

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 329**

51 Int. Cl.:

**B82Y 30/00** (2011.01)  
**B82Y 40/00** (2011.01)  
**C25F 5/00** (2006.01)  
**C01B 32/188** (2007.01)  
**C01B 32/194** (2007.01)  
**C30B 29/02** (2006.01)  
**C30B 33/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2010 PCT/US2010/002056**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11016836**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2010 E 10739728 (3)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2462263**

54 Título: **Técnicas de desprendimiento y transferencia para grafeno desarrollado hetero-epitaxialmente**

30 Prioridad:

**07.08.2009 US 461347**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.10.2018**

73 Titular/es:

**GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)  
2300 Harmon Road  
Auburn Hills, MI 48326, US**

72 Inventor/es:

**VEERASAMY, VIJAYEN, S.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 686 329 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Técnicas de desprendimiento y transferencia para grafeno desarrollado hetero-epitaxialmente

5 **Campo de la invención**

Ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención se refieren a películas delgadas que comprenden grafeno. Más en particular, ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención se refieren al uso de grafeno como recubrimiento conductor transparente (TCC). En ciertos ejemplos de realizaciones, las películas delgadas de grafeno se cultivan hetero-epitaxialmente en áreas grandes, por ejemplo, sobre una película delgada de catalizador, a partir de un gas de hidrocarburo (tal como, por ejemplo,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ , o similares). Las películas delgadas de grafeno de ciertos ejemplos de realizaciones pueden estar dopadas o no dopadas. En ciertos ejemplos de realizaciones, las películas delgadas de grafeno, una vez formadas, pueden separarse de sus sustratos portadores y transferirse a sustratos receptores, por ejemplo, para su inclusión en un producto intermedio o final.

15

**Antecedentes y resumen de ejemplos de realizaciones de la invención**

Los recubrimientos de óxido de indio y estaño (ITO) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO o  $SnO:F$ ) son ampliamente utilizados como electrodos de ventana en dispositivos optoelectrónicos. Estos óxidos conductores transparentes (TCO) han tenido un éxito inmenso en varias aplicaciones. Desafortunadamente, sin embargo, el uso de ITO y FTO es cada vez más problemático por varias razones. Dichos problemas incluyen, por ejemplo, el hecho de que existe una cantidad limitada de indio elemental disponible en la Tierra, la inestabilidad de los TCO en presencia de un ácido o base, su susceptibilidad a la difusión de iones a partir de capas conductoras de iones, su limitada transparencia en la región del infrarrojo cercano (por ejemplo, espectro rico en energía), alta corriente de fuga de dispositivos FTO causada por defectos de la estructura FTO, etc. La naturaleza frágil de los ITO y su alta temperatura de deposición también pueden limitar sus aplicaciones. Además, las asperezas de la superficie en  $SnO_2:F$  pueden causar arcos problemáticos.

El artículo científico "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", Nano Letters 2009, vol. 9, No. 1, páginas 30-35 de Alfonso Reina et al. y la información suplementaria relacionada presenta una técnica de bajo costo y escalable, a través de la deposición de vapor químico a presión ambiente en películas policristalinas de Ni, para fabricar películas de gran superficie de grafeno de una a pocas capas y transferir las películas a sustratos no específicos.

El artículo "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes" Nature 2009, vol. 457, No. 7230, páginas 706-710 de Keun Soo Kim et al. y la información complementaria relacionada informa sobre las síntesis directas de las películas de grafeno a gran escala utilizando la deposición de vapor químico en capas delgadas de níquel, y presenta diferentes métodos de modelado de las películas y su transferencia a sustratos arbitrarios.

40

Por lo tanto, se apreciará que existe una necesidad en la técnica de materiales de electrodo lisos y modificables con buena estabilidad, alta transparencia y excelente conductividad.

La presente invención proporciona una solución de acuerdo con el objeto de la reivindicación independiente.

Está en marcha la búsqueda de nuevos materiales de electrodos con buena estabilidad, alta transparencia y excelente conductividad. Un aspecto de esta búsqueda implica identificar alternativas viables a dichos TCO convencionales. A este respecto, el inventor de la presente invención ha desarrollado un recubrimiento conductor transparente viable (TCC) basado en carbono, específicamente grafeno.

El término grafeno se refiere generalmente a una o más capas atómicas de grafito, por ejemplo, con una única capa de grafeno o SGL que puede extenderse hasta n capas de grafito (por ejemplo, donde n puede ser hasta aproximadamente 10). El reciente descubrimiento y aislamiento de grafeno (mediante la escisión de grafito cristalino) en la Universidad de Manchester se produce en un momento en que la tendencia de la electrónica es reducir las dimensiones de los elementos del circuito a escala nanométrica. A este respecto, el grafeno ha dado lugar inesperadamente a un nuevo mundo de propiedades optoelectrónicas únicas, que no se encuentran en los materiales electrónicos estándar. Esto surge de la relación de dispersión lineal ( $E$  frente a  $k$ ), que da lugar a portadores de carga en el grafeno que tienen una masa de reposo cero y que se comportan como partículas relativistas. El comportamiento relativista de los electrones deslocalizados que se mueven alrededor de los átomos de carbono resulta de su interacción con el potencial periódico de la red en panal del grafeno, que da lugar a nuevas cuasi-partículas que a bajas energías ( $E < 1,2$  eV) se describen con precisión por la ecuación  $(2 + 1)$ -dimensional de Dirac con una velocidad efectiva de la luz de  $v_F \approx c/300 = 10^6$  ms<sup>-1</sup>. Por lo tanto, en el estudio del grafeno pueden utilizarse técnicas bien establecidas de la electrodinámica cuántica (QED) (que se ocupa de los fotones), con el aspecto ventajoso adicional de que dichos efectos se amplifican en el grafeno en un factor de 300. Por ejemplo, la constante de acoplamiento universal  $\alpha$  es casi 2 en el grafeno en comparación con 1/137 en el vacío. Ver K.S. Novoselov, "Electrical Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," Science, vol. 306, pp. 666-69 (2004), cuyo contenido se incorpora en este documento.

65

A pesar de tener solo un átomo de grosor (como mínimo), el grafeno es química y térmicamente estable (aunque el grafeno puede oxidarse en la superficie a 300 °C), lo que permite que los dispositivos basados en grafeno fabricados con éxito resistan las condiciones ambientales. Las láminas de grafeno de alta calidad se fabricaron primero por escisión micromecánica de grafito a granel. La misma técnica se está perfeccionando para proporcionar actualmente  
 5 cristalitas de grafeno de alta calidad de hasta 100  $\mu\text{m}^2$  de tamaño. Este tamaño es suficiente para la mayoría de los propósitos de investigación en microelectrónica. En consecuencia, la mayoría de las técnicas desarrolladas hasta ahora, principalmente en las universidades, se han centrado más en la muestra microscópica y la preparación y caracterización del dispositivo en lugar del aumento de la escala de fabricación.

10 A diferencia de la mayoría de las tendencias de investigación actuales, para aprovechar todo el potencial del grafeno como posible TCC, la deposición de gran superficie de material de alta calidad sobre los sustratos (por ejemplo, sustratos de vidrio o plástico) es esencial. Hasta la fecha, la mayoría de los procesos de producción de grafeno a gran escala se basan en la exfoliación de grafito a granel utilizando productos químicos de base húmeda y comienza con grafito pirolítico muy ordenado (HOPG) y exfoliación química. Como es sabido, el HOPG es una forma altamente  
 15 ordenada de grafito pirolítico con una dispersión angular de los ejes c de menos de 1 grado, y generalmente se produce mediante el recocido por tensión a 3300 K. El HOPG se comporta como un metal puro en el sentido de que en general es reflexivo y eléctricamente conductor, aunque frágil y escamoso. El grafeno producido de esta manera se filtra y a continuación se adhiere a una superficie. Sin embargo, hay inconvenientes con el proceso de exfoliación. Por ejemplo, el grafeno exfoliado tiende a doblarse y arrugarse, existe como pequeñas tiras y depende de un  
 20 proceso de encolado/sutura para la deposición, carece de control inherente sobre el número de capas de grafeno, etc. El material así producido a menudo está contaminado por intercalaciones y, como tal, tiene propiedades electrónicas de baja calidad.

Un análisis en profundidad del diagrama de la fase de carbono muestra condiciones de ventana de proceso  
 25 adecuadas para producir no solo grafito y diamante, sino también otras formas alotrópicas como, por ejemplo, nanotubos de carbono (CNT). La deposición catalítica de nanotubos se realiza desde una fase gaseosa a temperaturas tan altas como 1000 °C por varios grupos.

En contraste con estas áreas de investigación convencionales y técnicas convencionales, ciertos ejemplos de  
 30 realizaciones de esta invención se refieren a una técnica escalable para crecer hetero-epitaxialmente grafito monocristalino ( $n$  tan grande como aproximadamente 15) y convertirlo a grafeno de alto grado electrónico (HEG) ( $n < 3$  aproximadamente). Ciertos ejemplos de realizaciones también se refieren al uso de grafeno HEG en películas transparentes (en términos de espectro visible e infrarrojo) conductoras ultrafinas de grafeno, por ejemplo, como alternativa a los electrodos de ventana de óxidos metálicos usados de forma ubicua para varias aplicaciones  
 35 (incluyendo, por ejemplo, células solares de estado sólido). La técnica de crecimiento de ciertos ejemplos de realizaciones se basa en un proceso de CVD hetero-epitaxial conducido catalíticamente que tiene lugar a una temperatura que es lo suficientemente baja como para ser apta para el vidrio. Por ejemplo, los principios termodinámicos y cinéticos permiten que las películas de grafeno HEG se cristalicen a partir de la fase gaseosa en una capa de catalizador de siembra a una temperatura inferior a aproximadamente 700 °C.

40 Ciertos ejemplos de realizaciones también usan hidrógeno atómico, que ha demostrado ser un potente radical para eliminar la contaminación carbonosa amorfa en los sustratos y que puede hacerlo a bajas temperaturas de proceso. También es extremadamente bueno para eliminar los óxidos y otras capas superpuestas que suelen quedar por los procedimientos de ataque.

45 La invención se refiere a un método para aislar una película delgada de grafeno. La película delgada de grafeno se crece de forma heteropitaxial en una película delgada de catalizador. Se dispone un recubrimiento a base de polímero sobre la película delgada de grafeno sobre una superficie de la misma opuesta a la película delgada de catalizador. El recubrimiento a base de polímero se cura. La película delgada de grafeno y el recubrimiento a base  
 50 de polímero se liberan de la película delgada de catalizador.

De acuerdo con la presente invención, la película delgada de catalizador se dispone sobre un sustrato de soporte posterior, formándose el sustrato de soporte posterior sobre la película delgada de catalizador sobre una superficie  
 55 de la misma opuesta a la película delgada de grafeno. Una capa delgada de liberación de película está dispuesta entre el sustrato de soporte posterior y la película delgada de catalizador.

En ciertos ejemplos de realizaciones, la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se libera de la película delgada de catalizador atacando químicamente la película delgada de catalizador.

60 En ciertos ejemplos de realizaciones, la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero están dispuestos, directa o indirectamente, sobre un sustrato receptor objetivo usando presión de contacto, la película delgada de grafeno que está más cerca del sustrato receptor objetivo que el recubrimiento a base de polímero. La capa a base de polímero puede eliminarse disolviéndola usando un disolvente y/o mediante exposición a radiación UV.

65

Las características, aspectos, ventajas y ejemplos de realizaciones descritos en este documento se pueden combinar para realizar otras realizaciones adicionales.

### Breve descripción de los dibujos

5 Estas y otras características y ventajas pueden entenderse mejor y más completamente por referencia a la siguiente descripción detallada de ejemplos de realizaciones ilustrativas junto con los dibujos, en los que:

10 La Figura 1 es un diagrama de flujo de alto nivel que ilustra las técnicas generales de ciertos ejemplos de realizaciones;

La Figura 2 es una vista esquemática de ejemplo de las técnicas de crecimiento catalítico de ciertos ejemplos de realizaciones, que ilustran la introducción del gas de hidrocarburo, la disolución de carbono, y los posibles resultados del enfriamiento, de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones;

15 La Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra una primera técnica de ejemplo para dopar el grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones;

La Figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra una segunda técnica de ejemplo para dopar el grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones;

20 La Figura 5 es una vista esquemática de ejemplo que ilustra una tercera técnica de ejemplo para dopar grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones;

La Figura 6 es un gráfico que representa la temperatura en función del tiempo implicado en el dopado de grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones;

La Figura 7 es una pila de capas de ejemplo útil en las técnicas de liberación o desprendimiento de grafeno de ciertos ejemplos de realizaciones;

25 La Figura 8 es una vista esquemática de ejemplo de un aparato de laminación que puede usarse para disponer el grafeno en el sustrato de vidrio objetivo de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones;

La Figura 9 es una vista esquemática en sección transversal de un reactor adecuado para depositar grafeno de alto grado electrónico (HEG) de acuerdo con una realización de ejemplo;

30 La Figura 10 es un ejemplo de flujo de proceso que ilustra algunas de las técnicas de crecimiento de CVD, despegado y transferencia catalítica de ejemplo de ciertos ejemplos de realizaciones;

La Figura 11 es una imagen de una muestra de grafeno producida de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones;

La Figura 12 es una vista esquemática en sección transversal de un dispositivo fotovoltaico solar que incorpora capas a base de grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones;

35 La Figura 13 es una vista esquemática en sección transversal de una pantalla táctil que incorpora capas a base de grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones; y

La Figura 14 es un diagrama de flujo que ilustra una técnica de ejemplo para formar una línea conductora de datos/bus de acuerdo con ciertas realizaciones a modo de ejemplo; y

La Figura 15 es una vista esquemática de una técnica para formar una línea conductora de datos/bus de acuerdo con ciertas realizaciones a modo de ejemplo.

