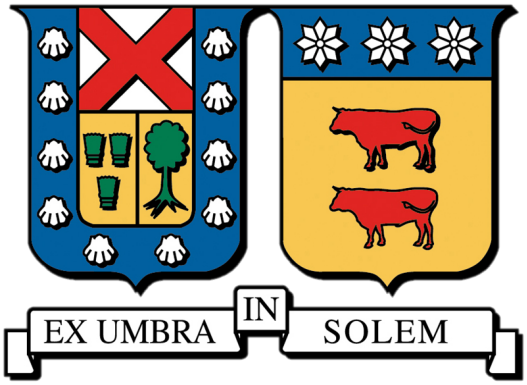
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN ALEATORIA DE MOLÉCULAS INHIBIDORAS EN SUPERFICIES AMORFAS DE ÓXIDOS METÁLICOS

DIEGO ALBERTO ROJAS SOTO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Guía: PhD. Tania Sandoval Salas
Co-referente: MSc. Lucas Lodeiro Moraga

JUNIO-2026

CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

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

Título del trabajo: Estudio de la adsorción aleatoria de moléculas inhibidoras en superficies amorfas de óxidos metálicos

Nombre del candidato(a): Diego Alberto Rojas Soto

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Química

Campus: San Joaquín **Departamento:** Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

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

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

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

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

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

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

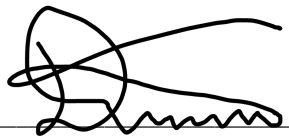
Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

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

Fecha: 22/10/2026 **Firma:** 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 22/10/2026 **Firma:** 

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

Resumen

Debido a la continua miniaturización en la industria de semiconductores, se exigen técnicas de manufactura cada vez más precisas. Como alternativa a la fotolitografía, el *area-selective atomic layer deposition* (AS-ALD) ha surgido como una técnica capaz de depositar material sobre superficies con control a nivel de ángstrom. La selectividad de este proceso se basa en el uso de moléculas inhibidoras pequeñas (SMIs) en zonas de no crecimiento para bloquear la adsorción de precursores. Las superficies involucradas pueden ser cristalinas, con un orden regular de sitios activos, o amorfas, que carecen de este orden y son más comunes en sistemas reales.

El empaquetamiento de inhibidores se ha estudiado previamente mediante simulaciones de adsorción secuencial aleatoria (RSA), aunque estos estudios se han limitado a superficies cristalinas. Por ende, el objetivo principal de este trabajo es evaluar el efecto de la amorfización de superficies de óxidos metálicos sobre la cobertura y densidad superficial de SMIs mediante simulaciones RSA.

Para ello, se generaron superficies amorfas a partir de una superficie cristalina hexagonal de Al_2O_3, desplazando aleatoriamente sus sitios activos mediante el parámetro desplazamiento permitido (DP). Se construyeron cinco superficies con valores de DP de 0.33, 0.67, 1.00, 1.33 y 1.67 Å, caracterizadas mediante teselación de Voronoi. Posteriormente, se realizaron simulaciones RSA usando representaciones bidimensionales de inhibidores: *toy models* circulares con radios entre 1 y 10 Å, y *footprints* de HAc, Hacac y Hthd, obteniéndose datos de cobertura y densidad superficial.

Los resultados muestran que, en algunos casos, la amorfización influye significativamente en el empaquetamiento de los SMIs. Para los *toy models* circulares, la cobertura y la densidad superficial dependen fuertemente del grado de amorfización a radios pequeños e intermedios, mientras que para radios mayores a 7 Å este efecto disminuye, tendiendo la cobertura a 50%. En el caso de los *footprints*, la geometría molecular influye de manera importante en el empaquetamiento, ya que las representaciones circulares no reproducen adecuadamente el comportamiento de las moléculas reales sobre superficies. Además, cada inhibidor responde de forma distinta a la amorfización: HAc presenta un máximo de cobertura y densidad superficial a DP 0.33 Å, con valores de 51.9% y 3.23 moléculas/nm^2, respectivamente, mientras que Hacac y Hthd muestran una baja dependencia del DP, con valores de 49.4% y 1.52 moléculas/nm^2, y 46.2% y 0.86 moléculas/nm^2, respectivamente.

Abstract

Due to the continuous miniaturization in the semiconductor industry, more precise manufacturing techniques are required. As an alternative to photolithography, area-selective atomic layer deposition (AS-ALD) has emerged as a technique capable of depositing material on surfaces with angstrom-level control. A key aspect of this technique is the use of small molecule inhibitors (SMIs) in non-growth areas to prevent precursor adsorption and enhance deposition selectivity. The surfaces where material is deposited can be classified as crystalline, which exhibit an ordered arrangement of active sites, or amorphous, which lack this order and are more common in real systems.

Inhibitor packing has been previously studied using random sequential adsorption (RSA) simulations, although these studies have been limited to crystalline surfaces. Therefore, the main objective of this work is to evaluate the effect of surface amorphization of metal oxides on the coverage and surface density of SMIs using RSA simulations.

To this end, amorphous surfaces were generated by randomly moving the active sites of a hexagonal crystalline Al_2O_3 surface, using the allowed displacement (DP) as a control parameter. Five amorphous surfaces with DP values of 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, and 1.67 Å were created and characterized through Voronoi tessellation. RSA simulations were performed using two-dimensional representations of inhibitors: circular toy models with radii between 1 and 10 Å and molecular footprints of real SMIs: HAc, Hacac, and Hthd. From these simulations, coverage and surface density data were obtained in order to evaluate the effect of surface amorphization.

The results show that, in some cases, surface amorphization significantly influences the coverage and surface density of SMIs. For circular toy models, coverage and surface density strongly depend on the degree of amorphization at small and intermediate radii, whereas for radii above 7 Å this effect decreases, with coverage approaching 50% and surface density tending to 0 molecules/nm^2. For footprints, molecular geometry plays an important role in packing, since circular representations do not adequately reproduce the behavior of real molecules on amorphous surfaces. In addition, each inhibitor responds differently to amorphization: HAc exhibits a maximum in coverage and surface density at a DP 0.33 Å, with values of 51.9% and 3.23 molecules/nm^2, respectively, whereas Hacac and Hthd show weak dependence on DP, with coverage and surface density values of 49.4% and 1.52 molecules/nm^2, and 46.2% and 0.86 molecules/nm^2, respectively.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis papás por siempre apoyarme, estar para mí, por nunca dejar que me falte nada en mi vida, por darme el privilegio de siempre tener estudios, un techo y un plato de comida cada día sin falta. Al resto de mi familia que también siempre han sido un apoyo.

A mi princesa, Verónica Goitia, el amor de mi vida, que en estos años se ha convertido en mi persona favorita, que siempre ha estado a mi lado apoyándome, aconsejándome y cuidándome, y más importante aún, me enseñó lo lindo que es el amor.

A la Catita por ser la mejor amiga que me ha dado la vida, por tantos lindos recuerdos que tenemos juntos y por acompañarme hasta en los momentos más complicados. A todo "Valpo" por ser amigos tan bacanes, que a pesar de que nunca logramos ponernos de acuerdo para algún plan, la pasamos muy bien juntos.

A las gemelas, Fefa y Dani, y a la Mimi, amistades muy lindas que me llevo de la U, que siempre estuvieron dispuestas a escucharme y aconsejarme, y que siempre estuvieron ahí cuando más lo necesité. También al resto de amigos/as que hice a lo largo de esta etapa, que fueron muy importantes para mí.

A mis cachorros, Simba y Jack, que cada vez que llego a la casa son los más felices y se vuelven locos de la emoción. A la pelusa, que a pesar de mirarme con desprecio, se que en el fondo me quiere.

A mi psicóloga Javiera, que me ha ayudado mucho a entenderme y crecer como persona, sin duda ha sido una persona muy importante para mí.

A mis amigos del colegio "49", que si bien no nos vemos muy seguido, siempre la pasamos bien juntos, ya sea conectándonos por discord a jugar o juntándonos un día random porque sí.

A mi profesora guía, Tania Sandoval, que me ha dado su confianza para trabajar en su equipo, por darme la oportunidad de ser su ayudante y por enseñarme tantas cosas a lo largo de la carrera. A Lucas Lodeiro, que fue un gran apoyo en el desarrollo de mi memoria. También al resto del equipo NanoLab por ser un gran grupo de trabajo.

Tabla de Contenidos

1 Introducción **1**

1.1 El transistor y ley de Moore . . . 1
1.2 Técnicas de manufactura . . . 2
1.2.1 Fotolitografía . . . 2
1.2.2 *Area-selective atomic layer deposition* . . . 3
1.3 Inhibidores . . . 4
1.4 Tipos de superficies . . . 5
1.4.1 Superficies cristalinas . . . 5
1.4.2 Superficies amorfas . . . 6

2 Objetivos y Alcances **7**

2.1 Objetivo General . . . 7
2.2 Objetivos Específicos . . . 7

3 Marco Teórico **8**

3.1 Adsorción . . . 8
3.2 Superficies de óxidos metálicos . . . 9
3.3 Representación de moléculas inhibidoras . . . 10
3.3.1 *Toy Models* . . . 10
3.3.2 *Footprints* . . . 10
3.4 Simulaciones *random sequential adsorption* (RSA) . . . 11
3.5 Condiciones de borde . . . 12
3.6 Descriptores . . . 13
3.6.1 Cobertura . . . 13
3.6.2 Densidad superficial . . . 14
3.7 Herramientas de análisis . . . 14
3.7.1 Teselación de Voronoi . . . 14
3.7.2 Análisis *gap size* . . . 15

4 Estado del arte **16**

5 Metodología **20**

5.1 Construcción y caracterización de superficies amorfas 20

5.2 Generación de *toy models* y *footprints* 22

5.3 Simulaciones RSA y análisis 23

5.3.1 Simulaciones RSA con *toy models* circulares 24

5.3.2 Simulaciones RSA con *footprints* de moléculas inhibidoras 24

6 Resultados y Análisis **25**

6.1 Construcción de celdas amorfas 25

6.2 Validación de celdas amorfas 25

6.3 Análisis del desplazamiento permitido 27

6.4 Simulaciones RSA con *toy models* circulares 29

6.5 Sitios anómalos 31

6.6 Simulaciones RSA con *footprints* de moléculas inhibidoras 32

6.6.1 HAc 33

6.6.2 Hacac 33

6.6.3 Hthd 34

6.6.4 Tendencias generales 35

7 Conclusiones y Recomendaciones **36**

Referencias **38**

A Módulo del desplazamiento **I**

B Inhibidores utilizados en las simulaciones RSA **II**

C Datos de la validación de celdas amorfas **III**

D Datos del análisis del desplazamiento permitido **V**

E Detalle de regiones de interés en cobertura y densidad superficial del RSA con *toy models* circulares **VII**

Lista de Tablas

5.1 Área y radio del círculo asociado a cada molécula. 24

6.1 Relación de radios particulares con valores múltiplos de la constante de red "a". . . 31

B.1 Inhibidores usados en simulaciones RSA. II

C.1 Datos de la validación asociados al área. III
C.2 Datos de la validación asociados al perímetro. III
C.3 Datos de la validación asociados al ratio perímetro^2/área. IV
C.4 Datos de la validación asociados a la cantidad de vértices. IV

D.1 Datos del análisis del DP asociados al área. V
D.2 Datos del análisis del DP asociados al perímetro. V
D.3 Datos del análisis del DP asociados al ratio perímetro^2/área. VI
D.4 Datos del análisis del DP asociados a la cantidad de vértices. VI
D.5 Cantidad de figuras en distintas superficies amorfas. VI

Lista de Figuras

1.1 Evolución histórica y proyecciones del número de transistores por chip según la Ley de Moore [2]. 1
1.2 Descripción del proceso fotolitográfico para fotorresistores positivo y negativo, adaptado de referencia [4]. 2
1.3 Representación del proceso de ALD para la deposición de Al_2O_3, mostrando la adsorción secuencial del trimetilaluminio y agua, con etapas de purga intermedias [6]. 3
1.4 Paso a paso de un proceso de AS-ALD de tipo ABC, adaptado de referencia [7]. . . 4
1.5 Moléculas inhibidoras (a) SAMs [7], (b) y (c) SMIs, ácido acético y acetilacetona, respectivamente [10]. 5
1.6 Representación de una superficie hexagonal de Al_2O_3 (0001) [12]. 6

3.1 Adsorción del Hacac en una superficie parcialmente hidroxilada de Al_2O_3 (0001) [8]. 9
3.2 Construcción del *footprint* de la anilina sobre Ru (0001): (a) molécula adsorbida, (b) proyección con radios de van der Waals y (c) visualización 2D resultante [20]. . . 10
3.3 Metodología de la random sequential adsorption (RSA), adaptada de referencia [8]. 11
3.4 Esquema de (a) condiciones de pared, (b) condiciones abiertas y (c) condiciones de borde periódico [8]. 13
3.5 Teselación de Voronoi de una superficie (a) cristalina y (b) amorfa. 14
3.6 Esquema del proceso de elección de la menor distancia hasta un inhibidor [8]. 15

4.1 Análisis de (a) condiciones de borde y (b) ángulo de paso de la rotación para el Hacac sobre una superficie de Al_2O_3 [8]. 17
4.2 Resultados de cobertura y densidad de superficie de las simulaciones RSA realizadas para inhibidores circulares [8]. 18
4.3 Visualizaciones de las simulaciones RSA que muestran el empaquetamiento de los inhibidores (a) HAc, (b) Hacac y (c) Hthd sobre una superficie de Al_2O_3 [10]. 18

4.4 Resultados de simulaciones RSA respecto a (a) cobertura y (b) densidad superficial. (c) Desempeño de los inhibidores en el bloqueo de precursores según estudios experimentales [10]. 19

5.1 Representación de dos sitios activos, mostrando (a) la constante de red, el radio iónico del Al^{3+} y (b) el máximo desplazamiento permitido. 21

6.1 Comparación de (a) áreas (b) perímetros (c) ratios Perímetro^2/Área y (d) cantidad de vértices entre las celdas pequeñas y la celda grande, donde las barras de error corresponden a las desviaciones estándar. 26
6.2 Propiedades geométricas promedio y desviaciones estándar (barras de error) de la teselación de Voronoi en función del DP en una celda de 120×120 sitios: (a) áreas (b) perímetros (c) ratios P^2/A y (d) cantidad de vértices. 27
6.3 Porcentaje de (a) hexágonos, (b) pentágonos y heptágonos para superficies con distinto DP. 28
6.4 Visualización de la teselación de Voronoi de una parte de una celda amorfa con DP 1.67 Å, donde se observa en azul, verde y rosado los sitios con pentágonos, hexágonos y heptágonos, respectivamente. Se observa, además, que los sitios con 5 y 7 vértices se generan de manera espacialmente correlacionada en forma de islas. 29
6.5 Resultados de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del radio del inhibidor circular, para superficies cristalinas y amorfas. 30
6.6 Análisis del comportamiento de sitios anómalos en función del radio para una superficie con DP de 1.67 Å: (a) porcentaje de sitios inhibidos y (b) *gap size* promedio. 31
6.7 *Footprints* de las moléculas (a) HAc, (b) Hacac y (c) Hthd, comparados con un círculo de área equivalente, mostrado en rojo en cada caso 32
6.8 Gráficos de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del grado de amorfización de la superficie para dos representaciones del inhibidor HAc. 33
6.9 Gráficos de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del grado de amorfización de la superficie para dos representaciones del inhibidor Hacac. 34
6.10 Gráficos de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del grado de amorfización de la superficie para dos representaciones del inhibidor Hthd. 35

E.1 Gráfico de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del desplazamiento permitido, con acercamiento en el radio 2.26 Å. VII
E.2 Gráfico de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del desplazamiento permitido, con acercamiento en el radio 3.22 Å. VIII

E.3 Gráfico de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del desplazamiento permitido, con acercamiento en el radio 4.17 Å. VIII

