(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 578 997**

(21) Número de solicitud: 201530126

(51) Int. CI.:

C01B 31/04 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01)
H01L 31/028 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN PREVIO B2

(22) Fecha de presentación:

02.02.2015

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

03.08.2016

Fecha de la concesión:

20.01.2017

(45) Fecha de publicación de la concesión:

27.01.2017

(73) Titular/es:

FUNDACIÓN IMDEA NANOCIENCIA (71.2%)
Faraday, 9
28049 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (28.8%)

(72) Inventor/es:

CALLEJA MITJÁ, Fabián;
LERET GARCÍA, Sofía ;
NAVARRO OCAÑA, Juan Jesús;
STRADI, Daniele ;
BLACK MOROCOIMA, Andrés ;
BERNARDO GAVITO, Ramón;
GARNICA ALONSO, Manuela ;
GRANADOS RUIZ, Daniel ;
LÓPEZ VÁZQUEZ DE PARGA, Amadeo ;
PÉREZ ÁLVAREZ, Emilio y
MIRANDA SORIANO, Rodolfo

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

(54) Título: **Grafeno covalentemente modificado**

(57) Resumen:

Grafeno covalentemente modificaco.

La presente invención está dirigida a un sistema en el que las propiedades electrónicas del grafeno pueden ser modificadas de forma controlada. En dicho sistema, el grafeno es químicamente funcionalizado con moléculas alquílicas que se unen covalentemente a los átomos de carbonos del grafeno. El grado de recubrimiento de la capa del grafeno de la presente invención permite regular la apertura de la banda de energía prohibida en el diagrama de bandas de energía del grafeno.

ES 2 578 997 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Grafeno covalentemente modificado

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención pertenece al campo de la nanotecnología, y más particularmente al campo de la modificación de las propiedades electrónicas del grafeno. El objeto de la presente invención es proporcionar un sistema en el que las propiedades electrónicas del grafeno pueden ser modificadas de forma controlada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

En los últimos años, el grafeno ha atraído la atención de numerosos grupos de investigación debido a sus excelentes propiedades mecánicas y estructurales. Sin embargo, con respecto a sus propiedades electrónicas, a diferencia de los semiconductores convencionales, el grafeno no tiene banda de energía prohibida (bandgap zero) en su diagrama de bandas de energía. Esta característica limita su aplicación en dispositivos electrónicos que requieren la presencia de un semiconductor con una banda de energía prohibida para inducir o no la transición de los electrones a la banda de conducción (ej. posiciones de encendido/apagado en un transistor). Por esta razón, se intentan desarrollar nuevos métodos para modificar las propiedades electrónicas del grafeno con el fin de convertirlo en un material con propiedades semiconductoras.

Entre los métodos conocidos, la funcionalización química de la superficie del grafeno produce la apertura de una banda de energía prohibida en el diagrama de bandas de energía. En este sentido, S. Gilje et al [Nano Lett. 2007, 7, 3394-3398] describen la oxidación del grafeno a óxido de grafeno por la unión aleatoria de los átomos de carbono a especies de oxígeno, produciéndose la ruptura de los enlaces σ- y π- entre los átomos de carbono.

Elias et al. [Science, 2009, 323, 610-613] describen la formación de grafano por hidrogenación del grafeno y ruptura de los enlaces π- entre los átomos de carbono. La hidrogenación de los átomos de carbono del grafeno a 300K induce un cambio de hibridación de los átomos de carbonos de sp^2 a sp^3. Cuando los átomos de hidrógeno

cubren toda la superficie, el grafano resultante adquiere las propiedades de un aislante con una banda de energía prohibida de 3,5-4,0 eV en el diagrama de bandas de energía.

Otros trabajos publicados mencionan que cuando la mitad de los átomos de carbono del grafeno están hidrogenados, la banda de energía prohibida en el diagrama de bandas de energía del grafeno es de 0,43 eV [J.Zhou et al., Appl.Phys. Lett., 2009, 95, 103108].

Balog et al. [Nature Materials, 9(2010) 315-319] publican una banda de energía prohibida de 0,450 eV en el diagrama de bandas de energía del grafeno cuando hidrógeno atómico es adsorbido sobre grafeno crecido sobre un substrato de Ir (111). El grafeno resultante presenta islas de grafano sobre su superficie sin orden a largo alcance.

Los métodos conocidos hasta ahora para la funcionalización de los átomos de grafeno no permiten obtener patrones de ordenación periódicos en la superficie del grafeno, ni siquiera controlar las posiciones atómicas que son funcionalizadas. Sin embargo, estudios teóricos publicados [Park, C.-H. et al., Nat. Phys. 4(2008) 213-217] predicen que la formación de ordenaciones periódicas en la superficie del grafeno produciría el confinamiento potencial de los portadores, dando lugar a la apertura de una banda de energía prohibida de forma controlada.

Por tanto, existe una necesidad en el campo de la técnica de modificar periódica y ordenadamente la superficie del grafeno para variar sus propiedades electrónicas. La presente invención proporciona un sistema que comprende una capa de grafeno que presenta regiones reactivas ordenadas periódicamente donde las moléculas alquílicas se unen por enlace covalente a los átomos de carbono. El grado de recubrimiento de la capa de grafeno permite controlar la apertura del gap para la utilización del grafeno en dispositivos electrónicos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

El objeto de la presente invención es proporcionar un sistema en el que las propiedades electrónicas del grafeno pueden ser modificadas de forma controlada. En el sistema que proporciona la presente invención, los derivados alquílicos se unen a los átomos de carbono ubicados en las regiones reactivas de la capa de grafeno dando lugar a una capa de grafeno funcionalizada químicamente. Las regiones reactivas están ordenadas en la capa de grafeno siguiendo un patrón de ordenación. Controlando el grado de recubrimiento de las

regiones reactivas de la capa de grafeno, es posible regular la apertura de la banda de energía prohibida en el diagrama de bandas de energía del grafeno.

En un primer aspecto la invención se dirige a un sistema que comprende una capa de grafeno dispuesta sobre la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de metales de transición 5d, donde la capa de grafeno presenta una superestructura de Moiré; y donde el sistema se caracteriza porque la capa de grafeno presenta átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos.

El grafeno dispuesto sobre la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d adquiere una superestructura de Moiré cuya celda unidad presenta regiones reactivas. Cuando la superficie del grafeno se expone a radicales de derivados alquílicos, dichos radicales de derivados alquílicos interaccionan con la capa de grafeno formando enlaces covalentes con los átomos de carbono de las regiones reactivas de la superestructura de Moiré.
A partir de un cierto grado de recubrimiento de la capa de grafeno, los derivados alquílicos enlazados a los átomos de carbono del grafeno siguen un patrón de ordenación. La modificación periódica del grafeno permite regular las propiedades electrónicas del grafeno para su uso en dispositivos electrónicos como semiconductores.

En un segundo aspecto la invención se dirige a la capa de grafeno que contiene átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos, donde los átomos de carbono enlazados están ubicados en regiones reactivas de la capa de grafeno.

En un aspecto adicional la invención se refiere al método de obtención del sistema de la invención que comprende las siguientes etapas:

a) limpieza de la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o por una combinación de dichos metales, en condiciones de ultra-alto vacío;
b) crecimiento de una capa de grafeno sobre la superficie metálica obtenida en la etapa a) a partir de un precursor de átomos de carbono;
c) exposición de la superficie de la capa de grafeno obtenida en la etapa b) a radicales de derivados alquílicos.

La invención también se dirige al sistema obtenible por el procedimiento definido más arriba. Dicho sistema comprende una capa de grafeno dispuesta sobre la superficie metálica de

una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de dichos metales, donde la capa de grafeno presenta una superestructura de Moiré; y donde el sistema se caracteriza porque la capa de grafeno presenta átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos. Además, la invención proporciona el sistema obtenible por el método definido más arriba donde los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos siguen un patrón de ordenación.

En un aspecto adicional, la invención se dirige a la capa de grafeno obtenible según el método definido más arriba seguido de una etapa de separación de la capa de grafeno de la superficie metálica. La capa de grafeno obtenida por el método definido contiene átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos donde los átomos de carbono enlazados a derivados alquílicos están ubicados en regiones reactivas de la capa de grafeno. Además, la invención proporciona la capa de grafeno obtenida según el método definido donde los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos siguen un patrón de ordenación.

