

Universidad de Oviedo

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO GRADO EN FÍSICA Curso 2024/2025

Fabricación de sustratos nanoestructurados para materiales de van der Waals

Autor: Sabina Pache Vilés

Tutores: María Vélez Fraga y Javier Martín Sánchez

ÍNDICE

1. Introducción
2. Materiales de van der Waals4
2.1. Propiedades de los materiales de van der Waals4
2.1.1 Estructura de la red, vibración de fonones y conductividad térmica4
2.1.2 Polarización y estabilidad de fase5
2.1.3 Propiedades electrónicas, eléctricas y ópticas6
2.2 Métodos de producir deformación en materiales de vdW7
2.2.1 Estiramiento de sustratos flexibles7
2.2.2 Indentación con punta AFM8
2.2.3 Arrugamiento inducido9
2.2.4 Transferencia sobre superficies curvadas10
3 Deformación mecánica generada por sustratos
nanoestructurados15
3.1. Deformación mecánica15
3.2 Tensión mecánica17
3.3 Ley de Hooke18
3.4 Lámina delgada sobre sustrato nanoestructurado20

4.	Fabricación	у	caracterización	de	sustratos
nar	noestructurad	0S	••••••		25
4.1	Láminas continua	is de	aluminio	•••••	25
4.1.	I Pulverización cat	ódic	а		25
4.1.2	2 Caracterización t	opo	gráfica mediante AFM	•••••	26
4.1.3	3 Estudio experime	ental	de los parámetros de d	epósit	o27
4.2	Fabricación de m	icrop	ountos de aluminio	•••••	30
4.2.	I Nanoestructurac	ión p	oor shadow mask	•••••	30
4.2.2	2 Experimento 1: M	emb	rana perforada		33
4.2.3	3 Experimento 2: M	lemb	rana perforada con ma	rco de	resina36
5.0	Conclusiones	• • • • •		•••••	43
6. F	Referencias				4

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales de van der Waals, o materiales bidimensionales (2D), han despertado un enorme interés en la comunidad científica en la última década debido a sus propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas. Entre ellos se encuentran el grafeno, los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), y otros sistemas que presentan un fuerte acoplamiento entre sus propiedades físicas y la deformación mecánica a la que se ven sometidos [1]. Esta sensibilidad hace que la ingeniería de deformación elástica (*elastic strain engineering*, del inglés) se haya convertido en una herramienta clave para modificar y controlar sus características funcionales sin necesidad de alterar su composición química.

En este trabajo se propone la fabricación de sustratos nanoestructurados, compuestos de silicio con nanoestructuras de aluminio, con el objetivo de inducir una deformación mecánica en materiales de van der Waals depositados sobre ellos. La introducción de geometrías a escala nanométrica en el sustrato permite generar deformaciones locales en las capas 2D, abriendo la puerta a aplicaciones en optoelectrónica, sensores y dispositivos cuánticos.

La realización de este proyecto ha implicado la aplicación de conocimientos adquiridos a lo largo del Grado en Física, especialmente en asignaturas como Física del Estado Sólido, para entender la respuesta estructural de los materiales; Técnicas Experimentales, Nanociencia y Nanotecnología, y Mecánica y Ondas, para el análisis del comportamiento de la deformación mecánica en estructuras sólidas.

Este trabajo se enmarca así en la intersección entre la física fundamental y la investigación aplicada, explorando nuevas rutas para el control funcional de materiales 2D mediante técnicas de nanofabricación.

En el segundo capítulo se presenta una revisión sobre los materiales de van der Waals, abordando sus principales propiedades y los distintos métodos para inducir deformaciones mecánicas sobre ellos. El tercer capítulo está dedicado a la teoría sobre las deformaciones mecánicas generadas por sustratos nanoestructurados; en él se explica qué es una deformación mecánica y se realiza una estimación de la deformación inducida por nuestros sustratos, entre otros aspectos teóricos. En el siguiente capítulo se describe el proceso de fabricación y caracterización de dichos sustratos. Posteriormente,

3

en el quinto capítulo, se recoge las conclusiones del trabajo realizado y se proponen trabajos futuros. Finalmente, en el último capítulo se encuentran recogidas las referencias bibliográficas empleadas.

2. MATERIALES DE VAN DER WAALS

Los materiales de van der Waals bidimensionales (vdW) presentan una configuración plana cristalina extendida que se mantiene unida por enlaces covalentes o iónicos intracapa, así como por interacciones vdW entre capas. Debido a su débil enlace de van der Waals fuera del plano, estos materiales pueden ser exfoliados en una o varias capas individuales. Existe una gran variedad de materiales de vdW con propiedades semiconductoras, aislantes, conductoras, ferromagnéticas, superconductoras y topológicas, entre otras. Esta diversidad supone una ventaja sin precedentes para la implementación de tecnologías con tamaños muy reducidos y versátiles.

En general, la deformación elástica de los materiales (i.e., la deformación controlada de su estructura cristalina) puede utilizarse para modificar las propiedades físicas de estos materiales: vibracionales, conductividad térmica, propiedades electrónicas y ópticas, conductividad eléctrica o su actividad química. En este sentido, los materiales de vdW, ya que pueden deformarse elásticamente hasta límites por encima del 10% [2], son candidatos particularmente prometedores para el diseño y fabricación de dispositivos flexibles y multifuncionales donde la respuesta de estos puede controlarse de manera reversible.

A continuación, se presentan algunas de las propiedades más interesantes de estos materiales que han sido sintonizadas mediante la introducción de campos de deformación elástica.

2.1 Propiedades de los materiales de vdW

2.1.1 Estructura de la red, vibración de fonones y conductividad térmica

La deformación elástica¹ introduce cambios en las longitudes y ángulos de los enlaces y, en algunos casos, deformaciones en la red. Esta modificación estructural bajo tensión, a su vez, provoca un cambio considerable en la vibración de la red (fonones), y este un desplazamiento en la frecuencia de los fonones que puede detectarse mediante espectroscopía Raman.

La frecuencia de los modos en materiales como MoS_2 muestra un evidente corrimiento hacia el rojo bajo deformación de tracción, asociada a la vibración de fonones en el plano,

y un corrimiento hacia el azul asociado a la compresión en la dirección perpendicular a la tensión, como resultado del efecto Poisson. En la Figura 1 se observa como para el WSe₂, el pico E_{2g}^1 en bicapa se divide en dos picos, E_{2g}^{1-} correspondiente a un corrimiento hacia el rojo (que representa el modo fonónico en la dirección de la tensión) y el pico E_{2g}^{1+} desplazado hacia el azul debido a la compresión en la dirección perpendicular [3]. Esta dirección opuesta del desplazamiento permite medir el coeficiente de Poisson a partir de este efecto de tensión [4]. Asimismo, el pico E_{2g}^1 del WSe₂ muestra una dependencia lineal con la tensión, desplazándose hacia frecuencias más bajas bajo tensión de tracción y hacia frecuencias más altas bajo compresión [5].



Figura 1: Desplazamiento Raman del MoS₂ producido por deformación mecánica [6].

En general, la tensión mecánica de materiales bidimensionales aumenta la dispersión de fonones y la resistencia térmica interfacial [7]. Además, una deformación mecánica de tracción puede provocar una reducción en la conductividad térmica de los nanomateriales, debido al ablandamiento de los modos fonónicos [8].

2.1.2 Polarización y estabilidad de fase

La deformación mecánica da lugar a fenómenos piezoeléctricos y flexoeléctricos. La piezoelectricidad se refiere a la generación de un campo eléctrico en respuesta a la deformación, mientras que la flexoelectricidad se asocia a gradientes de deformación mecánica. Ambos efectos están relacionados con una polarización inducida, que puede acoplarse a la estructura electrónica del material. Por ejemplo, en MoS₂ se ha demostrado experimentalmente que solo las monocapas con un número impar de capas atómicas

generan una respuesta piezoeléctrica, con voltajes y corrientes oscilantes como resultado de la deformación generada.

La deformación mecánica también puede inducir transiciones de fase estructurales [9], pasando, por ejemplo, de fases semiconductoras a metálicas. Estos cambios están ligados a la estabilidad termodinámica de las distintas fases cristalinas bajo deformación y son fundamentales para el diseño de dispositivos conmutables a nivel atómico.

2.1.3 Propiedades electrónicas, eléctricas y ópticas

La deformación mecánica en materiales bidimensionales (2D) altera las distancias interatómicas y los ángulos de enlace, afectando así la hibridación entre orbitales, especialmente los orbitales d del metal de transición y los orbitales p del calcógeno en dicalcogenuros como MoS₂ o WS₂ [10]. Esta modificación estructural impacta directamente en la estructura de bandas, permitiendo controlar parámetros fundamentales como el ancho de banda prohibida (*bandgap*) y el comportamiento excitónico.

Por ejemplo, en MoS_2 monocapa, deformaciones de ~2% inducen una transición de banda directa a indirecta [4] [11], lo que se traduce en una disminución significativa de la intensidad de fotoluminiscencia. Este fenómeno es consecuencia del desplazamiento de los extremos de las bandas de conducción y valencia en el espacio de momentos. Bajo tensiones mayores, se han observado incluso transiciones de semiconductor a metal, lo que abre nuevas posibilidades para el diseño de dispositivos electrónicos sintonizables.