Nomenclatura

Símbolo	Significado, unidades
A_i	Área de un inhibidor i, nm^2/molécula
A_s	Área total de la superficie, nm^2/molécula
C_{red}	Constante de red, Å
R_{gap}	Distancia de un sitio al inhibidor más cercano, Å
N	Cantidad de inhibidores, moléculas
r	Módulo del desplazamiento, Å
r_i	Radio de van der Waals o radio iónico, asociados al sitio superficial o metal i, Å
x_i	Coordenada x del sitio i previo al desplazamiento, Å
x'_i	Coordenada x del sitio i posterior al desplazamiento, Å
y_i	Coordenada y del sitio i previo al desplazamiento, Å
y'_i	Coordenada y del sitio i posterior al desplazamiento, Å
α	Ángulo del desplazamiento, $^\circ$
Γ	Densidad superficial, moléculas/nm^2
θ	Cobertura, %
ω_1	Numero aleatorio de distribución constante entre 0 y 1 asociado al radio del desplazamiento, -
ω_2	Numero aleatorio de distribución constante entre 0 y 1 asociado al ángulo del desplazamiento, -

Siglas	Significado
ALD	Deposición por capas atómicas, del inglés *Atomic layer deposition*
AS-ALD	Deposición selectiva por capas atómicas, del inglés *Area-selective atomic layer deposition*
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad, del inglés *Density functional theory*
DP	Desplazamiento permitido
GA	Área de crecimiento, del inglés *Growth area*
IC	Circuito integrado, del inglés *Integrated circuit*
MDP	Máximo desplazamiento permitido
NGA	Área de no crecimiento, del inglés *Non-Growth area*
PBC	Condiciones de borde periódico, del inglés *Periodic boundary conditions*
RSA	Adsorción secuencial aleatoria, del inglés *Random sequential adsorption*
SAM	Monocapas autoensambladas, del inglés *Self-assembled monolayers*
SMI	Molécula inhibidora pequeña, del inglés *Small molecule inhibitor*
UV	Ultravioleta

Símbolo	Significado
Al_2O_3	Óxido de aluminio
$Al(CH_3)_3$	Trimetilaluminio
Ar	Argón
H_2O	Agua
HAc	Ácido acético / Ácido etanoico
Hacac	Acetilacetona / pentano-2,4-diona
Hthd	2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona
N_2	Nitrógeno molecular

Capítulo 1

Introducción

1.1 El transistor y ley de Moore

La invención del transistor en 1947 y el desarrollo de los circuitos integrados (IC por sus siglas en inglés) en 1958 han generado una gran mejora en la industria de la tecnología y la computación. Han aportado considerablemente al desarrollo de computadoras personales, del internet e incluso de las inteligencias artificiales, lo que ha tenido un impacto a nivel global en la sociedad [1].

Con el avance sostenido de la tecnología, se requieren cada vez más transistores en los IC. Bajo este contexto, Gordon Moore estableció en la década de los 70 que cada dos años se duplica el número de transistores en circuitos integrados, enunciado conocido como la ley de Moore [2]. Como se muestra en la Figura 1.1, esta tendencia ha descrito históricamente el crecimiento del número de transistores por chip.

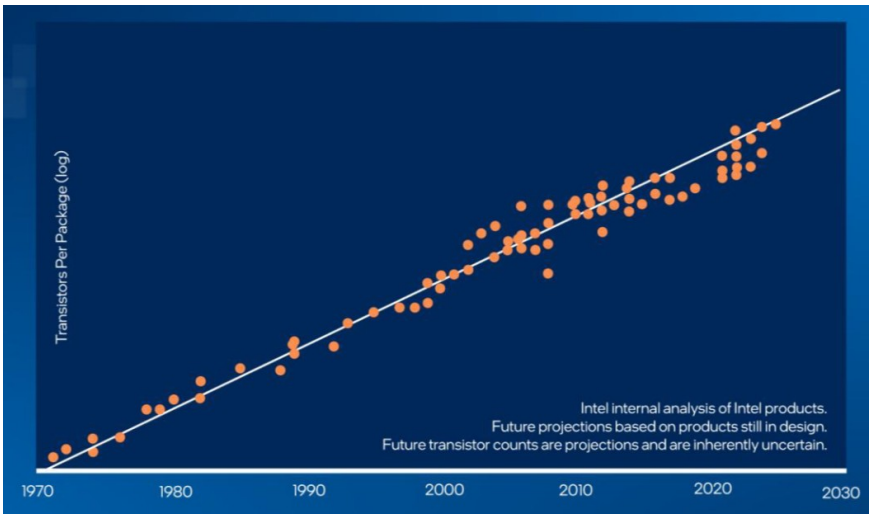


Figura 1.1: Evolución histórica y proyecciones del número de transistores por chip según la Ley de Moore [2].

Este constante aumento del número de transistores plantea un problema de espacio, dado que las dimensiones externas de los dispositivos electrónicos se mantienen prácticamente constantes. Una de las soluciones a esta problemática ha sido la continua miniaturización de los transistores. Sin embargo, al llevar las escalas a tamaños nanométricos, las tecnologías de manufactura actuales, como la fotolitografía, podrían verse comprometidas por limitaciones físicas, lo que dificulta la producción de dispositivos extremadamente pequeños [1].

1.2 Técnicas de manufactura

1.2.1 Fotolitografía

La fotolitografía es el método más maduro y dominante para la nanofabricación en la industria de semiconductores. El proceso consiste en recubrir el sustrato (o capa por modificar) con un fotorresistor, exponer la superficie a radiación UV a través de una máscara con el patrón requerido, de forma que se solubilice y se retire la parte del fotorresistor que fue expuesta a la luz (resistor positivo) o la parte que no fue expuesta (resistor negativo), tal como se muestra en la Figura 1.2. Finalmente, ocurre una etapa de *etching*, donde se transmite el patrón al sustrato, y luego se retira el fotorresistor restante, obteniendose el patrón requerido [3].

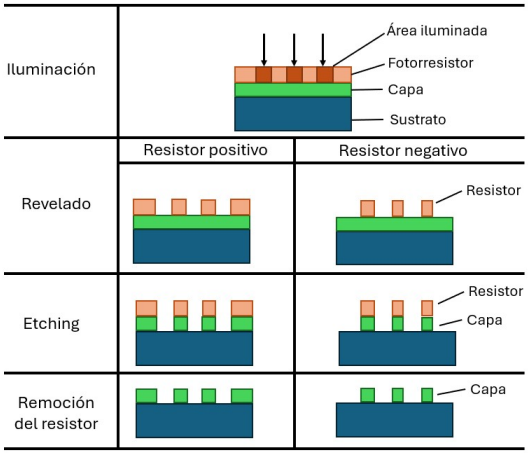


Figura 1.2: Descripción del proceso fotolitográfico para fotorresistores positivo y negativo, adaptado de referencia [4].

Existen distintos tipos de fotolitografía, entre ellas la de contacto y la de proximidad, que fueron los primeros métodos demostrados y que se siguen utilizando en la actualidad, sin embargo, ofrecen una baja resolución, del orden de 1 μm. Posteriormente, se lograron mejoras en la resolución mediante el uso de herramientas más avanzadas, lo que condujo a la fotolitografía por proyección, donde se emplean lentes para enfocar los patrones a áreas menores. Este método alcanza una

resolución del orden de las decenas de nanómetros. No obstante, el uso de métodos más avanzados implica costos operativos mayores en comparación con las alternativas [3].

1.2.2 *Area-selective atomic layer deposition*

Dada la necesidad de una técnica de manufactura de mayor precisión en la industria de semiconductores, surge la técnica *atomic layer deposition* (ALD), la cual es capaz de depositar finas capas de diversos materiales. La precisión de esta técnica es a nivel atómico, ya que controla el espesor a nivel de ángstrom [5].

Esta técnica consiste en pulsos secuenciales de precursores y co-reactantes gaseosos que reaccionan con la superficie, para así formar una capa de un material deseado. Las interacciones de los precursores y co-reactantes con la superficie son llamadas "semirreacciones". En la primera semirreacción se da un pulso de la molécula precursora en una cámara al vacío el suficiente tiempo para que reaccione con la superficie y alcance su saturación, luego la cámara se purga utilizando un gas inerte (comúnmente Ar o N_2) con la finalidad de retirar los precursores que no reaccionaron o subproductos formados. Luego, se repite este proceso de pulso-purga para el respectivo co-reactante, completando el ciclo del ALD y formando una monocapa del material deseado. Se repite este ciclo las veces necesarias para alcanzar el espesor deseado del material depositado [5].

La Figura 1.3 muestra un ejemplo de un ciclo ALD, utilizando $Al(CH_3)_3$ como precursor y H_2O como co-reactante:

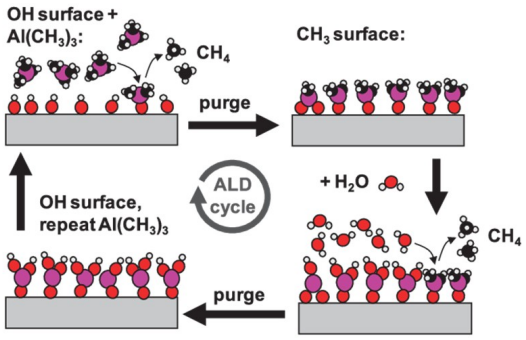


Figura 1.3: Representación del proceso de ALD para la deposición de Al_2O_3, mostrando la adsorción secuencial del trimetilaluminio y agua, con etapas de purga intermedias [6].

Sin embargo, el hecho de crear capas de espesor controlado a nivel de ángstrom no es suficiente para competir con las técnicas actuales, puesto que el ALD genera una deposición uniforme en toda la superficie, sin poder controlar la distribución lateral de las moléculas, por lo que no se pueden formar patrones deseados como en la fotolitografía. Es por esto que surge el *area-selective atomic layer deposition* (AS-ALD), una técnica que divide la superficie en un área de crecimiento y un área de no crecimiento, aprovechando las diferencias químicas de las superficies, lo que permite la

deposición de material únicamente en las zonas de crecimiento y logrando así los patrones deseados [7].

Para lograr esta deposición selectiva, la técnica AS-ALD añade un paso extra en el comienzo del proceso de formación de monocapas, obteniéndose así un proceso del tipo ABC, de tres pasos. La Figura 1.4 muestra el proceso de AS-ALD paso por paso. En el nuevo paso A, se dosifican moléculas inhibidoras que se adsorben a la zona de no crecimiento, impidiendo que precursores y co-reactantes reaccionen sobre dicha superficie. El paso B y C corresponden al proceso de pulso-purga descrito anteriormente, dosificando el precursor y co-reactante, respectivamente [8].

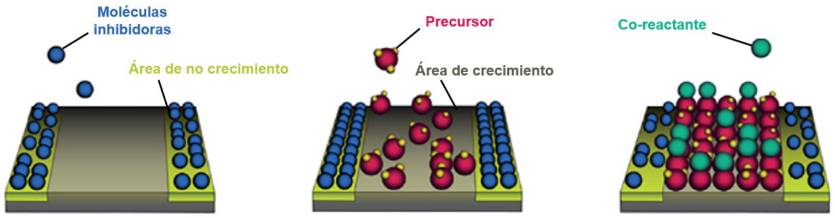
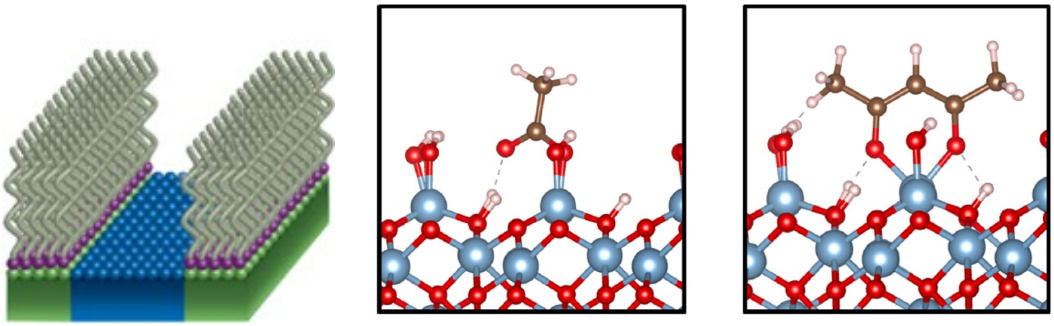


Figura 1.4: Paso a paso de un proceso de AS-ALD de tipo ABC, adaptado de referencia [7].

1.3 Inhibidores

La clave del funcionamiento del AS-ALD radica en el uso de inhibidores, quienes "desactivan" las áreas de no crecimiento. Existen dos principales tipos de inhibidores. Uno de ellos son las *self-assembled monolayers* (SAMs), que son conformadas por moléculas anfifílicas con cadenas largas de carbono. La desactivación de áreas específicas se realiza sumergiendo la superficie en una solución donde se forman las SAMs, donde el extremo hidrofílico se ancla a dicha superficie y el grupo hidrofóbico impide la adsorción de los precursores (ver Figura 1.5 a) [9]. Si bien las SAMs son efectivas en la inhibición de la adsorción de precursores, el carácter en fase vapor del AS-ALD a escala industrial imposibilita el uso de inhibidores en solución de manera efectiva [8].

Los *small molecule inhibitors* (SMIs) se plantean como una alternativa a las SAMs, pues son moléculas inhibidoras pequeñas y volátiles que pueden ser dosificadas en fase vapor durante el proceso de AS-ALD en las zonas de no crecimiento, bloqueando la adsorción de precursores en dichas áreas. Los SMIs son considerados como una alternativa atractiva debido a que su uso es compatible con el proceso industrial [8]. Las Figuras 1.5 b y c muestran la adsorción de dos SMIs: ácido acético y acetilacetona, respectivamente.



(a) (b) (c)

Figura 1.5: Moléculas inhibidoras (a) SAMs [7], (b) y (c) SMIs, ácido acético y acetilacetona, respectivamente [10].

La capacidad de inhibir de estos se mide con distintos descriptores (ver Sección 3.6), entre ellos, está la fracción del área que logran cubrir en la superficie, es decir, la cobertura. Mientras más cobertura tenga un inhibidor, usualmente tendrá una mayor capacidad para bloquear la adsorción de precursores [7].

1.4 Tipos de superficies

1.4.1 Superficies cristalinas

La forma en la que los átomos se organizan en los sólidos define como interactúan entre sí y por tanto las propiedades de estos. Idealmente, estos sólidos muestran una estructura cristalina, la cual se puede dividir en diversos planos o superficies, dependiendo del corte que se le realice a la estructura. Estas superficies poseen un orden global establecido en sus sitios activos (átomos o conjunto de átomos con mayor reactividad, donde se pueden adsorber moléculas), con un patrón que se repite periódicamente [11].

Un ejemplo de superficie cristalina es la que adopta el óxido de aluminio (Al_2O_3), que sigue un patrón hexagonal en sus sitios activos en el plano (0001). La Figura 1.6 presenta un ejemplo de esta superficie, siendo los puntos negros los sitios activos [12].

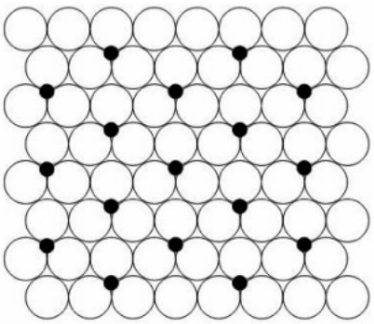


Figura 1.6: Representación de una superficie hexagonal de Al_2O_3 (0001) [12].

1.4.2 Superficies amorfas

En condiciones reales, las superficies pueden presentar deformaciones o desórdenes estructurales, de modo que los sitios activos dejan de exhibir un orden perfecto, originando las superficies amorfas [13]. Estas, a diferencia de las anteriores, poseen orden a corto alcance, pero carecen de orden a nivel global. Estas superficies presentan diferencias en distintas propiedades en comparación con la contraparte cristalina [14]. Estas diferencias podrían influir en la forma en que se organizan los SMIs en la superficie y, por tanto, en la cobertura máxima que pueden alcanzar.

En la actualidad, la manera de estudiar la cobertura de inhibidores en superficies grandes se realiza mediante simulaciones de deposición secuencial aleatoria o RSA por sus siglas en inglés (ver Sección 3.4) [8, 10].

