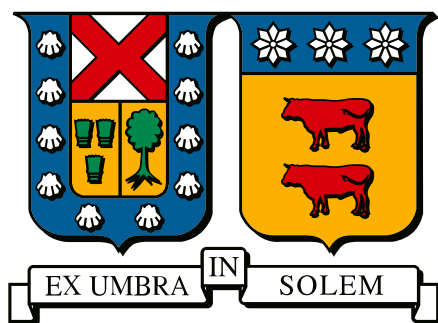


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
SANTIAGO - CHILE



REACCIONES DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE TITANIO EN SUPERFICIES DE ÓXIDO DE TITANIO Y SILICIO PARA DEPOSICIÓN DE CAPA ATÓMICA

SIMÓN OCTAVIO BAHAMÓNDEZ GARCÍA

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PROFESOR GUÍA

PHD. TANIA SANDOVAL

PROFESOR CO-REFERENTE

MCS. ERIC CAROCA

PROFESOR CO-REFERENTE

DRA. ANDREA CARVAJAL

MARZO - 2022

Agradecimientos

Se agradece al Laboratorio Nacional de Computación de Alto Rendimiento (NLHPC) por su aporte en poder de cómputo y al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) por el financiamiento al proyecto N°11180906.

También, se agradece a Alejandra Sepúlveda por experimentar este proceso simultáneamente conmigo, a Eric Caroca por corregir mi ortografía por meses, a Tania Sandoval por ofrecerme continuar desarrollando esta investigación y a Ever Salazar por su asistencia en diseñar las figuras del presente trabajo.

Asimismo, se agradece a mi familia por su apoyo incondicional durante los largos nueve años de mi experiencia universitaria, a mis amigos por nunca dejar de creer que yo soy capaz y a todas las personas que alguna vez sugirieron que sacrificar mi tiempo, mis horas de sueño, mi juventud, mi sudor y mis lágrimas por convertirme en ingeniero civil químico, valía la pena.

Solo el tiempo dirá si tenían razón.

Resumen

La industria nanotecnológica se rige por la miniaturización continua, ilustrado en la ley de Moore, una duplicación cada dos años en el número de transistores por circuito integrado. Continuar esa tendencia presenta desafíos tecnológicos, como prevenir la corriente de fuga atribuida al efecto túnel, en el óxido aislante de la compuerta del MOSFET. Una solución propuesta para esto es reemplazar al dióxido de silicio (SiO_2), material por defecto utilizado de aislante de compuerta, por otro óxido binario de mayor constante dieléctrica, donde destaca el dióxido de titanio (TiO_2). Un método de nano-manufactura masificado actualmente es la ALD (deposición de capa atómica). Debido a esto, identificar un precursor que optimice la ALD de superficies de TiO_2 , es un amplio campo de investigación. Por otro lado, la DFT (teoría de funcionales de densidad) es un método numérico de la química cuántica, que por cálculos *ab initio* permite simular interacciones de precursor y superficie, modelar su estructura y estudiar su termodinámica.

Dentro de este contexto, se plantea el objetivo de evaluar cuál de entre tres precursores de titanio de amplio uso industrial (TiCl_4 , TDMAT y TTIP) es más favorable para la ALD de TiO_2 , utilizando como método la DFT y mediante el *software* VASP, con el funcional de intercambio y correlación GGA-PBE.

Por medio de procedimientos de validación y *benchmarking* se generó un *slab* hidratado de rutilo(110), un modelo periódico del TiO_2 , que en conjunto con un *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001) (modelo del SiO_2), permitieron simular dos pasos claves del mecanismo del ciclo ALD, la MA (adsorción molecular) y la FLE (quimisorción del primer intercambio de ligando). Luego se analizaron tendencias observadas entre descriptores termodinámicos generados a partir de las simulaciones, y su correlación con parámetros de la superficie y/o precursor utilizado.

Se concluyó que los átomos de oxígeno en la superficie de TiO_2 poseen mayor densidad electrónica que los en la superficie de SiO_2 . Paralelamente, se confirmó que la longitud del enlace formado está negativamente correlacionada a su exotermicidad. Además, que la exotermicidad de la corrección de dispersión neta está positivamente correlacionada al diámetro molecular del precursor utilizado. Asimismo, se concluyó que la magnitud del momento dipolar neto de un precursor homoléptico adsorbido, está positivamente correlacionada a la exotermicidad de su MA. Por otro lado, los resultados obtenidos para ambos pasos, permitieron inferir que la FLE del TDMAT es espontánea para ambas superficies, producto de una baja barrera de activación. Las tendencias mencionadas están en buena concordancia con otros estudios teóricos y experimentales.

Finalmente se concluyó que, los precursores organometálicos de titanio son más favorables para la ALD de TiO_2 , en comparación al TiCl_4 , debido a sus mayores exotermicidades tanto para heterodeposición como homodeposición. Además, el TDMAT presentó mayor exotermicidad que el TTIP, en ambos pasos simulados, atribuido a la baja energía de activación de su FLE.

Abstract

Nanotechnology and its industry are ruled by constant miniaturization. Such progress has been illustrated by Moore's law, the doubling of the number of transistors in an integrated circuit every two years. To retain this trend means facing technological challenges, like preventing current leakage due to quantum tunneling in the MOSFET's gate oxide. A proposed solution to this is to replace silicon dioxide (SiO_2) as the default material of the gate oxide, for another binary oxide of higher dielectric constant, where titanium dioxide (TiO_2) stands out. Because ALD (atomic layer deposition) is a currently widespread means of nanomanufacturing, identifying a precursor that optimizes the ALD of TiO_2 surfaces is a sought-after field of research. On the other hand, DFT (density functional theory), a numerical method of quantum chemistry which by means of *ab initio* calculations, allows for the simulation of interactions between precursors and surfaces, the modeling their structures and the study their thermodynamics.

In this context, evaluating three titanium precursors of widespread industrial use (TiCl_4 , TDMAT and TTIP) to identify which is most advantageous for the ALD of TiO_2 , is proposed as the objective of this study. This analysis was conducted by means of DFT in the VASP software, utilizing the exchange and correlation functional of GGA-PBE.

Through validation and benchmarking procedures, a slab of the hydrated rutile(110) surface, a periodical model of TiO_2 , was generated, and along with a hydroxylated α -quartz(0001) slab (SiO_2 model), were employed for the simulation of two key steps in the mechanism of the ALD cycle: the MA (molecular adsorption) and the FLE (first ligand exchange). Then an analysis was made from observed tendencies between thermodynamic descriptors generated from the simulations, and their correlation with the utilized surface and/or precursor parameters.

It was concluded that the oxygen atoms in the TiO_2 surface have higher electronic densities than those in the SiO_2 surface. In parallel, it was confirmed that bond length is negatively correlated with the exothermicity of their formation. Additionally, the exothermicity of the net dispersion correction is positively correlated with the molecular diameter of the precursor employed. Similarly, it was concluded that the magnitude of the dipole moment of a homoleptic precursor after adsorption, is positively correlated with the exothermicity of such MA. Furthermore, the results from both steps allowed to infer that the FLE of TDMAT is spontaneous on both surfaces, due to a low activation barrier. The alluded tendencies are all in good agreement with other studies, both experimental and theoretical.

Finally, it was concluded that titanium organometallic precursors are more favorable for the ALD of TiO_2 , rather than TiCl_4 , because of the higher exothermicities of their homodepositions, as well as those of their heterodepositions. Moreover, TDMAT showed higher exothermicity than TTIP in both simulated steps, attributed to the lower activation energy of its FLE.

Glosario

- $E[\rho]$ Funcional de energía. Expresión que permite calcular la energía total de un sistema de electrones a partir de su densidad electrónica. *En págs.* 11, 12
- E_0 Energía de estado fundamental. La mínima energía posible para un sistema, que usualmente ocurre cuando la temperatura absoluta o la entropía de un sistema es nula. *En págs.* 11, 13–15, 18, 21–28, 30–32, 34–40, 58
- E_{FLE} Energía de quimisorción del primer intercambio de ligando. *FLE* es la sigla en inglés de *First Ligand Exchange*. La diferencia energética entre la suma de las energías de estado fundamental del sistema precursor+*slab*-ligando y del ligando protonado con la suma de las del precursor y del *slab* optimizados por separado. *En págs.* 21, 22, 36, 37, 54, 55, 57, 59
- E_{MA} Energía de adsorción molecular. *MA* es la sigla en inglés de *Molecular Adsorption*. La diferencia energética entre las energías de estado fundamental del sistema precursor+*slab* con la suma de las del precursor y del *slab* optimizados por separado. *En págs.* 20, 22, 31–36, 43, 44, 49–55, 57, 59
- $E_{XC}[\rho]$ Funcional de intercambio y correlación. Expresión que engloba efectos cuánticos de interacción electrón-electrón por medio de una aproximación semi-empírica, soslayando la compleja modelación matemática de estos. *En págs.* 12, 13, 15, 22, 25, 26, 31, 37
- E_{disp} Corrección de dispersión. Energía calculada *ab initio* para un sistema de electrones, tal que al sumar con la E_0 calculada por DFT se corrige la subestimación de fuerza de dispersión. *En págs.* 13, 23, 25, 31, 35, 37, 43, 44, 49–55, 57
- Ψ Función de onda. Representa el estado físico de un sistema de partículas como una función de la posición en el tiempo y/o el espacio de un observador. *En págs.* 9, 10, 15, 37
- α -cuarzo(0001) Superficie cristalográfica más termodinámicamente estable, del polimorfo cristalino naturalmente más abundante del SiO_2 . *En págs.* 20, 21, 24, 28, 36, 37, 46, 48–50, 52, 54, 55, 58, 59
- κ Constante dieléctrica o permitividad relativa. Es la razón de la permitividad eléctrica absoluta de un material homogéneo, sobre la permitividad eléctrica del vacío. *En págs.* 3, 4, 19, 21
- $\rho(\mathbf{r})$ Densidad electrónica. Función que describe la probabilidad de encontrar un electrón en algún punto del espacio descrito por el vector \mathbf{r} . *En págs.* 11–14, 35, 49, 50

ϵ_a Error absoluto. Valor absoluto de la diferencia entre un valor y su contraparte de referencia. *En págs.* 24–27, 39, 40, 42

$\epsilon\%$ Error porcentual. Razón entre la magnitud del error absoluto y la magnitud del valor de referencia, escrito como porcentaje. *En págs.* 24, 30, 32, 33, 39–44, 49

[ML] Unidad de los sitios activos en un *slab*. Abreviación de monocapa en inglés: *monolayer*. Se define como 1[ML] al número de sitios activos en la monocapa superficial de un *slab*. *En págs.* 29, 31, 33, 42, 43, 58

[Å] Unidad de distancia Ångstrom. $1[\text{Å}] = 10^{-10}[\text{m}]$. *En págs.* 2, 7, 23, 26–32, 34, 35, 37–43, 46, 48, 49, 54, 55

[nm] Unidad de distancia nanómetro. $1[\text{nm}] = 10^{-9}[\text{m}]$. *En pág.* 1

[eV] Unidad de energía electrón-voltio. $1[\text{eV}] = 1.602176634 \cdot 10^{-19}[\text{J}]$. *En págs.* 23–26, 30–32, 37–39, 41–43

[kJ/mol] Unidad de energía por cantidad de materia kilojulio por mol. $1[\text{kJ/mol}] = 10^3[\text{J/mol}]$. *En págs.* 19, 43, 49

[eV/Å] Unidad de fuerza electrón-voltio por ångstrom. $1[\text{eV/Å}] = 1.602176634 \cdot 10^{-9}[\text{N}]$. *En págs.* 23, 31, 37

[°C] Unidad de temperatura grado Celsius. $T[^\circ\text{C}] = T[\text{K}] - 273.15$. *En pág.* 8

ab initio Locución latina que significa literalmente “desde el principio”. En el contexto de los métodos numéricos para química cuántica, se refiere a algoritmos que solo toman como supuestos a leyes físicas básicas, cuya evidencia empírica como ley universal sea robusta. *En págs.* 8, 9, 11–15, 19, 20, 22, 35, 58, 59

adsorción Incremento en la concentración de una sustancia (fase fluida) en la interfaz de esta con una superficie (fase fija), debido a interacciones por medios físicos (fisisorción) o químicos (quimisorción). *En págs.* 15, 16, 19, 21, 43

adsorción molecular Paso clave de mecanismo de reacción en la primera semi-reacción del ciclo ALD, donde la molécula precursora se asocia a la superficie por medios físicos (fisisorción) o químicos (quimisorción). Específicamente si forma un enlace por medio de su núcleo metálico, es parte del mecanismo de intercambio de ligandos y de quimisorción del precursor. *En págs.* 17–21, 27, 28, 31–34, 36, 37, 41–44, 46, 48–55, 57–59

aducto Compuesto químico producto directo de la unión, en una reacción entre dos o más moléculas, donde las estructuras moleculares originales de cada reactivo participante no sufren cambios. *En págs. 7, 17, 37, 46, 48, 49*

ALD Deposición de capa atómica por su sigla en inglés: *Atomic Layer Deposition*. *En págs. 6, 8, 9, 15–21, 43, 57–60*

benchmarking Locución anglosajona que significa literalmente “hacer un punto de referencia” o “hacer un estándar”. En el contexto de la DFT, es un procedimiento por medio del cual determinar el límite (límite de desacoplamiento) donde aumentar el valor de un parámetro empírico deja de influenciar el resultado de una simulación, dentro de una tolerancia previamente determinada. En otras palabras, permite disminuir al límite el poder de cálculo necesario para realizar una simulación que logra el mismo resultado. *En págs. 24–27, 30–33, 38–43, 58*

celda unitaria Distribución espacial del menor número posible de átomos que al repetirse por traslación en todas direcciones, representa totalmente la estructura de una red cristalina. Estas celdas toman solo una forma geométrica de entre 7 paralelepípedos llamados sistemas cristalinos y son caracterizadas por distancias y ángulos llamados parámetros de red, correspondientes con las aristas distintas y ángulos característicos de aquel poliedro. *En págs. 5, 14, 15, 22–27, 29, 30, 38–42, 58*

CMOS Semiconductor complementario de metal-óxido por su sigla en inglés: *Complementary metal-oxide-semiconductor*. Arquitectura lógica que utiliza en conjunto pMOS y nMOS, variedades del MOSFET. *En pág. 3*

cut off energy Locución anglosajona que significa literalmente “energía de corte”. En el contexto de la DFT periódica, es la energía cinética de la última onda planar a ser incluida en la base del cálculo, en contraste con usar infinitas ondas planares, donde las de mayor energía aportan las menores variaciones a la función de onda total. *En págs. 22, 24–26, 30–33, 38, 39, 41–43*

CVD Deposición química de vapor por su sigla en inglés: *Chemical Vapor Deposition*. *En pág. 6*

DFT Teoría de funcionales de densidad por su sigla en inglés: *Density Functional Theory*. *En págs. 11–15, 18–26, 28–31, 33, 35–37, 48, 51, 58, 59*

exactitud Cuantificación de la diferencia entre el valor real y el valor medido, estimado, modelado o simulado. Se asocia una disminución de error sistemático a un aumento en exactitud. *En págs. 11, 15, 23*

- fisorción** Mecanismo de adsorción, donde se forman interacciones por medios físicos entre una sustancia (fase fluida) y una superficie (fase fija), como los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals. *En págs.* 16, 17, 57
- funcional** Una función cuyo argumento es otra función, por ejemplo, la integral de una función. *En págs.* 11–13, 22, 23, 35
- H₂CO** Fórmula estructural del formaldehído. *En págs.* 27, 31–33, 42, 43, 58
- haluro** Compuesto químico entre elementos halógenos y elementos, cationes o grupos funcionales que sean menos electronegativo. También conocido como halogenuro. *En págs.* 8, 20, 50
- heteroléptico** Compuesto químico de la familia de los complejos de coordinación que posee al menos un ligando distinto del resto. *En págs.* 6, 20
- hidrogenoide** Átomo compuesto por su núcleo y únicamente un electrón, en general cualquier ion iso-electrónico con el átomo de hidrógeno. *En págs.* 9, 10
- homoléptico** Compuesto químico de la familia de los complejos de coordinación cuyos ligandos son iguales. *En págs.* 6, 20, 36
- impedimento estérico** Efecto causado por el volumen del grupo funcional de una molécula, impidiendo colisiones y reacciones químicas en sectores de esta. *En págs.* 7, 17, 34
- índice de Miller** Conjunto de tres números enteros que definen el vector normal a un plano cristalográfico. Puede utilizarse para definir el plano cristalográfico paralelo a la superficie de un cristal, desde la perspectiva de su celda unitaria. *En págs.* 5, 15, 27, 29, 41
- k*-points** Locución anglosajona referida a vectores \vec{k} , una forma convencional de nombrar vectores en espacios recíprocos como la zona de Brillouin. En el contexto de la DFT periódica, indica el número de intervalos en que dividir la zona de Brillouin en cada dirección ortogonal, siendo los nodos de la cuadrícula, los reales puntos \vec{k} . *En págs.* 22, 24–26, 28, 30–33, 37–39, 41–43
- LE** Intercambio de ligandos por su sigla en inglés: *Ligand Exchange*. Mecanismo de reacción donde un compuesto de coordinación forma y rompe enlaces manteniendo su número de coordinación. En una sustitución asociativa, primero forma un enlace antes de romper otro, por el contrario, en una sustitución disociativa rompe un enlace antes de formar otro. *En págs.* 16, 17, 57

monocapa Capa formada por los átomos más superficiales de una estructura cristalina regular. El conjunto de átomos que se considere como una capa dependerá del plano cristalográfico que caracterice a la superficie. *En págs.* 7, 8

MOSFET Transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor por su sigla en inglés: *Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*. *En págs.* 2–4

métodos numéricos Algoritmos que por medio de aproximaciones permiten encontrar resultados con cierta incertidumbre a problemas matemáticos, sobre todo cuando utilizar métodos analíticos no es una opción. *En págs.* 10, 11, 15, 58

nanotecnología Estudio de la manipulación de los materiales en la escala nanométrica. *En págs.* 1–3, 6, 57

onda planar Función periódica, es decir, que su valor se repite en intervalos regulares, que para un punto dado del tiempo y el espacio representa geoméricamente un plano infinito, con alguna propiedad física asociada a su densidad superficial. *En págs.* 15, 22, 37

organometálico Compuesto químico entre un elemento metálico y uno o más grupos funcionales orgánicos. *En págs.* 7, 8, 20, 23, 24, 41, 48, 50, 52, 59

precisión Cuantificación de la dispersión entre múltiples valores medidos, estimados, modelados o simulados. Se asocia una disminución de error aleatorio a un aumento en precisión. *En págs.* 6, 7, 34

quimisorción Mecanismo de adsorción, donde se forman interacciones por medios químicos entre una sustancia (fase fluida) y una superficie (fase fija), como los enlaces covalente o los iónicos. *En págs.* 16, 17

quimisorción del primer intercambio de ligando Paso clave de mecanismo de reacción en la primera semi-reacción del ciclo ALD, donde la molécula precursora disocia el primero de sus ligandos al coordinarse a la superficie por su núcleo metálico. Es simultáneamente parte del mecanismo de intercambio de ligandos y de quimisorción del precursor. *En págs.* 17, 18, 21, 36, 48–50, 54, 55, 57–59

rutilo Polimorfo cristalino naturalmente más abundante del TiO_2 . *En págs.* 4, 5, 8, 9, 15, 19, 21, 23–27, 30, 38, 41, 58

rutilo(110) Superficie cristalográfica más termodinámicamente estable, del polimorfo cristalino naturalmente más abundante del TiO_2 . *En págs.* 4, 5, 19–21, 24, 27, 29, 31–34, 36, 41–44, 46, 48–50, 52, 58, 59

SiO₂ Fórmula molecular del dióxido de silicio. *En págs.* 2–4, 6, 15, 19–21, 49, 50, 57, 59

slab Locución anglosajona que significa literalmente “losa” o “bloque”. En el contexto de la DFT periódica, es una celda tal que al repetirla periódicamente en todas direcciones forma losas o bloques de átomos, paralelos y separados por vacío. *En págs.* 15, 16, 18, 21, 22, 24, 28–34, 36, 37, 41–44, 46, 48, 49, 54, 58

sustrato Aquello que actúa como base u origen. En el contexto de la ALD, corresponde a la superficie donde se realiza la deposición. *En págs.* 6–8

TDMAT Nombre empírico por su sigla en inglés: *tetrakis(dimethylamino) titanium*, de la alcamina tetrakis(dimetilamino) titanio o Ti[N(CH₃)₂]₄. *En págs.* 20, 21, 27, 34, 37, 44, 46, 48–50, 52–54, 57–60

TiCl₄ Fórmula molecular del tetracloruro de titanio. *En págs.* 8, 20, 21, 27, 34, 37, 44, 46, 48–54, 57, 58, 60

TiO₂ Fórmula molecular del dióxido de titanio. *En págs.* 3, 4, 8, 18–26, 29, 30, 43, 49, 50, 57–60

transistor Dispositivo electrónico semiconductor utilizado para mediar el flujo de corriente entre dos terminales, en función de una señal externa. Su nombre deriva de la compresión de “resistor de transferencia” en inglés: *transfer resistor*. *En págs.* 2–4

TTIP Nombre empírico por su sigla en inglés: *titanium tetraisopropoxide*, del alcóxido isopropóxido de titanio o Ti[OCH(CH₃)₂]₄. *En págs.* 20, 21, 27, 34, 37, 41, 42, 44, 46, 48–54, 57, 58, 60

Índice

1. Introducción	1
1.1. La nanotecnología y la ley de Moore	1
1.2. Reemplazando al silicio	3
1.3. Técnicas de nano-manufactura	6
1.4. Modelos a escala atómica	9
1.4.1. La ecuación de Schrödinger	9
1.4.2. Teoría de funcionales de densidad o DFT	11
1.4.3. DFT de sistemas periódicos	14
1.4.4. Simulación del proceso de adsorción	16
1.4.5. Superficie y precursores	19
2. Objetivos	21
3. Métodos computacionales	21
3.1. Construcción del <i>slab</i>	24
3.1.1. <i>Benchmarking</i> de la celda unitaria	24
3.1.2. Construcción de la súpercelada	27
3.1.3. <i>Benchmarking</i> del <i>slab</i>	30
3.1.4. Validación del <i>slab</i> estequiométrico	31
3.2. Hidratación de la superficie	33
3.3. Adsorción molecular de los precursores	34
3.4. Quimisorción del primer intercambio de ligando de los precursores	36
4. Resultados y análisis	37
4.1. Procedimientos de <i>benchmarking</i>	38
4.1.1. Celda unitaria	38
4.1.2. <i>Slab</i>	41
4.2. Adsorción de los precursores	43
4.2.1. Adsorciones moleculares	43
4.2.2. Quimisorciones del primer intercambio de ligando	54
5. Conclusiones	57
6. Referencias	60
7. Apéndice	i
7.1. Tablas	i
7.2. Celda unitaria de rutilo	iii
7.3. <i>Slab</i> estequiométrico de rutilo(110)	iii
7.4. <i>Slab</i> hidratado de rutilo(110)	vii

Índice de figuras

1.1.	Gráfico semi-logarítmico del número de transistores en procesadores introducidos al mercado entre 1970 y 2020.	1
1.2.	Representación gráfica de las celdas utilizadas en esta memoria. . .	5
1.3.	Fases del ciclo ALD para sustratos óxido metálicos y vapor de agua co-reactante.	7
1.4.	Representación de los pasos claves de los mecanismo de reacción, en la primera semi-reacción del ciclo ALD térmico de óxidos. . . .	18
3.1.	<i>Slab</i> de rutilo(110) con una súpercelda de 5x2x1.5, observado desde su vista frontal y superior.	28
4.1.	Valor del parámetro de red a de la celda unitaria de rutilo, tras cada optimización consecutiva de sus parámetros estructurales. . .	38
4.2.	Todas las variaciones de energía de estado fundamental (ΔE_0) calculadas durante el procedimiento de <i>benchmarking</i> de la celda unitaria, respecto del nivel de teoría máximo.	40
4.3.	Energías de adsorción molecular (E_{MA}) calculadas para los tres precursores de titanio en ambas superficies.	44
4.4.	Estructuras obtenidas al simular la adsorción molecular sobre la superficie hidratada de rutilo(110), observadas desde su vista frontal y superior.	45
4.5.	Estructuras obtenidas al simular la adsorción molecular sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001), observadas desde su vista frontal y superior.	47
4.6.	Energía de adsorción molecular (E_{MA}) con corrección de dispersión, en función de la longitud del enlace $O_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$ ($L_{O\text{-Ti}}$) para cada precursor y superficie.	51
4.7.	Corrección de dispersión neta calculada para cada adsorción molecular (E_{MA}) y quimisorción del primer intercambio de ligando (E_{FLE}), en función del diámetro molecular del precursor de titanio utilizado.	52
4.8.	Energía de adsorción molecular (E_{MA}) con corrección de dispersión, en función de la magnitud del momento dipolar neto ($ \vec{\mu}_n $) para cada precursor y superficie.	53
4.9.	Energías de quimisorción del primer intercambio de ligando (E_{FLE}) calculadas para los tres precursores de titanio adsorbidos molecularmente sobre la superficie hidroxilada de SiO_2	55
4.10.	Estructuras obtenidas al simular la quimisorción del primer intercambio de ligando sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001), observadas desde su vista frontal y superior.	56

Índice de tablas (apéndice)

7.1. Valores calculados de la optimización de posiciones atómicas de moléculas en fase gaseosa.	i
7.2. Energías de adsorción molecular (E_{MA}) y energías de quimisorción del primer intercambio de ligando (E_{FLE}), calculadas con y sin corrección de dispersión (E_{disp}), según precursor y superficie. . . .	i
7.3. Longitudes de enlace calculadas para cada precursor en cada paso de mecanismo de reacción simulado.	ii
7.4. Momento dipolar neto ($\vec{\mu}_n$) calculado de la estructura resultante de cada adsorción molecular, para cada precursor en ambas superficies.	ii

cofundador de Intel, Gordon E. Moore durante una entrevista respecto de la próxima década de la industria electrónica, declaró que, el número de transistores por circuito integrado se duplicara anualmente (Moore, 1998). Una década después actualizó su predicción para reflejar la tendencia que efectivamente observaba, una duplicación cada dos años en el número de transistor por circuito integrado (Moore, 2006). Al mantenerse aquella tendencia a través de las décadas, pasó a ser conocida como la ley de Moore y se convirtió en un estándar mínimo por mantener en la industria electrónica (Roser & Ritchie, 2013).

Como se observa en la Figura 1.1, la tendencia sugerida por la ley de Moore se ha mantenido hasta la actualidad, sin embargo, publicaciones especializadas han sugerido desde hace décadas que esta está próxima a romperse, debido a los grandes desafíos tecnológicos que propone la miniaturización continua. Entre aquellos desafíos destaca el efecto túnel, que limita el grosor posible para la capa de dióxido de silicio (SiO_2) utilizada como óxido aislante de la compuerta en un MOSFET (Bohr et al., 2007).

A principios del siglo XXI el problema del efecto túnel se volvió aparente para la industria electrónica con autores como Wilk et al. (2001), quienes reportaron un grosor mínimo posible práctico para la capa de óxido aislante, fabricada con SiO_2 , de la compuerta en alrededor de $15[\text{Å}]$, a pesar de ello Bohr et al. (2007) reportaron, menos de una década después ser capaces de producir microprocesadores en escala comercial, cuya capa aislante de la compuerta fabricada con SiO_2 había alcanzado grosores de $12[\text{Å}]$, correspondiente a solo 5 átomos. El desarrollo de soluciones tecnológicas, tales como optimización de arquitectura y nuevos métodos de manufactura en el campo de la nanotecnología, permitieron continuar el masificado uso del SiO_2 más allá de las más optimistas predicciones, pero el problema continúa latente.

El efecto túnel es un fenómeno de la física cuántica que permite a las partículas subatómicas, como los electrones, transmitirse a través de barreras físicas suficientemente delgadas, donde la física clásica afirma que no podrían (Serway & Jewett, 2009) como, por ejemplo, la barrera de óxido aislante de la compuerta de un transistor tipo MOSFET. El óxido de la compuerta es una barrera física entre dos de los terminales del MOSFET, el sustrato y la compuerta. Si fluyen electrones entre el sustrato y la compuerta se denomina corriente de fuga, fenómeno donde el MOSFET deja de operar como transistor y que ocurre producto del efecto túnel en el óxido aislante. De esta forma, la corriente de fuga aumenta progresivamente con la disminución de grosor del óxido y la optimización del MOSFET como función de esta dimensión, resulta restringida.

Los transistores de efecto campo (FET por su sigla en inglés: *Field-effect transistor*) operan controlando el flujo de electrones (corriente eléctrica) a través de un canal en su sustrato, como función de la intensidad del potencial eléctrico aplicado a su compuerta. Esto es similar a una válvula de paso en una tubería de agua, donde el potencial de la compuerta es la apertura de la válvula y la corriente en el canal del sustrato es el flujo de agua.

Cuando se aplica un potencial eléctrico a la compuerta, el material aislante que separa a los terminales se polariza y genera un campo eléctrico, cuya orientación e intensidad son dependientes de aquel potencial. Esto ocurre de igual manera que la polarización del material dieléctrico en un capacitor de placas paralelas. El sustrato está compuesto de un material semiconductor y la región del sustrato en interfaz con el aislante es denominada canal. Las propiedades eléctricas de un material semiconductor pueden ser manipuladas por múltiples métodos y este caso se utiliza el efecto campo, donde la conductancia en el canal varía como función de la intensidad del campo eléctrico generado por la polarización del aislante, permitiendo controlar el flujo de electrones (corriente eléctrica) a través del sustrato con la intensidad del potencial en la compuerta.

Los MOSFET son un subconjunto de los FET cuya arquitectura posee tres capas en paralelo que le otorgan su prefijo; una compuerta de material metálico (M), un aislante del óxido de un material (O) y un sustrato de material semiconductor (S). Actualmente está masificado utilizar silicio poli-cristalino como metal, aunque este es en realidad es un semiconductor, SiO_2 como óxido aislante y silicio mono-cristalino dopado como sustrato. Esta variedad de transistores permitió la masificación de los circuitos integrados digitales y la arquitectura denominada CMOS, donde se complementan dos sub-categorías del MOSFET para minimizar el consumo de energía, es el estándar actual de la industria electrónica para fabricar los circuitos integrados en microprocesadores.

El MOSFET presenta gran potencial de miniaturización y ha permitido cumplir la ley de Moore durante las últimas décadas. Ahora se ve restringido por su arquitectura principalmente bidimensional y los materiales clásicamente utilizados en su fabricación. Una de las áreas de la nanotecnología ligadas a la electrónica, ha sido el desarrollo de nuevas arquitecturas para transistores que saquen mejor provecho del espacio tridimensional por medio de técnicas de manufactura modernas; y otra ha sido la exploración de nuevos materiales que permitan seguir explotando arquitecturas ya conocidas, cuyos procesos de manufactura se encuentran establecidos y económicamente optimizados (Bohr et al., 2007).

1.2. Reemplazando al silicio

Dentro de las posibles rutas para encontrar la solución al problema del efecto túnel, está la idea de exploración de nuevos materiales que lleva directamente a que, el SiO_2 debe ser reemplazado como el óxido por defecto en la construcción del aislante de las compuertas en los MOSFET. La solución ideal sería identificar otro óxido que posea necesariamente una mayor constante dieléctrica (κ) que el SiO_2 , pero no sacrifique las ventajas de su uso (Wilk et al., 2001). Con este fin han sido principalmente explorados los óxidos y silicatos de metales de transición del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos (Bohr et al., 2007), como el dióxido de titanio (TiO_2), el dióxido de circonio (ZrO_2), el silicato de circonio (ZrSiO_4), el dióxido de hafnio (HfO_2) y el silicato de hafnio (HfSiO_4).

La constante dieléctrica (κ), también conocida como permitividad relativa, es un valor adimensional que cuantifica la tendencia de un material a polarizarse frente a un campo eléctrico en comparación con el vacío, donde la polarización de un material causa la generación un campo eléctrico dentro de sí. Por otro lado, la capacitancia cuantifica la retención de carga eléctrica de un condensador eléctrico o capacitor sometido a un campo eléctrico, propiedad que depende de su geometría y, además, es siempre directamente proporcional a la κ del material dieléctrico que lo compone (Serway & Jewett, 2009). Mientras mayor sea la capacitancia, menor tensión es necesaria para operar un transistor, pues el aislante de la compuerta alcanza la polarización deseada consumiendo menos energía.

La capacitancia de un capacitor de placas paralelas es inversamente proporcional a la separación de sus terminales, que en el caso del MOSFET corresponde al grosor del óxido aislante de la compuerta, por lo que un menor grosor de aislante aumenta la capacitancia, minimiza el consumo energético del circuito integrado y lleva directamente al problema del efecto túnel. Materiales de mayor κ logran almacenar más carga eléctrica debido a su aumentada cualidad de polarización y, por consiguiente, permiten la construcción de aislantes más gruesos sin sacrificar capacitancia, evitando así el efecto túnel. El aire tiene una $\kappa \approx 1$ y el SiO_2 tiene una $\kappa \approx 4$, mientras que materiales como el TiO_2 alcanzan una κ de hasta 170 según su estructura cristalina y orientación, siendo esta la κ más alta posible entre los óxidos metálicos binarios (Azadmanjiri et al., 2014).