40

### Descripción detallada de las formas de ejemplo de ejemplo de la invención

45 Ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención se refieren a una técnica escalable para crecer hetero-epitaxialmente grafito monocristalino ( $n$  tan grande como aproximadamente 15) y convertirlo en grafeno de alto grado electrónico (HEG) ( $n < 3$  aproximadamente). Ciertos ejemplos de realizaciones también se relacionan con el uso de grafeno HEG en forma de películas transparentes (en términos de espectro visible e infrarrojo) conductoras ultrafinas de grafeno, por ejemplo, como alternativa a los electrodos de ventana de óxidos metálicos utilizados de forma más ubicua para varias aplicaciones (incluidas, por ejemplo, células solares de estado sólido). La técnica de crecimiento de ciertos ejemplos de realizaciones se basa en un proceso de CVD hetero-epitaxial conducido catalíticamente que tiene lugar a una temperatura que es lo suficientemente baja para ser apta para el vidrio. Por ejemplo, los principios termodinámicos y cinéticos permiten que las películas de grafeno HEG se cristalicen a partir de la fase gaseosa en una capa de catalizador de siembra (por ejemplo, a una temperatura inferior a aproximadamente 600 °C).

55 La Figura 1 es un diagrama de flujo de alto nivel que ilustra las técnicas generales de ciertos ejemplos de realizaciones. Como se muestra en la Figura 1, las técnicas generales de ciertos ejemplos de realizaciones se pueden clasificar como pertenecientes a una de cuatro etapas básicas: cristalización de grafeno en un soporte posterior adecuado (etapa S101), liberación o desprendimiento de grafeno del soporte posterior (etapa S103), transferencia de grafeno al sustrato o superficie objetivo (etapa S105), e incorporación del sustrato o superficie objetivo en un producto (etapa S107). Como se explica con mayor detalle a continuación, se apreciará que el producto al que se hace referencia en la etapa S107 puede ser un producto intermedio o un producto final.

60

### Ejemplo de técnicas de cristalización de grafeno

65 Se puede pensar que las técnicas de cristalización de grafeno de ciertos ejemplos de realizaciones implican "craquear" un gas hidrocarburo y volver a ensamblar los átomos de carbono en una estructura en panal familiar

sobre un área grande (por ejemplo, un área de aproximadamente 1 metro o más), por ejemplo, aprovechando la ruta catalítica de superficie. Las técnicas de cristalización de grafeno de ciertos ejemplos de realizaciones tienen lugar a alta temperatura y a presiones moderadas. Los detalles ilustrativos de este proceso a modo de ejemplo se describirán en detalle a continuación.

5 Las técnicas de crecimiento catalítico de ciertos ejemplos de realizaciones están en cierta medida relacionadas con las técnicas que se han usado para hacer crecer grafito sobre un área hetero-epitaxial. Un catalizador para la cristalización de grafeno está dispuesto sobre un soporte posterior adecuado. El respaldo puede ser cualquier material adecuado capaz de resistir calores altos (por ejemplo, temperaturas de hasta aproximadamente 1000 °C) como, por ejemplo, ciertas cerámicas o productos de vidrio, materiales que incluyen zirconio, materiales de nitruro de aluminio, obleas de silicio, etc. Se dispone una película delgada, directa o indirectamente, sobre el soporte posterior, asegurando así que su superficie esté sustancialmente no contaminada antes del proceso de cristalización. El inventor de la presente invención ha descubierto que la cristalización de grafeno se facilita cuando la capa de catalizador tiene una estructura cristalina de orientación sustancialmente única. A este respecto, se ha determinado que los granos pequeños son menos ventajosos, ya que su estructura de mosaico finalmente se transferirá a la capa de grafeno. En cualquier caso, se ha encontrado que la orientación particular de la estructura cristalina es en gran medida insignificante para la cristalización del grafeno, a condición de que la capa de catalizador, al menos en una parte sustancial, tenga una estructura cristalina de orientación única. De hecho, se ha encontrado que la ausencia comparativa de (o bajos) límites de grano en el catalizador da como resultado la misma orientación o una orientación similar para el grafeno crecido, y se ha encontrado que proporciona grafeno de alto grado eléctrico (HEG).

La propia capa de catalizador puede disponerse sobre el soporte posterior mediante cualquier técnica adecuada tal como, por ejemplo, pulverización catódica, deposición por vapor de combustión (CVD), pirólisis de llama, etc. La propia capa de catalizador puede comprender cualquier metal o material que incluya un metal adecuado. Por ejemplo, la capa de catalizador puede comprender, por ejemplo, metales tales como níquel, cobalto, hierro, permalloy (por ejemplo, aleaciones de níquel y hierro, que en general comprenden aproximadamente el 20 % de hierro y el 80 % de níquel), aleaciones de níquel y cromo, cobre y combinaciones de los mismos. Naturalmente, se pueden usar otros metales en relación con ciertos ejemplos de realizaciones. El inventor ha descubierto que las capas de catalizador de o que incluyen níquel son ventajosas en particular para la cristalización de grafeno, y que las aleaciones de níquel y cromo son aún más ventajosas. Además, el inventor ha descubierto que la cantidad de cromo en las capas de níquel-cromo (también llamadas a veces capas de nicromo o NiCr) puede optimizarse para promover la formación de cristales grandes. En particular, es preferible el 3-15 % de Cr en la capa de NiCr, es más preferible el 5-12 % de Cr en la capa de NiCr, y es aún más preferible el 7-10 % de Cr en la capa de NiCr. También se ha encontrado que la presencia de vanadio en la película delgada de metal es ventajosa para promover el crecimiento de cristales grandes. La capa de catalizador puede ser relativamente delgada o gruesa. Por ejemplo, la película delgada puede tener un grosor de 50-1000 nm, más preferiblemente un grosor de 75-750 nm, y aún más preferiblemente un grosor de 100-500 nm. Un "crecimiento cristalino grande" puede, en ciertos ejemplos de casos, incluir cristales que tienen una longitud a lo largo de un eje principal del orden de decenas de micrómetros, y algunas veces incluso mayores.

Una vez que la película delgada de catalizador está dispuesta sobre el soporte posterior, se introduce un gas de hidrocarburo (por ejemplo, gas  $C_2H_2$ , gas  $CH_4$ , etc.) en una cámara en la que se encuentra el soporte posterior con la película delgada de catalizador dispuesta sobre el mismo. El gas de hidrocarburo se puede introducir a una presión que oscila entre aproximadamente 5-150 mTorr, y más preferiblemente 10-100 mTorr. En general, cuanto mayor es la presión, más rápido es el crecimiento del grafeno. El soporte posterior y/o la cámara como un todo se calientan para disolver o "craquear" el gas de hidrocarburo. Por ejemplo, el soporte posterior puede elevarse a una temperatura en el intervalo de 600-1200 °C, más preferiblemente de 700-1000 °C, y aún más preferiblemente de 800-900 °C. El calentamiento puede lograrse mediante cualquier técnica adecuada tal como como, por ejemplo, a través de un calentador infrarrojo de onda corta (IR). El calentamiento puede tener lugar en un entorno que comprende un gas tal como argón, nitrógeno, una mezcla de nitrógeno e hidrógeno u otro entorno adecuado. En otras palabras, el calentamiento del gas de hidrocarburo puede tener lugar en un entorno que comprende otros gases en ciertos ejemplos de realizaciones. En ciertos ejemplos de realizaciones, puede ser deseable usar un gas de hidrocarburo puro (por ejemplo, con  $C_2H_2$ ), mientras que puede ser deseable usar una mezcla de gas de hidrocarburo y otro gas inerte u otro (por ejemplo,  $CH_4$  mezclado con Ar).

El grafeno crecerá en este u otro entorno adecuado. Para detener el crecimiento y para ayudar a garantizar que el grafeno crezca sobre la superficie del catalizador (por ejemplo, en lugar de estar incrustado dentro del catalizador), ciertos ejemplos de realizaciones emplean un proceso de enfriamiento. El enfriamiento puede realizarse usando un gas inerte tal como, por ejemplo, argón, nitrógeno, combinaciones de los mismos, etc. Para promover el crecimiento de grafeno en la superficie de la capa de catalizador, el enfriamiento debe realizarse con bastante rapidez. Más en particular, se ha encontrado que un enfriamiento demasiado rápido o demasiado lento da como resultado un crecimiento escaso o nulo de grafeno en la superficie de la capa de catalizador. Generalmente, se ha encontrado que el enfriamiento para reducir la temperatura del soporte posterior y/o el sustrato de aproximadamente 900 °C a 700 grados (o inferior) en el transcurso de varios minutos promueve un buen crecimiento del grafeno, por ejemplo, mediante quimisorción. A este respecto, la Figura 2 es una vista esquemática de ejemplo de las técnicas de

crecimiento catalítico de ciertos ejemplos de realizaciones, que ilustran la introducción del gas de hidrocarburo, la disolución de carbono y los posibles resultados del enfriamiento, de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones.

5 El proceso de crecimiento del grafeno impone la estricta relación de grosor de la película  $t = n \times \text{SLG}$ , donde  $n$  implica un número discreto de etapas. Identificar muy rápidamente si se ha producido grafeno y determinar el valor de  $n$  en el área de la película es más o menos equivalente a medir la calidad de la película y la uniformidad en una sola medición. Aunque las láminas de grafeno se pueden ver mediante fuerza atómica y microscopio electrónico de barrido, estas técnicas consumen mucho tiempo y también pueden dar lugar a la contaminación del grafeno. Por lo tanto, ciertos ejemplos de realizaciones emplean una técnica de contraste de fase que mejora la visibilidad del grafeno en las superficies de catalizador previstas. Esto puede hacerse con vistas a mapear cualquier variación en el valor  $n$  sobre la superficie de deposición en la película de catalizador metálico. La técnica se basa en el hecho de que el contraste de grafeno puede mejorarse sustancialmente revistiendo un material sobre él. Por ejemplo, una resistencia curable UV ampliamente utilizada (por ejemplo, PMMA) se puede recubrir por centrifugado, serigrafarse, recubrirse con fotoataque o disponerse de cualquier otro modo sobre el grafeno/metal/soporte posterior, por ejemplo, con un grosor suficiente para hacer que la película sea visible y continua (por ejemplo, alrededor de 1 micrómetro de grosor). Como se explica con mayor detalle a continuación, la inclusión de un polímero resistente también puede facilitar el proceso de despegado del grafeno antes de su transferencia a la superficie final. Es decir, además de proporcionar una indicación sobre cuándo se completa la formación de grafeno, el polímero resistente también puede proporcionar un soporte para el grafeno altamente elástico cuando la capa metálica se libera o se desprende del soporte posterior como se explica en detalle a continuación.

En caso de que una capa crezca demasiado gruesa (intencionadamente o no), la capa se puede reducir por ataque, por ejemplo, usando átomos de hidrógeno ( $H^*$ ). Esta técnica puede ser ventajosa en varias situaciones a modo de ejemplo. Por ejemplo, cuando el crecimiento ocurre demasiado rápido, inesperadamente, de manera desigual, etc., puede usarse  $H^*$  para corregir dichos problemas. Como otro ejemplo, para asegurar que se crece suficiente grafeno, se puede crear grafito, se puede depositar grafano y se puede volver a atacar de forma selectiva el grafano a grafano HEG de nivel  $n$  deseado, por ejemplo, usando  $H^*$ . Como otro ejemplo más, se puede usar  $H^*$  para eliminar selectivamente grafeno por ataque químico, por ejemplo, para crear áreas conductoras y áreas no conductoras. Esto se puede lograr aplicando una máscara apropiada, realizando el ataque y a continuación quitando la máscara, por ejemplo.

Los estudios teóricos del grafeno han demostrado que la movilidad de los portadores puede ser superior a  $200.000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Las mediciones experimentales del grafeno desarrollado en fase gaseosa hetero-epitaxial tratado en fase gaseosa muestran una resistividad tan baja como  $3 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ , que es mejor que la de las películas delgadas de plata. Se ha encontrado que la resistencia de la lámina para dichas capas de grafeno es de aproximadamente 150 ohmios/cuadrado. Un factor que puede variar es la cantidad de capas de grafeno que se necesitan para obtener la resistividad y la resistencia de la lámina más bajas, y se apreciará que el grosor deseado del grafeno puede variar según la aplicación objetivo. En general, el grafeno adecuado para la mayoría de las aplicaciones puede ser grafeno  $n = 1-15$ , más preferiblemente grafeno  $n = 1-10$ , aún más preferiblemente grafeno  $n = 1-5$ , y algunas veces grafeno  $n = 2-3$ . Se ha encontrado que un grafeno de  $n = 1$  capa da como resultado una caída de transmisión de aproximadamente el 2,3-2,6%. Se ha encontrado que esta reducción en la transmisión generalmente es lineal en prácticamente todos los espectros, por ejemplo, que oscilan desde el ultravioleta (UV), al visible, y a través del IR. Además, se ha encontrado que la pérdida en la transmisión es sustancialmente lineal con cada incremento sucesivo de  $n$ .

