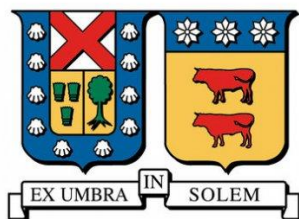


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA
MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
SANTIAGO - CHILE



REACCIONES EN FASE GASEOSA ENTRE
PRECURSORES Y MOLÉCULAS INHIBIDORAS
DURANTE EL PROCESO DE DEPOSICIÓN
SELECTIVA DE CAPA ATÓMICA

CRISTIAN ANDRÉS VIVANCO FAUNES

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PROFESORA GUÍA: DRA. TANIA SANDOVAL
GUÍA CO-REFERENTE: DR. MATÍAS PICUNTUREO

MAYO 2026

CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Reacciones en fase gaseosa entre precursores y moléculas inhibidoras durante el proceso de deposición selectiva de capa atómica

Nombre del candidato(a): Cristian Andrés Vivanco Faunes

Carrera / Grado: Ingeniería civil química

Campus: San Joaquín Departamento: Ingeniería civil química y ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, **Tania Elizabeth Sandoval Salas**, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

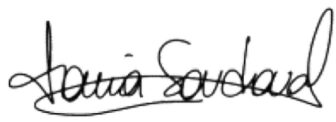
☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 19 de Octubre 2026 Firma: 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 19 de Octubre 2026 Firma: 

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

AGRADECIMIENTOS

Inicialmente, quiero agradecer a la profesora Tania Sandoval, quien me otorgó la oportunidad de poder trabajar junto a ella, una gran mujer dedicada a la academia, quien me ha apoyado en los buenos y malos momentos. A mis compañeros y amigos del Sandoval Nanolab, quienes siempre han estado dispuestos a ayudarme, escucharme o simplemente acompañarme cuando lo he necesitado, especialmente a Benjamín, quien siempre me ha escuchado desde antes de entrar oficialmente al team y me ha guiado en este camino.

A mis amigos de la vida, Nicolás, Igor, Fabián, Luis y Andrés, quienes probablemente jamás han entendido una palabra de lo que les cuento de mi investigación o mi carrera, pero que siempre han estado para entregarme su ánimo o simplemente compañía cuando lo he requerido, sin ustedes, la vida no sería igual. Uno no puede escoger la familia en la que nace, pero sí la que uno forma en el camino, y por lo mismo ustedes siempre serán parte de la mía como mis hermanos.

A los que denomino el *big team*, Sebastián Villablanca, Eduardo Sandoval y Thomas Green, con quien he pasado infiernos juntos, y felizmente los pasaría de nuevo mientras sea con ustedes, gracias por cada momento feliz, y los no tan felices también. También al grupo de “*los chiquillos*” en general, destacando a Andrés Mercado y Sebastián Hernández, quienes siempre han demostrado su lealtad y amistad en cada conversación, en cada momento y cada instancia. Siempre habrá tiempo para el Calabria con ustedes.

Un agradecimiento especial para mi grupo más cercano de la U: Javiera Soto, Antonia Vergara, Barbara Avilés, Catalina Abello, Sebastián Peña, Diego Rojas y Matías Garay por estar desde el principio, en cada momento y hasta el último instante. Con ustedes lo imposible parece posible. Si pudiera escoger otro grupo de amigos, una y mil veces los volvería a escoger a ustedes.

A mi pareja, Amaya, quien ha estado desde el principio conmigo, quien más me ha visto crecer en este camino de la vida y quien más me ha apoyado en cada momento de la carrera. Has visto cada faceta en la que he estado, desde el éxito hasta la desesperación y aun así has decidido quedarte a mi lado. Amaya, te amo eternamente y jamás podré expresar todo lo que siento por ti, desde amor, admiración y un eterno agradecimiento por todo. Quizás no fue amor a primera vista, pero por eso nos vimos una segunda vez en esta vida, y espero que se repita en las siguientes.

A mi hermana, Catalina, quien desde chico ha sido mi ejemplo a seguir, con quien me río, lloro y a quien molestaré por la eternidad. Eres una gran mujer, y aunque seas mi hermana mayor, siempre te protegeré y veré como si fueras menor, porque en verdad quiero lo mejor para ti.

La nani, mi abuela, que siempre anda pendiente de mí aun cuando ando con el peor de los ánimos, quien me cuida y procura que todo quede bien y perfecto para que nunca la pase mal durante el día.

A mi madre, quien día tras día es quien me da ese aliento que necesito para levantarme y comenzar un día con el pie derecho. Espero que podamos cumplir nuestras metas que tantas veces nos hemos comentado para poder celebrar siempre nuestros éxitos juntos.

A mi padre, que me apoya día tras día muchas veces desde la lejanía ¿Por qué? Porque es él quien se esfuerza día tras día para que yo pueda tener lo que tengo, educación, casa y comida. Pocas veces te lo digo, pero siempre estaré enormemente agradecido de ti y ni en 3 vidas podría devolverte todo lo que has hecho por mí.

A mi familia en general, primos, primas, tíos, tías que han estado conmigo ya sea desde una palabra de aliento, una risa o un consejo. Porque, aunque no lo crean, hay pequeños detalles que marcan la diferencia.

A todos ustedes, les agradezco eternamente.

DEDICATORIA

Le quiero dedicar esta memoria a mi pareja, Amaya, a mi hermana, Catalina, a mi abuela, *Nani*, y a mis padres, Luis y Onix, quienes me han apoyado en cada paso de este camino. Sin ustedes, la vida no sería la misma. Los amo.

RESUMEN

La deposición selectiva de capas atómicas (AS-ALD) enfrenta como principal limitación la pérdida de selectividad, fenómeno que reduce la eficiencia del proceso y dificulta su aplicación. Para mejorar la competitividad resulta necesario comprender las causas de estas pérdidas. Entre ellos está la degradación de los materiales, contaminación de la atmósfera y, particularmente, reacciones no deseadas en fase gaseosa entre precursores e inhibidores. En este contexto, el presente trabajo estudia la reactividad entre precursores de titanio, tántalo, silicio y hafnio con diferentes moléculas inhibidoras, utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT) para identificar y evaluar las posibles reacciones químicas.

El análisis consideró la optimización de estructuras y la caracterización de estados de fisisorción, quimisorción, estados de transición y productos, validados mediante frecuencias vibracionales e IRC. Esto permitió construir los perfiles energéticos de cada reacción y distinguir entre los distintos tipos de interacción precursor-inhibidor.

Los resultados muestran que la reactividad depende fuertemente del tipo de precursor. Los precursores que poseen amina tienden a formar complejos más estabilizados y, en varios casos, presentan barreras de activación moderadas, lo que favorece la ocurrencia de reacciones en fase gaseosa. Por el contrario, los precursores clorados, si bien pueden generar coordinaciones intensas, suelen presentar barreras elevadas o productos energéticamente desfavorables, limitando la progresión de la reacción y favoreciendo la conservación del inhibidor y la selectividad del proceso.

En cuanto a los inhibidores, el ácido acético presenta la mayor reactividad, con formación de complejos fuertemente estabilizados y mecanismos accesibles energéticamente. El hexanal, en cambio, muestra una fuerte estabilización electrónica en los complejos coordinados, pero termodinámicamente no es favorable al considerar la energía libre de Gibbs entre 100-550 °C, lo que indica que estas interacciones son penalizadas entrópicamente en fase gaseosa. El DMATMS exhibe un comportamiento más complejo, con rutas de reacción competitivas donde la vía amina resulta generalmente más favorable que la vía metilo, ya sea por una menor barrera de activación como por una mayor estabilidad de los productos.

Desde el punto de vista cinético, la viabilidad de las reacciones no depende únicamente de la estabilidad de los productos, sino de la capacidad del sistema para superar la barrera de activación. Así, aunque un producto sea estable y esté favorecido por la energía libre de Gibbs, una barrera elevada puede impedir que la reacción ocurra en condiciones reales. En cambio, en sistemas que combinan productos más estables con barreras de activación moderadas o bajas, la reacción se favorece, promoviendo la reacción química entre el precursor e inhibidor.

En conjunto, la pérdida de selectividad en AS-ALD se explica por el equilibrio entre efectos termodinámicos, cinéticos y entrópicos. Las combinaciones con interacciones fuertes y barreras accesibles son las más críticas, ya que favorecen reacciones en fase gaseosa que comprometen la selectividad, permitiendo definir criterios prácticos para la selección del par precursor-inhibidor.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1 Nanotecnología.....	7
1.2 Transistores y la ley de Moore.....	8
1.3 Fotolitografía	8
1.4 Proceso de deposición selectiva de capas atómicas (AS-ALD)	9
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivo general	11
2.2 Objetivos secundarios.....	11
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO	12
3.1 Fundamentos de la Deposición selectiva por capa atómica	12
3.1.1 Mecanismo del proceso	12
3.1.2 Pérdida de selectividad	13
3.2 Precursores	14
3.3 Moléculas inhibidoras	14
3.4 Adsorción	14
3.5 Ecuación de Schrödinger.....	15
3.6 Teoría funcional de la densidad (DFT).....	15
3.7 Simulación computacional	17
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA.....	19
4.1 Software: Schrödinger	19
4.2 Elección de precursores e inhibidores.	19
4.3 Selección del nivel de teoría.....	21
4.4 Simulación.....	21
4.5 Benchmark.....	22
4.6 Análisis de los resultados	22
CAPÍTULO 5. RESULTADOS.....	24
5.1 Benchmark.....	24
5.2 Silicio.....	25
5.2.1 BDEAS	25

5.2.2	SiCl ₄	31
5.3	Titanio.....	35
5.3.1	TD MAT	35
5.3.2	TiCl ₄	37
5.4	Hafnio	41
5.4.1	TEMAH.....	41
5.4.2	HfCl ₄	45
5.5	Tántalo.....	49
5.5.1	PD MAT.....	49
5.5.2	TaCl ₅	52
CAPÍTULO 6.	Conclusiones.....	57
CAPÍTULO 7.	Referencias	60
CAPÍTULO 8.	ANEXO	63
8.1	Anexo A: Precursores	63
8.2	Anexo B: Inhibidores	65
8.3	Anexo C: Energías libres de Gibbs.....	66
8.4	Anexo D: Camino energético de las reacciones	76

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1: Transistores del procesador Apple M4. ¹	7
Figura 2: Número de transistores por dispositivo. ³	8
Figura 3: Ilustración del proceso de fotolitografía. ⁴	9
Figura 4: Demostración de un proceso ideal (Figura superior) y un proceso con pérdida de selectividad (Figura inferior). ⁶	10
Figura 5: Ilustración de un proceso AS-ALD. ⁹	12
Figura 6: Crecimiento vs selectividad.	13
Figura 7: Ciclo de etching durante el proceso AS-ALD. ⁶	14
Figura 8: Interfaz de la aplicación Maestro. ²⁰	19
Figura 9: Perfil energético para el sistema TMA + 4-Hidroquinona.	24
Figura 10: Estructuras moleculares de BDEAS y SiCl ₄ .	63
Figura 11: Estructuras moleculares de TDMAT y TiCl ₄ .	63
Figura 12: Estructuras moleculares de TEMAH y HfCl ₄ .	64
Figura 13: Estructuras moleculares de PDMAT y TaCl ₅ .	64
Figura 14: Estructura molecular del ácido acético.	65
Figura 15: Estructura molecular de la etilamina.	65
Figura 16: Estructura molecular del DMATMS.	65
Figura 17: Estructura molecular del hexanal.	65
Figura 18: Pathway de las reacciones entre BDEAS y: Ácido acético, etilamina y Hexanal	76
Figura 19: Pathway de las reacciones entre BDEAS y DMATMS	76
Figura 20: Pathway de las reacciones entre SiCl ₄ y: Ácido acético, etilamina y Hexanal.	77
Figura 21: Pathway de las reacciones entre SiCl ₄ y DMATMS	77
Figura 22: Pathway de las reacciones entre TDMAT y: Ácido acético, etilamina, DMATMS y Hexanal.	78
Figura 23: Pathway de las reacciones entre TiCl ₄ y: Ácido acético, etilamina y Hexanal.	78
Figura 24: Pathway de las reacciones entre TiCl ₄ y DMATMS	79
Figura 25: Pathway de las reacciones entre TEMAH y: Ácido acético, etilamina y Hexanal	79
Figura 26: Pathway de las reacciones entre TEMAH y DMATMS	80
Figura 27: Pathway de las reacciones entre HfCl ₄ y: Ácido acético, etilamina y Hexanal.	80
Figura 28: Pathway de las reacciones entre HfCl ₄ y DMATMS	81
Figura 29: Pathway de las reacciones entre PDMAT y: Ácido acético, etilamina, BDEAS y Hexanal	81
Figura 30: Pathway de las reacciones entre TaCl ₅ y: Ácido acético, etilamina y Hexanal	82
Figura 31: Pathway de las reacciones entre TaCl ₅ y DMATMS	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Precursores a simular en el estudio.....	20
Tabla 2: Moléculas inhibidoras a simular.	20
Tabla 3: Resumen de las energías de adsorción para el sistema BDEAS (kJ/mol).....	25
Tabla 4: Energía de adsorción para el sistema BDEAS + DMATMS (kJ/mol).	27
Tabla 5: Resumen de las energías de adsorción en el sistema SiCl ₄ (kJ/mol).....	31
Tabla 6: Energías de adsorción para el sistema SiCl ₄ + DMATMS (kJ/mol).....	33
Tabla 7: Resumen de las energías de adsorción en el sistema TDMAT (kJ/mol).	35
Tabla 8: Resumen de las energías de adsorción para el sistema TiCl ₄ (kJ/mol).....	37
Tabla 9: Energías de adsorción en el sistema TiCl ₄ + DMATMS (kJ/mol).....	39
Tabla 10: Resumen de energías de adsorción en el sistema TEMAH (kJ/mol).	41
Tabla 11: Resumen de energías de adsorción del sistema TEMAH + DMATMS(kJ/mol).42	
Tabla 12: Resumen de las energías de adsorción para el HfCl ₄ (kJ/mol).....	45
Tabla 13: Energías de adsorción para el sistema HfCl ₄ + DMATMS (kJ/mol).....	46
Tabla 14: Resumen de las energías de adsorción para el PDMAT (kJ/mol).	49
Tabla 15: Resumen energías de adsorción para el TaCl ₅ (kJ/mol).	52
Tabla 16: Energías de adsorción para el sistema TaCl ₅ + DMATMS (kJ/mol).	53
Tabla 17: Energía libre de Gibbs de los precursores entre 100 a 550 (°C).....	66
Tabla 18: Energía libre de Gibbs de los inhibidores entre 100 a 550 (°C)	66
Tabla 19: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del BDEAS con distintos inhibidores	67
Tabla 20: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción de BDEAS a través de las distintas vías de reacción del DMATMS	67
Tabla 21: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema BDEAS	68
Tabla 22: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del SiCl ₄ con distintos inhibidores	68
Tabla 23: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema SiCl ₄	69
Tabla 24: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del TDMAT con distintos inhibidores.....	69
Tabla 25: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema TDMAT	70
Tabla 26: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del TiCl ₄ con distintos inhibidores	70
Tabla 27: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema TiCl ₄	71
Tabla 28: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del TEMAH con distintos inhibidores	72
Tabla 29: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema TEMAH	72

Tabla 30: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del HfCl ₄ con distintos inhibidores	73
Tabla 31: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema HfCl ₄	73
Tabla 32: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del PDMAT con distintos inhibidores	74
Tabla 33: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema PDMAT.....	74
Tabla 34: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del TaCl ₅ con distintos inhibidores.....	75
Tabla 35: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema TaCl ₅	75

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Nanotecnología

En la actualidad, la nanotecnología se ha vuelto una herramienta importante para el desarrollo de nuevas tecnologías. Gracias a esto, se han desarrollado distintos materiales con propiedades útiles en procesos industriales e incluso domésticos. Algunas áreas donde se utilizan son:¹

- Generación y almacenamiento de energía.
- Fabricación de sensores químicos, biológicos o físicos.
- Catalizadores.
- Electrónica.

Actualmente, el área de la electrónica, la que se encarga de elaborar procesadores, memorias y elementos tecnológicos, ha cobrado más relevancia gracias al contexto de la creciente digitalización global, donde se necesitan dispositivos cada vez más potentes y compactos. Hoy en día, las distintas empresas tecnológicas desarrollan y comercializan productos nuevos y más potentes cada año, donde destacan los productos de uso cotidiano como celulares, computadores o Tablet, que buscan facilitar la conexión e interacción del usuario con las herramientas digitales. Además, están los productos de uso industrial, como supercomputadores, procesadores dedicados a inteligencia artificial o servidores, donde su propósito está orientado a aportar a la investigación científica y desarrollo de nuevas tecnologías, incluyendo las mencionadas.

Para poder entender cómo mejoran constantemente las tecnologías, es necesario considerar que la potencia de los elementos electrónicos se basa principalmente en sus chips, los que se componen de transistores (Ver figura 1), un elemento semiconductor de material variable según su uso. Para que los chips puedan ser más potentes, es necesario que integren una mayor cantidad de transistores. Sin embargo, el tamaño de los chips no suele variar entre generaciones, por lo que, la única alternativa, es miniaturizar los transistores y el espacio entre ellos.

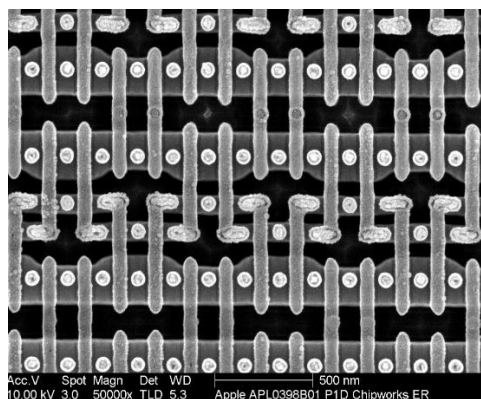


Figura 1: Transistores del procesador Apple M4.²

1.2 Transistores y la ley de Moore

En el año 1965, Gordon Moore, cofundador de Intel, predijo que el número de transistores dentro de un chip se duplicarán cada dos años, permitiendo un aumento de potencia en los dispositivos. Esta predicción se conoce actualmente como la Ley de Moore, que, si bien no es una ley física, ha guiado el desarrollo en la industria de los semiconductores tal como se muestra en la Figura 2.³

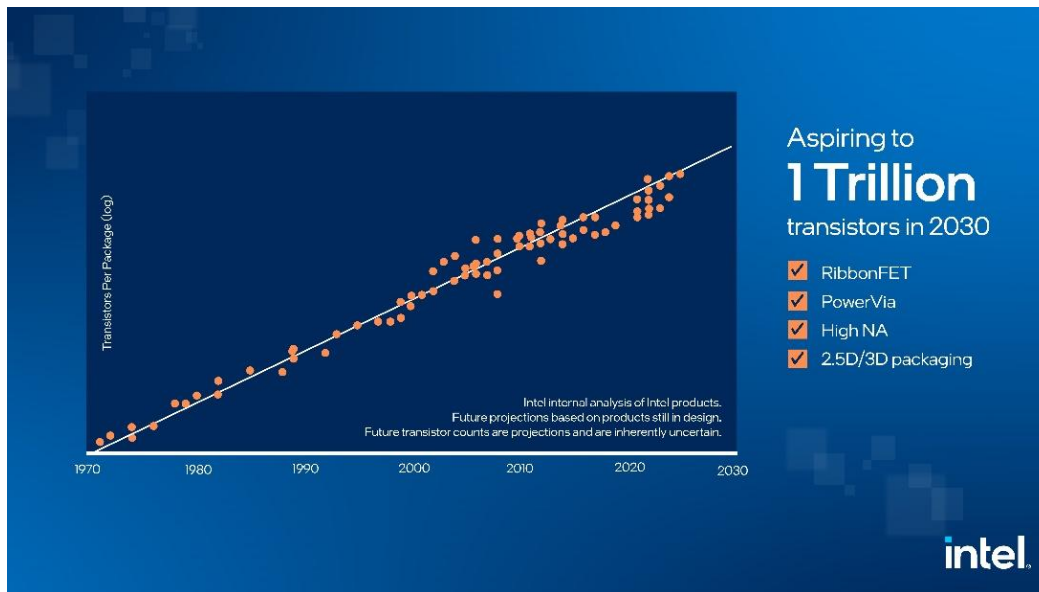


Figura 2: Número de transistores por dispositivo.⁴

El incremento en la cantidad de transistores de un dispositivo no solo implica mayor potencia, sino que, muchas veces también conlleva una mayor eficiencia energética. Sin embargo, para seguir aplicando esta ley es necesario el constante desarrollo y perfeccionamiento de nuevos procesos tecnológicos de fabricación que permitan seguir desarrollando la miniaturización de los transistores.

Actualmente, la industria presenta el desafío de que los procesos convencionales, como la fotolitografía, están empezando a presentar limitaciones físicas y técnicas, lo que dificulta seguir reduciendo el tamaño de los componentes mediante los mismos procesos.

1.3 Fotolitografía

En la actualidad, el proceso más común para crear los transistores se basa en la fotolitografía, un proceso de enfoque “top-down”, es decir, que al sustrato original se le quita material para crear los patrones deseados, como se muestra en la figura 3. Esta técnica se comenzó a implementar en el año 1960. Permite transferir y grabar patrones microscópicos a un sustrato utilizando luz ultravioleta y una máscara que contiene el patrón que se desea traspasar al sustrato.

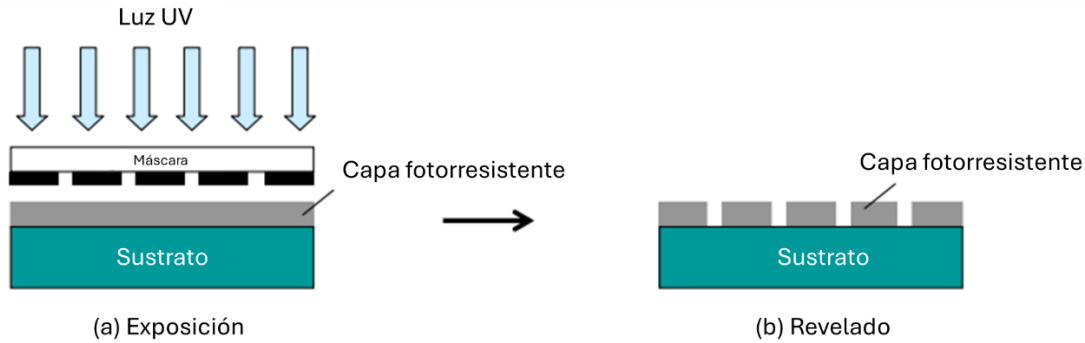


Figura 3: Ilustración del proceso de fotolitografía.⁵

Este proceso posee distintas variaciones, pero el método tradicional consiste en cubrir el sustrato con una máscara que contiene una resina. La máscara contiene el patrón que se quiere grabar, luego, se expone ante luz ultravioleta, la que permite grabar el patrón. Si posteriormente quedan zonas indeseadas, se deben eliminar mediante etching.⁶ Este proceso se realiza en múltiples pasos, repitiendo constantemente la misma etapa, pero con distintas máscaras para cada zona del sustrato.

A lo largo del tiempo, mientras se han ido desarrollando las tecnologías y optimizando los procesos, los fabricantes han logrado reducir el tamaño de los patrones, utilizando longitudes de onda cada vez más cortas, por ejemplo, la luz ultravioleta extrema. No obstante, este método está llegando a su límite por razones físicas y técnicas, como es la difracción de la luz, la complejidad de alinear las capas de los materiales, el costo de los equipos y la aparición de defectos por la precisión requerida durante el proceso.

1.4 Proceso de deposición selectiva de capas atómicas (AS-ALD)

Frente a las limitaciones que tienen los procesos convencionales y tras investigaciones realizadas se ha comenzado a realizar uso de técnicas de deposición atómica, particularmente la Deposición Selectiva de Capas Atómicas o AS-ALD por sus siglas en inglés.

Este proceso permite depositar capas de material a nivel atómico sobre las áreas de interés (zona de crecimiento), evitando la deposición en las zonas no deseadas (zonas de no crecimiento). Esta característica del proceso ofrece una mayor precisión en el espesor de los materiales, una reducción de pasos en la creación de chips y una menor probabilidad de defectos por desalineamiento.⁷

Sin embargo, el proceso también presenta desafíos en su implementación, siendo el principal la pérdida de eficiencia o *selectividad*.⁷ Esto ocurre cuando existe deposición de material en las zonas de no crecimiento, ya sea por degradación de los materiales, descomposición térmica, contaminantes en la zona de trabajo o reacciones químicas colaterales, tal como se

muestra en la Figura 4.⁷ Esto afecta la calidad del producto final, ya sea disminuyendo su rendimiento o generando su pérdida total por cortocircuitos.

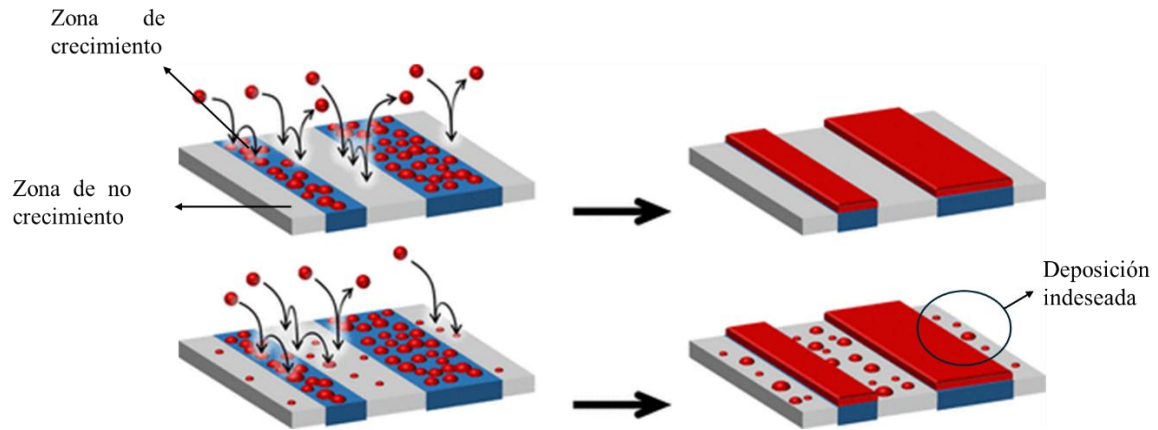


Figura 4: Demostración de un proceso ideal (Figura superior) y un proceso con pérdida de selectividad (Figura inferior).⁷

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- Evaluar las reacciones químicas en fase vapor durante el proceso de Deposición Selectiva de Capa Atómica entre precursores de Titanio, Tántalo, Silicio y Hafnio y las moléculas inhibidoras a través de la teoría funcional de la densidad (DFT).

2.2 Objetivos secundarios

- Obtener las estructuras de mínima energía de los precursores y moléculas inhibidoras.
- Estudiar la termodinámica y los mecanismos de reacción entre los precursores y las moléculas inhibidoras.
- Evaluar la pérdida de selectividad del proceso de Deposición Selectiva de Capa Atómica a través de los resultados teóricos.

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

3.1 Fundamentos de la Deposición selectiva por capa atómica

A diferencia de otros procesos como la fotolitografía, la deposición selectiva por capas atómicas es un proceso avanzado con enfoque bottom-up, es decir, se le adiciona material mediante un precursor con el fin de crear el patrón deseado.⁸ Este proceso permite la deposición controlada de material en regiones específicas de un sustrato, evitando el crecimiento en las zonas no deseadas gracias a la adición de una molécula inhibidora (SMI por sus siglas en inglés) que impide la adición del precursor en dichas zonas. Cuando el proceso es finalizado, el inhibidor se retira. El enfoque de esta técnica facilita la miniaturización de los dispositivos electrónicos, ya que al ser una deposición controlada atómicamente se tiene mayor precisión en la formación de las estructuras.⁷

3.1.1 Mecanismo del proceso

El proceso se realiza en cámaras herméticas donde se pueda controlar tanto la presión, temperatura y la composición de la atmósfera interna. En primer lugar, se posiciona el sustrato al interior de la cámara y se introduce la molécula inhibidora, la cual se adsorbe selectivamente sobre una zona específica del sustrato. Esta zona corresponde al área de no crecimiento, ya que la presencia del inhibidor evita la deposición de material.