Desde el punto de vista óptico, la deformación provoca corrimientos espectrales en los picos de absorción y emisión, típicamente hacia el rojo en el caso de deformación de tracción. En casos extremos, se ha logrado modular el *bandgap* óptico hasta en un 25% mediante deformación biaxial controlada en estudios con monocapas de MoS₂ sometidas a presión mecánica [3].

Las propiedades eléctricas de los materiales bidimensionales están fuertemente relacionadas con sus interacciones de enlace atómico. Con la deformación mecánica se puede reducir el gap energético entre bandas de conducción en el espacio de Brillouin, lo cual disminuye la dispersión por fonones entre diferentes valles y con ello aumenta la movilidad de los portadores de carga. Estudios en dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) han demostrado que incluso deformaciones de tracción pequeñas producen aumentos significativos en la movilidad, especialmente en monocapas de MoSe₂ y WSe₂ [10]. Por otro lado, bajo deformación compresiva, la movilidad disminuye inicialmente debido al aumento de la dispersión por la red, aunque puede recuperarse al incrementar aún más la compresión.

En el caso de la fosforena, simulaciones basadas en primeros principios han revelado que la aplicación de deformación mecánica biaxial o uniaxial (entre 4–6%) puede rotar la dirección preferente de conducción eléctrica en 90°, como resultado de una inversión en las dos bandas de conducción más bajas [12].

Otro fenómeno relevante es la respuesta anisotrópica observada en la magnetorresistencia de MoTe₂ [13], que bajo deformación de tracción en un sustrato piezoeléctrico mostró mejoras direccionales bajo campos magnéticos intensos. Estas modificaciones reflejan la estrecha relación entre la estructura cristalina, el acoplamiento orbital y el transporte eléctrico en materiales bidimensionales (2DNMs), haciendo de la deformación mecánica una herramienta versátil para diseñar dispositivos con propiedades eléctricas sintonizables, como transistores de alta movilidad, sensores piezorresistivos o materiales activos en optoelectrónica.

2.2 Métodos de producir deformación en materiales de vdW

A continuación, se presentan algunos de los métodos más empleados para inducir deformación mecánica en materiales de van der Waals [6]:

2.2.1 Estiramiento de sustratos flexibles

Los materiales 2DNMs han sido transferidos a sustratos flexibles como PMMA (polimetilmetacrilato), PDMS (polidimetilsiloxano, silicona), PET (tereftalato de polietileno) y policarbonato para su uso en aplicaciones de electrónica flexible. Al aplicar tensión de tracción o compresión en los dos extremos del sustrato (ver Figura 2), los 2DNMs experimentan una tensión similar a la del sustrato, asumiendo que no hay deslizamiento relativo.

Cabe destacar que la magnitud de la tensión en el sustrato no es necesariamente igual a la tensión en los 2DNMs. Para lograr una alta eficiencia en la transferencia de tensión del sustrato al material, es crucial evitar la separación interfacial o el deslizamiento. En la mayoría de los experimentos de flexión de sustratos, los extremos del material están anclados al sustrato, lo que permite que la tensión en los 2DNMs sea similar a la del sustrato (eficiencia de transferencia ~1) [14]. Sin este anclaje, la eficiencia de transferencia de tensión se reduciría significativamente.



Figura 2: Estiramiento de un sustrato [6].

2.2.2 Indentación con punta AFM

La tensión mecánica en los 2DNMs también puede inducirse utilizando la punta de un microscopio de fuerza atómica (AFM, del inglés, *atomic force microscopy*) sobre una película delgada suspendida entre dos contactos metálicos o sobre cavidades [15]. La punta del AFM actúa como un nano-indentador, presionando la película y generando una deformación radial o biaxial en la zona de contacto.

Una de las principales ventajas de este método es la precisión espacial y de fuerza que proporciona el sistema AFM, lo que permite inducir deformaciones altamente localizadas, medir con exactitud la respuesta mecánica del material, e incluso mapear la deformación mecánica inducida con resolución nanométrica. Además, al controlar la fuerza aplicada por la punta, es posible explorar el comportamiento del material bajo diferentes grados de deformación, desde el régimen elástico hasta la posible fractura.

En monocapas suspendidas de WSSe utilizando una punta de microscopía de fuerza atómica, al aplicar indentaciones controladas se lograron deformaciones de hasta un 10% [15]. Además, se observó un desplazamiento significativo en la energía de emisión, lo que indica una modificación efectiva de la estructura de bandas del material. También se ha observado modulación en la intensidad y posición de los picos Raman y de fotoluminiscencia como consecuencia directa de la deformación aplicada.

Este método es particularmente útil en entornos de caracterización combinada, ya que permite aplicar deformación y medir simultáneamente propiedades ópticas o eléctricas. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones, como la necesidad de preparar estructuras suspendidas y el carácter puntual y no escalable del proceso, lo que restringe su aplicabilidad directa en dispositivos funcionales.



Figura 3: Indentación con punta AFM [6].

2.2.3 Arrugamiento inducido

El arrugamiento en materiales bidimensionales se produce como resultado de una descompensación de fuerzas mecánicas entre el material 2D y el sustrato, lo que genera tensiones internas que pueden inducir deformaciones locales. Existen diversas estrategias para provocar esta descompensación y, con ello, la formación controlada de arrugas.

Uno de los métodos más comunes es la exfoliación mecánica, mediante la cual las capas de un material de van der Waals se separan de manera física, lo que puede inducir tensiones dentro del material debido al estrés generado en el proceso de exfoliación [6]. Si el material se exfolia en capas extremadamente delgadas, esto puede generar arrugas naturales para liberar tensión. Existen también otros métodos alternativos como la transferencia sobre un sustrato preestirado: el material 2D se deposita sobre un sustrato elástico que ha sido estirado previamente. Al liberar el estiramiento, el sustrato tiende a recuperar su forma original, lo que provoca la formación de arrugas en el material 2D para adaptarse a la nueva configuración.

Otro método es la compresión térmica, que se basa en el calentamiento y enfriamiento del sistema compuesto por el sustrato y el material 2D. Debido a la diferencia entre los

coeficientes de expansión térmica de ambos materiales, se generan tensiones durante el enfriamiento que inducen la aparición de arrugas en la capa 2D.



Figura 4: Arruga obtenida mediante exfoliación mecánica [6].

Una aplicación destacada del arrugamiento inducido se encuentra en el control de propiedades ópticas mediante tensiones localizadas. Empleando dispositivos piezoeléctricos (ver Figura 5), es posible aplicar campos de tensión mecánica sobre arrugas para modificar las características de emisión de fotones en materiales 2D.

Con esta técnica el laboratorio de Nano-óptica Cuántica de la Universidad de Oviedo, ha sido capaz de sintonizar la energía de excitones localizados en monocapas de WSe₂ de manera reversible [16]. El estudio demuestra el control activo de la emisión de energía en fuentes de fotones individuales mediante un dispositivo híbrido 2D-piezoeléctrico. También se observa que diferentes emisores, localizados en la misma arruga, presentan desplazamientos energéticos opuestos debido a la distribución no uniforme de tensiones. Mediante simulaciones numéricas se demuestra que esto está relacionado con la ubicación específica de los emisores a lo largo de la arruga.



Figura 5: Esquema de un actuador híbrido 2D-semiconductor-piezoeléctrico con una monocapa de WSe₂ integrada (arruga), tomado de referencia [16].

2.2.4 Transferencia sobre superficies curvadas

Existen diversas superficies curvadas que se utilizan para inducir deformaciones mecánicas en materiales, como burbujas, cavidades, ampollas presurizadas o nanopuntos. A continuación, se describen algunos de estos métodos con mayor detalle.

Sustrato perforado

Este método consiste en la suspensión del material sobre cavidades para inducir deformaciones controladas. Se coloca una monocapa o multicapa del material de van der Waals sobre una lámina que presenta agujeros o cavidades predefinidas. Se genera deformación mecánica aplicando presión mecánica, térmica o eléctrica. La magnitud y dirección de la deformación pueden ajustarse variando el tamaño de las cavidades, el espesor del material y la intensidad de la fuerza aplicada [17]. Esto permite estudiar cómo la deformación afecta las propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas del material.

Este método es ampliamente utilizado para investigar el efecto de la deformación mecánica en materiales como el grafeno, $MoS_2 y$ otros semiconductores bidimensionales, ya que permite generar tensiones biaxiales o uniaxiales de manera precisa y sin dañar el material [17].



Figura 6: Láminas ultrafinas de MoS₂ 2H monocristalino sobre sustratos de nitruro de silicio amorfo perforados [17].

Ampollas presurizadas

El método de ampollas presurizadas consiste en aplicar presión sobre una película suspendida de material de van der Waals (como MoS₂) [18]. Esta presión provoca deformaciones en la estructura del material.