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre y el metal de transición de menor masa atómica en el grupo 4 de la tabla periódica de los elementos (Hammond, 2014). El dióxido de titanio (TiO_2) ocurre naturalmente al exponer titanio elemental en contacto con la atmósfera y es un compuesto químico ampliamente utilizado como pigmento blanco no tóxico en pinturas, alimentos, cosméticos y farmacéuticos; también es utilizado como foto-catalizador en celdas fotoquímicas y fotovoltaicas, para procesos como la oxidación avanzada de desechos orgánicos y fotólisis solar del agua, esta última ligada a la producción de hidrógeno verde (Diebold, 2003).

Los usos y propiedades del TiO_2 son ampliamente reportados por Diebold (2003), destacando la alta κ que presentan sus polimorfos cristalinos, de entre las cuales la mayor corresponde al polimorfo rutilo. El TiO_2 puede formar distintas estructuras cristalinas o polimorfos, que al ser libres de impurezas pueden ser llamados polimorfos estequiométricos, de entre los cuales el rutilo (sistema cristalino tetragonal y grupo espacial $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$), la anatasa (sistema cristalino tetragonal y grupo espacial $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$) y la brookita (sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial $D_{2h}^{15} - Pbca$) son sus polimorfos de mayor abundancia natural, ordenados de mayor a menor.

Además de ser el polimorfo más abundante y de mayor κ del TiO_2 , el rutilo es también el termodinámicamente más estable cuando su superficie expuesta es el plano cristalográfico (110), que se nombra rutilo(110). Mientras que las estructuras cristalinas estequiométricas como el rutilo son directamente representadas por su

celda unitaria, para representar la estructura de alguna de sus posibles superficies o interfaces con el medio, se utiliza un índice de Miller en conjunto con la celda unitaria. El índice de Miller indica el plano cristalográfico que corta a la celda unitaria y la re-orienta con este plano normal a la vertical (Sholl & Steckel, 2009a). La celda unitaria de rutilo puede observarse en la Figura 1.2a y la del rutilo(110) en la Figura 1.2b.

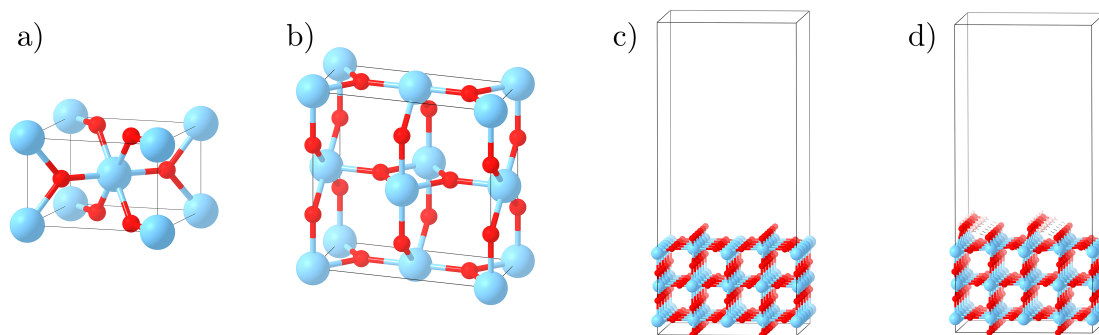


Figura 1.2: Representación gráfica de las celdas utilizadas en esta memoria. Se muestran la (a) celda unitaria de rutilo, la (b) celda unitaria de rutilo(110) donde la estructura se re-orientó para hacer el plano cristalográfico (110) normal a la vertical, el (c) *slab* de rutilo(110) con una súpercelda 5x2x1.5 y el (d) *slab* hidratado de rutilo(110) saturado. En la versión a color de este documento, los átomos celestes son titanio (esferas de mayor diámetro), los rojos oxígeno y los blancos hidrógeno (esferas de menor diámetro).

Una celda unitaria (sin índice de Miller) es única e inequívocamente representa la totalidad de una estructura cristalina al repetirla por medio de traslación. Está definida como el paralelepípedo de menor volumen capaz de formar un panel cúbico regular que rellene la totalidad del espacio tridimensional sin dejar huecos, simultáneamente conteniendo el menor número de átomos posibles, sin importar que plano cristalográfico resulte normal a la vertical, tal que se represente toda la estructura cristalina como descrito. Existen seis paralelepípedos capaces de formar el panel cúbico con menos simetrías que el cubo y en conjunto con este se identifican como los siete sistemas cristalinos. Para describir la geometría de una celda unitaria solo es necesario identificar su sistema cristalino y sus correspondientes parámetros de red. Los parámetros de red pueden ser una a tres longitudes de aristas (usualmente nombradas a , b y c), junto con cero a tres ángulos (usualmente nombrados α , β y γ) que según cada sistema cristalino son suficientes para describir la geometría del poliedro correspondiente.

Al re-orientar una celda unitaria de acuerdo con un índice de Miller, también se genera la estructura con el menor número de átomos y el menor volumen que le permita representar a toda la estructura cristalina, pero sujeto a mantener aquel plano cristalográfico normal a la vertical, por lo que la nueva celda generada,

probablemente estará adscrita a un sistema cristalino diferente con sus propios parámetros de red.

El principal impedimento al proceso de reemplazo del SiO_2 ha sido su clásica tecnología de manufactura, la deposición química de vapor o CVD, que consiste en exponer una superficie o sustrato, usualmente obleas de silicio mono-cristalino puras o dopadas, a compuestos químicos precursores en fase gaseosa que por medio de reacciones químicas simultáneas depositan el compuesto deseado sobre el sustrato, seguido de la purga de subproductos indeseados con un gas inerte. La CVD de otros óxidos metálicos ha probado ser poco exitosa generando superficies de interfaz defectuosa (Azadmanjiri et al., 2014), de paso motivando el desarrollo de nuevas tecnologías.

Las mencionadas obleas de silicio que se fabrican no son realmente puras ni mono-cristalinas, pero si poseen altos grados de pureza y son casi libres de imperfecciones debido a sus métodos de manufactura, notoriamente solo con el plano cristalográfico deseado expuesto en su superficie. También sus impurezas son cuidadosamente controladas en procesos denominados dopado, permitiendo manipular sus propiedades mecánicas y especialmente las eléctricas según deseado (Bohr et al., 2007).

1.3. Técnicas de nano-manufactura

La propuesta de la industria nanotecnológica para la producción de superficies en área de escala industrial, fino espesor y precisión de escala atómica, ha sido la deposición de capa atómica o ALD, una sub-categoría de la CVD, que en sus inicios fue también conocida por nombres como epitaxia de capa atómica (ALE por su sigla en inglés: *Atomic Layer Epitaxy*) y como *Molecular Layering*, donde el crecimiento epitaxial se refiere crecer estrictamente una estructura cristalina homogénea (George, 2010). Actualmente, el termino ALE se utiliza para identificar a la *Atomic Layer Etching*, el proceso precisamente inverso a la ALD, mientras que la epitaxia de capa atómica es solo una sub-categoría de los procesos considerados como ALD y el termino *Molecular Layering* cayó en desuso.

El proceso de la ALD consiste en pares de semi-reacciones auto-limitantes, implementadas por medio de la inyección secuencial en pulsos de sus precursores y co-reactantes vaporizados, intercalando con purgas de gas inerte, donde cada uno de estos pulsos semi-reaccionan de manera auto-limitante con el sustrato, vale decir, su velocidad de reacción es directamente proporcional al área expuesta sin reaccionar del sustrato y se detiene al ocuparse todos los sitios activos accesibles de este (George, 2010).

Como se observa en la Figura 1.3, convencionalmente se considera que el ciclo ALD para la deposición de óxidos comienza con la inyección de un pulso de precursor, que usualmente corresponde a un complejo de coordinación con su núcleo del metal con que se desea construir el material y ligandos que pueden ser iguales entre ellos (precursor homoléptico) o distintos (precursor heteroléptico),

elementales, moleculares y por supuesto organometálicos. Idealmente al inyectar el precursor, rápidamente ocurren reacciones exotérmicas entre los sitios activos del sustrato, usualmente grupos hidroxilo, y el precursor, formándose enlaces entre el oxígeno superficial y los núcleos metálicos, mientras protones cedidos por la superficie son captados por los ligandos de los precursores formando aductos y posteriormente subproductos volátiles.

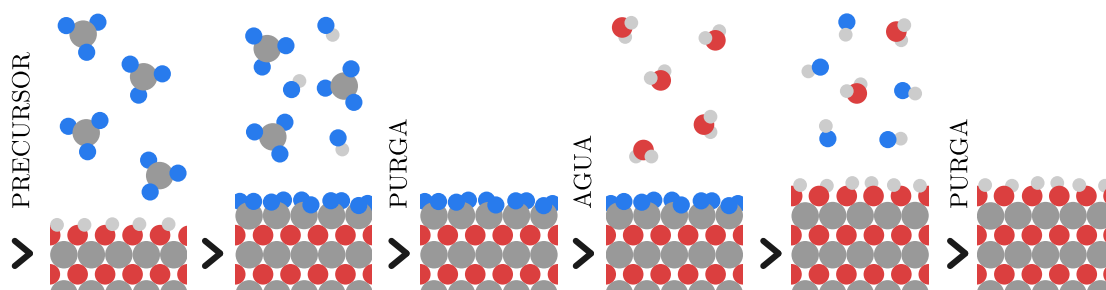


Figura 1.3: Fases del ciclo ALD para sustratos óxido metálicos y vapor de agua co-reactante. En la versión a color de este documento, las esferas gris oscuro (esferas de mayor diámetro) representan átomos de algún elemento metálico, las rojas representan oxígeno, las gris claro hidrógeno (esferas de menor diámetro) y las azules a algún ligando elemental o molecular.

Se continúa con una purga para eliminar los subproductos volátiles y el exceso de precursor. Finalizada la primera semi-reacción binaria, se inyecta un pulso de vapor de agua, que lleva rápidamente a reacciones de sustitución entre los ligandos en la superficie del sustrato y las moléculas de agua, la segunda semi-reacción binaria, reconstruyendo la superficie de grupos hidroxilos y protonando todos los ligandos superficiales a subproductos volátiles, que son eliminados juntos al exceso de vapor de agua en una segunda purga que reinicia el ciclo.

Cada purga con gas inerte evita la acumulación de los subproductos de cada semi-reacción, la del exceso de precursores y de co-reactantes, evitando que estos subproductos se adhieran a la superficie depositada y que ocurran reacciones fuera de los sitios activos del sustrato, respectivamente, así asegurando la formación precisa de una monocapa del compuesto deseado sobre el sustrato. Estas monocapas usualmente tienen uno o pocos átomos de espesor, de esta forma generando estructuras cristalinas de alta pureza y un espesor controlado con precisión en el orden de los ángstroms (\AA).

El precursor y su co-reactante deben ser gases en las condiciones de operación del proceso, permitiendo con esto una cobertura homogénea independiente de la geometría del sustrato. El crecimiento de la capa depositada se mide en ángstroms por ciclo y usualmente toma valores menores al espesor de una monocapa, debido a que, a pesar de que los precursores de las reacciones binarias cubren homogéneamente al sustrato, el tamaño de cada molécula precursora causa impedimento estérico en el acceso a una fracción de los sitios activos del sustrato, permitiendo

que solo en casos aislados una monocapa completa pueda ser depositada en el transcurso de un solo ciclo, siendo necesarios múltiples ciclos donde las moléculas depositadas puedan sustituir sus ligandos durante las segundas semi-reacciones y permitir el acceso a los sitios activos restantes (George, 2010; Niemelä et al., 2017).

Existen sub-categorías de la ALD, como la ALD térmica que se caracteriza por ser posible en amplios rangos de temperaturas en torno a la ambiental, aunque óptima en rangos más acotados, sin necesidad de introducir radicales o plasma al proceso, en contraste con la ALD mejorada con plasma que se caracteriza por utilizar fuentes de radicales como co-reactante, usualmente oxígeno o hidrógeno molecular en estado de plasma generado por medio de filamentos incandescentes (George, 2010).

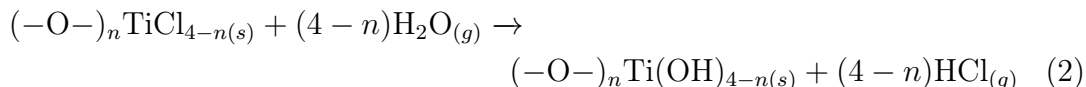
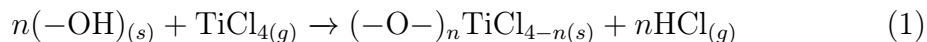
En general es indeseable que un proceso de ALD ocurra a condiciones de operación altas, como alta presión y temperatura, debido a los costos económicos y de seguridad asociados. Tampoco es deseable que los subproductos de las semi-reacciones sean corrosivos o altamente reactivos, para proteger los equipos y la misma superficie que se va depositando. Algunas de estas problemáticas llegan a ignorarse si el valor agregado del producto lo permite o si ninguna otra reacción química es igualmente o más efectiva, mas investigar soluciones a estas problemáticas sigue siendo parte de optimización y mejora continua del proceso. Esto motiva un campo de investigación en ALD que busca nuevos pares de precursores y co-reactantes, que funcionen efectivamente a condiciones de temperatura y presión más cercanas a la atmosférica, que generen subproductos más fáciles de manipular o que en general permitan procesos industriales más seguros y económicos.

Herramientas tecnológicas como la química computacional, en específico la química cuántica por métodos *ab initio*, permiten simular interacciones nunca antes probadas entre pares de precursor y co-reactante con sustratos, evitando alcanzar la fase experimental de esta clase de estudios si las simulaciones prueban poco ventajosas, o por otro lado ofrecen una perspectiva comparativa respecto de resultados experimentales, permitiendo vislumbrar los mecanismos teóricos detrás de los resultados obtenidos.

Numerosos pares precursor y co-reactante han sido probados experimentalmente por medio de distintas sub-categorías de la ALD y más numerosos aún se han propuesto, para la deposición de los distintos polimorfos del TiO_2 . Para este óxido, los procesos más populares son la ALD térmica y la ALD mejorada con plasma, utilizando haluros de titanio o compuestos organometálicos de titanio como el precursor; y agua, ozono o radicales de oxígeno como el co-reactante fuente del oxígeno (Niemelä et al., 2017).

De entre los mencionados, el proceso más utilizado para la deposición de rutilo es la ALD térmica sobre $350[^\circ\text{C}]$ con tetracloruro de titanio (TiCl_4) como precursor y agua (H_2O) como co-reactante (Niemelä et al., 2017). Como se observa en la Ecuación 1 y 2, ambas semi-reacciones de este proceso tienen como subproducto al HCl (ácido clorhídrico), compuesto indeseable ya que su corrosividad puede dañar

a los reactores ALD y su reactividad le permite re-adsorberse en la superficie depositada introduciendo impurezas.



Esto motiva la exploración de nuevos precursores para la ALD del rutilo cuyos subproductos generen menos corrosión, para lo cual las simulaciones *ab initio* de química cuántica, como ya mencionado, son una herramienta idónea.

1.4. Modelos a escala atómica

1.4.1. La ecuación de Schrödinger

En su exhaustivo análisis de la historia de las simulaciones *ab initio* de química cuántica, Haunschild et al. (2019) enuncian que esta inicia durante la segunda mitad del siglo XX. Seguido el descubrimiento de la mecánica cuántica vino el estudio de sus aplicaciones a estructuras atómicas y moleculares, oscilando entre los límites de la física y la química, surgió el problema de los múltiples cuerpos de la física cuántica.

$$E\Psi(r) = \hat{H}\Psi(r) \quad (3)$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (Ecuación 3) permite derivar analíticamente, como sugiere su nombre, una expresión independiente del tiempo y dependiente del espacio (usualmente representado por un vector de posición r) conocida como función de onda estacionaria o Ψ , sin embargo, la derivación analítica de una función de onda estacionaria ($\Psi(r)$) solo es posible para algunos sistemas simples de partículas subatómicas, como por ejemplo solo un electrón (carga eléctrica negativa) en un campo eléctrico positivo de simetría esférica (representativo de un núcleo atómico), sistema conocido como átomo hidrogenoide (Serway & Jewett, 2009).

En la Ecuación 3 se tiene que E representa la energía total o nivel energético del sistema, en este caso, solo de aquella partícula y \hat{H} es el operador diferencial Hamiltoniano, cuya formulación es distinta de acuerdo con el sistema, en general englobando al operador diferencial Laplaciano (∇^2) que entrega información de la forma del sistema en el espacio y alguna formulación de energía potencial ($V(r)$) que entrega información de las interacciones y fuerzas entre partículas y/o con campos presentes (Schrödinger, 1926).

La ecuación diferencial permite simultáneamente, identificar los niveles energéticos permisibles para el sistema mono-electrónico descrito (átomo hidrogenoide) y generar analíticamente una o más (según el nivel) funciones de onda estacionarias (Ψ) distintas para cada uno de esos niveles energéticos. Estas Ψ para los posibles átomos hidrogenoides se denominan orbitales atómicos y se identifican por los, a

su vez denominados números cuánticos n , l , m_l y m_s . El número cuántico principal (n) determina el nivel energético del orbital y toma valores de números naturales, es decir, enteros mayores a cero. El número cuántico secundario (l) determina el momento angular del orbital y por consiguiente su forma en el espacio tomando valores entre 0 y $n - 1$, mientras que, el número cuántico magnético (m_l) la proyección del momento angular, que determina la orientación en el espacio de esa forma, tomando valores entre $-l$ y l . Estas formas y orientaciones en el espacio coinciden con las funciones armónicas esféricas reales, razón por la cual se puede resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger para este sistema. El número cuántico de espín (m_s) identifica el momento angular intrínseco del electrón, denominado espín y toma por valores solo $-\frac{1}{2}$ o $\frac{1}{2}$ lo que finalmente satisface el principio de exclusión de Pauli. La superposición o combinación lineal de todos los orbitales atómicos correspondientes a cada uno de los electrones presentes en un átomo no hidrogenoide, corresponde a un modelo matemático de aquel átomo, pero tal modelo no es una simulación cercana a la realidad del átomo, ya que las interacciones entre los electrones se han ignorado en su formulación (Serway & Jewett, 2009).

Estos efectos cuánticos entre electrones se clasifican en dos tipos, interacciones de intercambio magnético y de correlación electrónica; cuyas modelaciones matemáticas impiden resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger al incluirlos y lleva directamente a la necesidad de utilizar métodos numéricos para modelar átomos y, por consiguiente, para modelar sistemas multi-atómicos o moléculas. Si se cuantifica la complejidad de un problema por el número de ecuaciones que requieran ser resueltas simultáneamente y por la cantidad de términos independientes en cada ecuación, para resolver un problema por medio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, se requiere formar un sistema de ecuaciones diferenciales con tres ecuaciones por cada cuerpo participante del sistema, donde el operador Hamiltoniano de cada una tendrá más términos independientes mientras más interacciones entre cuerpos sean consideradas. Si se considera una molécula simple como el CO_2 , que posee 22 electrones, la Ψ estacionaria de este sistema multi-electrónico depende de resolver al menos 66 ecuaciones diferenciales simultáneas, y considerando un solo tipo de interacción electrón-electrón sus Hamiltonianos tendrán más de 21 términos independientes cada uno; donde este escalamiento en dificultad al resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas multi-atómicos es conocido como el problema de los múltiples cuerpos de la física cuántica (Sholl & Steckel, 2009b).

La complejidad de un problema no afecta su capacidad de ser resuelto por medio de métodos numéricos, pero sí afecta la velocidad con la que se logran calcular resultados. Así el problema de los múltiples cuerpos hace infactible resolver numéricamente la Ψ de ciertos sistemas, en el sentido de que, según el poder de cálculo disponible, deja de ser factible esperar el tiempo necesario para resolver el problema y, por consiguiente, a excepción de moléculas de pocos átomos, resolver numéricamente la Ψ de una molécula directamente por la ecuación de Schrödinger

sin simplificaciones, sigue siendo considerado un problema infactible.

1.4.2. Teoría de funcionales de densidad o DFT

En 1964 fueron propuestos y demostrados los teoremas de Hohenberg–Kohn. El primero plantea que las propiedades en estado fundamental de un sistema multi-electrónico, como la energía de estado fundamental (E_0), son funcionales de la densidad electrónica ($\rho(r)$) en el espacio; y el segundo plantea que aquella $\rho(r)$ que minimice al funcional de energía ($E[\rho]$) es exactamente la $\rho(r)$ de estado fundamental (Hohenberg & Kohn, 1964). Notar que los paréntesis cuadrados se utilizan para diferenciar a un funcional ($F[x]$) de una función ($f(x)$). Utilizar la $\rho(r)$ para representar a todo el sistema, sin importar el número de electrones y por consiguiente de átomos, permite operar como un sistema de un solo cuerpo, estableciendo las bases para el desarrollo de una familia de métodos numéricos, eventualmente denominada teoría de funcionales de densidad o DFT (por su sigla en inglés: *Density Functional Theory*), dedicados al cálculo *ab initio* de la E_0 para sistemas de múltiples electrones, eludiendo el problema de los múltiples cuerpos de la física cuántica. El nacimiento de la DFT fue consolidado por las ecuaciones de Kohn–Sham (Ecuación 4-10) que entregaron una metodología práctica para la resolución de esta clase de problemas (Kohn & Sham, 1965).

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (4)$$

$$\epsilon_i \psi_i(r) = \left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] \right) \psi_i(r) \quad (5)$$

$$V_H[\rho] = \int e^2 \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (6)$$

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (7)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V(r)\rho(r) dr + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (8)$$

$$T[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(r) dr \quad (9)$$

$$E_H[\rho] = \iint \frac{e^2}{2} \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr' dr \quad (10)$$

Las ecuaciones de Kohn–Sham presentan una naturaleza iterativa. Se considera un sistema de n electrones, donde la $\rho(r)$ se calcula (Ecuación 4) a partir de los cuasi-orbitales de Kohn–Sham ($\psi_i(r)$) que, a su vez, se calculan de la cuasi-ecuación de Schrödinger (Ecuación 5), que depende del potencial externo ($V(r)$), el potencial de Hartree (V_H) y el potencial de intercambio y correlación (V_{XC}). Se tiene un $\psi_i(r)$ por cada electrón en el sistema y para evitar el problema de los

múltiples cuerpos, se definen los potenciales mencionados como funcionales de la $\rho(r)$ calculada en la iteración previa, en contraste con considerar un potencial por cada interacción de cada electrón con cada electrón, como al resolver la ecuación de Schrödinger directamente (Elliott, 2012).

El potencial externo ($V(r)$) es una función espacial, que abarca la interacción Coulombica (eléctrica) del i -ésimo electrón, con todos los núcleos atómicos en el sistema, cuyas posiciones deben ser previamente definidas. De esta forma, es una función constante, siempre y cuando las posiciones de cada átomo permanezcan constantes.

El potencial de Hartree (V_H) es un funcional de la $\rho(r)$, pues comprende la interacción Coulombica del i -ésimo electrón, con cada otro electrón del sistema, en un solo valor calculado (Ecuación 6) a partir de la $\rho(r)$ calculada en la iteración previa.

El potencial de intercambio y correlación (V_{XC}), también un funcional de la $\rho(r)$, considera dos efectos cuánticos no Coulombicos de interacción electrón-electrón (intercambio magnético y correlación electrónica) y se define como la derivada funcional (Ecuación 7) del funcional de intercambio y correlación o $E_{XC}[\rho]$.

Por otro lado, el $E[\rho]$ es la suma de múltiples funcionales energéticos, separados por tipo de interacción, y un funcional del potencial externo (Ecuación 8). El funcional de energía cinética o $T[\rho]$, depende (Ecuación 9) del Laplaciano de cada $\psi_i(r)$ y el funcional de Hartree o $E_H[\rho]$, depende (Ecuación 10) del potencial de Hartree. Notar que el $E_{XC}[\rho]$ no está definido por las ecuaciones de Kohn–Sham, pues este debe ser aproximado por otros métodos (Sholl & Steckel, 2009b).

El $E_{XC}[\rho]$ solo puede calcularse de manera exacta para el gas ideal de Fermi o gas de electrones libres, estado teórico de la materia compuesto solo de fermiones (como los electrones) no interactuantes. De esta forma, la mayor parte de la investigación y desarrollo en el área de la DFT se ha dedicado a la búsqueda de algoritmos semi-empíricos, con el objetivo de calcular un valor para el $E_{XC}[\rho]$, que ajuste las energías calculadas por el modelo de Kohn–Sham a valores medidos experimentalmente, sin sacrificar la ventaja en poder de cálculo que ofrece la DFT frente a otros métodos de modelación *ab initio* de la química cuántica (Sholl & Steckel, 2009b).

Los métodos DFT para el cálculo del $E_{XC}[\rho]$ son generalmente clasificados en dos grupos. El primero son los que utilizan la aproximación de densidad local (LDA por su sigla en inglés: *Local Density Approximation*) donde se considera que la energía de intercambio y correlación de cada punto en el espacio es igual a la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones libres con la misma $\rho(r)$ que aquel punto. El segundo son los que utilizan la aproximación de gradiente generalizado (GGA por su sigla en inglés: *Generalized Gradient Approximation*) que, basado en el grupo anterior, además incluye correcciones en función de la gradiente de la $\rho(r)$ en cada punto.

Existen otros métodos *ab initio* de modelación atómica y molecular, como el método de Hartree-Fock (Slater, 1951), que permite calcular de forma exacta las

interacciones de intercambio magnético, pero omite completamente el cálculo de las interacciones de correlación electrónica, lo que implica la omisión del efecto estabilizador de la fuerza de dispersión de London, que a su vez causa que las energías calculadas siempre sean mayores a los valores medidos experimentalmente. Para compensar esto también existen métodos como el post-Hartree-Fock, donde un funcional híbrido de intercambio y correlación es calculado como, la combinación lineal de un funcional de intercambio calculado por método Hartree-Fock y un funcional de correlación calculado por método DFT.

Los métodos DFT basados en las ecuaciones de Kohn–Sham subestiman el efecto de las fuerzas de London en la E_0 de un sistema, al igual que los métodos Hartree-Fock. Para eludir calcular energías mayores a los valores medidos experimentalmente, se utilizan correcciones semi-empíricas que se adicionan a aquel valor energético. La llamada corrección de dispersión o E_{disp} se calcula independientemente de las ecuaciones de Kohn–Sham y es un funcional de la posición de los núcleos atómicos, por lo tanto, también es un cálculo *ab initio*. La E_{disp} toma valores negativos y simplemente se suma a la E_0 calculada de las ecuaciones de Kohn–Sham (E_{KS}) como se muestra en la Ecuación 11. Existen distintos modelos para calcularla, entre ellos destaca la DFT-D3(BJ) que utiliza un set de ecuaciones similar en complejidad a las ecuaciones de Kohn-Sham y, además, incluye parámetros empíricos distintos según el $E_{XC}[\rho]$ utilizado, ajustados en cada caso para aproximar mejor a las mediciones experimentales (Grimme et al., 2010; Grimme, Ehrlich et al., 2011).

$$E_0 = E_{disp} + E_{KS} \quad (11)$$

Las fuerzas de dispersión de London corresponden a múltiples atracciones eléctricas simultáneas entre los dipolos instantáneos que se forman en un sector de una nube electrónica y los dipolos que estos a su vez inducen en otro sector de una nube electrónica. Estas fuerzas tienen naturaleza atractiva y contribuyen a la estabilización termodinámica de una molécula, disminuyendo su E_0 y, además, el efecto es directamente proporcional al número de átomos en la molécula (Grimme, Huenerbein et al., 2011). Junto con las fuerzas entre dipolos permanentes con otros dipolos permanentes (Fuerza de Keesom) y las fuerzas entre dipolos permanentes con los dipolos instantáneos que inducen (Fuerza de Debye) se agrupan como las fuerzas inter-moleculares de Van der Waals. Un dipolo eléctrico ocurre cuando la distribución de $\rho(r)$ no es simétrica, causando que cierto sector de la nube electrónica esté cargado positivo relativo a otro.

En ciertas moléculas la $\rho(r)$ siempre es mayor en torno a cierto núcleo atómico que otros, lo que forma un dipolo permanente. La tendencia relativa a ser el elemento que mantiene la mayor $\rho(r)$ en su entorno es cuantificada por la electronegatividad. Por otro lado, para toda molécula la $\rho(r)$ siempre fluctúa en el tiempo, lo que constantemente forma de manera temporal y aleatoria uno o más dipolos instantáneos. Los dipolos inducidos se forman como respuesta de la cercanía de un sector no polarizado de una nube electrónica con otro sector con un

dipolo permanente o instantáneo, siendo este el causante de la correlación electrónica, es decir, la densidad de un sector de la nube electrónica siempre afecta a otro sector, de manera permanente o instantánea.

1.4.3. DFT de sistemas periódicos

Los sistemas multi-atómicos para cálculos *ab initio* se encuentran definidos por al menos dos variables, la naturaleza de sus átomos y sus posiciones en el espacio. La naturaleza de un átomo está dada por su número de protones, identificador del elemento al que corresponden, seguido por su número de neutrones, identificador de a que isótopo corresponden y de su número de electrones, identificador de si tal átomo está ionizado. Es convención en cálculos *ab initio* que, a menos que sea especificado, todos los átomos se encuentran en su estado no ionizado, es decir son eléctricamente neutros, y corresponden a su isótopo naturalmente más abundante. La posición de cada átomo es modelada matemáticamente como un punto, en concordancia con la aproximación de Born-Oppenheimer (Born & Oppenheimer, 1927).

De esta forma, a partir de un grupo de coordenadas identificadas como elementos, la DFT permite calcular la $\rho(r)$ de su nube electrónica, simultáneamente con la E_0 total de aquel sistema. También, a partir de estas dos cantidades muchas propiedades del sistema pueden ser derivadas y analizadas, razón de porque esta clase de cálculos son llamados *ab initio*.

En física de estado sólido, para modelar la interacción de un polimorfo cristalino con su entorno, se utilizan principalmente dos métodos; la DFT de *clusters* y la DFT de sistemas periódicos. Un *cluster* es un conjunto de átomos que, en vez de representar una molécula, pretenden representar un polimorfo cristalino, con una estructura particular para los átomos superficiales, análoga a la superficie de un cristal y otra para los internos, análoga al seno de un cristal. Mientras más átomos participen del *cluster*, más cercana será la representación a un cristal macroscópicamente observable, pero según el poder de cálculo disponible, se desea utilizar el menor posible número de átomos que permitan calcular la $\rho(r)$ y la E_0 con errores dentro de límites de tolerancia establecidos (Blum et al., 2009).

En contraste, un sistema periódico define una tercera variable para el cálculo *ab initio*, un paralelepípedo capaz de formar el panal cúbico, llamado celda. Luego dentro de su volumen se establecen coordenadas para los átomos que, de repetirse periódicamente en tres direcciones ortogonales, formarían una estructura cristalina infinita, análoga al seno de un cristal. Para minimizar el poder de cálculo necesario, se desea utilizar la celda de menor volumen posible, definición que coincide con la de celda unitaria y los sistemas cristalinos. Esto permite calcular la $\rho(r)$ y la E_0 de un sistema equivalente a un cristal teóricamente infinito, utilizando un poder de cálculo proporcional al número de átomos al interior de la celda, pues se consideran condiciones de borde periódicas para las fuerzas en las caras de la celda, al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (Sholl & Steckel, 2009a).

Para expresar matemáticamente las Ψ infinitas en el espacio que requieren los métodos DFT de sistemas periódicos, se utilizan ondas planares debido a que, una combinación lineal de infinitas ondas planares permite aproximar cualquier función oscilatoria y que estas se extienden por la totalidad del espacio. Utilizar infinitas ondas planares aumentaría el costo en poder de cálculo de realizar el algoritmo hasta el infinito, por lo que se debe seleccionar un criterio para determinar un número finito de ondas planares que aproximen a la Ψ con una exactitud aceptable. El uso de ondas planares para expresar las Ψ , es análogo al uso de conjuntos de ecuaciones denominados *basis set*, necesarios para resolver métodos DFT de *clusters*.

En los sistemas periódicos, para modelar la superficie de un cristal, se define un plano cristalográfico que corte la periodicidad de los átomos en alguna dirección identificada por su índice de Miller, reemplazando los átomos en un lado del plano por vacío, luego se define una celda mayor a la celda unitaria tal que su eje vertical se alinee normal al corte en periodicidad, resultando una celda que contiene tanto un espesor del seno cristalino como un espesor de vacío. Este tipo de celda se denomina *slab*.

La capacidad de optimizar el valor de E_0 calculado para un sistema hasta alcanzar un mínimo local, expande las capacidades de la DFT de sistemas periódicos aplicada al estudio de los estados sólidos. Por ejemplo, esta permite calcular por métodos *ab initio* las dimensiones y geometría de la celda unitaria de un cristal estequiométrico, a partir de una celda arbitrariamente grande con la distribución de átomos que la teoría sugiere es correcta para tal cristal, para luego comparar con las dimensiones y geometría medidas experimentalmente, y así validar cuantitativamente las capacidades del $E_{XC}[\rho]$, junto con otros parámetros y tolerancias requeridas en los métodos numéricos utilizados. Extendiendo esta idea, es posible iniciar un algoritmo iterativo con una buena suposición de la geometría, dimensión y distribución de átomos en una celda unitaria, optimizando por la mínima E_0 , cambiando el grado de libertad utilizado en cada iteración, hasta que la variación del valor calculado se encuentre dentro de cierta tolerancia previamente determinada, procedimiento conocido como optimización de los parámetros estructurales de la celda unitaria (Sholl & Steckel, 2009a).