#### Ejemplos de técnicas de dopado

Aunque una resistencia de la lámina de 150 ohm/cuadrado puede ser adecuada para ciertas aplicaciones de ejemplo, se apreciará que puede ser deseable una reducción adicional en la resistencia de la lámina para diferentes aplicaciones de ejemplo. Por ejemplo, se apreciará que una resistencia de la lámina de 10-20 ohmios/cuadrado puede ser deseable para ciertas aplicaciones de ejemplo. El inventor de la presente invención ha determinado que la resistencia de la lámina puede reducirse mediante el dopado del grafeno.

En este sentido, al tener solo un grosor de una capa atómica, el grafeno presenta transporte balístico a una escala submicrométrica y puede doparse mucho, ya sea por voltajes de compuerta o adsorbato moleculares o intercalaciones en el caso en el que  $n \geq 2$ , sin pérdida significativa de movilidad. El inventor de la presente invención ha determinado que en el grafeno, aparte de la distinción donador/aceptor, en general existen dos clases diferentes de dopantes, en concreto, paramagnéticos y no magnéticos. En contraste con los semiconductores ordinarios, este último tipo de impurezas generalmente actúan como dopantes más bien débiles, mientras que las impurezas paramagnéticas actúan como dopantes fuertes: Debido a la densidad de estados simétrica (DOS) de huecos de electrones que se desvanecen linealmente cerca del punto de Dirac del grafeno, localizado los estados de impurezas sin polarización de espín se fijan al centro de la pseudo-separación. Por lo tanto, los estados de impurezas en el grafeno se distinguen fuertemente de sus contrapartes en los semiconductores habituales, donde la DOS en las bandas de valencia y conducción es muy diferente y los niveles de impureza generalmente se encuentran muy lejos del punto medio de la separación. Aunque no se esperaría un fuerte efecto del dopado que requiera la existencia de niveles bien definidos de donador (o acepto) a varias décimas de electrón voltios del nivel

de Fermi, si la impureza tiene un momento magnético local, sus niveles de energía se dividen más o menos simétricamente por el intercambio de Hund, del orden de 1 eV, que proporciona una situación favorable para un fuerte efecto de impureza dopante sobre la estructura electrónica de sistemas bidimensionales con un espectro similar a Dirac, como los presentes en el grafeno. Esta línea de razonamiento puede usarse para guiar en la elección de moléculas que forman tanto moléculas individuales paramagnéticas como sistemas de dímeros diamagnéticos para dopar el grafeno y mejorar su conductividad desde  $10^3$  S/cm hasta  $10^5$  S/cm, y algunas veces hasta  $10^6$  S/cm.

Ejemplos de dopantes adecuados para su uso en conexión con ciertos ejemplos de realizaciones incluyen nitrógeno, boro, fósforo, fluoruros, litio, potasio, amonio, etc. Los dopantes a base de azufre (por ejemplo, dióxido de azufre) también se pueden usar en relación con ciertos ejemplos de realizaciones. Por ejemplo, es posible que los sulfuros presentes en los sustratos de vidrio se filtren fuera del vidrio y contaminen la capa a base de grafeno. A continuación se exponen con mayor detalle varias técnicas de dopado de grafeno a modo de ejemplo.

La Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra una primera técnica de ejemplo para dopar el grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. La técnica de ejemplo de la Figura 3 implica esencialmente un haz de iones que implanta el material dopante en el grafeno. En esta técnica de ejemplo, el grafeno se crece sobre un catalizador metálico (etapa S301), por ejemplo, como se ha descrito anteriormente. El catalizador con el grafeno formado sobre el mismo se expone a un gas que comprende un material para usar como dopante (también denominado a veces gas dopante) (etapa S303). Luego se excita un plasma dentro de una cámara que contiene el catalizador con el grafeno formado sobre el mismo y el gas dopante (S305). A continuación se usa un haz de iones para implantar el dopante en el grafeno (S307). Ejemplos de técnicas de haces de iones adecuadas para este tipo de dopado se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 6.602.371; 6.808.606; y Re. 38,358, y la Publicación de Estados Unidos n.º 2008/0199702. La potencia del haz de iones puede ser de aproximadamente 10-200 eV, más preferiblemente de 20-50 eV, aún más preferiblemente de 20-40 eV.

La Figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra una segunda técnica de ejemplo para dopar el grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. La técnica de ejemplo de la Figura 4 implica esencialmente la preimplantación de dopantes de estado sólido en el sustrato receptor objetivo, y a continuación hacer que esos dopantes de estado sólido migren al grafeno cuando el grafeno se aplica al sustrato receptor. En esta técnica de ejemplo, el grafeno se crece en un catalizador metálico (etapa S401), por ejemplo, como se ha descrito anteriormente. El sustrato receptor está prefabricado para incluir dopantes de estado sólido en el mismo (etapa S403). Por ejemplo, los dopantes de estado sólido se pueden incluir a través de la fusión en la formulación en el vidrio. Se puede incluir aproximadamente el 1-10 % atómico, más preferiblemente el 1-5 % atómico, y aún más preferiblemente el 2-3 % atómico de dopante en la masa fundida de vidrio. El grafeno se aplica al sustrato receptor, por ejemplo, usando una de las técnicas de ejemplo descritas en detalle a continuación (etapa S405). A continuación, los dopantes de estado sólido en el sustrato receptor se hacen migrar al grafeno. El calor utilizado en la deposición del grafeno hará que los dopantes migren hacia la capa de grafeno que se está formando. De manera similar, adicionalmente se pueden incluir películas dopadas sobre el vidrio y se puede hacer que los dopantes migren a través de estas capas mediante difusión térmica, por ejemplo, creando una capa de grafeno dopado ( $n \geq 2$ ).

También se puede usar un haz de iones para implantar los dopantes directamente en el vidrio en ciertos ejemplos de realizaciones. La potencia del haz de iones puede ser de aproximadamente 10-1000 eV, más preferiblemente de 20-500 eV, aún más preferiblemente de 20-100 eV. Cuando una capa intermedia se dopa y se utiliza para proporcionar impurezas para el grafeno, el haz de iones puede operar a aproximadamente 10-200 eV, más preferiblemente 20-50 eV, aún más preferiblemente 20-40 eV.

La Figura 5 es una vista esquemática de ejemplo que ilustra una tercera técnica de ejemplo para dopar el grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. Las técnicas de ejemplo de la Figura 5 implican esencialmente la preimplantación de dopantes de estado sólido 507 en la capa de catalizador metálico 503, y a continuación hacen que esos dopantes de estado sólido 507 migren a través de la capa de catalizador 503 a medida que se forma el grafeno, creando así un grafeno dopado 509 sobre la superficie de la capa de catalizador 503. Más en particular, en esta técnica de ejemplo, la capa de catalizador 503 está dispuesta sobre el soporte posterior 505. La capa de catalizador 503 incluye dopantes de estado sólido 507 en su interior. En otras palabras, el catalizador tiene átomos dopantes en estado sólido dentro de su volumen (por ejemplo, desde aproximadamente el 1-10 %, más preferiblemente de aproximadamente el 1-5 %, y lo más preferiblemente de aproximadamente el 1-3 %). El gas de hidrocarburo 501 se introduce cerca de la capa de catalizador 503 formada a alta temperatura. Los dopantes de estado sólido 507 en la capa de catalizador 503 se hacen migrar hacia la superficie exterior de la misma, por ejemplo, por esta alta temperatura, cuando tiene lugar la cristalización del grafeno. Se ha comprobado que la velocidad a la que los dopantes llegan a la superficie es una función del grosor y la temperatura del catalizador. La cristalización se detiene mediante enfriamiento y, finalmente, se forma un grafeno 509 dopado sobre la superficie de la capa de catalizador 503. Después de la formación del grafeno dopado 509, la capa de catalizador 503 'ahora tiene menos (o nada de) dopantes en estado sólido 507 situados sobre el mismo. Una ventaja de esta técnica de ejemplo se relaciona con el potencial para controlar el crecimiento de la película ultrafina variando con criterio la temperatura de la superficie del metal, la presión parcial y el tiempo de residencia de la especie de gas de deposición, así como los radicales reactivos usados en la velocidad de enfriamiento del proceso.

Se apreciará que estas técnicas de dopado de ejemplo se pueden usar solas y/o en diversas combinaciones y subcombinaciones entre sí y/o con otras técnicas. También se apreciará que ciertos ejemplos de realizaciones pueden incluir un solo material dopante o múltiples materiales dopantes, por ejemplo, usando una técnica de ejemplo particular una vez, una técnica particular repetidamente, o mediante una combinación de múltiples técnicas una o más veces cada una. Por ejemplo, en ciertos ejemplos de realizaciones son posibles dopantes de tipo p y de tipo n.

La Figura 6 es un gráfico que representa la temperatura en función del tiempo implicado en el dopado de grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. Como se ha indicado anteriormente, el enfriamiento puede lograrse usando, por ejemplo, un gas inerte. En general, y también como se ha indicado anteriormente, la alta temperatura puede ser de aproximadamente 900 °C en ciertos ejemplos de realizaciones, y la baja temperatura puede ser de aproximadamente 700 °C, y el enfriamiento puede tener lugar durante varios minutos. El mismo perfil de calentamiento/enfriamiento que se muestra en la Figura 6 se puede usar independientemente de si el grafeno está dopado.

#### Ejemplo de técnicas de liberación/desprendimiento y transferencia de grafeno

Una vez que el grafeno ha sido cultivado hetero-epitaxialmente, puede liberarse o desprenderse del catalizador metálico y/o el soporte posterior, por ejemplo, antes de ponerse sobre el sustrato para su incorporación en el producto intermedio o final. Se pueden implementar diversos procedimientos para desprender películas epitaxiales de sus sustratos de crecimiento de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. La Figura 7 es una pila de capas de ejemplo útil en las técnicas de liberación o desprendimiento de grafeno de ciertos ejemplos de realizaciones. Con referencia a la Figura 7, se proporciona una capa de liberación 701 entre el soporte posterior 505 y la capa de catalizador 503. Esta capa de liberación 701 es de o incluye óxido de zinc (por ejemplo, ZnO u otra estequiometría adecuada). Después de la deposición de grafeno, el sustrato recubierto en una pila 505 de grafeno 509/capa de catalizador metálico 503/capa de liberación 701 puede recibir una capa de recubrimiento grueso (por ejemplo, varios micrómetros de grosor) del polímero 703, por ejemplo, aplicado mediante recubrimiento por rotación, dispensado por un flujo de menisco, etc., que puede curarse. Como se ha mencionado anteriormente, esta capa de polímero 703 puede actuar como esqueleto o soporte para el grafeno 509 durante el despegado y el desprendimiento, manteniendo la continuidad de la película de grafeno extremadamente flexible, mientras que también reduce la posibilidad de que la película de grafeno se encrespe, se arrugue, o se deforme de otra manera.

También, como se ha mencionado anteriormente, el PMMA puede usarse como polímero que permite que el grafeno se vuelva visible por el contraste de fase y para el soporte antes y/o durante el despegado. Sin embargo, se puede usar una amplia gama de polímeros cuyas propiedades mecánicas y químicas se pueden adaptar a las del grafeno durante la fase de soporte, así como la fase de transferencia de liberación en conexión con ciertos ejemplos de realizaciones. El trabajo para el despegado puede realizarse en paralelo con la rama de crecimiento epitaxial principal, por ejemplo, experimentando con películas de grafeno que pueden exfoliarse químicamente a partir de grafito.

La capa de liberación se puede inducir químicamente para desprender el grafeno/metal del sustrato madre una vez que la capa de polímero se haya dispuesto sobre la misma. Por ejemplo, en el caso de una capa de liberación de óxido de zinc, el lavado en vinagre puede desencadenar la liberación del grafeno. El uso de una capa de liberación de óxido de zinc también es ventajoso, en la medida en que el inventor de la presente invención ha descubierto que la capa de catalizador metálico también se elimina del grafeno con la capa de liberación. Se cree que esto es un resultado de la textura causada por la capa de liberación de óxido de zinc junto con sus interconexiones formadas con los granos en la capa de catalizador. Se apreciará que esto reduce (y a veces incluso elimina) la necesidad de eliminar más adelante la capa de catalizador.

Ciertas técnicas de despegado/desprendimiento y transferencia esencialmente consideran el sustrato original como un sustrato de crecimiento epitaxial reutilizable. Como tal, puede ser deseable un ataque selectivo para socavar y disolver la película delgada de catalizador metálico del grafeno crecido epitaxialmente (con polímero en la parte superior) en dichos ejemplos de realizaciones. Por lo tanto, en ciertos ejemplos de realizaciones, la capa de catalizador puede ser atacada, independientemente de si se usa una capa de liberación. Agentes de ataque químico adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, etc.

La superficie final del sustrato de vidrio receptor puede prepararse para recibir la capa de grafeno. Por ejemplo, se puede aplicar una película de Langmuir Blodgett (por ejemplo, de un ácido Langmuir-Blodgett) al sustrato de vidrio. El sustrato receptor final alternativa o adicionalmente puede recubrirse con una capa grafenofílica lisa tal como, por ejemplo, un polímero a base de silicona, etc., haciendo que este último sea receptivo al grafeno. Esto puede ayudar a asegurar la unión electrostática, permitiendo así de manera preferente la transferencia del grafeno durante la transferencia. El sustrato objetivo puede estar adicional o alternativamente expuesto a la radiación UV, por ejemplo, para aumentar la energía superficial del sustrato objetivo y así hacerlo más receptivo al grafeno.