Inicialmente el método consistió en la transferencia de grafeno o MoS_2 , obtenido por exfoliación mecánica o deposición química de vapor, sobre microcavidades predefinidas en obleas de silicio oxidado [18]. Debido a la impermeabilidad de los materiales bidimensionales (2DNMs) a las moléculas de gas, se formaron microcavidades selladas. Las muestras se dejaron en una cámara de presión a presión externa inicial durante varios días para garantizar que la presión interna de las microcavidades se equilibrara con la externa mediante la lenta difusión de gas a través del sustrato de SiO₂. Al cambiar las muestras a una cámara de presión externa diferente, la diferencia de presión, ΔP , entre el ambiente y las microcavidades deformó los materiales, induciendo una fuerte tensión de tracción en estas películas delgadas. Estas ampollas presurizadas de grafeno también se utilizaron para medir la energía de adhesión entre los 2DNMs y la superficie de dióxido de silicio.



Figura 7: Ampolla presurizada [6].

Microburbujas

Este método se basa en aumentar la presión de un gas confinado bajo el sustrato o entre el sustrato y el material bidimensional, generando así una burbuja que deforma localmente la película. La curvatura inducida por esta burbuja provoca una distribución no uniforme de deformación mecánica, que puede ser tanto de tracción como compresión, dependiendo de la geometría y las condiciones de presión.

Una variante destacada de esta técnica es el método de "burbuja inflada" utilizando sustratos de PDMS (polidimetilsiloxano), un elastómero flexible y transparente. En este enfoque, se incrementa la presión del gas debajo de la lámina de PDMS, lo que produce una deformación mecánica en forma de cúpula. Si el material 2D, como MoS₂, está depositado sobre la superficie del PDMS, esta curvatura genera una deformación controlada en la película bidimensional. Este tipo de deformación puede alcanzar valores

significativos (superiores al 1%) sin provocar fractura, debido a la alta flexibilidad del PDMS y la resistencia mecánica de muchos materiales 2D [19].

En comparación con el método de ampollas presurizadas, que requiere vacío y cámaras de presión especializadas, esta técnica con PDMS es más simple, no requiere condiciones de vacío y resulta especialmente adecuada para aplicaciones en dispositivos flexibles o portátiles. Además, permite una observación directa mediante microscopía óptica o AFM y puede integrarse fácilmente en configuraciones optoelectrónicas para estudiar los efectos de la deformación mecánica sobre propiedades como la fotoluminiscencia o la conductividad [20].

Esta técnica es especialmente útil para generar deformación de forma reversible y dinámica, ya que la presión puede controlarse en tiempo real.



Figura 8: Microburbujas [20].

Nanopuntos

Una de las estrategias más utilizadas, y también la que se implementará en este trabajo, consiste en inducir deformación mecánica depositando el material de van der Waals sobre una matriz de nanopuntos predefinidos. Estos nanopuntos presentan una geometría controlada y una distribución periódica que provoca deformaciones localizadas en la lámina depositada. Dado que los materiales vdW se adaptan con facilidad a las irregularidades del sustrato, se produce una deformación estática del material en las zonas donde este entra en contacto con los nanopuntos [21].

Este método permite no solo generar deformación mecánica de forma reproducible y estable, sino también controlar su distribución espacial dependiendo del tamaño, forma y

espaciado de los nanopuntos. Además, presenta la ventaja de poder emplearse sin necesidad de aplicar fuerzas mecánicas externas durante la operación del dispositivo, lo que lo hace compatible con configuraciones en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y mediciones sensibles.



Figura 9: Nanopuntos de MoS₂[6].

3. TENSIÓN Y DEFORMACIÓN MECÁNICA POR UN SUSTRATO

3.1 Deformación mecánica

La deformación mecánica (del inglés, *strain*) describe el cambio relativo en la forma o dimensiones de un objeto como respuesta a una fuerza externa. Se define como la variación de longitud por unidad de longitud original [22]. Existen dos tipos principales de deformación mecánica:

- <u>Deformación normal</u> (normal strain): se produce cuando el objeto se estira o comprime en una dirección perpendicular a una superficie. Este tipo de deformación implica un cambio en el tamaño del objeto, como se ilustra en la Figura 10. Si el objeto se estira, se considera deformación de tracción (positiva); si se comprime, se trata de deformación de compresión (negativa).
- 2. <u>Deformación cortante</u> (*shear strain*): ocurre cuando las fuerzas aplicadas son tangenciales a la superficie del objeto, produciendo un cambio en la forma, pero no en el volumen (ver Figura 11).

En ambos casos, la posición de cada punto del objeto varía una distancia representada por el vector de desplazamiento \vec{u} . La deformación resultante puede calcularse a partir de este desplazamiento, considerando cómo varía localmente con respecto a la posición original. En el caso de la deformación normal:



Figura 10: Deformación normal.

El vector de desplazamiento tras la deformación es:

$$\vec{r'} = \vec{r} + \vec{u}(\vec{r}) \tag{1}$$

Considerando una deformación normal a lo largo del eje x, el vector de desplazamiento toma la forma:

$$\vec{u}(\vec{r}) = \left(\frac{\Delta L}{L}x, 0, 0\right) \tag{2}$$

La deformación mecánica inducida en esa dirección se obtiene como:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{\Delta L}{L} \tag{3}$$

(4)

Los componentes ε_{yy} y ε_{zz} se calculan de manera análoga, considerando desplazamientos en los ejes correspondientes.

En el caso de una deformación unitaria cortante, el desplazamiento depende también de la coordenada y:



Figura 11: Deformación cortante.

La deformación mecánica inducida en este caso es:

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \tag{5}$$

De forma general, en tres dimensiones, la deformación se describe mediante un tensor de deformación que contiene todas las componentes normales y cortantes.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \tag{6}$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}$$
(7)

3.2 Tensión mecánica

La tensión mecánica (*stress*) es una magnitud física que representa la fuerza interna distribuida dentro de un cuerpo, en respuesta a una carga externa. Esta magnitud se define como el cociente entre la fuerza aplicada y el área sobre la cual actúa dicha fuerza [23]:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{Fuerza}{Superficie}$$
(8)

La tensión mecánica se clasifica generalmente en dos tipos:

- 1. <u>Tensión normal</u> (σ_n): actúa perpendicularmente a la superficie, provocando un cambio en la longitud del material.
- 2. <u>Tensión cortante o tangencial</u> (τ o σ_t): actúa paralelamente a la superficie, generando deformaciones angulares y cambios de forma sin variación de volumen.

Es importante destacar que la tensión no tiene por qué ser constante sobre una superficie finita. En realidad, se trata de una función puntual, es decir, una cantidad que puede variar de un punto a otro dentro del material, dependiendo de la distribución de fuerzas internas. La única forma de considerar la tensión como constante es en un área infinitesimal en torno a un punto específico.

En el caso general tridimensional, el estado de tensión en un punto se representa mediante un tensor de segundo orden conocido como el tensor de tensiones. Este tensor contiene nueve componentes, correspondientes a las fuerzas internas por unidad de área en cada dirección, en relación con cada plano coordenado:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$
(9)

Cada componente σ_{ij} representa la fuerza por unidad de área en la dirección *i*, sobre una superficie cuya normal está en la dirección *j*: $\sigma_{ij} = \frac{dF_i}{dA_j}$

Gracias a las leyes de equilibrio de momento (principios de simetría del tensor de tensiones), se cumple que: $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$ y $\sigma_{zx} = \sigma_{xz}$.

Esto reduce el número de componentes independientes del tensor de nueve a seis. Por tanto, el tensor simétrico de tensiones se puede escribir como [23]:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

En situaciones bidimensionales (por ejemplo, bajo hipótesis de esfuerzo plano), si se asume que las tensiones en la dirección z son despreciables ($\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$), el tensor se reduce a una matriz de 2×2:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} \end{bmatrix}$$
(10)

Este caso es común en problemas de mecánica de sólidos en estructuras delgadas (placas o láminas), donde las tensiones fuera del plano principal son pequeñas comparadas con las del plano.

3.3 Ley de Hooke

La Ley de Hooke establece una relación lineal entre las tensiones y las deformaciones en un material elástico dentro de su límite de proporcionalidad, es decir, mientras el material no sufra una deformación permanente o plástica. Esta ley constituye la base del comportamiento elástico lineal y se expresa de forma general utilizando tensores.

En su forma más general, la Ley de Hooke se formula como [24]:

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \cdot \sigma_{k,l} \tag{11}$$

donde:

- ε_{ii} es el tensor de deformación de segundo orden,
- $\sigma_{k,l}$ es el tensor de tensiones de segundo orden,
- *C_{ijkl}* es el tensor de rigidez elástica de cuarto orden, que contiene las constantes elásticas del material.

Este tensor C_{ijkl} tiene hasta 81 componentes independientes en el caso general, pero el número se reduce considerablemente si se asumen ciertas propiedades del material, como isotropía y homogeneidad.