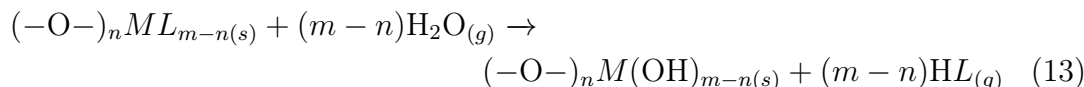
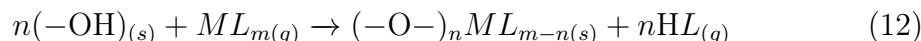
Con el objetivo de identificar las ventajas de utilizar ciertos pares precursor y co-reactante, en la manufactura mediante ALD de nano-estructuras de rutilo, con potencial de reemplazar al SiO_2 en aplicaciones electrónicas, la DFT de sistemas periódicos puede ser utilizada para calcular las variaciones energéticas de un sistema donde, el *slab* simula a la superficie cristalina de un sólido (sustrato) y una molécula inicialmente en fase gaseosa, pasa a una conformación adsorbida en aquella superficie. Esto es la simulación a un precursor o un co-reactante adsorbiéndose en la superficie del sustrato, permitiendo así, simular paso por paso el mecanismo de reacción de la adsorción ya sea molecular o disociativa, de cualquier precursor o co-reactante imaginable para un proceso ALD.

En primera instancia, esto requiere que la longitud del espacio vacío en el

slab sea tan grande como para que el bloque de átomos no interactúe consigo mismo debido a la periodicidad en el eje vertical (\hat{z}), y tan grande como para que la molécula cuyo mecanismo de reacción se desea simular, pueda acomodarse sin interactuar con el lado equivocado del bloque por la periodicidad en el eje \hat{z} . Interacciones con el lado equivocado del *slab* o del *slab* consigo mismo pueden ocurrir debido a las fuerzas inter-moleculares de largo alcance, como algunas de las fuerzas de Van der Waals. El área transversal del *slab* (plano XY) debe permitir acomodar al precursor sin que este interactúe consigo mismo por la periodicidad en los ejes horizontales (\hat{x} e \hat{y}) por las ya mencionadas fuerzas inter-moleculares. Cabe mencionar que, aumentar el área transversal de un *slab* afecta directamente el requerimiento de poder de cálculo necesario para llevar a cabo la simulación, ya que aumentará el número de átomos en la celda para mantener la periodicidad de las posiciones atómicas.

1.4.4. Simulación del proceso de adsorción

El proceso ALD térmico de óxidos con agua como co-reactante y fuente de oxígeno idealizado, puede describirse cíclicamente en dos semi-reacciones a partir de una generalización de la Ecuación 1 y 2 (Niemelä et al., 2017). Primero, la semi-reacción del precursor (Ecuación 12) donde M es un elemento metálico de transición en un complejo de coordinación, con m ligandos que pueden ser complejas moléculas orgánicas, inorgánicas o solo átomos, representados por L ; y segundo, por la semi-reacción del co-reactante (Ecuación 13), donde el átomo metálico ha formado n enlaces con oxígenos de la superficie (Elliott, 2012). Cuando $n = m$, el átomo metálico debe continuar formando más enlaces con oxígenos de la superficie hasta alcanzar el número de coordinación de los átomos metálicos en el seno del cristal. Esto se denomina el mecanismo de reacción densificación y no es descrito por estas ecuaciones, ocurriendo usualmente solo tras múltiples ciclos ALD (Zydor & Elliott, 2011; Zydor et al., 2012).



Múltiples mecanismos de reacción como fisisorción, quimisorción o intercambio de ligandos (LE por su sigla en inglés: *Ligand Exchange*), suceden consecutivamente para formar los productos de las semi-reacciones del ciclo ALD. A su vez, la ocurrencia de cada mecanismo de reacción es mediada por múltiples pasos de mecanismo. Estos identifican los mínimos locales de energía separados por las energías de activación a lo largo del mecanismo, y representan cada uno a una estructura molecular meta-estable, denominada estado intermedio.

Cuando un paso sucede sin la aparente ocurrencia del estado intermedio meta-estable previo, se considera que el paso es espontáneo y el mecanismo podría

ser no activado. Un mecanismo de reacción no activado, carece de barreras de activación que sean endotérmicas respecto de la energía de sus reactantes y por consiguiente, no necesita superarlas para suceder, favoreciendo una ocurrencia espontánea (Reutzel et al., 2016).

Dichos pasos se repiten continuamente durante cada semi-reacción, en función de la disponibilidad de moléculas precursoras, sitios activos libres en la superficie, ligandos restantes y protones superficiales disponibles (Elliott, 2012; Zydor & Elliott, 2011; Zydor et al., 2012). La primera semi-reacción del ciclo ALD (Ecuación 12) es mediada por dos pasos de mecanismo de reacción claves:

- i. Adsorción molecular del precursor a la superficie.
- ii. Quimisorción del primer intercambio de ligando del precursor.

La (i) adsorción molecular del precursor a la superficie, es la formación de interacciones entre el precursor y la superficie hidroxilada (ver Figura 1.4b). Si las interacciones son mediadas por fuerzas físicas, como un puente de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals, corresponde a parte de un mecanismo de fisorción, y si son mediadas por fuerzas químicas, como un enlace covalente o un enlace iónico, corresponde a parte de un mecanismo de quimisorción. Este paso es clave a la primera semi-reacción del ciclo ALD, cuando al formarse el estado intermedio este posee un enlace químico, entre el núcleo metálico (M) del compuesto de coordinación y uno de los sitios activos principales de la superficie, de esta forma dando simultáneamente inicio a la quimisorción del precursor a la superficie y al mecanismo de LE del precursor.

La ocurrencia del paso (i) es directamente mediada por el impedimento estérico y que a su vez es el causante de la auto-limitancia de la primera semi-reacción. También debido a la formación de enlaces químicos, existe redistribución de densidades electrónicas, posible formación de nuevos momentos dipolares y reestructuración de las posiciones de los átomos, dicho de otra forma, cambios en la geometría molecular de la superficie y del precursor. Esta reestructuración puede promover más interacciones físicas, como puentes de hidrógeno entre los ligandos (L) y otros sitios activos, estabilizando más a este estado intermedio.

La (ii) quimisorción del primer intercambio de ligando del precursor, es la denominación para la primera disociación que transcurra entre el precursor y uno de sus ligandos (ver Figura 1.4c). Este paso es clave a la primera semi-reacción del ciclo ALD, porque forma al subproducto (HL) de la semi-reacción, un aducto formado entre un protón donado por la superficie y un ligando del precursor. Este paso, corresponde también a la conclusión del mecanismo de quimisorción del precursor, y la conclusión del primer mecanismo de LE del precursor, causando una variación energética (ΔE) distinta a las posteriores sustituciones de ligandos, que alcanzará el núcleo metálico tras múltiples ciclos ALD y previo a iniciar su mecanismo de densificación.

Si la disociación del ligando es previa a la coordinación del núcleo metálico a la superficie, es una sustitución disociativa y por el contrario, si la disociación del ligando es posterior a su coordinación es una sustitución asociativa. En este estado intermedio necesariamente se recupera el número de coordinación del precursor, con la reestructuración de su geometría molecular asociada.

Es esta memoria se plantea simular dos pasos del mecanismo de quimisorción del precursor, la (i) adsorción molecular y la (iv) quimisorción del primer intercambio de ligando, ambos acotados a la primera semi-reacción del ciclo ALD térmico de TiO_2 con agua como co-reactante y fuente de oxígeno.

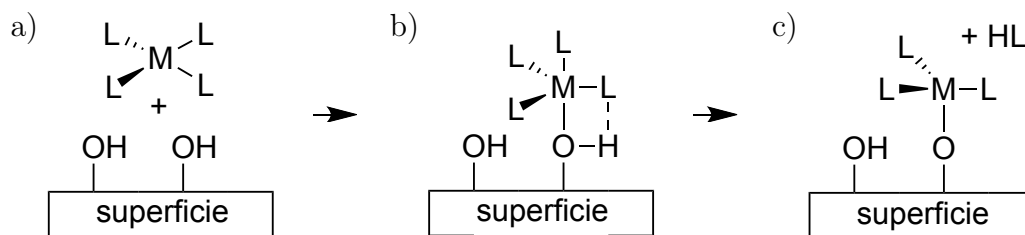


Figura 1.4: Representación de los pasos claves de los mecanismo de reacción, en la primera semi-reacción del ciclo ALD térmico de óxidos. Se muestra primero (a) una molécula precursora de cuatro ligandos (ML_4) en cercanía a una superficie hidroxilada ($-OH$). A continuación, se identifica la (b) adsorción molecular del precursor a la superficie, por medio de un enlace químico entre su núcleo metálico y un sitio activo disponible, y un puente de hidrógeno ($-H--L$) entre uno de sus ligandos y un protón cercano. Finalmente, se presenta la (c) quimisorción del primer intercambio de ligando del precursor, donde el precursor recupera su número de coordinación, cambia su geometría molecular y forma el subproducto protonado (HL) de la semi-reacción.

La simulación del paso en un mecanismo de reacción consiste en calcular la diferencia de energía (ΔE) en un sistema, producto de un cambio en la estructura de los átomos participantes del paso. Para llevar a esto a cabo utilizando DFT de sistemas periódicos, se calcula sin optimizar la energía de estado fundamental (E_0) para un sistema, que puede describirse como la suma de la E_0 de un *slab* y de una molécula en fase gaseosa ($E_{inicial}^{sistema}$), cuyas estructuras hayan sido previamente optimizadas y validadas para simular su estado previo al paso de mecanismo, seguido de optimizar la E_0 de las partes del sistema juntas ($E_{final}^{sistema}$), simulando el paso del mecanismo de reacción deseado. Por medio de este procedimiento se logra calcular la ΔE asociada específicamente a los cambios estructurales producto de ese paso, utilizando una ecuación basada en forma a la Ecuación 14.

$$\Delta E = E_{final}^{sistema} - E_{inicial}^{sistema} \quad (14)$$

Bajo la convención planteada por la Ecuación 14, un valor ΔE positivo es considerado desde el punto de vista termodinámico, un paso de reacción endotérmico y, por el contrario, un valor negativo es considerado un paso de reacción

exotérmico y favorable. Notar que un paso de reacción espontáneo, es decir, que se lleva a cabo con una baja barrera de activación, es exotérmico pero, un paso de reacción exotérmico no necesariamente es espontáneo.

1.4.5. Superficie y precursores

El ciclo ALD térmico con precursores de titanio y agua del TiO_2 tiene tendencia a producir TiO_2 amorfo, el cual no puede ser modelado por medio de DFT para sistemas periódicos ya que carece de periodicidad en su estructura cristalina. No obstante, amplia evidencia experimental afirma que se puede producir el polimorfo anatasa directamente por medio de ALD, bajo apropiadas condiciones operacionales y rutilo bajo condiciones aún más estrictas, por lo demás, ambos polimorfos pueden ser transformados desde TiO_2 amorfo por medio de tratamientos térmicos (Diebold, 2003).

Con esto en consideración, la superficie de rutilo(110) ha sido seleccionada como la estructura modelo del TiO_2 , debido a ser su polimorfo de mayor κ y por lo tanto el de mayor potencial a reemplazar el SiO_2 en aplicaciones electrónicas, con aquel plano cristalográfico debido a ser el de mayor estabilidad termodinámica posible (Kowalski et al., 2009).

Debido a que este estudio tiene como objetivo simular pasos del mecanismo de quimisorción del precursor, acotados a la primera semi-reacción del ciclo ALD, las condiciones resultantes de una segunda semi-reacción previa debe incorporarse a la simulación, es decir, que la superficie utilizada para simular con los precursores debe ser previamente sometida a la simulación de adsorción saturada de agua.

Existen dos posibilidades para la terminación de sitios activos en la superficie de rutilo(110) posterior a una adsorción saturada de agua. Por un lado, una adsorción molecular saturada de agua produce una superficie hidratada, donde moléculas de agua forman enlaces de coordinación ($-\text{OH}_2$) con los sitios activos principales de la superficie de rutilo(110), es decir, sus átomos de titanio de coordinación incompleta. Por el otro, una adsorción disociativa saturada de agua produce una superficie hidroxilada, donde moléculas de agua desprotonadas forman grupos hidroxilos por enlaces covalentes ($-\text{OH}$) con los átomos de titanio de coordinación incompleta, y los protones libres forman más grupos hidroxilos por enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de coordinación incompleta, el sitio activo secundario de la superficie de rutilo(110).

El mecanismo preferente de adsorción del agua en la superficie de rutilo(110) ha sido objeto de debate por décadas (Diebold, 2017), no logrando ser resultado por medio de mediciones experimentales. No obstante, los cálculos *ab initio* han ofrecido una nueva perspectiva, aunque no una respuesta definitiva. Para este estudio se ha determinado utilizar la superficie completamente hidratada (adsorción molecular del agua) de rutilo(110). Se justifica esta determinación en previos estudios que reportan, por argumentos *ab initio*, que aquel mecanismo de adsorción es 18.33[kJ/mol] más estable que la hidroxilación completa de la superficie, pro-

ducto de la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua con los átomos de oxígeno de coordinación incompleta vecinos (Kowalski et al., 2009).

Notar que el mecanismo de disociación del agua en la superficie hidratada de rutilo(110), cediendo un protón al átomo de oxígeno de coordinación incompleta vecino, es un proceso endotérmico, pero casi sin barrera de activación por lo que se considera espontáneo (Kowalski et al., 2009). Debido a esto, la superficie hidratada de rutilo(110) solo es estable en rutilo(110) estequiométrico, libre de defectos y a condiciones atmosféricas. A razón de esto, la disociación espontánea de moléculas de agua en los sitios activos puede ocurrir durante las simulaciones.

Respecto de los precursores a utilizar en las simulaciones con esta superficie, el uso de precursores organometálicos se ha masificado en los procesos ALD, ya que estos tienden a ser volátiles y estables en condiciones de operación cercanas a la atmosférica, además de generar como subproductos a otros compuestos orgánicos volátiles, menos reactivos que el HCl (Niemelä et al., 2017). Todas estas son características deseables en un proceso ALD. El alcance de aquellas características, como la volatilidad, la estabilidad y la poca reactividad de sus subproductos, depende directamente de la naturaleza de sus ligandos, que pueden ser iguales entre ellos o distintos. Los compuestos organometálicos con uno o más ligandos distintos, son conocidos como heterolépticos y al identificarse ciertos ligandos como controles de aquellas características, nuevos precursores organometálicos pueden idearse para satisfacer las necesidades del proceso.

Existe amplia literatura en la variedad de precursores organometálicos e inorgánicos cuya efectividad en ALD de TiO_2 con agua, ha sido experimentalmente comprobada y cuantificada en variedad de condiciones de operación (Niemelä et al., 2017), específicamente en la ALD de rutilo(110). Por el contrario, los estudios enfocados en mecanismos de reacción y diferencias energéticas, específicamente del proceso ALD del TiO_2 sin importar la clase de precursor o co-reactante, por argumentos *ab initio*, son mucho más limitados.

Se ha determinado calcular la diferencia de energía producto de adsorción molecular (E_{MA}), por medio de la DFT de sistemas periódicos, para los precursores organometálicos homolépticos tetrakis(dimetilamino) titanio o TDMAT e isopropóxido de titanio o TTIP en la superficie de rutilo(110) hidratada, debido a que estos son los precursores organometálicos de titanio más ampliamente utilizados actualmente en la industria y más estudiados por medios de publicaciones experimentales (Dufond et al., 2020; Niemelä et al., 2017).

Junto con el TDMAT y TTIP, también se calculó la E_{MA} para el haluro homoléptico TiCl_4 en rutilo(110) hidratado. La ALD de TiO_2 es clásicamente realizada con TiCl_4 como precursor, lo que lo convierte en un estándar contra el cual comparar a otros precursores organometálicos.

Paralelamente también se calculó la E_{MA} de estos tres precursores en la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001). El α -cuarzo es el polimorfo de mayor abundancia natural del SiO_2 (sistema cristalino trigonal y grupo espacial $D_3^6 - P3_221$) junto con su polimorfo quiral, el α -cuarzo de grupo espacial $D_3^4 - P3_121$, y su plano

cristalográfico (0001) es el más termodinámicamente estable. Esto es representativo de heterodeposición, una sub-categoría de la ALD enfocada en la deposición de un compuesto sobre uno distinto y la interfaz entre estos. Esta sub-categoría de la ALD es de suma importancia a la industria electrónica ya que todos los nano-componentes tienden a construirse sobre sustratos de silicio, así justificando el valor de contrastar cuantitativamente las capacidades de estos precursores, tanto de heterodepositar como de homodepositar rutilo. Notar que la fabricación de óxidos aislantes de compuerta mixtos con TiO_2 , también es una posible solución para aumentar la κ total del aislante de la compuerta y evitar el problema del efecto túnel. Un óxido de compuerta mixto es una nano-estructura donde parte del aislante es clásicamente depositado con SiO_2 y una o más capas paralelas de otros materiales, como el TiO_2 , también son depositadas (Bohr et al., 2007).

Seguido a la adsorción molecular de los tres precursores a la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001), también se calculó la diferencia de energía producto de quimisorción del primer intercambio de ligando (E_{FLE}) para estos tres casos. Simular el paso de quimisorción del primer intercambio de ligando para el *slab* hidratado de rutilo(110) y los tres precursores, fue deliberadamente excluido de los alcances de este estudio, ya que este *slab* presenta un costo de cálculo mucho mayor que el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001).

2. Objetivos

El objetivo general de esta memoria, evaluar cuál de entre tres precursores de titanio de amplio uso industrial (TiCl_4 , TDMAT y TTIP) es más favorable para la ALD de TiO_2 , utilizando como método a la DFT. Además, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Generar y validar una superficie de rutilo(110) para su uso en cálculos de DFT.
- Determinar la estructura a energía de estado fundamental de los precursores de titanio TiCl_4 , TDMAT y TTIP.
- Calcular la energía de adsorción en la ALD de TiO_2 , utilizando los precursores TiCl_4 , TDMAT y TTIP, sobre superficies de rutilo(110) hidratado y α -cuarzo(0001) hidroxilado.
- Identificar alguna relación entre los parámetros de adsorción obtenidos y las propiedades de los precursores.

3. Métodos computacionales

Todos los cálculos y minimizaciones de E_0 realizados en esta memoria fueron realizados con el método de la DFT de sistemas periódicos, por medio del *soft-*

ware de modelación a escala atómica y química cuántica por métodos *ab initio* VASP, por su sigla en inglés: *Vienna Ab initio Simulation Package*, en su versión 5.4.4.18 (Kresse & Hafner, 1993, 1994). Este *software* hace uso de ondas planares para expresar orbitales moleculares (Kresse & Furthmüller, 1996a, 1996b), e implementa la capacidad de realizar cálculos DFT de sistemas periódicos, cálculos Hartree-Fock y cálculos con funcionales híbridos post-Hartree-Fock.

Para disminuir el número de modos de Fourier necesarios para aproximar apropiadamente, las funciones de onda de los cuasi-orbitales de Kohn-Sham con ondas planares, y por consiguiente, disminuir el costo en poder de cálculo necesario, se utilizó el método proyector de ondas aumentadas o PAW por su sigla en inglés: *Projector Augmented Wave* (Blöchl, 1994; Kresse & Joubert, 1999), que requiere determinar un parámetro empírico llamado *cut off energy*, indicativo de la onda planar de mayor energía cinética a ser incluida dentro del problema.

También para disminuir el costo en poder de cálculo, las integrales espaciales se resuelven numéricamente, solo en intervalos definidos por una cuadrícula en el espacio recíproco de las celdas unitarias y los *slabs*, siendo este espacio también llamado, en física de estado sólido la zona de Brillouin. La cuadrícula de la zona de Brillouin es definida por sus nodos que, por su parte, son indicados por vectores de Bloch desde un origen llamado punto Γ que corresponde al centroide de la zona. Se determinaron estos vectores de Bloch por medio del método de generación automática de cuadrículas de Monkhorst-Pack centrado en el punto Γ (Monkhorst & Pack, 1976), que requiere determinar tres parámetros empíricos llamados *k-points*, indicativos del número de divisiones que tendrá la cuadrícula en el espacio recíproco de la celda, en cada una de las tres direcciones ortogonales. Es importante mencionar que es convención fijar el tercer *k-point* al valor 1 al trabajar con *slabs* (Sholl & Steckel, 2009a), pues al siempre ser el tercer parámetro de red de un *slab* el más largo, por consiguiente, en espacio recíproco este es siempre el más corto y requiere el menor número de divisiones en el intervalo para su integración numérica.

Se determinó utilizar el $E_{XC}[\rho]$ basado en GGA de Perdew, Burke y Ernzerhof denominado PBE (Perdew et al., 1996, 1997), debido a ser el más comúnmente observado (Atanelov et al., 2015; Chetri et al., 2014a, 2014b; Elahifard et al., 2020; He et al., 2018; Kumar et al., 2013; H. Liu et al., 2012; L. Liu & Zhao, 2016; Mazierski et al., 2017; Morgan & Watson, 2007; Paul et al., 2014; Rafique et al., 2017; Xie et al., 2017) en simulaciones DFT de sistemas periódicos con distintos polimorfos de TiO_2 . Este funcional no posee ningún parámetro empírico, es decir, es más cercano a la idealización del cálculo *ab initio* y es de los funcionales GGA de menor costo en poder de cálculo, a cambio de introducir errores sistemáticos al valor de E_0 , subestimar longitudes de enlace, frecuencias vibracionales y energías de activación, severamente subestimar la brecha de bandas en semiconductores y sobrestimar parámetros de red. Los errores sistemáticos son irrelevantes al alcance de este estudio, pues se anulan mutuamente al calcular diferencias de energía como E_{MA} y E_{FLE} , mientras que el análisis de parámetros como frecuencia vibracional,

energía de activación y brecha de bandas fueron deliberadamente excluidos de este estudio.

Rappoport et al. (2009) han recopilado estudios comparando sets de datos experimentales con calculados por medio de distintos funcionales, afirmando que las diferencias de energía presentan menores errores absolutos promedio con funcionales GGA que con LDA o híbridos, para complejos de metales de transición y compuestos organometálicos, debido a la mencionada cancelación de error sistemático. Además, afirman que PBE subestima las longitudes de enlace con un error absoluto promedio de 0.01[Å] en complejos de metales de transición y compuestos organometálicos. También notan que PBE sobrestima los parámetros de red de la celda unitaria con un error absoluto promedio de 0.076[Å].

Para resolver numéricamente las ecuaciones de Kohn-Sham se utilizó una robusta mezcla de algoritmos de optimización implementada en VASP 5, que en una fase inicial solo utiliza el algoritmo de iteración bloqueada de Davidson (Davidson, 1983; B. Liu, 1978), luego cambia al algoritmo de minimización residual con inversión directa en el subespacio iterativo o RMM-DIIS por su sigla en inglés: *Residual Minimization Method, Direct Inversion in the Iterative Subspace* (Pulay, 1980; Wood & Zunger, 1985), intercalando los pasos completados con un paso del primer algoritmo. Estos algoritmos requieren determinar un parámetro empírico de tolerancia al cambio de energía, llamado EDIFF en VASP, indicativo de que cuando la diferencia de la energía total calculada entre pasos de iteración sea menor o igual a su valor, el algoritmo de optimización de detiene. Se determinó utilizar un valor EDIFF de 10^{-6} [eV] al ser el menor valor observado (Atanelov et al., 2015) en simulaciones DFT de sistemas periódicos con rutilo, asegurando la exactitud de este estudio.

El algoritmo de minimización para calcular la E_0 , al determinar posiciones atómicas o parámetros de red como grados de libertad, utilizado fue el algoritmo de gradiente conjugada (Bylander et al., 1990; Teter et al., 1989). Este algoritmo requiere determinar un parámetro empírico de tolerancia al cambio de fuerza atómica, llamado EDIFFG en VASP, indicativo de que cuando la diferencia del módulo de la fuerza atómica total sobre cada átomo, calculadas entre pasos de iteración sean menores o igual a su valor, el algoritmo de optimización de detiene. Se determinó utilizar un valor EDIFFG de 10^{-2} [eV/Å] al ser el más comúnmente observado (Atanelov et al., 2015; Chetri et al., 2014a, 2014b; Elahifard et al., 2020; Haubrich et al., 2011; Kumar et al., 2013; Morgan & Watson, 2007; Paul et al., 2014; R. Zhang et al., 2020) en simulaciones DFT de sistemas periódicos con distintos polimorfos de TiO₂.

Para calcular la E_{disp} se utilizó el último método de corrección de dispersión de Grimme (tercera versión) con amortiguamiento de Becke-Jonson (Grimme et al., 2010; Grimme, Ehrlich et al., 2011) denominado DFT-D3(BJ). Para suavizar funciones escalones o saltos en los cuasi-orbitales de Kohn-Sham, con el objetivo de evitar problemas de integración numérica por intervalos en la zona de Brillouin, se utilizó un *Gaussian smearing* con un ancho de 0.2[eV], debido a ser el más

comúnmente observado (Chetri et al., 2014a, 2014b; Haubrich et al., 2011; Morgan & Watson, 2007) en simulaciones DFT de sistemas periódicos con distintos polimorfos de TiO_2 .

La visualización gráfica de las posiciones de los átomos dentro de las celdas es una valiosa herramienta para determinar si el desarrollo de una minimización de E_0 por posiciones atómicas ocurrió, espacialmente dentro de lo esperado, por ejemplo, de acuerdo con la reacción química que se desea simular. Con este fin y en algunos casos para evaluar longitudes y ángulos de enlace por medio de una interfaz gráfica, se utilizaron dos *softwares* de edición y visualización de moléculas en entorno tridimensional, Avogadro versión 1.2.0 (Hanwell et al., 2012) y VESTA 3.5.7 (Momma & Izumi, 2011). El primero permite medir longitudes y ángulos atómicos, así como modificar estructuras moleculares por medio de uno de esos parámetros sin modificar el otro. El segundo facilita unir las posiciones atómicas de múltiples celdas distintas en una sola, además de poder exportar las posiciones atómicas en el formato requerido por VASP, particularmente práctico para unir en un solo archivo un *slab* y un compuesto organometálico para calcular la energía total de este sistema. Visualizaciones de la celda unitaria de rutilo y de rutilo(110), junto con el *slab* estequiométrico e hidratado, realizadas con VESTA, pueden observarse en la Figura 1.2.

Es debido mencionar que el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001) utilizado en este estudio fue previamente construido y validado en estudios previos (Oh et al., s.f.), por lo que para todas las simulaciones que lo impliquen se utilizará como nivel de teoría, una *cut off energy* de 350[eV], unos *k-points* de $2 \times 2 \times 1$ y un *Gaussian smearing* de 0.03[eV]. Para los parámetros requeridos y no mencionados se utilizó el mismo nivel de teoría que para el resto de las simulaciones.

3.1. Construcción del *slab*

3.1.1. *Benchmarking* de la celda unitaria

El primer paso en la construcción de un *slab* fue validar que el conjunto de parámetros empíricos necesario para llevar a cabo las simulaciones DFT de sistemas periódicos, denominado nivel de teoría, seleccionado sea apropiado para simular a la celda unitaria. Las variables por observar de una celda unitaria para validar su simulación son el volumen de la celda, dado por sus parámetros de red, y las longitudes de enlace entre los átomos en su interior.

Para corroborar la validez de las variables calculadas y simulaciones realizadas en el contexto de este estudio, se han definido error porcentual ($\varepsilon\%$) y error absoluto (ε_a) de acuerdo con cierto valor referencial (V_{real}) mencionado a cada caso, según las ecuaciones a continuación.

$$\varepsilon_a = |V_{calculado} - V_{real}| \quad (15)$$

$$\varepsilon\% = \frac{\varepsilon_a}{V_{real}} \cdot 100\% \quad (16)$$

Particularmente se determinó como alcance de este estudio que los parámetros *cut off energy* y *k-point* del nivel de teoría, serían obtenidos por medio de un procedimiento iterativo llamado *benchmarking*, en contraste con los parámetros EDDIF, EDIIFG, ancho del *Gaussian smearing*; y métodos para el cálculo del $E_{XC}[\rho]$ y la E_{disp} , que serían seleccionados de literatura.

La primera validación por realizar es una optimización de los parámetros estructurales de la celda unitaria al nivel de teoría inicial, seleccionado por medio de investigación bibliográfica. Validado el nivel de teoría inicial por medio de los parámetros estructuras de la celda unitaria obtenidos, se realizó un procedimiento de *benchmarking* a los parámetros empíricos mencionados, permitiendo disminuir el costo en poder de cálculo necesario para llevar a cabo las simulaciones, hasta su límite de desacoplamiento, punto donde aumentar el costo por medio del valor de parámetros empíricos utilizados, genera variaciones no apreciables al resultado. Luego el nivel de teoría optimizado por medio del procedimiento de *benchmarking* es nuevamente validado por medio de una nueva optimización de los parámetros estructurales de la celda unitaria, permitiendo confirmar que la celda unitaria simulada continúa siendo válida para este nivel de teoría.

Benchmarking en el contexto de simulaciones DFT, consiste en la determinación cuantitativa de un límite inferior, para cierto parámetro empírico que, al aumentar en valor, aumenta el costo en poder de cálculo de realizar una simulación, tal que disminuirlo a ese límite no afecte apreciablemente el resultado de la simulación. Tal es el caso para la *cut off energy* y los *k-points*.

Cuando el cálculo de la E_0 es realizado con parámetros empíricos cuyo valor sea mayor o igual a los límites determinados en el procedimiento de *benchmarking*, se afirma que aquel resultado está desacoplado de aquellos parámetros, es decir, que el ε_a del valor resultante del cálculo, respecto del resultante al utilizar parámetros empíricos arbitrariamente, es menor a una tolerancia determinada.

Se realizó la primera optimización de los parámetros estructurales de la celda unitaria al nivel de teoría inicial, procedimiento que consiste en realizar minimizaciones consecutivas de E_0 intercalando (i) posiciones atómicas y (ii) dimensiones de la celda como el grado de libertad, hasta que la variación absoluta del valor de la E_0 resultante entre minimizaciones consecutivas alcanzó un valor exactamente nulo. El mencionado nivel de teoría inicial consiste de los parámetros empíricos descritos anteriormente, además de considerar un valor de 400[eV] para la *cut off energy* y 4x4x4 para los *k-points*, debido a ser los más comúnmente observados (en Haubrich et al. (2011), He et al. (2018), L. Liu y Zhao (2016), Mazierski et al. (2017), Paul et al. (2014), Rafique et al. (2017) y Xie et al. (2017) para la *cut off energy*; y en Atanelov et al. (2015) y R. Zhang et al. (2020) para los *k-points*) en simulaciones de DFT de sistemas periódicos con distintos polimorfos de TiO_2 ; y un archivo de información cristalográfica de la celda unitaria de rutilo, obtenido de una base de datos de información cristalográfica de acceso libre (Vaitkus et al., 2021), modificado con VESTA para ser compatible con VASP, que engloba las posiciones y naturaleza de los átomos en la celda, la geometría de la celda y las

dimensiones de la celda.

Una vez que la variación absoluta de E_0 entre minimizaciones consecutivas fue nula, se analizó el efecto de este procedimiento sobre los parámetros de red de la celda unitaria de rutilo y sobre las longitudes de enlace presentes en esta, que son correspondientes a las longitudes de enlace en el seno del rutilo estequiométrico. Dado que es conocido que el $E_{XC}[\rho]$ GGA-PBE sobrestima los parámetros de red con un ε_a promedio de 0.076[Å] y subestima las longitudes de enlace con uno de 0.01[Å], cuando los ε_a obtenidos para estas variables resultaron menores que esos valores, los parámetros estructurales se consideraron invariantes respecto de la referencia, y el nivel de teoría inicial se consideró válido.

Para realizar el *benchmarking* de los parámetros empíricos *cut off energy* y *k-points* del nivel de teoría de la celda unitaria de rutilo, se determinó para cada uno un intervalo dividido homogéneamente, con el cual revisar progresivamente como la variación del parámetro afectó al valor resultante de realizar cálculos directos de E_0 . Al revisar valores para un parámetro, los demás deben utilizarse en el valor máximo de su intervalo determinado.

Primero se realizó el procedimiento de *benchmarking* de la celda unitaria para el parámetro *cut off energy*. Se determinó revisar entre 200 y 600[eV], con intervalos de 50[eV], mientras los parámetros *k-points* se mantuvieron constantes en los valores 6x6x6. El intervalo se determinó como una forma de representar el comportamiento de la E_0 en torno al menor (350[eV] en He et al. (2018)) y al mayor (530[eV] en Atanelov et al. (2015)) valores de *cut off energy* observados en simulaciones de DFT de sistemas periódicos con distintos polimorfos de TiO₂. Se determinó que el límite de desacoplamiento es el menor valor de *cut off energy* tal que, la diferencia de E_0 calculada (ΔE_0), entre utilizar el valor revisado y 600[eV] de *cut off energy*, esté dentro de la tolerancia ± 1 [kJ/mol/átomo].

Segundo, se realizó el procedimiento de *benchmarking* de la celda unitaria para los parámetros *k-points*. Se determinó revisar entre 1x1x1 y 6x6x6, con intervalos de una unidad para los tres *k-points* simultáneamente, mientras para el parámetro *cut off energy* se mantuvo constante a un valor de 600[eV]. El intervalo se determinó para representar el comportamiento de la E_0 en torno a los menores (2x2x2 en He et al. (2018), Kumar et al. (2013), H. Liu et al. (2012) y Morgan y Watson (2007)) valores de *k-points* observados en simulaciones de DFT de sistemas periódicos con distintos polimorfos de TiO₂, mientras que el límite superior 6x6x6 es arbitrario. Se determinó que el límite de desacoplamiento es el menor trío de *k-points* tal que, la ΔE_0 calculada, entre utilizar el trío revisado y *k-points* 6x6x6, esté dentro de la tolerancia ± 1 [kJ/mol/átomo].

