

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 041**

21 Número de solicitud: 201300252

51 Int. Cl.:

C01B 31/04

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

07.03.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.09.2014

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)
Avda. Blasco Ibáñez, 13
46010 Valencia ES**

72 Inventor/es:

**NAVARRO MORATALLA, Efrén Adolfo;
PINILLA CIENFUEGOS, Elena y
CORONADO MIRALLES, Eugenio**

54 Título: **Método y sistema de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares bidimensionales**

57 Resumen:

Método y sistema de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares.

El método comprende poner en contacto una cara plana (Lp) de un material laminar bidimensional (L) con una cara plana (Sp) de un sustrato (S) y ejercer una fuerza entre ambos, según una dirección normal al plano que define dicha cara plana (Lp) de dicho material laminar bidimensional (L), de manera controlada, y, tras ello, aplicar un movimiento de cizalla controlado entre dichas caras planas (Lp, Sp) del material laminar bidimensional (L) y del sustrato (S), produciéndose así la exfoliación, es decir la delaminación de una capa ultrafina del material laminar bidimensional (L) y su deposición sobre el sustrato (S).

El sistema está adaptado para implementar el método de la invención.

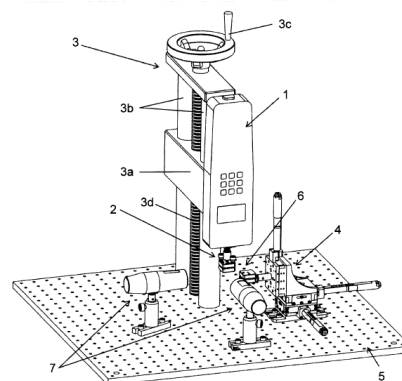


Fig. 1

DESCRIPCIÓN**Método y sistema de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares bidimensionales****Sector de la técnica**

- 5 La presente invención concierne en general, en un primer aspecto, a un método de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares bidimensionales, y más particularmente a un método que permite la deposición controlada de capas ultrafinas de materiales laminares bidimensionales sobre sustratos, en condiciones ambiente, de manera rápida, limpia y eficaz.
- 10 Un segundo aspecto de la invención concierne a un sistema adaptado para implementar el método del primer aspecto.

Estado de la técnica anterior

- 15 Históricamente ha sido aceptado que los cristales bidimensionales siendo termodinámicamente inestables no podían existir como tal. Pero hace más de 70 años, Peierls and Landau y más recientemente Mermin, establecieron que planos atómicos suspendidos podrían ser termodinámicamente estables en la nanoescala y formar estructuras estables enrollándose sobre sí mismos o combados [1]. A pesar de todas estas suposiciones pronto se consiguió la fabricación de capas monoatómicas de grafito plano, aunque en esos momentos no se pudiera justificar su existencia [2]. El método descrito por Boehm y colaboradores muestra el primer ejemplo de fabricación de una capa de grosor atómico producida por exfoliación y una posterior reducción de óxido de grafito. Este hallazgo supuso el primer artículo de los muchos que posteriormente empezaron a surgir [3]. Le siguieron algunas publicaciones sobre el aislamiento del entonces llamado "grafito mesoscópico" obtenido por técnicas exfoliación seca, aunque solamente conseguían depositar con éxito multicapas de grosor de 10 nm [4]. Fue entonces cuando los pioneros trabajos de Novoselov y colaboradores en la creación de capas atómicas de grafito, al que llamaron grafeno, supusieron el despegue de una nueva física de superficies [5]. El grupo que proviene de Manchester propuso el exfoliado o peeling repetido de capas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) en una capa fotoresistiva que luego sería desprendida con acetona, obteniendo así capas finas. El método se parecería mucho a un método anteriormente patentado en la Oficina de Patentes de Estados Unidos en el que se describe cómo se pueden obtener láminas de grafito muy finas por exfoliado sucesivo o peeling off [6]. Este método fue
- 35 mejorado posteriormente, de manera que la exfoliación "seca" de materiales laminados se podía llevar a cabo transfiriendo los materiales cristalinos sobre diferentes

superficies por medio de una tira adhesiva, naciendo el método conocido como "Scotch-tape" [7]. Aunque pueda sonar primitivo, esta metodología permite la deposición de monocapas de grafeno y de algunos otros materiales laminares bidimensionales como los calcogenuros metálicos (TMDCs, de las siglas en inglés de Transition Metal Dichalcogenide). Esta técnica pronto se expandió y fue implementada de diferentes maneras bajo el nombre genérico de "exfoliación micro-mecánica" o el antes mencionado método "Scotch-tape".