Sin embargo, estos estudios RSA se han realizado únicamente para superficies cristalinas. Considerando que, en la práctica, no todas las superficies donde se depositan materiales son cristalinas, es interesante plantear este tipo de estudios para las superficies amorfas, con el fin de evaluar cómo afecta la amorfización de la superficie en la cobertura de inhibidores.

Capítulo 2

Objetivos y Alcances

2.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la amorfización de las superficies de óxidos metálicos en la cobertura y densidad superficial de SMIs utilizando simulaciones RSA.

2.2 Objetivos Específicos

i. Construir superficies con distintos grados de amorfización, caracterizándolas mediante teselaciones de Voronoi.

ii. Realizar simulaciones RSA obteniendo datos de cobertura y densidad superficial para distintos *toy models* y *footprints* de moléculas inhibidoras.

iii. Comparar la cobertura y densidad superficial de los inhibidores entre superficies cristalinas y amorfas.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1 Adsorción

La adsorción es un proceso que ocurre entre dos fases, donde átomos o moléculas, denominados adsorbato, se acumulan en la superficie de un sólido, formándose así una fase adsorbida, cuya cantidad depende tanto de la naturaleza de la superficie, de la especie que se adsorbe y de las condiciones de operación [15]. Según la naturaleza de la unión entre la superficie y el adsorbato, existen dos mecanismos de adsorción: la fisisorción y la quimisorción [16].

La fisisorción se caracteriza porque las fuerzas involucradas en las interacciones son intermoleculares, como las fuerzas de van der Waals. Por lo tanto, en este tipo de adsorción no hay reordenamiento de orbitales ni formación o ruptura de enlaces químicos. Por otro lado, en la quimisorción se forman enlaces químicos, por lo que generalmente esta interacción es considerablemente más fuerte que la fisisorción [16].

Si bien, en este trabajo se estudiará la adsorción de tres moléculas inhibidoras, a modo de ejemplo se muestra el mecanismo de adsorción de la acetilacetona (Hacac) sobre una superficie de óxido de aluminio (Al_2O_3). En este caso, la molécula reacciona con grupos hidroxilo superficiales y se quimisorbe sobre la superficie, formando enlaces con átomos de aluminio a través de sus oxígenos y liberando agua como subproducto (Figura 3.1). De esta forma, se pasiva la superficie en las zonas de no crecimiento, es decir, se evita la posibilidad de adsorción de precursores y por tanto, la formación de nuevas capas en el proceso de AS-ALD [17].

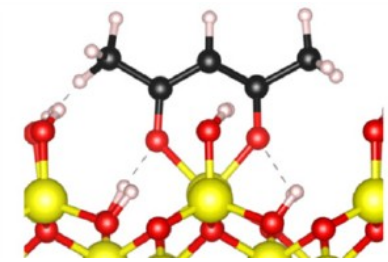


Figura 3.1: Adsorción del Hacac en una superficie parcialmente hidroxilada de Al_2O_3 (0001) [8].

3.2 Superficies de óxidos metálicos

Los óxidos metálicos, en general, poseen superficies hidroxiladas que permiten controlar la nucleación y la selectividad en técnicas capa por capa como el AS-ALD. Estas superficies se describen como redes con una estructura M−O−M (siendo M algún metal), y poseen terminaciones M−OH que permite el anclaje de precursores, donde el grupo −OH tiene una mayor reactividad, por lo que predomina en los mecanismos de adsorción en la superficie [18].

En la manufactura de semiconductores se utilizan diversas superficies de óxidos metálicos, sin embargo, para efectos de este trabajo se utilizará la superficie $\alpha-Al_2O_3$ (0001) como objeto de estudio, ya que es la fase más estable del óxido de aluminio y, además, es ampliamente utilizada en la producción de IC. Esta superficie presenta una simetría hexagonal y tiene una constante de red de 4.74 Å, dicha constante corresponde a la separación entre dos sitios de la superficie. Esta configuración de la superficie se obtiene mediante cálculos teóricos usando la teoría funcional de densidad (DFT por sus siglas en inglés), un método computacional que se basa en encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger [8].

Durante el proceso de AS-ALD, la superficie se divide en dos zonas: de crecimiento (GA) y de no crecimiento (NGA), las cuales se diferencian por la química de sus terminaciones. En la GA predominan los sitios reactivos no inhibidos, como los grupos −OH [8]. La diferencia de la cantidad de material depositado en el área de crecimiento respecto a la cantidad depositada en el área de no crecimiento se denomina selectividad, y corresponde a un indicador de efectividad del proceso [7].

Según Mackus et al. (2019) [7], la selectividad se calcula como:

$$selectividad = \frac{\theta_{GA} - \theta_{NGA}}{\theta_{GA} + \theta_{NGA}} \tag{3.1}$$

Donde θ_{GA} y θ_{NGA} es la cantidad de material presente después de la deposición en la zona de crecimiento y no crecimiento, respectivamente.

3.3 Representación de moléculas inhibidoras

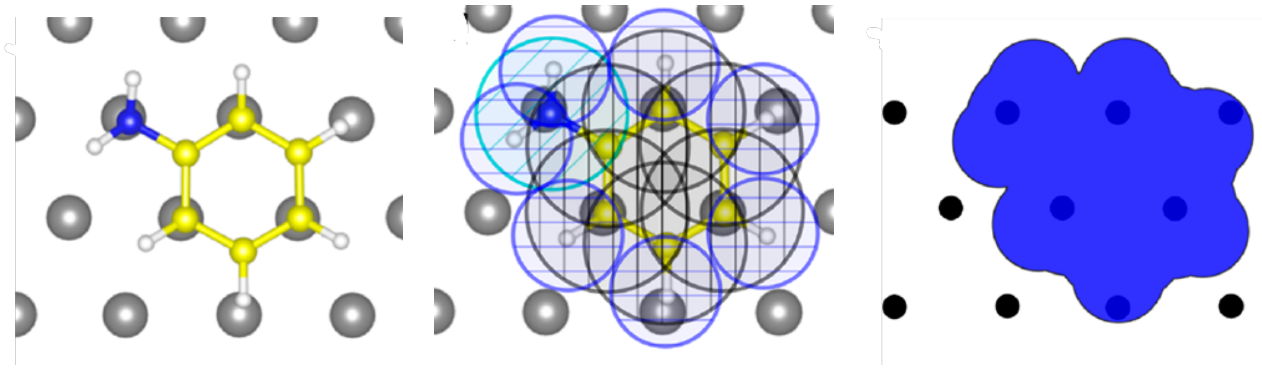
Para representar en 2 dimensiones las moléculas inhibidoras, se presentan dos alternativas: una más simple, basada en *toy models* circulares, y otra más detallada mediante *footprints*.

3.3.1 *Toy Models*

Un *toy model* es un modelo científico extremadamente simplificado y altamente idealizado, utilizado para comprender un fenómeno complejo. Los *toy models* no deben estrictamente estar asociados al mundo real ni reproducir la total complejidad del sistema, sino que buscan ofrecer una representación mínima, la cual permita razonar y hacer inferencias del fenómeno real detrás de la simplificación [19]. Por lo tanto, las visualizaciones 2D de SMIs pueden aproximarse mediante figuras geométricas simples, pero para efectos de este trabajo, los inhibidores se representan con círculos, por su simplicidad.

3.3.2 *Footprints*

Los *footprints* son visualizaciones en 2D de una molécula adsorbida, desde una vista superior perpendicular a la superficie. La geometría de adsorción (orientación y ángulo) se determina mediante cálculos DFT en la superficie específica, y a partir de esta geometría se construyen los *footprints*. Para esto, se proyectan los átomos sobre el plano y se traza el contorno de cada uno con su radio de van der Waals, ya que este aproxima el espacio efectivamente ocupado por el átomo, de esta manera se estima el área efectiva ocupada por la molécula [20]. En la Figura 3.2 se muestra la construcción del *footprint* de la molécula de anilina, sobre una superficie de Ru(0001).



(a) (b) (c)

Figura 3.2: Construcción del *footprint* de la anilina sobre Ru (0001): (a) molécula adsorbida, (b) proyección con radios de van der Waals y (c) visualización 2D resultante [20].

3.4 Simulaciones *random sequential adsorption* (RSA)

La adsorción aleatoria secuencial o RSA por sus siglas en inglés, es uno de los modelos más eficientes usados para la investigación sobre la adsorción de moléculas y partículas. Es un modelo estocástico, dado que en su procedimiento se seleccionan sitios activos y ángulos de colocación al azar [21].

El procedimiento del RSA se encuentra descrito en la Figura 3.3, donde se selecciona la representación de una molécula inhibidora en 2D (ya sea *toy model* o *footprint*) y se elige un sitio de la superficie de manera aleatoria. La molécula es colocada temporalmente en esta posición, y en caso de que no haya solapamiento con alguna otra molécula en la superficie, se coloca permanentemente. Si se solapa con otra, la molécula se rota con un ángulo determinado hasta que no se detecte un solapamiento. Si realiza una rotación de 360° y no se evita el solapamiento, la molécula es removida del sitio y empieza nuevamente el procedimiento en otro sitio aleatorio. Este procedimiento se repite hasta que todos los sitios fueron probados y se alcanza el estado de saturación [8].

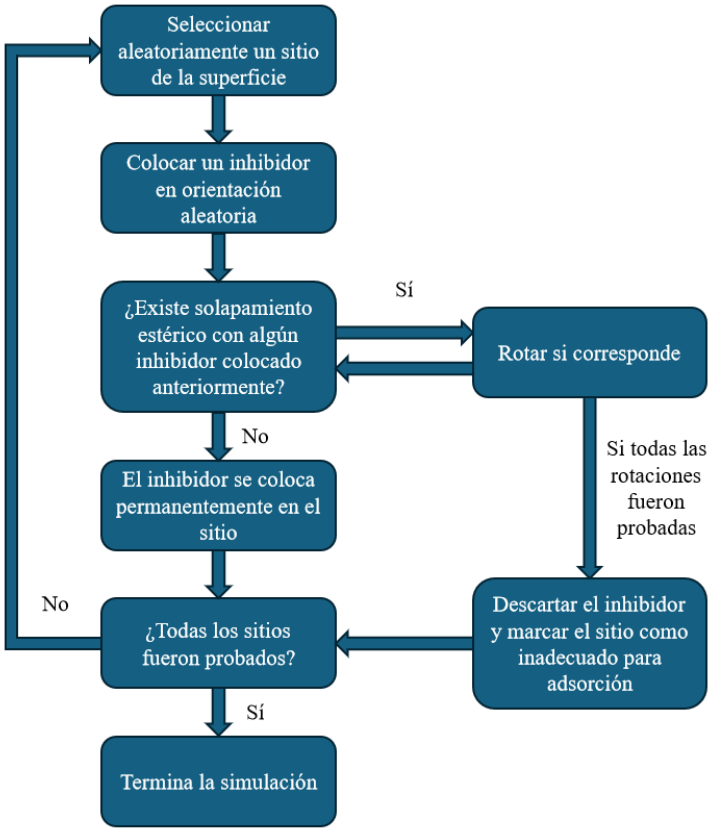


Figura 3.3: Metodología de la random sequential adsorption (RSA), adaptada de referencia [8].

El estado de saturación o *jamming limit* es el que se alcanza cuando ninguna molécula puede ser agregada sin que haya superposición. En este estado existen espacios que sólo se pueden colocar moléculas más pequeñas o la misma molécula en una conformación más compacta [8].

Para estas simulaciones RSA se realizan dos principales supuestos, (i) no hay interacciones intermoleculares entre las moléculas adsorbidas a excepción de solapamiento estérico, y (ii) las moléculas no se desorben de la superficie [8].

3.5 Condiciones de borde

Dentro de las simulaciones RSA, las condiciones de borde alteran significativamente la manera de empacar los inhibidores, afectando directamente a los resultados de las simulaciones [22].

Según Cieśla & Ziff (2018) [22] existen tres condiciones de borde (ver Figura 3.4):

a. Condiciones de pared, donde las moléculas están restringidas a un área determinada, teniendo que estar dentro de esta en su totalidad.

b. Condiciones abiertas, donde el borde no existe, por lo que se considera cualquier molécula cuyo centro esté en un sitio activo, sin importar que parte de la molécula se encuentre fuera del sistema.

c. Condiciones de borde periódico, o PBC por sus siglas en inglés, en donde los bordes se "conectan", es decir, las moléculas colocadas en un lado reingresan por el opuesto, obteniéndose una superficie que se puede aproximar a un sistema infinito que minimiza los efectos de borde.

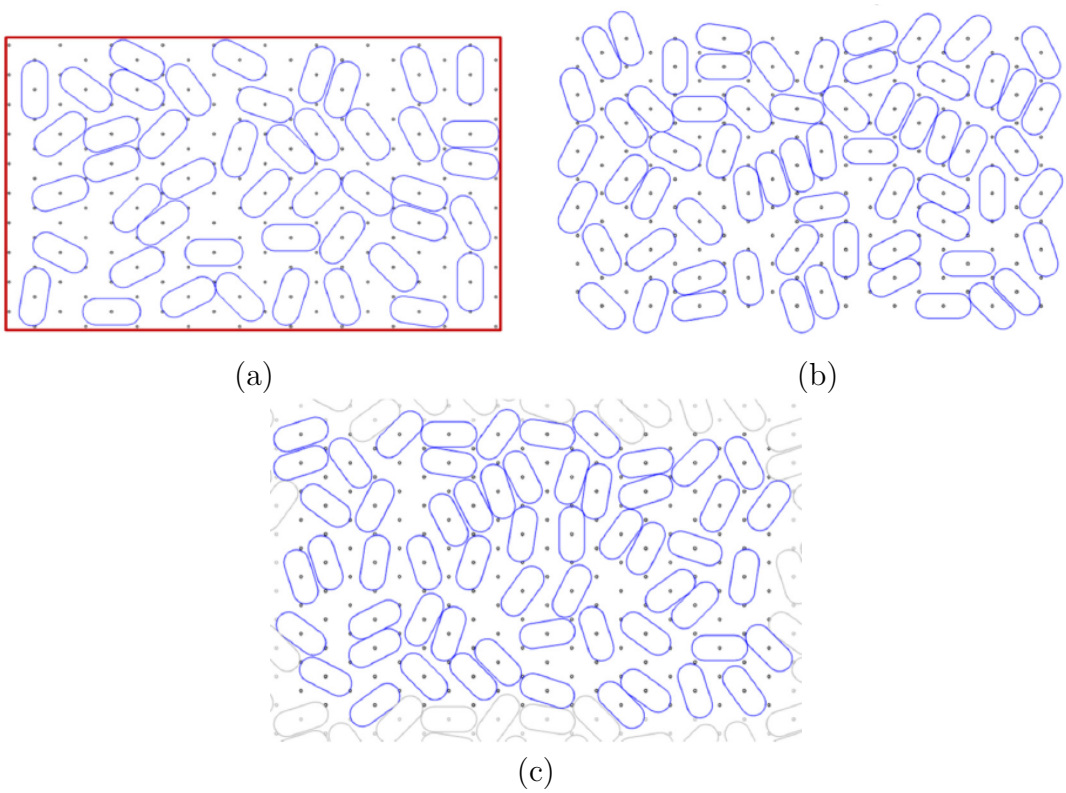


Figura 3.4: Esquema de (a) condiciones de pared, (b) condiciones abiertas y (c) condiciones de borde periódico [8].

3.6 Descriptores

La efectividad de un inhibidor en simulaciones RSA puede evaluarse a partir del empaquetamiento de las moléculas sobre la superficie. Para esto, se utilizan dos descriptores: cobertura y densidad superficial.

3.6.1 Cobertura

La cobertura de un inhibidor corresponde a la fracción de la superficie cubierta por inhibidores y se calcula mediante la siguiente ecuación [8]:

$$\theta = \frac{A_i \cdot N}{A_S} \cdot 100\% \tag{3.2}$$

Donde θ es la cobertura (%), A_i es el área del inhibidor (nm^2/molécula), N es el número total de inhibidores colocados (moléculas), y A_S es el área total de la superficie (nm^2/molécula). Según la bibliografía, los valores de cobertura de inhibidores en superficies cristalinas rondan el 50% aproximadamente [10].

