

Saltillo, Coahuila a 22 de Agosto de 2018

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **María Amalia Pacheco Zúñiga** titulado Depósito y caracterización de películas híbridas PMMA-ZrO₂-HfO₂ el cual fue presentado el día 18 de diciembre de 2017, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dra. Sagrario Martínez Montemayor
Presidente

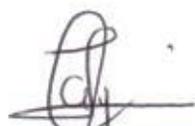


Dra. Griselda Castruita de León
Secretario



Dra. Diana Morales Acosta
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dr. Luis Alfonso García Cerda

Dr. Rafael Ramírez Bon

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

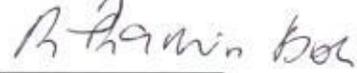
AUTOR: MARÍA AMALIA PACHECO ZÚÑIGA FIRMA _____

TITULO: Depósito y caracterización de películas híbridas de PMMA-ZrO₂-HfO₂.

ASESORES: Dr. Luis Alfonso García Cerda

FIRMA 

Dr. Rafael Ramírez Bon

FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 18 de Diciembre de 2017



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Depósito y caracterización de películas híbridas de PMMA-ZrO₂-HfO₂

Presentada por:

MARÍA AMALIA PACHECO ZÚÑIGA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

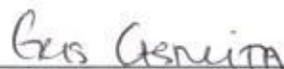
Asesorada por:

Dr. Luis Alfonso García Cerda
Dr. Rafael Ramírez Bon

SINODALES



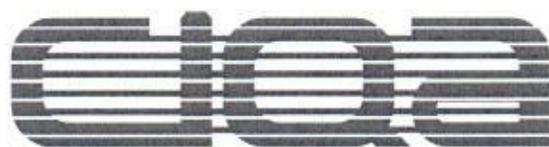
Dra. Sagrario Martínez Montemayor
Presidente



Dra. Griselda Castruita de León
Secretario



Dra. Diana Morales Acosta
Vocal



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Depósito y caracterización de películas híbridas de PMMA-ZrO₂-HfO₂

Presentada por:

MARÍA AMALIA PACHECO ZÚÑIGA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Alfonso García Cerda
Dr. Rafael Ramírez Bon

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 18 de Diciembre de 2017

MARÍA AMALIA PACHECO ZÚÑIGA

Nombre y Firma



CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

**Depósito y caracterización de películas híbridas
PMMA-ZrO₂-HfO₂**

Tesis que presenta
María Amalia Pacheco Zúñiga

Para obtener el grado de
Maestro(a) en Tecnología de polímeros

Asesores de tesis: Dr. Luis Alfonso García Cerda y Dr. Rafael Ramírez Bon

Saltillo, Coahuila

Diciembre 2017

Dedicatoria

A mi madre María de Luz, hermanos y sobrinos

A mi novio José Hilario

Las personas que más amo y mi mayor impulso en esta vida.

Y a mi gran amigo de la India, Syam.

AGRADECIMIENTOS.

A Dios, por darme lo necesario para culminar cada meta y hacerme valiente en los momentos difíciles.

A mí asesor de tesis el doctor Luis Alfonso García Cerda, por darme la confianza y oportunidad de trabajar con él, por su paciencia y apoyo durante toda la maestría.

Al doctor Rafael Ramírez Bon, mi co-asesor de tesis, por abrirme las puertas en su grupo de investigación en CINVESTAV, Qro., pero sobre todo gracias infinitas por siempre motivarme, por su compromiso, paciencia, asesoría y todo el apoyo para la realización de este proyecto.

Al doctor Manuel Quevedo, por darme la oportunidad de realizar una estancia en su grupo de investigación, por impulsarme a mejorar a través de sus observaciones y consejos.

A mis sinodales, por sus revisiones y retroalimentación en la escritura y presentación de mi proyecto de tesis, que me han permitido mejorar.

A CIQA, por abrirme las puertas tan calurosamente como un estudiante de este centro, por todo el compromiso e impulso, y hacerme sentir siempre en casa.

A CINVESTAV, por darme la oportunidad de realizar mi proyecto de tesis bajo sus instalaciones y permitir que me sintiera como si fuera parte de sus estudiantes.

A la Universidad de Texas en Dallas, por darme la oportunidad de llevar a cabo una serie de actividades mediante el uso de sus instalaciones y equipos, que fueron parte muy importante para la culminación de este proyecto de tesis.

A CONACYT, por otorgarme el apoyo monetario para la realización de mi maestría, así como también una beca mixta para llevar a cabo una estancia en el extranjero.

A la M.C. Gladys De los Santos Villareal, por tomar el papel de maestra, coordinadora, amiga, mamá, ¡y mucho más! cuando los alumnos lo necesitamos, por tener siempre las puertas abiertas de su oficina para escuchar y atender nuestras necesidades, por su constante trato con respeto y cariño para los estudiantes de CIQA. Porque siempre te recibe con una sonrisa que te hace sentir en casa.

A todos y cada uno de mis maestros de CIQA, por todas sus enseñanzas, todo el empeño, pasión y compromiso que entregan en su trabajo. Cada aprendizaje y momentos vividos los llevare atesorados toda la vida, pues no solo me han dado lecciones en clase si no también lecciones de vida.

Al auxiliar de investigación de CINVESTAV, el Ing. Roberto Martínez, por toda su paciencia y apoyo para el depósito de contactos para la fabricación de los dispositivos electrónicos.

A los doctores Susana y Eneftalí, por el apoyo para el depósito de semiconductores CdS para la fabricación de los dispositivos electrónicos.

Al M.C. Adair, por el apoyo con el análisis de la morfología de los materiales fabricados.

A Beto Ávila y Carlos Ávila, quienes me brindaron total solidaridad en mi estancia en UTD y su asesoría para el uso de los equipos en la universidad.

A mis amigos y compañeros de CINVESTAV; Sol, Fer y Javier, quienes desde que los conocí me han brindado todos su apoyo, amistad y compartido sus conocimientos, los quiero demasiado.

A todos mis compañeros de maestría, con los que pase momentos muy divertidos y siempre me brindaron su apoyo. Especialmente a Luis y Miguel quienes me compartieron sus conocimientos para enriquecer los míos y me brindaron también su amistad. A Priscila que fue una gran compañera y amiga durante mi estadía en Saltillo. A Edgar, Pedro, Joel, Bob por ser los amigos “norteños” más divertidos y buena onda.

A mí gran amiga Tere, por no bajarse del barco y continuar a mi lado esta aventura. Por quererme tanto a pesar de todos los momentos difíciles y siempre apoyarme en toda situación de mi vida.

En especial a Mullapudi Gouri Syamala Rao, a quien le debo gran parte de los conocimientos adquiridos para este proyecto de tesis, por guiarme, impulsarme y ser el mejor amigo conmigo. Por ser paciente en los momentos que yo me desesperaba, por darme paz cuando yo me sentía perdida y por escucharme cuándo yo lo necesitaba. Por confiar en mis capacidades, por siempre creer en mí. Gracias totales mi querido Syam.

A mí novio José Hilario, por toda la paciencia, apoyo e impulso brindados en la realización de este posgrado, por ser y estar a pesar de todos los momentos difíciles, por cada enseñanza y saber esperar siempre con los brazos abiertos para mi regreso. Gracias por amarme infinita e incondicionalmente.

A mi madre y hermanos, porque sin ellos simplemente no sería quien soy ni estaría donde estoy, los amo.

A todos ellos, gracias infinitas.

INDICE

1. Introducción.	1
1.1 Contribución científica.	4
1.2 Objetivos.	6
1.2.1 Objetivo general.	6
1.2.2 Objetivos específicos.	6
1.3 Hipótesis.	6
2. Marco teórico.	7
2.1 Materiales híbridos orgánico-inorgánicos.	7
2.1.1 Clasificación de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos.	8
2.1.2 Aplicaciones de los materiales híbridos.	9
2.1.3 SiO₂-PMMA como material híbrido orgánico-inorgánico.	11
2.2 Método sol-gel.	11
2.2.1 Etapas y ventajas del método sol-gel.	12
2.2.2 Técnicas de obtención de películas delgadas por sol-gel.	15
2.2.3 Recubrimiento por centrifugado (Spin-Coating).	15
2.3 Óxido de Hafnio (HfO₂) y Óxido de Zirconio (ZrO₂).	15
2.4 El 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS).	17
2.5 Polimetilmetacrilato (PMMA).	18
2.6 Síntesis del material híbrido ZrO₂-HfO₂-PMMA por el método sol-gel.	18
2.6.1 Mecanismo de reacción de los óxidos de Hafnio y Zirconio a través del método sol-gel.	18
2.6.2 Hidrolisis del GPTMS.	21
2.6.3 Mecanismo de polimerización del MMA.	22
2.6.4 Formación del material híbrido ZrO₂-HfO₂-PMMA.	25
2.7 Electrónica y materiales dieléctricos.	27
2.7.1 Aplicaciones de materiales dieléctricos.	28
2.7.2 Teoría de dieléctricos y propiedades dieléctricas.	29
2.7.3 Constantes dieléctricas de algunos óxidos metálicos.	30
2.7.4 Mecanismos de polarización.	30
2.7.5 Transistores de película delgada (TFT).	32
2.7.6 Análisis de parámetros de dispositivos TFT.	36
2.8 Técnicas de caracterización.	37
2.8.1 Espectroscopía ultra violeta-visible (UV-VIS).	37

2.8.2	Espectroscopía FTIR.....	40
2.8.3	Espectroscopía Foelectrónica por Rayos-X (XPS).....	43
3.	Metodología.....	46
3.1	Preparación de películas y fabricación de dispositivos.....	46
3.1.1	Reactivos.....	46
3.1.2	Preparación de soluciones precursoras.....	47
3.1.3	Preparación de substratos.....	49
3.1.4	Depósito y curado de películas híbridas de ZrO_2 - HfO_2 -PMMA.....	50
3.1.5	Elaboración de estructuras tipo MIM.....	51
3.1.6	Fabricación de dispositivos TFT.....	53
3.2	Caracterización de películas híbridas ZrO_2 - HfO_2 -PMMA.....	55
3.2.1	Espectroscopía ultra violeta-visible (UV-VIS).....	55
3.2.2	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	55
3.2.3	Espectroscopía Foelectrónica por Rayos-X (XPS).....	56
3.2.4	Análisis termogavimétrico (TGA).....	56
3.2.5	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	56
3.2.6	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	57
3.2.7	Caracterización eléctrica de estructuras tipo MIM.....	57
3.2.8	Caracterización eléctrica de dispositivos TFT.....	58
4.	Resultados y discusión.....	58
4.1	Resultados de la síntesis de películas delgadas ZrO_2 - HfO_2 -PMMA.....	58
4.1.1	Análisis de Espectroscopía UV-VIS.....	59
4.1.2	Análisis de Espectroscopía FTIR.....	60
4.1.3	Espectroscopía foelectrónica de rayos X (XPS).....	64
4.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA).....	67
4.1.5	Análisis de la morfología de las películas por FESEM y AFM.....	68
4.1.6	Determinación de espesores.....	70
4.2	Caracterización eléctrica y dieléctrica de estructuras tipo MIM.....	71
4.2.1	Corriente-Voltaje (I-V).....	71
4.2.2	Capacitancia-Voltaje.....	72
4.3	Caracterización eléctrica de dispositivos TFT.....	74
4.3.1	Estudio de parámetros de TFT (familia de curvas y curva de transferencia).....	75

5. Conclusiones.	82
6. ANEXOS	83
7. Referencias.	85

Índice de figuras

Figura 1. Mural de guerreros mayas en Bonampak [12].	8
Figura 2. Esquema de materiales híbridos: clase I (a) y clase II (b)	9
Figura 3. Esquema representativo del procesamiento de películas y monolitos por sol-gel [17].	14
Figura 4. Estructura molecular del 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) [20].	18
Figura 5. Hidrólisis del precursor inorgánico cloruro de zirconio	19
Figura 6. Condensación del cloruro de zirconio	19
Figura 7. Red tridimensional de zirconia formada después de la etapa de condensación del proceso sol-gel.	20
Figura 8. Hidrólisis del precursor inorgánico cloruro de hafnio	20
Figura 9. Condensación del cloruro de hafnio.	21
Figura 10. Red tridimensional inorgánica formada después de la etapa de condensación del proceso sol-gel.	21
Figura 11. Reacción del anillo epóxico del GPTMS con metanol.	21
Figura 12. Reacción del anillo epóxico con agua.	22
Figura 13. Reacción del anillo epóxico de GPTMS con otro anillo epóxico.	22
Figura 14. Descomposición del iniciador de Benzoílo.	23
Figura 15. Adición del radical al monómero de MMA.	23
Figura 16. Propagación de la red polimérica de PMMA.	23
Figura 17. Terminación por desproporción.	24
Figura 18. Terminación por combinación.	24
Figura 19. Hidrólisis de los grupos alcóxidos de la molécula de GPTMS.	25
Figura 20. Enlace de la fase inorgánica con el agente acoplante mediante la condensación de los grupos OH.	25
Figura 21. Enlace de la fase orgánica con el agente acoplante GPTMS.	26
Figura 22. Formación del material híbrido ZrO_2 - HfO_2 -PMMA.	26
Figura 23. a) Capacitor, cuando un material dieléctrico es colocado entre las placas paralelas, y se le aplica un diferencial de potencial, se polariza y el dispositivo almacena energía, b) transistor orgánico de efecto de campo (OFET) [37]	29
Figura 24. Esquema representante de la polarización en función de la frecuencia de excitación para diferentes mecanismos de polarización.	32
Figura 25 Estructuras comunes de un TFT: a) escalonado, compuerta superior; b) coplanar, compuerta superior; c) escalonado, compuerta inferior y d) coplanar, compuerta inferior.	33
Figura 26. Esquema de un transistor de película delgada, el cual muestra los contactos de fuente, drenador y compuerta, la capa semiconductor y dieléctrica con una representación gráfica de la acumulación de carga y de la región de deplexión. Este dispositivo se muestra en la región de saturación donde $V_D > V_G - V_T$.	34
Figura 27. a) Curvas de caracterización de un TFT; Curva de transferencia que muestra la corriente de drenado en función de la polarización de la compuerta y b) Familia de curvas que muestran las características de operación lineales y de saturación.	35

Figura 28. Típica curva de transferencia de un dispositivo TFTs que muestra la relación de encendido/apagado (On/off).....	37
Figura 29. Interacción de la luz al incidir en un material y sus componentes.....	40
Figura 30. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.	42
Figura 31. Diagrama esquemático del proceso XPS, que muestra la fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón 1s.	45
Figura 32. Metodología general para la preparación y caracterización de películas híbridas y dispositivos MIM y TFTs.....	46
Figura 33. Proceso para la limpieza de sustratos de silicio.	50
Figura 34. Técnica de depositación Spin-Coating.	51
Figura 35. Estructura tipo MIM.....	51
Figura 36. Configuración de dispositivos MIM fabricados, usando ZrO_2-HfO_2-PMMA como capa dieléctrica.	53
Figura 37. Diagrama de los dispositivos TFT fabricados, utilizando como capa dieléctrica el ZrO_2-HfO_2-PMMA.	54
Figura 38. Forma y tamaño de los contactos de aluminio utilizados en los dispositivos TFTs que se fabricaron.	55
Figura 39. Espectros de transmisión y reflexión de las películas híbridas (izquierda), espectro de transmisión-reflexión del sustrato de vidrio sodocálcico (derecha).....	59
Figura 40. Espectro FTIR de polvos de PMMA utilizado como referencia en el presente proyecto de tesis [38].	61
Figura 41. Espectro FTIR de polvos de GPTMS utilizado como referencia en el presente proyecto de tesis [38].	62
Figura 42. Colección de espectros de FTIR de las películas híbridas de las series S1A1, S2A1, S3A1, S4A1.	64
Figura 43. Espectros de XPS de la película híbrida S1A1.	65
Figura 44. Espectros de XPS de la película híbrida S4A1.	66
Figura. 45. Termogramas de TGA de las películas híbridas S1A1, S2A1, S3A1, S4A1.	68
Figura. 46 Imágenes obtenidas por SEM de la morfología de las muestras híbridas.	69
Figura 47. Imágenes obtenidas por microscopía de AFM de las cuatro series de películas híbridas.	70
Figura 48. Medición de espesores de las películas híbridas, por sección trasversal a través de SEM.	71
Figura 49. Graficas de I-V de las películas híbridas S1A1 y S4A1.	72
Figura 50 Capacitancia de las películas híbridas S1A1-S4A1 medida a distintas frecuencias.	73
Figura 51. Combinación en la que se dispuso a fabricar cada TFT, dependiendo del dieléctrico y semiconductor.....	74
Figura 52. a) Familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_CdS_CBD con largos y anchos de canal de L40 y W250	76
Figura 53 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_CdS_CBD con largos y anchos de canal de L60 y W1000.	77

Figura 54 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_CdS_PCBD con largos y anchos de canal de L60 y W250.....	77
Figura 55 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_ZnO con largos y anchos de canal de L80 y W500.	78
Figura 56 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S4A1_ZnO con largos y anchos de canal de L100 y W500.	78
Figura 57 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_IGZO con anchos y largos de L60 y W500.	79
Figura 58 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S4A1_IGZO con anchos y largos de L40 y W100.	79

Índice de tablas

Tabla 1. Alta-K de óxidos metálicos.....	30
Tabla 2. Longitud de onda de las radiaciones correspondientes a la radiación visible y ultravioleta cercano, así como la energía asociada a cada fotón [42].	39
Tabla 3. Notación dada a los números cuánticos que describen el momento angular orbital.....	44
Tabla 4. Relaciones molares de las películas híbridas ZrO ₂ -HfO ₂ -PMMA.....	47
Tabla 5. Capacitancias de las películas dieléctricas de las series S1A1, S2A1, S3A1, S4A1.....	52
Tabla 6. Factor de dispersión (F.D.) de las películas híbridas, obtenido de los análisis de Espectroscopía UV-VIS	60
Tabla 7. Modos vibracionales de IR del material híbrido de PMMA-ZrO ₂ -HfO ₂	64
Tabla 8 Capacitancia y constantes dieléctricas de las capas híbridas S1A1-S2A1... ..	74
Tabla 9 Parámetros de μ , V_T , I_{ON}/I_{OFF} obtenidos de los diferentes dispositivos fabricados.	81

Resumen

En este trabajo se sintetizaron películas híbridas orgánicas-inorgánicas de PMMA-ZrO₂-HfO₂ mediante un proceso en solución de sol-gel a baja temperatura (200 °C). Se prepararon cuatro soluciones híbridas (etiquetadas como S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1), las cuales se usaron para preparar películas delgadas dieléctricas mediante la técnica spin-coating. Las películas híbridas obtenidas fueron ópticamente transparentes con un valor de transmitancia de aproximadamente 90% en la región visible. La morfología superficial de las películas se investigó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), mediante estas técnicas se confirmó que la superficie de las películas es homogénea y de baja rugosidad superficial (≈ 1 nm). La síntesis y las propiedades de las películas dieléctricas híbridas, se estudiaron ampliamente mediante análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS). Se fabricaron estructuras de condensadores del tipo metal-aislante-metal (MIM), para esto, se depositaron películas híbridas de ≈ 100 nm de espesor sobre sustrato de vidrio recubierto de ITO, mediante los cuales se midieron las propiedades dieléctricas de estos sistemas. Las estructuras tipo MIM fueron fabricadas únicamente con las películas dieléctricas S1A1-S4A1, ya que estas fueron las que presentaron mejores propiedades después de un estudio eléctrico a las mismas. Ambas películas S1A1 y S4A1 presentan una excelente densidad de corriente de fuga de 10^{-6} A/cm² a 4V. La densidad máxima de capacitancia fue de 77 y 99 nF/cm² y exhibieron excelentes constantes dieléctricas 9.4 y 11.7 respectivamente. En base a su implementación como dieléctrico, se fabricaron transistores de película delgada (TFT) utilizando varios semiconductores como CdS, ZnO e IGZO, respectivamente. Primero, se fabricaron TFT completamente procesados en solución usando CdS como capa de canal, el CdS se depositó por dos métodos diferentes: deposición de baño químico (CBD) y deposición de foto baño químico (PCBD). Los dos transistores de CdS (TFT) basadas en el dieléctrico S1A1 muestran una movilidad excelente 11.6 y 12.8 cm²V⁻¹s⁻¹, voltajes umbral muy bajos 0.8 V y 0.3V y una razón de encendido/apagado de 10⁵, respectivamente. Estas propiedades se obtuvieron a bajos voltajes de funcionamiento de 5V. Se depositaron ZnO e IGZO en ambos dieléctricos S1A1 y S4A1, por medio de la técnica RF sputtering. Para ZnO TFTs se muestran movilidades altas 12.8 y 8.5 cm²V⁻¹s⁻¹, voltaje umbral de 1.8V y 1.7V y una razón de encendido/apagado de 10³. En el caso de los TFT-IGZO, se presentaron movilidades de 2.5 y 0.49 cm²V⁻¹s⁻¹, voltaje umbral de 0.6V y 1.4V y una relación de encendido/apagado de 10⁷ y 10³ respectivamente. Estos resultados sugieren que los dieléctricos híbridos orgánico-inorgánicos procesados

en solución podrían ser utilizados para procesamiento a baja temperatura, bajo costo de TFTs de alto rendimiento.

1. Introducción.

Actualmente con el desarrollo de la ciencia y tecnología se ha logrado el diseño de nuevos materiales que cumplan con necesidades cada vez más específicas, con propiedades ajustables que permitan su aplicación en diferentes áreas como la electrónica, microelectrónica, óptica, mecánica, biología, medicina, entre otras. Desde hace décadas surgió la posibilidad de combinar compuestos orgánicos e inorgánicos para obtener nuevos materiales con propiedades mejoradas o superiores a las de sus componentes iniciales. Uno de los primeros acercamientos a la obtención de estos materiales fue en la industria de los polímeros, en donde se han usado arcillas minerales, talcos, entre otros para mezclarlos con estos y lograr propiedades mejoradas o con funcionalidades específicas. En la actualidad, una de las áreas más importantes de la ciencia e ingeniería de nuevos materiales es la de recubrimientos híbridos. Los términos materiales híbridos orgánico-inorgánicos y materiales compuestos han sido utilizados indistintamente en la literatura, sin embargo, los materiales compuestos consisten en una mezcla de dos o más componentes o fases diferentes, combinadas normalmente en dimensiones macroscópicas y que deben estar presentes en proporciones razonables (> 5%), mientras que los híbridos orgánico-inorgánicos se encuentran íntimamente mezclados, donde al menos uno de los dominios de un componente está en el rango de pocos angstroms (Å) a varios nanómetros [1-2]. Así, materiales compuestos y materiales híbridos orgánico-inorgánicos difieren en dimensiones y dispersión de sus componentes, además, un compuesto no necesariamente consiste de componentes orgánicos e inorgánicos [3]. Las propiedades de un material híbrido no son solamente la suma de las contribuciones individuales de sus componentes, hay una sinergia que también depende de la naturaleza química de los componentes orgánicos e inorgánicos y del tamaño y la morfología de los dominios correspondientes [3]. El comportamiento que adoptan estos materiales está en función de la cantidad relativa de los contenidos orgánico e inorgánico que pueden ser variados prácticamente en cualquier proporción. Estos materiales híbridos son fácilmente preparados debido a que los respectivos precursores se encuentran disponibles comercialmente, como son los alcóxidos metálicos y organoalcóxidos silanos, así como nanopartículas inorgánicas. Los materiales híbridos representan uno de los más fascinantes avances en química de materiales en los últimos años. Las enormes posibilidades de combinación de diferentes propiedades en un material han dado inicio a una línea de investigación de gran actualidad acerca de estos materiales y sus aplicaciones potenciales. La electrónica flexible utiliza sustratos plásticos donde se requiere de procesos de baja temperatura para depósitos de

capas semiconductoras y dieléctricas. Una de las técnicas de procesamiento más empleadas en la obtención de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos es el método de sol-gel. Este es un método muy flexible que permite procesar estos materiales a temperatura ambiente, esta característica es muy importante cuando se emplean polímeros, ya que pueden estar sujetos a degradación a temperaturas altas. Además es una técnica relativamente de bajo costo, ya que no se requieren equipos sofisticados para su uso. Otra ventaja que presenta es que pueden obtenerse productos como películas, monolitos o polvos de alta pureza. El sistema híbrido de PMMA-SiO₂, ha sido uno de los más estudiados, los precursores comunes para el procesamiento mediante sol-gel de estos materiales son los alcóxidos de silicio u organoalcóxidos para la fase inorgánica y el monómero MMA para la fase orgánica. Con el fin de mejorar la compatibilidad y la interacción entre la fase orgánica e inorgánica, a menudo se utilizan agentes acoplantes como reactivos precursores. Los compuestos orgánicos con grupos afines con la sílice y el PMMA, tales como el 3-trimetoxi-silil-propil-metacrilato (TMSPM) [4], 2-hidroxietilo metacrilato (HEMA) [1] y 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTS) [2], se han utilizado como agentes acoplantes en la síntesis de materiales híbridos de PMMA-SiO₂. Se han reportado las propiedades mecánicas, estructurales, ópticas y dieléctricas de películas híbridas de PMMA-SiO₂ [4-5] obtenidas por medio del proceso de sol-gel utilizando TEOS (tetraetil ortosilicato) como la fuente de SiO₂, MMA (metacrilato de metilo) como el precursor PMMA y TMSPM (3-trimetoxisilil) propil metacrilato) como el agente acoplante. Este proceso consiste en una polimerización in-situ de ambas fases que se unen mediante la molécula de agente acoplante y permite obtener materiales híbridos con propiedades que pueden ser ajustables mediante el control de los contenidos de las componentes orgánica e inorgánica. Los sistemas híbridos en donde ambas fases orgánica-inorgánicas forman redes entrecruzadas en una sola fase amorfa representan materiales interesantes para su aplicación como dieléctrico de compuerta (gate) en un transistor de efecto de campo. Para este tipo de aplicaciones los materiales híbridos representan una alternativa muy importante debido a la posibilidad de mezclar polímeros con materiales de alta constante dieléctrica como el óxido de hafnio (HfO₂). Algunas películas de sistemas híbridos han sido estudiadas en aplicaciones dieléctricas en dispositivos electrónicos orgánicos, principalmente como dieléctrico de compuerta. En la mayoría de los casos se reportan sistemas híbridos de clase I (nanopartículas de una fase embebidas en una matriz de la otra fase) o bicapas formadas por materiales orgánicos e inorgánicos [6]. Por otra parte, como es bien sabido, el SiO₂ térmico es el dieléctrico de compuerta convencional en transistores de efecto de campo de película delgada (TFT-FE) y el PMMA ha demostrado también ser un buen material dieléctrico orgánico alternativo en dispositivos TFT orgánicos (OTFT), con constante dieléctrica similar a la del SiO₂. Debido a la baja temperatura de procesamiento de este tipo de

material híbrido, se satisfacen las condiciones para el depósito sobre sustratos de plástico, cuya baja resistencia térmica limita la temperatura de depósito, el potencial de aplicaciones del sistema híbrido PMMA-SiO₂ puede ser ampliado para cubrir el área de la electrónica flexible con materiales orgánicos. En el presente proyecto de investigación para tesis de maestría se plantea el diseño de nuevos sistemas híbridos a base de PMMA en combinación con sistemas inorgánicos como el HfO₂ y el ZrO₂, el interés de trabajar con estos óxidos se debe a que poseen propiedades dieléctricas superiores a las que presenta el SiO₂. Se analizarán las respuestas eléctricas de estos dispositivos para determinar el desempeño de las películas híbridas como dieléctrico de compuerta en dispositivos electrónicos.

1.1 Contribución científica

Muchas propiedades de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos pueden ser ajustadas de acuerdo a las necesidades requeridas controlando el contenido inicial de los componentes. Los transistores de película delgada basados en dieléctricos híbridos, se pueden preparar a temperaturas bajas como puede ser un máximo de 100 °C, lo que conlleva a que este procesamiento de transistores de película delgada puede ser llevado a un sustrato plástico sin inconvenientes. La electrónica convencional tiene la posibilidad de desarrollar ese tipo de transistores, sin embargo, son más caros y no son tan portátiles como pueden llegar a ser los de electrónica orgánica flexible.

El reemplazo de sustratos rígidos por sustratos poliméricos flexibles requiere el empleo de nuevos materiales; dieléctricos, semiconductores y contactos, que tengan características flexibles y mecánicas, bajo costo de procesamiento y aceptable desempeño, el PMMA, ha demostrado ser una alternativa como capa dieléctrica, ya que posee una constante dieléctrica similar a la del dióxido de silicio ($k=3.1$), además de proteger las corrientes que fluyen a través de los conductores soportando altos campos eléctricos sin sufrir fallas.

El seleccionar estas componentes inorgánicas en el presente proyecto de investigación, fue principalmente la posibilidad de incrementar la constante dieléctrica de los materiales híbridos, dado que el HfO_2 y el ZrO_2 tienen constante dieléctrica del orden de 15-30. Los materiales híbridos proporcionan características únicas como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad, una elevada constante dieléctrica y durabilidad por lo que han encontrado aplicaciones en electrónica, microelectrónica, óptica y otras ramas.

Los transistores de película delgada (TFTs) han sido usados en pantallas planas, sensores ópticos y celdas solares. En general, las propiedades de los TFTs dependen en gran medida de la naturaleza del dieléctrico de compuerta. El dióxido de silicio (SiO_2) se ha usado comúnmente como capa dieléctrica debido a sus excelentes propiedades físicas y eléctricas. Sin embargo, los dieléctricos de SiO_2 suelen tener un alto voltaje de funcionamiento que podría dar como resultado un consumo de potencia elevado. Para satisfacer los requerimientos de aplicaciones de baja potencia, es decir, aumentar la capacitancia del dieléctrico, el espesor de SiO_2 debe de ser reducido a su máximo límite teórico (1.5 nm). Sin embargo, una capa dieléctrica ultra fina conducirá inevitablemente al aumento de las corrientes de fuga.

Para obtener dieléctricos con un alto rendimiento en TFTs que puedan proporcionar alta capacitancia sin depender de espesores ultradelgados, óxidos de alta constante dieléctrica (K) han sido estudiados para reemplazar al SiO₂. Entre los diversos materiales de alta K, el HfO₂ y ZrO₂ tienen una constante dieléctrica del orden de 15-30, un ancho de banda prohibida alrededor de 5.68 eV y 5.8 eV respectivamente, buena estabilidad térmica y química, baja densidad de estados de interfaz y buena fiabilidad eléctrica. Debido a estas propiedades, estos dos óxidos han sido motivo de una extensa investigación sobre el desarrollo de los mismos, como materiales dieléctricos que reemplacen el SiO₂ en dispositivos TFT, es decir, por la alta constante dieléctrica de estos dos óxidos se puede aumentar la capacitancia de los TFTs sin que el espesor del material dieléctrico sea ultra delgado y al mismo tiempo disminuir la corriente de fuga.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general.