Una vez determinados los límites de desacoplamiento para la *cut off energy* y los *k-points*, se volvió a realizar un procedimiento de optimización de los parámetros estructurales de la celda unitaria con las posiciones atómicas y las dimensiones de la celda como el grado de libertad cambiado intercaladamente, utilizando el mismo nivel de teoría que la última minimización realizada, salvo por, ahora utilizar los valores obtenidos como límite de desacoplamiento. Dado que nuevamente

el ε_a de los parámetros estructurales se consideraron invariantes de la referencia, el nivel de teoría resultante del procedimiento de *benchmarking* se consideró válido.

3.1.2. Construcción de la súpercelda

Validado y desacoplado el nivel de teoría para simular la celda unitaria de rutilo (ver Figura 1.2a), se utilizó VESTA para aplicar una rotación tridimensional tal que el plano cristalográfico representado por el índice de Miller (110) resulte orientado normal a la vertical positiva, y se redefinió el poliedro que delimita la celda, tal que fuese el menor sistema cristalino que presentara su vertical ahora como la dirección [110], simultáneamente encerrando el menor número de átomos que permitan representar toda la estructura cristalina (ver Figura 1.2b), procedimiento denominado re-orientación de la celda unitaria de rutilo(110).

Para construir la súpercelda de rutilo(110), se determinó cuantas veces repetir la celda unitaria de rutilo(110) en las tres direcciones ortogonales. Respecto del área de la superficie normal a la vertical de la celda, es necesario que esta fuera lo suficientemente grande para albergar a todas las moléculas con las cuales se simuló. Respecto de la longitud vertical, es necesario que esta contenga tantas capas O-Ti-O (ver rectángulo destacado en Figura 3.1) para simular apropiadamente la distinción entre las capas relajadas de la superficie de rutilo(110) y las estequiométricas del seno cristalino de rutilo. Asimismo, debe ser considerado el número de átomos en la súpercelda, ya el costo en poder de cálculo de una simulación es directamente proporcional al número de átomos en la celda.

Para determinar el diámetro de las moléculas cuya adsorción molecular será simulada y, por consiguiente, plantear un área mínima para superficie de la súpercelda, primero se simuló la estructura de estas moléculas en fase gaseosa. Las estructuras de cada molécula en fase gaseosa fueron creadas en Avogadro, que permite crear modelos tridimensionales de moléculas a partir del código SMILES (por su sigla en inglés: *Simplified Molecular Input Line Entry Specification*) correspondiente a cada molécula:

- C=O para el H₂CO
- O para el H₂O.
- Cl [Ti] (Cl) (Cl)Cl para el TiCl₄.
- CC(C)O [Ti] (OC(C)C) (OC(C)C)OC(C)C para el TTIP.
- CN(C) [Ti] (N(C)C) (N(C)C)N(C)C para el TDMAT.

Luego utilizando VESTA, se ubicaron las estructuras generadas dentro de celda cúbica con arista de 30[Å], para exportar hacia VASP donde se realizó una minimización de E_0 con posiciones atómicas como grado libertad y ningún átomo congelado. En cada caso la minimización es realizada con el mismo nivel de teoría

determinado para el *slab* donde se realizará su adsorción molecular, con excepción de sus *k-points* fijados a 1x1x1. Esto implica que previo a la simulación de la adsorción molecular sobre el *slab* de α -cuarzo(0001), la E_0 de estas moléculas debido ser recalculada por medio de una minimización análoga con el nivel de teoría correspondiente.

Utilizar el mismo nivel de teoría asegura que las diferencias energéticas entre los valores de E_0 calculados para distintas estructuras, son independientes de cambios en el nivel de teoría utilizado. Los 30[Å] son intencionalmente una distancia grande utilizada para eliminar las interacciones de la molécula con sus iguales en todas direcciones, debido al uso DFT de sistemas periódicos. No se requieren más *k-points* que 1x1x1 ya que, como mencionado anteriormente, las celdas de gran tamaño son las de menores dimensiones en espacio recíproco, por lo que no requieren divisiones para integrarse numéricamente de manera exitosa.

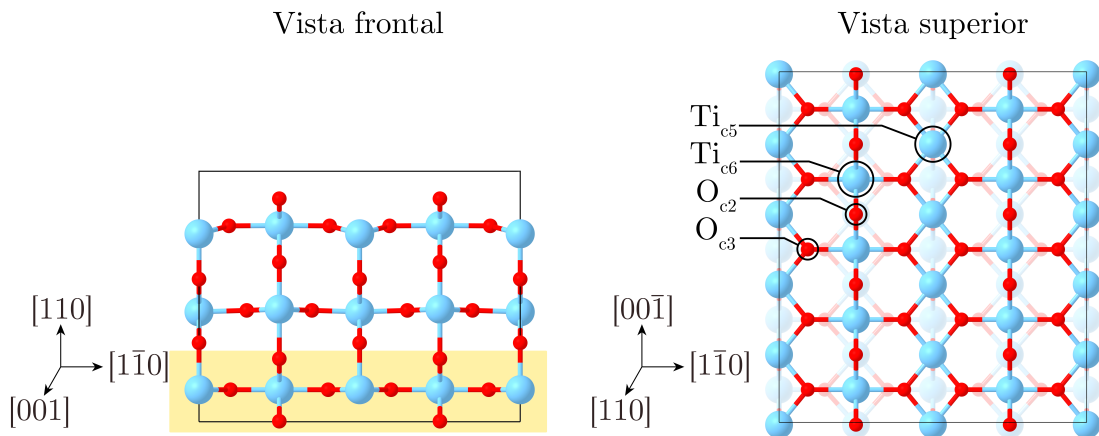


Figura 3.1: *Slab* de rutilo(110) con una súpercelda de 5x2x1.5, observado desde su vista frontal y superior. Se indican direcciones cristalográficas para ambas vistas en un sistemas de tres ejes y etiquetas para las cuatro coordinaciones de átomos presentes en la superficie: Ti_{c6} , Ti_{c5} , O_{c3} y O_{c2} . En la versión a color de este documento, los átomos celestes son titanio (esferas de mayor diámetro) y los rojos oxígeno (esferas de menor diámetro), además en un rectángulo amarillo está destacada la capa O-Ti-O inferior del *slab*.

Ya simulada la estructura de cada molécula, por medio de minimización de E_0 con posiciones atómicas como grado libertad y ningún átomo congelado en VASP, sus posiciones atómicas resultantes fueron exportadas por medio de VESTA al formato XYZ, para calcular su diámetro molecular en el *software* Multiwfn 3.8 (T. Lu & Chen, 2012), cuyo algoritmo identifica en espacio tridimensional la mayor distancia entre átomos y agrega el radio de Van der Waals correspondiente a cada átomo del par, según el método de Bondi (1964).

Identificado el mayor diámetro molecular entre las moléculas a utilizar, este determina la menor área de superficie posible para la súpercelda. Se utilizó VESTA

para repetir múltiples veces por traslación, la celda unitaria de rutilo(110), tal que cumpla la mínima superficie y el mínimo número de capas O-Ti-O determinados necesarios, formando la súpercelada.

Experimentos cristalográficos (Charlton et al., 1997; Kowalski et al., 2009; Meagher & Lager, 1979; Z. Zhang et al., 2009) logran dilucidar la estructura superficial de los distintos posibles índices de Miller de un polimorfo cristalino, descubriendo que estas difieren de la estructura del seno cristalino, principalmente debido a que átomos superficiales faltantes causan coordinaciones incompletas (ver etiquetas indicadas en Figura 3.1), y a su vez causan reconstrucciones de la estructura atómica en la superficie. Siendo suficientemente baja la barrera de activación, se forman nuevos enlaces entre los átomos superficiales para completar sus coordinaciones y la estructura cambia respecto de la observada en el seno cristalino. En otros casos, la disposición relativa entre los átomos se mantiene, pero las longitudes entre sus enlaces sufren contracciones y dilataciones hasta alcanzar un nuevo equilibrio en respuesta a los átomos faltantes, proceso conocido como relajación de enlaces.

En el caso del rutilo(110), debido a su estabilidad termodinámica, su reconstrucción superficial se limita a relajación de enlaces. Para incorporar en la súpercelada la terminación de superficie descrita por mediciones cristalográficas, átomos particulares de las superficies principal y secundaria (planos normales a la vertical) son eliminados para lograr la terminación esperada. La cantidad de repeticiones verticales de la celda unitaria de rutilo(110) habrán sido suficientes para que al eliminar estos átomos el requerimiento de capas O-Ti-O continúa satisfecho.

La superficie del rutilo(110) puede describirse como un plano de átomos de titanio (los mencionados sitios activos) con su enlace vertical Ti-O insatisfecho, dejando lo que es designado en este estudio como un átomo de Ti_{c5} , es decir, titanio de coordinación 5, en contraste con el Ti_{c6} que tiene su coordinación completa en el seno cristalino. Sobre el plano donde se encuentran los Ti_{c5} , se observan átomos de oxígeno con su enlace vertical Ti-O insatisfecho, que además poseen enlaces diagonales hacia dos átomos de Ti_{c6} distintos en el mismo plano de los Ti_{c5} , formando oxígenos puente, los cuales han sido designados en este estudio como O_{c2} , es decir, oxígeno de coordinación 2 (sitios activos de menor relevancia no cuantificados en la definición de [ML] utilizada en este estudio), en contraste con el O_{c3} que tiene su coordinación completa en el seno cristalino (Kowalski et al., 2009). La reconstrucción superficial descrita se puede observar en la Figura 3.1 junto con etiquetas designando las cuatro coordinaciones de átomos ocurrentes.

Se añadieron $15[\text{Å}]$ de espacio vacío sobre la súpercelada, esta cantidad debido a ser la más comúnmente observada en simulaciones DFT de sistemas periódicos con distintos polimorfos de TiO_2 (Elahifard et al., 2020; Haubrich et al., 2011; Kumar et al., 2013; H. Liu et al., 2012; L. Liu & Zhao, 2016; Morgan & Watson, 2007; Xie et al., 2017). La construcción obtenida es el tipo de celda llamado *slab*, cuyo nivel de teoría se validó.

3.1.3. *Benchmarking* del *slab*

La construcción llamada *slab* posee un parámetro empírico más que la celda unitaria o la súpercelda, la longitud de su espacio vacío, el cual debe ser validada por medio de un procedimiento de *benchmarking*, al igual que la *cut off energy* y los *k-points*.

Primero se realizó una minimización de E_0 solo con posiciones atómicas como grado de libertad, para permitir la relajación de las longitudes de enlace superficiales. Para esto, algunas de las posiciones atómicas son congeladas, es decir, la posición de estas se excluirá del algoritmo de optimización. Particularmente se fijarán un número de capas O-Ti-O (ver rectángulo destacado en Figura 3.1) inferiores del *slab*. Esta minimización de E_0 se realizó con el mismo nivel de teoría que validó y desacopló a la simulación de la celda unitaria de rutilo, sumado a la mencionada longitud de vacío. Se observó si las relajaciones obtenidas presentaban menos de un 10 % de $\varepsilon\%$ respecto de mediciones experimentales, para determinar si el nivel de teoría resultante del *benchmarking* de la celda unitaria se considera válido para simular al *slab*.

A continuación, para confirmar los límites de desacoplamiento previamente definidos, se realizó el procedimiento de *benchmarking* del *slab*. En primera instancia para el parámetro *cut off energy*, el cual se revisó entre 200 y 600[eV], con intervalos de 50[eV], mientras que los parámetros *k-points* y longitud de vacío se mantuvieron constantes en valores de 6x6x1 y 40[Å] respectivamente. El límite de desacoplamiento se definió nuevamente de acuerdo con la tolerancia ± 1 [kJ/mol/átomo].

Se prosiguió con el procedimiento de *benchmarking* del *slab* para los parámetros *k-points*, el cual se revisó entre 1x1x1 y 6x6x1, con intervalos de una unidad entre valores para los dos primeros *k-points* simultáneamente, mientras que los parámetros *cut off energy* y longitud de vacío se mantuvieron constantes en valores de 600[eV] y 40[Å]. El límite de desacoplamiento se definió análogamente de acuerdo con la tolerancia ± 1 [kJ/mol/átomo]. Notar que el tercer *k-point* se fijó a la unidad como se mencionó anteriormente.

El procedimiento de *benchmarking* del *slab* concluyó con el parámetro longitud de vacío. Se determinó revisar entre 10 y 40[Å], con intervalos de 10[Å], mientras que los parámetros *cut off energy* y *k-points* se mantuvieron constantes en valores de 600[eV] y 6x6x1 respectivamente. El intervalo se determinó para representar el comportamiento de la E_0 en torno a los menores (10[Å] en Chang et al. (2007) y Risplendi y Cicero (2015)) valores de longitud de vacío observados en simulaciones de DFT de sistemas periódicos con distintos polimorfos de TiO₂, mientras que el límite superior 40[Å] es arbitrario. El límite de desacoplamiento una vez más se definió análogamente de acuerdo con la tolerancia ± 1 [kJ/mol/átomo].

Una vez determinados los límites de desacoplamiento para la *cut off energy*, los *k-points* y la longitud de vacío, se volvió a realizar un procedimiento de minimización con solo las posiciones atómicas como grado de libertad, utilizando el

nivel de teoría resultante del *benchmarking* del *slab*. Como los valores resultantes presentaron un error porcentual promedio menor a 10 %, este nuevo nivel de teoría se consideró válido y desacoplado.

3.1.4. Validación del *slab* estequiométrico

La validación del *slab* de rutilo(110) estequiométrico (ver Figura 1.2c) concluye con corroborar la adsorción molecular de baja cobertura (<1 [ML]) de una molécula orgánica en su superficie, en comparación con estudios similares. Se determinó simular la adsorción molecular de una molécula de formaldehído (H_2CO) en el sitio activo del *slab* estequiométrico de rutilo(110), correspondiente a un átomo de titanio en la superficie con su coordinación incompleta. Haubrich et al. (2011) realizaron la mencionada simulación, utilizando el $E_{XC}[\rho]$ GGA-PW91 (Perdew et al., 1992, 1993), *cut off energy* de 400[eV], *Gaussian smearing* con 0.2[eV] de ancho, longitud de vacío de 15[Å], súpercelda de 5x2x2, *k-points* 1x3x1 para una cuadrícula de Monkhorst-Pack centrada en el punto Γ , cobertura de 0.1[ML] de H_2CO , EDIFF de 10^{-5} [eV], EDIFFG de 10^{-2} [eV/Å] y sin E_{disp} como su nivel de teoría. Por otro lado, L. Liu y Zhao (2016) realizaron la misma simulación, utilizando el $E_{XC}[\rho]$ GGA-PBE, *cut off energy* de 400[eV], longitud de vacío de 15[Å], súpercelda de 5x2x1.5, *k-points* 3x3x1 para una cuadrícula de Monkhorst-Pack centrada en el punto Γ , cobertura de 0.1[ML] de H_2CO , EDIFFG de $2 \cdot 10^{-2}$ [eV/Å] y sin E_{disp} como su nivel de teoría.

Para simular la adsorción molecular de una molécula en una superficie, se incorpora su estructura molecular, optimizada en fase gaseosa, dentro del vacío del *slab* que contiene a la superficie, para realizar una minimización de E_0 optimizando sus posiciones atómicas.

$$E_{MA} = \frac{E_{slab+molécula} - (E_{slab} + n \cdot E_{molécula})}{n} \quad (17)$$

El valor de E_0 resultante de aquella optimización de posiciones atómicas se identifica como $E_{slab+molécula}$, la E_0 de la molécula en fase gaseosa previamente optimizada se identifica como $E_{molécula}$ y la del *slab* previamente validado y optimizado como E_{slab} . De acuerdo con la Ecuación 17, se define E_{MA} (por la sigla en inglés: *Molecular Adsorption*) como la ΔE asociada al paso de mecanismo de reacción adsorción molecular, para n moléculas en la superficie de un *slab*, calculada por medio de DFT de sistemas periódicos.

El número de moléculas cuya adsorción molecular sea simulada está asociado a la cobertura que se desea modelar. La cobertura, el contexto de este estudio, se define como la fracción de los sitios activos disponibles en la superficie del *slab*, que se han utilizado, es decir, una cobertura total de los sitios activos corresponde a una cobertura de 1[ML]. Los sitios activos del *slab* de un óxido son aquellos átomos metálicos ubicados en la superficie, con un número de coordinación menor al de los átomos metálicos en el seno del cristal. El número de coordinación de un átomo

en química del estado sólido es el número de enlaces que este posee, con otros átomos de la red cristalina.

Se realizó una simulación de la molécula en fase gaseosa (optimización de E_0 con posiciones atómicas como grado de libertad, en una celda cúbica con $30[\text{Å}]$ de arista). Para crear la molécula de H_2CO se utilizó Avogadro y luego se utilizó VESTA para ubicar la molécula en la celda y crear un archivo de entrada compatible con VASP.

El valor de E_0 resultante de esta minimización corresponderá a la $E_{\text{molécula}}$, al calcular la E_{MA} según la Ecuación 17 y se realizó utilizando el mismo nivel de teoría que para el *slab* donde se simuló su adsorción molecular, excepto utilizando *k-points* $1 \times 1 \times 1$ debido a las dimensiones de la celda. Particular a este procedimiento, la validez de la simulación de la molécula en fase gaseosa fue revisada por dos métodos. Primero se comparó las longitudes de enlace de la estructura molecular resultante de la minimización, contra las longitudes de enlace del H_2CO en fase gaseosa medidas experimentalmente, corroborando que cumplieron una tolerancia de $\varepsilon\%$ menor a 10% .

Segundo, también a la estructura molecular resultante de la minimización, se le aplicó un procedimiento de *benchmarking* análogo a los previamente descritos, esta vez para los parámetros *cut off energy* y longitud de la arista de la celda. El parámetro *cut off energy* se revisó entre 200 y $600[\text{eV}]$ con los mismos intervalos previamente descritos. La longitud de la arista de la celda se revisó entre 10 y $30[\text{Å}]$ con intervalos de $5[\text{Å}]$, determinado para representar el comportamiento de la E_0 en torno a los efectos producto de la periodicidad de la celda, es decir, interacciones de la molécula con sus vecinas idénticas.

En esta instancia el objetivo no es determinar un límite de desacoplamiento para la molécula en fase gaseosa, sino validar que el determinado del procedimiento de *benchmarking* del *slab*, es suficiente para desacoplar la simulación del H_2CO en fase gaseosa. La validación consiste en que cálculos directos de E_0 (sin optimización) sobre la molécula, cumplan una tolerancia de $\pm 1[\text{kJ/mol/átomo}]$ respecto del cálculo realizado al máximo nivel de teoría, en este caso descrito por *cut off energy* de $600[\text{eV}]$ y longitud de arista de la celda cúbica de $30[\text{Å}]$. Al cumplir estas dos validaciones, la estructura molecular resultante de la minimización se consideró una simulación de la molécula de H_2CO en fase gaseosa validada y desacoplada.

Utilizando VESTA, se ubicó a la molécula H_2CO sobre el *slab* estequiométrico de rutilo(110), sobre un átomo de Ti_{c5} y en una orientación específica, similar a alguna de las posibles orientaciones descritas como $\eta^1\text{-O}_{c3}$ (Haubrich et al., 2011; L. Liu & Zhao, 2016) en literatura para la adsorción molecular a baja cobertura del H_2CO en el rutilo(110). Seguido se creó un archivo de entrada compatible con VASP a partir de la estructura molecular resultante, al se le realizó una minimización de E_0 . El valor resultante corresponderá a la $E_{\text{slab+molécula}}$ al calcular la E_{MA} según la Ecuación 17 y la estructura molecular resultante se validó de manera similar a lo recién descrito.

Se compararon dos de los parámetros característicos de una adsorción molecular, la longitud del enlace entre el sitio activo y la molécula, y la E_{MA} , esta vez respecto de otros estudios realizados utilizando DFT de sistemas periódicos como los mencionados, corroborando que cumplieron una tolerancia de $\varepsilon\%$ menor a 10%. En segundo lugar, a la estructura molecular resultante de la optimización del sistema *slab*+molécula, se le aplicó un procedimiento de *benchmarking* análogo al descrito para la molécula en fase gaseosa, esta vez para los parámetros *cut off energy*, *k-points* y longitud de vacío.

Así como para la molécula de H_2CO en fase gaseosa, se corroboró que el nivel de teoría que desacopla la simulación del *slab* estereométrico de rutilo(110) de aquellos parámetros, es suficiente para desacoplar también la simulación de la adsorción molecular del H_2CO en baja cobertura en la superficie de rutilo(110). Se utilizaron los mismos intervalos de revisado que para el *benchmarking* del *slab*.

Al cumplir estas dos validaciones, la estructura molecular resultante de la minimización se consideró una simulación de la adsorción molecular del H_2CO en baja cobertura en la superficie de rutilo(110) en la orientación esperada validada y desacoplada. De esto se extrapoló, que la simulación de la adsorción molecular una molécula orgánica en baja cobertura sobre el *slab* estequiométrico de rutilo(110) al nivel de teoría resultante del *benchmarking* de este *slab* es válida y por consiguiente que el mencionado *slab* por sí mismo y bajo las condiciones mencionadas, es válido.

3.2. Hidratación de la superficie

Como se mencionó anteriormente, el agua se puede adsorber molecularmente o disociativamente. La primera de estas formas presenta a la molécula de agua adsorbida por un enlace dativo entre su oxígeno y el sitio activo (Ti_{c5}) de la superficie, con una inclinación diagonal para formar un puente de hidrógeno, entre el hidrógeno del agua y uno de los dos O_{c2} a cada costado de cada sitio activo. En la segunda de estas formas, el hidrógeno que formaba un puente de hidrógeno rompe su enlace con el agua, formándose dos grupos hidroxilos; uno en el sitio activo ($Ti_{c5}-OH$) y otro en el oxígeno puente ($O_{c2}-H$). Estas dos posibles superficies son llamadas hidratada e hidroxilada respectivamente. Existe amplio debate respecto a cuál de estas dos formas es favorecida en una superficie estequiométrica, ya que en cualquier experimento las superficies siempre poseerán imperfecciones que favorecen un tipo de adsorción molecular sobre la otra (Diebold, 2017), pero para el alcance de este estudio se determinó utilizar la superficie hidratada al presentar la adsorción molecular más exotérmica (Kowalski et al., 2009).

Simular la superficie hidratada de rutilo(110) (ver Figura 1.2d) es equivalente a simular una adsorción molecular saturada, es decir, de cobertura 1[ML] en el *slab* estequiométrico de rutilo(110). Utilizando VESTA se ubicaron sobre cada sitio activo del *slab*, en este caso diez moléculas de agua orientadas de acuerdo con la literatura (González et al., 2019; Kowalski et al., 2009; Zydor & Elliott, 2011; Zydor et al., 2012). Se creó un archivo de entrada compatible con VASP, a partir

de la estructura molecular resultante y se le realizó una minimización de E_0 con posiciones atómicas como grado de libertad. La estructura molecular resultante de la optimización de posiciones atómicas fue desde entonces considerada una simulación válida y desacoplada de la superficie hidratada de rutilo(110), mientras que la E_0 resultante permitió calcular la E_{MA} del vapor de agua saturado en la superficie de rutilo(110).

3.3. Adsorción molecular de los precursores

Ya obtenida la superficie hidratada de rutilo(110) (ver Figura 1.2d), se calcularon las E_{MA} de cada uno de los tres precursores en cada uno de los dos *slabs*. Se utilizaron las estructuras moleculares de cada precursor optimizadas en fase gaseosa, como previamente descrito, y al nivel de teoría correspondiente para cada superficie.

Utilizando Avogadro se cambiaron manualmente los ángulos de los ligandos en cada caso, sin modificar sus longitudes de enlace, tal que un sector del núcleo de titanio quede libre de impedimentos estéricos, facilitando el mínimo local de E_0 donde se forma el enlace $O_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$. Entonces utilizando VESTA, se colocó manualmente cada precursor con sus ligandos re-distribuidos y el sector libre de impedimentos hacia la superficie, tal que la distancia del enlace $O_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$ resulte en torno a $2.2[\text{\AA}]$, longitud del enlace $\text{Ti}_{\text{c5}}\text{-O}_{\text{agua}}$ (Kowalski et al., 2009); y finalmente exportar a VASP donde se realizó un paso de minimización de E_0 con posiciones atómicas como grado libertad y las capas inferiores de cada *slab* congeladas.

Específicamente al simular la adsorción molecular del TiCl_4 sobre el *slab* hidratado de rutilo(110), se observó que al formarse el enlace $O_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$, el hidrógeno en esa molécula de agua que, además, formaba un puente de hidrógeno con el O_{c2} vecino del sitio activo, se disoció formando un grupo -OH con aquel O_{c2} .

El ángulo y longitud de enlace de este hidrógeno disociado se utilizó al simular la adsorción molecular del TTIP y TDMAT sobre el *slab* hidratado de rutilo(110), como una suposición del mecanismo de reacción a simular y tal vez permitiendo disminuir el costo en poder de cálculo.

Entonces, se calculó la E_{MA} en cada caso, según descrito para la Ecuación 17. A partir de los resultados se platearon cuatro descriptores para analizar las tendencias de los valores.

Primero, la electronegatividad (χ) que de acuerdo con Pauling (1932), es una propiedad intensiva de cada elemento químico, que cuantifica en una escala adimensional la tendencia de un átomo en un enlace químico a atraer más los electrones de aquel enlace, formando en mayor o menor medida un momento dipolar. Se determinó utilizar la escala de Pauling debido a que pese su simplicidad sigue considerada válida frente a modelos más complejos, que ofrecen precisión fuera de los alcances de este estudio.

La comparación de valores de electronegatividad permite determinar que átomo de un enlace tendrá la mayor $\rho(r)$ y además, la diferencia absoluta de valores de electronegatividad ($|\Delta\chi|$) permite determinar que enlace, definido por un par de elementos, tendrá la mayor gradiente de $\rho(r)$. Una mayor $|\Delta\chi|$ esta correlacionada con una mayor fuerza en enlaces covalentes y con una menor fuerza en enlaces dativos, si es que el átomo más electronegativo aporta el par de electrones apareados (Kachian et al., 2010).

Segundo, la longitud del enlace $O_{\text{superficie}}-Ti_{\text{precursor}}$ (L_{O-Ti}) que cuantifica la superposición de orbitales entre el átomo de titanio y el de oxígeno que se propone formaron un enlace. Una mayor superposición de orbitales esta correlacionada con una mayor fuerza en el enlace que forman (Kachian et al., 2010), por lo que un menor valor de L_{O-Ti} debería estar en correlación con una mayor exotermicidad de la E_{MA} .

Asignando un sistema cartesiano de referencia a las estructuras moleculares resultantes de las simulaciones, la posición de cada átomo puede plantearse como un vector \vec{r}_i y la distancia entre cualquiera de estos como una diferencia vectorial, donde la longitud de un enlace L_{i-j} que se propone se formó puede calcularse como la magnitud de aquella diferencia vectorial, según la Ecuación 18.

$$L_{i-j} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (18)$$

Tercero, la corrección de dispersión neta que cuantifica el aumento en exotermicidad calculado para el paso de un mecanismo de reacción, producto de aplicar DFT-B3(BJ) a las optimizaciones de posiciones atómicas realizadas. En el contexto de este estudio, se refiere a una cantidad calculada según la Ecuación 17 y la Ecuación 11, obviando todos los términos E_{KS} , es decir, calcular la E_{MA} solo utilizando el término de E_{disp} para cada E_0 que participa del cálculo.

Como el efecto de las interacciones de correlación electrónica está subestimado en los métodos DFT puramente *ab initio*, como por ejemplo la fuerza intermolecular de dispersión de London, se puede suponer que el funcional empírico que permite calcular la E_{disp} abarca la cuantificación de al menos parcialmente los efectos de esa fuerza.

Cuarto, la magnitud de momento dipolar neto ($|\vec{\mu}_n|$) del precursor, donde el momento dipolar ($\vec{\mu}_{i-j}$) es una cantidad vectorial que se calcula para un enlace $i-j$ como el producto entre su longitud, expresada como una diferencia vectorial, y la diferencia de electronegatividad entre los elementos que lo forman, bajo la convención de que el vector apunta hacia el elemento más electronegativo, según la Ecuación 19. A su vez, la $|\vec{\mu}_n|$ es la magnitud de la suma vectorial de todos los $\vec{\mu}_{i-j}$ en una molécula, según la Ecuación 20. Para calcular las diferencias de electronegatividad se consideró la escala de Pauling por lo que la magnitud del momento será en distancia (ángstroms [Å]).

$$\vec{\mu}_{i-j} = (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot (\chi_i - \chi_j) \quad (19)$$

$$\vec{\mu}_n = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot (\chi_i - \chi_j) \quad \forall (i, j) \in \text{enlace } i-j \quad (20)$$

Como los precursores estudiados en esta memoria poseen geometría molecular tetraédrica y son homolépticos, necesariamente serán moléculas apolares con $\vec{\mu}_n$ nulos. Al distorsionar su geometría molecular para formar el enlace O_{superficie}-Ti_{precursor} con la superficie, los precursores adquirirán una naturaleza polar. La $|\vec{\mu}_n|$ calculada para las estructuras de los precursores tras su adsorción molecular, es una cuantificación de la deformación de su estructura molecular para interactuar con la superficie, y así mismo, de la intensidad de la interacción intra-molecular que se formó.

En una estructura tetraédrica perfecta, estructura que los precursores homolépticos de titanio podrían adoptar en fase gaseosa, la componente vertical del $\vec{\mu}_n$ es nula porque los momentos de los cuatro ligandos se anulan mutuamente. En una estructura bipiramidal trigonal perfecta, estructura que podrían adoptar los precursores tetraédricos para coordinarse a la superficie, la $|\vec{\mu}_n|$ es exactamente la magnitud de la componente vertical del $\vec{\mu}_n$, porque los momentos de los tres ligandos ecuatoriales se anulan.

3.4. Quimisorción del primer intercambio de ligando de los precursores

Las simulaciones de adsorción molecular en el *slab* hidratado de rutilo(110) resultaron costosas en poder de cálculo, por lo que se determinó para el alcance de este estudio, solo calcular la E_{FLE} para el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001).

Para simular la quimisorción del primer intercambio de ligando de un precursor en la superficie, se partió de las estructuras resultantes al calcular la $E_{slab+molécula}$, eliminando uno de los ligandos asociados al núcleo metálico del precursor y un protón de la superficie, para realizar una minimización de E_0 optimizando sus posiciones atómicas.

$$E_{FLE} = E_{-ligando}^{slab+molécula} + E_{eliminado}^{ligando} - (E_{slab} + E_{molécula}) \quad (21)$$

El valor de E_0 resultante de aquella optimización de posiciones atómicas se identifica como $E_{-ligando}^{slab+molécula}$. Los valores $E_{molécula}$ y E_{slab} son los mismos utilizados al calcular la E_{MA} . Por otro lado, aquellos átomos del ligando eliminado y el protón se deben colocar en una celda para calcular en fase gaseosa, la E_0 del ligando protonado que fue disociado, por medio de optimización de sus posiciones atómicas, identificando el valor obtenido como $E_{eliminado}^{ligando}$. De acuerdo con la Ecuación 21, se define E_{FLE} (por la sigla en inglés: *First Ligand Exchange*) como la ΔE asociada al paso de mecanismo de reacción quimisorción del primer intercambio de ligando, donde el precursor disocia su primer ligando tras coordinarse a la superficie, calculada por medio de DFT de sistemas periódicos.

Para llevar esto a cabo, solo en los *slabs* resultantes de las simulaciones de adsorción molecular en el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001), se determinó uno de los ligandos de la molécula precursora el cual eliminar, por medio de observar cuál o cuáles formaron puentes de hidrógeno con otros grupos hidroxilos en la superficie, lo que implica, que potencialmente podrían disociarse del núcleo de titanio del precursor y extraer un protón de la superficie. La selección de aquel ligando es un método para considerar superada la energía de activación asociada con la captación de un protón superficial para formar un aducto y la ruptura del enlace entre aquel aducto y el núcleo de titanio.

Determinado el ligando a eliminar, se utilizó Avogadro para crear un *slab* donde deliberadamente aquellos átomos estén ausentes y VESTA para crear una celda cúbica de arista $30[\text{Å}]$ donde aquellos átomos, es decir, el ligando y el protón, estén presentes en exactamente la misma posición.

Tanto los *slabs* con el ligando y protón superficial ausente, como las celdas con las nuevas moléculas, se sometieron a una minimización de E_0 con posiciones atómicas como grado libertad, con átomos congelados de manera análoga a optimizaciones de posiciones atómicas similares realizadas previamente y con el nivel de teoría correspondiente al *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001), excepto las celdas cúbicas sin átomos congelados y con *k-points* $1 \times 1 \times 1$.

Se calculó la E_{FLE} en cada caso, según descrito para la Ecuación 21. Notar que a partir del precursor TiCl_4 se formó una molécula de ácido clorhídrico (HCl), del TTIP se formó isopropanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) y del TDMAT se formó dimetilamina ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$).

