

La Química de Superficies y su Relación con la Microelectrónica

Surface Chemistry and its Relation to Microelectronics

Juan Carlos F. Rodríguez-Reyes
Department of Chemistry and Biochemistry,
University of Delaware, Newark, DE 19711

Resumen

Los circuitos que forman parte de cualquier instrumento electrónico son cada vez más eficientes, pero al mismo tiempo las dimensiones de sus componentes son constantemente reducidas y se están aproximando a la escala atómica. Cada componente debe ser cuidadosamente depositado como una película fina sobre una superficie, lo cual, en la escala atómica, es posible sólo si las reacciones químicas involucradas son entendidas y controladas. El presente artículo inicialmente describe las técnicas de formación de películas finas sobre un sustrato, enfatizando la actual importancia del uso de compuestos organometálicos durante este proceso. Por ejemplo, uno de estos compuestos, tetraquis-(dimetilamido)-titanio(IV), $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, es usado, conjuntamente con amoníaco (NH_3), en la formación de películas de nitruro de titanio. La reacción de ambos compuestos con una superficie de silicio es investigada, encontrándose que en ambos casos la reacción empieza por medio de la interacción del par electrónico libre del átomo de nitrógeno con la superficie, luego de lo cual las moléculas son disociadas. Una reacción de intercambio de ligandos en $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, conocida como transaminación, es posible sobre una superficie cubierta con NH_3 . La elucidación de estos mecanismos no solo es importante para un mayor control del proceso de deposición de películas delgadas, sino también para el naciente campo de electrónica molecular, donde la formación de arquitecturas moleculares en la superficie es un requisito. Este artículo incluye además una breve revisión de tópicos selectos en química de superficies relacionados con la presente investigación, tales como los tipos de reacciones sobre superficies, propiedades de la superficie de silicio y el uso de técnicas espectroscópicas y computacionales en esta área de la química.

Abstract

Circuits forming part of any electronic device are more efficient, but at the same time the dimensions of their components are reduced constantly and they will soon reach the atomic scale. Each component has to be carefully deposited

as a thin film on a surface which, on the atomic scale, is only possible if the chemical reactions involved in the process are understood and controlled. This article describes initially the techniques for thin film formation on substrates, emphasizing the current importance of organometallic compounds during this process. For example, one of these compounds, tetrakis-(dimethylamido)-titanium(IV), $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, is used, together with ammonia (NH_3), for the formation of titanium nitride films. The reaction of both compounds with a silicon surface is investigated, and it is found that in both cases the reaction starts through the interaction of a N lone pair with the surface, followed by dissociation of molecules. The elucidation of these mechanisms are important not only for controlling the thin film deposition processes, but also for the growing field of molecular electronics, where the formation of molecular architectures of the surface is a requisite. This article also includes a brief review of selected topics related to surface chemistry that are relevant for the present investigation, such as the types of surface reactions, properties of the silicon surface and the use of spectroscopic and computational techniques in this field.

1. Introducción

Una de las características más sorprendentes del desarrollo tecnológico en este siglo es la rapidez con la que los artefactos electrónicos de vanguardia se tornan obsoletos. Día a día, nuevos artefactos aparecen en el mercado, a menudo aumentando su potencia y, al mismo tiempo, disminuyendo su tamaño. Este desarrollo ha sido una constante desde 1947, cuando la invención del transistor marcó el inicio de la era microelectrónica.¹ Casi veinte años después de aquel evento, en 1965, el fundador de una compañía de productos electrónicos, Gordon Moore, calculó que el tamaño de los transistores, o circuitos integrados, debería reducirse a la mitad cada dos años y, al mismo tiempo, el costo de fabricación debería disminuir exponencialmente. Esta predicción, conocida como la ley de Moore, ha continuado vigente hasta la actualidad y la compañía que fundó Gordon Moore, Intel, produce actualmente procesadores para computadoras conteniendo más de mil millones de circuitos integrados.²

Un circuito integrado puede definirse, un tanto escuetamente, como un arreglo de películas delgadas que descansan sobre un sustrato semiconductor y que tiene como objetivo la transmisión de señales electrónicas de manera controlada.³ Esta transmisión es posible gracias a la cuidadosa selección de materiales aislantes, semiconductores y conductores que conforman las películas delgadas. Las dimensiones de estas películas han alcanzado ya la nanoescala, donde la unidad básica es el nanómetro (nm), o 10^{-9} metros.^{4,5} Teniendo en cuenta que el tamaño promedio de un átomo es 0.1 nm, la continua miniaturización de los circuitos integrados ya no solo depende de un avanzado conocimiento tecnológico para controlar las dimensiones de las películas delgadas a escala atómica, sino también del conocimiento científico capaz de trabajar con átomos y moléculas, así como con sus reacciones. La química, ciencia destinada a estudiar las reacciones a un nivel atómico, está llamada a ejercer un rol preponderante en el desarrollo, actual y futuro, de la microelectrónica. En particular, las reacciones de compuestos químicos conteniendo átomos que formarán parte de la película (llamados compuestos precursores) con una superficie deben ser entendidas y controladas para lograr una adecuada formación de una película en la nanoescala.³

2. Técnicas y precursores usados en la formación de películas delgadas

La formación de películas delgadas es lograda depositando sustancias gaseosas sobre un sustrato determinado. Si estas sustancias son moléculas, la película es formada por medio de una serie de reacciones con la superficie del sustrato, que es generalmente mantenido a temperaturas suficientes para garantizar la descomposición de los precursores.⁶ Esta técnica, llamada deposición química de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*), es mostrada esquemáticamente en la Figura 1. Inicialmente se usaron como precursores haluros metálicos que, combinados con otros compuestos, producían una película de gran homogeneidad y elevada densidad. Sin embargo, el uso de haluros requiere altas temperaturas (~1000 K) que, en muchos casos, dañan seriamente las películas presentes sobre el sustrato. Además, halógenos pueden formarse durante la reacción y estos subproductos son capaces de degradar las propiedades de las películas. Una variante de esta técnica fue obtenida al reemplazar haluros por compuestos organometálicos, los cuales poseen una mayor reactividad y una mayor volatilidad que los haluros metálicos. Estas propiedades permiten el uso de menores temperaturas (~600 K) y se evita el riesgo de contaminación con halógenos, aunque la presencia de carbón aparece como un nuevo problema que debe ser evitado.⁷ El carbón depositado proviene de los ligandos que conforman el compuesto organometálico; una manera de evitar la presencia de carbón es a través de reacciones en la superficie que eliminen los ligandos. Esto es logrado por medio de una técnica llamada deposición atómica de capas (ALD, *atomic layer deposition*), donde dos

compuestos son usados de manera alternada para cubrir una superficie, tal como se muestra en la Figura 1. Una vez que la superficie se satura con una capa de moléculas, el segundo compuesto se añade, reaccionando con las moléculas previamente adsorbidas.^{8,9} Esta técnica reduce considerablemente la presencia de carbón y las temperaturas requeridas. Sin embargo, la baja densidad de la película resultante es un problema inherente a ALD.