El objetivo general de este proyecto de investigación es la preparación de películas delgadas transparentes de materiales híbridos del sistema PMMA-ZrO₂-HfO₂ sobre diferentes sustratos (vidrio sodocálcico, vidrio-ITO, vidrio-Plata y silicio) y su caracterización para determinar sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y dieléctricas.

1.2.2 Objetivos específicos.

- Depositar películas de PMMA-ZrO₂-HfO₂ por el método de sol-gel, utilizando como agente acoplante GPTMS.
- Identificación de grupos funcionales, caracterizar morfológica y eléctricamente las películas híbridas mediante FTIR, XPS, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de fuerza atómica, curvas de Corriente-Voltaje y Capacitancia-Voltaje.
- Caracterizar las propiedades ópticas de las películas híbridas mediante espectroscopia óptica de transmisión y reflexión.
- Fabricación de dispositivos electrónicos (transistores de película delgada (TFTs) y estructuras tipo MIM).
- Estudiar la viabilidad del uso de las películas híbridas como dieléctricos de compuerta en dispositivos electrónicos.

1.3 Hipótesis.

Los materiales híbridos son fabricados principalmente por la combinación de al menos dos sistemas con propiedades diferentes que dan como resultado que estos posean propiedades mejoradas o superiores en comparación con un solo material. Estos materiales combinan la alta transparencia, estabilidad térmica y química de la fase inorgánica con la flexibilidad y baja temperatura de procesamiento de la fase orgánica. En éste caso, específicamente se combinan dos óxidos metálicos; ZrO₂-HfO₂, ambos con una alta constante dieléctrica, además la parte orgánica; el PMMA, posee una constante dieléctrica similar a la del óxido de silicio (dieléctrico común en dispositivos TFT). Entonces, con el sistema híbrido PMMA- ZrO₂-HfO₂ se busca reducir la corriente de fuga del mismo y obtener una capacitancia dieléctrica alta y que sea suficiente para ser usado como compuerta dieléctrica, en transistores TFTs.

2. Marco teórico

2.1 Materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

La necesidad de llevar a cabo el desarrollo de nuevos materiales con características específicas, que cumplan con las necesidades requeridas de las diferentes áreas de la tecnología como: electrónica, óptica, mecánica, biología, medicina, etc., ha generado que en el campo de la ciencia se busque la forma de combinar materiales de diferente clase para obtener propiedades únicas, donde el nuevo material será un híbrido, "Un material híbrido es una combinación de dos o más materiales en una geometría y escala predeterminadas, que sirven óptimamente a un propósito específico de ingeniería" y que se puede traducir a la ecuación: "A + B + forma + escala". Aquí se permite la elección más amplia posible de A y B, incluida la posibilidad de que una de ellas sea un gas o simplemente espacio. Estas nuevas variables expanden el espacio de diseño, permitiendo una optimización de propiedades [1]. Por otro lado, en 1994, Clément Sánchez y François Ribot [2] propusieron una definición para los materiales híbridos orgánico-inorgánico, estos son nanocompósitos con una componente orgánica y otra inorgánica íntimamente mezclados, donde al menos uno de los dominios o componente está en el rango de los pocos angstroms (Å) a varios nanómetros (nm).

Los iniciadores en el desarrollo de una nueva generación de materiales fueron los trabajos realizados por H. Schmidt [3] y Hao-Hsin Huang et. al. [4] La inquietud surgió por la necesidad de obtener materiales para aplicaciones específicas que ninguno de los componentes por separado lo hace. De esta manera comenzó el desarrollo de materiales compuestos o compósitos, sin embargo ese tipo de materiales son a escala macroscópica, por lo que surge entonces la posibilidad de combinar materiales a nivel atómico. El primer acercamiento lo tuvo H. Schmidt [8] al explorar la posibilidad de combinar ambas estructuras orgánica e inorgánica mediante el estudio físico y químico de los procesos de formación de redes de vidrios de óxidos comunes y de polímeros. En el primer caso, el grupo que forma la red es el enlace metal óxido (Me-O-Me). Para polímeros hay diferentes grupos de entrecruzamiento como $-C\equiv C-$, $\equiv C-O-$, $-CO-N=$, $\equiv C-N=$ y otros, por ejemplo para las siliconas el grupo formador de la red es $\equiv Si-O-Si\equiv$ y en algunos casos $-O-Si-C\equiv$. Este último es un caso especial de entrecruzamiento orgánico-inorgánico si el grupo funcional de la silicona se define como inorgánico [3]. A partir de esto, Schmidt logró sintetizar materiales sólidos amorfos a partir de la formación de enlaces químicos entre componentes orgánicos e inorgánicos por el proceso sol-gel.

Este autor nombro a estos materiales “ormosils” aunque después los renombraron como “Ormocers”. Inicialmente, se comenzaron a preparar híbridos mediante la incorporación de compuestos polímero/oligomérico con vidrios de silicio obteniendo materiales transparentes y flexibles [4,5]. Una de las grandes ventajas de estos materiales “híbridos” es que se combinan la rigidez de los materiales cerámicos reemplazando su fragilidad con la elasticidad de los polímeros, donde las propiedades mecánicas dependerán de la relación de orgánicos e inorgánicos del material.

Dentro del contexto histórico un material fabricado por los Mayas en el siglo VIII conocido como “azul Maya”, el cual se puede encontrar en murales, esculturas y cerámica de Mesoamérica [6], puede ser considerado uno de los primeros materiales híbridos orgánico-inorgánicos fabricados por el hombre [7]. En la figura 1 se muestra un mural de las ruinas de Bonampak, México donde puede apreciarse el color del pigmento azul Maya, este material ha resistido el ambiente inhóspito de la selva conservando ese tono azul vívido por más de doce siglos [7].

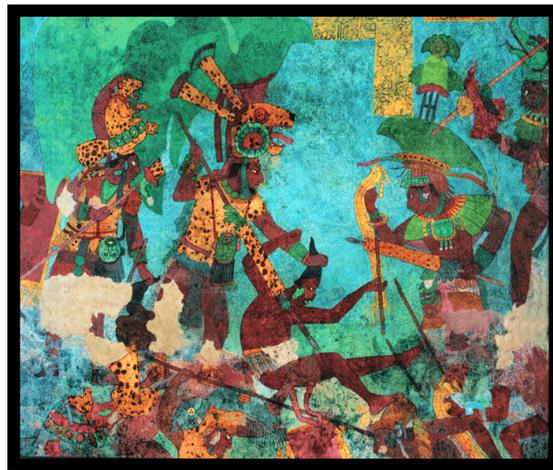


Figura 1. Mural de guerreros mayas en Bonampak [12].

Este pigmento es obtenido a través de la mezcla de un pigmento orgánico, el índigo, y la paligorskita que es una arcilla natural, la cual protege a las moléculas orgánicas del pigmento [6-7].

2.1.1 Clasificación de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos

Las propiedades de los materiales híbridos no son solo las suma de la contribución individual de ambas fases, sino también el rol importante que juegan las interfaces entre ambas [2]. Entonces, la nanoestructura, el grado de organización, y las propiedades que se pueden obtener para dichos materiales ciertamente dependerá de la naturaleza química de sus componentes, pero

también se basan en la sinergia entre estos. Por lo tanto, un punto clave para el diseño de nuevos materiales híbridos es la puesta a punto de la naturaleza de sus componentes, el alcance y la accesibilidad de las interfaces internas. Como consecuencia, la naturaleza de la interfaz o de los vínculos y las interacciones intercambiadas por los componentes orgánicos e inorgánicos han sido utilizadas para clasificar estos híbridos en dos clases principales:

Clase I. (figura 2 a)) Sistemas donde las moléculas orgánicas, oligómeros o polímeros orgánicos con bajo peso molecular están embebidos en matrices inorgánicas y donde los componentes presentan enlaces no covalentes o ión-covalentes. Los distintos componentes intercambian interacciones muy débiles, tales como puentes de hidrógeno, enlaces de Van der Waals, o fuerzas electrostáticas.

Clase II (figura 2 b)). Al menos una fracción de los componentes orgánicos e inorgánicos están vinculados a través de enlaces químicos fuertes (covalente, ión-covalente, o enlaces de Lewis ácido-base). La síntesis de estos materiales de clase II depende de la estabilidad relativa de los enlaces químicos entre los diferentes componentes [8].

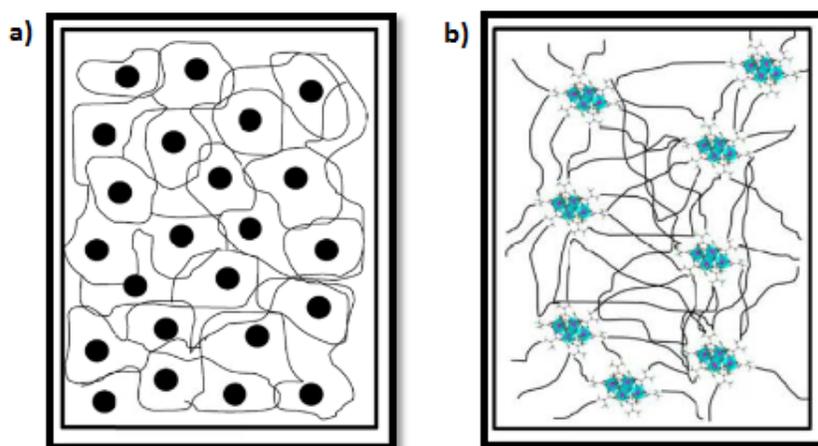


Figura 2. Esquema de materiales híbridos: clase I (a) y clase II (b)

2.1.2 Aplicaciones de los materiales híbridos.

Partiendo del trabajo de Schmidt [8] y Huang et al. [9] se han descubierto múltiples aplicaciones de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos, y esto dependiendo de todas las posibles combinaciones entre ambos tipos de compuestos, de la ruta de síntesis, y a su vez, las características mejoradas permiten el desarrollo de aplicaciones industriales innovadoras, algunas de las más sobresalientes son:

Películas como barreras para gases. Las láminas de plástico generalmente se usan como material de encapsulamiento en celdas solares, óptica, electrónica, empaques de comida, etc. Sin embargo, los polímeros presentan una alta permeabilidad al oxígeno, vapor de agua y otras moléculas gaseosas para ser utilizados tal cual en estas aplicaciones. En especial los Ormocers, han sido utilizados como barreras para hidrocarburos sobre HDPE (polietileno de alta densidad) para tanques de almacenamiento de combustible. En el encapsulamiento de componentes electrónicos, especialmente celdas solares, para reducir la permeabilidad del agua y aumentar la vida útil del dispositivo. Otra aplicación potencial es en el encapsulamiento de dispositivos polímero-electrónicos que funcione como barrera y a su vez cuente con propiedades dieléctricas adecuadas. También se han logrado obtener recubrimientos híbridos base nylon o poliamida en combinación con arcillas con una baja permeabilidad al oxígeno y el dióxido de carbono y que pueden ser aplicados en botellas o contenedores termoformados [9, 10]

Películas repelentes al agua, antiempañantes, antiestáticas y resistentes a la suciedad. Es posible modificar los Ormocers para obtener películas hidrófilas/hidrófobas y/o oleófilas/oleófobas utilizando alcóxidos orgánicamente modificados [11].

Recubrimientos protectores o decorativos. Los primeros híbridos fueron utilizados comercialmente con fines de protección se encuentran en la industria de la pintura. Los recubrimientos híbridos también han sido utilizados con éxito como películas resistentes al rayado y que a su vez son altamente transparentes e incoloras, propiedades que las hacen idóneas para el mercado de la oftalmología. Algunos ejemplos comerciales de este tipo de Ormocers son materiales como Abrasil®, Cleanosil® y Dekosil® [9]. Este conjunto de propiedades es logrado utilizando dos sistemas de redes de polímeros híbridos que se enlazan entre sí simultáneamente durante el secado para forman una red polimérica que está parcialmente interpenetrada y parcialmente insertada [6, 9].

Aplicaciones dentales. Los híbridos orgánico-inorgánicos son materiales que pueden utilizarse como matrices para compósitos dentales. Los Ormocers han sido utilizados con éxito en este ámbito de manera comercial ya que los prepolímeros para materiales en bulto o compósitos son resinas sin solventes que los hacen especiales para estas aplicaciones dentales. Otra característica necesaria es que deben de mostrar bajos porcentajes de contracción durante el curado con luz UV menor al 1.5% del volumen, además de alta resistencia a la abrasión, flexibilidad y buena adherencia con el diente [11].

Microelectrónica. Las resinas orgánicamente modificadas tienen un papel importante en recubrimientos de componentes electrónicos como son resistores y componentes de moldeo, así como dieléctricos en microelectrónicas y dieléctricos multicapa y también se aplican con modificadores de superficie para disminuir la rugosidad [11].

2.1.3 SiO₂–PMMA como material híbrido orgánico–inorgánico.

El PMMA-SiO₂ es uno de los sistemas híbridos más estudiados en los últimos años. Se han obtenido películas con diferentes relaciones molares de orgánicos e inorgánicos por el proceso sol-gel. Las propiedades de las películas híbridas PMMA-SiO₂ dependen de su composición. Por lo tanto, algunas propiedades tales como dureza, índice de refracción, etc. pueden ajustarse dependiendo de las composiciones apropiadas de los precursores [12].

En las últimas 4 décadas el SiO₂ ha sido ampliamente estudiado y utilizado como dieléctrico común en el área de la microelectrónica debido a su alto desempeño, procesamiento y buenas propiedades dieléctricas. Actualmente ha existido un interés en los dispositivos electrónicos de base orgánica, como por ejemplo el sistema PMMA-SiO₂ que exhiben propiedades superiores a las del PMMA puro, donde al agregar la parte inorgánica el PMMA obtiene una mayor estabilidad térmica. Para reemplazar sustratos rígidos por sustratos poliméricos flexibles se requiere el empleo de nuevos materiales dieléctricos, semiconductores y contactos, que tengan buenas características flexibles y mecánicas, bajo costo de procesamiento y aceptable desempeño, el PMMA, ha demostrado ser una alternativa dieléctrica además de proteger las corrientes que fluyen a través de los conductores soportando altos campos eléctricos sin sufrir fallas. El PMMA y SiO₂ tienen un constante dieléctrica similar, lo que los hace compatibles, un material orgánico con otro inorgánico, algo interesante es que el nuevo material híbrido tiene una constante dieléctrica del orden de 6 y 14, cuando la constante de estos materiales por separado es del orden de 3.2 y 3.9 respectivamente [13-14].

2.2 Método sol-gel.

Este es el método más adecuado para conseguir el acoplamiento entre la fase orgánica y la fase inorgánica a nivel de interfaz, es un proceso muy conveniente para preparar materiales híbridos en forma de polvos, monolitos o recubrimientos. Este método ofrece las ventajas de alto control de la composición química del híbrido a baja temperatura [13].

El proceso sol-gel consiste en la preparación de materiales cerámicos mediante la elaboración de un sol obtenido a partir de precursores orgánicos o inorgánicos, la gelación del sol y por último la remoción de los solventes. Para la preparación de la suspensión coloidal o sol se utilizan compuestos que contienen un ión de un metal o metaloide rodeado por varios elementos ligantes, estos compuestos son conocidos como alcóxidos metálicos. Estos últimos son los precursores más utilizados en el método de sol-gel ya que reaccionan rápidamente con agua. [11 15- 17]

Precursores

Precursores

En el proceso sol-gel convencional para la preparación de soluciones coloidales se utilizan típicamente alcóxidos metálicos como precursores, $M(OR)_x$, donde 'R' es un grupo alquilo (R= metil, etilo, etc.). Los alcóxidos metálicos pertenecen a la familia de compuestos metalorgánicos, los cuales tienen ligandos orgánicos unidos a un átomo metálico o de un metaloide. Por ejemplo, los alcóxidos más utilizados en la síntesis de SiO_2 han sido el tetraetóxido de silicio (tetraetoxisilano o tetraetil ortosilicato, TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$; y el tetrametoxisilano $Si(OCH_3)_4$ [3]. Es preciso establecer que los alcóxidos no son compuestos organometálicos. Se definen como compuestos organometálicos aquellos que tienen directamente enlaces metal-carbono, no siendo aquellos con enlaces metal-oxígeno-carbono como en los alcóxidos metálicos [15].

2.2.1 Etapas y ventajas del método sol-gel.

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel [17-19], son las siguientes:

Hidrolisis. El ión hidroxilo se une al átomo metálico del alcóxido sustituyendo a los ligantes, para que la reacción se lleve a cabo por completo es importante la cantidad de agua y catalizador presente.

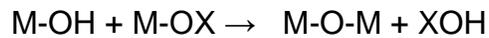


La reacción de hidrólisis es normalmente catalizada por un ácido o una base y la estructura final del metal-oxo-polímero dependerá estrechamente del tipo de catálisis.

Condensación. Después de la formación de los grupos hidroxilo altamente reactivos se da lugar a la formación de oligómeros ramificados y polímeros con un esqueleto base metal-oxo y grupos alcoxi e hidroxilo residuales a partir de los

procesos de policondensación. Dos mecanismos pueden ocurrir dependiendo de las condiciones experimentales:

Oxolación: formación de puentes de oxígeno



(X = H o un grupo alquilo)

La oxolación es un proceso de sustitución nucleofílica de tres etapas al igual que la hidrólisis, la cual ocurre a través de la eliminación de H₂O o de grupos ROH.

Olación: formación de puentes hidroxilo



(X = H o un grupo alquilo)

Gelación. El término “gel” abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en cuatro categorías: (1) estructuras lamelares bien ordenadas; (2) redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas; (3) redes poliméricas formadas a través de la agregación física, predominantemente desordenada; (4) estructuras de partículas desordenadas. Cuando las reacciones de condensación continúan hasta construir grandes moléculas que contienen el ión metálico mediante un proceso de polimerización, como resultado se forma una red que atrapa los remanentes de la solución y que tiene una alta viscosidad, obteniéndose así un gel.

Envejecimiento. Es la etapa del proceso en la cual ocurren cambios en la estructura y propiedades después de la gelación. El envejecimiento puede involucrar condensación, disolución y precipitación de monómeros o de oligómeros, o transformaciones de fase dentro del sólido o el líquido. Algunos geles exhiben un encogimiento espontáneo, debido a la formación de enlaces o la atracción entre partículas induciendo la contracción de la red y la expulsión del líquido de los poros, este proceso se le llama sinéresis.

Secado. En esta etapa se da la evaporación de agua, alcohol u otros componentes volátiles dentro de la estructura porosa. En esta etapa se incluye el secado supercrítico, en el cual se evita la formación de esfuerzos capilares utilizando fluidos en condiciones supercríticas, como el CO₂, obteniendo de esta forma un aerogel del cual solo alrededor del 1% del volumen es un sólido y el resto es aire.

Densificación. En esta etapa se somete el gel a un tratamiento térmico colapsando la estructura porosa para formar un cerámico denso.

En la Figura 3 se presenta un esquema general y representativo del proceso sol-gel, donde se puede observar las etapas que siguen la formación de un cerámico denso o de un aerogel como se mencionó anteriormente. Además de estas estructuras se puede obtener películas, el sol de partida se deposita en un sustrato mediante técnicas como inmersión-remoción o centrifugado. La película húmeda obtenida se somete a un proceso de gelación o evaporación y se obtiene una película de xerogel, posteriormente al someterse a un tratamiento térmico se obtiene una película de un cerámico denso [18].

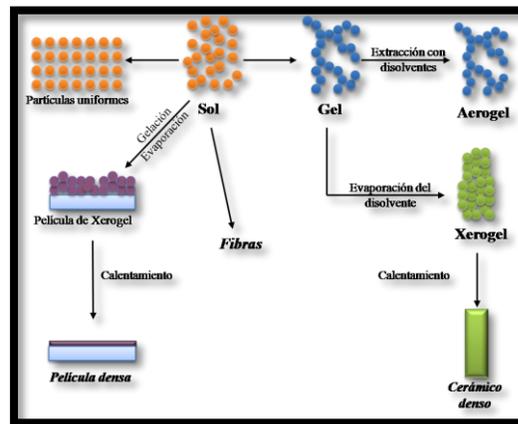


Figura 3. Esquema representativo del procesamiento de películas y monolitos por sol-gel [17]

Ventajas del método Sol-Gel

El procesamiento por sol-gel, de acuerdo a lo descrito anteriormente, cuenta con características que ofrecen ventajas únicas en la síntesis de materiales, como son:

El proceso es llevado a cabo normalmente a temperaturas bajas, cerca de la temperatura ambiente. De este modo, es posible incorporar moléculas orgánicas de bajo peso molecular y oligomérico/poliméricas, a moléculas inorgánicas, a temperaturas donde la parte orgánica prevalece.

Los alcóxidos metálicos usados como precursores son materiales altamente volátiles que pueden ser obtenidos a altos grados de purificación, asegurando que los productos tengan alta pureza.

Las condiciones químicas son suaves. Las reacciones de hidrólisis y condensación son catalizadas por ácidos o bases.

Es posible obtener materiales cerámicos con formas complejas y producir películas delgadas, fibras o monolitos sin la necesidad de maquinar. Este método, permite además hacer depósitos sobre áreas grandes [17].

2.2.2 Técnicas de obtención de películas delgadas por sol-gel.

Uno de los aspectos más importantes del proceso sol-gel, es que el sol justo antes de la gelación, puede utilizarse para la preparación de películas delgadas mediante técnicas de depositación como remoción-inmersión, centrifugado o rociado. Otra ventaja que presenta el procesamiento de películas delgadas es que el requerimiento de equipo es menor en comparación a otras técnicas como CVD, evaporación, erosión catódica, etc., y por lo tanto es potencialmente menos costoso [18].

2.2.3 Recubrimiento por centrifugado (Spin-Coating).

Esta técnica de recubrimiento por centrifugado o spin coating, es una tecnología bien establecida que en el pasado se ha utilizado en la fabricación de fotorresinas y revestimientos de óxidos para cribas (Emslie et al., 1958, Hall et al., 1998). Existe una importante literatura científica sobre el proceso de recubrimiento por centrifugado, algunas de las revisiones sobre el tema se dieron por Scriven (1988) y Larson y Rehg (1997). El proceso de recubrimiento se usó primero comercialmente para producir películas delgadas en una tecnología sol-gel en 1939 (Brinker y Hurd, 1994). También se ha utilizado para producir películas delgadas con propiedades fotorresistentes (Gibson et al., 1985) y capas de lubricante para discos duros magnéticos (Gao et al., 1995). El hecho de que la geometría de los sustratos puede variar ampliamente es una característica distintiva de la técnica del revestimiento por inmersión [18]

El recubrimiento por centrifugación es un proceso por lotes en el que una película líquida se extiende por fuerza centrífuga sobre un sustrato giratorio. Aunque la simplicidad es superada por un recubrimiento por inmersión discontinua, la uniformidad y la delgadez de las capas revestidas por centrifugación superan con mucho a las recubiertas por inmersión y no son igualadas por otros métodos, tales como el vacío o la deposición de Langmuir. Como resultado, el recubrimiento mediante centrifugación ha sido ampliamente utilizado en la producción de alto volumen de dispositivos electrónicos avanzados. Se utilizó, por ejemplo, en los años cincuenta, para depositar fósforo en las superficies de vidrio curvadas de los tubos de televisión en color [19]

2.3 Óxido de Hafnio (HfO_2) y Óxido de Zirconio (ZrO_2).

El dieléctrico de compuerta (gate) es un elemento crítico que afecta el rendimiento eléctrico de los transistores de película delgada (TFT). Se requiere fabricar

dieléctricos de compuerta de alto rendimiento en TFTs que logren aportar alta capacitancia sin depender de espesores ultradelgados. Materiales que poseen alta constante dieléctrica, han sido ampliamente estudiados para reemplazar el SiO₂. Con una alta capacitancia y una capa más gruesa, permite una eficiente inyección de carga en los canales del transistor y se reducen las corrientes de tunelamiento [20].

Algunos óxidos que podrían utilizarse como dieléctricos de compuerta en TFTs, son: Y₂O₃, ZrO₂, HfO₂, AlO₃, Ta₂O₅, CeO₂, ZrTiO₄, etc. Entre los diversos materiales de alta constante dieléctrica, el HfO₂ ha mostrado excelentes propiedades tales como: alta estabilidad térmica y química, alta estabilidad termodinámica en contacto con silicio, alto índice de refracción (~2.00), un ancho de banda prohibida (band-gap) alrededor de 5.86 eV, alta dureza y una constante dieléctrica entre 15-30 [22]. Gracias a estas propiedades las películas de HfO₂ tienen un gran número de aplicaciones potenciales en revestimientos ópticos y microelectrónica [22]. Por otro lado, el HfO₂ también posee alta corriente de fuga (10⁻⁶ A/cm² a 1 MV/cm²) y baja tensión de ruptura [23].

El HfO₂ y el ZrO₂ son conocidos como óxidos gemelos, debido a sus propiedades físicas y químicas tan similares. Esta similitud se atribuye a la estructura cristalina de ambos óxidos, que a su vez pueden ser explicados por la similitud química de Hf y Zr, los cuales tienen radios iónicos similares (Hf⁺⁴ 0.78 Å y Zr⁺⁴ 0.79 Å). Ambos óxidos forman tres estructuras cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica, sus transiciones de fase ocurren a temperaturas relativamente altas [24].

El ZrO₂ es un cerámico con una gran versatilidad de aplicaciones en un gran campo tecnológico, gracias a sus propiedades como: buena estabilidad térmica y química y una alta constante dieléctrica (~16-25) [25] y un ancho de banda aproximadamente de 5.8 eV. Además, presenta también una baja corriente de fuga y es un material prometedor para la fabricación de pantallas flexibles de gran superficie, gracias a su transparencia óptica en la región visible y buena adherencia con sustratos plásticos [26].

Las películas de este óxido son muy atractivas para una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas, la aplicación de películas delgadas de ZrO₂ incluye revestimientos para elementos ópticos debido a su índice de refracción (~2.15-2.18) y como capa protectora que utiliza su alta estabilidad térmica y mecánica. Otra aplicación es como electrolito en celdas de combustible sólidas, gracias a que consta de una buena conductividad iónica y alta resistencia a la oxidación. En el campo de la microelectrónica y dispositivos electrónicos, es un gran candidato para reemplazar al SiO₂ como dieléctrico de compuerta debido a su alta constante dieléctrica [27].

Varios sistemas híbridos con ZrO_2 como fase inorgánica han sido reportados en la literatura, la mayoría de ellos consistentes en nanopartículas de ZrO_2 incrustadas en la matriz PMMA. Las películas híbridas de PMMA- ZrO_2 tienen un alto índice de refracción, buenas propiedades mecánicas y una mejor estabilidad térmica que otras películas híbridas, debido a estas propiedades, este material híbrido es aplicado como capa protectora contra la corrosión, reportando mejores resultados que los recubrimientos inorgánicos de ZrO_2 puro [28].

2.4 El 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS).

El GPTMS, figura 4, es uno de los precursores más populares utilizados en sol-gel. Es un órgano-alcoxisilano con una cadena hidrocarbonada corta que lleva un grupo funcional epoxi. Los órgano-alcoxisilanos son precursores en donde, uno de sus extremos posee una parte compatible con óxidos metálicos, el otro extremo suele ser una terminación orgánica, adecuada para acoplar polímeros orgánicos. Los órgano-alcoxisilanos son muy usados para la producción de materiales híbridos de clase II, debido a que enlazan químicamente la fase orgánica e inorgánica, sirviendo como punto de anclaje entre éstas. En el caso de la parte con alcóxidos, se hidroliza de manera similar a los alcóxidos metálicos usados en el método sol-gel como precursores de la parte inorgánica, y esto le permite participar en los procesos de condensación de esta; por otro lado, la terminación orgánica puede ser usada para incorporar sustituyentes orgánicos polimerizables en el producto final debido a que los enlaces Si-C en estas moléculas son estables bajo las condiciones moderadas del procesamiento por sol-gel. Gracias a estas características el GPTMS se puede usar como agente reticulante o agente acoplante para combinar fases orgánicas e inorgánicas [29]. La hidrólisis de los grupos metoxi en la molécula del GPTMS da formación a grupos silanol ($SiOH$), estos grupos condensan y dan lugar a la formación de una red de sílice. Una característica importante de GPTMS es la presencia de un anillo epóxico al final de la cadena de propilo. Este grupo funcional permite obtener varias estructuras químicas dependiendo de la reactividad inducida por diferentes entornos químicos, el anillo puede ser un precursor de polímeros orgánicos, y esto permite la formación de una red polimérica. La polimerización orgánica ocurre simultáneamente con la formación de la red inorgánica. Los grupos epoxi reaccionan para formar poli (óxido de etileno) (PEO) a través de polimerización inducida térmicamente o por medio de catalizadores básicos o ácidos. Los oxiranos también pueden reaccionar con agua en condiciones ácidas o con metanol para formar dioles o grupos terminales metil éter. Los ácidos de Lewis, como el alcóxido de titanio, zirconio, o alcóxidos de aluminio, son de igual manera iniciadores eficaces de la polimerización orgánica, estos alcóxidos co-hidrolizados

con GPTMS se incorporarán en la red inorgánica basada en sílice. Las propiedades finales de estos materiales híbridos son de gran dependencia del catalizador de reacciones epóxicas [30-31].

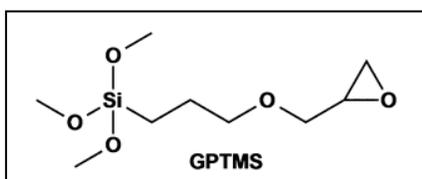


Figura 4. Estructura molecular del 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) [20].

2.5 Polimetilmetacrilato (PMMA).

El PMMA es un polímero termoplástico de ingeniería, y ha sido ampliamente utilizado como un material para dispositivos ópticos gracias a su índice de refracción de 1.49 y alta transparencia (93% en luz visible) [32].

El polimetilmetacrilato tiene buena resistencia química, estabilidad térmica, flexibilidad mecánica, bajo costo y una constante dieléctrica similar a la del SiO₂ (2.9). Como fase orgánica en un sistema híbrido, el PMMA ha sido mezclado con otras fases inorgánicas, principalmente óxido de silicio, para proporcionar una alta transparencia óptica, menor peso, flexibilidad mecánica y formabilidad a los materiales compuestos híbridos [33]. Por estas características, para la electrónica flexible el PMMA se ha evaluado como una opción para dieléctrico orgánico en dispositivos TFT orgánicos, debido también a su alta resistividad eléctrica ($2 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}$) y su alto voltaje de ruptura [13, 34].