De manera análoga a como se describió anteriormente, la corrección de dispersión neta para la E_{FLE} se calcula de la Ecuación 21 y la Ecuación 11, obviando todos los términos E_{KS} , es decir, solo utilizando los términos de E_{disp} correspondientes a cada E_0 .

4. Resultados y análisis

Consistentemente para todas las simulaciones que por medio de DFT se realizaron en este estudio, se utilizó el *software* VASP versión 5.4.4.18, con el método PAW utilizando ondas planares para describir las Ψ de cada sistema periódico. La $E_{XC}[\rho]$ se calculó por el método GGA-PBE y se utilizó la generación automática de cuadrículas de Monkhorst-Pack centrada en Γ para integrar numéricamente la zona de Brillouin. Los parámetros empíricos de convergencia EDIFF (tolerancia al cambio de energía) y EDIFFG (tolerancia al cambio de fuerza atómica) se ajustaron a $10^{-6}[\text{eV}]$ y $10^{-2}[\text{eV}/\text{Å}]$ respectivamente. Para las simulaciones indicadas se calculó corrección de dispersión por el método DFT-D3(BJ).

4.1. Procedimientos de *benchmarking*

4.1.1. Celda unitaria

Se realizó la optimización de los parámetros estructurales de la celda unitaria de rutilo, utilizando por nivel de teoría una *cut off energy* de 400[eV], un *Gaussian smearing* de ancho 0.2[eV] y *k-points* 4x4x4. Se observó que cuatro de sus cinco variables características, estas siendo el parámetro de red a , el c , la longitud del enlace Ti-O corto y el largo, convergieron rápidamente con la misma tendencia (ver Figura 4.1 para la tendencia del parámetro de red a) tras solo dos optimizaciones, mientras que la quinta variable, la E_0 , continuó cambiando hasta la quinta optimización.

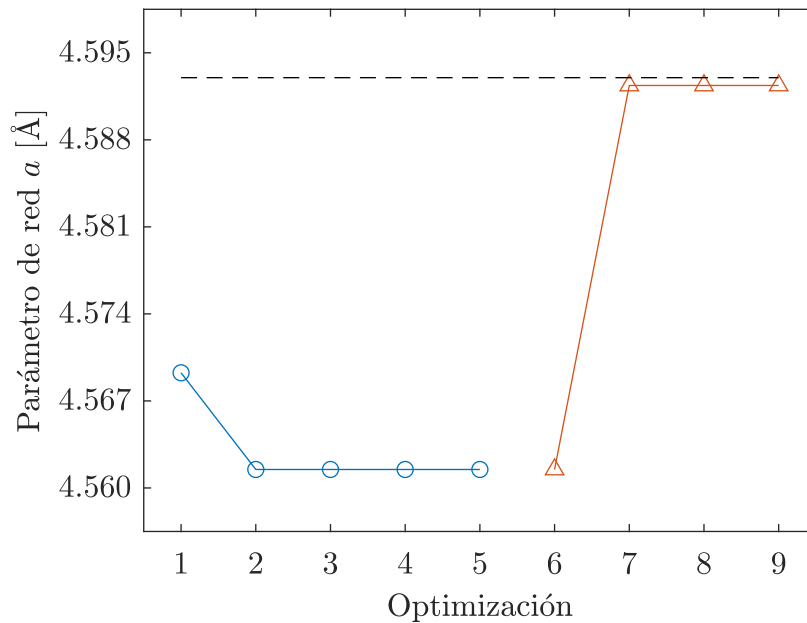


Figura 4.1: Valor del parámetro de red a de la celda unitaria de rutilo, tras cada optimización consecutiva de sus parámetros estructurales. La línea con círculos (\circ) indica la convergencia del valor utilizando el nivel de teoría inicial, mientras que la con triángulos (Δ) la convergencia utilizando el nivel de teoría resultante del procedimiento de *benchmarking*, desde la sexta optimización. El nivel de teoría se cambió al definido por el procedimiento de *benchmarking* en la sexta optimización. La línea discontinua indica la longitud del parámetro de red a según Meagher y Lager (1979).

El archivo de información cristalográfica del rutilo utilizado inicialmente corresponde a un sistema cristalino tetragonal, con sus tres ángulos característicos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y con sus tres parámetros de red que miden $a = b = 4.593[\text{Å}]$ y $c = 2.959[\text{Å}]$. La estructura estequiométrica del rutilo presenta dos posibles longitudes de enlace entre átomos de titanio y oxígeno, donde cada titanio presenta seis

enlaces en geometría molecular octaédrica con los oxígenos en su entorno, cuatro de estos son coplanares y más cortos, midiendo $1.947[\text{Å}]$, con ángulos de 90° entre ellos, mientras que los dos restantes miden $1.982[\text{Å}]$ y son ortogonales a ese plano con un ángulo de 180° entre ellos. Estos valores fueron medidos experimentalmente por Meagher y Lager (1979) y corresponden a los valores de referencia utilizados para calcular los ε_a al validar la celda unitaria.

Para el valor de E_0 resultante tras cada optimización, se calculó un $\varepsilon_\%$ utilizando el valor anterior como si fuera el V_{real} . Para la segunda optimización resultó un $\varepsilon_\%$ en el orden de 10^{-4} , para la tercera en el de 10^{-7} , para la cuarta en el de 10^{-9} y para la quinta optimización exactamente 0% . La celda unitaria resultante de esta quinta optimización presento un ε_a de $0.032[\text{Å}]$ para su parámetro de red a , $0.020[\text{Å}]$ para su parámetro c , $0.006[\text{Å}]$ para su enlace Ti-O corto y $0.025[\text{Å}]$ para el largo. Los ε_a obtenidos a la quinta optimización se consideraron invariantes respecto de la referencia, según las tolerancias previamente descritas y el nivel de teoría inicial utilizado se consideró válido.

Sobre la celda unitaria resultante, se realizó el procedimiento de *benchmarking* de la celda unitaria para los parámetros *cut off energy* y *k-points*. También para esta se realizó un cálculo directo de E_0 al nivel de teoría inicial, pero con los parámetros *cut off energy* y *k-points* especificados a $600[\text{eV}]$ y a $6\times 6\times 6$ respectivamente, dando como resultado $-886.2[\text{kJ/mol/átomo}]$. Este valor se denominó nivel de teoría máximo y se utilizó como referencia para calcular la variación de energía (ΔE_0) resultante de modificaciones al nivel de teoría, realizadas durante el procedimiento de *benchmarking*.

Se observa en la Figura 4.2 que al aumentar el parámetro *cut off energy* se obtienen progresivamente mayores valores de E_0 , hasta que el valor de ΔE_0 calculado aumentó de negativo hasta nulo, alcanzado al utilizar el nivel de teoría máximo. Paralelamente se tiene que mientras, al aumentar el valor de los *k-points* se disminuyó la E_0 hasta que se alcanzó un ΔE_0 nulo, también al nivel de teoría máximo. Que ambas tendencias converjan hacia el valor de E_0 calculado al nivel de teoría máximo es esperado.

De acuerdo con el procedimiento y su tolerancia definida respecto del nivel de teoría máximo ($\pm 1[\text{kJ/mol/átomo}]$), se determinó el límite de desacoplamiento para el parámetro empírico *cut off energy* en $450[\text{eV}]$ con un ΔE_0 de $-0.03745[\text{kJ/mol/átomo}]$. Esto representa un aumento de $50[\text{eV}]$ respecto del nivel de teoría inicial y se encuentra dentro del intervalo de valores comúnmente utilizados según la investigación bibliográfica realizada ($350\text{-}530[\text{eV}]$) (Atanelov et al., 2015; He et al., 2018)).

El límite de desacoplamiento para los parámetros empíricos *k-points* se determinó en $3\times 3\times 3$ con un ΔE_0 de $0.9768[\text{kJ/mol/átomo}]$. Esto representa una disminución respecto del nivel de teoría inicial ($4\times 4\times 4$) y por consiguiente una disminución en el costo en poder de cálculo necesario para realizar las simulaciones. También se encuentra dentro del intervalo de valores comúnmente utilizados ($2\times 2\times 2\text{-}8\times 8\times 8$) (He et al., 2018; Kumar et al., 2013; H. Liu et al., 2012; Mazierski

et al., 2017; Morgan & Watson, 2007)).

Se volvió a realizar el procedimiento de optimización de los parámetros estructurales de la celda unitaria, ahora utilizando el nivel de teoría resultante del procedimiento de *benchmarking* de la celda unitaria, a partir de la estructura resultante de la quinta optimización del primer procedimiento y manteniendo esta numeración.

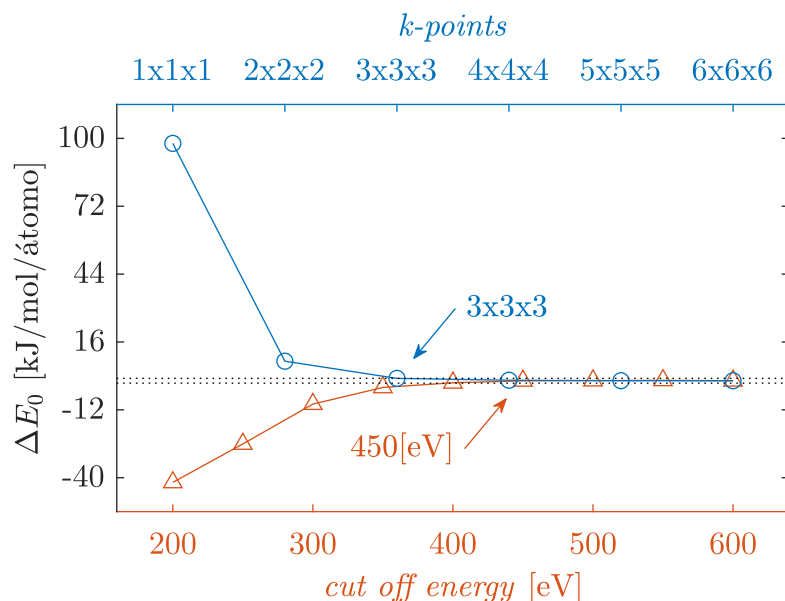


Figura 4.2: Todas las variaciones de energía de estado fundamental (ΔE_0) calculadas durante el procedimiento de *benchmarking* de la celda unitaria, respecto del nivel de teoría máximo. La línea con círculos (\circ) indica la tendencia al solo cambiar el valor de los k -points, la con triángulos (Δ) al solo cambiar la *cut off energy* y las líneas punteadas indican el intervalo ± 1 [kJ/mol/átomo]. Las flechas indican el límite de desacoplamiento determinado para estos parámetros por el procedimiento.

Se observó nuevamente que los parámetros de red y las longitudes de enlace presentaron la misma tendencia de cambio (ver Figura 4.1 para la tendencia del parámetro de red a) que los llevo a converger tras solo dos optimizaciones más, donde adicionalmente alcanzaron ε_a menores que anteriormente. En la Figura 4.1 se observa cómo tras la séptima optimización el valor del parámetro de red a converge en cercanía a la línea discontinua, indicativa de su valor de referencia.

Los $\varepsilon\%$ de las E_0 calculadas, cada una respecto de la calculada en la optimización anterior resultaron en el orden de 10^{-1} para la sexta optimización, 10^{-3} para la séptima, 10^{-6} para la octava y exactamente 0% para la novena optimización. Esta última, además presentó un ε_a de $0.001[\text{\AA}]$ para su parámetro de red a , $4 \cdot 10^{-4}[\text{\AA}]$ para su parámetro c , $0.005[\text{\AA}]$ para su enlace Ti-O corto y $0.008[\text{\AA}]$

para el largo. Por estos argumentos, la estructura de la celda unitaria de rutilo resultante de la novena optimización del procedimiento, simulada al nivel de teoría resultante del *benchmarking* de la celda unitaria, se consideró válida y desacoplada. El archivo de texto que define tal estructura y sus parámetros, generado por VASP5, puede observarse en el apéndice “Celda unitaria de rutilo”.

4.1.2. *Slab*

A partir de la celda unitaria de rutilo validada, se re-orientó a su índice de Miller (110) y se identificó como la celda unitaria de rutilo(110). La diferencia producto de esta re-orientación se puede apreciar entre la Figura 1.2a y la Figura 1.2b.

Las moléculas de mayor diámetro a utilizar en las simulaciones de adsorción molecular de este estudio son los precursores organometálicos, de las cuales el mayor diámetro le corresponde al TTIP con $11.908[\text{Å}]$ (para otros valores ver la Tabla 7.1). En función de esto se determinó, para construir una súpercelde de rutilo(110), realizar dos repeticiones de la celda unitaria en la dirección $[1\bar{1}0]$ y cinco en la dirección $[00\bar{1}]$, resultando una súpercelde (2x5) con un área superficial normal a la vertical de $192.149[\text{Å}^2]$ con aristas de 12.989 y $14.793[\text{Å}]$. Debido al gran número de átomos que conlleva esta área, se determinó que la súpercelde de rutilo(110) tuviera solo tres capas O-Ti-O, para simular con cada una las tres características requeridas (superficie, transición y seno cristalino), por lo que se realizaron 1.5 repeticiones en la dirección $[110]$.

Con la súpercelde $2x5x1.5$ de rutilo(110) y un vacío de $15[\text{Å}]$ se construyó el *slab* estequiométrico de rutilo(110). Para llevar a cabo la relajación de enlaces en la superficie del *slab*, se realizó una optimización de posiciones atómicas al nivel de teoría resultante del *benchmarking* de la celda unitaria, congelando su capa O-Ti-O más inferior.

Charlton et al. (1997) reportaron mediante mediciones experimentales que en la capa O-Ti-O más superficial, los enlaces $\text{Ti}_{c5}\text{-O}_{c3}$ y $\text{Ti}_{c6}\text{-O}_{c2}$ (ver etiquetas indicadas en Figura 3.1) correspondientes al enlace Ti-O corto en el seno cristalino, se relajan a $1.84\pm 0.05[\text{Å}]$ y $1.71\pm 0.07[\text{Å}]$ respectivamente, mientras que el enlace $\text{Ti}_{c6}\text{-O}_{c3}$ correspondiente al enlace Ti-O largo, se relaja a $2.15\pm 0.09[\text{Å}]$. Respecto de esta referencia, los $\varepsilon\%$ de las longitudes de enlace relajadas fueron 5.815% para el enlace $\text{Ti}_{c5}\text{-O}_{c3}$ que se encogió, 7.018% para el $\text{Ti}_{c6}\text{-O}_{c2}$ que se encogió y 5.721% para el $\text{Ti}_{c6}\text{-O}_{c3}$ que se dilató. Como todos estos $\varepsilon\%$ son menores a 10% y las relajaciones ocurrieron en las direcciones esperadas, el nivel de teoría resultante del *benchmarking* de la celda unitaria se consideró válido para el *slab* estequiométrico de rutilo(110).

Sobre el *slab* resultante, se realizó el procedimiento de *benchmarking* del *slab*, descrito para los parámetros *cut off energy*, *k-points* y longitud de vacío de aquel nivel de teoría. Nuevamente se definió como referencia al nivel de teoría máximo dado por utilizar $600[\text{eV}]$ de *cut off energy*, $6x6x6$ *k-points* y $40[\text{Å}]$ de longitud de

vacío.

El límite de desacoplamiento para el parámetro empírico *cut off energy* se determinó en 400[eV] con un ε_a de 0.8346[kJ/mol/átomo]. Esto representa una disminución de 50[eV] respecto del *benchmarking* de la celda unitaria y también se encuentra dentro del intervalo de valores comúnmente utilizados (350-530[eV] (Atanelov et al., 2015; He et al., 2018)).

Se determinó que al utilizar *k-points* con los valores 1x1x1 se obtuvo un ε_a de 0.8098[kJ/mol/átomo] respecto del nivel de teoría máximo, esto se encuentra dentro de la tolerancia del procedimiento (1[kJ/mol/átomo]) pero fuera del intervalo de valores comúnmente utilizados (2x2x1-8x8x1 (He et al., 2018; Kumar et al., 2013; H. Liu et al., 2012; Mazierski et al., 2017; Morgan & Watson, 2007)). Esto se adjudica a la gran área superficial del *slab*, pues las grandes dimensiones en espacio recíproco son pequeñas dimensiones y por tanto menores cuadrículas de Monkhorst-Pack son necesarias para satisfacer la tolerancia planteada. Se definió el límite de desacoplamiento en 3x3x1 como en el *benchmarking* de la celda unitaria.

Se determinó que al utilizar una longitud de vacío de 10[Å] se obtuvo un ε_a de 0.003819[kJ/mol/átomo] respecto del nivel de teoría máximo, esto se encuentra dentro de la tolerancia del procedimiento (1[kJ/mol/átomo]) y dentro del intervalo de valores comúnmente utilizados (10-20[Å] (Chang et al., 2007; dos Reis Vargas et al., 2019; Risplendi & Cicero, 2015; Y. Zhang et al., 2016)). Pero se definió hacer el límite de desacoplamiento 20[Å] debido al tamaño de las moléculas a simular (el mayor diámetro molecular observado fue para el TTIP en 11.908[Å], para otros valores ver la Tabla 7.1).

Se realizó una optimización de posiciones atómicas utilizando el nivel de teoría resultante del procedimiento de *benchmarking* del *slab*, con la capa inferior O-Ti-O congelada como previamente mencionado. Los $\varepsilon_{\%}$ de las longitudes de enlace relajadas resultantes de la optimización de posiciones al nivel de teoría resultante del *benchmarking* del *slab* son; 5.380 % para el enlace $\text{Ti}_{c5}\text{-O}_{c3}$, 7.310 % para el $\text{Ti}_{c6}\text{-O}_{c2}$ y 5.302 % para el $\text{Ti}_{c6}\text{-O}_{c3}$ respecto de las mediciones experimentales de Charlton et al. (1997). Todos estos $\varepsilon_{\%}$ son menores a 10 % por lo que el nuevo nivel de teoría se consideró válido y desacoplado. El *slab* estequiométrico de rutilo(110) resultante de esta optimización puede observarse en la Figura 1.2c y en la Figura 3.1, mientras que el archivo de texto que define tal estructura y sus parámetros, generado por VASP5, se puede ver en el apéndice “*Slab* estequiométrico de rutilo(110)”.

Ahora se validó la capacidad de simular adsorción molecular sobre este *slab*, para esto se simuló sobre él la adsorción molecular de H_2CO con una cobertura de 0.1[ML]. Notar que el *slab* estequiométrico de rutilo(110) construido este estudio posee 10 sitios activos, uno por cada átomo de Ti_{c5} en la superficie principal, por lo tanto, una cobertura de 0.1[ML] se traduce a simular la adsorción molecular de una sola molécula de H_2CO en el *slab* utilizado.

Del procedimiento de *benchmarking* para la molécula de H_2CO en fase gaseo-

sa, se observó que la tolerancia, $1[\text{kJ/mol/átomo}]$ equivalente a $4[\text{kJ/mol}]$ para el H_2CO , se cumple al utilizar $250[\text{eV}]$ o más de *cut off energy* y $10[\text{Å}]$ o más de longitud de arista. También que al utilizar el nivel de teoría resultante del *benchmarking* del *slab*, con excepción de *k-points* a $1 \times 1 \times 1$ y longitud de arista $30[\text{Å}]$, el doble enlace $\text{C}=\text{O}$ de la molécula presentó un $\varepsilon\%$ de 0.747% , mientras que los enlaces $\text{C}-\text{H}$ uno de 0.630% en relación con mediciones experimentales ($1.214[\text{Å}]$ y $1.118[\text{Å}]$ respectivamente según Gurvich et al. (1989)). En función de estos resultados, se determinó que la simulación en fase gaseosa de la molécula de H_2CO al nivel de teoría resultante del *benchmarking* del *slab* fue validada y desacoplada, por consiguiente, se pudo utilizar para simular su adsorción molecular en el *slab* estequiométrico de rutilo(110).

Siguiendo la orientación $\eta^1\text{-O}_{\text{c}3}$ para la adsorción molecular $0.1[\text{ML}]$ de H_2CO en el *slab* estequiométrico de rutilo(110) bajo el nivel de teoría resultante del *benchmarking* del *slab*, se obtuvo una E_{MA} de $-104.976[\text{kJ/mol}]$ ($-73.125[\text{kJ/mol}]$ sin E_{disp}). La longitud del enlace entre el oxígeno y el $\text{Ti}_{\text{c}5}$ resultó $2.184[\text{Å}]$, el puente de hidrógeno con el $\text{O}_{\text{c}3}$ resultó $2.440[\text{Å}]$ y el ángulo $\text{Ti}_{\text{c}5}\text{-O-C}$ resultó 138.221° .

Del procedimiento de *benchmarking* para la estructura resultante de simular la adsorción molecular $0.1[\text{ML}]$ de H_2CO en el *slab* estequiométrico de rutilo(110) bajo el nivel de teoría resultante del *benchmarking* del *slab*, se observó que la tolerancia ($1[\text{kJ/mol/átomo}]$) se cumple al utilizar $400[\text{eV}]$ o más de *cut off energy*, *k-points* $1 \times 1 \times 1$ o más y $10[\text{Å}]$ o más de longitud de vacío. Respecto de Haubrich et al. (2011), la E_{MA} sin E_{disp} presenta un $\varepsilon\%$ de 5.978% , y el enlace $\text{O-Ti}_{\text{c}5}$ uno de 2.080% . Respecto de L. Liu y Zhao (2016), la E_{MA} sin E_{disp} presenta un $\varepsilon\%$ de 1.573% , y el enlace $\text{O-Ti}_{\text{c}5}$ uno de 0.291% .

Bajo estos argumentos se determinó que el *slab* estequiométrico de rutilo(110) al nivel de teoría resultante del *benchmarking* del *slab* fue válido y desacoplado, permitiendo realizar simulaciones de adsorción molecular sobre este.

4.2. Adsorción de los precursores

4.2.1. Adsorciones moleculares

Primero se simuló la adsorción molecular saturada de agua. Esta es la base para las posteriores simulaciones de adsorción molecular con los precursores de titanio, ya que simular sobre una superficie hidratada es necesario para representar la primera semi-reacción de una ALD térmica de TiO_2 con agua como co-reactante. La simulación de la adsorción molecular $1[\text{ML}]$ de H_2O en el *slab* estequiométrico de rutilo(110), resultó en una E_{MA} de $-118.262[\text{kJ/mol}]$ ($-92.207[\text{kJ/mol}]$ sin E_{disp}). En la estructura resultante (ver Figura 1.2d) se observó una longitud del enlace $\text{O-Ti}_{\text{c}5}$ de $2.228[\text{Å}]$ y una del puente de hidrógeno $\text{H-O}_{\text{c}2}$ de $1.630[\text{Å}]$. Todas las moléculas se orientaron con su puente de hidrógeno $\text{H-O}_{\text{c}2}$ en la dirección $[1\bar{1}0]$ y con su puente de hidrógeno hacia la molécula vecina en la dirección $[00\bar{1}]$.

Respecto de los valores que Kowalski et al. (2009) reportaron para esta adsorción molecular, se obtuvo un $\varepsilon\%$ de 15.544 % para la E_{MA} sin E_{disp} y 3.382 % para el enlace O-Ti_{c5}. Respecto de Zydor y Elliott (2011) la E_{MA} sin E_{disp} presentó un $\varepsilon\%$ de 20.970 %. Respecto de González et al. (2019) que utilizó DFT-D2 (a diferencia de DFT-D3 en este estudio), la E_{MA} con E_{disp} presenta un $\varepsilon\%$ de 18.380 %, la E_{MA} sin E_{disp} presentó uno de 7.700 %, el enlace O-Ti_{c5} uno de 3.508 %, y el puente de hidrógeno H-O_{c2} uno de 6.160 %.

La estructura resultante de la adsorción molecular se denominó *slab* hidratado de rutilo(110) y puede observarse en la Figura 1.2d. El archivo de texto que define tal estructura y sus parámetros, generado por VASP5, puede observarse en el apéndice “*Slab* hidratado de rutilo(110)”.

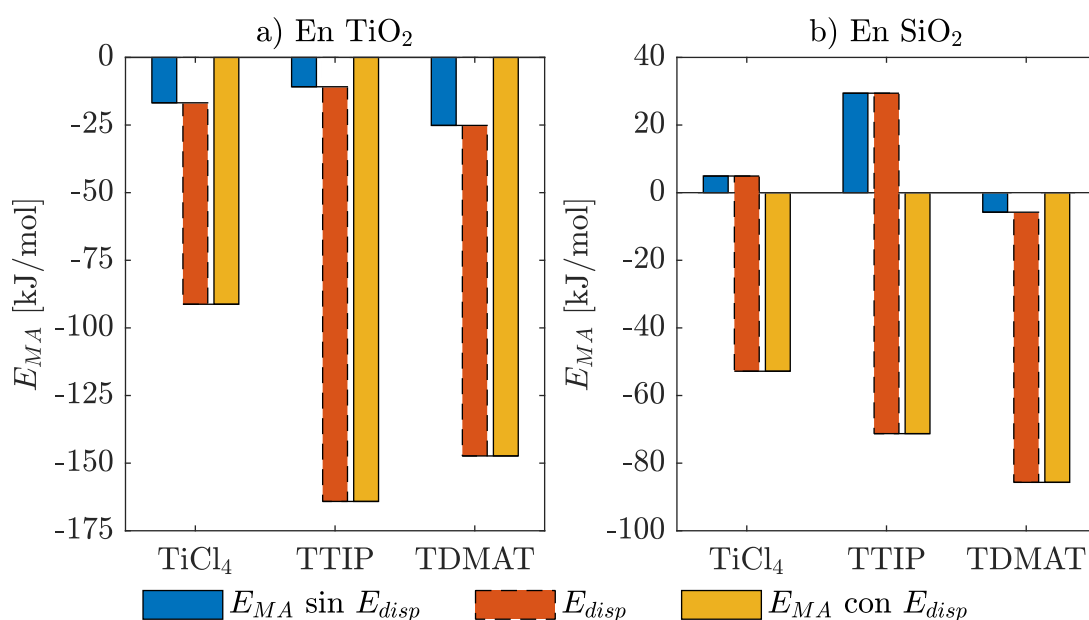


Figura 4.3: Energías de adsorción molecular (E_{MA}) calculadas para los tres precursores de titanio en ambas superficies. Se muestran sobre la (a) superficie de TiO₂ utilizada, la superficie hidratada de rutilo(110) y sobre la (b) de SiO₂, la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001), además para cada caso se indican los valores calculados sin y con corrección de dispersión. Asimismo, se indica con las columnas E_{disp} como al aplicar DFT-B3(BJ), la corrección de dispersión neta aumenta la exotermicidad para las seis E_{MA} calculadas.

Los valores de E_{MA} resultantes de simular la adsorción molecular de los tres precursores sobre ambas superficies, calculados con y sin E_{disp} , pueden verse en la Tabla 7.2 y en la Figura 4.3.

Sobre el *slab* hidratado de rutilo(110), se simuló el inicio de la homodeposición de los precursores de titanio TiCl₄, TTIP y TDMAT, según los procedimientos descritos para simular una adsorción molecular. Las estructuras resultantes para los tres precursores pueden observarse la Figura 4.4.

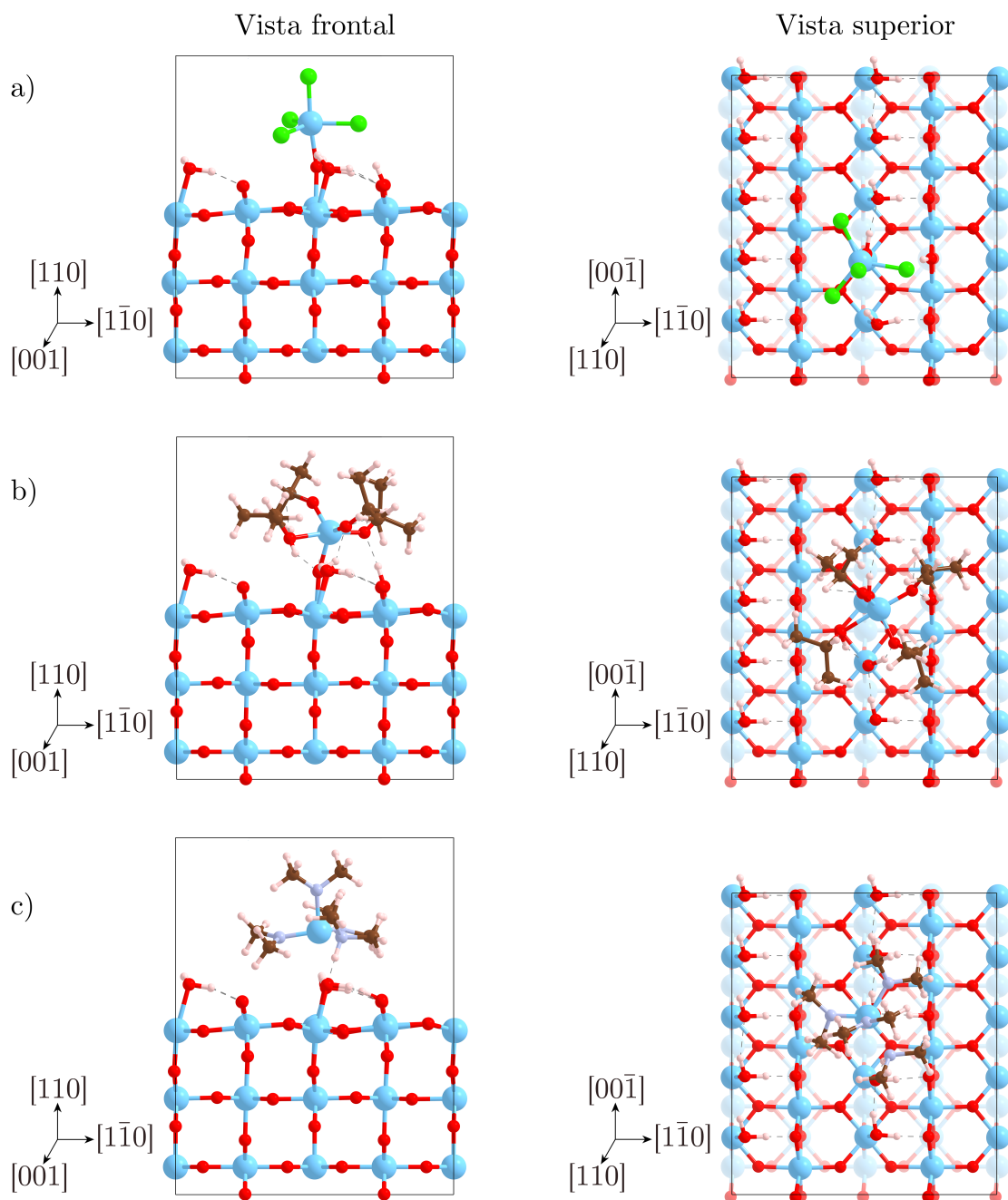


Figura 4.4: Estructuras obtenidas al simular la adsorción molecular sobre la superficie hidratada de rutilo(110), observadas desde su vista frontal y superior. Se muestran los resultados de utilizar los precursores (a) TiCl_4 , (b) TTIP y (c) TD-MAT. Se indican direcciones cristalográficas para ambas vistas en un sistemas de tres ejes. En la versión a color de este documento, los átomos celestes son titanio (esferas de mayor diámetro), los rojos oxígeno, los verdes cloro, los café carbono, los azul acero claro nitrógeno y los gris claro hidrógeno (esferas de menor diámetro).

Sobre el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001) y bajo el nivel de teoría descrito previamente para este, se simuló el inicio de la heterodeposición de los mismos precursores. Las estructuras resultantes para los tres precursores pueden observarse la Figura 4.5.

De estas, la primera simulación realizada fue la adsorción molecular del TiCl_4 sobre el *slab* hidratado de rutilo(110). La estructura molecular resultante puede verse en la Figura 4.4a y en ella se observó la formación de un enlace entre el núcleo de titanio del precursor y el oxígeno de una molécula de agua superficial ($\text{O}_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$) con una longitud ($L_{\text{O-Ti}}$) de 2.109[Å] (ver Tabla 7.3 para más longitudes de enlace). Respecto de la longitud de enlace entre el núcleo metálico y sus ligandos en fase gaseosa ($L_{\text{L-Ti}}^{fs}$), todos los enlaces se elongaron pero ninguno más de un 5%. También, en la molécula de agua superficial donde se formó el enlace, uno de sus hidrógenos que formaba un puente de hidrógeno (H--O_{c2}) con el oxígeno de coordinación incompleta vecino, se distanció de su molécula hacia aquel oxígeno, pasando a ser un grupo hidroxilo puente ($\text{-O}_{c2}\text{H}$) y permitiendo al átomo de oxígeno de aquella agua mantener su coordinación 3. Los átomos de cloro se redistribuyeron para permitirle al núcleo de titanio adquirir una geometría molecular bipiramidal trigonal. Además, se observó que el hidrógeno de una de las moléculas de agua superficial vecinas (el que no forma un puente de hidrógeno H--O_{c2}) se re-orientó hacia uno de los átomos de cloro.

Según la observación a esta simulación, se propuso que las moléculas de agua superficiales pudieran pasar de su forma molecular a su forma disociada con una baja energía de activación, ya que este mecanismo ocurrió de manera espontánea, lo cual indica una mínima barrera de activación y está en concordancia con lo reportado por Kowalski et al. (2009). Para todas las simulaciones posteriores sobre el *slab* hidratado de rutilo(110), se forzó la disociación de la molécula de agua en la que se desea formar el enlace $\text{O}_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$, con el objetivo de disminuir el costo en poder de cálculo de las simulaciones.

