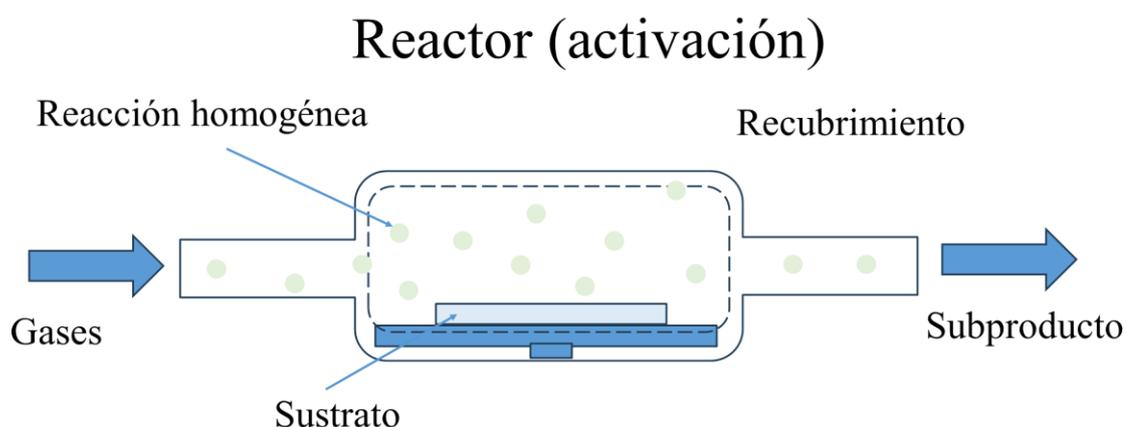


FIG. 2.7 Esquema general depósitos químico por fase vapor.

2.5.1.2 Sputtering

El sputtering es un proceso mediante el cual se depositan nanopartículas sobre una superficie al expulsar partículas de esta debido a colisiones con iones [100]. Por lo general, el sputtering implica la deposición de una fina capa de nanopartículas seguida de un proceso de recocido. Factores como el grosor de la capa, la temperatura y la

duración del recocido, el tipo de sustrato, entre otros, influyen en la forma y el tamaño de las nanopartículas resultantes [77]. Sin embargo, como todas las técnicas de depósito tienen ventajas y desventajas que se deben de tomar en cuenta para su uso, como se muestra en la tabla 2.6 [101].

Tabla 2.6 Ventajas y desventajas del sputtering

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Depósitos de películas uniformes sobre grandes áreas.	Bajas tasas de deposición
Control en el espesor.	Bajas eficiencias de ionización del plasma
Depósitos con bajas temperaturas.	Efecto de calentamiento del sustrato
Variación en los depósitos.	
Control de la velocidad de pulverización del blanco.	

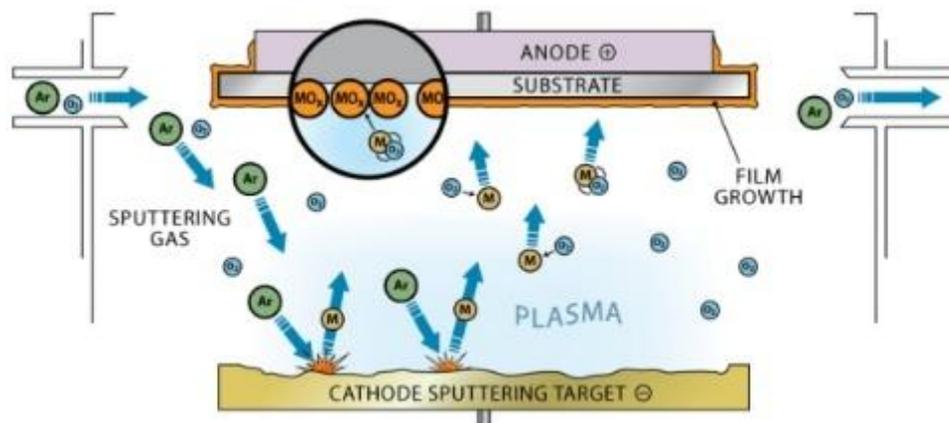


FIG. 2.9 Esquema general del sputtering.

2.5.2 Depósito químico

Las técnicas de depósito químico se basan en la transformación química de un precursor líquido en una capa densa cuando se aplica sobre un sustrato. A continuación, se presentan las técnicas químicas más utilizadas a lo largo de los años.

- Dip coating
- Depósito por baño químico (CBD)
- Spin coating

2.5.2.1 Dip coating

Dip coating o inmersión-remoción: esta técnica es la más simple y eficiente para la preparación uniforme y gruesa de películas. La técnica consta básicamente de tres etapas [71], [74]:

1-Inmersión y tiempo sumergido: el sustrato se sumerge en la solución a una velocidad constante y uniforme, y luego interactúa con la solución durante un tiempo determinado.

2-Deposición y drenaje: el sustrato se retira a una velocidad constante y uniforme, permitiendo que el exceso de material escurra para obtener un depósito húmedo.

3-Evaporación: el disolvente del fluido se evapora, lo que da lugar a la formación de una película delgada densa. Posteriormente, se somete a un tratamiento térmico para eliminar los residuos.

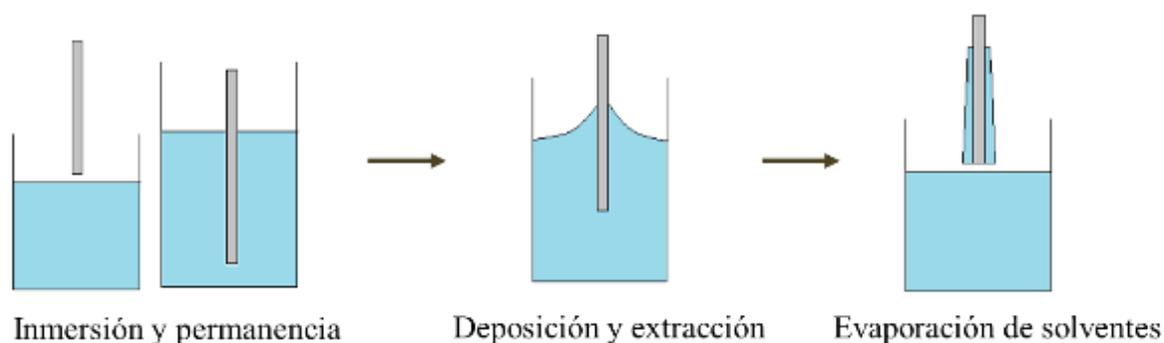


FIG. 2.12 Esquema general d sputtering.

Tabla 2.7 Ventajas y desventaja del dip coating.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
No tiene desperdicio de material.	El sustrato debe ser totalmente sumergido en la solución
Eficiente.	Los materiales de menor peso no pueden ser fácilmente recubiertos
Cualquier tipo de solución se puede aplicar.	
Rentable y no costoso.	
Es posible recubrir la parte superior e inferior de un sustrato simultáneamente.	

La calidad de la película delgada depende de varios factores, como el tamaño de las estructuras de los componentes, la reactividad de los compuestos, el tiempo de proceso de depósito, la tensión superficial del disolvente y los gradientes de tensión superficial [79], [102]. Aunque la técnica de inmersión-remoción se puede aplicar a diferentes soluciones precursoras, el uso de soluciones sintetizadas mediante el proceso sol-gel permite un mejor control del tamaño y la estructura en el depósito [97]. Las ventajas y desventajas de la técnica de inmersión-remoción en la siguiente tabla 2.6 [47], [101].

2.5.2.2 Depósito por baño químico (CBD)

La técnica de CBD se utiliza para obtener depósitos de material inorgánico. Consiste en sumergir un sustrato en una solución precursora, que a menudo es acuosa [71]. Para controlar los aspectos de crecimiento, estructura y propiedades de la película, es necesario considerar tres puntos clave [47]:

1-Química de la solución: Esto implica controlar los parámetros de la solución, como el pH, la temperatura y la composición, para obtener las fases deseadas y controlar la velocidad de deposición.

2-Efectos del sustrato: Se refiere a la adaptación de la energía superficial, la magnitud y el signo de la densidad de carga superficial, así como la hidrofilia o hidrofobicidad de un sustrato para localizar y promover la formación de películas.

3-Control del proceso: Consiste en diseñar un proceso de deposición basado en la comprensión del modo de formación de la película. Esto permite controlar la velocidad de crecimiento y la microestructura de la película depositada.

En la tabla 2.8 se muestra las ventajas y desventajas por usar esta técnica [68].

Tabla 2.8 Ventajas y desventaja del depósito por baño químico.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
No requiere de ningún equipo.	Desperdicio de precursores.
Se puede depositar en cualquier superficie.	Dificultad para sintetizar multicomponentes.
Precursores no costosos.	Difícil adherencia de solución-sustrato.

2.5.1.3 Spin coating

La técnica de spin coating implica aplicar un recubrimiento mediante la rotación y consta de tres pasos importantes [61], [71]:

1-Se agrega un exceso de material en la superficie del sustrato para garantizar un recubrimiento adecuado y prevenir problemas de evaporación antes de alcanzar el espesor deseado.

2-En la fase de aceleración (spin up), se aumenta gradualmente la velocidad de rotación hasta alcanzar la velocidad deseada. Esto provoca un adelgazamiento de la película delgada debido a la eliminación de material mediante fuerzas centrífugas.

3-En la fase de desaceleración (spin off), se inicia cuando se ha alcanzado la velocidad de rotación deseada y se ha completado el tiempo indicado de rotación, que puede variar según el material empleado y el espesor deseado de la película.

4-Evaporación de los solventes: aunque el proceso de evaporación ocurre durante todo el proceso de formación de la película delgada, al finalizar se realiza un tratamiento térmico para densificarla.

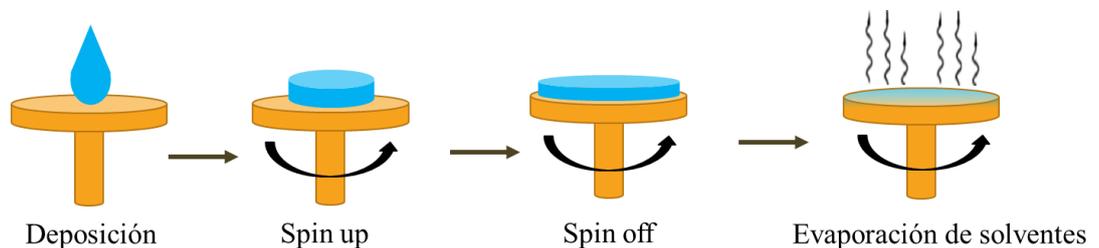


FIG. 2.14 Esquema general del spin coating.

A continuación, se muestran las ventajas y desventajas de la técnica de inmersión-remoción en la siguiente tabla 2.9:

Tabla 2.9 Ventajas y desventaja del spin coating.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Las altas velocidades de giro hacen que los tiempos de secado sean más rápidos	Desperdicio de precursores
Facilidad de obtener películas cristalinas	
Se puede ajustar fácilmente los espesores	
Recubrimiento se superficies complejas y con poco acceso	

2.5.3 Defectos en los depósitos

En la deposición de películas mediante spin coating existe la posibilidad de producir defecto o características que son causas por la técnica ya mencionada. A continuación, se menciona los defectos más comunes que se pueden presentar en los depósitos [74].

- Cometas: Estos defectos son causados por partículas contaminantes, ya sea formadas por la solución o contaminantes externos, que se adhieren a la superficie del sustrato. Esto provoca marcas que apuntan radialmente hacia afuera. Para prevenir estos defectos, es necesario utilizar una cubierta durante el proceso de depósito para reducir las fuentes de partículas.
- Estrías: Las estrías son los defectos más comunes en la formación de películas mediante spin coating. Se caracterizan por la formación de crestas radiales y variaciones de espesor debido a fuerzas capilares en desequilibrio durante el proceso de depósito, lo que provoca la evaporación del solvente.
- Marcas causadas por el succionador del equipo: Estas marcas son provocadas por el mandril de vacío u otros accesorios del equipo. Variaciones en el contacto en la parte inferior del sustrato pueden causar variaciones en el espesor del depósito en la parte superior del sustrato.

2.6 MATERIALES HÍBRIDOS EN LA ELECTRÓNICA

Durante la década de los setenta, surgió la idea de transformar dispositivos rígidos en dispositivos flexibles con el objetivo de reducir costos y tiempo. Esto condujo al desarrollo de circuito integrados a ultraescala (180 nm o incluso menores) [68]. Como resultado, se produjeron cambios en los materiales debido a que ya no cumplían sus funciones o no eran adecuados para ciertas aplicaciones. Se implementaron nuevas alternativas como [103]:

- Reemplazar el cobre por aluminio en las líneas de conducción entre los circuitos.
- Realizar simulaciones para obtener información sobre los efectos de las dimensiones de los materiales.
- Desarrollar materiales alternativos con constante dieléctrica superior (k) para sustituir dióxido de silicio (SiO_2).

Además, los materiales dieléctricos debían cumplir otros requisitos, como alta estabilidad térmica, alta resistencia mecánica, baja concentración iónica y baja absorción de humedad. Por lo tanto, surgieron diversas alternativas, entre las cuales se destacaron los polímeros debido a sus excelentes propiedades mecánica y fisicoquímica, como buena estabilidad térmica, buenas propiedades eléctricas, resistencia a la intemperie y facilidad de procesamiento [104].

Por otro lado, los dieléctricos inorgánicos de alta constante dieléctrica son compuestos esenciales que ofrecen alta movilidad de portadores, la capacidad de modular el band gap, una variedad de propiedades magnéticas y dieléctricas, además de estabilidad térmica y mecánica, aunque no siempre son estables. Por otra parte, los materiales híbridos que es la unión entre los componentes pueden mejorar la interfaz, dar lugar a fenómeno nuevo, como la mejora de la interfaz entre los componentes.

En el desarrollo de la tecnología, los materiales híbridos han tenido un impacto significativo en diversas áreas de la electrónica debido a las características que ofrecen. Estos materiales híbridos se clasifican en dos tipos principales [103]:

- El material híbrido donde el material inorgánico (nano-cristales, coloides, polioxometalatos) están embebidos en una matriz polimérica, se aprovecha la procesabilidad y baja densidad del material orgánico junto con la alta

durabilidad mecánica y las propiedades eléctricas bien definidas del material inorgánico.

- El material híbrido donde el material inorgánico y orgánico están interpenetrados.

2.6.1 Capacitor MIM

El capacitor es un dispositivo electrónico pasivo capaz de almacenar carga eléctrica durante un período de tiempo determinado [105]. Cuando se aplica una corriente directa al capacitor, se comporta como un circuito abierto [17]. En cambio, cuando se utiliza corriente alterna, su reactancia disminuye a medida que aumenta la frecuencia. Se emplea en diversas aplicaciones debido a su baja capacitancia parásita y a la baja resistividad de sus electrodos [89].

Un capacitor tipo MIM (metal-aislante-metal) está compuesto por dos electrodos o placas metálicas paralelas separadas por aire o un material dieléctrico [106]. Cuando se introduce un dieléctrico en el capacitor y se aplica un voltaje entre los electrodos, se generan movimientos dipolares en todo el material, lo que resulta en una densidad de carga superficial en ambos lados del material dieléctrico [28].

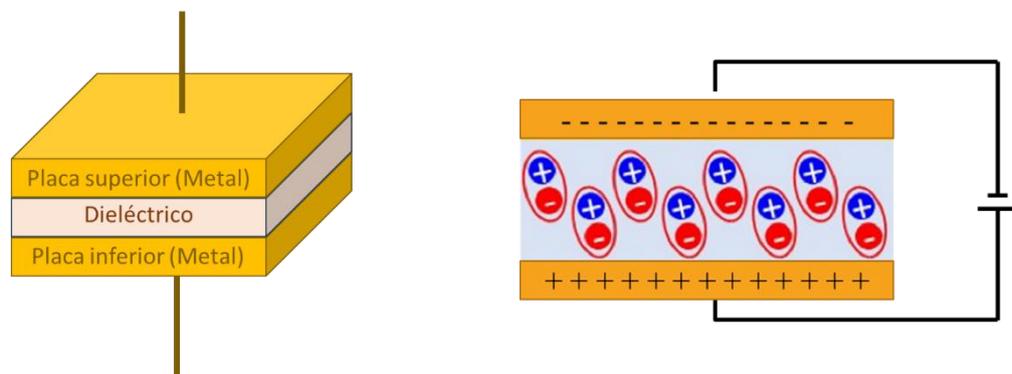


FIG. 2.16 Esquema general del capacitor MIM (metal-aislante-metal) y su funcionamiento.

Como se mencionó anteriormente, el capacitor tiene la capacidad de almacenar carga a un voltaje determinado. Esta capacidad se denomina capacitancia (C) y se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C = \frac{q}{V}$$

Ecuación 2.1

Donde C representa la capacitancia, Q la carga y V el voltaje aplicado en el capacitor. La unidad de capacitancia en faradios se representa con la letra "F" (Coulombs/Volt). Si el capacitor utiliza un material dieléctrico, se utiliza la siguiente fórmula [107]:

$$C = k \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde k es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.85×10^{-12} F/m), A es el área de la placa o electrodo, y d es el espesor del dieléctrico. Al aumentar el área de la placa o disminuir el espesor, se incrementará la capacitancia del capacitor.

2.6.1.1 Dieléctrico

En presencia de un campo eléctrico, los materiales dieléctricos exhiben dos respuestas principales [108]. En primer lugar, generan un flujo de corriente, aunque este es considerablemente menor en comparación con los materiales conductores. En segundo lugar, provocan el desplazamiento de cargas de su posición de equilibrio, lo que resulta en la polarización dieléctrica. Por lo tanto, se define como un material dieléctrico aquel que no conduce electricidad y solo pueden polarizarse bajo la influencia de un campo eléctrico [109].

Estos materiales dieléctricos se caracterizan por varios parámetros fundamentales, siendo uno de ellos la constante dieléctrica (k), también conocida como permitividad relativa. Esta cantidad adimensional describe como un campo eléctrico afecta a un material dieléctrico, y dé como resultado, una polarización en sus moléculas. La permitividad de un material [11], se compara con la permitividad del vacío (8.85×10^{-12} F/m) para calcular la constante dieléctrica de la siguiente manera:

$$k = \epsilon / \epsilon_0 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Otro parámetro importante es la resistividad dieléctrica ($\Omega \cdot m$), que se refiere a la capacidad de un material dieléctrico para permitir el paso de corriente debido a la presencia de cargas libres en el material. La temperatura y la presencia de impurezas pueden influir en este parámetro [30].

Un tercer factor característico de los dieléctricos es la relajación dieléctrica, que implica un retraso en la respuesta del material a un campo eléctrico alternante. Esto a menudo conduce a la pérdida dieléctrica ($\tan \delta$), que se utiliza para medir la relajación dieléctrica. Se calcula mediante la relación entre la parte imaginaria (k'') y la parte real (k') de la constante dieléctrica, y se expresa mediante la siguiente fórmula[100]:

$$\tan \delta = \frac{k''}{k'} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Además de la constante dieléctrica, es crucial considerar la pérdida en un material dieléctrico. Esta se expresa mediante la constante dieléctrica imaginaria (k'') y la constante dieléctrica real (k'). Un material dieléctrico con una baja pérdida es óptimo para su uso en dispositivos eléctricos, ya que minimiza la disipación de energía [110].

También es importante tener en cuenta los mecanismos de corriente de fuga en los dieléctricos. Idealmente, un dieléctrico debería comportarse como un aislante perfecto con una conductividad extremadamente baja en el rango de 10^{-20} a $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, en la realidad, los dieléctricos tienen una resistividad finita y permiten el paso de corriente (I) cuando se aplica un voltaje (V) a través de ellos [10]. Esta corriente se vuelve significativa cuando se aplica un campo eléctrico más fuerte, y se atribuye a varios mecanismos de conducción en los materiales dieléctricos [29].

En general, los mecanismos responsables del flujo de corriente a través de un dieléctrico libre de impurezas son el mecanismo de Poole-Frenkel y el túnel de Fowler-Nordheim. En el mecanismo de Poole-Frenkel, la densidad de corriente (J) está relacionada con constantes (C_1 , C_2 , y E_0), la carga (q), la altura de la barrera (Φ_B), el campo eléctrico (E), la constante de Boltzmann (k), y la temperatura (T) en Kelvin. Este mecanismo se debe a la excitación de electrones atrapados en la banda de conducción y suele observarse en materiales dieléctricos dañados. En el primer tipo, la densidad de corriente J viene dada por [107]:

$$J = C_1 E \exp \left[-q \left(\Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_r}} \right) / kT \right] \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Y para Fowler-Nordheim es dada por [111]:

$$J = C_2 E^2 \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right)$$

Ecuación 2.6

Por otro lado, el mecanismo de túnel de Fowler-Nordheim está asociado al paso de electrones desde el nivel de Fermi de un metal hacia la banda de conducción o valencia de un semiconductor. Esto puede crear trampas debido a defectos en el óxido o impurezas en baja concentración [23], [111].

Además de los mencionados mecanismos de Poole-Frenkel y túnel de Fowler-Nordheim, es importante destacar la presencia de otros mecanismos de conducción en los materiales dieléctricos, como los saltos iónicos, la conducción limitada por cargas espaciales y el efecto Schottky [23]. Estos diferentes mecanismos de corriente de fuga exhiben una dependencia con respecto al voltaje y la temperatura.

La densidad de corriente de fuga se define como la tensión máxima que un material dieléctrico puede resistir sin que se produzcan corrientes de fuga, y se expresa en unidades de corriente por unidad de superficie (A/cm²) [112]. Cuando la corriente de fuga supera este umbral, el dieléctrico se rompe y se descarga eléctricamente. La capacidad de un material dieléctrico para resistir esta corriente de fuga sin romperse se denomina rigidez dieléctrica [113], [114]. El valor de la rigidez dieléctrica puede estar influenciado por la geometría de la muestra, la forma de los electrodos utilizados y el método de prueba empleado. Se expresa en unidades de voltios por centímetro (V/cm) [115].

2.6.1.2 Polarización

Cuando un material dieléctrico se expone a un campo eléctrico, las cargas se acumulan en las superficies externas del material o, en otras palabras, se forman dipolos en su interior que se orientan en contra del campo eléctrico exterior. Un dipolo consiste en un par de cargas con signos opuestos separadas por una distancia que contribuye a la polarización total del material [21]. Por lo tanto, los mecanismos de polarización dieléctrica nos indican cómo reaccionan las especies cargadas en un campo eléctrico. Existen cuatro tipos de polarización, que son los siguientes [107]:

- Polarización electrónica: Su frecuencia de operación es de alrededor de 10¹⁵ Hz y ocurre cuando un campo eléctrico interactúa con los átomos, lo que provoca

que la nube electrónica y los núcleos atómicos se desplacen en direcciones opuestas, generando un dipolo eléctrico inducido.

- Polarización iónica: Responde a frecuencias de aproximadamente 10^{12} Hz y se produce en moléculas formadas por átomos con cargas positivas y negativas. Estas cargas se desplazan en direcciones opuestas, lo que da lugar a una polarización inducida. Esta polarización depende de las cargas eléctricas de los átomos o iones y de la masa de los átomos, que es mayor que la de los electrones.
- Polarización orientacional: Opera en un rango de frecuencia de 10^8 - 10^{10} Hz y se produce cuando hay momentos dipolares permanentes en los materiales. Al aplicar un campo eléctrico, estos dipolos permanentes se orientan en la dirección del campo, aunque están restringidos debido a su anclaje a la molécula. El tiempo que tardan en orientarse los dipolos eléctricos se denomina tiempo de relajación, y depende de factores como la masa y el volumen de los dipolos, la frecuencia y la temperatura.
- Polarización interfacial: Opera a bajas frecuencias de 10^6 - 10^3 Hz y ocurre cuando hay acumulación de cargas en interfaces de materiales heterogéneos que presentan diferentes valores de permitividad dieléctrica y conductividad. Este tipo de polarización también afecta a cargas unidas o libres.

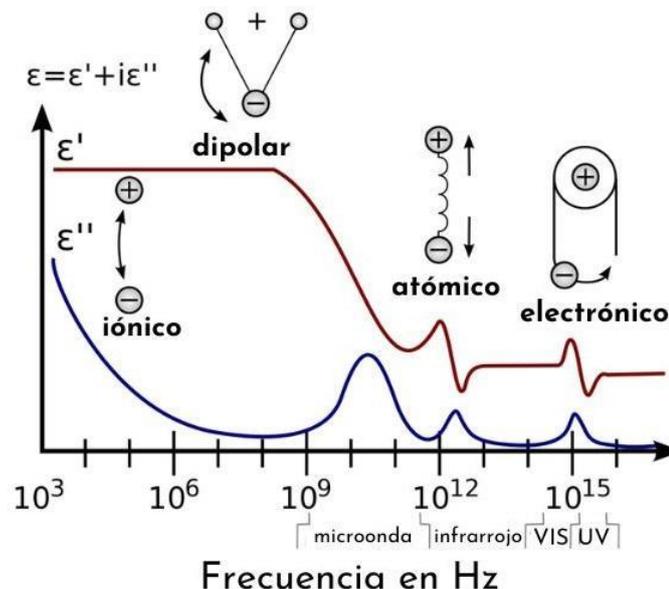


FIG. 2.19 Tipos de polarización.

La polarización electrónica e iónica se asocia con el fenómeno de resonancia eléctrica, que absorbe la máxima energía cuando la frecuencia de excitación coincide con la frecuencia natural del sistema. En cambio, la polarización orientacional e interfacial se relaciona con la relajación eléctrica, que depende del equilibrio termodinámico y se produce cuando algunas de las variables del sistema han sido modificadas internamente [115].

2.6.2 Transistores de Película Delgada (TFT)

Los transistores, comúnmente conocidos como TFT (Transistores de Película Delgada), son componentes ampliamente utilizados en la electrónica moderna. Estos dispositivos electrónicos controlan el flujo de corriente eléctrica o la tensión en un circuito y funcionan como interruptores electrónicos [116]. Para su correcto desempeño, es esencial que estos dispositivos cumplan con ciertas características deseables, que incluyen una alta velocidad de conmutación, un bajo consumo de energía, una alta relación de apertura, buena flexibilidad y un rendimiento eléctrico confiable. Por lo tanto, es fundamental diseñar cuidadosamente los materiales que constituyen los TFT para que puedan funcionar de manera efectiva incluso bajo tensiones mecánicas [117].

2.6.2.1 Estructura de los TFT (Transistores de Película Delgada)

Un transistor de película delgada (TFT) está compuesto por varias capas de material, que incluyen [118] [68]:

- **Capa Conductora:** Esta capa se utiliza como electrodos o contactos eléctricos para la compuerta, la fuente y el drenaje, conocidos como gate, source y drain en inglés, respectivamente. Para que los electrodos funcionen de manera eficiente, deben tener una buena conductividad, una superficie lisa, una función de trabajo definida y ser fáciles de depositar a bajas temperaturas. Esto se ha logrado mediante la técnica de pulverización de metales, utilizando materiales como oro (Au), aluminio (Al), cobre (Cu), plata (Ag) o cromo (Cr).
- **Capa Dieléctrica:** Esta capa permite la acumulación de cargas entre la capa semiconductor y los electrodos. Por lo tanto, debe cumplir varios requisitos, como tener espesores reducidos, alta constante dieléctrica para lograr una alta capacitancia y reducir el consumo de energía, una alta

densidad de la capa para minimizar la corriente de fuga y reducir los sitios defectuosos, baja rugosidad y una buena interfaz entre el dieléctrico y el semiconductor. Estas características son esenciales para evitar la presencia de trampas superficiales en la interfaz que puedan afectar negativamente el rendimiento del dispositivo. Se han investigado diversos materiales inorgánicos con alta constante dieléctrica, como HfO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 , para su uso como capa dieléctrica en transistores. Sin embargo, estos materiales se aplican en dispositivos electrónicos flexibles, lo que limita las temperaturas de procesamiento del material inorgánico. También se han utilizado materiales orgánicos, como polifenol de vinilo (PVP), alcohol polivinílico, polimetilmetacrilato (PMMA), poliamida (PI) y poliestireno (PS), debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, en transistores orgánicos. Además, se ha optado por la combinación de componentes orgánicos e inorgánicos como capa dieléctrica, ya que la fase inorgánica proporciona una alta capacitancia y una baja densidad de corriente de fuga, mientras que la fase orgánica mejora las propiedades mecánicas y permite su depósito a temperaturas más bajas.

- **Capa Semiconductora:** Esta capa es responsable de modular el transporte de cargas, ya sean electrones (tipo n) o huecos (tipo p). Los semiconductores tipo n se utilizan ampliamente como capa semiconductora en los transistores debido a su alta estabilidad en el medio ambiente, la fuerza de unión iónica y su alta movilidad de efecto de campo, además de su alta transparencia óptica. Algunos ejemplos incluyen a-IGZO, In_2O_3 e IZO. Además de los semiconductores de óxidos, también se utilizan ampliamente los semiconductores calcogenuros metálicos, como sulfuro de cadmio (CdS), seleniuro de cadmio (CdSe) y sulfuro de plomo (PbS), debido a su simplicidad, bajo costo y afinidad con varios materiales dieléctricos a bajas temperaturas.

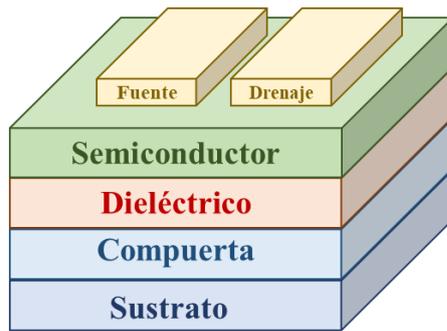


FIG. 2.22 Esquema general del transistor.

Con estos materiales, se pueden formar varias estructuras según la posición de los electrodos, las cuales son[12]:

Top gate top contact (TGTC).

Top gate bottom contact (TGBC).

Bottom gate top contact (BGTC).

Bottom gate bottom contact (BGBC).

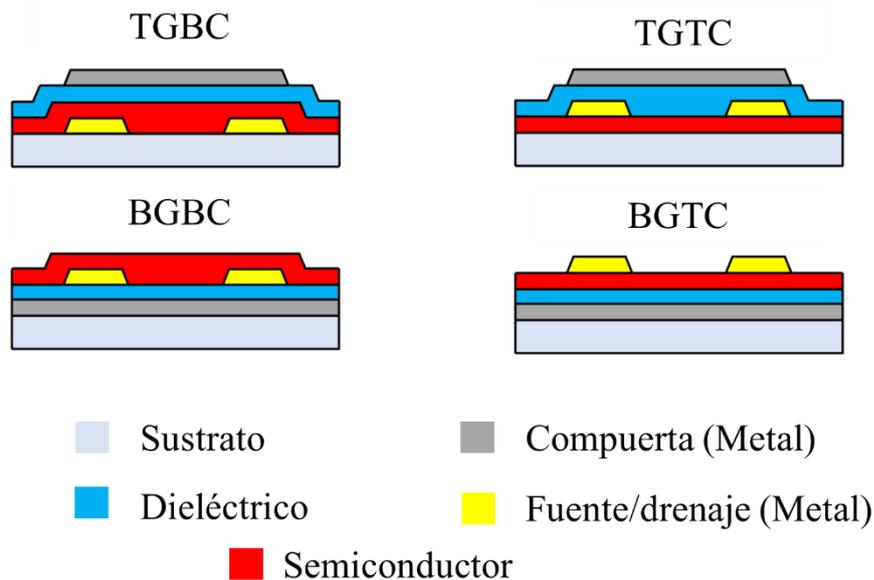


FIG. 2.25 Estructuras de los transistores (TFT).

La estructura de los transistores tiene un impacto significativo en el rendimiento del dispositivo. Las configuraciones TGBC y BGTC constan de una capa semiconductor entre el dieléctrico y los contactos de fuente/drenaje (source/drain) y tienen una configuración escalonada. Por otro lado, las estructuras BGBC y TGTC colocan la capa

dieléctrica y los contactos de fuente/drenaje a la misma distancia que el semiconductor, y tienen una configuración coplanar [101].

Los transistores con configuración escalonada ofrecen un mayor contacto, lo que resulta en una mayor área de inyección de carga. La capa dieléctrica y los electrodos pueden proporcionar un efecto de encapsulamiento a la capa semiconductor, protegiéndola del entorno [119]. Además, los electrodos pueden depositarse mediante procesos de impresión. En comparación, los transistores con configuración coplanar tienen una menor resistencia de contacto, ya que el metal de los electrodos puede penetrar en el semiconductor [14].

Sin embargo, en la práctica, la elección de la estructura del transistor depende de los requisitos y condiciones de fabricación del dispositivo.

2.6.2.2 Funcionamiento

El funcionamiento del transistor se basa en su polarización. Cuando el transistor está apagado, la polarización es nula ($V_{GS}=0$), lo que significa que no fluye corriente a través del dispositivo. Para encender el transistor, se requieren voltajes independientes en el contacto de la fuente (conectado a tierra) y la puerta, llamados V_{GS} , y en el contacto fuente-drenaje, llamado V_{DS} , para modular la corriente fuente-drenaje (I_{DS}) [107].

Si el voltaje aplicado entre V_{GS} es positivo, el transistor utiliza un semiconductor tipo n (electrones), mientras que, si el voltaje V_{GS} es negativo, el transistor utiliza un semiconductor tipo p (huecos) [120].

Cuando se utiliza un semiconductor tipo n, el voltaje positivo del electrodo fuente-compuerta (V_{GS}) polariza electrostáticamente la capa dieléctrica, lo que provoca que los electrones se acumulen en la interfaz dieléctrico-semiconductor. Esto crea un canal entre los electrodos metálicos fuente y drenaje que permite que fluya la corriente fuente-drenaje (I_{DS}) [25].

Por otro lado, cuando se utiliza un semiconductor tipo p, el voltaje negativo del electrodo fuente-puerta (V_{GS}) repele los electrones libres de la interfaz dieléctrico-semiconductor, lo que reduce la densidad de cargas libres en el canal del transistor y disminuye la conductancia del canal. Para obtener un régimen de acumulación (canal conductor), se aplica una polarización negativa, y para el régimen de agotamiento, se utiliza una polarización positiva en el electrodo de la puerta [29], [41].