2.6 Síntesis del material híbrido ZrO₂-HfO₂-PMMA por el método sol-gel.

2.6.1 Mecanismo de reacción de los óxidos de Hafnio y Zirconio a través del método sol-gel.

El mecanismo de crecimiento de la componente inorgánica se apega al descrito anteriormente en la sección 2.2.1, con una etapa de hidrólisis, condensación y finalmente una etapa de policondensación.

Para el caso del óxido de zirconio, en la figura 5, se muestra como el proceso de sol-gel inicia con la hidrólisis del precursor de ZrCl₄ donde las moléculas de agua reaccionan con el precursor inorgánico. El ión hidroxilo se une al átomo metálico

sustituyendo a los ligantes, en este caso, sustituyendo al cloro, liberando moléculas de ácido clorhídrico como subproducto.

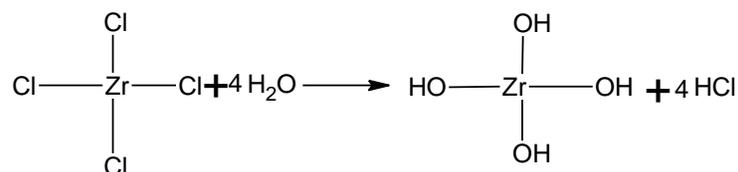


Figura 5. Hidrólisis del precursor inorgánico cloruro de zirconio

La segunda etapa es la condensación, donde después de la formación de los grupos hidroxilo se da lugar a la formación de oligómeros ramificados con un esqueleto base metal oxo y grupos hidroxilo residuales, y como subproductos moléculas de agua (figura 6).

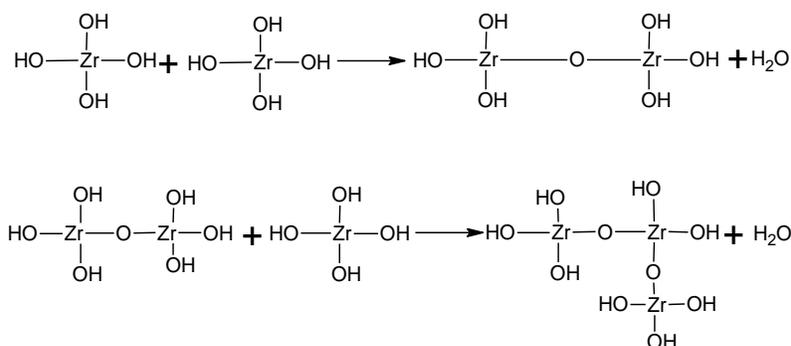


Figura 6. Condensación del cloruro de zirconio

Las estructuras tetraédricas de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ interactúan unas con otras o con moléculas hidrolizadas parcialmente en la reacción de condensación. Normalmente antes que la hidrólisis finalice, comienza el mecanismo de condensación. El proceso de condensación continúa integrando moléculas hidrolizadas y formando partículas coloidales. A medida que el proceso de sol-gel continúa, los oligómeros crecen con el tiempo formando la red tridimensional inorgánica (Figura 7).

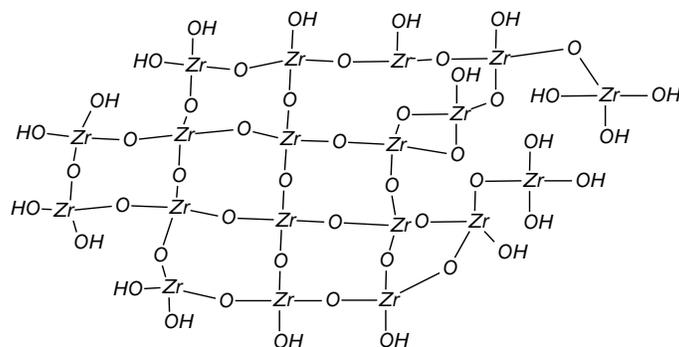


Figura 7. Red tridimensional de zirconia formada después de la etapa de condensación del proceso sol-gel.

Por último se da la policondensación, donde la red inorgánica que se forma, es secada, removiendo así el exceso de solventes, con lo cual es reducido el tamaño de la red tridimensional. De esta manera se obtiene un material con porosidad variable, en función principalmente de la temperatura y presión de secado.

En el mecanismo de reacción para el óxido de hafnio es el mismo que para el óxido de zirconio, pero en este caso el precursor es cloruro de hafnio (HfCl_4). El proceso de sol-gel inicia con una etapa de hidrólisis del precursor inorgánico HfCl_4 (figura 8), seguido de una etapa de condensación (figura 9) y por último la policondensación (figura 10). Aquí también la red tridimensional inorgánica que se formó, es secada removiendo los solventes de la misma.

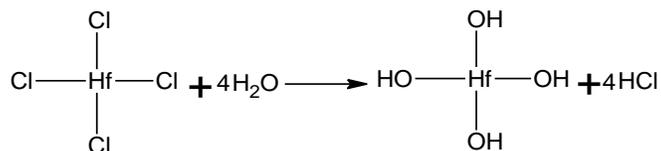


Figura 8. Hidrólisis del precursor inorgánico cloruro de hafnio

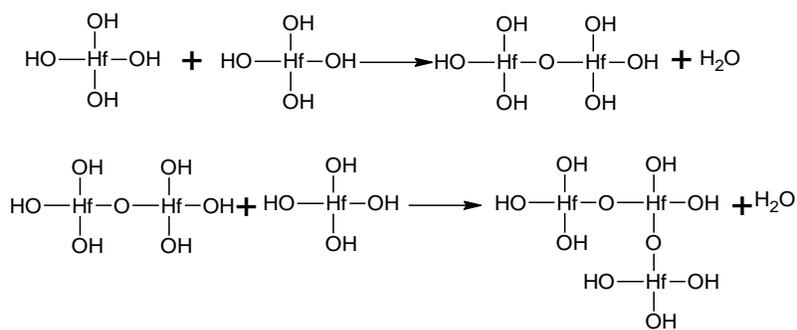


Figura 9. Condensación del cloruro de hafnio.

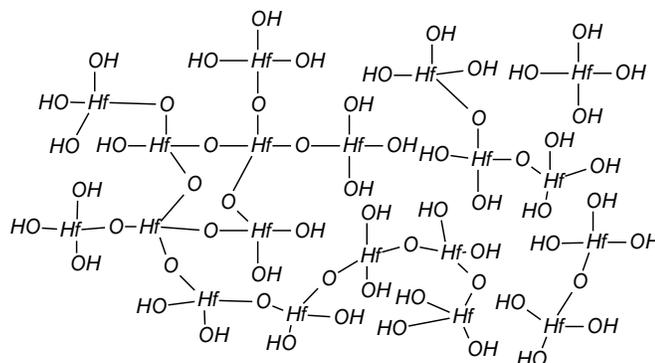


Figura 10. Red tridimensional inorgánica formada después de la etapa de condensación del proceso sol-gel.

2.6.2 Hidrolisis del GPTMS.

Como ya se mencionó anteriormente, el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, cuenta con un anillo epóxico al final de la cadena, siendo altamente reactivo debido a la gran tensión en sus enlaces. En general hay tres posibilidades para la reacción del grupo epoxi. En la primera, el anillo puede ser abierto por metanol, producido por la hidrólisis del alcóxido de silicio, dando como resultado terminaciones de metiléter (figura 11). Como segunda posibilidad, en lugar de metanol, el agua puede hacer reaccionar el grupo epoxi produciendo así un diol (figura 12). Por último, la reacción de un oxirano con otro anillo epoxi, dando como resultado derivados de oligo o poli (óxido de etileno) (figura 13) [35]

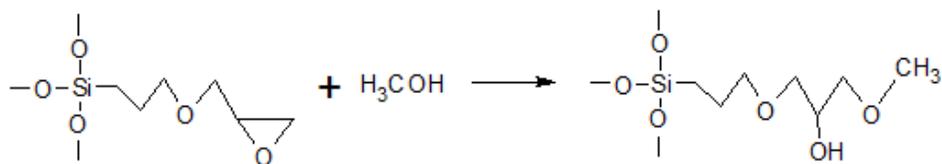


Figura 11. Reacción del anillo epóxico del GPTMS con metanol.

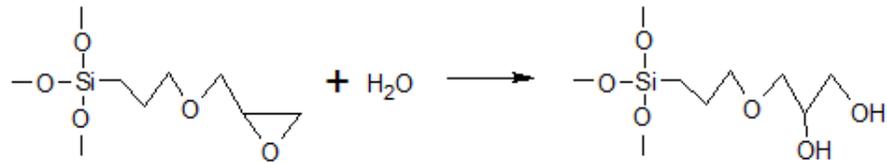


Figura 12. Reacción del anillo epóxico con agua.

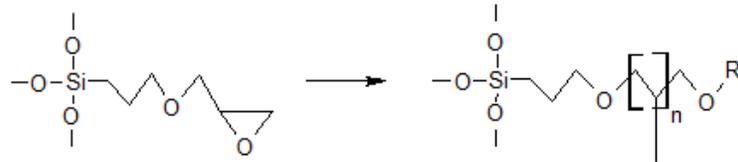


Figura 13. Reacción del anillo epóxico de GPTMS con otro anillo epóxico.

El anillo epóxico reaccionará con un alcohol, en este proyecto se usó el isopropanol (IPA) $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]$. Para la apertura del anillo epóxico es necesario que este alcohol reaccione en un medio ácido, por lo cual se utiliza cierta cantidad de ácido nítrico (HNO_3) a la solución. De esta manera se abrirá el anillo epóxico y comenzará una reacción de polimerización entre los anillos epóxicos para dar lugar a cadenas de óxido de polietileno, así como las terminaciones metil-éter y dioles.

2.6.3 Mecanismo de polimerización del MMA.

En la técnica de polimerización en cadena, las moléculas de un monómero insaturado reaccionan en puntos activos de la red, a estos puntos se les conoce como puntos de crecimiento, en donde rápidamente se añadirán monómeros uno a uno en modo de cadena que harán crecer gradualmente la red polimérica. En esta técnica de polimerización se utilizan iniciadores, estos componentes se utilizan para crear los puntos de crecimiento ya mencionados. Los centros de crecimiento pueden ser de tres tipos dependiendo de la naturaleza del iniciador: centros de crecimiento iónicos, de coordinación o por radicales libres [36]

En el caso de la polimerización del PMMA, se obtiene mediante la polimerización por radicales libres, usando como iniciador el peróxido de benzoílo, esta reacción ocurre en tres etapas:

Iniciación.

El peróxido de benzoílo al ser calentado, ocasiona la ruptura del enlace oxígeno-oxígeno, debido a esto se generan dos radicales libres fenil, iguales. Quedando desapareados los electrones en el enlace oxígeno-oxígeno y convirtiéndose en sitio activo (figura 14).

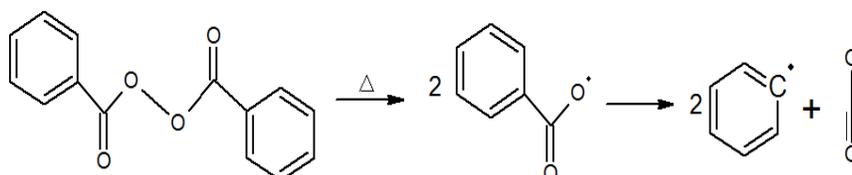


Figura 14. Descomposición del iniciador de Benzoílo.

El sitio activo reacciona con una molécula del monómero y rompe el doble enlace C=CH₂ (Figura 15). El monómero se adhiere al radical y el sitio activo reaparece en el extremo de la cadena, que ha iniciado su crecimiento.

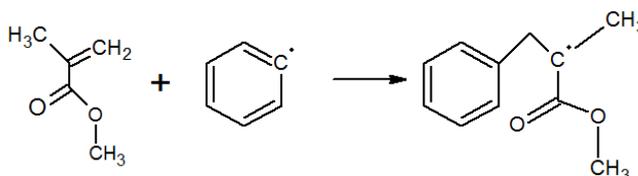


Figura 15. Adición del radical al monómero de MMA.

Propagación.

Posteriormente a la etapa de iniciación, otro monómero se aproxima a la cadena en crecimiento y reacciona de la misma manera que el monómero de iniciación, rompiendo su doble enlace y adhiriéndose a la red polimérica (Figura 16) que crece rápidamente. El radical libre reaparece al final de la cadena en cada ocasión que un nuevo monómero se integra a la red.

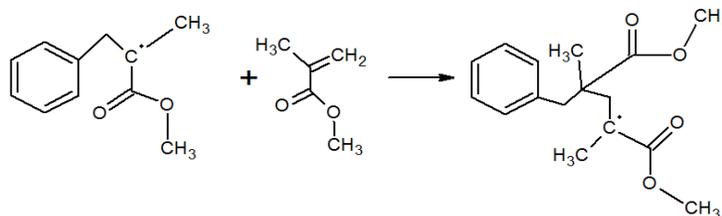


Figura 16. Propagación de la red polimérica de PMMA.

Terminación.

La terminación de la reacción ocurre cuando dos radicales reaccionan entre sí. Si un radical polimérico reacciona con otro radical polimérico se le llama terminación mutua; por otro lado, cuando un radical polimérico reacciona con un radical primario (sin crecimiento polimérico) se le conoce como terminación primaria. En el caso de la terminación mutua, ocurren dos mecanismos de terminación: por combinación o por desproporción. La terminación por desproporción se da cuando un radical polimérico transfiere uno de sus hidrógenos a otro radical polimérico, resultando en dos cadenas inactivas (Figura 17) y en la terminación por combinación ocurre cuando dos radicales poliméricos se combinan y dan lugar a una sola cadena polimérica sin puntos de crecimiento (Figura 18).

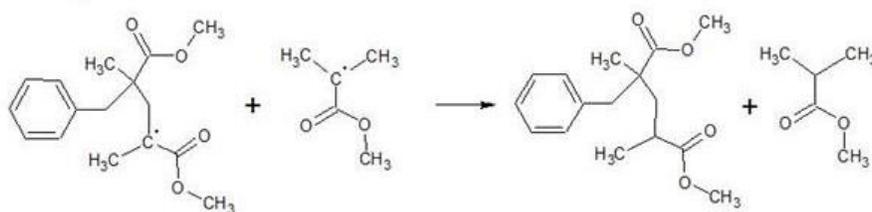


Figura 17. Terminación por desproporción.

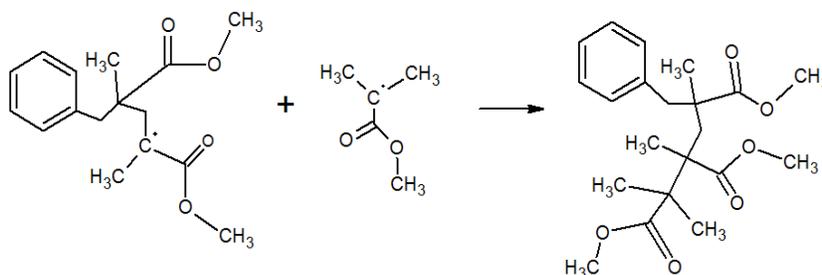


Figura 18. Terminación por combinación.

2.6.4 Formación del material híbrido ZrO₂-HfO₂-PMMA.

La síntesis del material híbrido se lleva a cabo principalmente en 3 pasos: 1) comienza mezclando la fase inorgánica ZrO₂-HfO₂ con el agente acoplante, en este paso los alcóxidos de silicio del agente acoplante sufren una reacción de hidrólisis al reaccionar con las moléculas de agua, provenientes del precursor de la fase inorgánica, mediante la sustitución del grupo alquil del agente acoplante por un átomo de hidrógeno de la molécula de agua dando como productos una molécula de GPTMS hidrolizada y tres moléculas de alcohol metílico (Figura 19). 2) De forma simultánea se produce una reacción de condensación entre los grupos OH⁻ de la fase inorgánica y los generados en la hidrólisis del paso 1 formando enlaces de oxígeno (Figura 20). Durante la síntesis del GPTMS, los anillos epóxicos habrán reaccionado para formar algunas moléculas de óxido de oligo o poli (etileno), sin embargo, como se vio anteriormente el agente acoplante tiene tres posibilidades para abrir el anillo epóxico, es por ello que las moléculas que no hayan reaccionado para formar moléculas de óxido de polietileno tendrán terminaciones metil-éter y dioles, siendo posible que la molécula de GPTMS reaccione con ambas fases. 3) Por último, se integra la fase orgánica a la solución precursora de ZrO₂-HfO₂ y el GPTMS, en esta reacción la molécula de PMMA se enlaza en la cadena orgánica del GPTMS mediante los grupos alquil del polimetilmetacrilato (Figura 21). La estructura final del material híbrido ZrO₂-HfO₂-PMMA se muestra en Figura 22.

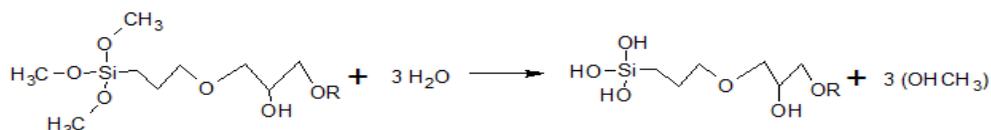


Figura 19. Hidrólisis de los grupos alcóxidos de la molécula de GPTMS.

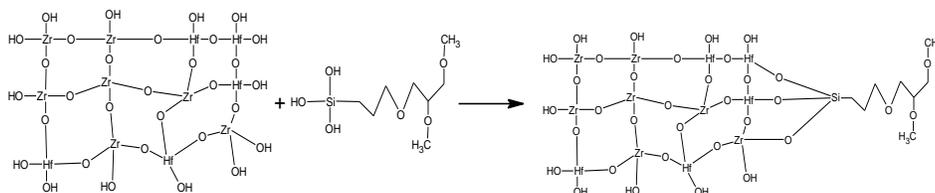


Figura 20. Enlace de la fase inorgánica con el agente acoplante mediante la condensación de los grupos OH.

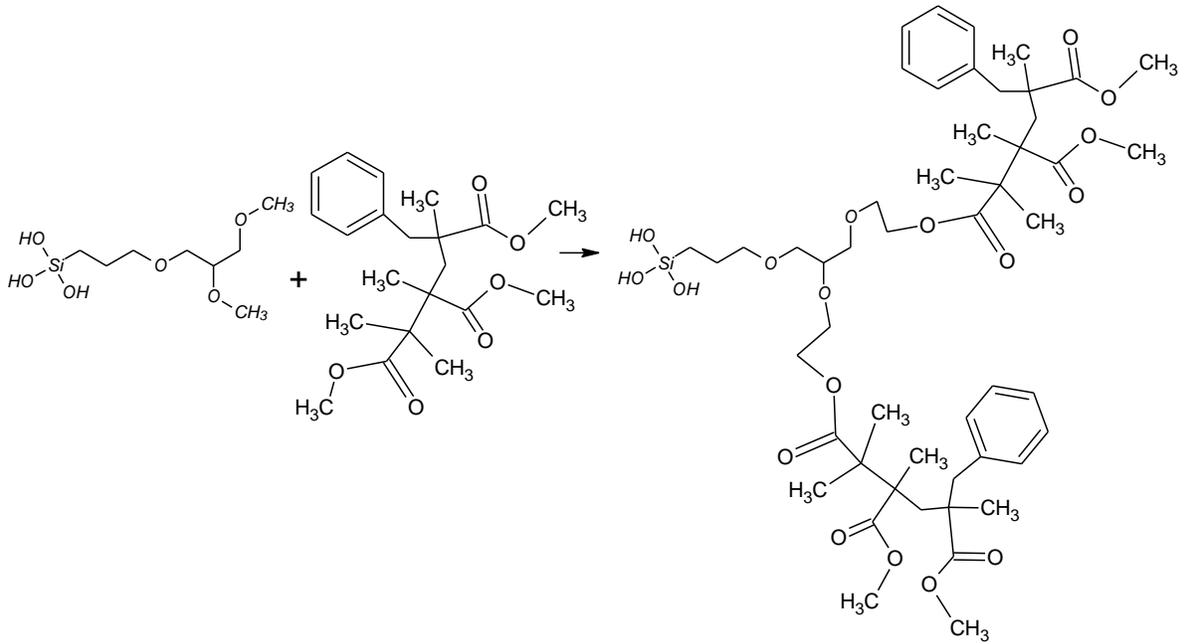


Figura 21. Enlace de la fase orgánica con el agente acoplante GPTMS.

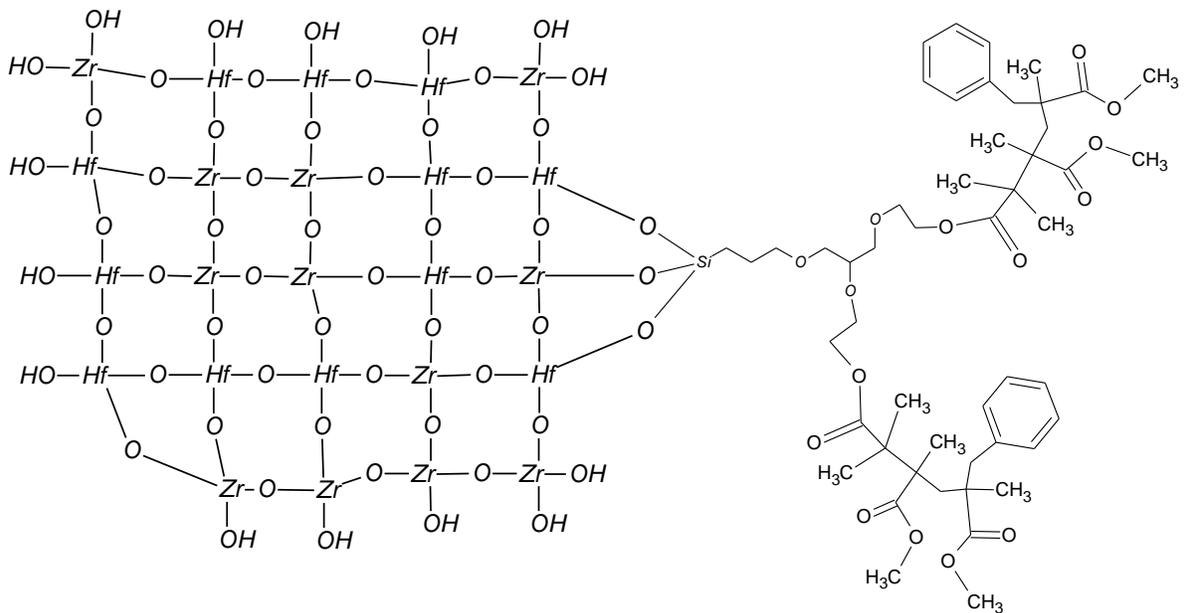


Figura 22. Formación del material híbrido ZrO_2 - HfO_2 -PMMA.

2.7 Electrónica y materiales dieléctricos.

La búsqueda de materiales como dieléctricos de compuerta, con una alta constante dieléctrica para su aplicación en transistores de efecto de campo (FET), ha estimulado una importante actividad de investigación tanto en electrónica convencional como en la no convencional. Para incrementar el rendimiento del circuito integrado a través del encogimiento de los elementos de circuito, requiere que las dimensiones del transistor de Si sean reducidas de acuerdo con la conocida ley de Moore. Históricamente, este objetivo se ha logrado debido al gran desarrollo de nuevas herramientas ópticas de litografía, materiales fotorresistentes y procesos críticos de decapado. Sin embargo, a pesar de los avances en estas tecnologías tan importantes de procesamiento, el rendimiento de dispositivos reducidos se verá comprometido porque los materiales tradicionales utilizados para la fabricación de transistores y condensadores (silicio y dióxido de silicio) han alcanzado su límite fundamental de material. Por lo tanto, el escalamiento continuo requerirá la introducción de nuevos materiales. Uno de los retos clave de los materiales, que si no se aborda podría interrumpir la histórica progresión de la ley de Moore, es el reemplazo de la capa de dióxido de silicio con nuevos materiales dieléctricos. Pese a que el SiO_2 tiene una serie de excelentes propiedades, este posee una constante dieléctrica relativamente baja ($k= 3.9$). Debido a que la alta capacitancia de la compuerta dieléctrica es necesaria para permitir las corrientes de accionamiento requeridas en dispositivos submicrométricos, y porque la capacitancia es proporcional a la constante dieléctrica pero inversamente proporcional al espesor del dieléctrico de compuerta, el espesor de la capa de SiO_2 debe reducirse según las dimensiones del dispositivo escalado. Sin embargo cuando el grosor físico entre el electrodo de compuerta (gate) y el sustrato de Si dopado se hace más delgado de 2 nm, de acuerdo con las leyes mecánicas cuánticas fundamentales, la corriente de tunelamiento aumenta exponencialmente con la disminución del espesor de óxido y domina la corriente de fuga. Para los condensadores basados en dióxido de silicio, la corriente de fuga a 1 V aumenta de $\sim 10^{-5}$ a ~ 10 A / cm^2 cuando el espesor de la capa dieléctrica disminuye de ~ 3 a ~ 1.5 nm, lo que es un aumento de corriente de 10^7 para un cambio de espesor de sólo la mitad. Estas altas corrientes de fuga invariablemente comprometerán el rendimiento del dispositivo, así como disipar grandes cantidades de energía. Por lo tanto, es obvio que el SiO_2 depositado con los métodos actuales alcanzará muy pronto su límite como dieléctrico de compuerta para todo tipo de aplicaciones de baja potencia. Eventualmente, otra limitación importante para los óxidos delgados puede provenir de su vida útil reducida, debido a que las temperaturas de operación se verían considerablemente incrementadas por la corriente de fuga en la compuerta. Por lo tanto, es evidente que para satisfacer los requisitos de dispositivos de próxima generación, la solución se representa utilizando capas

dieléctricas más gruesas de materiales que tienen permitividades superiores a la de SiO₂. [37].

2.7.1 Aplicaciones de materiales dieléctricos.

Los materiales dieléctricos son ampliamente usados en numerosas aplicaciones. Las más fundamentales de esas, es su uso como una capa aislante que evita la conducción eléctrica. Para ser un aislante el material debe tener una banda de energía prohibida alta (band gap), de esta manera, no hay estados disponibles para los electrones de la banda de valencia que puedan ser excitados. Las otras dos aplicaciones más utilizadas para los dieléctricos son en capacitores y en transistores. (Transistores de Efecto de Campo, FET y los Transistores Orgánicos de Efecto de Campo, OFET), en ambos el dieléctrico es un componente esencial de los circuitos electrónicos, la estructura de un capacitor y de un transistor puede observarse en la Figura 23. Los capacitores son un componente eléctrico pasivo consistiendo en un dieléctrico entre dos conductores como se aprecia en la aplicación de un voltaje entre los electrodos (metales) cruzará este material a campos eléctricos más bajos que el voltaje de ruptura del dieléctrico, este induce una separación de cargas debido a la polarización a lo largo de la capa aislante formando el capacitor.

Un capacitor ideal está caracterizado por un parámetro constante, la capacitancia (C). Un alto valor de C, indica que más carga puede ser almacenada para un voltaje dado. Sin embargo, los capacitores reales no son aislantes completos y permiten una pequeña cantidad de corriente fluyendo a través de ellos, llamada corriente de fuga. Las estructuras de los transistores es similar al capacitor, pero tienen una capa de semiconductor adicional en contacto con el dieléctrico de compuerta, en el cual, al ser aplicado un voltaje, éste se polariza generando un ordenamiento de cargas en la interface, entre el dieléctrico y el semiconductor, permitiendo con esto modular las corrientes de encendido y apagado [37].

Los materiales dieléctricos tienen usos ópticos comúnmente en lentes, guías de ondas y medios anfitriones con iones ópticamente activos para interruptores, son utilizados en sistemas de capas múltiples, permiten obtener reflectancia o transmitancia, alta o baja, en algún intervalo de longitudes de onda deseado.

2.7.2 Teoría de dieléctricos y propiedades dieléctricas.

Los materiales aisladores o materiales dieléctricos se caracterizan por la ausencia de transporte de carga. No obstante, cuando un campo eléctrico se aplica, estos materiales se someten a un cambio en la distribución de carga. Esta polarización inducida por el campo lleva al comportamiento dieléctrico y, por tanto, a la capacitancia (C), característica que tienen algunos materiales de almacenar carga eléctrica después de que se retira un voltaje aplicado a 2 placas paralelas conductoras separadas por una distancia (d) que puede ser definida como la razón entre la magnitud de carga y la magnitud de la diferencia de potencial (V), como se muestra en la figura 23 a).

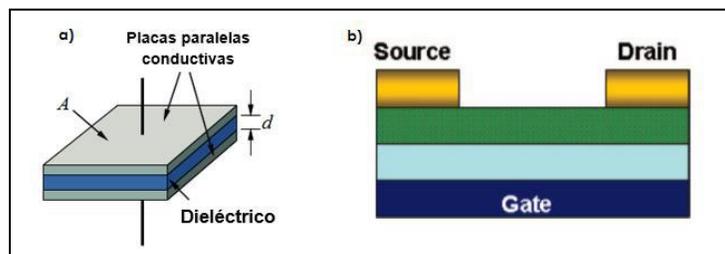


Figura 23. a) Capacitor, cuando un material dieléctrico es colocado entre las placas paralelas, y se le aplica un diferencial de potencial, se polariza y el dispositivo almacena energía, b) transistor orgánico de efecto de campo (OFET) [37]

Si nos imaginamos dos electrodos separados por una distancia, d , en el vacío, la aplicación de un voltaje entre ellos crea un campo eléctrico que es descrito por $E = V/d$. La carga creada por unidad de área es proporcional a este campo eléctrico (ecuación 1).

$$Q = \epsilon_0 E = \epsilon_0 V/d \quad \text{Ecuación 1}$$

La constante de proporcionalidad entre la tensión aplicada y la carga, se llama capacitancia C , y se describe por la ecuación 2.

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_0/d \quad \text{Ecuación 2}$$

Cuando un material dieléctrico se inserta entre los electrodos, se incrementa la capacitancia (por un factor de k , constante dieléctrica relativa) debido a la polarizabilidad del dieléctrico. En este caso, la capacitancia se describe por la ecuación 3.

$$C = \epsilon_0 \frac{k}{d} \quad \text{Ecuación 3}$$

La capacitancia tendrá un valor más grande conforme el área de las placas es más grande y también más grande conforme la distancia entre las placas sea menor, otra dependencia de la capacitancia se da en el material entre las placas.

Donde κ , es la constante dieléctrica del material, que determina la capacidad de almacenamiento del material dieléctrico y ϵ_0 es la permitividad en el vacío (8.85×10^{-12} F/m) [37].