Realizada la simulación de la adsorción molecular del TTIP sobre el *slab* hidratado de rutilo(110), se observó (ver Figura 4.4b) que el precursor se coordinó a la superficie formando un enlace cuya $L_{\text{O-Ti}}$ resultó 1.950[Å] (ver Tabla 7.3 para más longitudes de enlace). Además, formó múltiples puentes de hidrógeno entre los oxígenos de sus ligandos y los hidrógenos de otras moléculas de agua superficial. Se observó que el hidrógeno de una de las moléculas de agua superficial vecinas se distanció de su molécula hacia el oxígeno de un ligando ecuatorial, disociando aquella agua superficial a un grupo hidroxilo superficial (no puente), formando un aducto isopropanol y elongando la longitud de enlace de aquel ligando con el núcleo metálico un 22.05% respecto de su longitud en fase gaseosa. Los otros dos enlaces de ligando ecuatorial se elongaron menos de un 5% y su enlace de ligando axial se contrajo un 1.399%, también respecto de su $L_{\text{L-Ti}}^{fs}$.

Con la simulación de la adsorción molecular del TDMAT sobre el *slab* hidratado de rutilo(110), se observó (ver Figura 4.4c) que el precursor TDMAT se coordinó a la superficie formando un enlace de $L_{\text{O-Ti}}$ 2.490[Å] (ver Tabla 7.3 para

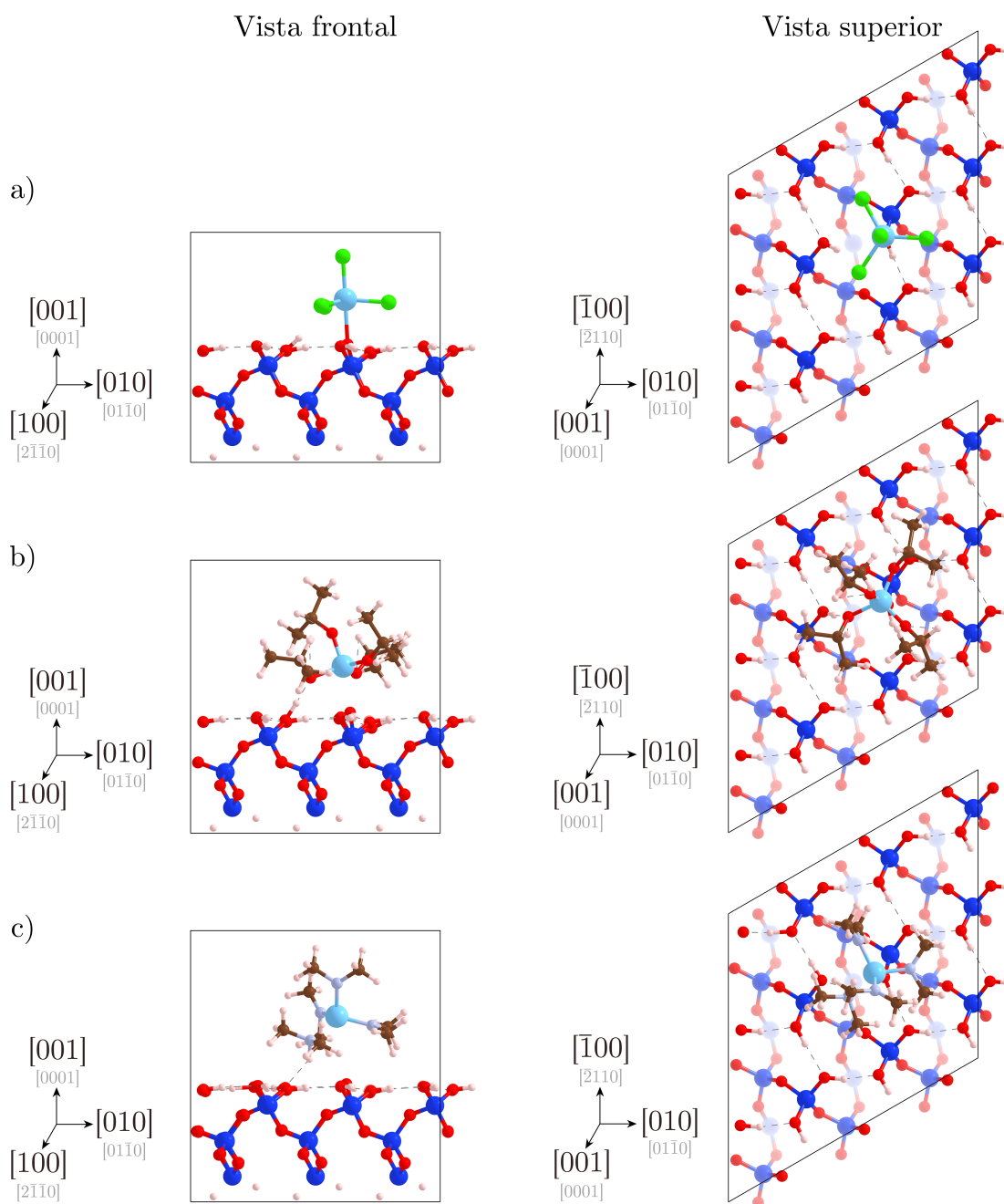


Figura 4.5: Estructuras obtenidas al simular la adsorción molecular sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001), observadas desde su vista frontal y superior. Se muestran los resultados de utilizar los precursores (a) TiCl_4 , (b) TTIP y (c) TDMAT. Se indican direcciones cristalográficas para ambas vistas, en sistemas de tres y cuatro ejes (menor tamaño). En la versión a color de este documento, los átomos celestes son titanio (esferas de mayor diámetro), los azules silicio, los rojos oxígeno, los verdes cloro, los café carbono, los azul acero claro nitrógeno y los gris claro hidrógeno (esferas de menor diámetro).

más longitudes de enlace). También, el hidrógeno de una de las moléculas de agua superficial vecinas se distanció de su molécula hacia el nitrógeno de un ligando ecuatorial, disociando aquella agua superficial a un grupo hidroxilo superficial y elongando el enlace de aquel ligando con el núcleo de titanio un 13.11 % respecto de su L_{L-Ti}^{fs} . Esto formó un aducto dimetilamina, una amina secundaria, con aquel ligando ecuatorial. Los otros dos enlaces de ligando ecuatorial se contrajeron menos de un 5 % y el axial se elongó un 0.7690 %.

La elongación del enlace ecuatorial N-Ti en el TDMAT destaca de la elongación del enlace ecuatorial O-Ti en el TTIP, porqué la L_{O-Ti} formado por el TDMAT fue la mayor entre los tres precursores, lo que sugiere que el mecanismo de LE del precursor TDMAT es mediado por un paso de sustitución disociativa, en contraste con la sustitución asociativa que exhiben los otros dos precursores.

Es decir, que para el TDMAT ocurre la disociación su primer ligando previo a su coordinación a la superficie, al inverso que para el $TiCl_4$ y el TTIP. A razón de esto, se espera que la quimisorción del primer intercambio de ligando del TDMAT sea un paso de mecanismo espontáneo, dicho de otra forma, que tenga una baja barrera de activación (Murray et al., 2014).

Dufond et al. (2020) y Zydor et al. (2012) reportaron por evidencia experimental y cálculos DFT respectivamente, que los compuestos organometálicos con ligandos alcóxidos como el TTIP, requieren de la formación de un enlace $O_{superficie}-Ti_{precursor}$ para disociar sus ligandos protonados, en contraste con, los de ligandos alquilaminos como el TDMAT. Esto está en buena concordancia con lo observado y lo propuesto.

Notar que de la simulación de adsorción molecular para los tres precursores ($TiCl_4$, TTIP y TDMAT) en la superficie hidratada de rutilo(110), se observó (ver Figura 4.4) que los ligandos se re-orientaron para darle al núcleo de titanio una geometría molecular bipiramidal trigonal.

De la simulación de la adsorción molecular del $TiCl_4$ sobre el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001), se observó (ver Figura 4.5a) que el precursor se coordinó a la superficie formando un enlace con una L_{O-Ti} de valor 2.285[Å] (ver Tabla 7.3 para más longitudes de enlace). Además, el hidrógeno de uno de los grupos hidroxilo superficial vecinos se re-orientó hacia uno de los cloros del $TiCl_4$. Todos los enlaces de los ligandos con el núcleo de titanio se elongaron pero ninguno más de un 5 %, respecto de su L_{L-Ti}^{fs} .

Posterior a la simulación de la adsorción molecular del TTIP sobre el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001), se observó (ver Figura 4.5b) que el precursor se coordinó a la superficie y la L_{O-Ti} del enlace formado resultó 2.399[Å] (ver Tabla 7.3 para más longitudes de enlace). Por otro lado, el hidrógeno de uno de los grupos hidroxilo superficial vecinos se re-orientó y formó un puente de hidrógeno con el oxígeno de uno de los ligandos ecuatoriales del TTIP. El enlace de aquel ligando se elongó un 6.520 % respecto de su L_{L-Ti}^{fs} , mientras que el axial se contrajo un 0.1751 %. De entre los otros dos enlaces ecuatoriales, uno se elongó y el otro se contrajo pero ninguno en variaciones mayores a 5 %.

Notar que, tanto con el TTIP como con el TiCl_4 , nuevamente se observó (ver Figura 4.5) como los ligandos se re-orientaron para darle al núcleo de titanio una geometría molecular bipiramidal trigonal.

Producto de la simulación de la adsorción molecular del TDMAT sobre el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001), se observó (ver Figura 4.5c) que el precursor no se coordinó a la superficie por medio de su núcleo de titanio, porque sus ligandos recuperaron la geometría molecular tetraédrica original del compuesto de coordinación y la $L_{\text{O-Ti}}$ alcanzó $3.500[\text{Å}]$ de longitud (ver Tabla 7.3 para más longitudes de enlace). Sin embargo, el hidrógeno de uno de los grupos hidroxilo superficial vecinos se distanció hacia el nitrógeno de un ligando ecuatorial, dejando un átomo de oxígeno de coordinación incompleta en la superficie, elongando el enlace de aquel ligando un 13.67% respecto de su $L_{\text{L-Ti}}^{fs}$ y formando aducto dimetilamina con ese ligando. Los otros ligandos ecuatoriales y el axial se contrajeron con variaciones menores a 5%.

De manera análoga a la adsorción molecular del TDMAT en la superficie hidratada de rutilo(110), la elongación del enlace N-Ti en conjunto con la mayor $L_{\text{O-Ti}}$ entre los tres precursores, sugiere un LE mediado por sustitución disociativa, situación que está en concordancia con lo propuesto y con lo reportado por Dufond et al. (2020) y Zydor et al. (2012). Lo propuesto siendo que, la quimisorción del primer intercambio de ligando para el TDMAT es un paso de mecanismo espontáneo.

Respecto de los valores calculados de E_{MA} (ver la Figura 4.3 o la Tabla 7.2 por los valores) para estas seis simulaciones, primero se observó que consistentemente, sin importar que la E_{disp} sea considerada o no, al comparar por precursor las adsorciones moleculares sobre la superficie hidratada de rutilo(110) son más exotérmicas que las sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001), dicho de otra forma, son más favorables. Esto podría atribuirse a que sea más termodinámicamente factible la homodeposición de TiO_2 que su heterodeposición.

Por otro lado, por medio de modelos *cluster*, H.-L. Lu et al. (2006) estudiaron la adsorción molecular del TiCl_4 en la superficie hidroxilada de SiO_2 reportando una E_{MA} de $-44[\text{kJ/mol}]$, mientras que Ghosh y Choi (2008) utilizando la superficie hidroxilada de silicio(001) reportaron una de $-71.5[\text{kJ/mol}]$. Se calcularon $\varepsilon\%$ para la E_{MA} con E_{disp} reportada en esta memoria, con valores de 19% y 26.2% respectivamente.

Una forma de analizar la tendencia de exotermicidad del *slab* hidratado de rutilo(110) sobre el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001) es considerar la electronegatividad (χ) de la superficie. De acuerdo con la escala de Pauling, en la estructura molecular de los óxidos considerados en este estudio, los electrones tenderán a concentrarse en los átomos de oxígeno, al ser este uno de los elementos más electronegativos ($\chi_{\text{O}} = 3.44$, $\chi_{\text{Si}} = 1.90$, $\chi_{\text{Ti}} = 1.54$). Además, la diferencia absoluta de electronegatividad entre los elementos en un enlace químico permite cuantificar la intensidad de esta tendencia en una escala relativa. Así, los átomos de oxígeno en el TiO_2 poseen mayor densidad electrónica ($\rho(r)$) que los del SiO_2

($|\Delta\chi_{\text{Ti-O}}| > |\Delta\chi_{\text{Si-O}}|$).

Al poseer una mayor $\rho(r)$ pero mantener la misma χ , la cuantificación de su capacidad de retener electrones en su lado del orbital molecular de un enlace, un átomo de oxígeno en la superficie del TiO_2 , relativo a uno en la superficie de SiO_2 , es más capaz de compartir electrones al formar un nuevo enlace. De acuerdo con lo reportado por Kachian et al. (2010), la capacidad de ceder electrones está positivamente correlacionada con la fuerza de un enlace, por consiguiente, se atribuye la mayor fortaleza de los enlaces formados en las adsorciones moleculares sobre la superficie hidratada de rutilo(110), cuantificado por su mayor exotermicidad, a la mayor $\rho(r)$ del átomo de oxígeno en TiO_2 , que en SiO_2 .

También de acuerdo con lo reportado por Kachian et al. (2010), la fuerza de un enlace está negativamente correlacionada con su longitud. Como se observa en la Figura 4.6, las simulaciones que resultaron más exotérmicas (considerando la E_{disp}) poseen algunos de los menores valores de $L_{\text{O-Ti}}$, confirmando lo sugerido por la teoría.

Notar que consistentemente, cada precursor logró una menor $L_{\text{O-Ti}}$ en la superficie hidratada de rutilo(110), concordando con ser también la superficie donde la adsorción molecular de cada precursor resultó más exotérmica. Tanto las menores $L_{\text{O-Ti}}$ como las menores E_{MA} , están en acuerdo con la mayor capacidad de ceder electrones del átomo de oxígeno en TiO_2 , atribuido a su mayor $\rho(r)$, producto de la mayor $\Delta\chi$ del enlace Ti-O, respecto de la del enlace Si-O.

Además, el TDMAT presentó los mayores valores de $L_{\text{O-Ti}}$ para ambas superficies, lo que avala la proposición de que este precursor no se coordinó a la superficie para iniciar su mecanismo de LE e inició espontáneamente su paso de quimisorción del primer intercambio de ligando.

Se observó también, respecto de los valores calculados de E_{MA} para las seis simulaciones (ver la Figura 4.3 o la Tabla 7.2 por los valores), que sobre la superficie hidratada de rutilo(110) considerando la E_{disp} , al ordenar los precursores por la exotermicidad de su adsorción molecular, es decir de mayor a menor valor de E_{MA} , se obtuvo TiCl_4 , TDMAT y TTIP.

Al ordenar los precursores por la exotermicidad de su adsorción molecular sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001) considerando la E_{disp} , se tiene TiCl_4 , TTIP y TDMAT. Por lo tanto, a razón del cambio de posiciones entre los precursores organometálicos, el orden de exotermicidad entre superficies es inconsistente. No menos importante, se observó que el precursor TiCl_4 presentó la adsorción molecular menos exotérmica para ambas superficies.

En consecuencia de esto, se propuso que los precursores organometálicos poseen ventajas que estabilizan sus interacciones tanto inter-moleculares como intra-moleculares con la superficie en que se adsorben, respecto de los precursores haluros como TiCl_4 .

Pese a lo mencionado, se tiene que al ordenar por el mismo criterio, pero obviando la E_{disp} , la tendencia de exotermicidad para ambas superficies se vuelve congruente, siguiendo el orden TTIP, TiCl_4 y TDMAT. Notar que ahora el

precursor TTIP pasa a entregar los mayores valores de E_{MA} .

Se atribuyó la variación en tendencias de exotermicidad, a una correlación entre el valor de la corrección de dispersión neta para cada cálculo y las fuerzas inter-moleculares que participan en la adsorción molecular. Esto debido a que, la E_{disp} complementa la subestimación de los efectos de las fuerzas inter-moleculares, como las fuerzas de dispersión de London, en cálculos DFT.

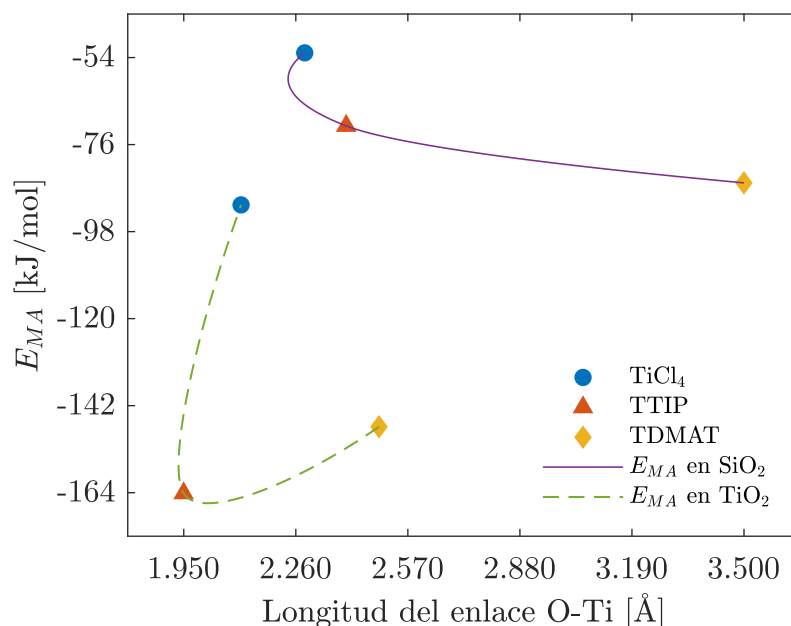


Figura 4.6: Energía de adsorción molecular (E_{MA}) con corrección de dispersión, en función de la longitud del enlace $O_{superficie}-Ti_{precursor}$ (L_{O-Ti}) para cada precursor y superficie. Se indican líneas para agrupar los valores correspondientes a la misma superficie.

Como se observa en la Figura 4.7, hay una correlación lineal entre el diámetro molecular del precursor y la corrección de dispersión neta calculada para la simulación de su adsorción molecular. La tendencia persiste en ambas superficies. También se observó que la corrección de dispersión neta del precursor $TiCl_4$ es la menos exotérmica para ambas superficies, y por el contrario, la del TTIP fue la más exotérmica. Estos son los precursores de menor y mayor diámetro molecular del trío respectivamente (ver la Tabla 7.1 por los valores).

La correlación entre diámetro molecular y magnitud de la E_{disp} está en concordancia con lo reportado por Grimme et al. (2010), Grimme, Ehrlich et al. (2011) y Grimme, Huenerbein et al. (2011) que afirman que moléculas de mayor tamaño, ya sea por número de átomos o diámetro molecular, son significativamente más influenciadas por las fuerzas inter-moleculares de dispersión que lo cuantificado por las ecuaciones de Kohn–Sham en cálculos DFT, confirmando la necesidad de utilizar correcciones de dispersión como la DFT-B3(BJ) al simular sistemas como

los de este estudio.

Asimismo, se observó que la corrección de dispersión neta es más exotérmica para los tres precursores en la superficie hidratada de rutilo(110) que en la hidroxilada de α -cuarzo(0001). Se propuso que esto sea atribuible a las menores L_{O-Ti} superficie hidratada de rutilo(110), ya que las fuerzas inter-moleculares de dispersión están negativamente correlacionadas a la distancia de la interacción.

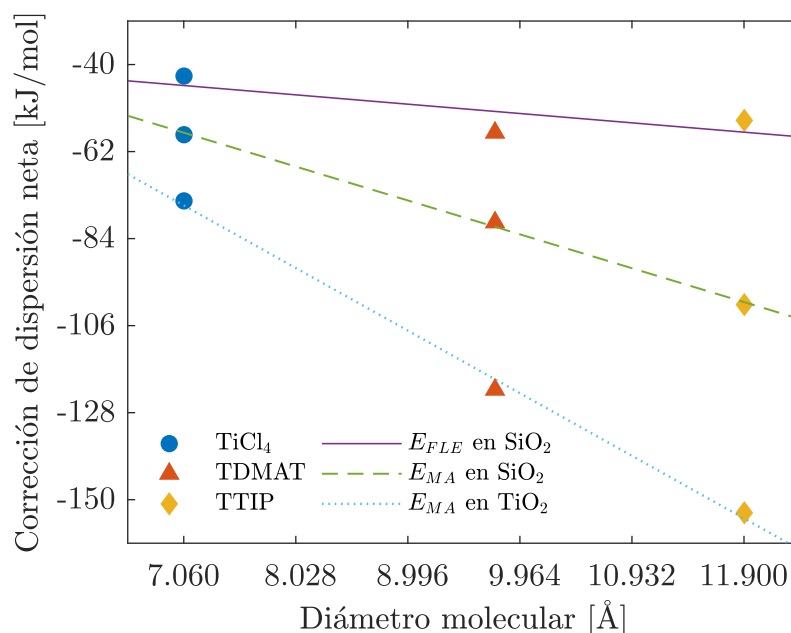


Figura 4.7: Corrección de dispersión neta calculada para cada adsorción molecular (E_{MA}) y quimisorción del primer intercambio de ligando (E_{FLE}), en función del diámetro molecular del precursor de titanio utilizado. Se indican líneas de tendencia lineal entre los tres valores calculados por cada paso de mecanismo de reacción.

Ordenar los precursores por la exotermicidad de su corrección de dispersión neta, entrega para ambas superficies; TiCl₄, TDMAT y TTIP. Esta es la misma tendencia que para las E_{MA} considerando E_{disp} sobre la superficie hidratada de rutilo(110).

Notar que, la corrección de dispersión neta es más exotérmica que la E_{MA} (sin E_{disp}) para las seis simulaciones (ver la Figura 4.3 o la Tabla 7.2 por los valores), sobre todo en la superficie hidratada de rutilo(110).

Se propuso que el gran tamaño de los precursores organometálicos, respecto del TiCl₄, causa mayores interacciones inter-moleculares con la superficie, lo que a su vez causa mayores valores de dispersión de corrección neta, que por consiguiente causan que aquellas sean consistentemente las adsorciones moleculares más exotérmicas simuladas en esta memoria. Esto es en concordancia con la proposición de que los precursores organometálicos poseen una ventaja que estabiliza

su interacción con cualquier superficie.

Por otro lado, considerando solo los átomos que correspondían originalmente a la molécula precursora en cada una de las estructuras moleculares resultantes de las simulaciones de adsorción molecular, se calculó el momento dipolar neto ($\vec{\mu}_n$) y su magnitud. Este valor es una cuantificación de la deformación de la estructura del precursor al interactuar con la superficie. Los valores obtenidos pueden verse en la Tabla 7.4 y la Figura 4.8.

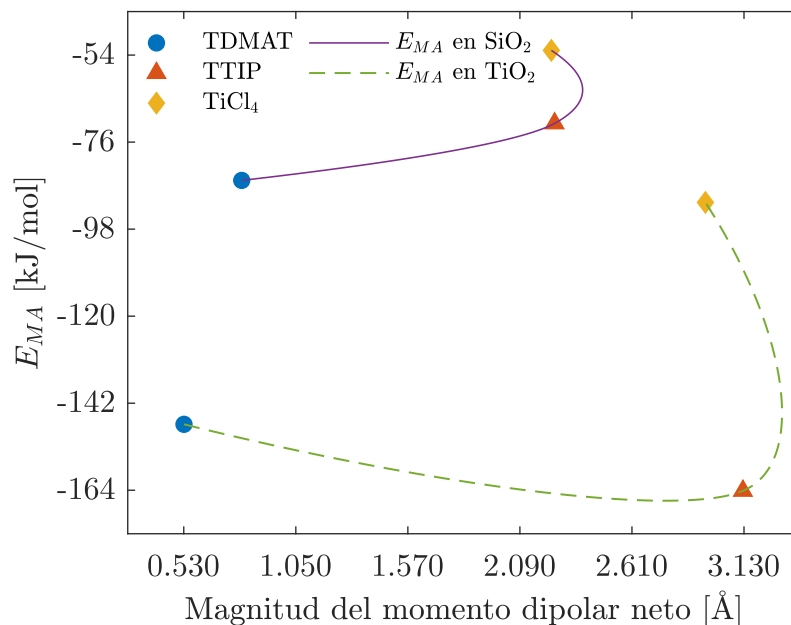


Figura 4.8: Energía de adsorción molecular (E_{MA}) con corrección de dispersión, en función de la magnitud del momento dipolar neto ($|\vec{\mu}_n|$) para cada precursor y superficie. Se indican líneas para agrupar los valores correspondientes a la misma superficie.

Una correlación se observó entre la exotermicidad de la adsorción molecular (considerando la E_{disp}) y los valores calculados de magnitud del momento dipolar neto ($|\vec{\mu}_n|$) (ver Figura 4.8). Las simulaciones que presentaron los menores valores de E_{MA} , también presentaron algunas de las mayores $|\vec{\mu}_n|$. Mientras mayor sea la $|\vec{\mu}_n|$, más cercana es la estructura resultante del precursor a una geometría molecular bipiramidal trigonal.

Notar que los precursores TiCl_4 y TTIP lograron una mayor $|\vec{\mu}_n|$ en la superficie donde su adsorción molecular fue más exotérmica. El precursor TDMAT rompió esa tendencia y además, presentó los menores valores de $|\vec{\mu}_n|$ para ambas superficies, lo que sugiere que presentó una geometría molecular tetraédrica en ambas.

Esto es congruente con la previamente propuesto y sugerido en literatura, que este precursor no se coordinó a la superficie para iniciar su mecanismo de LE y

además, inició espontáneamente su paso de quimisorción del primer intercambio de ligando.

Se sugiere que mientras más cercana a la geometría molecular bipiramidal trigonal perfecta, sea la estructura resultante del precursor tras su adsorción molecular, más intensamente coordinado el precursor está a la superficie. Dicho de otra forma, el precursor está sometido a mayores fuerzas intra-moleculares que aumentan la exotermicidad de su enlace y esta tendencia puede cuantificarse por medio de la $|\vec{\mu}_n|$.

Al ordenar los precursores por la magnitud de su momento dipolar neto, de mayor a menor, se tiene para ambas superficies; TTIP, TiCl_4 y TDMAT. Esta es la misma tendencia de exotermicidad observada para ambas superficies en el valor de la E_{MA} sin E_{disp} .

La congruencia entre estas tendencias está en concordancia con la previa proposición, es decir, que la $|\vec{\mu}_n|$ cuantifica la intensidad de las fuerzas intra-moleculares, ya que el valor de la E_{MA} sin E_{disp} subestima los efectos de las fuerzas inter-moleculares, que por consiguiente, permite suponer que su magnitud es regida por la primera de estas.

4.2.2. Quimisorciones del primer intercambio de ligando

Sobre el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001) y utilizando las estructuras moleculares resultantes de simular el paso de adsorción molecular, del mecanismo de heterodeposición de los precursores de titanio TiCl_4 , TTIP y TDMAT, se simuló el fin de su heterodeposición, según el procedimiento descrito para simular una quimisorción del primer intercambio de ligando. Los resultados de E_{FLE} obtenidos con y sin E_{disp} pueden verse en Tabla 7.2 y en Figura 4.9.

Realizada la simulación de la quimisorción del primer intercambio de ligando del TiCl_4 se observó la disociación de una molécula de HCl (ácido clorhídrico), mientras en el *slab* la $L_{\text{O-Ti}}$ disminuyó a $1.807[\text{\AA}]$. Esta es la menor longitud de enlace $\text{O}_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$ observada entre las nueve simulaciones (ver Tabla 7.3 para más longitudes de enlace). No es claro si el núcleo de titanio regresó a su geometría molecular tetraédrica o si formó un nuevo enlace $\text{O}_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$ de $L_{\text{O-Ti}}$ $2.404[\text{\AA}]$ con un grupo hidroxilo superficial vecino, para mantener su coordinación y geometría molecular bipiramidal trigonal.

Posterior a la simulación de la quimisorción del primer intercambio de ligando del TTIP sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001) se observó la disociación de una molécula de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (isopropanol), mientras en el *slab* se obtuvo una $L_{\text{O-Ti}}$ de $2.045[\text{\AA}]$ lo que corresponde a una disminución. El núcleo de titanio regresó a su geometría molecular tetraédrica.

Producto de la simulación de la quimisorción del primer intercambio de ligando del TDMAT sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001) se observó la disociación de una molécula de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (dimetilamina), mientras en el *slab* se formó el enlace $\text{O}_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$ que no se formó durante su adsorción molecu-

lar sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001), con una L_{O-Ti} de 1.953[Å]. Además, el núcleo de titanio mantuvo su geometría molecular tetraédrica.

Notar que las L_{O-Ti} resultantes de la quimisorción del primer intercambio de ligando disminuyeron, respecto de la previa adsorción molecular para los tres precursores en la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001). De acuerdo con lo reportado por Kachian et al. (2010), esto sugiere un aumento en la fuerza del enlace. La tendencia de las E_{FLE} (con E_{disp}) en función de las L_{O-Ti} no es consistente, con la tendencia observada para las E_{MA} (con E_{disp}) que se muestra en la Figura 4.6.

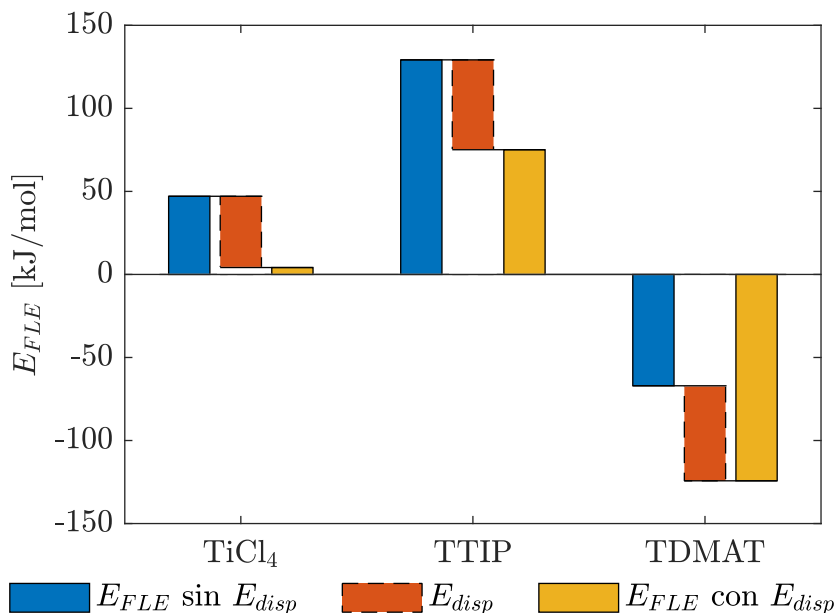


Figura 4.9: Energías de quimisorción del primer intercambio de ligando (E_{FLE}) calculadas para los tres precursores de titanio adsorbidos molecularmente sobre la superficie hidroxilada de SiO_2 . Para cada caso se indican los valores calculados sin y con corrección de dispersión. Asimismo, se indica con las columnas E_{disp} como al aplicar DFT-B3(BJ), la corrección de dispersión neta aumenta la exotermicidad para las tres E_{FLE} calculadas.

Se plantea que la E_{FLE} no está correlacionada, al menos en la misma tendencia, con la intensidad de la fuerza del enlace entre la superficie y el precursor.

También se observó, respecto de las E_{FLE} (ver la Figura 4.9 o la Tabla 7.2 por los valores), que sin importar que se considere o no la E_{disp} , se obtuvo la misma tendencia de exotermicidad en ambas superficies, que la observada para ambas superficies en las E_{MA} sin E_{disp} .

Por otro lado, en la Figura 4.7 se observó que para los tres precursores la E_{FLE} presentó las correcciones de dispersión netas de menor valor absoluto. También se observó que aquella línea de tendencia lineal presentó la menor pendiente de las tres. Ambas de estas observaciones pueden ser atribuibles a que, la corrección de dispersión neta sea menos dependiente del diámetro molecular para la E_{FLE} .