Posteriormente, se da inicio a ciclos secuenciales en los que se introduce el precursor, este reacciona únicamente en las zonas no cubiertas por el inhibidor, siendo absorbido químicamente. Una vez que el precursor ha sido absorbido, se agrega un co-reactante, comúnmente agua (H_2O), oxígeno (O_2), ozono (O_3) o alguna fuente de plasma. Este elemento reacciona químicamente con los ligandos del precursor, liberándolos como un subproducto volátil y dejando el átomo metálico enlazado al sustrato en su forma final mediante enlace covalente o iónico-covalente.⁷

Posteriormente, se procede a purgar la cámara mediante gases inertes para eliminar los residuos. En los ciclos siguientes se repite el proceso, con la posibilidad de cambiar el precursor si se requiere utilizar otro material.⁹ Finalmente, cuando no se requieren más ciclos, se eliminan las moléculas inhibidoras mediante tratamiento térmico o químico, lo que dependerá del inhibidor utilizado.

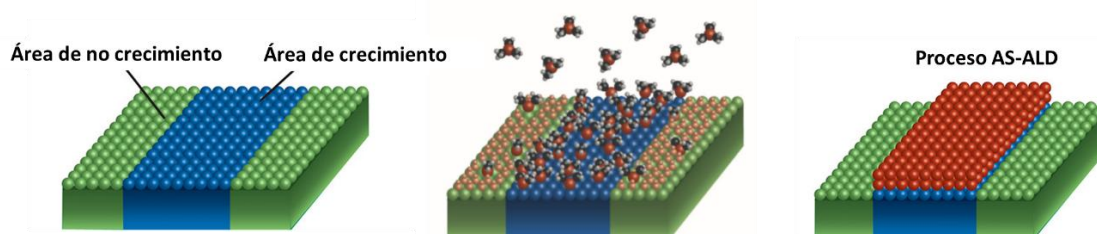


Figura 5: Ilustración de un proceso AS-ALD.¹⁰

3.1.2 Pérdida de selectividad

El proceso posee una pérdida de selectividad, esto ocurre cuando los precursores comienzan a depositarse en las zonas de no crecimiento durante cualquier etapa del proceso, afectando el patrón que se desea crear en el material. Este fenómeno tiene múltiples causas como lo es la descomposición térmica del inhibidor, la acumulación de residuos dentro de la cámara o alteraciones químicas en la superficie por efecto del plasma, gradientes térmicos o adsorción de elementos indeseados.

Otro aspecto que considerar es que también existe pérdida de selectividad al aumentar el número de ciclos en el proceso, tal como se visualiza en la figura 6. Sumado a lo anterior, al tener una mayor cantidad de etapas se acumulan otra serie de efectos secundarios como la difusión superficial de los precursores, la degradación progresiva del inhibidor por mecanismos distintos a los térmicos o reacciones indeseadas en las zonas inhibidas, aumentando la probabilidad de crecimiento fuera de la zona deseada.

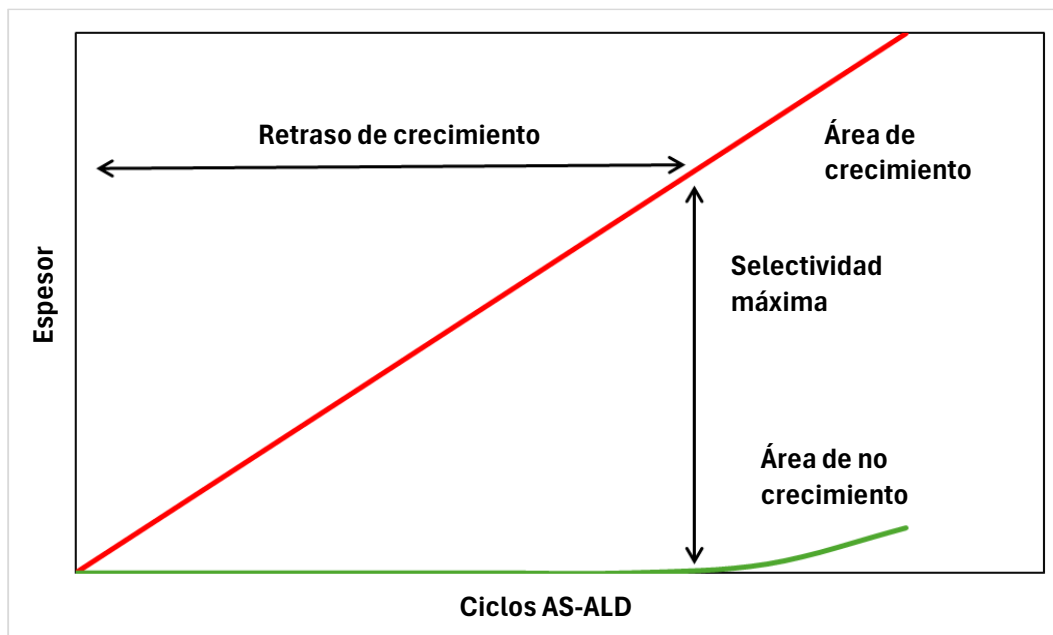


Figura 6: Crecimiento vs selectividad.

Una estrategia para mitigar el efecto de la pérdida de selectividad es incorporar etapas de grabado, etching, ya sea mediante plasma o por medios químicos. Este proceso permite remover selectivamente el material que se haya depositado en las zonas no deseadas, corrigiendo la pérdida de selectividad, tal como se muestra en la figura 7. No obstante, su implementación posee ciertas limitaciones. Si no se controlan los parámetros del proceso, se pueden inducir alteraciones en la superficie del material o inducir reacciones químicas no deseadas. Además, en sustratos de superficies que posean un patrón complejo la remoción puede no ser completamente efectiva.¹¹

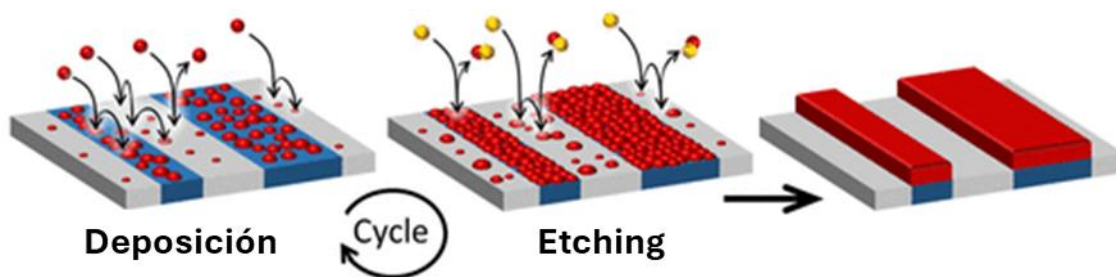


Figura 7: Ciclo de etching durante el proceso AS-ALD.⁷

3.2 Precursores

Los precursores son compuestos metálicos volátiles con ligandos orgánicos o inorgánicos que actúan como estabilizadores de la molécula en fase vapor. Estos compuestos reaccionan con la superficie del sustrato inicialmente mediante adsorción física y posteriormente mediante adsorción química, formando una capa controlada del material deseado. Durante el estudio se investigarán precursores de Tántalo, Titanio, Silicio y Hafnio, cuya reactividad, estabilidad térmica y volatilidad son determinantes a la hora de evaluar la selectividad del proceso AS-ALD.

En cuanto al co-reactante, es un compuesto que se agrega al proceso de forma alternada con el precursor. Este agente completa la reacción superficial con el precursor, eliminando los ligandos como un subproducto residual. Como se mencionó previamente, dependiendo del material deseado, comúnmente se utiliza agua, oxígeno, ozono o alguna fuente de plasma.¹² Cabe recalcar que no serán considerados para efectos de este estudio.

3.3 Moléculas inhibidoras

Las moléculas inhibidoras (SMI) son moléculas orgánicas que poseen grupos funcionales que se adsorben selectivamente sobre regiones del sustrato donde no se desea el crecimiento del precursor, bloqueando temporalmente la deposición del precursor en dicha zona.¹³ Los inhibidores deben cumplir con la condición de ser resistentes térmicamente, a las condiciones químicas de operación, múltiples ciclos del proceso y que posteriormente puedan ser removidos sin alterar el sustrato.

Durante el estudio se investigarán inhibidores representativos del proceso AS-ALD que posean como grupo funcional: ácido carboxílico (-COOH), aminas (-NH₂), silanos y aldehídos (-CHO).

3.4 Adsorción

La adsorción es el fenómeno en el cual los precursores e inhibidores se adhieren a la superficie del sustrato. Dentro de este fenómeno se le denomina adsorbente al sólido en el que ocurre la adsorción, mientras que el elemento adsorbido se le denomina adsorbato.¹⁴ Este proceso lo podemos clasificar de 2 formas; la adsorción física, donde la unión es mediante

interacciones débiles como las fuerzas de Van der Waals y la adsorción química, donde existen interacciones del tipo covalentes, por lo que son uniones fuertes.

3.5 Ecuación de Schrödinger

Para poder estudiar las interacciones moleculares es necesario resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (1)$$

Donde E representa la energía total del sistema, ψ la función de onda y $\hat{H}$ un operador Hamiltoniano que representa la energía total del sistema, que considera la sumatoria de la energía cinética electrónica (T_e), la cual describe el movimiento de los electrones, la energía cinética nuclear ($\hat{T}_n$), que describe el movimiento del núcleo y la interacción núcleo-electrón ($\hat{V}_{en}$), electrón-electrón ($\hat{V}_{ee}$) y núcleo-núcleo ($\hat{V}_{nn}$). Por lo que el Hamiltoniano se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2)$$

Comúnmente, es normal aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual desestima el valor del movimiento electrónico-nuclear. Esto, ya que la masa del núcleo al ser mucho mayor que de los electrones, estos últimos se adaptan de forma instantánea a cualquier posición o movimiento del núcleo.¹⁵ Por lo que el Hamiltoniano finalmente se puede expresar como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3)$$

Sin embargo, en sistemas de múltiples electrones esta ecuación no tiene una solución analítica debido a la complejidad que llevaría resolverla. Por ello, para estudiar sistemas moleculares se tiene que recurrir a otros métodos computacionales, como lo es el DFT

3.6 Teoría funcional de la densidad (DFT)

Para describir el comportamiento electrónico de un sistema molecular es necesario resolver la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, para un sistema complejo, con muchos electrones, la resolución exacta de esta ecuación se vuelve imposible de resolver. Por ello, surge el DFT como una alternativa de la mecánica cuántica que permite estudiar y describir el comportamiento de las interacciones electrónicas de un sistema a partir de la densidad electrónica, haciendo más simple el proceso¹⁶.

Kohn y Sham propusieron una formulación para resolver el problema electrónico mediante un sistema auxiliar de electrones no interactuantes que reproduce la misma densidad que un sistema real. Esta aproximación permite transformar el problema de muchos electrones en un conjunto de ecuaciones para electrones individuales, conocida como ecuación de Kohn-Sham

(Ecuación 4), la cual adiciona las interacciones electrónicas a partir de un potencial efectivo.¹⁷

Ecuación de Kohn-Sham:¹⁷

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (4)$$

Donde:

- $-\frac{1}{2}\nabla^2$: Energía cinética del electrón.
- V_{ext} : Potencial externo.
- V_H : Potencial de Hartree.
- V_{xc} : Potencial de correlación.
- Ψ_i : Orbital de Kohn-Sham.
- ϵ_i : Energía del orbital correspondiente a Ψ_i .

Para utilizar DFT se requiere definir distintos parámetros computacionales, entre ellos el funcional y el basis set.¹⁸ El funcional es una expresión matemática que aproxima la energía del sistema en función de la densidad electrónica. Uno de los parámetros más relevantes es el término de intercambio-correlación, el cual no se conoce de forma exacta y debe ser aproximado. Hay distintos niveles de funcional en base a la complejidad y exactitud de este. En general un funcional más complejo requerirá una mayor capacidad computacional para efectuar los cálculos. A continuación, se muestran los niveles computacionales desde el más simple al más complejo:¹⁹

- LDA (Local Density Approximation / Aproximación de densidad local): Utiliza la densidad local en cada punto del espacio, sin considerar cómo cambia en el entorno cercano a cada punto. Es una aproximación simple y computacionalmente eficiente, pero presenta una precisión limitada. Se recomienda en sistemas homogéneos.
- GGA (Generalized Gradient Approximation / Aproximación del gradiente generalizado): A diferencia del modelo LDA, este considera cómo cambia la densidad electrónica en el entorno cercano a cada punto. Mejora la descripción de sistemas heterogéneos sin un incremento significativo en el costo computacional.
- Meta-GGA: Complementa el modelo GGA al incorporar funciones adicionales como la densidad energética del sistema. Permite obtener un mejor modelo, pero aumenta el costo computacional.
- Hybrid funcional (Funcional híbrido): Este modelo combina DFT con una fracción del método Hartree-Fock. Permite obtener un mejor modelo en cuanto a la precisión de la descripción de enlaces químicos, estados excitados y barreras de reacción. Computacionalmente es más costoso.

Por otro lado, el basis set es un conjunto de funciones matemáticas que se utilizan para representar los orbitales moleculares del sistema. En el contexto de DFT, estas funciones permiten describir la distribución de los electrones en el espacio, y a partir de ella, obtener la densidad electrónica. Existen diferentes niveles de basis set, los cuales al igual que los funcionales, se categorizan según su complejidad y precisión:¹⁹

- Conjuntos mínimos: Es el conjunto más reducido que hay, utiliza un bajo número de funciones gaussianas por orbital. Está diseñado para representar únicamente los orbitales esenciales de cada elemento.
- Conjunto Split-Valence: Incluye funciones adicionales para subdividir los orbitales de valencia en múltiples ecuaciones gaussianas para describir con mayor detalle la forma del orbital.
- Conjuntos polarizados: Añade funciones que permiten modelar el cambio de los orbitales ante la presencia de otros núcleos o campos eléctricos, como ocurre en interacciones intermoleculares.
- Conjuntos difusos: Agrega funciones para poder describir de mejor manera el comportamiento de los electrones más alejados del núcleo, lo que permite estudiar con mayor fiabilidad las interacciones débiles, aniones o enlaces débiles.
- Conjunto de correlación completa: Este basis set presenta una alta precisión gracias a la cantidad de relaciones que posee, siendo ideal para estudios cuantitativos, optimización estructural y comparación con resultados experimentales.

Por lo que finalmente la precisión del cálculo va a variar según el funcional utilizado como del basis set seleccionado, ya que un mayor número de funciones gaussianas permite representar con mayor detalle la densidad electrónica del sistema, aunque con un aumento del costo computacional. En el enfoque Kohn-Sham, la densidad se obtiene a partir de orbitales auxiliares, los que permiten resolver el problema electrónico de forma aproximada mediante un potencial efectivo. Este potencial incorpora la atracción núcleo-electrón, la repulsión electrónica promedio y el término de intercambio-correlación, definido por el funcional utilizado. Para obtener una solución, las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven mediante un ciclo de campo autoconsistente, conocido como SCF (Self-Consistent Field), donde se parte de una densidad inicial, se calcula un nuevo potencial y se obtiene una nueva densidad. Este proceso se repite hasta cumplir con el criterio de convergencia establecido.

3.7 Simulación computacional

Para poder realizar simulaciones de DFT se requiere el uso de software especializado en física cuántica. Existe una gama de programas que se especializan en esta área, pero es imprescindible identificar con qué tipo de sistema se trabaja, como puede ser un sistema periódico donde lo que se podría utilizar es VASP, Quantum ESPRESSO, CP2K, entre otros. Para un sistema molecular podría ser utilizado Gaussian, ORCA, jaguar, etc. También, es necesario considerar la configuración del nivel de teoría requerida, los tipos de análisis a

realizar y las opciones de postprocesamientos disponibles, dado que cada software puede tener sus propias herramientas disponibles. En diversos casos puede ser necesario el uso de más de un solo programa para realizar el estudio, ya sea para procesar cálculos, visualizar resultados o analizarlos.

consideró una molécula modelo para cada grupo funcional: ácido carboxílico, amina, silano y aldehído. Por otro lado, para cada elemento de interés a depositar se seleccionaron dos tipos de precursores: uno clorado y otro nitrogenado (amina-amida). Esta elección permite comparar la estabilidad, reactividad y tipo de interacción con los inhibidores.

A continuación, se muestra una tabla con los precursores a utilizar (Ver anexo A).

Tabla 1: Precursores a simular en el estudio.

Elemento	Molécula depositada	Precursor
Tántalo	Ta ₂ O ₅	PDMAT
		TaCl ₅
Titanio	TiO ₂	TDMAT
		TiCl ₄
Silicio	SiO ₂	BDEAS
		SiCl ₄
Hafnio	HfO ₂	TEMAH
		HfCl ₄

Para el caso de los inhibidores, se utilizará solo uno para cada grupo funcional a estudiar. (Ver anexo B).

Tabla 2: Moléculas inhibidoras a simular.

Grupo funcional	SMI
Acido carboxílico	Ácido acético
Amina	Etilamina
Silano	DMATMS
Aldehído	Hexanal

Con el objetivo de evaluar la interacción entre los precursores y las moléculas inhibidoras seleccionadas, se realizará la simulación de cada precursor con cada inhibidor definidos en las tablas 1 y 2. De esta manera, se analizará de forma sistemática el comportamiento de los distintos precursores frente a inhibidores de distintos grupos funcionales.

4.3 Selección del nivel de teoría

La elección del funcional y el basis set es esencial para garantizar que los resultados obtenidos describan correctamente las reacciones estudiadas. En este estudio se emplea el funcional GGA *PBE* (Perdew-Burke-Ernzerhof), que es ampliamente utilizado en estudios de química inorgánica, organometálica y superficies.²² Permite describir correctamente geometrías de coordinación, interacciones ácido-base de Lewis y sistemas que involucren metales de transición. Adicionalmente, se incorporó la corrección de Grimme D3 con amortiguamiento de Becke-Johnson (D3(BJ)) con el objetivo de describir de manera más precisa interacciones débiles como Van der Waals, las cuales no son descritas correctamente por el funcional *PBE*.²³

Como basis set se escogió el conjunto Def2-SV(P) el cual ha sido optimizado para describir distintos materiales como metales de transición y elementos pesados que se caracterizan por su alto número atómico y elevada densidad electrónica, como el *Hf* y el *Ta*. Este basis set es del tipo doble-zeta con funciones de polarización, lo que permite describir correctamente la deformación electrónica asociada a los enlaces coordinativos, interacciones covalentes y transferencia protónica.²⁴ La combinación del funcional *PBE*-D3(BJ) con este conjunto proporciona un nivel de teoría preciso computacionalmente y a un costo moderado.

La elección de esta metodología se basa en un estudio previo que analiza la interacción entre trimetilaluminio (TMA) e inhibidores de diversos grupos funcionales, donde se utiliza el funcional *PBE* y el basis set Def2-SV(P) (Ver punto 4.5).²⁵ Sin embargo, no utilizó corrección de dispersión, por lo que en el presente estudio se buscó incorporarla con el objetivo de aumentar la precisión en la descripción de los sistemas estudiados. Es particularmente relevante ya que se simularán moléculas más complejas que el TMA, por lo que se busca mantener la coherencia metodológica con la literatura.

4.4 Simulación

La simulación se desarrolla siguiendo una secuencia metodológica definida, para asegurar la reproducibilidad y la fiabilidad de los resultados obtenidos. En primer lugar, se realiza la optimización geométrica del precursor e inhibidor y de los posibles productos de manera independiente, con el fin de obtener sus estructuras de mínima energía. Este procedimiento minimiza la energía mediante el ajuste iterativo de las coordenadas atómicas, basado en el cálculo del gradiente energético hasta cumplir el criterio de convergencia establecido de una energía SCF $< 5 \cdot 10^{-5}$ Hartree y gradiente RMS $< 5 \cdot 10^{-6}$ Hartree/Bohr

Una vez obtenidas las geometrías optimizadas de ambas moléculas, se construye un sistema precursor-inhibidor posicionando el grupo funcional del inhibidor orientado hacia el centro metálico del precursor. Este complejo se somete nuevamente a una optimización geométrica para identificar el mínimo local asociado a una interacción débil que se asocia al estado de fisisorción, que se caracteriza por distancias atómicas relativamente largas (~ 3.0 a ~ 4.0 Å) y ausencia de enlaces covalentes.

Posteriormente, a la estructura obtenida se le realiza un escaneo de coordenadas relajado (relaxed coordinate scan) en el cual se acercan de forma controlada el precursor y el inhibidor, reduciendo progresivamente la distancia entre ellos mientras el resto de la estructura se optimiza automáticamente. Esto permite analizar cómo cambia la energía del sistema durante la aproximación molecular y detectar si existe la formación de interacciones fuertes o la presencia de una barrera energética. A partir del perfil energético obtenido en el scan, se selecciona la estructura correspondiente al mínimo de energía y se reoptimiza sin restricciones, con el fin de obtener el estado asociado a la quimisorción, la que luego se utiliza como geometría inicial para buscar el estado de transición.

Sobre la última geometría se aplica la herramienta “Transition State Search”, cuyo objetivo es localizar un punto silla de primer orden, es decir, que corresponde al estado intermedio entre reactivos y productos. Esto se valida mediante un análisis de frecuencias, verificando la presencia de una única frecuencia imaginaria y mediante la coordenada de reacción intrínseca (IRC), con el fin de confirmar que dicha estructura conecta correctamente los reactivos con los productos. Para la fisisorción y la quimisorción también se verifica su estado de mínima energía a través del cálculo de la frecuencia vibracional.

En los casos donde no existe un máximo energético definido y la búsqueda del estado de transición no convergen, el proceso se interpreta como un mecanismo con una barrera despreciable (Barrierless). Por lo que se aprecia una coordinación directa entre el inhibidor y el precursor.

4.5 Benchmark

Para validar la metodología empleada y asegurar la fiabilidad de los resultados que se obtendrán en los sistemas de tántalo, titanio, silicio y hafnio, se realizó un Benchmark utilizando el sistema de trimetilaluminio (TMA) e hidroquinona. Este sistema ha sido previamente estudiado y reportado en la literatura en el contexto de procesos AS-ALD, por lo que es una referencia adecuada para la comparación.²⁵

4.6 Análisis de los resultados

Para cada combinación precursor-inhibidor se optimizaron las geometrías de las moléculas con el fin de calcular las energías de adsorción y la energía libre de Gibbs a 50 mTorr y temperatura entre 100 a 550 °C. Para el análisis termodinámico se consideró principalmente

la diferencia de energía libre de Gibbs entre productos y reactivos para determinar si la reacción presenta una tendencia favorable energéticamente.

Para calcular la energía de adsorción se usó la ecuación (5) para cada etapa de la reacción, lo cual permite identificar la estabilidad de la interacción entre el precursor e inhibidor en cada una de estas.

$$E_{Ads} = E_{complejo} - (E_{precursor} + E_{inhibidor}) \quad (5)$$

Donde E_{Ads} corresponde a la energía de adsorción, $E_{complejo}$ a la energía del sistema en la etapa correspondiente (Fisisorción, quimisorción, TS o productos) y $E_{precursor/Inhibidor}$ es la energía de cada molécula aislada. Donde valores negativos de E_{Ads} indican una interacción favorable.

Las estructuras optimizadas de fisisorción, quimisorción y productos son validados mediante análisis vibracional, verificando la ausencia de frecuencias imaginarias y confirmando que corresponde a mínimos locales de energía. En el caso del estado de transición se exige la presencia de una única frecuencia imaginaria asociada a la reactividad del proceso.

Para el estado de transición, además de asegurar su único valor imaginario, se le realiza un análisis IRC, verificando que el TS conecte efectivamente el camino entre reactivos y productos. Finalmente se analizaron las distancias interatómicas clave en cada paso de la reacción.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

En primer lugar, se incluye el benchmark empleado como referencia para validar la metodología implementada. Posteriormente, se presentan los resultados de la simulación de los precursores propuestos, donde se analizan los estados de adsorción, las barreras energéticas y la estabilidad de los sistemas, con el fin de determinar si existe una reacción química, la versión gráfica de estos datos (Pathway/Camino de reacción) se encuentran en el anexo (D) donde también se pueden visualizar los productos obtenidos de la reacción.

5.1 Benchmark

Este sistema se realizó con el objetivo de evaluar la confiabilidad de la metodología empleada. Para ello, se consideró un sistema reportado en la literatura (véase punto 4.5) y se comparó con los valores energéticos obtenidos. De la simulación se obtuvo:

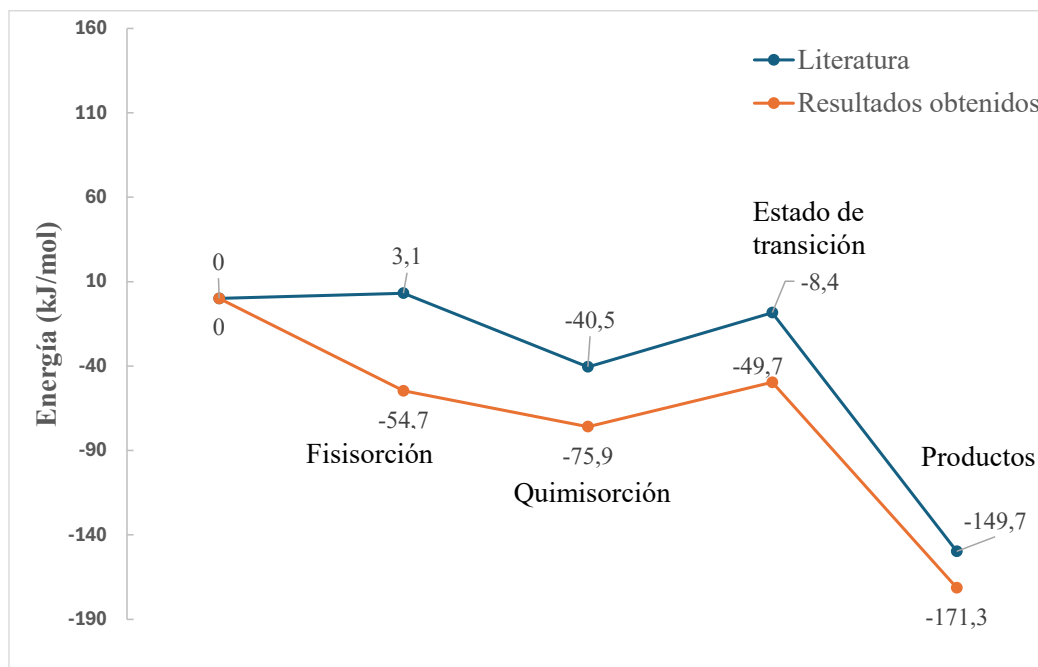


Figura 9: Perfil energético para el sistema TMA + 4-Hidroquinona

En la figura (9) se comparan los valores energéticos reportados por la literatura, donde se utiliza la configuración PBE/Def2-SV(P) con los obtenidos en este estudio, con la configuración PBE-D3(BJ)/Def2-SV(P). En la literatura, el paso desde los reactantes hacia la fisisorción se describe como un proceso barrierless²⁵, es decir, sin la presencia de una barrera energética significativa entre ambos estados. Por otro lado, los resultados obtenidos muestran que la fisisorción modelada se encuentra fuertemente más estabilizada, favoreciendo el paso de reactantes hacia la fisisorción, lo que es consistente con la inclusión de la corrección de dispersión de Grimme (D3(BJ)). Esta corrección incorpora de manera empírica interacciones de dispersión de largo alcance, que no son descritas adecuadamente

por el funcional PBE. Particularmente, la amortiguación de Becke-Johnson (BJ) evita la sobreestimación de estas interacciones en distancias cortas, permitiendo obtener una representación más realista del proceso.