3.6.2 Densidad superficial

La densidad superficial (Γ) de un inhibidor corresponde a la cantidad de inhibidores por unidad de área y se calcula mediante la siguiente ecuación [8]:

$$\Gamma = \frac{N}{A_S} \tag{3.3}$$

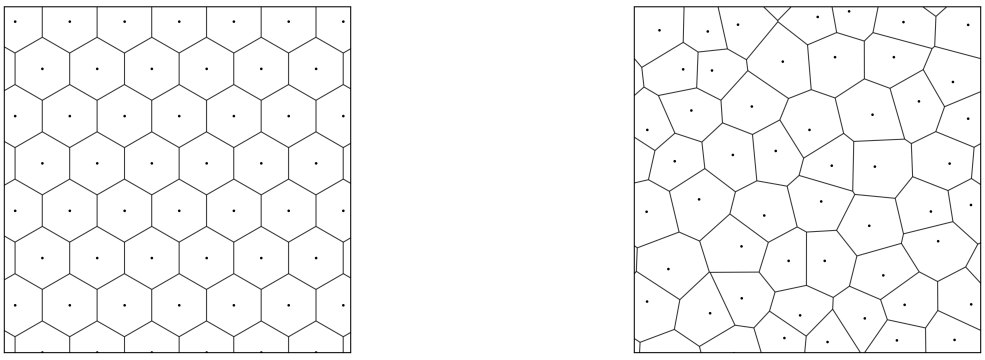
De esta forma, se puede observar que la densidad superficial es proporcional a la cantidad de inhibidores adsorbidos.

3.7 Herramientas de análisis

Para analizar la geometría de las superficies, la distribución de espacios libres y los sitios no inhibidos, se utilizan las herramientas: teselación de Voronoi y análisis *gap size*.

3.7.1 Teselación de Voronoi

La teselación de Voronoi divide el plano en celdas alrededor de cada sitio activo, de modo que cada celda contiene los puntos más cercanos a él, lo que permite visualizar y analizar las interfaces geométricas formadas [23]. Permite asociar cada sitio activo a una celda de Voronoi, de forma que se puede estudiar su área, perímetro, número de vértices y ratio perímetro^2/área, y así analizar los cambios ocurridos al amorfizar las superficies. La Figura 3.5 muestra la diferencia entre las teselaciones de superficies cristalinas y amorfas, evidenciándose un cambio en la morfología de las celdas.



(a) (b)

Figura 3.5: Teselación de Voronoi de una superficie (a) cristalina y (b) amorfa.

3.7.2 Análisis *gap size*

El *gap size* es un indicador asignado a cada sitio donde no se adsorbe un inhibidor, corresponde a la distancia desde ese sitio hasta el inhibidor más cercano (R_{gap}). Con esto se puede calcular el área del círculo de radio R_{gap}, donde se puede evaluar la factibilidad de eventuales ataques de precursores al sitio [8]. La Figura 3.6 muestra una representación esquemática del *gap size*.

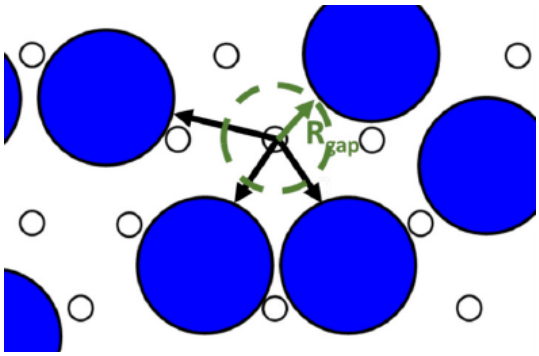


Figura 3.6: Esquema del proceso de elección de la menor distancia hasta un inhibidor [8].

Capítulo 4

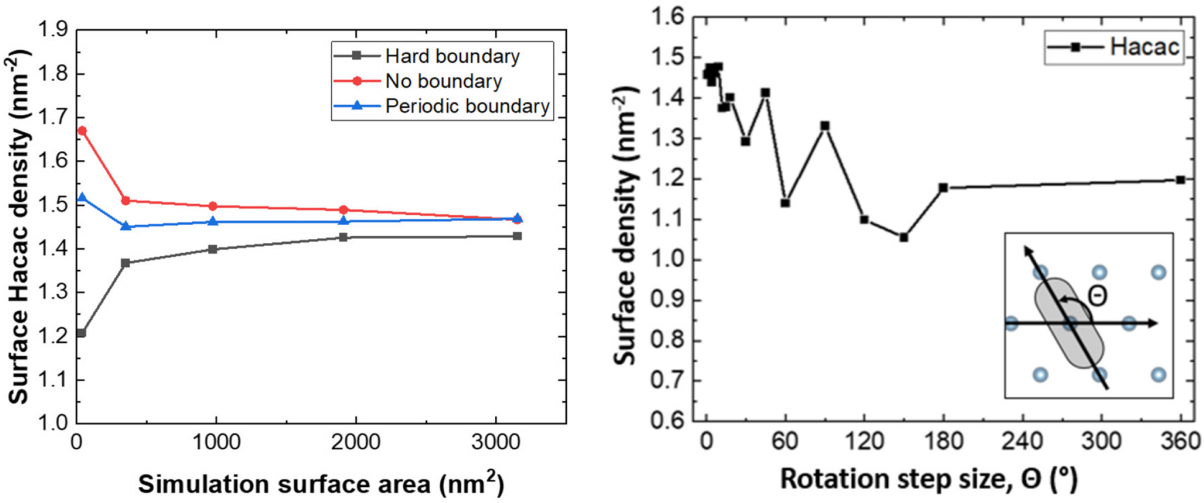
Estado del arte

Hasta la fecha, la literatura reporta diversos estudios de la adsorción de inhibidores mediante simulaciones RSA sobre superficies cristalinas. Estos estudios proporcionan una base de referencia y comparación para la ejecución de simulaciones RSA en superficies amorfas.

Li et al. (2022) [8] estudiaron el empaquetamiento de moléculas inhibidoras pequeñas (SMIs) usando simulaciones RSA sobre Al_2O_3 (0001), una superficie cristalina hexagonal, estudiando el efecto de distintas variables y comparando distintas configuraciones de experimentos.

Se estudió el efecto del tipo de borde utilizado (ver Sección 3.5) en la densidad de superficie para el inhibidor Hacac simplificado (Figura 4.1 a). Para áreas de simulación grandes, las tres alternativas convergen a valores similares. Sin embargo, en dominios pequeños la condición periódica mantiene una densidad prácticamente constante, mientras que la condición "sin borde" inicia en valores elevados y decrece hasta estabilizarse. Finalmente, el borde duro subestima la densidad, acercándose gradualmente al valor asintótico al aumentar el área.

Por otro lado, se estudió el efecto del paso de la rotación de las moléculas en la metodología RSA (Figura 4.1 b). Los resultados muestran que 9° optimiza los recursos computacionales sin sacrificar precisión, ya que ángulos menores generan cambios despreciables en la densidad superficial.



(a) (b)

Figura 4.1: Análisis de (a) condiciones de borde y (b) ángulo de paso de la rotación para el Hacac sobre una superficie de Al_2O_3 [8].

Además, Li et al. (2022) [8] realizaron simulaciones RSA para *toy models* circulares de radios entre 1 y 10 Å de radio, obteniéndose datos de cobertura y densidad superficial correlacionados (ver Figura 4.2). Considerando que a es la constante de red, se observa que entre radios 1 Å y $\frac{a}{2}$ se obtiene una densidad superficial máxima debido a que el inhibidor circular encaja dentro de la red, también, en este rango se observa que la cobertura aumenta progresivamente dado que el inhibidor cada vez es más grande, llegando a un valor de cobertura máxima con radio $\frac{a}{2}$. Luego, de este valor ambos descriptores disminuyen drásticamente sus valores dado que el inhibidor deja de ser conmensurable con la red. Finalmente, de la Figura 4.2 se desprende que en las superficies cristalinas, la cobertura y densidad superficial de los inhibidores está fuertemente relacionado con el tamaño del inhibidor, por lo que esta es una variable clave al seleccionar el inhibidor para este tipo de superficies.

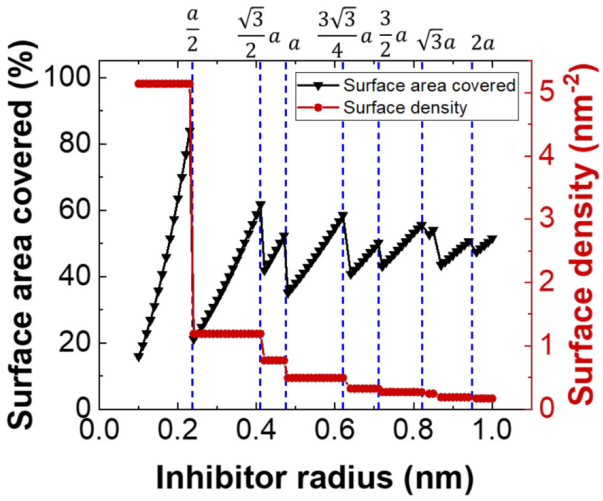
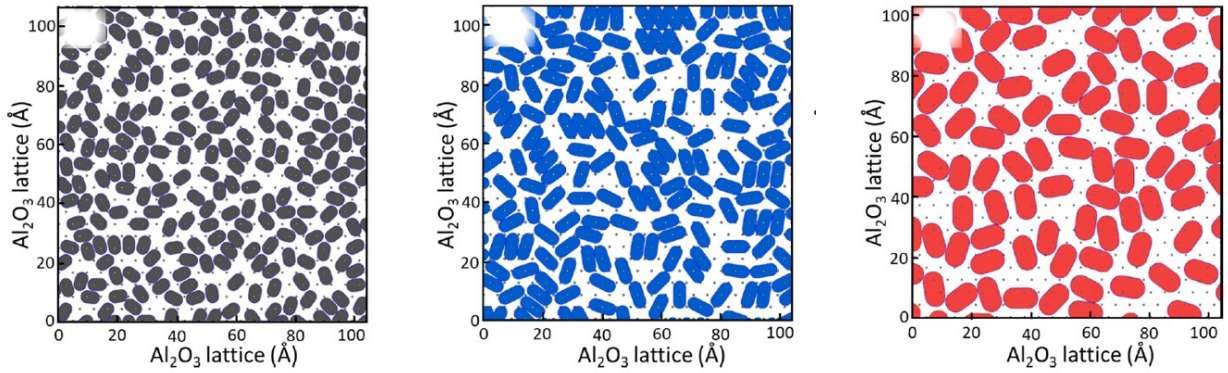


Figura 4.2: Resultados de cobertura y densidad de superficie de las simulaciones RSA realizadas para inhibidores circulares [8].

Yu et al. (2024) [10] realizaron estudios RSA sobre superficies de Al_2O_3 cristalino (Figura 4.3) utilizando tres SMIs de distintos tamaños: ácido acético (HAc), acetilacetona (Hacac) y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (Hthd), con la finalidad de analizar las contribuciones del apantallamiento estérico y la pasivación química al desempeño de los inhibidores.



(a) (b) (c)

Figura 4.3: Visualizaciones de las simulaciones RSA que muestran el empaquetamiento de los inhibidores (a) HAc, (b) Hacac y (c) Hthd sobre una superficie de Al_2O_3 [10].

Los resultados de la simulación (Figuras 4.4 a y b) indican que, dado su mayor tamaño, el Hthd tiene un mayor apantallamiento estérico, lo que se refleja en una mayor cobertura, mientras que el HAc presenta mayor densidad de superficie, beneficiándose de la pasivación química de los sitios debido a su menor tamaño [10].

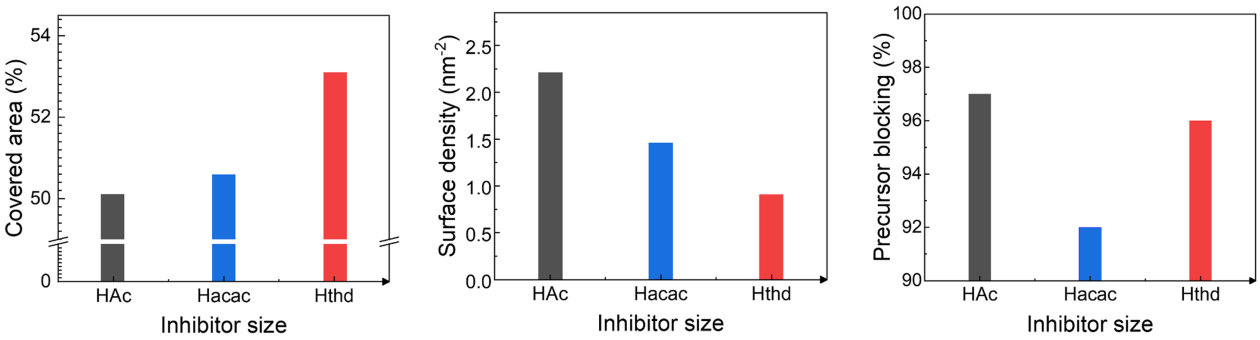


Figura 4.4: Resultados de simulaciones RSA respecto a (a) cobertura y (b) densidad superficial. (c) Desempeño de los inhibidores en el bloqueo de precursores según estudios experimentales [10].

Finalmente, se presenta el porcentaje de bloqueo de precursores (Figura 4.4 c), observándose que tanto el HAc como el Hthd superan la eficiencia del Hacac, debido a una mayor contribución de la pasivación química en el caso del HAc y del apantallamiento estérico en el caso del Hthd [10].

Capítulo 5

Metodología

En la presente sección se muestra el procedimiento utilizado para realizar análisis de cobertura y densidad superficial de inhibidores mediante simulaciones RSA.

Para simular tanto las moléculas inhibidoras, como las superficies amorfas y extraer información sobre los experimentos, se utilizan programas desarrollados en Python. Para las simulaciones se requiere utilizar las librerías `NumPy`, `Matplotlib` y `Shapely`, empleando los módulos `shapely.geometry` y `shapely.affinity`, así como las clases `Point`, `GeometryCollection` y `STRtree` para la construcción y análisis de las geometrías.

5.1 Construcción y caracterización de superficies amorfas

En primer lugar, se construyen superficies cristalinas basándose en la celda mínima de la superficie, es decir, la longitud de los dos vectores de red, el ángulo entre ellos y las posiciones cartesianas del sitio activo de referencia. A partir de esta celda mínima, se genera una supercelda mediante su réplica en las direcciones de los vectores de red, según el tamaño de celda que se requiera para las posteriores simulaciones.

En el caso de celdas con ángulos distintos a 90°, la celda mínima presenta una geometría de paralelogramo, equivalente a una malla oblicua. Para facilitar la visualización y el análisis posterior de las superficies, se aplica un corrimiento de las posiciones de los sitios activos a una caja rectangular equivalente, manteniendo las distancias relativas.

Para la construcción de las superficies amorfas, se utiliza como referencia una superficie cristalina, cuyos sitios activos son desplazados aleatoriamente dentro de un rango determinado. Para determinar la distancia máxima que se puede desplazar un sitio sin provocar el solapamiento entre los radios de van der Waals de sitios adyacentes, se introduce el concepto de máximo desplazamiento permitido (Figura 5.1), el cual se calcula mediante la ecuación:

$$\text{MDP} = \frac{C_{red}}{2} - r_i \tag{5.1}$$

Donde MDP es el máximo desplazamiento permitido, C_{red} es la constante de red, es decir, la distancia entre dos sitios activos adyacentes en una superficie cristalina, y r_i corresponde al radio de van der Waals o al radio iónico, asociados al sitio superficial o al metal, respectivamente. Para el caso del Al_2O_3, estas variables toman el valor de 4.74 Å y 0.70 Å, respectivamente.