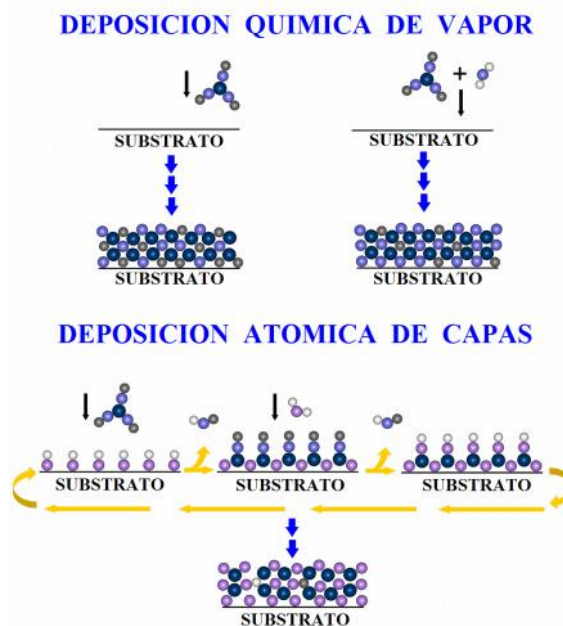


Figura 1. Técnicas de deposición de películas delgadas, mostrando esquemáticamente las características de las películas obtenidas. Azul oscuro: metal, gris: carbón, blanco: hidrógeno, azul claro y morado: no metales (oxígeno o nitrógeno, por ejemplo). La deposición química de vapor sin un segundo precursor (parte superior izquierda) produce una densa película con altos niveles de contaminación con carbón, lo cual es mejorado si un segundo precursor es usado (parte superior derecha). La deposición atómica de capas consiste en la sucesión de ciclos de deposición. La película formada por este método tiene bajos niveles de contaminación, pero no es tan densa como en los casos anteriores.

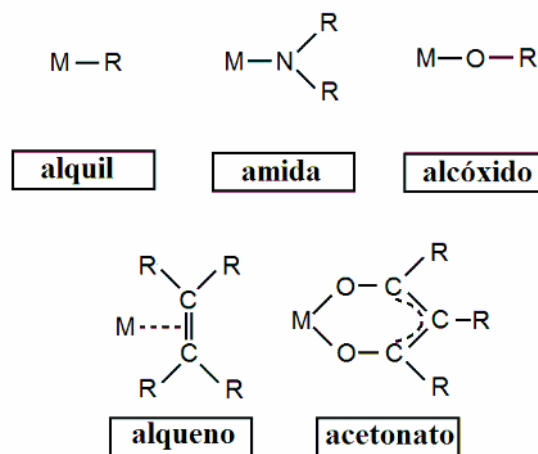


Figura 2. Tipos de precursores organometálicos más frecuentemente usados para la formación de películas delgadas.

El uso de compuestos organometálicos, vía CVD o ALD, constituye un gran desafío para la microelectrónica, pues sus reacciones químicas con la superficie del sustrato son determinantes para el éxito de la formación de películas, en especial si el espesor de estas películas debe ser de solo unos nanómetros.^{10,11} Estos precursores son escogidos teniendo en cuenta la composición que es requerida para la película resultante. Los compuestos organometálicos más comúnmente empleados pertenecen a las siguientes categorías: alquilos, amidos, alcóxidos, alquenos y acetatos, las cuales son mostradas en la Figura 2. Nuevos compuestos son propuestos día a día, debido a que los materiales empleados en la confección de circuitos también son cambiados constantemente. Dos importantes (más bien, revolucionarios) ejemplos de estos cambios son las transiciones de aluminio a cobre como material conductor y de óxido de silicio a óxido de hafnio como material dieléctrico.³ El primer cambio ocurrió en la década anterior debido a que un material con mejor conductividad era necesario para incrementar la rapidez de los circuitos.⁷ La segunda transición está ocurriendo en la actualidad, y es debido a que películas de SiO₂ con espesores por debajo de los 10 nm pueden ser traspasadas por electrones (debido al efecto túnel cuántico-mecánico), lo cual genera la pérdida de señales eléctricas.⁵ Si bien los materiales usados en circuitos electrónicos son cambiados constantemente, el sustrato preferido durante las últimas décadas ha sido el silicio. Este semiconductor goza de una posición importante en la industria microelectrónica debido a su bajo costo de producción y a las importantes propiedades electrónicas que posee.^{12,13}

Dado que cobre y silicio son dos materiales preferidos en la actualidad, películas de cobre deberían poder ser depositadas sobre una superficie de silicio. Sin embargo, cobre y silicio son miscibles, y una directa exposición de cobre a una superficie de silicio resultaría en la difusión del metal y la consiguiente formación de silicio de cobre, CuSi, lo cual degrada las propiedades conductoras del cobre. Esta degradación puede ser evitada colocando películas delgadas entre el metal y el semiconductor. Estas películas, llamadas barreras de difusión, son generalmente constituidas por nitruros metálicos, como por ejemplo los de tantalio, tungsteno y titanio.^{7,14-17} Estos nitruros pueden ser formados a partir de alquilamidas y amoníaco, ya sea por CVD o por ALD.¹⁸ Las reacciones de estos precursores con la superficie de silicio son cruciales para un adecuado control en el funcionamiento de estas barreras de difusión. En particular, nitruro de titanio puede ser obtenido por CVD del compuesto organometálico tetraquis-(dimetilamido)-titanio(IV), Ti[N(CH₃)₂]₄ (debido a su largo nombre, este compuesto es usualmente llamado TDMAT; en el presente artículo se hará lo propio).¹⁹⁻²² Con la finalidad de reducir el contenido de carbón (o incrementar el contenido de nitrógeno), amoníaco, NH₃ es usualmente usado en combinación con TDMAT.²³⁻²⁶ Las reacciones de estos dos precursores con la superficie de silicio serán investigadas en la Sección 4.

3. Química sobre silicio: principios y técnicas de estudio.

Tradicionalmente, la química de superficies se ha nutrido de investigaciones en el área de catálisis heterogénea, debido a la necesidad de conocer y controlar los mecanismos involucrados en la producción de compuestos sintéticos. Sin embargo, en la actualidad la microelectrónica y otros campos tecnológicos requieren también de un control a nivel molecular.

Los mecanismos que pueden tener lugar sobre una superficie incluyen reacciones de adsorción, disociación, descomposición y desorción. Adsorción es el proceso por el cual una molécula gaseosa es depositada sobre una superficie. Si este proceso involucra la formación de enlaces covalentes, es llamada quimisorción. Si, por el contrario, el proceso es llevado a cabo solamente debido a la interacción de fuerzas de Van der Waals (lo cual ocurre usualmente durante condensaciones a bajas temperaturas), el proceso es llamado fisorción. Mientras que la quimisorción resulta en la formación de una monocapa molecular (pues la superficie es el reactivo limitante y una vez que ésta es cubierta la reacción es detenida), la fisorción puede resultar en la formación de multicapas moleculares producto de la continua condensación. Desorción es el proceso por el cual moléculas adsorbidas regresan a la fase vapor, generalmente cuando la temperatura es aumentada. Disociación y descomposición son dos procesos que resultan en el desmembramiento de la molécula adsorbida en fragmentos menores. Disociación corresponde a la ruptura de un enlace molecular y la formación de enlaces entre los fragmentos resultantes y la superficie; descomposición puede involucrar la ruptura de varios enlaces simultáneamente y los fragmentos resultantes pueden escapar a fase gas o incorporarse al sólido. Estas reacciones, usando sendos compuestos, han sido ampliamente estudiadas sobre silicio, debido a la mencionada importancia de este material.^{12,13,27-29}