En la etapa de quimisorción, ambos métodos muestran que el sistema alcanza un estado más estable debido a la formación de enlaces. Sin embargo, en los cálculos realizados con corrección de dispersión se obtiene una fase aún más estable, pasando de -41 kJ/mol en la literatura a -76 kJ/mol en los resultados obtenidos. Este resultado refleja que, además de los enlaces químicos generados que adicionan estabilidad al sistema, considerar las fuerzas dispersivas entrega información adicional que permite estudiar de mejor forma el sistema.

En el estado de transición también se observa una disminución de la energía de adsorción, creando una fase más estable. La diferencia entre la energía de esta fase y la quimisorción (E_4-E_3) permite definir la energía de activación, siendo de 32,9 kJ/mol para la literatura y de 26,7 kJ/mol en los resultados obtenidos. Esto es una reducción aproximada del 19%, producto de la incorporación de la corrección de dispersión, obteniendo un valor energéticamente más accesible y realista del sistema.

Finalmente, en los productos también se observa una mayor estabilización del sistema. Este comportamiento sigue la tendencia observada en las etapas anteriores.

Las diferencias observadas no se atribuyen a una discrepancia en la metodología empleada, sino que reflejan directamente la influencia de las interacciones de dispersión en los cálculos. Mientras que los valores obtenidos por PBE subestiman la estabilización de los complejos, los resultados obtenidos con el funcional PBE-D3(BJ) que incluye la corrección por dispersión ofrecen una descripción más acertada y confiable de la reactividad del sistema, lo que respalda la metodología empleada. Por lo que la metodología utilizada en el Benchmark será replicada en las siguientes combinaciones precursor-inhibidor.

5.2 Silicio

5.2.1 BDEAS

A continuación, se muestra una tabla que resume la energía de adsorción entre la interacción del BDEAS y los inhibidores:

Tabla 3: Resumen de las energías de adsorción para el sistema BDEAS (kJ/mol).

		Fisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
BDEAS	Ácido acético	-35,4	-87,2	-23,1	-45,8	64,0
	Etilamina	-26,7	-34,4	15,6	-12,5	50,0
	DMATMS	(Ver tabla 4)				
	Hexanal	-28,0	-184,0	-23,3	-182,3	160,7

5.2.1.1 Ácido acético

La reacción entre BDEAS y ácido acético corresponde a un proceso de transferencia protónica, en el cual el grupo ácido interactúa con el precursor dando lugar a una reorganización de enlaces asociada a la formación de especies coordinadas al silicio.

El sistema evoluciona desde los reactantes hacia un complejo de fisisorción con una estabilización energética de -35,4 kJ/mol. Este estado se caracteriza por una distancia Si-O de 3,79 Å, lo que indica la ausencia de un enlace covalente y sugiere una interacción débil de tipo Van der Waals o electrostática. El análisis vibracional muestra únicamente frecuencias positivas, confirmando que corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial.

Posteriormente, se forma un estado de quimisorción más estable, con una energía de adsorción de -87,2 kJ/mol. En esta etapa, la distancia Si-O disminuye a 1,80 Å, evidenciando la formación de un enlace covalente entre el silicio del precursor y el oxígeno del grupo carboxílico. Este comportamiento es consistente con una interacción ácido-base de Lewis. Adicionalmente, el aumento de la distancia Si-O a 2,62 Å sugiere una reorganización de la coordinación del silicio durante el proceso de adsorción.

La conversión desde la quimisorción hacia los productos ocurre a través de un estado de transición con una energía de adsorción de -23,1 kJ/mol, lo que implica una barrera de activación de aproximadamente 64 kJ/mol. Esta barrera sugiere que, una vez formado el complejo de la quimisorción, el sistema posee una estabilidad considerable y no evoluciona espontáneamente hacia productos sin antes superar el requerimiento energético que requiere la barrera de activación. Por lo tanto, la quimisorción corresponde a un intermediario relativamente estable, mientras que la formación de productos estaría cinéticamente condicionada por esta barrera. Sin embargo, dado que su magnitud no es excesivamente alta, la reacción podría seguir siendo accesible a las temperaturas de operación del proceso AS-ALD. El estado de transición presenta una única frecuencia imaginaria de -115 cm^{-1} , confirmando su naturaleza como punto silla de primer orden. Las distancias intermedias observadas, particularmente en los enlaces Si-O y O-H, sugieren que el proceso involucra una transferencia de protón acompañada de una reorganización de enlaces.

Finalmente, el estado final presenta una energía de adsorción de -45,8 kJ/mol, indicando que la reacción es globalmente exotérmica respecto a los reactantes. La distancia Si-O de 1,76 Å confirma la formación de un enlace estable.

El análisis de la energía libre de Gibbs (Ver anexo C) en el rango de 100 a 550 °C muestra una tendencia decreciente, con valores cada vez más negativos al aumentar la temperatura, lo que indica que la reacción se vuelve termodinámicamente más favorable en condiciones de operación típicas de ALD.

5.2.1.2 Etilamina

La interacción entre BDEAS y etilamina corresponde a un proceso de transferencia protónica, en el cual el nitrógeno de la etilamina actúa como sitio aceptor de protón.

El sistema evoluciona hacia un estado de fisisorción con una estabilización energética de -26,7 kJ/mol. Este estado presenta una distancia entre el nitrógeno de la etilamina y el silicio del precursor de 3,89 Å, lo que indica la ausencia de un enlace covalente.

Posteriormente, se forma un estado de quimisorción con una energía de adsorción de -34,4 kJ/mol. En esta etapa, la distancia Si-N disminuye hasta 1,89 Å, evidenciando una interacción directa entre ambos átomos. Adicionalmente, se observa un cambio en la distancia N-H, lo que indica la activación del sistema hacia la transferencia de protón.

La evolución desde la quimisorción hacia los productos ocurre a través de un estado de transición con una energía de adsorción de 15,6 kJ/mol, lo que implica una barrera de activación de aproximadamente 50 kJ/mol. El estado de transición presenta una única frecuencia imaginaria de aproximadamente -142 cm^{-1} , consistente con un punto silla de primer orden. En este estado se observan distancias intermedias en los enlaces involucrados en la transferencia de protón, particularmente en el enlace N-H, lo que confirma el mecanismo de reacción.

Finalmente, el estado de los productos presentan una energía de adsorción de -12,5 kJ/mol, indicando que la reacción es globalmente exotérmica respecto a los reactantes. En este estado, la distancia Si-N se mantiene en el rango de enlace, mientras que la nueva distribución de hidrógeno confirma la transferencia protónica completada.

El análisis de la energía libre de Gibbs (Ver anexo C) en el rango de 100 a 550 °C muestra una disminución progresiva de ΔG , con valores cada vez más negativos al aumentar la temperatura, lo que indica que la reacción se vuelve más favorable en condiciones de operación típicas del proceso.

5.2.1.3 DMATMS

La reacción tiene cuatro posibles vías de interacción: En las que existe una sustitución del hidrogeno o ligando del BDEAS ya sea por la amina o por un grupo metilo presente en el DMATMS. Las energías de adsorción ligadas a estas vías de interacción se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4: Energía de adsorción para el sistema BDEAS + DMATMS (kJ/mol).

	Vía de reacción	Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
BDEAS	Metilo sust ligando	-22,9	-26,0	224,0	3,9	250
	Metilo sust Hidrogeno	-22,9	-26,0	208,7	-2,6	234,7
	Amina sust Ligando	-31,0	-36,4	241,3	-30,1	277,7
	Amina sust hidrogeno	-31,0	-36,4	388,1	-23,6	424,5

Vía Amina

La interacción entre BDEAS y DMATMS a través del grupo amina evoluciona inicialmente hacia un estado de fisisorción con una energía de adsorción de -31,0 kJ/mol. En esta etapa, la distancia N-Si es de 4,6 Å, lo que indica que aún no se ha formado un enlace químico entre ambas especies. El análisis vibracional presenta únicamente frecuencias positivas, con un valor característico de 20,72 cm⁻¹, confirmando que este estado corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial.

Posteriormente, el sistema alcanza un estado de quimisorción con una energía de adsorción de -36,4 kJ/mol. En este caso, la distancia N-Si disminuye a 2,9 Å, evidenciando una interacción más fuerte entre el nitrógeno de la amina y el átomo de silicio del precursor.

A partir del estado de la quimisorción, se identificaron dos rutas de reacción: sustitución de ligando y sustitución de hidrógeno. En la ruta de sustitución de ligando, el estado de transición presenta una energía de adsorción de 241,3 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de activación de aproximadamente 277,7 kJ/mol respecto a la quimisorción. Este estado de transición presenta una frecuencia imaginaria de -178,77 cm⁻¹ y una distancia N-Si de 2,6 Å, consistente con la reorganización estructural previa a la formación de producto. El producto final de esta ruta presenta una energía de adsorción de -3,9 kJ/mol y una distancia N-Si de 1,75 Å, lo que confirma la formación de un enlace más corto que en los estados previos.

En la ruta de sustitución de hidrógeno, el estado de transición se ubica en 388,1 kJ/mol respecto a los reactantes, lo que implica una barrera de activación de aproximadamente 424,5 kJ/mol respecto al estado quimisorbido. El estado de transición presenta una frecuencia imaginaria de -466,25 cm⁻¹ y una distancia N-Si de 1,96 Å. El estado final asociado a esta vía presenta una energía de adsorción de -23,6 kJ/mol, con una distancia N-Si de 1,75 Å. Comparado con la sustitución de ligando, este producto resulta energéticamente más estable.

El análisis de la energía libre de Gibbs (Ver anexo C) muestra que la vía de sustitución de hidrógeno es termodinámicamente más favorable que la de sustitución de ligando en todo el rango evaluado entre 100 y 550 °C. La diferencia entre ambas rutas aumenta con la temperatura, pasando de 1,81 kcal/mol a 4,08 kcal/mol, lo que indica una mayor preferencia de adsorción por la sustitución de hidrógeno a temperaturas elevadas. En cambio, para la sustitución de ligando la diferencia de energía libre se mantiene baja, entre 0,13 y 0,32 kcal/mol.

En conjunto, los resultados muestran que la reacción del grupo amina de DMATMS con BDEAS permite la formación de un complejo quimisorbido estable. No obstante, ambas rutas hacia productos presentan barreras de activación elevadas. La vía de sustitución de ligando presenta una barrera menor que la de sustitución de hidrógeno, mientras que esta última conduce al producto más estable desde el punto de vista termodinámico.

Vía metilo

La interacción entre BDEAS y DMATMS a través del grupo metilo evoluciona inicialmente hacia un estado de fisisorción con una energía de adsorción de -22,9 kJ/mol. En esta etapa, la distancia C-Si es de 3,97 Å, lo que indica la ausencia de enlaces entre ambas moléculas. El análisis vibracional presenta únicamente frecuencias positivas, confirmando que este estado corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial.

Posteriormente, el sistema alcanza un estado de quimisorción con una energía de adsorción de -26,0 kJ/mol. En este caso, no se observa una disminución significativa de la energía respecto a la fisisorción, lo que indica que la interacción sigue siendo débil y de establecerse un enlace covalente, probablemente todavía no es muy fuerte durante esta etapa.

A partir de este intermediario, se identificaron dos rutas de reacción: sustitución de ligando y sustitución de hidrógeno.

En la ruta de sustitución de ligando, el estado de transición presenta una energía de adsorción de 224,0 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de activación de aproximadamente 250,0 kJ/mol. Este estado presenta una frecuencia imaginaria de $-228,37\text{ cm}^{-1}$ y una distancia C-Si de 2,11 Å, indicando un acercamiento significativo previo a la formación del enlace. El producto final presenta una energía de adsorción de 3,92 kJ/mol, con una distancia C-Si de 1,89 Å, lo que confirma la formación de un enlace covalente. Sin embargo, este producto es menos estable que los reactantes.

En la ruta de sustitución de hidrógeno, el estado de transición se ubica en 208,7 kJ/mol, lo que implica una barrera de activación de aproximadamente 234,7 kJ/mol. Este estado presenta una frecuencia imaginaria de $-317,15\text{ cm}^{-1}$ y una distancia C-Si de 2,11 Å, consistente con el proceso de formación de enlace. El estado final presenta una energía de adsorción de -2,58 kJ/mol, con una distancia C-Si de 1,89 Å, indicando la formación de un enlace covalente estable. Siendo un producto ligeramente más estable que los reactantes.

El análisis de la energía libre de Gibbs (Ver anexo C) muestra que la vía de sustitución de hidrógeno es termodinámicamente más favorable que la de sustitución de ligando en todo el rango de 100 a 550 °C. La diferencia entre ambas rutas aumenta con la temperatura, pasando de 0,42 kcal/mol a 1,01 kcal/mol, lo que indica una mayor preferencia de adsorción por la sustitución de hidrógeno a temperaturas elevadas. En cambio, la sustitución de ligando presenta diferencias menores, entre 0,27 y 0,67 kcal/mol.

En conjunto, los resultados muestran que, a diferencia de la interacción vía amina, la reacción a través del grupo metilo presenta una estabilización inicial menor y barreras de activación igualmente elevadas. Sin embargo, la vía de sustitución de hidrógeno permite la formación de un producto ligeramente más estable que los reactantes, mientras que la sustitución de ligando conduce a un producto energéticamente desfavorable.

Considerando tanto la estabilidad de los productos como las barreras de activación, la reacción más probable corresponde a la sustitución de hidrógeno vía metilo, ya que es la única que conduce a un producto más estable que los reactantes (-2,58 kJ/mol) y presenta una barrera de activación menor en comparación con el resto de las rutas evaluadas (234,7 kJ/mol respecto a la quimisorción). Siendo así la reacción que más se favorece en este sistema.

5.2.1.4 Hexanal

La reacción entre BDEAS y hexanal corresponde a una hidrosililación. Inicialmente evoluciona hacia un estado de fisisorción con una energía de adsorción de -28,0 kJ/mol. En esta etapa, la distancia O-Si es de 4,08 Å, lo que indica que no se ha formado un enlace covalente entre ambas especies.

Posteriormente, el sistema alcanza un estado de quimisorción con una energía de adsorción de -184,0 kJ/mol. En este caso, la distancia O-Si disminuye a 1,69 Å, evidenciando la formación de una interacción directa entre el oxígeno del grupo carbonilo y el átomo de silicio del precursor.

La conversión desde la quimisorción hacia los productos ocurre a través de un estado de transición con una energía de adsorción de -23,3 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de activación de aproximadamente 160,7 kJ/mol respecto al estado de la quimisorción. El estado de transición presenta una única frecuencia imaginaria de -517,78 cm⁻¹, consistente con un punto silla de primer orden. En esta etapa, la distancia O-Si aumenta a 2,16 Å, lo que indica una reorganización estructural del sistema durante el avance de la reacción.

Finalmente, el estado final presenta una energía de adsorción de -182,3 kJ/mol, con una distancia O-Si de 1,69 Å y una frecuencia positiva de 15,09 cm⁻¹. Este resultado indica que el producto conserva una estructura fuertemente estabilizada y muy cercana energéticamente al estado de quimisorción, con una diferencia de solo 1,7 kJ/mol entre ambos estados.

Sin embargo, el análisis de la energía libre de Gibbs (Ver anexo C) muestra un comportamiento distinto al observado en las energías de adsorción. En todo el rango evaluado entre 100 y 550 °C, la formación del complejo coordinado resulta termodinámicamente desfavorable, con diferencias positivas que aumentan desde 26,77 kcal/mol a 62,14 kcal/mol al incrementar la temperatura. Esto indica que, aunque electrónicamente la interacción entre BDEAS y hexanal es fuertemente favorable, la contribución entrópica penaliza la formación de la especie asociada en fase gaseosa, especialmente a temperaturas elevadas.

En conjunto, los resultados muestran que la interacción entre BDEAS y hexanal presenta una fuerte estabilización electrónica tanto en la quimisorción como en los productos, pero una penalización entrópica importante al considerar la energía libre de Gibbs. Por lo tanto, la reacción resulta favorable desde el punto de vista de la energía de adsorción, pero

desfavorable en términos de espontaneidad termodinámica bajo las condiciones de temperatura evaluadas.

5.2.2 SiCl₄

A continuación, se muestra una tabla resumen de las interacciones del SiCl₄ con los diversos inhibidores:

Tabla 5: Resumen de las energías de adsorción en el sistema SiCl₄ (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
SiCl ₄	Ácido acético	-3,7	-24,0	102,4	20,7	126,4
	Etilamina	-25,9	-67,0	483,1	21,5	550,1
	DMATMS	Ver tabla (6)				
	Hexanal	-22,1	-48,9	-	-53,2	-

5.2.2.1 Ácido acético

La interacción entre SiCl₄ y ácido acético corresponde a un proceso de transferencia protónica, acompañado de la formación de un enlace entre el oxígeno del grupo carboxílico y el átomo de silicio.

El sistema evoluciona inicialmente hacia un estado de fisisorción con una energía de adsorción de -3,7 kJ/mol. En esta etapa, la distancia O-Si es de 3,6 Å, lo que indica la ausencia de un enlace covalente entre ambas especies.

Posteriormente, el sistema alcanza un estado de quimisorción con una energía de adsorción de -24,0 kJ/mol. En este caso, la distancia O-Si disminuye a 2,44 Å, evidenciando una interacción más fuerte entre el oxígeno del ácido acético y el silicio.

La conversión desde la quimisorción hacia los productos ocurre a través de un estado de transición con una energía de adsorción de 102,4 kJ/mol, lo que implica una barrera de activación de aproximadamente 126,4 kJ/mol respecto al estado quimisorbido. El estado de transición presenta una única frecuencia imaginaria de -363,63 cm⁻¹. En esta etapa, la distancia O-Si disminuye a 1,85 Å, indicando un avance en la formación del enlace, junto con la reorganización asociada a la transferencia de protón.

Finalmente, el estado final presenta una energía de adsorción de 20,7 kJ/mol, con una distancia O-Si de 1,70 Å, lo que confirma la formación de un enlace covalente estable. Sin embargo, este estado es menos estable que los reactantes, indicando que la reacción es globalmente endotérmica.

El análisis de la energía libre de Gibbs (Ver anexo C) muestra que la reacción es termodinámicamente desfavorable en todo el rango evaluado entre 100 y 550 °C, con diferencias positivas que aumentan desde 39,02 kcal/mol hasta 103,32 kcal/mol al incrementar la temperatura.

En conjunto, los resultados muestran que la reacción presenta una barrera de activación elevada y conduce a un producto energéticamente desfavorable, lo que limita su viabilidad tanto cinética como termodinámicamente.

5.2.2.2 Etilamina

La interacción entre SiCl_4 y etilamina evoluciona inicialmente hacia un estado de fisisorción con una energía de adsorción de $-25,95 \text{ kJ/mol}$. En esta etapa, la distancia N-Si es de $4,0 \text{ \AA}$, lo que indica que no se ha formado un enlace directo entre ambas moléculas.

Posteriormente, el sistema alcanza un estado de quimisorción con una energía de adsorción de $-67,06 \text{ kJ/mol}$. En este caso, la distancia N-Si disminuye a $2,13 \text{ \AA}$, evidenciando una interacción más fuerte entre el nitrógeno de la etilamina y el átomo de silicio.

El estado de transición posee una alta energía de adsorción de $483,42 \text{ kJ/mol}$, lo que implica una barrera de activación de $550,48 \text{ kJ/mol}$. El estado de transición presenta una única frecuencia imaginaria de $-820,82 \text{ cm}^{-1}$. En esta etapa, la distancia N-Si disminuye hasta $1,4 \text{ \AA}$, reflejando una reorganización estructural del sistema.

Finalmente, el estado final presenta una energía de adsorción de $215,21 \text{ kJ/mol}$, con una distancia N-Si de $1,71 \text{ \AA}$. Aunque esta distancia corresponde a un enlace corto, el valor energético indica que el producto es mucho menos estable que los reactantes, por lo que la reacción resulta globalmente endotérmica y por ende desfavorecida.

El análisis de la energía libre de Gibbs (Ver anexo C) muestra que la reacción es termodinámicamente desfavorable en todo el rango evaluado entre 100 y $550 \text{ }^\circ\text{C}$. La diferencia de energía libre entre reactantes y productos se mantiene positiva, con valores entre $1,19$ y $1,29 \text{ kcal/mol}$.

En conjunto, los resultados muestran que la interacción inicial entre SiCl_4 y etilamina es desfavorable debido a su alto valor energético y una barrera de activación elevada, lo que en un proceso típico AS-ALD es poco probable que ocurra.

5.2.2.3 DMATMS

El DMATMS al reaccionar con el SiCl_4 tiene solo la opción de desplazar uno de los Cl presentes en la molécula, por lo cual presentan 2 vías de reacción: Que se reemplace por la amina o por un metilo. A continuación, se muestra la tabla resumen de las energías de adsorción:

Tabla 6: Energías de adsorción para el sistema $\text{SiCl}_4 + \text{DMATMS}$ (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
SiCl_4	Cambio metilo	-15,0	-33,3	156,1	-54,5	189,4
	Cambio amina	-20,4	-33,1	-14,3	-49,7	18,8

Vía amina

La interacción entre SiCl_4 y DMATMS a través del grupo amina evoluciona inicialmente hacia un estado de fisisorción con una energía de adsorción de $-20,4 \text{ kJ/mol}$. En esta etapa, la distancia Si-N es de $3,95 \text{ \AA}$, lo que indica la ausencia de un enlace directo entre ambas especies.

Posteriormente, el sistema alcanza un estado de quimisorción con una energía de adsorción de $-63,1 \text{ kJ/mol}$. En este caso, la distancia Si-N disminuye a $2,4 \text{ \AA}$, evidenciando una interacción más fuerte entre el nitrógeno del DMATMS y el átomo de silicio.

El estado de transición posee una energía de adsorción de $-14,3 \text{ kJ/mol}$, lo que implica una barrera de activación de $48,8 \text{ kJ/mol}$. En esta etapa, la distancia Si-N se mantiene en torno a $2,4 \text{ \AA}$. Si bien la energía no cambió respecto a la etapa anterior, el cambio de energía indica que de igual forma existe una reestructuración o reorganización por parte de las moléculas al avanzar la reacción.

Finalmente, los productos presentan una energía de adsorción final de $-49,7 \text{ kJ/mol}$, con una distancia Si-N de $1,72 \text{ \AA}$, lo que confirma la formación de un enlace covalente entre las moléculas.

Los valores de energía libre de Gibbs (Ver anexo C) se mantienen negativos en todo el rango de temperatura, con una diferencia que pasa de $-0,92$ a $-2,05 \text{ kcal/mol}$, lo que indica que la estabilización del producto se mantiene al aumentar la temperatura.

El conjunto de la energía libre y la disminución de la energía relativa y la baja barrera de activación favorece la reacción entre el DMATMS vía amina y el SiCl_4 .

Vía metilo

La interacción entre SiCl_4 y DMATMS a través del grupo metilo pasa a un estado de fisisorción con una energía de adsorción de $-15,0 \text{ kJ/mol}$, donde la distancia C-Si es de $3,82 \text{ \AA}$, manteniéndose ambas especies sin formación de enlace.

Posteriormente, el sistema alcanza un estado de quimisorción con una energía de adsorción de $-33,3 \text{ kJ/mol}$. En esta etapa, la distancia C-Si disminuye a $2,12 \text{ \AA}$, evidenciando una interacción directa entre ambas moléculas.

Desde este estado, la reacción progresa a través de un estado de transición ubicado en 156,1 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de aproximadamente 189,4 kJ/mol respecto a la quimisorción. Este estado presenta una única frecuencia imaginaria de $-121,48\text{ cm}^{-1}$ y una distancia C-Si de 1,98 Å, indicando un acercamiento significativo previo a la formación del enlace.

El estado final presenta una energía de adsorción de -5,4 kJ/mol, con una distancia C-Si de 1,86 Å, consistente con la formación del enlace covalente.

Los valores de energía libre de Gibbs (Ver anexo C) se mantienen negativos en todo el rango de temperatura considerado, con diferencias entre -1,01 y -2,13 kcal/mol, mostrando una estabilización moderada del producto que aumenta con la temperatura.

En conjunto, la reacción presenta una barrera considerablemente mayor que la observada para la vía amina, junto con una menor estabilización del producto, lo que hace esta reacción menos favorable dentro del sistema SiCl₄-DMATMS. Por lo que la reacción por la vía de la amina es más probable en estos sistemas.

5.2.2.4 Hexanal

La interacción entre SiCl₄ y hexanal ocurre mediante la formación progresiva de un complejo de coordinación ácido-base de Lewis,²⁶ donde el oxígeno del carbonilo dona densidad electrónica hacia el centro de silicio.

Inicialmente, se forma un complejo débil con una energía de adsorción de -22,1 kJ/mol y una distancia O-Si de 3,29 Å, correspondiente a una aproximación intermolecular sin formación de enlace definido.

Al disminuir la distancia entre ambas especies, se obtiene un complejo más estabilizado con una energía de adsorción de -49,2 kJ/mol y una distancia O-Si de 3,00 Å. En esta etapa, el mayor acercamiento favorece el solapamiento entre el par solitario del oxígeno y los orbitales aceptores del silicio, incrementando la interacción entre ambas especies.

La evolución continúa sin la aparición de un estado de transición definido, alcanzando directamente el estado final con una energía de adsorción de -53,2 kJ/mol y una distancia O-Si de 1,69 Å, consistente con la formación de un enlace coordinado.

Este comportamiento es característico de sistemas donde el silicio actúa como ácido de Lewis, permitiendo la formación de estructuras hipervalentes mediante la aceptación de densidad electrónica adicional. La estabilización observada se asocia al solapamiento orbital y al aumento en el número de coordinación del silicio.

Los valores de energía libre de Gibbs (Ver anexo C) son positivos en todo el rango de temperatura considerado (24,67 a 57,46 kcal/mol entre 100 y 550 °C), mostrando que la coordinación entre ambas moléculas se vuelve menos favorable a medida que aumenta la temperatura. Por lo que, si bien es una molécula más estable que los precursores, en

condiciones típicas del proceso no se podría llevar a cabo por la penalización entrópica de la reacción.

5.3 Titanio

5.3.1 TDMAT

A continuación, se muestra la tabla resumen de la energía de adsorción del TDMAT con los distintos inhibidores:

Tabla 7: Resumen de las energías de adsorción en el sistema TDMAT (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
TDMAT	Ácido acético	-34,1	-158,7	-81,2	-89,3	77,5
	Etilamina	-33,8	-51,5	221,3	-1,0	272,8
	DMATMS	-33,1	-39,3	167,7	55,0	207,0
	Hexanal	-39,3	-79,3	-	-0,1	-

5.3.1.1 Ácido acético

La interacción con el ácido acético inicia con una energía de adsorción de $-34,1 \text{ kJ/mol}$, donde la distancia Ti-O es de $3,76 \text{ \AA}$, correspondiente a una aproximación sin formación de enlace.

Al avanzar la interacción, se forma un estado más estabilizado con una energía de adsorción de $-158,7 \text{ kJ/mol}$, acompañado de una disminución de la distancia Ti-O a $2,18 \text{ \AA}$, lo que evidencia una interacción directa entre el oxígeno del grupo carboxílico y el titanio.