En la siguiente década se desarrollaron multitud de diferentes métodos de exfoliación mecánica para la deposición limpia de capas extendidas de grafeno así como de otros muchos materiales laminares sobre distintas superficies. Surgieron entonces métodos de estampado por geles blandos, dentro de la familia de procedimientos de micro-exfoliación mecánica, que conducen a un gran progreso en la transferencia de capas finas de alta calidad de materiales bidimensionales cristalinos [8]. Estas técnicas se basan en las propiedades adhesivas y viscoelásticas de sellos de silicona (generalmente PDMS) que permiten un adelgazado de los cristales mediante el estampado sucesivo hasta obtener capas finas, que pueden ser finalmente transferidas a una superficie. La presión aplicada, la velocidad de exfoliado y la superficie del sello son parámetros clave que condicionan la transferencia de láminas sobre los sustratos. En ese contexto, TMDCs, mica e incluso heteroestructuras de sistemas multicapa han sido exfoliados con éxito mediante ésta modificación del método de micro exfoliación mecánica [9,10,11]. Nanobandas (nanoribbons) extremadamente largas también han sido depositadas con éxito con ésta técnica [12]. La aplicación directa de ésta metodología sería la fabricación de dispositivos electrónicos dada la fácil transferencia de las estructuras exfoliadas que permitirían su integración en circuitos [13]. Otra técnica que deriva del método "Scotch-tape" es la llamada adhesión anódica o "anodic bonding" que transfiere capas finas de grafito a altas temperaturas y aplicando un campo eléctrico consigue su adhesión con el sustrato [14]. Aunque no transfiere capas monoatómicas, la técnica se ha extendido recientemente a otros materiales y parece ser bastante versátil [15].

Al tiempo que se desarrollan las técnicas de exfoliación mecánica, se ha desarrollado también mucha investigación para conseguir el crecimiento de superficies extensas de láminas cristalinas sobre distintos sustratos. El crecimiento epitaxial de grafeno encabeza el camino la fabricación controlada de monocapas sobre una gran variedad de superficies como el carburo de silicio (SiC) o sustratos metálicos [16,17]. Mientras que en el caso del SiC él mismo actúa como suministro de carbono, el segundo método emplea una fuente química externa que provee el C. Éste actuará de

semilla para el crecimiento del grafeno siguiendo la estructura atómica del sustrato metálico en un proceso de deposición química de vapor (CVD, de las siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition). Estas técnicas producen capas extensas de grafeno que presentan altas movilidades, sin embargo son todavía más bajas que las que
5 presenta el grafeno producido por métodos de exfoliación mecánica [18]. Aun así, la banda electrónica, las propiedades de los fermiones de Dirac y el anómalo efecto cuántico característicos del grafeno han sido observados con éxito en grafeno crecido epitaxialmente [19].

El reciente acceso a capas monoatómicas macroscópicas ha estimulado la
10 invención de nuevas tecnologías para la transferencia de cristales bidimensionales de varios centímetros cuadrados a una gran variedad de superficies funcionales. La técnica “roll-to-roll” pretende transferir láminas de grafeno producidas por CDV para su integración en dispositivos [20]. Alternativamente, el crecimiento controlado de sistemas multicapa y el ataque químico selectivo permiten la fabricación de láminas suspendidas
15 de grafeno de gran área [21]. Más recientemente, llevados por el creciente interés en el crecimiento epitaxial de láminas monoatómicas cristalinas de grafito, la atención se ha ido desviando a otros materiales cristalinos bidimensionales como son los TMDCs. En este sentido, se ha hecho un gran progreso en el crecimiento de unas pocas capas cristalinas de MoS₂ por CVD en sustratos de silicio [22]. Cabe mencionar el método de
20 “hot pressing” en el que se han conseguido transferir capas preparadas por CVD sobre sustratos rígidos ejerciendo presión a la vez que se calienta la muestra, minimizando así posibles daños en la capa [23].