Además, los electrodos de drenaje y fuente son bandas metálicas largas que se encuentran paralelas a una distancia L , conocida como la longitud del canal, y la distancia de superposición de las cargas entre los electrodos de drenaje y fuente se define como el ancho del canal, W [29], [41].

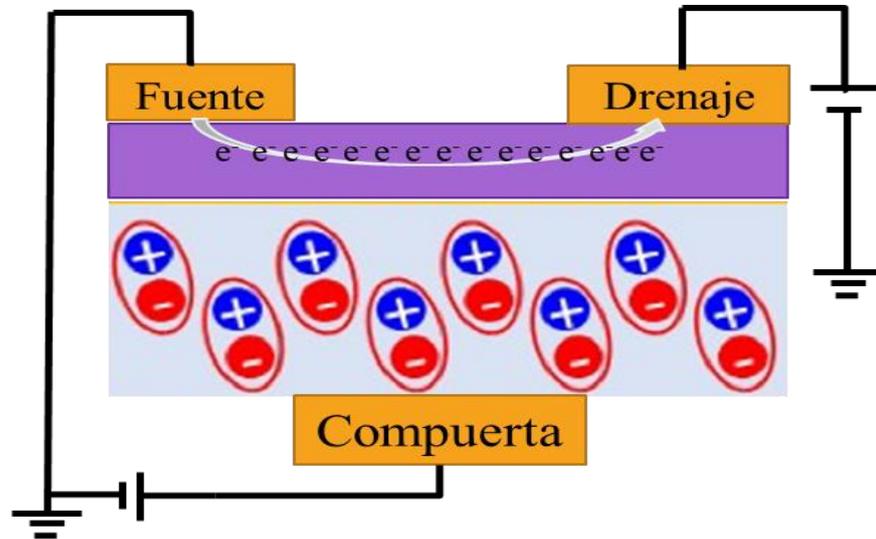


FIG. 2.28 Funcionamiento del transistor.

2.6.2.3 Parámetros

El análisis de un transistor implica el estudio de dos curvas características clave: la curva de salida y la de transferencia. En la curva de salida, se registra la corriente fuente-drenaje (I_{DS}) frente al voltaje fuente-drenaje (V_{DS}) en diferentes niveles de voltaje de fuente-compuerta (V_{GS}). En cambio, en la curva de transferencia, se mide la relación entre la corriente fuente-drenaje y el voltaje fuente-compuerta (V_{GS}) en diferentes niveles de voltaje fuente-drenaje (V_{DS}) [96].

Para comprender estas curvas, primero necesitamos algunos conceptos fundamentales. Para esta explicación, usaremos un transistor con una capa semiconductor tipo n. Cuando se aplica un voltaje positivo a V_{GS} , esto induce la polarización del dieléctrico y provoca la acumulación de electrones en la interfaz dieléctrico-semiconductor, lo que crea un canal conductor entre los electrodos metálicos de fuente y drenaje que permite la corriente fuente-drenaje (I_{DS}) fluya a través del canal [121].

Si se utiliza un semiconductor tipo n, cuando $V_{DS} < V_{GS} - V_T$ (tensión umbral), los portadores de carga en el canal se distribuyen uniformemente, lo que se conoce como el régimen lineal, y se expresa mediante la siguiente ecuación [89]:

$$I_{DS\ lin} = \frac{W}{L} \mu C \left\{ (V_{GS} - V_T) - \frac{V_{DS}}{2} \right\} V_{DS} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$I_{DS\ lin}$ = corriente de drenaje/fuente en el régimen lineal

W = ancho del canal

L = largo del canal

C = capacitancia del dieléctrico

μ = movilidad de efecto de campo

V_{GS} = voltaje de fuente-compuerta

V_T = voltaje umbral

V_{DS} = voltaje de fuente/drenaje

A medida que V_{DS} aumenta, I_{DS} comienza a desviarse del comportamiento lineal, lo que se denomina comportamiento sublineal. Cuando la carga se reduce cerca del electrodo de drenaje y se acerca a cero, se forma el punto de estrangulamiento. Más allá de este punto, la corriente del canal entra en el régimen de saturación y se expresa mediante la siguiente ecuación [16]:

$$I_{DS\ sat} = \frac{W}{2L} \mu C (V_{GS} - V_T)^2 \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde:

$I_{DS\ sat}$ = corriente de drenaje/fuente en el régimen de saturación

W = ancho del canal

L = largo del canal

C = capacitancia del dieléctrico

μ = movilidad de efecto de campo

V_{GS} = voltaje de compuerta-fuente

V_T = voltaje umbral

Los parámetros clave que se obtienen de estas curvas de transferencia y salida son [15]:

1. Movilidad de efecto de campo (μ): Este parámetro es especialmente importante ya que está correlacionado con la velocidad de conmutación y la relación encendido/apagado del transistor. Se puede calcular tanto en el régimen lineal como en el de saturación.
2. Relación I_{ON}/I_{OFF} : Esta relación se obtiene en la zona subumbral de la curva de transferencia y representa la relación entre la corriente OFF mínima y la corriente ON. Una mayor relación I_{ON}/I_{OFF} indica un mejor control en el encendido y apagado del dispositivo.
3. Oscilación de subumbral (SS): Este parámetro mide la velocidad con la que el transistor pasa del estado OFF al estado ON y se expresa en V/dec (voltaje/década). Se calcula utilizando una ecuación que involucra la constante de Boltzmann, la temperatura y las capacitancias del dieléctrico de la puerta, los estados de trampa y la capa de agotamiento del canal.

$$SS = \left(\frac{d \log(I_{DS})}{d(V_G)} \right)^{-1} \approx \ln(10) \frac{kT}{q} \left(1 + \frac{C_T + C_{DL}}{C_i} \right) \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Donde:

k = constante de Boltzmann

T = temperatura en K

q = carga electrónica

C_i = capacitancia por área de la capa dieléctrica de la puerta

C_T = estados de trampa

C_{DL} = capa de agotamiento del canal

4. Voltaje umbral (V_T): Se obtiene del gráfico de la raíz cuadrada de la corriente en función del voltaje de la puerta ($I_{DS}^{1/2}$ - V_{GS}), ajustando una línea recta para determinar el voltaje umbral.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo, se mencionan los reactivos, cristalería, equipos de caracterización y las condiciones que se usaron para el análisis del material. Asimismo, se exponen detalladamente la síntesis de los materiales híbridos de ZrO₂-PS y TiO₂-PS, el depósito de las soluciones híbridas, como también, la fabricación de capacitores y transistores.

3.1 MATERIAL REQUERIDO

3.1.1 Reactivos

En la tabla 3.1 se encuentran los reactivos que se emplearon en la síntesis de los materiales híbridos de ZrO₂-PS y TiO₂-PS, además, proporciona los siguientes datos: pureza, marca y etiqueta.

Tabla 3.1 Información de los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales híbridos.

PRECURSORES			
NOMBRE	PUREZA	MARCA	ETIQUETA
Propóxido de zirconio	70 %	sigma-aldrich	Zr(OPr) ₄
Butóxido de titanio	97 %	sigma-aldrich	Ti(OBu) ₄
Monómero de estireno	99.5 %	sigma-aldrich	ST
3-(trimetoxisilil)propil metacrilato	98 %	sigma-aldrich	TMSPM
SOLVENTES			
Etanol anhidro	99.9 %	sigma-aldrich	EtOH
Agua desionizada	100 %	FagaLab	H ₂ O
CATALIZADOR			
Ácido nítrico	70 %	sigma-aldrich	HNO ₃
Ácido clorhídrico	68 %	sigma-aldrich	HCl
ANTI-INHIBIDOR			
Hidróxido de sodio	97 %	FagaLab	NaOH
INICIADOR			
Peróxido de benzoílo	97 %	sigma-aldrich	BPO

3.1.2 Cristalería

En la tabla 3.2, se muestra la cristalería usada en la síntesis de los materiales híbridos.

Tabla 3.2 Cristalería.

PIEZA	NOMBRE
5	Vaso de precipitado de 50 ml.
2	Pipeta graduada de 10 ml 1/10
2	Pipeta graduada de 1 ml 1/10
3	Pipeta graduada de 5 ml 1/10
2	Bomba de pipeta de 10 ml
1	Bomba de pipeta de 2 ml
5	Agitadores magnéticos
2	Espátula
1	Pinzas
1	Cortavidrio
2	Charola polietileno para pesar
3	Micropipeta de 1 ml
1 paq.	Filtro de papel #40

3.1.3 Sustratos

Los sustratos que se utilizaron para la elaboración de las películas híbridas delgadas de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS son los siguientes:

- Sustratos de vidrio corning.
- Sustrato de vidrio recubierto con ITO.

3.2 INFRAESTRUCTURA Y EQUIPO

En la Universidad Autónoma de Sinaloa en la Facultad de Ingeniería Mochis (FIM) se tuvo acceso al laboratorio de química, el cual, cuenta con el equipo adecuado para la síntesis de los materiales híbridos y la elaboración de los depósitos. En el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional unidad Querétaro (CINVESTAV) se aprobó la entrada a los siguientes laboratorios:

procesamiento químico de películas, LIDTRA, películas delgadas y recubrimientos, donde, fue posible la elaboración de películas híbridas delgadas, la fabricación de capacitores y transistores, como también, las caracterizaciones de los materiales híbridos, películas delgadas híbridas y mediciones eléctricas. Los equipos de caracterización utilizados en esta tesis son los siguientes:

- FT-IR (ALPHA FT-IR, BRUKER VERTEX SERIES).
- SEM (JOEL JSM-7610F).
- AFM (Di-Veeco Nanoscope IV Instrument).
- Ángulo de contacto (VCA OPTIMA-VIDEO CONTACT ANGLE SYSTEM MODELO S/N).
- Transmitancia y reflectancia (FILMTEK 3000 THIN FILM METROLOGY SYSTEM FROM SCIENTIFIC COMPUTING INTERNATIONAL).
- C-V (HP4284A, Hewlett Packard C-V analyzer).
- I-V (4200 keithley semiconductor parameter analyzer).
- Leica INM 200 Optical Microscope.

3.3 EXPERIMENTACIÓN

La síntesis de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS se realizó mediante el proceso sol-gel de baja temperatura. Inició con la preparación simultánea de los componentes individuales que lo constituyen, para luego, mezclar y formar una solución híbrida. Esto se describió en las siguientes partes.

3.3.1 Preparación de la parte orgánica

En la preparación de la parte orgánica (poliestireno) de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS se utilizó monómero de estireno (ST). Este reactivo cuenta con una cantidad de 10-15 ppm de 4-terc-butilcatecol (4-TBC) el cual, evita la polimerización del ST en almacenamiento. Por lo que, en la etapa inicial de la polimerización de radicales libres es deseable la eliminación del inhibidor, por tal motivo, se dejó en agitación por 30 minutos con grageas de hidróxido de sodio (NaOH) a una relación molar de 1:0.11 (ST: NaOH). Después de ese tiempo, la solución orgánica se filtra mediante papel filtro #40, donde, los residuos de NaOH absorben 4-TBC. Posteriormente, el ST libre del inhibidor se le añade peróxido de benzoílo (BPO) a una relación molar de 1:0.0006 (ST:BPO) para ser agitado por 30 minutos. De esta manera, los radicales libres del BPO interactúan con los dobles enlaces del ST, es decir, el radical libre de BPO descompone el doble enlace (C=C) que se encuentra en el ST, el cual, al unirse forma un nuevo radical que continúa con la propagación de la pre-polimerización. Por lo tanto, el electrón desapareado se asocia a otras moléculas del monómero y continua con el crecimiento de la cadena.

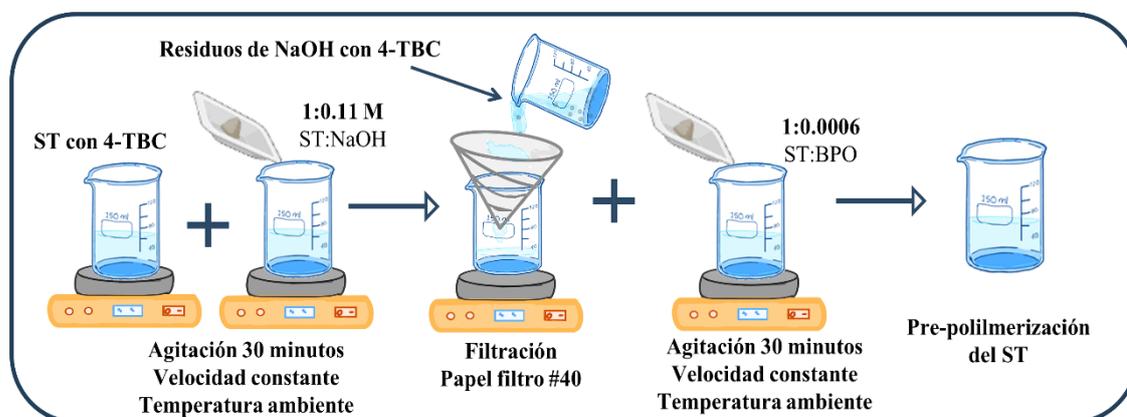


FIG. 3.1 Esquema de la síntesis del estireno (ST).

3.3.2 Preparación de la parte inorgánica

En la preparación de la parte inorgánica de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS, se utilizaron propóxido de zirconio ($Zr(OPr)_4$) y butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$), respectivamente. Se usó la misma metodología para la elaboración de la síntesis del dióxido de zirconio (ZrO_2) y del dióxido de titanio (TiO_2). Comienza con la adición del propóxido de zirconio ($Zr(OPr)_4$) o butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$) en el etanol anhidro (EtOH), posteriormente, se le agregó ácido nítrico (HNO_3) a una relación molar de 1:30:1 ($Zr(OPr)_4$ o $Ti(OBu)_4$: EtOH: HNO_3), por lo que, se sometió en agitación por 30 minutos a una velocidad constante y temperatura ambiente para promover la hidrólisis y así obtener una solución homogénea y con buena dispersión, dando como resultado, la hidrólisis de los precursores inorgánicos.

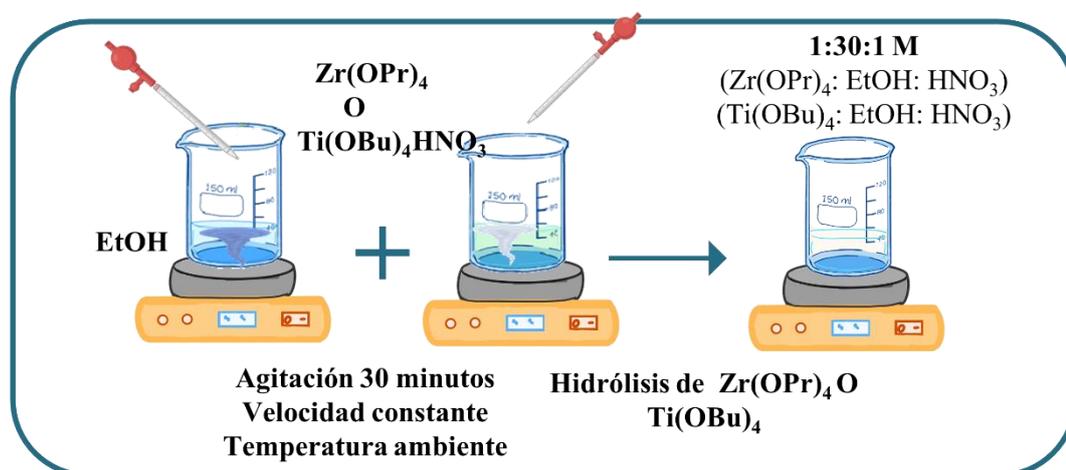


FIG. 3.4 Esquema de la síntesis del propóxido de zirconio ($Zr(OPr)_4$) y butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$).

3.3.3 Preparación del agente acoplante

En la preparación del agente acoplante de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS, se utilizó 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato (TMSPM) en el cual, se añadió etanol anhidro (EtOH) y agua desionizada (H_2O) con una relación molar de 1:1:6 (TMSPM: EtOH: H_2O) se dejó en agitación por 30 minutos a una velocidad constante y temperatura ambiente se tiene como producto una solución inmiscible, por lo tanto, al añadir gotas de ácido clorhídrico (HCl) se observó una solución homogénea, el cual, indica que se promueve la hidrólisis de la parte inorgánica del agente acoplante.

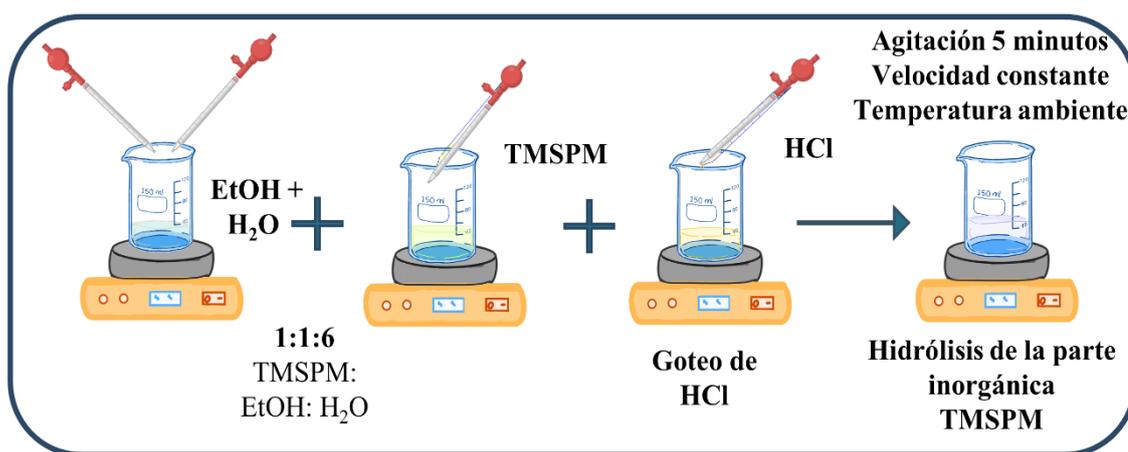


FIG. 3.7 Esquema de la síntesis del agente acoplante (TMSPM).

3.3.4 Preparación de los materiales híbridos

Para elaborar los materiales híbridos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS, se usaron las fuentes precursoras individuales previamente preparadas. Se comienza con la incorporación del agente acoplante (TMSPM) y el precursor del material inorgánico, ya sea, la hidrólisis de propóxido de zirconio ($Zr(OPr)_4$) o butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$), se deja en agitación por cinco minutos para luego, incorporar el estireno pre-polimerizado en la solución, donde se deja en agitación por treinta minutos para obtener soluciones híbridas homogéneas. Por último, se hizo un envejecimiento por 24 horas para aumentar la viscosidad y sea posible la obtención de películas híbridas.

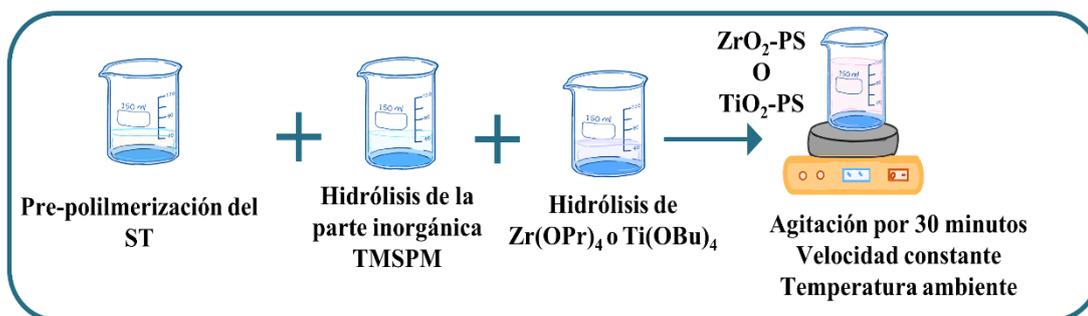


FIG. 3.10 Esquema de la síntesis de los materiales híbridos de ZrO₂-PS y TiO₂-PS.

Tabla 3.3 Trabajo realizado. FIG. 3.11 Esquema de la síntesis de los materiales híbridos de ZrO₂-PS y TiO₂-PS.

3.3.5 Condiciones de los materiales híbridos

Para estudiar el comportamiento del ZrO₂-PS y TiO₂-PS como material híbrido se variaron las relaciones molares de la parte inorgánica (Zr(OPr)₄ o Ti(OBu)₄) y agente acoplante (TMSPM) de los sistemas ya mencionados, es decir, primero se varió los precursores de la parte inorgánica (Zr(OPr)₄ o Ti(OBu)₄) manteniendo constante las relaciones molares del agente acoplante (TMSPM) y la parte orgánica (ST), en las siguientes series se mantuvo constante la parte inorgánica (Zr(OPr)₄ o Ti(OBu)₄) y la parte orgánica (ST), donde, se varió el agente acoplante (TMSPM), como se menciona en la tabla 34.3, donde se obtiene un total de 12 soluciones híbridas. Se definió de esta manera las relaciones molares debido que se desea evaluar la cantidad del precursor inorgánico necesario para seguir con buenas propiedades del material inorgánico sin verse afectado la parte orgánica del material híbrido y en el siguiente caso, se varió el agente acoplante para evaluar la mínima cantidad de concentración molar necesaria para que pueda interactuar ambos componentes. Para estudiar las soluciones híbridas como películas delgadas fueron aplicadas sobre sustratos de vidrio y sustrato ITO/vidrio, en el cual, se obtuvieron alrededor de 24 películas delgadas. Donde se evaluarán las propiedades físicas, además, se usaron como capa dieléctrica en capacitores y transistores.

Tabla 3.3 Trabajo realizado.

ETIQUETA	RELACIONES MOLARES			SUSTRATOS	ETIQUETA	RELACIONES MOLARES			SUSTRATOS
	Ti(OBu) ₄	TMPSM	PS			Ti(OBu) ₄	TMPSM	PS	
TiO ₂ -PS1	1	0.25	0.25	Vidrio y ITO/vidrio	TiO ₂ -PS4	1	0.75	1	Vidrio y ITO/vidrio
TiO ₂ -PS2	0.75	0.25	0.25	Vidrio y ITO/vidrio	TiO ₂ -PS5	1	0.5	1	Vidrio y ITO/vidrio
TiO ₂ -PS3	0.50	0.25	0.25	Vidrio y ITO/vidrio	TiO ₂ -PS6	1	0.30	1	Vidrio y ITO/vidrio
ETIQUETA	Ti(OBu) ₄	TMPSM	PS	SUSTRATOS	ETIQUETA	Ti(OBu) ₄	TMPSM	PS	SUSTRATOS
ZrO ₂ -PS1	1	0.25	0.25	Vidrio y ITO/vidrio	ZrO ₂ -PS4	1	0.75	1	Vidrio y ITO/vidrio
ZrO ₂ -PS2	0.75	0.25	0.25	Vidrio y ITO/vidrio	ZrO ₂ -PS5	1	0.5	1	Vidrio y ITO/vidrio
ZrO ₂ -PS3	0.5	0.25	0.25	Vidrio y ITO/vidrio	ZrO ₂ -PS6	1	0.30	1	Vidrio y ITO/vidrio

3.4 DEPÓSITOS DE PELÍCULAS DELGADAS

3.4.1 Limpieza de sustratos

Antes de empezar los depósitos de las soluciones híbridas de ZrO₂-PS y TiO₂-PS, se llevó a cabo la limpieza de sustratos con el fin de prevenir la presencia de contaminantes (partículas, grasa o capas de óxidos, entre otras impurezas) que pudieran afectar la

integridad de la superficie de las películas híbridas delgadas. Por lo tanto, se implementó una metodología de limpieza para garantizar la adherencia sustrato-recubrimiento, así como la caracterización de las películas y fabricación de dispositivos.

Los pasos para la limpieza de sustratos de vidrios se detallan a continuación: en primer lugar, se procedió a lavar los sustratos con agua y jabón con el propósito de eliminar cualquier suciedad adherida en la superficie. Posteriormente, se realizó un enjuague con agua desionizada y después etanol. Por último, se llevó a cabo un secado mediante nitrógeno o pañuelo especial.

En el caso de la limpieza de los sustratos vidrio/ITO, se optó por emplear el método de baño ultrasónico. El proceso inició en la colocación de un recipiente de vidrio dentro del limpiador ultrasónico con los sustratos vidrio/ITO sumergidos en agua desionizada durante 10 minutos. Luego, se colocaron en alcohol isopropílico a una temperatura de 70 °C durante 10 minutos. Luego, los sustratos fueron inmersos en etanol a una temperatura de 46 °C durante 10 minutos. Finalmente, se hizo el proceso de secado mediante nitrógeno o pañuelo especial.

3.4.2 Spin coating

Se empleó la técnica de spin coating para llevar a cabo los depósitos de las diferentes variaciones de los sistemas ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS sobre sustrato de vidrio y vidrio/ITO, tal como se detalla en la tabla 3.3. Inicia con la colocación del sustrato previamente limpio en el spin coater. A continuación, se vertió la solución híbrida envejecida sobre la superficie del sustrato de manera uniforme. Se procedió a introducir los parámetros, incluyendo la velocidad de giro de 6000 rpm, tiempo de giro de 30 segundos y una rampa de aceleración de 1000 rpm/s. Una vez ajustados estos parámetros, se inició el movimiento centrifugo del equipo, el cual distribuyó la solución a lo largo del sustrato.

Conforme la velocidad de rotación deseada fue alcanzada, la mayor parte de la solución se expulsó del sustrato. Durante este proceso, es posible observar que a medida que la solución se extiende, la película puede experimentar ciertas modificaciones, como, cambios de color, debido que empieza el proceso de secado de solvente. Asimismo, puede presentarse efectos de bordes provocado por la formación de gotas de la solución ubicadas en el borde, las cuales se deben de expulsar mediante el giro. Finalizada esta etapa, se detuvo la velocidad de giro y el adelgazamiento de la película.

Para densificar y terminar el proceso de depósito, las muestras se colocaron en un horno convencional a 180 °C durante 3 horas. En esta etapa permitió obtener las películas híbridas de las soluciones ZrO₂-PS y TiO₂-PS.

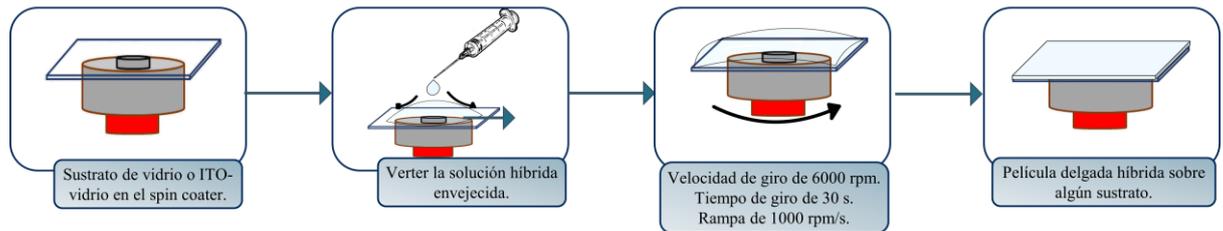


FIG. 3.5 Esquema de depósito del material híbrido mediante spin coating.

3.5 FABRICACIÓN DE CAPACITORES MIM

En la fabricación de los capacitores tipo MIM (metal-dieléctrico-metal), se utilizaron sustratos de vidrio/ITO comerciales. La película de ITO se consideró una de las placas conductoras del capacitor. Como resultado, los materiales a depositar fueron las distintas variaciones de ZrO₂-PS y TiO₂-PS como material dieléctrico, mientras que el oro se empleó como la otra placa conductora.

El proceso de depósito del material dieléctrico de ZrO₂-PS y TiO₂-PS se realizó mediante la técnica de spin coating, como se menciona en el subcapítulo 3.4.2. En el cual, se formó una capa delgada dieléctrica de las diferentes variaciones de ZrO₂-PS y TiO₂-PS (tabla 3.3).

El siguiente paso es el depósito de la siguiente capa conductora. Se procedió a depositar contactos de oro sobre la película híbrida mediante la técnica de shadow mask. Esta técnica implica el uso de una plantilla con perforaciones circulares de 500 μm, la cual se introduce en el evaporador térmico con los siguientes parámetros: Presión de 8x10⁻⁵ mB, corriente del filamento de 52 A y tiempo de evaporación 4 s. Una vez finalizado el depósito de oro, la plantilla es retirada. Por consiguiente, se obtuvieron capacitores tipo MIM con las diferentes variaciones de las películas híbridas delgadas como capa dieléctrica.

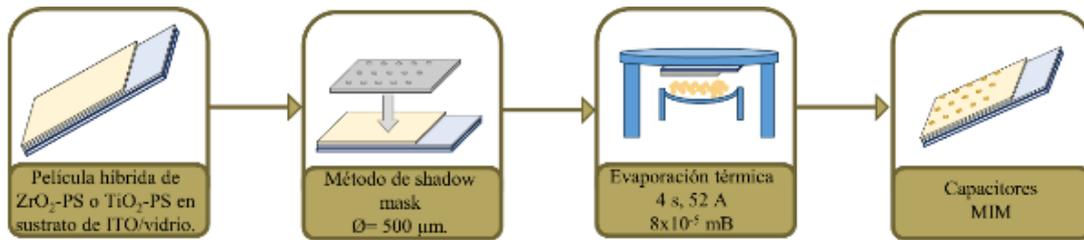


FIG. 3.6 Esquema de la fabricación de los capacitores tipo MIM con películas híbridas.

3.6 FABRICACIÓN DE TRANSISTORES

En la producción de los transistores, se seleccionaron las películas delgadas híbridas que mostraron un rendimiento superior en las mediciones realizadas en los capacitores MIM. Se usó la estructura BGTC (bottom gate top contact) en la fabricación. En esta configuración, la película de ITO se consideró como uno de los electrodos del transistor, denominado “gate”. Siguiendo esta estructura, las capas de ZrO_2 -PS o TiO_2 -PS fueron el material dieléctrico. Como semiconductor, se utilizó óxido de zinc (ZnO). Por último, se usó oro (Au) para los electrodos de “drain” y “source”.

Para obtener la capa dieléctrica de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS se usó la técnica de spin coating, como se describe en el subcapítulo 3.4.2. Posteriormente, se procedió al depósito del semiconductor ZnO.

En el caso de los transistores con ZnO como semiconductor, los depósitos se llevaron a cabo mediante pulverización catódica de radio frecuencia (sputtering RF) bajo las siguientes condiciones: potencia de 100 W, flujo de argón (Ar) de 40 sccm y presión de 7.5×10^{-2} Torr durante 10 minutos.

Para finalizar la configuración de los transistores, se implementó la técnica de shadow mask, utilizando una máscara con orificios rectangulares de diversos tamaños, que variaron desde $100 \times 40 \mu\text{m}$ hasta $500 \times 100 \mu\text{m}$ (ancho x largo), con un espesor de 100 nm, con el fin de formar los contactos de "source" y "drain".

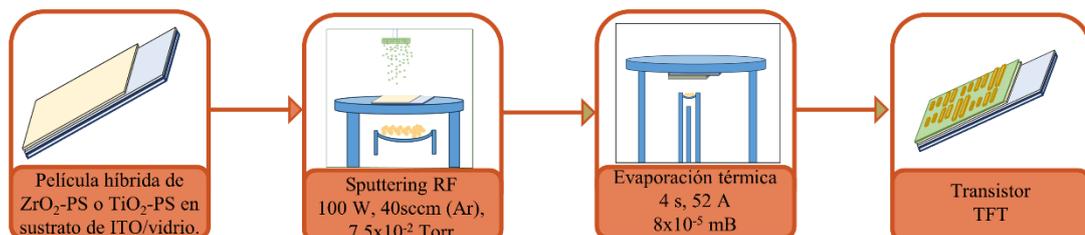


FIG. 3.7 Esquema de la fabricación de los transistores con películas híbridas

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS

3.7.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de IR se realizaron en el equipo ALPHA FT-IR de BRUKER VERTEX SERIES bajo las siguientes condiciones: modo transmitancia, 24 barridos, resolución de 4 cm^{-1} y en rango de número de onda de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Para la preparación de las muestras, se elaboraron polvos de las diversas variaciones de los materiales híbridos de $\text{ZrO}_2\text{-PS}$, $\text{TiO}_2\text{-PS}$ y sus respectivos precursores, como el poliestireno (PS), 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM), dióxido de titanio (TiO_2) y dióxido de zirconio (ZrO_2). Antes de preparar las muestras para su caracterización, se hace un secado al bromuro de potasio (KBr) en un horno convencional a 105 °C por 24 h. En el proceso de preparación, se tomó una pequeña cantidad del material híbrido o del precursor junto con bromuro de potasio (KBr), después, estos polvos se compactaron en el recipiente del equipo para su posterior análisis, con el objetivo de confirmar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada componente que conforma a los materiales híbridos.

3.7.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron las micrografías de sección transversal mediante el equipo JOEL JSM-7610F en modo COMO, con una magnificación de $\times 50,000$ y escala nanométrica. Estas micrografías se elaboraron a partir de películas de las diferentes variaciones de los materiales híbridos de $\text{ZrO}_2\text{-PS}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS}$ que se depositaron sobre sustrato ITO/vidrio mediante spin coating.

Para caracterizar adecuadamente estas películas, fueron necesario seguir varios pasos. Primero, se recortó un cuadro de $3\times 3\text{ mm}$ de la muestra, luego, se aseguró en la base del equipo, donde, se usó cinta adhesiva de doble cara de carbono, después, se recubre con pintura de plata (Ag) alrededor del perímetro de la muestra para garantizar un contacto adecuado entre la base y película, continuando con el proceso, se depositó una capa de oro/paladio (Au/Pd) mediante pulverización catódica (sputtering) durante un minuto y medio.

Finalmente, la muestra preparada se introdujo en la cámara de vacío del equipo SEM, donde se realizaron las mediciones para determinar los espesores tanto del material híbrido como el ITO.

3.7.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se consiguieron micrografías en 3D de AFM utilizando el equipo Di-Veeco Nanoscope IV instrument en modo contacto. Estas micrografías se generaron a partir de películas de las diversas variaciones de los materiales híbridos ZrO₂-PS y TiO₂-PS depositados sobre sustratos de vidrio mediante spin coating.