En un aspecto adicional la invención se dirige al uso de la capa de grafeno como semiconductor, así como al uso de dicho semiconductor en dispositivos eléctricos.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las figuras incluidas en la descripción ilustran realizaciones particulares de la presente invención. Además, en combinación con el texto de la descripción sirven para explicar los principios en los que se basa la invención.

Figura 1. Panel superior, corte vertical de la celda unidad del Moiré a lo largo de la diagonal larga de la celda unidad del Moiré. El corte muestra la capa de grafeno y las cuatro primeras capas atómicas del cristal de rutenio. Panel central, vista superior de la celda unidad del patrón de Moiré para el grafeno crecido sobre Ru(0001). Panel inferior, imagen de Microscopía de Efecto Túnel (STM) de 24x7 nm^2 de grafeno prístino depositado sobre Ru(0001). La imagen fue tomada usando un voltaje de muestra de +1.5 V y una corriente túnel de 30 pA. El rombo marca la celda unidad de patrón de Moiré.

Figura 2. Imagen STM de alta resolución de 17 x 12 nm^2 del sistema grafeno/Ru (0001) funcionalizado con moléculas de acetonitrilo. La imagen fue tomada usando un voltaje de

muestra de V_b=+2 mV y una corriente túnel I_t=800 pA. La imagen muestra tres moléculas de acetonitrilo unidas a carbonos reactivos en tres celdas de Moiré diferentes. Las moléculas de acetonitrilo se han marcado con círculos blancos. La imagen insertada muestra la misma región utilizando un voltaje de muestra de V_b=+1,7 V y una corriente túnel I_t= 100 pA. En la imagen insertada se ha marcado la celda unidad de Moiré.

Figura 3: Imagen de STM usando un voltaje de muestra de +1.5V con un tamaño lateral de 15x30 nm^2 donde se muestra la superficie del grafeno en el sistema grafeno/Ru (0001) antes de la exposición a radicales alquílicos (figura 3a) y después de la exposición a una presión parcial de 10^{-6} Torr (1,3 x10^{-8} bar) de acetonitrilo durante 3 minutos (figura 3b).

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un sistema que comprende una capa de grafeno dispuesta sobre la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de metales de transición 5d, donde la capa de grafeno presenta una superestructura de Moiré, y donde el sistema se caracteriza porque la capa de grafeno presenta átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos.

En el contexto de la presente invención, por “capa de grafeno” o “grafeno” se entiende una sola lámina (2D) de átomos de carbono con hibridación sp^2 enlazados unos con otros por el solapamiento de los orbitales sp^2 formando una red hexagonal plana. Además, el solapamiento lateral de los orbitales atómicos p perpendiculares al plano de hibridación da lugar a la formación de un orbital molecular π deslocalizado que contribuye al enlace entre los átomos de carbono.

Sin querer estar vinculado a ninguna teoría, se cree que cuando la capa de grafeno está dispuesta sobre la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de metales de transición 5d, los orbitales π de los átomos de carbono, perpendiculares al plano del grafeno, pueden hibridar con las bandas d del metal de transición 5d, mientras que la estructura de grafeno se mantiene debido al enlace σ de los orbitales sp^2 del plano del grafeno.

En el contexto de la presente invención, por metal de transición 5d se entiende un metal de transición en el que el orbital atómico 5d está parcialmente ocupado. Preferiblemente el metal de transición 5d se selecciona de ytrio, circonio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio,

rodio, paladio, plata, cadmio y combinaciones de los mismos. La pieza metálica formada por un metal de transición 5d o por una combinación de metales de transición 5d puede además contener trazas de otros metales o no metales, siempre que dichas trazas no se localicen en la superficie metálica de la pieza metálica. En una realización particular la pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de metales de transición 5d contiene hasta un 1% en peso de trazas de otros metales o no metales. En otra realización particular, la pieza metálica contiene entre 0,001% y 0,1% en peso de trazas de otros metales o no metales. En una realización particular adicional la pieza metálica contiene un 0,01% en peso de trazas de otros metales o no metales. Preferiblemente la pieza metálica está formada por un monocristal de un metal de transición 5d. Un ejemplo de pieza metálica según la presente invención es un monocristal del rutenio que contiene 3 ppm de carbono, 9 ppm de oxígeno, 1,6 ppm de cobre, 1,8 ppm de hierro, 0,3 ppm de plomo y 0,3 ppm de silicio.

En el contexto de la presente invención, la expresión “superficie metálica de una pieza metálica” se refiere a la capa externa de la pieza metálica donde la última capa de átomos metálicos de transición 5d se encuentra expuesta. En una realización particular, el metal que forma la superficie metálica de la pieza metálica es un metal de transición 5d seleccionado de Ru, Rh y Pd. Preferentemente, la superficie metálica de la pieza metálica se selecciona de Ru(0001), Rh(111) y Pd(111).

En el contexto de la presente invención la pieza metálica formada por el metal de transición 5d o por una combinación de metales de transición 5d tiene un espesor de al menos 2 nm. En una realización preferida la pieza metálica tiene un espesor comprendido entre 1 mm y 5 mm, preferiblemente comprendido entre 1 mm y 2 mm. En una realización particular el sistema además está formado por un soporte metálico o no metálico sobre el que se dispone la pieza metálica. En una realización particular la pieza metálica se dispone sobre un soporte de óxido de silicio (SiO_2) o zafiro (Al_2O_3).

El término “superestructura de Moiré” se refiere a una superestructura de ondulaciones periódicas que se forma como resultado de la superposición de dos redes con diferente periodicidad o cuando existe rotación de una de las redes respecto a la otra. En el contexto de la presente invención la superestructura de Moiré se forma por la superposición de la red hexagonal del grafeno sobre la red de la superficie metálica de la pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de metales de transición 5d.

Por “celda unidad del patrón de Moiré” se entiende la mínima ordenación de átomos que se repite en la superestructura de Moiré. En una realización particular la celda unidad del patrón de Moiré contiene de 100 a 200 átomos de carbono, preferiblemente de 130 a 190 átomos de carbono. Preferiblemente la celda unidad del patrón de Moiré contiene166 átomos de carbono. La periodicidad lateral del patrón de Moiré se define como la distancia mínima de repetición de la celda unidad en el patrón de Moiré. En una realización particular la periodicidad lateral está comprendida entre 1 y 5 nm. Preferentemente la periodicidad lateral del patrón de Moiré está comprendida entre 2 y 3 nm. En una realización particular la periodicidad lateral del patrón de Moiré es de 2,93 nm.

En la figura 1 se muestra el patrón de Moiré resultante del solapamiento de una capa de grafeno depositada sobre Ru(0001). El panel superior de la figura muestra un esquema del corte vertical de la celda unidad del patrón de Moiré a lo largo de la diagonal larga de la celda unidad, mientras que el panel central muestra un esquema de la vista superior de la celda unidad del patrón de Moiré formada por 166 átomos de carbono. El panel inferior de la figura 1 muestra la imagen STM del grafeno depositado sobre la superficie (0001) del Ru donde se ha marcado la celda unidad del patrón de Moiré. El patrón de Moiré mostrado en la figura 1 es hexagonal y consiste en una ordenación de ondulaciones periódicas separadas 2,93 nm (periodicidad lateral) donde se detectan doce átomos de carbono por cada 11 átomos de rutenio a lo largo de las direcciones de más alta simetría.