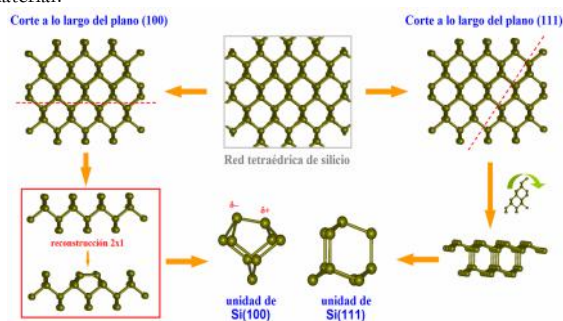


Figura 3. Estructura de superficies ordenadas de silicio. La red tetraédrica de silicio puede ser cortada a lo largo del plano (100) o a lo largo del plano (111). Debido a que cada átomo superficial en Si(100) están enlazados a solo dos átomos en la segunda capa, la reconstrucción 2x1 permite la formación de estructuras dimerizadas (ver cuadro). La inclinación de cada dímero resulta en la adquisición de un carácter zwitteriónico. Los átomos superficiales en la superficie Si(111) están enlazados a tres átomos en la segunda capa, adoptando una estructura pirámide trigonal. Las unidades mostradas para las superficies Si(100) y Si(111) contienen, respectivamente, nueve y diez átomos de silicio. Si, con la excepción de los átomos superficiales, los átomos son terminados con hidrógeno para completar la tetracoordinación, los clusters resultantes, Si₉H₁₅ y Si₁₀H₁₆, son los modelos computacionales más simples que representan a estas superficies.

Silicio forma una red covalente tetraédrica, similar a la del diamante. Dependiendo del eje usado para cortar un cristal de silicio, diferentes orientaciones cristalográficas son obtenidas. Las más comunes, (100) y (111) son mostradas en la Figura 3, pero solamente la superficie Si(100) será descrita en detalle, pues es la utilizada en los experimentos presentados. En esta superficie, cada átomo de la primera capa está enlazado a dos átomos en la segunda capa y, para aumentar la coordinación, forma un enlace más con otro átomo de la primera capa, como se indica en la Figura 3. El resultado es la formación de dímeros superficiales, proceso que es llamado reconstrucción 2x1. Cada dímero incrementa su estabilidad inclinándose ligeramente hacia un lado, lo cual modifica la distribución electrónica en el dímero: mientras uno de los átomos incrementa su densidad electrónica (se torna nucleófilo), el otro átomo del dímero la disminuye (se torna electrófilo). Entonces, la superficie Si(100)-2x1 puede definirse como un arreglo de dímeros superficiales, donde cada dímero posee un carácter zwitteriónico.^{12,13,28,29} Si bien en las Figuras 2 y 3 el dímero es representado como un enlace simple (σ) donde cada uno de los átomos de Si posee un electrón desapareado, otra común representación (más cercana a la visión de un químico orgánico) es por medio de un doble enlace Si=Si ($\delta + \pi$). Una inmensa variedad de reacciones ha sido estudiada sobre Si(100), tal como cicloadiciones y disociaciones, las cuales son mostradas en la Figura 4. La reactividad de esta superficie y la amplia gama de reacciones posibles sobre ella ha llevado a científicos a definir el término funcionalización orgánica, lo que, aplicado a superficies ordenadas, significa que cualquier grupo funcional orgánico puede ser adsorbido sobre la superficie de silicio, formando estructuras ordenadas sobre la superficie.^{12,13}

Dos problemas durante el estudio de reacciones superficiales son la posible contaminación de la superficie (la superficie de silicio, por ejemplo, es oxidada rápidamente en presencia de aire) y la posible interferencia de átomos gaseosos durante la caracterización, pues los instrumentos de medición son extremadamente sensibles (una superficie ordenada posee aproximadamente 10^{15} átomos por cm^2 , o 10^{-9} moles/ cm^2 y los instrumentos deben acercarse a este límite de detección). Ambos problemas son solucionados si las reacciones son llevadas a cabo bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV, *ultra high vacuum*), cuya presión promedio está en el orden de 10^{-9} torr, o 10^{-12} atmósferas. Estas presiones son logradas dentro de las llamadas cámaras UHV, las cuales se encuentran herméticamente cerradas y el aire y contaminantes son eliminados e impedidos de ingresar con una serie de artefactos que bombean los gases hacia el exterior.

Muchas técnicas experimentales comunes han sido adaptadas al estudio de superficies, y otras han sido especialmente desarrolladas para este fin. De entre ellas, el uso de espectroscopia infrarroja (IR) es detallado debido a su

extensivo uso en el curso de la investigación presentada en este artículo. La espectroscopía IR puede identificar los tipos de enlace y los grupos presentes a través de las vibraciones detectadas, de manera similar a la detección espectroscópica en fase líquida o gas.^{13,30} Sin embargo, debido a que el sistema superficial posee pequeñas cantidades de moléculas, los espectros sobre superficies pueden mostrar considerable ruido, incluso en ambientes UHV. Una manera de disminuir la relación señal/ruido es por medio de una técnica llamada reflexión interna múltiple (MIR, *multiple internal reflection*), la cual consiste en hacer incidir el haz IR múltiples veces sobre la superficie, mientras viaja a través del sustrato. Este procedimiento limita la ventana espectroscópica disponible debido a que la red de silicio absorbe en algunas regiones del rango IR, pero las bandas de estiramiento (como las usadas en este artículo, Si-H y C-H) ganan una mejor definición. Por otro lado, el uso de técnicas teóricas, o computacionales, ha encontrado un gran éxito en diversas áreas de la química. En particular, la predicción de reacciones sobre superficies ofrece una interesante manera de determinar la naturaleza de las especies químicas presentes en la superficie, siendo posible comparar cantidades experimentalmente mensurables con aquellas pronosticadas por medio de estas técnicas.^{31,32} La química computacional se ha desarrollado aceleradamente en los últimos años, beneficiándose de los avances en microelectrónica (es curioso este proceso cíclico donde computadoras de mayor poder permiten a la química computacional predecir reacciones superficiales que contribuirán al desarrollo de computadoras de mayor poder).

La química computacional se basa en la búsqueda de soluciones a la conocida ecuación de Schroedinger. Como es sabido, esta ecuación puede ser resuelta para el átomo de hidrógeno, pero sistemas conteniendo más de dos electrones convierten a la ecuación de Schroedinger en una tarea de difícil solución; algunas aproximaciones deben ser hechas para evitar el trabajoso tratamiento de las funciones de onda involucradas. Una de estas aproximaciones es la teoría de funcionales de densidad (DFT, *density functional theory*), que indica que la energía de un sistema es una función de su densidad electrónica. La aplicación de esta teoría logra excelentes resultados, pero la solución puede variar dependiendo del método usado para calcular dicho funcional y, a su vez, un método puede variar el número y tipo de funciones básicas, llamado conjunto de bases (*basis sets*), usado para encontrar la solución. Métodos y conjuntos de bases más completos son más exactos, pero el cómputo toma más tiempo.³³ Usualmente, un equilibrio entre exactitud y rapidez es buscado, lo cual puede ser establecido al comparar cantidades pronosticadas computacionalmente con sus similares experimentales. Estas cantidades incluyen la barrera cinética de una reacción, las frecuencias vibracionales, resonancia magnética de los núcleos, entre otros. Esta información, confrontada con valores experimentales, ofrece

una idea de cuán exacto el método y el conjunto de bases son. En cálculos DFT, las superficies son simuladas usando clusters que puedan reducir el tiempo computacional. En el caso de Si(100), clusters representando uno o dos dímeros son comúnmente empleados.³² Exceptuando los átomos representando la primera capa de la superficie (los dímeros), la coordinación tetraédrica de los átomos de Si representando capas inferiores es completada añadiendo hidrógenos, tal como es mostrado en la Figura 3. Excelentes resultados han sido obtenidos usando clusters conteniendo uno o más dímeros.³⁴⁻⁴¹