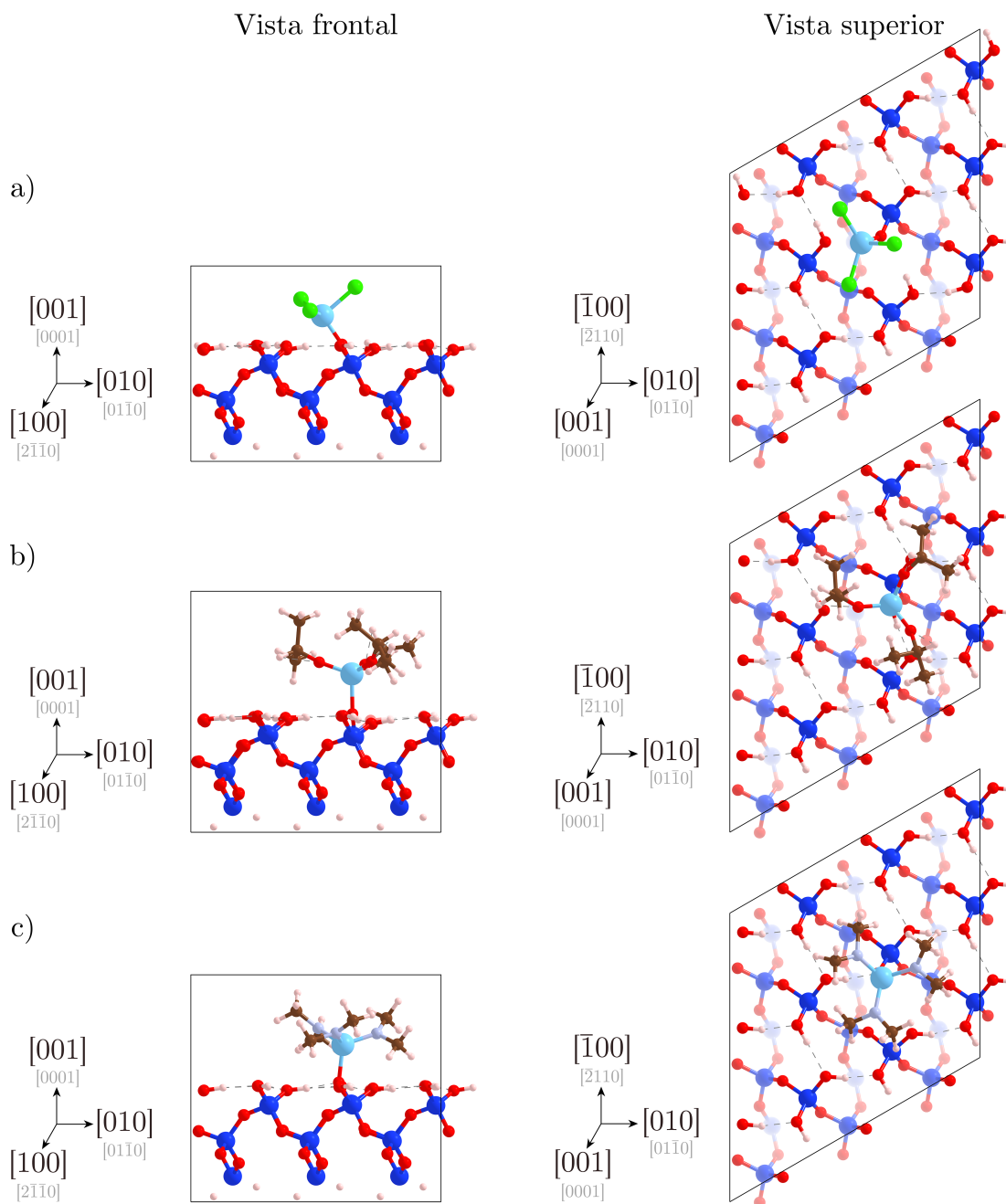


Figura 4.10: Estructuras obtenidas al simular la quimisorción del primer intercambio de ligandos sobre la superficie hidroxilada de α -cuarzo(0001), observadas desde su vista frontal y superior. Se muestran los resultados de utilizar los precursores (a) TiCl_4 , (b) TTIP y (c) TDMAT. Se indican direcciones cristalográficas para ambas vistas, en sistemas de tres y cuatro ejes (menor tamaño). En la versión a color de este documento, los átomos celestes son titanio (esferas de mayor diámetro), los azules silicio, los rojos oxígeno, los verdes cloro, los café carbono, los azul acero claro nitrógeno y los gris claro hidrógeno (esferas de menor diámetro).

En respuesta a esto se propuso, que la tendencia por exotermicidad de la E_{FLE} es relativamente invariante respecto de obviar o no la E_{disp} debido a que, el mecanismo de reacción de la quimisorción del primer intercambio de ligando es más independiente de las fuerzas inter-moleculares, que el de la adsorción molecular.

Esto está en concordancia con lo propuesto anteriormente, sea que la magnitud de la corrección de dispersión neta esta principalmente regida por interacción inter-moleculares, y que los valores de E_{MA} sin E_{disp} juntos con los de la E_{FLE} , con y sin E_{disp} , están regidos por interacciones intra-moleculares. Se sugiere que la E_{FLE} en función de la L_{O-Ti} no sigue la misma tendencia que las E_{MA} debido a la falencia de aporte de fuerzas inter-moleculares.

También se observó respecto de las E_{FLE} (ver la Figura 4.9 o la Tabla 7.2 por los valores), que la quimisorción del primer intercambio de ligando del TDMAT fue la más exotérmica (con y sin E_{disp}) entre los tres precursores, y además, la única exotérmica respecto de la energía de sus reactantes, es decir, previo a su fisisorción.

Basado en lo observado, la termodinámica del mecanismo de reacción para la primera semi-reacción del ciclo ALD del $TiCl_4$ y el TTIP, pasó de exotérmica a endotérmica (respecto de la energía de sus reactantes), entre los pasos de mecanismo adsorción molecular y quimisorción del primer intercambio de ligando. En contraste, la E_{FLE} del TDMAT fue aún más exotérmica que su E_{MA} .

Lo último mencionado sugiere que la energía de activación para la disociación del primer ligando del TDMAT es comparativamente menor a los otros precursores, por consiguiente sugiriendo un paso de mecanismo para este precursor más espontáneo (Murray et al., 2014). Luego, a consecuencia de que se propuso que el LE del TDMAT es disociativo en congruencia con lo reportado en literatura (Dufond et al., 2020; Zydor et al., 2012), se sugirió que la formación del enlace $O_{superficie}-Ti_{precursor}$ para este precursor, es la más termodinámicamente favorable observada.

5. Conclusiones

Reemplazar al SiO_2 como el óxido por defecto utilizado para el aislante de la compuerta en nano-transistores, para así continuar la miniaturización continua que ha mantenido vigente la ley de Moore durante las últimas cinco décadas, es uno de los principales objetivos de investigación actuales en el campo de la nanotecnología. El TiO_2 se presenta como una buena alternativa debido a su alta constante dieléctrica y a que ser un óxido binario al igual que el SiO_2 , debería facilitar la transición de materiales en los procesos industriales utilizados en nano-manufactura.

El principal proceso de nano-manufactura utilizado por la industria de componentes electrónicos es la ALD (deposición de capa atómica por sus sigla inglés). Existe amplitud de estudios experimentales en la afectividad de la ALD de los

diferentes polimorfos cristalinos del TiO_2 , con diferentes condiciones de operación y pares precursor/co-reactante, mas la literatura en los mecanismos de reacción de la deposición de distintos precursores de titanio, con un enfoque más teórico en el análisis de su variabilidad o haciendo uso de modelos a escala atómica para calcular descriptores termodinámicos de esta clase de reacciones, es mucho más limitada.

La DFT (teoría de funcionales de densidad por sus sigla en inglés) es un método numérico desarrollado para encontrar soluciones numéricas a la ecuación de Schrödinger en sistemas multi-atómicos utilizando la menor cantidad posible de ajustes empíricos, tendencia conocida como *ab initio*. Este método se ha utilizado desde su creación para el estudio de mecanismos de reacción y el cálculo de descriptores termodinámicos, así que se propone como una herramienta idónea para cumplir este objetivo en la deposición de TiO_2 .

Por medio de procedimientos de validación y *benchmarking*, se generó un *slab* hidratado de rutilo(110), el cual permitió simular un paso clave del mecanismo de reacción de la primera semi-reacción ciclo ALD térmico de TiO_2 con agua como co-reactante, la adsorción molecular. Otro paso clave es la quimisorción del primer intercambio de ligando, la cual fue simulada por medio de un *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001).

Para construir al *slab* hidratado de rutilo(110), primero se optimizaron los parámetros estructurales de la celda unitaria de rutilo a un nivel de teoría inicial determinado por medio de investigación bibliográfica. La validez de este nivel de teoría para simular a la celda unitaria de rutilo fue probada contra mediciones experimentales y por medio de un procedimiento de *benchmarking*, dos de sus parámetros empíricos se ajustaron a un valor, su límite de desacoplamiento, asegurando que el resultado obtenido en todo cálculo realizado sea independiente de esos parámetros.

A partir de la celda unitaria se construyó el *slab* estereométrico de rutilo(110). Cuando el nivel de teoría utilizado se validó una vez más contra mediciones experimentales y se realizó procedimiento de *benchmarking* para tres de sus parámetros empíricos, se validó su capacidad de simular adsorciones moleculares, efectivamente simulando la adsorción molecular 0.1[ML] del H_2CO y comparándola contra simulaciones similares.

En base al procedimiento descrito, se simuló la adsorción molecular del tetracloruro de titanio (TiCl_4), el tetrakis(dimetilamino) titanio (TDMAT) y el isopropóxido de titanio (TTIP), tres precursores de titanio de amplio uso industrial, sobre el *slab* hidratado de rutilo(110), representativo de homodeposición, y sobre el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001), representativo de heterodeposición. Posteriormente se simuló la quimisorción del primer intercambio de ligando de estos tres precursores pero solo sobre el *slab* hidroxilado de α -cuarzo(0001), en función de los alcances propuestos.

Para llevar a cabo las simulaciones descritas, fueron calculadas las estructuras a energía de estado fundamental (E_0) de las moléculas precursoras, modeladas

en fase gaseosa, y de las superficies, modeladas en estado sólido, utilizando en todo caso la DFT de sistemas periódicos. Asimismo, se calcularon sus estructuras modeladas en conjunto, diferenciando entre los dos pasos mencionados por medio del procedimiento de su simulación.

Se estudiaron cuatro parámetros para justificar los resultados obtenidos, la electronegatividad, la longitud de enlace, la corrección de dispersión neta y la magnitud del momento dipolar neto.

Se concluyó que los átomos de oxígeno en la superficie de TiO_2 poseen mayores densidades electrónicas que los en la superficie de SiO_2 , debido a la diferencia entre las diferencias absolutas de electronegatividad de los enlaces Ti-O y Si-O. Esto está en concordancia con que las energías de adsorción molecular sean consistentemente más exotérmicas en la superficie de TiO_2 , debido a su mayor capacidad de ceder electrones y formar enlaces más fuertes. Esto sugiere que la homodeposición es más estable termodinámicamente que la heterodeposición.

Se confirmó que la longitud del enlace formado en un paso de adsorción molecular esta negativamente correlacionada a su exotermicidad, sin importar la superficie, como sugerido por otros estudios teóricos y experimentales. Sin embargo, esta tendencia no se cumple para la quimisorción del primer intercambio de ligando.

Se concluyó que la exotermicidad de la corrección de dispersión neta, de cada valor de E_{MA} calculado, está positivamente correlacionada al diámetro molecular del precursor utilizado y a la intensidad de sus interacciones inter-moleculares con la superficie. Esta correlación tampoco aplica a la E_{FLE} , debido a que es un paso de mecanismo regido por fuerzas intra-moleculares. Esto está en concordancia con otros estudios teóricos de simulación *ab initio* y justifica el uso de la corrección de dispersión DFT-B3(BJ) en este estudio.

Se concluyó que la magnitud del momento dipolar neto de cada precursor cuantifica su coordinación a la superficie, por medio de un enlace O-Ti entre la superficie y el precursor. Asimismo, que aquella magnitud está positivamente correlacionada exotermicidad de la adsorción molecular y con la magnitud de la fuerza intra-molecular de ese enlace.

También se concluyó que la barrera de activación para la disociación del agua adsorbida molecularmente en la superficie de rutilo(110) es baja, esto en buena concordancia con otros estudios teóricos de simulación *ab initio*.

Además, que la quimisorción del primer intercambio de ligando del TDMAT también tiene una baja barrera de activación, tanto para la superficie hidratada de rutilo(110) como para la hidroxilada de α -cuarzo(0001) y por consiguiente que este paso de mecanismo de reacción ocurre de manera espontánea. Esto sugiere que la formación del enlace $\text{O}_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$ para el precursor TDMAT fue la más termodinámicamente favorable observada. Tal proposición está en buena concordancia con estudios experimentales y cálculos DFT, del uso del TDMAT en procesos ALD térmicos de TiO_2 .

Bajos estos argumentos se concluyó finalmente que, los precursores organome-

tálicos de titanio, TDMAT y TTIP, son mejores precursores para la ALD térmica de TiO₂ con agua como co-reactante que el TiCl₄, tanto para heterodeposición como para homodeposición, según los resultados obtenidos.

6. Referencias

- Atanelov, J., Gruber, C. & Mohn, P. (2015). The electronic and magnetic structure of p-element (C,N) doped rutile-TiO₂; a hybrid DFT study. *Computational Materials Science*, 98, 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.041> (en págs. 22, 23, 25, 26, 39, 42)
- Azadmanjiri, J., Berndt, C. C., Wang, J., Kapoor, A., Srivastava, V. K. & Wen, C. (2014). A review on hybrid nanolaminate materials synthesized by deposition techniques for energy storage applications. *J. Mater. Chem. A*, 2(11). <https://doi.org/10.1039/C3TA14034B> (en págs. 4, 6)
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented - wave method. *Physical Review B*, 50(24), 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953> (en pág. 22)
- Blum, V., Gehrke, R., Hanke, F., Havu, P., Havu, V., Ren, X., Reuter, K. & Scheffler, M. (2009). Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. *Computer Physics Communications*, 180(11), 2175-2196. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.06.022> (en pág. 14)
- Bohr, M., Chau, R., Ghani, T. & Mistry, K. (2007). The High-k Solution. *IEEE Spectrum*, 44(10), 29-35. <https://doi.org/10.1109/MSPEC.2007.4337663> (en págs. 2, 3, 6, 21)
- Bondi, A. (1964). van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3), 441-451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001> (en pág. 28)
- Born, M. & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002> (en pág. 14)
- Bylander, D. M., Kleinman, L. & Lee, S. (1990). Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B₁₂C₃. *Physical Review B*, 42(2), 1394-1403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.1394> (en pág. 23)
- Chang, J.-G., Wang, J. & Lin, M. C. (2007). Adsorption Configurations and Energetics of BCl_x (x=0-3) on TiO₂ Anatase (101) and Rutile (110) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(29), 6746-6754. <https://doi.org/10.1021/jp0689363> (en págs. 30, 42)
- Charlton, G., Howes, P. B., Nicklin, C. L., Steadman, P., Taylor, J. S. G., Muryn, C. A., Harte, S. P., Mercer, J., McGrath, R., Norman, D., Turner, T. S. & Thornton, G. (1997). Relaxation of TiO₂(110) - (1×1) Using Surface X-Ray Diffraction. *Physical Review Letters*, 78(3), 495-498. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.495> (en págs. 29, 41, 42)

- Chetri, P., Basyach, P. & Choudhury, A. (2014a). Exploring the structural and magnetic properties of TiO₂/SnO₂ core/shell nanocomposite: An experimental and density functional study. *Journal of Solid State Chemistry*, *220*, 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.022> (en págs. 22-24)
- Chetri, P., Basyach, P. & Choudhury, A. (2014b). Structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂/SnO₂ and SnO₂/TiO₂ core-shell nanocomposites: An experimental and DFT investigation. *Chemical Physics*, *434*, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.02.007> (en págs. 22-24)
- Davidson, E. R. (1983). Methods in computational molecular physics. En G. H. F. Diercksen & S. Wilson (Eds.), *NATO Advanced Study Institute, Series C* (p. 95). Plenum. (en pág. 23).
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, *48*(5-8), 53-229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0) (en págs. 4, 19)
- Diebold, U. (2017). Perspective: A controversial benchmark system for water-oxide interfaces: H₂O / TiO₂ (110). *The Journal of Chemical Physics*, *147*(4), 040901. <https://doi.org/10.1063/1.4996116> (en págs. 19, 33)
- dos Reis Vargas, M., de Castro, E. A. S., Politi, J. R. d. S., Gargano, R. & Martins, J. B. L. (2019). BTEX adsorption on TiO₂ anatase and rutile surfaces: DFT functionals. *Journal of Molecular Modeling*, *25*(5), 137. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4027-2> (en pág. 42)
- Dufond, M. E., Diouf, M. W., Badie, C., Laffon, C., Parent, P., Ferry, D., Grosso, D., Kools, J. C. S., Elliott, S. D. & Santinacci, L. (2020). Quantifying the Extent of Ligand Incorporation and the Effect on Properties of TiO₂ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition Using an Alkoxide or an Alkylamide. *Chemistry of Materials*, *32*(4), 1393-1407. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03621> (en págs. 20, 48, 49, 57)
- Elahifard, M., Sadrian, M. R., Mirzanejad, A., Behjatmanesh-Ardakani, R. & Ahmadvand, S. (2020). Dispersion of Defects in TiO₂ Semiconductor: Oxygen Vacancies in the Bulk and Surface of Rutile and Anatase. *Catalysts*, *10*(4), 397. <https://doi.org/10.3390/catal10040397> (en págs. 22, 23, 29)
- Elliott, S. D. (2012). Atomic-scale simulation of ALD chemistry. *Semiconductor Science and Technology*, *27*(7), 074008. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/7/074008> (en págs. 12, 16, 17)
- George, S. M. (2010). Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, *110*(1), 111-131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b> (en págs. 6, 8)
- Ghosh, M. K. & Choi, C. H. (2008). Initial adsorption mechanisms of TiCl₄ on OH/Si(100)-2×1. *Chemical Physics Letters*, *457*(1-3), 69-73. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.053> (en pág. 49)
- González, D., Heras-Domingo, J., Pantaleone, S., Rimola, A., Rodríguez-Santiago, L., Solans-Monfort, X. & Sodupe, M. (2019). Water Adsorption on MO₂ (M = Ti, Ru, and Ir) Surfaces. Importance of Octahedral Distortion and

- Cooperative Effects. *ACS Omega*, 4(2), 2989-2999. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03350> (en págs. 33, 44)
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344> (en págs. 13, 23, 51)
- Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32(7), 1456-1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759> (en págs. 13, 23, 51)
- Grimme, S., Huenerbein, R. & Ehrlich, S. (2011). On the Importance of the Dispersion Energy for the Thermodynamic Stability of Molecules. *ChemPhys-Chem*, 12(7), 1258-1261. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100127> (en págs. 13, 51)
- Gurvich, L. V., Veyts, I. V. & Alcock, C. B. (1989). *Thermodynamic Properties of Individual Substances* (Fourth). Hemisphere Pub. Co. (en pág. 43).
- Hammond, C. R. (2014). The elements. En W. M. Haynes, D. R. Lide & T. J. Bruno (Eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95.^a ed.). CRC Press. (en pág. 4).
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E. & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(1), 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17> (en pág. 24)
- Haubrich, J., Kaxiras, E. & Friend, C. M. (2011). The role of surface and subsurface point defects for chemical model studies on TiO₂: A first-principles theoretical study of formaldehyde bonding on rutile TiO₂(110). *Chemistry - A European Journal*, 17(16), 4496-4506. <https://doi.org/10.1002/chem.201002588> (en págs. 23-25, 29, 31, 32, 43)
- Haunschild, R., Barth, A. & French, B. (2019). A comprehensive analysis of the history of DFT based on the bibliometric method RPYS. *Journal of Cheminformatics*, 11(1), 72. <https://doi.org/10.1186/s13321-019-0395-y> (en pág. 9)
- He, L.-J., Sun, Y., Li, W., Wang, J., Song, M.-X. & Zhang, H.-X. (2018). Highly-efficient sensitizer with zinc porphyrin as building block: Insights from DFT calculations. *Solar Energy*, 173, 283-290. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.070> (en págs. 22, 25, 26, 39, 42)
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864> (en pág. 11)
- Kachian, J. S., Wong, K. T. & Bent, S. F. (2010). Periodic Trends in Organic Functionalization of Group IV Semiconductor Surfaces. *Accounts of Chemical Research*, 43(2), 346-355. <https://doi.org/10.1021/ar900251s> (en págs. 35, 50, 55)

- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, *140*(4A), A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133> (en pág. 11)
- Kowalski, P. M., Meyer, B. & Marx, D. (2009). Composition, structure, and stability of the rutile TiO₂(110) surface: Oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption. *Physical Review B*, *79*(11), 115410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115410> (en págs. 19, 20, 29, 33, 34, 44, 46)
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, *6*(1), 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0) (en pág. 22)
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, *54*(16), 11169-11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169> (en pág. 22)
- Kresse, G. & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, *47*(1), 558-561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558> (en pág. 22)
- Kresse, G. & Hafner, J. (1994). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, *49*(20), 14251-14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251> (en pág. 22)
- Kresse, G. & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, *59*(3), 1758-1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758> (en pág. 22)
- Kumar, N., Kent, P. R. C., Wesolowski, D. J. & Kubicki, J. D. (2013). Modeling Water Adsorption on Rutile (110) Using van der Waals Density Functional and DFT+U Methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*(45), 23638-23644. <https://doi.org/10.1021/jp404052k> (en págs. 22, 23, 26, 29, 39, 42)
- Liddle, J. A. & Gallatin, G. M. (2016). Nanomanufacturing: A Perspective. *ACS Nano*, *10*(3), 2995-3014. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03299> (en pág. 1)
- Liu, B. (1978). The simultaneous expansion-method for the iterative solution of several of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. En C. Moler & I. Shavitt (Eds.), *Numerical algorithms in chemistry: algebraic methods* (p. 49). Lawrence Berkley Lab. Univ. of California. <https://www.osti.gov/biblio/6169634>. (en pág. 23)
- Liu, H., Zhao, M., Lei, Y., Pan, C. & Xiao, W. (2012). Formaldehyde on TiO₂ anatase (101): A DFT study. *Computational Materials Science*, *51*(1), 389-395. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.048> (en págs. 22, 26, 29, 39, 42)

- Liu, L. & Zhao, J. (2016). Formaldehyde adsorption and decomposition on rutile (110): A first-principles study. *Surface Science*, *652*, 156-162. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.12.036> (en págs. 22, 25, 29, 31, 32, 43)
- Lu, H.-L., Chen, W., Ding, S.-J., Xu, M., Zhang, D. W. & Wang, L.-K. (2006). Quantum chemical study of the initial surface reactions in atomic layer deposition of TiN on the SiO₂ surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *18*(26), 5937-5944. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/26/013> (en pág. 49)
- Lu, T. & Chen, F. (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, *33*(5), 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885> (en pág. 28)
- Mazierski, P., Lisowski, W., Grzyb, T., Winiarski, M. J., Klimczuk, T., Mikołajczyk, A., Flisikowski, J., Hirsch, A., Kołakowska, A., Puzyn, T., Zaleska - Medynska, A. & Nadolna, J. (2017). Enhanced photocatalytic properties of lanthanide-TiO₂ nanotubes: An experimental and theoretical study. *Applied Catalysis B: Environmental*, *205*, 376-385. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.044> (en págs. 22, 25, 39, 42)
- Meagher, E. P. & Lager, G. A. (1979). Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *The Canadian Mineralogist*, *17*(1), 77-85 (en págs. 29, 38, 39).
- Momma, K. & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, *44*(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970> (en pág. 24)
- Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, *13*(12), 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188> (en pág. 22)
- Moore, G. E. (1998). Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Proceedings of the IEEE*, *86*(1), 82-85. <https://doi.org/10.1109/JPROC.1998.658762> (en pág. 2)
- Moore, G. E. (2006). Progress in digital integrated electronics [Technical literature, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.] *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, *11*(3), 36-37. <https://doi.org/10.1109/N-SSC.2006.4804410> (en pág. 2)
- Morgan, B. J. & Watson, G. W. (2007). A DFT+U description of oxygen vacancies at the TiO₂ rutile (110) surface. *Surface Science*, *601*(21), 5034-5041. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.08.025> (en págs. 22-24, 26, 29, 40, 42)
- Murray, C. A., Elliott, S. D., Hausmann, D., Henri, J. & LaVoie, A. (2014). Effect of Reaction Mechanism on Precursor Exposure Time in Atomic Layer Deposition of Silicon Oxide and Silicon Nitride. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces*, 6(13), 10534-10541. <https://doi.org/10.1021/am5021167> (en págs. 48, 57)
- Niemelä, J.-P., Marin, G. & Karppinen, M. (2017). Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review. *Semiconductor Science and Technology*, 32(9), 093005. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce> (en págs. 8, 16, 20)
- Oh, I.-K., Sandoval, T. E., Liu, T.-L., Richey, N., Nguyen, C. T., Gu, B. U., Lee, H.-B.-R., Tonner, R. & Bent, S. F. (s.f.). Elucidating Reaction Mechanism of Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ with a Series of Al(CH₃)_xCl_{3-x} and Al(CyH_{2y+1})₃ Precursors (en pág. 24).
- Paul, S., Chetri, P. & Choudhury, A. (2014). Effect of manganese doping on the optical property and photocatalytic activity of nanocrystalline titania: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 583, 578-586. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.209> (en págs. 22, 23, 25)
- Pauling, L. (1932). The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms. *Journal of the American Chemical Society*, 54(9), 3570-3582. <https://doi.org/10.1021/ja01348a011> (en pág. 34)
- Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865> (en pág. 22)
- Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78(7), 1396-1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396> (en pág. 22)
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671-6687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671> (en pág. 31)
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. & Fiolhais, C. (1993). Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 48(7), 4978-4978. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4978.2> (en pág. 31)
- Pulay, P. (1980). Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chemical Physics Letters*, 73(2), 393-398. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80396-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80396-4) (en pág. 23)
- Rafique, M., Shuai, Y. & Hassan, M. (2017). Structural, electronic and optical properties of CO adsorbed on the defective anatase TiO₂(101) surface; a DFT study. *Journal of Molecular Structure*, 1142, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.045> (en págs. 22, 25)

- Rappoport, D., Crawford, N. R. M., Furche, F. & Burke, K. (2009). Approximate Density Functionals: Which Should I Choose? *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia615>. (en pág. 23)
- Reutzler, M., Münster, N., Lipponer, M. A., Länger, C., Höfer, U., Koert, U. & Dürr, M. (2016). Chemoselective Reactivity of Bifunctional Cyclooctynes on Si(001). *The Journal of Physical Chemistry C*, *120*(46), 26284-26289. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07501> (en pág. 17)
- Risplendi, F. & Cicero, G. (2015). Co-Adsorbent Effect on the Sensitization of TiO₂ and ZnO Surfaces: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(49), 27348-27353. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11113> (en págs. 30, 42)
- Roser, M. & Ritchie, H. (2013). Technological Progress. <https://ourworldindata.org/technological-progress>. (en págs. 1, 2)
- Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, *28*(6). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049> (en pág. 9)
- Serway, R. A. & Jewett, J. W. J. (2009). *Física para ciencias e ingeniería con Física Moderna* (S. R. Cervantes, Ed.; 7.^a ed., Vol. 2). Cengage Learning Editores. (en págs. 2, 4, 9, 10).
- Sholl, D. S. & Steckel, J. A. (2009a). DFT Calculations for Surfaces of Solids. *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (pp. 83-112). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470447710.ch4>. (en págs. 5, 14, 15, 22)
- Sholl, D. S. & Steckel, J. A. (2009b). What is Density Functional Theory? *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (pp. 1-33). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470447710.ch1>. (en págs. 10, 12)
- Slater, J. C. (1951). A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, *81*(3). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385> (en pág. 12)
- Teter, M. P., Payne, M. C. & Allan, D. C. (1989). Solution of Schrödinger's equation for large systems. *Physical Review B*, *40*(18), 12255-12263. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.12255> (en pág. 23)
- Vaitkus, A., Merkys, A. & Gražulis, S. (2021). Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework. *Journal of Applied Crystallography*, *54*(2), 661-672. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016532> (en pág. 25)
- Wilk, G. D., Wallace, R. M. & Anthony, J. M. (2001). High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, *89*(10), 5243-5275. <https://doi.org/10.1063/1.1361065> (en págs. 2, 3)
- Wood, D. M. & Zunger, A. (1985). A new method for diagonalising large matrices. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, *18*(9), 1343-1359. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/18/9/018> (en pág. 23)

- Xie, X.-Y., Wang, Q., Fang, W.-H. & Cui, G. (2017). DFT Study on Reaction Mechanism of Nitric Oxide to Ammonia and Water on a Hydroxylated Rutile TiO₂ (110) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(30), 16373-16380. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04811> (en págs. 22, 25, 29)
- Zhang, R., Liu, X., Hou, X. & Liao, B. (2020). Experimental and computational study of visible light-induced photocatalytic ability of nitrogen ions-implanted TiO₂ nanotubes. *Chinese Physics B*, 29(4), 048501. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab6d53> (en págs. 23, 25)
- Zhang, Y., Zhang, C.-R., Wang, W., Gong, J.-J., Liu, Z.-J. & Chen, H.-S. (2016). Density functional theory study of α -cyanoacrylic acid adsorbed on rutile TiO₂ (110) surface. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1095, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.09.024> (en pág. 42)
- Zhang, Z., Du, Y., Petrik, N. G., Kimmel, G. A., Lyubinetsky, I. & Dohnálek, Z. (2009). Water as a catalyst: Imaging reactions of O₂ with partially and fully hydroxylated TiO₂(110) surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(5), 1908-1916. <https://doi.org/10.1021/jp809001x> (en pág. 29)
- Zydor, A. & Elliott, S. D. (2011). TiCp*(OMe) 3 versus Ti(OMe) 4 in atomic layer deposition of TiO₂ with water - Ab initio modelling of atomic layer deposition surface reactions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(9), 8089-8093. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5108> (en págs. 16, 17, 33, 44)
- Zydor, A., Kessler, V. G. & Elliott, S. D. (2012). First principles simulation of reaction steps in the atomic layer deposition of titania: Dependence of growth on Lewis acidity of titanocene precursor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(22), 7954-7964. <https://doi.org/10.1039/c2cp40491e> (en págs. 16, 17, 33, 48, 49, 57)

7. Apéndice

7.1. Tablas

Valores calculados por métodos de minimización de energía de estado fundamental descritos en la sección “Métodos computacionales”.

Tabla 7.1: Valores calculados de la optimización de posiciones atómicas de moléculas en fase gaseosa. El valor L_{L-Ti}^{fs} es la longitud de enlace promedio entre ligando y núcleo metálico.

	H ₂ O	H ₂ CO	TiCl ₄	TDMAT	TTIP
E_0 con E_{disp} [eV]	-14.2292	-22.1701	-23.3871	-204.323	-253.543
E_{disp} [eV]	-0.00978	-0.02972	-0.22693	-1.12892	-1.23600
Diámetro molecular [Å]			7.062	9.749	11.903
L_{L-Ti}^{fs} [Å]			2.182	1.926	1.819

Tabla 7.2: Energías de adsorción molecular (E_{MA}) y energías de quimisorción del primer intercambio de ligando (E_{FLE}), calculadas con y sin corrección de dispersión (E_{disp}), según precursor y superficie. Todos los valores se muestran en [kJ/mol].

Superficie	Precursor	con E_{disp}		sin E_{disp}	
		E_{MA}	E_{FLE}	E_{MA}	E_{FLE}
TiO ₂	TiCl ₄	-91.250		-16.781	
	TTIP	-164.158		-10.849	
	TDMAT	-147.339		-25.140	
SiO ₂	TiCl ₄	-52.816	4.159	4.921	47.069
	TTIP	-71.271	75.093	29.421	129.211
	TDMAT	-85.682	-124.267	-5.777	-67.040

Tabla 7.3: Longitudes de enlace calculadas para cada precursor en cada paso de mecanismo de reacción simulado. Suponiendo una geometría molecular bipiramidal trigonal para la estructura adsorbida, se muestran la longitud del enlace entre $O_{\text{superficie}}\text{-Ti}_{\text{precursor}}$ ($L_{\text{O-Ti}}$), la longitud del enlace al ligando axial ($L_{\text{L-Ti}}^{\text{axial}}$) y las longitudes de los enlaces a los ligandos ecuatoriales ($L_{\text{L-Ti}}^{\text{ecuatorial}}$), ordenadas de menor a mayor. Los valores destacados (*) presentan un $\varepsilon\% > 5\%$ respecto del valor de $L_{\text{L-Ti}}^{\text{fs}}$. Todos los valores se muestran en ángstroms (\AA).

Precursor	Paso	$L_{\text{O-Ti}}$	$L_{\text{L-Ti}}^{\text{axial}}$	$L_{\text{L-Ti}}^{\text{ecuatorial}}$		
				Menor	Mayor	
TiCl ₂	MA en TiO ₂	2.109	2.226	2.221	2.234	2.287
	MA en SiO ₂	2.285	2.204	2.217	2.217	2.243
	FLE en SiO ₂	1.807		2.214	2.221	2.229
TDMAT	MA en TiO ₂	2.490	1.941	1.877	1.916	2.179*
	MA en SiO ₂	3.500	1.902	1.879	1.884	2.190*
	FLE en SiO ₂	1.953		1.891	1.898	1.898
TTIP	MA en TiO ₂	1.950	1.793	1.843	1.867	2.220*
	MA en SiO ₂	2.399	1.816	1.804	1.851	1.937*
	FLE en SiO ₂	2.045		1.771	1.773	1.773

Tabla 7.4: Momento dipolar neto ($\vec{\mu}_n$) calculado de la estructura resultante de cada adsorción molecular, para cada precursor en ambas superficies. La orientación indica si el vector apunta hacia el núcleo de titanio del precursor o hacia la superficie. Todos los valores se muestran en ángstroms (\AA).