En el patrón de Moiré que se forma por el solapamiento de la red del grafeno sobre el metal de transición 5d, la distancia de enlace entre los átomos de carbono y los átomos del metal varía según la disposición de los átomos de carbono sobre los átomos del metal (ver panel superior de la figura 1). En particular, los átomos de carbono situados directamente sobre los átomos metálicos presentan una interacción más fuerte con los átomos metálicos y, como resultado, la distancia de enlace es menor que la correspondiente a los átomos que no están directamente situados sobre los átomos metálicos. La expresión “carbonos reactivos” o “átomos de carbono reactivos” se refiere a los átomos de carbono que se encuentran localizados directamente sobre los átomos del metal de transición 5d de la pieza metálica. En una realización particular, los carbonos reactivos presentan una distancia de enlace aproximada de 2,195 Å con los átomos del metal de transición 5d. En una realización particular de 10 a 70 átomos de carbono de la celda unidad del patrón de Moiré son carbonos reactivos. Preferiblemente de 10 a 50 átomos de carbono de la celda unidad son átomos de carbono reactivos. En una realización particular 36 átomos de carbono de la celda unidad son átomos de carbono reactivos. En otra realización particular 18 átomos de

carbono de la celda unidad son átomos de carbono reactivos. En otra realización particular la celda unidad del patrón de Moiré del sistema de la invención contiene 166 átomos de carbonos de los cuales 36 son átomos de carbono reactivos. Preferentemente, la celda unidad del patrón de Moiré contiene de un 5% a un 15% de átomos de carbono reactivos respecto al total de átomos de carbono de la celda unidad del patrón de Moiré, preferiblemente de 10 a 15% de los átomos de carbono son carbonos reactivos. Preferiblemente, un 11% de los átomos de carbono de la celda unidad del patrón de Moiré son átomos de carbono reactivos. Los átomos de carbono reactivos están ordenados en la capa de grafeno siguiendo un patrón de ordenación. Los átomos de carbono reactivos se encuentran próximos entre sí definiendo regiones reactivas en la celda unidad del patrón de Moiré.

En el contexto de la presente invención por “regiones reactivas” se entienden las regiones o zonas de la capa de grafeno que presentan una mayor reactividad. En el sistema de la invención los átomos de carbonos reactivos están ubicados en las regiones reactivas. En el sistema de la invención hay dos regiones reactivas en cada celda unidad del patrón de Moiré de la capa de grafeno. En las regiones reactivas del sistema de la invención uno de cada dos átomos de carbono es reactivo, es decir uno de cada dos átomos presenta una distancia más corta con los átomos del metal de la pieza metálica.

El panel inferior de la figura 1 muestra la imagen STM (Microscopía de Efecto Túnel) del patrón de Moiré de la capa de grafeno en el sistema grafeno/Ru(0001). Las regiones reactivas del patrón de Moiré se detectan en las imágenes STM como las zonas sombreadas del patrón de Moiré. En la imagen se ha marcado la celda unidad del patrón de Moiré donde se detectan dos zonas sombreadas que corresponden a las dos regiones reactivas de la celda unidad del patrón de Moiré. Las zonas más brillantes se asocian a las regiones donde se ubican los átomos de carbonos que no están directamente situados sobre los átomos del metal 5d. Sin querer estar vinculado a ninguna teoría, se cree que los carbonos que no están directamente situados sobre los átomos del metal 5d interaccionan con dichos átomos por interacciones débiles de tipo Van der Waals.

En el sistema que proporciona la presente invención las regiones reactivas de la celda unidad de la superestructura de Moiré del grafeno (zonas sombreadas en la imagen STM) presentan una mayor reactividad química que las zonas brillantes detectadas por STM. En las regiones reactivas de la capa de grafeno se ubican los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos. Los átomos de carbono enlazados covalentemente a

derivados alquílicos en las regiones reactivas ocupadas son átomos de carbono reactivos, es decir son átomos de carbono que presentan una distancia de enlace menor con el metal. En el contexto de la presente invención, la expresión “regiones reactivas ocupadas” se refiere a las regiones reactivas donde al menos uno de los átomos de carbono está enlazado covalentemente a un derivado alquílico. En el contexto de la presente invención, entre el 1% y el 100% de las regiones reactivas de la capa de grafeno del sistema de la invención están ocupadas por derivados alquílicos. En una realización preferida, entre el 1% y el 95% de las regiones reactivas están ocupadas. Preferiblemente, entre el 5 y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas, más preferiblemente entre el 5 y el 50%, incluso más preferentemente entre el 5 y el 35%. En una realización preferida, entre el 10 y el 15% de las regiones reactivas están ocupadas por un derivado alquílico enlazado covalentemente. En el sistema de la invención, las regiones reactivas ocupadas están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación, preferiblemente cuando al menos el 5% de las regiones reactivas están ocupadas, más preferiblemente cuando al menos el 10% de las regiones reactivas están ocupadas. En una realización preferida cuando entre el 5% y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas, dichas regiones reactivas ocupadas están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación, preferiblemente entre el 10% y el 80%.

En el sistema de la invención, los derivados alquílicos están formados por una cadena alquílica unida a un grupo funcional. Preferiblemente, el grupo funcional unido a la cadena alquílica se selecciona de nitrilo, aldehído, imina, carboxilo, éster, amida y acilo. Preferiblemente, los derivados alquílicos son derivados alfa-alquílicos seleccionados de:

- nitrilos de fórmula RCN,
- aldehídos de fórmula RCHO,
- iminas de fórmula $RCHNR_1$,
- ácidos carboxílicos de fórmula RCOOH,
- ésteres de fórmula $RCOOR_1$,
- derivados halogenados de ácidos carboxílicos de fórmula RCOX,
- amidas de fórmula RCONHR, y
- combinaciones de los mismos;

donde R se selecciona de CH_2 y de CH_3-$(CH_2)_n$-CH, siendo n=0-6, preferiblemente n=1-2; donde R_1 se selecciona de CH_3-$(CH_2)_n$ siendo n=0-6; y X se selecciona de F, Cl, Br y I. Preferiblemente los derivados alquílicos son grupos alfa-acetonitrilos. Los átomos de carbono reactivos ubicados en las regiones reactivas de la capa de grafeno del sistema que están enlazados covalentemente a derivados alfa-alquílicos, están enlazados a dichos derivados a través del carbono alfa del grupo alquílico R. En una realización particular el sistema comprende una capa de grafeno dispuesta sobre una superficie de Ru (0001),

donde la capa de grafeno presenta átomos de carbono reactivos enlazados covalentemente a moléculas de acetonitrilo. En otra realización particular, las regiones reactivas de la capa de grafeno ocupadas con moléculas de acetonitrilo siguen un patrón de ordenación.

En el contexto de la presente invención, cada celda unidad del patrón de Moiré presenta dos regiones reactivas. Sin estar ligado a ninguna teoría se cree que cuando uno de los átomos de carbono reactivos de la celda unidad del patrón de Moiré de la capa de grafeno se une por enlace covalente a un derivado alquílico, dicho enlace dificulta que el resto de los carbonos reactivos de la celda unidad se enlacen covalentemente con otros derivados alquílicos.

La figura 2 muestra la imagen STM ampliada de una región de la superestructura de Moiré de la superficie de grafeno en el sistema Ru(0001)/grafeno donde tres moléculas de acetonitrilo se encuentran enlazadas a tres carbonos reactivos de tres celdas unidades diferentes de la superestructura de Moiré de la capa de grafeno. La celda unidad del patrón de Moiré se ha marcado en la imagen insertada.

Un aspecto particular de la presente invención se refiere a la capa de grafeno que contiene átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos, donde los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos están ubicados en regiones reactivas de la capa de grafeno. Cada región reactiva de la capa de grafeno contiene de 10 a 50 átomos de carbono que pueden enlazarse covalentemente con derivados alquílicos. En una realización particular cada región reactiva contiene 36 átomos de carbono que pueden enlazarse a derivados alquílicos. En otra realización particular 18 átomos de carbono de cada región reactiva puede enlazarse con un derivados alquílico. Las regiones reactivas de la capa de grafeno están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación. En una realización particular los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos y ubicados en regiones reactivas de la capa de grafeno siguen un patrón de ordenación.

En el contexto de la presente invención entre el 1% y el 100% de las regiones reactivas de la capa de grafeno están ocupadas por derivados alquílicos. En una realización preferida, entre el 1% y el 95% de las regiones reactivas están ocupadas por derivados alquílicos. Preferiblemente, entre el 5 y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas, más preferiblemente entre el 5 y el 50%, incluso más preferentemente entre el 5 y el 35%. En una realización preferida, entre el 10 y el 15% de las regiones reactivas están ocupadas por

un derivado alquílico enlazado covalentemente. En la capa de grafeno de la invención, las regiones reactivas ocupadas están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación, preferiblemente cuando al menos el 5% de las regiones reactivas están ocupadas, más preferiblemente cuando al menos el 10% de las regiones reactivas están ocupadas. En una realización preferida cuando entre el 5% y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas, dichas regiones reactivas ocupadas están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación, preferiblemente cuando entre el 10% y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas.