Desde este estado, la reacción progresa a través de un estado de transición ubicado en $-81,2 \text{ kJ/mol}$, lo que corresponde a una barrera de aproximadamente $77,5 \text{ kJ/mol}$ respecto al estado previo. Este estado presenta una única frecuencia imaginaria de $-161,11 \text{ cm}^{-1}$. La distancia Ti-O es de $1,93 \text{ \AA}$, indicando un avance hacia la formación del enlace junto con la reorganización estructural del sistema.

El estado final presenta una energía de adsorción de $-89,3 \text{ kJ/mol}$, con una distancia Ti-O de $2,16 \text{ \AA}$, consistente con la formación de un enlace estable. La reacción se considera exotérmica, lo que favorece la reacción gracias a la estabilidad energética adicional.

Los valores de energía libre de Gibbs (Ver anexo C) se mantienen negativos en todo el rango de temperatura considerado, entre $-0,71$ y $-3,50 \text{ kcal/mol}$, mostrando una estabilización progresiva del sistema al aumentar la temperatura.

5.3.1.2 Etilamina

La interacción entre TDMAT y etilamina inicia con un estado que posee una energía de adsorción de $-33,7 \text{ kJ/mol}$, donde la distancia Ti-N es de $3,07 \text{ \AA}$.

En la quimisorción existe una energía de adsorción de -51,4 kJ/mol. En esta etapa, la distancia Ti-N disminuye a 2,49 Å, reflejando una interacción directa entre el nitrógeno de la etilamina y el centro metálico.

El estado de transición posee una energía de adsorción de 221,3 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de aproximadamente 272,8 kJ/mol respecto al estado previo. Este estado presenta una única frecuencia imaginaria de $-168,46\text{ cm}^{-1}$, que se asocia al desplazamiento correspondiente a una reorganización estructural del complejo y al acercamiento Ti-N. La presencia de esta única frecuencia imaginaria permite validar el estado de transición mientras que la distancia de 1,80 Å permite evidenciar el acercamiento entre las moléculas y el avance de la reacción.

El estado final presenta una energía de adsorción de -0,95 kJ/mol, con una distancia Ti-N de 1,92 Å. Aunque el enlace permanece formado, el producto queda muy poco estabilizado respecto a los reactantes y resulta menos favorable.

Los valores de energía libre de Gibbs (Ver anexo C) permanecen negativos en el intervalo estudiado, con diferencias entre -0,61 y -2,39 kcal/mol, acentuándose levemente con el aumento de temperatura.

Estos resultados muestran que la interacción inicial entre TDMAT y etilamina permite formar un intermedio estable, pero la evolución hacia productos queda fuertemente limitada por la magnitud de la barrera y por la escasa estabilización final del sistema.

5.3.1.3 DMATMS

Dado que TDMAT ya presenta ligandos amina coordinados al centro metálico, la interacción con DMATMS ocurre únicamente a través del grupo metilo, sin participación adicional de sitios tipo amina en la reacción.

El sistema evoluciona inicia con una energía de adsorción de -33,1 kJ/mol, donde la distancia Ti-C es de 4,72 Å, correspondiente a una aproximación sin formación de enlace.

Al avanzar a la quimisorción, se alcanza una configuración más estabilizada con una energía de adsorción de -39,3 kJ/mol, junto con una disminución de la distancia Ti-C a 2,93 Å, evidenciando una interacción directa entre el carbono del metilo y el titanio.

El estado de transición tiene una energía de 167,7 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de 207,0 kJ/mol. Este punto presenta una única frecuencia imaginaria de $-502,01\text{ cm}^{-1}$, lo que permite validar su carácter como estado de transición. El desplazamiento asociado a esta frecuencia es coherente con el avance de la reacción propuesta, ya que involucra la reorganización entorno al metilo y el acercamiento Ti-C. En esta etapa, la distancia Ti-C se reduce a 2,27 Å, reflejando un avance en la formación del enlace.

El estado final se sitúa en 54,9 kJ/mol, con una distancia Ti-C de 2,13 Å. Aunque el enlace se encuentra formado, el valor energético indica que el producto es menos estable que los

reactantes, por lo que la reacción resulta desfavorable, aunque, la energía libre de Gibbs es negativa durante todo el rango de temperaturas y su valor disminuye a medida que esta se aumenta.,

En este sistema, la interacción inicial no se traduce en una conversión eficiente hacia productos, quedando limitada por la magnitud de la barrera y que el producto es menos estable.

5.3.1.4 Hexanal

La interacción entre TDMAT y hexanal se desarrolla mediante la formación de un complejo de coordinación entre el oxígeno del grupo carbonilo y el centro metálico de titanio.

Inicialmente, ambas especies se aproximan sin interacción directa significativa, manteniendo una separación relativamente grande. A medida que disminuye la distancia entre el oxígeno y el titanio, se establece una interacción más definida, caracterizada por el solapamiento entre el par solitario del oxígeno y los orbitales vacantes del titanio.

Este solapamiento favorece la formación de un complejo coordinado en el que el oxígeno actúa como donador de densidad electrónica. La geometría del sistema se ajusta progresivamente para permitir esta interacción, evidenciándose en la reducción de la distancia O-Ti hasta valores compatibles con una coordinación efectiva.

A diferencia de los sistemas donde ocurre transferencia de protones o sustitución de ligandos, en este caso no se observa una barrera de activación definida. La evolución del sistema ocurre de manera continua, dominada por el acercamiento entre las especies y la reorganización de la densidad electrónica en torno al titanio y oxígeno.

Este comportamiento es consistente con una interacción de tipo ácido-base de Lewis, donde el titanio actúa como centro electrofílico capaz de aceptar densidad electrónica, mientras que el oxígeno del carbonilo funciona como donador. La coordinación resulta entonces del equilibrio entre el solapamiento orbital y la reorganización estructural del entorno del metal.

5.3.2 TiCl₄

La siguiente tabla resume las energías de adsorción obtenidas para el TiCl₄ en interacción con los distintos inhibidores.

Tabla 8: Resumen de las energías de adsorción para el sistema TiCl₄ (*kJ/mol*).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
TiCl ₄	Ácido acético	-25,4	-40,5	36,6	31,5	77,1
	Etilamina	-58,4	-110,4	208,3	48,0	318,7
	DMATMS	Ver tabla (9)				
	Hexanal	-29,2	-57,9	-	-51,9	-

5.3.2.1 Ácido acético

El sistema presenta una energía de adsorción de -25,4 kJ/mol en la configuración inicial, con una separación Ti-O de 3,6 Å, por lo que se encuentran débilmente asociadas.

Al avanzar la interacción, la energía desciende hasta -40,5 kJ/mol, junto con una reducción de la distancia Ti-O a 2,4 Å, lo que refleja una interacción más directa entre el oxígeno del ácido acético y el centro metálico.

Para alcanzar los productos es necesario superar el TS que posee una energía de 36,6 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de activación de 77,1 kJ/mol. Este punto presenta una frecuencia imaginaria de -406,2 cm⁻¹, asociada a un cambio estructural en torno al titanio como la debilitación y ruptura de enlaces. En esta etapa, la distancia Ti-O es 1,96 Å, indicando un avance en la interacción entre ambas especies.

El producto final se sitúa en 31,5 kJ/mol, con una distancia Ti-O de 2,06 Å. Aunque el enlace se mantiene, el nivel energético queda por sobre el de los reactantes, lo que indica que la reacción no es favorable en términos energéticos.

En cuanto a la energía libre de Gibbs (Ver anexo C), los valores aumentan con la temperatura, pasando de 3,79 a 6,55 kcal/mol, por lo que la reacción es poco probable en las condiciones de operación.

5.3.2.2 Etilamina

El núcleo metálico de titanio con el nitrógeno de la etilamina está a 3,3 Å, con una energía de adsorción de -58,4 kJ/mol, lo que corresponde a una fisisorción, caracterizada por su débil interacción entre ambas moléculas.

Al acercarse el sistema, el nitrógeno comienza a interactuar directamente con el titanio, reduciendo la distancia Ti-N a 2,33 Å y alcanzando una energía de adsorción de -110,4 kJ/mol. En esta configuración, el par solitario del nitrógeno se orienta hacia el metal, favoreciendo la formación de un enlace coordinado.

El proceso hacia productos implica una reorganización más profunda del entorno del titanio. Para ello, el sistema debe atravesar un estado de transición ubicado en 208,3 kJ/mol, lo que representa una barrera de 318,7 kJ/mol respecto al estado previo. La frecuencia imaginaria de -249,1 cm⁻¹ está asociada al movimiento del nitrógeno hacia el titanio y a la simultánea reorganización de los ligandos, consistente con un proceso de sustitución de ligando. Durante esta etapa, la distancia Ti-N disminuye a 1,69 Å, reflejando la formación efectiva del enlace, mientras que uno de los ligandos originales del titanio se debilita, indicando un proceso de intercambio de ligandos. Este comportamiento es consistente con un mecanismo donde la coordinación inicial evoluciona hacia una sustitución en la esfera de coordinación del metal.

El estado final presenta una distancia Ti-N de 1,85 Å y una energía de adsorción de 47,0 kJ/mol. A pesar de la formación del nuevo enlace, el sistema queda en un nivel energético

superior al de los reactantes, lo que indica que la reacción no es favorable, ya que es menos estable

Los valores de energía libre de Gibbs (Ver anexo C) aumentan con la temperatura, desde 2,91 hasta 4,70 kcal/mol, lo que refuerza la tendencia del sistema a no estabilizar el producto formado, por lo que se trataría de una reacción no favorable.

5.3.2.3 DMATMS

Al igual que en el SiCl_4 , el DMATMS puede hacer 2 reacciones de sustitución en el TiCl_4 , ya sea por amina o metilo, donde las energías de adsorción se presentan a continuación:

Tabla 9: Energías de adsorción en el sistema $\text{TiCl}_4 + \text{DMATMS}$ (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
TiCl ₄	Cambio amina	-24,8	-73,2	8,9	-35,2	82,1
	Cambio metilo	-24,0	-28,2	78,6	49,4	18,8

Vía amina

El sistema parte desde los reactantes sin interacción directa, para luego establecer una primera aproximación que lleva a una energía de adsorción de -24,7 kJ/mol, con una distancia Ti-N de 3,96 Å.

Al pasar a la siguiente etapa la interacción se intensifica y el sistema alcanza un estado con una energía de adsorción de -73,1 kJ/mol reduciendo la distancia Ti-N a 2,43 Å. En esta etapa, el par solitario del nitrógeno se orienta hacia el titanio, favoreciendo la formación de un enlace coordinado y estabilizando el complejo.

Desde esta configuración, la reacción progresa hacia una sustitución en el entorno del metal. El estado de transición tiene una energía de 8,9 kJ/mol, lo que implica una barrera de aproximadamente 82,0 kJ/mol. La frecuencia imaginaria asociada ($-245,77 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a un movimiento donde el nitrógeno se aproxima al titanio mientras se reorganizan los ligandos originales, consistente con un proceso de intercambio.

En esta etapa, la distancia Ti-N disminuye a 2,38 Å, evidenciando el avance en la formación del enlace. Paralelamente, uno de los ligandos del titanio se debilita, facilitando la incorporación del nuevo ligando proveniente del DMATMS.

El estado final se sitúa en -35,1 kJ/mol, con una distancia Ti-N de 1,85 Å, lo que confirma la formación de un enlace más corto y estable. Este valor energético indica que el producto es más estable que los reactantes.

Los valores de energía libre de Gibbs (Ver anexo C) se mantienen ligeramente positivos en el rango evaluado (0,62 a 1,05 kcal/mol), lo que sugiere que la reacción se mantiene cercana al equilibrio, con una leve tendencia hacia la formación del producto.

Vía metilo

El sistema parte donde ambas moléculas se encuentran separadas, con una distancia Ti-C de 4,15 Å y una energía de adsorción de -23,9 kJ/mol.

A medida que el grupo metilo se aproxima al centro metálico, la distancia Ti-C disminuye hasta 2,87 Å, lo que se refleja en una energía de adsorción de -28,2 kJ/mol. En este momento, el carbono comienza a interactuar directamente con el titanio, generando una estabilización relativamente débil.

Para este caso, el estado de transición tiene una energía de 106,8 kJ/mol respecto al estado previo, alcanzando una energía de 78,6 kJ/mol. En esta etapa, la distancia Ti-C disminuye a 2,22 Å, reflejando el avance en la formación del enlace, mientras que de forma simultánea se debilita uno de los enlaces originales del titanio. La frecuencia imaginaria de $-174,06\text{ cm}^{-1}$ se asocia al desplazamiento del grupo metilo hacia el centro metálico, acompañado de la reorganización de los ligandos en su entorno, lo que implica el alargamiento y posterior ruptura de uno de los enlaces Ti-ligando y es consistente con un mecanismo de sustitución en la esfera de coordinación del metal como los casos vistos previamente.

El estado final presenta una distancia Ti-C de 2,04 Å y una energía de adsorción de 49,4 kJ/mol. A pesar de la formación del enlace, el producto se encuentra en un nivel energético superior al de los reactantes, lo que indica que la reacción no es favorable al ser más inestable.

Los valores de energía libre de Gibbs (Ver anexo C) son negativos en todo el rango evaluado (-0,22 a -0,94 kcal/mol), aunque de baja magnitud, lo que sugiere que el sistema se mantiene cercano al equilibrio sin una clara preferencia por la formación de productos.

5.3.2.4 Hexanal

La interacción entre TiCl_4 y hexanal se desarrolla como un proceso de coordinación directa del grupo carbonilo al centro de titanio, donde el oxígeno actúa como donador de densidad electrónica.

En una primera aproximación, ambas especies se orientan de manera que el par solitario del oxígeno del carbonilo quede alineado con el titanio. A medida que disminuye la separación entre ambos, comienza a establecerse una interacción de tipo ácido-base, esto gracias a la capacidad del titanio de aceptar un par de electrones extra.

Durante la aproximación no hay una ruptura o formación abrupta de enlaces por lo que no existe una barrera de activación visible. En cambio, la coordinación se establece

progresivamente mediante el aumento del solapamiento entre el orbital no enlazante del oxígeno y los orbitales vacantes del titanio.

Durante este acercamiento, el entorno de coordinación del titanio se reorganiza para acomodar al ligando entrante, lo que se asocia a una expansión del octeto por parte del titanio. Este ajuste estructural permite estabilizar el complejo sin remover otros ligandos al igual que en el caso del TDMAT.

El estado final conserva esta interacción O-Ti, evidenciando que la coordinación del carbonilo se mantiene una vez establecida. Sin embargo, la estabilización no es lo suficientemente profunda como para inducir una reacción más compleja como la de sustitución.

5.4 Hafnio

5.4.1 TEMAH

La siguiente tabla resume las energías de adsorción de la interacción entre el TEMAH y los inhibidores:

Tabla 10: Resumen de energías de adsorción en el sistema TEMAH (*kJ/mol*).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
TEMAH	Ácido acético	-72,8	-196,7	-31,3	-116,8	165,4
	Etilamina	-39,4	-79,4	25,0	-5,6	104,4
	DMATMS	Ver tabla (11)				
	Hexanal	-16,8	-56,8	-	-45,4	-

5.4.1.1 Ácido acético

En este sistema, el ácido acético se aproxima al centro de hafnio generando rápidamente una interacción fuerte entre el oxígeno del grupo carboxílico y el metal. Incluso a distancias relativamente largas ($\text{Hf-O} \approx 3,5 \text{ \AA}$), ya se observa una estabilización de la energía, lo que muestra que la atracción entre ambas especies es significativa desde el inicio.

Al acercarse, el oxígeno se posiciona directamente sobre el hafnio ($\approx 2,3 \text{ \AA}$), formando un complejo bastante estable. En este punto, el enlace Hf-O ya se encuentra prácticamente establecido, por lo que el cambio posterior no corresponde tanto a su formación, sino a un ajuste en el entorno del metal.

El estado de transición refleja principalmente esta reorganización, donde la frecuencia imaginaria ($-147,87 \text{ cm}^{-1}$) está asociada a un movimiento conjunto de los ligandos más que a un simple acercamiento entre átomos. Esto sugiere que la transformación ocurre manteniendo la interacción Hf-O ya formada.

Finalmente, el sistema llega a una configuración donde el enlace Hf-O se conserva, manteniéndose en un nivel energético inferior al de los reactantes. Respecto a la energía libre (Ver anexo C), los valores disminuyen al aumentar la temperatura, lo que significa que la formación de productos se favorece en todo el rango de temperaturas.

5.4.1.2 Etilamina

La fisisorción comienza con el nitrógeno de la amina orientándose hacia el centro de hafnio, generando una estabilización inicial del sistema con una energía de adsorción de -39,4 kJ/mol. En esta etapa, la distancia Hf-N es de 4,39 Å, por lo que la interacción todavía corresponde a un acercamiento entre ambas moléculas.

Durante la quimisorción el nitrógeno se acerca al metal, disminuyendo la distancia Hf-N a 2,57 Å, lo que indica una coordinación más definida entre la etilamina y el hafnio. En este punto, el par solitario del nitrógeno ya interactúa directamente con el centro metálico, favoreciendo la formación de un complejo más estable.

Durante el estado de transición se observa una frecuencia imaginaria de -203,43 cm⁻¹, la que se asocia al desplazamiento del nitrógeno hacia el hafnio junto con el reordenamiento de los ligandos en torno al metal, lo que es consistente con un proceso de sustitución en su esfera de coordinación. Durante esta etapa, la distancia Hf-N disminuye a 2,10 Å.

En el estado final, la distancia Hf-N alcanza 2,08 Å. El producto queda por debajo del nivel energético de los reactantes, lo que indica que la interacción es favorable al ser un producto más estabilizado.

En términos de energía libre (Ver anexo C), la diferencia entre reactantes y productos se mantiene positiva pero baja en todo el rango evaluado, aumentando desde 0,04 hasta 1,42 kcal/mol al incrementar la temperatura. Esto muestra que, aunque la coordinación con el hafnio puede sostenerse desde el punto de vista estructural, la formación del producto pierde estabilidad relativa al considerar el efecto térmico, haciendo que la formación de productos no sea favorecida al aumentar la temperatura.

5.4.1.3 DMATMS

Como el TEMAH posee 4 ligandos iguales, el DMATMS tiene 2 vías de reacción, como las reacciones previas, vía metilo o amina. Las energías de adsorción se presentan a continuación:

Tabla 11: Resumen de energías de adsorción del sistema TEMAH + DMATMS (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
TEMAH	Cambio amina	-35,7	-43,1	54,24	3,72	97,34
	Cambio metilo	-27,1	-39,3	241,5	49,1	280,8

Vía amina

Al inicio, ambas moléculas forman un complejo inicial con una energía de adsorción de -35,7 kJ/mol y una distancia Hf-N de 4,18 Å. Al avanzar en la reacción, el nitrógeno del DMATMS se orienta hacia el centro metálico y la distancia Hf-N disminuye a 2,8 Å, acompañada de una energía de adsorción de -43,1 kJ/mol, lo que refleja una interacción más directa entre el ligando entrante y el hafnio, reflejando una estabilización en la quimisorción.

La transformación hacia productos requiere pasar por el estado de transición con una energía de adsorción de 54,2 kJ/mol, equivalente a una barrera de 97,3 kJ/mol respecto al estado previo. Para esta etapa se considera una frecuencia imaginaria de $-208,4\text{ cm}^{-1}$, lo que se asocia al desplazamiento del nitrógeno hacia el hafnio y al debilitamiento simultáneo de uno de los enlaces Hf-N originales, lo que concuerda con el mecanismo de sustitución de ligando. En esta configuración, la distancia Hf-N se reduce a 2,34 Å, mostrando lo que sería la formación de un nuevo enlace.

El estado final presenta una energía de adsorción de 3,7 kJ/mol y una distancia Hf-N de 2,07 Å. Si bien existe un incremento mínimo de energía en los productos, desfavorece la probabilidad de la reacción.

En cuanto a la energía libre de Gibbs (Ver anexo C), la diferencia entre reactantes y productos es positiva y aumenta con la temperatura, variando entre 0,63 a 2,50 kcal/mol entre 100 y 550 °C, lo que refuerza la desfavorabilidad del proceso en condiciones típicas del proceso AS-ALD.

Vía metilo

En este sistema, la interacción se inicia con la aproximación del metilo del DMATMS hacia el hafnio, generando un primer complejo con una energía de adsorción de -37,1 kJ/mol y una distancia Hf-C de 4,6 Å, donde la interacción aún es débil y dominada únicamente por el acercamiento entre ambas especies.

A medida que el sistema evoluciona, el carbono del metilo se orienta hacia el metal y la distancia Hf-C disminuye a 2,6 Å, alcanzando una energía de adsorción de -39,3 kJ/mol. Este cambio indica que comienza a establecerse una interacción más directa, aunque la estabilización adicional respecto al estado previo es limitada, lo que sugiere que el metilo no interactúa fuertemente con el centro metálico en esta etapa.

El estado de transición posee una energía de adsorción de 241,3 kJ/mol, lo que implica una barrera de activación de 280,6 kJ/mol respecto a la quimisorción. La frecuencia imaginaria es de $-240,2\text{ cm}^{-1}$, por lo que está asociada al desplazamiento del grupo metilo hacia el hafnio, acompañado de la reorganización de los ligandos en torno al metal, consistente con el proceso de sustitución. Durante este proceso, la distancia Hf-C es de 2,4 Å, evidenciando el avance en la formación del enlace, mientras se debilita uno de los enlaces originales del TEMAH.

La magnitud de la barrera de activación resulta elevada para el contexto del proceso AS-ALD, donde las reacciones ocurren en escalas de tiempo cortas y bajo condiciones donde se favorecen procesos rápidos y autolimitados. En este sentido, alcanzar un requerimiento energético de este nivel durante un ciclo de deposición típico se vuelve poco probable, lo que sugiere que esta vía de reacción no sería relevante bajo condiciones operativas reales.

El estado final presenta una energía de adsorción de 49,1 kJ/mol y una distancia Hf-C de 2,27 Å. A pesar de la formación del enlace, el producto queda por sobre el nivel energético de los reactantes, indicando que la reacción no es favorable desde el punto de vista energético. Aunque, según la energía libre, las diferencias se mantienen negativas en todo el rango evaluado (-0,62 a -1,61 kcal/mol), las cuales son de baja magnitud, lo que podría indicar que el sistema se mantiene cercano al equilibrio sin una tendencia clara hacia la formación de productos, especialmente por la alta barrera de activación que posee el sistema.

5.4.1.4 Hexanal

Al igual que casos previos, la interacción entre TEMAH y hexanal se desarrolla principalmente como un proceso de coordinación del grupo carbonilo al centro de hafnio, sin evidencia de una barrera de activación asociada a una reacción química más profunda.

El sistema parte con una configuración donde ambas especies se encuentran separadas, con una distancia O-Hf de 3,56 Å y una energía de adsorción de -16,8 kJ/mol, indicando una interacción inicial moderada. A medida que el oxígeno del carbonilo se aproxima al metal, la distancia O-Hf disminuye a 2,56 Å, acompañada de una energía de adsorción de -56,8 kJ/mol, lo que refleja una coordinación más definida entre ambas especies.

El estado final mantiene esta interacción, con una distancia O-Hf de 2,28 Å, lo que es consistente con un enlace coordinado ya establecido. En este punto, el sistema no muestra señales de ruptura o sustitución de ligandos, sino más bien una estabilización asociada a la incorporación del hexanal en la esfera de coordinación del metal a través del oxígeno.

Desde una perspectiva electrónica, este comportamiento se explica por la donación del par solitario del oxígeno hacia el centro metálico, favoreciendo el solapamiento con los orbitales vacantes del hafnio. Este proceso ocurre de manera continua, sin la necesidad de atravesar un estado de transición definido, lo que es característico de interacciones de tipo ácido-base de Lewis.

Por otro lado, los valores de energía libre de Gibbs aumentan con la temperatura, pasando de 27,39 a 60,39 kcal/mol, lo que indica que la formación del complejo se vuelve menos favorable en condiciones térmicas más exigentes, a pesar de la estabilización observada en términos de energía de adsorción.

5.4.2 HfCl₄

A continuación, se muestra el resumen de las energías en la interacción entre el HfCl₄ y los inhibidores estudiados:

Tabla 12: Resumen de las energías de adsorción para el HfCl₄ (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
HfCl ₄	Ácido acético	-70,8	-119,2	14,2	2,1	133,4
	Etilamina	-28,7	-138,4	92,1	74,1	230,5
	DMATMS	Ver tabla (13)				
	Hexanal	-80,3	-110,4	-	-101,6	-

5.4.2.1 Ácido acético

La interacción entre HfCl₄ y ácido acético inicia con una estabilización importante desde el primer acercamiento, con una energía de adsorción de -70,8 kJ/mol y una distancia Hf-O de 3,58 Å. Este comportamiento indica que la atracción entre el oxígeno del grupo carboxílico y el centro metálico aparece desde la fisisorción del sistema, aun cuando el enlace no se encuentra formado.

Luego, se reduce la distancia Hf-O hasta 2,4 Å, donde el sistema alcanza una configuración estable, con una energía de adsorción de -119,2 kJ/mol. En este punto, la interacción Hf-O deja de ser el factor dominante y la evolución del sistema pasa a estar controlada por la reorganización interna de los átomos de las moléculas.

El estado de transición tiene una energía de 14,2 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de aproximadamente 133,4 kJ/mol respecto al estado previo. Para este punto se considera una frecuencia imaginaria ajustada de -180,0 cm⁻¹, asociada a la reorganización del entorno del hafnio mientras se mantiene la interacción con el oxígeno del ácido acético. La distancia Hf-O permanece cercana a 2,46 Å, lo que refuerza la idea de que el enlace con el oxígeno ya está establecido y que el cambio principal ocurre en la disposición de los ligandos alrededor del metal.

El estado final presenta una energía de adsorción de 2,1 kJ/mol y una distancia Hf-O de 2,2 Å. Aunque el producto final se sitúa levemente por sobre el nivel energético de los reactantes, la diferencia es pequeña, por lo que la viabilidad del proceso no está determinada únicamente por la energía de adsorción. En este contexto, la energía libre de Gibbs adquiere un rol más relevante, ya que incorpora efectos entrópicos y de temperatura; dado que las diferencias se mantienen moderadas, la reacción podría llevarse a cabo bajo condiciones adecuadas.

Al considerar la energía libre, la diferencia entre reactantes y productos se mantiene positiva y aumenta con la temperatura, desde 4,83 hasta 10,36 kcal/mol, lo que indica que la contribución entrópica desfavorece la formación del producto al aumentar la temperatura, ya que la energía libre de Gibbs se mantiene positiva en todo el rango evaluado, reflejando que

la reacción no es termodinámicamente favorable bajo estas condiciones por lo que en combinación con el análisis energético se podría considerar que no es una reacción favorable.

5.4.2.2 Etilamina

La interacción entre HfCl_4 y etilamina comienza con el acercamiento de la amina hacia el centro de hafnio, dando lugar a un estado de fisisorción con una energía de adsorción de $-28,7 \text{ kJ/mol}$ y una distancia Hf-N de $4,5 \text{ \AA}$.

Al avanzar hacia la quimisorción, la distancia Hf-N disminuye a $2,45 \text{ \AA}$, alcanzando una energía de adsorción de $-138,4 \text{ kJ/mol}$, lo que indica una coordinación definida del nitrógeno al metal. En esta etapa, el par solitario del nitrógeno de la etilamina interactúa directamente con el hafnio, generando un complejo estabilizado previo a la transformación.

El sistema posee una barrera de activación de $230,5 \text{ kJ/mol}$ respecto al estado quimisorbido, posicionando la energía de adsorción en $92,1 \text{ kJ/mol}$. Para este punto se considera una frecuencia imaginaria de $-240,4 \text{ cm}^{-1}$, lo que se asocia al desplazamiento del nitrógeno hacia el centro metálico junto a una reestructuración de los ligandos del hafnio. Durante esta etapa, la distancia Hf-N se mantiene cercana a $2,4 \text{ \AA}$, indicando que el enlace se encuentra en formación mientras ocurre el reordenamiento del sistema.

