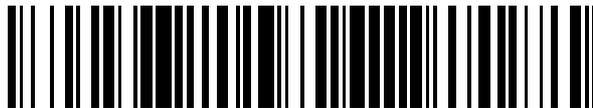


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 477**

21 Número de solicitud: 201530864

51 Int. Cl.:

**C23C 16/50** (2006.01)

**C01B 32/182** (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**18.06.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**18.01.2017**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2016/070451**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117  
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**MUÑOZ GÓMEZ, Roberto;**  
**GARCÍA HERNÁNDEZ, Maria Del Mar y**  
**GÓMEZ-ALEIXANDRE FERNÁNDEZ, Cristina**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **DEPOSICIÓN DE CAPAS DE GRAFENO MEDIANTE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR ASISTIDA POR PLASMA**

57 Resumen:

Deposición de capas de grafeno mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma.

La invención se refiere a un procedimiento de deposición de capas de grafeno de alta calidad sobre un sustrato que se realiza mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma, comprendiendo dichas capas de grafeno nanocristales de tamaños controlables con la temperatura y el tiempo interconectados por fase amorfa.

Además, la invención se refiere a dicho material depositado sobre un sustrato y su uso como componente de ventanas o paneles táctiles, sistemas de protección, electrodos o un lector/plato de disco duro.

ES 2 597 477 A1

**Deposición de capas de grafeno mediante deposición química en fase vapor  
asistida por plasma**

**DESCRIPCIÓN**

5

La invención se refiere a un procedimiento de deposición de capas de grafeno sobre un sustrato que se realiza mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma, comprendiendo dichas capas de grafeno nanocristales de tamaños controlables con la temperatura y el tiempo, interconectados por fase amorfa.

10

Además, la invención se refiere a dicho material depositado sobre un sustrato y su uso como componente de ventanas o paneles táctiles, sistemas de protección, electrodos o como elemento de cabezas lectoras/platos de disco duro.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

15

El grafeno, la capa de carbono de un átomo de espesor, combina de manera única propiedades físicas excepcionales que justifican su sobrenombre de "material milagroso". Varias de estas propiedades- rigidez mecánica, resistencia, elasticidad, conductividad eléctrica y térmica - son superlativas. Además, la combinación de estas propiedades sugiere que el grafeno podría reemplazar rápidamente a los materiales actuales en aplicaciones existentes. Esta versatilidad podría justificar los inconvenientes comunes a la hora de cambiar a una nueva tecnología en los procedimientos industriales. Un ejemplo de esto es la combinación de transparencia y conductividad de aplicación, por ejemplo, en células solares fotovoltaicas o electrónica flexible, como electrodo transparente de bajo coste.

20

25

El grafeno fue aislado por primera vez en 2004 utilizando exfoliación mecánica de grafito, adelgazando sucesivamente la muestra de grafito. Este hecho asombró a la comunidad científica ya que se pensaba que el grafeno era un material teórico, que no podría existir, termodinámicamente inestable e incapaz de soportar fluctuaciones térmicas. Los científicos especializados en materiales no eran conscientes de la existencia de cristales bidimensionales estables, aislados y no soportados. Después de esta primera demostración, el procedimiento de exfoliación mecánica permitió a los investigadores de todo el mundo aislar microcapas de grafeno de calidad adecuada como para demostrar sus excepcionales propiedades físicas. El principal

30

35

inconveniente de este procedimiento, sin embargo, fue que sólo podrían producirse láminas de pequeña área con un número incontrolado de capas .

5 Merece la pena mencionar brevemente, que una cuestión clave del grafeno exfoliado es su alta calidad inherente, relacionada con el número de defectos y el grado de cristalinidad. La calidad de las pequeñas “escamas” exfoliadas depende de la densidad de defectos y el orden estructural del grafito precursor. Un grafito precursor típico de alta pureza y calidad es el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Este material se obtiene a partir de la pirólisis de compuestos orgánicos. El grafito pirolítico, 10 obtenido mediante tratamiento térmico de carbono pirolítico o mediante deposición química en fase vapor (CVD) por encima de 2500 K, presenta un alto grado de orientación cristalográfica preferente perpendicular a la superficie. Un recocido posterior bajo condiciones de alta presión compresiva a aproximadamente 3300 K tiene como resultado HOPG. De este modo, el HOPG incorpora un bajo nivel de impurezas del orden de ppm y un tamaño de grano lateral típicamente del orden de 15 mm. Esta es la razón por la que las láminas exfoliadas presentan propiedades locales cercanas a los límites teóricos; las láminas pueden ser parte sólo de un grano y, por lo tanto, monocristales aislados.

20 Simultáneamente, se han desarrollado y continúan en desarrollo otros procedimientos para producir muestras de grafeno de gran área con tamaño lateral adecuado para aplicaciones, como la sublimación de SiC y la deposición química en fase vapor (CVD). Para el procedimiento de sublimación de SiC, los problemas fundamentales son el elevado precio del sustrato de SiC y las elevadas temperaturas superiores a 25 1300° C utilizadas en el procedimiento. Además, el procedimiento está limitado a su sustrato inherente si no existe transferencia de la película a otras superficies. El otro procedimiento es el crecimiento “de abajo arriba” mediante CVD. Actualmente, se pueden encontrar en la bibliografía numerosos ejemplos de síntesis de grafeno de gran área mediante CVD y la CVD de capas de grafeno de gran área se ha convertido 30 en un tema candente en la ciencia y tecnología de materiales.