Los derivados alquílicos enlazados a los átomos de carbono de la capa de grafeno están formados por una cadena alquílica unida a un grupo funcional. Preferiblemente, el grupo funcional unido a la cadena alquílica se selecciona de nitrilo, aldehído, imina, carboxilo, éster, amida y acilo. Preferiblemente los derivados alquílicos son derivados alfa-alquílicos se seleccionan de:

- nitrilos de fórmula RCN,
- aldehídos de fórmula RCHO,
- iminas de fórmula $RCHNR_1$,
- ácidos carboxílicos de fórmula RCOOH;
- ésteres de fórmula $RCOOR_1$;
- derivados halogenados de ácidos carboxílicos de fórmula RCOX,
- amidas de fórmula RCONHR y
- combinaciones de los mismos;

donde R se selecciona entre CH_2 y CH_3-$(CH_2)_n$-CH, siendo n=0-6; donde R_1 se selecciona de CH_3-$(CH_2)_n$ siendo n=0-6, preferiblemente n=1-2; y X se selecciona entre F, Cl, Br y I. Preferiblemente la capa de grafeno presenta átomos de carbono enlazados covalentemente a grupos alfa-acetonitrilos. Los átomos de carbono de la capa de grafeno que están enlazados covalentemente a derivados alfa-alquílicos, están enlazados a dichos derivados a través del carbono alfa del grupo alquílico R. En una realización particular la capa de grafeno presenta átomos de carbono ubicados en regiones reactivas que están enlazados covalentemente a moléculas de acetonitrilo. En otra realización particular, las regiones reactivas de la capa de grafeno ocupadas con moléculas de acetonitrilo siguen un patrón de ordenación.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al método de obtención del sistema de la invención que comprende las siguientes etapas:

a) limpieza de la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o por la combinación de dichos metales, en condiciones de ultra alto vacío;

b) crecimiento de una capa de grafeno sobre la superficie metálica obtenida en la etapa a) a partir de un precursor de átomos de carbono;

c) exposición de la superficie de la capa de grafeno obtenida en la etapa b) a radicales de derivados alquílicos.

En una realización particular, el metal de transición 5d que forma la pieza metálica se selecciona entre Ru, Rh y Pd. Preferentemente, la superficie metálica de la pieza metálica se selecciona ente Ru(0001), Rh(111) y Pd(111).

El término "ultra alto vacío" se refiere a condiciones de vacío en las que la presión alcanzada es inferior a 10^{-9} mbar. En una realización particular, la presión en condiciones de ultra alto vacío durante la etapa a) está comprendida entre 1 y $5x10^{-10}$ mbar. Preferiblemente, la presión está comprendida entre $1x10^{-10}$ y $3x10^{-10}$ mbar.

En una realización particular de la etapa a) del método de obtención descrito, el substrato puede ser limpiado por bombardeo iónico y calentamiento en condiciones de ultra alto vacío. En otra realización particular la etapa a) se realiza en las siguientes etapas:

i) Bombardeo iónico ("*sputtering*") de iones Ar^+ en un ángulo de incidencia normal a la superficie.

ii) Calentamiento en ultra alto vacío hasta 1400K de la superficie metálica resultante de la etapa i).

iii) Exposición de la superficie metálica resultante de la etapa ii) a moléculas de oxígeno a 1150K. Las impurezas de carbono segregadas de la superficie metálica son eliminadas durante la exposición de la superficie metálica a las moléculas de oxígeno.

iv) Enfriamiento de la superficie metálica resultante de la etapa iii) en presencia de las moléculas de oxígeno. En esta etapa se forma una capa de pasivación formada por una superestructura de oxígeno sobre la superficie metálica que evita la contaminación de la superficie metálica. En la capa de pasivación formada, el oxígeno atómico está enlazado con los átomos de rutenio de la superficie.

v) Calentamiento rápido hasta 1400K de la superficie metálica resultante de la etapa iv, para eliminar la capa de pasivación.

Una vez que la superficie metálica ha sido sometida a la etapa a) de limpieza, durante la etapa b) de crecimiento de la capa de grafeno, la superficie metálica es expuesta a un

precursor de átomos de carbono. En el contexto de la presente invención, el término "precursor de átomos de carbono" se refiere a moléculas hidrocarbonadas que liberan átomos de carbono sobre la superficie metálica para la formación de la capa de grafeno. Ejemplos de precursores de átomos de carbono que pueden ser usados en el método de obtención descrito son metano, etileno, acetileno, propileno y acetona. Preferiblemente el precursor de átomos de carbono es etileno.

La superficie metálica de la pieza metálica se expone al precursor de átomos de carbono durante un tiempo comprendido entre 1 y 15 minutos. Preferiblemente, el tiempo de exposición es de 10 min.

En una realización particular el crecimiento de la capa de grafeno sobre la superficie metálica de la pieza metálica se realiza mediante deposición química en fase vapor (CVD) o mediante crecimiento epitaxial en condiciones de ultra alto vacío.

Sin querer estar vinculado a ninguna teoría, se cree que cuando las moléculas de precursor de átomos de carbono alcanzan la superficie metálica de la pieza metálica, la superficie metálica actúa como catalizador en la deshidrogenación de las moléculas hidrocarbonadas del precursor de átomos de carbono. Una vez que se produce la deshidrogenación de las moléculas hidrocarbonadas, los átomos de carbono difunden sobre la superficie metálica para formar la capa de grafeno sobre la superficie metálica de la pieza metálica.

Opcionalmente, la muestra puede ser calentada entre 1100K y 1200K antes de la exposición al precursor de átomos de carbono. Preferiblemente la superficie metálica es calentada a 1150k.

Una vez que el grafeno cubre la superficie metálica, en la etapa c) el grafeno se expone a radicales de derivados alquílicos. En una realización preferida, el grafeno se expone a radicales de derivados alquílicos por la introducción de dichos derivados en la cámara de ultra alto vacío. En una realización particular, los radicales de derivados alquílicos se introducen en la cámara de ultra alto vacío a una presión parcial de 10^{-6} Torr (1,3 x10^{-8} bar) durante 3 minutos. Alternativamente, los radicales de derivados alquílicos pueden ser introducidos en la cámara de ultra alto vacío a presión inferior a 10^{-6} Torr durante más de 5 minutos. En otra realización particular, los radicales de derivados alquílicos se introducen en la cámara de ultra alto vacío a 10^{-7} Torr (1,3 x10^{-9} bar) durante 30 minutos.

Los radicales de derivados alfa-alquílicos se pueden formar a partir de los correspondientes derivados alquílicos por la ruptura homolítica de un enlace C-H de la posición alfa del derivado alquílico. Alternativamente, los radicales de derivados alfa-alquílicos se pueden formar a partir precursores químicos de fórmula general XCH_2CN, donde X es un grupo que forma un enlace con el carbono alquílico más débil que el enlace C-H (por ejemplo, ICH_2CN). En una realización particular, la ruptura homolítica del enlace C-H de la posición alfa del derivado alquílico se produce en la fuente de iones cuando los derivados alquílicos son sometidos a un bombardeo con electrones a una energía cinética comprendida entre 100 y 200 eV. Preferiblemente, el bombardeo con electrones se produce a una energía cinética de 140 eV. Cuando los radicales de derivados alquílicos se unen por enlace covalente a los átomos de carbono del grafeno, los átomos de carbono reactivos del grafeno cambian de hibridación sp^2 a sp^3.