Para iniciar el análisis de las superficies de las películas híbridas, se realizaron algunos pasos de preparación. Se inicio con la calibración de la sonda de AFM y la base del portamuestra. Luego, se configuró los parámetros en el programa de la siguiente manera: se utilizó el modo contacto, se efectuó un barrido en un área de 5 μm^2 y se estableció un setpoint de deflexión de 0.30 V.

Una vez que el equipo fue ajustado de acuerdo con estos parámetros, se procedió a llevar a cabo las mediciones de rugosidad de las superficies de las películas híbridas.

3.7.4 Ángulo de contacto (AC)

Las imágenes de los ángulos de contacto de las superficies de las distintas variaciones de los materiales híbridos de ZrO₂-PS y TiO₂-PS se hicieron en el equipo VCA OPTIMA-VIDEO CONTACT ANGLE SYSTEM. En este proceso, se usó agua desionizada para hacer el análisis.

Las condiciones específicas utilizadas para obtener los resultados fueron las siguientes: capturas por segundo de imagen dinámica (FPS) de 20 durante 1 minuto. Además, se realizaron ajustes en el brillo (37 %) y el contraste (58 %) de las imágenes obtenidas. Asimismo, se ajustó el tamaño de la gota a 1 μl .

El procedimiento consistió en colocar la película híbrida en la base del portamuestra en un ángulo recto y, a continuación, se depositaron cuidadosamente gotas de agua desionizada en cinco lugares diferentes de la superficie de la muestra, posteriormente, se tomaron imágenes por segundo hasta alcanzar el equilibrio estático con un ángulo determinado de la parte izquierda y derecha.

Esta técnica se empleó para determinar el carácter hidrofílico o hidrofóbicos de las superficies de las películas híbridas.

3.7.5 Transmitancia y reflexión (T y R)

Se llevaron a cabo los espectros de transmitancia y reflectancia de los materiales híbridos donde, se utilizó el equipo FilmTeck TM 3000 en el rango de UV-Visible (240-840 nm). Asimismo, se empleó un blanco de silicio como referencia. Estas mediciones se realizaron en películas de diferentes variaciones de los materiales híbridos ZrO₂-PS y TiO₂-PS sobre sustratos de vidrio que fueron depositados mediante spin coating.

El proceso comenzó con la calibración del equipo utilizando el blanco de silicio como referencia. Se hizo un registro de haces transmitidos y reflejados durante esta etapa. Posteriormente, se tomó una muestra al vacío para indicar al equipo que no había ningún elemento presente sobre la base, se recopiló esta información.

A continuación, se procedió a evaluar las transmitancias y reflectancias de las películas híbridas.

3.7.6 Corriente-voltaje (I-V)

Las mediciones de corriente-voltaje se hicieron con el equipo 4200 Keithley semiconductor parameter analyzer, el cual estaba acoplado a una estación de sondeo de dos puntas. Se usaron las películas de las variaciones de los materiales híbridos TiO₂-PS y ZrO₂-PS para fabricar capacitores tipo MIM.

La estructura de estos dispositivos consta de una placa conductora que fue el ITO, el recubrimiento del material híbrido consiste en el dieléctrico del dispositivo electrónico y la otra capa conductora fue contactos de oro (Au). Durante las mediciones, se registraron las densidades de corrientes de fuga de estos dispositivos.

3.7.7 Capacitancia-voltaje (C-V)

Las mediciones de la curva capacitancia-voltaje se hicieron con el equipo HP4284A Hewlett Packard C-V analyzer, que se encuentra acoplado a una estación de sondeo de dos puntas. Durante estas mediciones, se realizó un barrido de frecuencia que abarcó desde 1 KHz hasta 1 MHz a diferentes voltajes.

Para realizar estas mediciones, se usaron los capacitores previamente fabricados con las películas híbrida. Los análisis de estas mediciones proporcionaron la capacitancia de los dispositivos con una resolución de 6 dígitos. Posteriormente, se calculó la constante dieléctrica de las películas híbridas a diferentes frecuencias utilizando la fórmula siguiente:

$$C = k \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d} \quad \text{ecuación 3.1}$$

Donde:

C = capacitancia

k = constante dieléctrica

ϵ_0 = permeabilidad del vacío

A = área de contactos

d = espesor

3.7.8 Mediciones eléctricas de los transistores

Se fabrican transistores con las películas delgadas híbridas que demostraron mejor rendimiento en las mediciones en los capacitores MIM. Las mediciones eléctricas de estos transistores se hicieron con el equipo Keithley 4200 semiconductor parameter analyzer, que fue conectado a una estación de sondeo de tres puntas.

3.7.8.1 Curvas de transferencia

Durante las mediciones, se obtuvieron curvas de transferencia que representan la corriente de drenaje-fuente (I_{DS}) en función del voltaje drenaje-puerta (V_{GS}) a diferentes voltajes de drenaje-fuente (V_{DS}). De estas curvas, se extrajeron los siguientes parámetros:

1. Relación I_{ON}/I_{OFF} . Este parámetro se refiere a la relación entre la corriente OFF con respecto a la corriente ON y se expresa en términos de 10x. Se obtuvo de la región subumbral de la curva de transferencia. Una mayor relación I_{ON}/I_{OFF} indica un mejor control en el encendido y apagado del dispositivo, lo que sugiere una menor fuga de potencia en los portadores del dispositivo y una mayor movilidad del semiconductor.

2. SS (oscilación de subumbral). Este parámetro mide la velocidad a la que el dispositivo pasa del estado OFF al estado ON. Se expresa en unidad de V/dec (voltaje/década) y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$SS = \left(\frac{d \log(I_{DS})}{d(V_G)} \right)^{-1} \approx \ln(10) \frac{kT}{q} \left(1 + \frac{C_T + C_{DL}}{C_i} \right) \quad \text{ecuación 3.2}$$

Donde:

k = constante de Boltzmann

T = temperatura en K

q = carga electrónica

C_i = capacitancia por área de la capa dieléctrica de la puerta

C_T = estados de trampa

C_{DL} = capa de agotamiento del canal

3. Voltaje umbral (V_T) se extrajo de la curva de la raíz cuadrada de la corriente en función del voltaje de la puerta ($I_{DS}^{1/2}$ - V_{GS}) ajustando una línea recta.

4. Movilidad de efecto de campo (μ), después de obtener el voltaje umbral, se calcularon los parámetros necesarios para determinar la movilidad de efecto de campo mediante la siguiente ecuación:

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C (V_{GS} - V_T)^2 \quad \text{ecuación 3.3}$$

Donde:

I_{DS} = corriente de drenaje/fuente

W = ancho del canal

L = largo del canal

C = capacitancia del dieléctrico

μ = movilidad de efecto de campo

V_{GS} = voltaje de puerta/fuente

V_T = voltaje umbral

3.7.8.2 Curvas de salida

Las curvas de salida se presentaron en los gráficos que representan las corrientes de drenaje-fuente (I_{DS}) en función del voltaje de drenaje-fuente (V_{DS}) a diferentes voltajes de fuente-puerta (V_{GS}), estas gráficas, nos indica el comportamiento típico de los transistores.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

4.1.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO₂-PS

En la *figura 4.1* se muestran los espectros de los materiales híbridos de dióxido de zirconio-poliestireno (ZrO₂-PS) con variaciones en su relación molar en la parte inorgánica. La nomenclatura utilizada para nombrar estas variantes se detalla en la *tabla 3.3*, ubicada en la sección de metodología, donde se identifica como ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3, respectivamente. En consecuencia, se llevó a cabo un análisis de las bandas de absorción características de los materiales híbridos de ZrO₂-PS obtenidas en estos espectros, tomando como referencia los espectros del *anexo 7.1*, correspondientes a los componentes individuales del material híbrido, es decir, poliestireno (PS), agente acoplante (TMSPM) y dióxido de zirconio (ZrO₂).

En los tres espectros de las muestras, se observa una banda de absorción ancha donde se superponen varios modos de vibración en el rango de 3858-2894 cm⁻¹. En estas bandas de absorción se evidencian los grupos hidroxilos Zr-OH (1) en 3858~3533 cm⁻¹ característicos de la condensación incompleta del dióxido de zirconio causado por el proceso sol-gel [19]. Por otro lado, las siguientes bandas de absorción se atribuyen al enlace C-H (2) de los anillos aromáticos a los 3228~3211 cm⁻¹, así como a los C-H asimétricos y simétricos de los grupos CH₂ y CH (3) alrededor de los 2972~2894 cm⁻¹ de la cadena principal del PS y TMSPM.

También se aprecian una combinación de bandas de absorción característicos del material orgánico (PS), denominado como sobretonos (4) de los anillos aromáticos (2040~2030, 2040~2030, 1963~1951 cm⁻¹). La banda de absorción de los grupos carbonilos C=O (5) en las tres muestras se observan en la banda de 1720 cm⁻¹ y la banda de absorción del enlace C-C (6) ubicada en 1635 cm⁻¹. Estos grupos se encuentran en el agente acoplante (TMSPM) debido al metacrilato (MMA) en la parte orgánica del mismo.

A 1600 y 1564 cm⁻¹ corresponden a los estiramientos de C-C en el anillo aromático (7), llamado respiración anular, debido a su singular movimiento de relajación y contracción en el plano. A 1378 cm⁻¹ se localiza la banda de vibración de flexión de Zr-

OH (8) [122]. En el rango de 1328~1322 cm^{-1} se asocian los enlaces de C-H (9) del metacrilato (MMA) que forma parte del agente acoplante.

En la banda entre 1300-1295 cm^{-1} se encuentra el enlace Si-C (10) de la molécula de TMSPM. En 1200-1168 cm^{-1} se halla el enlace C-O-C (11) proveniente del MMA del agente acoplante. A 980 cm^{-1} se ubica el enlace de Si-O-Zr (12), el cual corrobora la interacción entre la fase inorgánica y orgánica mediante la molécula del agente acoplante. La banda de absorción en 763 y 700 cm^{-1} corresponde al enlace de C-H de flexión fuera del plano de los anillos aromáticos del PS (13). Además, se aprecia la banda de absorción de 656 y 525 cm^{-1} correspondiente a la banda vibracional Zr-O-Zr (14) reportado para la presencia de ZrO_2 .

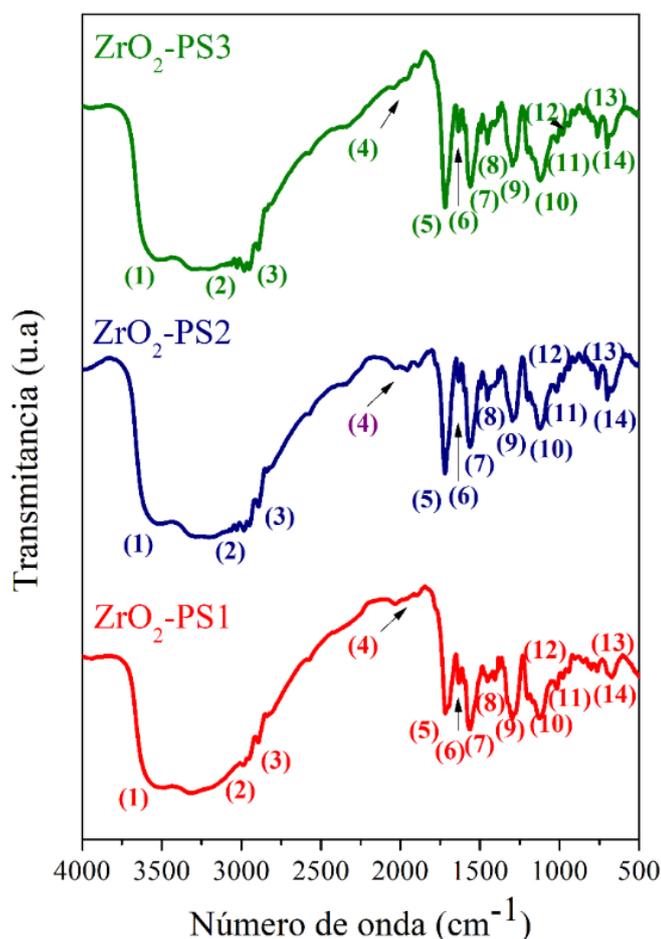


FIG. 5.1 Espectro de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS variando la parte inorgánica (ZrO_2 -PS1, ZrO_2 -PS2 y ZrO_2 -PS3).

4.1.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO₂-PS

En la **figura 4.2**, se observan los espectros del material híbrido ZrO₂-PS con variaciones en el agente acoplante. Como se muestra en la **tabla 3.3**, estos están denominados como ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6. Los espectros presentes en este subcapítulo se comparan con los espectros del **anexo 7.1**, que son los espectros de FT-IR de los componentes separados, es decir, poliestireno (PS), agente acoplante (TMSPM) y dióxido de zirconio (ZrO₂).

En la comparación del espectro de poliestireno al espectro de las muestras ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6, se pueden observar las siguientes bandas de absorción características del material orgánico, como las bandas del enlace de C-H de los anillos aromáticos (2), así como los enlaces de C-H asimétricos y simétricos (3) de la cadena principal del PS en los intervalos de 3028 y 2894 cm⁻¹. También se aprecian las bandas de absorción de los sobretonos (4) del poliestireno característico de los polímeros que tienen un anillo aromático presente en su estructura, localizados en las siguientes bandas 2040-2028, 1989-1988 y 1890-1880 cm⁻¹. También están presentes las bandas de absorción de los enlaces C-C (1601 y 1564 cm⁻¹) de estiramiento (6), conocido como respiración anular y C-H de flexión fuera del plano (13) en 760 y 700 cm⁻¹ que se encuentran en los anillos aromáticos [123].

Además, se encuentran los grupos hidroxilos Zr-OH (1) en 3529-3522 cm⁻¹ asociados con el proceso sol-gel, debido a la condensación incompleta del material inorgánico. También se aprecian las bandas de absorción de 664 y 529 cm⁻¹ correspondiente a la banda vibracional Zr-O-Zr (14) reportado para la presencia de ZrO₂.

Asimismo, se muestran las bandas características del agente acoplante (TMSPM) ubicada en 1724-1718 cm⁻¹, relacionada con la señal de absorción por grupos carbonilos C=O (5). Además, se presenta una banda ligera en 1455-1451 cm⁻¹, correspondiente al enlace C-C (7). También están las bandas de absorción de los enlaces C-O-C (11) (1203 cm⁻¹) que forman parte del metacrilato (MMA) presente en el agente acoplante. En la banda de 1297-1294 cm⁻¹ está posicionado el enlace Si-C (12) que pertenece a la molécula del TMSPM. En 984-945 cm⁻¹ se ubica el enlace Si-O-Zr (13), el cual corrobora la interacción entre la fase inorgánica y orgánica mediante la molécula del agente acoplante [124].

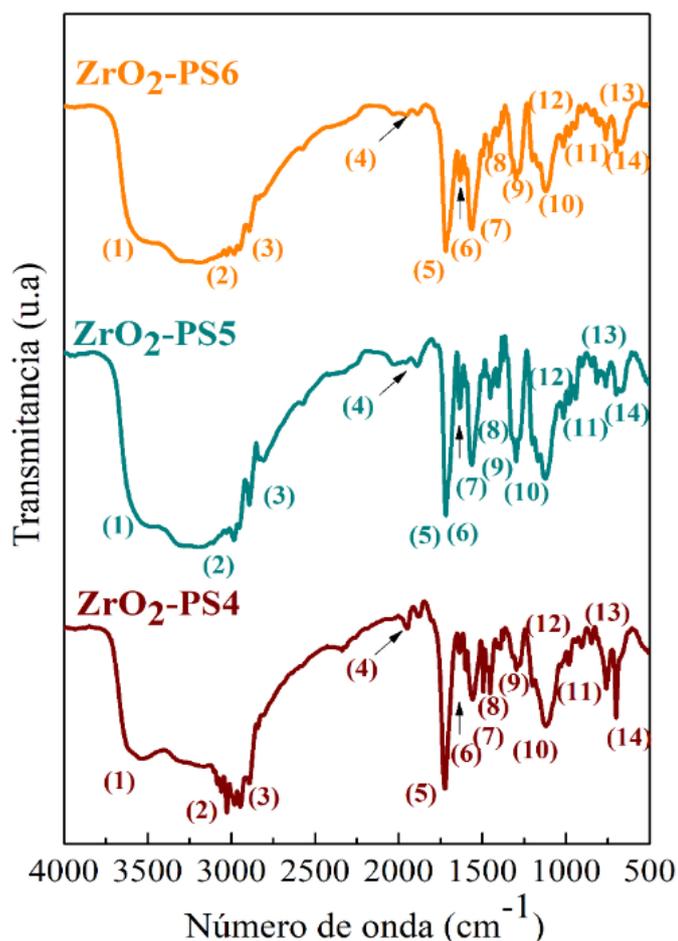


FIG. 5.10 Espectros de los materiales híbridos de ZrO₂-PS variando el agente acoplante (ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6).

4.1.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO₂-PS

En la *figura 4.3*, se muestran los espectros de FT-IR de los materiales híbridos de dióxido de titanio-poliestireno (TiO₂-PS) variando la relación molar del material inorgánico a 1, 0.75 y 0.50, como se observa en la *tabla 3.3*, y se le denominó TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3, respectivamente. Además, se utilizaron como referencia los espectros de los materiales individuales, como el material orgánico (PS), agente acoplante (TMSPM) y material inorgánico (TiO₂) en el *anexo 7.1*.

En el intervalo de 2959-2957 cm⁻¹ y 2893-2895 cm⁻¹ se localizan las bandas de absorción correspondiente a los enlaces de C-H (2) de estiramiento de los anillos aromáticos, así como a los enlaces de C-H de estiramiento asimétrico y simétrico (3) de CH₃ y CH₂ del poliestireno [125]. Además, se observan unas ligeras bandas de absorción de los sobretonos (4) característicos del PS ubicados en 1994, 1955 y 1888

cm^{-1} en los tres espectros mostrados en la **figura 4.3**. En las bandas de absorción ubicadas en 1605 y 1557 cm^{-1} se localizan las bandas absorción de los C-C de los anillos aromáticos (7) y en 1455 cm^{-1} se aprecian los grupos vinílicos (8) presentes en el polímero. Por último, se muestra las bandas de absorción de C-H e flexión fuera del plano del anillo aromático (11) en 761 y 700 cm^{-1} .

La banda de absorción ubicada en $1734\text{-}1723 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada con la señal de absorción por grupos carbonilos C=O (5). Además, se presenta una banda ligera en 1635 cm^{-1} , correspondiente al enlace C-C (6) que forma parte de la estructura del agente acoplante. En la banda de $1277\text{-}1275 \text{ cm}^{-1}$ está posicionado el enlace Si-C (9) que pertenece a la molécula del TMSPM. La banda característica de los grupos hidroxilos Ti-OH (1) que se encuentra en 3503 cm^{-1} es causada por la condensación incompleta del TiO_2 . Además, la banda del grupo funcional de Ti-O (12) que está ubicada en $476\text{-}458 \text{ cm}^{-1}$ [126] nos indica el desarrollo del material inorgánico dentro del material

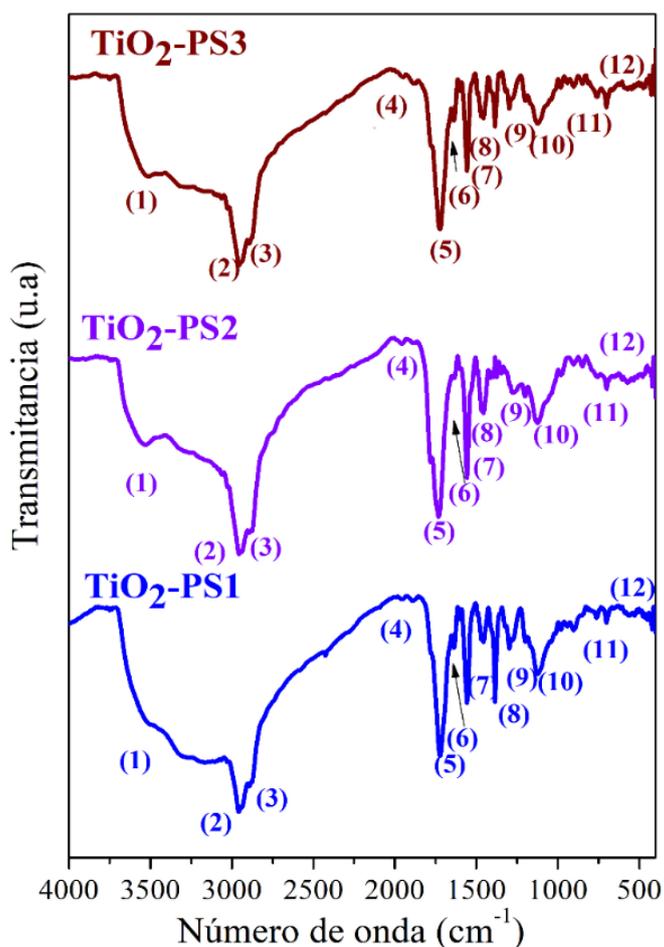


FIG. 5.19 Espectros de los materiales híbridos de TiO_2 -PS variando la parte inorgánica (TiO_2 -PS1, TiO_2 -PS2 y TiO_2 -PS3).

híbrido, así como la unión del material inorgánico con el agente acoplante grupo funcional Si-O-Ti (10) en 1123 cm^{-1} .

4.1.4 Variaciones del agente acoplante del TiO₂-PS

En la *figura 4.4* se muestran los espectros de TiO₂-PS con variaciones del agente acoplante. Se usará de referencia el espectro del *anexo 7.1*, que son los espectros de FT-IR de los componentes individuales del material híbrido. Comienza con el grupo hidroxilo Ti-OH (1) que se encuentra en 3552 cm^{-1} causada por la condensación incompleta del TiO₂ [127], además, la banda del grupo funcional de Ti-O (10) que está ubicada en 697 cm^{-1} , nos indica el desarrollo del material inorgánico dentro del material híbrido [128], como también, en la banda de 897 cm^{-1} la unión del material inorgánico con el agente acoplante grupo funcional Si-O-Ti (8) [129]. En el intervalo de $3032\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ se localizan las bandas de absorción correspondiente a los grupos de estiramiento del enlace de C-H de los anillos aromáticos (2) y los grupos de C-H de estiramiento asimétrico y simétrico de C-H (3) CH₃ y CH₂ del poliestireno ubicado en $2889\text{-}2884\text{ cm}^{-1}$ [130].

La banda de absorción ubicada en 1724 cm^{-1} , está relacionada a la señal de absorción por grupos carbonilos C=O (4), además, se presenta una banda ligera en 1560 cm^{-1} , correspondiente del enlace C-C (5) que forman parte de la estructura del poliestireno[93]. En la banda de 1158 cm^{-1} está posicionado el enlace Si-C (7) perteneciente a la molécula del TMSPM. Además, se aprecia los grupos vinílicos (6) en 1448 cm^{-1} que se ubican en la estructura del TMSPM [131]. La banda de absorción que se encuentra en 703 cm^{-1} correspondiente al enlace de C-H con flexión fuera del plano de los anillos aromáticos del PS (9) [125].

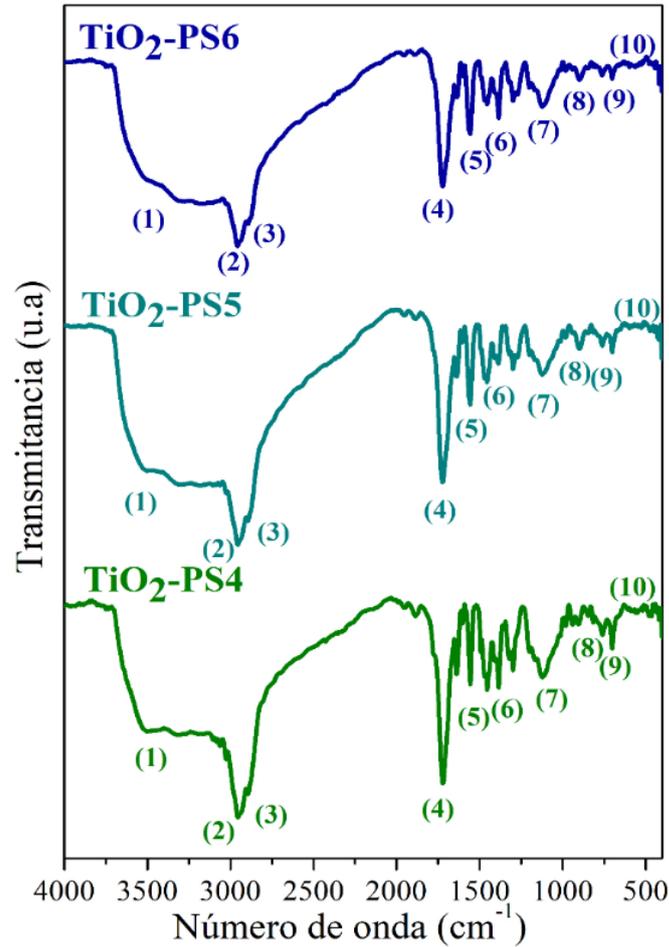


FIG. 5.28 Espectros de los materiales híbridos de TiO₂-PS variando el agente acoplante (TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6).

4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

4.2.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO₂-PS

En la *figura 4.5* se presentan los termogramas de las variaciones en la parte inorgánica del material híbrido de ZrO₂-PS. Estos termogramas abarcan un rango de temperatura de 0 a 800 °C con una rampa de 10 °C/min en una atmósfera de oxígeno. Para un análisis más detallado, se han dividido en tres zonas distintas: la zona I corresponde a la eliminación de solventes, la zona II representa la degradación del polímero y la zona III muestra el material inorgánico remanente.

En la zona I, que abarca el rango de temperatura ambiente hasta los 181 °C, se observa una pérdida de peso entre 8.04 %, 3.42 % y 4.94 % para ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3, respectivamente. La zona II tiene un rango entre 181-683 °C, exhibe una pérdida

de peso del 74.83 %, 50.40 % y 53.20 % para ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3, respectivamente. En la zona III, ubicada en el rango de 683-800 °C, se registra el material inorgánico remanente con un porcentaje del 16.86 % para ZrO₂-PS1, 46.12 % ZrO₂-PS2 y 41.86 % para ZrO₂-PS3.

La primera pérdida de peso en el material híbrido de las muestras se asocia a la liberación de los solventes residuales de la red híbrida, como alcoholes alrededor de 78 °C y agua a los 100 °C. Los productos de la reacción de policondensación incompleta del material híbrido se evaporan a temperaturas superiores a 100 °C, lo cual es característico del proceso sol-gel. La segunda pérdida comienza con la descomposición del material orgánico y la oxidación de los componentes de carbono para producir CO y CO₂. Comparando con el PS puro y el PMMA del TMSPM, se observa que la eliminación completa de estos materiales se produce a alrededor de los 245 °C y 340-450 °C, respectivamente. En cambio, la degradación de los híbridos se prolonga hasta los 683 °C, lo cual se atribuye a una interacción entre la parte orgánica e inorgánica que produce una mejora en la estabilidad térmica de los materiales híbridos debido a la formación de enlaces covalentes promovida por el agente acoplante (TMSPM), coincidiendo con los resultados obtenidos mediante la técnica FT-IR. En la última región, comienza con la eliminación de todos los compuestos orgánicos, quedando el material inorgánico remanente del ZrO₂ y SiO₂ del agente acoplante debido a la evaporación y degradación de los solventes y componente orgánico del material.

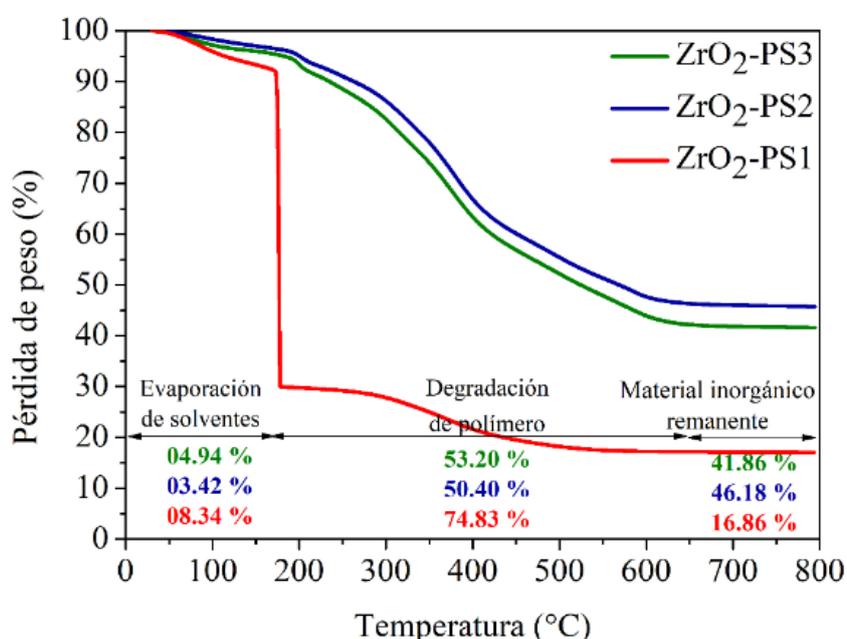


FIG. 5.37 Gráficas termogravimétricas de los materiales híbridos de ZrO₂-PS en variación del material inorgánico (ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3).

En la *figura 4.6*, se presenta el porcentaje de los componentes que conforman los materiales híbridos de ZrO_2 -PS, variando la parte inorgánica del mismo. No se aprecia una tendencia evidente en sus variaciones. No obstante, es destacable que en la muestra ZrO_2 -PS1 se registra un alto contenido orgánico del 74.90 %. Además, en el termograma de esta muestra se observa una caída abrupta en la degradación del contenido orgánico. En comparación con las otras dos muestras, esto podría ser generado por un fallo del equipo.

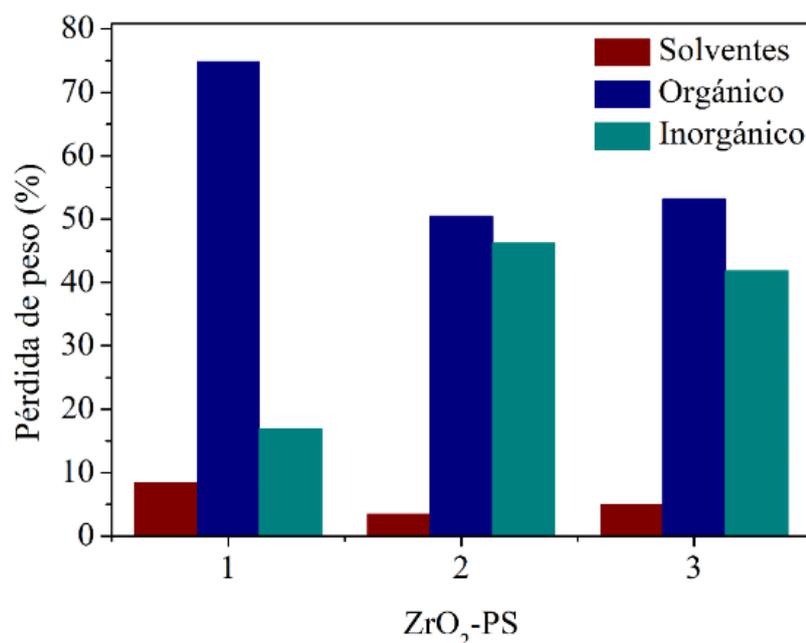


FIG. 5.46 Contenido de componentes de los materiales híbridos ZrO_2 -PS en función de la relación molar del material inorgánico mediante la técnica de TGA.

4.2.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO_2 -PS

En la *figura 4.7* se presentan los termogramas correspondientes al material híbrido ZrO_2 -PS con variación del TMSPM. Estos termogramas se obtuvieron en un rango de temperatura de 0 a 800 °C con una rampa de 10 °C/ min en una atmósfera de oxígeno. Se han dividido en 3 regiones distintas: la primera refleja la eliminación de solventes, la siguiente muestra la degradación de polímero y la última presenta el material inorgánico remanente.

En el intervalo de temperatura de 30 a 251 °C, se observa la eliminación de solventes, como alcohol, agua y la policondensación incompleta de la reacción producida por el

proceso sol-gel. Se registra una pérdida del 8.34 %, 2.72 % y 7.32 % para ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6.

Posteriormente, en el intervalo de temperatura de 251 a 679 °C, se produce la degradación de los componentes orgánicos que forman parte del material híbrido, como el poliestireno y metacrilato que está presente en la parte orgánica del agente acoplante. Mientras que la degradación del PS y PMMA ocurre a 340-450 °C y 245 °C, respectivamente, se observa que en los materiales híbridos de ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6 la degradación es completa hasta los 679 °C. Esto se debe a las interacciones entre los componentes del material híbrido, lo cual mejora la estabilidad térmica y se atribuye a la formación de enlaces covalentes. Estos resultados se corroboran con los espectros de FT-IR. Las pérdidas de peso en esta región son de 54.99 %, 53.41 % y 67.61 % para ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6, respectivamente.

En la última región, se encuentran los restos del material inorgánico y la parte inorgánica del agente acoplante (ZrO₂ y SiO₂). Esto da como resultado un porcentaje residual del 36.67 %, 43.87 % y un 25.07 % para ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6.

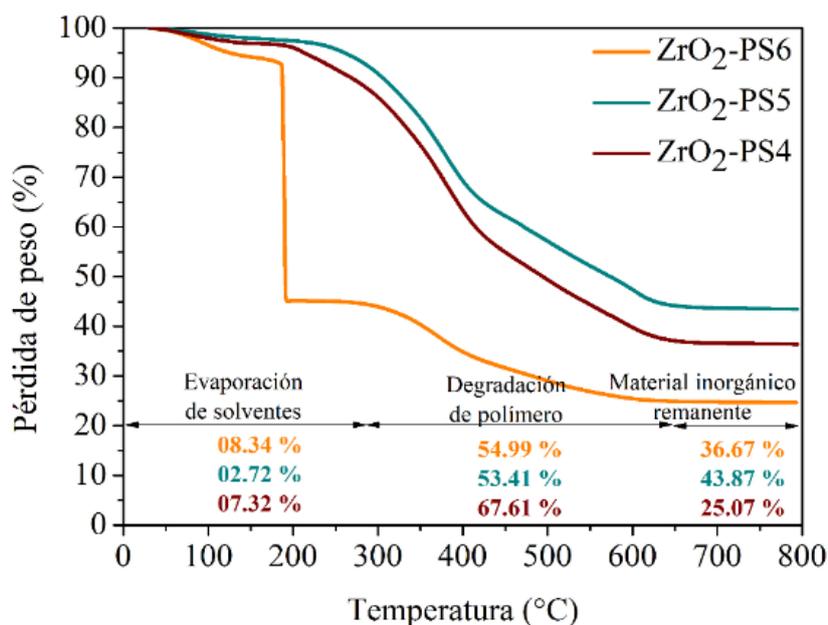


FIG. 5.55 Gráficas termogravimétricas de los materiales híbridos de ZrO₂-PS variando el agente acoplante (ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6).