Cuando el material se considera isótropo y homogéneo (es decir, sus propiedades mecánicas son iguales en todas las direcciones y constantes en todo el volumen), la Ley

de Hooke se puede expresar de manera mucho más simple utilizando dos constantes elásticas independientes: el módulo de Young, E, y el coeficiente de Poisson, v.

Para un estado uniaxial de tensión, la deformación en la dirección de la carga es:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E} \tag{12}$$

Mientras que en las direcciones perpendiculares se genera una deformación debida al efecto Poisson, definida como:

$$\nu = -\frac{deformación unitaria lateral}{deformación unitaria axial} = -\frac{\varepsilon_{lateral}}{\varepsilon_{axial}}$$
(13)

Cuando se aplica un estado de carga multiaxial (triaxial), y si no existen deformaciones cortantes, las ecuaciones de deformación en las tres direcciones principales del espacio se escriben como:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \cdot (\sigma_{xx} - \nu \sigma_{yy} - \nu \sigma_{zz}) \tag{14}$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{E} \cdot (\sigma_{yy} - \nu \sigma_{xx} - \nu \sigma_{zz})$$
(15)

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} \cdot (\sigma_{zz} - \nu \sigma_{xx} - \nu \sigma_{yy}) \tag{16}$$

Estas expresiones se derivan del principio de superposición, el cual afirma que, si las relaciones entre causa (fuerza) y efecto (deformación) son lineales, los efectos de múltiples cargas pueden superponerse linealmente. Esta condición se cumple mientras el material permanezca en el régimen elástico lineal y las deformaciones sean pequeñas.

Por otro lado, las deformaciones cortantes se representan mediante el tensor de deformación ε_{ij} . La relación entre los esfuerzos cortantes τ_{ij} y estas deformaciones está dada por:

$$\tau_{xy} = G\varepsilon_{xy} \qquad \qquad \tau_{yz} = G\varepsilon_{yz} \qquad \qquad \tau_{zx} = G\varepsilon_{zx} \tag{17}$$

Donde G es el módulo de corte o módulo de rigidez, que caracteriza la resistencia del material a deformaciones angulares y ε_{xy} la deformación en radianes.

Para materiales isótropos, existe una relación entre las tres constantes elásticas E, ν y G, de modo que solo es necesario conocer dos de ellas para calcular la tercera [25]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{18}$$

Esta relación es útil tanto desde el punto de vista teórico como experimental, ya que reduce el número de parámetros necesarios para caracterizar completamente el comportamiento elástico lineal del material.

3.4 Lámina delgada sobre sustrato nanoestructurado

En este apartado nos proponemos calcular la deformación elástica que genera un sustrato nanoestructurado típico representado en la Figura 12.



Figura 12: Geometría de un flake de van der Waals transferido sobre un nanopunto. La línea punteada central representa la superficie de deformación 0, t el espesor del flake de van der Waals, L la anchura del nanopunto y D su altura.

Como se ha visto en la sección anterior, la deformación mecánica viene dada por el siguiente tensor:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}$$

Sin embargo, no será necesario calcular todos los elementos de matriz para obtener la deformación mecánica. Suponiendo que el *flake* de vdW es homogéneo, isótropo y elástico, se puede emplear la teoría de vigas de Euler-Bernoulli [25] para la obtención de la deformación mecánica. Esta teoría se basa en varias hipótesis:

Hipótesis 1

Se asume que la longitud de la viga es constante al menos en un plano central, llamado plano neutro. Se produce una comprensión en la parte que está hacia dentro de la

curvatura y una expansión en la que está hacia afuera, luego habrá que considerar el espesor de la viga (el *flake* de vdW) al variar el campo de desplazamiento a lo largo de este (ver Figura 13). Por lo tanto, las deformaciones ε_{yx} , ε_{zx} , ε_{xy} , ε_{xz} serán despreciables.

Maximum compression in fibers is along the top Neutral axis Beam

Bending Stresses in a Beam

Figura 13: Tensión en una viga [26].

Hipótesis 2

Por el efecto de Poisson, una tracción o compresión en el eje x produciría una contracción o expansión en y y z, es decir:

$$\varepsilon_{yy} = -\nu \varepsilon_{xx} \tag{19}$$

$$\varepsilon_{zz} = -\nu \varepsilon_{xx} \tag{20}$$

No obstante, en la teoría de Euler-Bernoulli se ignoran estos efectos secundarios para simplificar el modelo, porque son mucho menores comparados con ε_{xx} y no afectan significativamente a la flexión global de la viga. Esta suposición es razonable para vigas esbeltas (relación largo/altura grande), donde la mayor parte de la deformación ocurre a lo largo del eje. Cuando la viga es más gruesa o el cortante es relevante, esta hipótesis deja de ser válida y se usan modelos más complejos.

Hipótesis 3

El elemento de matriz ε_{yz} (y su simétrico ε_{zy}) también se anulan, debido a la ausencia de cargas o deformaciones significativas en el plano transversal. Además, se supone un estado plano de deformación.

Por lo tanto, la deformación del *flake* se puede considerar como una flexión pura y los siguientes elementes del tensor se anulan: $\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{yy} = 0.$

Así, el único elemento que sobrevive es el ε_{xx} . Para calcular esta deformación es importante observar en la Figura 14 la geometría del material de vdW al transferirlo sobre nanopuntos. La deformación por flexión del *flake* está relacionada con su curvatura.



Figura 14: Estimación de la deformación mecánica en función de la geometría del nanopunto. R es el radio de la curvatura, θ el ángulo, t el espesor del flake de van der Waals, L la longitud del flake (anchura del nanopunto) y D la altura del nanopunto.

El elemento de matriz ε_{xx} es la variación de longitud por unidad de longitud original, $\Delta L/L$, siendo $L = R\theta$. El máximo valor de y corresponde al espesor t, y el valor de R se puede obtener a partir de D y L/2 en la arruga. Así, la deformación corresponde al valor de:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{(R+y)\theta - R\theta}{R\theta} = \frac{y}{R} = y\kappa$$
(21)

Donde κ es la curvatura de la viga. Esta se puede obtener utilizando la ecuación de Euler-Bernoulli:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{M}{E \cdot I} \tag{22}$$

donde I es el momento de inercia, E la elasticidad y M es el momento flector, que es la magnitud que mide la tendencia de una fuerza a provocar la curvatura de una estructura [25]. Este se define como el producto de una fuerza por su distancia perpendicular al punto

donde se quiere calcular. Para obtener el momento flector de una lámina sobre la que se ejerce una fuerza sobre su centro ($x = \frac{L}{2}$), se puede suponer que es una viga apoyada sobre sus dos extremos y con un peso sobre su centro. Cada extremo soporta una fuerza igual a la mitad del peso, luego el momento flector en su centro es:

$$M_{m\acute{a}x} = \frac{F \cdot L}{4} \tag{23}$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación para la curvatura:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{F \cdot L}{4 \cdot E \cdot I}$$

Veamos ahora cual es la distancia máxima que la lámina se deforma en el eje y:

$$D_{max} = \frac{1}{EI} \int_{0}^{L/2} M \cdot x dx = \frac{1}{EI} \int_{0}^{L/2} \frac{Fx}{2} \cdot x dx = \frac{1}{EI} \left[\frac{Fx^{3}}{6} \right]_{0}^{L/2} = \frac{FL^{3}}{48EI}$$

Despejando del resultado anterior FL y sustituyéndolo en κ , tenemos que la deformación mecánica es:



Figura 15: Flexión de la lámina de vdW al aplicar una fuerza sobre su centro [27].

La ecuación 24 nos relaciona la deformación inducida directamente con el espesor del flake de van der Waals (t), la anchura del nanopunto (L) y la altura de este (D). Así podemos

estimar la deformación considerando que el espesor típico de un flake de vdW es ligeramente inferior a t = 1nm, aunque este valor depende el número de capas de material que se empleen. La anchura esperada de los nanopuntos debe ser similar a la de los orificios presentes en la membrana, por lo tanto, aproximadamente $L = 2 \mu m$. En cuanto a la altura típica de los nanopuntos suele estar entre D = 10 nm y D = 100 nm. Sustituyendo estos valores en la ecuación 24, se obtiene que la deformación generada por el sustrato nanoestructurado de oscila entre $\varepsilon_{xx} \sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ % y $\varepsilon_{xx} \sim 1.5 \cdot 10^{-2}$ %. Luego, los sustratos nanoestructurados generarían una deformación baja, que se puede incrementar aumentando el número de capas del material de vdW.

4. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

4.1 Láminas continuas de aluminio

4.1.1 Pulverización catódica

La pulverización catódica (o el método de *sputtering*) es una técnica de deposición física de vapor utilizada para depositar películas delgadas de materiales sobre un sustrato. En esta técnica, el material que se desea depositar (en este caso, aluminio) se utiliza como blanco o diana (target). Este blanco se coloca dentro de una campana de vacío, donde se ha generado previamente una atmósfera controlada de gas inerte, normalmente argón (Ar), debido a su alta estabilidad química y a que no reacciona con el material objetivo.