En una realización particular los radicales de derivados alfa-alquílicos se forman a partir de los derivados alquílicos seleccionados de:

- nitrilos de fórmula RCN,
- aldehídos de fórmula RCHO,
- iminas de fórmula $RCHNR_1$,
- ácidos carboxílicos de fórmula RCOOH;
- ésteres de fórmula $RCOOR_1$;
- derivados halogenados de ácidos carboxílicos de fórmula RCOX,
- amidas de fórmula RCONHR, y
- combinaciones de los mismos;

donde R se selecciona entre CH_2 y CH_3-$(CH_2)_n$-CH, siendo n=0-6, preferiblemente n=1-2; donde R_1 se selecciona de CH_3-$(CH_2)_n$ siendo n=0-6; y X se selecciona entre F, Cl, Br y I, y combinaciones de los mismos. Preferiblemente los derivados alquílicos son grupos alfa-acetonitrilos. Los átomos de carbono reactivos ubicados en las regiones reactivas de la capa de grafeno del sistema se enlazan covalentemente a los derivados alfa-alquílicos a través del carbono alfa del grupo alquílico R. La figura 2 muestra la imagen STM ampliada de una región de la superestructura de Moiré de la superficie de grafeno en el sistema Ru(0001)/grafeno donde tres moléculas de acetonitrilo se han enlazado a tres carbonos reactivos de regiones reactivas de celdas unidades diferentes de la superestructura de Moiré de la capa de grafeno. La celda unidad del patrón de Moiré se ha marcado en la imagen insertada.

Opcionalmente el método descrito más arriba puede comprender una etapa adicional de separación de la capa de grafeno de la superficie metálica. En el contexto de la presente invención, la capa de grafeno es separada de la pieza metálica por intercalación de un metal no reactivo, por ejemplo por intercalación de oro (Au), seguido de la disolución de la pieza metálica en un medio ácido y ataque electroquímico.

En un aspecto adicional, la invención se dirige al sistema obtenible por el método descrito más arriba. Este sistema comprende una capa de grafeno dispuesta sobre la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de metales de transición 5d, donde la capa de grafeno presenta una superestructura de Moiré; y donde el sistema se caracteriza porque la capa de grafeno presenta átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos.

En el sistema obtenido por el procedimiento definido, el metal de transición 5d que forma la pieza metálica del sistema se selecciona de ytrio, circonio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio y combinaciones de los mismos. La pieza metálica formada por un metal de transición 5d o por una combinación de metales de transición 5d puede además contener trazas de otros metales o no metales, siempre que dichas trazas no se localicen en la superficie metálica de la pieza metálica. En una realización particular la pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de metales de transición 5d contiene hasta un 1% en peso de trazas de otros metales o no metales. En otra realización particular, la pieza metálica contiene entre 0,001% y 0,1% en peso de trazas de otros metales o no metales. En una realización particular adicional la pieza metálica contiene un 0,01% en peso de trazas de otros metales o no metales. Preferiblemente la pieza metálica está formada por un monocristal de un metal de transición 5d. Un ejemplo de pieza metálica según la presente invención es un monocristal del rutenio que contiene 3 ppm de carbono, 9 ppm de oxígeno, 1,6 ppm de cobre, 1,8 ppm de hierro, 0,3 ppm de plomo y 0,3 ppm de silicio.

En una realización particular, el sistema obtenible por el procedimiento mencionado anteriormente comprende una capa de grafeno dispuesta sobre la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d seleccionado de Ru, Rh y Pd. Preferentemente, la superficie metálica de la pieza metálica se selecciona de Ru(0001), Rh(111) y Pd(111). En una realización particular el sistema de la invención comprende grafeno sobre Ru (0001).

En el contexto de la presente invención, la periodicidad lateral del patrón de Moiré de la capa de grafeno dispuesta sobre el metal de transición 5d está comprendida entre 1 y 5 nm. Preferentemente la periodicidad lateral del patrón de Moiré está comprendida entre 2 y 3 nm. En una realización particular la periodicidad lateral del patrón de Moiré es de 2,93 nm.

En el sistema obtenible por el método descrito, la capa de grafeno presenta átomos de carbono reactivos ubicados en regiones reactivas y enlazados covalentemente a derivados alquílicos. Los derivados alquílicos están formados por una cadena alquílica unida a un grupo funcional. Preferiblemente este grupo funcional se selecciona de nitrilo, aldehído, imina, carboxilo, éster, amida y acilo. Preferiblemente, los derivados alquílicos son derivados alfa-alquílicos seleccionados de:

- nitrilos de fórmula RCN,
- aldehídos de fórmula RCHO,
- iminas de fórmula $RCHNR_1$,
- ácidos carboxílicos de fórmula RCOOH,
- ésteres de fórmula $RCOOR_1$,
- derivados halogenados de ácidos carboxílicos de fórmula RCOX,
- amidas de fórmula RCONHR y
- combinaciones de los mismos;

donde R se selecciona de CH_2 y de CH_3-$(CH_2)_n$-CH, siendo n=0-6, preferiblemente n=1-2; donde R_1 se selecciona de CH_3-$(CH_2)_n$ siendo n=0-6; y X se selecciona de F, Cl, Br y I. Preferiblemente los derivados alquílicos son grupos alfa-acetonitrilos. Los carbonos reactivos ubicados en las regiones reactivas de la capa de grafeno del sistema que están enlazados covalentemente a derivados alfa-alquílicos, están enlazados a dichos derivados a través del carbono alfa del grupo alquílico R. En una realización particular el sistema comprende una capa de grafeno dispuesta sobre una superficie de Ru (0001), donde la capa de grafeno presenta átomos de carbono reactivos enlazados covalentemente a moléculas de acetonitrilo. En otra realización particular, las regiones reactivas de la capa de grafeno ocupadas con moléculas de acetonitrilo siguen un patrón de ordenación.

En el sistema obtenible por el procedimiento más arriba definido, entre el 1% y el 100% de las regiones reactivas de la capa de grafeno del sistema de la invención están ocupadas por derivados alquílicos. En una realización preferida, entre el 1% y el 95% de las regiones reactivas están ocupadas por derivados alquílicos. Preferiblemente, entre el 5 y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas, más preferiblemente entre el 5 y el 50%, incluso más

preferentemente entre el 5 y el 35%. En una realización preferida, entre el 10 y el 15% de las regiones reactivas están ocupadas por un derivado alquílico enlazado covalentemente. En el sistema de la invención, las regiones reactivas ocupadas están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación, preferiblemente cuando al menos el 5% de las regiones reactivas están ocupadas, más preferiblemente cuando al menos el 10% de las regiones reactivas están ocupadas. En una realización preferida cuando entre el 5% y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas, dichas regiones reactivas ocupadas están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación, preferiblemente entre el 10% y el 80%.

En otro aspecto adicional la invención se refiere a la capa de grafeno separada de la pieza metálica obtenible según el método definido anteriormente. La capa de grafeno separada de la de la pieza metálica contiene átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos, donde los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos están ubicados en regiones reactivas de la capa de grafeno. Cada región reactiva contiene de 10 a 50 átomos de carbono que pueden enlazarse covalentemente con derivados alquílicos. En una realización particular cada región reactiva contiene 36 átomos de carbono que pueden enlazarse a derivados alquílicos, En otra realización particular 18 átomos de carbono de cada región reactiva puede enlazarse con un derivados alquílico. Las regiones reactivas de la capa de grafeno están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación. En una realización particular, los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos y ubicados en regiones reactivas de la capa de grafeno siguen un patrón de ordenación.

En el contexto de la presente invención entre el 1% y el 100% de las regiones reactivas de la capa de grafeno están ocupadas por derivados alquílicos. En una realización preferida, entre el 1% y el 95% de las regiones reactivas de la capa de grafeno están ocupadas por derivados alquílicos. Preferiblemente, entre el 5 y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas, más preferiblemente entre el 5 y el 50%, incluso más preferentemente entre el 5 y el 35%. En una realización preferida, entre el 10 y el 15% de las regiones reactivas están ocupadas por un derivado alquílico enlazado covalentemente. En la capa de grafeno de la invención, las regiones reactivas ocupadas están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación, preferiblemente cuando al menos el 5% de las regiones reactivas están ocupadas, más preferiblemente cuando al menos el 10% de las regiones reactivas están ocupadas. En una realización preferida cuando entre el 5% y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas, dichas regiones reactivas ocupadas están ordenadas siguiendo

un patrón de ordenación, preferiblemente cuando entre el el 10% y el 80% de las regiones reactivas están ocupadas.