El grafeno se puede aplicar al sustrato mediante estampado en manta y/o laminación en ciertos ejemplos de realizaciones. Dichos procesos permiten que el grafeno previamente crecido y quimiosorbido en el portador de metal

- se transfiera al cristal receptor por presión de contacto. Como un ejemplo, el grafeno puede aplicarse al sustrato mediante uno o más rodillos de laminación, por ejemplo, como se muestra en la Figura 8. A este respecto, la Figura 8 muestra los rodillos superior e inferior 803a y 803b, que aplicarán presión y causarán que el grafeno 509 y la capa de polímero 703 se laminen al sustrato objetivo 801. Como se ha indicado anteriormente, el sustrato objetivo 801
- 5 tiene una capa grafenofílica que incluye silicio u otra dispuesta sobre la misma para facilitar la laminación. Se apreciará que la capa de polímero 703 se aplicará como la capa más externa y que el grafeno 509 estará más cerca de (o incluso directamente sobre) el sustrato objetivo 801. En ciertos ejemplos de realizaciones, se pueden proporcionar una o más capas en el sustrato antes de la aplicación del grafeno.
- 10 Una vez que el grafeno se elimina en el sustrato objetivo, la capa de polímero puede retirarse. En ciertos ejemplos de realizaciones, el polímero puede disolverse usando un disolvente apropiado. Cuando se utiliza un material fotosensible como el PMMA, puede eliminarse mediante la exposición a la luz ultravioleta. Naturalmente, también son posibles otras técnicas de eliminación.
- 15 Se apreciará que la película delgada de catalizador se puede atacar después de que el grafeno se haya aplicado al sustrato objetivo en ciertos ejemplos de realizaciones, por ejemplo, usando uno de los ejemplos de atacantes descritos anteriormente. La elección del atacante también puede basarse en la presencia o ausencia de cualquier capa subyacente al grafeno.
- 20 Determinados ejemplos de realizaciones anodizan electroquímicamente de forma más directa la película delgada de catalizador metálico debajo del grafeno. En dichos ejemplos de realizaciones, el propio grafeno puede actuar como cátodo, ya que el metal que se encuentra debajo se anodiza en un óxido transparente mientras todavía está unido al sustrato original. Dichos ejemplos de realizaciones pueden usarse para eludir el uso de la sobrecapa de polímero realizando esencialmente los procesos de despegado y transferencia en una etapa. Sin embargo, la anodización por
- 25 medios electroquímicos puede afectar las propiedades electrónicas del grafeno y, por lo tanto, puede ser necesario compensarlo. En ciertos ejemplos de realizaciones, la capa de catalizador debajo del grafeno se puede oxidar de otras maneras para hacerla transparente. Por ejemplo, se puede usar un óxido conductor para "unir" la capa a base de grafeno a un sustrato, un semiconductor u otra capa. A este respecto, se pueden oxidar el cobalto, el cromo cobalto, el níquel cromo cobalto y/o similares. En ciertos ejemplos de realizaciones, esto también puede reducir la
- 30 necesidad de despegado del grafeno, facilitando la transferencia, manipulación y otro manejo del grafeno.

El grafeno también se puede recoger usando un adhesivo o material similar a una cinta en ciertos ejemplos de realizaciones. El adhesivo puede colocarse en el sustrato objetivo. El grafeno puede transferirse al sustrato objetivo, por ejemplo, después de la aplicación de presión, adhiriéndose más fuertemente al sustrato que a la cinta, etc.

35

#### Ejemplo de diseño del reactor

- Los reactores de cabezal de ducha normalmente emplean una superficie plana perforada o porosa para dispensar gases reactivos más o menos uniformemente sobre una segunda superficie calentada plana paralela. Dicha
- 40 configuración se puede usar para crecer grafeno usando las técnicas hetero-epitaxiales de ejemplo descritas en el presente documento. Los reactores de cabezal de ducha también son ventajosos para el procesamiento de sustrato vidrio o cerámico cuadrado ultra liso. Un esquema básico de un reactor de cabezal de ducha es la Figura 9, con el diseño del espacio lleno ampliado. En otras palabras, la Figura 9 es una vista esquemática en sección transversal de un reactor adecuado para depositar grafeno de alto grado electrónico (HEG) de acuerdo con una realización de
- 45 ejemplo. El reactor incluye una porción de cuerpo 901 con varias entradas y salidas. Más en particular, se proporciona una entrada de gas 903 en la parte superior y en el centro horizontal aproximado de la porción de cuerpo 901 del reactor. La entrada de gas 903 puede recibir gas de una o más fuentes y así puede proporcionar diversos gases que incluyen, por ejemplo, el gas de hidrocarburo, el gas(es) usado(s) para formar el entorno durante el crecimiento hetero-epitaxial, el gas(es) de enfriamiento. El caudal y el flujo del gas se describirán con mayor
- 50 detalle a continuación, por ejemplo, con referencia al diseño del espacio lleno del cabezal de ducha 907. Se puede proporcionar una pluralidad de puertos de escape 905 en la parte inferior del cuerpo 901 del reactor. En el ejemplo de realización de la Figura 9, se proporcionan dos orificios de escape 905 próximos a los extremos de la porción de cuerpo 901 del reactor, por ejemplo, para extraer gas proporcionado por la entrada de gas 903 que generalmente fluirá sustancialmente por la totalidad de la porción de cuerpo 901. Se apreciará que pueden proporcionarse más o
- 55 menos orificios de escape 905 en ciertos ejemplos de realizaciones (por ejemplo, se pueden proporcionar orificios de escape adicionales 905 en el centro horizontal aproximado de la porción de cuerpo 901 del reactor, en la parte superior o lados de la porción de cuerpo 901 del reactor, etc.).

- El sustrato de soporte posterior 909 puede limpiarse y tener la película delgada de catalizador dispuesta sobre el mismo (por ejemplo, mediante deposición física en fase de vapor o PVD, pulverización catódica, CVD, pirólisis de llama, o similares) antes de entrar en el reactor mediante un mecanismo de bloqueo de carga en ciertos ejemplos de realizaciones. En términos de diseño del receptor, la superficie del sustrato de soporte posterior 909 puede calentarse rápidamente (por ejemplo, usando un calentador de RTA, un calentador de IR de onda corta u otro calentador adecuado que sea capaz de calentar inductivamente el sustrato y/o las capas sin también calentar
- 60 necesariamente toda la cámara) a un nivel de temperatura y una uniformidad controlable que permite (i) que la película metálica cristalice y se active, y (ii) la deposición preferencial de grafeno de grosor sustancialmente uniforme
- 65

y controlable a partir de un precursor de fase gaseosa en su superficie. El calentador puede ser controlable para tener en cuenta la tasa de deposición de parámetros/(temperatura \* grosor) de la relación de catalizador. El sustrato de soporte posterior 909 puede moverse a través del reactor en la dirección R o puede permanecer estacionario debajo del cabezal de ducha 907. El cabezal de ducha 907 puede enfriarse, por ejemplo, usando un fluido o gas de refrigeración introducido por una o más entradas/salidas de refrigerante 913. En resumen, y como se muestra en la ampliación de la Figura 9, el diseño del espacio lleno puede incluir una pluralidad de aberturas en la parte inferior del cabezal de ducha 907, con cada abertura que tiene tan solo unos pocos milímetros de ancho.

Modificar el espacio del techo Hc, o la altura entre la superficie inferior del cabezal de ducha 907 y la superficie superior sobre la cual se mueve el sustrato de soporte posterior 909, puede tener varios efectos. Por ejemplo, puede modificarse el volumen de la cámara y, por lo tanto, la relación superficie/volumen, afectando así el tiempo de residencia del gas, el tiempo de consumo y las velocidades radiales. Se ha encontrado que los cambios en el tiempo de residencia influyen fuertemente en el alcance de las reacciones en fase gaseosa. Una configuración de cabezal de ducha operada como se muestra en la Figura 9 (con una superficie caliente debajo de una superficie enfriada) tiene la posibilidad de convección natural de la variedad Benard si se opera a altas presiones (por ejemplo, a cientos de Torr), y dicha tendencia está fuertemente influenciada por la altura a través del número de Rayleigh (un número adimensional asociado al flujo impulsado por flotación, también conocido como convección libre o convección natural, cuando excede un valor crítico para un fluido, la transferencia de calor se realiza principalmente en forma de convección). En consecuencia, el espacio del techo Hc puede variar mediante simples cambios de físicos, proporcionando un montaje ajustable del electrodo de sustrato, etc., para así afectar el crecimiento hetero-epitaxial del grafeno.

El ejemplo de realización de la Figura 9 no pretende necesariamente operar un plasma dentro del reactor. Esto se debe a que el mecanismo de crecimiento de la película cristalina es por hetero-epitaxia mediante sorción superficial (que generalmente ocurre solo en el catalizador). Se ha descubierto que el crecimiento de la fase plasmática da lugar a películas principalmente amorfas y también se ha descubierto que permite la formación de macropartículas o la formación de polvo que puede reducir en gran medida la calidad de la película y dar lugar a picaduras que serían perjudiciales para una película de una a diez capas atómicas. En cambio, ciertos ejemplos de realizaciones pueden implicar hacer grafito (por ejemplo, grafito monocristalino), atacarlo hasta grafano (por ejemplo, de un cierto valor n), y convertir el grafano en grafeno (por ejemplo, en grafeno HEG). Naturalmente, como parámetro de retroalimentación puede implementarse una técnica de punto final in situ.

En ciertos ejemplos de realizaciones, una fuente de haz de iones puede estar ubicada en línea pero externa al reactor de la Figura 9, por ejemplo, para realizar el dopado de acuerdo con las técnicas de ejemplo descritas anteriormente. Sin embargo, en ciertos ejemplos de realizaciones, una fuente de haz de iones puede estar ubicada dentro de la porción de cuerpo de un reactor.

#### Ejemplo de flujo de proceso

La Figura 10 es un flujo de proceso a modo de ejemplo que ilustra algunas de las técnicas de crecimiento de CVD, despegado y transferencia catalítica de ciertos ejemplos de realizaciones. El proceso a modo de ejemplo que se muestra en la Figura 10 comienza cuando se inspecciona el vidrio de soporte posterior, por ejemplo, usando un método de inspección de vidrio convencional (etapa S1002) y se lava (etapa S1004). El vidrio de soporte posterior puede limpiarse usando limpieza con un haz de iones, ceniza de plasma o similar (etapa S1006). El catalizador (por ejemplo, un catalizador metálico) se dispone sobre el soporte posterior, por ejemplo, usando PVD (etapa S1008). Se observa que el proceso de limpieza de la etapa S1006 se puede realizar dentro del recubridor/reactor de grafeno en ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención. En otras palabras, el vidrio de soporte posterior con o sin la película delgada de catalizador metálico formada sobre el mismo puede cargarse en el recubridor/reactor de grafeno antes de la etapa S1006 en ciertos ejemplos de realizaciones, por ejemplo, dependiendo de si la capa de catalizador metálico se deposita dentro o fuera al recubridor/reactor. Entonces puede tener lugar la deposición catalítica de un grafeno de n-capas (etapa S1010). El grafeno se puede atacar introduciendo átomos de hidrógeno (H\*) en ciertos ejemplos de realizaciones, y el grafeno opcionalmente puede doparse, por ejemplo, dependiendo de la aplicación objetivo (etapa S1012). El final de la formación de grafeno se detecta, por ejemplo, determinando si se ha depositado suficiente grafeno y/o si el ataque con H\* ha sido suficiente (etapa S1014). Para detener la formación de grafeno, se usa un proceso de enfriamiento rápido, y el vidrio de soporte posterior con el grafeno formado sobre el mismo sale del reactor/recubridor (etapa S1016). Opcionalmente en este punto se puede realizar una inspección visual.

Después de la formación de grafeno, se puede disponer un polímero útil en la transferencia del grafeno sobre el grafeno, por ejemplo, mediante una técnica de recubrimiento por centrifugado, cuchilla u otra técnica de recubrimiento (etapa S1018). Este producto puede inspeccionarse opcionalmente, por ejemplo, para determinar si se produce el cambio de color requerido. Si es así, el polímero puede curarse (por ejemplo, usando calor, radiación UV, etc.) (etapa S1020), y a continuación inspeccionarse de nuevo. El catalizador metálico se puede subatacar o liberarse de otro modo (etapa S1022), por ejemplo, para preparar el grafeno para su despegado (etapa S1024).

Una vez que se ha logrado el despegado, el polímero y el grafeno pueden inspeccionarse opcionalmente y a

continuación lavarse, por ejemplo, para eliminar cualquier subatacante y/o polímero no curado residuales (etapa S1026). En este punto se puede realizar otro proceso de inspección opcional. Se puede aplicar un tensioactivo (etapa S1028), los pasadores se colocan al menos en el polímero (etapa S1030), y la membrana se voltea (etapa S1032), por ejemplo, con la ayuda de estos pasadores. El proceso de despegado ahora está completo y el grafeno ya está listo para ser transferido al sustrato receptor.

El sustrato receptor se prepara (etapa S1034), por ejemplo, en una sala limpia. La superficie del sustrato receptor puede estar funcionalizada, por ejemplo, exponiéndola a una luz UV para aumentar su energía superficial, aplicarle recubrimientos grafenofílicos, etc. (etapa S1036). La membrana de grafeno/polímero luego puede transferirse al sustrato huésped (etapa S1038).

Una vez que se completa la transferencia, el sustrato receptor con el grafeno y el polímero unido al mismo se puede introducir en un módulo para eliminar el polímero (etapa S1040). Esto se puede hacer exponiendo el polímero a luz ultravioleta, calor, productos químicos, etc. El sustrato con el grafeno y polímero al menos parcialmente disuelto se puede lavar después (etapa S1042), evaporando y secando el exceso de agua u otros materiales (etapa S1044). Este proceso de eliminación de polímeros puede repetirse, según sea necesario.