Al aplicar una diferencia de potencial entre el blanco de aluminio (cátodo) y un ánodo, se crea una descarga eléctrica que ioniza el gas de argón, formando un plasma. Los iones positivos de argón acelerados por el campo eléctrico impactan con alta energía sobre la superficie del blanco de aluminio, arrancando átomos o pequeños grupos de átomos del mismo por medio de colisiones. Este proceso se conoce como erosión catódica [28].

Los átomos de aluminio liberados se desplazan a través de la cámara y se depositan sobre el sustrato, formando una capa delgada con propiedades controladas en cuanto a grosor, morfología y composición. La presión del gas, la potencia aplicada y el tiempo de exposición son algunos de los parámetros que permiten controlar el proceso de deposición.

Este método presenta ventajas como una buena adherencia del recubrimiento, uniformidad, y la posibilidad de cubrir grandes superficies o estructuras complejas. Por ello, el *sputtering* se emplea en una gran variedad de aplicaciones, desde la microelectrónica y la fabricación de dispositivos ópticos hasta recubrimientos protectores o funcionales en diversos materiales.



Figura 16: Cámara de sputtering del laboratorio de nanotecnología del Campus del Cristo, Universidad de Oviedo.

4.1.2 Caracterización topográfica mediante AFM

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es una técnica de caracterización de superficies capaz de medir fuerzas extremadamente pequeñas entre una punta y una muestra, permitiendo reconstruir imágenes tridimensionales de alta resolución. Su principio de funcionamiento se basa en la detección de la deflexión de un *cantilever* (palanca flexible) al interaccionar con la superficie de la muestra a escala atómica. El microscopio utiliza una punta nanométrica con un radio de curvatura muy pequeño, montada sobre el *cantilever* (ver Figura 17b), para la detección de movimiento. Se dirige un láser hacia la parte posterior del *cantilever*, y su reflejo es detectado por un fotodetector sensible. Cuando el cantiléver se mueve debido a la interacción con la muestra, el fotodetector registra estos movimientos con alta precisión. La deflexión del *cantilever* o los ajustes del piezoeléctrico se procesan para generar una imagen topográfica tridimensional (3D) de la superficie [29].

El control de la fuerza de interacción entre la punta y la muestra se realiza mediante un bucle de retroalimentación (*feedback*), el cual ajusta continuamente la posición vertical del escáner piezoeléctrico que sostiene la muestra o la punta, de modo que la fuerza se mantenga constante durante el barrido lateral. Así, al mover lateralmente la punta (en los ejes x e y), las correcciones necesarias en el eje z para mantener constante la fuerza permiten reconstruir la topografía tridimensional de la superficie.

Uno de los aspectos técnicos más relevantes en el diseño del AFM es el equilibrio entre sensibilidad y estabilidad mecánica. Para lograr detectar fuerzas tan pequeñas como $10^{-9} N$ e incluso menores, el *cantilever* debe ser muy blando, pero también debe tener una

alta frecuencia de resonancia para no ser afectado por vibraciones externas, como las del edificio.

La microscopía AFM opera con distintos modos experimentales:

- <u>Modo de contacto</u>: La punta permanece en contacto físico continuo con la superficie. Es útil para obtener imágenes con alta resolución lateral, pero puede dañar muestras blandas o delicadas debido a las fuerzas de fricción. Este es el modo que usamos en nuestras medidas, ya que es el más sencillo y opera correctamente en muestras metálicas como los dots de aluminio.
- <u>Modo de no contacto</u>: La punta oscila a una distancia muy corta de la superficie sin llegar a tocarla. Detecta fuerzas de atracción débiles (como van der Waals). Es menos invasivo, aunque más sensible al ruido ambiental.
- <u>Modo de tapping</u> (contacto intermitente): La punta oscila perpendicularmente a la superficie y toca la muestra intermitentemente. Es un compromiso entre resolución y no invasividad, y se usa ampliamente en biología y materiales blandos.



Figura 17: (a) Microscopio de AFM del laboratorio de nanotecnología del Campus del Cristo, Universidad de Oviedo. (b) Punta y cantilever del microscopio AFM [30].

(b)

4.1.3 Fabricación de láminas delgadas

(a)

Para controlar el crecimiento de láminas delgadas de aluminio, es necesario considerar el flujo de átomos de aluminio que llega a un sustrato de silicio liso cuando se está realizando el proceso de *sputtering* con unas condiciones concretas de depósito (presión de argón y potencia en la fuente).

Este flujo puede expresarse como:

$$\phi_{Al} = \frac{m_{Al}}{S \cdot tiempo} \tag{25}$$

Donde S hace referencia a la superficie del sustrato y m_{Al} a la masa de este. El espesor de la capa de aluminio depositada es proporcional a la masa por unidad de superficie y, por lo tanto, debe ser directamente proporcional al flujo y el tiempo:

$$t_{Al} = \phi_{Al} \cdot tiempo \tag{26}$$

Habitualmente, el crecimiento de la capa se describe mediante la velocidad de depósito:

$$v_d = \frac{t_{Al}}{tiempo} = \phi_{Al} \tag{27}$$

Con el fin de controlar la ecuación 27 en nuestro sistema se introdujeron cuatro sustratos de silicio en la campana de *sputtering* a diferente potencia y tiempo, a una presión de argón de $P = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Para caracterizar el espesor del aluminio depositado mediante AFM, se pintó previamente una línea con rotulador permanente sobre cada sustrato de silicio. Esta línea actúa como una máscara: tras el depósito, el aluminio sobre ella puede eliminarse fácilmente utilizando una cuba de ultrasonidos. Esto permite obtener un escalón bien definido entre la región recubierta y la no recubierta por la capa metálica.

El perfil del escalón, así como la rugosidad superficial de cada muestra, fueron analizados mediante AFM. Para el procesamiento y la mejora visual de las imágenes obtenidas, se utilizó el software WSxM 4.0. A continuación, se presentan algunas de las imágenes correspondientes a la lámina de aluminio identificada como Al03:



Figura 18: Izquierda: Imagen obtenida mediante microscopía óptica del escalón de Al-Si de la muestra AL03. Derecha: Perfil del escalón.



Figura 19: Izquierda: imagen de topografía medida por AFM de la rugosidad de la muestra de aluminio Al03. Derecha: histograma de alturas correspondiente.

Los resultados obtenidos en el resto de las muestras fueron similares. A modo de ejemplo, se muestran a continuación las imágenes correspondientes a la muestra Al04, cuyo perfil del escalón muestra un pico asociado al desprendimiento brusco del aluminio durante el proceso de limpieza por ultrasonidos.



Figura 20: (a) Imagen a microscopía óptica del escalón de Al-Si. (b) Perfil del escalón. (c) Rugosidad del aluminio.

Los resultados obtenidos para todas las muestras se encuentran recogidos en la siguiente tabla:

Lámina	Potencia	Tiompo (o)	Voltaje (V)	Intensidad	Escalón	Rugosidad
Lamna	(W)	nempo (s)		(mA)	(nm)	(nm)
Al01	100	180	321	310	55	4,0
Al02	100	360	326	304	96	3,8
Al03	50	360	316	156	52	4,4
Al04	150	360	342	437	140	4,8

Tabla 1: Parámetros de depósito, espesores medidos y rugosidad superficial.

Estos valores confirman, tal como se dedujo en la ecuación 27, la proporcionalidad directa entre la cantidad de aluminio depositado y los parámetros de potencia y tiempo de *sputtering* (véase Figura 21).



Figura 21: Ritmo de depósito vs potencia.

4.2 Fabricación de micropuntos de aluminio

4.2.1 Nanoestructuración por shadow mask

El método de *shadow mask* es una técnica utilizada para depositar patrones específicos de materiales sobre un sustrato. Se basa en el uso de una máscara física perforada que bloquea selectivamente el material que se deposita, permitiendo que solo pase a través de las aberturas de la máscara. De este modo, se consigue transferir al sustrato el patrón definido por la geometría de la máscara, sin necesidad de procesos químicos ni de fotolitografía.

Este método ha sido empleado previamente para la fabricación de nanopuntos de cromo altamente uniformes sobre sustratos de germanio, tal como se muestra en la Figura 22 [21]. Los resultados obtenidos en dicho trabajo muestran que este enfoque permite obtener patrones regulares y homogéneos, adecuados para aplicaciones en condiciones de ultra alto vacío (UHV), ya que minimizan el riesgo de contaminación u oxidación. Además, esta técnica ofrece una gran versatilidad en el diseño de patrones personalizados, lo que la hace atractiva para múltiples aplicaciones en nanotecnología.

Dado que, para el estudio de materiales de van der Waals, es crucial aplicar deformaciones mecánicas estáticas y controladas, el uso de una *shadow mask* se presenta como una herramienta prometedora para inducir deformaciones localizadas de forma reproducible, favoreciendo una modelización precisa del sistema.



Figura 22: Imágenes SEM (Scanning Electron Microscopy) de puntos de cromo crecidos con una máscara M3, tomadas de [21].