Los derivados alquílicos enlazados a los átomos de carbono de la capa de grafeno están formados por una cadena alquílica unida a un grupo funcional. Preferiblemente, el grupo funcional unido a la cadena alquílica se selecciona de nitrilo, aldehído, imina, carboxilo, éster, amida y acilo. Preferiblemente los derivados alquílicos son derivados alfa-alquílicos se seleccionan de:

- nitrilos de fórmula RCN,
- aldehídos de fórmula RCHO,
- iminas de fórmula $RCHNR_1$,
- ácidos carboxílicos de fórmula RCOOH;
- ésteres de fórmula $RCOOR_1$;
- derivados halogenados de ácidos carboxílicos de fórmula RCOX,
- amidas de fórmula RCONHR y
- combinaciones de los mismos;

donde R se selecciona entre CH_2 y CH_3-$(CH_2)_n$-CH, siendo n=0-6; donde R_1 se selecciona de CH_3-$(CH_2)_n$ siendo n=0-6, preferiblemente n=1-2; y X se selecciona entre F, Cl, Br y I. Preferiblemente la capa de grafeno presenta átomos de carbono enlazados covalentemente a grupos alfa-acetonitrilos. Los átomos de carbono de la capa de grafeno que están enlazados covalentemente a derivados alfa-alquílicos, están enlazados a dichos derivados a través del carbono alfa del grupo alquílico R. En una realización particular la capa de grafeno presenta átomos de carbono ubicados en regiones reactivas que están enlazados covalentemente a moléculas de acetonitrilo. En otra realización particular, las regiones reactivas de la capa de grafeno ocupadas con moléculas de acetonitrilo siguen un patrón de ordenación.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de la capa de grafeno como semiconductor. La formación de los enlaces covalentes entre los átomos de carbono reactivos de la capa de grafeno y los derivados alquílicos produce la apertura de la banda de energía prohibida y, por tanto, al cambio de las propiedades electrónicas del grafeno. Así mismo la ordenación de las moléculas enlazadas siguiendo un patrón de ordenación permite controlar la apertura de una banda de energía prohibida en el diagrama de bandas del grafeno según las propiedades electrónicas que se deseen obtener. En el sistema grafeno/Ru(0001) de la invención cuando 0,5% de los carbonos de la capa de grafeno están

enlazados covalentemente a hidrógeno atómico se espera una apertura de una banda de energía prohibida en el diagrama de bandas del grafeno superior a 0,3 eV

En una realización particular el grafeno con propiedades semiconductoras se emplea en dispositivos eléctricos. El grafeno con propiedades semiconductoras se emplea como diodo, preferentemente, en rectificadores y transistores.

En una realización particular, el grafeno con propiedades semiconductoras puede ser usado en células fotovoltaicas.

El grafeno funcionalizado de la presente invención también puede ser usado como sensor de moléculas orgánicas.

EJEMPLOS

1. Preparación de la superficie de Ru (0001) y crecimiento del grafeno

Un monocristal de Ru que contiene 3 ppm de carbono, 9 ppm de oxígeno, 1,6 ppm de cobre, 1,8 ppm de hierro, 0,3 ppm de plomo y 0,3 ppm de silicio, se introduce en una cámara de ultra-alto vacío. La superficie (0001) del monocristal de Ru es sometida a bombardeo iónico de iones Ar^+ (E_k=1,5 keV y P= $2x10^{-6}$ mbar) con un ángulo de incidencia normal a la superficie. A continuación la superficie Ru(0001) del monocristal se calienta a 1400K por bombardeo electrónico de la cara opuesta del monocristal con electrones de energía cinética de 1 keV, ajustando la potencia para controlar la temperatura. El monocristal se mantiene a una temperatura de 1150K mientras la superficie (0001) del Ru se expone a una presión de $6x10^{-7}$ mbar de oxígeno molecular durante 2 minutos. A continuación, el monocristal se deja enfriar en presencia de oxígeno molecular durante 5 minutos hasta 300K, y se vuelve a calentar a 1400K en condiciones de ultra-alto vacío ($1x10^{-10}$ mbar).

Para el crecimiento del grafeno, la superficie metálica calentada a 1150K se expone a $1x10^{-8}$ mbar de etileno durante 10 minutos. El proceso de formación de la capa de grafeno termina por si solo una vez que la superficie de Ru (0001) está cubierta por el grafeno.

2. Funcionalización del sistema grafeno/Ru(0001) con moléculas de acetonitrilo

La superficie del grafeno/Ru(0001) después de la etapa de limpieza se introduce en una cámara de ultra alto vacío. A continuación se introduce una presión parcial de $1x10^{-6}$ mbar de acetonitrilo durante 3 min a temperatura ambiente mediante una válvula de fuga.

La figura 3 muestra la imagen STM del sistema grafeno/Ru(0001) antes y después de la exposición a a 10^{-6} Torr de acetonitrilo durante 3 min. Como se puede observar, el sistema grafeno/Ru(0001) conserva su estructura nativa después de la unión de las moléculas de acetonitrilo. En la figura 3a se muestra las regiones reactivas como las zonas sombreadas del patrón de Moiré. En la figura 3b, los puntos brillantes asociados a las moléculas de acetonitrilo enlazadas ocupan las regiones reactivas (zonas sombreadas) del patrón de Moiré. En la imagen se observa que las moléculas de acetonitrilo sólo ocupan una de las regiones reactivas de la celda unidad. Además las regiones ocupadas con moléculas de acetonitrilo están ordenadas siguiendo un patrón de ordenación.

Para confirmar que las moléculas alquílicas se enlazan por enlace covalente a los átomos de carbono de la capa de grafeno, se usó una punta de STM para intentar mover las moléculas de acetonitrilo unidas a los átomos de carbono. En la figura 2 se muestra la imagen STM de una región de la superficie del grafeno del sistema grafeno/Ru(0001) en donde tres especies moleculares están enlazadas. Las tres especies se encuentran unidas a carbonos reactivos y han sido marcadas con un círculo en blanco. La figura insertada muestra la misma región después de un escaneo consecutivo a V_b=+1.7 V y I_t= 100 pA. Como se muestra en la imagen las tres moléculas permanecen en la misma posición después de un escaneo consecutivo.

REIVINDICACIONES

1. Sistema que comprende una capa de grafeno dispuesta sobre la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o una combinación de metales de transición 5d, donde la capa de grafeno presenta una superestructura de Moiré, y donde el sistema se caracteriza porque la capa de grafeno presenta átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos.

2. Sistema según la reivindicación 1, donde los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos están ubicados en las regiones reactivas de la celda unidad que forma la superestructura de Moiré.

3. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, donde los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos siguen un patrón de ordenación.

4. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el metal de transición 5d que forma la superficie metálica se selecciona de Ru, Rh, Pd y combinaciones de los mismos.

5. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los derivados alfa-alquílicos son seleccionados de:
   - nitrilos de fórmula RCN,
   - aldehídos de fórmula RCHO,
   - iminas de fórmula $RCHNR_1$,
   - ácidos carboxílicos de fórmula RCOOH,
   - ésteres de fórmula $RCOOR_1$,
   - derivados halogenados de ácidos carboxílicos de fórmula RCOX,
   - amidas de fórmula RCONHR, y
   - combinaciones de los mismos;

   donde R se selecciona de CH_2 y de CH_3-$(CH_2)_n$-CH, siendo n=0-6; donde R_1 se selecciona entre un grupo CH_3 y CH_3-$(CH_2)_n$, siendo n=1-6; y X se selecciona entre F, Cl, Br y I.

6. Capa de grafeno que contiene átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos, donde los átomos de carbono enlazados están ubicados en las regiones reactivas de la capa de grafeno.

7. Capa de grafeno según la reivindicación 6, caracterizada porque los átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos siguen un patrón de ordenación.

8. Capa de grafeno según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, que contiene átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alfa-alquílicos seleccionados de:

   - nitrilos de fórmula RCN,
   - aldehídos de fórmula RCHO,
   - iminas de fórmula $RCHNR_1$,
   - ácidos carboxílicos de fórmula RCOOH,
   - ésteres de fórmula $RCOOR_1$,
   - derivados halogenados de ácidos carboxílicos de fórmula RCOX,
   - amidas de fórmula RCONHR y
   - combinaciones de los mismos;

   donde R se selecciona de CH_2 y de CH_3-$(CH_2)_n$-CH, siendo n=0-6; donde R_1 se selecciona de una cadena alquílica CH_3-$(CH_2)_n$, siendo n=0-6; y X se selecciona entre F, Cl, Br y I.