Los procedimientos estándar de CVD están basados en la catálisis heterogénea de precursores orgánicos y se realizan sobre sustratos metálicos a temperatura y presión mucho más bajas (inferiores a 1350 K y 1 Atm) que las mencionadas en el HOPG y el 35 SiC. El mecanismo de cristalización es bastante diferente en ambos caso. El grafito pirolítico tridimensional en masa tiene un grado de cristalización limitado, si se realiza

un recocido a baja temperatura y presión. Son esenciales unas condiciones termodinámicas extremas para un gran tamaño de cristal en los materiales de carbono en masa. Y las temperaturas extremas son esenciales en la evaporación de la superficie del SiC. Como el objetivo en la CVD de grafeno no es un material tridimensional sino bidimensional, el procedimiento de catálisis heterogénea sobre metales de transición ha demostrado ser eficaz. El metal realiza las dos funciones diferentes de catalizador y sustrato. Ello favorece la descomposición de los precursores de carbono de CVD a menor temperatura, mientras que la capa de grafeno puro bidimensional se forma sobre toda la superficie siguiendo las etapas de “nucleación” de radicales de carbono y “crecimiento” continuo.

Como resultado de este mecanismo, en el caso de la síntesis de gran área mediante CVD, las películas de grafeno presentan una estructura policristalina en la que la película final es un resultado de la coalescencia de múltiples dominios. Este procedimiento concluye cuando el metal está saturado o su superficie está completamente cubierta siendo bastante similar al “envenenamiento de catalizador” en un procedimiento catalítico típico. Ya han aparecido algunos informes sobre la síntesis de monocristales de tamaño milimétrico mediante CVD catalítica, controlando la termodinámica y la cinética de los procedimientos de nucleación y crecimiento. Recientemente, incluso se ha reivindicado el grafeno monocristalino del tamaño de una oblea.

Actualmente, la CVD catalítica tiene algunos inconvenientes. Por un lado, la transferencia de la película al sustrato deseado para su utilización normalmente induce arrugas, contaminación o incluso ruptura debido a que el metal subyacente tiene que ser eliminado químicamente. Por otro lado, el gran consumo de energía a la temperatura típica de síntesis, y la propia temperatura, hacen el procedimiento incompatible con las tecnologías de producción actuales. También se encontraron dificultades al crecer películas multicapa de gran área sobre sustratos funcionales. En este escenario, el avance revolucionario sería el desarrollo de procedimientos de CVD para depositar capas de grafeno de alta calidad sobre sustratos arbitrarios, a baja temperatura.

En los últimos tiempos, se han desarrollado muchos enfoques con la intención de resolver estos aspectos parcialmente o en su totalidad. Muchos grupos han probado rutas paralelas en esta área que incluyen la síntesis a baja temperatura sobre

metales mediante CVD asistida por plasma, la síntesis directa sobre sustratos dieléctricos deseados, normalmente a alta temperatura, sin tecnología de plasma y, finalmente, la combinación de ambas, es decir, la síntesis directa sobre sustratos deseados a baja temperatura por medio de deposición asistida por plasma. Hasta el momento, las principales tecnologías de CVD que se han utilizado en la síntesis de grafeno incluyen, entre otras, CVD mejorada por plasma de radio frecuencia (RF-PECVD), CVD asistida por plasma de microondas (MPCVD) y CVD asistida por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR-CVD). [H. Medina, Y-C. Lin, C. Jin, C-C. Lu, C-H. Yeh, K-P. Huang, K. Suenaga, J. Robertson, P-W. Chiu, *Adv. Func. Mater.* 2012, 22, 2123].

En primer lugar, para síntesis a baja temperatura sobre metales mediante técnicas asistidas por plasma, se ha crecido grafeno de alta calidad mediante MPCVD sobre láminas de Cu a 700°C y entre 450°C-750°C sobre Ni, siendo la calidad de estas películas comparable a las crecidas mediante CVD térmica. También se han desarrollado enfoques para crecer grafeno en continuo sobre grandes superficies de láminas de Cu (294 mm de anchura) y láminas de Al a 300°C-400°C mediante CVD asistida por ondas superficiales de plasma utilizando mezclas de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar. También se han depositado películas de grafeno con estructura de pocas capas sobre Cu a temperaturas tan bajas como 240°C utilizando una mezcla de gas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y Ar mediante MPCVD. Estas películas muestran tamaños de dominio de grafeno más pequeños comparadas con el grafeno depositado mediante CVD térmico. También se ha depositado grafeno multicapa mediante RF-PECVD a 500°C sobre Cu con calidades aceptables y sobre Ni a 650°C utilizando trazas de CH<sub>4</sub>. En todos estos ejemplos es necesario un procedimiento de transferencia posterior. En esta área de investigación podrían incluirse dos enfoques más. Por un lado, la síntesis a baja temperatura utilizando aleaciones metálicas que actúan como catalizador. Por otro lado, el uso de películas de Ni o Cu a elevadas temperaturas de síntesis por encima de 1000°C que son posteriormente evaporadas lo que evita eficazmente los procedimientos de transferencia posterior. Aunque la evaporación del catalizador no es completa en el caso del Ni, el grafeno monocapa presenta propiedades optoelectrónicas superiores a las de las películas transferidas.