Los resultados mostrados en la siguiente sección corresponden al sistema TDMAT/NH₃/Si(100). La estrategia empleada consiste generalmente en la combinación de espectroscopía IR con cálculos DFT usando el método B3LYP^{42,43} y un conjunto de bases dependiendo de la complejidad del sistema. Los cálculos computacionales fueron llevados a cabo usando el programa GAUSSIAN 03.⁴⁴ Detalles en cuanto a los métodos de limpieza de la superficie y del compuesto usado, así como del funcionamiento de la cámara UHV son ofrecidos en artículos previos.^{38,39,41,45}

4. Reacciones entre NH₃ y Ti[N(CH₃)₂]₄ y la superficie Si(100)-2x1

4.1. Amoníaco sobre Si(100): un ejemplo de funcionalización de superficies

Debido a su relativa simplicidad, el sistema NH₃/Si(100) ha sido adoptado como una superficie modelo para estudiar la funcionalización de superficies.^{35,36,46-48} Las especies (Si)NH₂ y (Si)H presentes sobre la superficie (Figura 4) pueden distribuirse en dos diferentes configuraciones, las cuales son llamadas alternada y alineada en la Figura 5. De las vibraciones presentes en la superficie, la espectroscopía IR es particularmente sensible a las vibraciones Si-H; otras vibraciones, como N-H o Si-N, son más difíciles de detectar debido a la baja intensidad de señales o a su posición en una zona inestable del espectro.^{35,45}

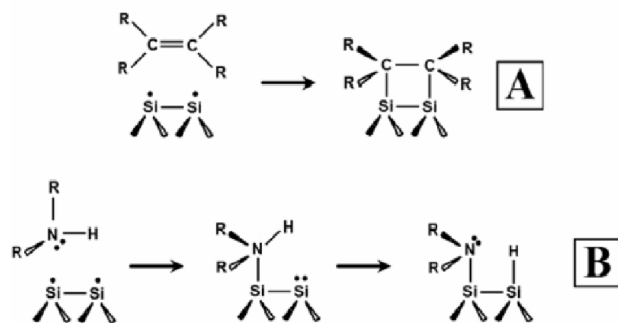


Figura 4. Típicas reacciones sobre Si(100). A) cicloadición con un alqueno. B) adsorción disociativa de NH₃.

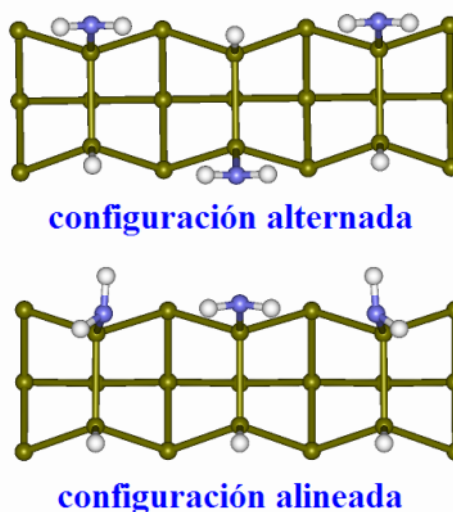


Figura 5. Posibles configuraciones resultantes de la adsorción de NH₃ sobre Si(100). La superficie es simulada por medio del cluster Si₂H₂, que representa tres dímeros superficiales, cada uno de los cuales posee una molécula disociada de NH₃. Los átomos de hidrógeno que forman parte del cluster son escondidos para facilitar la visualización; sólo los átomos de hidrógeno provenientes de la molécula NH₃ son mostrados. Verde: silicio, azul: nitrógeno, blanco: hidrógeno.

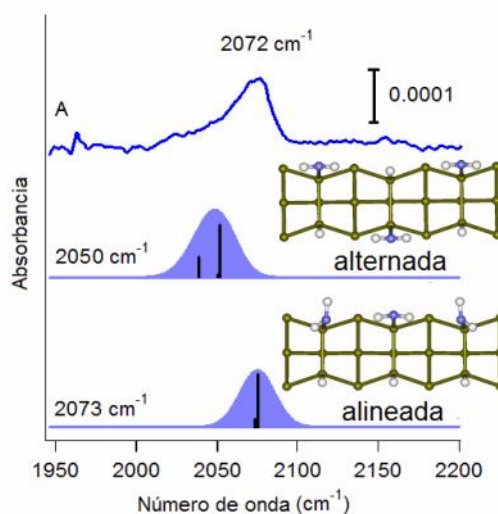


Figura 6. Espectro IR obtenido después de la adsorción de NH₃ sobre Si(100) a 300 K. Las frecuencias DFT pronosticadas para las configuraciones alternada y alineada son mostradas con fines comparativos.

La Figura 6 muestra la región de estiramiento Si-H correspondiente a una superficie donde NH₃ fue adsorbido a 300 K. La forma de la señal indica que dos componentes deben estar presentes en la superficie, probablemente debido a diferentes configuraciones sobre la superficie. Cálculos DFT fueron realizados para predecir la estabilidad y las frecuencias IR de las configuraciones alineada y alternada; la información obtenida es mostrada también en la Figura 6 con fines comparativos. En este caso, clusters representando 3 dímeros fueron empleados, debido a que el objetivo es determinar las posibles diferencias en la distribución de especies adsorbidas a largo alcance. El conjunto

de bases empleado es 6-31+G(d), y es razonablemente exacto para describir estos sistemas, en especial las frecuencias Si-H. Las frecuencias obtenidas deben ser siempre corregidas usando un factor empírico, debido a que errores intrínsecos durante los cálculos computacionales generan un desfase en los valores obtenidos. El factor usado en este caso es 0.950826, y proviene de la comparación de las frecuencias Si-H cuando la superficie Si(100) es hidrogenada. Es posible observar que la configuración alineada genera una vibración Si-H a $\sim 2072 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la vibración de la configuración alternada está localizada a $\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$. Entonces, la adsorción de NH_3 a 300 K ocurre favoreciendo la configuración alineada. Las energías obtenidas para estas configuraciones (con respecto a las energías de los reactantes: tres moléculas de NH_3 y el cluster) son negativas y similares entre sí: -231.7 kJ/mol para la configuración alternada y -234.2 kJ/mol para la configuración alineada. Estos valores indican que termodinámicamente ambas configuraciones son bastante estables sobre la superficie. La formación de una sola configuración a lo largo de la superficie (es decir, el control de la funcionalización) parece ser posible a través de un adecuado control térmico.⁴⁷

