



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112012002814-6 A2



(22) Data do Depósito: 22/07/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 11/08/2020

(54) Título: GRANDE ÁREA DE DEPOSIÇÃO E DOPAGEM DE GRAFEMA, E PRODUTOS INCLUINDO OS MESMOS

(51) Int. Cl.: C30B 29/02; C30B 31/02; C30B 31/04; C30B 31/22.

(30) Prioridade Unionista: 07/08/2009 US 12/461,343.

(71) Depositante(es): GUARDIAN INDUSTRIES CORP..

(72) Inventor(es): VIJAYEN S. VEERASAMY.

(86) Pedido PCT: PCT US2010002058 de 22/07/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/016837 de 10/02/2011

(85) Data da Fase Nacional: 07/02/2012

(57) Resumo: GRANDE ÁREA DE DEPOSIÇÃO E DOPAGEM DE ^ GRAFENO, E PRODUTOS INCLUINDO OS MESMOS A presente invenção refere-se a certas modalidades de exemplo desta invenção referem-se ao uso de grafeno como um revestimento condutor transparente (TCC). Em certas modalidades de exemplo, as películas finas de grafeno crescem em grandes áreas hetero-epitaxialmente, por exemplo, em uma película fina de catalisador, de um gás de hidrocarboneto (como, por exemplo, C₂H₂, ou similares). As películas finas de grafeno de certas modalidades de exemplo podem ser dopadas ou não dopadas. Em certas modalidades de exemplo, as películas finas de grafeno, uma vez formadas, podem ser tiradas de seus substratos de veículo e transferidas para os substratos receptores, por exemplo, para inclusão em um produto intermediário ou final. Grafeno crescido, levantado e transferido desta maneira pode exibir baixas resistências de lâmina (por exemplo, menos do que 150 ohm/quadrado e mais baixo quando dopadas) e altos valores de transmissão (por exemplo, pelo menos nos espectros visível e infra-vermelho).



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "GRANDE ÁREA DE DEPOSIÇÃO E DOPAGEM DE GRAFENO, E PRODUTOS INCLUINDO OS MESMOS".

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Certas modalidades exemplares desta invenção referem-se a películas finas compreendendo grafeno. Mais particularmente, certas modalidades exemplares desta invenção referem-se ao uso de grafeno como um revestimento condutor transparente (TCC). Em certas modalidades exemplares, películas finas de grafeno crescem em grandes áreas hetero-
10 epitaxialmente, por exemplo, em uma película fina de catalisador, de um gás de hidrocarboneto (como, por exemplo, C₂H₂, CH₄, ou similares). As películas finas de grafeno de certas modalidades exemplares podem ser dopadas ou não dopadas. Em certas modalidades exemplares, películas finas de grafeno, uma vez formadas, podem ser tiradas de seus substratos de veículo e
15 transferidas para receber substratos, por exemplo, para inclusão em um produto intermediário ou final.

ANTECEDENTES E SUMÁRIO DE MODALIDADES EXEMPLARES DA INVENÇÃO

Revestimentos de óxido de estanho de índio (ITO) e óxido de estanho de flúor dopado (FTO ou SnO:F) são largamente usados com eletrodos de janelas em dispositivos opto-eletrônicos. Esses óxidos condutores transparentes (TCOs) têm sido imensamente bem sucedidos em uma variedade de aplicações. Infelizmente, entretanto, o uso de ITO e FTO está se tornando cada vez mais problemático por diversas razões. Tais problemas incluem, por exemplo, o fato de que existe uma quantidade limitada do elemento índio disponível na Terra, a instabilidade dos TCOs na presença de um ácido ou base, sua susceptibilidade para difusão de íon das camadas condutoras de íon, sua transparência limitada perto da região de infravermelho (por exemplo, espectro rico em energia), alto vazamento de corrente de dispositivos FTO causado por defeitos de estrutura de FTO, etc. A natureza frágil de ITO e sua alta temperatura de deposição, podem também limitar suas aplicações. Além disso, asperezas de superfície em Sn₀₂:F podem

causar formação de centelha problemática.

Desta maneira, será evidente que existe uma necessidade na técnica de materiais de eletrodo macios e padronizáveis com boa estabilidade, alta transparência e excelente condutividade.

5 A pesquisa por novos materiais de eletrodo com boa estabilidade, alta transparência e excelente condutividade está em andamento. Um aspecto desta pesquisa envolve identificar alternativas viáveis para tais TCOs convencionais. A este respeito, o inventor da invenção do momento desenvolveu um revestimento condutor transparente viável (TCC) baseado
10 em carbono, especificamente grafeno.

O termo grafeno geralmente se refere a uma ou mais camadas atômicas de grafite, por exemplo, com uma única camada de grafeno ou SGL sendo capaz de se estender até n-camadas de grafite (por exemplo, em que n pode ter uma altura de 10). A recente descoberta e isolamento de grafeno (por grafite de clivagem cristalina) na Universidade de Manchester vem em uma ocasião em que a tendência em eletrônica é reduzir as dimensões dos elementos de circuito para a escala de nanômetro. A este respeito, grafeno tem inesperadamente levado a um novo mundo de propriedades opto-eletrônicas únicas, não encontradas nos materiais eletrônicos padrão. Isto emerge da relação de dispersão linear (E vs. k), que dá origem à veículos de carga em grafeno tendo uma massa de resposto zero e se comportando como partículas relativistas. Os elétrons deslocados, de comportamento tipo relativista, que se movem em torno dos átomos de carbono resultam de sua interação com o potencial periódico da rede em forma de favo de mel da grafeno dar origem a novas quasi-partículas que, em energias baixas ($E < 1.2$ eV) são descritas com exatidão pela equação (2+1)-dimensional Dirac com uma velocidade de luz eficaz $v_F \sim c/300 = 10^6$ ms⁻¹. Desta maneira, as técnicas bem estabelecidas de eletrodinâmica quantum (QED) (que tratam de fótons) podem ser colocadas para produzir no estudo de grafeno — com o aspecto vantajoso adicional sendo que tais efeitos são ampliados na grafeno por um fator de 300. Por exemplo, a constante de a-

coplamento universal a é quase 2 em grafeno comparada a 1/137 *in vacuum*. Ver K.S. Novoselov, "Electrical Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-69 (2004), cujos conteúdos estão por este meio incorporados ao presente.

5 A despeito de ser somente da espessura de um átomo (no mínimo), grafeno é quimicamente e termicamente estável (embora a grafeno pode ser de superfície oxidada a 300 graus C), desta maneira permitindo dispositivos baseados em grafeno serem fabricados com sucesso para suportar as condições ambientais. Chapas de grafeno de alta qualidade foram feitas primeiro de clivagem micro-mecânica de grafite a granel. A mesma técnica está sendo bem afinada para atualmente prover cristalitos de grafeno de alta qualidade de até 100 μm^2 de tamanho. Este tamanho é suficiente para a maioria dos propósitos de pesquisa em micro-eletrônica. Consequentemente, a maioria das técnicas desenvolvidas até agora, principalmente em universidades, têm focado mais na amostra microscópica, e preparação e caracterização de dispositivo em vez de *scaling up*.

Ao contrário da maioria das tendências de pesquisa atuais, para compreender o potencial todo de grafeno como um possível TCC, deposição de grandes áreas de material de alta qualidade nos substratos (por exemplo, substratos de vidro ou plástico) é essencial. Até agora, a maioria dos processos de produção de grafeno em larga escala conta com exfoliação de grafite de massa usando produtos químicos baseados em umidade e começam com grafite pirolítica altamente ordenada (HOPG) e exfoliação química. Como é conhecido, HOPG é uma forma altamente ordenada de grafite pirolítica com uma disseminação angular de eixos c de menos de 1 grau, e usualmente é produzido por recocimento de tensão a 3300 K. HOPG se comporta muito como um metal puro em que é geralmente refletivo e eletricamente condutor, embora frágil e escamoso. Grafeno, produzido desta maneira, é filtrada e depois aderida a uma superfície. Entretanto, existem inconvenientes em relação ao processo de esfoliação. Por exemplo, a grafeno esfoliado tende a dobrar e se tornar enrugada, existe como pequenas tiras e confia em um processo de colagem/sutura para deposição, falta controle inerente no

número de camadas de grafeno, etc. O material assim produzido é muitas vezes contaminado por intercalados e, como tal, tem baixo grau de propriedades eletrônicas.

Uma análise em profundidade do diagrama da fase de carbono 5 mostra condições de janela de processo apropriadas para produzir não somente grafite e diamante, mas também outras formas alotrópicas como, por exemplo, nano-tubos de carbono (CNT). A deposição catalítica de nanotubos é feita de uma fase de gás em temperaturas altas como 1000 graus C por uma variedade de grupos.

10 Em contraste com essas áreas de pesquisa convencional e técnicas convencionais, certas modalidades exemplares desta invenção referem-se a uma técnica que pode ser escalada para grafite mono-cristalina de crescimento hetero-epitaxialmente (n grande como cerca de 15) e converte-a para grafeno de um alto grau eletrônico (HEG) ($n <$ cerca de 3). Certas modalidades exemplares também se referem ao uso de grafeno HEG em películas de grafeno transparentes (em termos de ambos os espectros, visíveis e infravermelhos), ultra-finas condutoras, por exemplo, como uma alternativa para eletrodos de janelas de óxidos de metal ubiquitousamente empregados 15 para uma variedade de aplicações (incluindo, por exemplo, células solares de estado sólido). O crescimento, técnica de certas modalidades exemplares 20 é baseado em um processo de CVD heteroepitaxial dirigido cataliticamente que tem lugar a uma temperatura que é baixa o suficiente para ser favorável ao vidro. Por exemplo, os princípios termodinâmicos e também cinéticos permitem películas de grafeno HEG serem cristalizadas a partir da fase de 25 gás em uma camada de catalisador de semente a uma temperatura de menos do que cerca de 700 graus C.

Certas modalidades exemplares também usam hidrogênio atômico, que tem provado ser um radical poderoso para depurar a contaminação de carbonáceos amorfos em substratos e sendo capazes de fazer isso 30 em baixas temperaturas de processo. É também extremamente bom na remoção de óxidos e outras sobre-camadas tipicamente deixadas pelos procedimentos de corrosão.

Certas modalidades exemplares desta invenção se referem a um método de fazer uma película fina de grafeno dopada. Uma película fina de grafeno intermediário é criada hetero-epitaxialmente em uma película fina de catalisador, com a película fina de catalisador tendo uma estrutura de cristal de grânulos grande substancialmente de orientação única. A película fina de grafeno intermediário é dopada com dopantes do tipo n- ou tipo p- na preparação de película fina de grafeno dopada. A película fina de grafeno dopada tem uma resistência de chapa de menos de 150 ohms/quadrados.

Em certas modalidades exemplares, a dopagem da película fina de grafeno intermediário compreende expor a película fina de grafeno intermediário para um gás de dopagem compreendendo um material a ser usado como o dopante; excitar um plasma dentro de uma câmara contendo a película fina de grafeno intermediário e o gás de dopagem; e raio de íon de baixa energia implantando o dopante na película fina de grafeno intermediário usando o material no gás de dopagem.

Em certas modalidades exemplares, a dopagem de película fina de grafeno intermediário compreende prover um alvo recebendo substrato incluindo dopantes em estado sólido naquele lugar, como alvo recebendo substrato incluindo dopantes naquele lugar em virtude de um processo de fusão usado para fabricar o alvo recebendo substrato; e permitindo os dopantes em estado sólido, no alvo recebendo substrato, migrarem para dentro da película fina de grafeno intermediário através de difusão térmica.

Em certas modalidades exemplares, a dopagem da película fina de grafeno intermediário compreende prover um alvo recebendo substrato incluindo dopantes em estado sólido naquele lugar, com o alvo recebendo substrato incluindo dopantes naquele lugar em virtude da implantação de um raio de íon; e permitindo os dopantes em estado sólido no alvo recebendo substrato para migrar na película fina de grafeno intermediário por difusão térmica.

Em certas modalidades exemplares, a dopagem da película fina de grafeno intermediário compreende prover um alvo recebendo substrato tendo pelo menos um revestimento de película fina disposto no mesmo, com

o revestimento da película fina incluindo dopantes de estado sólido naquele lugar; e permitindo dopantes de estado sólido na pelo menos uma película fina formada no alvo recebendo substrato migrar para a película fina de grafeno intermediário por difusão térmica.

5 Em certas modalidades exemplares, a dopagem da película fina de grafeno intermediário compreende dopantes de estado sólido pré-implantados na película fina do catalisador; e permitindo os dopantes de estado sólido na película fina do catalisador migrarem para dentro da película fina de grafeno intermediário através de difusão térmica. A difusão térmica
10 pode ocorrer, por exemplo, durante a deposição da película fina de grafeno intermediário.

Certas modalidades exemplares desta invenção se referem a uma película fina de grafeno dopada criada hetero-epitaxialmente, diretamente ou indiretamente, em uma película fina de catalisador de metal tendo
15 uma estrutura de cristal de grão largo de orientação substancialmente única. A película fina de grafeno é de 1-10 camadas atômicas espessa. A película fina de grafeno dopada tem uma resistência de chapa de menos do que 150 ohms/quadrados.