El mismo artículo demuestra que es posible depositar líneas u otras geometrías desplazando lateralmente la máscara durante el proceso de evaporación. La morfología final de los puntos está determinada no solo por el diseño de la máscara y la dirección del haz atómico, sino también de fenómenos como la difusión superficial de los átomos depositados. En particular, se observó que a temperaturas elevadas del sustrato, la difusión de los átomos de cromo puede generar estructuras con bordes más redondeados y mayor coalescencia entre puntos adyacentes.

En el trabajo de Köhler et al. [21], la deposición se realizó utilizando una máquina Varian MBE equipada con dos evaporadores de haz de electrones. El haz atómico incide con un ángulo de 7.4º respecto a la normal del sustrato, lo que provoca una asimetría en el crecimiento de los nanopuntos. Este efecto se traduce en una inclinación de las paredes laterales de las nanoestructuras, dependiendo de la orientación relativa de la máscara y el haz. Por esta razón, una correcta alineación del sistema es fundamental para obtener geometrías simétricas y reproducibles.

En nuestro caso, el diseño del portamuestras permite alinear la máscara dentro de la cámara de vacío, con el fin de preparar adecuadamente la superficie del sustrato antes del crecimiento y así lograr las nanoestructuras requeridas.

La Figura 23 ilustra la disposición general del sistema de Köhler et al. [21]. En dicha configuración, la geometría final de los puntos puede aproximarse a un cono truncado, cuyos diámetros inferior y superior (x_b y x_t , respectivamente) se relacionan mediante la siguiente expresión geométrica:

$$X_{b,t} \approx X_{hole} \pm X_{Al} \cdot \frac{h}{H}$$
 (28)

donde X_{hole} es el tamaño de la apertura de la membrana, H la distancia entre la fuente y la membrana, h la distancia entre la membrana y el sustrato, y X_{Al} el diámetro de la fuente.



Figura 23: Disposición general utilizada para la fabricación de sustratos nanoestructurados con una shadow mask [21].

33

a)

En este trabajo, se han empleado membranas de nitruro de silicio como *shadow masks* (ver Figura 24), adquiridas a la empresa Norcada [31] y cuyas propiedades se encuentran recogidas en la Tabla 2.





Figura 24: a) Membrana de nitruro de silicio de Norcada, tomada de [31]. b) Ampliación de los patrones perforados en una membrana de nitruro de silicio, tomada de [31].

Número	Espesor del	Tamaño de	Tamaño del	Distancia entre	
	nitruro	ventana	agujero	agujeros	
NH05A2	50 nm	0.5 x 0.5 mm	2.0 µm	3.0 µm	

Tabla 2: Propiedades de la shadow mask, tomada de [31].

4.2.2 Experimento 1: Membranas perforadas

En un primer momento se procedió a la fabricación de los sustratos nanoestructurados mediante el uso de membranas perforadas empleando la siguiente disposición experimental:



Figura 25: Configuración experimental del sistema con membrana perforada.

Donde *L* es la anchura del nanopunto, X_{Al} la anchura de la fuente de Al (X_{Al} =50mm), *h* la distancia entre el sustrato y la membrana (h=200µm), *H* la distancia entre la membrana y la fuente (H = 20cm) y X_{hole} la anchura de los orificios de la membrana (X_{hole} =2 µm). El efecto de sombra generado por la membrana perforada determina la anchura lateral de los nanopuntos que se formarán sobre el sustrato. Esta anchura puede estimarse mediante la siguiente expresión geométrica [21]:

$$L \approx X_{hole} + X_{Al} \cdot \frac{h}{H}$$
(29)

Sustituyendo los valores anteriores, se estima la siguiente anchura para los nanopuntos:

$$L \approx X_{hole} + X_{Al} \cdot \frac{h}{H} = 2\mu m + 50mm \cdot \frac{200\mu m}{20cm} = 2\mu m + 50\mu m$$

Este valor de anchura resulta demasiado elevado si se considera que la separación entre orificios en la membrana es de apenas 3 µm. Como consecuencia, los halos de material provenientes de orificios adyacentes deben solaparse, generando una lámina continua de aluminio con ligeros relieves en lugar de nanopuntos bien definidos.

Tal como se analizó previamente, la rugosidad típica del aluminio depositado es del orden de 4 nm. Para que los nanopuntos sean distinguibles, su altura debe superar esta rugosidad. Suponiendo una altura objetivo de $\Delta D = 6 nm$, se puede estimar la cantidad mínima de material a depositar mediante consideraciones geométricas, como se muestra en la Figura 26.



Figura 26: Efecto sombra de los nanopuntos.

Por la tanto, se deben crecer nanopuntos de altura:

$$\tan \alpha_0 = \frac{D}{L/2} = \frac{\Delta D}{X_{hole}/2} \rightarrow \tan \alpha_0 = \frac{D}{25\mu m} = \frac{6nm}{1.5\mu m} \rightarrow D = 100nm$$

donde *D* representa la altura de aluminio a depositar si no existieran pérdidas de flujo debido a la máscara. No obstante, la presencia de la membrana reduce significativamente el flujo de aluminio que alcanza el sustrato. Dado que la membrana presenta una red de orificios dispuestos en una geometría hexagonal con parámetro de red $a = 5 \mu m$, es posible calcular la fracción de área libre:

$$\phi_{ef}^{Al} = \frac{S_{libre}}{S_{total}} \cdot \phi_{\sin m \acute{a}scara}^{Al}$$
(28)



Figura 27: Representación de la geometría de la membrana.

Asumiendo tres orificios por celda unitaria y un radio efectivo $r = 1 \, \mu m$ se obtiene:

$$3 \cdot \frac{\pi \cdot r^2}{\text{área}} = 3 \cdot \frac{\pi}{3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = 3 \cdot \frac{2\pi}{3\sqrt{3}(5\mu m)^2} = 0.145$$

Es decir, solo el 14.5 % del flujo total de aluminio atraviesa la membrana y llega efectivamente al sustrato.

$$\phi_{ef}^{Al} = 14.5\% \cdot \phi_{\sin m \acute{a}scara}^{Al} \tag{29}$$

Por tanto, para obtener una altura final de D = 100nm, será necesario depositar:

$$D_e = \frac{100nm}{0,145} = 700nm$$

Considerando una tasa de deposición medida experimentalmente de 25 nm/min, se estima que el tiempo necesario para alcanzar los 700 nm son aproximadamente 30 minutos para asegurar la altura mínima deseada y utilizando una potencia de 150 W durante el proceso de *sputtering*.

Una vez conocidos los parámetros de depósito, en el laboratorio, se cortaron obleas de silicio con una punta de diamante, y los fragmentos obtenidos se sometieron a un proceso de limpieza ultrasónica secuencial en acetona e isopropanol, seguido de secado con aire comprimido. Esta etapa es fundamental para evitar la contaminación del sistema de vacío y asegurar la adherencia uniforme del material depositado.

Posteriormente, la membrana se colocó cuidadosamente sobre cada sustrato, utilizando pinzas para manipularla por el borde del marco, y se fijó mediante cinta de carbono de doble cara. El conjunto sustrato-membrana se montó sobre un portamuestras compatible con condiciones de ultra alto vacío (UHV) utilizando adhesivo específico (véase Figura 28), y se introdujo en la cámara de *sputtering*. Allí permaneció al menos 24 horas para alcanzar la presión residual de 10^{-7} Torr.



Figura 28: Shadow mask pegada al sustrato de silicio con cinta de carbono de doble cara sobre un portamuestras.

La muestra fue caracterizada mediante microscopía de fuerza atómica con el objetivo de verificar la formación de nanopuntos de aluminio. Sin embargo, los resultados obtenidos fueron insatisfactorios. En las imágenes adquiridas no se observaron nanoestructuras discretas, sino la coalescencia de los nanopuntos (Figura 29a).



Figura 29: (a) Imagen de microscopía óptica de la coalescencia de los nanopuntos. (b) Imagen de microscopía óptica de los orificios de la shadow mask.

Este comportamiento se atribuyó a la elevada rugosidad del aluminio depositado, superior al de los experimentos previos debido a la mayor cantidad de aluminio depositado. Su elevada rugosidad en combinación con el excesivo efecto sombra, favoreció la formación de una película continua en lugar de puntos bien definidos.

Con el fin de descartar defectos mecánicos en el sistema de deposición, se verificó la integridad estructural de la membrana tras el proceso. Las inspecciones realizadas mediante microscopía óptica confirmaron que la *shadow mask* no había sufrido daños, como se muestra en la Figura 29b. Por tanto, se descartó que la ausencia de nanoestructuras se debiera a roturas de la membrana.

Los resultados obtenidos nos indican que, en las condiciones utilizadas, el sistema no permite la formación de nanoestructuras individuales. Para lograr una definición adecuada de los puntos, es necesario reducir significativamente el efecto sombra asociado a la geometría del sistema. Tal como se deduce de la ecuación 29. Una posible solución consiste en reducir los valores X_{Al} (anchura efectiva de la fuente) o de la distancia h entre la membrana y el sustrato. Alternativamente, se podría incrementar la separación H entre la fuente de aluminio y la membrana.