Después de la eliminación del polímero, se puede medir la resistencia de la lámina de grafeno sobre el sustrato (etapa S1046), por ejemplo, usando una sonda patrón de cuatro puntos. También se puede medir la transmisión óptica (por ejemplo, Tvis, etc.) (etapa S1048). Suponiendo que los productos intermedios o finales cumplen con las normas de calidad, estos se pueden envasar (etapa S1050).

Usando estas técnicas, se prepararon películas de muestra. Las películas de muestra presentaban una alta conductividad de 15500 S/cm y una transparencia de más del 80 % en la longitud de onda de 500-3000 nm. Además, las películas mostraron buena estabilidad química y térmica. La Figura 11 es una imagen de una muestra de grafeno producida de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. La imagen de la Figura 11 destaca el despegado del grafeno generado hetero-epitaxialmente a partir de una película delgada de permalloy.

#### Ejemplo de aplicaciones que incluyen grafeno

Como se ha mencionado anteriormente, las capas a base de grafeno pueden usarse en una amplia variedad de aplicaciones y/o dispositivos electrónicos. En dichas aplicaciones y/o dispositivos electrónicos de ejemplo, los ITO y/u otras capas conductoras pueden reemplazarse simplemente por capas a base de grafeno. Hacer dispositivos con grafeno generalmente implicará hacer contactos con metales, semiconductores degenerados como ITO, semiconductores de células solares como a-Si y CdTe entre otros, y/o similares.

A pesar de tener un espacio de banda nulo y una densidad de estados (DOS) que desaparece en los puntos K en la zona de Brillouin, el grafeno libre muestra un comportamiento metálico. Sin embargo, la adsorción sobre un sustrato metálico, semiconductor o aislante puede alterar sus propiedades electrónicas. Para compensar esto, adicional, o alternativamente, en aplicaciones y/o dispositivos electrónicos de ejemplo, la capa a base de grafeno puede estar dopada de acuerdo con cualquier capa de semiconductor adyacente a la misma. Es decir, en ciertos ejemplos de realizaciones, si una capa a base de grafeno es adyacente a una capa de semiconductor de tipo n, la capa a base de grafeno puede doparse con un dopante de tipo n. Asimismo, en ciertos ejemplos de realizaciones, si una capa a base de grafeno es adyacente a una capa semiconductor de tipo p, la capa a base de grafeno puede estar dopada con un dopante de tipo p. Naturalmente, se puede modelar el desplazamiento en el nivel de Fermi en el grafeno con respecto a los puntos cónicos, por ejemplo, usando la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los cálculos del espacio de banda muestran que las interfaces de metal/grafeno se pueden clasificar en dos clases amplias, en concreto, quimisorción y fisorción. En el último caso, un desplazamiento hacia arriba (hacia abajo) significa que los electrones (huecos) son donados por el metal al grafeno. Por lo tanto, dependiendo de la aplicación, es posible predecir qué metal o TCO usar como contactos para el grafeno.

Un primer dispositivo electrónico de ejemplo que puede hacer uso de una o más capas a base de grafeno es un dispositivo fotovoltaico solar. Dichos dispositivos de ejemplo pueden incluir electrodos frontales o electrodos traseros. En dichos dispositivos, las capas a base de grafeno simplemente pueden reemplazar el ITO usado normalmente en las mismas. Los dispositivos fotovoltaicos se describen en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 6.784.361, 6.288.325, 6.613.603 y 6.123.824; Publicaciones de Estados Unidos n.º 2008/0169021; 2009/0032098; 2008/0308147; y 2009/0020157; y Solicitud de los números de serie 12/285.374, 12/285.890 y 12/457.006.

Alternativamente, o además, se pueden incluir capas a base de grafeno dopadas para que coincidan con las capas de semiconductor adyacentes. Por ejemplo, la Figura 12 es una vista esquemática en sección transversal de un dispositivo solar fotovoltaico que incorpora capas a base de grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. En el ejemplo de realización de la Figura 12, se proporciona un sustrato de vidrio 1202. Por ejemplo y sin limitación, el sustrato de vidrio 1202 puede ser de cualquiera de los vidrios descritos en cualquiera de las solicitudes de patente de Estados Unidos n.º de serie 11/049.292 y/o 11/122.218. El sustrato de vidrio opcionalmente puede estar nano- texturizado, por ejemplo, para aumentar la eficacia de la célula solar. Se puede proporcionar un

recubrimiento antirreflectante (AR) 1204 en una superficie exterior del sustrato de vidrio 1202, por ejemplo, para aumentar la transmisión. El recubrimiento antirreflectante 1204 puede ser un recubrimiento antirreflectante de una sola capa (SLAR) (por ejemplo, un recubrimiento antirreflectante de óxido de silicio) o un recubrimiento antirreflectante de múltiples capas (MLAR). Dichos recubrimientos AR pueden proporcionarse usando cualquier técnica adecuada.

Se pueden proporcionar una o más capas absorbentes 1206 sobre el sustrato de vidrio 1202 opuesto al recubrimiento AR 1204, por ejemplo, en el caso de un dispositivo de electrodo trasero tal como el mostrado en el ejemplo de realización de la Figura 12. Las capas absorbentes 1206 pueden intercalarse entre los primeros y segundos semiconductores. En la realización a modo de ejemplo de la Figura 12, las capas absorbentes 1206 están intercaladas entre la capa semiconductor 1208 de tipo n (más próxima al sustrato de vidrio 1202) y el semiconductor 1210 de tipo p (más alejado del sustrato de vidrio 1202). También se puede proporcionar un contacto posterior 1212 (por ejemplo, de aluminio u otro material adecuado). En lugar de proporcionar ITO u otro material conductor entre el semiconductor 1208 y el sustrato de vidrio 1202 y/o entre el semiconductor 1210 y el contacto posterior 1212, se pueden proporcionar la primera y segunda capas a base de grafeno 1214 y 1216. Las capas 1214 y 1216 a base de grafeno pueden estar dopadas de manera que coincidan con las capas de semiconductor adyacentes 1208 y 1210, respectivamente. Por lo tanto, en el ejemplo de realización de la Figura 12, la capa 1214 a base de grafeno puede doparse con dopantes de tipo n y la capa 1216 a base de grafeno puede doparse con dopantes de tipo p.

Debido a que es difícil texturizar grafeno directamente, se puede proporcionar una capa opcional 1218 entre el sustrato de vidrio 1202 y la primera capa 1214 a base de grafeno. Sin embargo, debido a que el grafeno es muy flexible, generalmente se ajustará a la superficie sobre la cual está colocado. Por consiguiente, es posible texturizar la capa opcional 1218 de modo que la textura de esa capa pueda "transferirse" o reflejarse de otro modo en la capa 1214 a base de grafeno generalmente conforme. A este respecto, la capa texturizada 1218 opcional puede comprender óxido de estaño dopado con zinc (ZTO). Se observa que uno o ambos semiconductores 1208 y 1210 pueden reemplazarse con materiales conductores poliméricos en ciertos ejemplos de realizaciones.

Debido a que el grafeno es esencialmente transparente en los espectros IR cercano y medio, implica que la radiación de longitud de onda más penetrante puede penetrar y generar portadores profundos en la capa i de las células solares de unión simple y en tándem. Esto implica que la necesidad de texturizar los contactos posteriores puede no ser necesaria con las capas a base de grafeno, dado que la eficiencia ya se incrementará en varios puntos porcentuales.

Las tecnologías de serigrafía, evaporación y sinterización y el tratamiento con  $\text{CdCl}_2$  a altas temperaturas se utilizan actualmente en heterouniones de células solares de CdS/CdTe. Estas células tienen altos factores de relleno ( $\text{FF} > 0,8$ ). Sin embargo, la resistencia en serie  $R_s$  es un artefacto que limita la eficiencia. En la  $R_s$ , hay una parte distribuida de la resistencia de la lámina de la capa CdS y además un componente discreto asociado con el contacto basado en CdTe y en grafito. El uso de una o más capas a base de grafeno puede ayudar a reducir ambas contribuciones a la  $R_s$ , al tiempo que se conservan buenas propiedades de heterounión. Al incluir el grafeno en una estructura solar de este tipo para las disposiciones de contacto frontal y posterior, se puede lograr un impulso sustancial de la eficiencia.

Se apreciará que ciertos ejemplos de realizaciones pueden implicar células solares de unión única, mientras que ciertos ejemplos de realizaciones pueden implicar células solares en tándem. Ciertos ejemplos de realizaciones pueden ser CdS, CdTe, CIS/CIGS, a-Si, y/u otros tipos de células solares.

Otra realización de ejemplo que puede incorporar una o más capas a base de grafeno es una pantalla de panel táctil. Por ejemplo, la pantalla de panel táctil puede ser una pantalla táctil capacitiva o resistiva que incluye ITO u otras capas conductoras. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 7.436.393; 7.372.510; 7.215.331; 6.204.897; 6.177.918; y 5.650.597, y la Solicitud de número de serie 12/292.406. El ITO y/u otras capas conductoras pueden ser reemplazadas en dichos paneles táctiles que pueden ser reemplazados con capas a base de grafeno. Por ejemplo, la Figura 13 es una vista esquemática en sección transversal de una pantalla táctil que incorpora capas a base de grafeno de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. La Figura 13 incluye una pantalla subyacente 1302, que, en ciertos ejemplos de realizaciones, puede ser una pantalla de LCD, plasma u otra pantalla plana. Un adhesivo 1304 ópticamente transparente acopla la pantalla 1302 a una lámina delgada de vidrio 1306. Se proporciona una lámina de PET deformable 1308 como capa más superior en el ejemplo de realización de la Figura 13. La lámina de PET 1308 está separada de la superficie superior del sustrato de vidrio delgado 1306 por una pluralidad de espaciadores de pilar 1310 y sellos de borde 1312. Pueden proporcionarse una primera y segunda capas 1314 y 1316 a base de grafeno en la superficie de la lámina de PET 1308 más próxima a la pantalla 1302 y al sustrato de vidrio delgado 1306 sobre la superficie orientada a la lámina de PET 1308, respectivamente. Una o ambas capas a base de grafeno 1314 y 1316 pueden modelarse, por ejemplo, mediante ataque con haz de iones y/o láser. Se observa que la capa a base de grafeno en la lámina de PET puede transferirse desde su ubicación de crecimiento al producto intermedio usando la propia lámina de PET. En otras palabras, la lámina de PET se puede usar en lugar de un fotorresistente u otro material cuando se despega el grafeno y/o se mueve.

En realizaciones similares a las mostradas en la Figura 13 es aceptable una resistencia de la lámina de menos de aproximadamente 500 ohmios/cuadrado para las capas a base de grafeno, y para las capas a base de grafeno es ventajosa en una resistencia de la lámina de menos de aproximadamente 300 ohmios/cuadrado.

5 Se apreciará que el ITO normalmente encontrado en la pantalla 1302 puede ser reemplazado con una o más capas a base de grafeno. Por ejemplo, cuando la pantalla 1302 es una pantalla de LCD, se pueden proporcionar capas a base de grafeno como electrodo común en el sustrato de filtro de color y/o como electrodos modelados en el denominado sustrato de TFT. Naturalmente, también se pueden usar capas a base de grafeno, dopadas o no, en relación con el diseño y la fabricación de las TFT individuales. También se pueden proporcionar disposiciones  
10 similares en conexión con pantallas de plasma y/u otras pantallas de panel plano.

Las capas a base de grafeno también se pueden usar para crear líneas de datos/buses conductores, barras colectoras, antenas, y/o similares. Dichas estructuras se pueden formar sobre/aplicar a sustratos de vidrio, obleas de silicio, etc. La Figura 14 es un diagrama de flujo que ilustra una técnica de ejemplo para formar una línea de datos/buses conductores de acuerdo con ciertos ejemplos de realizaciones. En la etapa S1401, se forma una capa a base de grafeno sobre un sustrato apropiado. En una etapa opcional, la etapa S1403, se puede proporcionar una capa protectora sobre la capa a base de grafeno. En la etapa S1405, la capa a base de grafeno se elimina o se modela selectivamente. Esta eliminación o modelado se puede lograr mediante ataque con láser. En dichos casos, puede reducirse la necesidad de una capa protectora, siempre que la resolución del láser sea lo suficientemente  
15 fina. Alternativa o adicionalmente, el ataque se puede realizar a través de la exposición a un tratamiento de haz de iones/plasma. Además, como se ha explicado anteriormente, puede usarse H<sup>+</sup>, por ejemplo, en conexión con un filamento caliente. Cuando se utiliza un tratamiento de haz de iones/plasma para el ataque, puede ser deseable una capa protectora. Por ejemplo, se puede usar un material fotorresistente para proteger las áreas de interés del grafeno. Dicho material fotorresistente puede aplicarse, por ejemplo, mediante recubrimiento por rotación o similar en la etapa S1403. En dichos casos, en otra etapa opcional, S1407, se elimina la capa protectora opcional. La exposición a la radiación UV se puede usar con materiales fotorresistentes apropiados, por ejemplo. En una o más etapas no mostradas, el patrón conductor a base de grafeno puede transferirse a un producto intermedio o final, si no estaba ya formado sobre el mismo, por ejemplo, usando cualquier técnica apropiada (tal como, por ejemplo, las descritas anteriormente).  
20  
25  
30

Aunque se han descrito ciertos ejemplos de realizaciones, como ataque o eliminación de capas a base de grafeno, ciertos ejemplos de realizaciones pueden cambiar simplemente la conductividad de la capa a base de grafeno. En dichos casos, parte o la totalidad del grafeno puede no eliminarse. Sin embargo, debido a que la conductividad ha sido adecuadamente alterada, es posible que solo sean conductoras las áreas apropiadamente modeladas.  
35

La Figura 15 es una vista esquemática de una técnica para formar una línea conductora de datos/bus de acuerdo con ciertas realizaciones a modo de ejemplo. Como se muestra en la Figura 15, la conductividad del grafeno se modifica selectivamente en virtud de la exposición a un haz de iones. Se aplica un material fotorresistente en un patrón adecuado, por ejemplo, para proteger las porciones deseadas de la capa a base de grafeno, mientras que las otras porciones de la capa a base de grafeno permanecen expuestas al haz de iones/plasma.  
40

En la tabla siguiente se muestran los datos de movilidad después de que se hayan depositado y atacado varias muestras.