Una segunda ruta involucra la síntesis directa sobre los sustratos deseados normalmente a temperaturas elevadas y sin asistencia por plasma. Se ha realizado síntesis por CVD a presión atmosférica (APCVD) de grafeno monocapa o de pocas

capas sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $1000^\circ\text{C}$  y  $1150^\circ\text{C}$  resultando en películas continuas con dominios de docenas de nm de tamaño y una resistencia de hoja de  $3\text{ k}\Omega$  o menor. También se ha utilizado síntesis por APCVD sobre zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entre  $1450^\circ\text{C}$  y  $1650^\circ\text{C}$  con  $\text{CH}_4$  como precursor con movilidad por encima de  $2000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  para películas monocapa -  
5 y a  $950^\circ\text{C}$  pero con efectos perjudiciales sobre las propiedades electrónicas. La epitaxia por haces moleculares (MBE) a partir de la sublimación de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) a  $1100^\circ\text{C}$  también se ha ensayado sobre zafiro, pero las películas presentaban pequeño tamaño de grano, no habitual a esta temperatura. También se han publicado resultados de grafeno crecido mediante APCVD sobre  
10 sustratos de  $\text{SiO}_2$  a  $1000^\circ\text{C}$  con  $\text{CH}_4$  como precursor con resistencia de hoja de aproximadamente  $5\text{ k}\Omega$ , y a  $1100^\circ\text{C}$  que muestran resultados extraordinarios con resistencias de hoja de aproximadamente  $800\Omega$  y transmitancia del 91% pero en procedimientos que tardan de 6 a 10 horas. También se ha depositado grafeno de pocas capas sobre escamas de h-BN a  $1000^\circ\text{C}$  mediante APCVD. También se ha  
15 llevado a cabo síntesis de escamas de grafeno en capas sobre polvo de nanocristales de MgO mediante CVD a baja presión a temperaturas entre  $325^\circ\text{C}$  y  $875^\circ\text{C}$  utilizando acetileno y ciclohexano respectivamente, pero las propiedades optoelectrónicas no han sido examinadas y los espectros Raman de estas muestras presentan el solapamiento de los modos D y G ensanchados. En todos estos experimentos las  
20 altas temperaturas limitan la compatibilidad de estos procedimientos con los procedimientos microelectrónicos industriales.

Combinando las dos ideas implícitas anteriores, muchos grupos se han enfrentado al reto de la síntesis directa de películas de grafeno sobre sustratos deseados a bajas  
25 temperaturas por medio de deposición asistida por plasma. Mediante MPCVD a  $700^\circ\text{C}$  se han sintetizado escamas de grafeno sobre varios sustratos dieléctricos (cuarzo,  $\text{SiO}_2$ ), [A. Malesevic, R. Vitchev, K. Schouteden, A. Volodin, L. Zhang, G. Van Tendeloo, A. Vanhulsel, C. Van Haesendonck, Nanotech. 2008, 19, 305604]. Aunque los espectros Raman han mostrado la alta calidad de las películas, no se ha incluido  
30 ninguna caracterización funcional. También se ha aplicado con éxito PECVD remota en la síntesis directa de material de tipo nanografeno de pocas capas a  $550^\circ\text{C}$  utilizando plasma de  $\text{CH}_4$  sobre diferentes sustratos dieléctricos. [L. Zhang, Z. Shi, Y. Wang, R. Yang, D. Shi, G. Zhang, Nano Res. 2011, 4(3), 315.] En este caso los procedimientos han tardado unas pocas horas y el mejor resultado sobre vidrio fue  
35 una resistencia de lámina de  $7\text{ k}\Omega$  con transmitancia del 85% y  $40\text{ k}\Omega$  sobre cuarzo con con una transmitancia del 92%. Recientemente se ha publicado un enfoque

mucho más rápido utilizando ECR-CVD [H. Medina, Y-C. Lin, C. Jin, C-C. Lu, C-H. Yeh, K-P. Huang, K. Suenaga, J. Robertson, P-W. Chiu, Adv. Func. Mater. 2012, 22, 2123]. Los autores aseguran la síntesis de películas de nanografeno sobre SiO<sub>2</sub> puro, vidrio y cuarzo a baja temperatura (400°C a 750°C) y en pocos minutos utilizando plasma de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Ar. Aunque la temperatura exacta de síntesis no se define en cada caso, los resultados publicados de películas de nanografeno sobre cuarzo presentan una transmitancia extraordinaria del 94% al 82% y resistencias de hoja entre 20 kΩ a 7 kΩ. También se han producido películas de grafeno utilizando un procedimiento de crecimiento crítico mediante PECVD (c-PECVD), en el que se ha introducido un plasma de H<sub>2</sub> durante el crecimiento de grafeno, en un estado de equilibrio crítico entre el ataque químico producido mediante el plasma de H<sub>2</sub> y el crecimiento mediante plasma de CH<sub>4</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. [Dacheng Wei, Yunhao Lu, Cheng Han, Tianchao Niu, Wei Chen, y Andrew Thye Shen Wee, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 14121] [Donghua Liu, Wei Yang, Lianchang Zhang, Jing Zhang, Jianling Meng, Rong Yang, Guangyu Zhang, Dongxia Shi, Carbon. 2014, 72, 387.] Estos dos procedimientos tienen algunos inconvenientes. En un caso, el sustrato ha sufrido una etapa previa de limpieza y recocido a 1000°C, como en el caso de la síntesis sobre metales. En el segundo caso los espectros Raman muestran la baja calidad del nanografeno con una estructura fina secundaria dentro de las escamas de grafeno y pobres propiedades electrónicas. Además, en los dos casos se necesitan dos o tres etapas de síntesis y se han utilizado sustratos cristalinos o semiconductores.

Finalmente, ha habido muchos desarrollos que incluyen técnicas de PECVD o epitaxia por haces moleculares (MBE) y crecimiento epitaxial o heteroepitaxial a bajas temperaturas, pero esos enfoques se han limitado a superficies monocristalinas. [US 2014/0273414 A1, CN102910614 A]

## DESCRIPCION DE LA INVENCION

La invención se refiere a un procedimiento de deposición de capas de grafeno sobre un sustrato que se realiza mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma.