El estado final presenta una energía de adsorción de $74,1 \text{ kJ/mol}$ y una distancia Hf-N de $2,01 \text{ \AA}$, lo que confirma la formación del enlace. Sin embargo, el valor energético final queda por sobre el de los reactantes, por lo que la reacción no es favorable energéticamente. En términos de energía libre, los valores son positivos en todas las temperaturas evaluadas (desde $3,29$ a $5,53 \text{ kcal/mol}$), lo que indica que la formación del producto se encuentra desfavorecida bajo todas las condiciones consideradas.

5.4.2.3 DMATMS

Al igual que el resto de cloruros, el DMATMS puede reaccionar por 2 vías, donde sus energías de resumen a continuación:

Tabla 13: Energías de adsorción para el sistema $\text{HfCl}_4 + \text{DMATMS}$ (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
HfCl_4	Cambio amina	-33,0	-101,1	17,4	-1,4	118,5
	Cambio metilo	-19,8	-24	213,5	65,3	237,5

Vía amina

El proceso inicia con la aproximación del nitrógeno hacia el hafnio, dando lugar a un estado con una energía de adsorción de $-33,3 \text{ kJ/mol}$ y una distancia Hf-N de $4,31 \text{ \AA}$.

Durante la quimisorción, el nitrógeno se posiciona directamente sobre el metal, reduciendo la distancia Hf-N a 2,5 Å y alcanzando una energía de adsorción de -101,1 kJ/mol. Esta configuración muestra una coordinación establecida entre el par solitario del nitrógeno y el átomo de hafnio.

Durante el TS se debe pasar una barrera de activación de 118,5 kJ/mol, llevando el sistema a una energía de 17,4 kJ/mol. Durante la etapa se aprecia una reorganización de los ligandos unidos al hafnio y un acercamiento más estrecho por parte del nitrógeno, lo que se representa en la frecuencia vibracional de $-137,9\text{ cm}^{-1}$ y la distancia de 2,19 Å.

El estado final presenta una energía de adsorción de -1,4 kJ/mol y una distancia Hf-N de 2,01 Å, lo que confirma la formación del enlace. Aunque el producto queda levemente por debajo del nivel energético de los reactantes, la diferencia es pequeña, indicando que la estabilización global del sistema es limitada.

En términos de energía libre, las diferencias se mantienen positivas en todo el rango evaluado (0,96 a 1,93 kcal/mol), lo que indica que la formación del producto se encuentra desfavorecida bajo las condiciones consideradas.

Vía metilo

En esta ruta, la interacción ocurre por aproximación del grupo metilo del DMATMS hacia el centro de hafnio. El primer estado presenta una energía de adsorción de -19,8 kJ/mol, con una distancia Hf-C de 4,7 Å, indicando una interacción inicial débil entre las moléculas.

Al avanzar la aproximación, la distancia Hf-C disminuye a 2,75 Å y la energía de adsorción alcanza -24,0 kJ/mol. La baja diferencia energética entre ambos estados muestra que el acercamiento del metilo genera solo una estabilización limitada, en comparación con las rutas donde participa un átomo donador más fuerte, como nitrógeno u oxígeno.

El TS posee una energía de adsorción de 213,5 kJ/mol, lo que corresponde a una barrera de aproximadamente 237,5 kJ/mol. Durante esta etapa, la distancia Hf-C disminuye a 2,4 Å, reflejando el avance en la formación del enlace entre el carbono del metilo y el hafnio.

El estado final presenta una energía de adsorción de 65,3 kJ/mol y una distancia Hf-C de 2,19 Å. Aunque se forma el enlace Hf-C, el producto queda muy por sobre el nivel energético de los reactantes, indicando que esta ruta no es favorable desde el punto de vista energético.

La energía libre muestra valores levemente negativos en el rango evaluado, entre -0,06 y -0,45 kcal/mol, pero de magnitud muy baja. Por ello, el criterio dominante para esta reacción es la elevada barrera de activación y la inestabilidad energética del producto, lo que hace que la vía metilo sea poco viable frente a la vía amina.

Al comparar ambas rutas, la vía amina resulta más probable que la vía metilo. La interacción a través de la amina permite una coordinación más efectiva del nitrógeno al centro de hafnio,

lo que se traduce en una mayor estabilización durante la quimisorción y una barrera de activación significativamente menor (≈ 118 kJ/mol) en comparación con la vía metilo, sin embargo, sigue siendo alta para el proceso. Además, el producto obtenido por esta ruta se encuentra cercano al nivel energético de los reactantes, lo que, si bien no implica una reacción fuertemente favorable, sí la mantiene dentro de un rango accesible.

En contraste, la vía metilo presenta una interacción inicial más débil, con una estabilización limitada al avanzar hacia la quimisorción, seguida de una barrera de activación considerablemente mayor (≈ 237 kJ/mol) y un producto altamente desfavorable en términos energéticos. Estos factores hacen que esta ruta sea poco viable tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico.

En términos de energía libre (Ver anexo C), ambas rutas muestran valores cercanos al equilibrio; sin embargo, en la vía metilo este efecto no compensa la alta barrera ni la inestabilidad del producto, mientras que en la vía amina la menor barrera permite que la reacción sea relativamente más accesible.

En conjunto, estos resultados indican que la reactividad de DMATMS frente al HfCl_4 está dominada por el grupo amina, siendo este el principal responsable de una posible reacción química.

5.4.2.4 Hexanal

La interacción entre HfCl_4 y hexanal corresponde a un proceso de coordinación del oxígeno del grupo carbonilo hacia el centro de hafnio, sin la presencia de un estado de transición definido. Desde las primeras configuraciones ya se observa una estabilización importante, con una energía de adsorción de $-110,4$ kJ/mol y una distancia Hf-O de $3,53$ Å, lo que indica una atracción significativa entre ambas especies.

Al reducirse la distancia Hf-O a $2,32$ Å, el sistema alcanza su estado más estabilizado ($-126,1$ kJ/mol), evidenciando una interacción directa entre el oxígeno y el metal. Esta coordinación se mantiene en el producto final, donde la distancia Hf-O es de $2,29$ Å y la energía de adsorción corresponde a $-101,6$ kJ/mol, mostrando que el enlace permanece prácticamente sin cambios relevantes tras la reorganización estructural.

Desde el punto de vista electrónico, este comportamiento es consistente con la formación de especies coordinadas donde el metal actúa como ácido de Lewis, aceptando densidad electrónica desde el par solitario del oxígeno. En este sentido, la interacción puede interpretarse como una expansión de la esfera de coordinación del hafnio.

En contraste, al incorporar el efecto entrópico mediante la energía libre de Gibbs, los valores positivos ($25,18$ a $54,40$ kcal/mol) indican que esta coordinación no es termodinámicamente favorable bajo las condiciones evaluadas, lo que sugiere que, a pesar de la facilidad con la que se forma el complejo a nivel electrónico, su estabilidad global es limitada.

5.5 Tántalo

5.5.1 PDMAT

A continuación, se muestra una tabla que resume la energía de adsorción entre la interacción del PDMAT y los inhibidores:

Tabla 14: Resumen de las energías de adsorción para el PDMAT (*kJ/mol*).

		Fisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
PDMAT	Ácido acético	-67,1	-132,5	-45,2	-111,3	87,3
	Etilamina	-33,7	-71,2	28,9	-16,0	100,1
	DMATMS	-34,4	-53,8	-20,4	-34,3	33,4
	Hexanal	129,4	-1,6	-	-112,5	-

5.5.1.1 Ácido acético

La reacción entre PDMAT y ácido acético muestra una tendencia de estabilización progresiva desde las etapas iniciales de la interacción. En la fisorción, el sistema alcanza una energía de -67,1 kJ/mol con una distancia Ta-O de 3,78 Å, lo que refleja una atracción significativa entre el oxígeno del grupo carboxílico y el centro metálico antes de que se establezca un enlace formal. Esta magnitud de estabilización, mayor a la observada en sistemas análogos, sugiere que el tantalio ejerce una influencia electrostática considerable sobre el ácido acético incluso a distancias relativamente largas.

Al reducirse la distancia Ta-O hasta 2,78 Å, el sistema alcanza la quimisorción con una energía de -132,5 kJ/mol. La estabilización adicional de aproximadamente 65 kJ/mol respecto a la fisorción indica que la formación del enlace Ta-O libera una cantidad importante de energía, consolidando una interacción fuerte entre el oxígeno y el metal. En este punto, la geometría del complejo se reorganiza internamente para acomodar el nuevo ligando.

El estado de transición posee una energía de -45,2 kJ/mol, lo que implica una barrera de activación de 87,3 kJ/mol respecto a la quimisorción. La frecuencia imaginaria asociada es de -127,73 cm⁻¹, describe la reorganización de los ligandos en torno al tantalio durante la transferencia del protón. La distancia Ta-O en este punto es de 2,83 Å, ligeramente mayor que en la quimisorción, lo que indica que el enlace Ta-O se debilita transitoriamente mientras el sistema atraviesa la barrera energética.

El estado final presenta una energía de -111,3 kJ/mol y una distancia Ta-O de 2,38 Å, reflejando un enlace formado y una geometría más compacta respecto al TS. El producto es globalmente estable y favorable desde los reactantes, con una estabilización neta de 111,3 kJ/mol.

Al incorporar la contribución térmica mediante la energía libre de Gibbs, se observa que la diferencia entre reactantes y productos se mantiene negativa en todo el rango de temperatura evaluado, variando desde -0,32 kcal/mol a 100°C hasta -1,70 kcal/mol a 550°C. Este comportamiento indica que la reacción se vuelve progresivamente más favorable desde el punto de vista termodinámico al aumentar la temperatura, sugiriendo que la contribución entrópica favorece la formación del producto. Bajo estas condiciones, la reacción entre PDMAT y ácido acético puede considerarse termodinámicamente viable en todo el rango de temperaturas analizadas.

5.5.1.2 Etilamina

A una distancia N-Ta de 4,3 Å, el sistema muestra una estabilización de -33,7 kJ/mol en la fisisorción, evidenciando que el nitrógeno de la etilamina comienza a sentir la influencia del centro metálico antes de establecer contacto directo. Esta atracción temprana es característica de aminas primarias frente a metales del grupo 5, donde la basicidad del nitrógeno favorece la aproximación al ácido de Lewis.

La quimisorción ocurre con una reducción significativa de la distancia N-Ta hasta 2,53 Å y una energía de -71,2 kJ/mol. La geometría del complejo en este punto muestra al tantalio expandiendo su esfera de coordinación para acomodar la etilamina entre sus ligandos amino existentes.

El estado de transición es de 28,9 kJ/mol. Esto implica una barrera total de 100,1 kJ/mol. La frecuencia imaginaria es de -96,84 cm⁻¹ y la distancia N-Ta de 2,52 Å sugieren que el movimiento que define el TS no es un gran desplazamiento del nitrógeno, sino más bien una reorganización interna de los ligandos alrededor del tantalio, asociada a la salida de una dimetilamina como subproducto.

El estado final se estabiliza en -16,0 kJ/mol con una distancia N-Ta de 2,09 Å, notablemente más corta que en la quimisorción (2,53 Å), lo que indica que el enlace entre el nitrógeno de la etilamina y el tantalio se ha fortalecido después de superar el estado de transición. Desde una perspectiva energética, la reacción es exotérmica en 16,0 kJ/mol respecto a los reactantes, lo que confirma que la formación del producto es termodinámicamente favorable, aunque la magnitud moderada de esta estabilización sugiere que las condiciones de reacción podrían influir en el balance entre reactantes y productos.

El análisis de la energía libre de Gibbs muestra que la diferencia entre reactantes y productos es negativa pero pequeña, variando de -0,28 kcal/mol a 100°C hasta -0,49 kcal/mol a 550°C. Aunque la reacción es técnicamente favorable en todo el rango evaluado, los valores tan cercanos a cero sugieren un equilibrio delicado que podría desplazarse dependiendo de las condiciones experimentales. El leve aumento en favorabilidad con la temperatura indica que la entropía juega un rol positivo, posiblemente asociado a la liberación de la dimetilamina como subproducto gaseoso.

5.5.1.3 DMATMS

El PDMAT al estar compuesto por grupos amina solo puede reaccionar con el DMATMS a través de su grupo metilo.

La fisisorción se establece a una distancia C-Ta de 4,22 Å con una energía de -34,4 kJ/mol, reflejando una atracción inicial moderada entre el grupo metilo del DMATMS y el centro metálico.

Al reducirse la distancia C-Ta hasta 2,20 Å, el sistema alcanza la quimisorción con una energía de -53,8 kJ/mol. La estabilización adicional de aproximadamente 19 kJ/mol respecto a la fisisorción indica que el acercamiento del metilo al tantalio genera una interacción directa y una mayor estabilidad.

El estado de transición se ubica en -20,4 kJ/mol, implicando una barrera de 33,4 kJ/mol, lo que sugiere que la transferencia del grupo metilo es un proceso cinéticamente accesible a diferencia de otras reacciones, pero que igual se limita por la velocidad a que ocurre el proceso AS-ALD. La frecuencia imaginaria de $-149,8\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de estiramiento asimétrico Si-CH₃-Ta, confirmando que el movimiento dominante en el TS es efectivamente el desplazamiento del metilo entre ambos centros metálicos. La distancia C-Ta permanece en 2,20 Å, idéntica a la quimisorción, lo que indica que el carbono mantiene su posición mientras ocurre la reorganización electrónica.

El estado final se sitúa en -34,3 kJ/mol, por lo que el estado final es más estable que los reactores. Por otro lado, los valores de energía libre de Gibbs se mantienen negativos en todo el rango de temperatura evaluado, desde -0,55 kcal/mol a 100°C hasta -1,52 kcal/mol a 550°C. Esto indica que la incorporación del grupo metilo a la esfera de coordinación del tantalio es termodinámicamente favorable. El hecho de que esta favorabilidad aumente progresivamente con la temperatura sugiere que las condiciones de proceso típicas en deposición de capas atómicas favorecen la formación del nuevo ligando Ta-CH₃.

5.5.1.4 Hexanal

La interacción entre PDMAT y hexanal presenta un perfil energético atípico respecto a los sistemas previamente analizados. El primer estado coordinado muestra una energía de 129,4 kJ/mol, lo que indica que el acercamiento inicial del hexanal al centro metálico es energéticamente desfavorable, probablemente debido a la congestión estérica generada por los voluminosos ligandos amino del PDMAT que dificultan el acceso del hexanal hacia el tantalio.

Una vez superada esta barrera inicial, el sistema encuentra una configuración estable en la quimisorción con una energía de -1,6 kJ/mol, prácticamente isoenergética con los reactantes, donde el descenso abrupto de más de 127 kJ/mol sugiere que la expansión del octeto del tantalio estabiliza drásticamente el sistema una vez establecido el contacto directo entre el oxígeno del hexanal y el centro metálico. Sin embargo, los productos se sitúan en -112,5

kJ/mol, lo que indica una estabilización de la etapa final. Por lo que esta reacción se ve limitada por la primera etapa del proceso.

5.5.2 TaCl₅

A continuación, se presenta la tabla resumen de la interacción entre el TaCl₅ y los inhibidores:

Tabla 15: Resumen energías de adsorción para el TaCl₅ (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
TaCl ₅	Ácido acético	-56,6	-82,9	5,4	-18,9	88,3
	Etilamina	-165,2	-185,3	25,9	11,2	211,2
	DMATMS	Ver tabla (16)				
	Hexanal	-48,0	-108,6	-	-99,8	-

5.5.2.1 Ácido acético

En la fisisorción, a una distancia Ta-O de 3,2 Å, el sistema alcanza una energía de -56,8 kJ/mol, reflejando una atracción electrostática significativa entre el oxígeno del grupo carboxílico y el centro metálico desde distancias relativamente largas, comportamiento esperable dado el carácter fuertemente ácido de Lewis del TaCl₅.

Al reducirse la distancia Ta-O hasta 2,4 Å, el sistema se estabiliza en la quimisorción con una energía de -82,9 kJ/mol. La ganancia adicional de aproximadamente 26 kJ/mol respecto a la fisisorción indica la formación de una interacción directa Ta-O, donde el oxígeno del ácido acético dona densidad electrónica al centro metálico, consolidando un complejo previo a la reacción.

El estado de transición se ubica en 5,4 kJ/mol, implicando una barrera de 88,3 kJ/mol desde la quimisorción. La frecuencia imaginaria de -120,3 cm⁻¹ corresponde al modo asociado a la reorganización del entorno del tantalio, mientras que la distancia Ta-O de 2,39 Å, prácticamente idéntica a la quimisorción, confirma la creación de un enlace entre ambas moléculas y que el cambio principal ocurre en la disposición de los ligandos alrededor del metal.

El estado final se estabiliza en -18,9 kJ/mol con una distancia Ta-O de 2,21 Å, mostrando un enlace consolidado y más corto que en etapas previas. La reacción es globalmente exotérmica, confirmando la viabilidad termodinámica del proceso.

El análisis de la energía libre de Gibbs muestra diferencias positivas que aumentan con la temperatura, desde 2,39 kcal/mol a 100°C hasta 3,71 kcal/mol a 550°C, indicando que la contribución entrópica desfavorece la formación del producto al aumentar la temperatura. A pesar de la exotermicidad calculada, la energía libre positiva en todo el rango evaluado sugiere que la reacción no es espontánea bajo estas condiciones y que su viabilidad estaría condicionada a factores propios del proceso AS-ALD.

5.5.2.2 Etilamina

La interacción de TaCl_5 con etilamina destaca por la magnitud de su estabilización inicial, con una fisisorción de $-165,2 \text{ kJ/mol}$ a una distancia N-Ta de $3,7 \text{ \AA}$. Este valor, considerablemente mayor al observado en sistemas con otros inhibidores, refleja la fuerte atracción entre el nitrógeno de la etilamina y el tantalio pentaclorado. Desde esta etapa se observa que la interacción N-Ta domina el comportamiento del sistema.

La quimisorción baja hasta $-185,3 \text{ kJ/mol}$ con una distancia N-Ta de $2,39 \text{ \AA}$, consolidando un complejo de coordinación robusto. La diferencia de apenas 20 kJ/mol respecto a la fisisorción sugiere que gran parte de la estabilización electrostática ya estaba capturada en la etapa previa, y que la formación formal del enlace N-Ta aporta a la estabilidad energética.

La energía de adsorción en el TS es de $25,9 \text{ kJ/mol}$, lo que implica una barrera de activación elevada, de 211 kJ/mol desde la quimisorción. La frecuencia imaginaria de $-110,2 \text{ cm}^{-1}$ describe un estiramiento del enlace N-Ta suave, coherente con la escasa variación en la distancia N-Ta entre la quimisorción y el TS ($2,39$ vs $2,38 \text{ \AA}$). Este comportamiento apunta a un TS donde la reorganización geométrica es mínima pero la redistribución electrónica en torno al tantalio es el factor determinante para superar la barrera.

Al final, el complejo tiene una energía de adsorción de $11,2 \text{ kJ/mol}$ con una distancia N-Ta de $1,97 \text{ \AA}$, evidenciando un enlace Ta-N plenamente formado. Sin embargo, el carácter endotérmico global de la reacción indica que el producto es menos estable que los reactantes.

El análisis de la energía libre de Gibbs muestra diferencias positivas en todo el rango evaluado, desde $2,40 \text{ kcal/mol}$ a 100°C hasta $2,53 \text{ kcal/mol}$ a 550°C . A diferencia de otros sistemas donde la temperatura modifica sustancialmente el balance termodinámico, aquí la variación es mínima, sugiriendo que la contribución entrópica no logra compensar el costo entálpico del proceso. Bajo estas condiciones, la reacción entre TaCl_5 y etilamina no sería espontánea ni favorecida en el rango de temperaturas analizado.

5.5.2.3 DMATMS

El TaCl_5 al igual que los otros elementos clorados, posee ambas vías de reacción por parte del DMATMS, donde sus energías se resumen a continuación:

Tabla 16: Energías de adsorción para el sistema $\text{TaCl}_5 + \text{DMATMS}$ (kJ/mol).

		Fisisorción	Quimisorción	TS	Productos	E. activación
TaCl ₅	Cambio amina	-59,9	-113,4	-40,1	-63,5	73,3
	Cambio metilo	-15,4	-40,9	55,1	-30,5	96

Vía Amina

La fisisorción inicia a una distancia de N-Ta de 4,16 Å, la fisisorción alcanza -59,9 kJ/mol, indicando que el nitrógeno del grupo dimetilamino del DMATMS establece una atracción temprana con el centro metálico.

La quimisorción baja a -113,4 kJ/mol con una distancia N-Ta de 2,53 Å, consolidando una interacción directa N-Ta. La nueva energía de adsorción refleja que, una vez establecido una interacción, el nitrógeno dona electrones al tantalio a pesar de la influencia del silicio, generando un complejo estable previo a la reacción.

El TS sube su energía a -40,1 kJ/mol, implicando una barrera de 73,3 kJ/mol desde la quimisorción. La frecuencia imaginaria de $-90,31\text{ cm}^{-1}$ confirma que existe una reactividad definida, que se asocia a la expulsión del cloruro del entorno del tantalio mientras el nitrógeno mantiene su posición. Esto sugiere que la barrera no está controlada por el movimiento del inhibidor hacia el metal, sino por la capacidad del tantalio de reorganizar su esfera de coordinación para acomodar el nuevo ligando.

Los productos alcanzan una energía de -63,5 kJ/mol con una distancia N-Ta de 1,95 Å, evidenciando un enlace Ta-N completamente formado. Esta estabilización global de 63,5 kJ/mol respecto a los reactantes, combinada con una energía libre de Gibbs que se vuelve progresivamente más negativa con la temperatura, desde -0,27 kcal/mol a 100°C hasta -2,08 kcal/mol a 550°C, posiciona a esta reacción como una de las más termodinámicamente favorables, donde tanto la entalpía como la entropía actúan de manera favorable hacia la formación del producto.

Vía metilo

La reacción entre TaCl₅ y DMATMS vía transferencia de metilo presenta una fisisorción inicial moderada, con una energía de -15,4 kJ/mol a una distancia C-Ta de 3,8 Å.

Al alcanzar la quimisorción, se observa una distancia C-Ta de 2,8 Å y una energía de adsorción de -40,9 kJ/mol. La estabilización energética respecto al estado de fisisorción indica el establecimiento de una interacción directa entre el carbono del grupo metilo y el centro metálico. En esta configuración, el carbono se posiciona entre el silicio y el tantalio, consistente con una etapa de sustitución electrofílica en la que ambos centros interactúan simultáneamente con el carbono.

Luego, el TS llega a una energía de 55 kJ/mol, implicando una barrera de 95,9 kJ/mol desde la quimisorción. La frecuencia imaginaria de $-206,58\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de desplazamiento del metilo entre el silicio y el tantalio, mientras que la distancia C-Ta de 2,43 Å refleja que el carbono se ha acercado hacia el tántalo respecto a la quimisorción.

El estado final alcanza una energía de -30 kJ/mol con una distancia C-Ta de 2,16 Å, evidenciando la formación del enlace Ta-CH₃. La reacción es globalmente exotérmica, y el análisis de energía libre de Gibbs muestra diferencias negativas que aumentan con la temperatura, desde -1,21 kcal/mol a 100°C hasta -3,94 kcal/mol a 550°C, indicando que la entropía favorece progresivamente la formación del producto, haciendo de esta vía una opción termodinámicamente viable a temperaturas de proceso típicas.

La comparación entre ambas vías de reacción del DMATMS con TaCl₅ revela diferencias significativas tanto en términos cinéticos como termodinámicos. La vía por intercambio de amina presenta una quimisorción considerablemente más estabilizada (-113,4 kJ/mol) y una barrera de activación de 73,3 kJ/mol, mientras que la transferencia de metilo muestra una quimisorción más débil (-40,9 kJ/mol) y una barrera notablemente mayor de 96 kJ/mol. Esta diferencia de aproximadamente 23 kJ/mol en la energía de activación, sumada a que los productos de la vía amina son más estables (-63,5 vs -30,5 kJ/mol), indica que el intercambio de ligando amino es la vía preferencial tanto cinética como termodinámicamente, de igual forma, es necesario superar la barrera de activación bajos las condiciones típicas del proceso AS-ALD por lo que igual se puede ver limitado en un proceso real. La transferencia de metilo, si bien es posible en principio, requiere superar una barrera significativamente mayor y genera productos menos estables, por lo que su contribución al mecanismo global de reacción sería marginal bajo condiciones típicas de proceso.

5.5.2.4 Hexanal

Al igual que en casos anteriores, la interacción entre TaCl₅ y hexanal transcurre mediante la coordinación del oxígeno carbonílico al centro metálico, sin que exista una barrera energética identificable a lo largo del camino de reacción. Desde el punto de vista del solapamiento orbital, el proceso está impulsado por la interacción entre el par libre del oxígeno del grupo carbonilo, que se encuentran en un orbital de carácter sp², y el orbital d vacío del tantalio, que actúa como aceptor electrónico. Esta complementariedad orbital favorece una aproximación directa y sin impedimentos entre ambas especies, lo que explica la ausencia de un estado de transición definido.

En el complejo de encuentro, a una distancia O-Ta de 3,4 Å y una energía de -48,0 kJ/mol, el solapamiento orbital es aún débil pero suficiente para generar una atracción significativa. A medida que el oxígeno se aproxima al metal, el solapamiento aumenta progresivamente hasta que, en el complejo de coordinación, a 2,29 Å y -108,6 kJ/mol, ocupa formalmente el orbital d vacío del tantalio, completando la expansión de la esfera de coordinación del metal de cinco a seis ligandos.

El estado final de coordinación tiene una energía de adsorción de -99,8 kJ/mol con una distancia entre oxígeno y tantalio de 2,27 Å, prácticamente idéntica a la del complejo de coordinación, lo que indica que la geometría del sistema apenas varía en esta etapa y que la estabilización adicional proviene de un reajuste electrónico menor en el entorno del metal.

El análisis de la energía libre de Gibbs muestra que la reacción se vuelve progresivamente menos favorable con el aumento de temperatura, con valores que crecen desde 23,89 kcal/mol a 100°C hasta 50,39 kcal/mol en los 550°C. Este comportamiento responde a que, al formarse el aducto, dos moléculas independientes que poseen libertad de movimiento pasan a constituir una única molécula, reduciendo el número de modos de traslación y rotación disponibles. Esta pérdida de desorden molecular se traduce en una entropía negativa que, al multiplicarse por la temperatura, incrementa progresivamente el costo energético del proceso, haciendo que la coordinación sea cada vez menos espontánea en el rango de temperaturas analizado.

CAPÍTULO 6. Conclusiones

El presente estudio permitió evaluar, mediante teoría funcional de la densidad, la reactividad en fase gaseosa entre distintos precursores utilizados en procesos AS-ALD y moléculas inhibidoras representativas de grupos funcionales relevantes en el proceso. La metodología empleada, basada en optimizaciones geométricas, análisis vibracional e IRC, permitió caracterizar de manera consistente los perfiles energéticos y mecanismos de reacción asociados a cada combinación precursor-inhibidor.

La validación vibracional confirmó la naturaleza de cada estado estudiado, obteniéndose mínimos reales para las configuraciones de fisisorción, quimisorción y productos, mientras que los estados de transición presentaron una única frecuencia imaginaria asociada directamente al modo reactivo dominante. En conjunto con las trayectorias IRC, esto permitió verificar correctamente la conexión entre reactivos y productos para cada mecanismo identificado. El nivel de teoría PBE-D3(BJ)/Def2-SV(P) mostró un desempeño adecuado para describir sistemas organometálicos complejos y centros metálicos pesados como Hf y Ta, reproduciendo adecuadamente tendencias reportadas en literatura y permitiendo capturar interacciones dispersivas relevantes en los complejos coordinados.