La descomposición térmica de las especies $(\text{Si})\text{NH}_2$ es otro tema de enorme interés que ha sido seguido recientemente en nuestro grupo,⁴⁵ pero el tratamiento experimental y computacional es más complejo y no será abordado aquí. Es suficiente señalar que el aumento de temperatura produce la descomposición de especies $(\text{Si})\text{NH}_2$, primero a $(\text{Si})_2\text{NH}$ y posteriormente a $(\text{Si})_3\text{N}$. Dos posibles mecanismos para la formación de $(\text{Si})_2\text{NH}$ son mostrados en la Figura 7. Previamente, experimentos han sugerido la ocurrencia de una inserción lateral, pero cálculos DFT indicaban la improbabilidad de esta reacción debido al incremento de la tensión sobre la superficie. Nuestra investigación, usando cálculos DFT, ha sugerido que la tensión puede ser atenuada si se considera el orden a largo alcance, donde la tensión por la inserción de una molécula es contrarrestada por la inserción de una molécula en dirección opuesta. Esto ofrece una explicación para la inserción lateral, proceso que ha sido observado espectroscópicamente por nuestro grupo.⁴⁵

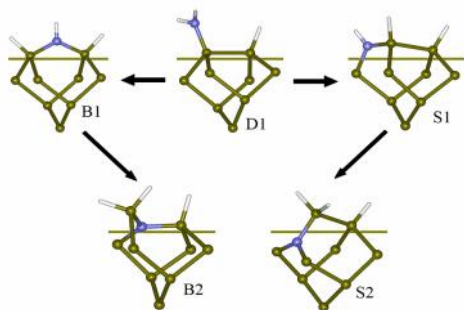


Figura 7. Posibles mecanismos de descomposición de NH_3 sobre $\text{Si}(100)$. El mecanismo $\text{D1}=\text{B1}=\text{B2}$ es llamado de inserción en el dímero, mientras que el $\text{D1}=\text{S1}=\text{S2}$ es llamado mecanismo de inserción lateral. La superficie es simulada por medio del cluster Si_9H_{15} , que representa un dímero superficial. Los átomos de hidrógeno que forman parte del cluster son escondidos para facilitar la visualización; sólo los átomos de hidrógeno provenientes de la molécula NH_3 son mostrados. Verde: silicio, azul: nitrógeno, blanco: hidrógeno.

4.2. TDMAT sobre Si(100): la primera etapa en la formación de una barrera de difusión

La estrategia para elucidar los mecanismos de adsorción de TDMAT sobre Si(100) sigue la misma lógica presentada en el acápite anterior: las señales IR obtenidas son comparadas con resultados de cálculos DFT.⁴¹ Sin embargo, debido a que la molécula de TDMAT es mucho más grande que la de NH_3 , los cálculos computacionales usando el mismo conjunto de bases tomarían demasiado tiempo. En este caso, el conjunto de bases usado es denominado LANL2DZ,⁴⁹⁻⁵¹ el cual ha sido usado en nuestro grupo para el estudio de sistemas involucrando metales de transición.^{40,41,52,53} Una desventaja de este método es que las frecuencias Si-H no son pronosticadas con gran exactitud. Sin embargo, en este caso, existe otro tipo de vibración más abundante y de más fácil caracterización: el estiramiento C-H. Una particularidad de TDMAT, y de otras moléculas conteniendo alquilaminas, es la presencia de una banda C-H por debajo de 2800 cm^{-1} . Esta señal es denominada banda Bohlmann y su inusual posición tiene su origen en la interacción anti-periplanar del par electrónico libre de N con un enlace C-H.^{36,37,41,52,54} Esta interacción debilita el enlace C-H, disminuyendo su frecuencia de vibración. El seguimiento de esta banda es tan importante en este estudio como lo fue la señal Si-H en el sistema $\text{NH}_3/\text{Si}(100)$.

La adsorción de TDMAT sobre la superficie Si(100) a dos diferentes temperaturas es seguida por espectroscopía IR; los espectros obtenidos son mostrados en la Figura 8. La adsorción a 100 K resulta en la condensación de multicapas sobre la superficie, por ello la absorbancia en este espectro es aproximadamente cien veces más intensa que para el espectro a 300 K, correspondiente a una monocapa quimisorbida sobre la superficie. Las especies fisisorbidas a 100 K son básicamente moléculas puras de TDMAT, y por ello existe una gran similitud entre este espectro y el espectro de TDMAT en fase gas disponible en la literatura. La frecuencia de la banda Bohlmann de las moléculas de TDMAT es 2762 cm^{-1} . Este valor es comparado a la banda Bohlmann pronosticada con cálculos DFT para una molécula de TDMAT; de esta comparación un factor de corrección empírico igual a 0.933535 es encontrado. La adsorción a 300 K muestra que la banda Bohlmann se ha desplazado a 2777 cm^{-1} y que su ancho ha aumentado. El desplazamiento de esta banda es indicativo de una reacción a 300 K, y en ensanchamiento de la banda sugiere que ya no existe un solo componente, como en el caso molecular, lo cual es cierto sólo en el caso de una disociación. Esta posibilidad es analizada en el siguiente párrafo.

Como la mayoría de compuestos organometálicos, TDMAT tiene enlaces metal-ligando muy reactivos que pueden romperse si un nucleófilo ataca al átomo de titanio. Sin embargo, es improbable que la reacción de TDMAT con Si(100) empiece con este mecanismo, principalmente debido al

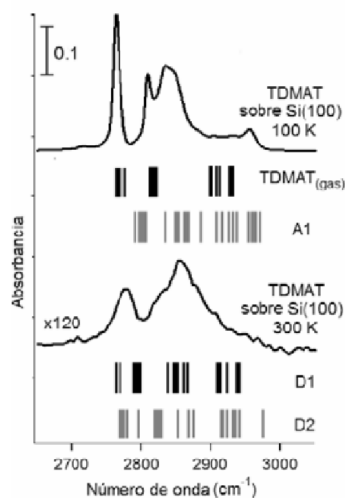


Fig. 8. Espectros IR correspondientes a la adsorción de TDMAT a 95 K (arriba) y a 300 K (abajo). Las frecuencias DFT pronosticadas para las estructuras A1, D1 y D2 son mostradas, conjuntamente con las señales correspondientes a una molécula de TDMAT en fase gas.

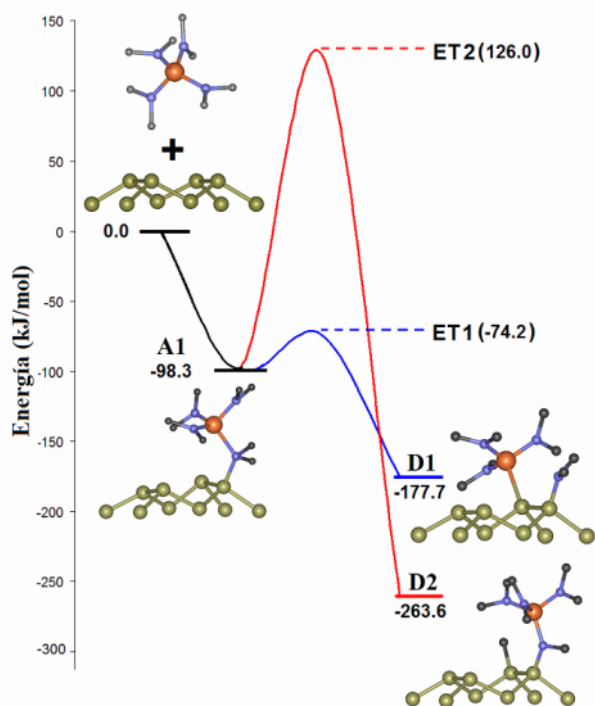


Fig. 9. Diagrama de energía potencial correspondiente a la adsorción disociativa de TDMAT. Dos posibilidades para la disociación son mostradas: la formación de la estructura D1 corresponde a la disociación a través del enlace N-Ti; la formación de la estructura D2 corresponde a la disociación a través del enlace N-C. TS1 y TS2 son los respectivos estados de transición para estos mecanismos. La superficie es simulada por medio del cluster $Si_{13}H_{16}$, que representa dos dímeros superficiales. Los átomos de hidrógeno que forman parte del cluster y los átomos de silicio representando capas inferiores son escondidos para facilitar la visualización. Átomos de hidrógeno en TDMAT son también escondidos. Verde: silicio, azul: nitrógeno, gris: carbón, naranja: titanio.