Las principales ventajas de la invención son:

- Tamaño controlable de los nanocristales de grafeno

- Tamaño de los nanocristales de grafeno dependiente del tiempo y dependiente de la temperatura.
  - Calidad mejorada de las capas de grafeno transparentes y conductoras.
  - Procedimiento a baja temperatura en comparación con los procedimientos catalíticos.
- 5
- Crecimiento directo. Se evita la transferencia de la película de grafeno.
  - Cantidad insignificante de impurezas, en relación con los gases utilizados durante la síntesis.
  - El material resultante del mismo está preparado para incluir funcionalización por productos químicos o para ser decorado con nanoestructuras.
- 10
- El material resultante actualmente presenta una conductividad media (~4 kOhm/m) en películas continuas, manteniendo una transparencia elevada (superior al 95 %).

15 Además, la invención se refiere al material depositado sobre un sustrato, comprendiendo dicho material al menos una capa de grafeno y comprendiendo dicha capa de grafeno nanocristales interconectados por fase amorfa y su uso.

20 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material depositado sobre un sustrato que se realiza mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma (en el presente documento el procedimiento de la invención), comprendiendo dicho material

- Al menos una capa de grafeno y comprendiendo dicha capa de grafeno nanocristales interconectados por fase amorfa;

25 y dicho proceso caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) colocar el sustrato dentro de una cámara de vacío puesta previamente a una presión inferior a  $10^{-4}$  mbar y bajo una atmosfera de argón e hidrógeno;
- b) poner al sustrato de la etapa a) a una primera temperatura del sustrato  $T_1$ , donde  $T_1$  alcanza valores entre 400 °C y 700 °C;
- 30 c) activar el plasma y añadir una fuente de carbono dentro de la cámara de vacío durante un tiempo  $t_1$ , donde  $t_1$  alcanza diferentes valores menores de 60 min, obteniendo una muestra formada por el sustrato y el material precursor depositado;
- d) poner la muestra obtenida en la etapa c) a una segunda temperatura del sustrato  $T_2$ , donde  $T_2$  es  $T_1$  menos  $T_3$  donde  $T_3$  alcanza valores entre 30 °C y 100 °C
- 35 durante un tiempo  $t_2$  donde  $t_2$  es mayor que  $t_1$ .

e) desactivar el plasma y enfriar la muestra obtenida en la etapa d) bajo una atmosfera de hidrógeno y/o argón.

5 El sustrato de la etapa a) debería ser estable a una temperatura de 700 °C. En una realización preferente de la invención, el sustrato se selecciona de la lista constituida por cuarzo, nitruro de boro, carburo de silicio y zafiro. Son factibles incluso sustratos de vidrio comercial con rugosidad finita.

10 El término "plasma" de la etapa c) se refiere en el presente documento a las fuentes de plasma convencionales como la activación RF-CVD por radiofrecuencia (13.56 MHz), activación MW-CVD por microondas (2.41 GHz) y activación ECR-CVD por resonancia ciclotrónica de electrones (2.41 GHz). Son factibles otras fuentes o tecnologías de plasma.

15 Con preferencia, el plasma es un plasma de ECR-CVD. La ventaja de esta fuente es la mayor densidad electrónica, el mayor grado de ionización además de la mayor eficiencia en la disociación del H<sub>2</sub>, es decir, una activación de H atómico mejorada a baja potencia.

20 En otra realización preferente de la invención, la fuente de carbono de la etapa c) se selecciona de la lista constituida por metano CH<sub>4</sub>, acetileno C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, etileno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y una combinación de los mismos. La muestra obtenida en la etapa c) está formada por el sustrato y un material precursor depositado que comprende nanodominios de grafeno nucleados en la superficie del sustrato con una densidad de nucleación controlada y  
25 minimizada y un área controlable de tamaño nanométrico.

En una realización preferente de la invención, los nanocristales que forman las capas de grafeno tienen tamaños entre 10 nm y 300 nm.

30 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un material depositado sobre un sustrato (en este documento, el producto de la invención) obtenido mediante el procedimiento de la invención, en el que dicho material comprende

- al menos una capa de grafeno
- y comprendiendo dicha capa de grafeno nanocristales interconectados por  
35 fase amorfa.

La expresión “tamaño controlable con el tiempo y la temperatura ” se refiere en el presente documento al tamaño de los nanocristales de grafeno alcanzado cuando la temperatura  $T_1$  del sustrato se establece durante un tiempo  $t_1$  y la temperatura  $T_2$  se establece durante un tiempo  $t_2$ . A mayor  $T_1$ , el grosor se controla fácilmente para dar como resultado películas monocapa. Cuando se establecen  $T_1$  y las presiones parciales, cuanto mayor es  $t_1$ , mayor es la densidad de nucleación. Esta etapa controla el número de núcleos por unidad de área. Después de la nucleación, se establece  $T_2$  en “crecimiento de borde”, en el límite crítico de nucleación y ataque químico. Si la selección es óptima, durante  $t_2$  se produce un aumento del tamaño de los núcleos. Cuando mayor es  $t_2$ , mayor es el tamaño del nanocristal. Como se ha mencionado anteriormente, se obtienen nanocristales de tamaños entre 10 nm y 300 nm realizando el procedimiento de la invención.

El tercer aspecto de la invención se refiere al uso del producto de la invención como componente de una ventana o un panel táctil. Ejemplo de ventanas son ventanas inteligentes, ventanas anti-congelación, ventanas de baja emisividad y ventanas de hornos.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del producto de la invención como componente de un sistema de protección tal como un apantallamiento electromagnético.

Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso del producto de la invención como componente de electrodos en baterías de litio, células de combustible o sensores.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del producto de la invención como componente de un lector de disco duro o un plato de disco duro.

El aspecto final de la invención se refiere al uso del producto de la invención como recubrimiento resistente a la corrosión para metales y sustratos de acero inoxidable, como en placas bipolares en células de combustible [Siva Böhm, Nat. Nanotech. 2014, 9, 741].