En la **figura 4.8**, se observa los porcentajes del contenido de los materiales híbridos en relación molar del agente acoplante no existe una tendencia entre las variaciones de los materiales híbridos de ZrO₂-PS. Además de observarse un problema en la medición del ZrO₂-PS6 debido a un error del equipo.

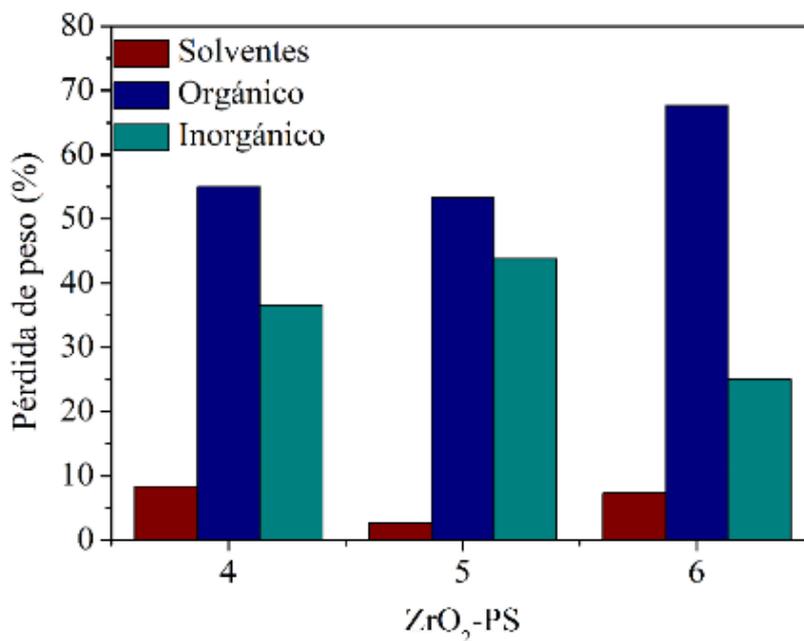


FIG. 5.64 Contenido de componentes de los materiales híbridos ZrO₂-PS en función de la relación molar del agente acoplante mediante la técnica de TGA.

4.2.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO₂-Ps

En la **figura 4.9**, se presentan los termogramas de las muestras de TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3. Para su análisis, se identificaron tres regiones de temperaturas distintas, en la cual se observan pérdidas de peso, a las cuales se denominó eliminación de solventes, degradación de polímeros y remanentes de material inorgánico.

La eliminación de solventes abarca desde la temperatura ambiente hasta el punto en el cual inicia la degradación del poliestireno, es decir, antes de alcanzar los 280 °C. En esta etapa, la pérdida de peso se debe a los residuos de solventes en las muestras y a la policondensación incompleta de los grupos Ti-OH.

La siguiente etapa de degradación tiene un intervalo de temperatura que va desde los 268 a 653 °C. Si comparamos estos resultados con los del poliestireno puro, que según la literatura se degrada alrededor de los 340-450 °C, podemos observar que los materiales híbridos de TiO₂-PS con variación en su relación molar en la parte

inorgánica, la degradación se prolonga hasta los 653 °C. Esto indica una mayor estabilidad térmica en comparación con el PS puro. Esta mejora se debe al agente acoplante que une las fase orgánica e inorgánica, formando una red reticulada. Esto hace que las cadenas del poliestireno requieran más energía para romperse y degradarse o sufrir una degradación oxidativa.

La última etapa ocurre a temperaturas superiores a los 653 °C, donde el peso del material híbrido se estabiliza debido a que se ha completado la eliminación de los solventes y parte orgánica. El análisis termogravimétrico concuerda con lo técnica FT-IR, demostrando que existe una fuerte unión entre las fases orgánicas e inorgánicas a través del agente acoplante. Esto provoca que los materiales híbridos tengan mejores estabilidades térmicas a pesar de tener fase orgánica. Por lo tanto, en el gráfico del termograma se puede cuantificar el contenido del solvente, componentes orgánicos e inorgánico que integran al material híbrido, dependiendo de la pérdida de pesos medida en las tres regiones. En la primera región, el porcentaje de peso de solvente eliminados es del 16.37 %, 13.69 % y 12.42 % para TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3, respectivamente. Además, se registra un 46.20 %, 50.80 % 54.90 % de peso contenido del componente orgánico, así como un 37.43%, 35.51 % y un 32.68 % en peso en contenido inorgánico para TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3, respectivamente.

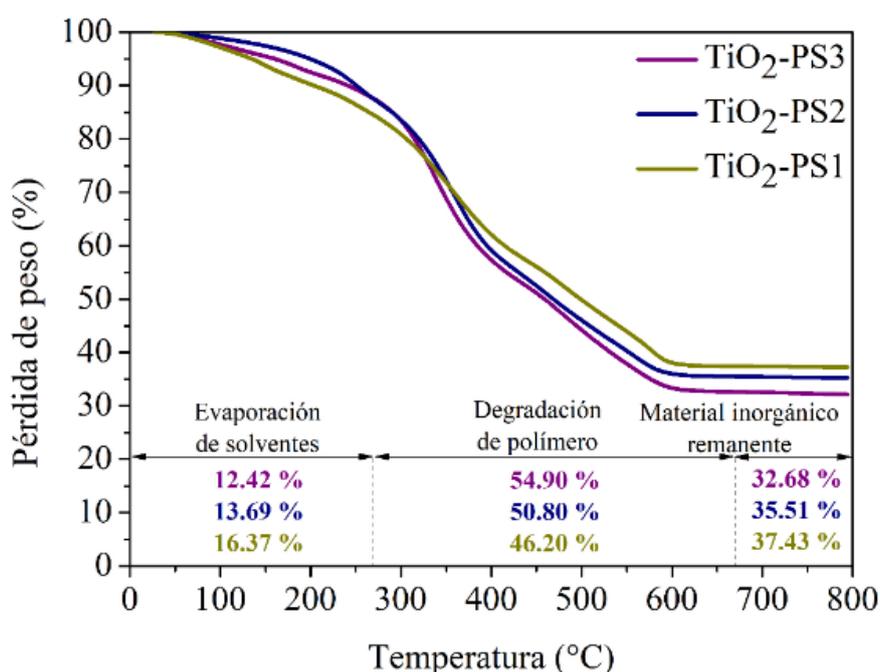


FIG. 5.73 Gráficas termogravimétricas de los materiales híbridos de TiO₂-PS variando parte inorgánica (TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3).

En la *figura 4.10*, se observan los contenidos de los materiales híbridos de TiO₂-PS con variaciones de la parte inorgánica. Se aprecia una tendencia en el contenido de cada muestra; en el caso de TiO₂-PS1 tiene un mayor contenido de solvente debido a que la policondensación no pudo ser completada.

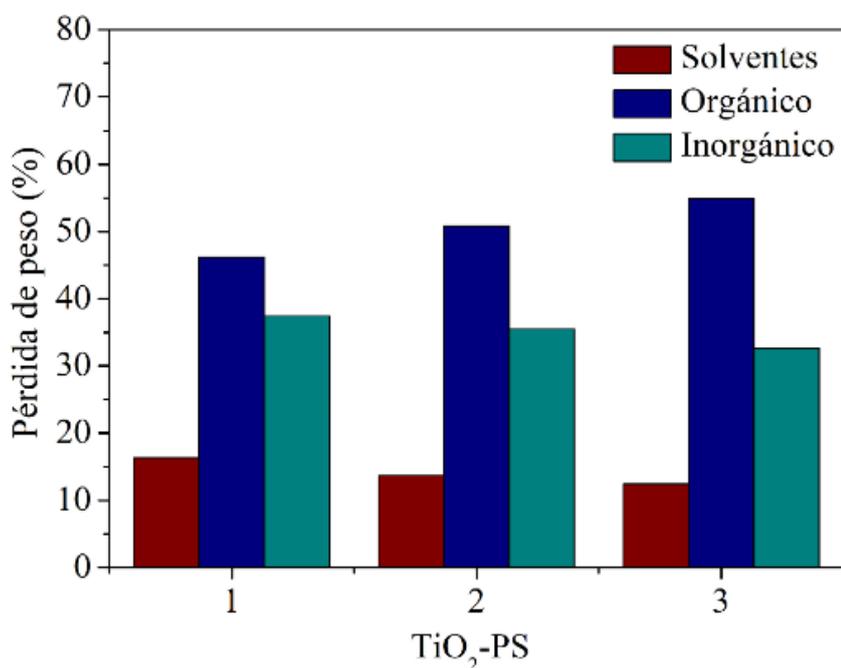


FIG. 5.82 Contenido de componentes de los materiales híbridos TiO₂-PS en función de la relación molar del material inorgánico mediante la técnica de TGA.

4.2.4 Variaciones del agente acoplante del TiO₂-PS

En la *figura 4.11*, se exhiben los termogramas del material híbrido de TiO₂-PS con variación en el agente acoplante. En el análisis de los termogramas, se aprecian tres regiones que revelan información de los materiales se le denominaron como: eliminación de solventes, degradación de polímeros y remanentes del material inorgánico.

En la primera etapa “eliminación de solventes”, abarca desde la temperatura ambiente hasta 266 °C. En esta fase, se observa una pérdida de peso de 8.12 %, 10.77 % y 11.29 % para TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6, respectivamente. Estas se deben a la evaporación de los solventes residuales en la muestra, así como a la policondensación incompleta.

La segunda etapa "degradación de polímeros", se extiende en un intervalo de temperatura de 266-703 °C. El porcentaje de pérdida de peso es de 60.65 %, 56.84 % y 52.83 % para TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6. Al comparar estos resultados con la degradación típica del poliestireno puro, que según la literatura ocurre en el rango de 340-450 °C y se degrada completamente en este rango, se observa una notable diferencia en los materiales híbridos de TiO₂-PS con variaciones del agente acoplante. En estos casos, la degradación se prolonga hasta los 703 °C, lo que sugiere una significativa mejora en la estabilidad térmica, la cual se le atribuye al agente acoplante, que crea una red reticulada que une las fases orgánica e inorgánica. Esto resulta en que las cadenas de poliestireno necesiten mayor cantidad de energía para romperse y degradarse, o para experimentar una degradación oxidativa.

La última etapa ocurre a temperaturas superiores a los 703 °C, donde el peso del material híbrido se estabiliza. En este punto, se ha completado la eliminación de los solventes y de la parte orgánica. Este análisis termogravimétrico es coherente con la técnica FT-IR, confirmando la fuerte unión entre las fases orgánicas e inorgánicas a través del agente acoplante.

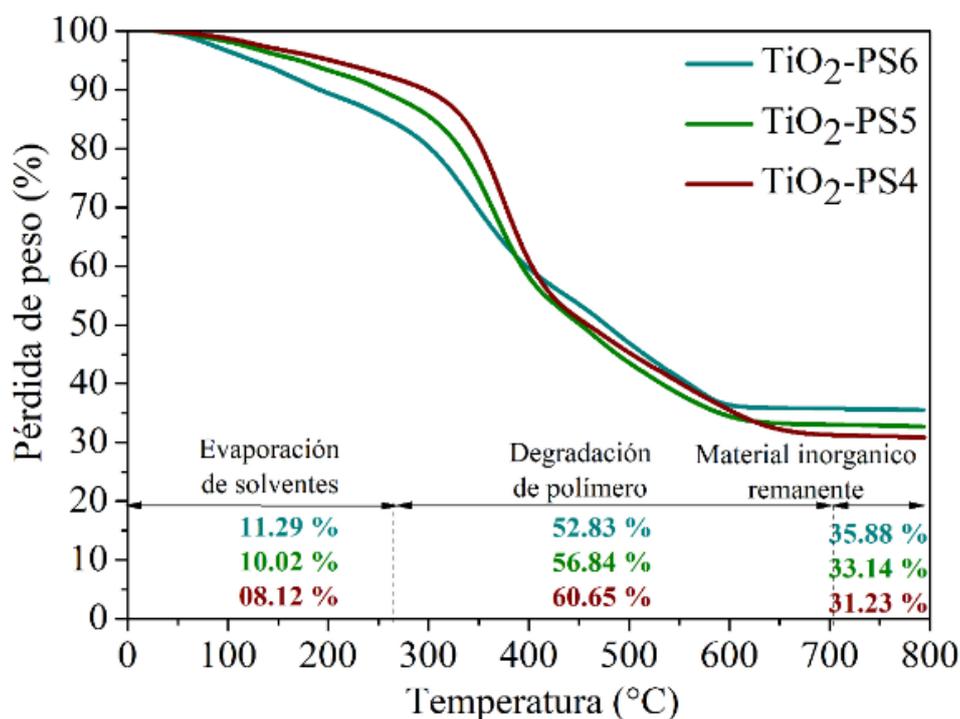


FIG. 5.91 Gráficas termogravimétricas de los materiales híbridos de TiO₂-PS variando el agente acoplante (TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6).

Además, en la *figura 4.12* se pueden apreciar los contenidos de los materiales híbridos de TiO₂-PS con variaciones en el agente acoplante. Destaca una tendencia en el contenido de cada muestra. Cuando se incrementa el agente acoplante, se observa una reducción en la eliminación de solventes, lo que sugiere la presencia de más enlaces covalentes. Como se puede observar en la *figura 4.11*, cuando mayor sea el número de interacciones entre las fases contenidas mediante el agente acoplante, mayor será la estabilidad térmica. Esto se debe a la presencia de enlace covalentes en los materiales híbridos contribuye a una mayor estabilidad térmica.

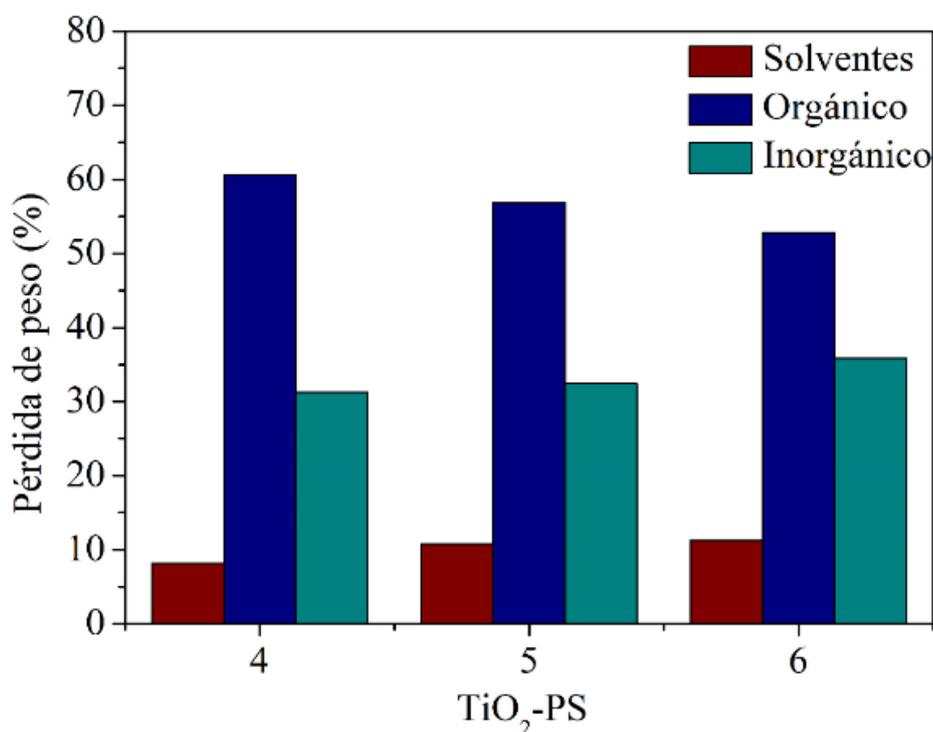


FIG. 5.100 Contenido de componentes de los materiales híbridos TiO₂-PS en función de la relación molar del agente acoplante mediante la técnica de TGA.

4.4 PROPUESTA DE MECANISMO DE SÍNTESIS

La síntesis de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS se realiza mediante el método sol-gel. En la metodología, la preparación de la parte inorgánica, orgánica y agente acoplante se efectúa por separado, para luego mezclar las soluciones precursoras y formar los materiales híbridos presentes en esta tesis.

En la preparación de la parte inorgánica de los materiales híbridos, se emplearon propóxido de zirconio ($Zr(OPr)_4$) o butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$) para obtener dióxido de zirconio (ZrO_2) o dióxido de titanio (TiO_2), respectivamente. Se usó etanol anhidro (EtOH) como solvente y ácido nítrico (HNO_3) como catalizador para ambos sistemas propuestos (*Figura 4.13*).

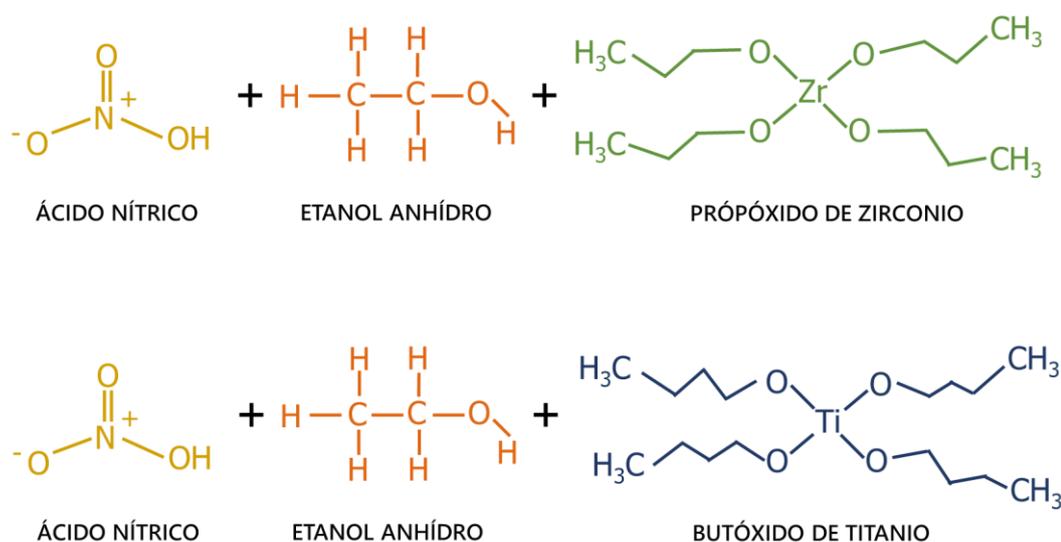


FIG. 5.109 Esquema de precursores inorgánicos para la síntesis de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS y TiO_2 -PS.

En la *figura 4.14*, se observa la primera reacción de la solución inorgánica. Comienza con la protonación (H^+) del HNO_3 mientras que el EtOH actúa como nucleófilo. Este

último, provoca el ataque del grupo hidroxilo del EtOH al ion H^+ del ácido nítrico, generando un éster nítrico con liberación de agua.

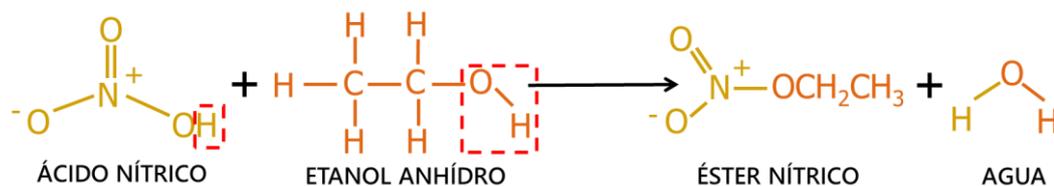


FIG. 5.118 Esquema de reacción de etanol anhidro y ácido nítrico.

Se llevó a cabo la hidrólisis de los alcóxidos para el ZrO_2 (*figura 4.15*) y TiO_2 (*figura 4.16*) junto con el agua de la reacción (*figura 4.13*). Durante el ataque nucleofílico, el alcóxido reacciona con una molécula de agua, dando como resultado, la formación de un alcohol y ion hidróxido (OH^-). Este proceso libera un hidróxido adicional y produce un alcohol a partir de la cadena alquílica original.

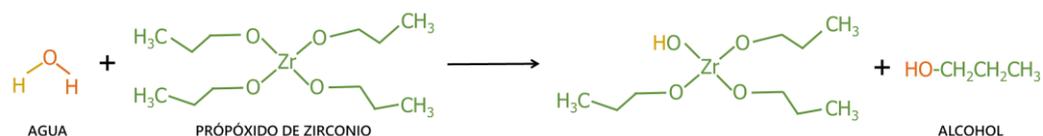


FIG. 5.127 Esquema de hidrólisis del propóxido de zirconio.

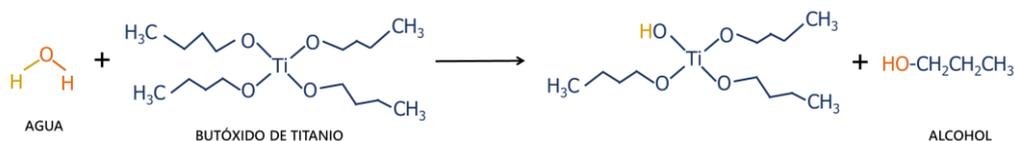


FIG. 5.136 Esquema de hidrólisis del butóxido de titanio.

En la *figura 4.17*. El proceso continúa con la hidrólisis del precursor. Las moléculas hidrolizadas prosiguen para llevar a cabo la condensación del material, por consiguiente, se formará una red inorgánica junto con residuos de agua.

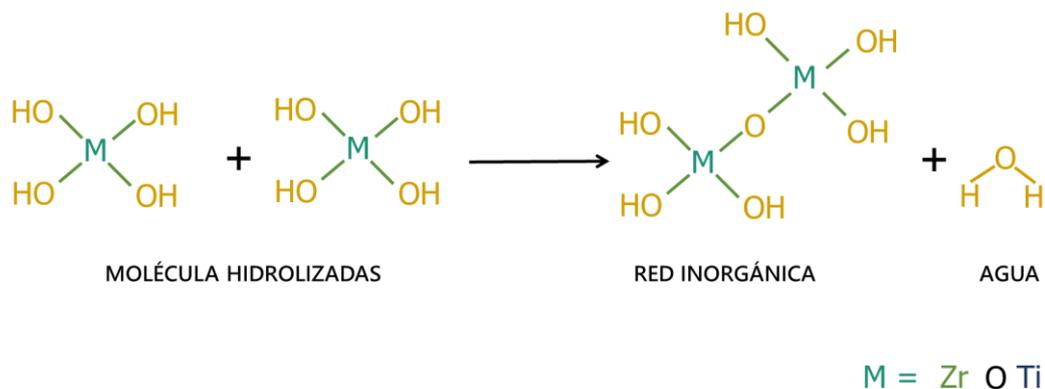


FIG. 5.145 Esquema de la condensación de los materiales inorgánicos.

En la preparación de la parte orgánica de los materiales híbridos de $\text{ZrO}_2\text{-PS}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS}$, se empleó como precursor el monómero de estireno (ST). Es importante señalar que el reactivo de monómero de estireno contiene 4-terc-butilcatecol (4-TBC), el cual actúa como inhibidor durante su almacenamiento. Por ello, se recomienda eliminar este inhibidor antes de proceder a la polimerización del monómero por radicales libres. Esto se logra mediante el uso de hidróxido de sodio (NaOH) que permite la absorción del inhibidor 4-TBC para luego filtrarlo.

En la **figura 4.18**, se representa la descomposición del peróxido de benzoílo (BPO). El BPO es un compuesto orgánico débil que, bajo la influencia de la temperatura o radiación, produce dos radicales benzoílo como producto de la descomposición.

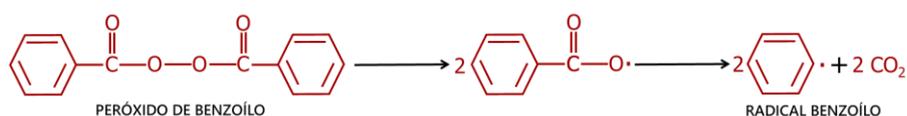


FIG. 5.154 Esquema de hidrólisis del butóxido de titanio.

En la **figura 4.19**, se muestra la polimerización por radicales libres. Los radicales libres mencionados en la **figura 4.17** actúan como iniciadores de la reacción en cadena de la polimerización. Estos radicales atacan al doble enlace del monómero del poliestireno, creando un nuevo radical del poliestireno. Los nuevos radicales generados se convierten

en centros activos para iniciar la reacción en cadena de la polimerización, dando lugar a cadenas poliméricas largas.

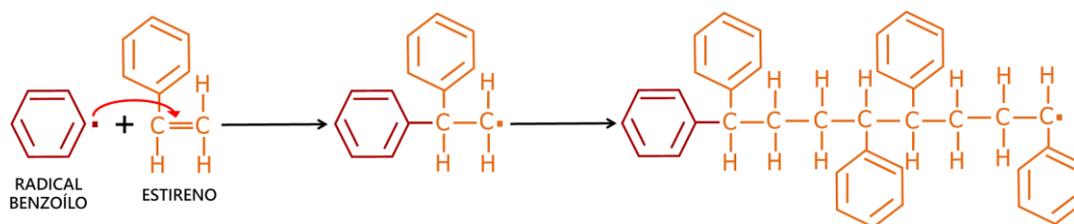


FIG. 5.163 Esquema de polimerización de radicales libres.

En el agente acoplante se utilizó 3-(trimetoxi-silil) propilmetacrilato (TMSPM), como solvente se usó etanol anhídrido (EtOH) y agua desionizada (H₂O) y ácido clorhídrico (HCl) como catalizador. El precursor TMSPM, está constituido por una parte orgánica (metacrilato) y una parte inorgánica (grupos metoxi) el cual favorece la unión de las anteriores partes (*figura 4.20*).

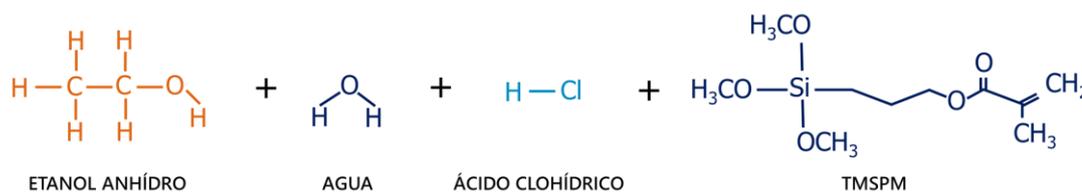


FIG. 5.172 Esquema de los precursores utilizados en el agente acoplante.

En la *figura 4.21* se observa las primeras reacciones entre el etanol y el ácido clorhídrico, el cual inicia con la protonación del HCl y el nucleófilo de EtOH. Dónde

llevan a cabo el ataque del grupo hidróxido del EtOH al H⁺ del ácido clorhídrico produciendo un éster y liberación de agua.

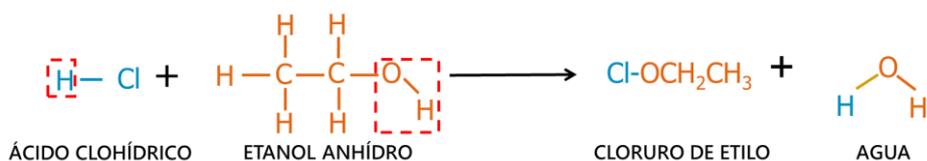


FIG. 5.181 Esquema de la reacción del etanol anhidro y ácido clorhídrico.

En la *figura 4.22*, inicia la hidrólisis de un silano funcional. En este paso, se producen grupos hidroxilos (OH⁻) al romper los enlaces del silicio. Posteriormente, los grupos hidroxilos generados en la anterior etapa reaccionan entre sí y con otros grupos funcionales disponibles.

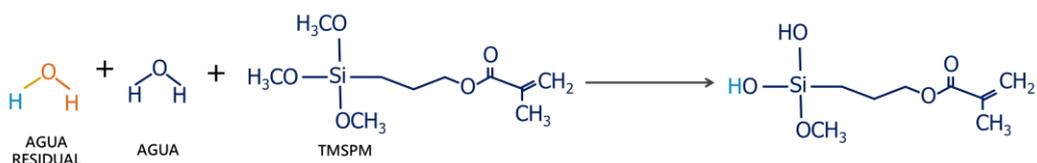


FIG. 5.190 Esquema de la reacción del etanol anhidro y ácido clorhídrico.

Finalmente, en la *figura 4.23* se muestra las mezclan los precursores previamente preparados. Para el material híbrido de ZrO₂-PS son propóxido de zirconio (parte inorgánica), 3-(trimetoxi-silil) propilmetacrilato (agente acoplante) y estireno (parte orgánico). Para el TiO₂-PS son butóxido de titanio (parte inorgánica), 3-(trimetoxi-silil) propilmetacrilato (agente acoplante) y estireno (parte orgánico).

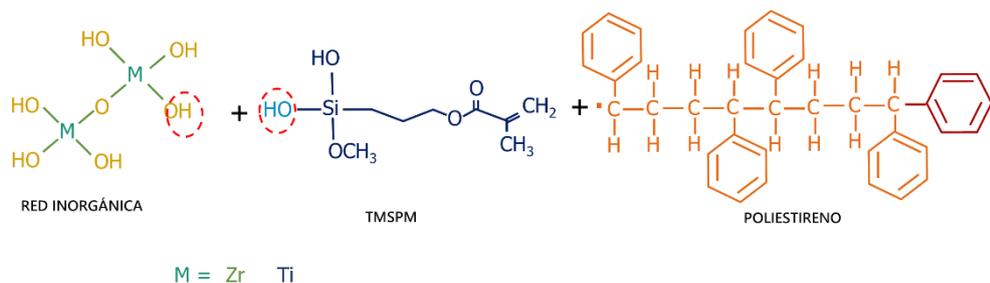


FIG. 5.199 Esquema de los precursores hidrolizados y polimerizado para formar los materiales híbridos

En la **figura 4.24**, se presenta el mecanismo de reacción de los materiales híbridos ZrO₂-PS y TiO₂-PS. Inicia la condensación entre el precursor ZrO₂ y/o TiO₂ y la parte inorgánica del TMSPM ambos previamente hidrolizados y al mismo tiempo se obtiene agua como residuo. En cambio, el parte orgánico del agente acoplante, es alterada por el contacto con el radical libre del estireno pre-polimerizado en TMSPM, en el cual, causa el rompimiento del doble enlace (C=C) del grupo acrilato, para así continuar con la polimerización. Estas reacciones permitirán generar enlaces covalentes entre ambos componentes a través del agente acoplante y conseguir así, un material híbrido. Para obtener una solución híbrida homogénea se dejó en agitación por 30 minutos y finalmente, se hace un envejecimiento por 24 horas para aumentar la viscosidad y sea posible obtener depósitos de películas híbridas.

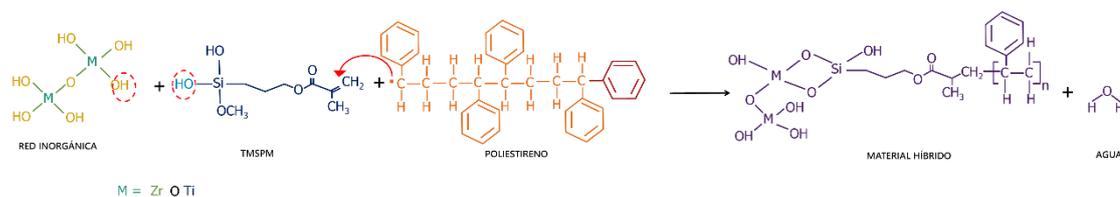


FIG. 5.207 Esquema de la formación del material híbrido para ZrO₂-PS o TiO₂-PS.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

4.3.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO₂-PS

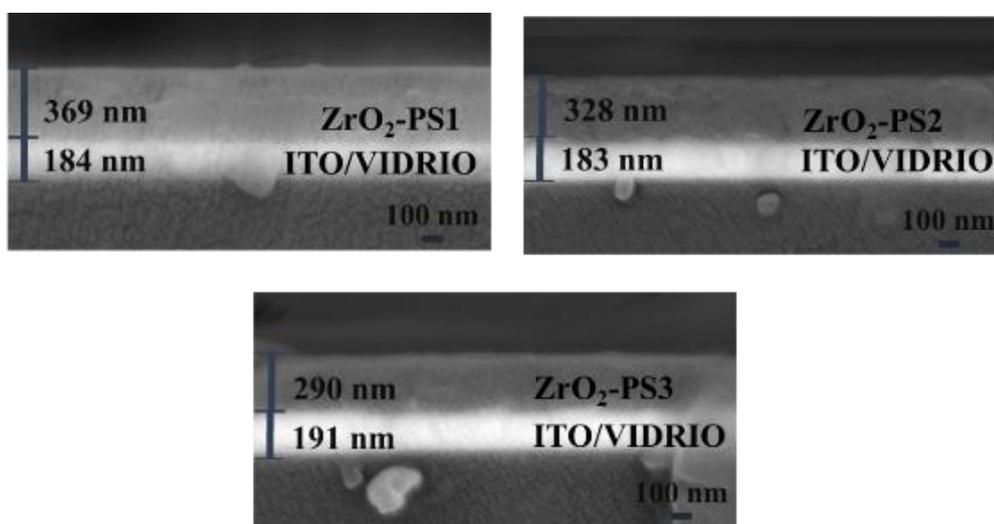
En la **figura 4.25**, se presentan micrografías de sección transversal que muestran las variaciones en el material inorgánico de las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS. Estas películas se depositaron sobre un sustrato ITO/vidrio mediante la técnica spin coating. Se capturaron a una escala de 100 nm, utilizando una magnificación de x50,000 en modo COMO. Para el cálculo de los espesores de las películas, se empleó el software LINCE que permite realizar mediciones en varios puntos de la película y obtener un promedio general.