Finalmente es importante señalar que existen otros métodos más exóticos a la hora de preparar capas cristalinas monoatómicas. Por ejemplo, se ha sugerido el uso
25 de láseres de pulsos cortos para separar capas de grafeno de un sustrato de grafito [24]. Relacionado con esto se puede encontrar un trabajo de Castellanos-Gómez y colaboradores en el que se adelgazan capas de dicalcogenuros metálicos mediante la ablación con un láser usado para hacer espectroscopia Raman [25]. Otra ruta interesante para obtener grafeno es a partir de nanotubos de carbono, los cuales se
30 pueden cortar y desenrollar para formar nanoribbons [26,27]. Otros métodos para la síntesis de capas finas de carbono incluyen la pirolisis y sonicado de etóxido de sodio o incluso la reducción de dióxido de carbono [28,29].

Así, la mayoría de métodos de separación o de fabricación de capas finas que
utilizan una vía seca requieren de instrumentación específica o son muy difíciles de
35 implementar en un laboratorio convencional. La gran simplicidad junto con la relativamente alta eficiencia del método de exfoliación micro-mecánica, ha inspirado el

desarrollo de una nueva técnica que parte del conocido procedimiento de “Scotch-tape” para mejorarlo y adaptarlo a la exfoliación de materiales laminares bidimensionales en general, y en particular para la delaminación de TMDCs. Parece ser que esta familia de materiales, en particular el TaS₂ resulta mucho más difícil de delaminar por el tradicional
5 método de “Scotch-tape”. El nuevo método se basa en el mismo fundamento que el método de exfoliación mecánica, esto es, el contacto directo de los cristales bidimensionales con el sustrato. Sin embargo, se han incorporado mejoras técnicas significativas con la intención de mejorar el control de las condiciones experimentales que gobiernan la exfoliación de TMDCs, consiguiendo así una delaminación más
10 eficiente y reproducible que la proporcionada mediante el método de “Scotch-tape”.

Los dicalcogenuros metálicos son una familia de compuestos inorgánicos laminares que presentan una gran variedad de propiedades ópticas y electrónicas. Según su composición podemos ir desde materiales semiconductores de ‘gap’ ancho a materiales que presentan un comportamiento superconductor a baja temperatura.
15 Dichos compuestos están formados por apilamientos de triples capas atómicas del estilo X-M-X donde la X se refiere a un calcogenuro (S, Se o Te) y M corresponde a un metal de transición cualquiera. En ellas, los metales de la capa central se hallan fuertemente coordinados por las capas de ligandos X superior e inferior, conformando planos infinitos bidimensionales de estequiometría MX₂. La química de politipos de los
20 dicalcogenuros metálicos es particularmente rica, pues en función del entorno de coordinación del metal (octaédrico o de bipirámide trigonal) y de la disposición relativa de los distintos planos con respecto a sí mismos. Además muchos de ellos también presentan transiciones estructurales espontáneas a determinadas temperaturas. En gran medida estas transiciones vienen impuestas por la llamada onda de densidad de
25 carga (CDW, de las siglas en inglés de Charge Density Wave) que rigen el paso a fases no conmensurables. Este fenómeno ha atraído mucho interés ya desde el mismo descubrimiento de los dicalcogenuros metálicos por el aparente antagonismo de la superconductividad y la onda de densidad de carga.

Mientras que los átomos pertenecientes a cada capa están unidos por un enlace
30 covalente fuerte, las capas apiladas se atraen mediante fuerzas débiles de Van der Waals. Esto hace que sea posible el exfoliado de dichas capas. Tradicionalmente, esta propiedad estructural de lo dicalcogenuros metálicos dio lugar a la utilización de los mismos como lubricantes sólidos. A un nivel más fundamental, esta importante característica ha permitido la deposición de monocapas de dicalcogenuros sobre
35 sustratos de óxido de silicio por el método de exfoliación micromecánica, denominado vulgarmente como método “Scotch-tape”. Este procedimiento da lugar a la deposición

en una variedad de sustratos de las mencionadas monocapas pero también un gran número de capas más gruesas. Al usarse un material adherente para la delaminación también es posible transferir no sólo el material que se pretende depositar, sino un gran número de impurezas o suciedad que puede degradar la calidad de la muestra.

5 También es importante tener en cuenta que con este método no se controla la fuerza que se ejerce al hacer la transferencia con lo que, dependiendo del sustrato que se vaya utilizar, es posible producir defectos o roturas en las superficies.