2.7.3 Constantes dieléctricas de algunos óxidos metálicos.

Los dieléctricos más utilizados en los FET son los óxidos metálicos, en la tabla 1 se muestra la constante dieléctrica (k) de algunos óxidos metálicos [37].

Tabla 1. Alta-K de óxidos metálicos

Dieléctrico	Constante dieléctrica (K)	GAP (eV)
SiO ₂	3.9	9
Si ₃ N ₄	7	5.3
Al ₂ O ₃	9	8.8
HfO ₂	16-29	5.8
ZrO ₂	25	5.8
TiO ₂	80	3.5
La ₂ O ₃	30	6
SrTiO ₃	2000	3.2
HfSiO ₄	11	6.5
Y ₂ O ₃	15	6
a-LaAlO ₃	30	5.6

2.7.4 Mecanismos de polarización.

La polarización eléctrica hace referencia al fenómeno de desplazamiento relativo de las cargas positivas y negativas de átomos o moléculas, la orientación de los dipolos permanentes de las moléculas, o la separación de cargas móviles en la interface de impurezas o defectos, todas a causa de un campo eléctrico.

La polarización eléctrica es dependiente de ciertos factores químicos y físicos como son la estructura química y defectos del material, la temperatura y la presión. Para la mayoría de los materiales, la constante dieléctrica depende significativamente de la frecuencia del campo eléctrico que genera la polarización. Los materiales dieléctricos cuentan con uno o más de los siguientes cuatro tipos básicos de polarización eléctrica dependientes de la frecuencia:

1. Polarización electrónica. Esta polarización ocurre cuando el campo eléctrico aplicado deforma la distribución simétrica de las nubes electrónicas de átomos o moléculas.
2. Polarización atómica o iónica. El campo eléctrico causa que los átomos o iones de las moléculas poliatómicas se desplacen de forma relativa unas de otras. Esta es básicamente la distorsión de la vibración normal de la red, por lo cual también es llamada como polarización vibracional.
3. Polarización orientacional. Este tipo de polarización solo ocurre en materiales compuestos por moléculas con momentos dipolares permanentes. El campo eléctrico causa que las moléculas con momento dipolar se orienten en dirección del campo aplicado. Bajo una fuerza externa, los dipolos tienden a cambiar de su estado de equilibrio original a un nuevo estado de equilibrio dinámico y cuando se remueve la fuerza, los dipolos se relajan a su posición de equilibrio original (proceso de relajación).
4. Polarización de carga espacial. Este tipo de polarización está asociada con las cargas móviles atrapadas. Esto ocurre principalmente en materiales amorfos o sólidos policristalinos. Los portadores de carga, los cuales pueden ser inyectados por medio de contactos eléctricos. En este caso, las cargas espaciales se formarán, la distribución de campo será distorsionada y, por lo tanto, la constante dieléctrica promedio se verá afectada. La polarización por carga espacial puede resultar en dos posibles escenarios: polarización interfacial y por saltos. En un material dieléctrico, las cargas localizadas (iones o vacancias, o electrones o huecos) pueden saltar de un sitio a un sitio vecino creando la llamada polarización por saltos. Estas cargas son capaces de moverse libremente de un sitio a otro por un corto tiempo, para después ser atrapados en estados localizados y permanecer la mayor parte de su tiempo ahí. De hecho, el movimiento de iones o vacancias en cristales iónicos y el movimiento de electrones y huecos en vidrios amorfos semiconductores es esencialmente debido al proceso de saltos. La polarización interfacial es producida por la separación de partículas cargadas positiva y negativamente bajo un campo aplicado, las cuales forman cargas espaciales dentro del material o en las interfaces entre materiales.

Cada tipo de polarización está centrada en su frecuencia característica, la cual es recíproca al tiempo característico del proceso; por lo que el grado de polarización general depende de la variación en el tiempo del campo eléctrico. En la figura 24 se muestra una representación esquemática de como al aumentar la frecuencia del campo eléctrico, la constante dieléctrica disminuye gradualmente al aumentar la frecuencia debido a que cada vez menos mecanismos toman parte en la polarización. Por lo cual, la polarizabilidad total del material (α) está comprendida por cuatro componentes, de acuerdo con [38]:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_d \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde α_e , α_i , α_o y α_d son las aportaciones de la polarización electrónica, atómica, orientacional y de carga espacial respectivamente.

De manera clásica, la polarizabilidad total está dada por la ecuación de Clausius-Mosotti (Ecuación 6), en la cual N es el número de moléculas por unidad de volumen y k es la constante dieléctrica

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{K-1}{K+2} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

La ecuación de Clausius-Mosotti lleva a definir la constante dieléctrica en términos de la polarizabilidad de acuerdo con:

$$k = \frac{3}{1 - \left(\frac{4\pi N \alpha}{3} \right)} - 2 \quad \text{Ecuación 6}$$

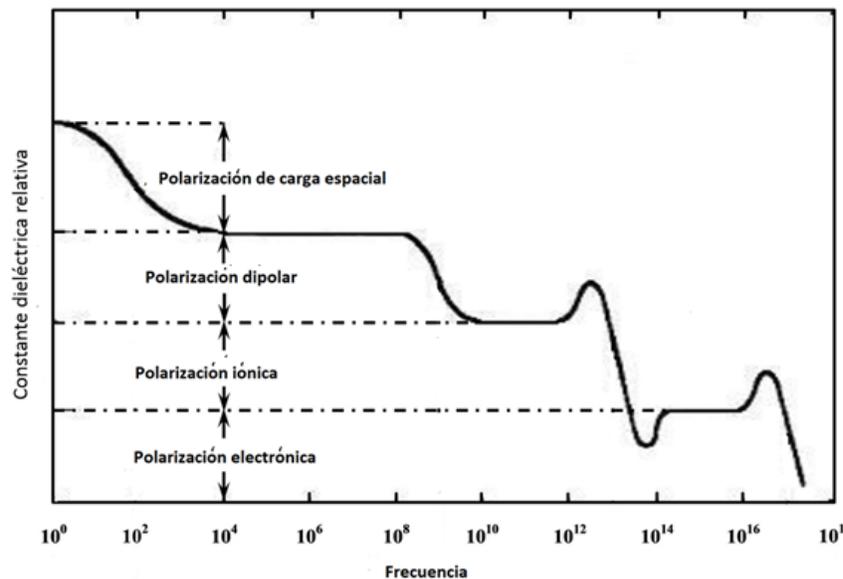


Figura 24. Esquema representante de la polarización en función de la frecuencia de excitación para diferentes mecanismos de polarización.

2.7.5 Transistores de película delgada (TFT).

Los transistores de película delgada (TFT, por sus siglas en inglés) son dispositivos que constan de tres terminales, similares en operación a dispositivos transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET, por sus siglas en inglés) usados convencionalmente en los circuitos integrados basados en silicio.

Por otro lado, los TFTs son fabricados por la deposición de películas de materiales activos y no activos sobre sustratos que son comúnmente aislantes a menudo son sustratos plásticos o de vidrio. Esto es posible usando únicamente técnicas de deposición de relativamente bajas temperaturas como son la deposición por vapor químico mejorada por plasma (PECVD), erosión catódica, spin-coating o spray pirolisis.

Los transistores de película delgada en su forma más simple se construyen utilizando tres componentes principales:

1. El dieléctrico
2. El semiconductor
3. Electrodo fuente (source), drenado (drain) y compuerta (gate)

Los contactos de fuente y drenado están en contacto directo con el semiconductor, mientras que el contacto de compuerta se encuentra separado del semiconductor por una capa dieléctrica. Pueden ser fabricados usando un número de diferentes diseños de estructuras, en la figura 25 se muestran las cuatro estructuras más comunes usadas en dispositivos.

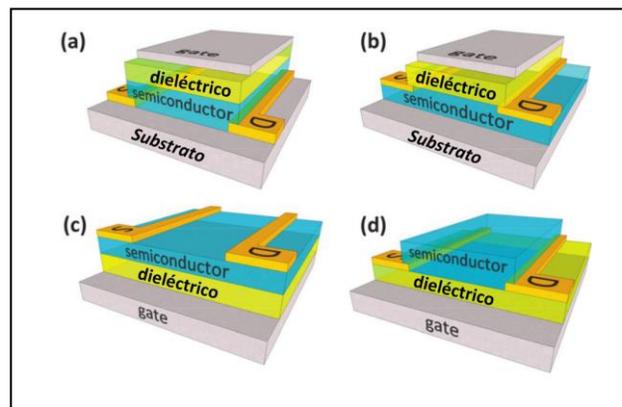


Figura 25 Estructuras comunes de un TFT: a) escalonado, compuerta superior; b) coplanar, compuerta superior; c) escalonado, compuerta inferior y d) coplanar, compuerta inferior.

La longitud de canal (L) del transistor está definida como la distancia entre los contactos de fuente y drenado, mientras que el ancho de canal (W) está definida como la distancia sobre la cual estos contactos corren paralelos el uno del otro.

Si se considera la estructura mostrada en la Figura 26 (polarizada en el régimen de saturación) y asumiendo un modo de operación de un TFT tipo n, al aterrizar la terminal de fuente ($V_s = 0V$) y aplicando un voltaje positivo en la compuerta (V_G),

los portadores de carga (electrones en este caso) se empezaran a acumular en la interface conductor/dieléctrico.

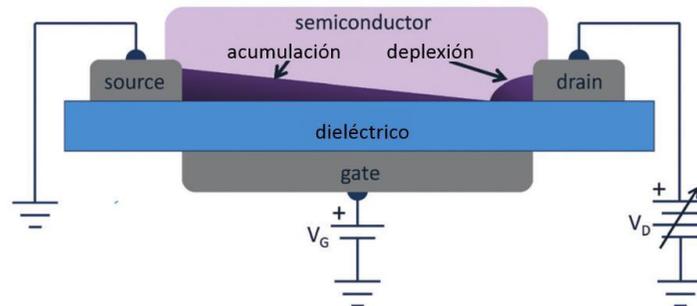


Figura 26. Esquema de un transistor de película delgada, el cual muestra los contactos de fuente, drenador y compuerta, la capa semiconductor y dieléctrica con una representación gráfica de la acumulación de carga y de la región de depleción. Este dispositivo se muestra en la región de saturación donde $V_D > V_G - V_T$.

La figura 27 (a-b) muestra las llamadas curvas de transferencia y la familia de curvas del transistor, respectivamente. En la figura 27 (b) se puede ver que para valores bajos de V_D existe un flujo en la corriente del canal (I_D) a través del dispositivo. A medida que se aumenta V_D , la I_D continuará incrementando hasta que el canal del dispositivo se sature. Bajo estas condiciones de operación, donde el V_D aplicado es significativamente menor que V_G se puede notar la relación lineal I-V y se dice que el dispositivo se encuentra operando en la región lineal. Cuando la fuerza del campo paralelo al canal del dispositivo, V_D , es comparable a la impuesta en V_G , existe una insuficiencia en la fuerza del campo a través del dieléctrico para mantener la acumulación de carga en la terminal de drenado del dispositivo, por lo cual el área que rodea el contacto de drenado está agotada de portadores de carga (figura 27 b) y se dice que el canal está “estrangulado (pinched off)”. Bajo estas condiciones se conoce que el dispositivo está operando en la región de saturación y I_D se vuelve independiente de V_D

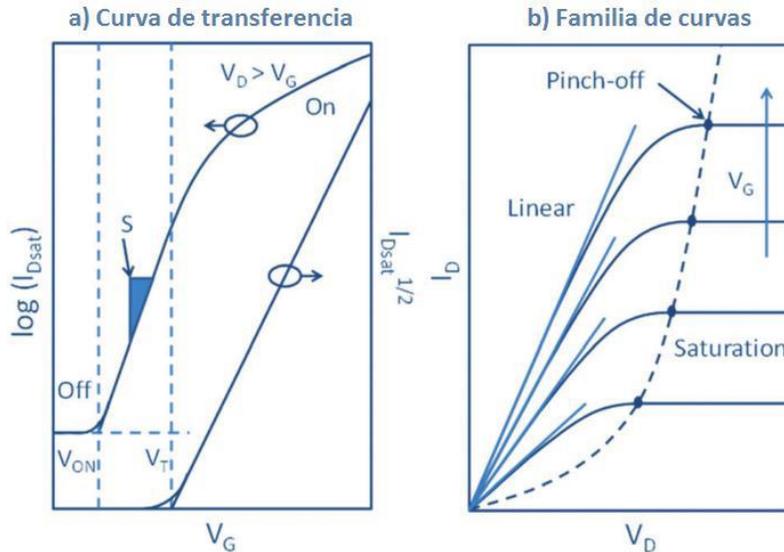


Figura 27. a) Curvas de caracterización de un TFT; Curva de transferencia que muestra la corriente de drenado en función de la polarización de la compuerta y b) Familia de curvas que muestran las características de operación lineales y de saturación.

Cuando $V_D \ll V_G - V_T$, donde V_T es el voltaje umbral, se dice que el dispositivo se encuentra operando en la región lineal, I_D es aproximadamente proporcional a V_D y la acumulación de carga a través del canal es considerada como distribuida uniformemente, podemos decir que:

$$I_{Dlin} = \frac{w\mu C_G}{L} (V_G - V_T)V_D \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde W y L son el ancho y longitud de canal, respectivamente, C_G es la capacitancia geométrica por unidad de área del dieléctrico en la compuerta, μ es la movilidad de los portadores de carga (electrones o huecos) y V_T es el voltaje umbral del canal.

Cuando $V_D \geq V_G - V_T$ se dice que el dispositivo está operando en la región de saturación y el canal conductor se encuentra “estrangulado (pinched off)” en la terminal de drenado del dispositivo debido al alto V_D . Bajo estas condiciones de polarización la corriente de canal del transistor es independiente de V_D y I_D se convierte en:

$$I_{Dsat} = \frac{w\mu C_G}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad \text{Ecuación 8}$$

Las ecuaciones (7) y (8) proporcionan ahora la base para la extracción de parámetros al analizar datos obtenidos experimentalmente.

2.7.6 Análisis de parámetros de dispositivos TFT.

La figura 27 (a) ilustra la curva de transferencia al graficar la I_D medida como función del V_G aplicado, a un V_D constante. Para todas las mediciones V_S se mantiene a 0 V (es decir a potencial de tierra). El potencial V_D típicamente variará de valores bajos ($V_D \ll V_G - V_T$) a altos ($V_D \geq V_G - V_T$) para asegurar que el dispositivo está polarizado y caracterizado bajo regiones lineales y de saturación, respectivamente. La figura 27 (b) muestra un conjunto de curvas de salida de un dispositivo, obtenidas al graficar I_D como función de V_D mientras se hace un barrido en V_G . De la curva de transferencia obtenida experimentalmente se puede extraer un importante número de parámetros usados para caracterizar los TFT.

La movilidad refleja la eficiencia del transporte del portador de carga a través de la capa semiconductor, dependiendo de las configuraciones del dispositivo (anchura, longitud y grosor del semiconductor) y la naturaleza de los diversos mecanismos de dispersión (rugosidad superficial y otros defectos). En TFTs, se puede extraer la movilidad lineal de efecto de campo y movilidad de saturación. La movilidad de portadores de carga es quizá el parámetro más importante por el cual las diferentes tecnologías de semiconductores y los TFTs resultantes son evaluados. Los valores de la movilidad lineal (μ_{lin}) y de saturación (μ_{sat}) pueden obtenerse al diferenciar la ecuación 7 y 8, respectivamente. Al hacerse se tiene que:

$$\mu_{lin} = \frac{l}{C_G W V_D} \left(\frac{\delta I_{Dlin}}{\delta V_G} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

$$\mu_{sat} = \frac{L}{C_G W} \left(\frac{\delta^2 I_{Dsat}}{\delta V_G^2} \right) = \frac{2L}{C_G W} \left(\frac{\delta \sqrt{I_{Dsat}}}{\delta V_G} \right)^2 \quad \text{Ecuación 10}$$

Utilizando las ecuaciones 9 y 10 se puede obtener la movilidad del dispositivo dado el criterio $V_D \ll V_G - V_T$ es respetado por μ_{lin} y $V_D \geq V_G - V_T$ es respetado por μ_{sat} . De la ecuación 10 es importante notar que al graficar $(I_{Dsat})^{1/2}$ contra V_G resultará en una línea recta cuyo cuadrado de la pendiente es proporcional a la movilidad de portadores de carga. La extrapolación de la parte lineal de la gráfica hasta la intersección con el eje de V_G también brinda el voltaje umbral V_T . Debido a que algunas veces V_T es considerado un parámetro un poco ambiguo, se puede usar V_{ON} como medida de caracterización del V_G requerido para encender el dispositivo; es decir, el potencial al cual la corriente del canal comienza a fluir debido a la acumulación de carga inducida por el campo en la interface dieléctrico/semiconductor.

Finalmente, la relación encendido/apagado de la corriente de canal ($I_{D(on)}/I_{D(off)}$) se puede extraer directamente de la curva de transferencia. Esta es una medida sin unidades, se define como la relación entre el máximo y el mínimo I_{DS} . Como se muestra en la Figura 28, el I_{DS} mínimo está dado por el nivel de ruido del equipo de medición o por la corriente de fuga de la compuerta al drenador durante la posición de desconexión del dispositivo TFT. Cuanto menor sea este valor, menor será la corriente de fuga y por lo tanto la disipación de potencia durante el estado de desconexión (apagado). Por lo tanto, la relación de encendido/apagado de TFTs representa la idealidad de la característica de conmutación electrónica. Normalmente un valor de 10^6 o mayor es deseable. Los ingenieros usan estas características para evaluar la conveniencia de diseños en circuitos [39-40].

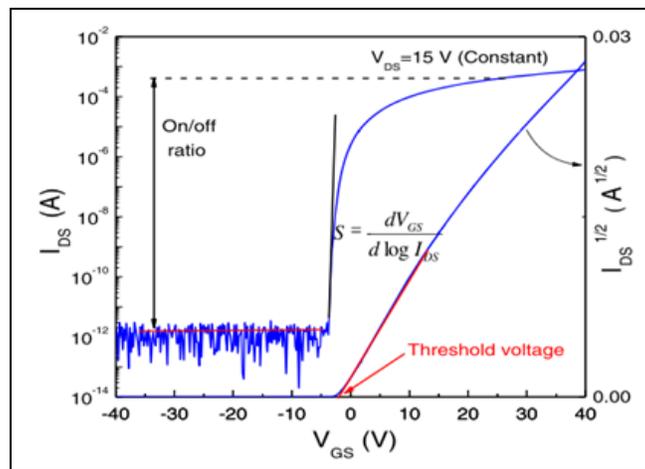


Figura 28. Típica curva de transferencia de un dispositivo TFTs que muestra la relación de encendido/apagado (On/off).

2.8 Técnicas de caracterización.

2.8.1 Espectroscopía ultra violeta-visible (UV-VIS).

La energía asociada con la radiación electromagnética se define por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu$$

Donde E es la energía (en joules), h es la constante de Planck y ν es la frecuencia (en segundos a la menos uno).

La radiación electromagnética puede considerarse una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan por el espacio con un movimiento de

onda. Como la radiación actúa como una onda, puede clasificarse según la longitud de ésta o la frecuencia, relacionadas por:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

Donde v es la frecuencia (en segundos a la menos uno), c es la velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) y λ es la longitud de onda (en metros). En espectroscopía UV-visible, la longitud de onda normalmente se expresa en nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). [41].

Muchas son las técnicas de caracterización que se basan en la interacción de ondas electromagnéticas con los materiales. Otro ejemplo importante es la espectroscopía de absorción óptica, la cual se basa en la exposición de haces de ondas electromagnéticas en el rango de los 200 a los 800 nm, es decir, la porción del espectro electromagnético donde se ubica el ultravioleta cercano y la luz visible. En la Tabla 2 se muestra la longitud de onda de las radiaciones correspondientes a la radiación visible y ultravioleta cercano, así como la energía asociada a cada fotón. Como se puede apreciar en la tabla, a medida que la longitud de onda disminuye, el fotón asociado aumenta su energía. Esto se ve representado por la siguiente expresión:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde E representa la energía del fotón, h es la constante de Planck ($4.13 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$), c es la velocidad de la luz en el vacío ($2.9979 \times 10^{17} \text{ nm/s}$) y λ es la longitud de onda.

Tabla 2. Longitud de onda de las radiaciones correspondientes a la radiación visible y ultravioleta cercano, así como la energía asociada a cada fotón [42].

Tipo de radiación	Longitud de onda, λ (nm)	Energía asociada al fotón (eV)
Luz visible	780-400	1.59-3.10
Rojo	780-622	1.59-1.99
Naranja	622-597	1.99-2.07
Amarillo	597-577	2.09-2.15
Verde	577-492	2.15-2.52
Azul	492-455	2.52-2.72
Violeta	455-400	2.72-3.10
Ultravioleta cercano	400-200	3.10-6.20
UVA	400-320	3.10-3.87
UVB	320-280	3.87-4.43
UVC	280-200	4.43-6.20

Durante la espectrometría de absorción óptica un haz de radiación electromagnética monocromática, el cual cambia progresivamente su longitud de onda, es dirigido hacia la muestra para conocer la manera en la que interaccionará con el material. La radiación electromagnética es comúnmente producida mediante una lámpara de deuterio para generar la porción de la radiación ultravioleta y otra de tungsteno para la del espectro visible.

La luz monocromática que interactúa con la muestra se divide en 3 componentes, dependiendo del tipo interacción. Si la luz pasa a través de la muestra se trata del fenómeno de transmisión (medido en transmitancia, T), si la luz es reflejada ha ocurrido reflexión (medida en reflectancia, R), además la luz puede ser absorbida y disipada por el material, es decir, el fenómeno de absorción (medido en absorbancia, A), Figura 29.

Los instrumentos con los que se realiza esta técnica cuentan con detectores para sensar la luz transmitida (y en algunos casos también la luz reflejada) a

determinada longitud de onda, y de esta manera determinar la magnitud de cada una de las componentes antes mencionadas [38].

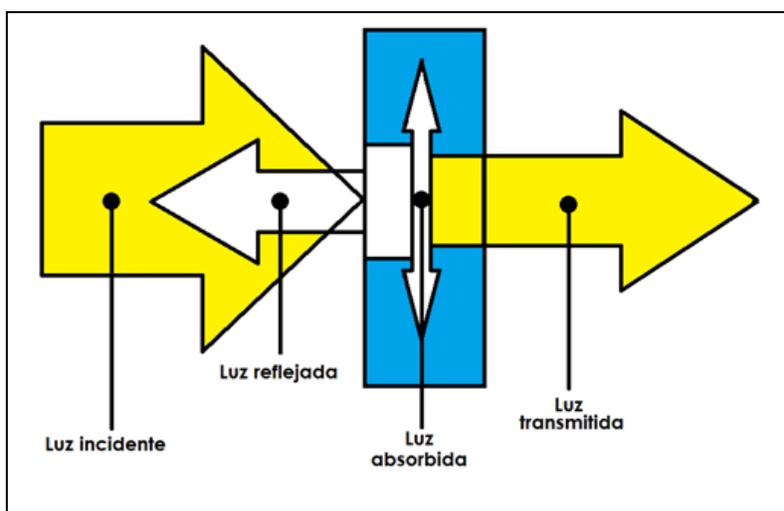


Figura 29. Interacción de la luz al incidir en un material y sus componentes.

Entonces, la transmisión es la cantidad de radiación que pasa por un medio al lado opuesto del punto de incidencia, la transmitancia es la razón de la radiación transmitida (I) entre la radiación incidente (I_0) esta razón se puede representar en fracciones o en porcentajes:

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ ó } \%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) * 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

La reflexión es la cantidad de radiación que regresa al incidir un haz en un medio, la reflectancia es la razón de la radiación reflejada entre la radiación incidente:

$$R = \frac{I_r}{I_0} \text{ ó } \%R = \left(\frac{I_r}{I_0}\right) * 100 \quad \text{Ecuación 13}$$

La absorción (α) es la radiación que se queda en el medio convirtiéndose en algún tipo de otra energía, la suma de la transmitancia, reflectancia y absorción debe de dar uno [43]:

$$T + R + \alpha = 1 \quad \text{Ecuación 14}$$

2.8.2 Espectroscopía FTIR.

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones

denominadas infrarrojo cercano (12800 a 4000 cm^{-1}), medio (4000 a 200 cm^{-1}) y lejano (200 a 10 cm).

La espectroscopía en el infrarrojo es una herramienta versátil que se aplica a la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo. Las aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo se dividen en tres grandes categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo. La región más utilizada, con mucha diferencia, es la región del infrarrojo medio que se extiende entre aproximadamente 670 y 4000 cm^{-1} (2.5 y $14.9\text{ }\mu\text{m}$). En esta región, para los análisis cuantitativos y cualitativos, se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión.

Teoría de absorción en el infrarrojo.

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible y de rayos X. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. En las moléculas polares existe una vibración constante debido al momento dipolar, lo que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de radiación. Cuando se trata de especies homonucleares el momento dipolo no sufre cambio neto durante la vibración de rotación y como consecuencia, este tipo de compuesto no absorbe en el infrarrojo.

Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipo de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molecular. Para una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo,

en el caso de las moléculas poliatómicas se hace difícil, si no imposible, un análisis de esta clase, no solo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones que aparecen entre algunos de estos centros y que se deben tener en cuenta.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la figura 30.

En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones mostrados en la figura 30. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si estas involucran enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones implicadas.

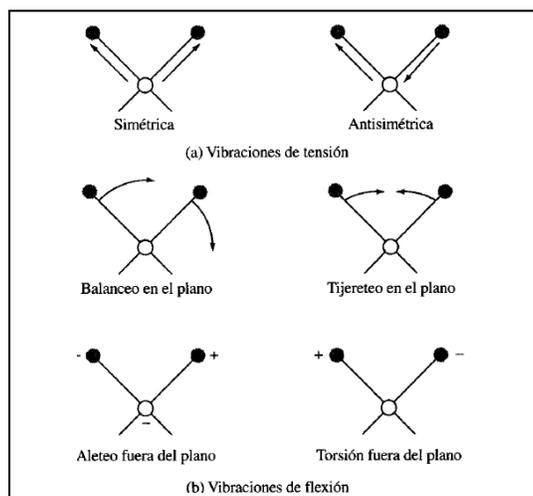


Figura 30. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

Los instrumentos de transformada de Fourier, con respecto a la mayoría de los del intervalo espectral del infrarrojo medio, presentan una relación señal/ruido que supera la de los instrumentos dispersivos de buena calidad en más de un orden de magnitud. El aumento del cociente señal/ruido, por supuesto puede tener interés para un barrido rápido, pudiéndose obtener, en la mayoría de los casos buenos espectros en pocos segundos. Los instrumentos interferométricos también se caracterizan por sus altas resoluciones ($<0.1 \text{ cm}^{-1}$), y por la elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de las frecuencias. Esta última propiedad es

particularmente útil cuando se restan los espectros para las correcciones de fondo. [42].

2.8.3 Espectroscopía Fotoelectrónica por Rayos-X (XPS).

Todos los materiales sólidos interactúan con su entorno a través de sus superficies. La composición física y química de estas superficies determina la naturaleza de las interacciones. Su química superficial influirá en factores tales como las tasas de corrosión, la actividad catalítica, las propiedades adhesivas, la humectabilidad, el potencial de contacto y los mecanismos de falla. Por lo tanto, las superficies influyen en muchas propiedades importantes del sólido. Para el análisis de superficies debe tener al menos dos características:

1. Debe ser extremadamente sensible.
2. Debe ser eficiente en filtrar la señal de la gran mayoría de los átomos presentes en la muestra

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) puede responder a otras preguntas importantes:

1. ¿Qué elementos están presentes en la superficie?
2. ¿Qué estados químicos de estos elementos están presentes?
3. ¿Cuánto de cada estado químico de cada elemento está presente?
4. ¿Cuál es la distribución espacial de los materiales en tres dimensiones?

La espectroscopía electrónica se ocupa de la emisión y energía de electrones de baja energía (generalmente en el rango de 20-2000 eV). Estos electrones se liberan de la muestra que está siendo examinada, como resultado del proceso de fotoemisión (en XPS).

En los términos más simples, un espectrómetro de electrones consiste en la muestra bajo investigación, una fuente de radiación primaria y un analizador de energía de electrones, todos contenidos dentro de una cámara de vacío que opera preferiblemente en el régimen de ultra alto vacío (UHV). Se utilizará un sistema para la adquisición de datos y su posterior procesamiento. La fuente de la radiación primaria en la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X hace uso de rayos X blandos, generalmente $AlK\alpha$ o $MgK\alpha$.

En esta notación los fotoelectrones observados se describen por medio de sus números cuánticos. Las transiciones se marcan generalmente según el esquema n_lj . La primera parte de esta notación es el número cuántico principal, n . Esto toma valores enteros de 1, 2, 3 etc. La segunda parte de la nomenclatura, l , es el número cuántico que describe el momento angular orbital del electrón. Esto toma

valores enteros 0, 1, 2, 3, etc. Sin embargo, este número cuántico usualmente se da una letra en lugar de un número:

Tabla 3. Notación dada a los números cuánticos que describen el momento angular orbital

<i>Valores de l</i>	<i>Notación usual</i>
0	s
1	p
2	d
3	f

Los picos en espectros de XPS, derivados de orbitales cuyo número cuántico de momento angular es mayor que 0, se dividen generalmente en dos. Esto es un resultado de la interacción del momento angular electrónico debido a su giro con su momento angular orbital. Cada electrón tiene un número cuántico asociado con su momento angular de spin, s^2 . El valor de s puede ser $+1/2$ o $-1/2$. Los dos momentos angulares se suman vectorialmente para producir la cantidad j en la expresión $n|j$ por ejemplo, $|j = l + s|$. Así, un electrón de un orbital p puede tener un valor j de $1/2$ ($1 - s$) o $3/2$ ($1 + s$); de forma similar, los electrones de un orbital d pueden tener valores j de $3/2$ o $5/2$.

La intensidad relativa de los componentes de los dobletes formados por el acoplamiento de la órbita de giro depende de sus poblaciones relativas (degeneraciones) que se dan por la expresión $(2j + 1)$ así, para un electrón de orbital d, las intensidades relativas de los $3/2$ y $5/2$ son 2:3. La separación entre los componentes de los dobletes depende de la resistencia del acoplamiento de la órbita de giro. Para un valor dado de n y l la separación aumenta con el número atómico del átomo. Para un átomo dado, disminuye tanto con el aumento de n como con el aumento de l .

En XPS interesa una forma especial de fotoemisión, es decir, la expulsión de un electrón desde un nivel de núcleo por un fotón de rayos X de energía $h\nu$. La energía de los fotoelectrones emitidos es entonces analizada por el espectrómetro de electrones y los datos presentados como una gráfica de intensidad (usualmente expresado como cuentas o cuentas/s) frente a la energía de los electrones, el espectro de fotoelectrones inducido por rayos X.