A menos que esté definido de otro modo, los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que el entendido comúnmente

por un experto en la materia a la cual pertenece esta invención. Pueden utilizarse procedimientos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en el presente documento en la puesta en práctica de la presente invención. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes para aquellos expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden ser aprendidos mediante la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitativos de la presente invención.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

FIG.1. Espectros Raman sin procesar de las muestras A, B, C. El espectro C muestra grafeno monocapa sobre sílice fundida.

FIG.2. Imágenes AFM de la muestra A. A) Medida de espesor. El perfil muestra que el espesor de la muestra está por debajo de 1 nm, característico de grafeno monocapa. B) Morfología de la superficie de la muestra.

FIG.3. Imagen AFM de la morfología de la muestra B. La imagen muestra el tamaño de grano mejorado y la densidad de nucleación controlada.

FIG.4. Imagen AFM de la muestra C. Nucleación y tamaño de grano mejorado de los dominios monocapa.

FIG.5. Imagen AFM de la muestra D, grafeno sobre cuarzo. Nucleación y tamaño de grano mejorados de los dominios monocapa.

FIG.6. Espectros de transmitancia de la muestra E. Espectro de una capa de grafeno en negro, obtenido sin la contribución del sustrato de sílice.

### **EJEMPLOS**

### Síntesis de películas de grafeno

La presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación directa de películas de grafeno sobre sustratos arbitrarios, incluyendo superficies dieléctricas, metálicas y semiconductoras. El procedimiento de fabricación es fácilmente escalable, y la película de grafeno se prepara utilizando deposición química en fase vapor asistida por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones a temperatura de sustrato moderada ( $\leq 700^{\circ}\text{C}$ ) durante todo el proceso, sin utilizar catalizador metálico. Este método evita procedimientos de transferencia de las películas de grafeno dañinos y caros y mejora la compatibilidad con las tecnologías de fabricación actuales. Las películas de grafeno se han cultivado en un sistema remoto de deposición química en fase vapor de resonancia ciclotrónica de electrones r-(ECR-CVD) utilizando Ar para activar y estabilizar el plasma de ECR,  $\text{H}_2$  como diluyente y estabilizador (agente de ataque químico) del material grafitico y  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_2$  como precursor de carbono. El sistema consiste principalmente en una fuente de alimentación de microondas, una cámara de doble zona y un sistema de bombeo de dos etapas.

La Tabla 1 describe las condiciones experimentales utilizadas para obtener las películas de grafeno. Estos perfiles están basados en la variación de las presiones parciales de los precursores (modificando la atmósfera) y/o la temperatura para obtener la capa de grafeno con tamaño de grano y número de capas controlables (dentro de un cierto intervalo).

Todos los experimentos han sido realizados sobre sustratos de sílice fundida y cuarzo.

Tabla 1: Descripción de las condiciones experimentales para la obtención de las muestras A, B, C, D, y E. Perfiles de deposición de las muestras.

MUESTRA	A	B	C	D	E
POTENCIA (W)	40	100	100	100	100
SUSTRATO	sílice fundida	sílice fundida	sílice fundida	cuarzo	sílice fundida
GASES	$\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$
PRESIÓN (mbar)	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
$T_1$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	700	625	675	700	675

$t_1$	(min)	180	4	4	4	2	
$T_2$	(°C)	---	575	625	650	625	
$t_2$	(min)	---	180	90	240	210	
AFM	imágenes	Fig 2 A	2 B	Fig 3	Fig 4	Fig 5	---
Espectro Raman	A	B	C	---	---		
Transmitancia	---	---	---	---	---	Fig 6	
Resistencia de lámina	---	---	--	---	---	~ 4 kOhm	

Utilizando la activación mediante plasma remoto, se evitan los efectos perjudiciales del ataque químico mediante iones de plasma sobre las películas. La activación efectiva de las especies de carbono ( $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ) y del agente de ataque químico ( $H_2$ , H) en el plasma se siguió mediante espectroscopía de emisión óptica (OES). La nanoestructura y cristalinidad de las películas se han caracterizado mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y espectroscopía Raman. La continuidad, transparencia y resistencia de lámina se han caracterizado mediante espectrofotometría UV-Vis-NIR y medidas por sonda de puntas. El procedimiento es reproducible y compatible con las tecnologías de fabricación optoelectrónica actuales.

### Caracterización de las películas de grafeno

La caracterización fundamental de la estructura las muestras A, B, C, D y E se ha realizado por medio de espectroscopía Raman (ENWAVE Optronics EZRaman-N) y microscopía AFM (NANOTEC Electronics Dulcinea Control System). El comportamiento de la E se ha caracterizado por medio de espectrofotometría UV-Vis-NIR (SHIMADZU SolidSpec – 3700 Spectrophotometer) para la transmitancia y medidas por sondas de cuantros puntas (JANDEL RMS2 Universal Probe) con corriente continua (desde  $1\mu A$  hasta  $100\mu A$ ).

La figura 1 incluye los espectros Raman sin procesar de las muestras A, B y C.

Para todas las muestras, se observan los picos característicos del enlace  $sp^2$  en los espectros Raman: el pico D centrado alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , el pico G cerca de  $1580\text{ cm}^{-1}$  y el pico 2D centrado en  $2700\text{ cm}^{-1}$ . El desplazamiento del pico G desde la

posición habitual a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , se debe realmente a la aparición del pico D' a  $1620\text{ cm}^{-1}$  que surge en el pico G para tamaños de grano pequeños.