impedimento estérico para que un átomo superficial alcance al átomo central del compuesto organometálico. Un

mecanismo más plausible es a través de la interacción de los pares electrónicos libres de nitrógeno con la porción electrofílica de un dímero, de manera similar a la reacción de NH_3 con Si(100) mostrada en la Figura 4. Este mecanismo es estudiado usando cálculos DFT, tal como se observa en la Figura 9. El ataque del par electrónico al dímero produce una estructura estable (-98 kJ/mol, con respecto a las energías de los reactantes), adsorbida molecularmente. Sin embargo, en esta estructura el átomo de nitrógeno enlazado a la superficie se encuentra tetracoordinado y el otro átomo del dímero tiene un exceso de densidad electrónica. Siendo nitrógeno un elemento más electronegativo que silicio, el sistema debe buscar un punto en el que el par electrónico libre retorna al nitrógeno, ganando este su usual tricoordinación. Esto es posible a través de una reacción de disociación, lo cual puede ser llevada a cabo a través de la ruptura de un enlace N-Ti o de un enlace N-C. Ambas posibilidades son mostradas en la Figura 9, en lo que se conoce como diagrama de energía potencial (PED, *potencial energy diagram*). La disociación a través de la ruptura de un enlace N-C produce una estructura altamente estable (-263.6 kJ/mol), pero la barrera cinética para que esta reacción pueda ocurrir sobrepasa el nivel de reactantes, indicando que esta reacción está impedida cinéticamente, a pesar de estar favorecida termodinámicamente. Por otro lado, la reacción de disociación a través de la ruptura del enlace N-Ti produce una estructura termodinámicamente estable (-177.7 kJ/mol) y la barrera cinética es considerablemente pequeña. Entonces, la estructura más estable, D2, se puede formar solo si la energía térmica (en otras palabras, la temperatura) es suficiente para sobrepasar la considerable barrera cinética; a bajas temperaturas, la estructura con el menor requerimiento cinético es formada. Esta dualidad es un ejemplo del llamado control cinético de las reacciones superficiales, donde el producto favorecido no depende de su estabilidad, sino de la facilidad con la que la barrera cinética puede ser sobrepasada.^{29,37}

La formación de la estructura D1 parece ser favorecida a 300 K. Pronósticos DFT de frecuencias fueron llevados a cabo para las estructuras A1, D1 y D2, y los resultados son mostrados en la Figura 8. Mientras la estructura A1 posee una única banda Bohlmann a $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$, estructuras D1 y D2 poseen dos bandas, lo cual explica el ensanchamiento de la banda Bohlmann observada experimentalmente. La estructura D1 posee una banda menor a $\sim 2761\text{ cm}^{-1}$ y una banda mayor a $\sim 2790\text{ cm}^{-1}$, mientras que para la estructura D2 las bandas menor y mayor se encuentran en sentido inverso. Entonces, el desplazamiento observado experimentalmente ($\sim 15\text{ cm}^{-1}$) solo puede ser explicado considerando la formación de la estructura D1 sobre la superficie.

Una característica no mostrada del espectro IR es la aparición de una pequeña señal correspondiente a Si-H. Dos posibilidades que den origen a esta señal están siendo actualmente estudiadas

en nuestro grupo a través de cálculos DFT. La primera es que, además del mecanismo de formación de la estructura D1, TDMAT pueda adsorberse rompiendo un enlace C-H. Sin embargo, la barrera cinética para esta reacción está 70 kJ/mol por encima del nivel de reactantes y es, por lo tanto, no favorecida cinéticamente. Adicionalmente, en este caso la banda Bohlmann pronosticada posee solo un componente a 2770 cm⁻¹, en desacuerdo a lo observado experimentalmente. Otra posibilidad más factible es mostrada en la Figura 10, y consiste en la ruptura de un enlace C-H a partir de la estructura D1. En este caso, si bien la barrera cinética es considerable, el estado de transición está localizado al mismo nivel que el correspondiente a la transformación A1 a D1, y la estructura obtenida (C1) posee una extraordinaria estabilidad, -332.0 kJ/mol. Por supuesto, esta reacción solo es posible si un dímero vecino está desocupado, lo cual es posible considerando que el gran tamaño de la molécula de TDMAT impide estéricamente la ocupación total de la superficie.

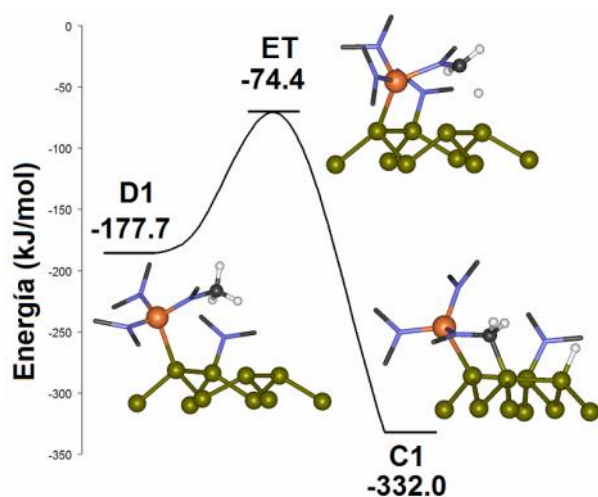
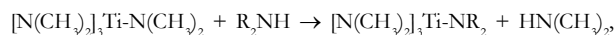


Figura 10. Diagrama de energía potencial correspondiente a la ruptura de un enlace C-H a partir de la estructura D1. ET es su estado de transición. La superficie es simulada por medio del cluster Si₁₅H₁₆ que representa dos dímeros superficiales. Los átomos de hidrógeno que forman parte del cluster y los átomos de silicio representando capas inferiores son escondidos para facilitar la visualización. Átomos de hidrógeno de TDMAT, con excepción de los provenientes del grupo metilo envuelto en la reacción, son también escondidos. Verde: silicio, azul: nitrógeno, gris: carbón, naranja: titanio, blanco: hidrógeno.