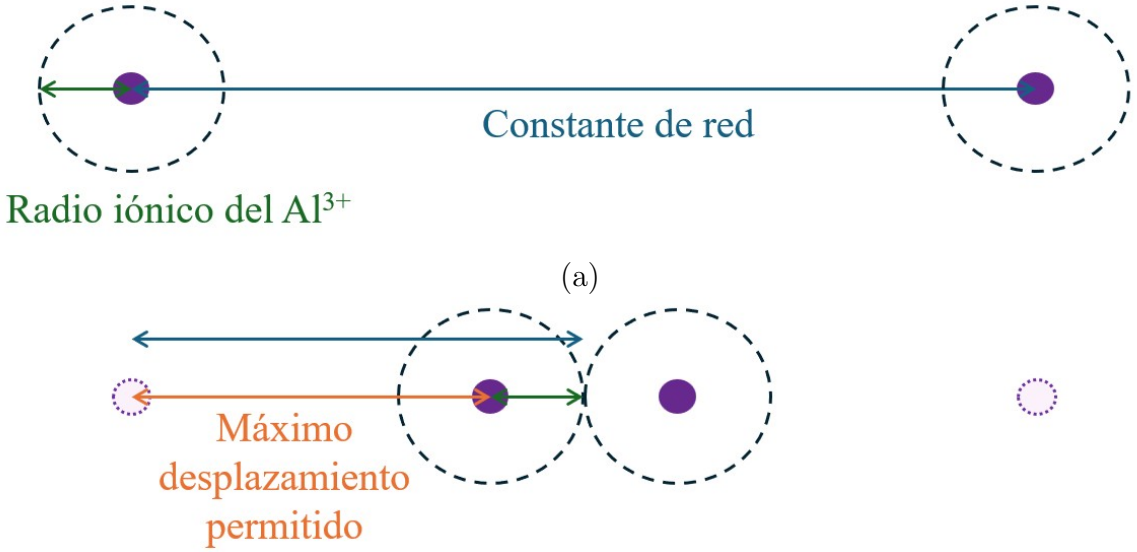


Figura 5.1: Representación de dos sitios activos, mostrando (a) la constante de red, el radio iónico del Al^{3+} y (b) el máximo desplazamiento permitido.

Se estudiarán superficies de distintos grados de amorfización, determinados por el desplazamiento que se les permita a los sitios. Para ello, se considerarán cinco desplazamientos permitidos (DP) equiespaciados entre el 0 y el MDP, generando cinco superficies con distintos grados de amorfización.

Para aplicar el desplazamiento aleatorio, para cada sitio se consideran dos números aleatorios independientes ω_1 y ω_2 en el rango [0,1). A partir de ellos, se define un desplazamiento en coordenadas polares, donde el módulo del desplazamiento (r) se calcula como (ver Apéndice A):

$$r = \text{DP} \cdot \sqrt{\omega_1} \tag{5.2}$$

Y el ángulo (α) se calcula como:

$$\alpha = 2\pi \cdot \omega_2 \tag{5.3}$$

De esta forma, el desplazamiento se proyecta en coordenadas cartesianas y se suma a las coordenadas originales del sitio de superficie, de acuerdo con las ecuaciones:

$$x_i' = x_i + r\cos\alpha \tag{5.4}$$

$$y_i' = y_i + r\sin\alpha \tag{5.5}$$

Donde (x_i, y_i) corresponden a las coordenadas iniciales del sitio y (x_i', y_i') a la posición desplazada.

De este modo, cada sitio se perturba aleatoriamente dentro de una región circular acotada, controlada por el parámetro DP.

Una vez construidas las distintas superficies amorfas, se procede a la validación de una celda de 30×30 sitios (representativa de una superficie), mediante su comparación con una celda de 1000×1000 sitios, la cual se considera suficientemente grande para aproximar el comportamiento de una superficie "infinita". Para la validación, las superficies amorfas utilizadas se construyen utilizando el DP de 1.67 Å, pues representan el mayor grado de amorfización para una superficie. Se realiza la teselación de Voronoi sobre tres celdas de 30×30 sitios y una celda de 1000×1000 sitios, todas construidas con el mismo grado de amorfización, y se comparan las propiedades geométricas de las celdas de Voronoi obtenidas.

En particular, se analiza el área, perímetro, número de vértices y el cociente perímetro^2/área, el cual actúa como una medida de compacticidad de la figura: valores cercanos al mínimo teórico ($6\sqrt{3}$) indican figuras más compactas y similares a un hexágono regular, mientras que valores mayores corresponden a figuras más alargadas o irregulares. Para cada propiedad se construyen histogramas y se calculan promedios y desviaciones estándar, verificando que el error relativo sea menor al 5% respecto a la celda de 1000×1000 sitios.

Posteriormente, se evalúan las propiedades geométricas obtenidas en la teselación de Voronoi en función del desplazamiento permitido de las superficies, con la finalidad de verificar como afecta la amorfización a las superficies. Además, se cuantifican las figuras no hexagonales formadas, con la finalidad de estudiar su efecto en el empaquetamiento.

5.2 Generación de *toy models* y *footprints*

Las simulaciones RSA de este trabajo se realizarán con dos tipos de representaciones 2D de inhibidores, *toy models* circulares y los *footprints* de tres moléculas inhibidoras: HAc, Hacac y Hthd (detalles en el Apéndice B).

Para generar el *toy model* e implementarlo en la simulación, se hace uso de la librería Shapely, y mediante la instrucción `círculo = geo.Point(x,y).buffer(r)`, se genera un círculo centrado en la posición (x,y) con un radio r.

Por otro lado, para generar el *footprint* de las moléculas inhibidoras, en primer lugar, se

determina la configuración que adoptan las moléculas al adsorberse en la superficie de Al_2O_3 mediante cálculos DFT. A partir de la geometría de adsorción obtenida, se utiliza el software Avogadro para extraer las coordenadas de los átomos en el plano (x,y), considerando una vista superior de la molécula.

Luego, se consideran los radios de van der Waals de cada átomo para estimar el área efectiva utilizada por la molécula en la superficie y construir el *footprint* (Figura 3.2). Para ello, se generan círculos centrados en la posición de cada átomo, asignando a cada uno un radio igual a su respectivo radio de van der Waals, usando la instrucción presentada anteriormente. Finalmente, estas geometrías se unen mediante la función `unary_union()`, obteniéndose una única figura que representa la visualización 2D de los inhibidores.

5.3 Simulaciones RSA y análisis

Una vez obtenidas las superficies y las moléculas inhibidoras en 2D, se pueden realizar las simulaciones RSA.

Se consideran condiciones de borde periódico para todas las simulaciones RSA, tanto por su simplicidad al momento de construir las teselaciones de Voronoi, como por su mejor representatividad estadística, independiente del tamaño de la superficie.

Las simulaciones RSA se llevan a cabo mediante un código de Python, donde en primer lugar se selecciona aleatoriamente un sitio activo candidato mediante `candidate_site = int(rng.choice(site_id[to_try]))`, donde la lista `site_id[to_try]` contiene todos los sitios activos disponibles para intentar una adsorción, la función `rng.choice()` elige uno de estos sitios al azar e `int()` asegura que el índice seleccionado quede en formato entero para su uso en el código.

Se intenta colocar el inhibidor en una orientación aleatoria, utilizando `rotated_molecule = aff.rotate(new_molecule,angle,(x_cand,y_cand))`, donde `new_molecule` es el *footprint* de la molécula antes de rotar y `angle` es un ángulo aleatorio. La rotación se realiza respecto al punto dado por `(x_cand,y_cand)` que corresponde al centro de la molécula posicionada sobre el sitio activo.

Luego, mediante una función que utiliza el método `.intersects()`, se verifica que la nueva molécula no colisione con alguna colocada anteriormente. En caso de que no colisione, el inhibidor se acepta, se agrega a la lista de moléculas colocadas y el sitio se marca como ocupado. Por otro lado, si hay colisión, la molécula se rota 9° y se vuelve a verificar. Si la molécula se rota hasta completar 360° y no se puede colocar, entonces el sitio se descarta y se marca como inválido para futuros intentos.

Una vez que se comprueban todos los sitios, finaliza la simulación RSA y se calculan la cobertura y densidad superficial mediante las ecuaciones 3.2 y 3.3, respectivamente. Además, se analizan

los sitios no inhibidos y, mediante el método `.nearest()`, se calcula la distancia al inhibidor más cercano, es decir, el *gap size* del sitio.

5.3.1 Simulaciones RSA con *toy models* circulares

En primer lugar, se realizan múltiples simulaciones RSA utilizando inhibidores circulares con radios entre 1 y 10 Å, con un incremento de 0.1 Å, sobre las cinco superficies amorfas generadas y una superficie cristalina. Para cada simulación se calcula la cobertura y densidad de superficie de los inhibidores, además de las distancias de *gap sizes* para los sitios no inhibidos.

Adicionalmente, se realizan simulaciones RSA sobre la superficie con DP de 1.67 Å, utilizando nuevamente inhibidores circulares con radios entre 1 y 10 Å, con un incremento de 0.1 Å, obteniendo el porcentaje de sitios inhibidos y la distribución de *gap sizes* en función del tipo de polígono obtenido en la teselación de Voronoi de la superficie, para el posterior análisis de los sitios asociados a figuras no hexagonales observadas en la teselación.

5.3.2 Simulaciones RSA con *footprints* de moléculas inhibidoras

Luego, se realizan simulaciones RSA utilizando el *footprint* de las moléculas inhibidoras y todas las superficies creadas, calculando nuevamente cobertura y densidad de superficie de los inhibidores.

Además, con el objetivo de evaluar si las representaciones circulares se asemejan en comportamiento a los *footprints* de las moléculas, se construyen *toy models* circulares cuyo radio está asociado al área del *footprint*. La Tabla 5.1 muestra las áreas de los respectivos *footprints* y los radios asociados a cada molécula.

Tabla 5.1: Área y radio del círculo asociado a cada molécula.

Molécula	Área ($Å^2$)	Radio del círculo asociado (Å)
HAc	16.0	2.26
Hacac	32.5	3.22
Hthd	54.5	4.17

Se realizan simulaciones RSA usando estos inhibidores circulares con todas las superficies creadas, obteniendo datos de cobertura y densidad de superficie.

Finalmente, al graficar los datos obtenidos en función del grado de amorfización de la superficie, se puede observar si es que el empaquetamiento de los inhibidores en superficies amorfas se ve afectado por su tamaño y forma, y concluir al respecto.

Capítulo 6

Resultados y Análisis

6.1 Construcción de celdas amorfas

Mediante el uso de la ecuación 5.1, y considerando que la constante de red del Al_2O_3 es 4.74 Å y el radio iónico del Al^{3+} es 0.70 Å, se calculó que el máximo desplazamiento permitido para los sitios activos es 1.67 Å.

Por lo tanto, para los experimentos se construyeron cinco celdas amorfas, según lo descrito en la sección 5.1, con desplazamientos permitidos de 0.33, 0.67, 1.00, 1.33 y 1.67 Å.

6.2 Validación de celdas amorfas

Al comparar las teselaciones de Voronoi de tres celdas pequeñas (30×30 sitios) con la celda de 1000×1000 sitios, se obtuvieron los promedios y desviaciones estándar de las distintas propiedades, como se muestra en la Figura 6.1 (datos en Apéndice C).

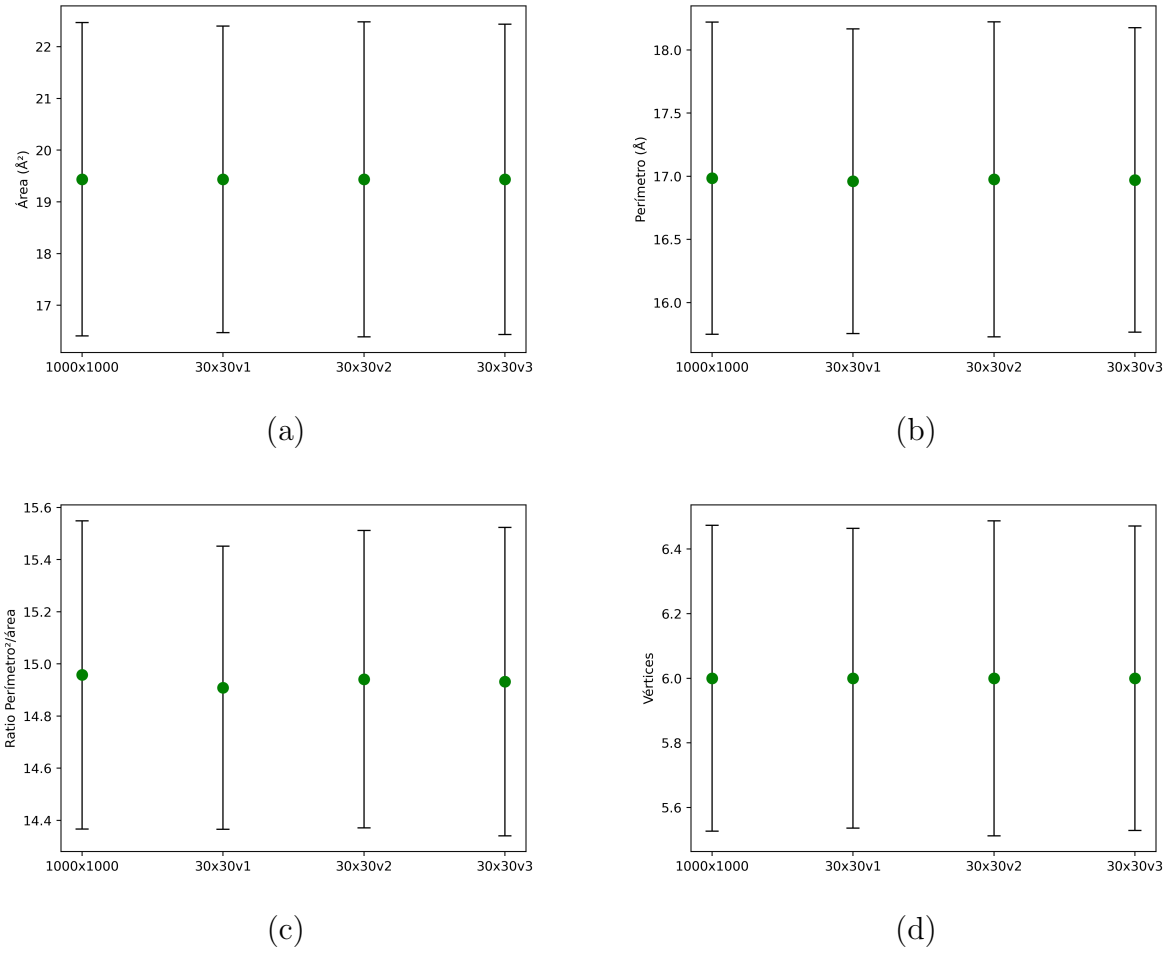


Figura 6.1: Comparación de (a) áreas (b) perímetros (c) ratios Perímetro^2/Área y (d) cantidad de vértices entre las celdas pequeñas y la celda grande, donde las barras de error corresponden a las desviaciones estándar.

Se observa que todas las propiedades tienen promedios prácticamente iguales, y que las barras de error (correspondientes a las desviaciones estándar) son similares entre los casos (ver Apéndice C), por lo que, desde un punto de vista estadístico, no hay diferencias relevantes entre las celdas pequeñas y la celda grande. Por lo tanto, se pueden considerar las celdas 30×30 validadas.

Dado que un mayor número de sitios disminuye el ruido asociado a las simulaciones RSA, se utilizarán celdas de 120×120 sitios, puesto que ofrecen un buen equilibrio entre calidad de resultados y costo computacional.

6.3 Análisis del desplazamiento permitido

En base a la teselación de Voronoi de las distintas superficies amorfas, se realizó un análisis de las propiedades geométricas en función del grado de amorfización (Figura 6.2. datos en el Apéndice D). El área promedio de las celdas formadas permanece constante para todos los casos evaluados, debido a que el área total de la superficie y el número de sitios activos permanecen fijos. Por otro lado, el perímetro promedio aumenta al incrementar la amorfización y, dado que el área no cambia, también se observa un aumento del ratio perímetro^2/área. Esto indica que las celdas tienden a volverse cada vez más alargadas e irregulares y a alejarse de la geometría hexagonal regular.

Sin embargo, a medida que aumenta la amorfización, aumenta la dispersión (desviación estándar) de estas propiedades, lo que indica una pérdida de uniformidad. Esto se ve reflejado en la coexistencia de celdas con dimensiones significativamente distintas, incluyendo celdas tanto muy grandes como muy pequeñas, lo que potencialmente podría influir en la adsorción y cobertura de los inhibidores.