A película fina de grafeno ($n \geq 2$) dopada pode, em certas modalidades exemplares, ser dopadas com qualquer um ou mais de nitrogênio, boro, fósforo, flúor, lítio e potássio. A película fina de grafeno dopada pode, em certas modalidades exemplares, ter uma resistência de chapa de 10-20 ohms/quadrados. As películas finas de grafeno dopadas de certas modalidades exemplares incluem dopantes tipo n- ou tipo p-.

25 As características, aspectos, vantagens, e modalidades exemplares descritas aqui no presente podem ser combinados para realizar ainda modalidades adicionais.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

30 Essas e outras características e vantagens podem ser melhor e mais completamente entendidas por referência à descrição detalhada a seguir das modalidades ilustrativas exemplares em conjunto com os desenhos, dos quais:

Figura 1 é um fluxograma de alto nível ilustrando as técnicas totais de certas modalidades do exemplo;

Figura 2 é uma vista esquemática do exemplo das técnicas de crescimento catalíticas de certas modalidades do exemplo, ilustrando a introdução do gás hidrocarboneto, o carbono dissolvendo e os resultados possíveis de extinção, de acordo com certas modalidades do exemplo;

Figura 3 é um fluxograma ilustrando uma primeira técnica do exemplo para dopagem do grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo;

Figura 4 é uma fluxograma ilustrando uma segunda técnica do exemplo para dopagem grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo;

Figura 5 é uma vista esquemática do exemplo ilustrando uma terceira técnica do exemplo para dopagem do grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo;

Figura 6 é gráfico de plotagem de temperatura versus tempo envolvido na dopagem do grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo;

Figura 7 é uma pilha de camada do exemplo útil na liberação do grafeno ou desligação de técnicas de certas modalidades do exemplo;

Figura 8 é uma vista esquemática do exemplo de um aparelho de laminação que pode ser usado para dispor o grafeno em um substrato de vidro e de acordo com certas modalidades do exemplo;

Figura 9 é uma vista esquemática cruzada de um reator adequado para depositar o grafeno de alto grau de eletrônica (HEG) de acordo com uma modalidade do exemplo;

Figura 10 é um fluxo de processo do exemplo que ilustra algum crescimento CVD catalítico do exemplo, levantamento, e técnicas de Transferência de certas modalidades do exemplo;

Figura 11 é uma imagem de uma amostra de grafeno produzida de acordo com certas modalidades do exemplo;

Figura 12 é uma vista esquemática cruzada de um dispositivo fo-

tovoltaico incorporando camadas com base em grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo;

Figura 13 é uma vista esquemática cruzada de uma tela de toque incorporando camadas com base em grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo; e

Figura 14 é um fluxograma ilustrando uma técnica do exemplo para formar dados/linha de barramento condutivo de acordo com certas modalidades do exemplo; e

Figura 15 é uma vista esquemática de uma técnica para formar dados/ linha de barramento condutivo de acordo com certas modalidades do exemplo.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES DO EXEMPLO DA INVENÇÃO

Certas modalidades desta invenção referem-se à técnica escavável para grafite monocristalino de crescimento heteroepitaxial (n tão grande quanto cerca de 15) e converter para grafeno de alto grau de eletrônica (HEG) ($n <$ cerca de 3). Certas modalidades do exemplo também referem-se ao uso de grafeno de HEG em filmes de grafeno transparentes (em termos de espectros visíveis e infravermelho), condutivos e ultrafino, por exemplo, como uma alternativa para os eletrodos de janela de óxidos de metal empregados mais ubiqüamente para uma variedade de aplicações (incluindo, por exemplo, células solares no estado sólido). A técnica de crescimento de certas modalidades do exemplo é baseada em um processo de CVD heteroepitaxial cataliticamente acionado que ocorre a uma temperatura que é baixa o suficiente para ser amigavelmente de vidro. Por exemplo, termodinâmica, bem como os princípios cinéticos, permite que os filmes de grafeno de HEG sejam cristalizados a partir da fase de gás em uma camada de catalisador de sementes (por exemplo, a uma temperatura menor que cerca de 600 graus C).

Figura 1 é um fluxograma de alto nível ilustrando as técnicas totais de certas modalidades do exemplo. Como mostrado na figura 1, as técnicas totais de certas modalidades do exemplo pode ser classificadas como

pertencentes a uma das quatro etapas básicas: cristalização de grafeno em um suporte posterior adequado (etapa S101), liberação de grafeno ou desligação a partir do suporte posterior (etapa S103), Transferência de grafeno para o substrato ou superfície alvo (etapa S105), e incorporação do substrato ou superfície alvo em um produto (etapa S107). Como explicado com mais detalhes abaixo, será apreciado que o produto referido na etapa S107 pode ser um produto intermediário ou um produto final.

Exemplo de Técnicas de Cristalização de Grafeno

As técnicas de cristalização de grafeno de certas modalidades do exemplo podem ser consideradas como envolvendo "craqueamento" de um gás hidrocarboneto e remontagem dos átomos de carbono em uma estrutura alveolar familiar por uma área ampla (por exemplo, uma área de cerca de 1 metro, ou mais ampla), por exemplo, alavancando o caminho catalítico da superfície. As técnicas de cristalização de grafeno de certas modalidades do exemplo ocorrem em alta temperatura e pressões moderadas. Detalhes ilustrativos desse processo do exemplo serão descritos com detalhes abaixo.

As técnicas de crescimento catalíticas de certas modalidades do exemplo estão, de alguma maneira, relacionadas às técnicas que foram usadas para cultivar o grafite em uma área heteroepitaxial. Um catalisador para cristalização de grafeno está disposto em um suporte posterior adequado. O suporte posterior pode ser qualquer material adequado capaz de suportar calor elevado (por exemplo, temperaturas até cerca de 1000 graus C) tais como, por exemplo, certos produtos de cerâmica ou vidro, materiais inclusive zircônio, materiais de nitreto de alumínio, wafers de silício, etc. Um filme fino está disposto, direta ou indiretamente, em um suporte posterior, desta forma garantindo que sua superfície seja substancialmente descontaminada antes do processo de cristalização. O inventor da presente invenção descobriu que a cristalização de grafeno é facilitada quando a camada do catalisador tem uma estrutura de cristal substancialmente de orientação única. Neste caso, pequenos grãos foram determinados para serem menos vantajosos, uma vez que sua estrutura mosaica será finalmente transferê-

ciaida para a camada de grafeno. Em todo caso, foi constatado que a orientação particular da estrutura de cristal era amplamente insignificante para a cristalização de grafeno, contanto que a camada do catalisador, pelo menos na parte substancial, tenha uma estrutura de cristal de orientação única. Na 5 verdade, foi constatado que a ausência comparativa dos (ou baixa) limites do grão no catalisador resulta na mesma orientação ou similar para o grafeno em crescimento, e provê para grafeno de alto grau de eletrônica (HEG).

A própria camada do catalisador pode ser disposta no suporte posterior por qualquer técnica adequada como, por exemplo, crepitação 10 (sputtering), deposição de vapor de combustão (CVD), pirólise de chama, etc. A própria camada do catalisador pode compreender qualquer metal adequado ou material inclusive metal. Por exemplo, a camada do catalisador pode compreender, por exemplo, metais tais como níquel, cobalto, ferro, permalloy (por exemplo, ligas de níquel ferro, geralmente compreendendo 15 cerca de 20% de ferro e 80% de níquel), ligas de níquel e crômio, cobre e combinações dos mesmos. É claro que outros metais podem ser usados em conexão com certas modalidades do exemplo. O inventor descobriu que camadas do catalisador de ou incluindo níquel são de vantagem particular para a cristalização de grafeno, que as ligas de níquel e crômio são ainda mais 20 vantajosas. Além disso, o inventor descobriu que a quantidade de crômio em camadas de níquel e crômio (às vezes também chamadas de camadas de nicrômio ou NiCr) pode ser otimizada de modo a promover a formação de cristais amplos. Em particular, 3 a 15% de Cr na camada de NiCr é preferível, 25 5 a 12% de Cr na camada de NiCr é mais preferível, e 7 a 10% de Cr na camada de NiCr é ainda mais preferível. Foi constatado que a presença de vanádio no filme fino de metal era vantajosa para promover o amplo crescimento do cristal. A camada do catalisador pode ser relativamente fina ou espessa. Por exemplo, o filme fino pode ser de 50 a 1000 nm de espessura, mais preferivelmente 75 a 750 nm de espessura, e anda mais preferivelmente 30 100 a 500 nm de espessura. Um "amplo crescimento do cristal" pode, em certos exemplos, incluir cristais tendo um comprimento ao lado do eixo principal da ordem de 10s de mícrons, e às vezes até mais largos.

Logo que o filme fino do catalisador é disposto no suporte posterior, um gás hidrocarboneto (por exemplo, gás C₂H₂, gás CH₄, etc.) é introduzido em uma câmara em que o suporte posterior com o filme fino do catalisador disposto nela é localizado. O gás hidrocarboneto pode ser introduzido

5 em uma pressão variando de cerca de 5 a 150 mTorr, mais preferivelmente 10 a 100 mTorr. Em geral, quanto mais alta a pressão, mais rápido o crescimento do grafeno. O suporte posterior e/ou a câmara como um todo é então aquecido(a) para dissolver ou "abrir a fenda" do gás hidrocarboneto. Por exemplo, o suporte posterior pode ser elevado a uma temperatura na faixa de

10 600 a 1200 graus C, mais preferivelmente 700 a 1000 graus C, e ainda mais preferivelmente 800 a 900 graus C. O aquecimento pode ser realizado por qualquer técnica adequada tal como, por exemplo, através de um aquecedor de infravermelho (IV) de ondas curtas. O aquecimento pode ocorrer em um ambiente compreendendo um gás tal como argônio, nitrogênio, uma mistura

15 de nitrogênio e hidrogênio, ou outro ambiente adequado. Em outras palavras, o aquecimento do gás hidrocarboneto pode ocorrer em um ambiente compreendendo outros gases em certas modalidades do exemplo. Em certas modalidades do exemplo, pode ser desejável usar um gás hidrocarboneto puro (por exemplo, com C₂H₂), enquanto pode ser desejável usar uma

20 mistura de gás hidrocarboneto e outro inerte ou outro gás (por exemplo, CH₄ misturado com Ar).

O grafeno irá crescer neste ou em outro ambiente adequado. Para parar o crescimento e ajudar a garantir que o grafeno seja produzido na superfície do catalisador (por exemplo, em oposição a estar incorporado

25 dentro do catalisador), certas modalidades do exemplo empregam um processo de extinção. A extinção pode ser realizada usando um gás inerte tal como, por exemplo, argônio, nitrogênio, combinações dos mesmos, etc. Para promover o crescimento do grafeno na superfície da camada do catalisador, a extinção deve ser realizada rapidamente. Mais particularmente, des-

30 cobriu-se que a extinção muito rápida ou muito lenta resulta em pobre ou nenhum crescimento de grafeno na superfície da camada do catalisador. Geralmente, foi descoberto que extinção de modo a reduzir a temperatura do

suporte posterior e/ou substrato de cerca de 900 graus C a 700 graus (ou menor) durante o curso de vários minutos promove bom crescimento de grafeno, por exemplo, através de quimissorção. Com relação a isso, a figura 2 é uma vista esquemática do exemplo das técnicas de crescimento catalíticas de certas modalidades do exemplo, ilustrando a introdução do gás hidrocarboneto, o carbono dissolvendo, e os possíveis resultados de extinção, de acordo com certas modalidades do exemplo.

O processo de crescimento do grafeno impõe a relação de espessura de filme estrita $t = n \times \text{SLG}$, onde n envolve alguns números discretos de etapas. Identificar muito rapidamente se o grafeno foi produzido e determinar o valor de n sobre a área do filme é grosseiramente equivalente como medir a qualidade e uniformidade do filme em uma única medição. Embora folhas de grafeno possam ser vistas através de força atômica e varredura de microscopia de elétron, essas técnicas são demoradas e também podem velar à contaminação do grafeno. Portanto, certas modalidades do exemplo empregam uma técnica de contraste de fase que aumenta a visibilidade do grafeno nas superfícies do catalisador pretendidas. Isso pode ser feito com uma vista para mapear qualquer variação em valor de n sobre a superfície de deposição no filme do catalisador metálico. A técnica baseia-se no fato de que o contraste do grafeno pode ser substancialmente aumentado através de revestimento de centrifugação de um material nele. Por exemplo, uma resistência curável de UV amplamente usada (por exemplo, PMMA) pode ser revestida por centrifugação, impressa na tela, revestida por roto-gravura, ou de outra forma disposta no grafeno/metal/suporte posterior, por exemplo, em uma espessura suficiente para fazer o filme visível e contínuo (por exemplo, por volta de 1 micrôn de espessura). Como explicado com mais detalhes abaixo, a inclusão de uma resistência de polímero também pode facilitar o processo de elevação do grafeno antes da sua Transferência para a superfície final. Isto é, além de prover uma indicação como quando a formação do grafeno foi finalizada, a resistência do polímero também pode prover um suporte para o grafeno altamente elástico quando a camada de metal é liberada ou de outra forma descolada do suporte posterior como ex-

plicado em detalhes abaixo.