La energía cinética (E_K) del electrón es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero esto depende de la energía fotónica de los rayos X empleados y, por lo tanto, no es una propiedad intrínseca del material. La energía de enlace del electrón (E_B , por sus siglas en inglés) es el parámetro que identifica específicamente el electrón, tanto en términos de su elemento parental como del nivel de energía atómica. La relación entre los parámetros involucrados en el experimento XPS es:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_K es la energía cinética del electrón, y W es la función de trabajo del espectrómetro. Como las tres cantidades en el lado derecho de la ecuación son conocidas o medibles, es una cuestión sencilla calcular la energía de enlace del electrón. En la práctica, esta tarea será realizada por la electrónica de control o sistema de datos asociado con el espectrómetro y el operador simplemente selecciona una escala de energía cinética o de enlace cualquiera que se considere la más apropiada.

El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente en la figura 31, donde un electrón es expulsado del átomo (un fotoelectrón 1s). El espectro fotoeléctrico reproducirá la estructura electrónica de un elemento con bastante precisión, ya que todos los electrones con una energía de unión menor que la energía del fotón estarán presentes en el espectro [44].

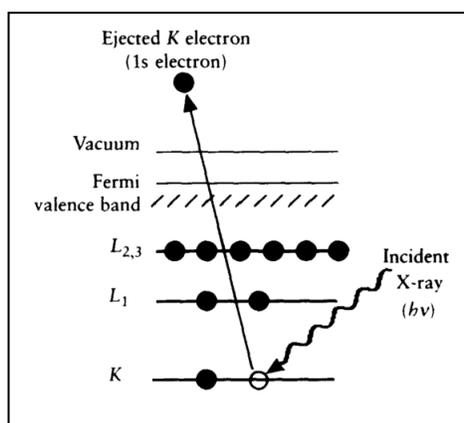


Figura 31. Diagrama esquemático del proceso XPS, que muestra la fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón 1s.

3. Metodología.

La elaboración de las películas híbridas se llevó a cabo en el laboratorio de películas delgadas del CINVESTAV, unidad Querétaro. Para el desarrollo de éstas, fue necesario seguir una serie de etapas, en el figura 32 se muestra un diagrama de la metodología que se llevó a cabo para la síntesis de los materiales híbridos y su caracterización.

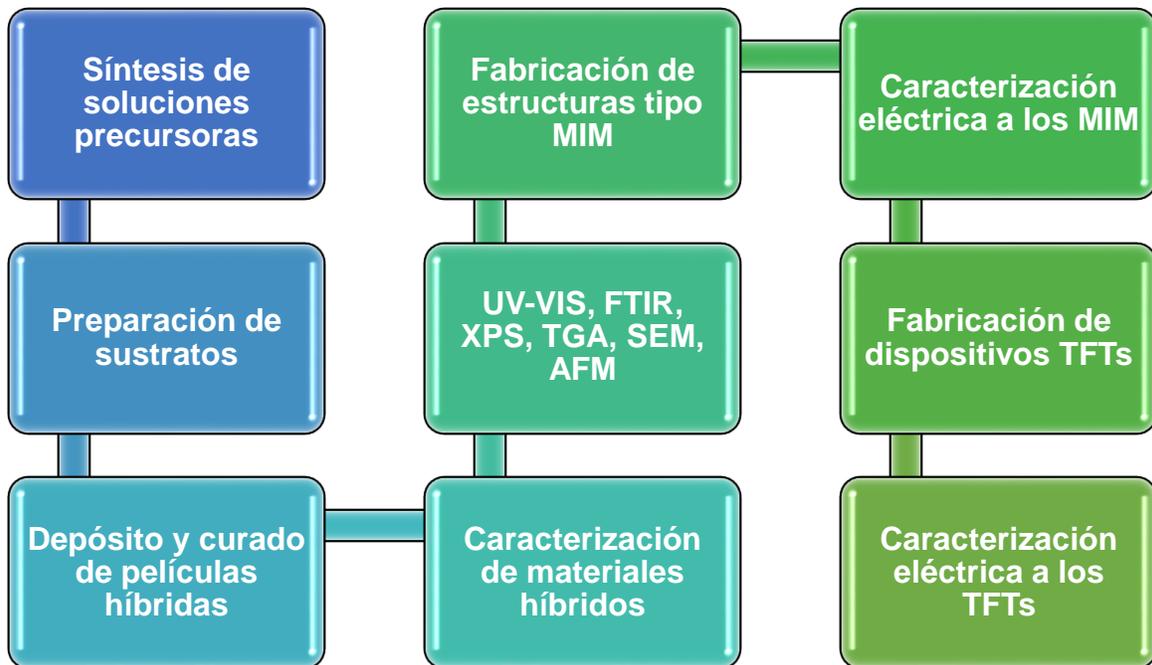


Figura 32. Metodología general para la preparación y caracterización de películas híbridas y dispositivos MIM y TFTs.

3.1 Preparación de películas y fabricación de dispositivos.

3.1.1 Reactivos.

- ✓ Cloruro de Hafnio, HfCl_4 , polvo anhídrido 98%, Sigma-Aldrich. Utilizado como agente precursor de la fase inorgánica (HfO_2).
- ✓ Cloruro de zirconio, ZrCl_4 , polvo anhídrido 99.99%, Sigma-Aldrich. Utilizado como agente precursor de la fase inorgánica (ZrO_2).
- ✓ 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich. Usado como agente acoplante para unir las fases orgánica-inorgánica (compatible con ambas).
- ✓ Metilmetacrilato (MMA), $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, contiene ≤ 30 ppm de MEHQ como agente inhibidor de la polimerización, 99%, Sigma-Aldrich. Usado como monómero polimerizable, precursor de la fase orgánica.

- ✓ Peróxido de benzoílo (BPO), $(C_6H_5CO)_2O_2$, 98%, Sigma-Aldrich. Usado como catalizador en la polimerización de los monómeros de MMA al producir radicales libres.

Para la síntesis por sol-gel de las soluciones precursoras de la parte inorgánica, se usaron como solventes etanol absoluto (C_2H_5OH) 99.99%, agua desionizada (H_2O) y ácido nítrico (HNO_3) 65.7% como catalizador de la reacción, así mismo también para la síntesis del GPTMS se incorporó HNO_3 y 2-propanol 99.99% como solvente. Como se mencionó anteriormente el MMA cuenta con un agente inhibidor de la polimerización, para desinhibir el MMA, se usaron pellets de hidróxido de sodio, NaOH.

3.1.2 Preparación de soluciones precursoras.

Los sistemas híbridos fueron sintetizados por el método sol-gel usando cuatro componentes principales: Cloruro de Hafnio ($HfCl_4$) y Cloruro de Zirconio ($ZrCl_4$) como precursores de la fuente inorgánica y Metacrilato de metilo, (MMA), como fuente del componente orgánico y 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) como agente de acoplamiento y promotor de la unión de las fases orgánicas e inorgánicas. Se experimentó variando la molaridad del componente inorgánico, en éste caso únicamente del $ZrCl_4$, el $HfCl_4$ se dejó fijo. De esta forma se analizó el sistema híbrido PMMA- ZrO_2 - HfO_2 variando la concentración del $ZrCl_4$ y se estudió el efecto que éste compuesto tiene sobre las propiedades del material. Las relaciones molares con las que se experimentó se presentan en la tabla 4. Pero es importante mencionar que para elegir estas relaciones molares, previamente se experimentó variando la molaridad de cada uno de los compuestos, ver anexo 1.

Tabla 4. Relaciones molares de las películas híbridas ZrO_2 - HfO_2 -PMMA.

Comp.	S1A1	S2A1	S3A1	S4A1
	R.M.	R.M.	R.M.	R.M.
ZrCl₄	1	2	4	8
HfCl₄	1	1	1	1
GPTMS	1	1	1	1
PMMA	1	1	1	1

A continuación se detalla el proceso de síntesis para cada solución precursora.

Preparación de las soluciones precursoras inorgánicas

En la parte inorgánica se sintetizaron HfO_2 y ZrO_2 con el fin de analizar la influencia de estos dos óxidos en la estructura del material obtenido. En la síntesis del HfO_2 , se utilizó como precursor HfCl_4 , para la formulación de esta solución se utilizó la metodología seguida por J.J. Yu (et al.) [45], Z. J. Wang (et al.) [46], Kornelius Tetzner (et al.) [48]. Para la síntesis de ZrO_2 se usó la metodología desarrollada por Young-geun Ha (et al.) [25].

La metodología usada para la preparación de ambas soluciones precursoras inorgánicas (por separado) se describe a continuación:

En un vaso de precipitado de 50 mL se disolvió la cantidad requerida de HfCl_4 en etanol y se dejó en agitación por 15 min. Después se agregó agua y ácido nítrico en cantidades suficientes para catalizar la hidrólisis. Esta solución se puso a calentamiento a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo en agitación magnética por 4 h. Al final de este tiempo la solución precursora se almacenó en un recipiente de plástico, se selló y se dejó reposar por un día. Se utilizaron las siguientes relaciones molares: $\text{HfCl}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:100:10:10) para la preparación de la solución precursora.

Para el caso de la solución conteniendo ZrCl_4 , el procedimiento que se siguió fue el mismo que para el HfCl_4 , para este caso las relaciones molares utilizadas fueron $\text{ZrCl}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:100:10:10).

Preparación de la solución precursora orgánica

Para la preparación de esta solución se partió de los trabajos realizados anteriormente en el grupo de investigación. Uno de ellos es el de David Ezequiel Guzmán Caballero [48], la metodología fue la siguiente:

Primeramente la cantidad requerida del MMA se puso en agitación magnética por 30 min junto con la cantidad necesaria de perlas de NaOH, posteriormente la solución obtenida fue filtrada. Este procedimiento se realizó para eliminar el monometil éter de hidroquinona (MEHQ) que viene junto con el MMA y cuya función es la de inhibir la polimerización del monómero cuando éste se encuentra en almacenamiento. El NaOH tiene como función desinhibir el monómero para su posterior polimerización. Posteriormente a la solución filtrada se le agregó peróxido de Benzoílo, PBO, como catalizador para iniciar y promover la polimerización, la solución se mantuvo a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y en agitación magnética por 30

minutos. Finalizado esto, la solución se almacenó en un recipiente de plástico sellado y se dejó reposar durante un día.

Preparación de la solución precursora del agente acoplante

La preparación del acoplante 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) se llevó a cabo de la siguiente manera:

Se mezcló en un vaso de precipitado la cantidad requerida de del GPTMS con isopropanol, esto se hizo gota a gota y en agitación constante durante 15 min. Pasado este tiempo se añadió a la solución ácido nítrico con el propósito de promover la apertura del anillo epóxico presente en el compuesto GPTMS. Una vez lista la solución de GPTMS, se procedió a incorporarla para la preparación de la solución híbrida. Las relaciones molares utilizadas fueron las siguientes: GPTMS: C₃H₈O (IPA):HNO₃ (1:15:0.5).

Preparación de las soluciones híbridas

En la preparación de la solución híbrida, se mezclaron la parte orgánica con la parte inorgánica y el agente acoplante, en distintas cantidades dependiendo de las molaridades establecidas en el experimento (Tabla 4). A continuación se describe la preparación de la solución híbrida:

En un vaso de precipitado se colocaron las cantidades necesarias de las soluciones inorgánicas de HfCl₄ y ZrCl₄ y se dejaron en agitación por 30 min. Posteriormente se agregó la solución de GPTMS en la solución inorgánica de HfCl₄-ZrCl₄ y se mantuvo la solución en agitación por 30 min más. Finalmente se agregó la solución precursora orgánica en la solución anterior y se dejó en agitación magnética por un espacio de 6 horas, se obtuvo una solución híbrida transparente y homogénea a simple vista, lista para el depósito de películas híbridas.

3.1.3 Preparación de sustratos.

El objetivo de usar diferentes sustratos fue por las diferentes caracterizaciones a las cuales se sometieron los materiales híbridos:

- Vidrio sodocálcico, con un tamaño de 25x75x1 mm, estos se limpiaron para eliminar partículas de polvo, grasa y silica, primeramente se lavaron con agua y jabón seguido de una limpieza en baño ultrasónico con agua desionizada, alcohol etílico y acetona por un lapso de 10 minutos en cada solución. Por último los sustratos fueron secados con nitrógeno a presión y almacenados hasta utilizarlos para el depósito de películas híbridas.

solventes, este proceso se repito tres veces. Posteriormente las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 200 °C durante un periodo de 15 horas.

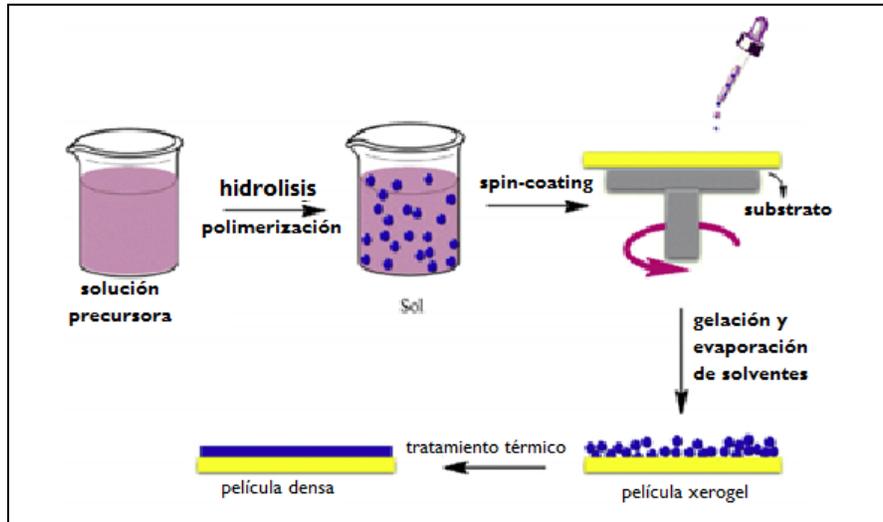


Figura 34. Técnica de deposición Spin-Coating.

3.1.5 Elaboración de estructuras tipo MIM.

Se fabricaron estructuras tipo MIM (metal-insulador-metal, por sus siglas en inglés) con las cuatro series de composiciones híbridas, los dispositivos fueron elaborados sobre los sustratos de vidrio recubiertos con ITO, donde previamente se depositó la solución híbrida por spin-coating (la cual actuó como capa dieléctrica en el dispositivo), dejando un espacio sin recubrir, espacio que funge como contacto inferior en el dispositivo. Posteriormente se depositaron contactos de oro por medio de sputtering, utilizando una máscara metálica con perforaciones circulares de 1.5 mm de diámetro. En la figura 35 se presenta la estructura del dispositivo, que se fabricó con las cuatro diferentes series de películas híbridas en el CINVESTAV, Unidad Querétaro.

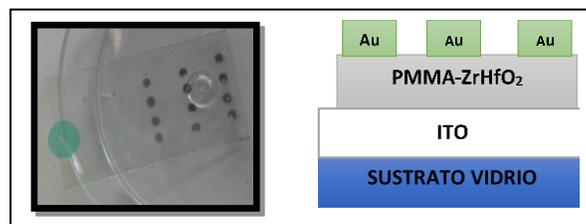


Figura 35. Estructura tipo MIM.

Una vez listos los dispositivos, fueron caracterizados eléctrica y dieléctricamente para medir su corriente de fuga y capacitancia respectivamente, para ello se llevaron a cabo mediciones de Corriente-Voltaje (I-V) en un sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200, con una barrido de voltaje de -5 a 5 V y Capacitancia-Voltaje (C-V) en un rango de voltaje de -10 a 10 V y a diferentes frecuencias (1, 10, 100 y 1000 KHz).

Después de las mediciones los datos fueron graficados y analizados. Los dispositivos que mejor respuesta dieron fueron los fabricados con películas dieléctricas de la serie S1A1 y S4A1 con menor densidad de corriente de fuga: $1E^{-8}$ A/cm² a +,-2V y $1E^{-11}$ A/cm² a +,-2V respectivamente. Mientras que las películas híbridas S2A1 y S3A1 presentan mayor densidad de corriente de fuga del orden de $1E^{-5}$ A/cm² a +,-2V y $1E^{-6}$ A/cm² a +,-2v respectivamente. Y en el caso de las mediciones de los valores de capacitancia, los resultados se presentan en la tabla 5, en donde se puede observar que los dispositivos con valores mayores de capacitancias fueron los de las series S1A1 y S4A1.

Tabla 5. Capacitancias de las películas dieléctricas de las series S1A1, S2A1, S3A1, S4A1.

	S1A1	S2A1	S3A1	S4A1
Frecuencia (KHz)	Capacitancia, C (nF/cm ²)			
1	121	142	135	153
10	63	100	102.5	102.5
100	44	78	876	94.6
1000	18	16.5	33.1	33.5

De acuerdo a los resultados obtenidos, se seleccionaron las composiciones de las series S1A1 y S4A1 para fabricar nuevos dispositivos, pero ahora los contactos de Au se agregaron por medio de la técnica de evaporación por haz de electrones con un equipo E-BEAM a una presión de 5×10^{-6} Torr y una tasa de depósito de 1.5 Å/s. Para el depósito de los contactos se utilizó una máscara metálica (shadow mask) con perforaciones circulares de 4 diámetros diferentes: 100, 200, 300 y 500 μm y un espesor de 250 nm. Los contactos fueron depositados en un cuarto limpio (US-class 10,000), en el departamento de Material Science and Engineering de la Universidad de Texas en Dallas. En la Figura 36 se presenta la configuración de los dispositivos MIM elaborados.

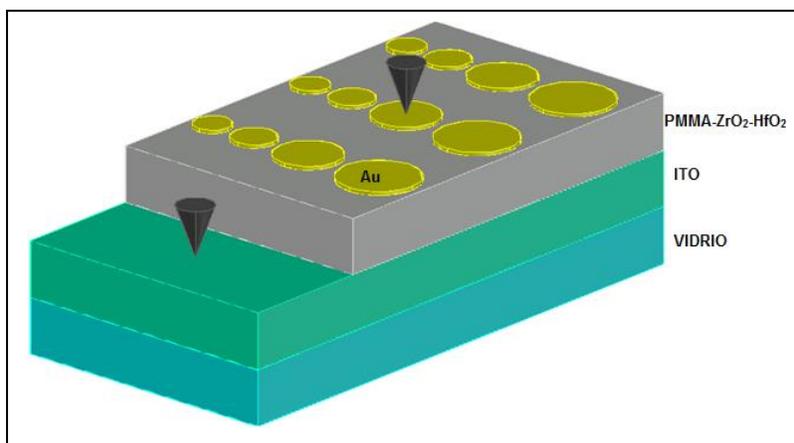


Figura 36. Configuración de dispositivos MIM fabricados, usando ZrO_2-HfO_2-PMMA como capa dieléctrica.

3.1.6 Fabricación de dispositivos TFT.

Como se mencionó con anterioridad, los dispositivos TFTs constan de un dieléctrico, un semiconductor y de tres electrodos (fuente, drenador y compuerta). En este caso, el material que funge como capa dieléctrica son las películas híbridas de ZrO_2-HfO_2-PMMA y se probaron 3 semiconductores, en la figura 37 se puede apreciar la configuración de los dispositivos fabricados. La fabricación de los transistores se describe a continuación:

- ✓ Sulfuro de cadmio (CdS). La fabricación de los dispositivos se llevó a cabo en sustratos de vidrio recubiertos con ITO, donde se depositaron previamente los dos materiales dieléctricos; S1A1, S4A1, como capa dieléctrica, posteriormente se depositó en cada uno de los dieléctricos el CdS, para esto se utilizó la técnica de baño químico (CBD, por sus siglas en inglés chemical bath deposition). y foto baño químico (PCBD, por sus siglas en inglés photo chemical bath deposition). En el caso del depósito por CBD, se llevaron a cabo dos depósitos: uno por un tiempo de 15 minutos a una temperatura de 70 °C y otro por un espacio de 20 minutos a la misma temperatura. Se obtuvo una capa de CdS con un espesor de alrededor de 120 nm. Para el depósito por PCB se usó una lámpara UV con longitud de onda de 365 nm, el depósito fue por un tiempo de 4 horas, obteniendo un espesor de alrededor de 65 nm. Estos depósitos fueron hechos en CINVESTAV, Unidad Querétaro.

- ✓ Óxido de zinc (ZnO). Este semiconductor fue depositado sobre los dieléctricos por la técnica de RF sputtering usando un equipo AJA ORION MS04, a una potencia de 50 watts, flujo de Ar de 15 cm³/min, una presión de trabajo de 4 Torr y por un espacio de 48 min. El espesor de la capa depositada fue alrededor de 45 nm.
- ✓ Indio-galio-óxido (IGZO). El depósito de este, al igual que para ZnO fue vía RF Sputtering (AJA International ATC 1500-V) en atmósfera de O₂ y una presión de 10⁻⁶ Torr, quedando una capa de IGZO de 40 nm.

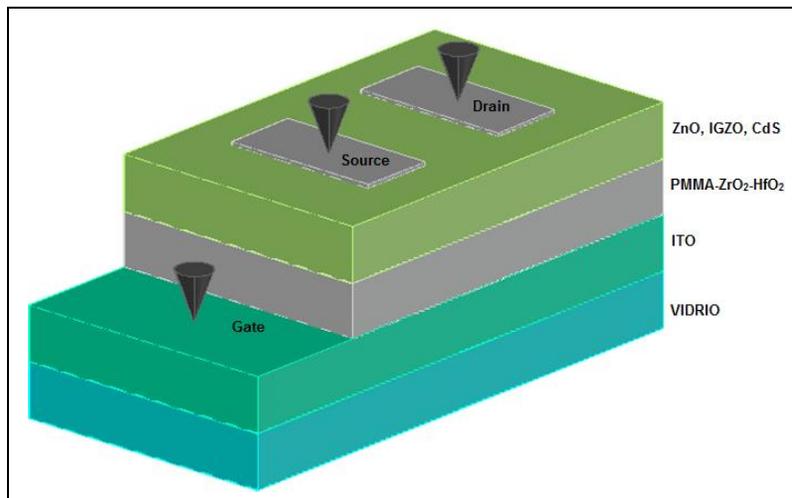


Figura 37. Diagrama de los dispositivos TFT fabricados, utilizando como capa dieléctrica el ZrO₂-HfO₂-PMMA.

Una vez que se tuvieron las capas de los semiconductores, se depositaron contactos de Al por medio de la técnica de evaporación por haz de electrones en un equipo E-beam a una presión de 5x10⁻⁶ Torr. Para la forma rectangular de los contactos de Al, se usó una máscara metálica (shadow mask), la cual estaba configurada de pares de contactos con cuatro distintos tamaños de longitudes: 100, 250, 500 y 1000 μm; así como también cuatro tamaños diferentes de espacio entre cada par de contacto: 40, 60, 80 y 100 μm. En la Figura 38 se puede observar un diagrama con la distribución de los contactos con espesor de 250 nm. Los dispositivos fabricados son de capas comunes, es decir, la capa dieléctrica y semiconductoras son comunes para todos los dispositivos en una muestra. Los contactos de Al, así como los semiconductores de IGZO y ZnO fueron depositados en un cuarto limpio (US-class 10,000) en el departamento de Material Science and Engineering de la Universidad de Texas en Dallas.

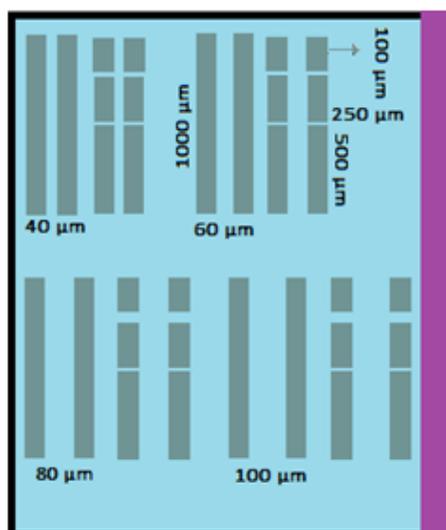


Figura 38. Forma y tamaño de los contactos de aluminio utilizados en los dispositivos TFTs que se fabricaron.

3.2 Caracterización de películas híbridas ZrO_2 - HfO_2 -PMMA.

3.2.1 Espectroscopía ultra violeta-visible (UV-VIS).

Los estudios ópticos fueron hechos a las cuatro composiciones de películas híbridas (S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1), depositadas en sustratos de vidrio sodocálcico. La medición de reflexión y transmisión se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-VIS Film Tek TM3000, Scientific Computing International, Inc. El equipo cuenta con una lámpara de halógeno y otra de deuterio como fuentes de radiación electromagnética, las muestras se analizaron con una incidencia normal en el espectro UV-Visible (240-840 nm). El análisis se basó en medir la porción de luz transmitida y la reflejada, realizando un barrido de longitudes de onda desde 240 a 840 nm.

3.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

Para la identificación de los diferentes enlaces químicos y confirmar la interacción de componentes orgánicos e inorgánicos, así como la formación del material híbrido, se llevaron a cabo estudios por un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Spectrum GX de Perkin Elmer con microscopio acoplado AutoIMAGE. De igual forma a las cuatro composiciones de películas híbridas (S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1), pero en este caso depositadas en sustratos

de vidrio sodocálcico con una capa de plata. Las condiciones a las que se realizó el análisis fueron las siguientes:

- La medición se realizó mediante reflectancia especular.
- Ángulo de incidencia de 30 grados
- Mascara de 3/8 pulgadas de diámetro de apertura.
- 24 barridos.
- 4 cm^{-1} de resolución.

3.2.3 Espectroscopía Fotelectrónica por Rayos-X (XPS).

Otro estudio realizado para analizar la formación del material híbrido fue mediante espectroscopía fotelectrónica por rayos-X (XPS), este estudio se hizo a las cuatro series de muestras (S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1) depositadas en sustratos de silicio, donde se obtuvieron los espectros de fotoemisión y se pudo determinar el porcentaje atómico de cada elemento que componen el material híbrido, mediante las deconvoluciones de cada uno, así como también determinar los enlaces presentes entre los mismos. Las medidas se adquirieron empleando un sistema ensamblado por Intercovamex equipado con una fuente de rayos X monocromática Al $K\alpha_1$ ($h\nu=1486.7 \text{ eV}$) y la energía fue calibrada respecto al pico del carbón, C1s a una energía de 284.8 eV , la energía de paso del espectrómetro se fijó a 10 eV .

3.2.4 Análisis termogavimetrico (TGA).

Para determinar la estabilidad térmica y la cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el material híbrido PMMA-ZrO₂-HfO₂, se realizó un estudio termogavimetrico (TGA) a los polvos de las cuatro composiciones (S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1) del material híbrido ZrO₂-HfO₂-PMMA, en un termoanalizador Setaram Labsys Evo 1600, se programó desde una temperatura ambiente hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de Ar ($50 \text{ ml}/\text{min}$).

3.2.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Se llevaron a cabo estudios de la superficie de las películas híbridas (series S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1) depositadas sobre sustratos de silicio, para medir la rugosidad de las mismas. Estos análisis fueron hechos por microscopía de fuerza

atómica (AFM), las medidas se realizaron en modo tapping, con una punta con una longitud de 450 micras marca Budget-sensors a 1V de deflexión punto fijo.

3.2.6 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

La morfología de las películas híbridas de PMMA-ZrO₂-HfO₂ (series S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1) también fue estudiada por FESEM (por sus siglas en inglés; field emission scanning electron microscopy), éstas fueron depositadas sobre sustratos de silicio. Esta medida fue hecha utilizando un equipo JEOL-7610F a 1.0 kV, mismo donde se determinaron los espesores de las películas a partir de imágenes de sección transversal (cross-section), para su inspección, las muestras fueron recubiertas previamente por una capa de Oro mediante Sputtering, Denton-Vacuum.

3.2.7 Caracterización eléctrica de estructuras tipo MIM.

Se estudió la viabilidad de las películas híbridas de PMMA-ZrO₂-HfO₂ como capa dieléctrica, caracterizándolas eléctricamente por medio de la técnica Corriente-Voltaje (I-V) y se obtuvo la corriente de fuga de las mismas. También se midió la capacitancia a diferentes frecuencias y se calcularon las constantes dieléctricas, mediante la técnica de Capacitancia-Voltaje (C-V). Este estudio se hizo a las estructuras tipo MIM de las series; S1A1 y S4A1. Las mediciones se hicieron en los cuatro tamaños de contacto de cada una de las muestras. En la figura 26 es posible observar simuladas las puntas de medición, donde una de ellas se encuentra en contacto con el ITO del sustrato mientras la otra punta permanece sobre el contacto de Au. Para el análisis de la corriente de fuga, se hizo un barrido de corriente de -5 a 5 V de corriente continua. Para la medición de la capacitancia se hicieron barridos de voltaje de -5 a 5 V de corriente alterna a cuatro diferentes frecuencias: 1, 10, 100 y 1000 kHz. El objetivo de realizar las medidas a cuatro frecuencias, fue determinar el efecto de la frecuencia de la corriente eléctrica con la polarización del material. Estos estudios fueron hechos utilizando una estación de pruebas (probe-station) marca Cascade Microtech modelo Femto Guard así como un sistema de caracterización de semiconductores Keithley modelo 4200 y un módulo de capacitancia acoplado Agilent 4284.

3.2.8 Caracterización eléctrica de dispositivos TFT.

Se determinaron las características eléctricas de los transistores elaborados, mediante técnicas de Corriente-Voltaje, usando una estación de pruebas (probe-station) marca Cascade Microtech modelo Femto Guard. A diferencia de las caracterizaciones en los MIM, en este caso se utilizaron tres puntas, en la figura 37 se puede apreciar las puntas representadas en un par de contactos, los cuales fungen como fuente y drenador, la tercera punta se posicionó sobre la parte del ITO del sustrato, el cual tiene la función de compuerta. Todos los dispositivos TFTs fabricados, fueron analizados y se determinaron la familia de curvas aplicando diferentes barridos de voltaje con pasos de 1.0 V entre las terminales de fuente y drenado (V_S-V_D) a cinco diferentes voltajes de excitación en la compuerta: 0, 1, 2, 3 y 4 V mientras al mismo tiempo se midió la corriente entre la fuente y el drenador (I_S-I_D). La familia de curvas representa la respuesta como transistor de los dispositivos. Después de obtener la familia de curvas, se miden, las curvas de transferencia de corriente de los dispositivos, donde en dicho análisis se aplicó un voltaje entre las terminales de fuente y drenado, en la terminal de la compuerta se aplicaron diferentes rangos de voltaje y simultáneamente se midió la corriente entre la fuente y el drenador (I_S-I_D).