9. Método de obtención de un sistema según cada una de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende las siguientes etapas:
   a) limpieza de la superficie metálica de una pieza metálica formada por un metal de transición 5d o por una combinación de dichos metales, en condiciones de ultra alto vacío;
   b) crecimiento de una capa de grafeno sobre la superficie metálica obtenida en la etapa a) a partir de un precursor de átomos de carbono; y
   c) exposición de la superficie de la capa de grafeno obtenida en la etapa b) a radicales de derivados alquílicos.

10. Método según la reivindicación 9, donde el metal que forma la superficie metálica es un metal de transición 5d seleccionado de Ru, Rh, Pd y combinaciones de los mismos.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, en donde el crecimiento de la capa de grafeno sobre la superficie metálica se realiza mediante deposición

química en fase vapor (CVD) o mediante crecimiento epitaxial en condiciones de ultra-alto vacío.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde en la etapa c) menos del 40% de las regiones reactivas de la capa de grafeno presentan átomos de carbono enlazados a radicales derivados alquílicos.

13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, que además comprende una etapa adicional en la que la capa de grafeno resultante de la etapa c) es separada de la pieza metálica.

14. Sistema obtenible según el método definido en las reivindicaciones 9-11.

15. Sistema obtenible según el método definido en la reivindicación 12, en donde los carbonos de la capa de grafeno enlazados a radicales derivados alquílicos siguen un patrón de ordenación.

16. Capa de grafeno obtenible según el método definido en la reivindicación 13.

17. Capa de grafeno obtenible según el método definido en la reivindicación 13, en el que los carbonos enlazados a derivados alquílicos siguen un patrón de ordenación.