Particularmente, el benchmark realizado con el sistema TMA-hidroquinona mostró una reducción aproximada del 19% en la barrera de activación respecto a cálculos sin corrección dispersiva, evidenciando la relevancia de incorporar efectos de Van der Waals en la descripción de estos sistemas y así también validando la metodología empleada.

En términos estructurales, los sistemas estudiados mostraron tendencias diferenciadas según la naturaleza electrónica del precursor y del grupo funcional inhibidor. En general, las distancias metal-heteroátomo disminuyeron progresivamente desde la fisisorción hacia la quimisorción y productos, reflejando el fortalecimiento de la interacción química durante el avance de la reacción. Los inhibidores con oxígeno donador, particularmente ácido acético y hexanal, generaron las coordinaciones más fuertes hacia los centros metálicos, alcanzando distancias metal-oxígeno cercanas a 1,7-2,3 Å en los complejos más estabilizados. En contraste, las interacciones vía nitrógeno mostraron estabilizaciones intermedias y una mayor dependencia de la reorganización de ligandos alrededor del metal.

Los precursores como el TDMAT, PDMAT, TEMAH y BDEAS presentaron en general una mayor tendencia a formar complejos fuertemente estabilizados en fase gaseosa respecto a sus equivalentes clorados. Esto se reflejó tanto en quimisorciones más profundas como en menores barreras relativas para ciertos mecanismos de intercambio de ligando o transferencia protónica. Particularmente, el ácido acético presentó las interacciones más favorables dentro de la mayoría de los sistemas estudiados, alcanzando estabilizaciones superiores a -150 kJ/mol en algunos complejos coordinados. Este comportamiento se asocia a la elevada

capacidad donadora del grupo carboxilato y a la facilidad para inducir protonólisis o reorganización de la esfera de coordinación del metal.

En contraste, los precursores clorados como TiCl_4 , TaCl_5 , SiCl_4 y HfCl_4 mostraron una reactividad más limitada frente a la mayoría de los inhibidores, especialmente en sistemas donde la formación de productos requería sustitución de ligandos cloruro. Aunque varios de estos sistemas presentaron coordinaciones iniciales intensas, particularmente con etilamina y hexanal, las barreras de activación elevadas y la poca favorabilidad termodinámica limitaron la viabilidad global de las reacciones. Esto sugiere que los complejos clorados poseen una mayor resistencia frente a reacciones químicas indeseadas durante la fase vapor, lo que favorece la preservación del inhibidor y, por consecuencia, la selectividad del proceso AS-ALD.

El DMATMS mostró el mecanismo de reacción más complejo dentro de los inhibidores evaluados. Dependiendo del precursor, el sistema pudo reaccionar mediante transferencia de grupo amino o transferencia de metilo. Las rutas vía amina tendieron a presentar menores barreras de activación y productos más estabilizados, particularmente en sistemas con TaCl_5 y TiCl_4 , donde el nitrógeno actuó como un ligando donador efectivo hacia el metal. Por otro lado, las rutas vía metilo mostraron mecanismos compatibles con procesos caracterizados por el desplazamiento del grupo metilo entre el silicio y el centro metálico. Sin embargo, estas rutas generalmente presentaron barreras más elevadas y productos menos estables, lo que limita su viabilidad bajo condiciones típicas del proceso AS-ALD. En este contexto, cuando la vía metilo resulta cinética o termodinámicamente desfavorable, la reactividad del sistema tiende a canalizarse preferentemente a través de la vía amina, consolidando a este grupo funcional como el principal responsable de la interacción química entre DMATMS y los precursores metálicos.

El hexanal presentó un comportamiento particular dentro de los sistemas estudiados. Desde el punto de vista electrónico, la coordinación del oxígeno carbonílico hacia los centros metálicos generó complejos fuertemente estabilizados, especialmente en sistemas con silicio, hafnio y tantalio. Sin embargo, al incorporar el efecto entrópico mediante la energía libre de Gibbs, estas interacciones se volvieron desfavorables en prácticamente todo el rango de temperaturas evaluado. Esto ocurre porque la formación del aducto coordinado implica la pérdida de grados de libertad traslacionales y rotacionales al pasar desde dos moléculas independientes hacia un único complejo asociado. En consecuencia, aunque la coordinación resulta favorable desde el punto de vista entálpico, la penalización entrópica domina a temperaturas típicas del proceso AS-ALD, limitando la estabilidad termodinámica de estos complejos.

Desde una perspectiva cinética, los resultados muestran que no todas las reacciones termodinámicamente favorables son necesariamente relevantes en condiciones reales de operación. Diversos sistemas presentaron barreras superiores a 200 kJ/mol, como las rutas vía metilo en sistemas como BDEAS-DMATMS ($\approx 234\text{--}277$ kJ/mol), TDMAT-DMATMS

(≈ 207 kJ/mol) y HfCl_4 -DMATMS (≈ 237 kJ/mol), así como la interacción TiCl_4 -etilamina (≈ 318 kJ/mol), lo que hace poco probable su ocurrencia bajo las escalas temporales del proceso AS-ALD. Considerando el carácter pulsado y autolimitado de este proceso, estas barreras implican que dichas transformaciones no contribuirían significativamente a la reactividad en fase vapor a pesar de ser reacciones favorables. En contraste, las reacciones más probables corresponden a aquellas con barreras moderadas y productos estabilizados, como PDMAT-DMATMS vía metilo (≈ 33 kJ/mol), SiCl_4 -DMATMS vía amina ($\approx 18,8$ kJ/mol) y las interacciones con ácido acético en sistemas como BDEAS (≈ 64 kJ/mol) y TDMAT (≈ 77 kJ/mol), las cuales combinan accesibilidad cinética con estabilidad termodinámica. Este tipo de sistemas representa el principal riesgo para la pérdida de selectividad, ya que favorecen el consumo del inhibidor en fase gaseosa antes de su adsorción sobre la superficie de no crecimiento.

En términos globales, los resultados permiten establecer que la pérdida de selectividad en procesos AS-ALD depende del equilibrio simultáneo entre estabilidad del complejo precursor-inhibidor, barrera de activación y efecto entrópico asociado al mecanismo de reacción. Los sistemas más críticos corresponden a aquellos donde coinciden quimisorciones profundas, barreras moderadas y formación favorable de productos, mientras que coordinaciones débiles, barreras elevadas o penalizaciones entrópicas importantes tienden a preservar la selectividad del proceso.

Finalmente, los resultados obtenidos evidencian que el análisis de energías electrónicas, si bien permite capturar adecuadamente las tendencias de estabilidad y reactividad de los sistemas, debe ser complementado con consideraciones cinéticas y entrópicas para evaluar de manera más realista la viabilidad de las reacciones en fase vapor durante el proceso AS-ALD. En este sentido, la incorporación de barreras de activación y energía libre de Gibbs permitió discriminar entre interacciones electrónicamente favorables, pero poco probables bajo condiciones de operación, y aquellas que efectivamente pueden contribuir a la pérdida de selectividad. De esta forma, el enfoque adoptado permite una interpretación más completa del comportamiento de los sistemas estudiados, integrando tanto la estabilidad de los complejos como su accesibilidad bajo condiciones reales de proceso.

CAPÍTULO 7. Referencias

- (1) Joudeh, N.; Linke, D. Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications: A Comprehensive Review for Biologists. *Journal of Nanobiotechnology*. BioMed Central Ltd December 1, 2022. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
- (2) Tech Insights. *Scientific Image - Single Memory Cell*.
- (3) Moore, G. E. *Cramming More Components onto Integrated Circuits*; 1965.
- (4) Kelleher, A. *Página de Inicio de Newsroom*; 2022. <https://download.intel.com/newsroom/archive/2025/es-xl-2022-02-16-ley-de-moore-ahora-y-en-el-futuro.pdf> (accessed 2025-06-03).
- (5) Pimpin, A.; Srituravanich, W. Reviews on Micro- and Nanolithography Techniques and Their Applications. *Engineering Journal*. 2012, pp 37–55. <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.1.37>.
- (6) Xia, Y.; Luo, X.; Shen, W.; Pan, M.; Wei, T.; Yao, X.; Wang, X.; Sun, J.; Zhu, M.; Deng, T.; Zhao, Y.; Gao, C. Recent Progress in Photolithography Technique to Fabricate Micro-Supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. Elsevier Ltd April 10, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115862>.
- (7) Parsons, G. N.; Clark, R. D. Area-Selective Deposition: Fundamentals, Applications, and Future Outlook. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society June 23, 2020, pp 4920–4953. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00722>.
- (8) Rahman, F.; Runyon, J. C. Atomic Layer Processes for Material Growth and Etching—A Review. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. November 1, 2021, pp 500–512. <https://doi.org/10.1109/TSM.2021.3112502>.
- (9) López González, L. E. E.; Ponce-Pérez, R.; Tiznado, H.; Guerrero-Sanchez, J. Understanding the Role of Carboxylic Acid Surfactants Growth Inhibition Effect in the Area Selective Atomic Layer Deposition: The Case of ZnO Growth on Cu and Cu₂O. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024**. <https://doi.org/10.1039/d4cp03117b>.
- (10) Bent Research Group. *Atomic Layer Deposition*.
- (11) Park, S. D.; Lim, W. S.; Park, B. J.; Lee, H. C.; Bae, J. W.; Yeom, G. Y. Precise Depth Control and Low-Damage Atomic-Layer Etching of HfO₂ using BC13 and Ar Neutral Beam. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11* (4). <https://doi.org/10.1149/1.2832427>.
- (12) Mackus, A. J. M.; Merks, M. J. M.; Kessels, W. M. M. From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity †.

Chemistry of Materials **2019**, *31* (1), 2–12.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03454>.

- (13) Talukdar, T. K.; Girolami, G. S.; Abelson, J. R. Seamless Fill of Deep Trenches by Chemical Vapor Deposition: Use of a Molecular Growth Inhibitor to Eliminate Pinch-Off. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2019**, *37* (2). <https://doi.org/10.1116/1.5068684>.
- (14) Rathi, B. S.; Kumar, P. S. Application of Adsorption Process for Effective Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater. *Environmental Pollution* **2021**, 280. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>.
- (15) Woolley, R. G.; Sutcliffe, B. T. *AND THE BORN-OPPENHEIMER APPROXIMATION*; 1977; Vol. 45.
- (16) Teale, A. M.; Helgaker, T.; Savin, A.; Adamo, C.; Aradi, B.; Arbuznikov, A. V.; Ayers, P. W.; Baerends, E. J.; Barone, V.; Calaminici, P.; Cancès, E.; Carter, E. A.; Chattaraj, P. K.; Chermette, H.; Ciofini, I.; Crawford, T. D.; De Proft, F.; Dobson, J. F.; Draxl, C.; Frauenheim, T.; Fromager, E.; Fuentealba, P.; Gagliardi, L.; Galli, G.; Gao, J.; Geerlings, P.; Gidopoulos, N.; Gill, P. M. W.; Gori-Giorgi, P.; Görling, A.; Gould, T.; Grimme, S.; Gritsenko, O.; Jensen, H. J. A.; Johnson, E. R.; Jones, R. O.; Kaupp, M.; Köster, A. M.; Kronik, L.; Krylov, A. I.; Kvaal, S.; Laestadius, A.; Levy, M.; Lewin, M.; Liu, S.; Loos, P. F.; Maitra, N. T.; Neese, F.; Perdew, J. P.; Pernal, K.; Pernot, P.; Piecuch, P.; Rebolini, E.; Reining, L.; Romaniello, P.; Ruzsinszky, A.; Salahub, D. R.; Scheffler, M.; Schwerdtfeger, P.; Staroverov, V. N.; Sun, J.; Tellgren, E.; Tozer, D. J.; Trickey, S. B.; Ullrich, C. A.; Vela, A.; Vignale, G.; Wesolowski, T. A.; Xu, X.; Yang, W. DFT Exchange: Sharing Perspectives on the Workhorse of Quantum Chemistry and Materials Science. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, *24* (47), 28700–28781. <https://doi.org/10.1039/d2cp02827a>.
- (17) Kohn, W.; Sham, L. J. *PHYSICAL REVIEW Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**.
- (18) Sholl, D. S.; Steckel, J. A. *DENSITY FUNCTIONAL THEORY A Practical Introduction*; 2009.
- (19) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*.
- (20) Schrödinger LLC. <https://www.schrodinger.com/life-science/download/release-notes/release-2023-2/>. Schrödinger Release 2023-2: Maestro.
- (21) Schrödinger LLC. Maestro. 2025.
- (22) Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. Thirty Years of Density Functional Theory in Computational Chemistry: An Overview and Extensive Assessment of 200

Density Functionals. *Molecular Physics*. Taylor and Francis Ltd. 2017, pp 2315–2372. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>.

- (23) Matthias Ernzerhof; Gustavo E. Scuseria. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof Exchange-Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036.
- (24) Florian Weigend. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057–1065.
- (25) Yang, F.; Brede, J.; Ablat, H.; Abadia, M.; Zhang, L.; Rogero, C.; Elliott, S. D.; Knez, M. Reversible and Irreversible Reactions of Trimethylaluminum with Common Organic Functional Groups as a Model for Molecular Layer Deposition and Vapor Phase Infiltration. *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4* (18). <https://doi.org/10.1002/admi.201700237>.
- (26) Rossi, S.; Benaglia, M.; Genoni, A. Organic Reactions Mediated by Tetrachlorosilane. *Tetrahedron*. March 25, 2014, pp 2065–2080. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.01.055>.

CAPÍTULO 8.ANEXO

8.1 Anexo A: Precursores

A continuación, se muestran los precursores utilizados para el estudio:

Silicio

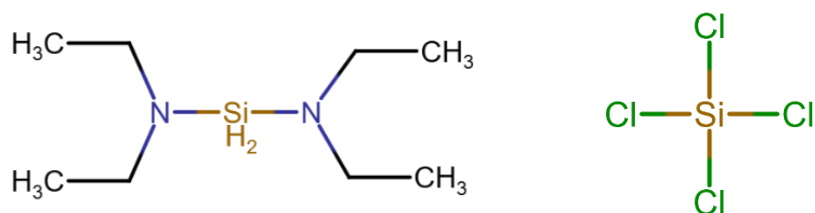


Figura 10: Estructuras moleculares de BDEAS y SiCl_4

Titanio

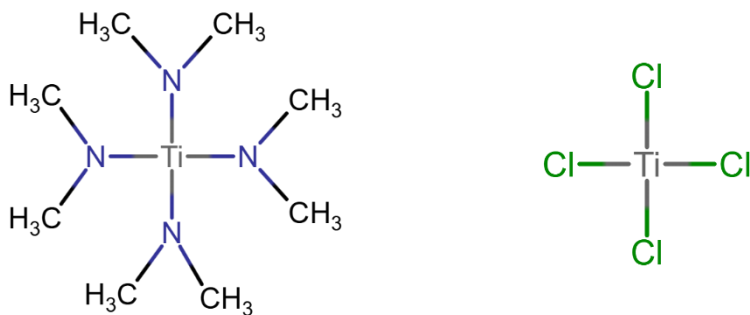


Figura 11: Estructuras moleculares de TDMAT y TiCl_4

Hafnio

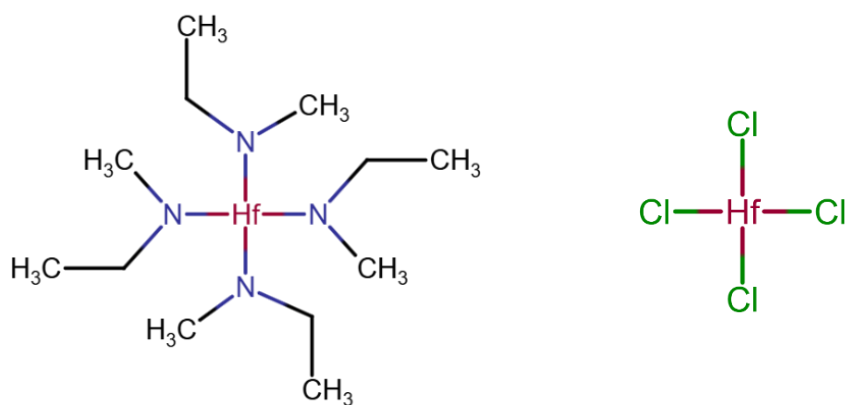


Figura 12: Estructuras moleculares de TEMAH y HfCl₄

Tántalo



Figura 13: Estructuras moleculares de PDMAT y TaCl₅

8.2 Anexo B: Inhibidores

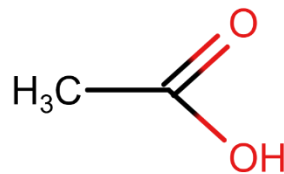


Figura 14: Estructura molecular del ácido acético

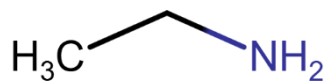


Figura 15: Estructura molecular de la etilamina

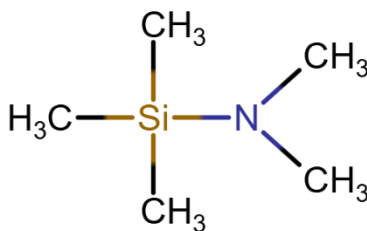


Figura 16: Estructura molecular del DMATMS

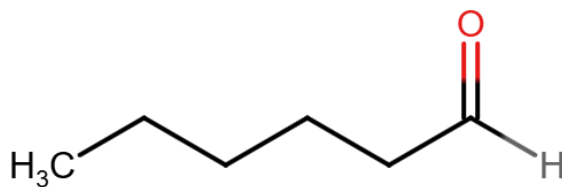


Figura 17: Estructura molecular del hexanal

8.3 Anexo C: Energías libres de Gibbs

A continuación, se muestran las energías libres de Gibbs de los distintos precursores e inhibidores a las temperaturas estudiadas:

Tabla 17: Energía libre de Gibbs de los precursores entre 100 a 550 (°C)

Temp (°C)	BDEAS	SiCl ₄	TDMAT	TiCl ₄	TEMAH	HfCl ₄	PDMAT	TaCl ₅
100	-42,8	-32,3	-47,6	-35,6	-55,0	-37,2	-52,4	-37,4
150	-50,9	-37,6	-56,8	-41,4	-66,2	-43,2	-63,0	-43,6
200	-59,4	-43,0	-66,5	-47,3	-78,0	-49,4	-74,3	-49,9
250	-68,4	-48,5	-76,8	-53,4	-90,5	-55,7	-86,2	-56,4
300	-77,8	-54,2	-87,6	-59,5	-103,8	-62,2	-98,8	-63,0
350	-87,7	-59,9	-99,0	-65,8	-117,7	-68,7	-112,1	-69,7
400	-98,0	-65,7	-110,8	-72,2	-132,2	-75,4	-125,9	-76,6
450	-108,7	-71,7	-123,0	-78,7	-147,4	-82,1	-140,4	-83,6
500	-119,9	-77,7	-135,8	-85,2	-163,2	-88,9	-155,4	-90,7
550	-131,4	-83,8	-148,9	-91,9	-179,6	-95,8	-171,0	-97,8

Tabla 18: Energía libre de Gibbs de los inhibidores entre 100 a 550 (°C)

Temp	Ácido acético	Etilamina	DMATMS	Hexanal
100	-28,4	-28,1	-37,9	-37,0
150	-32,9	-32,6	-44,8	-43,5
200	-37,4	-37,2	-51,9	-50,3
250	-42,1	-41,9	-59,4	-57,4
300	-46,8	-46,7	-67,2	-64,7
350	-51,7	-51,7	-75,3	-72,4
400	-56,6	-56,8	-83,7	-80,3
450	-61,7	-62,0	-92,4	-88,6
500	-66,8	-67,3	-101,4	-97,0
550	-72,0	-72,7	-110,6	-105,8

Energía libre de Gibbs para productos de la reacción de precursores de silicio

A continuación, se presentan tablas resumen de la energía libre de Gibbs de los productos y subproductos formados en las reacciones entre los precursores de silicio y los distintos inhibidores, junto con una tabla que muestra las diferencias de energía libre entre productos y reactantes.

Tabla 19: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del BDEAS con distintos inhibidores

BDEAS	Ácido acético		Etilamina		Hexanal
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto
100	-41,0	-32,2	-40,0	-32,2	-53,1
150	-48,5	-37,6	-47,3	-37,6	-63,8
200	-56,3	-43,2	-55,0	-43,2	-75,2
250	-64,5	-49,0	-63,1	-49,0	-87,4
300	-73,1	-55,0	-71,5	-55,0	-100,3
350	-82,0	-61,2	-80,3	-61,2	-113,9
400	-91,3	-67,6	-89,5	-67,6	-128,2
450	-100,9	-74,2	-99,0	-74,2	-143,2
500	-110,9	-81,0	-108,9	-81,0	-158,8
550	-121,1	-87,9	-119,1	-87,9	-175,0

Tabla 20: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción de BDEAS a través de las distintas vías de reacción del DMATMS

BDEAS	Amina Sust ligando		Amina Sust Hidrogeno		Metilo Sust ligando		Metilo Sust Hidrogeno	
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto
100	-39,9	-40,7	-47,2	-31,7	-36,9	-43,6	-44,5	-35,8
150	-47,2	-48,2	-56,5	-37,1	-43,4	-51,9	-53,0	-42,1
200	-54,9	-56,2	-66,3	-42,7	-50,3	-60,7	-62,1	-48,7
250	-63,0	-64,6	-76,7	-48,5	-57,4	-69,9	-71,6	-55,5
300	-71,4	-73,4	-87,7	-54,5	-64,9	-79,6	-81,7	-62,6
350	-80,2	-82,6	-99,2	-60,8	-72,7	-89,8	-92,3	-70,0
400	-89,4	-92,1	-111,3	-67,2	-80,8	-100,4	-103,3	-77,6
450	-98,9	-102,0	-123,8	-73,7	-89,1	-111,5	-114,8	-85,5
500	-108,7	-112,2	-136,9	-80,5	-97,7	-122,9	-126,7	-93,6
550	-118,9	-122,8	-150,5	-87,4	-106,6	-134,8	-139,1	-102,0

Tabla 21: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema BDEAS

Temp	Ácido acético	Etilamina	Amina Sust ligando	Amina Sust Hidrogeno	Metilo Sust ligando	Metilo Sust Hidrogeno	Hexanal
100	-1,99	-1,32	0,13	1,81	0,27	0,42	26,77
150	-2,36	-1,50	0,16	2,06	0,32	0,48	30,58
200	-2,75	-1,67	0,18	2,31	0,36	0,55	34,42
250	-3,14	-1,83	0,20	2,56	0,40	0,61	38,29
300	-3,54	-2,02	0,22	2,81	0,45	0,68	42,19
350	-3,95	-2,20	0,24	3,07	0,49	0,75	46,13
400	-4,37	-2,37	0,26	3,32	0,54	0,81	50,09
450	-4,79	-2,54	0,28	3,57	0,58	0,88	54,08
500	-5,22	-2,72	0,30	3,82	0,62	0,94	58,10
550	-5,65	-2,89	0,32	4,08	0,67	1,01	62,14

Tabla 22: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del SiCl_4 con distintos inhibidores

SiCl_4	Ácido acético		Etilamina		DMATMS - Sust Amina		DMATMS - Sust Metilo		Hexanal
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto
100	-37,5	-21,8	-37,4	-21,8	-37,4	-33,8	-33,6	-37,7	-44,7
150	-43,8	-25,0	-43,8	-25,0	-43,8	-39,6	-39,1	-44,4	-52,9
200	-50,4	-28,4	-50,4	-28,4	-50,4	-45,6	-44,8	-51,4	-61,5
250	-57,2	-31,7	-57,3	-31,7	-57,3	-51,9	-50,7	-58,6	-70,5
300	-64,2	-35,1	-64,4	-35,1	-64,4	-58,4	-56,7	-66,2	-79,9
350	-71,4	-38,5	-71,7	-38,5	-71,7	-65,1	-62,9	-74,0	-89,7
400	-78,7	-42,0	-79,2	-42,0	-79,2	-72,0	-69,2	-82,1	-99,8
450	-86,2	-45,5	-86,9	-45,5	-86,9	-79,0	-75,6	-90,4	-110,2
500	-93,9	-49,0	-94,8	-49,0	-94,8	-86,3	-82,1	-99,0	-121,0
550	-101,7	-52,5	-102,8	-52,5	-102,8	-93,7	-88,7	-107,8	-132,1

Tabla 23: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema SiCl₄

Temp	Ácido acético	Etilamina	Sust Amina	Sust Metilo	Hexanal
100	39,02	1,29	-0,92	-1,01	24,67
150	45,42	1,33	-1,05	-1,14	28,21
200	52,03	1,35	-1,18	-1,27	31,77
250	58,84	1,38	-1,30	-1,39	35,36
300	65,84	1,35	-1,43	-1,52	38,98
350	73,01	1,34	-1,55	-1,64	42,62
400	80,35	1,31	-1,68	-1,77	46,29
450	87,86	1,28	-1,80	-1,89	49,99
500	95,51	1,24	-1,93	-2,01	53,71
550	103,32	1,19	-2,05	-2,13	57,46

Energía libre de Gibbs para productos de la reacción de precursores de titanio

Al igual que el caso previo, a continuación, se presenta la energía libre de Gibbs para el sistema de TDMAT y TiCl₄

Tabla 24: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del TDMAT con distintos inhibidores

TDMAT	Ácido acético		Etilamina		DMATMS - Sust Metilo		Hexanal
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Coordinación
100	-48,6	-28,1	-48,3	-28,1	-45,8	-40,2	-56,6
150	-58,1	-32,5	-57,6	-32,5	-54,5	-47,7	-68,3
200	-68,1	-37,1	-67,6	-37,1	-63,7	-55,6	-80,9
250	-78,6	-41,8	-78,1	-41,8	-73,4	-63,8	-94,2
300	-89,6	-46,6	-89,1	-46,6	-83,6	-72,5	-108,4
350	-101,2	-51,6	-100,6	-51,6	-94,2	-81,5	-123,3
400	-113,2	-56,6	-112,6	-56,6	-105,3	-90,9	-139,0
450	-125,7	-61,8	-125,1	-61,8	-116,7	-100,6	-155,3
500	-138,6	-67,1	-138,1	-67,1	-128,6	-110,7	-172,4
550	-152,0	-72,5	-151,5	-72,5	-140,9	-121,1	-190,2

Tabla 25: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema TDMAT

Temp	Ácido acético	Etilamina	Sust Metilo	Hexanal
100	-0,71	-0,67	-0,49	28,00
150	-0,95	-0,83	-0,65	31,97
200	-1,22	-0,99	-0,83	35,96
250	-1,50	-1,14	-1,02	39,97
300	-1,80	-1,35	-1,22	44,01
350	-2,11	-1,54	-1,44	48,06
400	-2,44	-1,74	-1,66	52,15
450	-2,78	-1,95	-1,89	56,25
500	-3,14	-2,16	-2,13	60,38
550	-3,50	-2,39	-2,41	64,53

Tabla 26: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del TiCl₄ con distintos inhibidores