4.2.3 Experimento 2: Membranas perforadas con marco de resina

El parámetro X_{Al} puede reducirse, por ejemplo, mediante el apantallamiento parcial de la fuente de aluminio. Por otro lado, la distancia *H* puede incrementarse utilizando la cámara de *sputtering* de la facultad; sin embargo, esta medida no mejora significativamente los resultados. En cuanto a *h*, que a simple vista podría parecer un parámetro fijo al estar definido por el grosor del marco de la membrana de N₄Si₃, nos permite una solución alternativa: invertir la posición de la membrana sobre el silicio y separarla mediante una capa de fotoresina. Esta separación puede controlarse fabricando una capa de 1 μm de fotoresina mediante un proceso de litografía, lo que permite reducir dos órdenes de magnitud el valor de *h*.



Figura 30: Nueva configuración experimental del sistema con h variable por el proceso de litografía [32].

Con esta nueva configuración experimental, el efecto de sombra se reduce a:

$$L \approx X_{hole} + X_{Al} \cdot \frac{h}{H} = 2\mu m + 50mm \cdot \frac{1\mu m}{200mm} = 2\mu m + 0.25\mu m$$

En principio, este método evita que la sombra cubra completamente la separación entre nanopuntos, dejando regiones donde no se deposita aluminio.

Proceso de fabricación de la fotoresina

Para construir la capa de separación, se utilizó la fotoresina positiva S1813. Este tipo de resina se caracteriza porque las regiones expuestas a luz ultravioleta se vuelven más solubles y, por tanto, más fáciles de eliminar mediante un revelador. Los patrones formados en una resina positiva son equivalentes al patrón de la máscara empleada [33]. En la siguiente imagen se ilustra el proceso de litografía llevado a cabo:



Figura 31: Proceso de litografía [34].

Este proceso comenzó con la fabricación de la máscara: se diseñó el patrón opaco en un documento PowerPoint y se imprimió sobre una lámina de plástico transparente. En el laboratorio, se colocó una oblea de silicio dentro de un *spinner* y se depositó la resina sobre la oblea. Las muestras se realizaron a distintas revoluciones por minuto para obtener diferentes espesores. La relación entre velocidad de giro y espesor se muestra en la Figura 32. A continuación, las muestras se secaron durante un minuto en una *hot plate* a 115 °C. Posteriormente, los sustratos se expusieron a luz ultravioleta durante 45 segundos y se sumergieron en un revelador durante 40 segundos. Después se enjuagaron en agua y se secaron con una pistola de aire. Durante este proceso se observó que la resina no se eliminaba correctamente, por lo que para las muestras Al6000 y Al7000 se incrementó el tiempo de revelado.



Figura 32: Espesor de la resina S1813 frente a la velocidad de rotación [35].

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica muestran cierta contaminación superficial, aunque el patrón deseado fue conseguido:



Figura 33: Imágenes de microscopía óptica de la fotoresina construida para distintas muestras.

Depósito y caracterización de muestras

Una vez preparada la fotoresina, se colocó la *shadow mask* sobre cada muestra y se fijó mediante cinta de carbono de doble cara (véase Figura 34). Las muestras, compuestas por el sustrato y la membrana, se montaron por pares sobre diferentes portamuestras utilizando grasa de vacío como adhesivo.



Figura 34: Muestras Al6000 y Al500.

Las muestras se introdujeron en la cámara de *sputtering*, donde se llevó a cabo un depósito de aluminio con una presión de argón de $P = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr, a 100 W de potencia durante 360 segundos. Estas condiciones corresponden con un espesor de lámina continua de 100 nm y un espesor efectivo a través de la membrana perforada de 14.5 nm. Posteriormente, las muestras fueron caracterizadas mediante AFM.

Muestra	rpm	h _{resina}	t_0	Potencia	Tiempo	Voltaje	Intensidad	D
		(µm)	(nm)	(W)	(s)	(V)	(mA)	(nm)
Al4000	4000	1.3	100	100	360	326	303	15
Al5000	5000	1.2	100	100	360	324	305	30
Al6000	6000	1.1	100	100	360	324	305	4
Al7000	7000	1	100	100	360	326	303	3.5

Las distintas condiciones de depósito se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 5: Condiciones de depósito para cada muestra y altura D de los nanopuntos construidos.

A continuación, se muestran algunas imágenes AFM de las estructuras fabricadas:



Figura 35: (a) Nanopuntos y (b) perfil de la muestra Al4000 con fotoresina de espesor 1.3 μm (fotoresina fabricada a 4000 rpm).



Figura 36: (a) Nanopuntos y (b) perfil de la muestra Al5000 con fotoresina de espesor 1.2 μ m (fotoresina fabricada a 5000 rpm).



Figura 37: (a) Nanopuntos y (b) perfil de la muestra Al6000 con fotoresina de espesor 1.1 μ m (fotoresina fabricada a 6000 rpm).



Figura 38: (a) borde entre regiones nanoestructuradas y (b) perfil del borde de la muestra Al6000.



Figura 39: (a) Nanopuntos y (b) perfil de la muestra Al7000 con Fotoresina de espesor 1 μm (fotoresina fabricada a 7000 rpm).

En el laboratorio también se examinó la rugosidad del aluminio y su tamaño:



Figura 40: (a) Imagen de microscopía AFM de la rugosidad del aluminio. (b) Histograma de dicha rugosidad.

Como se observa en la Tabla 5 y en las imágenes correspondientes, no se ha logrado obtener reproducibilidad en la fabricación de las nanoestructuras. Se esperaba una relación directa entre el espesor de la capa de fotoresina utilizada como espaciador y la altura de los nanopuntos; sin embargo, los resultados obtenidos muestran una dispersión significativa. Para confirmar o refinar esta correlación, sería necesario realizar un mayor número de muestras para cada espesor de resina.

Además, las estructuras presentan una cantidad considerable de residuos, atribuibles al uso de una fotoresina caducada, lo que resalta la necesidad de sustituir este material por uno en condiciones óptimas para obtener superficies más limpias y uniformes.

Cabe destacar ciertos aspectos relevantes del procedimiento experimental. En particular, los nanopuntos de mayor tamaño (muestra *Al5000*) fueron fabricados empleando una *shadow mask* reciclada, que presentaba mayor rigidez debido a depósitos previos de aluminio. La siguiente muestra con nanoestructuras más grandes es la muestra *Al4000*, que presentó la fijación más firme de la *shadow mask* al sustrato debido a que parte de su rejilla quedó adherida a la capa de fotoresina durante el montaje, limitando así su movimiento. Esto se puede apreciar en la Figura 41, que muestra la zona superior de la membrana contaminada con fotoresina.



Figura 41: Imagen de microscopía óptica de la membrana de N_4Si_3 sujeta al sustrato de silicio.

Estos hechos sugieren que una mejor fijación de la *shadow mask*, ya sea por rigidez adicional o por una mayor adherencia al sustrato, favorece el crecimiento vertical de las nanoestructuras. Se propone que, durante la deposición, la *shadow mask* tiende a curvarse levemente por efecto de la gravedad, incrementando la distancia entre la máscara y el sustrato (h) en ausencia de una sujeción adecuada. Esta separación reduce

la resolución del patrón proyectado y puede explicar la menor altura de los puntos observados en otras muestras. De hecho, en el experimento 1, donde la distancia h era considerablemente mayor, no se logró observar crecimiento alguno de nanopuntos.

Para mejorar la definición y reproducibilidad de las estructuras, se plantea la posibilidad de desarrollar métodos de fijación más eficaces que aseguren una separación constante y pequeña entre la membrana y el sustrato.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Algunas propiedades de los materiales bidimensionales (2D) se pueden modificar y controlar mediante la aplicación de deformación mecánica, que permite, por ejemplo, abrir o ajustar *bandgaps*, modificar la movilidad electrónica o inducir efectos piezoeléctricos. Existen diversas técnicas para aplicar deformación mecánica a materiales 2D, como el uso de sustratos flexibles, arrugamiento inducido, indentación mediante punta AFM o microburbujas generadas por gas atrapado. En este trabajo, se ha optado por inducir la deformación mediante nanopuntos metálicos depositados sobre el sustrato, que permiten una aplicación pasiva, reproducible y controlada de la deformación.

En el laboratorio se comenzó controlando los parámetros de depósito fabricando láminas continuas de aluminio. Posteriormente, se utilizó una membrana perforoda para la fabricación de nanopuntos de aluminio. Sin embargo, se observó que el marco de la *shadow mask* presentaba una anchura excesiva, que obligaba a realizar depósitos de aluminio durante tiempos prolongados. Esto contribuyó al aumento de la rugosidad superficial del aluminio y a la coalescencia de los nanopuntos, impidiendo la formación de un patrón claro y definido.

Al introducir una capa de fotoresina como espaciador, en lugar de utilizar el marco de la *shadow mask*, se logró reducir la distancia *h* entre la membrana y el sustrato, lo que permitió la formación de nanopuntos con alturas comprendidas entre 3 y 30 nm. Según las estimaciones teóricas, se esperaba una altura efectiva de aproximadamente 14.5 nm, valor que coincide razonablemente con los resultados obtenidos en las condiciones más controladas.