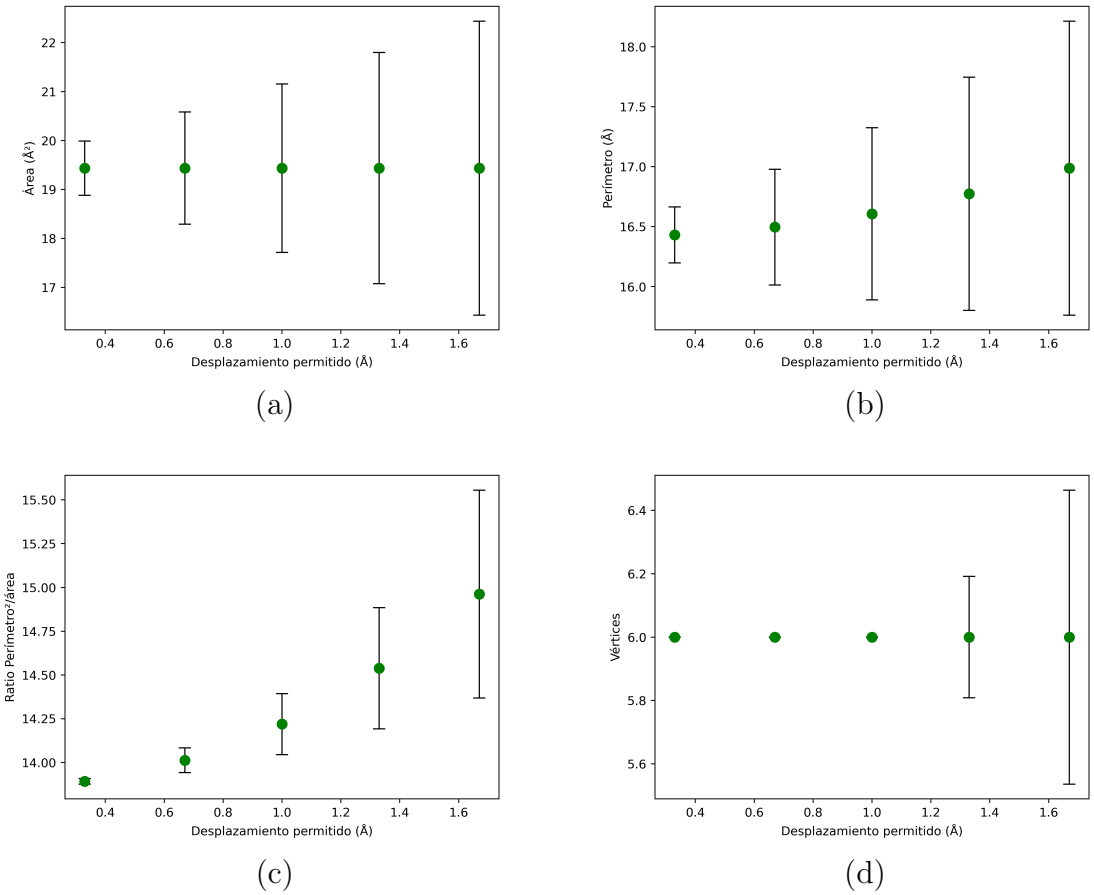
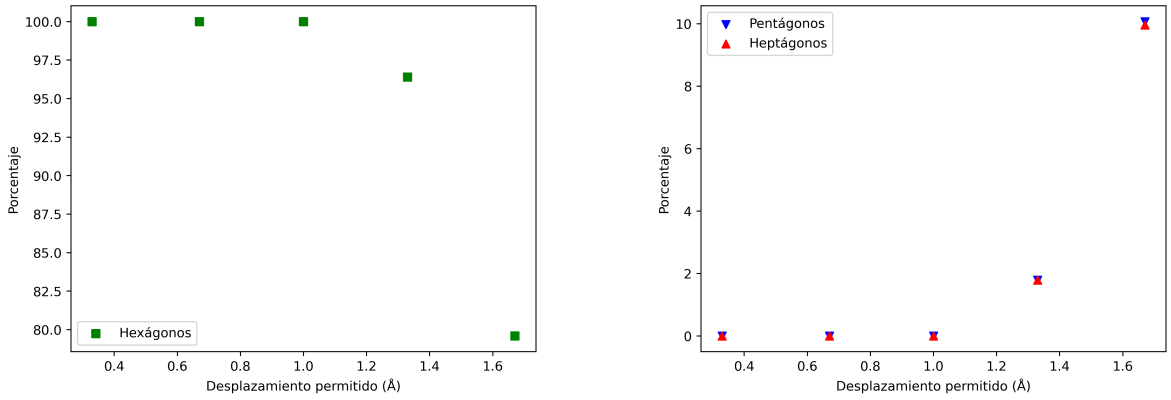


Figura 6.2: Propiedades geométricas promedio y desviaciones estándar (barras de error) de la teselación de Voronoi en función del DP en una celda de 120 × 120 sitios: (a) áreas (b) perímetros (c) ratios P^2/A y (d) cantidad de vértices.

Por último, se observa que el promedio del número de vértices es 6 para todos los valores de DP, es decir, predominan los hexágonos. Sin embargo, en los casos de DP igual a 1.33 y 1.67 Å la desviación estándar es distinta de cero, lo que indica la aparición de figuras no hexagonales, denominados sitios anómalos.



(a) (b)

Figura 6.3: Porcentaje de (a) hexágonos, (b) pentágonos y heptágonos para superficies con distinto DP.

En la Figura 6.3 se presentan los porcentajes de aparición de las figuras formadas para cada superficie, donde se observa que la superficie de DP 1.67 Å tiene más sitios anómalos que la de 1.33 Å debido a su mayor grado de amorfización. Es importante destacar que el porcentaje de pentágonos y heptágonos es similar en cada superficie, lo que sugiere alguna relación entre ellas. La Tabla D.5 (Apéndice D) confirma esto, mostrando que, en las respectivas superficies, la cantidad de pentágonos y heptágonos es similar.

Esta tendencia se puede apreciar al observar directamente las figuras formadas en la teselación de Voronoi (Figura 6.4), donde se evidencia que los pentágonos y heptágonos se forman de manera correlacionada, formando agrupaciones o "islas" donde existe prácticamente la misma cantidad de pentágonos (azul) y heptágonos (rosado).

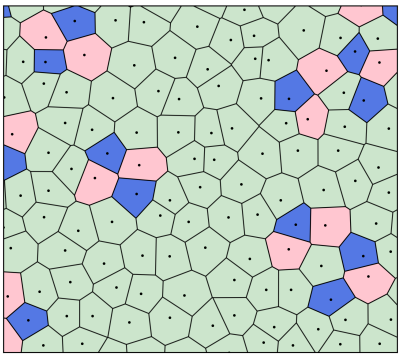


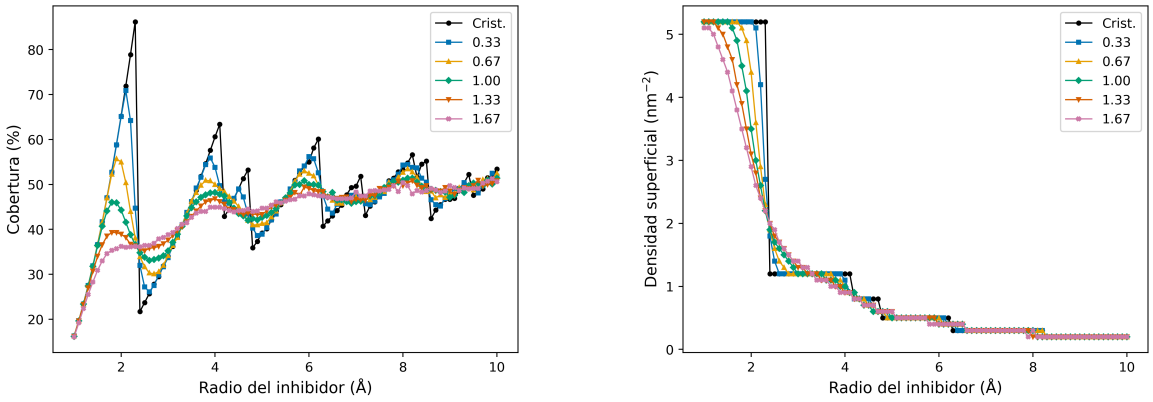
Figura 6.4: Visualización de la teselación de Voronoi de una parte de una celda amorfa con DP 1.67 Å, donde se observa en azul, verde y rosado los sitios con pentágonos, hexágonos y heptágonos, respectivamente. Se observa, además, que los sitios con 5 y 7 vértices se generan de manera espacialmente correlacionada en forma de islas.

Estos sitios anómalos podrían ser potenciales sitios de pérdida de selectividad y crecimiento de material en zonas no deseadas. Por lo tanto, en la sección 6.5 se realiza un análisis en detalle de estos sitios.

6.4 Simulaciones RSA con *toy models* circulares

Se realizaron simulaciones RSA utilizando *toy models* circulares de distintos radios, donde se obtuvieron las tendencias de cobertura y densidad superficial descritas en la literatura al utilizar la superficie cristalina [8].

En cuanto a las superficies amorfas, la superficie de 0.33 Å de DP mostró un comportamiento similar al de la superficie cristalina. Sin embargo, a medida que se aumenta el grado de amorfización, esta similitud disminuye. En particular, la cobertura (Figura 6.5 (a)) presenta oscilaciones superpuestas a una tendencia de crecimiento asintótico, de modo que, a radios grandes de inhibidor, converge a un valor cercano al 50%. Por otro lado, en el gráfico de densidad superficial (Figura 6.5 (b)) se observa que, al aumentar el grado de amorfización de la superficie, disminuye la similitud con la función escalonada exhibida por la superficie cristalina y describe una caída suave, tendiendo teóricamente al valor de 0 moléculas/nm^2.



(a) (b)

Figura 6.5: Resultados de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del radio del inhibidor circular, para superficies cristalinas y amorfas.

Este análisis indica que, al aumentar el tamaño del inhibidor, la cobertura y densidad superficial pierden sensibilidad respecto al grado de amorfización de la superficie. Para radios pequeños, las curvas asociadas a las distintas superficies presentan diferencias notorias en ambas propiedades, además, para superficies con menor DP se observan máximos locales de cobertura, lo que sugiere la existencia de tamaños de inhibidor particularmente favorables para el empaquetamiento, capaces de alcanzar coberturas más altas. Sin embargo, a partir de aproximadamente 6 Å, las diferencias disminuyen, de forma que los valores tienden a converger a los valores asintóticos mencionados anteriormente.

Además, para ciertos radios de inhibidor, la cobertura y densidad superficial son prácticamente las mismas para todas las superficies, por ejemplo, en 2.4, 3.3, 5.4 Å. Esto indica que, para esos tamaños en particular, el grado de amorfización no afecta significativamente al empaquetamiento de los inhibidores. Estos radios particulares podrían relacionarse con la constante de red, por lo que en la Tabla 6.1 se muestra la relación entre los radios en los que convergen las propiedades y múltiplos de la constante de red, siendo a la constante de red del Al_2O_3 que tiene un valor de 4.74 Å:

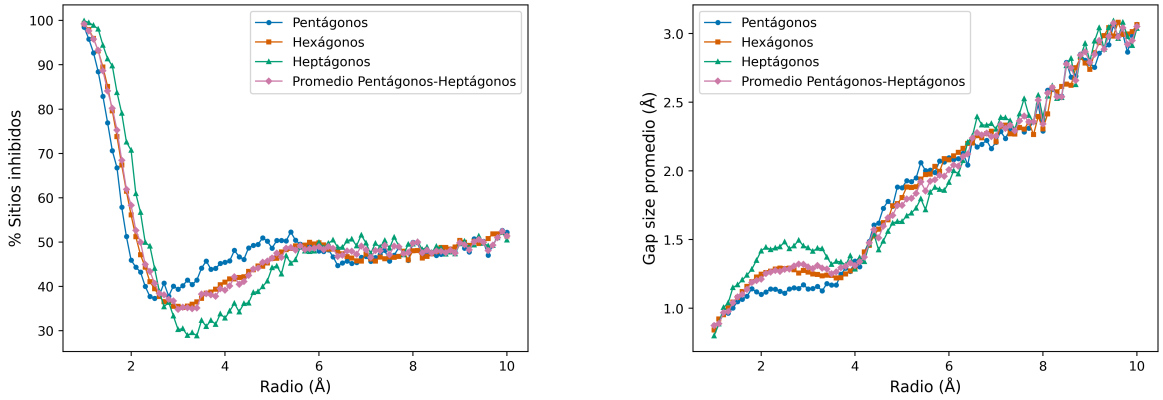
Tabla 6.1: Relación de radios particulares con valores múltiplos de la constante de red "a".

Radio del inhibidor	Múltiplo de la constante de red
2.4 Å	$\frac{1}{2} \cdot a$
3.3 Å	$\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a$
5.4 Å	$\frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot a$
7.6 Å	$\frac{8}{5} \cdot a$

En superficies cristalinas, el comportamiento de la cobertura y densidad superficial depende de la relación entre el radio del inhibidor y la constante de red, presentando discontinuidades marcadas, según lo reportado por Li et al. (2022) [8]. Por otro lado, los resultados muestran que en superficies amorfas estas discontinuidades no se observan. Sin embargo, algunos de los radios en los que las propiedades convergen coinciden con las discontinuidades de la superficie cristalina, como $\frac{1}{2} \cdot a$, y otros se ubican a la mitad de ellas, como $\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a$.

6.5 Sitios anómalos

En base a las simulaciones RSA con *toy models* circulares, se analiza el porcentaje de sitios inhibidos y no inhibidos, junto con el *gap size* promedio, según el número de vértices de su figura asociada, para cada uno de los radios de inhibidor circular, usando una superficie con DP de 1.67 Å (Figuras 6.6 (a) y (b), respectivamente).



(a) (b)

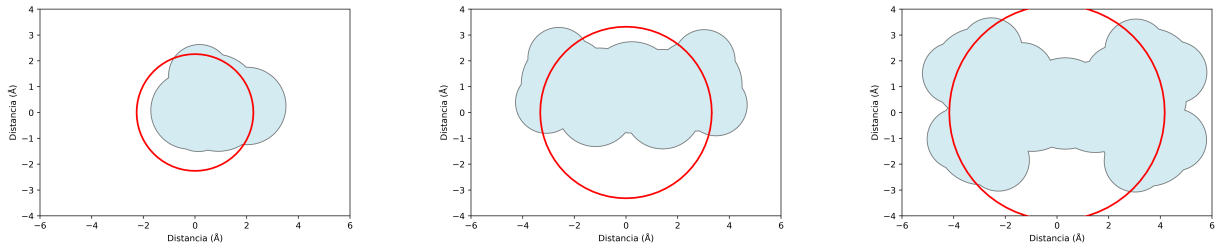
Figura 6.6: Análisis del comportamiento de sitios anómalos en función del radio para una superficie con DP de 1.67 Å: (a) porcentaje de sitios inhibidos y (b) *gap size* promedio.

Se observa que en ambos casos los pentágonos y heptágonos siguen la tendencia marcada por los sitios hexagonales, con el detalle de que cuando aumenta el valor asociado a los pentágonos, disminuye el de los heptágonos y viceversa. Lo cual es consistente con lo observado en la Figura 6.4, pues estos sitios se forman de manera contigua, por lo que es probable que la inhibición de uno limite la inhibición del otro.

Cabe destacar que al promediar las variables de sitios asociados a pentágonos y heptágonos, el resultado sigue reproduciendo casi exactamente el patrón exhibido por los sitios asociados a figuras hexagonales. Por lo tanto, se concluye que estos sitios anómalos presentan un comportamiento similar al de los sitios típicos y, por ende, no se espera que generen pérdidas puntuales de selectividad en el proceso de AS-ALD.