Referencias:

10

- [1] a) Peierls, R. E. Ann. I. H. Poincare 1935. 5, 177-222. (b) Landau, L. D. Phys. Z. Sowjetunion 1937. 11, 26-35. (c) Mermin, N. D. Physical Review 1968, 176, 250.
- [2] Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G.; Hofmann, U. Proceedings of the Fifth Conference on Carbon 1962, 73-80.
- 15 [3] (a) Eswaraiah, V.; Jyothirmayee Aravind, S. S.; Ramaprabhu, S. J. Mater. Chem 2011, 21, 6800. (b) El-Kady, M. F.; Strong, V.; Du- bin, S.; Kaner, R. B. Science 2012, 335, 1326-1330.
- [4] a) Zhang, Y.; Small, J. P.; Amori, M. E. S.; Kim, P. Phys. Rev. Lett 2005, 94, 176803. (b) Bunch, J. S.; Yaish, Y.; Brink, M.; Bolotin, K.; McEuen, P.L. Nano Letters 2005, 5, 287-290. (c) Ohashi, Y.; Koizumi, T.; Yoshikawa, T.; Hironaka, T.; Shiiki, K. TANSO
- 20 [5] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Science 2004, 306, 666-669.
- [6] Rutherford, R. B.; Dudman, R. L. Ultra-thin flexible expanded graphite heating element 2003. US Patent 6667100.
- 25 [7] Novoselov, K.S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T.J.; Khotkevich, V.V.; Morozov, S.V.; Geim, A.K. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A 2005, 102, 10451-10453.
- [8] a) Meitl, M. A.; Zhu, Z.-T.; Kumar, V.; Lee, K. J.; Feng, X.; Huang, Y. Y.; Adesida, I.; Nuzzo, R. G.; Rogers, J. A. Nature Materials 2006, 5, 33-38. (b) Meitl, M. A. Transfer
- 30 Printing and Micro-scale Hybrid Materials Systems, ProQuest, 2007.
- [9] Castellanos-Gomez, A.; Agraït, N.; Rubio-Bollinger, G. Appl. Phys. Lett 2010, 96, 213116.
- [10] Castellanos-Gomez, A.; Poot, M.; Amor-Amorós, A.; Steele, G. A.; Zant, H. S. J.; Agraït, N.; Rubio-Bollinger, G. Nano Res 2012, 5, 550-557.
- 35 [11] Castellanos-Gomez, A.; Wojtaszek, M.; Tombros, N.; Agraït, N.; van Wees, B. J.; Rubio-Bollinger, G. Small 2011, 7, 2491-2497.

- [12] Moreno-Moreno, M.; Castellanos-Gomez, A.; Rubio-Bollinger, G.; Gomez-Herrero, J.; Agraït, N. *Small* 2009, 5, 924–927.
- [13] Ahn, J. H.; Kim, H. S.; Lee, K. J.; Jeon, S.; Kang, S. J.; Sun, Y.; Nuzzo, R. G.; Rogers, J. A. *Science* 2006, 314, 1754–1757.
- 5 [14] a) Balan, A.; Kumar, R.; Boukhicha, M.; Beyssac, O.; Bouillard, J.-C.; Taverna, D.; Sacks, W.; Marangolo, M.; Lacaze, E.; Gohler, R.; et al. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2010, 43, 374013. (b) Moldt, T.; Eckmann, A.; Klar, P.; Morozov, S. V.; Zhukov, A. A.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. *ACS Nano* 2011, 5, 7700–7706.
- 10 [15] Gacem, K.; Boukhicha, M.; Chen, Z.; Shukla, A. *Nanotechnology* 2012, 23, 505709.
- [16] a) Sutter, P. *Nature Materials* 2009, 8, 171–172. (b) Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A. *J Phys Chem B* 2004, 108, 19912–19916.
- [17] a) Peter W. Sutter, Jan-Ingo Flege & Eli A. Sutter *Nature Materials* 7, 406 – 411
- 15 (2008) (b) Pletikosić, I.; Kralj, M.; Pervan, P.; Brako, R.; Coraux, J.; N'Diaye, A.; Busse, C.; Michely, T. *Phys. Rev. Lett* 2009, 102, 056808. (c) Dedkov, Y.; Fonin, M.; Rüdiger, U.; Laubschat, C. *Phys. Rev. Lett* 2008, 100, 107602. (d) Vázquez de Parga, A.; Calleja, F.; Borca, B.; Passeggi, M.; Hinarejos, J.; Guinea, F.; Miranda, R. *Phys. Rev. Lett* 2008, 100, 056807. (e) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.;
- 20 Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; et al. *Science* 2009, 324, 1312–1314.
- [18] Jobst, J.; Waldmann, D.; Speck, F.; Hirner, R. How Graphene-like is Epitaxial Graphene. arXiv:0908.1900.
- [19] T. Shen, J. J. Gu, M. Xu, Y. Q. Wu, M. L. Bolen, M. A. Capano, L. W. Engel, and P.
- 25 D. Ye *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95, 172105.
- [20] Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young-Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Özyilmaz, Jong-Hyun Ahn, Byung Hee Hong & Sumio Iijima *Nature Nanotechnology* 5, 574–578 (2010)
- 30 [21] Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. *Nature* 2008, 457, 706–710.
- [22] a) Lee, Y. H.; Zhang, X.-Q.; Zhang, W.; Chang, M. T.; Lin, C. T.; Chang, K. D.; Yu, Y. C.; Wang, J. T. W.; Chang, C. S.; Li, L. J. *Adv Mater* 2012. (b) Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J. *Small* 2012.
- 35 [23] Kang, J.; Hwang, S.; Kim, J. H.; Kim, M. H.; Ryu, J.; Seo, S. J.; Hong, B. H.; Kim, M. K.; Choi, J.-B. *ACS Nano* 2012, 6, 5360–5365.