Superficie	Precursor	Vector	Magnitud	Orientación
TiO ₂	TiCl ₄	(0.766 -0.243 2.840)	2.951	Núcleo titanio
	TTIP	(2.920 -0.562 -0.959)	3.125	Superficie
	TDMAT	(0.467 -0.242 0.078)	0.531	Núcleo titanio
SiO ₂	TiCl ₄	(0.042 -0.339 2.210)	2.236	Núcleo titanio
	TTIP	(-0.438 -0.556 -2.136)	2.251	Superficie
	TDMAT	(-0.186 -0.427 -0.650)	0.799	Superficie

7.2. Celda unitaria de rutilo

Archivo de coordenadas atómicas y parámetros de red para la celda unitaria de rutilo generado por VASP5. Calculado por métodos de minimización de energía de estado fundamental descritos en la sección “Métodos computacionales”. De este cálculo también se obtuvo una $E_0 = -55.0859366290[\text{eV}]$ y una $E_{disp} = -1.49277[\text{eV}]$.

```
rutilo
  1.0000000000000000
    4.5923728900000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
    0.0000000000000000    4.5923728900000000    0.0000000000000000
    0.0000000000000000    0.0000000000000000    2.9585960000000000
Ti    0
    2    4
Direct
  0.9999930299999988  0.0000041500000023  0.0000216899999970
  0.4999918099999974  0.4999966800000024  0.4999904200000032
  0.3039422299999970  0.3039374000000024  0.9999973299999994
  0.8039336599999984  0.1960716899999966  0.4999988699999989
  0.1960744100000014  0.8039294699999999  0.4999956200000000
  0.6960648499999991  0.6960606100000035  0.9999960600000009
```

7.3. Slab estequiométrico de rutilo(110)

Archivo de coordenadas atómicas y parámetros de red para el *slab* estequiométrico de rutilo(110) generado por VASP5. Calculado por métodos de minimización de energía de estado fundamental y algunas posiciones atómicas fijas, como descrito en la sección “Métodos computacionales”. De este cálculo también se obtuvo una $E_0 = -1622.0004803446[\text{eV}]$ y una $E_{disp} = -35.00596[\text{eV}]$.

```
slab_rutilo110_5x2x1.5
  1.0000000000000000
    14.7929800000000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
    0.0000000000000000    12.9891996400000007    0.0000000000000000
    0.0000000000000000    0.0000000000000000    29.1197093000000002
Ti    0
    60   120
Selective dynamics
Direct
  0.0067599599999966  0.9999996999999975  0.0444579999999988  F  F  F
  0.0067582910293389  0.0000001083196650  0.2608501616085911  T  T  T
  0.1067601000000025  0.2499998999999988  0.0444570200000030  F  F  F
  0.1067492206624566  0.2500000637025168  0.2723445227572805  T  T  T
  0.0067619738304634  0.2500002587368255  0.1563349107601426  T  T  T
  0.1067514757014498  0.9999991920348611  0.1525737298213912  T  T  T
  0.0067599599999966  0.4999990999999997  0.0444579999999988  F  F  F
```

0.0067584784533021	0.5000000019957935	0.2608502328813127	T	T	T
0.1067601000000025	0.7499999099999997	0.0444570200000030	F	F	F
0.1067493391665042	0.7500000674587587	0.2723443714285799	T	T	T
0.0067616848993108	0.7500002433686518	0.1563346736878579	T	T	T
0.1067515833734121	0.4999996527289494	0.1525737974706656	T	T	T
0.2067602400000013	0.9999996999999975	0.0444579999999988	F	F	F
0.2067577991177078	0.0000001105681295	0.2608484885487636	T	T	T
0.3067603699999992	0.2499998999999988	0.0444570200000030	F	F	F
0.3067461957085735	0.249999865614930	0.2723479779118710	T	T	T
0.2067637474659078	0.2499988794652856	0.1563317532409293	T	T	T
0.3067542152865976	-0.0000012389889649	0.1525630641720945	T	T	T
0.2067602400000013	0.4999999099999997	0.0444579999999988	F	F	F
0.2067578793253218	0.5000000004975806	0.2608485331174798	T	T	T
0.3067603699999992	0.7499999099999997	0.0444570200000030	F	F	F
0.3067461222154687	0.7500000001300745	0.2723471882371828	T	T	T
0.2067638124958813	0.7499987563288874	0.1563314396607286	T	T	T
0.3067542758777951	0.4999982814593760	0.1525631356130632	T	T	T
0.4067605199999988	0.9999996999999975	0.0444579999999988	F	F	F
0.4067484891193729	0.0000000055896163	0.2608472522467245	T	T	T
0.5067606300000023	0.2499998999999988	0.0444570200000030	F	F	F
0.5067434610773965	0.2500000302486526	0.2723476614165405	T	T	T
0.4067530717966932	0.2499986019616558	0.1563321410038500	T	T	T
0.5067523902277562	0.9999987387548082	0.1525662011034793	T	T	T
0.4067605199999988	0.4999999099999997	0.0444579999999988	F	F	F
0.4067486746974270	0.4999998688969747	0.2608473510461400	T	T	T
0.5067606300000023	0.7499999099999997	0.0444570200000030	F	F	F
0.5067434648419863	0.7500000927642121	0.2723472318420256	T	T	T
0.4067525612911608	0.7499987156954339	0.1563318615517871	T	T	T
0.5067522127096958	0.4999989742723885	0.1525662298366274	T	T	T
0.6067607800000019	0.9999996999999975	0.0444579999999988	F	F	F
0.6067477535664247	0.0000001587159922	0.2608489835107926	T	T	T
0.7067609200000007	0.2499998999999988	0.0444570200000030	F	F	F
0.7067416865430998	0.2500000028715893	0.2723427164996430	T	T	T
0.6067378887404890	0.2499993885312335	0.1563330602211300	T	T	T
0.7067489821058003	0.0000001043882754	0.1525688319739024	T	T	T
0.6067607800000019	0.4999999099999997	0.0444579999999988	F	F	F
0.6067477623731931	0.5000001579526693	0.2608488253067220	T	T	T
0.7067609200000007	0.7499999099999997	0.0444570200000030	F	F	F
0.7067415710879774	0.7500000655652136	0.2723422696768455	T	T	T
0.6067374991208218	0.7499993575527347	0.1563327935678065	T	T	T
0.7067492479203055	0.5000001029217473	0.1525689173847510	T	T	T
0.8067610599999995	0.9999996999999975	0.0444579999999988	F	F	F
0.8067561853814050	0.999999595528106	0.2608509673459370	T	T	T
0.9067611899999974	0.2499998999999988	0.0444570200000030	F	F	F
0.9067420039092252	0.2499999180160814	0.2723440636209269	T	T	T
0.8067488220885854	0.2500007740406751	0.1563295494863878	T	T	T

0.9067499377442643	0.0000006273289183	0.1525602479356918	T	T	T
0.8067610599999995	0.499999099999997	0.0444579999999988	F	F	F
0.8067563736360723	0.499997929076995	0.2608510685338959	T	T	T
0.9067611899999974	0.749999099999997	0.0444570200000030	F	F	F
0.9067419324607272	0.7499999496689368	0.2723435483362828	T	T	T
0.8067484117936400	0.7500007912043994	0.1563293125877387	T	T	T
0.9067500105996199	0.5000007785381161	0.1525603395281533	T	T	T
0.0067599599999966	0.2499989999999988	0.0007307899999986	F	F	F
0.0067571875784547	0.2500000569744829	0.2216857981491271	T	T	T
0.1067601000000025	0.4019645199999999	0.0444588300000035	F	F	F
0.1067601000000025	0.0980352699999969	0.0444588300000035	F	F	F
0.1067556715189847	0.4067337029587876	0.2719022812019929	T	T	T
0.1067556770417718	0.0932663653343281	0.2719021660341080	T	T	T
0.0067599799999982	0.2499986000000026	0.0874419900000021	F	F	F
0.6067571712867745	0.249998907364985	0.3096534231399308	T	T	T
0.6067547347792368	0.0000000505598759	0.1095465804555106	T	T	T
0.1067626911896164	0.1485475738932180	0.1545866346700084	T	T	T
0.1067627703650745	0.3514524757736249	0.1545866485511600	T	T	T
0.0067529028188184	0.999999202169062	0.1979803773677086	T	T	T
0.0067599599999966	0.749999099999997	0.0007307899999986	F	F	F
0.0067572464864910	0.7499999626682173	0.2216855731712195	T	T	T
0.1067601000000025	0.9019645199999999	0.0444588300000035	F	F	F
0.1067601000000025	0.5980352500000023	0.0444588300000035	F	F	F
0.1067556478728060	0.9067338385432174	0.2719021977324965	T	T	T
0.1067556979762094	0.5932662602386864	0.2719021942529190	T	T	T
0.6067607800000019	0.749999099999997	0.0874420099999966	F	F	F
0.0067444626015125	0.7500000753607183	0.3096521874772559	T	T	T
0.0067631503107759	0.4999999325398238	0.1095479774612163	T	T	T
0.1067626791813157	0.6485474010676167	0.1545865268265221	T	T	T
0.1067627234595483	0.8514526211752113	0.1545864825795731	T	T	T
0.0067529171685557	0.5000000393494820	0.1979804085029409	T	T	T
0.2067602400000013	0.2499989999999988	0.0007307899999986	F	F	F
0.2067622675381131	0.2500001491997936	0.2216834633406816	T	T	T
0.3067603699999992	0.4019645199999999	0.0444588300000035	F	F	F
0.3067603699999992	0.0980352699999969	0.0444588300000035	F	F	F
0.3067519295481498	0.4067292858604734	0.2718984348577185	T	T	T
0.3067519088909573	0.0932707451800812	0.2718982910989443	T	T	T
0.2067608899999982	0.2499986000000026	0.0874425100000025	F	F	F
0.2067461871059791	0.2499999317395435	0.3096537509162604	T	T	T
0.2067587606840840	0.0000000578767137	0.1095470308773072	T	T	T
0.3067627918187174	0.1485483387601721	0.1545843662951176	T	T	T
0.3067628079607395	0.3514517909870680	0.1545843215415084	T	T	T
0.2067639574574544	0.999999049257088	0.1979760370226602	T	T	T
0.2067602400000013	0.749999099999997	0.0007307899999986	F	F	F
0.2067622247416157	0.7500001171714440	0.2216832415621542	T	T	T
0.3067603699999992	0.9019645199999999	0.0444588300000035	F	F	F

0.3067603699999992	0.5980352500000023	0.0444588300000035	F	F	F
0.3067518879047739	0.9067294205441466	0.2718983104708487	T	T	T
0.3067519470355623	0.5932706923214348	0.2718982952562470	T	T	T
0.20676088999999982	0.74999988999999980	0.0874425100000025	F	F	F
0.2067462875318126	0.7500000257533579	0.3096533207533881	T	T	T
0.2067588722403118	0.5000000553293094	0.1095470051834103	T	T	T
0.3067627774441103	0.6485483369454634	0.1545842713533337	T	T	T
0.3067627514191148	0.8514518115530858	0.1545842211416252	T	T	T
0.2067640062608622	0.5000001183090635	0.1979760413379188	T	T	T
0.40676051999999988	0.24999989999999988	0.00073078999999986	F	F	F
0.4067533307580752	0.2500001940427830	0.2216846551147297	T	T	T
0.50676063000000023	0.40196451999999999	0.04445883000000035	F	F	F
0.50676063000000023	0.09803526999999969	0.04445883000000035	F	F	F
0.5067508882311810	0.4067297125423623	0.2719001702498615	T	T	T
0.5067506949248979	0.0932703873122685	0.2719000983680658	T	T	T
0.4067598600000011	0.24999986000000026	0.08744251000000025	F	F	F
0.4067529417477269	0.2499999463398683	0.3096560021334505	T	T	T
0.4067631267959381	0.0000000715211016	0.1095471452708677	T	T	T
0.5067575734300801	0.1485496321196154	0.1545860240718986	T	T	T
0.5067576087102361	0.3514505058201685	0.1545860279684102	T	T	T
0.4067595265072544	-0.0000000898056855	0.1979779584019776	T	T	T
0.40676051999999988	0.74999990999999997	0.00073078999999986	F	F	F
0.4067534794170620	0.7500001265536557	0.2216844408024135	T	T	T
0.50676063000000023	0.90196451999999999	0.04445883000000035	F	F	F
0.50676063000000023	0.59803525000000023	0.04445883000000035	F	F	F
0.5067507864348545	0.9067297965384192	0.2719001189968213	T	T	T
0.5067508053859545	0.5932702728590304	0.2719001522215067	T	T	T
0.40675987000000019	0.74999988999999980	0.08744251000000025	F	F	F
0.4067526980439434	0.7500001530545901	0.3096556806774142	T	T	T
0.4067631794640408	0.4999999696977302	0.1095471762662332	T	T	T
0.5067575690000349	0.6485494625330638	0.1545859396661683	T	T	T
0.5067575691027030	0.8514506132144328	0.1545858973341074	T	T	T
0.4067595815523538	0.5000001130046503	0.1979779652344058	T	T	T
0.60676078000000019	0.24999989999999988	0.00073078999999986	F	F	F
0.6067544991372389	0.2500000219034451	0.2216861586585075	T	T	T
0.70676092000000007	0.40196451999999999	0.04445883000000035	F	F	F
0.70676092000000007	0.09803526999999969	0.04445883000000035	F	F	F
0.7067510322549896	0.4067328012201917	0.2719040193181735	T	T	T
0.7067510686487611	0.0932672464668079	0.2719039618674724	T	T	T
0.60676080000000035	0.24999986000000026	0.08744199000000021	F	F	F
0.0067444209032476	0.2499998599130414	0.3096526284139680	T	T	T
0.0067630520889043	0.0000000422131219	0.1095479861111681	T	T	T
0.7067604244310322	0.1485493061899611	0.1545848426226687	T	T	T
0.7067603244623472	0.3514507305280368	0.1545848963292931	T	T	T
0.6067533727049583	-0.0000000151651491	0.1979781096204322	T	T	T
0.60676078000000019	0.74999990999999997	0.00073078999999986	F	F	F

0.6067545674795028	0.7499999710432380	0.2216859654356636	T	T	T
0.7067609200000007	0.9019645199999999	0.0444588300000035	F	F	F
0.7067609200000007	0.5980352500000023	0.0444588300000035	F	F	F
0.7067510001136756	0.9067328703370435	0.2719039127896479	T	T	T
0.7067511332828170	0.5932672264791841	0.2719038565313571	T	T	T
0.0067599599999966	0.7499999099999997	0.0874420099999966	F	F	F
0.6067571356312343	0.7500001102143953	0.3096530345010586	T	T	T
0.6067547594382083	0.4999999525665474	0.1095466046583572	T	T	T
0.7067603625259291	0.6485491495484005	0.1545848168531233	T	T	T
0.7067603009574531	0.8514508007597742	0.1545847794048553	T	T	T
0.6067533893706324	0.5000001376759917	0.1979780080847560	T	T	T
0.8067610599999995	0.2499998999999988	0.0007307899999986	F	F	F
0.8067608638933440	0.2500001238158965	0.2216874688163080	T	T	T
0.9067611899999974	0.4019645199999999	0.0444588300000035	F	F	F
0.9067611899999974	0.0980352699999969	0.0444588300000035	F	F	F
0.9067544020496147	0.4067327826956324	0.2719062141667885	T	T	T
0.9067543182949138	0.0932672132271819	0.2719060233867302	T	T	T
0.8067617100000035	0.2499998600000026	0.0874425100000025	F	F	F
0.8067492867619217	0.2499998833572403	0.3096529710945878	T	T	T
0.8067521862960909	-0.0000000020792141	0.1095486217660041	T	T	T
0.9067610101983185	0.1485478872816190	0.1545817978052011	T	T	T
0.9067610083620631	0.3514520244885734	0.1545817223032627	T	T	T
0.8067566791911808	0.999999884612744	0.1979816718668745	T	T	T
0.8067610599999995	0.7499999099999997	0.0007307899999986	F	F	F
0.8067609522266015	0.7500000136314268	0.2216872207629870	T	T	T
0.9067611899999974	0.9019645199999999	0.0444588300000035	F	F	F
0.9067611899999974	0.5980352500000023	0.0444588300000035	F	F	F
0.9067543738463150	0.9067329020721520	0.2719060039881760	T	T	T
0.9067543312514298	0.5932671205745284	0.2719060735105229	T	T	T
0.8067617100000035	0.7499998899999980	0.0874425100000025	F	F	F
0.8067492733115710	0.7500001579535052	0.3096524432028108	T	T	T
0.8067521101819199	0.4999999508100977	0.1095486130023292	T	T	T
0.9067609759469313	0.6485478079495272	0.1545817265086860	T	T	T
0.9067610171484976	0.8514522043394644	0.1545817214189889	T	T	T
0.8067568211787252	0.4999999618476254	0.1979818378568788	T	T	T

7.4. *Slab* hidratado de rutilo(110)

Archivo de coordenadas atómicas y parámetros de red para el *slab* hidratado de rutilo(110) generado por VASP5. Calculado por métodos de minimización de energía de estado fundamental y algunas posiciones atómicas fijas, como descrito en la sección “Métodos computacionales”. De este cálculo también se obtuvo una $E_0 = -1776.5491872781[\text{eV}]$ y una $E_{disp} = -37.80414[\text{eV}]$.

```
slab_rutilo110_5x2x1.5+10xH2O
1.0000000000000000
```

14.7929801899999998	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	12.9891996400000007	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	29.1197090100000011

Ti O H
60 130 20

Selective dynamics

Direct

0.00675995999999966	0.0000000000000000	0.04445799999999988	F	F	F
0.01120445000000010	0.00387249999999999	0.26322834999999986	T	T	T
0.10676010000000025	0.24999988999999980	0.04445702000000030	F	F	F
0.11322301999999995	0.25488655000000019	0.26938991000000010	T	T	T
0.00783745999999975	0.25367972000000009	0.15461178000000033	F	F	F
0.10734639999999973	0.00325191999999967	0.15405444999999967	F	F	F
0.00675995999999966	0.49999993000000013	0.04445799999999988	F	F	F
0.01122125999999992	0.50393844999999997	0.26322788000000023	T	T	T
0.10676010000000025	0.74999990999999997	0.04445702000000030	F	F	F
0.11324007999999971	0.75484497000000006	0.26941099999999981	T	T	T
0.00781380000000010	0.75367801000000016	0.15463321000000001	F	F	F
0.10737905999999995	0.50327862999999970	0.15406217999999968	F	F	F
0.20676024000000013	0.00000000000000000	0.04445799999999988	F	F	F
0.21119597999999994	0.00380032999999971	0.26323444999999988	T	T	T
0.30676035999999984	0.24999988999999980	0.04445702000000030	F	F	F
0.31323553000000000	0.25485580000000014	0.26942990999999995	T	T	T
0.20782614000000017	0.25367570000000023	0.15462501999999974	F	F	F
0.30734668000000020	0.00330215999999969	0.15404241000000024	F	F	F
0.20676024000000013	0.49999993000000013	0.04445799999999988	F	F	F
0.21124199999999986	0.50388559999999967	0.26323940999999971	T	T	T
0.30676035999999984	0.74999990999999997	0.04445702000000030	F	F	F
0.31325317000000030	0.75485461000000024	0.26943365000000034	T	T	T
0.20783301000000017	0.75368378999999966	0.15463467000000001	F	F	F
0.30736885000000031	0.50332390999999989	0.15404685000000003	F	F	F
0.40676049999999972	0.00000000000000000	0.04445799999999988	F	F	F
0.41119791999999993	0.00391328999999998	0.26322131999999995	T	T	T
0.50676066999999985	0.24999988999999980	0.04445702000000030	F	F	F
0.51324440999999987	0.25484363000000034	0.26937422999999968	T	T	T
0.40781615000000022	0.25375521000000013	0.15462342000000001	F	F	F
0.50735253999999994	0.00335591999999971	0.15404181000000025	F	F	F
0.40676049999999972	0.49999993000000013	0.04445799999999988	F	F	F
0.41123288000000000	0.50386930999999989	0.26321775000000026	T	T	T
0.50676066999999985	0.74999990999999997	0.04445702000000030	F	F	F
0.51323526000000019	0.75489635000000028	0.26938147999999998	T	T	T
0.40784582999999994	0.75375236000000000	0.15462643000000004	F	F	F
0.50737868000000022	0.50334524000000016	0.15402852999999979	F	F	F
0.60676080000000035	0.00000000000000000	0.04445799999999988	F	F	F
0.61122627000000031	0.00386231000000024	0.26322740999999989	T	T	T
0.70676096999999977	0.24999988999999980	0.04445702000000030	F	F	F

0.7132295299999996	0.2548542700000027	0.2694523400000008	T	T	T
0.6078292700000034	0.2537310499999990	0.1546115900000018	F	F	F
0.7073538400000032	0.0033309299999971	0.1540426199999985	F	F	F
0.6067608000000035	0.4999999300000013	0.0444579999999988	F	F	F
0.6112104600000023	0.5038392000000016	0.2632157500000005	T	T	T
0.7067609699999977	0.7499999099999997	0.0444570200000030	F	F	F
0.7132087399999989	0.7548523999999972	0.2694036099999977	T	T	T
0.6078470899999999	0.7537438800000018	0.1546041100000011	F	F	F
0.7073886800000011	0.5033019199999984	0.1540498499999998	F	F	F
0.8067610700000003	0.0000000000000000	0.0444579999999988	F	F	F
0.8112198999999976	0.0039083099999999	0.2632284100000035	T	T	T
0.9067611700000029	0.2499998899999980	0.0444570200000030	F	F	F
0.9132473800000014	0.2549010700000025	0.2694073899999978	T	T	T
0.8078319099999973	0.2537055199999969	0.1546465999999995	F	F	F
0.9073484399999998	0.0032854499999999	0.1540353400000001	F	F	F
0.8067610700000003	0.4999999300000013	0.0444579999999988	F	F	F
0.8112065299999998	0.5038466499999998	0.2632376600000015	T	T	T
0.9067611700000029	0.7499999099999997	0.0444570200000030	F	F	F
0.9132067999999975	0.7548760000000030	0.2694205000000025	T	T	T
0.8078268800000004	0.7536857500000025	0.1546267000000014	F	F	F
0.9073794899999967	0.5032742300000024	0.1540314900000013	F	F	F
0.0067599599999966	0.2499998899999980	0.0007307899999986	F	F	F
0.0056827800000008	0.2595091100000033	0.2219210399999980	T	T	T
0.1067601000000025	0.4019644999999983	0.0444588300000035	F	F	F
0.1067601000000025	0.0980352699999969	0.0444588300000035	F	F	F
0.1080920799999987	0.4085486500000002	0.2740447400000008	T	T	T
0.1072741999999991	0.0992446899999990	0.2624193400000010	T	T	T
0.0067599799999982	0.2499998700000035	0.0874419800000013	F	F	F
0.6082909100000009	0.2399332800000025	0.3096911599999999	T	T	T
0.6067547399999995	0.0000000000000000	0.1095465799999999	F	F	F
0.1066119199999989	0.1493332699999996	0.1557189299999990	F	F	F
0.1067365899999970	0.3498335199999971	0.1531876100000034	F	F	F
0.0070625000000035	0.9950590999999989	0.1978006499999978	F	F	F
0.0067599599999966	0.7499999099999997	0.0007307899999986	F	F	F
0.0056680900000003	0.7594809200000014	0.2219312000000002	T	T	T
0.1067601000000025	0.9019645400000016	0.0444588300000035	F	F	F
0.1067601000000025	0.5980352799999977	0.0444588300000035	F	F	F
0.1080827199999987	0.9085009400000033	0.2740728500000031	T	T	T
0.1072947700000029	0.5992850000000018	0.2623949199999984	T	T	T
0.6067608000000035	0.7499999099999997	0.0874420099999966	F	F	F
0.0082838900000013	0.7399017299999997	0.3096952900000005	T	T	T
0.0067631499999976	0.4999999300000013	0.1095479800000021	F	F	F
0.1066242300000013	0.6493282899999997	0.1557233199999999	F	F	F
0.1067409899999987	0.8498352800000006	0.1532103300000003	F	F	F
0.0070626400000009	0.4950867000000017	0.1978026499999999	F	F	F
0.2067602400000013	0.2499998899999980	0.0007307899999986	F	F	F

0.2056861200000029	0.2595237800000021	0.2219118699999996	T	T	T
0.3067603599999984	0.4019644999999983	0.0444588300000035	F	F	F
0.3067603599999984	0.0980352699999969	0.0444588300000035	F	F	F
0.3080893300000014	0.4085331300000021	0.2740645200000031	T	T	T
0.3072549999999978	0.0992553999999970	0.2624191100000033	T	T	T
0.2067608899999982	0.2499998700000035	0.0874425100000025	F	F	F
0.2082817200000022	0.2399000599999965	0.3096796700000013	T	T	T
0.2067587599999996	0.0000000000000000	0.1095470300000017	F	F	F
0.3066155100000003	0.1493342899999988	0.1557072599999998	F	F	F
0.3067509500000014	0.3498214399999995	0.1531805300000002	F	F	F
0.2070845300000030	0.9950491399999990	0.1978042599999981	F	F	F
0.2067602400000013	0.7499999099999997	0.0007307899999986	F	F	F
0.2056918099999976	0.7595124999999996	0.2219302099999965	T	T	T
0.3067603599999984	0.9019645400000016	0.0444588300000035	F	F	F
0.3067603599999984	0.5980352799999977	0.0444588300000035	F	F	F
0.3081120499999983	0.9085260599999998	0.2740834499999991	T	T	T
0.3072927199999995	0.5992833500000003	0.2623957099999998	T	T	T
0.2067608899999982	0.7499999099999997	0.0874425100000025	F	F	F
0.2082924099999985	0.7398807000000005	0.3097011600000030	T	T	T
0.2067588700000016	0.5000000699999987	0.1095470100000000	F	F	F
0.3066292399999995	0.6493384099999986	0.1557148400000017	F	F	F
0.3067510099999993	0.8498311700000016	0.1531974700000021	F	F	F
0.2071004700000003	0.4950271100000023	0.1978013000000018	F	F	F
0.4067604999999972	0.2499998899999980	0.0007307899999986	F	F	F
0.4056980599999989	0.2594611399999991	0.2219234100000023	T	T	T
0.5067606699999985	0.4019644999999983	0.0444588300000035	F	F	F
0.5067606699999985	0.0980352699999969	0.0444588300000035	F	F	F
0.5080796299999975	0.4085068500000020	0.2740320600000032	T	T	T
0.5072746999999964	0.0992839099999969	0.2624202200000028	T	T	T
0.4067598500000003	0.2499998700000035	0.0874425100000025	F	F	F
0.4082888200000028	0.2399376899999979	0.3096918800000026	T	T	T
0.4067631400000025	0.0000000000000000	0.1095471399999965	F	F	F
0.5066226000000000	0.1493595099999965	0.1556945000000027	F	F	F
0.5067478699999981	0.3498454499999966	0.1531944400000000	F	F	F
0.4070818699999990	0.9950809799999973	0.1977985700000033	F	F	F
0.4067604999999972	0.7499999099999997	0.0007307899999986	F	F	F
0.4057121800000019	0.7595146199999974	0.2219317099999998	T	T	T
0.5067606699999985	0.9019645400000016	0.0444588300000035	F	F	F
0.5067606699999985	0.5980352799999977	0.0444588300000035	F	F	F
0.5081076199999970	0.9085574300000019	0.2740511599999991	T	T	T
0.5072858199999999	0.5992638399999990	0.2624258399999988	T	T	T
0.4067598500000003	0.7499999099999997	0.0874425100000025	F	F	F
0.4083098699999965	0.7399313000000021	0.3097016400000001	T	T	T
0.4067631699999978	0.4999999599999967	0.1095471799999999	F	F	F
0.5066231699999975	0.6493612200000030	0.1556959300000003	F	F	F
0.5067557499999964	0.8498655100000008	0.1531907999999973	F	F	F

0.4070946800000002	0.4950713100000002	0.19779187000000032	F	F	F
0.60676080000000035	0.2499988999999980	0.0007307899999986	F	F	F
0.6056999999999988	0.2595176499999994	0.2219233399999965	T	T	T
0.7067609699999977	0.4019644999999983	0.04445883000000035	F	F	F
0.7067609699999977	0.0980352699999969	0.04445883000000035	F	F	F
0.7081015999999991	0.40852705000000036	0.2740980600000000	T	T	T
0.7072951099999969	0.0992793799999987	0.2624388400000015	T	T	T
0.60676080000000035	0.2499987000000035	0.0874419800000013	F	F	F
0.0083044599999980	0.2399477800000014	0.3096859799999976	T	T	T
0.00676305000000035	0.0000000000000000	0.1095479900000029	F	F	F
0.7066175699999988	0.1493714499999967	0.1557005800000013	F	F	F
0.7067500200000012	0.3498694600000007	0.15319250000000030	F	F	F
0.6070903199999975	0.9951559699999990	0.1977997099999982	F	F	F
0.60676080000000035	0.7499999099999997	0.0007307899999986	F	F	F
0.6056807599999985	0.7595457600000017	0.2219146999999992	T	T	T
0.7067609699999977	0.9019645400000016	0.04445883000000035	F	F	F
0.7067609699999977	0.5980352799999977	0.04445883000000035	F	F	F
0.70809341000000036	0.9085362900000007	0.2740505100000021	T	T	T
0.7072535399999964	0.5992563300000029	0.2624119899999968	T	T	T
0.0067599599999966	0.7499999099999997	0.0874420099999966	F	F	F
0.6082973400000000	0.7399281400000035	0.3096773099999979	T	T	T
0.6067548099999982	0.4999999300000013	0.1095466100000024	F	F	F
0.7066048499999980	0.6493586100000002	0.1556817499999994	F	F	F
0.70675740000000008	0.8498769500000023	0.1531924499999988	F	F	F
0.6070881699999973	0.4950988800000005	0.1977916800000017	F	F	F
0.80676107000000003	0.2499988999999980	0.0007307899999986	F	F	F
0.8056839999999994	0.2595331699999974	0.2219310400000012	T	T	T
0.90676117000000029	0.4019644999999983	0.04445883000000035	F	F	F
0.90676117000000029	0.0980352699999969	0.04445883000000035	F	F	F
0.9081029099999967	0.4085373300000015	0.2740696899999975	T	T	T
0.90729830000000008	0.0992712400000002	0.26241988000000030	T	T	T
0.8067616499999986	0.2499987000000035	0.08744251000000025	F	F	F
0.80831047000000021	0.2399126400000000	0.3097089299999993	T	T	T
0.80675217000000029	0.0000000000000000	0.1095486199999982	F	F	F
0.90662073000000002	0.1493498900000034	0.1557003400000028	F	F	F
0.9067449900000000	0.3498568999999989	0.1531883899999968	F	F	F
0.8070807200000019	0.9951383000000007	0.1977996899999965	F	F	F
0.80676107000000003	0.7499999099999997	0.0007307899999986	F	F	F
0.80568547000000002	0.7594927800000022	0.2219211600000008	T	T	T
0.90676117000000029	0.9019645400000016	0.04445883000000035	F	F	F
0.90676117000000029	0.5980352799999977	0.04445883000000035	F	F	F
0.90807413000000028	0.9085272100000026	0.2740696799999967	T	T	T
0.90726223000000006	0.5992644999999968	0.2624447299999986	T	T	T
0.8067616499999986	0.7499999099999997	0.08744251000000025	F	F	F
0.80826349000000016	0.7399316999999996	0.30969266000000032	T	T	T
0.8067521099999979	0.4999999300000013	0.1095486099999974	F	F	F

0.9066199999999967	0.6493441100000013	0.1557061199999978	F	F	F
0.9067392799999965	0.8498514899999989	0.1531868300000028	F	F	F
0.8070888900000028	0.4951267699999988	0.1978059899999991	F	F	F
0.8093987299999981	0.0473591499999984	0.3372582399999970	T	T	T
0.6094043399999975	0.0473165499999979	0.3372504000000021	T	T	T
0.4094455700000026	0.0473391700000008	0.3372460200000020	T	T	T
0.2094230300000035	0.0473077099999983	0.3372376200000033	T	T	T
0.0094286900000000	0.0473298000000000	0.3372436000000008	T	T	T
0.0094932900000018	0.5473821100000009	0.3372546900000017	T	T	T
0.2094064300000014	0.5473731700000002	0.3372536999999980	T	T	T
0.4093769199999997	0.5473390100000017	0.3372451999999981	T	T	T
0.6094008299999985	0.5473042300000017	0.3372288500000025	T	T	T
0.8094115800000026	0.5473504300000016	0.3372538200000008	T	T	T
0.7503636499999971	0.0285579399999989	0.3503111899999993	T	T	T
0.8076600600000035	0.1256491600000018	0.3328635800000015	T	T	T
0.5503276199999974	0.0285502799999975	0.3502600099999995	T	T	T
0.6077180500000026	0.1256135100000009	0.3328918300000012	T	T	T
0.3503852500000022	0.0285844499999968	0.3502846499999990	T	T	T
0.4077545299999983	0.1256507499999984	0.3328718699999982	T	T	T
0.1503592299999994	0.0286258000000004	0.3502951700000025	T	T	T
0.2077530099999976	0.1256056400000034	0.3328234499999994	T	T	T
0.9503950699999990	0.0286112200000019	0.3503182800000033	T	T	T
0.0077269900000019	0.1256225599999965	0.3328409300000033	T	T	T
0.9504473200000021	0.5285729699999990	0.3502838100000005	T	T	T
0.0077614200000014	0.6256923999999984	0.3328804599999984	T	T	T
0.1503304599999993	0.5286176799999964	0.3502835000000033	T	T	T
0.2077112400000019	0.6256960199999995	0.3328826300000003	T	T	T
0.3503421099999997	0.5286346399999999	0.3503155100000015	T	T	T
0.4077039900000017	0.6256249899999986	0.3328450799999985	T	T	T
0.5503520999999978	0.5286595399999996	0.3503155300000032	T	T	T
0.6077309699999986	0.6255807399999966	0.3328022199999978	T	T	T
0.7503452999999993	0.5286646500000032	0.3503031099999987	T	T	T
0.8077523600000021	0.6256479400000003	0.3328625999999986	T	T	T