4. Resultados y discusión.

En este capítulo se abordan los resultados obtenidos de las caracterizaciones hechas a las películas híbridas de PMMA-ZrO₂-HfO₂, de las cuatro composiciones (S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1). Primeramente se discutirán resultados de la síntesis de las películas y posteriormente las propiedades que las mismas presentan. Por último, se abordan los resultados de la caracterización eléctrica que se le hizo a los dispositivos MIM y a los transistores, dichos dispositivos fueron fabricados usando ambas series (S1A1-S4A1) de películas híbridas como material dieléctrico.

4.1 Resultados de la síntesis de películas delgadas ZrO₂-HfO₂-PMMA.

Las películas obtenidas por la técnica spin-coating, fueron transparentes, homogéneas y con buena adherencia al sustrato. En las dos composiciones del híbrido, se logró fabricar películas delgadas sin defectos a nivel macroscópico y de buena calidad. La transparencia a simple vista de las películas, sin aglomeraciones o grietas, es un factor importante que indica la sinergia de la fase orgánica e inorgánica del híbrido, también puede ser un fuerte indicador de la formación de un material homogéneo. Y la homogeneidad confirma el alto grado de control que se tiene en la síntesis de las películas, factor importante para aplicaciones futuras sobre sustratos poliméricos flexibles y transparentes.

4.1.1 Análisis de Espectroscopía UV-VIS.

En la figura 39 se presentan los espectros de transmisión (T) y reflexión (R) óptica de las películas de PMMA-ZrO₂-HfO₂ de las cuatro composiciones híbridas. Se observa que las películas híbridas presentan una transmisión alrededor del 90% en el rango espectral visible (240-840 nm) En el caso de la película S4A1 se observó mayor transparencia que el vidrio sodocálcico en la región visible, el cual normalmente determina el límite de transmisión [49]. El factor de dispersión (F.D.) es un valor importante, indirecto de la rugosidad, si éste resulta bajo, entonces la rugosidad es mínima y eso indica superficies lisas y homogéneas (tabla 6). En este estudio la película S4A1 tuvo valor de R y T de 100 % mostrando que la película no absorbe radiación en todo el rango del espectro visible y la dispersión de luz es de cero. La alta transparencia óptica de las películas confirma también la formación de un material homogéneo y la sinergia entre la fase orgánica e inorgánica [49].

Por otro lado, en los espectros de las cuatro muestras híbridas no se observa alguna diferencia relevante de las propiedades ópticas en relación a las diferentes molaridades usadas en el material híbrido. Todas las películas presentan alta transparencia, uniformidad y una buena adherencia al sustrato. El promedio de los porcentajes de luz transmitida y luz reflejada son próximos al 100% en casi todo el rango de análisis, a excepción de la zona con longitudes de onda más cortas a los 300 nm, donde el sustrato no es transparente y absorbe radiación ultravioleta [38].

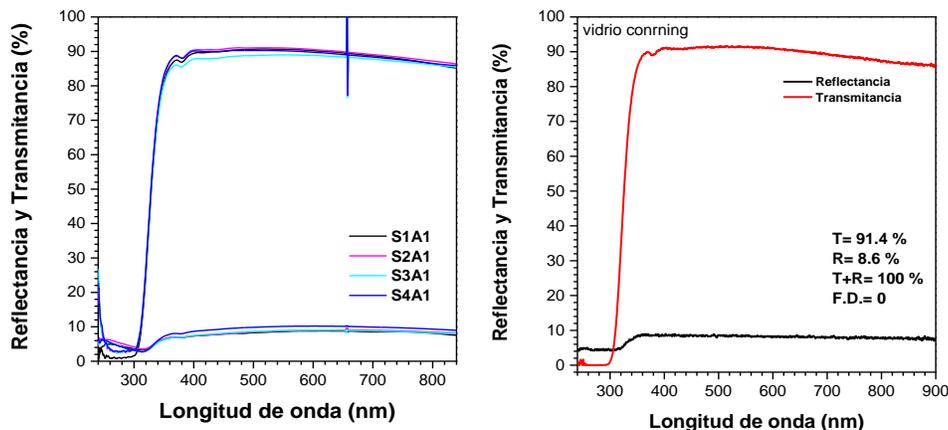


Figura 39. Espectros de transmisión y reflexión de las películas híbridas (izquierda), espectro de transmisión-reflexión del sustrato de vidrio sodocálcico (derecha).

Tabla 6. Factor de dispersión (F.D.) de las películas híbridas, obtenido de los análisis de Espectroscopía UV-VIS

Series	T (%)	R (%)	T+R (%)	F.D.
S1A1	90.68	8.6	99.3	0.7
S2A1	91	8.8	99.8	0.2
S3A1	89	8.9	97.9	2.2
S4A1	90	10	100	0

4.1.2 Análisis de Espectroscopía FTIR.

En la figura 40 se muestra el espectro usado como referencia de los polvos de PMMA, los cuales se sintetizaron bajo las mismas condiciones usadas en la preparación de las soluciones híbridas. Este espectro de referencia se obtuvo de un trabajo previo realizado en el mismo grupo de investigación del CINVESTAV, unidad Qro. [38] y se usará con el propósito de analizar los grupos funcionales correspondientes de cada material y finalmente referirlos en el espectro de los híbridos obtenidos en esta tesis.

En el espectro se pueden observar bandas de absorción en 1150 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} , mismas que corresponden a los modos vibracionales de estiramiento de los enlaces C-O-C. Las dos bandas de absorción a 1388 cm^{-1} y 745 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones de grupos funcionales α -metil. La banda que se presenta en 985 cm^{-1} pertenece al modo de vibración característico del PMMA, junto con las bandas que se pueden observar a 1062 cm^{-1} y 838 cm^{-1} . La señal de absorción detectada a 1730 cm^{-1} corresponde al grupo acrilato carboxilo. La banda de absorción localizada a 1443 cm^{-1} pertenece a la vibración de flexión del enlace C-H de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$, mientras que las dos bandas localizadas a 2954 cm^{-1} y 2995 cm^{-1} pueden atribuirse a los modos de vibración de estiramiento de estos mismos grupos. Finalmente, se puede apreciar una banda de absorción a 3437 cm^{-1} , la cual se puede asociar a la vibración de estiramiento de los grupos $-\text{OH}$, dicho grupo puede ser debido a pequeñas cantidades de agua remanente, así como también a humedad adsorbida [38, 50].

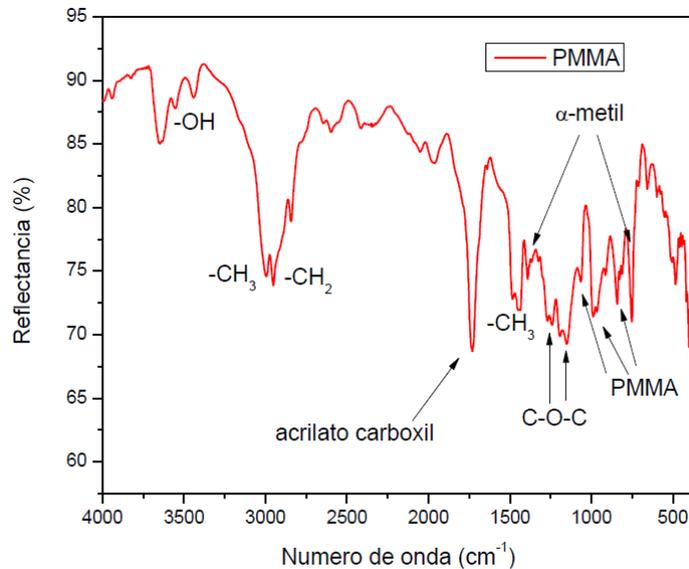


Figura 40. Espectro FTIR de polvos de PMMA utilizado como referencia en el presente proyecto de tesis [38].

También fueron sintetizados polvos de GPTMS bajo el mismo proceso usado en la preparación de la solución precursora de GPTMS para los materiales híbridos. En la Figura 41 se presenta el espectro de FTIR obtenido de los polvos de GPTMS de referencia. Puede observarse una banda intensa de absorción centrada a 3400 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de grupos -OH , pertenecientes a la humedad ambiental y también a productos de hidrólisis. Las dos bandas que se encuentran en 2933 cm^{-1} y 2875 cm^{-1} pueden referirse a la vibración de estiramiento del enlace C-H, que pertenecen a los grupos -CH_2 y -CH_3 ; por otro lado la señal que aparece a 1459 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión del enlace C-H de estos mismos grupos funcionales. La banda de absorción perteneciente al modo de vibración de estiramiento del enlace C-O del grupo funcional Si-O-CH_3 se localiza en 1094 cm^{-1} , y se atribuye a la hidrólisis incompleta del GPTMS. La banda de absorción en 1198 cm^{-1} es referida a la vibración de estiramiento del enlace C-O, presente en el grupo funcional C-O-C. La señal localizada a 1278 cm^{-1} pertenece al modo de vibración de estiramiento simétrico del enlace C-C. Se presenta una banda de absorción intensa alrededor de 1126 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si, lo cual sugiere que se llevó a cabo la hidrólisis del GPTMS, seguida de una polimerización inorgánica entre grupos Si-OH libres. La banda de absorción ubicada en 856 cm^{-1} está asociada a la vibración de estiramiento asimétrica del enlace Si-OH, resultado de la hidrólisis del GPTMS, así como la polimerización inorgánica incompleta [38].

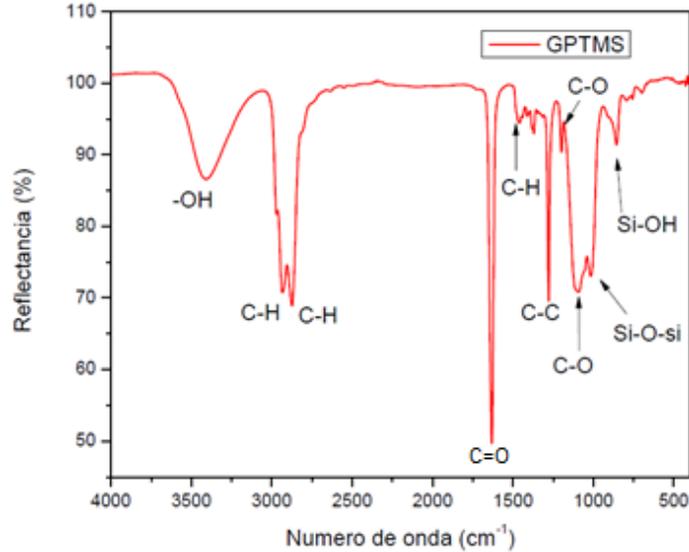


Figura 41. Espectro FTIR de polvos de GPTMS utilizado como referencia en el presente proyecto de tesis [38].

En la figura 42 se presentan los espectros de FTIR en un rango de 370 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , pertenecientes a los materiales híbridos de las cuatro composiciones estudiadas. Es importante puntualizar que la gráfica de los espectros se dividió en dos: una donde se representan las bandas de absorción de los modos de vibración pertenecientes a los grupos de los inorgánicos (izquierda) y la otra donde se muestran las bandas de absorción de las vibraciones atribuidas a los grupos funcionales de la parte orgánica así como del agente acoplante (derecha).

Referente a la parte inorgánica, la banda de absorción que oscila alrededor de 370 cm^{-1} se atribuye al modo de vibración del enlace Zr-O, lo cual es un indicador de la formación de una red de ZrO_x [51]. Otra banda de absorción localizada en 420 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace Hf-O, este enlace también se atribuye a la formación de una red de HfO_x . Por lo que se puede proponer que las bandas de absorción en 370 cm^{-1} y 420 cm^{-1} confirman la presencia de ZrO_2 y HfO_2 respectivamente como fase inorgánica del material sintetizado [45]

En el espectro de la derecha, se presenta la banda de absorción a 1700 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración del grupo funcional C=O, el cual está contenido en la molécula del PMMA [14, 33, 34]. En el espectro se encuentran también grupos funcionales que corresponden a los modos de vibración de estiramiento -CH, -CH₃ y un modo de flexión del enlace C-H localizados a 2945 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} respectivamente.

Las bandas de absorción correspondientes del PMMA absorben a números de onda similares a las bandas del GPTMS, debido a esto fue complicado distinguirlos claramente.

La banda ancha de absorción centrada a aproximadamente 3460 cm^{-1} se atribuye a los modos de estiramiento O-H, que se deben principalmente a los grupos Zr-OH y Hf-OH resultantes de la condensación del componente inorgánico en el proceso sol-gel, así como también a los grupos Si-OH de la hidrólisis del GPTMS. Además, los grupos hidroxilo también pueden adsorberse en la superficie [28].

Se localizó una banda de absorción más intensa a 1126 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si, lo cual sugiere que se llevó a cabo la hidrólisis del GPTMS, seguida de una polimerización inorgánica entre grupos Si-OH libres.

A medida que la cantidad de agente acoplante y PMMA disminuye (en este orden: S1A1, S2A1, S3A1, S4A1), las bandas de absorción relacionadas a estos, disminuyeron su intensidad. Además de este efecto, también se observa un ligero descenso en la intensidad del grupo -OH, la cual podría estar asociada a efectos de hidrólisis del agente acoplante.

En el espectro de los materiales sintetizados con las cuatro composiciones, es posible localizar las bandas que absorben a números de onda correspondientes tanto a la parte orgánica, como al agente acoplante y a la fracción inorgánica, y es posible constatar que efectivamente se trata de un material híbrido. La banda de absorción que pertenece al grupo -OH se encontró presente tanto en las películas híbridas estudiadas como en los polvos que fueron utilizados de referencia, así como también los grupos asociados a la fase orgánica de PMMA se identificaron con bandas de absorción producidas por los modos de vibración de estiramiento de los grupos C-H y C=O [28]. En la tabla 7, se muestran los principales modos vibracionales pertenecientes a las moléculas presentes en el híbrido de PMMA-ZrO₂-HfO₂ [45, 52].

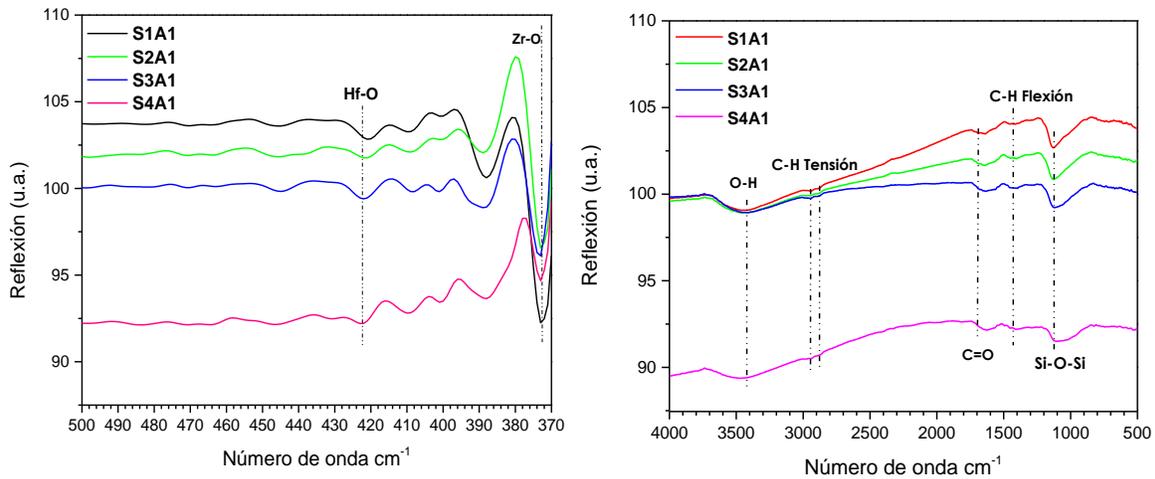


Figura 42. Colección de espectros de FTIR de las películas híbridas de las series S1A1, S2A1, S3A1, S4A1.

Tabla 7. Modos vibracionales de IR del material híbrido de PMMA-ZrO₂-HfO₂.

Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
Zr-O	~373
Hf-O	~420
Si-O-Si	~1126
C=O	~1700
C-H	~1430
C-H	~2870
C-H	~2945
O-H	~3400

4.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Por medio de espectroscopía fotoelectrónica por rayos X se pudo llevar a cabo la identificación elemental y átomos enlazantes, de los materiales híbridos de las

Series S1A1 y S4A1. En la figura 43 se muestra la colección de las deconvoluciones y el espectro de alta resolución XPS de la muestra S1A1. Las deconvoluciones observadas con energías de enlace de 19.4 eV, 18.0 eV y 17.1 eV en el espectro de Hf_{4f}, corresponden al enlazamiento de Hf-O atribuido a la condensación del precursor HfCl₄ en el proceso sol-gel. Así como también se identificó hafnio catión (Hf⁺). Por otro lado en el espectro de Zr_{3d}, se pueden observar los picos correspondientes a Zr-OH y Zr-O con energías de enlace de 183.3 eV y 185.7 eV respectivamente. Los cuales hacen referencia a la hidrólisis del precursor ZrCl₄ y a su vez, seguido de una condensación incompleta del mismo, durante el proceso sol-gel. Fue posible localizar algunos átomos enlazados que corresponden al agente acoplante GPTMS utilizado en el material híbrido, como por ejemplo Si-O, presente en el espectro Si_{2p} con energías de 102 eV y 100.06 eV. En el espectro de O_{1s} se localizaron energías de enlace a 530 eV y 532.6 eV que se atribuyen al átomo de oxígeno enlazado con hafnio y silicio, respectivamente. Por último se identificó también el enlace C-C a una energía de 284.8 eV, localizada en el espectro C_{1s}, este enlace se encuentra presente en el agente acoplante GPTMS y en el PMMA [53-58].

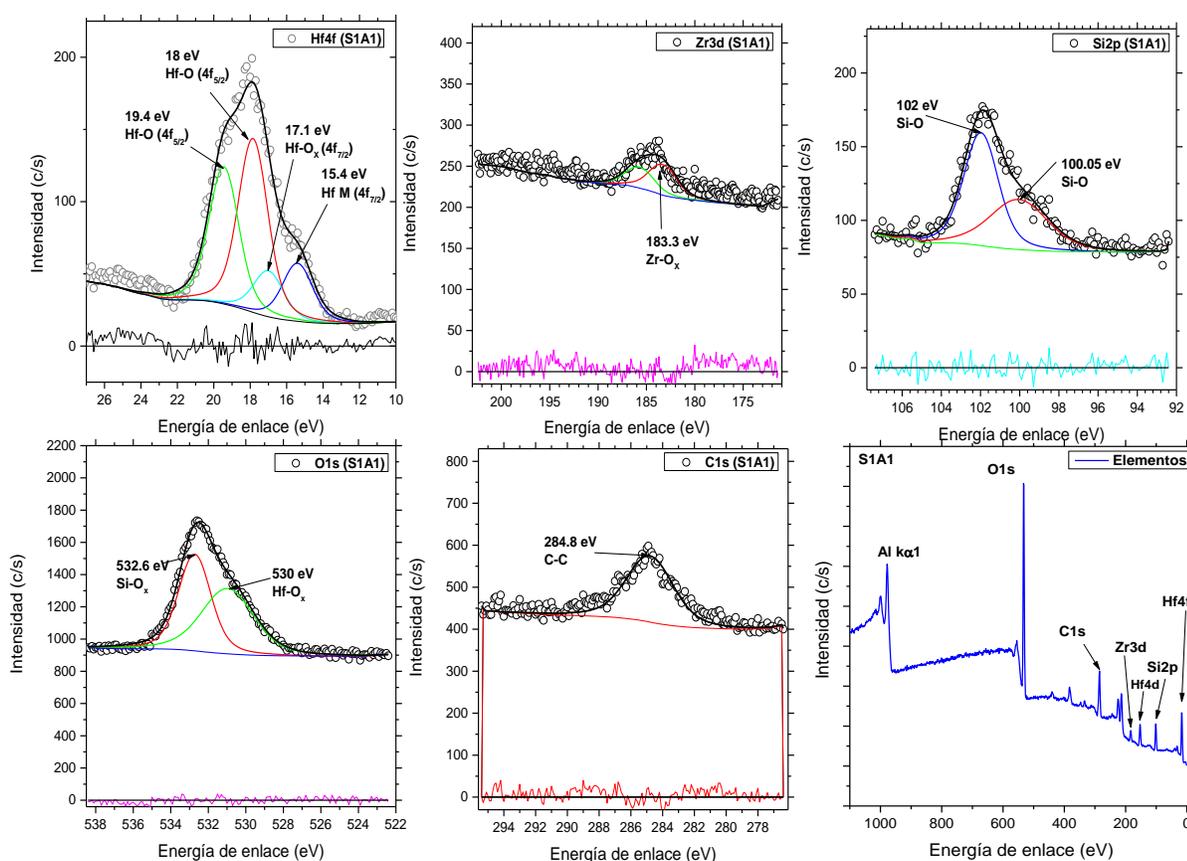


Figura 43. Espectros de XPS de la película híbrida S1A1.

Las deconvoluciones y espectro de alta resolución de XPS de la película híbrida S4A1 se presentan en la figura 44. Las energías de enlace observadas en el espectro de Hf_{4f} a 16.40 eV, 18.2 eV y 20.04 eV, corresponden al enlace de Hf-O_x que viene de la condensación del precursor HfCl₄ en el proceso sol-gel. En el espectro de Zr_{3d}, se logró identificar los picos correspondientes al enlazamiento del átomo de zirconio con oxígeno (Zr-O_x) con energías de enlace de 183.3 eV y 184.13 eV y 186.4 eV. Los cuales hacen referencia a la condensación del precursor ZrCl₄ durante el proceso sol-gel. En esta muestra también fue posible identificar los átomos de silicio enlazados con otros elementos y que corresponden al agente acoplante GPTMS, en el espectro Si_{2p} se observan los picos con energías de enlace 100.2 eV, 103.08 eV y 102.53 eV que se atribuyen a los enlaces de Si-C, Si-O_x y Si-O respectivamente. En el espectro de O_{1s} se localizaron energías de 530.3 eV y 533.2 eV atribuidas a los enlaces de Hf-O_x y Zr-O_x. Finalmente, en el espectro C_{1s} se muestran los enlaces de C-Si, O-C=O y C-C que poseen energías de 281.2 eV, 288.9 eV, 284.8 eV respectivamente, estos enlaces están presentes en el agente acoplante GPTMS y en el PMMA, los cuáles también fueron identificados por FTIR [59].

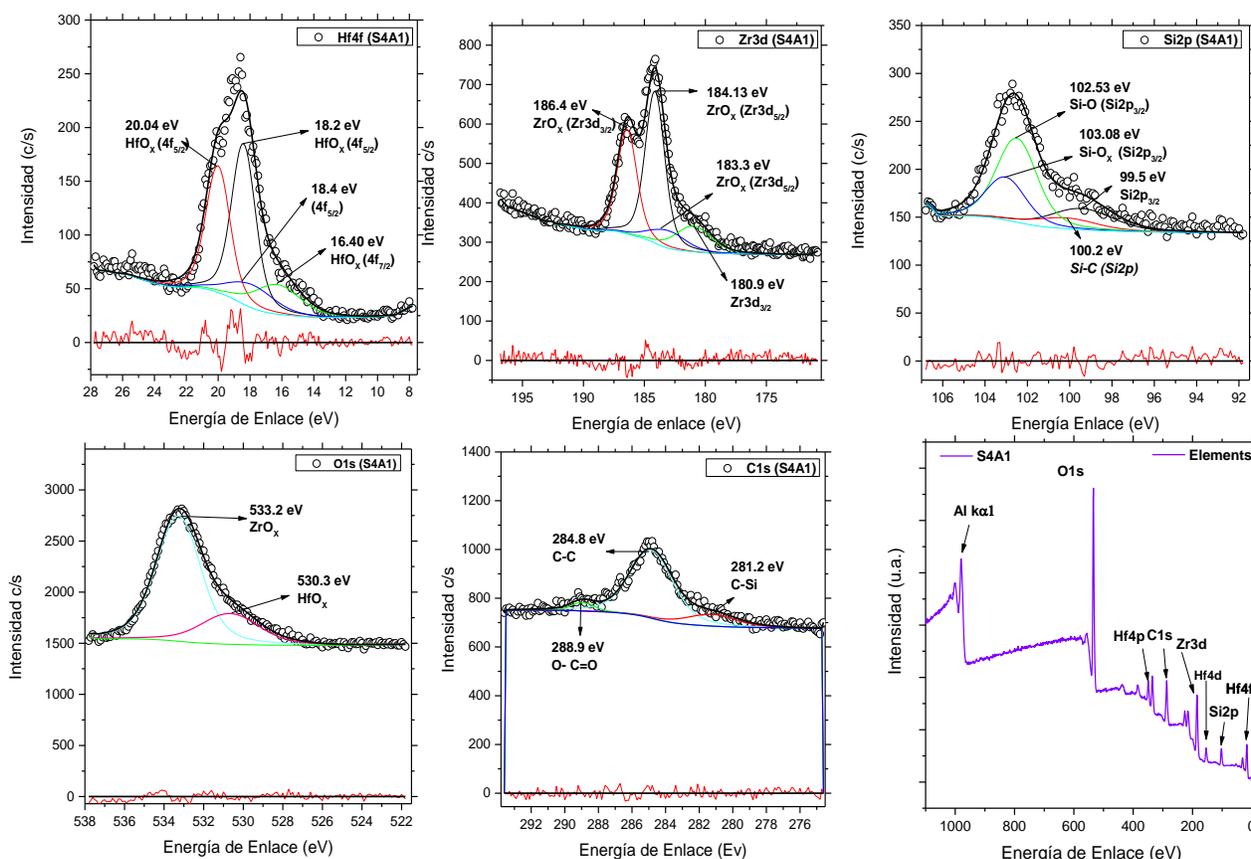


Figura 44. Espectros de XPS de la película híbrida S4A1.

En ambas colecciones de espectros de las muestras S1A1 y S4A1 se identificaron los elementos de Zr y Hf enlazados con átomos de oxígeno, y a su vez en el espectro de O_{1s} éste se localizó enlazado con átomos de Hf y Zr. Por lo que se puede confirmar la presencia de estos elementos y enlaces presentes en las películas híbridas y que pueden constatar la formación de una red inorgánica de estos dos óxidos. Es posible observar que el área de los picos pertenecientes al Zr_{3d} se ve menos intensa en la serie S1A1 comparada con la serie S4A1, lo cual sugiere que puede atribuirse a que en la muestra S1A1 hay menos cantidad de ZrCl₄. Así mismo para el caso del espectro de Hf_{4f} se observa menos ensanchamiento de los picos, en la muestra S4A1 que en la muestra S1A1 se atribuye también a que hay menos cantidad de HfCl₄ en la película híbrida S4A1. En ambos espectros de las muestras S1A1 y S4A1 se logró identificar los elementos y átomos enlazados correspondientes tanto a la fase orgánica como al agente acoplante y a la fracción inorgánica y así constatar la formación de un material híbrido [60].

Mediante esta técnica se obtuvieron también los porcentajes atómicos de cada muestra híbrida, presentes en la tabla 8, que si se comparan con las relaciones molares propuestas para las muestras S1A1, S2A1, S3A1, S4A1 en la sección 3.1.2 (tabla 4), siguen una tendencia a medida que aumenta la cantidad del precursor ZrCl₄.

Tabla 8 Porcentaje atómico de las muestras híbridas, obtenido por XPS.

Elemento	S1A1	S2A1	S3A1	S4A1
	% atom.	% atom.	% atom.	% atom.
Zr3d	1.27	1.95	3.27	5.24
Hf4f	3.58	3.2	2.84	2.32
Si2p	15.75	16.56	15.51	9.45
O1s	50.08	46.14	47.46	47.15
C1s	29.32	32.15	30.92	32.17

4.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA).

En la figura 45 se muestran las curvas de TGA que indican el comportamiento térmico del material híbrido de PMMA-ZrO₂-HfO₂. Se localiza una zona con pérdida de peso entre 190 °C y 250 °C, esta pérdida se debe a la evaporación de solventes residuales de la red del material híbrido. La temperatura y la razón de pérdida de peso, varía un poco en las cuatro composiciones híbridas, esto se

atribuye a que todas las series difieren en la cantidad de solventes utilizados durante el proceso sol-gel. Otro evento térmico que se presenta, es el inicio de la degradación del material orgánico, el cuál ocurre alrededor de 260 °C. El PMMA puro, inicia su degradación térmica alrededor de 245 °C y presenta descomposición total aproximadamente a 400 °C (Figura 45 b) [28], en el caso de los materiales híbridos, el PMMA se encuentra entrecruzado con una parte inorgánica, por lo que esta temperatura se incrementa hasta alrededor de 600 °C. En el termograma de la Figura 45 (a), puede observarse de manera general que los materiales híbridos de las series S1A1, S2A1 y S3A1, presentan pérdidas de peso entre 60 y 67%. Así mismo, hay un aumento en la estabilidad térmica del material híbrido, el cual se atribuye a la interacción de las cadenas poliméricas con la red inorgánica de ZrO_2-HfO_2 a través de enlaces covalentes que son promovidos por el agente acoplante GPTMS, debido a que la fase inorgánica posee mayor estabilidad térmica. Por lo tanto, este aumento de estabilidad térmica en el material híbrido, puede confirmar la fuerte interacción entre las fases orgánicas e inorgánicas del material híbrido.

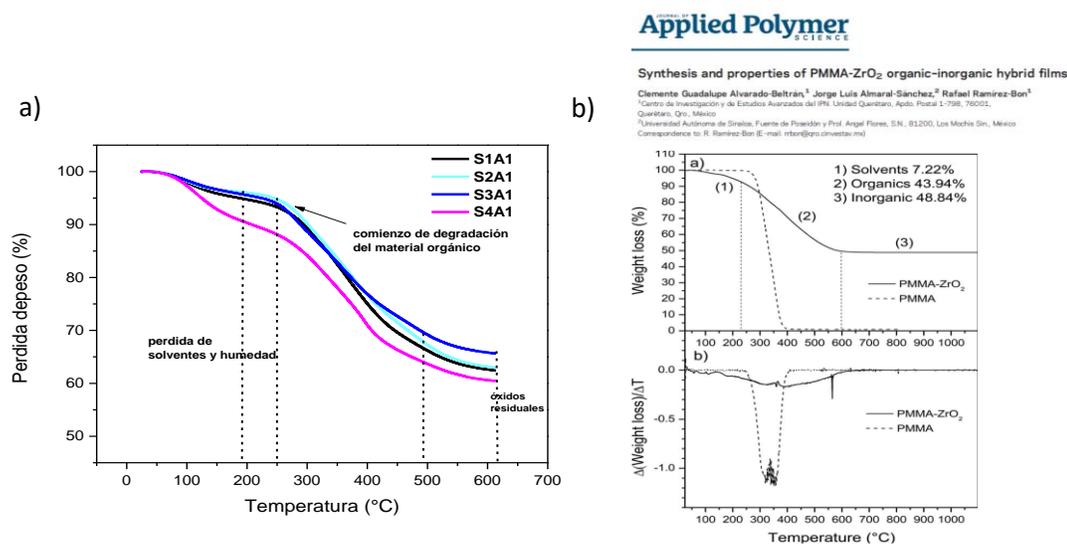


Figura. 45. Termogramas de TGA de las películas híbridas S1A1, S2A1, S3A1, S4A1.