- [24] Miyamoto, Y.; Zhang, H.; Tománek, D. Phys. Rev. Lett 2010, 104, 208302.
- [25] Castellanos-Gomez, A.; Barkelid, M.; Goossens, A. M.; Calado, V. E.; van der Zant, H. S. J.; Steele, G. A. Nano Letters 2012, 12, 3187–3192.
- [26] Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M. Nature 2009, 458, 872–876.
- [27] Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H. Nature 2009, 458, 877–880.
- [28] Choucair, M.; Thordarson, P.; Stride, J. A. Nature Nanotechnology 2009, 4, 30–33.
- [29] Chakrabarti, A.; Lu, J.; Skrabutenas, J. C.; Xu, T.; Xiao, Z.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. J. Mater. Chem 2011, 21, 9491.

Explicación de la invención

Resulta necesario ofrecer una alternativa al estado de la técnica que cubra las lagunas halladas en el mismo, que en particular no adolezca de los inconvenientes que los procedimientos de exfoliación micromecánica por vía seca conocidos tienen, que permita delaminar cualquier material bidimensional laminar en cualquier superficie de manera que no se produzca ningún defecto no deseado en la superficie, que sea un método limpio (sin ningún rastro de adhesivo) y que posibilite la obtención de monocapas con áreas más grandes y en mayor densidad que las que permiten los métodos convencionales.

Con tal fin, la presente invención concierne a un método de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares bidimensionales, que comprende poner en contacto una cara plana de un material laminar bidimensional con una cara plana de un sustrato y ejercer una fuerza entre ambos según una dirección normal al plano que define dicha cara plana de dicho material laminar bidimensional (dirección Z), con el fin de transferir, por exfoliación, una capa del material laminar bidimensional al sustrato.

En las propuestas de exfoliación micromecánica por vía seca conocidas no se controla la fuerza que se ejerce en dicha dirección normal al hacer la transferencia, con lo que, dependiendo del sustrato que se vaya utilizar, pueden producirse defectos o roturas en las superficies. A diferencia de estas propuestas, el método propuesto por la presente invención comprende, de manera característica, ejercer dicha fuerza, según dicha dirección normal, de manera controlada, y, tras ello, aplicar un movimiento de cizalla controlado entre las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato, produciéndose así la exfoliación, es decir la delaminación de una capa ultrafina del material laminar bidimensional y su deposición sobre el sustrato.

La idea general del método propuesto por el primer aspecto de la invención es delaminar y depositar monocapas de materiales bidimensionales laminares sobre el sustrato deseado poniendo en contacto ambos materiales y aplicando una tensión paralela a las superficies de manera controlada, obteniendo una exfoliación limpia,
5 rápida y controlada. En definitiva se trata de un método de exfoliación de materiales laminares por aplicación de una presión y de un movimiento de cizalla controlado.

Según un ejemplo de realización, dicho movimiento de cizalla incluye una secuencia de movimientos lineales de vaivén (es decir de ida y vuelta) o de arrastre (es decir solamente de ida) en una dirección (X ó Y) perpendicular a dicha dirección normal
10 (Z).

El método comprende, en general, ejercer dicha fuerza hasta alcanzar un valor determinado o un valor que esté dentro de un rango considerado adecuado.