Muestras atacadas	Pases	Espesor (Å)	Rho (Ω-cm)	Conductividad (1/Ω-cm)	Mobilidad μ (cm <sup>2</sup> /Vs)
A	25	8	1,03 x 10 <sup>-4</sup>	970000	120,000
B	20	6	5,24 x 10 <sup>-3</sup>	1010000	143000
C	10	6	5,94 x 10 <sup>-2</sup>	1600000	150000
D	5	6	1,48 x 10 <sup>-2</sup>	1500000	160000

45 Se apreciará que modelar el grafeno de esta y/u otras formas puede ser ventajoso por una serie de razones. Por ejemplo, la capa será en gran medida transparente. Por lo tanto, es posible proporcionar antenas "sin costura" en la que no se puede ver el patrón. Se puede proporcionar un resultado similar en conexión con barras colectoras que pueden incorporarse a las ventanas del vehículo (por ejemplo, para descongelar, uso de antenas, componentes de encendido, etc.), dispositivos de pantalla plana (por ejemplo, LCD, plasma y/u otros), tragaluces, compuertas/ventanas de refrigeradores/congeladores, etc. Esto también puede reducir de manera ventajosa la necesidad de fritas negras que a menudo se encuentran en dichos productos. Además, se pueden usar capas a base de grafeno en lugar de ITO en dispositivos electrocrómicos.  
50

55 Aunque en este documento se han descrito ciertas aplicaciones/dispositivos de ejemplo, como se muestra más arriba, es posible utilizar capas conductoras a base de grafeno en lugar o además de otros recubrimientos conductores transparentes (TCC), como ITO, óxido de zinc, etc.

Tal como se usa en el presente documento, los términos "sobre", "soportado por" y similares no deben interpretarse en el sentido de que dos elementos están directamente adyacentes entre sí a menos que se indique explícitamente. En otras palabras, puede decirse que una primera capa está "sobre" o "soportada por" por una segunda capa, incluso si hay una o más capas entre ellas.

5 Si bien la invención se ha descrito en conexión con lo que se considera actualmente como la realización más práctica y preferida, debe entenderse que la invención no está limitada a la realización descrita, sino que, por el contrario, está destinada a cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

10 En lo que sigue, se describen realizaciones preferidas para facilitar una comprensión más profunda de la invención:

15 Realización 1. Un método para aislar una película delgada de grafeno, el método que comprende: crecer hetero-epitaxialmente la película delgada de grafeno sobre una película delgada de catalizador; disponer un recubrimiento a base de polímero sobre la película delgada de grafeno sobre una superficie de la misma opuesta a la película delgada de catalizador; curar el recubrimiento a base de polímero; y hacer que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberen de la película delgada de catalizador.

20 Realización 2. El método de la realización 1, en el que la película delgada de catalizador está dispuesta sobre un sustrato de soporte posterior, el sustrato de soporte posterior que está formado sobre la película delgada de catalizador sobre una superficie del mismo opuesta a la película delgada de grafeno, y en el que una capa delgada de liberación de la película está dispuesta entre el sustrato de soporte posterior y la película fina del catalizador.

Realización 3. El método de la realización 2, en el que la capa de liberación comprende óxido de zinc.

30 Realización 4. El método de la realización 2, en el que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberan desde al menos el sustrato induciendo químicamente la capa de liberación.

35 Realización 5. El método de la realización 3, en el que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberan del sustrato y la película delgada de catalizador induciendo químicamente la capa de liberación usando vinagre.

Realización 6. El método de la realización 1, en el que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberan de la película delgada de catalizador por ataque de la película delgada de catalizador.

40 Realización 7. El método de la realización 4, en el que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberan de la película delgada de catalizador por ataque de al menos una porción de la película delgada de catalizador.

45 Realización 8. El método de la realización 1, que comprende además preparar un sustrato receptor objetivo mediante el recubrimiento del sustrato receptor objetivo con un recubrimiento grafenofílico.

Realización 9. El método de la realización 8, en el que el recubrimiento grafenofílico es un recubrimiento que incluye silicio o una película de Langmuir Blodgett.

50 Realización 10. El método de la realización 1, que comprende además exponer un sustrato receptor objetivo a radiación UV para aumentar la energía superficial del sustrato receptor objetivo, haciendo así que el sustrato receptor objetivo sea más receptivo a la película delgada de grafeno de lo que lo sería de otro modo.

55 Realización 11. El método de la realización 1, que comprende además disponer la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero, directa o indirectamente, sobre un sustrato receptor objetivo usando presión de contacto, la película delgada de grafeno que está más próxima al sustrato receptor objetivo que el recubrimiento a base de polímero.

60 Realización 12. El método de la realización 11, en el que la eliminación de la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero sobre el sustrato receptor objetivo se realiza usando estampado en manta.

Realización 13. El método de la realización 11, en el que la eliminación de la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero sobre el sustrato receptor objetivo se realiza usando uno o más rodillos.

65 Realización 14. El método de la realización 11, que comprende además eliminar la capa a base de polímero disolviéndola usando un disolvente y/o mediante exposición a radiación UV.

Realización 15. Un método para disponer una película delgada de grafeno sobre un sustrato receptor objetivo, el

método que comprende:

5 crecer hetero-epitaxialmente la película delgada de grafeno sobre una película delgada de catalizador;  
disponer un recubrimiento a base de polímero sobre la película delgada de grafeno sobre una superficie de  
la misma opuesta a la película delgada de catalizador;  
hacer que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberen de la película  
delgada de catalizador;  
10 disponer la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero, directa o indirectamente,  
sobre el sustrato receptor objetivo usando presión de contacto, la película delgada de grafeno que está más  
próxima al sustrato receptor objetivo que el recubrimiento a base de polímero; y  
eliminar la capa a base de polímero exponiéndola a un disolvente y/o radiación UV.

Realización 16. El método de la realización 15, en el que la capa a base de polímero es PMMA.

15 Realización 17. Un método para disponer una película delgada de grafeno sobre un sustrato receptor objetivo, el  
método que comprende:

20 crecer hetero-epitaxialmente la película delgada de grafeno sobre una película delgada de catalizador  
metálico; disponer la película delgada de grafeno y la película delgada de catalizador, directa o  
indirectamente, sobre el sustrato receptor objetivo; y  
anodizar electroquímicamente la película delgada de catalizador por debajo del grafeno a fin de convertir la  
película delgada de catalizador en un óxido metálico sustancialmente transparente.

25 Realización 18. El método de la realización 18, en el que durante la anodización electroquímica, se hace que la  
película delgada de grafeno actúe como cátodo a medida que la película delgada de catalizador metálico se  
anodiza.

30 Realización 19. Un método para disponer una película delgada de grafeno sobre un sustrato receptor objetivo, el  
método que comprende:

35 crecer hetero-epitaxialmente la película delgada de grafeno sobre una película delgada de catalizador; aplicar  
un adhesivo a la película delgada de grafeno sobre una superficie de la misma opuesta a la película delgada  
de catalizador;  
hacer que la película delgada de grafeno se libere de la película delgada de catalizador; y adherir la película  
delgada de grafeno al sustrato receptor objetivo.

40 Realización 20. El método de la realización 19, en el que la película delgada de grafeno se libera de la película  
delgada de catalizador en virtud de una unión más fuerte entre la película delgada de grafeno y el adhesivo que  
entre la película delgada de grafeno y la película delgada de catalizador durante el pelado del adhesivo.

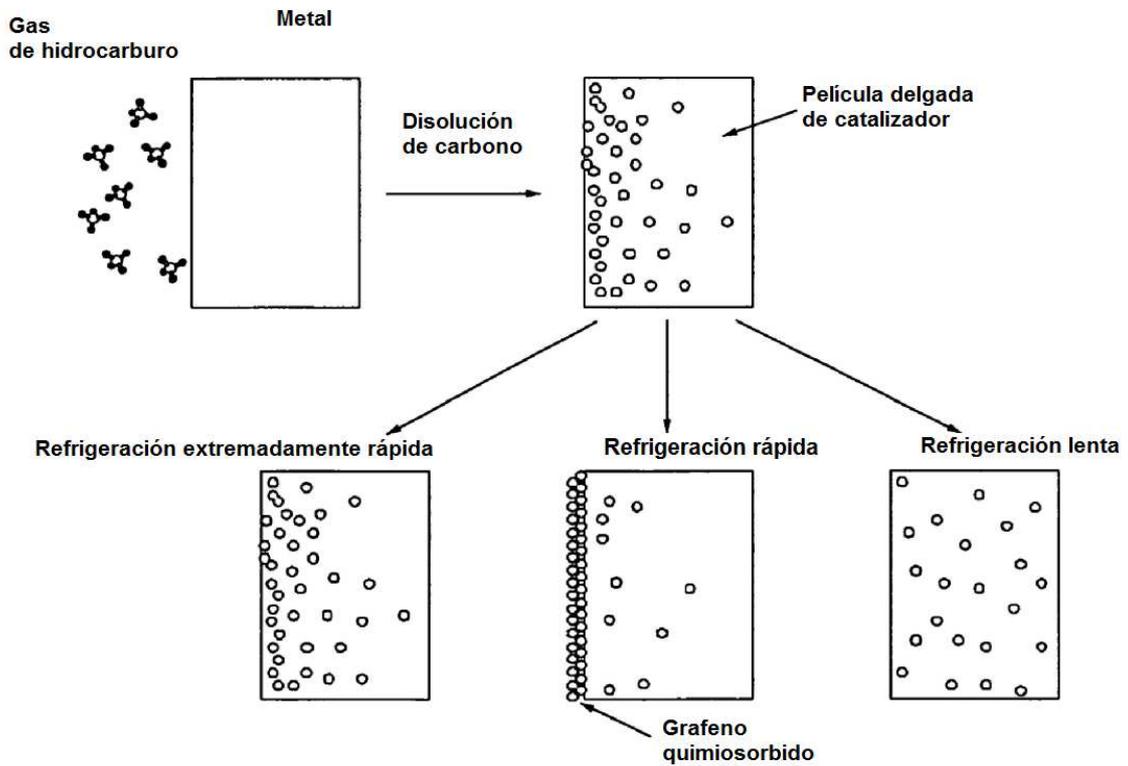
Realización 21. El método de la realización 19, en el que la película delgada de grafeno se libera de la película  
delgada de catalizador mediante el ataque selectivo de la película delgada de catalizador.

**REIVINDICACIONES**

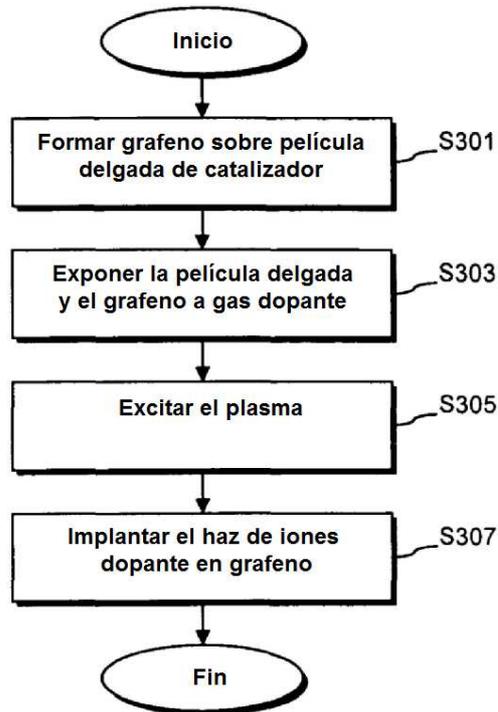
1. Un método para aislar una película delgada de grafeno, comprendiendo el método: crecimiento hetero-epitaxial de la película delgada de grafeno sobre una película delgada de catalizador; disponer un recubrimiento a base de polímero sobre la película delgada de grafeno sobre una superficie de la misma opuesta a la película delgada de catalizador;
- 5 curar el recubrimiento a base de polímero; y hacer que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberen de la película delgada de catalizador, en donde la película delgada de catalizador se dispone sobre un sustrato de soporte posterior, formándose el sustrato de soporte posterior sobre la película delgada de catalizador sobre una superficie opuesta a la película delgada de grafeno, **caracterizado por que** una capa de liberación de película delgada está dispuesta entre el sustrato de soporte posterior y la película delgada de catalizador, en donde la capa de liberación comprende óxido de zinc.
- 10
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberan desde al menos el sustrato induciendo químicamente la capa de liberación.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberan del sustrato y la película delgada de catalizador induciendo químicamente la capa de liberación usando vinagre.
- 20
4. El método de la reivindicación 1, en el que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberan de la película delgada de catalizador atacando químicamente la película delgada de catalizador.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en el que la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero se liberan de la película delgada de catalizador atacando químicamente al menos una porción de la película delgada de catalizador.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, que comprende además preparar un sustrato receptor objetivo mediante el recubrimiento del sustrato receptor objetivo con un recubrimiento grafenofílico.
7. El método de la reivindicación 6, en el que el recubrimiento grafenofílico es un recubrimiento que incluye silicio o una película de Langmuir Blodgett.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, que comprende además exponer un sustrato receptor objetivo a radiación UV para aumentar la energía superficial del sustrato receptor objetivo, haciendo así que el sustrato receptor objetivo sea más receptivo a la película delgada de grafeno de lo sería de otro modo.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, que comprende además disponer la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero, directa o indirectamente, sobre un sustrato receptor objetivo usando presión de contacto, estando la película delgada de grafeno más próxima al sustrato receptor objetivo que el recubrimiento a base de polímero.
- 45 10. El método de la reivindicación 9, en el que la eliminación de la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero sobre el sustrato receptor objetivo se realiza usando estampado en manta.
11. El método de la reivindicación 9, en el que la eliminación de la película delgada de grafeno y el recubrimiento a base de polímero sobre el sustrato receptor objetivo se realiza usando uno o más rodillos.
- 50 12. El método de la reivindicación 9, que comprende además eliminar la capa a base de polímero disolviéndola usando un disolvente y/o mediante exposición a radiación UV.