No caso de uma camada crescer mais espessa (intencionalmente ou não), a camada pode ser cauterizada, por exemplo, usando átomos de hidrogênio (H^*). Esta técnica pode ser vantajosa em várias situações do exemplo. Por exemplo, onde crescimento ocorre muito rapidamente, inesperadamente, desigualmente, etc., H^* pode ser usado para corrigir tais problemas. Um outro exemplo, para garantir que grafeno suficiente seja produzido, garfite pode ser criado, grafeno pode ser depositado e o grafeno pode ser seletivamente cauterizado para o grafeno de HEG no nível n desejado, por exemplo, usando H^* . Ainda um outro exemplo, H^* pode ser usado para seletivamente cauterizar além do grafeno, por exemplo, para criar áreas condutivas e áreas não condutivas. Isso pode ser realizado aplicando-se uma máscara apropriada, desempenhando a cauterização, e então removendo a máscara, por exemplo.

Estudos teóricos de grafeno mostraram que a mobilidade dos carreadores pode ser mais alta que $200.000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Medições experimentais de grafeno de crescimento heteroepitaxial tratado com fase de gás mostraram resistividade tão baixa quanto $3 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, que é melhor do que aquela dos filmes finos de prata. Constatou-se que a resistência da folha de tais camadas de grafeno é cerca de 150 ohms/quadrado. Um fator que pode variar é o número de camadas de grafeno que são necessárias para dar a resistividade mais baixa e resistência da folha, e será apreciado que a espessura desejada do grafeno pode variar dependendo da aplicação alvo. Em geral, grafeno adequado para a maior parte das aplicações pode ser $n = 1$ a 15 grafenos, mais preferivelmente $n = 1$ a 10 grafenos, ainda mais preferivelmente $n = 1$ a 5 grafenos, e às vezes $n = 2$ a 3 grafenos. Constatou-se que uma camada de $n = 1$ grafeno resultou em uma gota de transmissão de cerca de 2,3 a 2,6%. Constatou-se que essa redução na transmissão é geralmente linear através de substancialmente todos os espectros, por exemplo, variando de ultravioleta (UV), até visível, e através de IV. Além disso, constatou-se que a perda na transmissão é substancialmente linear com cada incrementação sucessiva de n .

Exemplo de Técnicas de Dopagem

Embora uma resistência da folha de 150 ohms/quadrado possa ser adequada para certas aplicações do exemplo, será preciado que uma outra redução na resistência da folha possa ser desejável por diferentes aplicações do exemplo. Por exemplo, será apreciado que uma resistência da folha de 10-20 ohms/quadrado seja desejável para certas aplicações do exemplo. O inventor da presente invenção determinou que a resistência da folha pode ser diminuída através da dopagem do grafeno.

Com relação a isso, ser apenas uma camada atômica espessa, o grafeno exibe transporte balístico em escala de submícron e pode ser dopado facilmente — ou por tensões de porta ou adsorbatos moleculares ou intercalados no caso onde $n > 2$ — sem perda significativa de mobilidade. Foi determinado pelo inventor da present invenção que em grafeno, além da distinção doador/receptor, há, em geral, duas classes diferentes de dopantes, a saber, paramagnéticos e não magnéticos. Em contraste com semicondutores comuns, esse último tipo de impurezas age geralmente como dopantes fracos, enquanto as impurezas paramagnéticas causam forte dopagem: por causa da fuga de forma linear, densidade de estados simétricos de elétron completo (DOS) próximo do ponto de grafeno Dirac, estados de impureza localizados sem polarização de giro são presos ao centro da pseudolacuna. Assim, estados de impureza em grafeno distinguem fortemente das suas contrapartes em semicondutores usuais, onde a DOS nas bandas de valência e condução é muito diferente e níveis de impureza existem geralmente longe do meio da lacuna. Embora alguém possa não esperar um forte efeito de dopagem que requeira a existência de décimos de vários níveis de doador bem definida (ou receptor) de voltagem de elétron longe do nível Fermi, se a impureza tem um momento magnético local, seus níveis de energia partem mais ou menos simetricamente pela troca de Hund, da ordem de 1 eV, que provê uma situação favorável para efeitos fortes de impureza de dopagem na estrutura eletrônica de distemas bidimensionais com espectro tipo Dirac tal como aqueles presentes em grafeno. Essa linha de raciocínio pode ser usada para guiar a escolha de moléculas que foram tanto as moléculas

únicas paramagnéticas quando os sistemas de dímeros diamagnéticos para dopar o grafeno e aumentar sua condutividade a partir de 10^3 S/cm a 10^5 S/cm, e às vezes até mesmo 10^6 S/cm.

Exemplos de dopantes adequados para uso em conexão com certas modalidades do exemplo incluem nitrogênio, boro, fósforo, fluoretos, lítio, potássio, amônio, etc. Dopantes com base de enxofre (por exemplo, dióxido de enxofre) também podem ser usados em conexão com certas modalidades do exemplo. Por exemplo, sulfetos presentes em substratos de vidro podem causar infiltração fora do vidro e assim dopar a camada com base de grafeno. Vários exemplos de técnicas de dopagem de grafeno são estabelecidos com maior detalhe abaixo.

Figura 3 é um fluxograma ilustrando um primeiro exemplo de técnica para dopagem grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo. A figura 3 do exemplo da técnica essencialmente envolve feixe de íons implantando o material de dopagem no grafeno. Neste exemplo de técnica, grafeno é desenvolvido em um catalisador de metal (etapa S301), por exemplo, como descrito acima. O catalisador com o grafeno formado depois disso é exposto a um gás compreendendo um material a ser usado como o dopante (também às vezes referido como um gás dopante) (etapa S303). Um plasma é então excitado dentro de uma câmara contendo o catalisador com o grafeno formado depois disso e o gás dopante (S305). Um feixe de íons é então usado para implantar o dopante dentro do grafeno (S307). Exemplos de técnicas adequadas de feixe de íons para este tipo de dopagem são descritas em, por exemplo, Patente U.S. N°s 6.602.371; 6.808.606; e Re. 3.358, e Publicação U.S. N° 2008/0199702, cada qual é desta forma incorporado aqui por referência. A potência do feixe de íon pode ser cerca de 10 a 200 ev, mais preferivelmente 20 a 50 ev, ainda mais preferivelmente 20 a 40 ev.

Figura 4 é um fluxograma ilustrando um segundo exemplo de técnica para dopagem de grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo. A figura 4 do exemplo de técnica essencialmente envolve pré-implantar dopantes de estado sólido no substrato que recebe o alvo, e então causar a migração daqueles dopantes em estado sólido para dentro do gra-

feno quando o grafeno for aplicado ao substrato de recepção. Neste exemplo da técnica, grafeno é desenvolvido em um catalisador de metal (etapa S401), por exemplo, como descrito acima. O susbrato de recepção é pré-fabricado de modo a incluir os dopantes em estado sólido ali (etapa S403).

- 5 Por exemplo, os dopantes em estado sólido podem ser incluídos através da fusão naformulação no vidro. Cefca de 1 a 10% atômico, mais preferivelmente 1 a 5% atômico, e ainda mais preferivelmente 2 a 3% atômico, dopante pode ser incluído na massa fundida de vidro. O grafeno é aplicado ao substrato de recepção, por exemplo, usando um dos exemplos da técnica descriptos em detalhe abaixo (etapa S405). Então, os dopantes em estado sólido no substrato de recepção causam a migração para dentro do grafeno. O calor usado na deposição do grafeno irão causar a migração dos dopantes através da camada de grafeno que está sendo formada. Similarmente, filmes adicionalmente dopados podem ser incluídos no vidro e os dopantes dali 10 podem causar a migração através dessas camadas através de difusão térmica, por exemplo, criando uma camda de grafeno dopado ($n \geq 2$).
- 15

Um feixe de íon também pode ser usado para implanter os dopantes diretamente no vidro em certas modalidades do exemplo. A potência do feixe de íon pode ser cerca de 10 a 1000 ev, mais preferivelmente 20 a 20 500 ev, ainda mais preferivelmente 20 a 100 ev. Quando a camada intermediária é dopada e usada para prover impurezas para o grafeno, o feixe de íon pode operar a cerca de 10 a 200 ev, mais preferivelmente 20 a 50 ev, ainda mais preferivelmente 20 a 40 ev.

Figura 5 é uma vista esquemática do exemplo ilustrando um terceiro exemplo da técnica para dopagem de grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo. A figura 5 dos exemplos da técnica essencialmente envolve pré-implantação de dopantes em estado sólido 507 na camada do catalisador de metal 503, e então causar a migração desses dopantes em estado sólido 507 através da camada do catalisador 503 como o grafeno 30 está sendo formado, desta forma criando um grafeno dopado 509 na superfície da camada do catalisador 503. Mais particularmente, neste exemplo da técnica, a camada do catalisador 503 está disposta no suporte posterior 505.

A camada do catalisador 503 inclui dopantes em estado sólido 507 ali. Em outras palavras, o catalisador tem átomos de dopante em estado sólido dentro de sua massa (por exemplo, de cerca de 1 a 10%, mais preferivelmente cerca de 1 a 5%, e ainda mais preferivelmente cerca de 1 a 3%). Gás de hidrocarboneto 501 é introduzido proximo à camada do catalisador 503 formada, em uma temperatura alta. Os dopantes em estado sólido 507 na camada do catalisador 503 causam a migração através da superfície externa dpo mesmo, por exemplo, através desta alta temperatura, conforme a cristalização do grafeno ocorre. Constatou-se que a taxa na qual os dopantes chegam à superfície tem uma função da espessura e temperatura do catalisador. A cristalização é parada através da extinção e, por último, um grafeno dopado 509 é formado na superfície da camada do catalisador 503'. Seguindo a formação do grafeno doped 509, a camada do catalisador 503' agora tem poucos (ou nenhum) dopantes em estado sólido 507 localizados ali.

Uma vantagem deste exemplo de técnica refere-se ao potencial para controlar o crescimento de filme ultrafino através de variação judiciosamente da temperatura da superfície do metal, pressão parcial, e tempo de residência das espécieis do gás de deposição, bem como os radicais reativos usados em processo de taxa de extinção.

Será apreciado que esses exemplos de técnicas de dopagem podem ser usados sozinhos e/ou em várias combinações e subcombinações uns com os outros e/ou outras técnicas. Também sera apreciado que certas modalidades do exemplo podem incluir um material dopante único ou materiais dopantes múltiplos, por exemplo, usando um exemplo de técnica particular uma vez, uma técnica particular repetidamente, ou através de uma combinação de múltiplas técnicas uma ou mais vezes cada. Por exemplo, dopantes tipo *p* e tipo *n* são possíveis em certas modalidades do exemplo.

Figura 6 é um gráfico de temperatura de plotagem versus tempo envolvido na dopagem do grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo. Como indicado acima, o resfriamento pode ser estabelecido usando, por exemplo, um gás inerte. Em geral, e também como indicado acima, a alta temperatura pode ser cerca de 900 graus C em certas modalidades do

exemplo, e a baixa temperatura pode ser cerca de 700 graus C, e o resfriamento pode ocorrer por vários minutos. O mesmo perfil aquecimento/resfriamento como aquele mostrado na figura 6 pode ser usado, independentemente se o grafeno foi dopado.

5 Exemplo de Técnicas de Liberação/ Desligação e Transferência de Grafeno

Um vez desenvolvido heteroepitaxialmente o grafeno, ele pode ser liberado ou descolado a partir do catalisador de metal e/ou do suporte posterior, por exemplo, antes de ser colocado no substrato a ser incorporado no intermediario ou produto final. Vários procediemtnos podem ser implementados para suspender filmes epitaxiais a partir de seus susbtratos de crescimento de acordo com certas modalidades do exemplo. Figura 7 é um exemplo de pilha de camadas úteis nas técnicas de liberação ou desligação grafeno de certas modalidades do exemplo. Com referêncià à figura 7, em modalidades do exemplo, uma camada de liberação opcional 701 pode ser provio entre o suporte posterior 505 e a camada do catalisador 503. Esta camada de liberação 701 pode ser ou incluir, por exemplo, óxido de zinco (por exemplo, ZnO ou outra estequiometria adequada). Deposição pós-grafeno, o grafeno 509/ camada do catalisador de metal 503/pilha de cama-
da de liberação 701/ substrato revestido 505 podem receber uma camada de polímero 703 com sobretudo espesso (por exemplo, vários mícrons de es-
pessura), por exemplo, aplicada através de um revestimento de giro, dispen-
sado por um fluxo de menisco, etc., que pode ser curado. Como mencionado acima, esta camada de polímero 703 pode agir como uma estrutura ou su-
port para o grafeno 509 durante a elevação e/ou desligação, mantendo o filme de grafeno contínuo extremamente flexível, enquanto também reduz a probabilidade do filme de grafeno de enrolar, dobrar ou deformar.

Também como mencionado acima, PMMA pode ser usado como o polímero que permite que o grafeno se torne visível por contraste de fase e para suporte antes e/ou durante a elevação. Entretanto, uma ampla faixa de polímero cujas propriedades mecânicas e químicas podem ser combinadas àquelas do grafeno pode ser usada durante a fase de suporte, bem cmo a fase de Transferência de liberação em conexão com certas modalidades do

exemplo. O trabalho de elevação pode ser realizado em paralelo com o ramo principal de crescimento epitaxial, por exemplo, experimentando com filmes de grafeno que podem ser quimicamente esfoliados a partir de garfite.