6.6 Simulaciones RSA con *footprints* de moléculas inhibidoras

En primer lugar, se presentan los *footprints* obtenidos de las tres moléculas inhibidoras utilizadas en las simulaciones:



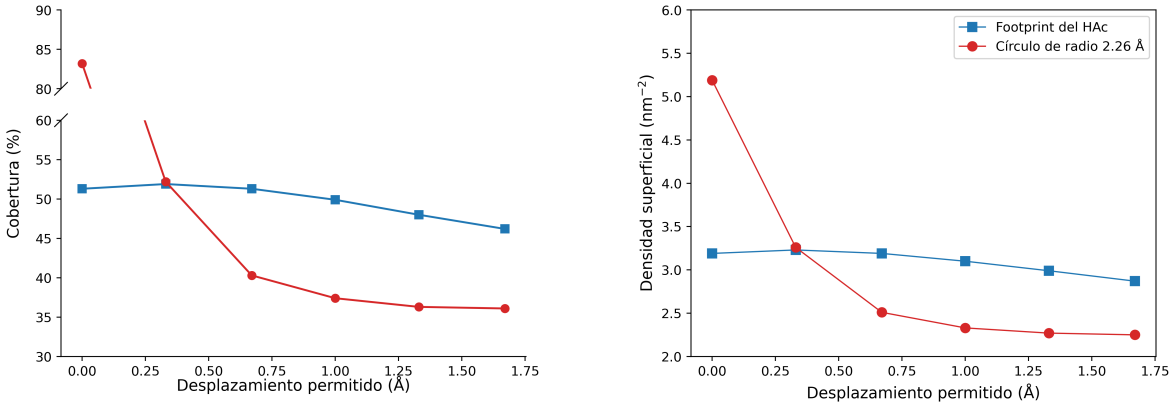
(a) (b) (c)

Figura 6.7: *Footprints* de las moléculas (a) HAc, (b) Hacac y (c) Hthd, comparados con un círculo de área equivalente, mostrado en rojo en cada caso

Se puede observar que el *footprint* del HAc es el que más se aproxima a una geometría circular, mientras que el del Hacac tiene una forma considerablemente más alargada y el Hthd es relativamente compacto, aunque tiene más irregularidades en su contorno. Dadas las diferencias en las formas, se puede evaluar si la forma del inhibidor afecta al empaquetamiento de los inhibidores en las simulaciones RSA.

6.6.1 HAc

Se realizaron simulaciones RSA con dos representaciones asociadas a la molécula HAc: (i) el *footprint* de la molécula y (ii) un círculo con la misma área que el *footprint*, es decir, de radio 2.26 Å. De estas simulaciones se obtuvo información respecto a la cobertura y densidad superficial de ambas alternativas en función del grado de amorfización de la superficie:



(a) (b)

Figura 6.8: Gráficos de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del grado de amorfización de la superficie para dos representaciones del inhibidor HAc.

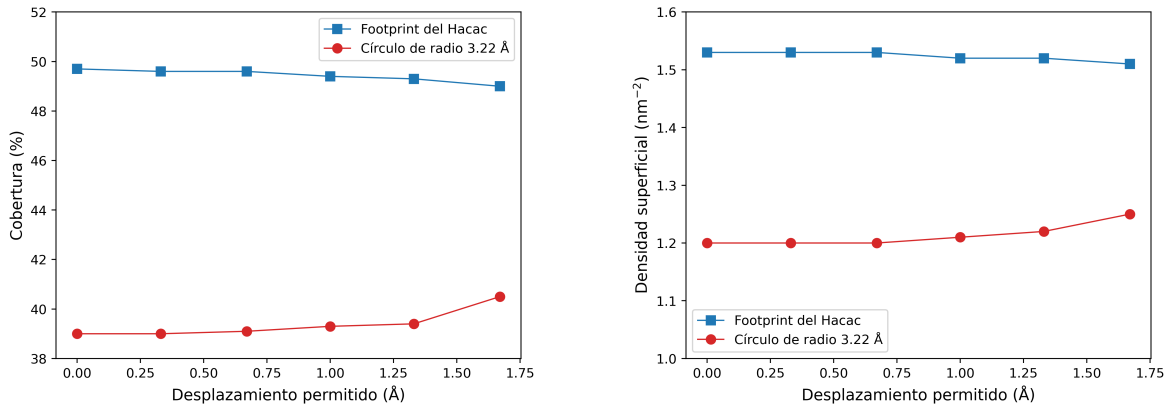
En primer lugar, al utilizar el *footprint* del HAc, la cobertura y densidad superficial alcanzan un máximo en DP 0.33 Å y posteriormente disminuyen al seguir aumentando el grado de amorfización de la superficie. En cambio, el círculo de radio 2.26 Å muestra un decrecimiento en ambas propiedades a medida que aumenta la amorfización. Con esto, se evidencia que, incluso para inhibidores con *footprints* similares a la geometría circular, la representación como círculo equivalente no representa necesariamente el comportamiento observado por el *footprint*.

Cabe destacar que el radio 2.26 Å se ubica en una zona donde las propiedades son muy sensibles a los cambios en el DP (ver Figura E.1 en Apéndice E), lo que aumenta esta diferencia entre las representaciones del HAc.

Por lo tanto, las irregularidades del *footprint*, tales como concavidades o protuberancias, se traducen en cambios importantes en la inhibición.

6.6.2 Hacac

Luego, se realizaron simulaciones RSA similares a las del inciso anterior, esta vez usando el Hacac como molécula inhibidora:



(a) (b)

Figura 6.9: Gráficos de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del grado de amorfización de la superficie para dos representaciones del inhibidor Hacac.

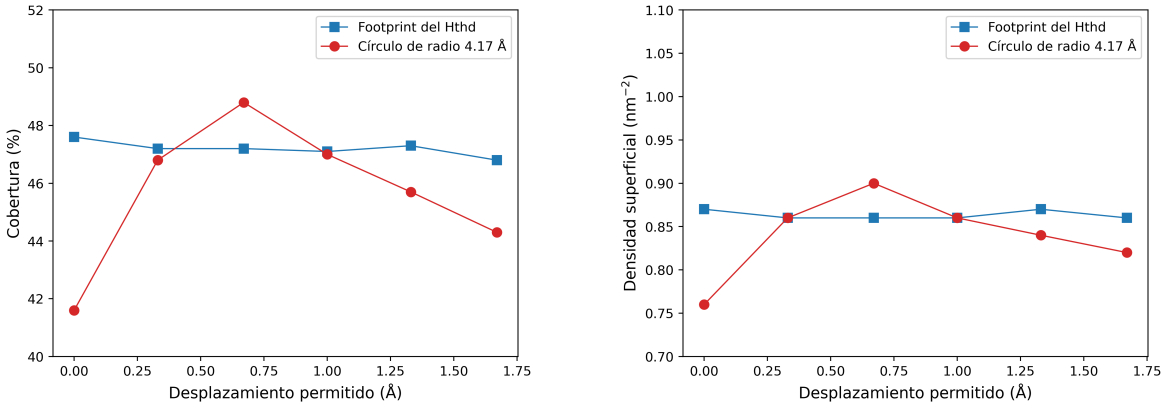
En base a la Figura 6.9 se puede observar que, para ambas representaciones, el grado de amorfización de la superficie tiene bajo efecto en la cobertura y densidad superficial en comparación al HAc. Existe una leve tendencia que indica que a mayor amorfización, la cobertura y densidad superficial disminuyen para el *footprint* y aumentan para la representación circular. Sin embargo, este es un efecto leve, pues las variaciones son menores que 1.5% y 0.05 moléculas/nm^2, respectivamente.

Si bien, nuevamente las simulaciones con el *footprint* muestran baja variación en las propiedades a distintos niveles de amorfización, en este caso la representación circular del Hacac también muestra baja variación en cobertura y densidad superficial. Esto se respalda nuevamente con la Figura 6.5, donde se observa que en la zona cercana al radio 3.22 Å, las coberturas y densidades superficiales son similares entre las superficies, mostrando un leve aumento a mayores grados de amorfización (ver Figura E.2 en el Apéndice E).

Por otro lado, se confirma que la cobertura y densidad superficial se ven afectadas por la manera de representar el inhibidor. En este caso, el uso del *footprint* muestra un mejor empaquetamiento en comparación con el círculo de radio 3.22 Å, lo que se refleja en un aumento de aproximadamente 10% en cobertura y 0.3 moléculas/nm^2 en densidad superficial. Esto refuerza lo observado anteriormente, indicando que, aun cuando ambas representaciones poseen la misma área, la geometría detallada de la molécula influye en la forma en que esta se acomoda sobre la superficie. Por lo tanto, para calcular valores de inhibición, no resulta conveniente simplificar el inhibidor como un círculo.

6.6.3 Hthd

Por último, se realizaron simulaciones RSA similares a las de los incisos anteriores, esta vez usando el Hthd como molécula inhibidora, de lo que se obtuvo:



(a) (b)

Figura 6.10: Gráficos de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del grado de amorfización de la superficie para dos representaciones del inhibidor Hthd.

En el caso del uso del círculo de radio 4.17 Å, se puede observar un máximo al utilizar el DP de 0.67 Å, lo cual es consistente con lo mostrado en la Figura 6.5, pues en la zona cercana al radio 4.17 Å (ver Figura E.3 en el Apéndice E) se muestra la misma tendencia observada en la Figura 6.10.

Por otro lado, se puede observar nuevamente que, para el caso del *footprint*, la cobertura y densidad superficial muestran baja dependencia a la amorfización de la superficie, en particular, no se muestran diferencias de más del 1% y 0.01 moléculas/nm^2 respectivamente.

6.6.4 Tendencias generales

Con el análisis de los tres inhibidores surgen dos tendencias que se repiten. En primer lugar, se evidencia que la representación circular del inhibidor no reproduce fielmente la molécula, incluso para moléculas relativamente cercanas a una geometría circular, pues si bien el círculo mantiene el área de la molécula, no conserva las protuberancias y concavidades del *footprint*. Estas características condicionan el empaquetamiento de los inhibidores en la superficie, lo que afecta directamente en la cobertura y densidad superficial máxima que se podría alcanzar. En segundo lugar, el grado de amorfización de la superficie afecta de manera distinta al empaquetamiento del *footprint* de cada inhibidor, pues mientras que el Hacac y Hthd muestran tendencias leves y poca variación en cobertura y densidad superficial, en el caso del HAc, se muestra un máximo en DP de 0.33 Å, se observan diferencias de 5% en cobertura y de 0.36 moléculas/nm^2 en densidad superficial respecto a los mínimos. Diferencias de este orden pueden traducirse en cambios relevantes en la selectividad observada en el proceso de AS-ALD.

Capítulo 7

Conclusiones y Recomendaciones

Se evaluó el efecto de la amorfización de superficies de óxidos metálicos, particularmente en Al_2O_3 (0001), en la cobertura de SMIs usando simulaciones RSA, demostrándose que la amorfización de las superficies afecta considerablemente al empaquetamiento de algunos inhibidores. Al usar el desplazamiento permitido como medida de amorfización de la superficie, se demostró que tanto la cobertura como la densidad superficial se ven afectadas por el DP, dependiendo fuertemente tanto de la forma como del tamaño del inhibidor utilizado en la simulación.

Se construyeron exitosamente superficies con distintos grados de amorfización a partir de una superficie cristalina de Al_2O_3, utilizando el DP como parámetro de control, que tomó los valores: 0.33, 0.67, 1.00, 1.33 y 1.67 Å, obteniéndose cinco superficies amorfas. Además, se validó que una celda de al menos 30×30 sitios activos es capaz de representar estadísticamente una superficie. La caracterización mediante teselaciones de Voronoi mostró que, al aumentar el grado de amorfización, el área promedio y cantidad de vértices promedio de las celdas de Voronoi se mantienen, mientras que el promedio de perímetro y ratio perímetro^2/área aumentan. Esto indica que la amorfización conlleva una pérdida de regularidad geométrica, obteniéndose celdas más distintas entre sí. Además, para valores de DP de 1.33 y 1.67 Å se evidencia una ruptura del orden hexagonal de las superficies, pues aparecen algunos sitios con pentágonos y heptágonos asociados, denominados sitios anómalos.

Se realizaron simulaciones RSA mediante un código en Python, obteniéndose datos de cobertura y densidad superficial al usar *toy models* circulares y *footprints* de moléculas inhibidoras para distintas superficies. En el caso de los *toy models* circulares, el efecto de la amorfización sigue la tendencia observada para la superficie cristalina, pero se aleja de ella a medida que aumenta el DP. Además, se muestra que a radios pequeños de inhibidor hay una gran diferencia entre las distintas superficies amorfas, a excepción de algunos radios particulares (2.4, 3.3 Å, etc.), mientras que a radios grandes, los resultados convergen: la cobertura tiende a aproximadamente 50%, y la densidad superficial tiende teóricamente a 0 moléculas/nm^2. Para los *footprints* de HAc, Hacac y Hthd, se observó que los inhibidores responden de manera distinta a la amorfización de las superficies,

pues el HAc presenta un máximo en cobertura y densidad superficial en 0.33 Å de DP, alcanzando valores de 51.9% y 3.23 moléculas/nm^2, respectivamente, mientras que para el Hacac y Hthd estos indicadores se mantienen prácticamente constantes, con valores promedio de cobertura y densidad superficial de 49.4% y 1.52 moléculas/nm^2, y de 46.2% y 0.86 moléculas/nm^2, respectivamente, observándose en ambos casos variaciones menores a 1.5% y 0.05 moléculas/nm^2

La comparación entre superficies cristalinas y amorfas mostró que la amorfización afecta la adsorción de los inhibidores. En los *toy models* circulares, se conservan las tendencias mostradas por la superficie cristalina, pero se atenúan a medida que aumenta la amorfización de la superficie, observándose radios particulares en los que la cobertura y la densidad superficial convergen entre distintas superficies, lo que sugiere una relación entre el tamaño del inhibidor y la constante de red del patrón cristalino. En el caso de los *footprints*, la respuesta depende de cada molécula: mientras el Hacac y el Hthd presentan diferencias leves entre superficies cristalinas y amorfas, el HAc muestra una mayor sensibilidad a la amorfización. Por otro lado, aunque la amorfización genere sitios anómalos en superficies con alto DP, estos no muestran una diferencia particular en comparación con los sitios hexagonales, por lo que se concluye que estos sitios no generan pérdidas puntuales de selectividad. Además, se concluye que la representación circular no reproduce adecuadamente el comportamiento del inhibidor real en superficies cristalinas, por lo que el empaquetamiento de los SMI difiere entre superficies cristalinas y amorfas y depende tanto de las características geométricas del inhibidor como del grado de amorfización de la superficie.

Como recomendación para trabajos futuros, se propone analizar la amorfización en más patrones de superficies cristalinas, además de evaluar más *footprints* de inhibidores, con el fin de encontrar relaciones entre la forma del inhibidor y su empaquetamiento. Además, sería conveniente agregar variables adicionales a las simulaciones RSA, relacionadas con la naturaleza química y energética de los sitios, para obtener resultados más robustos y cercanos a la realidad. También se recomienda comparar los resultados obtenidos en las simulaciones con mediciones experimentales de cobertura y densidad superficial de inhibidores en superficies. Finalmente, para representar mejor el empaquetamiento en las simulaciones RSA, se recomendaría usar representaciones tridimensionales de inhibidores.

Referencias

[1] Qingzhu Zhang, Yongkui Zhang, Yanna Luo, and Huaxiang Yin. New structure transistors for advanced technology node CMOS ICs. *National Science Review*, 11, 3 2024.

[2] Ann Kelleher. Ley de moore – ahora y en el futuro. Technical report, Intel, 2 2022.

[3] Silvia Fruncillo, Xiaodi Su, Hong Liu, and Lu Shin Wong. Lithographic Processes for the Scalable Fabrication of Micro- And Nanostructures for Biochips and Biosensors. *ACS Sensors*, 6, 6 2021.

[4] Andreas Ostendorf and Karsten König. *Tutorial: Laser in material nanoprocessing*, pages xxii–xl. De Gruyter, 2015.

[5] Richard W. Johnson, Adam Hultqvist, and Stacey F. Bent. A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Materials Today*, 17:236–246, 2014.

[6] Gregory N. Parsons, Steven M. George, and Mato Knez. Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry. *MRS Bulletin*, 36:865–871, 2011.