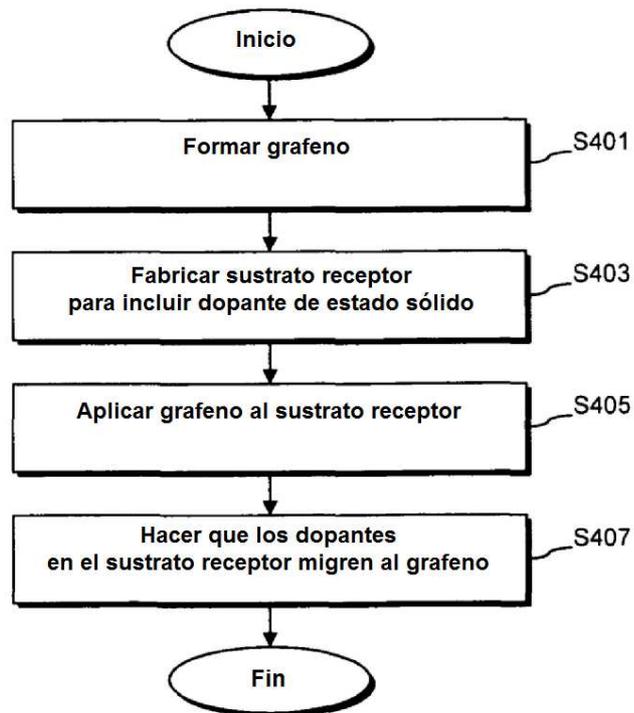
**Fig. 1**



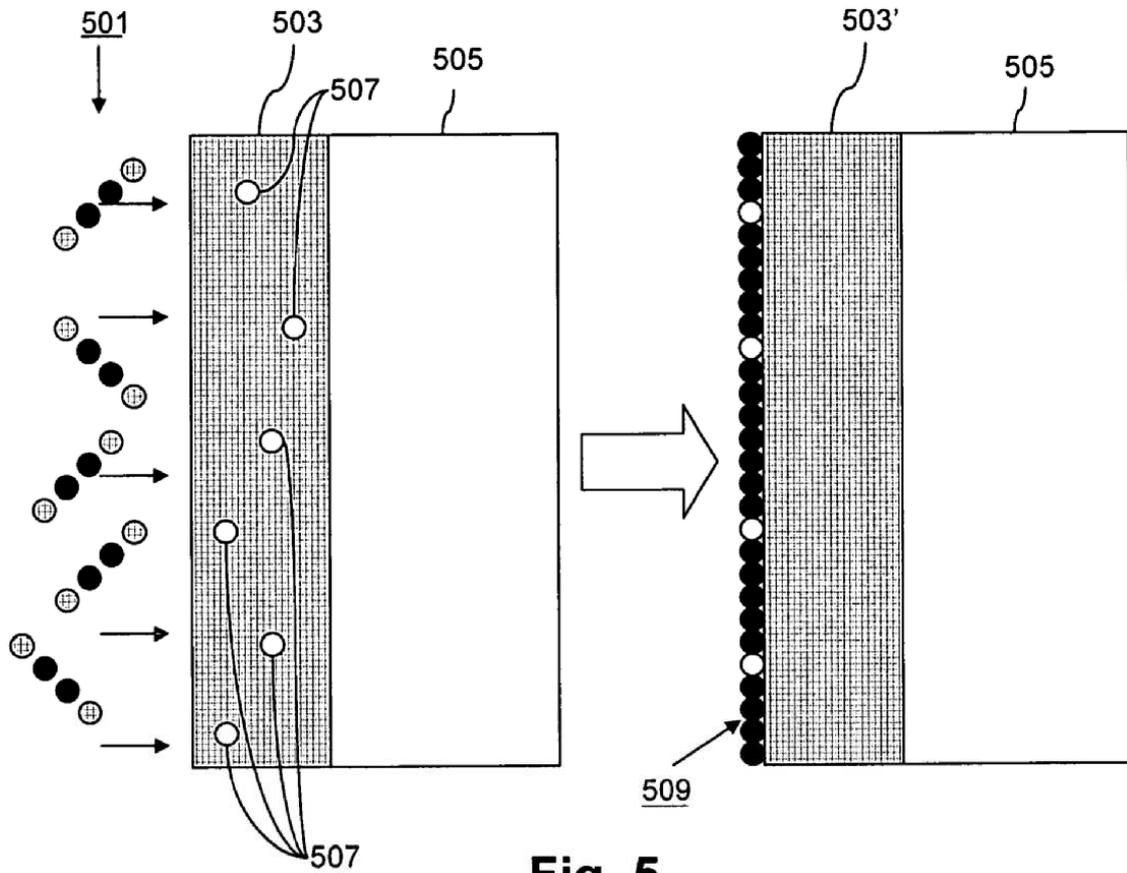
**Fig. 2**



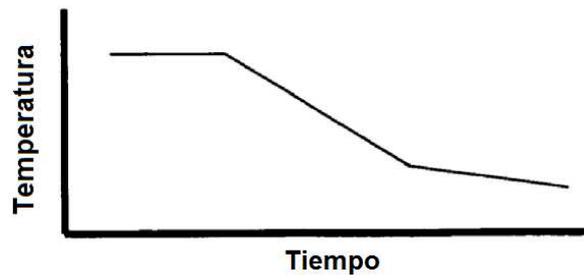
**Fig. 3**



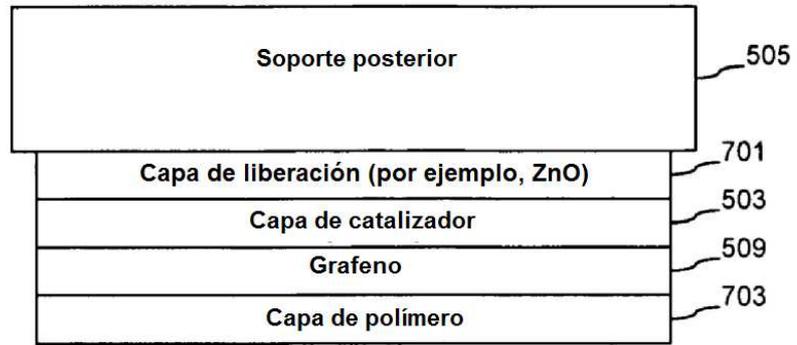
**Fig. 4**



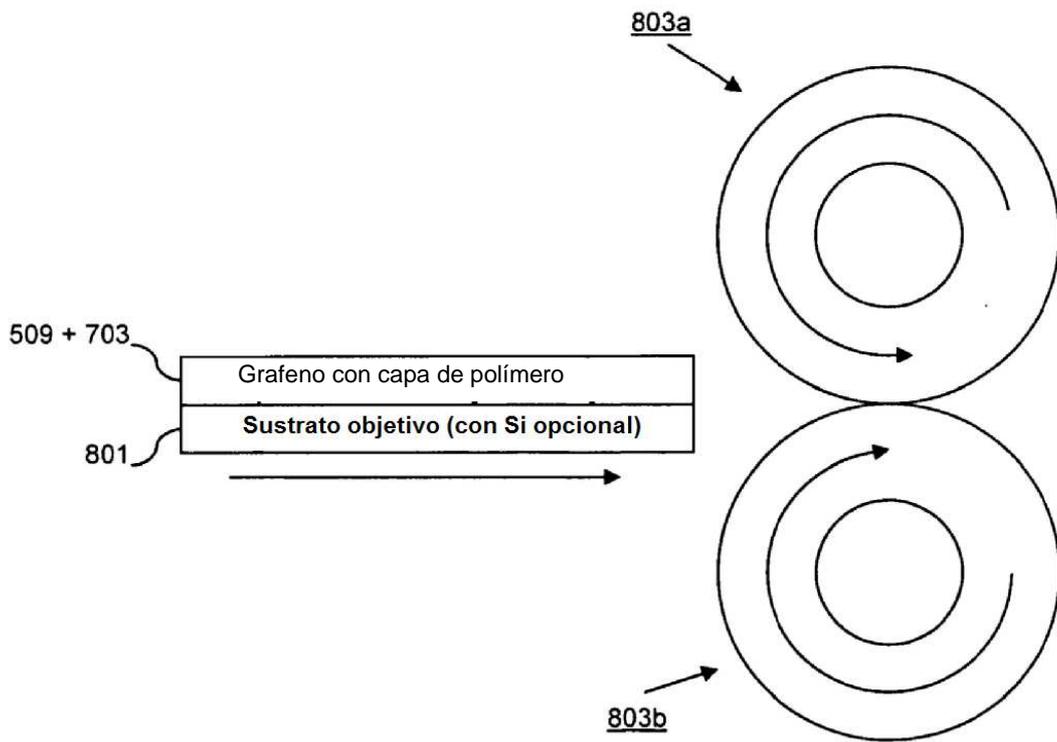
**Fig. 5**



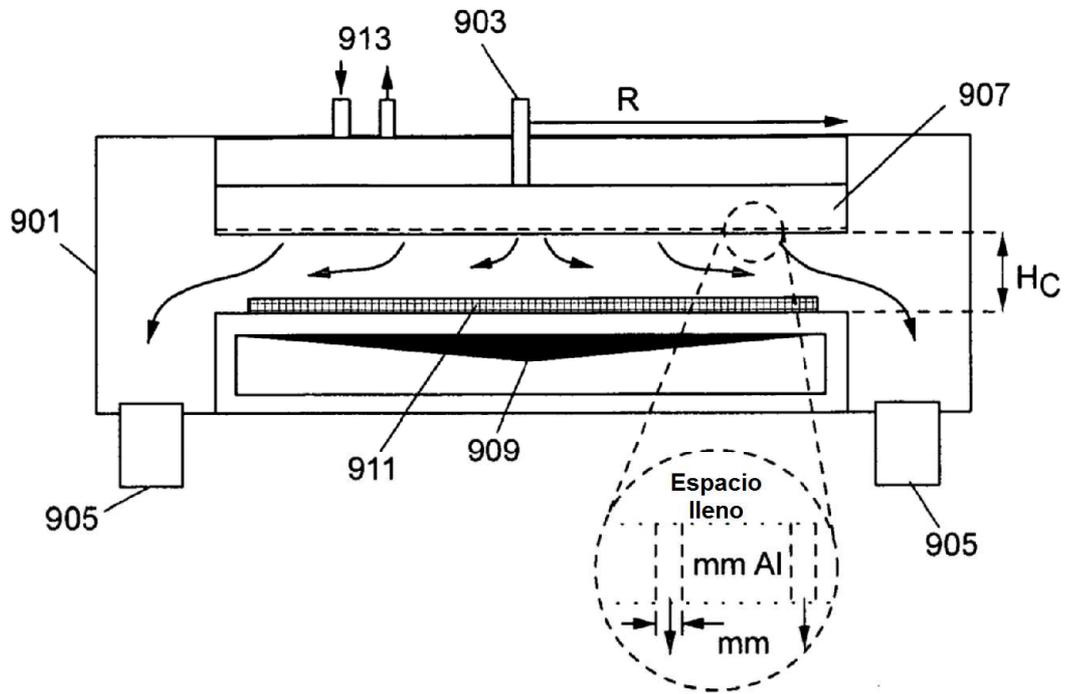