Se determinó los espesores de las películas ITO en las diferentes muestras (ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3), y se obtuvieron espesores en un rango que oscilaron entre 183 a 191 nm. Por otro lado, los espesores de las películas delgadas híbridas fueron de 369 nm, 328 nm y 290 nm para ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3, respectivamente. Estos

valores serán utilizados en los cálculos dieléctricos, ya que los capacitores MIM dependen de factores geométricos.

En las muestras, se aprecia una excelente adherencia entre el ITO y la película. Además, no presentan los defectos comunes que suelen surgir debido a la técnica de depósito, como grietas, estrías, huecos, burbujas, precipitados o aglomeraciones, lo que significa que la superficie es lisa y uniforme.

Es importante señalar que la película de ZrO_2 -PS3 contiene menor cantidad de dióxido de zirconio (ZrO_2) en comparación con la película ZrO_2 -PS1. Por lo tanto, sería de esperar que la muestra con una mayor concentración de dióxido de zirconio exhibiera un menor espesor, dado que el poliestireno aporta mayor viscosidad a la solución híbrida. Sin embargo, la diferencia en espesores no es significativa, lo que podría deberse a múltiples factores, incluida la adherencia película-sustrato y las condiciones de depósito.



5.211 Micrografías de sección transversal de las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS sobre sustrato ITO/vidrio con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

4.3.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO_2 -PS

En la *figura 4.26*, se presentan micrografías de sección transversal que muestran las variaciones en el agente acoplante de las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS. Estas películas se depositaron sobre un sustrato ITO/vidrio utilizando la técnica spin coating. Los parámetros empleados incluyeron una escala de 100 nm y una magnificación de

x50,000 en modo COMO. Además, se utilizó el programa LINCCE para calcular los espesores de las películas.

Se calcularon los espesores de las películas ITO en las diferentes muestras (ZrO_2 -PS4, ZrO_2 -PS5 y ZrO_2 -PS6). El espesor mínimo calculado fue de 175 nm, mientras que el máximo alcanzó los 197 nm. Por otro lado, los espesores de las películas delgadas híbridas fueron de 296 nm, 267 nm y 160 nm para ZrO_2 -PS4, ZrO_2 -PS5 y ZrO_2 -PS6, respectivamente. Estos valores serán utilizados para los cálculos de los capacitores MIM.

Es importante destacar que las películas no presentan defectos, lo que demuestra superficies lisas, uniformes y homogéneas, además de mostrar una buena adherencia entre el ITO y la película. Se puede destacar que los espesores dependen del contenido del TMSPM, es decir, se obtuvieron capas más gruesas en la muestra con mayor contenido de TMSPM (ZrO_2 -PS4) mientras que, a menor concentración, los espesores disminuyen (ZrO_2 -PS6). Esto se debe a que al aumentar el agente acoplante, se incrementa la viscosidad en la solución híbrida y, en consecuencia, se aumenta el grosor de la película.

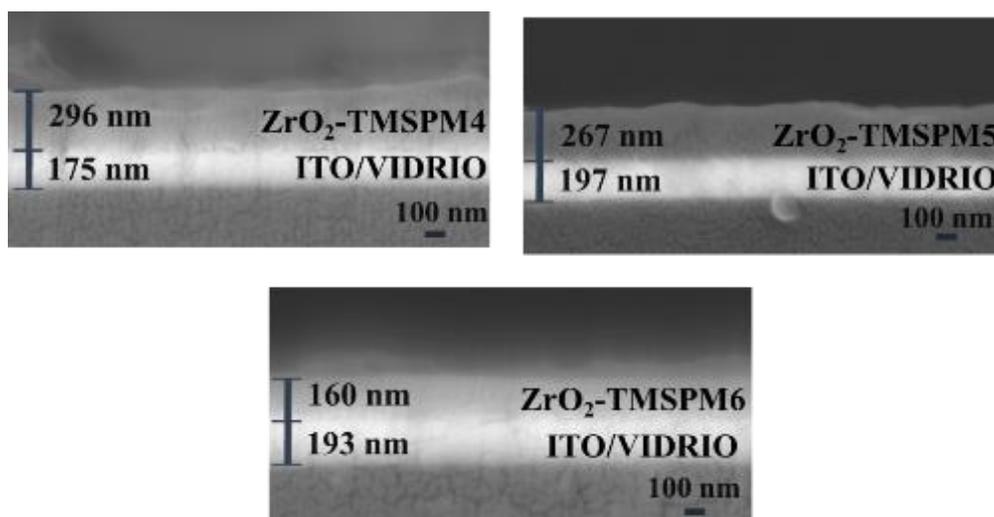


FIG. 5.220 Micrografías de sección transversal de las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS sobre sustrato ITO/vidrio con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

4.3.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO_2 -PS

En la *figura 4.27*, se presentan las micrografías de sección transversal de películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS con variación en la relación molar de la parte inorgánica del material. Estas películas se depositaron mediante la técnica de spin coating para el

depósito de las películas delgadas híbridas. Las micrografías SEM se obtuvieron a una escala de 100 nm, con una magnificación de x50,000 en modo COMO. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando LINCE, que permite obtener un promedio de diferentes puntos para obtener un resultado. Los espesores son los siguientes 355 nm, 223 nm y 193 nm para las películas TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3, respectivamente. Estos valores de espesor se utilizarán en los cálculos relacionados con dispositivos electrónicos.

Es importante destacar que se observó una excelente adherencia al sustrato, así como uniformidad en los espesores, y no se encontraron precipitados en el material híbrido. Las muestras exponen patrones similares a las películas de ZrO₂-PS con variaciones en la parte inorgánica, donde se produce un aumento en el espesor a concentraciones elevadas de dióxido de titanio mientras que, a concentraciones más bajas, los espesores disminuyen. Esto podría atribuirse a las condiciones de depósito.

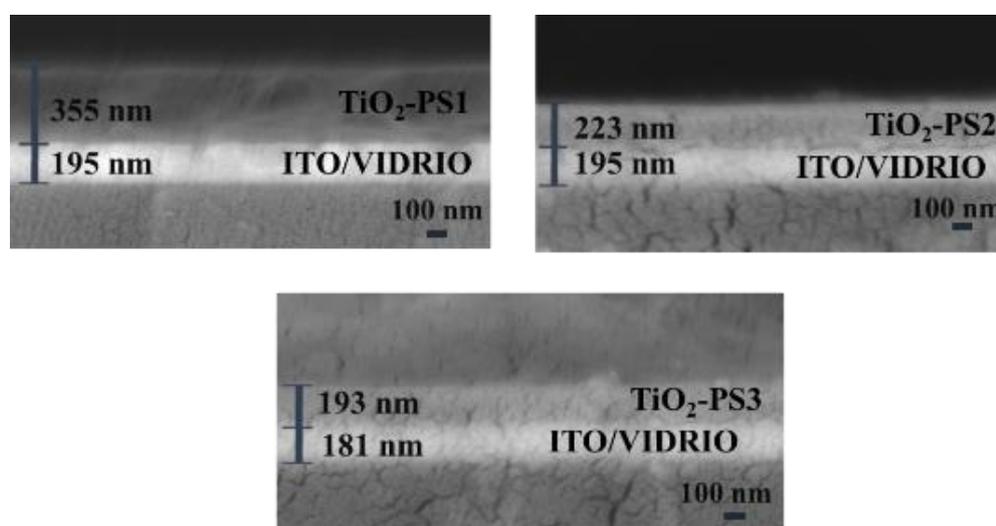


FIG. 5.229 Micrografías de sección transversal de las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS sobre sustrato ITO/vidrio con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

4.3.4 Variaciones del agente acoplante del TiO₂-PS

En la *figura 4.28*, se presentan micrografías de sección transversal de las variaciones del agente acoplante en las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS. Estas películas se aplicaron sobre un sustrato ITO/vidrio mediante la técnica de spin coating. Se emplearon parámetros específicos, como una escala de 100 nm y una magnificación de x50,000 en modo COMO para la obtención de micrografías SEM. Asimismo, se

utilizaron las capacidades del programa LINCE para calcular los espesores de las películas.

En cuanto a los resultados, se encontró que los espesores de las películas de ITO en las distintas muestras ($\text{TiO}_2\text{-PS4}$, $\text{TiO}_2\text{-PS5}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS6}$) oscilaron entre un mínimo de 109 nm y un máximo de 182 nm. Por otro lado, los espesores de las películas delgadas híbridas para $\text{TiO}_2\text{-PS4}$, $\text{TiO}_2\text{-PS5}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS6}$ fueron de 296 nm, 298 nm y 312 nm, respectivamente. Estos valores son fundamentales para los cálculos relacionados con los capacitores MIM.

Es relevante destacar que las películas presentaron una notable falta de defectos, lo que causa superficies lisas, uniformes y homogéneas, así como en una firme adherencia entre el ITO y las películas. Los espesores no tuvieron una relación directa con la concentración del TMSPM como lo tuvieron las películas delgadas híbridas de $\text{ZrO}_2\text{-PS}$ con variación del agente acoplante debido a que menor concentración de TMSPM los espesores disminuyen. Sin embargo, las películas $\text{TiO}_2\text{-PS4}$, $\text{TiO}_2\text{-PS5}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS6}$ van aumentando sus espesores bajo la disminución del agente acoplante.

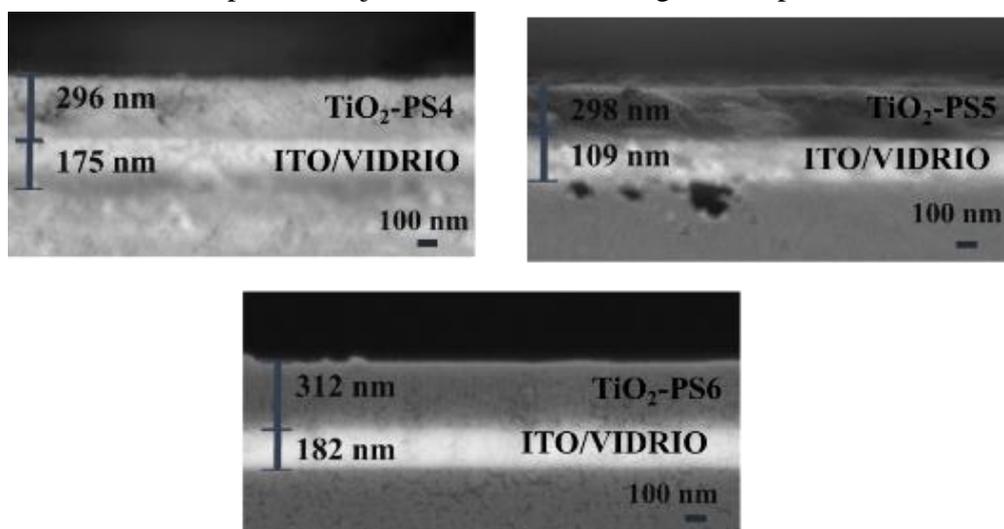


FIG. 5.238 Micrografías de sección transversal de las películas delgadas híbridas de $\text{TiO}_2\text{-PS}$ sobre sustrato ITO/vidrio con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

5.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

4.4.1 Variaciones de la parte inorgánica del $\text{ZrO}_2\text{-PS}$

En la *figura 4.29*, se pueden apreciar imágenes tridimensionales (3D) obtenidas mediante la técnica de AFM en modo contacto en un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de las muestras que presentan variaciones en la relación molar de la parte inorgánica en películas

híbridas de ZrO_2 -PS. Estas relaciones molares se especifican de la siguiente manera: 1 para ZrO_2 -PS1, 0.75 para ZrO_2 -PS2 y 0.50 para ZrO_2 -PS3.

Las alturas máximas de la superficie varían según la muestra en cuestión, oscilando entre 31 a 11 nm, como se ilustra en la **figura 4.9**. Se calculó una rugosidad media de 0.76, 1.07 y 1.34 nm para ZrO_2 -PS1, ZrO_2 -PS2 y ZrO_2 -PS3, respectivamente, a partir del área. Esto indica la presencia de superficies uniformes, homogéneas y rugosidades superficiales por debajo de 2 nm. Además, no se observan precipitaciones de fases separadas en una escala de decena de nanómetros.

Por lo tanto, estos resultados, junto con las micrografías SEM, sugieren la formación de películas híbridas sin límite de grano. Esta característica tiende a reducir considerablemente la corriente de fuga y mejorar la interfaz entre otras capas, lo que podría tener implicaciones significativas en sus propiedades y aplicaciones futuras, tales como transistores (TFT). También se puede notar una tendencia entre las películas relacionado con la relación molar de material inorgánico. También se puede notar una tendencia entre las películas relacionada con la relación molar de material inorgánico. Como se mencionó anteriormente, existe una mayor homogeneidad en las películas, lo que puede reducir las irregularidades en la superficie y, por ende, las rugosidades. Sin embargo, si no se realiza un control adecuado del proceso de síntesis y depósito, esto podría generar rugosidades no deseadas o defectos en la película.

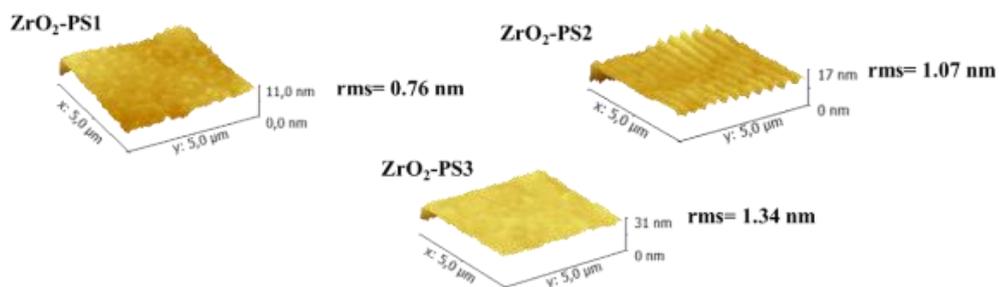


FIG. 5.247 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

4.4.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO_2 -PS

En la **figura 4.30**, se muestran imágenes 3D de AFM en modo contacto de las películas híbridas de ZrO_2 -PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante. La altura máxima oscila entre 20 a 15 nm. Se calculó la rugosidad media en un área de $5 \times 5 \mu m^2$ de las muestras, donde se obtuvo los siguientes datos 1.33 nm para ZrO_2 -PS4, 1.36 nm para ZrO_2 -PS5 y 1.69 nm para ZrO_2 -PS6. Con los resultados, podemos deducir que

tiene superficies uniformes, homogéneas y rugosidades superficiales por debajo de 2 nm y sin precipitaciones de fases separadas en una escala de decena de nanómetros. Debido a estas características tiene potencial para ser usado en aplicaciones dieléctricas debido a la homogeneidad y el inexistente borde de grano puede reducir las corrientes de fuga, además de obtener buena interfaz con otros tipos de capa. Como la serie anterior, se puede observar una tendencia en la rugosidad

También se puede notar una tendencia entre las películas relacionado con la relación molar de material inorgánico. Existe una mayor homogeneidad en las películas, lo que provoca una reducción de la rugosidad de la superficie. Sin embargo, si el control adecuado de la síntesis y depósito, esto podría generar rugosidades no deseadas o defectos en la película.

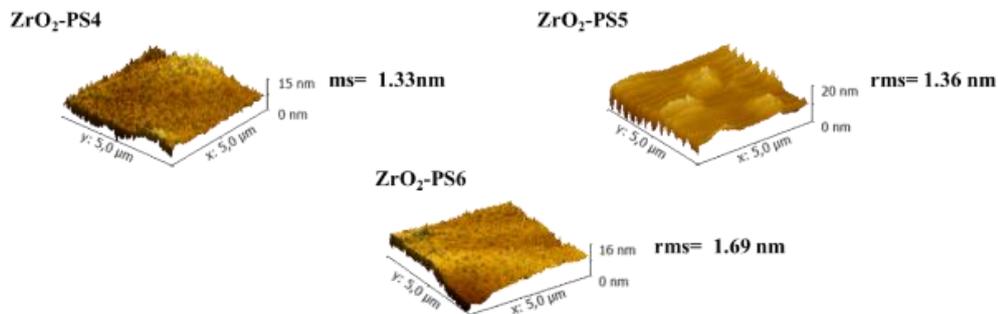


FIG. 5.256 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

FIG. 5.257 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50). FIG. 5.258 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

FIG. 5.259 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

FIG. 5.260 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30). FIG. 5.261 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50). FIG. 5.262 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

FIG. 5.263 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50). FIG. 5.264 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

4.4.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO_2 -PS

En la *figura 4.31*, se presentan imágenes en 3D de las películas híbridas de TiO_2 -PS en función de su relación molar en la parte inorgánica obtenidas mediante microscopía de

fuerza Atómica (AFM). Se emplearon los siguientes parámetros: modo contacto y un área de exploración de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Las alturas máximas de los relieves de las superficies varían según la muestra, oscilando 11 a 16 nm. Se calculó una rugosidad media de 0.99, 1.26 y 1.36 nm para $\text{TiO}_2\text{-PS1}$, $\text{TiO}_2\text{-PS2}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS3}$, respectivamente, a partir del área seleccionada.

Dado que la rugosidad se encuentra por debajo de 2 nm, esto indica la presencia de superficies uniformes y homogéneas, donde no se observan precipitaciones ni aglomeraciones en la superficie a una escala de decena de nanómetros.

Estas características hacen que las películas híbridas sean prometedoras en aplicaciones relacionadas con transistores (TFT), ya que tienden a reducir significativamente la corriente de fuga y mejor la interfaz con otras capas. Se aprecia una tendencia clara entre la superficie de la película y las variaciones en la relación molar del material inorgánico. A medida que aumenta el contenido de material inorgánico, la homogeneidad en las películas también aumenta, lo que se traduce en la ausencia de irregularidades en la superficie y mejores resultados en la rugosidad de la película.

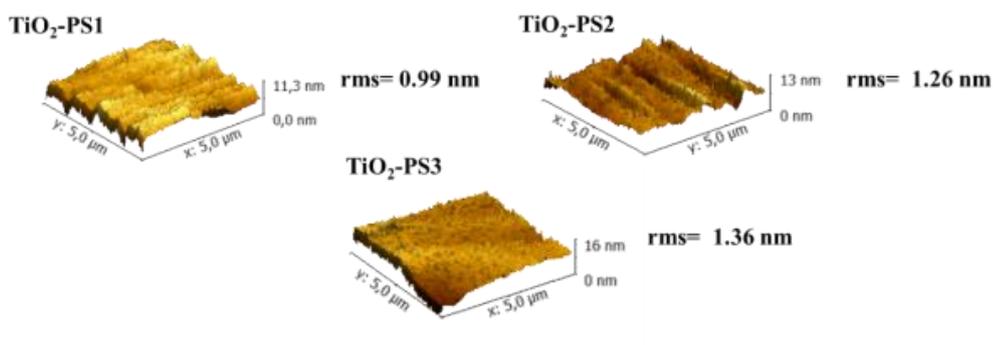


FIG. 5.265 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de $\text{TiO}_2\text{-PS}$ con las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

4.4.4 Variaciones del agente acoplante del TiO₂-PS

En la *figura 4.32*, se presentan imágenes de 3D de AFM de las películas híbridas de TiO₂-PS con variación en el agente acoplante, utilizando modo contacto y un área de 5x5 μm². Se calculó una rugosidad media de 1.33, 1.36 y 1.69 nm para TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6. Estos valores de rugosidad son notablemente bajos, lo que indica la homogeneidad y uniformidad de las películas híbridas, y sugiere que no hay separación de fase en la superficie. Se observa una tendencia entre la rugosidad superficial de la película híbrida y la relación molar del agente acoplante: a medida que disminuye el contenido del agente acoplante, la rugosidad tiende a aumentar, posiblemente debido a la formación de aglomeraciones.

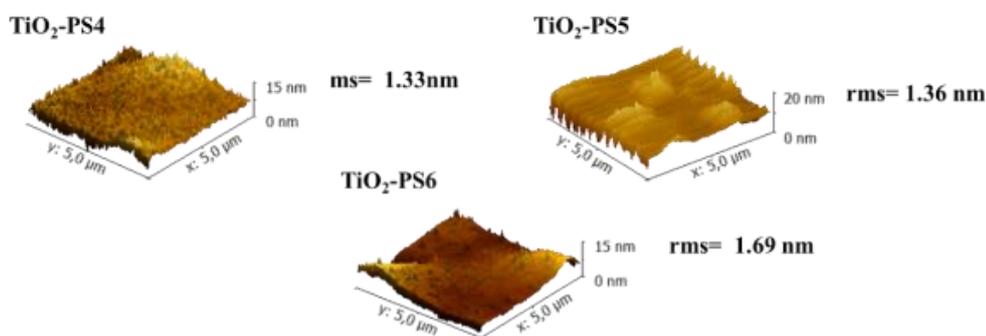


FIG. 5.274 Imagen 3D de AFM de las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS con las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

4.5 ÁNGULO DE CONTACTO (AC)

4.5.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO₂-PS

En la *figura 4.33*, se muestra un gráfico que representa el promedio del ángulo de contacto (AC) en la superficie de las películas híbridas de ZrO₂-PS en función de su relación molar de la parte inorgánica. Este promedio se calculó mediante mediciones realizadas en tres puntos distintos de las superficies de las películas híbridas, y a partir de estos datos, se obtuvo un valor promedio del ángulo de mojado.

Los promedios de los ángulos de contacto es el siguientes: 99.3°, 98.3° y 88.3° para ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3, respectivamente. Al comparar estos resultados con el ángulo de contacto del vidrio (43.7°), se evidencia que las superficies de los materiales ZrO₂-PS tienen un carácter hidrofóbico. Esto concuerda con la literatura, que sugiere que los ángulos mayores a 90° son característicos de superficies hidrofóbicas.

Este carácter hidrofóbico se debe al mayor contenido del material orgánico disperso en la superficie, lo cual se confirma con los porcentajes de la figura 4.5 obtenidos mediante la técnica de TGA. Por lo tanto, la hidrofobicidad se atribuye a la presencia del PS y por la parte orgánica del agente acoplante. Estas propiedades hacen que las películas sean altamente compatibles con los depósitos con materiales. En consecuencia, estas películas son adecuadas para una amplia variedad de aplicaciones en diversas áreas.

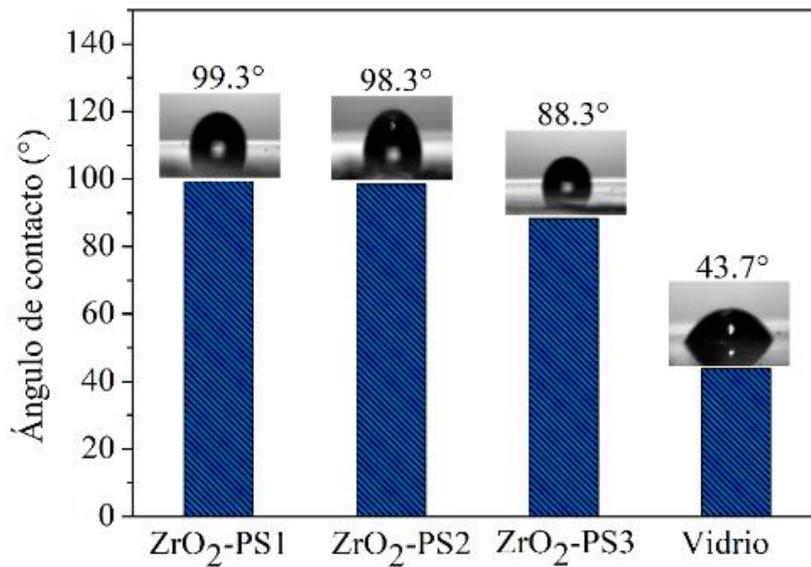


FIG. 5.283 Carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50) para ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3.

4.5.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO₂-PS

En la *figura 4.34*, se muestra un gráfico que exhibe el promedio del ángulo de contacto de las superficies de la película híbridas de ZrO₂-PS, en función de la variación del agente acoplante. Se realizaron mediciones en tres puntos diferentes de la superficie de cada película y a partir de estos datos, se calculó un valor promedio del ángulo.

Los valores calculados de los ángulos de mojado son los siguientes: 95.5°, 92.7° y 86.6° para ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6, respectivamente. En esta serie de materiales híbridos, se puede observar un carácter hidrofóbico, ya que los ángulos superan los 90°, lo que indica que superficie repele la gota de agua y crea una gota muy bien definida. Esta propiedad de repelencia está relacionada con la composición química de la superficie, específicamente, si existe una mayor presencia del material orgánico en la misma.

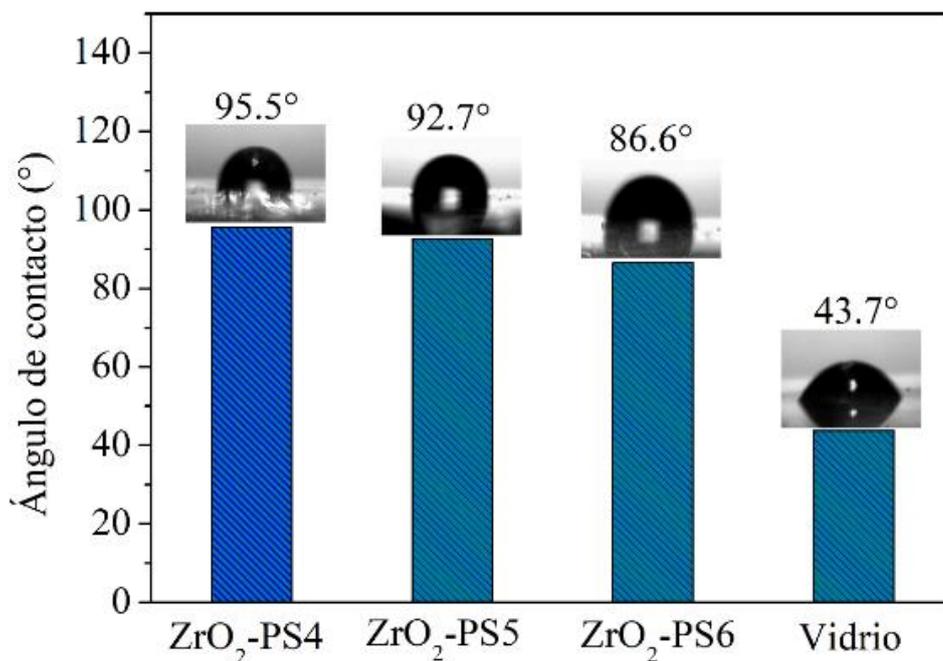


FIG. 5.292 Carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30) para ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6.

4.5.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO₂-PS

En la *figura 4.35*, se observa un gráfico con el promedio de los ángulos de contacto de la superficie de las películas híbridas de TiO₂-PS variando su parte inorgánica. Se calculo mediante las mediciones realizadas en la superficie de la película y a partir de eso, se obtuvieron los siguientes resultados: 59.6°, 61.7° y 62.7° para TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3, respectivamente. Al comparar con el ángulo del vidrio de 43.7° las películas híbridas, se evidencia que la superficie es hidrofílica. Esto se puede corroborar con la literatura, que sugiere que ángulos menores de 90° tiene afinidad con la humectación de la gota de agua desionizada. Esta propiedad, se les atribuye a los grupos hidroxilos presentes en la parte inorgánica (TiO₂) que están presentes en la superficie lo que causa que sean altamente compatibles con depósitos de material inorgánico y tengan una interfaz buena.

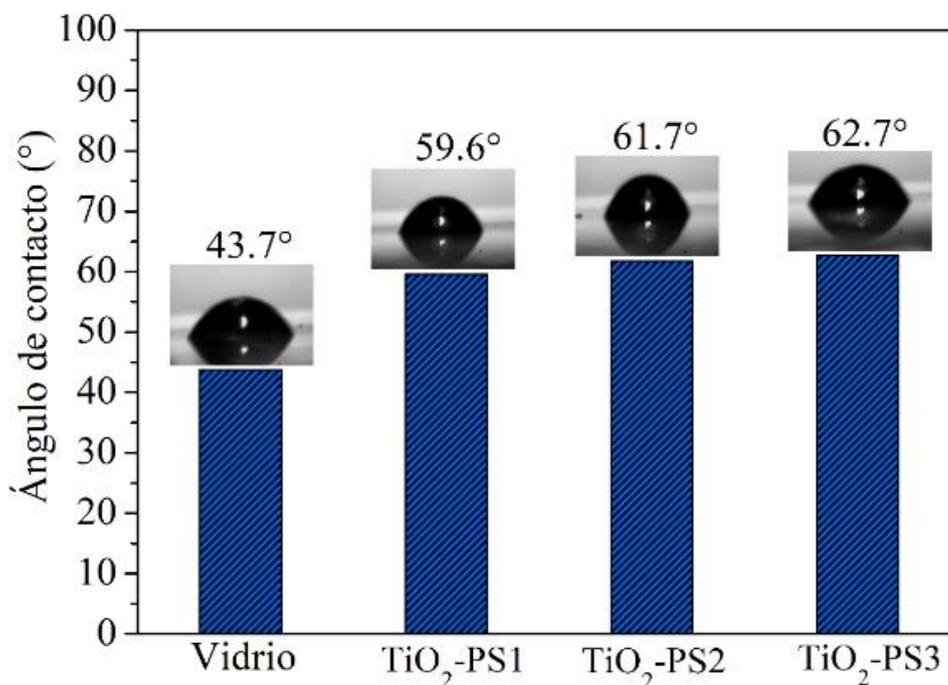


FIG. 5.301 Carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50) para TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3.

4.5.4 Variaciones del agente acoplante del TiO₂-Ps

En la *figura 4.36*, se muestra el promedio de los ángulos de contacto de las películas híbridas de TiO₂-PS variando el agente acoplante. De igual manera se obtiene los datos de tres mediciones que se realizan en la superficie de la película híbrida. Los datos obtenidos son los siguientes: 52.4°, 53.2° y 55.5° para TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6. Al igual que las películas híbridas variando su parte inorgánica se puede observar que tienen carácter hidrofílico, por lo que, también existe más presencias de material inorgánico debido a los grupos OH provocados por la síntesis del material.

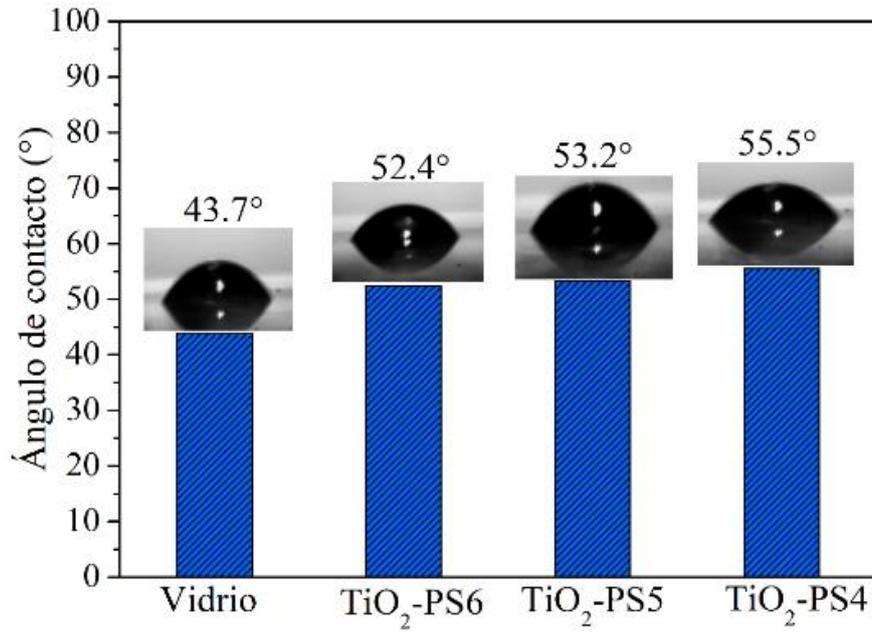


FIG. 5.310 Carácter hidrofílico-hidrofóbico de las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30) para TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6.

4.6 TRANSMITANCIA Y REFLEXIÓN (T Y R)

4.6.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO₂-PS

En la *figura 4.37*, se presenta los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas híbridas de ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3, respectivamente en un rango espectral que va de 200 a 1600 nm. En la región visible del espectro, se puede apreciar que las películas híbridas de ZrO₂-PS con variaciones en la parte inorgánica, son ópticamente transparente.

Las tres películas muestran una transmitancia óptica cercano al 90 %, mientras que la reflectancia se sitúa alrededor del 10 %. Esta relación indica que no hay una pérdida significativa de luz, ya que la suma de la transmitancia y reflectancia alcanza el 100 % (T y R=100 %) lo que demuestra que no absorbe ni dispersa la luz. La información obtenida de los espectros, así como de las técnicas de AFM y SEM, respalda la formación de película homogénea y la sinergia entre la fase orgánica e inorgánica.

Además, es importante destacar que no se observan diferencias significativas en las transmitancias y reflectancia entre las películas con diferentes relaciones molares en el material híbrido. Esto indica que todas ellas presentan una alta transmitancia, uniformidad y una excelente adherencia al sustrato de vidrio.

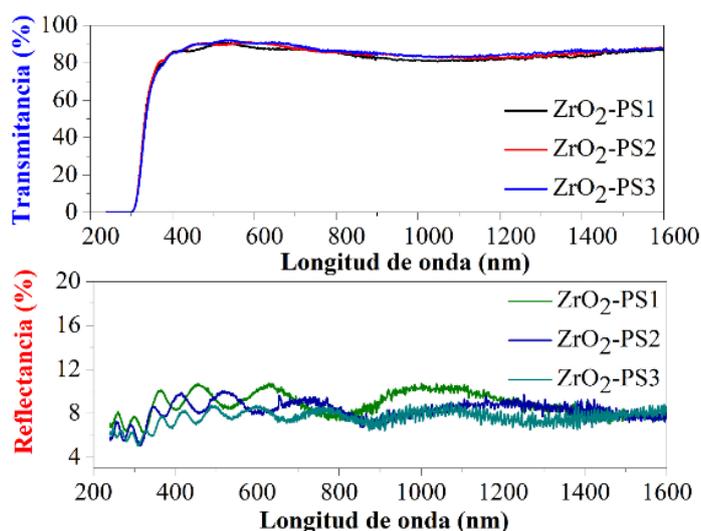


FIG. 5.319 Espectro de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

4.6.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO₂-PS

En la *figura 4.38* se presentan los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) de los materiales híbridos de ZrO₂-PS con relación a su variación en la relación molar del agente acoplante. Estas mediciones se llevaron a cabo en el rango espectral de 200-1600 nm. En la región visible del espectro, se observa una transparencia óptica en las películas híbridas. Las transmitancias de las películas se mantienen alrededor del 90 %, mientras que la reflectancia es del 10 %. Esto indica que no hay absorción ni dispersión de la luz en estas películas. Los resultados de los espectros confirman la formación de materiales híbridos homogéneo y ópticamente transparentes en esta serie de muestras.