[7] Adriaan J.M. Mackus, Marc J.M. Merkx, and Wilhelmus M.M. Kessels. From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity. *Chemistry of Materials*, 31:2–12, 1 2019.

[8] J. Li, I. Tezsevin, M. J. M. Merkx, J. F. W. Maas, W. M. M. Kessels, T. E. Sandoval, and A. J. M. Mackus. Packing of inhibitor molecules during area-selective atomic layer deposition studied using random sequential adsorption simulations. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 40, 12 2022.

[9] Jingming Zhang, Yicheng Li, Kun Cao, and Rong Chen. Advances in Atomic Layer Deposition. *Nanomanufacturing and Metrology*, 5:191–208, 9 2022.

[10] Pengmei Yu, Marc J.M. Merkx, Ilker Tezsevin, Paul C. Lemaire, Dennis M. Hausmann, Tania E. Sandoval, Wilhelmus M.M. Kessels, and Adriaan J.M. Mackus. Blocking mechanisms

in area-selective ALD by small molecule inhibitors of different sizes: Steric shielding versus chemical passivation. *Applied Surface Science*, 665:160141, 8 2024.

[11] Katelyn J. Baumler and Raymond E. Schaak. Tutorial on Describing, Classifying, and Visualizing Common Crystal Structures in Nanoscale Materials Systems. *ACS Nanoscience Au*, 4:290–316, 10 2024.

[12] Yang Gan and George V. Franks. High resolution AFM images of the single-crystal $\alpha-Al_2O_3(0001)$ surface in water. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:12474–12479, 6 2005.

[13] Jack Strand and Alexander L. Shluger. On the Structure of Oxygen Deficient Amorphous Oxide Films. *Advanced Science*, 11, 2 2024.

[14] Shihan Yan, K. P. Abhilash, Lingyu Tang, Mei Yang, Yifan Ma, Qiuying Xia, Qiubo Guo, and Hui Xia. Research Advances of Amorphous Metal Oxides in Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Small*, 15, 1 2019.

[15] Andrzej Dabrowski. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93:135–224, 2001.

[16] IUPAC. Chemisorption and physisorption, 2001.

[17] Marc J.M. Merkx, Athanasios Angelidis, Alfredo Mameli, Jun Li, Paul C. Lemaire, Kashish Sharma, Dennis M. Hausmann, Wilhelmus M.M. Kessels, Tania E. Sandoval, and Adriaan J.M. Mackus. Relation between Reactive Surface Sites and Precursor Choice for Area-Selective Atomic Layer Deposition Using Small Molecule Inhibitors. *Journal of Physical Chemistry C*, 126:4845–4853, 3 2022.

[18] Miso Kim, Jiwon Kim, Sujin Kwon, Soo Hyun Lee, Hyobin Eom, and Bonggeun Shong. Theoretical Design Strategies for Area-Selective Atomic Layer Deposition. *Chemistry of Materials*, 36:5313–5324, 6 2024.

[19] Andrés Páez. Understanding with Toy Surrogate Models in Machine Learning. *Minds and Machines*, 34, 12 2024.

[20] I. Tezsevin, J. F.W. Maas, M. J.M. Merkx, R. Lengers, W. M.M. Kessels, T. E. Sandoval, and A. J.M. Mackus. Computational Investigation of Precursor Blocking during Area-Selective Atomic Layer Deposition Using Aniline as a Small-Molecule Inhibitor. *Langmuir*, 39:4265–4273, 3 2023.

[21] Piotr Kubala, Piotr Batys, Jakub Barbasz, Paweł Weroński, and Michał Cieśla. Random sequential adsorption: An efficient tool for investigating the deposition of macromolecules and colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 306, 8 2022.

[22] Micha Cieśla and Robert M. Ziff. Boundary conditions in random sequential adsorption. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2018, 4 2018.

[23] Daniel Konstantinovsky, Elsa C.Y. Yan, and Sharon Hammes-Schiffer. Characterizing Interfaces by Voronoi Tessellation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 14:5260–5266, 6 2023.

Apéndice A

Módulo del desplazamiento

En este apéndice se explica el origen la Ecuación 5.2 para la obtención del módulo del desplazamiento de cada sitio activo para la amorfización de las superficies.

Para generar un desplazamiento aleatorio dentro del círculo de radio máximo permitido, denotado como R_{max}, no basta con escoger el radio r de manera uniforme entre 0 y R_{max}, ya que eso produciría una mayor concentración de puntos cerca del centro. En cambio, se requiere que el punto pueda ubicarse con igual probabilidad en cualquier parte del círculo, y no que todas las distancias al centro sean igualmente probables.

Bajo esta condición, la probabilidad de que la distancia desde el centro hasta el punto seleccionado (r_i) sea menor o igual que un valor r, corresponde a la fracción del área del círculo de radio r respecto del área total del círculo de radio R_{max}. Por lo tanto:

$$P(r_i \leq r) = \frac{\pi r^2}{\pi R_{max}^2} = \left(\frac{r}{R_{max}}\right)^2 \tag{A.1}$$

Donde R_{max} en el caso del movimiento de sitios activos corresponde al desplazamiento permitido (DP). Además, si ω_1 es una variable aleatoria uniforme en el intervalo [0,1), puede identificarse con esta probabilidad acumulada, es decir:

$$\omega_1 = P(r_i \leq r) = \left(\frac{r}{\mathrm{DP}}\right)^2 \tag{A.2}$$

Finalmente, despejando r, se obtiene la expresión utilizada para calcular el módulo del desplazamiento en la amorfización de superficies:

$$r = \mathrm{DP} \cdot \sqrt{\omega_1} \tag{A.3}$$

De este modo, el valor de r no se distribuye uniformemente en distancia, sino de manera consistente con una selección uniforme de puntos en el área del círculo

Apéndice B

Inhibidores utilizados en las simulaciones RSA

En la Tabla B.1 se muestran los inhibidores junto a sus fórmulas químicas:

Tabla B.1: Inhibidores usados en simulaciones RSA.

Inhibidor	Nombre IUPAC	Fórmula química
HAc	Ácido etanoico	$C_2H_4O_2$
Hacac	Pentano-2,4-diona	$C_5H_8O_2$
Hthd	2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona	$C_{11}H_{20}O_2$

Apéndice C

Datos de la validación de celdas amorfas

En el presente apéndice se presentan los datos utilizados para obtener los gráficos para la validación de las celdas amorfas, comparando área, perímetro, ratio y cantidad de vértices, obtenidos de la teselación de Voronoi para una superficie amorfa con DP de 1.67 Å.

Cabe destacar que los porcentajes de error corresponden al error porcentual relativo y se calcularon mediante la ecuación:

$$\%error = \left| \frac{x_{30\times30} - x_{1000\times1000}}{x_{1000\times1000}} \right| \cdot 100\% \tag{C.1}$$

Donde $x_{30\times30}$ y $x_{1000\times1000}$ son la propiedad geométrica "x" para las celdas pequeñas y grandes, respectivamente.

Tabla C.1: Datos de la validación asociados al área.

Área				
Celda	Promedio (Å^2)	Error	Desviación Estándar (Å^2)	Error
1000 × 1000	19.4369	-	3.0312	-
30 × 30v1	19.4369	0.00%	2.9641	2.21%
30 × 30v2	19.4369	0.00%	3.0453	0.47%
30 × 30v3	19.4369	0.00%	3.0002	1.02%

Tabla C.2: Datos de la validación asociados al perímetro.

Perímetro				
Celda	Promedio (Å)	Error	Desviación Estándar (Å)	Error
1000 × 1000	16.9851	-	1.2364	-
30 × 30v1	16.9610	0.14%	1.2067	2.40%
30 × 30v2	16.9765	0.05%	1.2468	0.84%
30 × 30v3	16.9705	0.09%	1.2048	2.56%

Tabla C.3: Datos de la validación asociados al ratio perímetro^2/área.

Ratio perímetro^2/área				
Celda	Promedio	Error	Desviación Estándar	Error
1000×1000	14.9578	-	0.5912	-
30×30v1	14.9085	0.33%	0.5433	8.10%
30×30v2	14.9413	0.11%	0.5703	3.54%
30×30v3	14.9320	0.17%	0.5912	0.00%

Tabla C.4: Datos de la validación asociados a la cantidad de vértices.

Cantidad de vértices				
Celda	Promedio	Error	Desviación Estándar	Error
1000×1000	6.00	-	0.4724	-
30×30v1	6.00	0.00%	0.4643	1.92%
30×30v2	6.00	0.00%	0.4876	3.00%
30×30v3	6.00	0.00%	0.4714	0.42%

Dado que, en promedio, todos los errores son menores al 5%, se consideran validadas las celdas de 30×30 sitios.

Apéndice D

Datos del análisis del desplazamiento permitido

En el presente apéndice se muestran los datos utilizados para obtener los gráficos para el análisis del desplazamiento permitido, en cuanto a área, perímetro, ratio y cantidad de vértices, provenientes de las teselaciones de Voronoi en celdas de 120×120 sitios.

Tabla D.1: Datos del análisis del DP asociados al área.

Desplazamiento permitido (Å)	Área (Å^2)	Desviación Estándar (Å^2)
0.00	19.4369	-
0.33	19.4369	0.5545
0.67	19.4369	1.1472
1.00	19.4369	1.7217
1.33	19.4369	2.3630
1.67	19.4369	3.0052

Tabla D.2: Datos del análisis del DP asociados al perímetro.

Desplazamiento permitido (Å)	Perímetro (Å)	Desviación Estándar (Å)
0.00	16.4112	-
0.33	16.4321	0.2338
0.67	16.4962	0.4820
1.00	16.6071	0.7181
1.33	16.7739	0.9728
1.67	16.9884	1.2259

Tabla D.3: Datos del análisis del DP asociados al ratio perímetro^2/área.

Desplazamiento permitido	Ratio perímetro^2/área	Desviación Estándar
0.00	13.8564	-
0.33	13.8930	0.0161
0.67	14.0131	0.0708
1.00	14.2195	0.1745
1.33	14.5384	0.3461
1.67	14.9619	0.5939

Tabla D.4: Datos del análisis del DP asociados a la cantidad de vértices.

Desplazamiento permitido	Cantidad de vértices	Desviación Estándar
0.00	6.00	-
0.33	6.00	0.0000
0.67	6.00	0.0000
1.00	6.00	0.0000
1.33	6.00	0.1918
1.67	6.00	0.4640

También se muestra la cantidad de figuras obtenidas en la teselación de Voronoi en función del desplazamiento permitido.

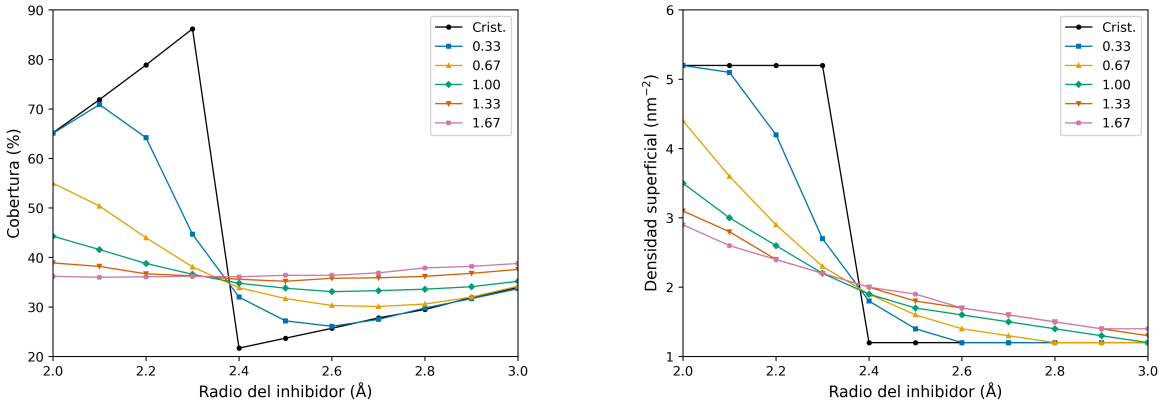
Tabla D.5: Cantidad de figuras en distintas superficies amorfas.

Desplazamiento	Cantidad de		
permitido (Å)	Pentágonos	Hexágonos	Heptágonos
0.00	0	14400	0
0.33	0	14400	0
0.67	0	14400	0
1.00	0	14400	0
1.33	257	13882	257
1.67	1450	11462	1434

Apéndice E

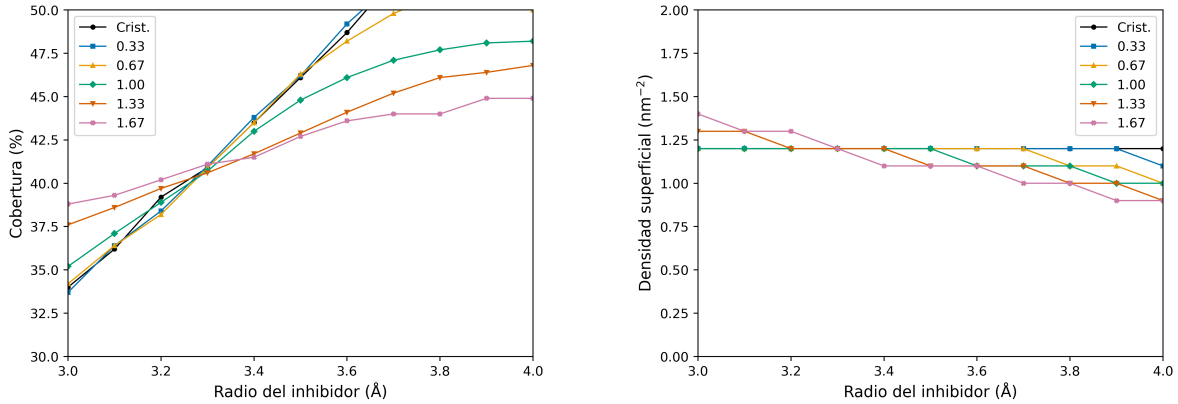
Detalle de regiones de interés en cobertura y densidad superficial del RSA con *toy models* circulares

En este apéndice se presentan figuras con acercamiento a regiones de interés los gráficos de cobertura y densidad superficial de las simulaciones RSA con *toy models* circulares.



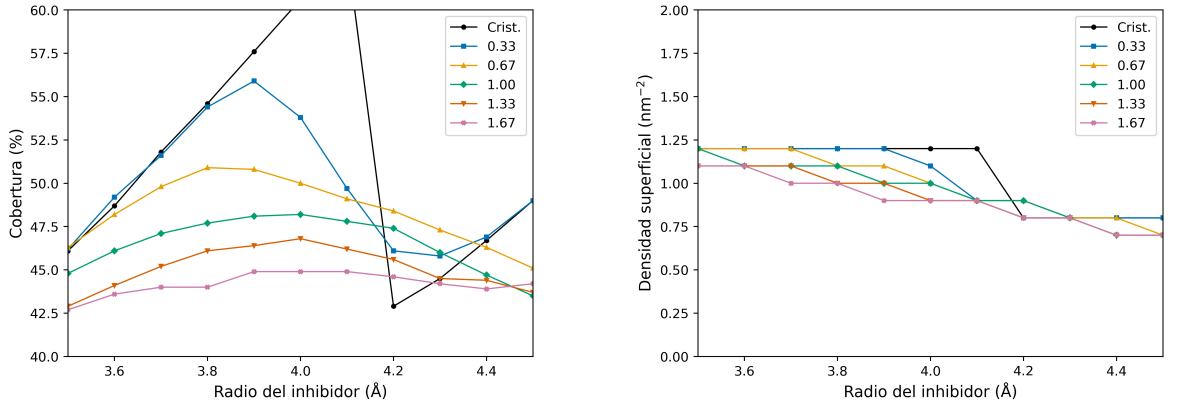
(a) (b)

Figura E.1: Gráfico de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del desplazamiento permitido, con acercamiento en el radio 2.26 Å.



(a) (b)

Figura E.2: Gráfico de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del desplazamiento permitido, con acercamiento en el radio 3.22 Å.



(a) (b)

Figura E.3: Gráfico de (a) cobertura y (b) densidad superficial en función del desplazamiento permitido, con acercamiento en el radio 4.17 Å.