A camada de liberação pode ser quimicamente induzida a desligar o grafeno/metal do substrato mãe uma vez disposta a camada de polímero nele. Por exemplo, no caso de uma camada de liberação de óxido de zinco, lavando em vinagre pode desencadear a liberação do grafeno. O uso de uma camada de liberação de óxido de zinco também é vantajoso, na medida em que o inventor da presente invenção descobriu que a camada do catalisador de metal também é removida a partir do grafeno com a camada de liberação. Acredita-se que isso é um resultado da texturização causada pela camada de liberação de óxido de zinco junto com suas interligações formadas com os grãos na camada do catalisador. Será apreciado que isso reduza (e às vezes até elimine) a necessidade de remover mais tarde a camada do catalisador.

Certas técnicas de elevação/ desligação ou Transferência essencialmente referem-se ao substrato original como um substrato de crescimento epitaxial reutilizável. De tal modo, uma gravação seletiva para minar e dissolver o filme fino de catalisador metálico para longe do grafeno epitaxialmente crescido (com polímero no topo) pode ser desejável em tais modalidades do exemplo. Assim, a camada do catalisador pode ser gravada, independentemente se a camada de liberação é usada em certas modalidades do exemplo. Corrosivos adequados incluem, por exemplo, ácidos tais como ácido clorídrico, ácido fosfórico, etc.

A superfície do substrato de vidro do recipiente final pode ser preparada de modo a receber a camada de grafeno. Por exemplo, um filme de Langmuir Blodgett (por exemplo, de um ácido de Langmuir-Blodgett) pode ser aplicado ao substrato de vidro. O substrato do recipiente final alternativamente ou adicionalmente pode ser revestido com uma camada garfenofílica macia tal como, por exemplo, um polímero à base de silicone, etc., fazendo este último receptivo ao grafeno. Isso pode ajudar a garantir ligação eletrostática, assim preferencialmente permitindo a Transferência do grafeno

durante a transferênciaênia. O substrato alvo pode adicionalmente ou alternativamente ser exposto à radiação UV, por exemplo, para aumentar a energia da superfície do substrato alvo e assim fazê-lo mais receptivo ao grafeno.

5 O grafeno pode ser aplicado ao substrato através de estampagem comum e/ou laminação em certas modalidades do exemplo. Tais processos permitem que o grafeno previamente crescido e quimioabsorvido no carreador de metal seja transferênciado para um recipiente de vidro por pressão de contato. Como um exemplo, o grafeno pode ser aplicado ao substrato através de um ou mais rolos de laminação, por exemplo, como mostrado na figura 8. A este respeito, a figura 8 mostra rolos superiores e inferiores 803a e 803b, que irão aplicar pressão e causar a laminação do grafeno 509 e camada de polímero 703 no substrato alvo 801. Como citado acima, o substrato alvo 801 tem uma camada de silício, inclusive, ou outra grafenofílica disposta ali para facilitar a laminação. Será apreciado que a camada do polímero 703 será aplicada como a camada mais externa e que o grafeno 509 estará mais perto (ou até diretamente) do substrato alvo 801. Em certas modalidades do exemplo, uma ou mais camadas podem ser providas no substrato antes da aplicação do grafeno.

20 Logo que o grafeno é disposto no substrato alvo, a camada de polímero pode ser removida. Em certas modalidades do exemplo, o polímero pode ser dissolvido usando um solvente apropriado. Quando o material fotossensível tal como PMMA é usado, ele pode ser removido através de exposição de luz UV. É claro que outras técnicas de remoção também são possíveis.

25 Será apreciado que o filme fino de catalisador pode ser gravado após o grafeno ter sido aplicado ao substrato alvo em certas modalidades do exemplo, por exemplo, usando um dos exemplos de corrosivos descritos acima. A escolha de corrosivo também pode ser baseada na presença ou ausência de quaisquer camadas subjacentes do grafeno.

30 Certas modalidades do exemplo mais diretamente eletroquimicamente anodizam o filme fino de catalisador de merl abaixo do grafeno. Em

tais modalidades do exemplo, o próprio grafeno pode agir como o catodo, como o metal abaixo é anodizado em um óxido transparente quando ainda é ligado ao substrato original. Tais modalidades do exemplo podem ser usadas para ignorar o uso do sobretudo de polímero realizando essencialmente

5 a elevação e processos de Transferência em uma etapa. Entretanto, anodização por meios eletroquímicos podem afetar as propriedades eletrônicas do grafeno e assim podem necessitar ser compensados. Em certas modalidades do exemplo, a camada do catalisador abaixo do grafeno pode ser oxida-
 10 da em outras formas para fazê-la transparente. Por exemplo, um óxido con-
 dutivo pode ser usado para "ligar" a camada com base em grafeno em um substrato, semicondutor, ou outra camada. A esse respeito, cobalto, cromo cobalto, níquel cromo cobalto, e/ou similares podem ser ozidados. Em certas modalidades do exemplo, isso também pode reduzir a necessidade de elevação do grafeno, tornando mais fácil a Transferência, manipulação e outro
 15 manuseio do grafeno.

O grafeno também pode ser captado usando um adesivo ou material tipo fita em certas modalidades do exemplo. O adesivo pode ser posicionado no substrato alvo. O grafeno pode ser transferênciado ao substrato alvo, por exemplo, seguindo a aplicação da pressão, aderindo mais forte-
 20 mente ao substrato do que a fita, etc.

Exemplo do Projeto do Reator

Reatores de chuveiro tipicamente empregam uma superfície placa porosa ou perfurada para distribuir gases reagentes mais ou menos uniformemente por uma segunda superfície aquecida plana paralela. Tal configuração pode ser usada para crescer o grafeno usando o exemplo de técnicas heteroepitaxiais descritas aqui. Reatores de chuveiro também são vantajosos para o processamento de vidro ultramacio quadrado e largo ou substrato cerâmico. Uma esquemático básico de um reator de chuveiro é a figura 9, com o projeto pelo sento aumentado. Em outras palavras, a figura 9 é
 25 uma vista esquemática cruzada de um reator reator adequado para depositar grafeno de alto grau de eletrônica (HEG) de acordo com uma modalidade do exemplo. O reator inclui uma porção do corpo 901 com várias entradas e

saídas. Mais particularmente, uma entrada de gás 903 é provida no topo e próximo do centro horizontal da porção do corpo 901 reator. A entrada do gás 903 pode receber gás de uma ou mais fontes e assim podem prover vários gases incluindo, por exemplo, o gás hidrocarboneto, o(s) gás(es) usa-
5 do(s) para formar o ambiente durante o crescimento heteroepitaxial, o(s) gás(es) de extinção, etc. O fluxo e o fluxo do gás serão descritos com maior detalhe abaixo, por exemplo, com referência ao projeto plenum do chuveiro 907. Uma pluralidade de portas de exaustão 905 pode ser provida no fundo da porção do corpo 901 do reator. Na modalidade do exemplo da figura 9,
10 duas portas de exaustão 905 são providas próximo aos extremos da porão do corpo 901 do reator, por exemplo, de modo a extraír o gás provido pela entrada do gás 903 que geralmente irá fluir através da substancialmente totalidade da porção do corpo 901. Será apreciado que mais ou menos portas de exaustão 905 podem ser providas em certas modalidades do exemplo
15 (por exemplo, outras portas de exaustão 905 podem ser providas no centro horizontal próximo da porta do corpo 901 do reator, no topo ou laterais da porção do corpo 901 do reator, etc.).

O substrato do suporte posterior 909 pode ser limpo e ter o filme fino do catalisador disposto nele (por exemplo, por deposição de vapor físico ou PVD, crepitação, CVD, pirólise de chama ou similares) antes da entrada no reator por um mecanismo de bloqueio de carga em certas modalidades do exemplo. Em termos de projeto susceptor, a superfície do substrato do suporte posterior 909 pode ser rapidamente aquecida (por exemplo, usando um aquecedor RTA, um aquecedor de IV de ondas curtas, ou outro aquecedor adequado que é capaz de aquecer por indução do substrato e/ou camadas dele sem necessariamente também aquecer a câmara inteira) para um nível de temperatura controlável e uniformemente que permite (i) o filme de metal para cristalizar e ativar, e (ii) a deposição preferencial de grafeno de espessura substancialmente uniforme e controlável a partir de um precursor de fase de gás em sua superfície. O aquecedor pode ser controlável de modo a considerar a taxa de deposição de parâmetro /(temperatura * espessura) da razão do catalisador. O substrato do suporte posterior 909 pode mo-

ver através do reator na direção R ou pode sentar-se estacionário sob o chuveiro 907. O chuveiro 907 pode ser resfriado, por exemplo, usando um fluido de resfriamento ou gás introduzido por uma ou mais entradas/ saídas de refrigerante 913. Em breve, e como mostrado na ampliação da figura 9, o projeto plenum pode incluir uma pluralidade de aberturas no fundo do chuveiro 907, com cada abertura sendo apenas alguns milímetros de largura.

Mudando a fenda do teto Hc, or a altura entre a superfície do fundo do chuveiro 907 e a superfície do topo sobre a qual o substrato do suporte posterior 909 se move, pode ter vários efeitos. Por exemplo, o volume da câmara e assim o proporção superfície-volume pode ser modificado, desta forma afetando o tempo de residência do gás, tempo de consumo e velocidades radiais. Constatou-se que as mudanças no tempo de residência fortemente influenciam a extensão das reações da fase de gás. Uma configuração do chuveiro operado como mostrado na figura 9 (com uma superfície quente abaixo da superfície resfriada) tem o potencial para transmissão natural de variedade Benard se operado em pressões altas (por exemplo, em centenas de Torr), e tal tendência é fortemente influenciada pela altura através do número de Rayleigh (um número sem dimensão associado com o fluxo de flutuabilidade acionado, também conhecido como transmissão livre ou transmissão natural; quanto ele excede um valor crítico para o fluido, Transferência de calor é primariamente na forma de transmissão). Portanto, a fenda no teto Hc pode ser variada através de simples mudanças no equipamento, provendo montagem ajustável do eletrodo de substrato, etc., de modo a afetar o crescimento heteroepitaxial do grafeno.

A modalidade do exemplo da figura 9 não necessariamente tem a intenção de operar um plasma dentro do reator. Isso é porque o mecanismo de crescimento do filme cristalino é através da heteroepitaxia através da sorção de superfície (geralmente ocorrendo apenas no catalisador). Constatou-se que o crescimento da fase de plasma dá origem à maioria dos filmes amorfos e também permite a formação de macropartícula ou formação de poeira que pode reduzir muito a qualidade do filme e resultar em furos que seriam prejudiciais para um filme de camada atômica uma para dez. Em vez

disso, certas modalidades do exemplo podem envolver em fazer grafite (por exemplo, garfite monocristalino), gravá-lo no grafano (por exemplo, de um certo valor n) e transformar o grafane em grafeno (por exemplo, em grafeno de HEG). É claro, uma técnica de ponto final *in situ* pode ser implementada como um parâmetro de regeneração.

Em certas modalidades do exemplo, uma fonte de feixe de íon pode ser localizadas em linha mas na parte externa do reator da figura 9, por exemplo, para desempenhar a dopagem de acordo com os exemplos da técnicas descritas acima. Entretanto, em certas modalidades do exemplo, uma fonte de feixe de íon pode ser localizadas dentro da porção do corpo de um reator.

Exemplo do Fluxo de Processo

Figura 10 é um exemplo do fluxo de processo que ilustra certos exemplos de crescimento de CVD catalíticas, elevação de técnicas de transferência de certas modalidades do exemplo. O processo do exemplo mostrado na figura 10 começa conforme o vidro do suporte posterior é inspecionado, por exemplo, usando um método de inspeção de vidro convencional (etapa S1002) e lavado (etapa S1004). O vidro do suporte posterior pode então ser limpo usando limpeza de feixe de íon, calcinação de plasma, ou similares (etapa S 1006). O catalisador (por exemplo, um catalisador de metal) é disposto no suporte posterior, por exemplo, usando PVD (etapa S1008). Nota-se que o processo de limpeza da etapa S1006 pode ser estabelecida dentro do revestidor de grafeno /reator em certas modalidades do exemplo desta invenção. Em outras palavras, o vidro do suporte posterior com ou sem o filme fino do catalisador de metal formado nele pode ser carregado dentro do revestidor de grafeno /reator antes da etapa S1006 em certas modalidades do exemplo, por exemplo, dependendo se a camada do catalisador de metal for depositada dentro ou antes do revestidor /reator. A deposição catalítica de um grafeno com camada n pode então ocorrer (etapa S1010). O grafeno pode ser gravado pela introdução dos átomos de hidrogênio (H^*) em certas modalidades do exemplo, e o grafeno opcionalmente pode ser dopado, por exemplo, dependendo da aplicação alvo (etapa

S1012). O fim da formação de grafeno é detectado, por exemplo, pela determinação se garfeno suficiente foi depositado e/ou se a gravação de H* foi suficiente (etapa S1014). Para interromper a formação de grafeno, um rápido processo de extinção é usado, e o vidro do suporte posterior com o grafeno

5 formado ali tiram o reator/revestidor (etapa S 1016). Inspeção visual opcionalmente pode ser realizada neste ponto.