4.1.5 Análisis de la morfología de las películas por FESEM y AFM.

En la Figura 46 se presentan las micrografías obtenidas por FESEM de la superficie de las películas S1A1, S2A1, S3A1 y S4A1. En las cuales puede observarse una superficie lisa y homogénea, en la muestra S4A1 se aprecian algunas zonas con un ligero cambio de tonalidad, lo que puede atribuirse a pequeñas grietas en la película híbrida.

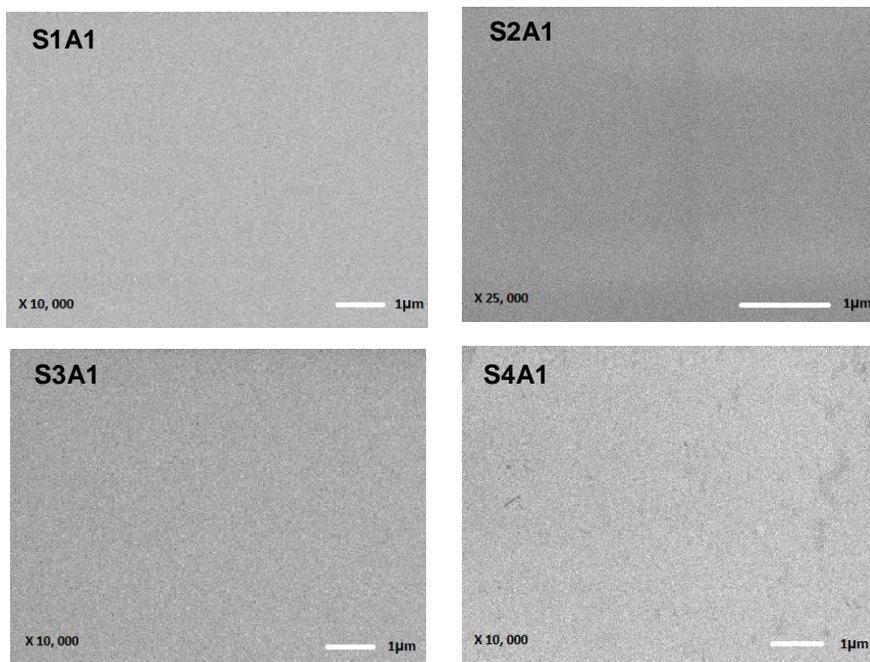


Figura. 46 Imágenes obtenidas por SEM de la morfología de las muestras híbridas.

La morfología superficial de las películas híbridas también fue por AFM, las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 47. De estas imágenes se determinó la rugosidad superficial de cada película, estos valores van desde 0.13 nm para la muestra S2A1 y hasta 1.46 nm para la muestra S4A1, una superficie lisa en este tipo de películas híbridas dieléctricas, puede suprimir corrientes de fuga inducidas por la rugosidad de la superficie [39]. Estos valores de rugosidad superficial muy bajos evidencian la homogeneidad de la superficie de las películas híbridas, adicional a la transparencia óptica de las mismas (Figura 39), lo que se atribuye a que no hay alguna separación de fases. Por lo tanto, la morfología superficial y transversal de las películas híbridas corrobora la formación de un material híbrido con una red orgánica-inorgánica [28]. Estos resultados son comparados con los obtenidos en trabajos de Young-Geun Ha y col., donde obtuvieron películas de ZrO_2 utilizando como precursor $ZrCl_4$, mediante el método sol-gel y fueron depositadas por spin-coating, resultando las mismas con espesores de entre 20 y 43 nm y presentando rugosidades alrededor de 0.2 nm. Como se menciona, los espesores en este caso son mucho menores que los obtenidos de las películas fabricadas en el presente proyecto, además aquí se trata de un material híbrido con una fase orgánica (PMMA). Otro trabajo en la literatura con el que se hace comparación de resultados es el de Clemente Guadalupe Alvarado-Beltrán y col., quienes fabricaron películas híbridas de PMMA- ZrO_2 por el método sol-gel y obtuvieron valores de rugosidad de 0.36 nm [28]. También se observa en la superficie de las películas S2A1, S3A1 y S4A1

algunos puntos claros, que corresponden a pequeñas aglomeraciones del material híbrido (inorgánica, orgánica).

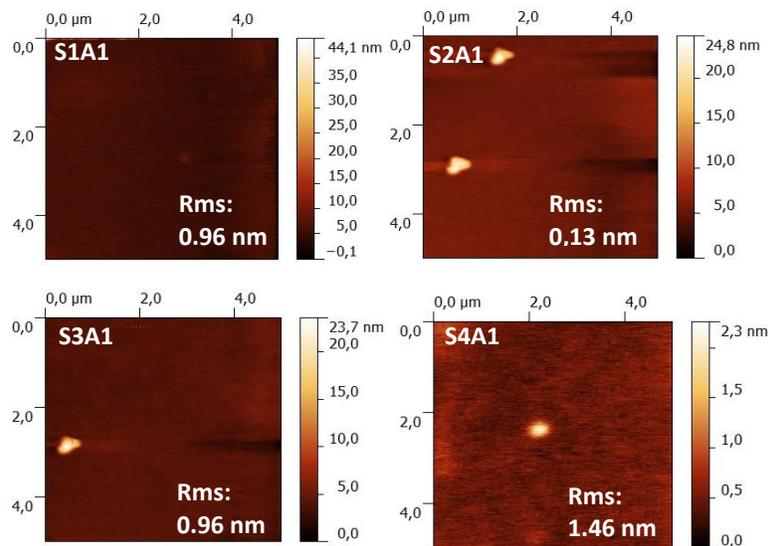


Figura 47. Imágenes obtenidas por microscopía de AFM de las cuatro series de películas híbridas.

4.1.6 Determinación de espesores.

La medición del espesor de las películas híbridas fue por medio de imágenes de sección transversal obtenidas por SEM, para complementar los cálculos de capacitancia de las películas en las estructuras de dispositivos MIM, como se sabe la capacitancia depende de factores geométricos, por esta razón, es inversamente proporcional al espesor [25]. En la Figura 48 se presentan las micrografías de las cuatro series de películas híbridas obtenidas. Todas presentan espesores entre 60 y 110 nm. En este caso no se muestra tendencia alguna con la cantidad de fase orgánica e inorgánica presente en los híbridos, pues la película S1A1 tiene mayor cantidad de polímero (PMMA) que la película S4A1. Se esperaría que la muestra con menor cantidad de polímero presentara el espesor más pequeño pues el polímero aporta mayor viscosidad a las soluciones híbridas que la parte inorgánica, otro factor puede ser al momento de depositar las soluciones híbridas y la adherencia película-substrato. Sin embargo, la diferencia en espesores no es significativa.

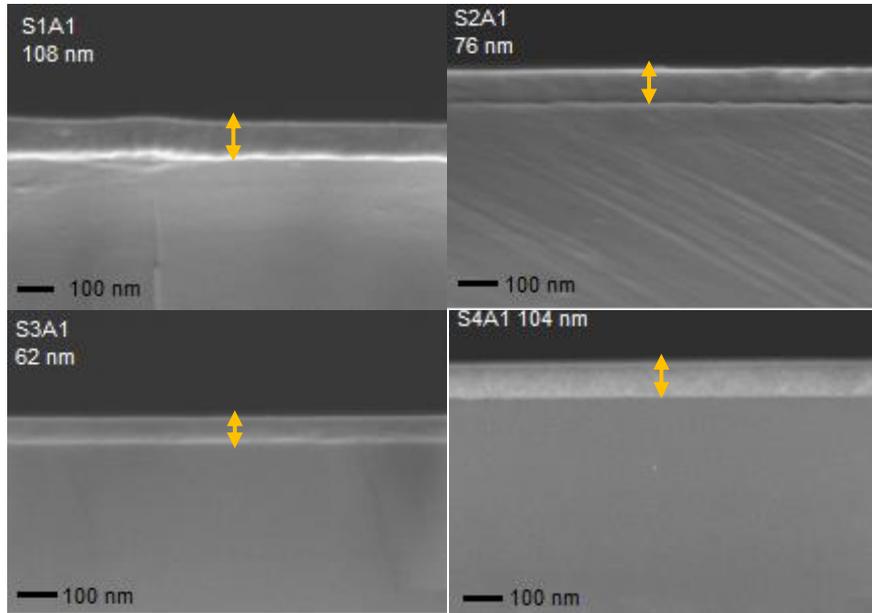


Figura 48. Medición de espesores de las películas híbridas, por sección transversal a través de SEM.

4.2 Caracterización eléctrica y dieléctrica de estructuras tipo MIM.

4.2.1 Corriente-Voltaje (I-V).

Los materiales dieléctricos “ideales”, son aquellos que no conducen carga eléctrica, sin embargo en un dieléctrico real está presente una conducción de carga generada por factores como imperfecciones o defectos que se encuentran en la estructura del material. A este transporte de carga no deseado se le conoce como corriente de fuga [37]. Mediante esta medición de corriente vs voltaje (I-V) se determinó el valor de la corriente que pasa entre las películas dieléctricas PMMA-ZrO₂-HfO₂ de las muestras S1A1-S4A1 y se calculó la densidad de corriente de fuga dividiendo los datos obtenidos de corriente de fuga sobre el área de los contactos depositados sobre la superficie de la película. La Figura 49 muestra las curvas características de I-V de las películas dieléctricas, ambas películas la S1A1 y S4A1 presentan una densidad de corriente de fuga del orden de $7E^{-5}$ A/cm² y $7.3E^{-6}$ A/cm² a 4 V, solo hubo un orden de variación en la corriente de fuga entre estas. Cabe mencionar que un factor importante que tiene influencia sobre la corriente de fuga es el espesor de las películas dieléctricas, la corriente de tunelamiento aumenta exponencialmente con la disminución del espesor [37], los espesores de las películas S1A1 y S4A1 fueron de 108 nm y 104 nm respectivamente, a pesar de que estos son relativamente bajos, la densidad de corriente de fuga que se requiere para que un dieléctrico sea aplicable en dispositivos TFT, es del orden de $1E^{-6}$ A/cm² [61]. A pesar de que la película

dieléctrica S1A1 obtuvo por un orden, mayor densidad de corriente de fuga, ambas películas híbridas S1A1 y S4A1 son prometedoras como capa dieléctrica en dispositivos TFT. Además los datos obtenidos son comparados con la densidad de corriente de fuga del PMMA puro que es de $1E^{-8}$ A/cm² [12] y de los trabajos realizados por Young-Geun Ha y col., quienes sintetizaron ZrO₂ mediante el método sol-gel y se obtuvieron densidades de corrientes de fuga del orden de $1E^{-5}$ A/cm² a 2V [25] y el trabajo llevado a cabo por Young Bum Yoo y col., ellos prepararon HfO₂ por el método sol-gel y calcularon corrientes de fuga del orden de $1E^{-6}$ A/cm² a 4 V [61].

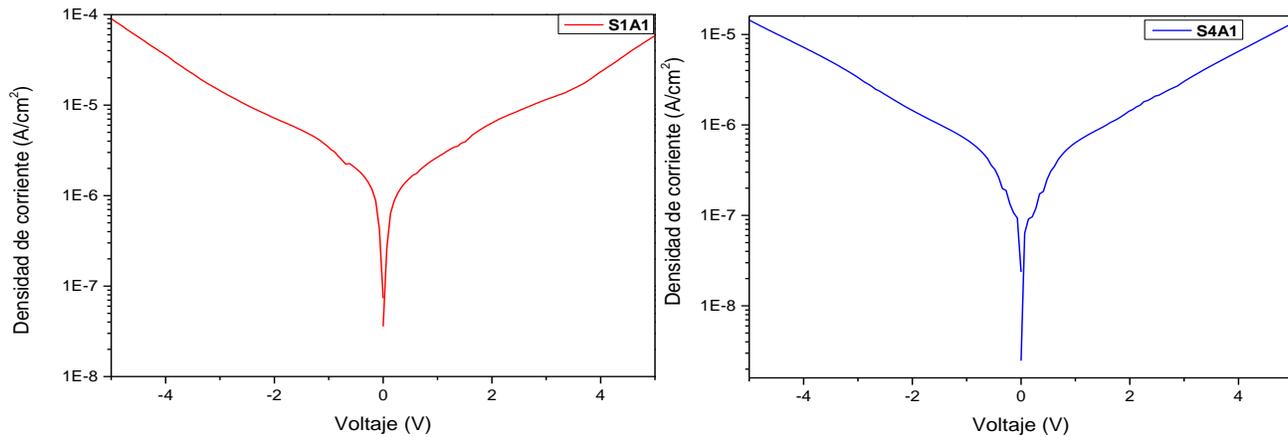


Figura 49. Graficas de I-V de las películas híbridas S1A1 y S4A1.

4.2.2 Capacitancia-Voltaje.

Las curvas de C-V de las películas dieléctricas S1A1 y S4A1 se muestran en la Figura 50, los valores de capacitancia y de constante dieléctrica se presentan en la tabla 9. Para el cálculo de la constante dieléctrica se utilizó la ecuación 3 que relaciona el promedio de la capacitancia medida (C) con el espesor (d) de la película dieléctrica de PMMA-ZrO₂-HfO₂, el área (A) de los contactos y la permitividad al vacío.

Puede observarse que, la capacitancia se encuentra casi en línea recta a lo largo de todo el rango de voltaje en ambas muestras, además puede notarse la influencia de la frecuencia en la capacitancia, donde al aumentar la frecuencia, la capacitancia decrece y esto coincide con lo mencionado en el apartado 2.7.4 (ecuación 4) dónde se toma en cuenta los distintos mecanismos de polarización de los materiales.

La película híbrida S4A1 presentó valores de constante dieléctrica mayores que la película S1A1: 7.8 y 4.6 a 1 MHz de frecuencia, respectivamente. La muestra S4A1 también presentó menos corriente de fuga y un espesor menor, la capacitancia es inversamente proporcional al espesor de las películas, de acuerdo con la ecuación 3, descrita en el apartado 2.7.2. Por lo tanto, los valores de K obtenidos van de acorde a estos parámetros. Cabe mencionar que las constantes dieléctricas obtenidas de ambas películas híbridas, fueron mayores que la constante dieléctrica del SiO₂, óxido que ha sido ampliamente estudiado y utilizado como dieléctrico común en el area de la microelectrónica [12]. Además estos resultados son comparables con trabajos de Young-Geun Ha y col., donde sintetizaron películas de ZrO₂ utilizando como precursor ZrCl₄, mediante el método sol-gel, depositadas por spin-coating y un tratamiento térmico de 150 °C, estas presentaron espesores entre 20 y 43 nm con valores de constantes dieléctricas de 5.0 y 10.2 [25]. Young Bum Yoo y col. [61], fabricaron películas de HfO₂ utilizando como precursor HfCl₄, el depósito de películas fue por spin-coating con un tratamiento térmico a 100 °C por 1 minuto, luego se siguió el tratamiento con ultravioleta/ozono (UV/O) durante 10 minutos. Este proceso fue repetido 10 veces hasta obtener un espesor de aproximadamente 100 nm, finalmente, se trató térmicamente a temperaturas seleccionadas en el intervalo de 150-400 °C durante 1 hora. En este caso se obtuvieron constantes dieléctricas de 12.5 a 1 MHz de frecuencia, con tratamiento térmico de 200 °C y de 14.1 a 1 MHz de frecuencia, con tratamiento térmico de 150 °C. Es importante mencionar que en el presente trabajo se trata de materiales híbridos, donde la constante dieléctrica (K) del PMMA es relativamente baja ~2.9.

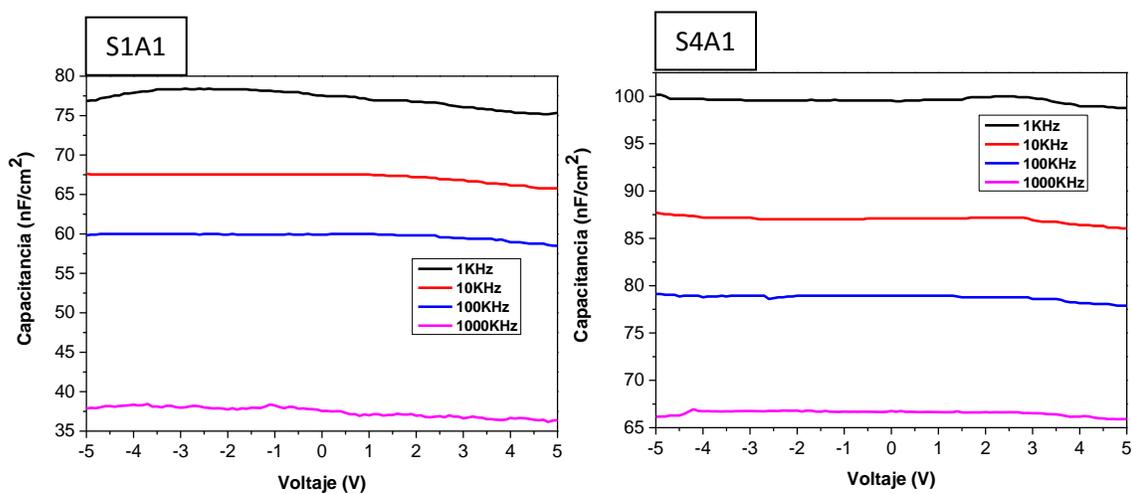


Figura 50 Capacitancia de las películas híbridas S1A1-S4A1 medida a distintas frecuencias.

Tabla 9 Capacitancia y constantes dieléctricas de las capas híbridas S1A1-S2A1.

Frecuencia (KHz)	S1A1		S4A1	
	Capacitancia (nF/cm ²)	Constante dieléctrica	Capacitancia (nF/cm ²)	Constante dieléctrica
1	77	9.4	99	11.7
10	67	8.2	87	10.2
100	59	7.3	79	9.3
1000	37	4.6	66	7.8

4.3 Caracterización eléctrica de dispositivos TFT.

Fue posible implementar las películas híbridas como capa dieléctrica de compuerta (gate) en los dispositivos TFT y después estudiar su viabilidad. Como se mencionó en el apartado de la metodología, se fabricaron transistores con los dos dieléctricos sintetizados: S1A1-S4A1 y se probaron 3 diferentes semiconductores: CdS, depositado por baño químico y foto baño químico, IGZO y ZnO depositados ambos por sputtering. La configuración en la implementación del dieléctrico y semiconductor en los dispositivos TFTs, quedo como se muestra en el esquema de la figura 51.

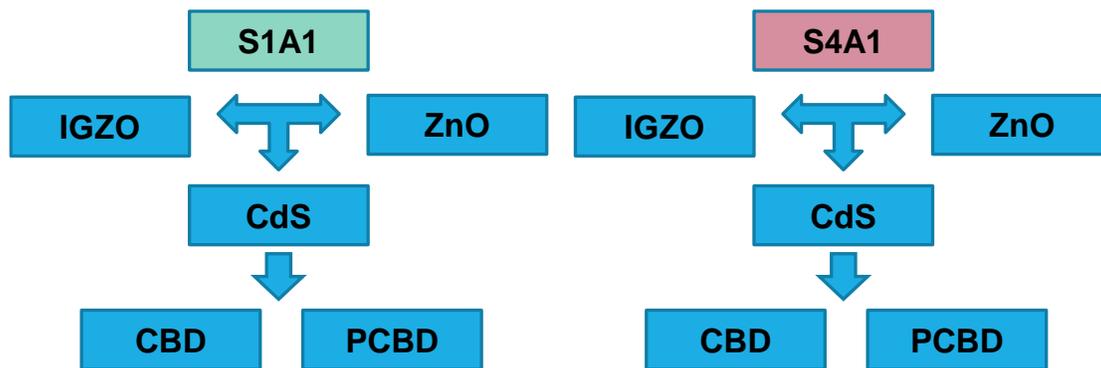


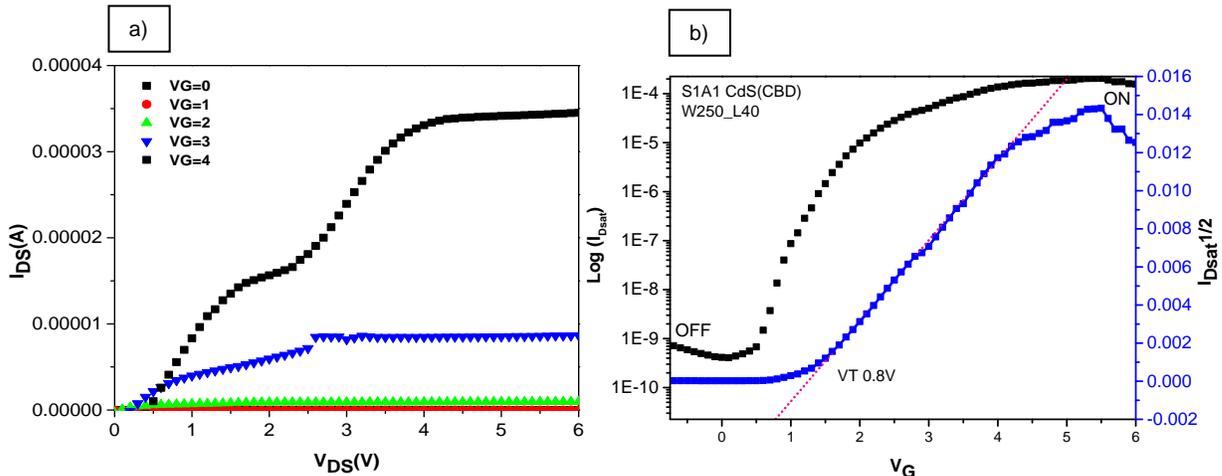
Figura 51. Combinación en la que se dispuso a fabricar cada TFT, dependiendo del dieléctrico y semiconductor.

Los dispositivos S4A1_CdS_CBD y S4A1_CdS_PCBD no funcionaron, pues en la medición no se observó ningún comportamiento de transistor. Los resultados de los dispositivos que si presentaron un comportamiento de transistor se muestran y discuten el siguiente apartado.

4.3.1 Estudio de parámetros de TFT (familia de curvas y curva de transferencia).

Del dispositivo S1A1_CdS_CBD se calcularon la movilidad de saturación (ecuación 10), el voltaje umbral y la razón de corriente ON/OFF, por medio de las ecuaciones ya mencionadas con anterioridad en el apartado 2.7.2. Estas medidas se realizaron a diferentes anchos y longitudes del canal (como está definido en el apartado 2.7.5): 100, 250, 500 y 1000 y 40, 60, 80, 100 respectivamente (figura 38).

El dispositivo no presentó un efecto de modulación de corriente con todos los anchos y largos de canal de los contactos, por lo que únicamente se presentan las gráficas de mejor respuesta. En la figura 52 (a) se muestran la familia de curvas y curva de transferencia (figura 52 b) de L40 y W250, en ambas graficas puede verse que hubo un comportamiento de transistor. En la gráfica de familia de curvas se observa la modulación de la corriente y la saturación del transistor alrededor de 5 V. Puede también notarse que a bajos voltajes de polarización de la compuerta (0V y 1.5V) no se observa un incremento significativo en la corriente I_{Drain} . Es hasta que el voltaje de polarización sobrepasa el voltaje umbral que se observa un aumento en la corriente I_{Drain} . De la curva de transferencia se puede notar la razón de corriente de encendido y apagado que fue de 6 órdenes de magnitud (10^6) y el ajuste lineal que se hizo para obtener los parámetros de movilidad, la cual fue de $5.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y voltaje umbral de 0.8 V.



Mobilidad (μ) $5.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Voltaje Umbral (V_{T}) 0.8 V
 $I_{\text{ON/OFF}} 10^6$

Figura 52. a) Familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_CdS_CBD con largos y anchos de canal de L40 y W250

En la figura 53 se presentan la familia de curvas y curva de transferencia del mismo dispositivo (S1A1_CdS_CBD) pero con los contactos de longitud y ancho de canal 40 y 1000, respectivamente.

Puede notarse de la familia de curvas (figura 53 a), que a medida que se aumenta V_D la I_D incrementa también hasta mantenerse lineal, esta relación lineal I-V se observa alrededor de 5 V. De la curva de transferencia (figura 53 b) puede verse el nivel de corriente de encendido y apagado que presento 5 órdenes de magnitud (10^5), la movilidad fue de $11.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y el V_T de 1 V.

Otro dispositivo fabricado fue S1A1_CdS_PCBD. En la figura 54 se muestran las gráficas obtenidas de la medición en los contactos L60 W250, de este transistor. Se presenta la familia de curvas en la figura 54 (a), donde se observa que el voltaje de saturación del transistor fue alrededor de 5 V. Se muestra también la curva de transferencia en la figura 54 (b), de la cual se obtuvo el voltaje umbral por medio del ajuste lineal, éste fue un valor muy bajo; 0.3 V. También fue calculada la movilidad; $12.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y la razón de encendido y apagado que resulto ser de 5 órdenes de magnitud (10^5).

Los resultados del dispositivo S1A1_ZnO se presentan en la figura 45. En la familia de curvas (figura 55 a) se puede notar la relación lineal I-V que se observa alrededor de 10 V, esta saturación del transistor ocurrió a voltajes mayores que los obtenidos en los transistores con CdS como semiconductor. De la curva de transferencia (figura 55 b) se obtuvieron los parámetros de V_T , I_{on}/I_{off} y μ que fueron de 1.8 V, 10^2 y $12.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ respectivamente.

En la figura 56 se muestran: a) la familia de curvas y b) la curva de transferencia, obtenidas del dispositivo S4A1_ZnO. El voltaje de saturación del transistor fue el mismo (10 V) que para el dispositivo S1A1_ZnO. En la curva de transferencia se observa el ajuste para el cálculo del V_T : **1.7 V** y μ : **$8.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$** , la razón de la corriente de encendido y apagado fue del mismo orden (**10^2**) que para S1A1_ZnO.

Por último fueron analizados los transistores elaborados con IGZO como semiconductor. La figura 57a) muestra la familia de curvas del dispositivo S1A1_IGZO, de la cual se puede notar la modulación de la corriente, debido a la saturación del transistor a voltajes alrededor de 10 volts. De la curva de transferencia del mismo dispositivo se observa I_{on}/I_{off} : **10^7** , así como también el ajuste lineal realizado para obtener los parámetros de movilidad y voltaje umbral. **$2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 0.6 V**, respectivamente. En el caso del dispositivo S4A1_IGZO, la familia de curvas y curva de transferencia se muestran en la figura 58 a) y b)

respectivamente. Los parámetros obtenidos de la curva de transferencia fueron: $\mu = 0.49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = 1.4 \text{ V}$, $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}} = 10^3$.

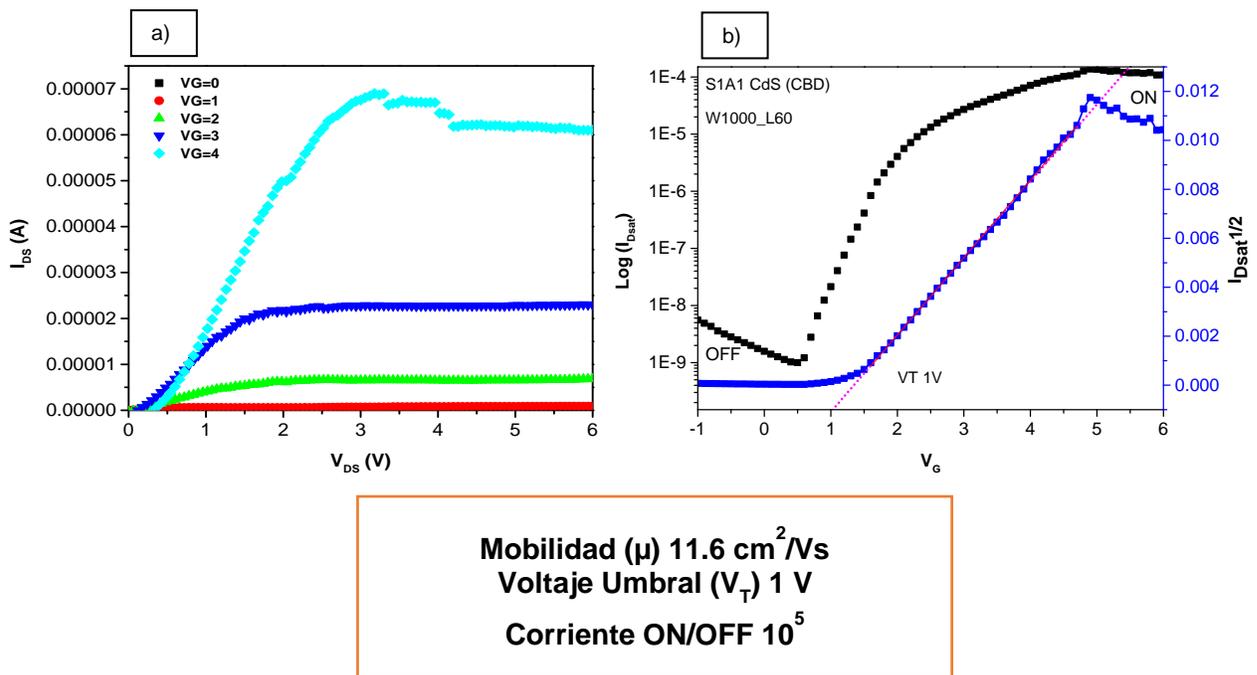


Figura 53 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_CdS_CBD con largos y anchos de canal de L60 y W1000.