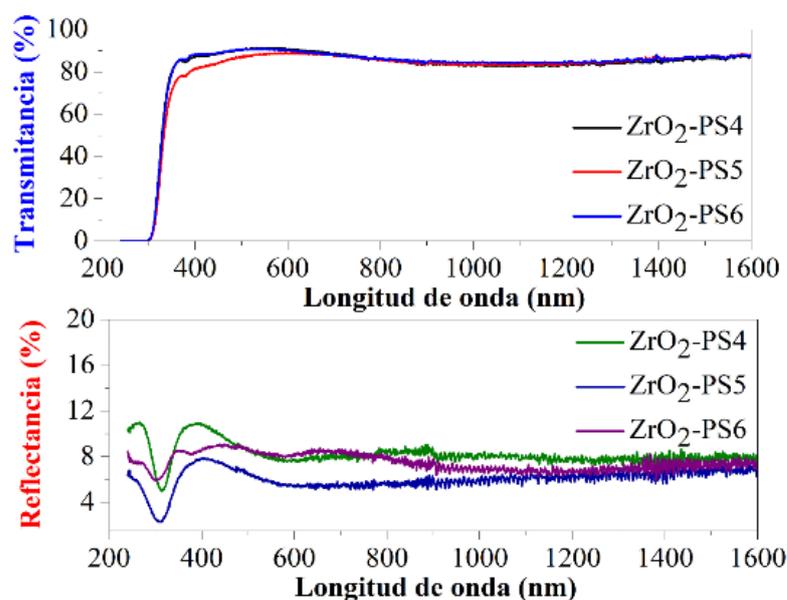


FIG. 5.328 Espectro de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30).

4.6.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO₂-PS

En la *figura 4.39*, se muestra los espectros de transmitancia y reflectancia de los materiales híbridos de TiO₂-PS variando su parte inorgánica en un rango espectral de 200 a 1600. Se observa que las películas híbridas son transparentes en la región visible. Las tres muestras se observan una excelente transparencia óptica. Sin embargo, no se ve una tendencia de sus propiedades ópticas a relación de su variación del material inorgánico. Por lo tanto, las películas híbridas de TiO₂-PS1, TiO₂-PS2 y TiO₂-PS3

tienden a tener una excelente homogeneidad y adherencia en los sustratos lo que sugiere ser películas con alta calidad óptica.

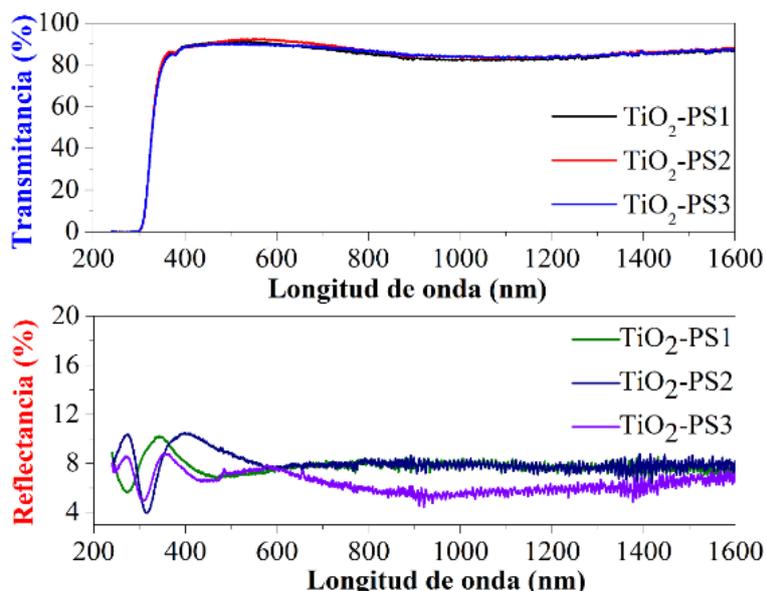


FIG. 5.337 Espectro de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

4.6.4 Variaciones del agente acoplante del TiO_2 -PS

En la *figura 4.40*, se exhiben los espectros de transmitancia y reflectancia correspondientes a los materiales híbridos de TiO_2 -PS4, TiO_2 -PS5 y TiO_2 -PS6. Se puede observar para todos los recubrimientos presentan una transmitancia óptica alrededor de los 90 % y una reflectancia de 10 %. Estos resultados, evidencia que las

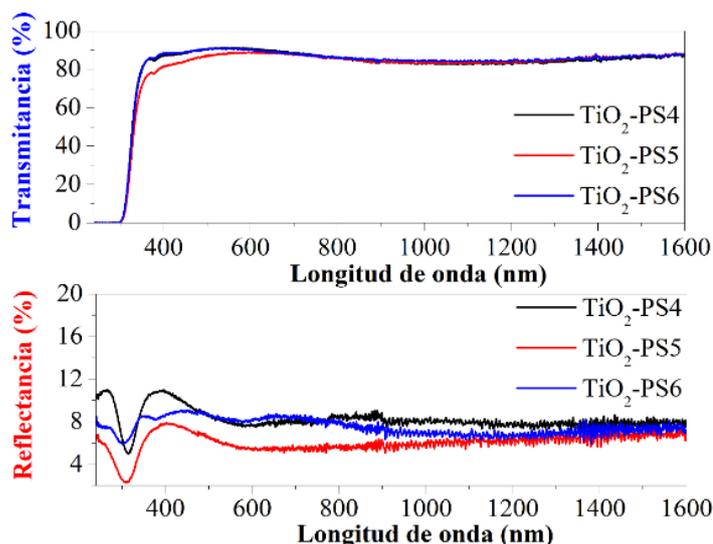


FIG. 5.346 Espectro de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas híbridas de TiO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30).

películas son homogéneas en cada película, al cual no promueve la absorción y dispersión de luz.

4.7 CORRIENTE-VOLTAJE (I-V)

4.7.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO₂-PS

En la *figura 4.41*, se presentan las curvas corriente-voltaje de la estructura del capacitor MIM (metal-dieléctrico-metal), donde se emplearon materiales híbridos de ZrO₂-PS en función de su variación de la parte inorgánica como capa dieléctrica. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de voltaje de -5 a 5 V. A partir de estos análisis, se pudo calcular la densidad de corriente dividiendo los valores de corriente de fuga entre el área de los contactos depositados sobre la superficie de las películas, tal como se ilustra en la *figura 3.6*.

La densidad de corriente de fuga se define como la cantidad de corriente no deseada que fluye a través de un área específica en el material dieléctrico, y es causado por las imperfecciones en el material, contaminación o efectos ambientales. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: 10^{-8} , 10^{-6} y 10^{-7} A/cm² para ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3, respectivamente. Es importante destacar que en ninguno de los casos se observó una ruptura en la capa dieléctrica en los rangos de voltajes evaluados.

Sin embargo, en todas las curvas se aprecia un desplazamiento con respecto a cero en la corriente mínima. Esto se debe a la presencia de iones de oxígeno en los poros, los cuales generan un campo eléctrico interno que se equilibra con el campo eléctrico externo a un voltaje específico. Este cambio está relacionado con el campo eléctrico de inicio.

Además de los desplazamientos obtenidos en las gráficas. No se evidencia una tendencia entre la densidad de corriente de fuga y la variación de la relación molar en la parte inorgánica del material híbrido. No obstante, los datos obtenidos resultan prometedores para considerar el uso de estos materiales híbridos como capa dieléctrica en dispositivos TFT (transistores de película delgada) [93].

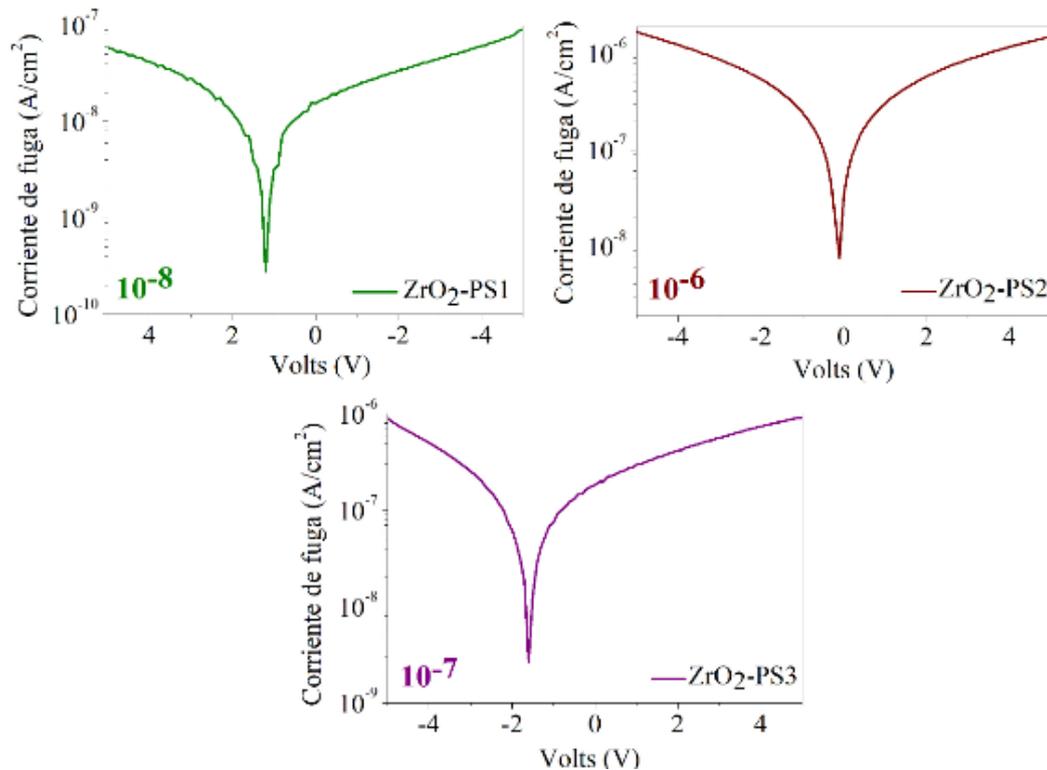


FIG. 5.355 Se muestran las curvas de I-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

4.7.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO₂-PS

En la *figura 4.42*, se muestra las curvas de corriente-voltajes de los capacitores MIM (metal-dieléctrico-metal) en un rango de -5 a 5 V. Para calcular la densidad de corriente, se tomaron los valores obtenidos de las mediciones de la curva I-V y se dividieron entre el área de la superficie del contacto depositado sobre la película.

Podemos observar que los resultados son los siguientes: 10⁻⁸, 10⁻⁷ y 10⁻⁶ A/cm² para ZrO₂-PS4, ZrO₂-PS5 y ZrO₂-PS6, respectivamente. Se observa una tendencia en la densidad de corriente en relación con la variación de la relación molar del agente

acoplante. A medida que disminuya la cantidad de TMSPM, la densidad de corriente de fuga aumenta debido a la reducción del espesor del dieléctrico.

Con los datos obtenidos, podemos decir que las tres muestras son candidatos prometedores para su uso en dispositivos TFT, ya que cumplen con el estándar requerido para la densidad de corriente de fuga, que debe ser del orden de 10^{-6} A/cm² [93]. Además, es importante destacar que no se observa ruptura en la capa dieléctrica en estos rangos de voltajes, aunque se nota un desplazamiento con respecto a cero debido a la presencia de vacancias de oxígeno en el proceso de síntesis del material híbrido.

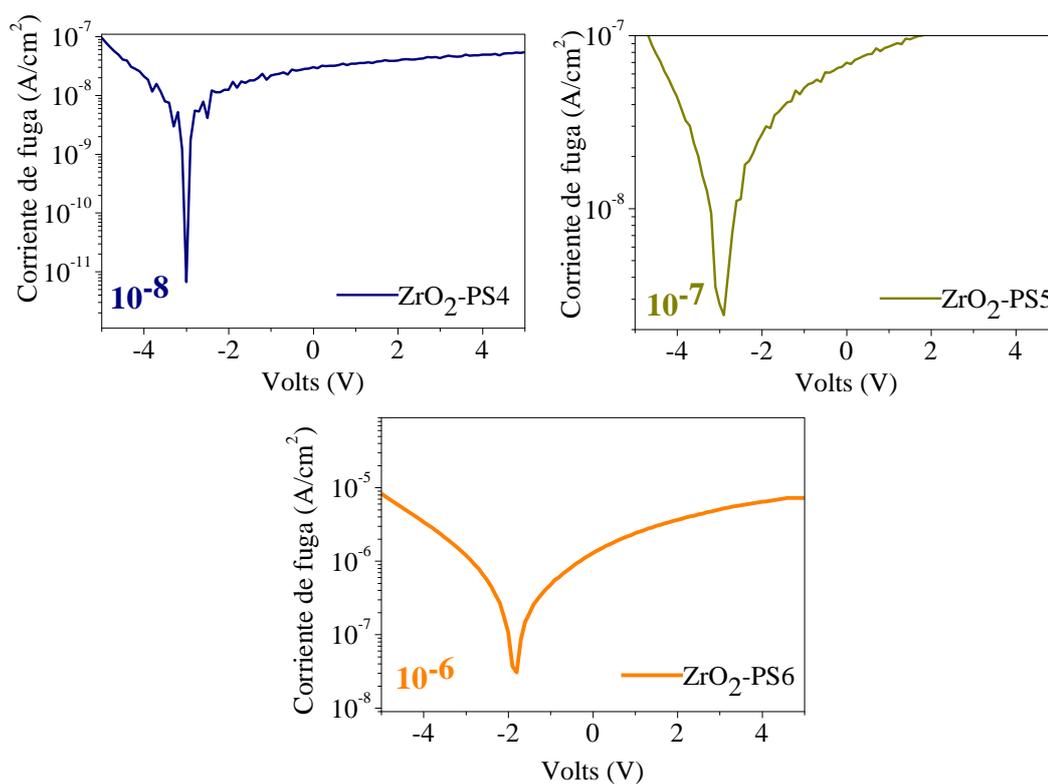


FIG. 5.364 Se muestran las curvas de I-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30).

4.7.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO₂-PS

En la **figura 4.43**, se observan las curvas I-V de los capacitores MIM, donde se usaron las capas dieléctricas de los materiales híbridos de TiO₂-PS variando la relación molar de la parte inorgánica. Las mediciones se realizaron en un rango de voltaje de -5 a 5 V, donde se obtuvieron las corrientes de fugas de cada muestra. Estos datos se dividen entre el área del contacto depositado en la capa dieléctrica. Por lo que, los resultados obtenidos muestran valores de 10⁻⁶, 10⁻⁶ y 10⁻⁷ A/cm² para TiO₂-PS1, TiO₂-PS2, TiO₂-PS3, respectivamente. No se observa tendencia en sus densidades de corriente de fuga variando la relación molar de la parte inorgánica. No se observan rupturas en la capa dieléctrica. También, se observan desplazamientos provocados por vacancias de oxígeno. Además, son candidatos para ser utilizados como capa dieléctrica en dispositivos TFT.

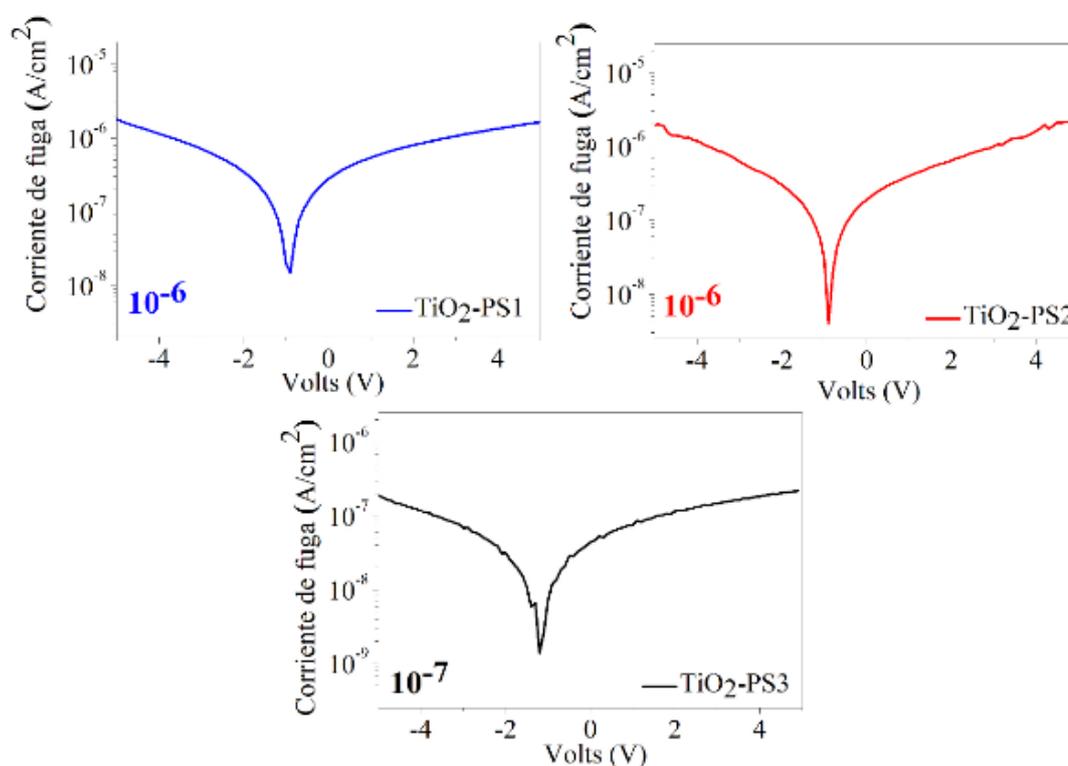


FIG. 5.373 Se muestran las curvas de I-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica del material (1, 0.75 y 0.50).

4.7.4 Variaciones del agente acoplante del TiO₂-PS

En la **figura 4.44**, se muestran las curvas de corriente-voltajes (I-V) de los capacitores MIM (metal-dieléctrico-metal) en un rango de -5 a 5 V. Se calcularon las densidades de corriente de las películas y se obtuvieron los siguientes valores: 10^{-8} , 10^{-7} y 10^{-7} para TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6, respectivamente. No se observa ruptura de la capa dieléctrica y no tiene tendencia en la densidad de corriente en relación con la variación de la relación molar del agente acoplante. También, se aprecia el desplazamiento en esta serie de películas. Con los datos obtenidos, las tres muestras son candidatos para su uso en dispositivos TFT.

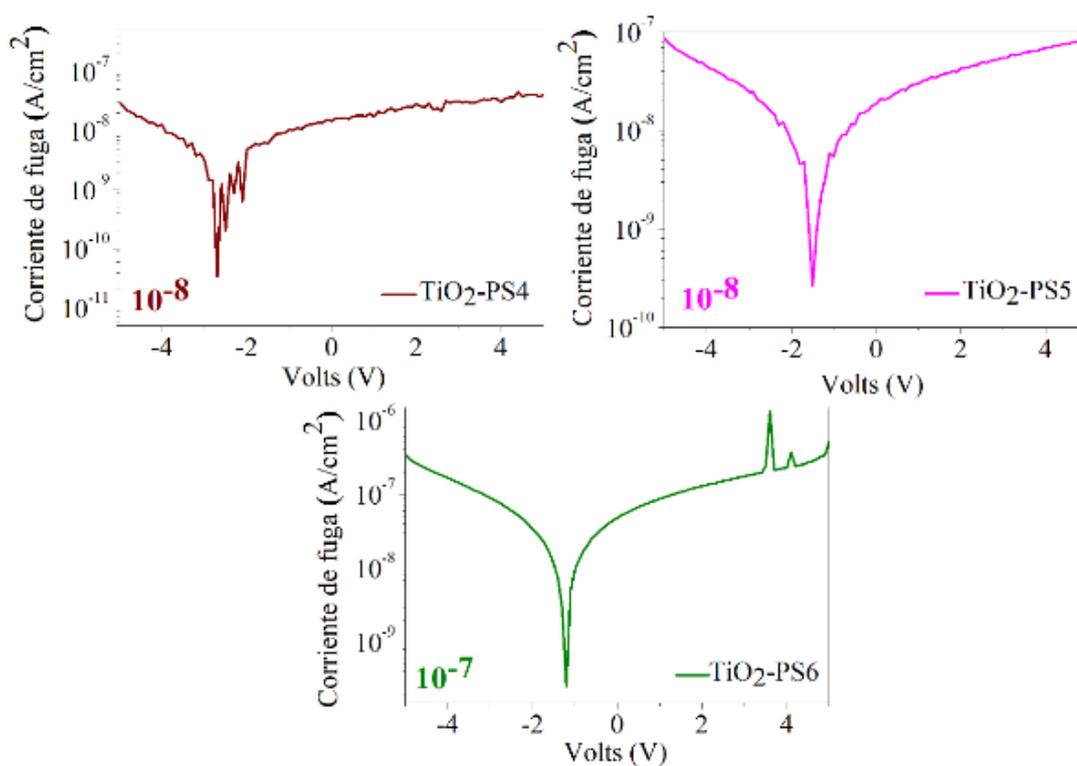


FIG. 5.382 Se muestran las curvas de I-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75,0.50 y 0.30).

4.8 CAPACITANCIA-VOLTAJE (C-V)

4.8.1 Variaciones de la parte inorgánica del ZrO₂-PS

En la *figura 4.45* se muestran las curvas de capacitancia-voltaje obtenida a partir de las mediciones realizadas en los capacitores tipo MIM. Estos capacitores emplean películas híbridas de ZrO₂-PS con variación de la parte inorgánica como capa dieléctrica. Las mediciones se llevaron a cabo a diferentes frecuencias en un rango de voltaje de -5 a 5 V. Los valores obtenidos en estas mediciones se dividieron por el área del contacto depositado en la superficie.

Se puede observar que la capacitancia se mantiene lineal en todo el rango de voltaje, excepto a una frecuencia de 100 Hz. Además, se nota que la capacitancia disminuye a medida que la frecuencia aumenta, lo cual coincide con lo reportado en la literatura [93].

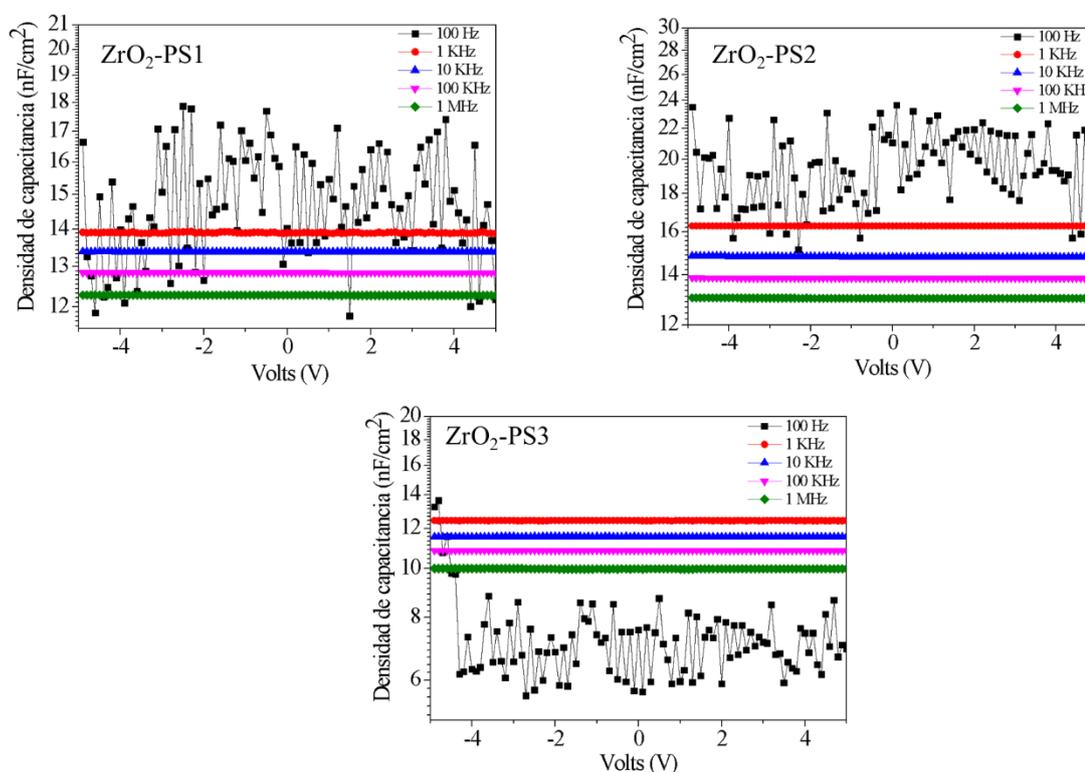


FIG. 5.391 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO₂-PS variando la relación molar de la parte inorgánica (1, 0.75 y 0.50).

Para calcular la constante dieléctrica (k), se utilizó la ecuación 3.1, la cual relaciona el promedio de la capacitancia medida (C) con el espesor de la capa dieléctrica (d), el área de los contactos y la permitividad del vacío (μ). Los valores de las constantes dieléctricas se presentan en la figura 4.34, y son los siguientes: 5.11, 4.83 y 3.27 para ZrO_2 -PS1, ZrO_2 -PS2 y ZrO_2 -PS3, respectivamente, a 1 MHz (**FIG. 4.46**) [93].

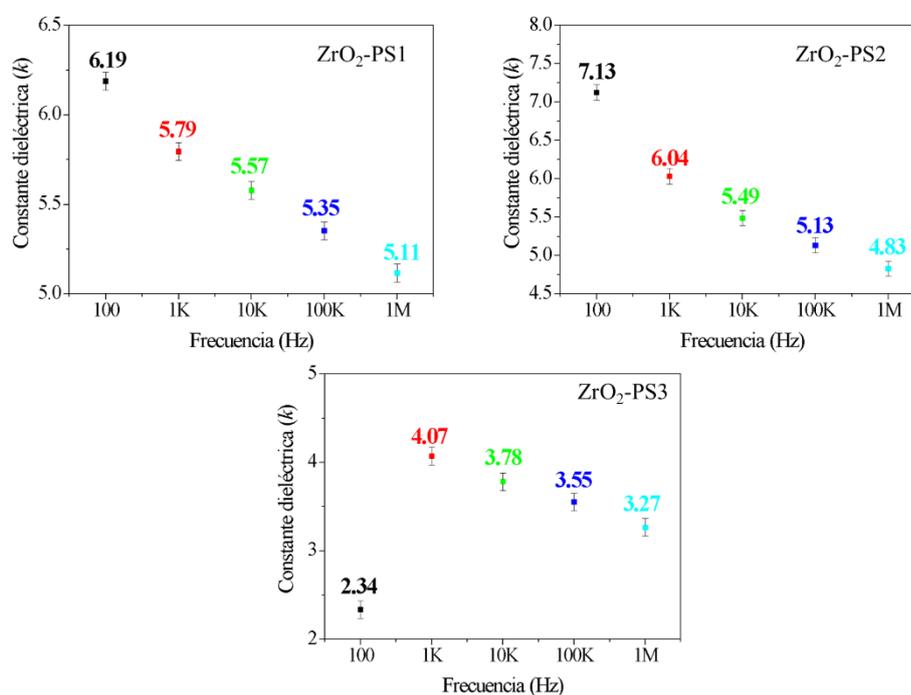


FIG. 5.400 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica (1, 0.75 y 0.50).

Es importante señalar que comúnmente se reporta los valores de constante dieléctrica a 1 MHz para aplicaciones en dispositivos. Para tener un punto de referencia, la constante dieléctrica del poliestireno es de 2.7, mientras que la del ZrO_2 es de 25. Por lo tanto, la constante dieléctrica del material híbrido resultante es mayor que la del poliestireno, pero menor que la de ZrO_2 . Esto confirma que las características de los materiales híbridos se pueden modular mediante ajustes de las cantidades de sus componentes. En este caso por ello, con el aumento del componente inorgánico se incrementó la constante dieléctrica del material resultante en comparación al estireno. En este caso,

el aumento del componente inorgánico condujo a un incremento en la constante dieléctrica en comparación con el estireno.

4.8.2 Variaciones del agente acoplante del ZrO₂-PS

En la **figura 4.47**, se presentan las mediciones de C-V (capacitancia-voltaje) obtenidas de los capacitores tipo MIM utilizando películas híbridas de ZrO₂-PS con variaciones en la relación molar del agente acoplante. Estas mediciones se realizaron a diferentes frecuencias en un rango de -5 a 5 V. Se observa que la capacitancia se mantiene constante a diferentes voltajes, pero aumenta a medida que disminuye la frecuencia. Este comportamiento se debe a que la polarización es más sensible e intensa a bajas frecuencias.

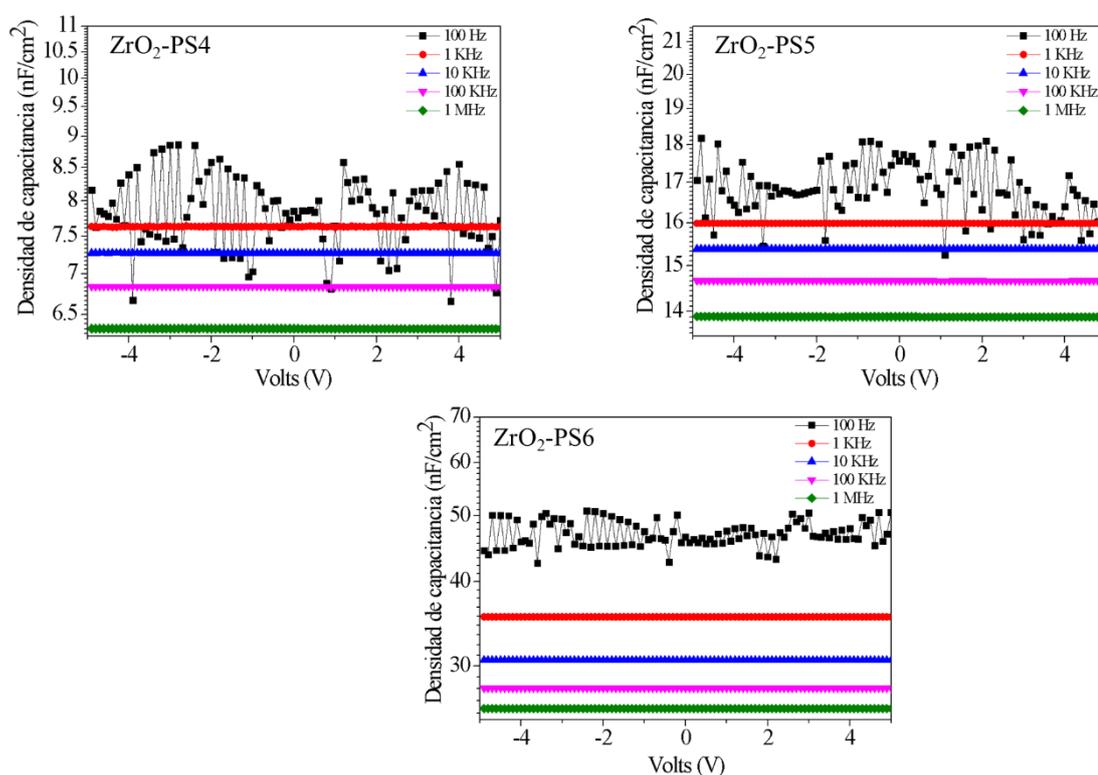


FIG. 5.409 Se muestran las curvas de C-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

A partir de la curva C-V y la ecuación 3.1, fue posible calcular los valores de la constante dieléctrica de las películas híbridas de ZrO₂-PS con variaciones en el agente acoplante (TMSPM). Para las películas híbridas de ZrO₂-PS1, ZrO₂-PS2 y ZrO₂-PS3

se obtuvieron valores de 2.12, 3.05 y 4.69 a 1 MHz, respectivamente. Es importante mencionar que los valores a 1 MHz son comunes en aplicaciones de capacitores y transistores.

En la literatura, se ha reportado que la constante dieléctrica del poliestireno es de 2.7, mientras que la de ZrO_2 es de 25. Por lo tanto, la constante dieléctrica del material híbrido obtenida se encuentra en un rango mayor que la del poliestireno, pero menor que la de ZrO_2 . Estos resultados respaldan la idea de que las propiedades de los materiales híbridos pueden ser ajustadas mediante la modificación de las cantidades de su agente acoplante.

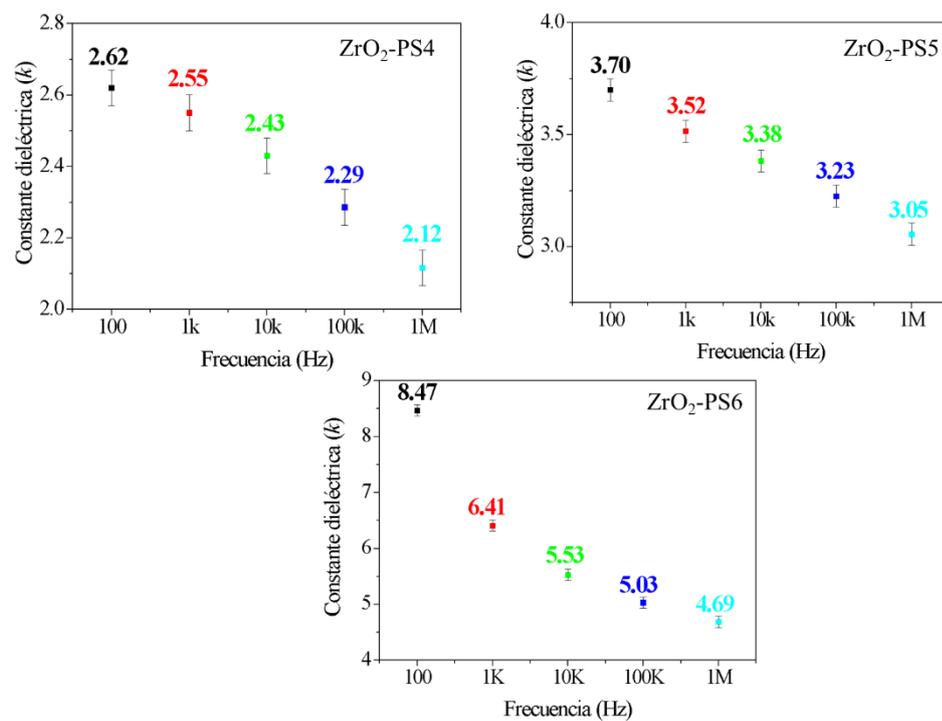


FIG. 5.418 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de ZrO_2 -PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

4.8.3 Variaciones de la parte inorgánica del TiO₂-PS

En la **figura 4.49**, se exhibe las curvas C-V (capacitancia-voltaje) obtenidas de las mediciones de los dispositivos tipo MIM utilizando como capa dieléctrica las películas híbrido de TiO₂-PS variando la relación molar de la parte inorgánica atacado a diferentes frecuencias. Se observa que la capacitancia se mantiene constante a diferentes voltajes, pero aumenta a medida que disminuye la frecuencia. Esto se debe a la polarización de las moléculas dependiendo de la frecuencia.