Seguindo a formação de grafeno, um polímero útil na transferência do grafeno pode ser disposto no grafeno, por exemplo, por rotação, lâmina, ou outra técnica de revestimento (etapa S1018). Esse produto opcionalmente pode ser inspecionado, por exemplo, para determinar se a mudança de cor requerida ocorre. Se ocorre, o polímero pode ser curado (por exemplo, usando calor, radiação UV, etc.) (etapa S 1020), e então inspecionado novamente. O catalisador de metal pode ser subgravado ou de outra forma liberado (etapa S 1022), por exemplo, para preparar o grafeno para elevação

10 (etapa S1024),

Logo que a elevação é alcançada, o polímero e o grafeno opcionalmente podem ser inspecionados e então lavados, por exemplo, para remover quaisquer subcorrosivos remanescentes e/ou polímero não curado (etapa S1026). Outro processo de inspeção opcional pode ser realizado neste ponto. Um tensoativo pode ser aplicado (etapa S1028), pinos são colocados pelo menos dentro do polímero (etapa S1030), e a membrana é sacudida (etapa S 1032), por exemplo, com o auxílio desses pinos. O processo de elevação está agora completo, e o grafeno está agora pronto para ser transferido para o substrato recipiente.

25 O substrato recipiente é preparado (etapa S1034), por exemplo, em uma sala clara. A superfície do substrato recipiente pode ser funcionalizada, por exemplo, pela exposição dele a uma luz UV para aumentar sua energia na superfície, para aplicar revestimentos grafenofílicos a ela, etc. (etapa S 1036). A membrana do grafeno / polímero pode então ser transferida

30 para o substrato hospedeiro (etapa S 1038).

Logo que a transferência está completa, o substrato de recepção com o grafeno e polímero anexados a ele podem ser alimentados em um

módulo para remover o polímero (etapa S 1040). Isso pode ser feito através da exposição do polímero à luz UV, calor, químicos, etc. O substrato com o grafeno e, pelo menos, o polímero parcialmente dissolvido pode então ser lavado (etapa S 1042), com qualquer excesso de água ou outros materiais evaporados e secados (etapa S 1044). Esse processo de remoção do polímero pode ser repetido, conforme necessário.

Seguindo a remoção do polímero, a resistência da folha do grafeno no substrato pode ser medida (etapa S 1046), por exemplo, usando uma sonda padrão de quatro pontos. Transmissão ótica (por exemplo, Tvis, etc.) também pode ser medida (etapa S 1048). Na hipótese de que o intermediário ou produtos finais recebam padrões de qualidade, eles podem ser embalados. (etapa S 1050).

Usando essas técnicas, amostra de filmes foram preparadas. As amostras de filmes exibiram alta condutividade de 15500 S/cm e transparéncia de mais de 80% sobre o comprimento de onda de 500 a 3000 nm. Além disso, os filmes mostraram boa estabilidade química e térmica. A figura 11 é uma imagem de uma amostra de grafeno produzida de acordo com certas modalidades do exemplo. A imagem da figura 11 destaca a elevação do grafeno heteroepitaxialmente crescido a partir de um filme fino de permalloy.

20 Exemplo de Aplicações Inclusivas de Grafeno

Como mencionado acima, camadas á base de grafeno podem ser usadas em uma ampla variedade de aplicações e/ou dispositivos eletrônicos. Em tais aplicações de exemplo e/ou dispositivos eletrônicos, ITO e/ou outras camadas condutivas podem simplesmente ser substituídas por camadas à base de grafeno. Dispositivos de fabricação com grafeno irão tipicamente envolver fabricação de contatos com metais, semicondutores degenerados como ITO, semicondutores de célula solar tais como a-Si e CdTe dentre outros, e/ou similares.

Apesar de ter uma fenda de banda zero e uma densidade de estados de desaparecimento (DOS) nos pontos K na zona Brillouin, grafeno de posição livre exibe comportamento metálico. Entretanto, absorção em substrato metálico, de semicondução ou insulação pode alterar suas proprieda-

des eletrônicas. Para compensar por isso, adicionalmente, ou de forma alternativa, em aplicações de exemplo e/ou dispositivos eletrônicos, a camada à base de grafeno pode ser dopada de acordo com quaisquer camadas semicondutoras adjacente a isso. Isto é, em certas certas modalidades do exemplo, se uma camada à base de grafeno é adjacente a uma camada semicondutora tipo n , a camada à base de grafeno pode ser dopada com um dopante tipo n . Igualmente, em certas modalidades do exemplo, se uma camada à base de grafeno é adjacente a uma camada semicondutora tipo p , a camada à base de grafeno pode ser dopada com um dopante tipo p . É claro, a mudança no nível Fermi em grafeno com relação aos pontos cônicos pode ser modelada, por exemplo, usando teoria funcional de densidade (DFT). Cálculos de fenda de banda mostram que interfaces de metal/grafeno podem ser classificadas em duas classes amplas, a saber, quimioabsorção e fisisorção. No último caso, um deslocamento para cima (descendente) significa que elétron (furos) são doados pelo metal ao grafeno. Assim, é possível predizer qual metal ou TCO para uso como contatos ao grafeno dependendo da aplicação.

Um primeiro dispositivo eletrônico do exemplo que pode fazer uso de uma ou mais camadas à base de grafeno é um dispositivo fotovoltaico solar. Tais dispositivos do exemplo podem incluir eletrodos de frontais ou eletrodos traseiros. Em tais dispositivos, as camadas à base de grafeno podem simplesmente substituir o ITO tipicamente usado aqui. Dispositivos fotovoltaico são descritos em, por exemplo, Patentes U.S. Nºs 6.784.361, 6.288.325, 6.613.603 e 6.123.824; Publicação U.S. Nº 2008/0169021; 2009/0032098; 2008/0308147; e 2009/0020157; e Pedido de Patente Nºs Seriaos 12/285.374, 12/285.890, e 12/457.006, as descrições dos quais são desta forma incorporadas aqui por referência.

Alternativamente, ou em adição, camadas dopadas à base de grafeno podem ser incluídas aqui de modo a combinar com as camadas semicondutoras adjacentes. Por exemplo, a figura 12 é uma vista esquemática cruzada de um dispositivo fotovoltaico solar incorporando camadas à base de grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo. Na modalidade

do exemplo da figura 12, é provido um substrato de vidro 1202. Por exemplo e sem limitação, o substrato de vidro 1202 pode ser de qualquer um dos vidos descritos em qualquer um dos Pedidos de Patente U.S. N°s Seriais 11/049.292 e/ou 11/122.218, as descrições dos quais estão desta forma in-

5 corporados aqui por referência. O substrato de vidro opcionalmente pode ser nanotexturizado, por exemplo, para aumentar a eficiência da célula solar. Um revestimento antirreflexo (AR) 1204 pode ser provido em uma superfície exterior do substrato de vidro 1202, por exemplo, para aumentar a transmissão. O revestimento antirreflexo 1204 pode ser um revestimento antirreflexo 10 de camada única (SLAR) (por exemplo, um revestimento antirreflexo de óxido de silício) ou um revestimento antireflexo de múltiplas camadas (MLAR). Tais revestimentos AR podem ser providos usando qualquer técnica adequada.

Uma ou mais camadas de absorção 1206 podem ser providas 15 no substrato de vidro 1202 oposto ao revestimento AR 1204, por exemplo, no caso de um dispositivo de eletrodo posterior tal como aquele mostrado na modalidade do exemplo da figura 12. As camadas de absorção 1206 podem ser imprensadas entre os primeiro e segundo semicondutores. Na modalidade do exemplo da figura 12, camadas de absorção 1206 são imprensadas 20 entre a camada semicondutora tipo *n* 1208 (perto do substrato de vidro 1202) e semicondutor tipo *p* 1210 (mais distante do substrato de vidro 1202). Um contato posterior 1212 (por exemplo, de alumínio ou outro material adequado) também pode ser provido. Em vez de fornecer ITO ou outro(s) material(is) condutivo(s) entre o semicondutor 1208 e o substrato de vidro 1202 25 e/ou entre o semicondutor 1210 e o contato posterior 1212, primeira e segunda camadas à base de grafeno 1214 e 1216 podem ser providas. As camadas à base de grafeno 1214 e 1216 podem ser dopadas de modo a combinar as camadas semicondutoras adjacentes 1208 e 1210, respectivamente. Assim, na modalidade do exemplo da figura 12, camada à base de grafeno 30 no 1214 pode ser dopada com dopantes tipo *n* e camada à base de grafeno 1216 pode ser dopada com dopantes tipo *p*.

Porque é difícil texturar diretamente o grafeno, uma camada op-

cional 1218 pode ser provida entre o substrato de vidro 1202 e a primeira camada à base de grafeno 1214. Entretanto, porque o grafeno é muito flexível, ele irá geralmente conformar com a superfície na qual está colocado. Consequentemente, é possível texturizar a camada opcional 1218 de modo 5 que a textura daquela camada pode ser "transferida" ou de outra forma refletida na camada à base de grafeno geralmente conforme 1214. Em respeito a isso, a camada texturizada opcional 1218 pode compreender óxido de estanho dopado com zinco (ZTO). Nota-se que um ou ambos semicondutores 10 1208 e 1210 podem ser substituídos com materiais condutivos poliméricos em certas modalidades do exemplo.

Porque o grafeno é essencialmente transparente nas proximidades ou meio das faixas de IR implica que a maior penetração da radiação do comprimento de ondas longo pode penetrar e gerar carreadores fundo na camada i de ambas as células solares de junção únicas e tandem. Isso implica que a necessidade de texturizar contatos posteriores podem não ser necessários com camadas à base de grafeno, uma vez que a eficiência já 15 será aumentada por tantos vários pontos de porcentagem.

Impresão de tela, evaporação e tecnologias e sinterização e tratamento de CdC12 em altas temperaturas são atualmente usados em heterojunções de célula solar CdS/CdTe. Essas células têm elevados fatores de preenchimento ($FF > 0.8$). Entretanto, resistência de série R_s é um artefato de limitação de eficiência. Em R_s , há uma parte distribuída da resistência da folha da camada CdS e um componente discreto associado com o CdTe e grafite com base no contato no topo dele. O uso de uma ou mais camadas à 20 25 base de grafeno pode ajudar a reduzir ambas as contribuições para R_s , enquanto preserva boas propriedades de heterojunção. Incluindo grafeno em tal estrutura solar para ambos os arranjos de contato frontal e posterior, um aumento substancial de eficiência pode ser alcançado.

Será apreciado que certas modalidades do exemplo podem envolver células solar de junção única, enquanto certas modalidades do exemplo podem envolver células solares tandem. Certas modalidades do exemplo 30 podem ser CdS, CdTe, CIS/ CIGS, a- Si, e/ou outros tipos de células sola-

res.

Outra modalidade de exemplo que pode incorporar uma ou mais camadas à base de grafeno é um display de painel de toque. Por exemplo, o display do painel de toque pode ser um display de painel de toque

5 capacitivo ou resistivo incluindo ITO ou outras camadas condutivas. Veja, por exemplo, Patentes U.S. nºs 7,436,393; 7,372,510; 7,215,331; 6,204,897; 6,177,918; e 5,650,597, e Pedido de Patente nº serial 12/292,406, as descrições das quais são desta forma incorporadas aqui por referência. O ITO e/ou outras camadas condutivas podem ser substituídas de modo que os

10 painéis de toque possam ser substituídos com camadas à base de grafeno.

Por exemplo, a figura 13 é uma vista esquemática cruzada de um tela de toque incorporando camadas à base de grafeno de acordo com certas modalidades do exemplo. Figura 13 inclui uma display subjacente 1302, que pode, em certas modalidades do exemplo, ser um LCD, plasma, ou outro

15 display de painel plano. Um adesivo oticamente limpo 1304 juntam o display 1302 a uma folha de vidro fina 1306. Uma folha de PET deformável 1308 é provida como a camada mais superior na modalidade do exemplo da figura 13. A folha de PET 1308 é colocada a parte da superfície superior do substrato fino de vidro 1306 por meio de uma pluralidade de espaçadores de

20 pilar 1310 e vedações da borda 1312. Primeira e segunda camadas à base de grafeno 1314 e 1316 podem ser providas na superfície da folha de PET 1308 perto do display 1302 do substrato fino de vidro 1306 na superfície com a face voltada para a folha de PET 1308, respectivamente. Uma ou ambas

25 as camadas à base de grafeno 1314 e 1316 podem ser modeladas, por exemplo, através do feixe de íon e/ou gravação a laser. Nota-se que a camada à base de grafeno na folha de PET pode ser transferida a partir da sua localização de crescimento do produto intermediário usando a própria folha de PET. Em outras palavras, a folha de PET pode ser usada em vez de um fotorresistor ou outro material quando elevando o grafeno e/ou movendo-o.

30 Uma resistência da folha de menos de cerca de 500 ohms/quadrado para as camadas à base de grafeno é aceitável em modalidades similares àquelas mostrados na figura 13, uma resistência da folha de

menos que cerca de 300 ohms/quadrado é vantajosa para as camadas à base de grafeno.

- Será apreciado que o ITO tipicamente encontrado no display 1302 pode ser substituído com uma ou mais camadas à base de grafeno.
- 5 Por exemplo, quando o display 1302 é um display de LCD, camadas à base de grafeno podem ser providas como um eletrodo comum no substrato de filtro colorido e/ou como eletrodos padronizados no assim chamado substrato de TFT. É claro, camadas à base de grafeno, dopadas ou não dopadas, também podem ser usadas em conexão com o projeto e fabricação dos
 - 10 TFTs individuais. Arranjos similares também podem ser providos em conexão com plasma e/ou outros displays de painel plano.