TiCl ₄	Ácido acético		Etilamina		DMATMS - Sust Amina		DMATMS - Sust Metilo		Hexanal
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto
100	-21,8	-38,5	-39,0	-21,8	-39,1	-33,8	-36,0	-37,7	-46,6
150	-25,0	-45,1	-45,7	-25,0	-45,9	-39,6	-42,0	-44,4	-55,2
200	-28,4	-51,9	-52,7	-28,4	-52,9	-45,6	-48,2	-51,4	-64,3
250	-31,7	-58,9	-59,8	-31,9	-60,1	-51,9	-54,6	-58,6	-73,8
300	-35,1	-66,1	-67,3	-35,1	-67,5	-58,4	-61,1	-66,2	-83,6
350	-38,5	-73,5	-74,9	-38,5	-75,2	-65,1	-67,7	-74,0	-93,9
400	-42,0	-81,1	-82,7	-42,0	-83,0	-72,0	-74,5	-82,1	-104,4
450	-45,5	-88,8	-90,8	-45,5	-91,1	-79,0	-81,4	-90,5	-115,4
500	-49,0	-96,7	-99,0	-49,0	-99,3	-86,3	-88,4	-99,0	-126,6
550	-52,5	-104,8	-107,3	-52,5	-107,7	-93,7	-95,6	-107,9	-138,2

Tabla 27: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema TiCl_4

Temp	Ácido acético	Etilamina	Sust Amina	Sust Metilo	Hexanal
100	3,79	2,97	0,62	-0,22	26,05
150	4,14	3,22	0,67	-0,28	29,67
200	4,48	3,45	0,73	-0,35	33,31
250	4,81	3,48	0,78	-0,43	36,96
300	5,12	3,86	0,83	-0,50	40,65
350	5,42	4,05	0,87	-0,59	44,35
400	5,72	4,22	0,92	-0,67	48,08
450	6,00	4,39	0,96	-0,76	51,83
500	6,28	4,55	1,01	-0,85	55,60
550	6,55	4,70	1,05	-0,94	59,40

Energía libre de Gibbs para productos de la reacción de precursores de hafnio

A continuación, se muestra las tablas de resumen de la energía libre de Gibbs para los sistemas del hafnio:

Tabla 28: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del TEMAH con distintos inhibidores

TEMAH	Ácido acético		Etilamina		DMATMS - Sust Amina		DMATMS - Sust Metilo		Hexanal
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto
100	-54,1	-30,2	-52,9	-30,2	-52,9	-39,5	-51,3	-42,2	-64,7
150	-64,9	-35,1	-63,5	-35,1	-63,4	-46,7	-61,4	-50,2	-78,5
200	-76,3	-40,2	-74,7	-40,2	-74,6	-54,3	-72,2	-58,6	-93,4
250	-88,4	-45,4	-86,6	-45,4	-86,5	-62,3	-83,5	-67,4	-109,4
300	-101,2	-50,8	-99,1	-50,8	-99,0	-70,6	-95,4	-76,6	-126,3
350	-114,6	-56,4	-112,2	-56,4	-112,2	-79,2	-107,9	-86,3	-144,2
400	-128,6	-62,1	-126,0	-62,1	-125,9	-88,3	-120,9	-96,3	-163,0
450	-143,2	-68,0	-140,3	-68,0	-140,3	-97,6	-134,5	-106,8	-182,8
500	-158,3	-74,0	-155,2	-74,1	-155,2	-107,2	-148,5	-117,6	-203,5
550	-174,0	-80,2	-170,7	-80,2	-170,6	-117,1	-163,1	-128,8	-225,0

Tabla 29: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema TEMAH

Temp	Ácido acético	Etilamina	Sust Amina	Sust Metilo	Hexanal
100	-0,75	0,04	0,63	-0,62	27,39
150	-0,91	0,17	0,80	-0,72	31,12
200	-1,08	0,29	0,98	-0,82	34,84
250	-1,26	0,45	1,18	-0,93	38,54
300	-1,45	0,58	1,38	-1,03	42,22
350	-1,64	0,74	1,60	-1,14	45,89
400	-1,84	0,90	1,82	-1,25	49,54
450	-2,04	1,08	2,04	-1,36	53,17
500	-2,25	1,25	2,28	-1,48	56,80
550	-2,47	1,42	2,50	-1,61	60,39

Tabla 30: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del HfCl₄ con distintos inhibidores

HfCl ₄	Ácido acético		Etilamina		DMATMS - Sust Amina		DMATMS - Sust Metilo		Hexanal
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto
100	-39,8	-21,8	-40,2	-21,8	-40,4	-33,8	-37,5	-37,7	-49,0
150	-46,6	-25,0	-47,2	-25,0	-47,3	-39,6	-43,7	-44,4	-58,2
200	-53,6	-28,4	-54,3	-28,4	-54,5	-45,6	-50,1	-51,4	-67,9
250	-60,8	-31,7	-61,7	-31,7	-61,9	-51,9	-56,7	-58,6	-78,0
300	-68,2	-35,1	-69,4	-35,1	-69,6	-58,4	-63,4	-66,2	-88,6
350	-75,9	-38,5	-77,2	-38,5	-77,5	-65,1	-70,3	-74,0	-99,5
400	-83,7	-42,0	-85,2	-42,0	-85,5	-72,0	-77,3	-82,1	-110,9
450	-91,6	-45,5	-93,5	-45,5	-93,8	-79,0	-84,4	-90,4	-122,6
500	-99,8	-49,0	-101,9	-49,0	-102,2	-86,3	-91,7	-99,0	-134,7
550	-108,0	-52,5	-110,5	-52,5	-110,8	-93,7	-99,1	-107,8	-147,2

Tabla 31: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema HfCl₄

Temp	Ácido acético	Etilamina	Sust Amina	Sust Metilo	Hexanal
100	4,83	3,29	0,96	-0,06	25,18
150	5,54	3,59	1,08	-0,09	28,50
200	6,15	3,88	1,19	-0,13	31,80
250	6,75	4,17	1,30	-0,17	35,08
300	7,35	4,40	1,40	-0,21	38,34
350	7,95	4,65	1,51	-0,25	41,58
400	8,55	4,88	1,62	-0,30	44,81
450	9,15	5,11	1,72	-0,35	48,02
500	9,75	5,32	1,83	-0,40	51,21
550	10,36	5,53	1,93	-0,45	54,40

Energía libre de Gibbs para productos de la reacción de precursores de tántalo

A continuación, se muestran las tablas resumen de las energías libre de Gibbs para los productos formados:

Tabla 32: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del PDMAT con distintos inhibidores

PDMAT	Ácido acético		Etilamina		DMATMS - Sust Metilo	
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto
100	-53,1	-28,1	-52,7	-28,1	-50,7	-40,2
150	-63,8	-32,5	-63,3	-32,5	-60,7	-47,7
200	-75,1	-37,1	-74,6	-37,1	-71,4	-55,6
250	-87,2	-41,8	-86,6	-41,8	-82,7	-63,8
300	-99,9	-46,6	-99,3	-46,6	-94,5	-72,5
350	-113,2	-51,6	-112,6	-51,6	-107,0	-81,5
400	-127,1	-56,6	-126,5	-56,6	-120,0	-90,9
450	-141,6	-61,8	-141,0	-61,8	-133,5	-100,6
500	-156,6	-67,1	-156,1	-67,1	-147,5	-110,7
550	-172,2	-72,5	-171,7	-72,5	-162,1	-121,1

Tabla 33: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema PDMAT

Temp	Ácido acético	Etilamina	Sust Metilo
100	-0,32	-0,28	-0,55
150	-0,45	-0,31	-0,65
200	-0,58	-0,33	-0,76
250	-0,72	-0,36	-0,86
300	-0,87	-0,38	-0,97
350	-1,02	-0,41	-1,08
400	-1,18	-0,43	-1,19
450	-1,35	-0,45	-1,30
500	-1,52	-0,47	-1,41
550	-1,70	-0,49	-1,52

Tabla 34: Energías libres de Gibbs para los productos y subproductos formados en la reacción del TaCl₅ con distintos inhibidores

TaCl ₅	Ácido acético		Etilamina		DMATMS - Sust Amina		DMATMS - Sust Metilo		Hexanal
	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto	Subproducto	Producto
100	-41,1	-21,8	-41,3	-21,8	-41,8	-33,8	-38,8	-37,7	-48,9
150	-48,2	-25,0	-48,6	-25,0	-49,1	-39,6	-45,4	-44,4	-58,1
200	-55,7	-28,4	-56,1	-28,4	-56,8	-45,6	-52,2	-51,3	-67,7
250	-63,3	-31,7	-63,9	-31,7	-64,6	-51,9	-59,2	-58,6	-77,8
300	-71,2	-35,1	-71,9	-35,1	-72,8	-58,3	-66,3	-66,2	-88,3
350	-79,3	-38,5	-80,2	-38,5	-81,2	-65,0	-73,7	-74,0	-99,2
400	-87,6	-42,0	-88,7	-42,0	-89,8	-71,9	-81,2	-82,1	-110,5
450	-96,1	-45,5	-97,4	-45,5	-98,6	-79,0	-88,8	-90,4	-122,2
500	-104,8	-49,0	-106,4	-49,0	-107,6	-86,2	-96,6	-99,0	-134,2
550	-113,6	-52,5	-115,5	-52,5	-116,8	-93,6	-104,5	-107,8	-146,5

Tabla 35: Resultado de la diferencia de energía libre entre productos y reactantes para el sistema TaCl₅

Temp	Ácido acético	Etilamina	Sust Amina	Sust Metilo	Hexanal
100	2,99	2,40	-0,27	-1,21	23,89
150	3,15	2,51	-0,43	-1,47	26,94
200	3,29	2,58	-0,60	-1,74	29,96
250	3,40	2,63	-0,78	-2,03	32,96
300	3,49	2,66	-0,97	-2,32	35,92
350	3,57	2,67	-1,18	-2,63	38,86
400	3,62	2,66	-1,39	-2,95	41,77
450	3,67	2,63	-1,61	-3,27	44,67
500	3,69	2,59	-1,84	-3,60	47,54
550	3,71	2,53	-2,08	-3,94	50,39

8.4 Anexo D: Camino energético de las reacciones

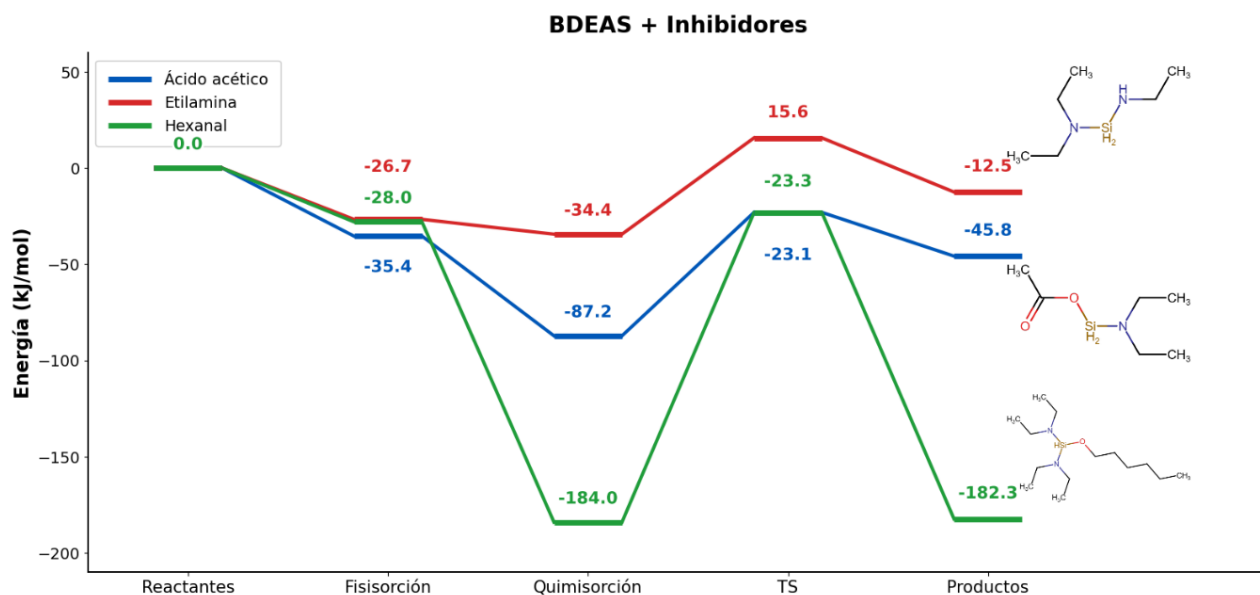


Figura 18: Pathway de las reacciones entre BDEAS y: Ácido acético, etilamina y Hexanal

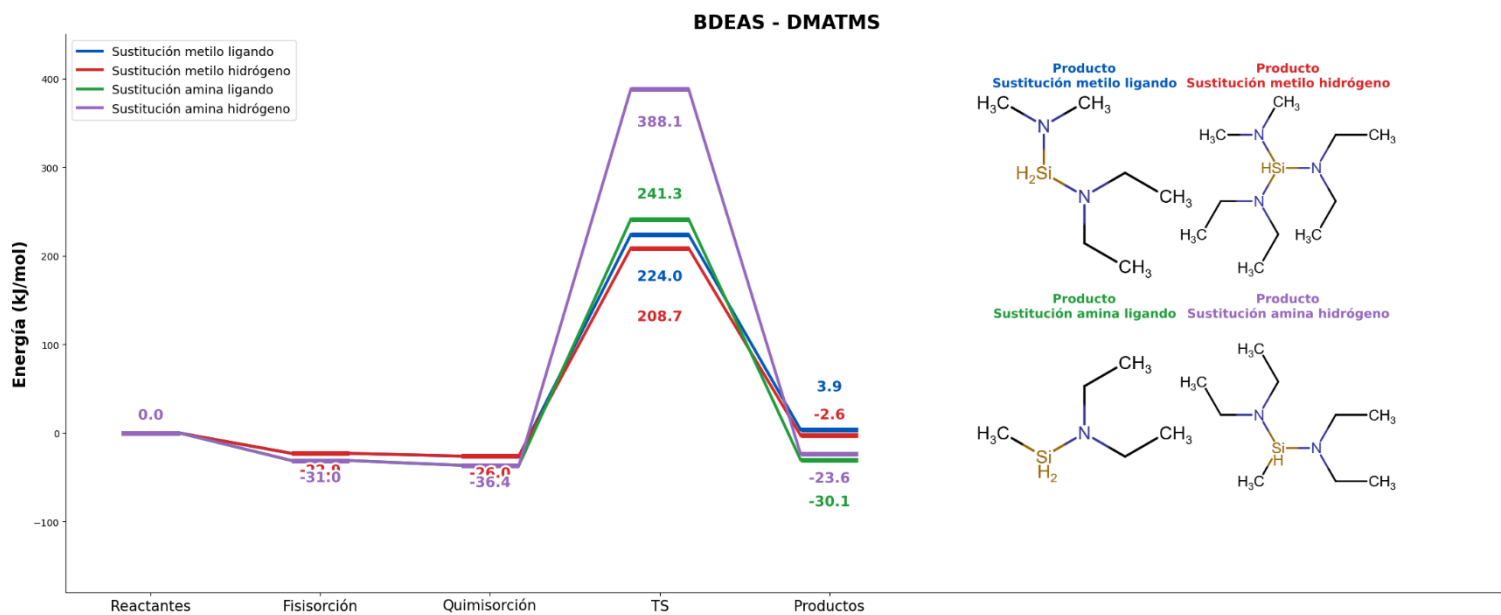


Figura 19: Pathway de las reacciones entre BDEAS y DMATMS

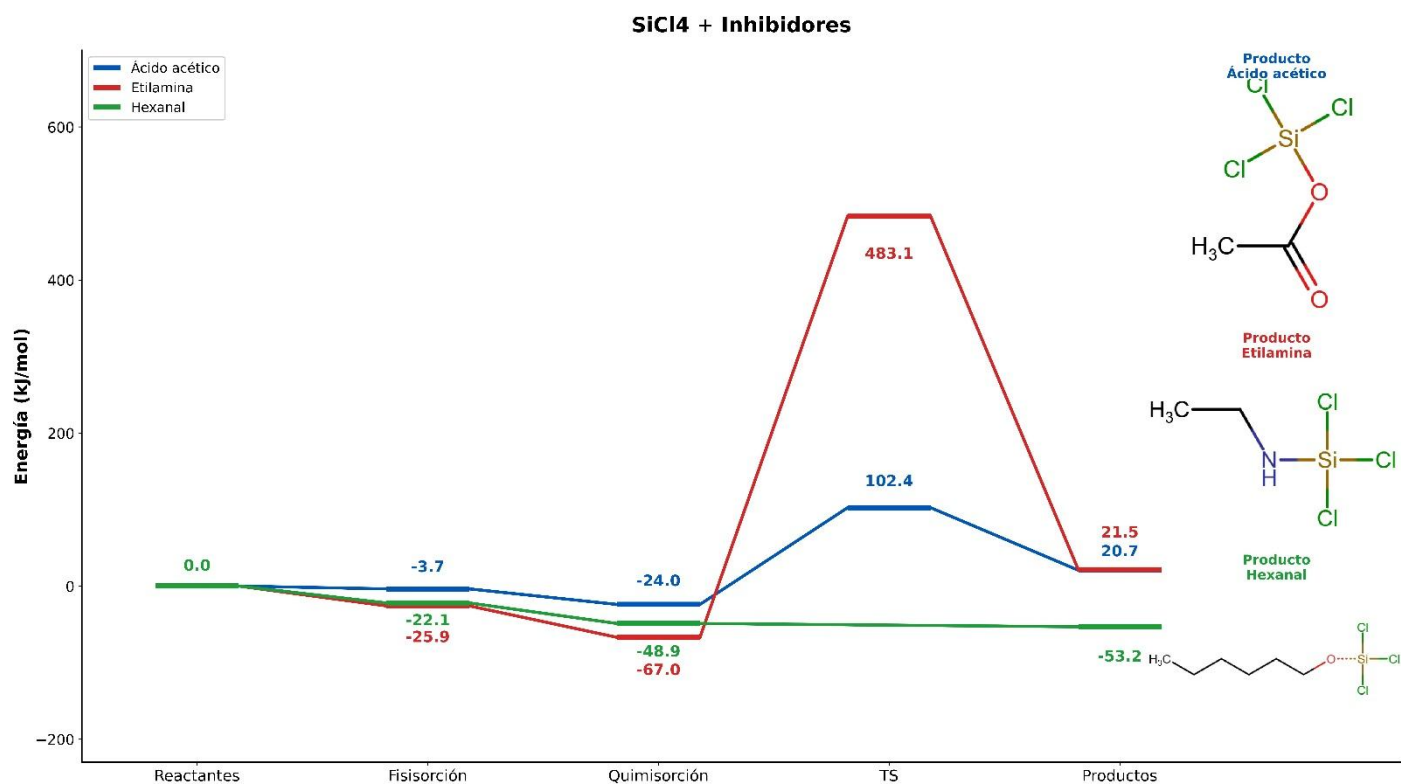


Figura 20: Pathway de las reacciones entre SiCl₄ y: Ácido acético, etilamina y Hexanal

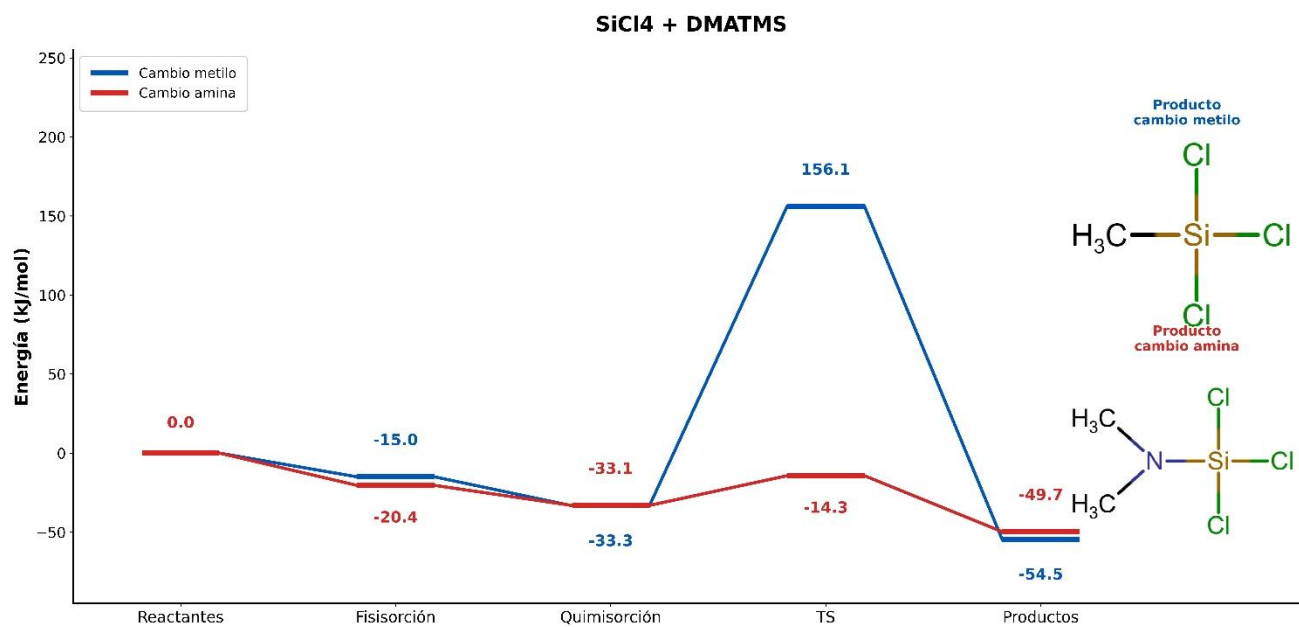


Figura 21: Pathway de las reacciones entre SiCl₄ y DMATMS

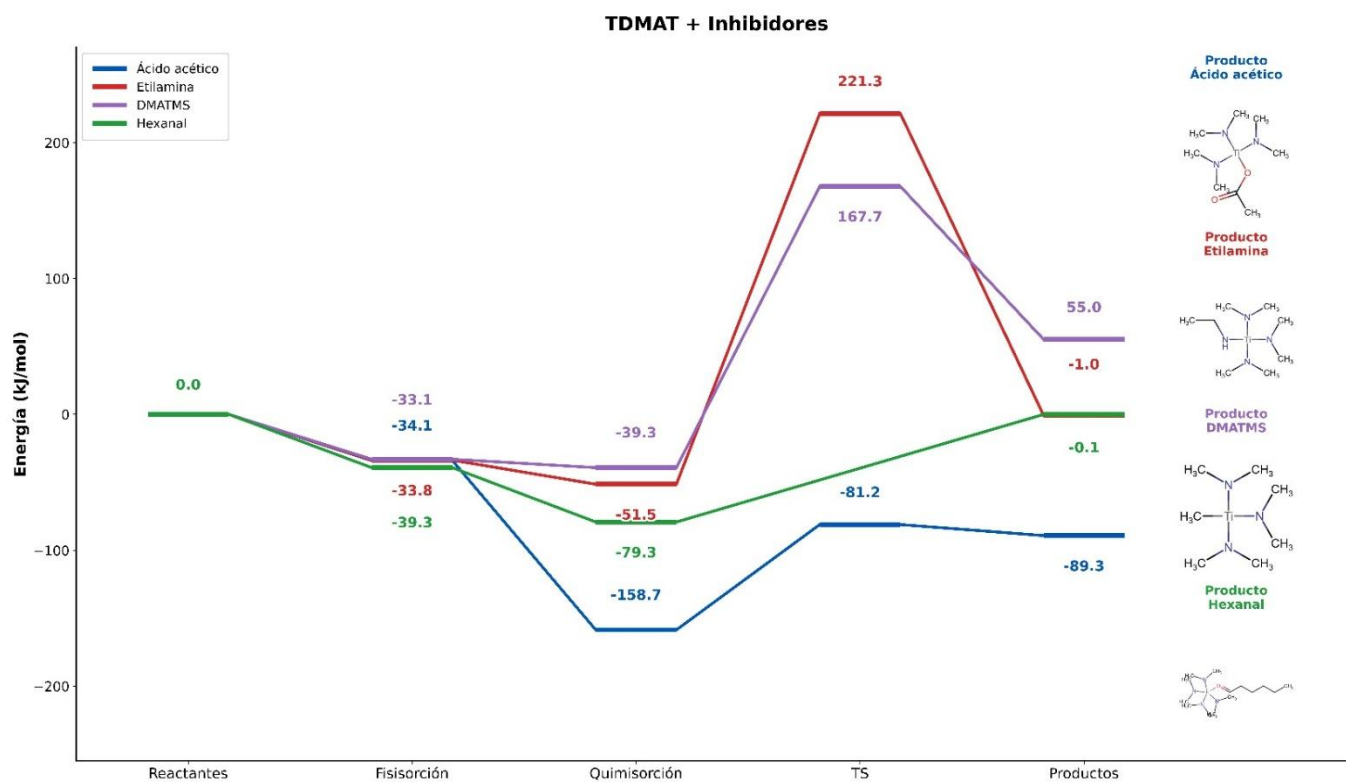


Figura 22: Pathway de las reacciones entre TDMAT y: Ácido acético, etilamina, DMATMS y Hexanal

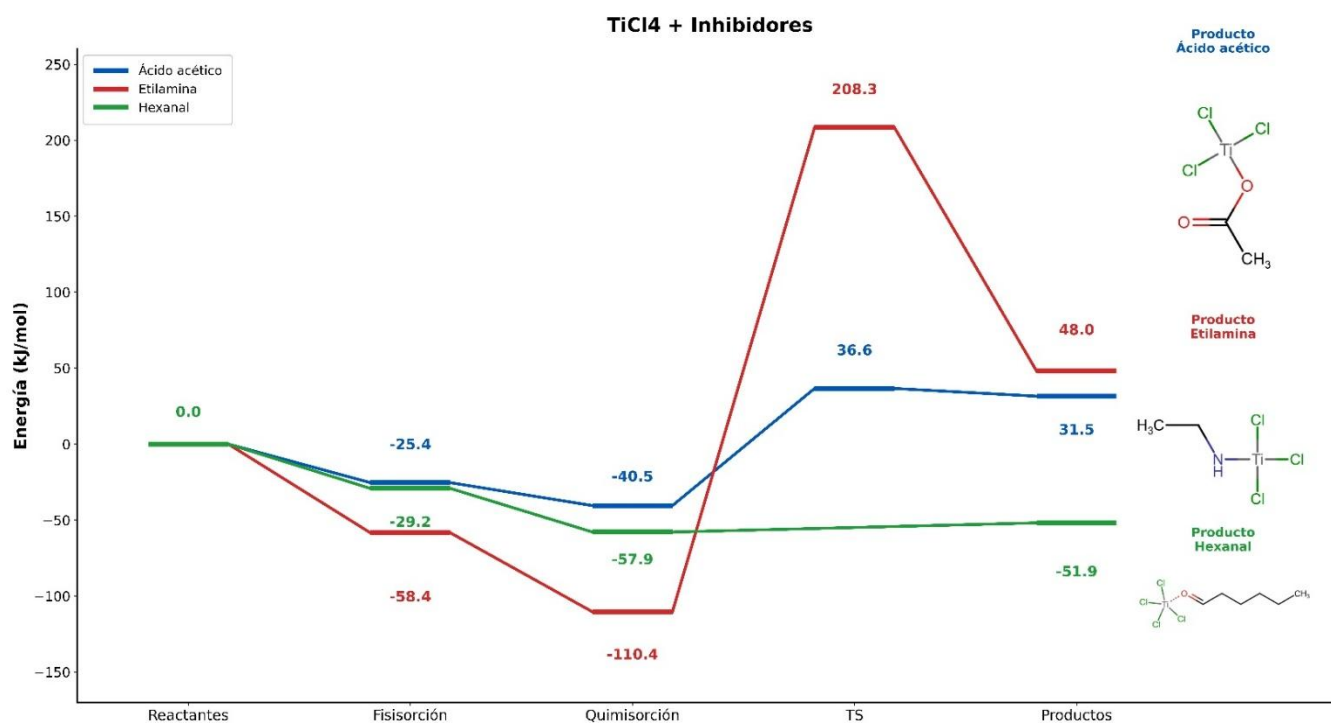


Figura 23: Pathway de las reacciones entre TiCl4 y: Ácido acético, etilamina y Hexanal