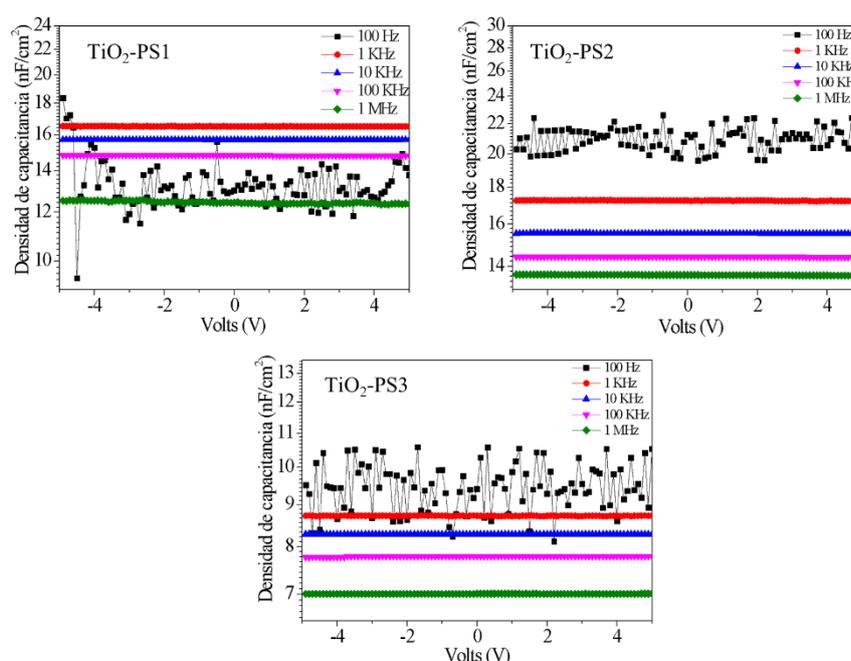


FIG. 5.427 Se muestran las curvas de C-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica (1, 0.75 y 0.50).

A partir de las mediciones de capacitancia, se calcularon los valores de la constante dieléctrica. En la **figura 4.50** se presentan estos valores a diferentes frecuencias: 2.12, 2.92 y 3 a 1 MHz y 2.68, 3.38 y 3.45 a 1 KHz para TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6, respectivamente. Es relevante destacar que los valores a 1 MHz son comunes en aplicaciones de dispositivos. Como referencia, la constante dieléctrica del poliestireno es de 2.7, mientras que la del TiO₂ es de 27 [62]. En este contexto, se evidencia que la constante dieléctrica del material híbrido es superior a la del poliestireno, pero inferior a la del TiO₂.

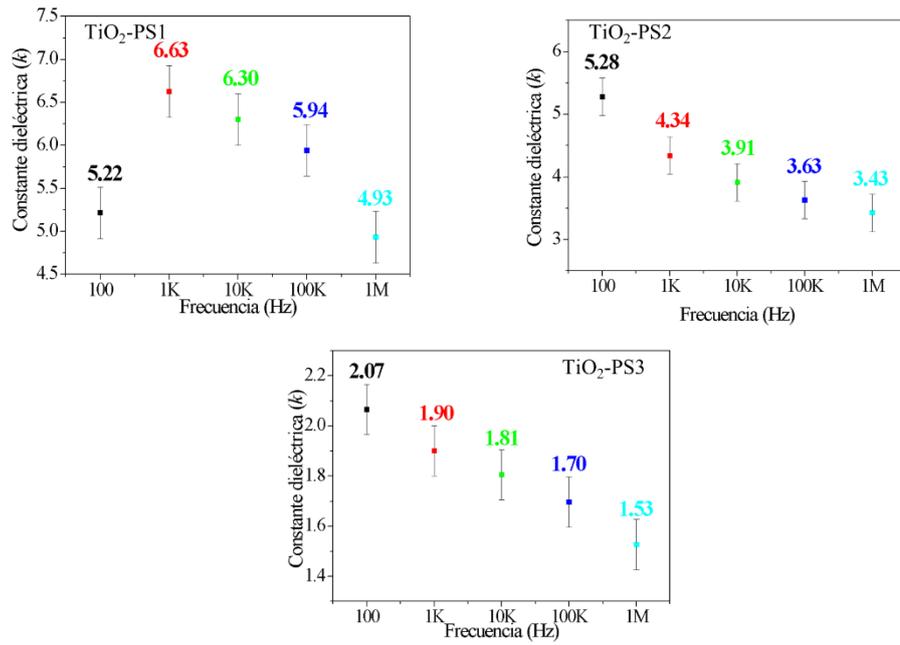


FIG. 5.436 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar de la parte inorgánica (1, 0.75 y 0.50).

4.8.4 Variaciones del agente acoplante del TiO₂-PS

En la **figura 4.51**, se muestran las curvas de capacitancia-voltaje generadas a partir de las mediciones realizadas en los dispositivos tipo MIM que utilizan películas híbridas de TiO₂-PS como capa dieléctrica. Estas mediciones se realizaron a diferentes frecuencias en un rango de voltaje. Se observa que la capacitancia se mantiene constante a diferentes voltajes, pero aumenta a medida que disminuye la frecuencia. Este fenómeno se debe a la polarización de las moléculas, la cual varía según la frecuencia.

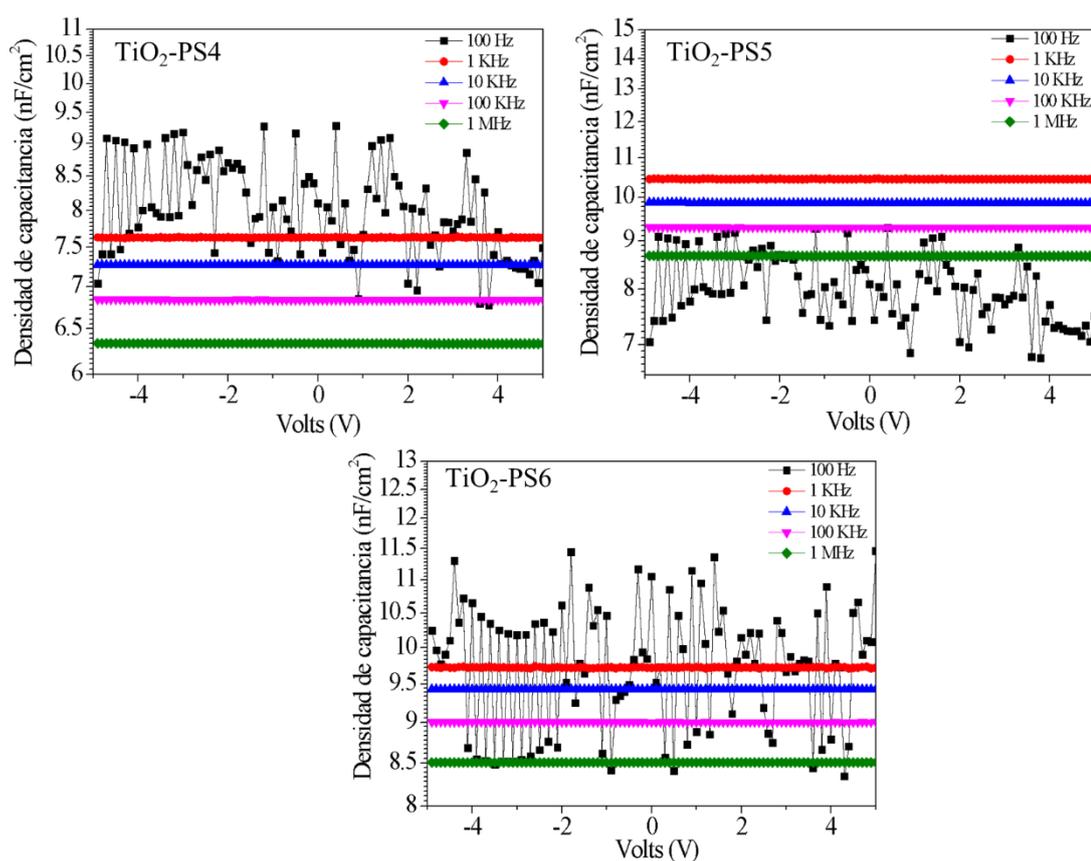


FIG. 5.445 Se muestran las curvas de C-V de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

A partir de las mediciones de capacitancia, se calcularon los valores de la constante dieléctrica. En la **figura 4.52** se presentan estos valores a diferentes frecuencias: 2.12, 2.92 y 3 a 1 MHz y 2.68, 3.38 y 3.45 a 1 KHz para TiO₂-PS4, TiO₂-PS5 y TiO₂-PS6, respectivamente. Es relevante destacar que los valores a 1 MHz son comunes en

aplicaciones de dispositivos. Como referencia, la constante dieléctrica del poliestireno es de 2.7, mientras que la del TiO₂ es de 27 [62]. En este contexto, se evidencia que la constante dieléctrica del material híbrido es superior a la del poliestireno, pero inferior a la del TiO₂.

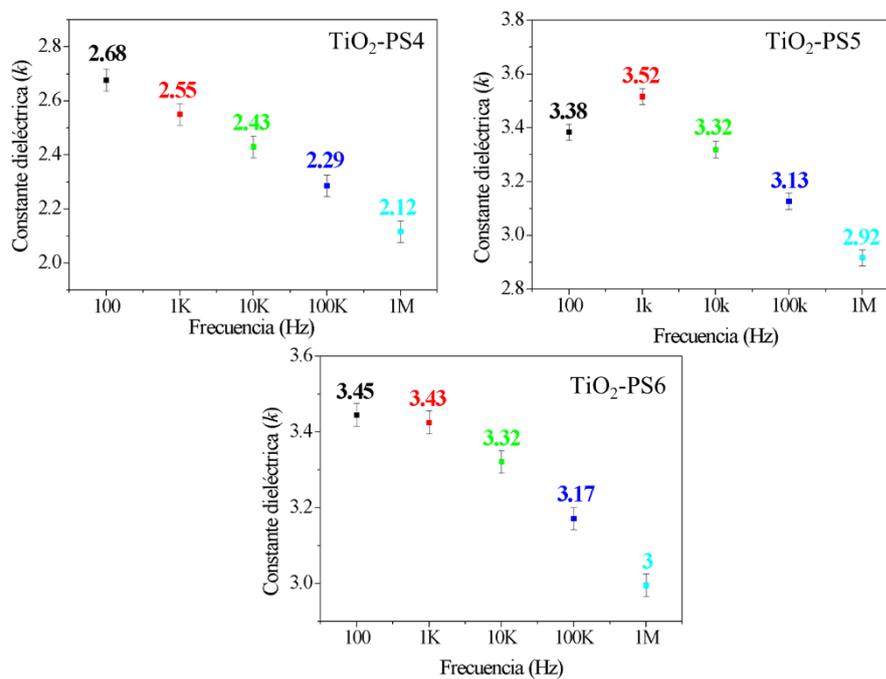


FIG. 5.453 Se muestran las constantes dieléctricas k de los capacitores tipo MIM donde se utilizó como material dieléctrico las películas delgadas híbridas de TiO₂-PS se muestra las variaciones de la relación molar del agente acoplante (0.75, 0.50 y 0.30).

Dieléctrico	Semiconductor	μ (cm ² /V·s)	V_{th} (V)	$I_{ON/OFF}$	SS (V/dec)
ZrO ₂ -PS3	ZnO	30.63	4.2	3.06×10^3	4.01
TiO ₂ -PS3	ZnO	4.33	6.2	2.30×10^3	1.92

4.8 CURVA DE TRANSFERENCIA

Se seleccionaron los materiales híbridos $\text{ZrO}_2\text{-PS3}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS3}$ debido a sus características dieléctricas y propiedades físicas, cuyos detalles se muestran en la **tabla 3.3**. Estos materiales híbridos se usaron como capa dieléctrica en transistores basados en el semiconductor óxido de zinc (ZnO).

En la **figura 4.53**, se muestra las curvas de transferencia de estos transistores. Las mediciones se realizaron en un rango de voltaje de 1 a 16 V, donde se observa la región de saturación a 10 V. Ambos dispositivos alcanzaron una corriente máxima de drenaje (I_{DS}) de 10^{-7} A a un voltaje (V_{GS}) de 10 V para $\text{TiO}_2\text{-PS3}$ y una corriente máxima de drenaje (I_{DS}) 10^{-5} A a un voltaje (V_{GS}) de 15 V para $\text{ZrO}_2\text{-PS3}$. Estos valores decrecen a 10^{-11} A para $\text{TiO}_2\text{-PS3}$ y 10^{-9} A para $\text{ZrO}_2\text{-PS3}$, respectivamente.

La relación del encendido y apagado ($I_{\text{ON/OFF}}$) para ambos transistores está a 10^3 A, indica una buena capacidad de modulación de corriente y se espera una acumulación de portadores de carga en el interfaz dieléctrico/semiconductor. A partir de la misma gráfica, se calcula los valores de sub-umbral (SS) de ambos transistores, que indica el voltaje de drenaje (V_{DS}) necesario para aumentar la corriente de fuente (I_{DS}) en un orden de magnitud y se muestra en la **tabla 4.1**: 4.01 y 1.92 V/dec para $\text{ZrO}_2\text{-PS3}$ y $\text{TiO}_2\text{-PS3}$, respectivamente. Los resultados obtenidos se revelan que $\text{TiO}_2\text{-PS3}$ presenta valores más bajos de SS que $\text{ZrO}_2\text{-PS3}$.

Los voltajes umbral (V_{T}) y la movilidad de efecto de campo (μ) de los transistores se extrajeron del gráfico de la raíz cuadrada de la corriente versus voltaje de la compuerta ($I_{\text{DS}}^{1/2}$ vs V_{GS}). Para extraer el voltaje umbral (V_{T}) se obtiene por la intersección de la línea recta con el eje V_{GS} , se arrojaron los siguientes resultados 6.2 V y 4.2 V para $\text{TiO}_2\text{-PS3}$ y $\text{ZrO}_2\text{-PS3}$, respectivamente. Las movilidades calculadas fueron $4.33 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y $30.63 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para $\text{TiO}_2\text{-PS3}$ y $\text{ZrO}_2\text{-PS3}$, respectivamente. Se observa en la **tabla 4.1**, que el transistor con capa dieléctrica de $\text{ZrO}_2\text{-PS3}$ tiene una mejor movilidad y parámetros eléctricos superiores en comparación con $\text{TiO}_2\text{-PS3}$, a excepción de $I_{\text{ON/OFF}}$, que es similar en ambos dispositivos.

Además, se calculó la densidad de trampas de interfaz (D_{IT}), que evalúa la calidad de interfaz dieléctrico/semiconductor y su impacto en la movilidad. Los resultados fueron, $1.49 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ y $3.94 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ para los transistores, indicando una menor

cantidad de trampas en la superficie del dielectrico después de la formación de la interfaz. Este bajo valor de D_{IT} limita la dispersión de electrones, promoviendo un flujo más eficiente de portadores de carga a través de la capa del canal, lo que conlleva a una mejor movilidad y los otros parámetros eléctricos mejores.

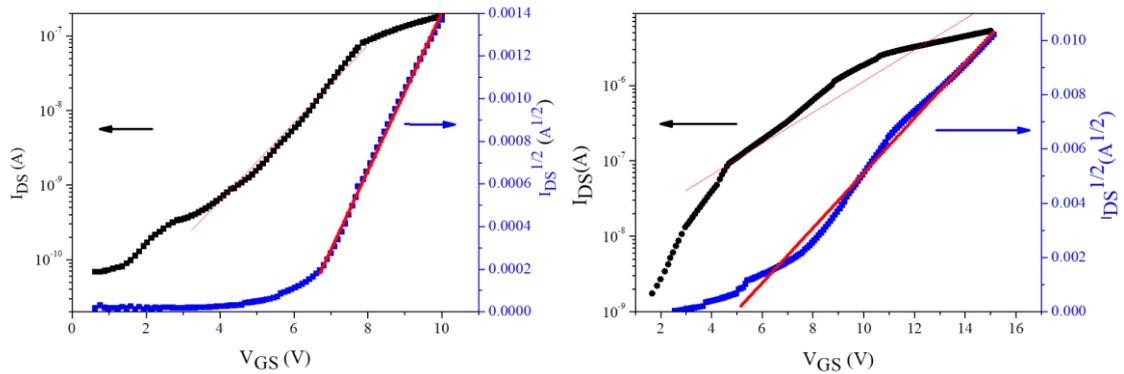


FIG. 5.463 Se muestran las curvas de transferencia de los transistores basados en el semiconductor ZnO con compuerta dieléctrica híbridas de TiO₂-PS (izquierda) y ZrO₂-PS (derecha).

Tabla 4.1 Parámetros eléctricos de los transistores basados del semiconductor ZnO con capa dieléctrica de ZrO₂-PS y TiO₂-PS.

Dieléctrico	Semiconductor	μ (cm ² /V·s)	V_{th} (V)	$I_{ON/OFF}$	SS (V/dec)
ZrO ₂ -PS3	ZnO	30.63	4.2	3.06×10^3	4.01
TiO ₂ -PS3	ZnO	4.33	6.2	2.30×10^3	1.92

4.9 CURVA DE SALIDA

En la figura 4.54, se presentan las curvas de salidas (I_{DS} - V_{DS}) correspondientes a transistores fabricados a partir de ZnO con capa dieléctrica de ZrO_2 -PS3 y TiO_2 -PS3. Estas curvas se midieron con un voltaje (V_{DS}) en un rango de 0 a 16 V, a diferentes voltajes de la puerta de compuerta-fuente (V_{GS}) aplicados a ambos transistores. Se muestra una respuesta típica de un transistor de canal n, en el cual la corriente de drenaje (I_{DS}) aumenta linealmente con un voltaje (V_{DS}). Se observa que I_{DS} alcanza un comportamiento de saturación a valores altos de V_{DS} . En ambos casos, las curvas de salidas muestran un comportamiento ideal.

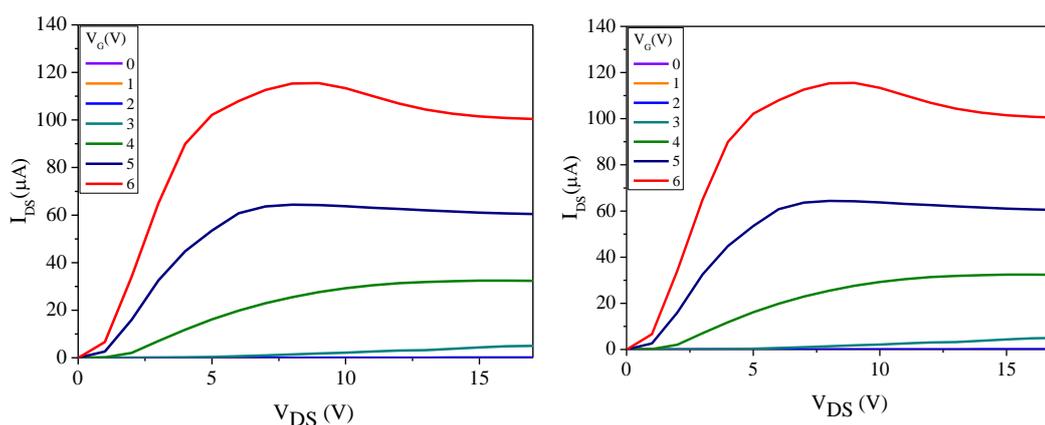


FIG. 5.472 Se muestran las familias de curvas típicas de un transistor a base del semiconductor ZnO con compuerta dieléctrica híbridas de TiO_2 -PS (izquierda) y ZrO_2 -PS (derecha).

6. CONCLUSIONES

Los materiales híbridos inorgánico-orgánico de ZrO₂-PS y TiO₂-PS fueron sintetizados con éxito mediante método sol-gel con variaciones molares de la parte inorgánica y del agente acoplante. Además de producir películas homogéneas con interfase definida, libre de defectos y con superficies lisas mediante la técnica de spin coating.

Se confirmó la formación del material híbrido de ZrO₂-PS y TiO₂-PS en ambos sistemas, junto con sus variantes, se realizó mediante las técnicas espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis termogravimétrico (TGA).

Las películas delgadas híbridas de ambos sistemas mostraron espesores que oscilan entre 369 nm y 160 nm con rugosidades inferiores a 2 nm, sin presencia de huecos, grietas o precipitados. Presentan altas transmitancias cercana al 90% sin dispersión de luz, corroborando la buena calidad física. Las propiedades de humectabilidad acreditan una tendencia a carácter hidrofóbico en la superficie de las películas híbridas ZrO₂-PS, mientras que para TiO₂-PS se observó un carácter hidrofílico, indicando la afinidad para posibles capas en dispositivos.

Las películas delgadas de ZrO₂-PS y TiO₂-PS fueron empleadas como capa dieléctrica en la fabricación de capacitores tipo MIM, mostrando corrientes de fuga por debajo de 10⁻⁶ A/cm² hasta 10⁻⁸ A/cm².

Los materiales híbridos ZrO₂-PS3 y TiO₂-PS3 empleados en la fabricación de transistores de efecto de campo con ZnO como capa activa presentaron mejores propiedades físicas y eléctricas. Obtuvieron I_{ON/OFF} con 3 órdenes de magnitud en ambos dispositivos, SS de 4.01 V/dec y 1,92 V/dec; V_{th} de 4.2 V y 6.2 V; μ de 30.63 cm²/V·s y 4.33 cm²/V·s para ZrO₂-PS3 y TiO₂-PS3, respectivamente. La muestra de ZrO₂-PS con relación molar 0.5:0.25:0.25 presentó la mejor respuesta en el transistor con una movilidad muy superior a lo reportado en la literatura.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. K. Steehler, “Understanding Moore’s Law—Four Decades of Innovation (David C. Brock, ed.),” *J Chem Educ*, vol. 84, no. 8, p. 1278, Aug. 2007, doi: 10.1021/ed084p1278.
- [2] S. E. Thompson and S. Parthasarathy, “Moore’s law: the future of Si microelectronics,” *Materials Today*, vol. 9, no. 6, pp. 20–25, Jun. 2006, doi: 10.1016/S1369-7021(06)71539-5.
- [3] G. E. Moore, “Lithography and the future of Moore’s law,” in *Electron-Beam, X-Ray, EUV, and Ion-Beam Submicrometer Lithographies for Manufacturing V*, J. M. Warlaumont, Ed., May 1995, p. 2. doi: 10.1117/12.209151.
- [4] A. Nathan and B. R. Chalamala, “Special Issue on Flexible Electronics Technology, Part II: Materials and Devices,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 93, no. 8, pp. 1391–1393, Aug. 2005, doi: 10.1109/JPROC.2005.851509.
- [5] D. S. Sandeep Jayswal, Sourabh Kumar, “Overview on Flexible Electronics Technology,” *JOURNAL OF ADVANCED COMPUTING AND COMMUNICATION TECHNOLOGIES*, vol. 5, no. 3, p. 6, 2017.
- [6] P. Agnihotri, M. Jain, and R. Bajpai, “Flexible Electronics: Revolutionizing the Electronics World,” *International Journal of Electronics and Communication Technology*, vol. 4, no. 4, pp. 49–51, 2013.
- [7] Y. Zhou, S.-T. Han, and V. A. L. Roy, “Nanocomposite Dielectric Materials for Organic Flexible Electronics,” in *Nanocrystalline Materials*, Second Edi., Elsevier, 2014, pp. 195–220. doi: 10.1016/B978-0-12-407796-6.00006-3.
- [8] T. Brousse, O. Crosnier, D. Bélanger, and J. W. Long, “Capacitive and Pseudocapacitive Electrodes for Electrochemical Capacitors and Hybrid

- Devices,” in *Metal Oxides in Supercapacitors*, Elsevier, 2017, pp. 1–24. doi: 10.1016/B978-0-12-810464-4.00001-2.
- [9] N. Patin, “Passive Components – Technologies and Dimensioning,” in *Power Electronics Applied to Industrial Systems and Transports, Volume 1*, Elsevier, 2015, pp. 75–115. doi: 10.1016/B978-1-78548-000-3.50004-5.
- [10] C. R. Iversen, “A High Density MIM Capacitor in a Standard CMOS Process,” in *JOURNAL OF SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY AND SCIENCE*, vol. 1, no. 3, 2001, pp. 1–4.
- [11] Y.-G. Ha, K. Everaerts, M. C. Hersam, and T. J. Marks, “Hybrid Gate Dielectric Materials for Unconventional Electronic Circuitry,” *Acc Chem Res*, vol. 47, no. 4, pp. 1019–1028, Apr. 2014, doi: 10.1021/ar4002262.
- [12] A. Facchetti, M.-H. Yoon, and T. J. Marks, “Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics,” *Advanced Materials*, vol. 17, no. 14, pp. 1705–1725, Jul. 2005, doi: 10.1002/adma.200500517.
- [13] S. Park, C.-H. Kim, W.-J. Lee, S. Sung, and M.-H. Yoon, “Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 114, pp. 1–22, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.mser.2017.01.003.
- [14] M. S. De Urquijo-Ventura, J. Meza-Arroyo, F. Garibay-Martínez, M. G. Syamala Rao, E. Flores-García, and R. Ramírez-Bon, “Electrical response of CdSe-based thin film transistors with different hybrid dielectric gates,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 54, no. 23, p. 235104, Jun. 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abed70.
- [15] J. Meza-Arroyo, K. Chandra Sekhar Reddy, M. G. Syamala Rao, F. Garibay-Martínez, M. S. De Urquijo-Ventura, and R. Ramírez-Bon, “Solution-based CdS thin film transistors with low temperature-processed Al₂O₃-GPTMS-PMMA as hybrid dielectric gate,” *Semicond Sci Technol*, vol. 36, no. 4, Apr. 2021, doi: 10.1088/1361-6641/abe01c.

- [16] J. Meza-Arroyo *et al.*, “Ultra-dry air plasma treatment for enhancing the dielectric properties of Al₂O₃-GPTMS-PMMA hybrid dielectric gate layers in a-IGZO TFT applications,” *Nanotechnology*, vol. 32, no. 13, Mar. 2021, doi: 10.1088/1361-6528/abd277.
- [17] N. Koslowski, V. Trouillet, and J. J. Schneider, “Solution-processed amorphous yttrium aluminium oxide YAl: XOy and aluminum oxide Al_xO_y, and their functional dielectric properties and performance in thin-film transistors,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 8, no. 25, pp. 8521–8530, Jul. 2020, doi: 10.1039/d0tc01876g.
- [18] J. Meza-Arroyo, M. G. Syamala Rao, I. Mejia, M. A. Quevedo-López, and R. Ramírez-Bon, “Low temperature processing of Al₂O₃-GPTMS-PMMA hybrid films with applications to high-performance ZnO thin-film transistors,” *Appl Surf Sci*, vol. 467–468, pp. 456–461, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.170.
- [19] C. G. Alvarado-Beltrán, J. L. Almaral-Sánchez, I. Mejia, M. A. Quevedo-López, and R. Ramirez-Bon, “Sol-gel PMMA-ZrO₂ hybrid layers as gate dielectric for low-temperature ZnO-based thin-film transistors,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 10, pp. 6968–6974, Oct. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00552.
- [20] M. G. Syamala Rao *et al.*, “Low-temperature sol-gel ZrHfO₂-PMMA hybrid dielectric thin-films for metal oxide TFTs,” *J Non Cryst Solids*, vol. 502, pp. 152–158, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.014.
- [21] S. P. Murarka, “Chapter 2 Dielectric properties,” *Materials Science*, 2003.
- [22] T. Gupta, *Copper Interconnect Technology*. New York, NY: Springer New York, 2009. doi: 10.1007/978-1-4419-0076-0.
- [23] G. Ribes *et al.*, “Review on high-k dielectrics reliability issues,” *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 5, no. 1, pp. 5–19, Mar. 2005, doi: 10.1109/TDMR.2005.845236.
- [24] D. Wang, J. Lu, Y. Jeon, S. Ouyang, Y. Xie, and H. H. Fong, “Low temperature solution processed high-κ zirconium oxide gate insulator by

Broadband-UV annealing,” *Org Electron*, vol. 57, no. October 2017, pp. 341–344, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.03.002.

- [25] L. Code, “Hybrid Gate Insulators Fabricated by Solution Process for High Performance of Organic Thin Film Transistors,” 2016.
- [26] J. S. Meena *et al.*, “Novel chemical route to prepare a new polymer blend gate dielectric for flexible low-voltage organic thin-film transistor,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 6, pp. 3261–3269, 2012, doi: 10.1021/am3006143.
- [27] E. P. Plueddemann, “Silane Coupling Agents,” *Additives for Plastics*, pp. 123–167, 1978, doi: 10.1016/B978-0-12-637501-5.50010-7.
- [28] P. Judeinstein and C. Sanchez, “Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary,” *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 4, pp. 511–525, 1996, doi: 10.1039/JM9960600511.
- [29] C. G. Alvarado-Beltrán, J. L. Almaral-Sánchez, M. A. Quevedo-López, and R. Ramirez-Bon, “Dielectric gate applications of PMMA-TiO₂ hybrid films in ZnO-based thin film transistors,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, no. 5, pp. 4068–4082, 2014.
- [30] C. G. Alvarado-Beltrán, J. L. Almaral-Sánchez, and R. Ramírez-Bon, “Synthesis and properties of PMMA-ZrO₂ organic-inorganic hybrid films,” *J Appl Polym Sci*, vol. 132, no. 44, Nov. 2015, doi: 10.1002/app.42738.
- [31] D. Sánchez-Ahumada, L. J. Verastica-Ward, M. F. Gálvez-López, A. Castro-Beltrán, R. Ramirez-Bon, and C. G. Alvarado-Beltrán, “Low-temperature synthesis and physical characteristics of PS-TiO₂ hybrid films for transparent dielectric gate applications,” *Polymer (Guildf)*, vol. 172, no. March, pp. 170–177, 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.03.067.
- [32] M. Poletto, H. L. Ornaghi, and A. J. Zattera, *Expanded Polystyrene: Thermo-mechanical Recycling , Complimentary Contributor Copy*, no. January. 2014.

- [33] M. C. Brochier Salon and M. N. Belgacem, “Hydrolysis-condensation kinetics of different silane coupling agents,” *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*, vol. 186, no. 2, pp. 240–254, 2011, doi: 10.1080/10426507.2010.494644.
- [34] C. G. A. B. Diana Sánchez-Ahumada, Libia Judith Verastica-Ward, Martín Orozco, Diana Vargas-Hernández, Andres Castro-Beltrán, Rafael Ramírez-Bon, “In-situ low-temperature synthesis of PS-ZrO₂ hybrid films and their characterization for high-k gate dielectric application,” *Prog Org Coat*, vol. 154, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106188>.
- [35] S. Sakka, “Sol-Gel Process and Applications,” in *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition*, 2013, pp. 883–910. doi: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4.
- [36] A. Kumar, S. Mondal, and K. S. R. K. Rao, “Low temperature solution processed high- κ ZrO₂ gate dielectrics for nanoelectronics,” *Appl Surf Sci*, vol. 370, pp. 373–379, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.176.
- [37] C. G. Alvarado-Beltrán, J. L. Almaral-Sánchez, I. Mejia, M. A. Quevedo-López, and R. Ramirez-Bon, “Sol-gel PMMA-ZrO₂ hybrid layers as gate dielectric for low-temperature ZnO-based thin-film transistors,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 10, pp. 6968–6974, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00552.
- [38] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, “Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites,” *J Mater Chem*, vol. 15, no. 35–36, p. 3559, 2005, doi: 10.1039/b509097k.
- [39] F. Garibay-Martínez, M. G. S. Rao, O. Cortázar-Martínez, A. Hurtado-Macías, M. A. Quevedo-López, and R. Ramírez-Bon, “Optical, mechanical and dielectric properties of sol-gel PMMA-GPTMS-ZrO₂ hybrid thin films with variable GPTMS content,” *J Non Cryst Solids*, vol. 563, no. August 2020, p. 120803, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120803.