Camadas à base de grafeno também podem ser usadas para criar dados/ linhas de barramento condutivos, barramento de dados, antenas e/ou similares. Tais estruturas podem ser formadas em/aplicadas ao substrato de vidros, wafers de silício, etc. Figura 14 é um fluxograma ilustrando uma técnica de exemplo para formar dados/ linha de barramento condutivo de acordo com certas modalidades do exemplo. Na etapa S 1401, uma camada à base de grafeno é formada em um substrato apropriado. Em uma etapa opcional, etapa S1403, uma camada protetora pode ser provida sobre a camada à base de grafeno. Na etapa S 1405, a camada à base de grafeno é seletivamente removida ou padronizada. Essa remoção ou padronização pode ser estabelecida pela gravação a laser, em tais casos, a necessidade para uma camada protetora pode ser reduzida, contanto que a resolução do laser seja fina o suficiente. Alternativamente ou em adição, gravação pode ser realizada através da exposição a um feixe de íon/tratamento de plasma. Também, como explicado acima, H* pode ser usado, por exemplo, em conexão com um filamento quente. Quando um feixe de íon/ tratamento de plasma é usado para gravação, a camada protegente pode ser desejável. Por exemplo, um material fotoresistente pode ser usado para proteger as áreas de interesse do grafeno. Tal fotorresistente pode ser aplicado, por exemplo, por revestimento de giro ou similar na etapa S 1403. Em tais casos, em outra etapa opcional, S 1407, a camada protetora opcional é removida. Exposição

à radiação UV pode ser usada com fotorresistentes apropriados, por exemplo.

Em uma ou mais etapas não mostradas, o padrão à base de grafeno condutivo pode ser transferido para um intermediário ou produto final, se já não foi formado ainda, por exemplo, usando qualquer técnica apropriada (tal como,

5 por exemplo, aquelas descritas acima).

Embora certas modalidades do exemplo tenham sido descritas como gravando ou removendo camadas à base de grafeno, certas modalidades do exemplo podem simplesmente mudar a condutividade da camada à base de grafeno. Em tais casos, algum ou todo o grafeno pode não ser removido. Entretanto, porque a condutividade foi sutilmente alterada, apenas 10 as áreas apropriadamente padronizadas podem ser condutivas.

A figura 15 é uma vista esquemática de uma técnica para formação de dados/ liha de barramento condutivos de acordo com certas modalidades do exemplo. Como mostrado na figura 15, a condutividade do grafeno

15 é seletivamente mudada em virtude de exposição a um feixe de íon. Um fotorresistente é aplicado em um padrão adequado, por exemplo, de modo a proteger as porções desejadas da camada à base de grafeno, enquanto as outras porções da camada à base de grafeno permanece exposta ao feixe de íon/ plasma.

20 Dados de mobilidade são mostrados na tabela abaixo após várias amostras terem sido depositadas e gravadas.

Amostras gravadas	Passos	Espessura	Rho (Ωcm)	Condutividade ($1/\Omega\text{cm}$)	Mobilidade μ (cm^2/Vs)
A	25	8	1,03E-04	970000	120,000
B	20	6	5,24E-03	1010000	143000
C	10	6	5,94E-02	1600000	150000
D	5	6	1,48E-02	1500000	160000

Será apreciado que padronização do grafeno nesta e/ou outras formas pode ser vantajosa por várias razões. Por exemplo, a camada será amplamente transparente. Assim, é possível prover antenas "sem emendas"

25 onde o padrão não pode ser visto. Um resultado similar pode ser provido em conexão com as barras do barramento que podem ser incorporados nas janelas no veículo (por exemplo, para descongelamento, uso da antena,

ligação dos componentes, etc.), painel plano (por exemplo, LCD, plasma, e/ou outro) dispositivos display, claraboias, refrigerador/portas do freezer /janelas, etc. Isso também pode vantajosamente reduzir a necessidade por firtas negras em tais produtos. Adicionalmente, camadas à base de grafeno 5 podem ser usadas no lugar de ITO em dispositivos eletrocrônicos.

Embora certas aplicações/ dispositivos do exemplo tenham sido descritos aqui, como mostrado acima, é possível o uso de camadas condutivas à base de grafeno o lugar de ou em adição a outros revestimentos condutivos transparentes (TCCs), tais como ITO, óxido de zinco, etc.

10 Como usado aqui, os termos "em", "suportados por," e similares não devem ser interpretados para significar que dois elementos estão diretamente adjacentes a um outro, a menos que explicitamente indicado. Em outras palavras, uma primeira camada pode ser dita como "em" ou "suportada por" uma segunda camada, mesmo se houver uma ou mais camadas entre elas.
15

Enquanto a invenção tem sido descrita em conexão com o que é presentemente considerado a modalidade mais prática e preferida, deve-se entender que a invenção não deve ser limitada para a modalidade da descrição, mas ao contrário, tem a intenção de cobrir várias modificações e arranjos equivalentes incluídos dentro do espírito e escopo das reivindicações em 20 anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de fazer uma película fina de grafeno dopante, o método compreendendo:

5 hetero-epitaxialmente crescer uma película fina de grafeno intermediária em uma película fina de catalisador, a película fina de catalisador tendo uma estrutura de cristal de grão largo substancialmente de orientação única;

10 dopagem da película fina de grafeno intermediária dopantes tipo n- ou tipo p- na preparação de película fina de grafeno dopante,

em que a película fina de grafeno de dopar tem uma resistência de lâmina de menos de 150 ohms/quadrado.

15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a dopagem da película fina de grafeno intermediária compreende:

expor a película fina de grafeno intermediária a uma gás de dopagem compreendendo um material a ser usado como dopante;

excitar um plasma dentro de uma câmara contendo a película fina de grafeno intermediária e o gás de dopagem; e

raios de íon implantando o dopante na película fina de grafeno intermediária usando o material no gás de dopagem.

20 3. Método de acordo com a reivindicação 2, em que a energia do raio de íon é 10-200 eV.

4. Método de acordo com a reivindicação 2, em que a energia do raio de íon é 20-40 eV.

25 5. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a dopagem da película fina de grafeno intermediária compreende:

prover um alvo recebendo substrato incluindo dopantes em estado sólido naquele lugar, o alvo recebendo substrato incluindo dopantes naquele lugar em virtude de uma processo de fusão usado para fabricar o alvo recebendo substrato; e

30 permitir os dopantes em estado sólido no alvo receberem substrato para migrar para dentro da película fina de grafeno intermediária por difusão térmica.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, em que o alvo recebendo substrato inclui 1-10 por cento de peso atômico de material dopante.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a dopagem da película fina de grafeno intermediária compreende:

5 prover um alvo recebendo substrato incluindo dopantes em estado sólido naquele lugar, o alvo recebendo substrato incluindo dopantes naquele lugar em virtude da implantação do raio de íon; e

10 permitir os dopantes de estado sólido no alvo recebendo substrato migrarem para a película fina de grafeno intermediária por difusão térmica.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, em que a implantação do raio de íon é realizada em um nível de força de 10-1000 eV.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a dopagem da película fina de grafeno intermediária compreende:

15 prover um alvo recebendo substrato tendo pelo menos uma película fina revestida disposta no mesmo, a película fina revestida incluindo dopantes em estado sólido naquele lugar; e

20 permitindo os dopantes de estado sólido em, pelo menos uma película fina formada no alvo recebendo substrato migrar para a película fina de grafeno intermediária por difusão térmica.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a dopagem da película fina de grafeno intermediária compreende:

pré-implantar dopantes em estado sólido na película fina do catalisador; e

25 permitir os dopantes em estado sólido película fina do catalisador migrarem para a película fina de grafeno intermediária por difusão térmica.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, em que a difusão térmica ocorre durante a deposição da película fina de grafeno intermediária.

30 12. Método de acordo com a reivindicação 10, em que a película fina do catalisador inclui 1-5% de átomos de dopante em estado sólido em sua massa.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, em que a película fina de catalisador compreende níquel.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a película fina de grafeno dopada é dopada com qualquer um ou mais de: nitrogênio, boro, fósforo, flúor, lítio, potássio e enxofre.

15. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a película fina de grafeno dopante tem uma resistência de lâmina de 10-20 ohms/quadrados.

16. Película fina de grafeno dopada crescida hetero-epitaxialmente, direta ou indiretamente, em uma película fina de catalisador de metal tendo uma estrutura de cristal de grãos largos substancialmente em uma única orientação,

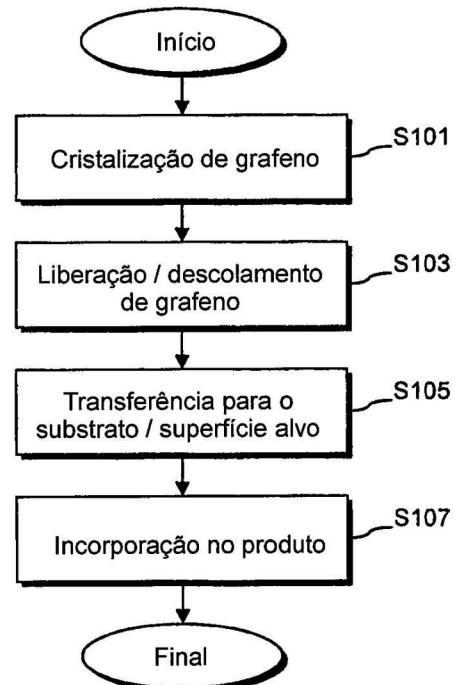
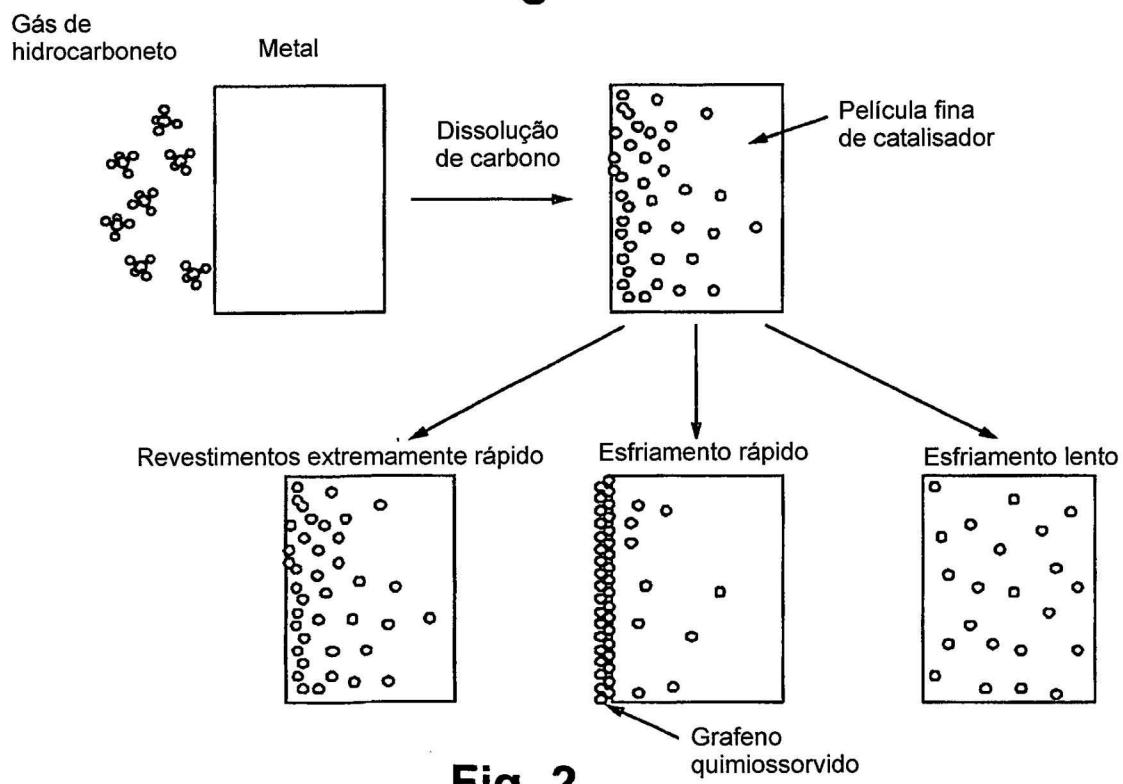
em que a película fina de grafeno é de 1-10 camadas atômicas espessas, em que a película fina de grafeno dopante tem uma resistência de lâmina de menos do que 150 ohms/quadrados.