Respecto a la dirección del movimiento de cizalla (X ó Y), ésta es escogida para que produzca los mejores resultados posibles para un material laminar concreto, realizándose dicha elección en base a conocimientos teóricos o adquiridos respecto al material o como resultado de pruebas empíricas que incluyan la realización de movimientos de cizalla en dos direcciones perpendiculares (X e Y), la posterior comparación de los resultados obtenidos para cada dirección, y la elección final de la dirección con la que se hayan obtenido los mejores resultados.
15

El o los movimientos de cizalla son aplicados según unos tiempos predeterminados o determinados durante la realización del método, por ejemplo, en función de los resultados obtenidos que estén siendo monitorizados.
20

Con el fin de asegurar que las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato queden paralelas entre sí antes de su puesta en contacto, el método comprende, de manera previa a dicha puesta en contacto, enrasar ambas caras planas, según un ejemplo de realización.
25

Según un ejemplo de realización, para asegurar que la superficie de la cara plana del material laminar bidimensional quede limpia, el método comprende, de manera previa a la mencionada puesta en contacto de las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato, realizar un exfoliado de la cara plana del material laminar bidimensional, por ejemplo mediante el método de "Scotch-tape".
30

Por lo que se refiere al tipo de material laminar bidimensional a exfoliar, éste puede ser cualquiera que permita su exfoliado según el método propuesto por la presente invención, siendo, para unos ejemplos de realización, un dicalcogenuro metálico, grafito o mica.
35

Los materiales laminares bidimensionales presentan además la capacidad de albergar otras entidades químicas (huéspedes químicos) en el vano bidimensional creado entre planos. La inserción de dichas entidades da lugar a los llamados "compuestos de intercalación" que pueden ser de muy variada naturaleza en función de la especie hospedada. Para un ejemplo de realización, el material bidimensional a exfoliar comprende dichos compuestos de intercalación.

El sustrato también puede ser cualquiera que sea adecuado para depositar sobre el mismo las capas exfoliadas de material laminar bidimensional, tal como un sustrato conductor o semiconductor.

10

Un segundo aspecto de la invención concierne a un sistema de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares, que comprende medios para poner en contacto una cara plana de un material laminar bidimensional con una cara plana de un sustrato y ejercer una fuerza entre ambos según una dirección normal al plano que define dicha cara plana de dicho material laminar bidimensional (dirección Z), con el fin de transferir, por exfoliación, una capa de dicho material laminar bidimensional a dicho sustrato.

El sistema propuesto por el segundo aspecto de la invención comprende, de manera característica:

- unos primeros y unos segundos medios de soporte para soportar, respectivamente, al material laminar bidimensional y al sustrato de manera que las mencionadas caras planas a poner en contacto queden enfrentadas entre sí, donde dichos primeros y segundos medios de soporte son desplazables entre sí; y

- unos medios de desplazamiento y control asociados con los primeros y/o segundos medios de soporte para desplazarlos entre sí:

- según dicha dirección normal, poniendo en contacto a las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato y ejerciendo dicha fuerza entre ambos, según dicha dirección normal, de manera controlada; y

- según una dirección perpendicular a dicha dirección normal, para aplicar un movimiento de cizalla controlado entre las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato.

Los medios de desplazamiento y control comprenden, según un ejemplo de realización, unos medios de accionamiento manual (aunque para otro ejemplo de realización éstos pueden ser automáticos) conectados mecánicamente a los primeros medios de soporte para desplazarlos según dicha dirección normal.

De acuerdo con un ejemplo de realización, los medios de desplazamiento y control comprenden una plataforma motorizada conectada mecánicamente a los segundos medios de soporte para desplazarlos según dicha dirección normal y según al menos dicha dirección perpendicular a la dirección normal, para aplicar dicho movimiento de cizalla, y ventajosamente también según una dirección perpendicular a la de dicho movimiento de cizalla, y a dicha dirección normal, para realizar un segundo movimiento de cizalla, con el fin, en general, de probar empíricamente qué movimiento de cizalla, en particular en qué dirección (X ó Y), ofrece unos resultados mejores en cuanto a exfoliación para un material laminar bidimensional concreto, y utilizar dicha dirección para realizar el movimiento de cizalla para la exfoliación de dicho material laminar bidimensional concreto.

Dicha plataforma motorizada comprende, según una variante de dicho ejemplo de realización, dos o tres actuadores conectados a unos controladores para realizar dichos desplazamientos de los segundos medios de soporte.