5 Existen diferencias claras observadas entre los espectros. El espectro de la muestra A podría relacionarse con una película de grafeno monocapa o bicapa con pequeño tamaño de grano, debido a las intensidades similares de los picos G y 2D y el pico D bastante alto. La intensidad del pico D característico, relacionada con defectos y límites de grano, es bastante intensa en el caso de las muestras B y C, siendo el procedimiento de la muestra C (alta temperatura) con el pico más pequeño. Esto es  
10 indicativo de un tamaño de grano y calidad mejorados. Otra diferencia clave es la intensidad del pico 2D en el espectro de la muestra C, casi el doble del pico G, y la anchura, indicativo de una lámina de grafeno monocapa. El pico 2D más alto es un indicativo de calidad mejorada y, además, en esta muestra C el pico D es el más pequeño, en relación con los límites de grano.

15

Las figuras 2, 3, 4 y 5 muestran las imágenes AFM correspondientes de las muestras. La figuras 2A y 2B corresponden a la muestra A. La medida en la figura 2A muestra que el espesor es menor de 1 nm, valor típico del grafeno monocapa sobre la superficie de sílice. Las figuras 3 y 4 muestran las imágenes AFM de las muestras B y  
20 C respectivamente. Las dos muestras muestran un tamaño de grano aumentado superior a 100 nm, y un orden de magnitud mayor que la muestra A. La figura 5 muestra la imagen AFM de la muestra D con un tamaño de grano aumentado superior a 200 nm sobre cuarzo.

25 La figura 6 muestra los espectros de transmitancia de la muestra E. Se incluyen los espectros de transmitancia del sustrato aislado, del sustrato con grafeno y del grafeno aislado. Los espectros del sustrato y del sustrato con grafeno han sido obtenidos con un espectro de referencia en aire (para la referencia de transmitancia del 100 %). El espectro del grafeno aislado se mide obteniendo previamente un espectro de  
30 referencia del sustrato (para la referencia de transmitancia del 100%).

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de obtención de un material depositado sobre un sustrato que se realiza mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma, comprendiendo dicho material,
- Al menos una capa de grafeno y comprendiendo dicha capa de grafeno nanocristales interconectados por fase amorfa.
  - y dicho procedimiento caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- a) colocar el sustrato dentro de una cámara de vacío puesta previamente a una presión inferior a  $10^{-4}$  mbar y bajo una atmosfera de argón e hidrógeno;
- b) poner el sustrato de la etapa a) a una primera temperatura del sustrato  $T_1$ , en el que  $T_1$  alcanza valores entre 400 °C y 700 °C;
- c) activar el plasma y añadir una fuente de carbono dentro de la cámara de vacío durante un tiempo  $t_1$ , en el que  $t_1$  alcanza valores menores de 60 min, obteniendo una muestra formada por el sustrato y el material precursor depositado;
- d) poner la muestra obtenida en la etapa c) a una segunda temperatura del sustrato  $T_2$ , en el que  $T_2$  es  $T_1$  menos  $T_3$  en el que  $T_3$  alcanza valores entre 30 °C y 100°C durante un tiempo  $t_2$  en el que  $t_2$  es mayor que  $t_1$ .
- e) desactivar el plasma y enfriar la muestra obtenida en la etapa d) bajo una atmosfera de hidrógeno y/o argón.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el sustrato de la etapa a) se selecciona de la lista constituida por sílice fundido, carburo de silicio, cuarzo, nitruro de boro y zafiro.
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el plasma de la etapa c) es un plasma de resonancia ciclotrónica de electrones.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fuente de carbono de la etapa c) se selecciona de la lista constituida por metano, acetileno, etileno y una combinación de los mismos.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los nanocristales que forman las capas de grafeno tienen tamaños entre 10 y 300 nm.
- 5 6. Un material depositado sobre un sustrato obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho material comprende al menos una capa de grafeno, y comprendiendo dicha capa de grafeno nanocristales interconectados por fase amorfa.
- 10 7. Uso del material de acuerdo con la reivindicación anterior como componente de una ventana o un panel táctil.
8. Uso del material de acuerdo con la reivindicación 6 como componente en sistema de protección.
- 15 9. Uso del material de acuerdo con la reivindicación 6 como componente de electrodos en baterías de litio, células de combustible o sensores.
10. 20 Uso del material de acuerdo con la reivindicación 6, como componente de un lector de disco duro o un plato de disco duro.
11. Uso del material de acuerdo con la reivindicación 6, como recubrimiento resistente a la corrosión para metales y sustratos de acero inoxidable.