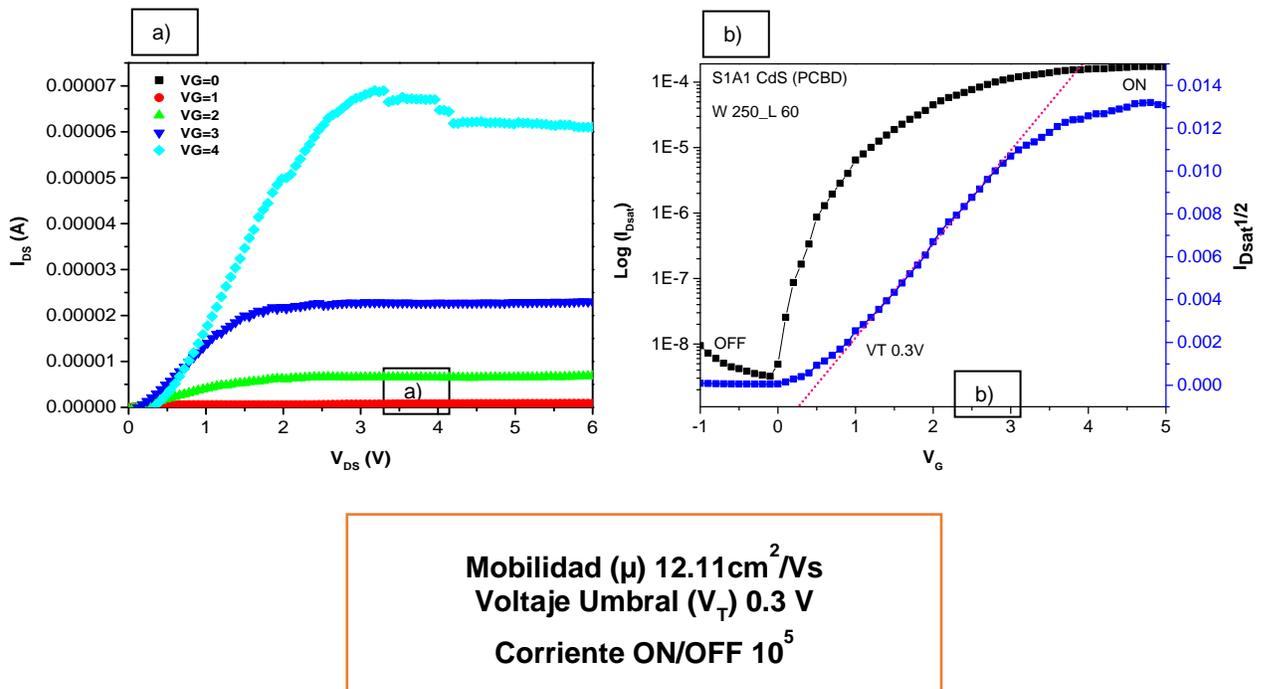
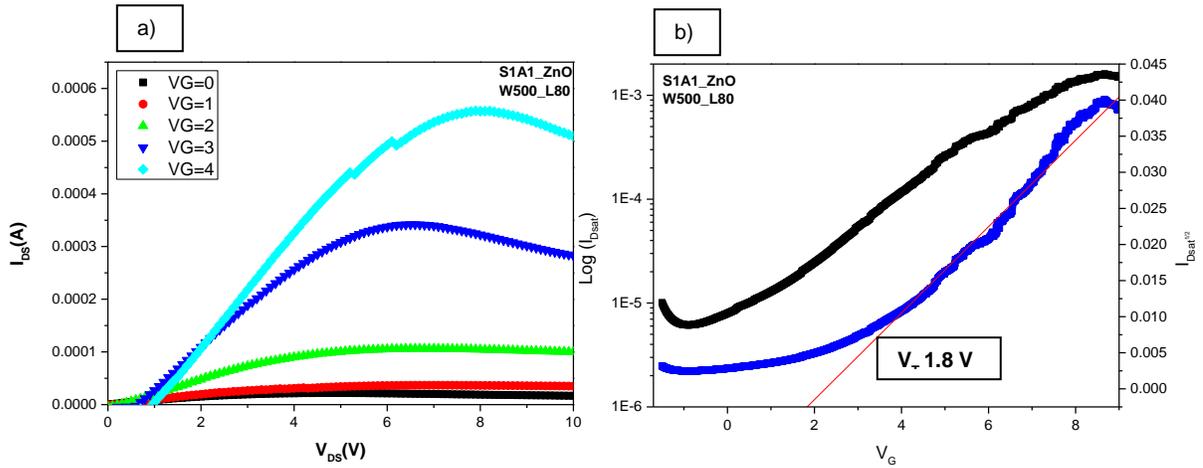
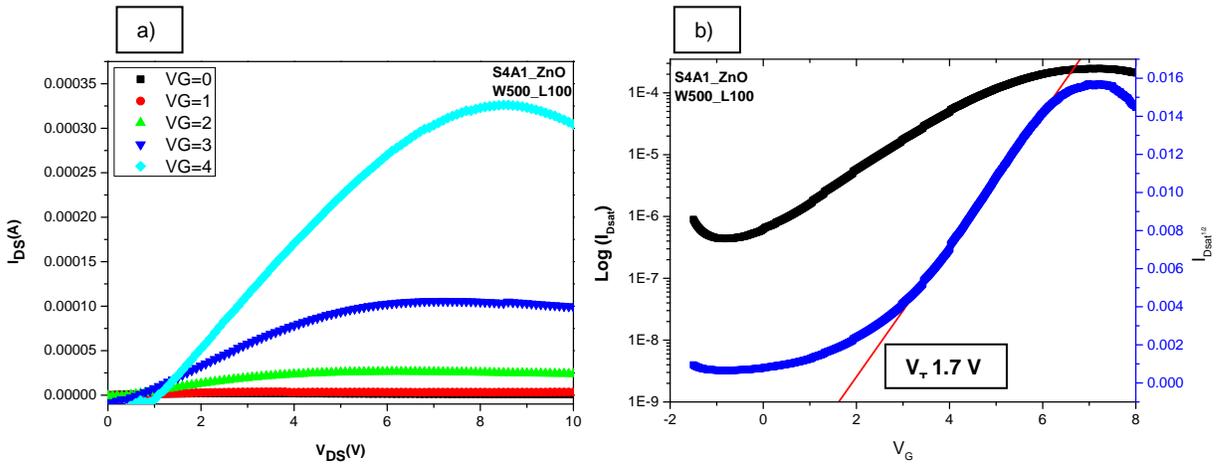


Figura 54 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_CdS_PCBD con largos y anchos de canal de L60 y W250.



Mobilidad (μ) $12.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Voltaje Umbral (V_T) 1.8 V
Corriente ON/OFF 10^2

Figura 55 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_ZnO con largos y anchos de canal de L80 y W500.



Mobilidad (μ) $8.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Voltaje Umbral (V_T) 1.7 V
Corriente ON/OFF 10^2

Figura 56 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S4A1_ZnO con largos y anchos de canal de L100 y W500.

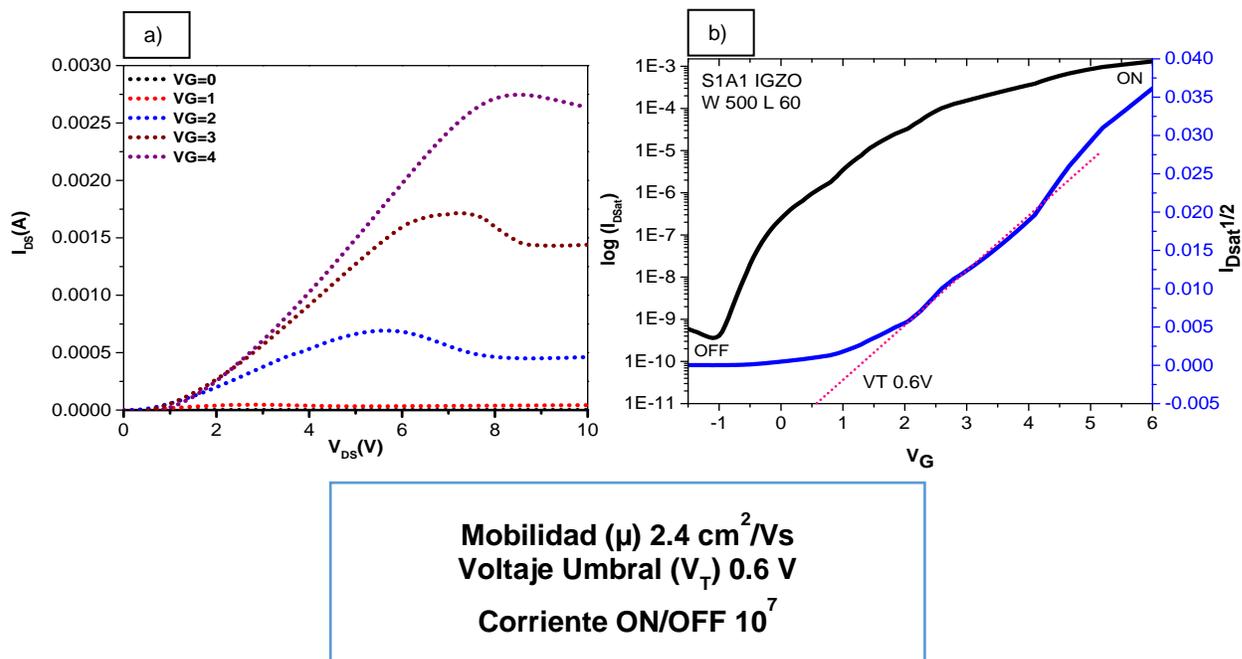


Figura 57 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S1A1_IGZO con anchos y largos de L60 y W500.

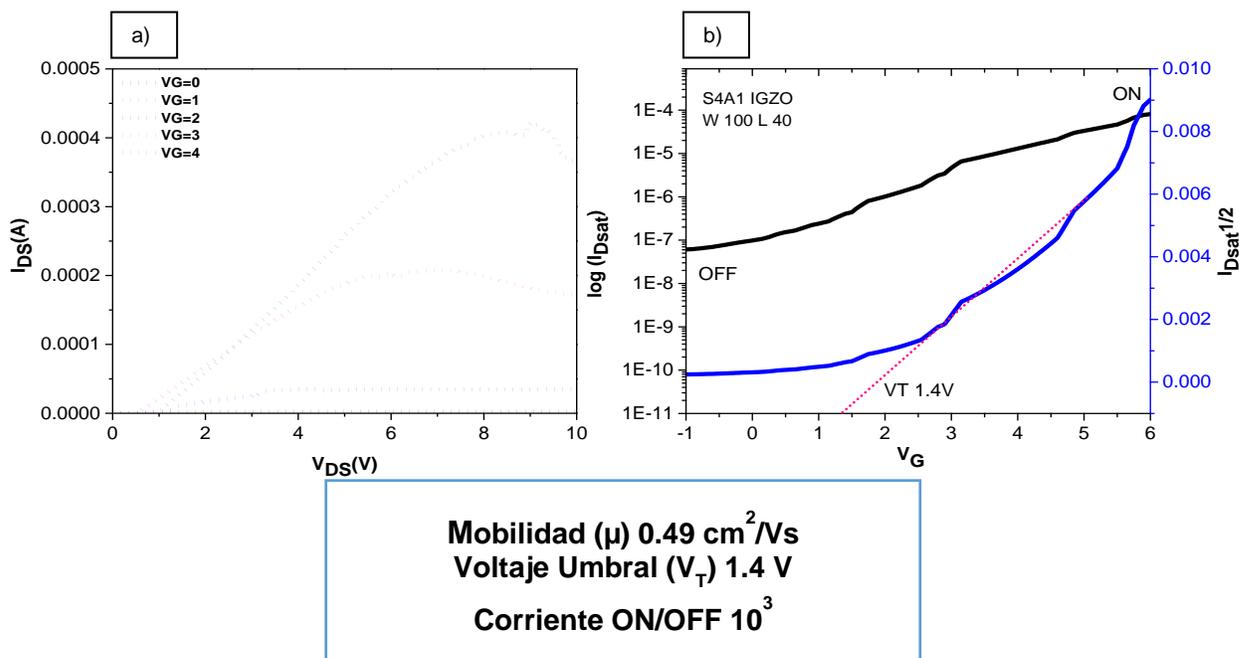


Figura 58 a) familia de curvas y b) curva de transferencia del dispositivo S4A1_IGZO con anchos y largos de L40 y W100.

En la tabla 10 se presenta un resumen de los parámetros calculados de cada uno de los dispositivos elaborados y que presentaron mejor respuesta con los diferentes dieléctricos y semiconductores. Los dispositivos que presentaron valores de movilidad más grande, fueron **S1A1_ZnO**, **S1A1_CdS_PCBD** y **S1A1_CdS_CBD**, así como también un voltaje umbral bajo. Sin embargo en el caso de **S1A1_ZnO**, que posee la movilidad más grande, también presenta una razón de encendido y apagado de solo dos órdenes de magnitud al igual que el dispositivo **S4A1_ZnO**, pero éste presentó una movilidad más baja y un voltaje umbral menor. Comparando con los trabajos de Young Bum Yoo y col., quienes prepararon dispositivos TFT con HfO_2 como dieléctrico y ZnO como semiconductor, obtuvieron movilidades de $1.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y un voltaje umbral de 5.87 [61]. Como puede notarse, la movilidad que reportan es menor a la obtenida en el presente trabajo y el voltaje umbral es mayor. Recordando lo abordado en el apartado 2.7.6, la movilidad refleja la eficiencia del transporte del portador de carga a través de la capa semiconductor. Por otro lado los transistores fabricados con CdS como semiconductor y depositado por CBD y PCBD, presentaron voltaje umbral muy bajo, éste es el potencial al cual la corriente del canal comienza a fluir debido a la acumulación de carga inducida por el campo en la interface dieléctrico/semiconductor. Y finalmente presentaron una relación de encendido y apagado de 5 y 6 órdenes de magnitud, se abordó también en el apartado 2.7.6 que mientras más grande sea esta diferencia, menor será la corriente de fuga y por lo tanto la disipación de potencia durante el estado de desconexión (apagado). Es por ello que la razón de encendido y apagado de TFTs representa la idealidad de la característica de conmutación electrónica y normalmente el valor deseable es de 10^6 o mayor [39-40]. Para el caso de los TFTs fabricados con IGZO como semiconductor, presentaron movilidades un poco bajas, la movilidad reportada para IGZO es de $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [39]. Pero para el dispositivo **S1A1_IGZO** presentó un valor de V_T de 0.6 y I_{ON}/I_{OFF} de 10^7 .

En general, los dispositivos mostraron un comportamiento de transistor e incluso buenos valores de movilidad, voltaje umbral y razón de encendido y apagado. A pesar de que en el caso de los dispositivos con CdS como semiconductor, fueron fabricados totalmente en solución (a excepción de los contactos). Cabe mencionar, que en todos los TFTs analizados, presentaron mejor respuesta los que estaban configurados con el dieléctrico S1A1.

Tabla 10 Parámetros de μ , V_T , I_{ON}/I_{OFF} obtenidos de los diferentes dispositivos fabricados.

TFT	L	W	μ (cm^2/Vs)	V_T (V)	I_{ON}/I_{OFF}
S1A1_CdS_CBD	40	250	5.5	0.8	10^6
S1A1_CdS_CBD	60	1000	11.6	1.0	10^5
S1A1_CdS_PCBD	60	250	12.6	0.3	10^5
S1A1_ZnO	80	500	12.8	1.8	10^2
S4A1_ZnO	100	500	8.5	1.7	10^2
S1A1_IGZO	60	500	2.4	0.6	10^7
S4A1_IGZO	40	100	0.49	1.4	10^3

5. Conclusiones.

Las películas híbridas obtenidas de PMMA-ZrO₂-HfO₂, son lisas y con alta transparencia (~90%) en el rango espectral visible. Estos altos valores de transparencia son un fuerte indicador de la homogeneidad que presentan las películas.

Se pudo determinar mediante los estudios de FTIR y XPS la presencia de grupos característicos tanto de la fase orgánica como inorgánica, que confirmaron la formación de PMMA y los óxidos de ZrO₂ y HfO₂.

De las medidas eléctricas de las estructuras MIM, la película S4A1 mostro los valores de capacitancias más altos, una constante dieléctrica mayor y una menor densidad de corriente de fuga en comparación con la película S1A1. Sin embargo, ambas películas presentaron constantes dieléctricas mayores a las del SiO₂ y a la del componente orgánico PMMA. Por lo que son excelentes candidatos para su implementación como dieléctrico de compuerta en dispositivos electrónicos.

Finalmente se puede mencionar que fue posible la fabricación de TFTs híbridos transparentes, funcionales y a baja temperatura de procesamiento, incluso fue posible fabricar transistores completamente en solución, en el caso de CdS por PCBD y CBD. Los resultados obtenidos, sugieren que los dieléctricos híbridos orgánico-inorgánicos procesados en solución, podrían ser utilizados para procesamiento a baja temperatura, bajo costo de TFTs de alto rendimiento.

6. ANEXOS

Anexo 1.

En el apartado 3.1.2, se presenta la tabla 4, donde se muestran las relaciones molares sobre las cuales se trabajó para las caracterizaciones de los híbridos, pero previo a esas relaciones molares, se experimentó variando la molaridad de cada elemento que compone el material híbrido. En un inicio fue complicado poder mezclar ambos óxidos (ZrO_2-HfO_2), y a su vez mezclar estos con la parte orgánica, por esta razón es que se sintetizaron 16 series de soluciones híbridas, quedando las relaciones molares como se muestra en la tabla 11. Estas soluciones se depositaron sobre vidrio sodocálcico y sobre vidrio-ITO, para realizar la caracterización de UV-VIS y las caracterizaciones eléctricas (C-V, I-V), respectivamente. El criterio que se tomó para elegir únicamente cuatro series (tabla 4, apartado 3.1.2) y continuar con las demás caracterizaciones, así como para fabricar los dispositivos electrónicos, fueron:

- ✚ Que las películas fueran homogéneas y transparentes a simple vista
- ✚ Los resultados de la caracterización óptica y la eléctrica.

Quedando así las series S1A1, S2A1, S3A1, S4A1 que fueron las que mostraron mejor respuesta óptica y eléctrica.

Tabla 11 Relaciones molares de las soluciones híbridas, variando la molaridad de cada compuesto.

Serie 1				
A1		A2	A3	A4
Comp.	R.M.	R.M.	R.M.	R.M.
ZrCl ₄	1	1	1	1
HfCl ₄	1	1	1	1
GPTMS	1	1	2	2
PMMA	1	4	1	4

Serie 2				
A1		A2	A3	A4
Comp.	R.M.	R.M.	R.M.	R.M.
ZrCl ₄	2	2	2	2
HfCl ₄	1	1	1	1
GPTMS	1	1	2	2
PMMA	1	4	1	4

Serie 3				
A1		A2	A3	A4
Comp.	R.M.	R.M.	R.M.	R.M.
ZrCl ₄	4	4	4	4
HfCl ₄	1	1	1	1
GPTMS	1	1	2	2
PMMA	1	4	1	4

Serie 4				
A1		A2	A3	A4
Comp.	R.M.	R.M.	R.M.	R.M.
ZrCl ₄	8	8	8	8
HfCl ₄	1	1	1	1
GPTMS	1	1	2	2
PMMA	1	4	1	4

7. Referencias.

1. M.F. Ashby, Y.J.M. Bréchet (2003). Designing hybrid materials. *Acta Materialia*, 51, 5801–5821.
2. C. Sanchez y F. Ribot (1994). *J. Mater. Chem.*, 8, 1007–1047.
3. H. Schmidt (1985). New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, 681-691.
4. Hao-Hsin Huang, Bruce Orler, and Garth L. Wilkes (1985). Ceramers: Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species with Inorganic Glasses by a Sol-Gel Process 2. Effect of Acid Content on the Final Properties. *Polymer Bulletin*, 14, 557-564.
5. Hao-Hsin Huang, Bruce Orler, and Garth L. Wilkes (1987). Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses. 3. Effect of Acid Content, Tetraethoxysilane Content, and Molecular Weight of Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 20, 1322-1330.
6. M. Sánchez del Río, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J.-C. Dran, *Spectrochim* (2004). *Acta*, Part B, 59, 1619 – 1625.
7. Pedro Gómez-Romero and Clement Sanchez (2005). Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials. *New Journal Chemistry*, 29, 57–58.
8. C. Sanchez, G. J. d. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer and V. Cabuil (2001). Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chemistry of Materials*, 13, 3061-3083.
9. C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville y M. Popall (2005). *Journal of Materials Chemistry*, 35-36, 3559–3592.
10. John D. Mackenzie, J. (2003). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 23–27 20.
11. Karl-Heinz Haas, In: H. S. Nalwa (Ed.) *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites Vol. 1: Hybrid Materials*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, (2003) 207–230.
12. M.D. Morales-Acosta, M.A. Quevedo-López, H. N. Alshareef, B. Gnade, R. Ramírez-Bon (2010). Dielectric properties of PMMA-SiO₂ hybrid films. *Materials Science Forum*, 644, 25-28.
13. M.D. Morales-Acosta, C.G. Alvarado-Beltrán, M.A. Quevedo-López, B.E. Gnade, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon (2013). Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO₂ hybrid films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 362, 124-135.
14. M. D. Morales-Acosta, M. A. Quevedo-López, Bruce E. Gnade, R. Ramírez-Bon (2011). PMMA-SiO₂ organic–inorganic hybrid films: determination of dielectric characteristics. *J Sol-Gel Sci Technol*, 58, 218–224.

15. Jeffrey Brinker, C., & Scherer, G. W. (1990). SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing. San Diego: Academic Press.
16. P. Proposito, M. Casalboni, In: H. S. Nalwa (Ed.) (2003). Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites Vol. 1: Hybrid Materials, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 83–20.
17. J.D. Wright y N.A.J.M. Sommerdijk (2001). Sol-Gel materials chemistry and applications, Advanced Chemistry Texts. CRC Press, 15–50.
18. P. Yimsiria, M.R. Mackley (2006). Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. Chemical Engineering Science 61, 3496–3505.
19. Ronald G. Larson Timothy J. Rehg (1997). Liquid Film Coating. Spin Coating. 709-734.
20. Bae, E. J., Kang, Y. H., Han, M., Lee, C., & Cho, S. Y. (2014). Soluble oxide gate dielectrics prepared using the self-combustion reaction for high-performance thin-film transistors. Journal of Materials Chemistry C, 2(28), 5695–5703.
21. M. Zaharescu, V.S. Teodorescu, M. Gartner, M.G. Blanchin, A. Barau, M. Anastasescu (2008). Correlation between the method of preparation and the properties of the sol–gel HfO₂ thin film. Journal of Non-Crystalline Solids 354, 409–415.
22. Z. J. Wang, T. Kumagaia, H. Kokawaa, J. Tsuaurb, M. Ichikib, R. Maeda (2005). Crystalline phases, microstructures and electrical properties of hafnium oxide films deposited by sol–gel method. Journal of Crystal Growth 281, 452–457.
23. Zhu, L., Gao, Y., Li, X., Sun, X. W., & Zhang, J. (2014). Development of high-k hafnium–aluminum oxide dielectric films using sol–gel process. Journal of Materials Research, 29, 1620–1625.
24. Xinyuan Zhao, David Vanderbilt (2002). First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide. Physical review B, volume 65, 233106
25. Young-geun Ha, Sunho Jeong, Jinsong Wu, Myung-Gil Kim, Vinayak P. Dravid, Antonio Facchetti, y Tobin J. Marks (2010). Flexible Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors Enabled by Low-Temperature, Ambient Solution-Processable Inorganic/Organic Hybrid Gate Dielectrics. Journal of the American Chemical Society, 132, 17426-17434.
26. Tang, W. M., Helander, M. G., Greiner, M. T., Lu, Z. H., & Ng, W. T. (2012). Effects of Annealing Time on the Performance of OTFT on Glass with ZrO₂ as Gate Dielectric. Active and Passive Electronic Components.
27. Daniel H.C. Chua, W.I. Milne, Z.W. Zhao, B.K. Tay, S.P. Lau, T. Carney, R.G. White (2003). Properties of amorphous ZrOx thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc. Journal of Non-Crystalline Solids 332, 185–189.

28. C. G. Alvarado Beltran, J. L. Almaral Sánchez, R. Ramírez Bon (2015). Synthesis and properties of PMMA-ZrO₂ organic–inorganic hybrid films. *Journal Applied Polymer Science*
29. Davide Carboni, Alessandra Pinna, Luca Malfatti, Plinio Innocenzi (2014). Smart tailoring of the surface chemistry in GPTMS hybrid organic–inorganic films. *NewJ.Chem*, 38,1635.
30. Innocenzi, P., Brusatin, G., & Babonneau, F. (2000). Competitive polymerization between organic and inorganic networks in hybrid materials. *Chemistry of Materials*, 12(12), 3726–3732.
31. Gizdavic-Nikolaidis, M. R., Edmonds, N. R., Bolt, C. J., & Easteal, A. J. (2008). Structure and properties of GPTMS/DETA and GPTMS/EDA hybrid polymers. *Current Applied Physics*, 8(3–4), 300–303.
32. Hu, Y., Zhou, S., & Wu, L. (2009). Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization. *Polymer*, 50(15), 3609–3616.
33. C.G. Alvarado-Beltrán, J.L. Almaral Sánchez², M.A. Quevedo López, R. Ramírez Bon (2015). Dielectric Gate Applications of PMMA-TiO₂ Hybrid Films in ZnO-Based Thin Film Transistors. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 4068 – 4082.
34. M. D. Morales-Acosta, M. A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon (2014). PMMA-SiO₂ hybrid films as gate dielectric for ZnO based thin film transistors. *Materials Chemistry and Physics* 146, 380-388.
35. Markus Tenzplin, Ulrich Wiesnev, and Hans W Spiess (1997). Multinuclear Solid-State-NMR Studies of Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Adv. Mater.*, 9, No 10.
36. R. M Laine. (1992). *Inorganic and organometallic Polymers with Special Properties*. Springer Science & Business, Research Workshop.
37. Rocío Ponce Ortiz, Antonio Facchetti, Tobin J. Marks (2010). High-k Organic, Inorganic and Hybrid Dielectrics for Low-Voltage Organic Field - Effect Transistors. *Chem. Rev.*, 110, 205–239.
38. Fernando Garibay Martínez (2016). Síntesis y caracterización de recubrimientos híbridos del sistema PMMA-ZrO₂ (tesis de maestría). Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Querétaro, Qro.]
39. Stuart R. Thomas, W. Pichaya Pattanasattayavongw Y Thomas D. Anthopoulos (2013). Solution-processable metal oxide semiconductors for thin-film transistor Applications. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 6910.
40. .
41. Tony Owen (2000). *Fundamentos de la Espectroscopía UV-visible moderna*. Agilent technologies, Alemania, 5980-1397.
42. Skoog, Holl. (2001). *Principios de análisis instrumental*, 5ta edición. McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A. U.

43. M. Bass (1995). The measurements of transmission, absorption, emission, and reflection. Handbook of optics Volumen II, McGraw-Hill, pp. 25.3-25.8
44. John F. Watts, John Wolstenholme (2003). An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, London.
45. J.J. Yu, Q. Fang, J.-Y. Zhang, Z.M. Wang, I.W. Boyd (2003). Hafnium oxide layers derived by photo-assisted sol-gel processing. Applied Surface Science 208-209, 676-681.
46. Z. J. Wang & T. Kumagai & H. Kokawa & M., M. Ichiki & R. Maeda (2008). Preparation of hafnium oxide thin films by sol-gel method. J Electroceram, 21, 499-502.
47. Kornelius Tetznera, Kurt A. Schroder, Karlheinz Bock (2014). Photonic curing of sol-gel derived HfO₂ dielectrics for organic field-effect transistors. Kornelius. Ceramics International, 40, 15753-15761.
48. David Ezequiel Guzmán Caballero (2013). Depósito y caracterización de materiales híbridos TiO₂-SiO₂-PMMA (tesis de maestría). Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Querétaro, Qro.
49. S.R. Hufstein, G. War Field (1965). Physical limitations on the frequency response of a semiconductor Surface inversion layer, solid state electron. 8, 321-341.
50. J. MacKenzie y D. Ulrich. (1990). Sol-gel optics, present status and future trends. Sol-gel optics, 1328(2), 2-13.
51. D. A. Neumayer, E. Cartier (2011). Materials characterization of ZrO₂-SiO₂ and HfO₂-SiO₂ binary oxides deposited by chemical solution deposition. Journal of Applied Physics 90, 1801.
52. Kyu-Hyeon Lee and Sang-Hoon Rhee (2009). The mechanical properties and bioactivity of poly(methyl methacrylate)/SiO₂-CaO nanocomposite. Biomaterials, 30, 3444-3449.
53. S. J. Wang, P. C. Lim, and A. C. H. Huan, C. L. Liu, J. W. Chai, S. Y. Chow, and J. S. Pan, Q. Li and C. K. Ong (2003). Reaction of SiO₂ with hafnium oxide in low oxygen pressure. Applied Physics Letters, volume 82, number 13.
54. Davide Barreca, Andrian Milanov, Roland A. Fischer, Anjana Devi, Eugenio Tondello (2009). Hafnium oxide thin film grown by ALD: An XPS study. Surface Science Spectra, Vol. 14, 2007.
55. Siew Fong Choy, Vanissa Sei Wei Lim, R. Gopalakrishnan, Alastair Trigg, Lakshmi Kanta Bera, Shajan Matthew, N. Balasubramanian, Moon-Sig Joo, Byung-Jin Cho, Chia Ching Yeo (2003). Characterization of Hafnium Oxide Thin Films Prepared By MOCVD. AIP Conference Proceedings 683, 176.
56. A.R. Phani, M. Passacantando, S. Santucci (2007). Synthesis and characterization of hafnium oxide and hafnium aluminate ultra-thin films by a sol-gel spin coating Process. Journal of Non-Crystalline Solids, 353, 663-669.

57. Li, Y. S.; Wong, P. C.; Mitchell, K. A. R. (1995). XPS investigations of the interactions of hydrogen with thin films of zirconium oxide II. Effects of heating a 26 Å thick film after treatment with a hydrogen plasma. *Applied Surface Science* Volume 89, 263-269.
58. Ken Everaerts, Jonathan D. Emery, Deep Jariwala, Hunter J. Karmel, Vinod K. Sangwan, Pradyumna L. Prabhuram, Michael L. Geier, Julian J. McMorrow, Michael J. Bedzyk, Antonio Facchetti, Mark C. Hersam, Tobin J. Marks (2013). Ambient-Processable High Capacitance Hafnia-Organic Self-Assembled Nanodielectrics. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 8926–8939.
59. Alivio, Theodore E. G., De Jesus, Luis R., Dennis Robert V., Jia Ye, Jaye Chernov, Fischer Daniel A., Singiseti Uttam; Banerjee Sarbajit (2015). Atomic Layer Deposition of Hafnium (IV) Oxide on Graphene Oxide: Probing Interfacial Chemistry and Nucleation by using X-ray Absorption and Photoelectron Spectroscopies. *ChemPhysChem.*, Vol. 16,13, Pp 2842.
60. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 Data compiled and evaluated by Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell.
61. Young Bum Yoo, Jee Ho Park, Kuen Ho Lee, Hyun Woo Lee, Kie Moon Song, Se Jong Leec and Hong Koo Baik (2013). Solution-processed high-k HfO₂ gate dielectric processed under softening temperature of polymer substrates. *J. Mater. Chem. C*, 1, 1651.