- [40] Y. Yang *et al.*, “High k PVP titanium dioxide composite dielectric with low leakage current for thin film transistor,” *Org Electron*, vol. 101, p. 106413, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.orgel.2021.106413.
- [41] N. Houngkamhang, K. Inpor, C. Thanachayanont, S. Prichanont, and N. Kayunkid, “PMMA/High-k Self-assembled TiO₂/PMMA Multi-layer Gate Dielectric for P3HT Organic Field Effect Transistors,” *Curr Appl Sci Technol*, vol. 22, no. 3, Aug. 2021, doi: 10.55003/cast.2022.03.22.009.
- [42] M. R. B. M. Rejab, M. H. B. M. Hamdan, M. Quanjin, J. P. Siregar, D. Bachtiar, and Y. Muchlis, “Historical Development of Hybrid Materials,” in *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Elsevier, 2020, pp. 445–455. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10546-6.
- [43] M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, and C. Sanchez, “History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications,” *Adv Funct Mater*, vol. 28, no. 27, pp. 1–30, 2018, doi: 10.1002/adfm.201704158.
- [44] U. Díaz and A. Corma, “Organic-Inorganic Hybrid Materials: Multi-Functional Solids for Multi-Step Reaction Processes,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 24, no. 16, pp. 3944–3958, Mar. 2018, doi: 10.1002/chem.201704185.
- [45] G. Kickelbick, “Hybrid Materials – Past, Present and Future.,” *Hybrid Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 39–51, 2014, doi: 10.2478/hyma-2014-0001.
- [46] J. E. Ritchie, “Electronic and Electrochemical Applications of Hybrid Materials,” in *Hybrid Materials*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 401–432. doi: 10.1002/9783527610495.ch10.
- [47] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Introduction,” in *Sol-Gel Science*, vol. 8, no. 1, Elsevier, 1990, pp. xvi–18. doi: 10.1016/B978-0-08-057103-4.50006-4.
- [48] S. Choi, S. I. Han, D. Kim, T. Hyeon, and D.-H. Kim, “High-performance stretchable conductive nanocomposites: materials, processes, and device

- applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 48, no. 6, pp. 1566–1595, 2019, doi: 10.1039/C8CS00706C.
- [49] H. Dislich and P. Hinz, “History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings,” *J Non Cryst Solids*, vol. 48, no. 1, pp. 11–16, Mar. 1982, doi: 10.1016/0022-3093(82)90242-3.
- [50] B. Lebeau and C. Sanchez, “Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics,” *Curr Opin Solid State Mater Sci*, vol. 4, no. 1, pp. 11–23, Feb. 1999, doi: 10.1016/S1359-0286(99)80005-9.
- [51] J. D. Mackenzie, “Hybrid Organic—Inorganic Materials,” in *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, 1995, pp. 226–236. doi: 10.1021/bk-1995-0585.ch017.
- [52] A. D. L. Santillán *et al.*, “Guerra por lo invisible: negocio, implicaciones y riesgos de la Nanotecnología,” *Diseño y caracterización de nuevos materiales híbridos con partículas de sílice embebidas en una matriz polimérica de resina epóxica funcionalizada Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Zacatecas.*, vol. 43, no. 2, pp. 2022-188, 2008, <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10413200009>.
- [53] W. Y. MERVE, A., VOLKER, “Hybrid Materials- Historical perspective and current trends,” *Eurofillers Polymerblends*, pp. 1–23, 2020, doi: 10.31031/COJRR.2020.02.000539.
- [54] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan, “Organic-inorganic electronics,” *IBM J Res Dev*, vol. 45, no. 1, pp. 29–45, Jan. 2001, doi: 10.1147/rd.451.0029.
- [55] M. D. Morales-Acosta, M. A. Quevedo-Lopez, H. N. Alshareef, B. Gnade, and R. Ramirez-Bon, “Dielectric properties of PMMA-SiO₂ hybrid films,” *Materials Science Forum*, vol. 644, pp. 25–28, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.644.25.
- [56] S. Karataş, C. Kizilkaya, N. Kayaman-Apohan, and A. Güngör, “Preparation and characterization of sol-gel derived UV-curable organo-

silica-titania hybrid coatings,” *Prog Org Coat*, vol. 60, no. 2, pp. 140–147, 2007, doi: 10.1016/j.porgcoat.2007.07.010.

- [57] 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,” *physica status solidi (c)*, vol. 4, no. 11, pp. 4254–4259, Nov. 2007, doi: 10.1002/pssc.200675909.
- [58] H. Basu, S. Saha, S. K. Kailasa, and R. K. Singhal, “Present status of hybrid materials for potable water decontamination: A review,” *Environ Sci (Camb)*, vol. 6, no. 12, pp. 3214–3248, 2020, doi: 10.1039/d0ew00619j.
- [59] T. Sahoo, U. A. Anene, S. K. Nayak, and S. P. Alpay, “Electronic and optical properties of zinc-based hybrid organic-inorganic compounds,” *Mater Res Express*, vol. 7, no. 3, p. 035701, Mar. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab7ac4.
- [60] M. Catauro and S. Vecchio Cipriotti, “Sol-Gel Synthesis and Characterization of Hybrid Materials for Biomedical Applications,” Springer Singapore, 2019, pp. 445–475. doi: 10.1007/978-981-13-0989-2_13.
- [61] J. Hojo, *Materials Chemistry of Ceramics*. Singapore: Springer Singapore, 2019. doi: 10.1007/978-981-13-9935-0.
- [62] S. H. Mir, L. A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, and A. Khosla, “Review—Organic-Inorganic Hybrid Functional Materials: An Integrated Platform for Applied Technologies,” *J Electrochem Soc*, vol. 165, no. 8, pp. B3137–B3156, 2018, doi: 10.1149/2.0191808jes.
- [63] J. Wen and G. L. Wilkes, “Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol–Gel Approach,” *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 1667–1681, Jan. 1996, doi: 10.1021/cm9601143.

- [64] K.-H. Haas, “Hybrid Inorganic-Organic Polymers Based on Organically Modified Si-Alkoxides,” *Adv Eng Mater*, vol. 2, no. 9, pp. 571–582, 2000, doi: 10.1002/1527-2648(200009)2:9<571::AID-ADEM571>3.0.CO;2-M.
- [65] H. Basu, S. Saha, S. K. Kailasa, and R. K. Singhal, “Present status of hybrid materials for potable water decontamination: a review,” *Environ Sci (Camb)*, vol. 6, no. 12, pp. 3214–3248, 2020, doi: 10.1039/DOEW00619J.
- [66] A. Ravve, *Principles of polymer chemistry*, Third Edit. Niles, IL, USA, 2012. doi: 10.1007/978-1-4614-2212-9.
- [67] V. P. Ananikov, “Organic – Inorganic Hybrid Nanomaterials,” *nanomaterials*, 2019.
- [68] C. S. Buga and J. C. Viana, “A Review on Materials and Technologies for Organic Large-Area Electronics,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 6, no. 6. John Wiley and Sons Inc, Jun. 01, 2021. doi: 10.1002/admt.202001016.
- [69] M. L. Hallensleben and H. Chemie, “Polystyrene and Styrene Copolymers,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 29, pp. 6.5-621, 2012, doi: 10.1002/14356007.a21.
- [70] G. He and Q. Pan, “Synthesis of polystyrene and polystyrene/poly(methyl methacrylate) nanoparticles,” *Macromol Rapid Commun*, vol. 25, no. 17, pp. 1545–1548, 2004, doi: 10.1002/marc.200400211.
- [71] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials*, vol. 7, no. 19. New York, NY: Springer New York, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-3523-5.
- [72] K. Haas and G. Schottner, “Hybrid Inorganic – Organic Polymers Sol – Gel for Hybrid Materials,” vol. II, 2021.
- [73] M. M. Adnan, A. R. M. Dalod, M. H. Balci, J. Glaum, and M. A. Einarsrud, “In situ synthesis of hybrid inorganic-polymer nanocomposites,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 10, pp. 1–38, 2018, doi: 10.3390/polym10101129.

- [74] W. K. Tan, H. Muto, G. Kawamura, Z. Lockman, and A. Matsuda, “Nanomaterial Fabrication through the Modification of Sol – Gel Derived Coatings,” 2021.
- [75] M. Catauro and S. V. Cipriotti, “Characterization of hybrid materials prepared by sol-gel method for biomedical implementations. A critical review,” *Materials*, vol. 14, no. 7, 2021, doi: 10.3390/ma14071788.
- [76] C. Kumudinie, “Polymer–Ceramic Nanocomposites: Interfacial Bonding Agents,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 7574–7577, 2001, doi: 10.1016/b0-08-043152-6/01356-5.
- [77] S. K. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*. Cham: Springer International Publishing, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-09171-6.
- [78] “Part One Sol – Gel Chemistry and Methods,” in *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications*, 2015.
- [79] S. Pandey and S. B. Mishra, “Sol–gel derived organic–inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 59, no. 1, pp. 73–94, 2011, doi: 10.1007/s10971-011-2465-0.
- [80] M. Parashar, V. Kumar, and S. Ranbir, “Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, no. 0123456789, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-02994-8.
- [81] M. H. Boratto, M. Congiu, S. B. O. dos Santos, and L. V. A. Scalvi, “Annealing temperature influence on sol-gel processed zirconium oxide thin films for electronic applications,” *Ceram Int*, vol. 44, no. 9, pp. 10790–10796, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.117.
- [82] F. Baino, E. Fiume, M. Miola, and E. Verné, “Bioactive sol-gel glasses: Processing, properties, and applications,” *Int J Appl Ceram Technol*, vol. 15, no. 4, pp. 841–860, Jul. 2018, doi: 10.1111/ijac.12873.

- [83] S. Mathew Simon *et al.*, “Recent advancements in multifunctional applications of sol-gel derived polymer incorporated TiO₂-ZrO₂ composite coatings: A comprehensive review,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 6, p. 100173, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100173.
- [84] D. S. Nakonieczny, A. Ziębowicz, Z. K. Paszenda, and C. Krawczyk, “Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic application – A review,” *Biocybern Biomed Eng*, vol. 37, no. 1, pp. 229–245, 2017, doi: 10.1016/j.bbe.2016.10.005.
- [85] B. Yao, X. Hu, J. Liu, K. Chen, and J. Liu, “Preparation and properties of high refractive index ZrO₂ nano-hybrid materials,” *Mater Lett*, vol. 261, p. 126878, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126878.
- [86] F. B. Kessler, “A review of TiO₂ nanoparticles,” no. March, 2014, doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.
- [87] B. Su, Z. Ma, S. Min, S. She, and Z. Wang, “Preparation of TiO₂/PS complex nanoparticles,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 458, no. 1–2, pp. 44–47, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.12.111.
- [88] D. Sánchez-Ahumada, L. J. Verastica-Ward, M. F. Gálvez-López, A. Castro-Beltrán, R. Ramirez-Bon, and C. G. Alvarado-Beltrán, “Low-temperature synthesis and physical characteristics of PS-TiO₂ hybrid films for transparent dielectric gate applications,” *Polymer (Guildf)*, vol. 172, no. March, pp. 170–177, May 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.03.067.
- [89] M. S. de Urquijo-Ventura, M. G. S. Rao, S. Meraz-Davila, J. A. T. Ochoa, M. A. Quevedo-Lopez, and R. Ramirez-Bon, “PVP-SiO₂ and PVP-TiO₂ hybrid films for dielectric gate applications in CdS-based thin film transistors,” *Polymer (Guildf)*, vol. 191, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122261.
- [90] C. DeArmitt and R. Rotheron, *Dispersants and Coupling Agents*. Elsevier, 2011. doi: 10.1016/B978-1-4377-3514-7.10025-X.

- [91] D. Ahn and A. Dhinojwala, “Advances in Silicon Science,” *Chapter 2: Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy of Silicone Surfaces & Interfaces*, vol. 4, pp. 23–58, 2012, doi: 10.1007/978-94-007-3876-8.
- [92] 信越シリコーン, “Silanes Silicone Oligomers,” *Silanes Silicone Oligomers*, 2015.
- [93] D. Sánchez-Ahumada *et al.*, “In-situ low-temperature synthesis of PS-ZrO₂ hybrid films and their characterization for high-k gate dielectric application,” *Prog Org Coat*, vol. 154, no. October 2020, p. 106188, May 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106188.
- [94] A. M. Ealias and M. P. Saravanakumar, “A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 263, no. 3, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/263/3/032019.
- [95] F. Liu, A. Liu, W. Tao, and Y. Yang, “Preparation of UV curable organic/inorganic hybrid coatings-a review,” *Prog Org Coat*, vol. 145, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105685.
- [96] J. W. Park, B. H. Kang, and H. J. Kim, “A Review of Low-Temperature Solution-Processed Metal Oxide Thin-Film Transistors for Flexible Electronics,” vol. 1904632, pp. 1–40, 2019, doi: 10.1002/adfm.201904632.
- [97] X.-Y. Yand, “Part II ADVANCED THIN FILMS Sol-Gel Technology to Prepare Advanced Coatings,” in *Photoenergy and thin film*, Scrivener Publishing LLC, 2019, pp. 322–379.
- [98] T. Rout, S. Bera, G. Udayabhanu, and R. Narayan, “Methodologies of Application of Sol-Gel Based Solution onto Substrate: A Review,” *Journal of Coating Science and Technology*, vol. 3, no. 1, pp. 9–22, 2016, doi: 10.6000/2369-3355.2016.03.01.2.
- [99] S. Oktik, İ. Sökmen, and K. Bange, “Thin-Film Technologies for Glass Surfaces,” *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, vol. I, pp. 763–774, 2021, doi: 10.1002/9781118801017.ch6.8.

- [100] F. Hoffmann and M. Fröba, *Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, vol. 267. in *Advances in Polymer Science*, vol. 267. Cham: Springer International Publishing, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-13593-9.
- [101] S. D. Brotherton, *Introduction to Thin Film Transistors*. Heidelberg: Springer International Publishing, 2013. doi: 10.1007/978-3-319-00002-2.
- [102] J. Puetz and M. A. Aegerter, “Dip Coating Technique,” in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Boston, MA: Springer US, 2004, pp. 37–48. doi: 10.1007/978-0-387-88953-5_3.
- [103] P. P. Das, V. Chaudhary, R. Kumar Singh, D. Singh, and A. Aditya Bachchan, “Advancement in hybrid materials, its applications and future challenges: A review,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2021, pp. 3794–3801. doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.009.
- [104] R. Ma, S. Y. Chou, Y. Xie, and Q. Pei, “Morphological/nanostructural control toward intrinsically stretchable organic electronics,” *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 1741–1786, Mar. 21, 2019. doi: 10.1039/c8cs00834e.
- [105] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. 2013. doi: 10.1007/978-3-211-99311-8.
- [106] G. S. Gudavalli and T. P. Dhakal, *Simple parallel-plate capacitors to high-energy density future supercapacitors: A materials review*. Elsevier Inc., 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-813794-9.00008-9.
- [107] X. Hong and L. Liao, “Metal oxide dielectrics,” in *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*, Elsevier, 2020, pp. 31–39. doi: 10.1016/B978-0-12-814930-0.00003-7.
- [108] X. Y. Zhao and H. J. Liu, “Review of polymer materials with low dielectric constant,” *Polymer International*, vol. 59, no. 5. pp. 597–606, May 2010. doi: 10.1002/pi.2809.

- [109] M. J. Kim *et al.*, “Ultrathin ZrO_x-Organic Hybrid Dielectric (EOT 3.2 nm) via Initiated Chemical Vapor Deposition for High-Performance Flexible Electronics,” *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b15363.
- [110] J. Mu, X. Chou, Z. Ma, J. He, and J. Xiong, “High-performance MIM capacitors for a secondary power supply application,” *Micromachines (Basel)*, vol. 9, no. 2, pp. 1–10, 2018, doi: 10.3390/mi9020069.
- [111] B. R. T. Karri and N. Gupta, “Hybrid bilayer gate dielectric-based organic thin film transistors,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 42, no. 1, Feb. 2019, doi: 10.1007/s12034-018-1689-9.
- [112] S. Park, C. H. Kim, W. J. Lee, S. Sung, and M. H. Yoon, “Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 114. Elsevier Ltd, pp. 1–22, Apr. 01, 2017. doi: 10.1016/j.mser.2017.01.003.
- [113] J. Li *et al.*, “Solution-processable organic and hybrid gate dielectrics for printed electronics,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 127, pp. 1–36, May 2018, doi: 10.1016/j.mser.2018.02.004.
- [114] B. Wang, W. Huang, L. Chi, M. Al-Hashimi, T. J. Marks, and A. Facchetti, “High- k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics,” *Chem Rev*, vol. 118, no. 11, pp. 5690–5754, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00045.
- [115] H. Treichel, “Low dielectric constant materials,” *J Electron Mater*, vol. 30, no. 4, pp. 290–298, 2001, doi: 10.1007/s11664-001-0033-z.
- [116] P. T. Liu, “TFT materials and devices,” in *Encyclopedia of Modern Optics*, vol. 1–5, Elsevier, 2018, pp. 12–16. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09624-7.
- [117] A. Rahmanudin *et al.*, “Robust High-Capacitance Polymer Gate Dielectrics for Stable Low-Voltage Organic Field-Effect Transistor Sensors,” *Adv Electron Mater*, vol. 6, no. 3, Mar. 2020, doi: 10.1002/aelm.201901127.

- [118] M. Shahbazi, A. Bahari, and S. Ghasemi, "Studying saturation mobility, threshold voltage, and stability of PMMA-SiO₂-TMSPM nano-hybrid as OFET gate dielectric," *Synth Met*, 2016, doi: 10.1016/j.synthmet.2016.09.007.
- [119] A. U. Maheswari, S. R. Mohan, and M. Sivakumar, "Effect of surfactant and mineralizer on the dielectric properties of zirconia nanocrystals," *Appl Surf Sci*, vol. 427, pp. 1174–1182, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.147.
- [120] M. J. Mirshojaeian Hosseini and R. A. Nawrocki, "A review of the progress of thin-film transistors and their technologies for flexible electronics," *Micromachines (Basel)*, vol. 12, no. 6, Jun. 2021, doi: 10.3390/mi12060655.
- [121] S. Wang and G. Xia, "A facile low-cost preparation of high-k ZrO₂ dielectric films for superior thin-film transistors," *Ceram Int*, vol. 45, no. 17, pp. 23666–23672, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.08.080.
- [122] X. Dou, D. Mohan, C. U. Pittman, and S. Yang, "Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide," *Chemical Engineering Journal*, vol. 198–199, pp. 236–245, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.05.084.
- [123] B. Zhang *et al.*, "Palladium complex embedded crosslinked polystyrene nanofibers as a green and efficient heterogeneous catalyst for coupling reactions," *J Appl Polym Sci*, vol. 138, no. 2, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1002/app.49666.
- [124] I. Milošev, B. Kapun, P. Rodič, and J. Iskra, "Hybrid sol–gel coating agents based on zirconium (IV) propoxide and epoxysilane," *J Solgel Sci Technol*, vol. 74, no. 2, pp. 447–459, 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3620-9.
- [125] M. Zhong, P. Fei, X. Fu, Z. Lei, and B. Su, "Synthesis of PS–CoFe₂O₄ Composite Nanomaterial with Improved Magnetic Properties by a One-Step Solvothermal Method," *Ind Eng Chem Res*, vol. 52, no. 24, pp. 8230–8235, 2013, doi: 10.1021/ie400334c.

- [126] W. G. Lee, S. I. Woo, J. C. Kim, S. H. Choi, and K. H. Oh, "Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 237, no. 1–2, pp. 105–111, 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90245-3.
- [127] P. A. Connor, K. D. Dobson, and A. James McQuillan, "Infrared spectroscopy of the TiO₂/aqueous solution interface," *Langmuir*, vol. 15, no. 7, pp. 2402–2408, 1999, doi: 10.1021/la980855d.
- [128] M. Al-Amin, S. Chandra Dey, T. U. Rashid, M. Ashaduzzaman, and S. M. Shamsuddin, "Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide," *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET)*, vol. 2, no. March, pp. 14–21, 2016, [Online]. Available: www.ijlret.com | www.ijlret.com
- [129] D. Tsiourvas, A. Tsetsekou, M. Arkas, S. Diplas, and E. Mastrogianni, "Covalent attachment of a bioactive hyperbranched polymeric layer to titanium surface for the biomimetic growth of calcium phosphates," *J Mater Sci Mater Med*, vol. 22, no. 1, pp. 85–96, 2011, doi: 10.1007/s10856-010-4181-7.
- [130] K. J. Park, K. U. Lee, M. H. Kim, O. J. Kwon, and J. J. Kim, "Preparation of PS/TiO₂ as a white pigment for electrophoretic displays," *Current Applied Physics*, vol. 13, no. 7, pp. 1231–1236, 2013, doi: 10.1016/j.cap.2013.03.020.
- [131] E. Rubio, J. Almaral, R. Ramírez-Bon, V. Castaño, and V. Rodríguez, "Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica)," *Opt Mater (Amst)*, vol. 27, no. 7, pp. 1266–1269, 2005, doi: 10.1016/j.optmat.2004.11.022.
- [132] D. Olmos, E. V. Martín, and J. González-Benito, "New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS-BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 44, pp. 24339–24349, 2014, doi: 10.1039/c4cp03516j.

- [133] E. Jabbari and N. A. Peppas, "Use of ATR-FTIR to study interdiffusion in polystyrene and poly(vinyl methyl ether)," *Macromolecules*, vol. 26, no. 9, pp. 2175–2186, Apr. 1993, doi: 10.1021/ma00061a006.
- [134] F. Shi, Y. Li, H. Wang, and Q. Zhang, "Formation of core/shell structured polystyrene/anatase TiO₂ photocatalyst via vapor phase hydrolysis," *Appl Catal B*, vol. 123–124, pp. 127–133, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.04.032.
- [135] W. H. Zhang, X. D. Fan, W. Tian, and W. W. Fan, "Polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres fabricated by Pickering emulsion polymerization: Preparation, mechanisms and thermal properties," *Express Polym Lett*, vol. 6, no. 7, pp. 532–542, 2012, doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.57.
- [136] X. Xiao and C. Hao, "Preparation of waterborne epoxy acrylate/silica sol hybrid materials and study of their UV curing behavior," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 359, no. 1–3, pp. 82–87, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.01.067.
- [137] B.-J. Kim and K.-S. Kang, "Fabrication of large area photonic crystal with surface modified silica spheres," *Nanophotonic Materials IX*, vol. 8456, p. 84560F, 2012, doi: 10.1117/12.930432.
- [138] A. Zarinwall, R. Mitkus, A. Marth, V. Maurer, M. Sinapius, and G. Garnweitner, "Processing of 3-(Trimethoxysilyl)propyl Methacrylate (TMSPM) Functionalized Barium Titanate/Photopolymer Composites: Functionalization and Process Parameter Investigation," *Journal of Composites Science*, vol. 7, no. 2, 2023, doi: 10.3390/jcs7020047.
- [139] E. Zanchetta *et al.*, "Stereolithography of SiOC Ceramic Microcomponents," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 2, pp. 370–376, 2016, doi: 10.1002/adma.201503470.
- [140] T. Escamilla-Díaz, J. J. Serralta-Macías, O. García-Zaldivar, E. Cruz-Valeriano, R. Ramírez-Bon, and J. M. Yañez Limón, "Optical and dielectric studies of PMMA: precursors of BNT hybrid films," *Appl Phys*

A Mater Sci Process, vol. 125, no. 5, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2658-x.

- [141] A. P. Prosvirina *et al.*, “Bacterial cellulose nanofibers modification with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate as a crosslinking and reinforcing agent for 3D printable UV-curable inks,” *J Mater Sci*, vol. 57, no. 44, pp. 20543–20557, 2022, doi: 10.1007/s10853-022-07902-5.
- [142] M. Shahbazi, A. Bahari, and S. Ghasemi, “Structural and frequency-dependent dielectric properties of PVP-SiO₂-TMSPM hybrid thin films,” *Org Electron*, vol. 32, pp. 100–108, 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.02.012.

8. ANEXO

7.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Se llevó a cabo la caracterización mediante FT-IR de los componentes individuales sintetizados que conforman los materiales híbridos de ZrO₂-PS y TiO₂.PS. Por lo que, se obtuvieron los espectros de IR correspondientes al poliestireno (PS), 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM), dióxido de titanio (TiO₂) y dióxido de zirconio (ZrO₂).

7.1.1 Poliestireno

En la *figura 7.1* se muestra el espectro de FT-IR del poliestireno puro (PS) en un rango que va desde 4000 a 400 cm⁻¹. En este espectro, se han considerado las bandas características del polímero. En el intervalo de 3444-3026 cm⁻¹ se atribuyen al estiramiento de los grupos C-H en los anillos aromáticos (insaturados) [132]. Las bandas de absorción ubicadas en 2924 y 2848 cm⁻¹ corresponden a los C-H asimétricos y simétricos, respectivamente, de los grupos CH₂ y CH de la cadena principal del poliestireno [133].

En 1944, 1873, 1800, 1684 cm⁻¹ se les atribuyen combinaciones de bandas de absorción conocidas como sobretonos, que son características del mismo polímero [132]. Las bandas siguientes, situadas en 1601 y 1599 cm⁻¹ corresponden a los estiramientos de C-C en el anillo aromático, y esto se denomina respiración anular. Esto se debe a que los átomos de C-C se contraen y se relajan simultáneamente en el plano, de manera similar a la función del corazón.

Continuando con las bandas en 1492 y 1450 cm⁻¹, también se deben a las vibraciones de estiramiento carbono-carbono (ν C-C) en el anillo aromático [134]. En el rango de 1371 a 906 cm⁻¹, aparecen las bandas δ C-H de flexión en el plano [135]. Finalmente, en 756 y 697 cm⁻¹ se encuentran las bandas de flexión de δ C-H fuera del plano de los anillos aromáticos [87].

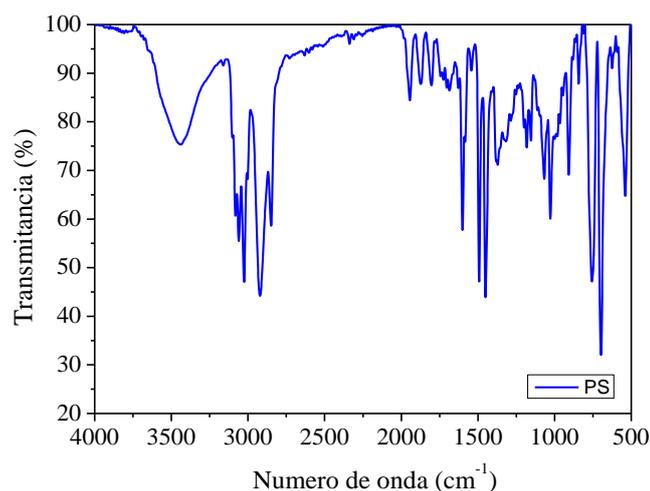


FIG. 8.1 Espectro de FT-IR del poliestireno (PS) utilizado para los materiales híbridos de ZrO₂-PS y TiO₂-PS

7.1.2 TMSPM

En *la figura 7.2*, se muestra el espectro de FT-IR del 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM) puro utilizado para unir la parte inorgánica y orgánica del material híbrido de ZrO₂-PS y TiO₂-PS en el rango de 4000 a 500 cm⁻¹. En 3426 cm⁻¹ se le atribuyen al grupo hidroxilo (O-H) relacionado con la hidrolización de los silenos que se encuentran en la parte inorgánica del TMSPM [136].

A 2974, 1706 y 1635 cm⁻¹ corresponde los grupos C-H simétrico, C=O y C-C, respectivamente, que son propios de las bandas de absorción del metacrilato (MMA) presente en el agente acoplante TMSPM [137]. Esto indica que la polimerización de las moléculas del monómero de MMA es incompleta. En el rango de 1453 a 1327 cm⁻¹, se encuentran los enlaces de C-H del metacrilato [138]. En 1176 cm⁻¹, se encuentra el enlace C-O-C proveniente del grupo acrilato [139]. En 1055 cm⁻¹ se atribuye al enlace Si-C, relacionada con la parte inorgánica del TMSPM [140].

En 921 cm⁻¹, se relaciona con la banda de absorción del enlace Si-O-metal, dependiendo de la parte inorgánica a introducir en el material híbrido [141]. Además, en la banda de

absorción a 572 cm^{-1} se asignó al enlace de O-Si-O en modo de vibraciones de flexión, mientras que las vibraciones de estiramiento simétrico de Si-O-Si está a 772 cm^{-1} [142].

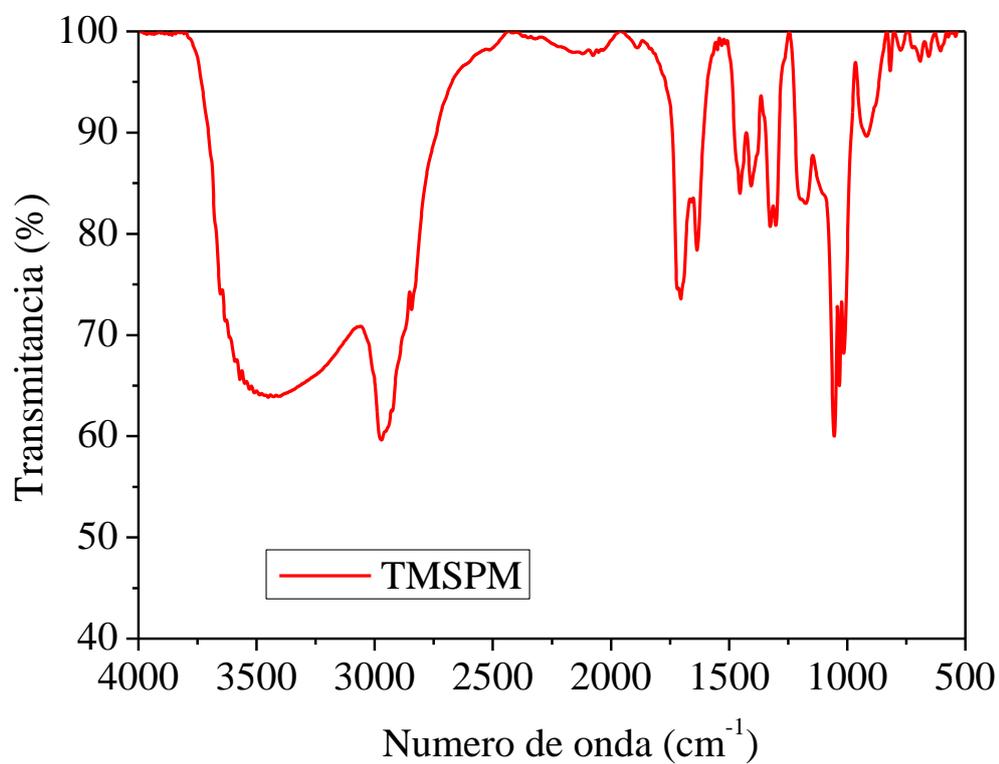
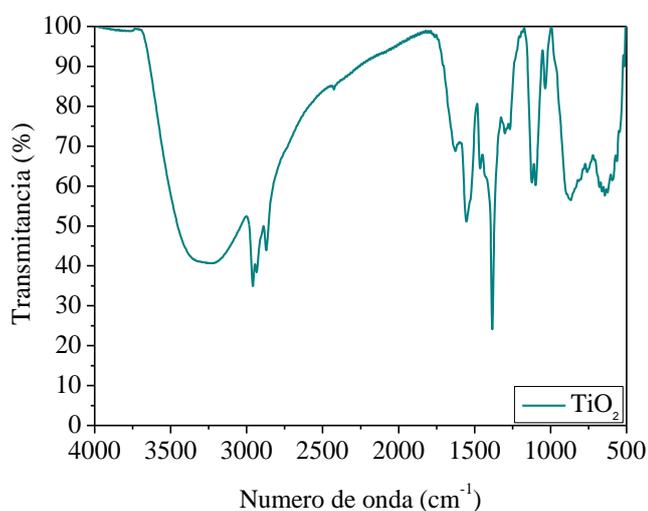


FIG. 8.10 Espectro de FT-IR del 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato utilizado para los materiales híbridos de ZrO₂-PS y TiO₂-PS.

7.1.3 Dióxido de titanio

En la *figura 7.3*, se muestra el espectro de dióxido de titanio (TiO_2) puro utilizado para las variaciones del material híbrido de TiO_2 -PS. Este espectro, se presentarán las bandas de absorción características del TiO_2 . La banda de absorción ubicada en 3277 cm^{-1} se le atribuye al grupo hidroxilo (Ti-OH), tanto en su forma simétrica como asimétrica, relacionada con la condensación incompleta del material inorgánico [130]. Esto es característico del proceso sol-gel. Las bandas de absorción ubicadas en el rango de 2962 a 1296 cm^{-1} y de 1095 a 753 cm^{-1} se atribuyen al enlace de C-H de estiramiento dentro del plano, debido a los residuos orgánicos que no fueron completamente eliminados. A 1630 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de flexión de O-H de las moléculas de agua absorbidas. A 1126 cm^{-1} se ubica la banda de absorción asignada a Ti-O-C, debido a la hidrólisis incompleta del precursor de TiO_2 [87]. La banda ubicada a 658 cm^{-1} se atribuye al modo vibracional de los grupos Ti-O-Ti que indica la formación de TiO_2 .



7.1.4 Dióxido de zirconio

En la *figura 7.4*, se observa el espectro de FT-IR del dióxido de zirconio (ZrO_2) utilizado para las variaciones del material híbrido de ZrO_2 -PS. La banda de absorción ancha ubicada en 3376 cm^{-1} se debe a los grupos de hidróxido de Zr-OH , como resultado de la condensación incompleta causada por el proceso de Sol-Gel. En las bandas de 1765 , 1526 , 1036 y 828 cm^{-1} se encuentran los enlaces de C-H de estiramiento y flexión. Estas bandas corresponden al material orgánico residual que no fue eliminado completamente. A 1633 cm^{-1} se localizan las vibraciones de flexión del O-H de las moléculas de agua libres absorbida. A 1378 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de flexión de Zr-OH . Las bandas ubicadas en 658 y 524 cm^{-1} se atribuye a los modos vibracionales del enlace Zr-O-Zr , lo que indica la formación del dióxido de zirconio (ZrO_2).

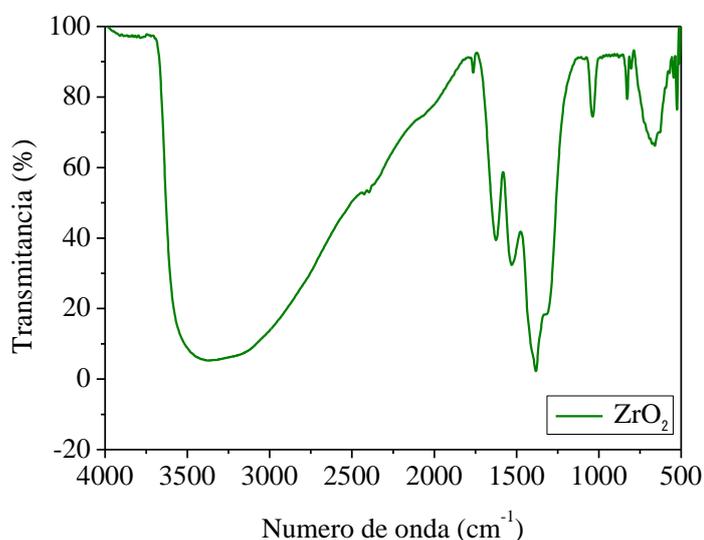


FIG. 8.18 Espectro de FT-IR del dióxido de zirconio (ZrO_2) utilizado para las variaciones de los materiales híbridos de ZrO_2 -PS.