25

FIG. 1

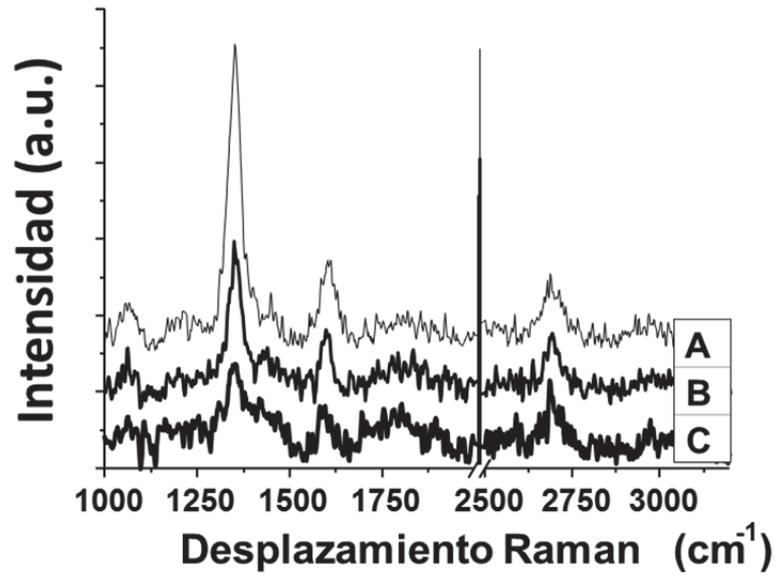


FIG. 2

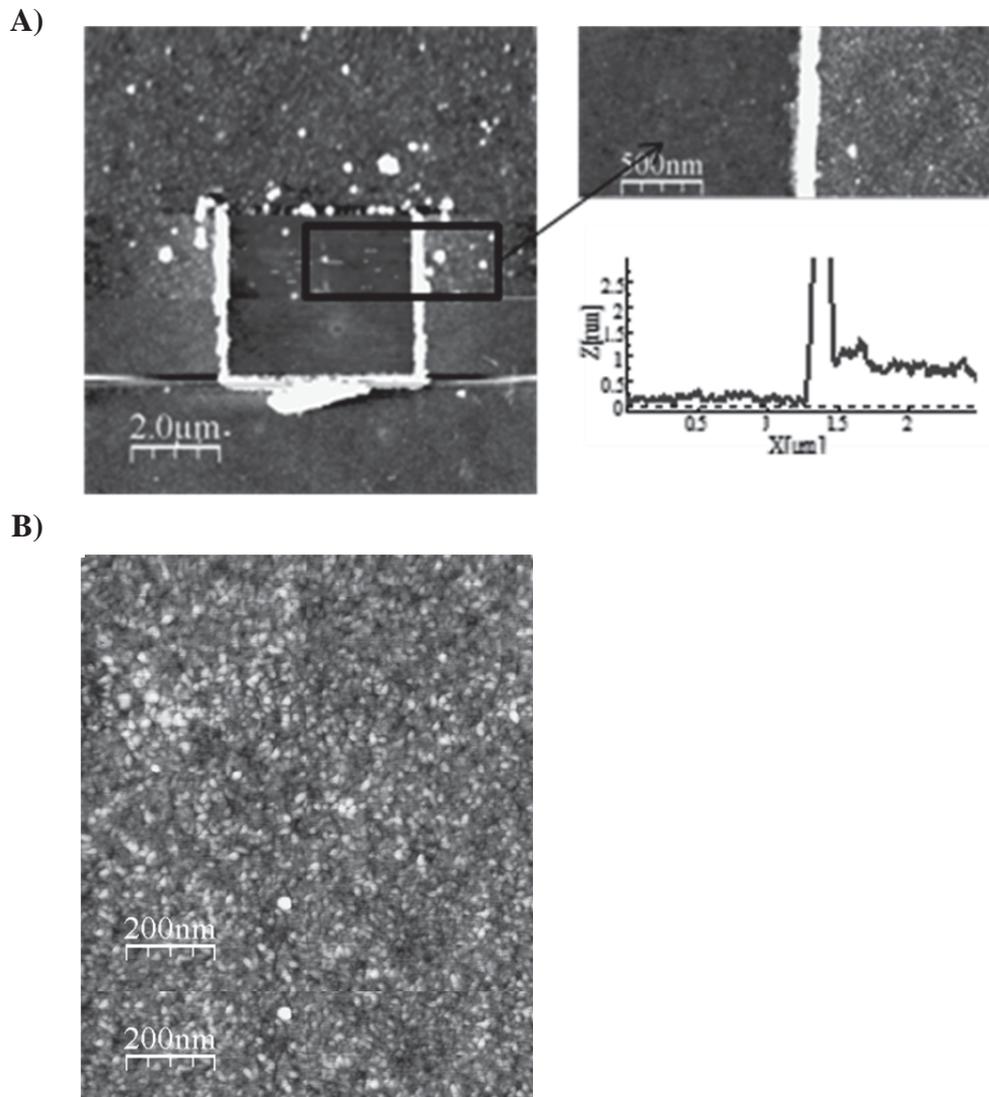


FIG. 3