18. Uso de la capa de grafeno según las reivindicaciones 6-8 y 16-17 como semiconductor.

19. Uso según la reivindicación 18, donde el semiconductor se emplea en dispositivos eléctricos.

20. Uso según la reivindicación 18, donde el dispositivo eléctrico es un diodo.

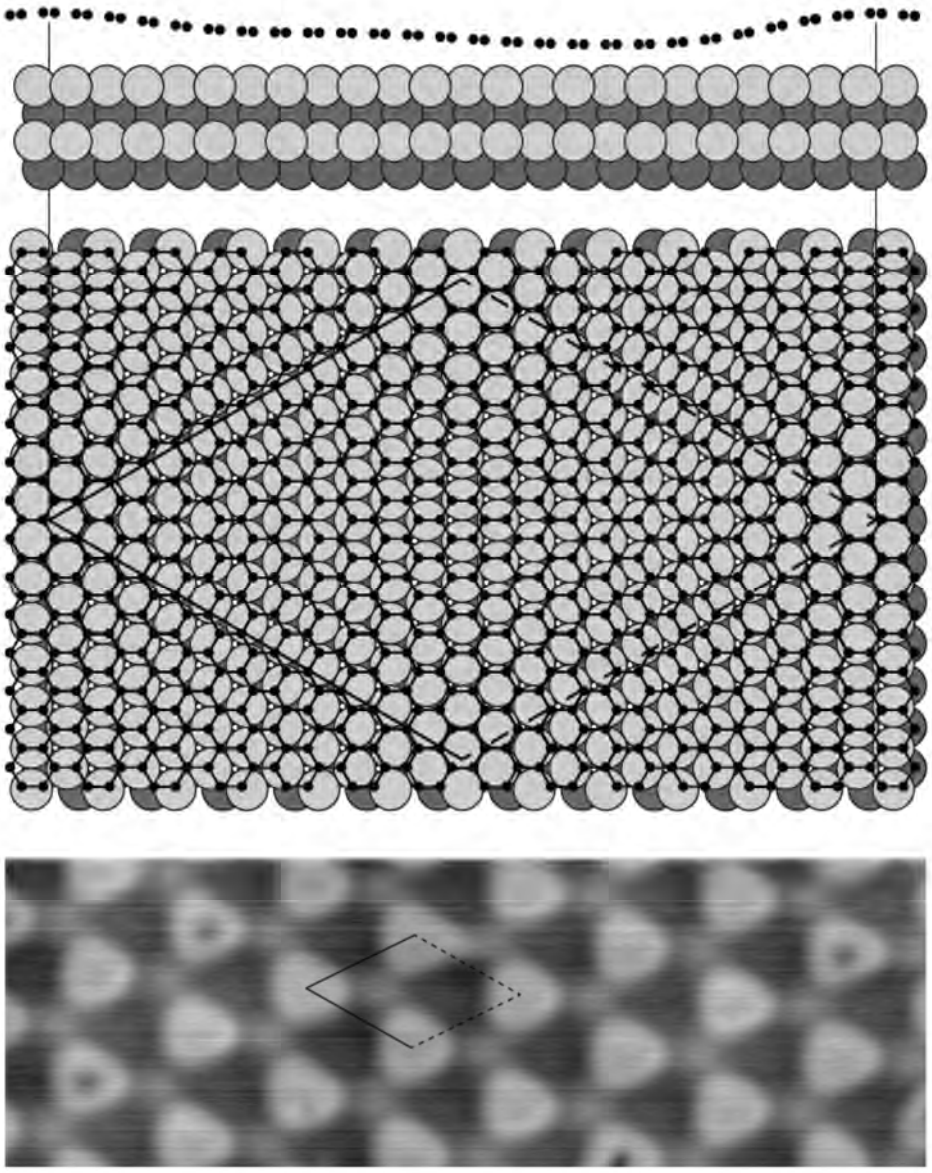

Figura 1

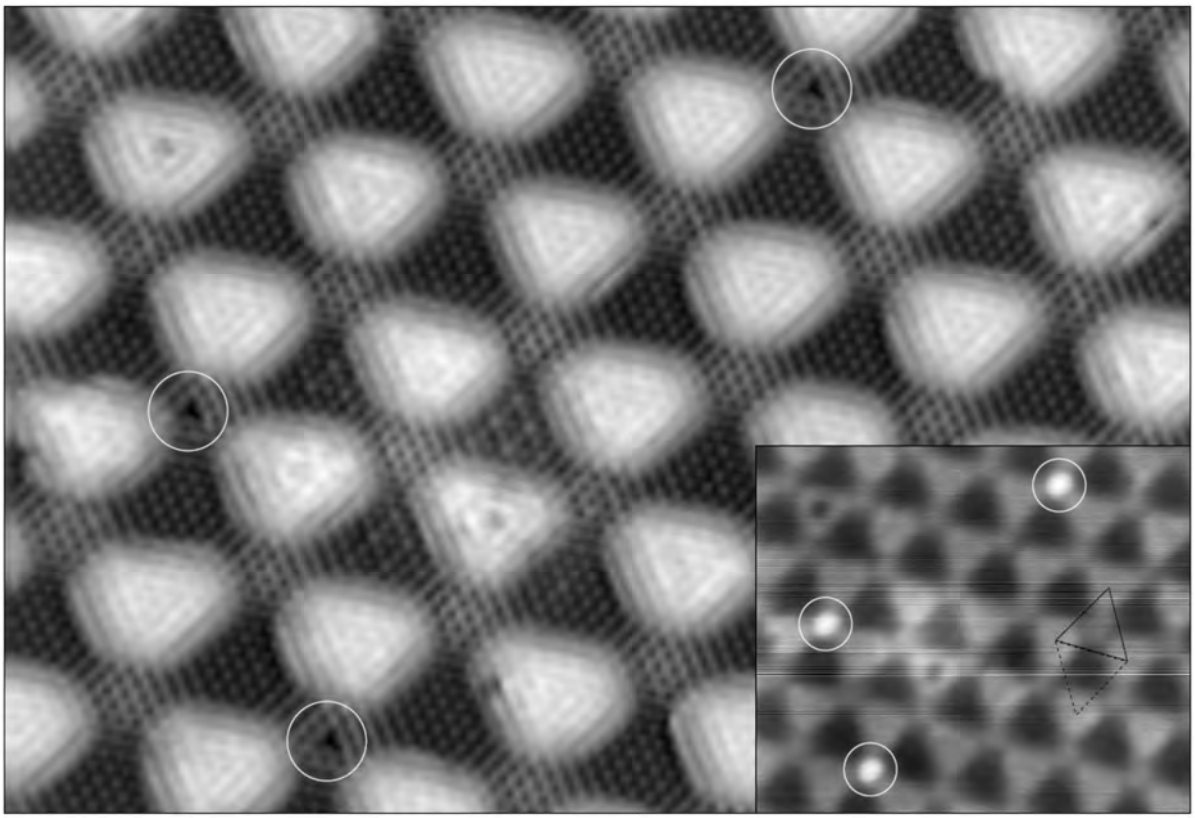

Figura 2

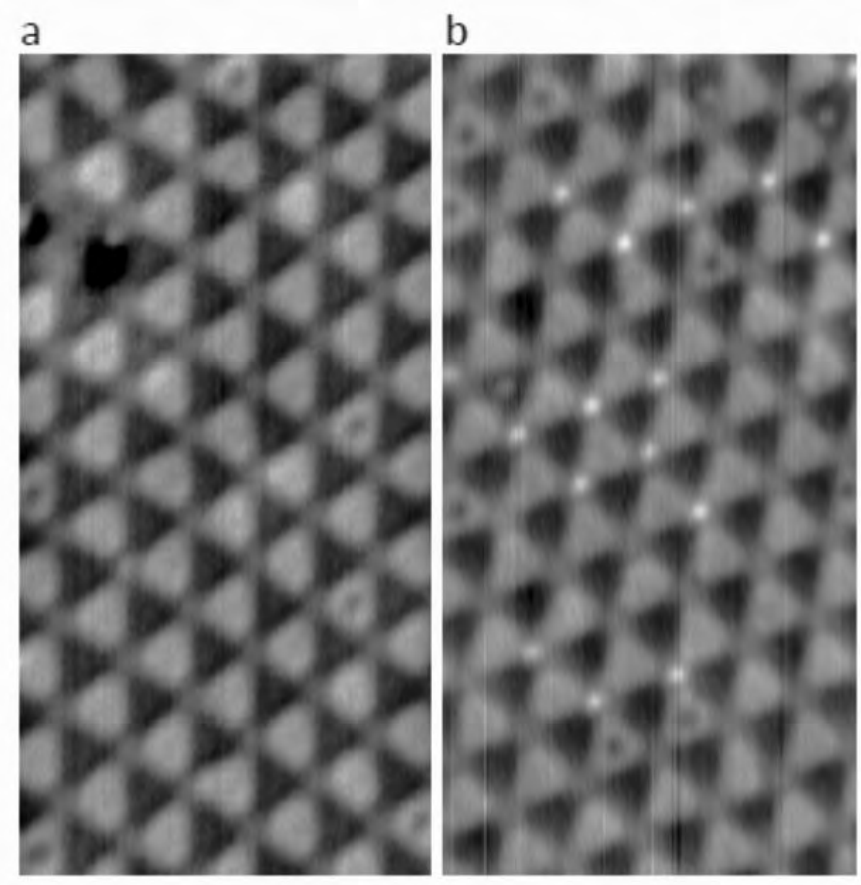

Figura 3

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201530126

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 02.02.2015

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	G. LI et al., "Constructing molecular structures on periodic superstructure of graphene/Ru(0001)", Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2014, vol. 372, 20130015.	1-20
A	A. J. POLLARD et al., "Supramolecular assemblies formed on an epitaxial graphene superstructure", Angewandte Chemie International Edition, 2010, vol. 49, páginas 1-7.	1-20
A	J. PARK et al., "Covalent functionalization of graphene with reactive intermediates", Accounts of Chemical Research, 2013, vol. 46, nº 1, páginas 181-189.	1-20
A	S. VADUKUMPULLY et al., "Functionalization of surfactant wrapped graphene nanosheets with alkylazides for enhanced dispersibility", Nanoscale, 2011, vol. 3, páginas 303-308.	1-20
A	M. Z. HOSSAIN et al., "Monolayer selective methylation of epitaxial graphene on SiC(0001) through two-step chlorination-alkylation reactions", Journal of Physical Chemistry C, 2014, vol. 118, nº 38, páginas 22096-22101.	1-20
A	WO 2008097343 A2 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY) 14.08.2008, párrafos [0007],[0036]-[0042].	1-20

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
20.04.2015	E. Dávila Muro	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/04 (2006.01)
H01L21/20 (2006.01)
H01L31/028 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.04.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-20	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-20	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	G. LI et al., Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2014, vol. 372, 20130015	2014
D02	A. J. POLLARD et al., Angewandte Chemie International Edition, 2010, vol. 49, páginas 1-7	2010
D03	J. PARK et al., Accounts of Chemical Research, 2013, vol. 46, nº 1, páginas 181-189	2013
D04	S. VADUKUMPULLY et al., Nanoscale, 2011, vol. 3, páginas 303-308	2011
D05	M. Z. HOSSAIN et al., Journal of Physical Chemistry C, 2014, vol. 118, nº 38, páginas 22096-22101	2014
D06	WO 2008097343 A2 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY)	14.08.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un sistema que comprende una capa de grafeno dispuesta sobre una superficie de un metal de transición 5d, donde la capa de grafeno presenta una superestructura de Moiré y se caracteriza por tener átomos de carbono enlazados covalentemente a derivados alquílicos. La invención también se refiere al método de obtención del sistema y al sistema obtenible por dicho procedimiento, a la capa de grafeno así constituida y a su uso como semiconductor en dispositivos eléctricos.

El documento D01 divulga la preparación de una capa de grafeno de crecimiento epitaxial en condiciones de ultra-alto vacío sobre un sustrato de Ru(0001) formando una superestructura de Moiré. La monocapa de grafeno es modificada mediante adsorción térmica con moléculas orgánicas planas como pentaceno y ftalocianina-Fe depositadas ocupando posiciones y orientaciones específicas en la superficie de grafeno. La diferencia con el objeto de la invención radica en que no se trata de una modificación covalente de la capa de grafeno.

El documento D02 se refiere a la formación de una monocapa de grafeno depositada sobre Rh(111) mediante crecimiento epitaxial en condiciones de ultra-alto vacío resultando una superestructura que sigue un patrón de Moiré. Sobre dicha capa de grafeno se enlazan moléculas de perileno diimida tetracarboxilo mediante adsorción térmica. Tampoco en este caso las moléculas orgánicas están enlazadas covalentemente a la superficie del grafeno.

El documento D03 divulga reacciones de funcionalización covalente de grafeno con distintas moléculas orgánicas utilizando como reactivos intermedios radicales libres, nitrenos, carbenos y arinos. En este caso, la diferencia con el objeto de la invención radica en que las reacciones no se llevan a cabo sobre una capa de grafeno que esté depositada sobre la superficie de un metal.

El documento D04 divulga un procedimiento para la funcionalización covalente de nanoláminas de grafeno estabilizadas con el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio utilizando para la reacción hexilazida, dodecilazida, 11-azidoundecanol y ácido 11-azidoundecanoico. Se obtienen láminas de grafeno que tienen átomos de carbono enlazados covalentemente a cadenas alquílicas con diferentes grupos funcionales polares terminales (azido, hidroxilo, carboxilo). La diferencia con el objeto de la invención, como en el caso anterior, es que la capa de grafeno no está depositada sobre un metal formando una superestructura de Moiré.

El documento D05 se refiere a un método de metilación selectiva de una monocapa de grafeno epitaxial depositado sobre un sustrato de SiC(0001) en el cual se consigue la funcionalización covalente del grafeno con grupos metilo mediante una secuencia de reacciones de clorinación-alquilación, llevando a cabo la etapa de clorinación mediante tratamiento con Cl_2 bajo radiación UV y la etapa de metilación mediante reacción con CH_3MgBr en THF.

El documento D06 divulga la funcionalización covalente de una dispersión de láminas de grafeno mediante tratamiento de grafito con un metal alcalino en amoniaco y atmósfera inerte, seguido de tratamiento con un agente alquilante.

Ninguno de dichos documentos D01-D06, solos ni en combinación, divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia un sistema formado por una capa de grafeno depositada sobre un metal de transición 5d formando una superestructura de Moiré y en el cual el grafeno tenga derivados alquílicos covalentemente enlazados en regiones reactivas de dicha capa de grafeno. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir una capa de grafeno con átomos de carbono enlazados a derivados alquílicos siguiendo un patrón de ordenación, ni tampoco su utilización como semiconductor en dispositivos eléctricos.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-20 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.