Los medios de desplazamiento y control comprenden, además de dichos actuadores, un sistema electrónico que incluye unos controladores en conexión con como mínimo dichos actuadores para controlar los desplazamientos de los segundos medios de soporte.

Para medir dicha fuerza aplicada entre las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato, según dicha dirección normal, los medios de desplazamiento y control comprenden, según un ejemplo de realización, un dinamómetro dispuesto para tal fin.

Ventajosamente el sistema electrónico se encuentra conectado también con dicho dinamómetro para recibir los valores de fuerza medidos y realizar el control de los desplazamientos de los segundos medios de soporte en función también de dichos valores.

Según un ejemplo de realización del sistema propuesto por el segundo aspecto de la presente invención, los primeros y/o segundos medios de soporte (ventajosamente ambos) comprenden un elemento porta-muestras inclinable de manera regulable alrededor de cómo mínimo un eje, perpendiculares con respecto a la mencionada dirección normal, estando el elemento porta-muestras previsto para portar al material laminar bidimensional o al sustrato posibilitando la regulación de la inclinación del plano que define su cara plana alrededor de dicho eje.

El dinamómetro está acoplado, de acuerdo con un ejemplo de realización, por ejemplo mediante enroscado o por cualquier otra clase de sistema de unión, al

elemento porta-muestras de los primeros medios de soporte para medir la fuerza aplicada sobre el mismo, en la mencionada dirección normal.

Para un ejemplo de realización, el sistema propuesto por el segundo aspecto de la invención comprende como mínimo dos microscopios ópticos dispuestos de manera que sus ejes ópticos son perpendiculares entre sí y su campo de visión incluye la zona de interacción entre las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato, con el fin de poder observar si ambas caras planas están perfectamente enrasadas y, si no es así, posibilitar su enrasado mediante la regulación de la inclinación de uno o ambos de los elementos porta-muestras, así como también para poder monitorizar el proceso de exfoliación completo, permitiendo fotografiarlo y/o grabarlo en memoria.

La utilización de otros medios de monitorización, alternativos a dichos microscopios ópticos, que un experto en la materia considerase adecuados para tales fines, también sería posible para otros ejemplos de realización el sistema propuesto por el segundo aspecto de la presente invención.

15

Breve descripción de los dibujos

Las anteriores y otras ventajas y características se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción detallada de unos ejemplos de realización con referencia a los dibujos adjuntos, que deben tomarse a título ilustrativo y no limitativo, en los que:

20

la Fig. 1 es una vista en perspectiva del sistema propuesto por el segundo aspecto de la invención, para un ejemplo de realización;

la Fig. 2 es una vista detallada en alzado lateral de parte del sistema ilustrado en la Fig. 1, mostrando en particular al material laminar bidimensional a exfoliar y al sustrato, así como a los elementos porta-muestras que los soportan;

25

las Fig. 3a y 3b son sendas vistas esquemáticas en alzado lateral tomadas desde el punto de vista de los microscopios ópticos ilustrados en la Fig. 1, los cuales tienen sus ejes ópticos distanciados angularmente 90°, y muestran una situación inicial del método propuesto por el primer aspecto de la invención para la que las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato se hallan separadas pero enfrentadas entre sí;

30

las Figs. 4a y 4b son unas vistas análogas a las de las Figs. 3a y 3b, pero para una etapa posterior del método en la que las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato se han puesto en contacto y se ha ejercido una presión, en un sentido ortogonal a las mismas según indican las flechas ilustradas;

35

las Figs. 5a y 5b también son unas vistas análogas a las de las Figs. 4a y 4b, pero para una etapa posterior del método en la que se ejercen uno o más movimientos de cizalla entre las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato, según la dirección de la flecha de la Fig. 5a o de la flecha de la Fig. 5b;

5 la Fig. 6 es una vista esquemática, en perspectiva, que ilustra al sustrato con una capas del material laminar bidimensional transferidas sobre el mismo según el método propuesto por el primer aspecto de la presente invención; y

la Fig. 7 es una gráfica que relaciona fuerza con tiempo, y que representa las medidas obtenidas mediante el dinamómetro de la Fig. 1 para dos secuencias de movimiento de cizalla, según dos direcciones ortogonales entre sí.