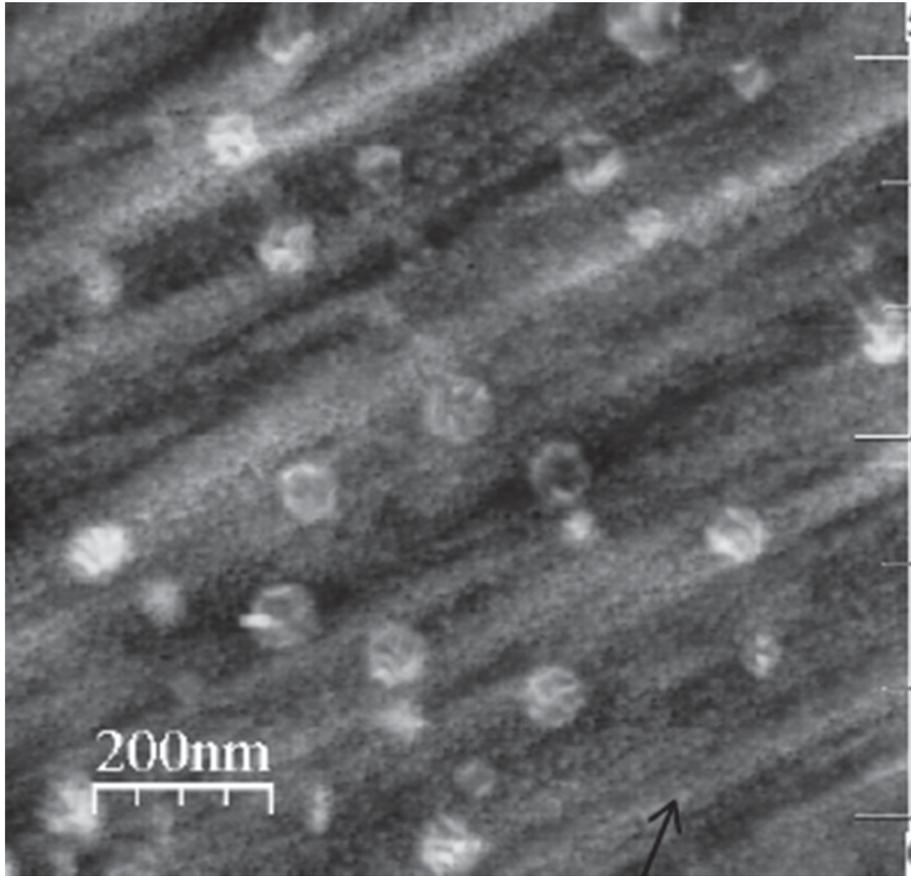


FIG. 4

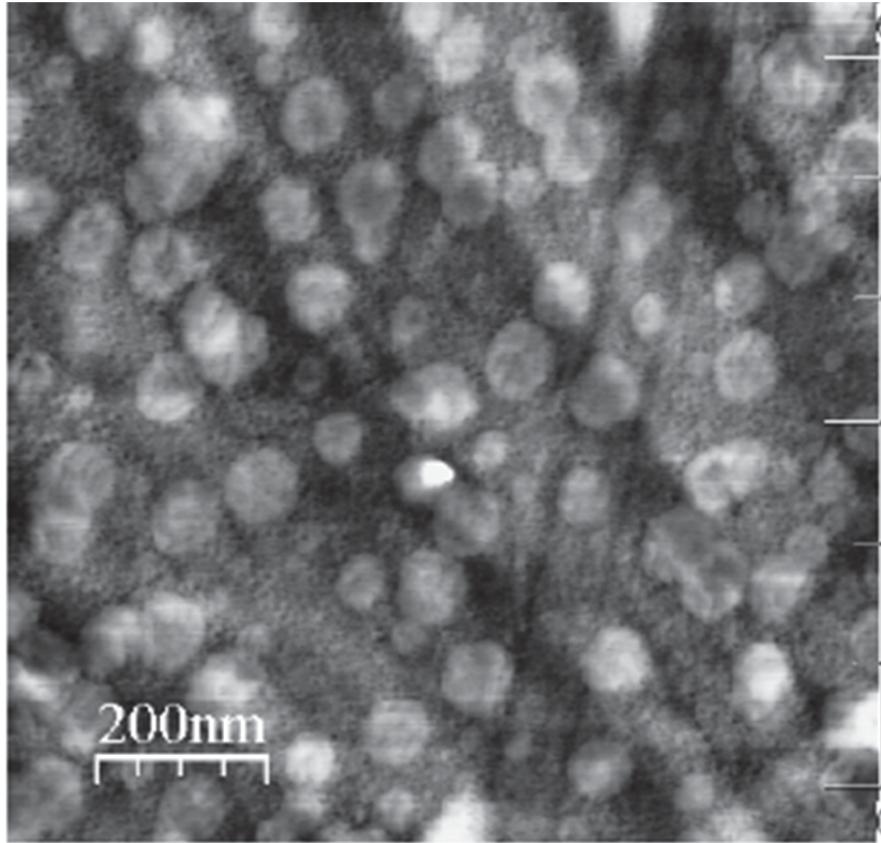


FIG.5

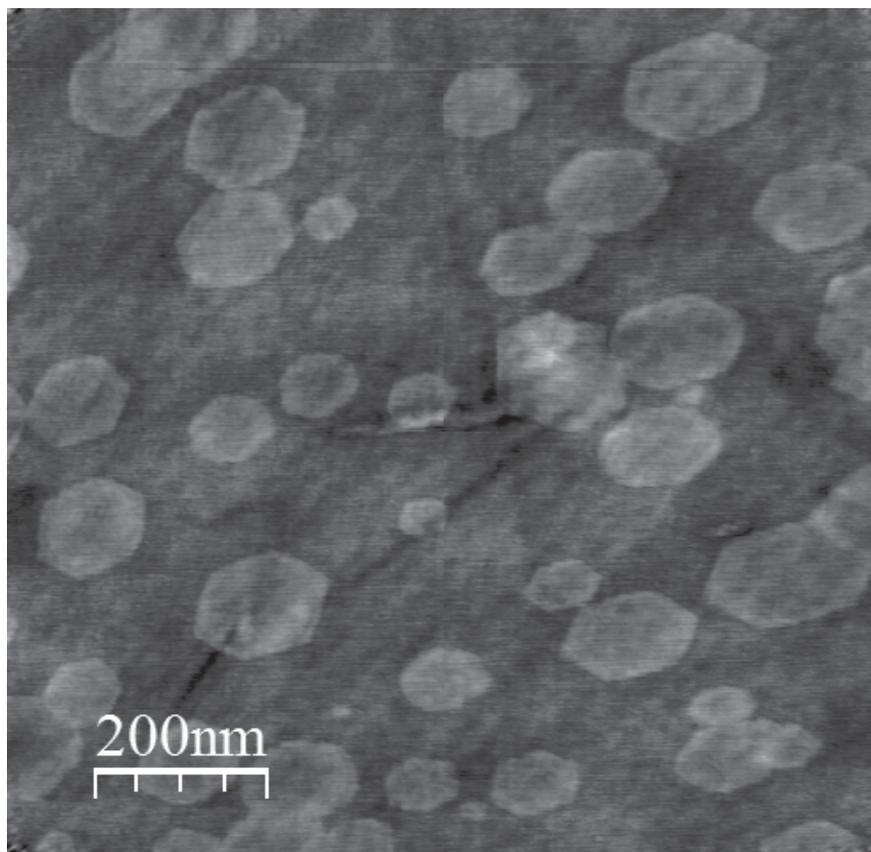


FIG.6