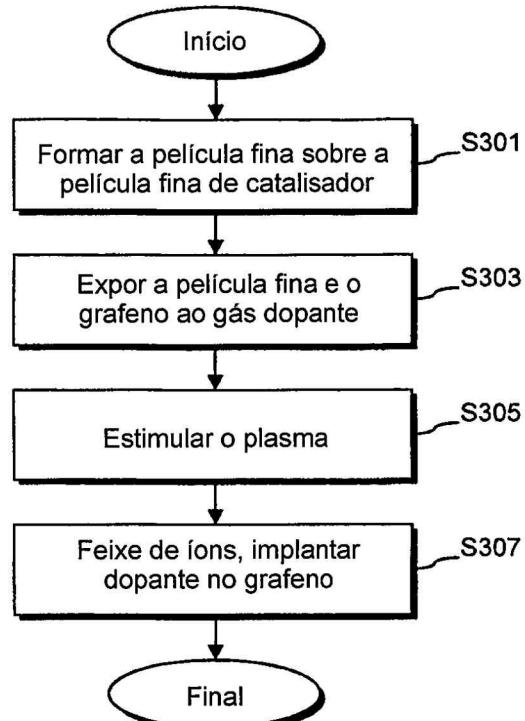
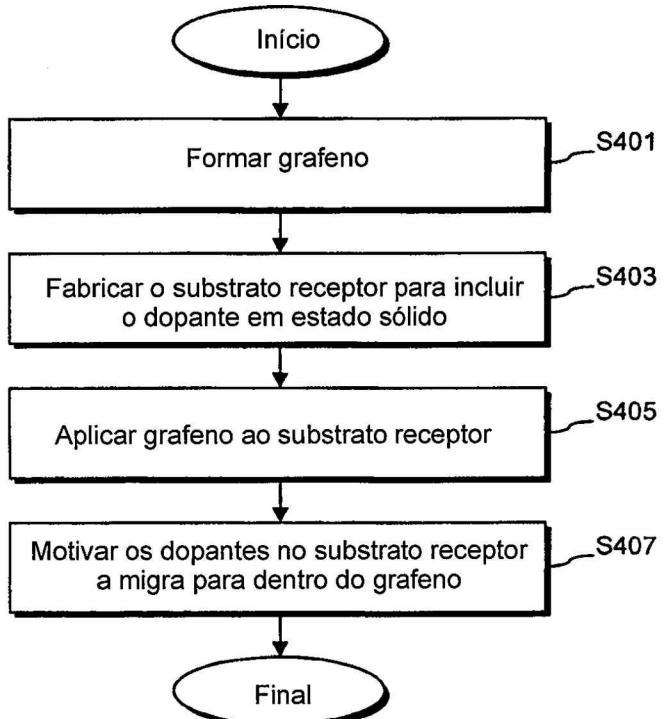
17. grafenoPelícula fina de grafeno de dopagem de acordo com a reivindicação 16, em que película fina de grafeno de dopagem inclui dopantes do tipo n-.

18. grafenoPelícula fina de grafeno de dopagem de acordo com a reivindicação 16, em que película fina de grafeno de dopagem inclui dopantes do tipo p-.

19. grafenoPelícula fina de grafeno de dopagem de acordo com a reivindicação 16, em que película fina de grafeno de dopagem é dopada com qualquer um ou mais de: nitrogênio, boro, fósforo, flúor, lítio, potássio e enxofre.

20. grafenoPelícula fina de grafeno de dopagem de acordo com a reivindicação 16, em que película fina de grafeno de dopagem tem uma resistência de lâmina de 10-20 ohms/quadrados.