4.3. TDMAT sobre NH₂-Si(100): ocurrencia de reacciones organometálicas sobre superficies.

Dado que el enlace metal-ligando es sumamente reactivo, la mayoría de reacciones organometálicas ocurren a través de la ruptura de este enlace. Para el caso de metal amidas, una de las reacciones más estudiadas es la transaminación, que consiste en la sustitución de un ligando por otro grupo amino.⁵⁵⁻⁵⁷ Por ejemplo, la reacción de TDMAT con una amina R₂NH puede describirse como:



donde un ligando es eliminado como dimetilamina, HN(CH₃)₂. Esta reacción ha sido ampliamente estudiada debido a que, en principio, el crecimiento de una película usando TDMAT y NH₃ por ALD (ver Figura 1) consiste en una sucesión de reacciones de transaminación, generalmente llevadas a cabo a temperaturas cercanas a 500 K.²⁶ La posibilidad de una transaminación sobre una superficie a 300 K ha sido descartada sobre TiN. Esta investigación analiza esta posibilidad sobre Si(100) cubierto con NH₃.⁵²

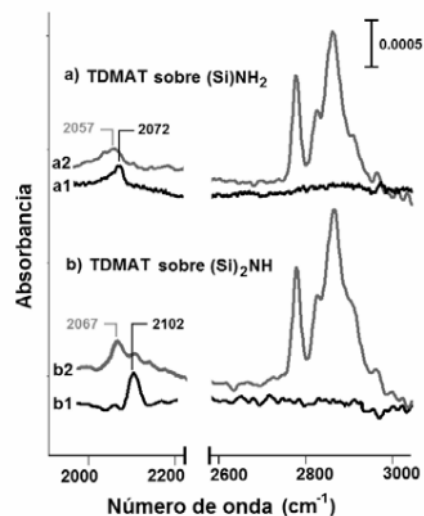


Figura 11. Espectros IR correspondientes a la formación de estructuras NH_x-Si(100) y la reacción de TDMAT con estas: a1) NH₃ adsorbido sobre Si(100) a 300 K; a2) la superficie descrita en a1), luego de calentar la superficie hasta 575 K; b1) Adsorción de TDMAT sobre la superficie descrita en a1), b2) adsorción de TDMAT sobre la superficie descrita en a2).

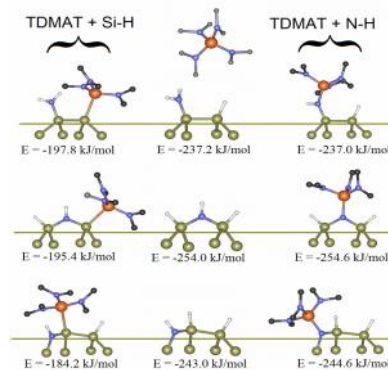


Figura 12. Reacción de TDMAT con estructuras NH_x-Si(100). Mientras que las estructuras del tipo (Si)NH₂ son solamente de un tipo (parte superior), las estructuras (Si)₂NH pueden ser insertadas dentro del dímero (parte central) o insertadas lateralmente (parte inferior). Para las tres estructuras NH_x-Si(100), las reacciones de adsorción fueron estudiadas considerando la reacción con las especies Si-H (izquierda) o con las especies N-H (derecha). Las estabilidades pronosticadas de cálculos DFT son indicadas para cada producto. La superficie es simulada por medio del cluster Si₁₅H₁₆ que representa dos dímeros superficiales. Los átomos de hidrógeno que forman parte del cluster y de la molécula de TDMAT, así como los átomos de silicio representando capas inferiores, son escondidos para facilitar la visualización. Solo los átomos de hidrógeno provenientes de la molécula NH₃ son mostrados. Verde: silicio, azul: nitrógeno, gris: carbón, naranja: titanio, blanco: hidrógeno.

En la sección 4.1 se mostró que una superficie cubierta por NH_3 posee especies $(\text{Si})\text{NH}_2$ y que, si la temperatura aumentaba, era posible convertir estas especies a $(\text{Si})_2\text{NH}$, ya sea a través de la inserción lateral o la inserción en el dímero, como se indica en la Figura 7.⁴⁵ La Figura 11 muestra los espectros IR correspondientes a la adsorción de NH_3 a 300 K y luego de calentar la superficie a 575 K. La señal Si-H, originalmente a 2072 cm^{-1} , se desplaza a 2102 cm^{-1} e incrementa su intensidad, debido a la formación de enlaces Si-H adicionales. Si estas superficies $\text{NH}_x\text{-Si}(100)$ son expuestas a TDMAT, el cambio del espectro es inmediatamente observado. La aparición de una banda C-H y el desplazamiento de la señal Si-H indican que TDMAT está adsorbido sobre la superficie. Los dímeros de silicio se encuentran pasivados debido a la reacción para formar $(\text{Si})\text{NH}_2$ y Si-H y no pueden participar en una reacción con TDMAT. Entonces, los grupos sobre la superficie funcionalizada deben ser los que reaccionen con TDMAT. Las posibilidades de una reacción de adsorción a través de la eliminación de un ligando como dimetilamina envuelven necesariamente la abstracción de un hidrógeno de la superficie. Este hidrógeno puede obtenerse por ruptura de un enlace N-H, presente en las especies $(\text{Si})\text{NH}_x$, o de un enlace Si-H. Las dos posibilidades son analizadas por medio de cálculos DFT, lo cual es indicado en la Figura 12. La adsorción a través de la ruptura de enlaces N-H (esto es, la transaminación sobre superficies) es, en todos los casos posibles, más estable que la adsorción considerando la ruptura del enlace Si-H. La similar intensidad de las señales Si-H antes y después de la adsorción de TDMAT confirman que los hidrógenos enlazados directamente a la superficie no son consumidos durante la reacción.

Si la reacción de transaminación es intentada en el orden inverso (adsorción de NH_3 sobre una superficie cubierta con TDMAT) las señales espectrales no cambian de posición ni de intensidad, indicando que la ocurrencia de la reacción de transaminación en estas condiciones es impedida. Al parecer, las especies NH_x adsorbidas sobre la superficie poseen una diferente reactividad que la de NH_3 molecular. Futuras investigaciones son necesarias para determinar la validez de esta aseveración.

5. Discusión

Las reacciones presentadas en la sección anterior han sido seguidas con el afán de entender y controlar los procesos químicos durante la formación de películas finas. Esta sección ofrece algunos ejemplos de cómo el conocimiento de los mecanismos de reacción pueden ayudar a controlar la formación de películas delgadas.

Se ha mencionado en la Sección 2 que la presencia de carbón en las películas no es deseable; es importante añadir

que el carbón es en muchos casos hallado en la interfaz entre el sustrato y la película fina, es decir, en las primeras capas sobre silicio. Los cálculos DFT presentados indican que las estructuras ganan una considerable estabilidad cuando enlaces Si-C son formados. Ejemplos de esto lo constituyen las estructuras D2 y la estructura C1, como se puede observar en Figuras 9 y 10. La mayor estabilidad obtenida indica que termodinámicamente la formación de enlaces Si-C siempre será favorecida, lo cual explica la tendencia a encontrar carbón en la interfaz, particularmente cuando la película es depositada usando CVD, a temperaturas cercanas a 600 K. Sin embargo, el control cinético de las reacciones sobre superficies es una herramienta que puede ser usada favorablemente para evitar reacciones. La reacción de adsorción de TDMAT a 300 K, por ejemplo, es caracterizada por la formación de enlaces Si-N y Si-Ti. Si bien la formación de C1 a partir de D1 parece inevitable (Figura 10), otras posibilidades, como la disociación a través de la ruptura del enlace N-C o la adsorción a través de la ruptura de un enlace C-H, son evitadas. Una posibilidad para evitar totalmente la formación de enlaces Si-C es la previa adsorción de otra molécula; NH_3 ha sido usado en este caso para bloquear los posibles sitios superficiales. El TDMAT adsorbido sobre esta superficie, incapaz de reaccionar con los dímeros de silicio pasivados, reacciona con los grupos funcionales sobre ellos. Las reacciones de transaminación no solo evitan la formación de enlaces Si-C, también permiten la eliminación de ligandos conteniendo carbón. Un problema que debe ser solucionado, sin embargo, es la eliminación de los átomos de hidrógeno presentes sobre la superficie sin que esto conlleve a la formación de enlaces Si-C.