No obstante, la falta de reproducibilidad observada limita por ahora su aplicabilidad práctica. Además, el estado de la fotoresina, cuya antigüedad ha afectado negativamente la limpieza y uniformidad de las muestras, refuerza la necesidad de optimizar los materiales y condiciones del proceso en futuros ensayos.

En general, los sustratos nanoestructurados obtenidos presentan una morfología superficial suave, adecuada para la inducción de deformación mecánica en materiales de van der Waals. Para nuestro mejor sustrato, la muestra Al5000, que presenta un espesor de D = 30 nm, se espera que sea capaz de producir una deformación elástica desde $\varepsilon_{xx} \sim 4.5 \cdot 10^{-3}$ % a $\varepsilon_{xx} \sim 4.5 \cdot 10^{-2}$ %. Sin embargo, en principio se requieren deformaciones elásticas mayores para ser capaz de modificar las propiedades del material

46

de vdW. Según la ecuación 24, se puede incrementar la deformación mecánica si se aumenta la altura del nanopunto, *D*, con el tiempo de depósito. Otra solución sería utilizar membranas perforadas distintas que presenten agujeros con un diámetro más pequeño, para así disminuir la distancia *L*. Además, se podrían encapsular las muestras en hBN para aumentar el espesor, *t*, y jugar con el aumento de la tensión de tracción o compresión según donde se posicione la muestra (ver Figura 13).

Por último, los sustratos nanoestructurados conseguidos también se pueden depositar igualmente sobre sustratos piezoeléctricos e introducir una deformación estática inicial que pueda ser modificada por la deformación dinámica.

6. **REFERENCIAS**

[1] Qi, Y., Sadi, M. A., Hu, D., Zheng, M., Wu, Z., Jiang, Y., & Chen, Y. P. (2023). Recent progress in strain engineering on van der Waals 2D materials: Tunable electrical, electrochemical, magnetic, and optical properties. *Advanced Materials*, *35*(12), e2205714. https://doi.org/10.1002/adma.202205714

[2] Javier Martín-Sánchez *et al.* (2018). Strain-tuning of the optical properties of semiconductor nanomaterials by integration onto piezoelectric actuators. *Semicond. Sci. Technol.* 33 013001

[3] D. Lloyd, X. Liu, J.W. Christopher, L. Cantley, A. Wadehra, B.L. Kim, et al., (2016). Band gap engineering with ultralarge biaxial strains in suspended monolayer MoS₂. *Nano Letters*.

[4] S.B. Desai, G. Seol, J.S. Kang, H. Fang, C. Battaglia, R. Kapadia, et al. (2014). Straininduced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe2. *Nano Letters, 14 4592 4597.*

[5] W. Yang, Y. Yang, F. Zheng, P. Zhang. (2013). Vibration responses of h-BN sheet to charge doping and external strain. *The Journal of Chemical Physics*, *139 214708*.

 [6] Shikai Deng, Anirudha V. Sumant, and Vikas Berry. (2018) Strain Engineering in Two-Dimensional Nanomaterials Beyond Graphene. ScienceDirect. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1748013217306345?via%3Dihu
 b

[7] Q.-X. Pei, Y.-W. Zhang, Z.-D. Sha, V.B. Shenoy. (2012). Tuning the thermal conductivity of multi-layer graphene with interlayer bonding and tensile strain. *Applied Physics Letters*, 100 101901.

[8] W. Ning, X. Lanqing, W. Hui-Qiong, Z. Jin-Cheng. (2011). Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: a demonstration of magic flexibility. *Nanotechnology*, 22 105705.

[9] R. Kappera, D. Voiry, S.E. Yalcin, B. Branch, G. Gupta, A.D. Mohite, et al. (2014). Phaseengineered low-resistance contacts for ultrathin MoS2 transistors. *Nat Mater*, 13 1128 1134.

[10] S. Pak, J. Lee, Y.-W. Lee, A.R. Jang, S. Ahn, K.Y. Ma, et al. (2017). Strain-Mediated Interlayer Coupling Effects on the Excitonic Behaviors in an Epitaxially Grown MoS₂/WS₂ van der Waals Heterobilayer, *Nano Letters*, 17 5634-5640.

48

[11] Cheiwchanchamnangij, T., & Lambrecht, W. R. L. (2012). Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂. *Physical Review B, 85,* 205302. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205302

[12] R. Fei, L. Yang. (2014) Strain-Engineering the Anisotropic Electrical Conductance of Few-Layer Black Phosphorus. *Nano Letters*, 14 2884-2889

[13] J. Yang, J. Colen, J. Liu, M.C. Nguyen, G.-w. Chern, D. Louca. (2017). Elastic and Electronic Tuning of Magnetoresistance in MoTe₂. *Science Advances*, 3.

[14] J. Liang, J. Zhang, Z. Li, H. Hong, J. Wang, Z. Zhang, et al., Monitoring Local Strain Vector in Atomic-Layered MoSe₂ by Second-Harmonic Generation. *Nano Letters*, 17 (2017) 7539-7543. <u>https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03476</u>

[15] A. Chiout, A. Tempez, T. Carlier, et al., (2024) Strain Engineering of a Suspended WSSe Monolayer Membrane by Indentation and Measured by Tip-enhanced Photoluminescence. *Advanced Optical Materials*.

[16] Iff, O., Tedeschi, D., Martín-Sánchez, J., Moczała-Dusanowska, et al. (2019). Strain-Tunable Single Photon Sources in WSe2 Monolayers. *Nano Letters*, 19(10), 6931-6936. <u>https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02221</u>

[17] Yichao Zhang, Moon-KiChoi, Greg Haugstad, Ellad B.Tadmor, and David J.Flannigan
 (2021). Holey Substrate-Directed Strain Patterning in Bilayer MoS₂. ACS Nano 2021, 15, 12,
 20253–20260, <u>https://doi.org/10.1021/acsnano.1c08348</u>

[18] S.P. Koenig, N.G. Boddeti, M.L. Dunn, J.S. Bunch, Nat Nano, 6 (2011) 543-546.

[19] R. Yang, J. Lee, S. Ghosh, H. Tang, R.M. Sankaran, C.A. Zorman, et al. (2017). Tuning Optical Signatures of Single- and Few-Layer MoS₂ by Blown-Bubble Bulge Straining up to Fracture. *Nano Letters*, 17 4568 4575.

[20] Elena Blundo. (2023). Dome-shaped two-dimensional crystals: A playground for the study of the crystal mechanical and optoelectronic properties. Tesis doctoral, Universidad de Roma.

[21] Köhler, J., Albrecht, M., Musil, C., & Bucher, E. (1999). Direct growth of nanostructures by deposition through an Si₃N₄ shadow mask. *Physica E Low dimensional Systems And Nanostructures*, 4(3), 196-200. https://doi.org/10.1016/s1386 9477(99)00007-7
[22] Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics* (8th ed.). John Wiley & Sons. ISBN 0-471-41526-X

[23] Budynas, R. G. (1999). *Advanced strength and applied stress analysis*. McGraw-Hill. ISBN 7-302-04593-3/O 261

[24] Martin T. Dove (2002). *Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials*. Oxford University Press, ISBN 0 19 850677 5

[25] Beer, F. P., Johnston, E. R., DeWolf, J. T., & Mazurek, D. F. (2010). *Mecánica de Materiales*. McGraw-Hill

[26] DeKorne, C. (2022). Beam Stress and Strain: A Lesson in Statics.

JLC: The Journal of Light Construction, https://www.jlconline.com/training-the-trades/beam-stress-and-strain-a-lesson-in-statics_o

[27] Veas B., V., & Chang Lou, J. (2000). *Deformaciones en vigas*. Material docente,
 Universidad de Chile, Facultad de Arquitectura y Urbanismo, Departamento de Ciencias de la Construcción. <u>https://www.u-</u>

cursos.cl/fau/2012/1/AO505/1/material_docente/bajar?id_material=462719

[28] Wasa, K. (1992). Handbook of sputter deposition technology: Principles, technology and applications. Noyes Publications.

[29] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber. (1986) Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett*.56, 930.

[30] Punta de microscopía AFM montada sobre un cantilever, adquirida en NanoAndMore, https://www.nanoandmore.com/Contact-Mode-AFM-Probes

[31] Shadow mask, adquirida en Norcada, A MEMS Technology Company, https://www.norcada.com/products/nitride-windows-tem/

[32] Kölbel, M., Tjerkstra, R. W., Brugger, J., van Rijn, C. J. M., Nijdam, W., Huskens, J., & Reinhoudt, D. N. (2002). Shadow-mask evaporation through monolayer-modified nanostencils. *Nano Letters, 2*(12), 1339–1343. <u>https://doi.org/10.1021/nl0257840</u>

[33] May, G. S., & Spanos, C. J. (2006). Fundamentals of semiconductor manufacturing and process control. John Wiley & Sons.

[34] Proceso de litografía, https://www.geeksforgeeks.org/what-is-photolithography/

[35] Shipley, MICROPOSIT S1800 SERIES PHOTO RESISTS