**Fig. 1****Fig. 2**

**Fig. 3****Fig. 4**

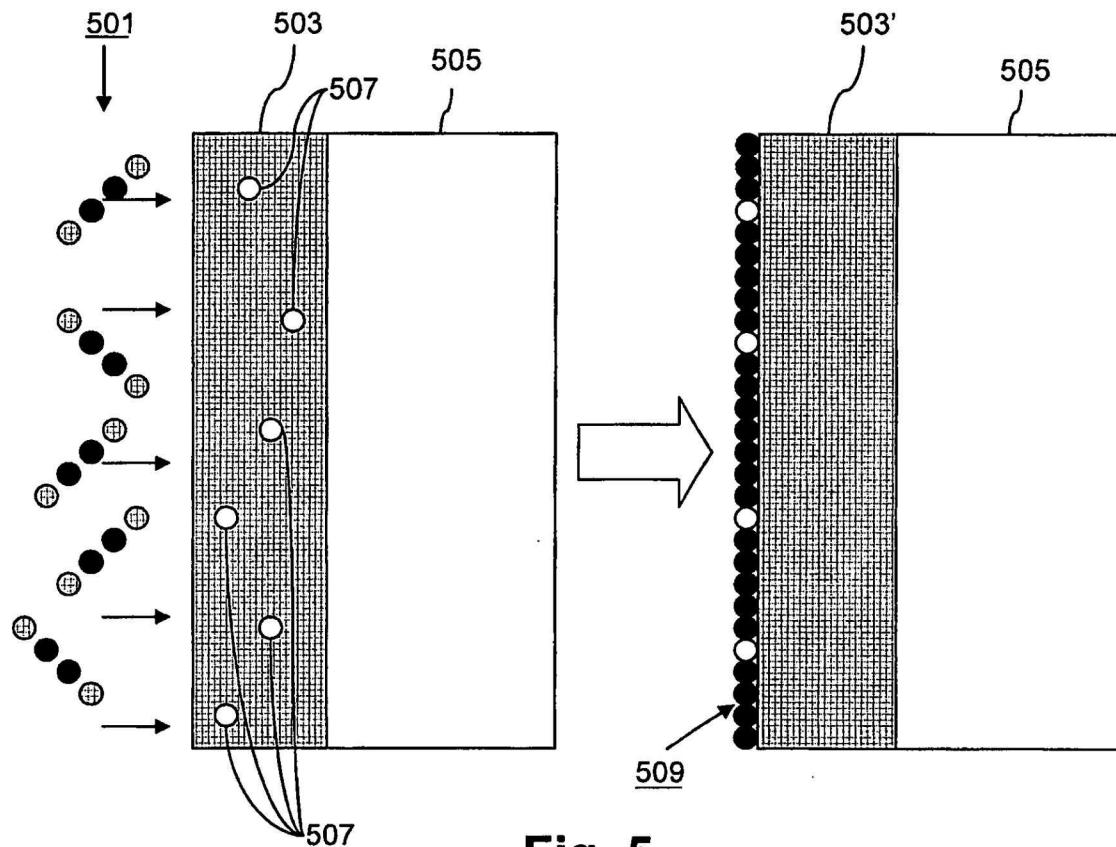


Fig. 5

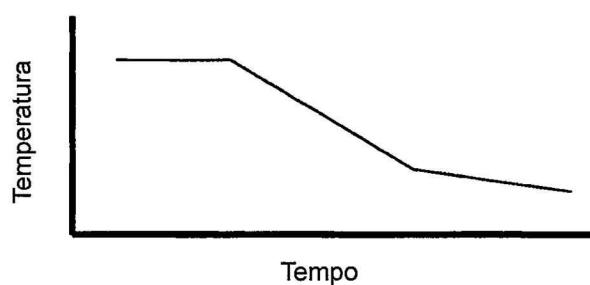


Fig. 6

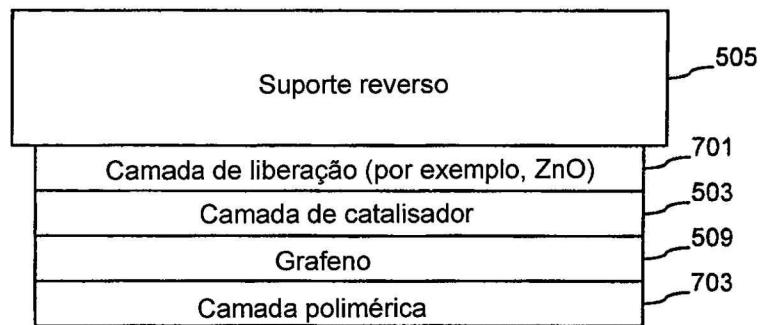


Fig. 7

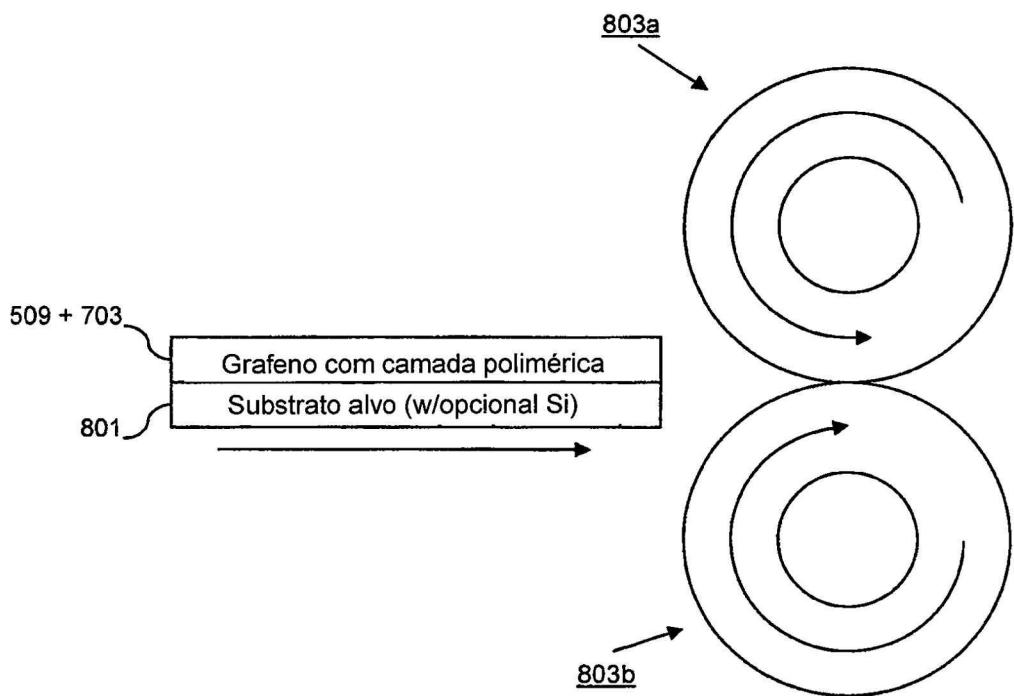


Fig. 8

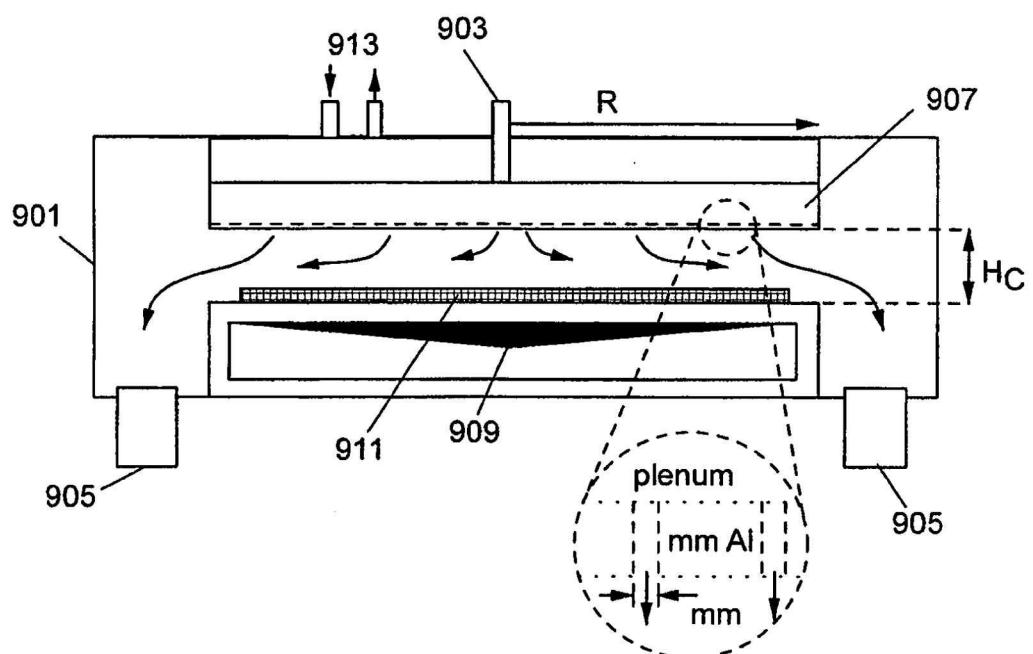


Fig. 9

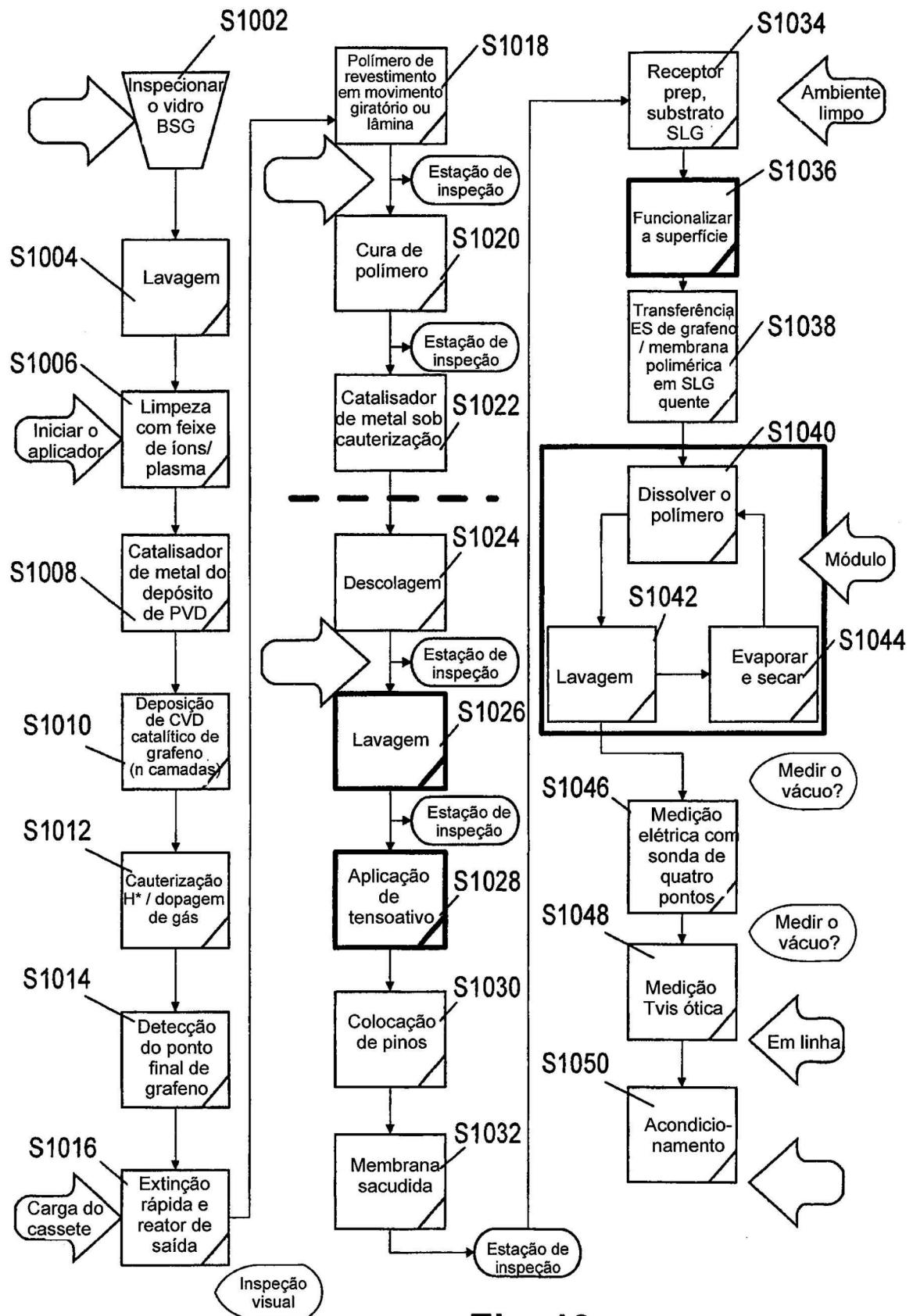
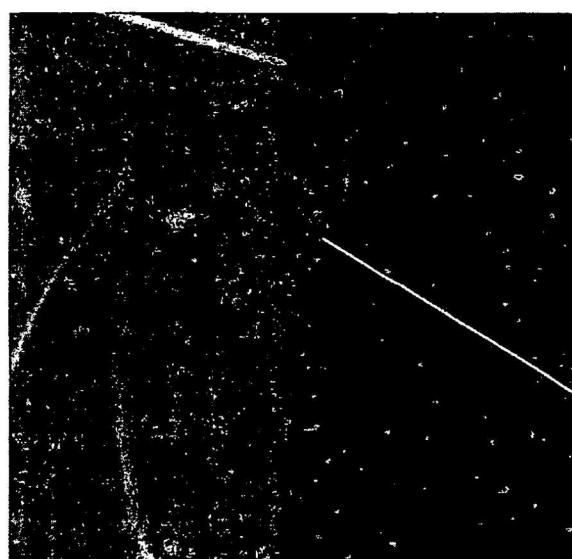


Fig. 10



Grafeno CVD 700
Descolagem
sobre permalói

2 um

Fig. 11

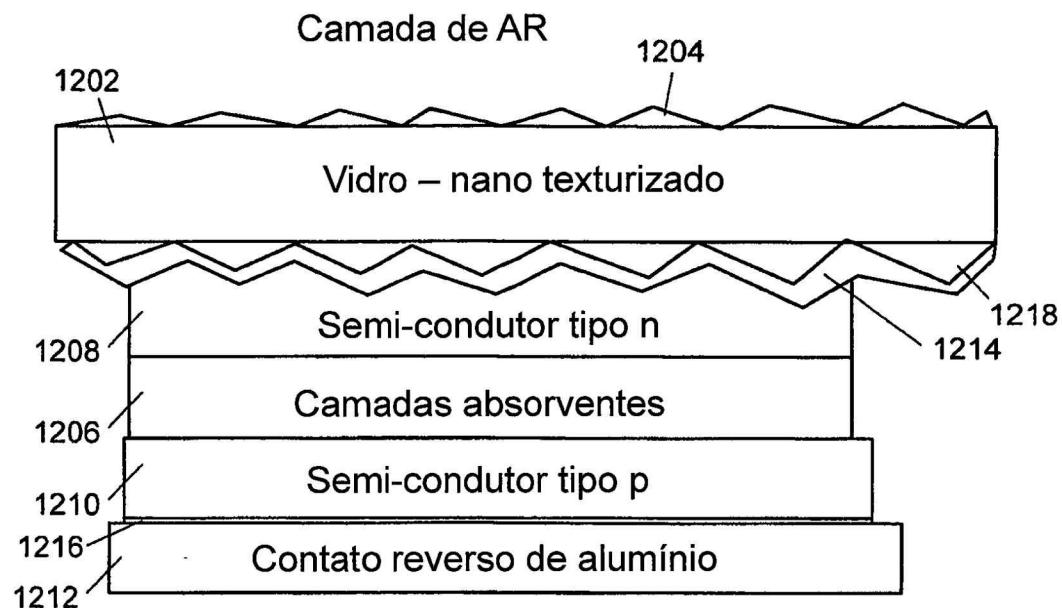


Fig. 12

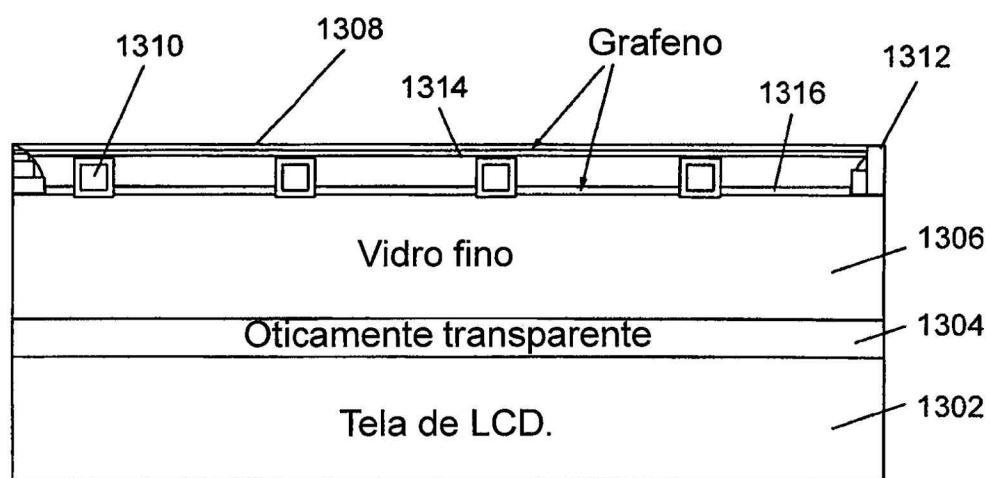


Fig. 13

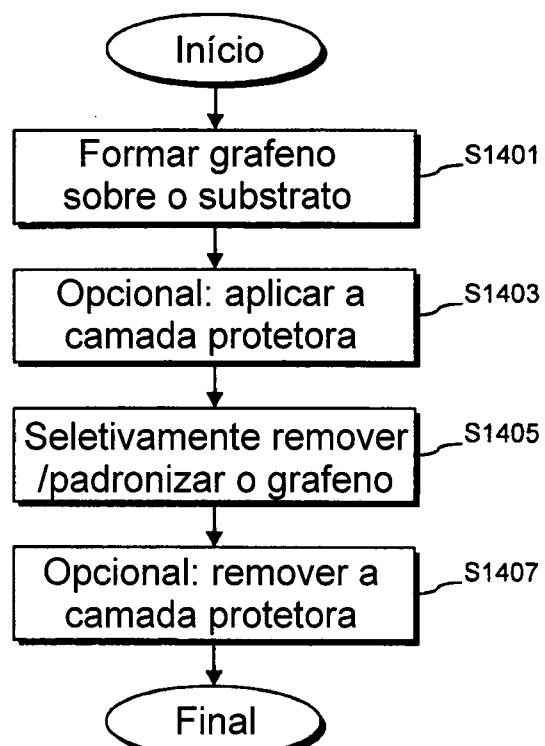


Fig. 14

10/10

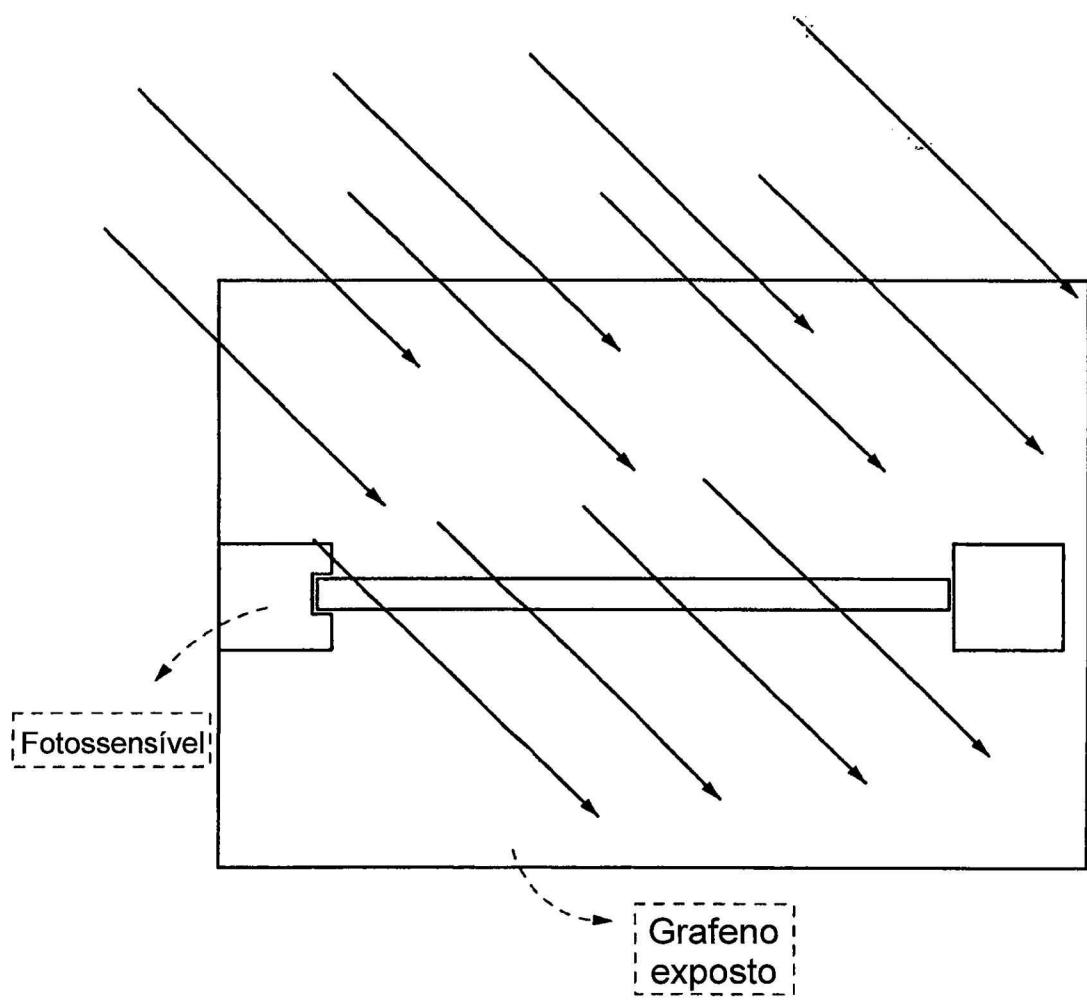


Fig. 15

RESUMO

Patente de Invenção: "**GRANDE ÁREA DE DEPOSIÇÃO E DOPAGEM DE GRAFENO, E PRODUTOS INCLUINDO OS MESMOS**".

A presente invenção refere-se a certas modalidades de exemplo 5 desta invenção referem-se ao uso de grafeno como um revestimento condutor transparente (TCC). Em certas modalidades de exemplo, as películas finas de grafeno crescem em grandes áreas hetero-epitaxialmente, por exemplo, em uma película fina de catalisador, de um gás de hidrocarboneto (como, por exemplo, C₂H₂, ou similares). As películas finas de grafeno de 10 certas modalidades de exemplo podem ser dopadas ou não dopadas. Em certas modalidades de exemplo, as películas finas de grafeno, uma vez formadas, podem ser tiradas de seus substratos de veículo e transferidas para os substratos receptores, por exemplo, para inclusão em um produto intermediário ou final. Grafeno crescido, levantado e transferido desta maneira 15 pode exibir baixas resistências de lâmina (por exemplo, menos do que 150 ohm/quadrado e mais baixo quando dopadas) e altos valores de transmissão (por exemplo, pelo menos nos espectros visível e infra-vermelho).