La funcionalización de superficies ha sido citada a lo largo de este artículo, pero su debida importancia no ha sido remarcada con la finalidad de no hacer aún más extenso el presente artículo. Sin embargo, es importante destacar que el deseo de «decorar» la superficie con diferentes grupos no solamente obedece a la curiosidad científica. Del éxito de estos intentos por desarrollar arquitecturas definidas sobre la superficie dependen un sinnúmero de nuevas aplicaciones como el desarrollo de biosensores, de materiales biocompatibles y, sobre todo, uno de los más ambiciosos proyectos en electrónica: el desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares, donde las señales eléctricas no son ya transmitidas por películas delgadas, sino por moléculas ordenadas sobre una superficie.^{58,59}

6. Conclusión

Con la inclusión de precursores organometálicos para la formación de películas delgadas y circuitos integrados, el entendimiento de reacciones sobre superficies es fundamental para el desarrollo de esta área. Una vez conocidos los mecanismos posibles sobre una superficie es posible diseñar

estrategias para controlar la formación de estructuras en la superficie. Por supuesto, nuestra investigación gira solamente alrededor del control térmico de reacciones y otros mecanismos de control más sofisticados (tal vez más convenientes) pueden ofrecer mejores resultados. Lo que no cambia, sin embargo, es la noción de que para todo sistema usado en microelectrónica existe una gran variedad de reacciones, las cuales deben ser identificadas y controladas para poder continuar el desarrollo tecnológico. A punto de entrar en la era de la electrónica molecular, la química se erige como la ciencia clave para el futuro de muchas aplicaciones actuales, debido a su capacidad de entender y diseñar las reacciones involucradas en la formación de dispositivos electrónicos.

7. Referencias

- Huff, H. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, S35.
- <http://www.intel.com/technology/mooreslaw/index.htm>. Agosto 2007.
- Rodríguez-Reyes, J. C. F.; Teplyakov, A. V. *Chem. Eur. J.*, aceptado para publicación.
- Leong, M.; Doris, B.; Kedzierski, J.; Rim, K.; Yang, M. *Science* **2004**, *306*, 2057.
- Wong, H.; Iwai, H. *Microelectronic Engineering* **2006**, *83*, 1867.
- Gates, S. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1519.
- Kaloyeros, A. E.; Eisenbraun, E. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 363.
- George, S. M.; Ott, A. W.; Klaus, J. W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*.
- Puurunen, R. L. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 121301.
- Lim, B. S.; Rahtu, A.; Gordon, R. G. *Nature Mat.* **2003**, *2*, 749.
- Niinisto, L.; Paivasaari, J.; Niinisto, M.; Putkonen, M.; Nieminen, M. *Phys. Stat. Sol. A* **2004**, *201*, 1443.
- Bent, S. F. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2830.
- Bent, S. F. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 879.
- Kelsey, J. E.; Goldberg, C.; Nuesca, G.; Peterson, G.; Kaloyeros, A. E. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*, 1101.
- Kim, D.-J.; Jung, Y.-B.; Lee, M.-B.; Lee, Y.-H.; Lee, J.-H.; Lee, J.-H. *Thin Solid Films* **2000**, *372*, 276.
- Kim, J.-Y.; Choi, G. H.; Kim, Y. D.; Kim, Y.; Jeon, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 4245.
- Becker, J.; Gordon, R. G. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2239.
- Becker, J.; Kim, E.; Gordon, R. G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3497.
- Bocharov, S.; Teplyakov, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7196.
- Bocharov, S.; Zhang, Z.; Beebe Jr., T. P.; Teplyakov, A. V. *Thin Solid Films* **2005**, *471*, 159.
- Pirololi, L.; Teplyakov, A. V. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4708.
- Pirololi, L.; Teplyakov, A. V. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 155.
- Ishihara, S.; Hanabusa, M. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 596.
- Okada, L. A.; George, S. M. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *137*, 113.
- Elam, J. W.; Schuisky, M.; Ferguson, J. D.; George, S. M. *Thin Solid Films* **2003**, *436*, 145.
- Kim, J.-Y.; Kim, D.-Y.; Park, H.-O.; Jeon, H. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, G29.
- Wolkow, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 413.
- Buriak, J. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271.
- Filler, M. A.; Bent, S. F. *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *73*, 1.
- Chabal, Y. J. *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *8*, 211.
- Choi, C. H.; Gordon, M. S. Theoretical studies of silicon surface reactions with main group adsorbates. In *Computational materials chemistry: Methods and applications*; Curtis, L. A., Gordon, M. S., Eds.; Kluwer Academic Publishers, 2004; pp 125.
- Raghavachari, K.; Halls, M. D. *Molec. Phys.* **2004**, *102*, 381.
- Foresman, J. B.; Frisch, A. *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Second ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1995-1996.
- Weldon, M. K.; Stefanov, B. B.; Raghavachari, K.; Chabal, Y. J. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2851.
- Queeney, K. T.; Chabal, Y. J.; Raghavachari, K. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1046.
- Mui, C.; Wang, G. T.; Bent, S. F.; Musgrave, C. B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10170.
- Mui, C.; Han, J. H.; Wang, G. T.; Musgrave, C. B.; Bent, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4027.
- Bulanin, K. M.; Shah, A. G.; Fitzgerald, D. R.; Doren, D. J.; Teplyakov, A. V. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7286.
- Méndez de Leo, L. P.; Pirololi, L.; Teplyakov, A. V. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14337.
- Pirololi, L.; Teplyakov, A. V. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 3313.
- Rodríguez-Reyes, J. C. F.; Teplyakov, A. V. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4800.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Frisch et al., J. M. *Gaussian 03, Revision C. 02 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004..*
- Rodríguez-Reyes, J. C. F.; Teplyakov, A. V. *Phys. Rev. B.* **2007**, *76*, 075348.
- Widjaja, Y.; Musgrave, C. B. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1555.
- Wang, Y.; Hwang, G. S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 164706.
- Chung, O. N.; Kim, H.; Koo, J.-Y.; Chung, S. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 193312.
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- Rodríguez-Reyes, J. C. F.; Teplyakov, A. V. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 16498.
- Dmitrenko, O.; Huang, W.; Polenova, T. E.; Francesconi, L. C.; Wingrave, J. A.; Teplyakov, A. V. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7747.
- Olliero, D.; Solladie-Cavallo, A.; Sollaide, G. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1911.
- Dubois, L. H. *Polyhedron* **1994**, *13*, 1329.
- Dubois, L. H.; Zegariski, B. R. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3603.
- Weiller, B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4975.
- Rochefort, A.; Martel, R.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 877.
- Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 35416.
- Dooley, R.; Milfeld, K.; Guiang, K.; Pamidighantam, S.; Allen, G. *J. Grid. Comput.* **2006**, *4*, 195.

Agradecimientos

El autor desea agradecer al Prof. Andrew V. Teplyakov (Department of Chemistry and Biochemistry, University of Delaware) por la valiosa guía durante el curso de sus investigaciones y su apoyo durante la preparación del presente manuscrito. Gridchem (<http://www.gridchem.org>)⁶⁰ es agradecido por los recursos computacionales y servicios empleados para la obtención de selectos resultados teóricos mostrados en esta publicación. Las investigaciones resumizadas en este artículo han sido posibles gracias al apoyo de la National Science Foundation – USA, a través de la partida CHE-0313803.