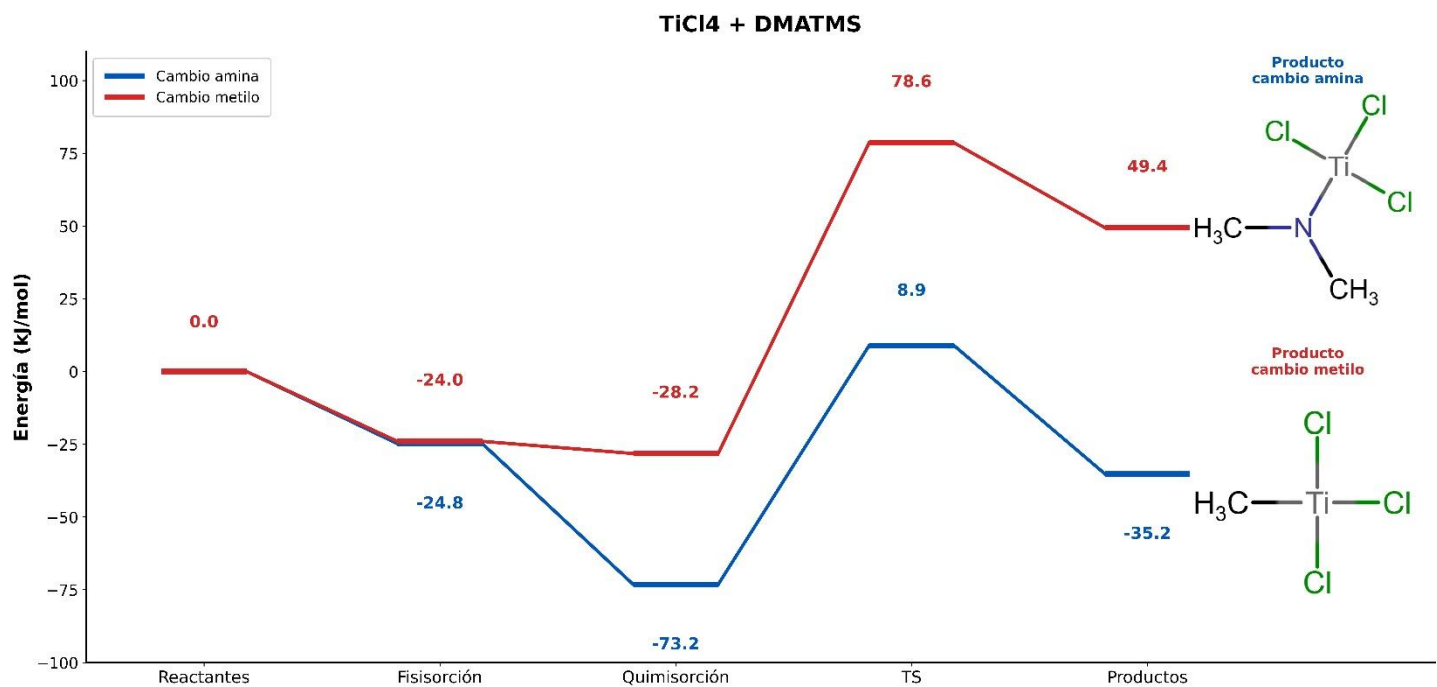


Figura 24: Pathway de las reacciones entre TiCl₄ y DMATMS

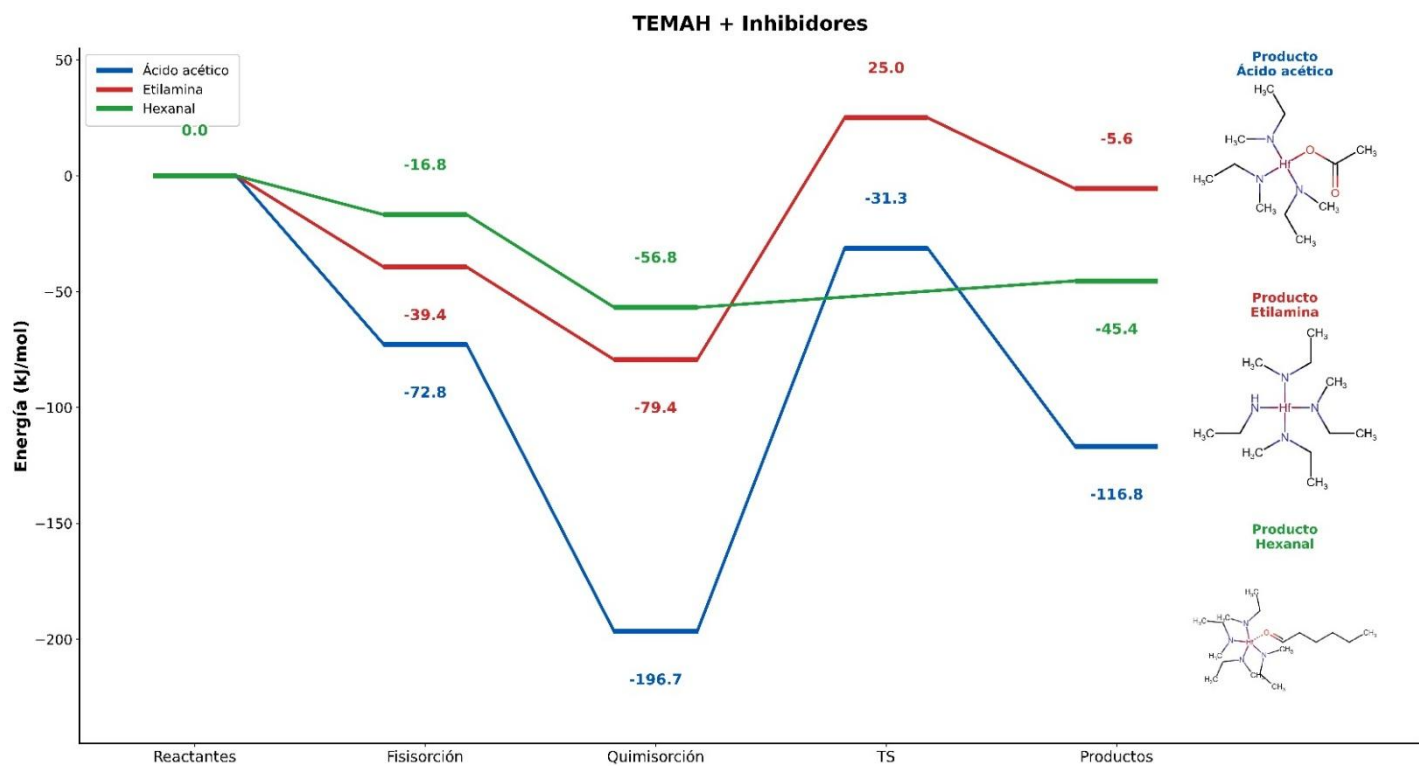


Figura 25: Pathway de las reacciones entre TEMA y: Ácido acético, etilamina y Hexanal

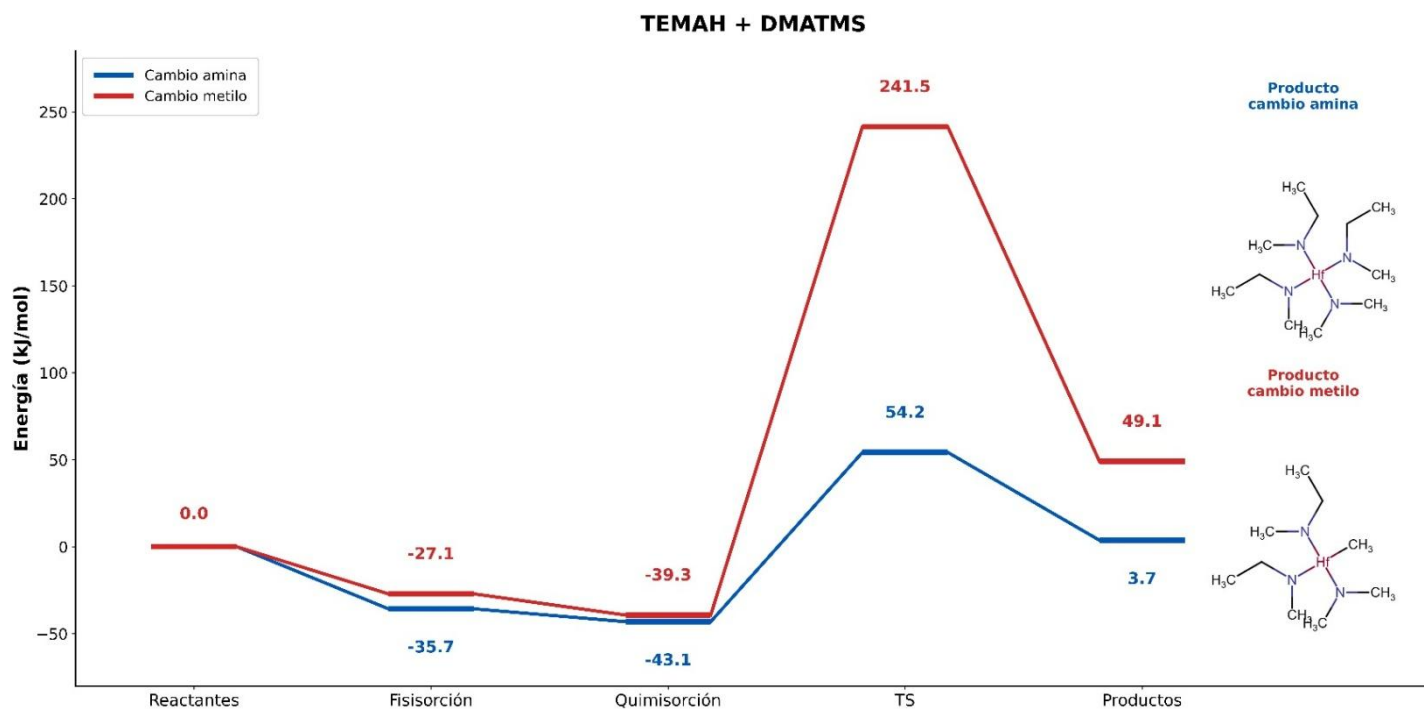


Figura 26: Pathway de las reacciones entre TEMA y DMATMS

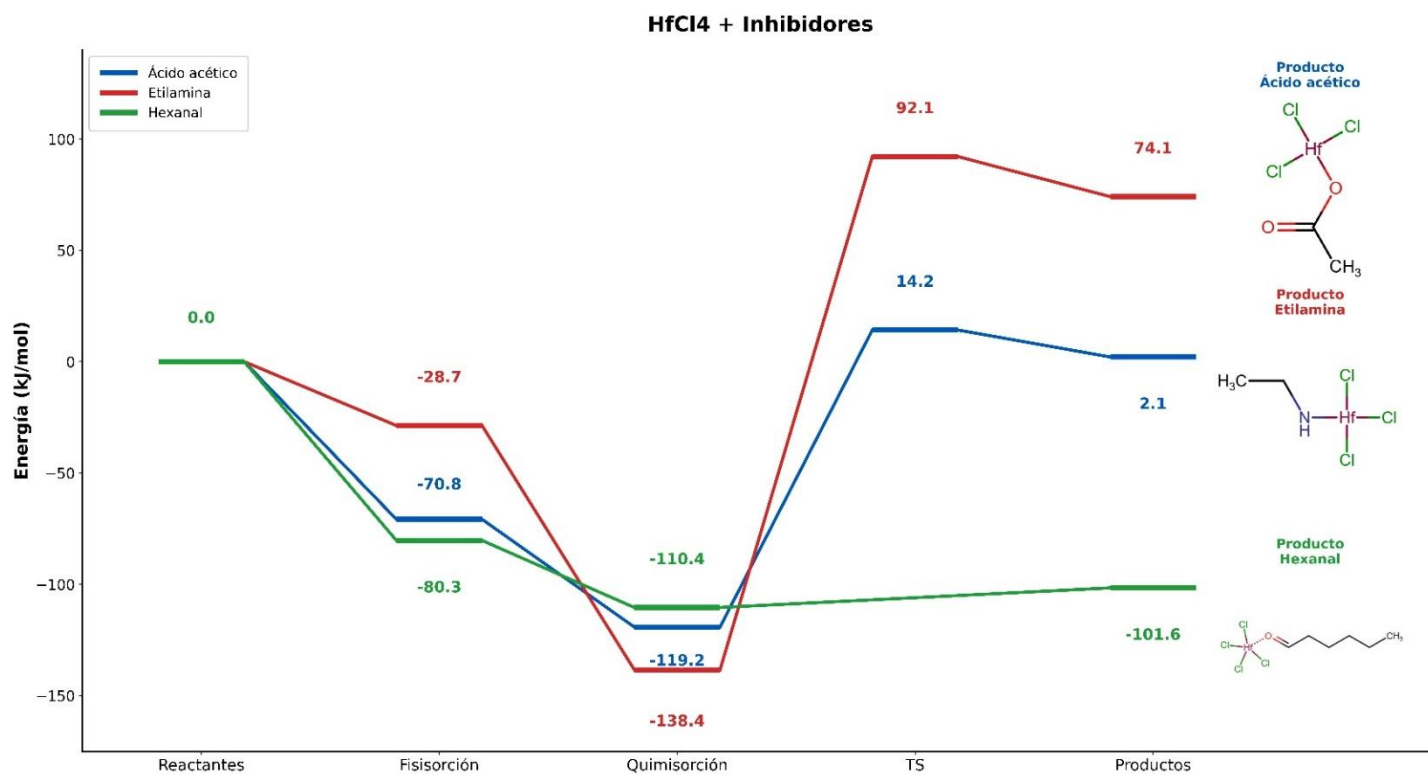


Figura 27: Pathway de las reacciones entre HfCl₄ y: Ácido acético, etilamina y Hexanal

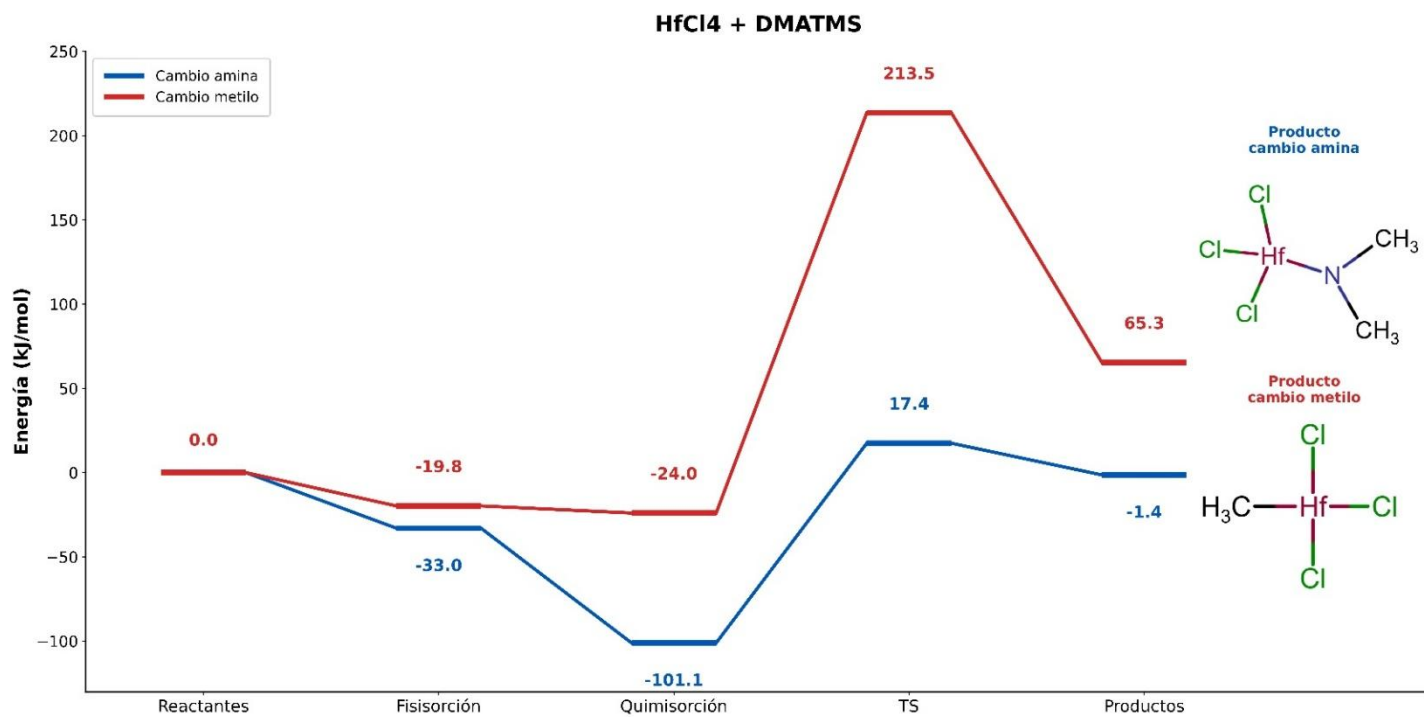


Figura 28: Pathway de las reacciones entre HfCl₄ y DMATMS

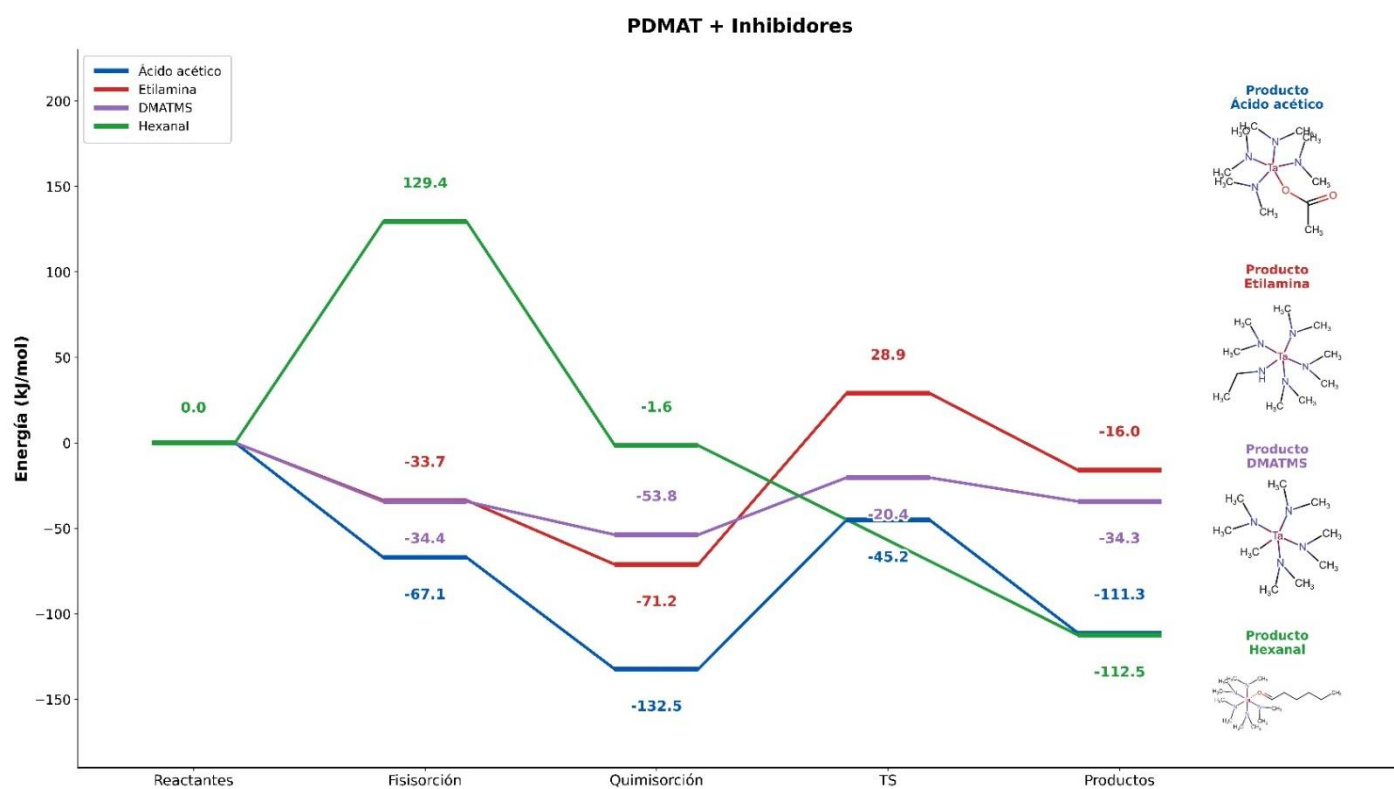


Figura 29: Pathway de las reacciones entre PDMAT y: Ácido acético, etilamina, BDEAS y Hexanal

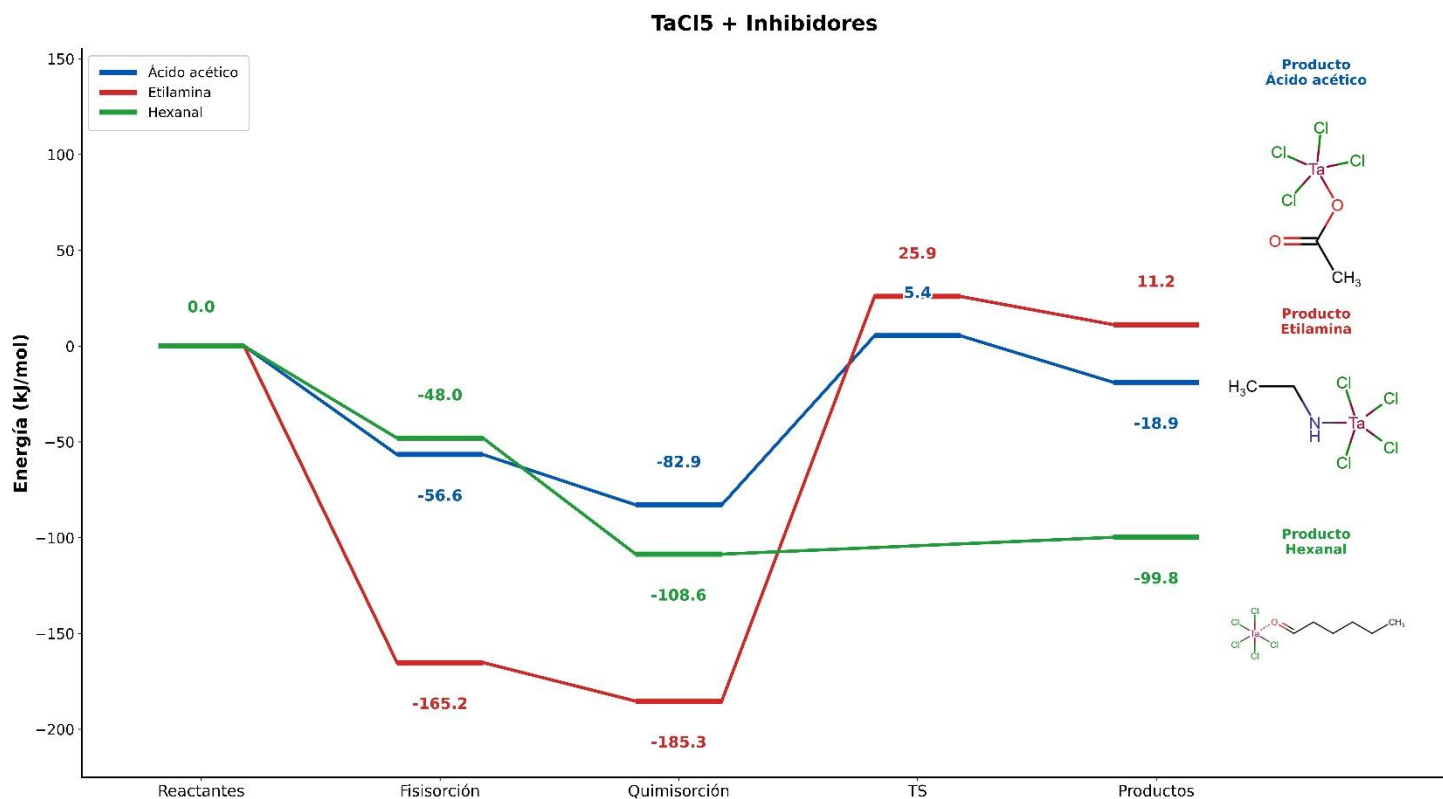


Figura 30: Pathway de las reacciones entre TaCl₅ y: Ácido acético, etilamina y Hexanal

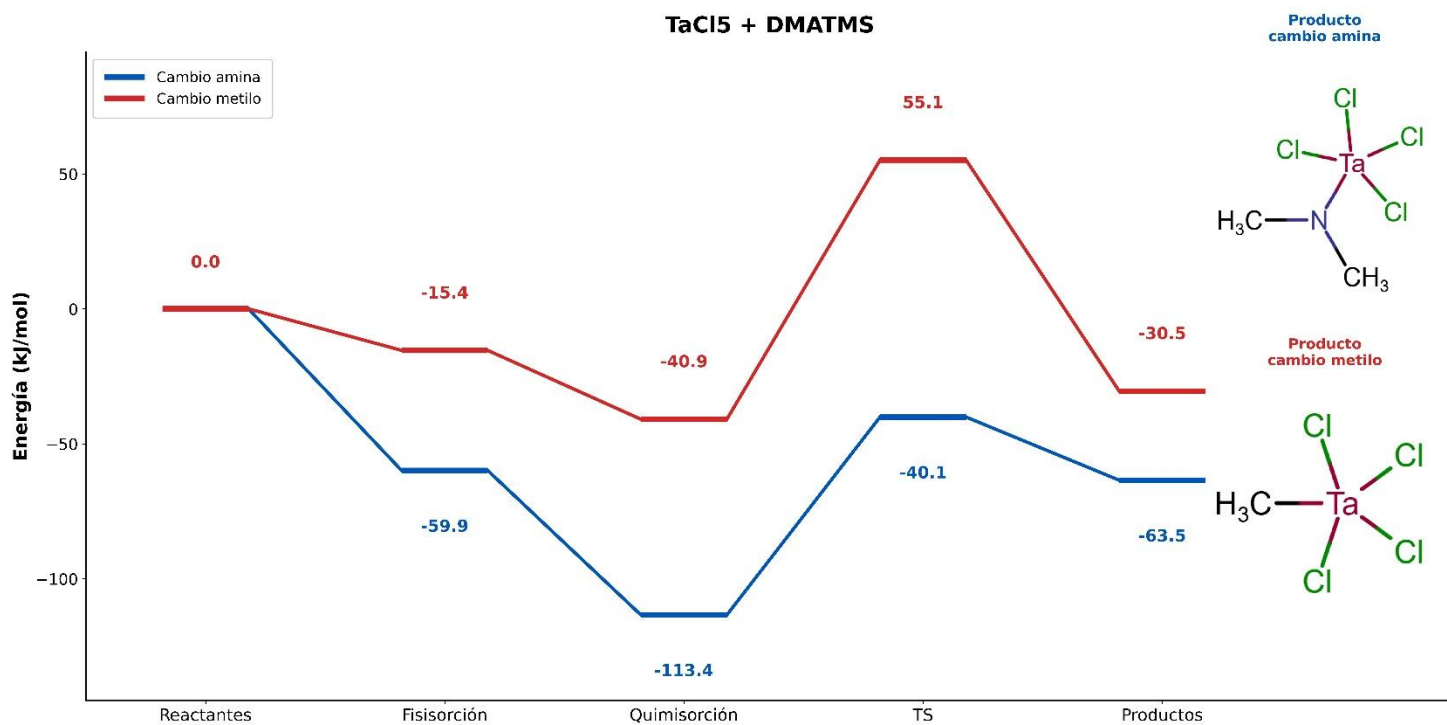


Figura 31: Pathway de las reacciones entre TaCl₅ y DMATMS