**Fig. 6**



**Fig. 7**



**Fig. 8**



**Fig. 9**

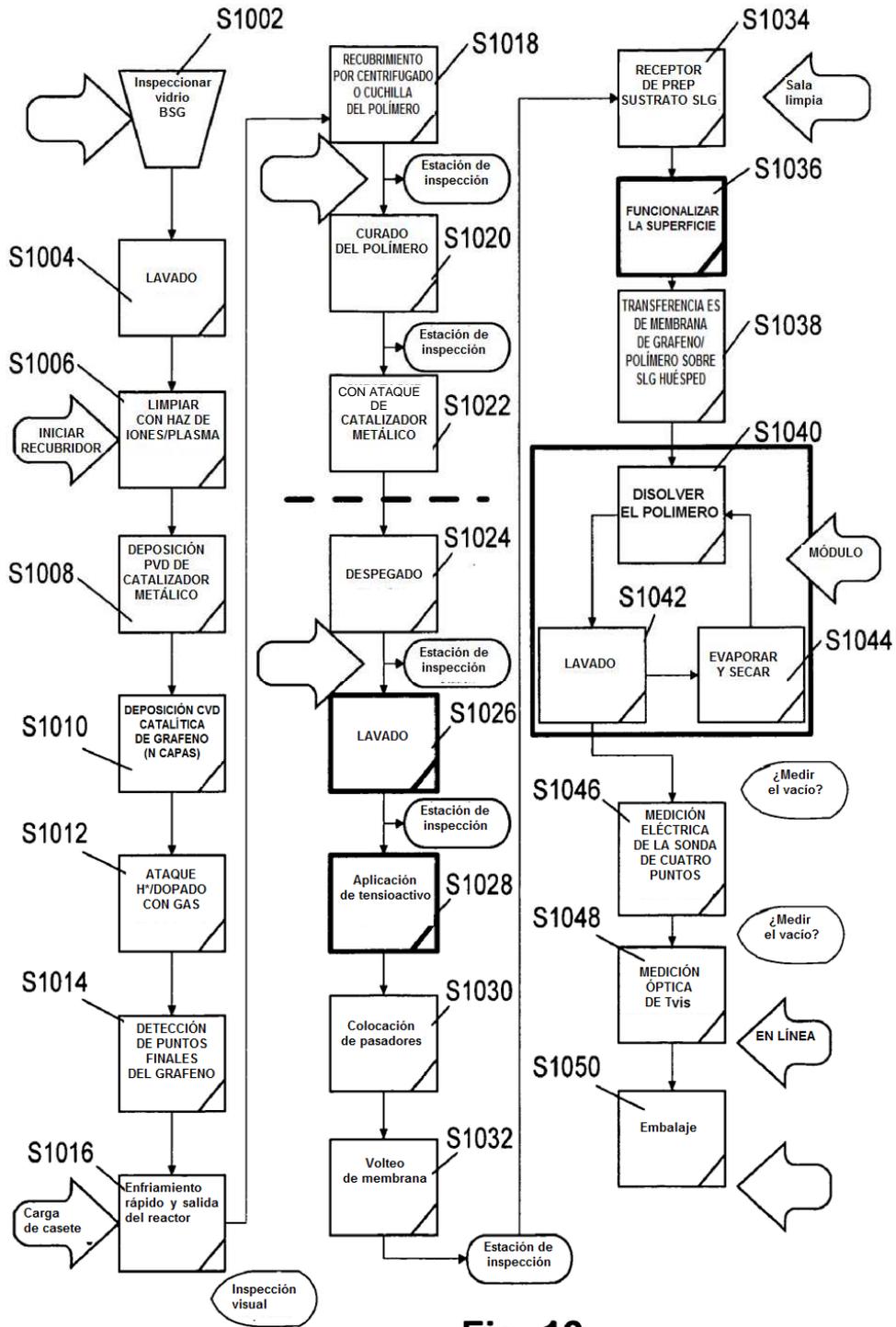
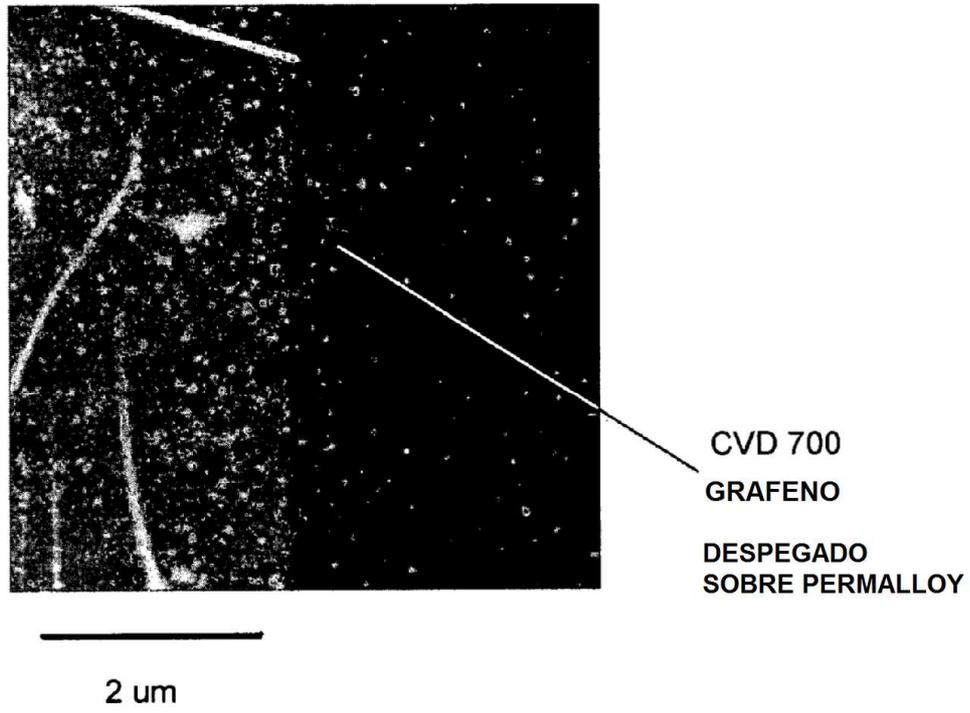
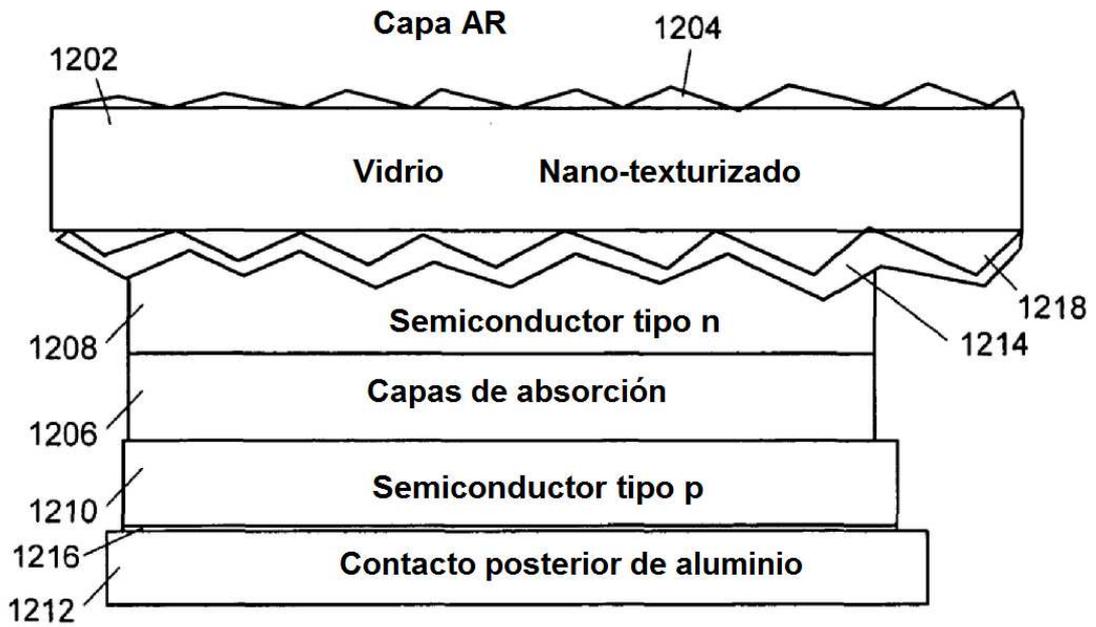


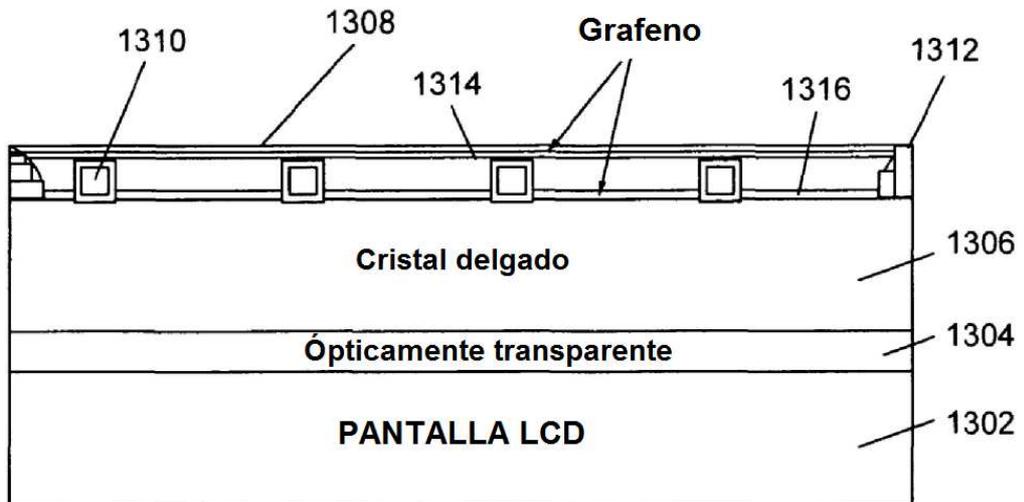
Fig. 10



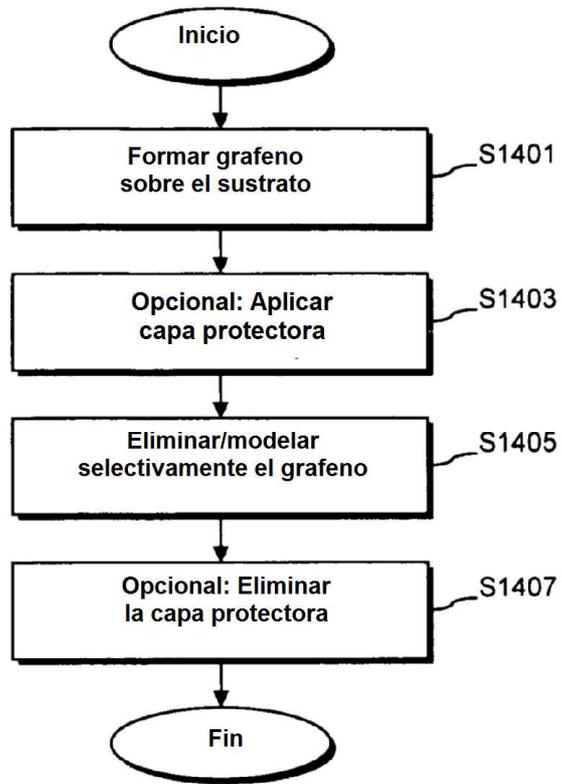
**Fig. 11**



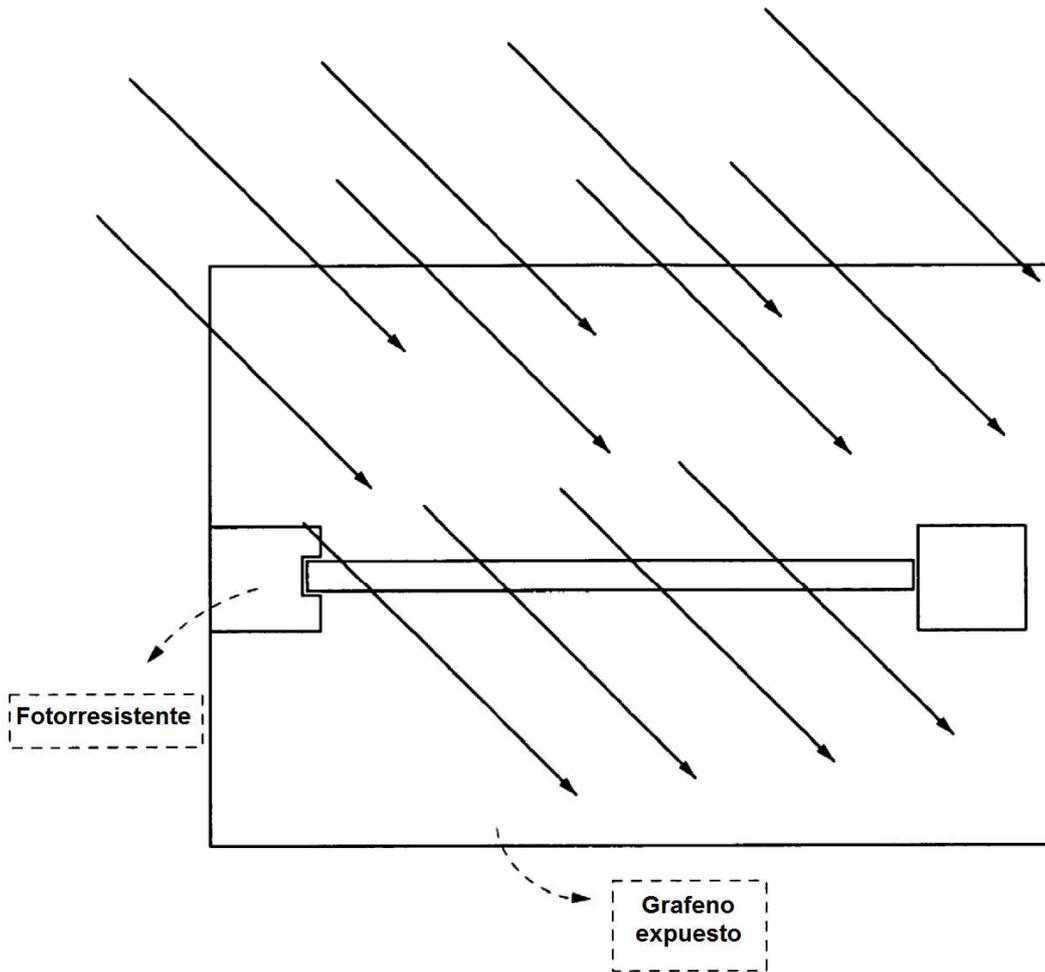
**Fig. 12**



**Fig. 13**



**Fig. 14**



**Fig. 15**