Descripción detallada de unos ejemplos de realización

En la Fig. 1 se ilustra al sistema propuesto por el segundo aspecto de la presente invención, para un ejemplo de realización para el que éste comprende una mesa óptica 5 sobre la que se encuentran dispuestos:

15 - unos primeros 2 y unos segundos 6 medios de soporte para soportar, respectivamente, al material laminar bidimensional L y al sustrato S en la posición ilustrada en la Fig. 2, donde cada uno de ellos está constituido por un elemento portamuestras inclinable de manera regulable alrededor de un eje, que se describirá con más detalle posteriormente con referencia a la Fig. 2;

- unos medios de desplazamiento y control asociados con los primeros 2 y segundos 6 medios de soporte para desplazarlos entre sí:

25 - según una dirección normal al plano definido por la mesa óptica 5, poniendo en contacto a las caras planas Lp, Sp del material laminar bidimensional L y del sustrato S y ejerciendo una fuerza entre ambos, según dicha dirección normal, de manera controlada; y

- según una dirección perpendicular a dicha dirección normal, para aplicar un movimiento de cizalla controlado entre las caras planas Lp, Sp del material laminar bidimensional L y del sustrato S.

30 En particular, para el ejemplo de realización ilustrado por la Fig. 1, los medios de desplazamiento y control comprenden unos medios de accionamiento manual 3 formados por dos columnas de soporte 3b fijadas a la mesa óptica 5 y un pieza móvil 3a guiada a través de dichas columnas 3b y a través también de un tornillo sin fin 3d para desplazarse en vertical por el accionamiento manual de una manivela 3c, para poner en

contacto las caras planas L_p , S_p del material laminar bidimensional L y del sustrato S, y ejercer parte de la fuerza de presión entre ambas.

Los medios de desplazamiento y control comprenden también un dinamómetro 1 dispuesto para medir la fuerza aplicada entre las caras planas L_p , S_p del material laminar bidimensional L y del sustrato S, según dicha dirección normal, cuya carcasa se encuentra fijada a la pieza móvil 3a y cuyo eje o vástago de medida 1a se encuentra unido por un extremo, mediante enroscado, al elemento porta-muestras 2 que sustenta al material laminar bidimensional L, tal como un cristal de TaS_2 , el cual, tal y como se aprecia en las Figs. 2, 3a y 3b, se encuentra unido, por ejemplo mediante pegado, a un elemento intermedio B, tal como PDMS (polidimetil siloxano), pegado a un vidrio V, el cual a su vez se encuentra fijado, por ejemplo mediante una cinta de doble cara, a la superficie inferior de la placa móvil 2a (que se describirá posteriormente) del elemento porta-muestras 2.

En las Figs. 2, 3a y 3b también se aprecia cómo el sustrato S se encuentra unido, para el ejemplo de realización allí ilustrado, por ejemplo mediante una cinta de doble cara D, a la superficie superior de la placa móvil 6a (que se describirá posteriormente) del elemento porta-muestras 6.

Tal y como se aprecia en la Fig. 1, los medios de desplazamiento y control también comprenden una plataforma motorizada 4 conectada mecánicamente al elemento porta-muestras 6 para desplazarlos según la mencionada dirección normal, es decir según una dirección perpendicular al plano que define la mesa óptica 5, o dirección Z, para colaborar en la aplicación de la fuerza de presión entre el material laminar bidimensional L y el sustrato S, y según otras dos direcciones perpendiculares entre sí y también con respecto a la dirección Z, o direcciones X e Y, con el fin de poder aplicar los movimientos de cizalla según las direcciones X e Y, para realizar el movimiento de cizalla según la dirección más adecuada para cada tipo de material laminar bidimensional.

La plataforma motorizada 4 comprende tres actuadores conectados para realizar los desplazamientos del porta-muestras 6, y con éste del sustrato S sustentado por el mismo, así como un sistema electrónico (no ilustrado) que incluye unos controladores, que está comprendido por los medios de desplazamiento y control, y que se encuentra conectado con los actuadores para controlar los desplazamientos del porta-muestras 6, mediante su accionamiento automático controlado, así como con el dinamómetro 1 para recibir los valores de fuerza medidos y realizar el control de los desplazamientos del porta-muestras 6 en función también de dichos valores.

En la Fig. 2 se aprecian con mayor detalle ambos elementos del porta-muestras 2, 6, cada uno de los cuales está formado por una placa fija 2b, 6b y una placa móvil 2a, 6a desplazable angularmente respecto a la fija 2b, 6b alrededor de un eje paralelo al plano que define la mesa óptica 5. Los medios que posibilitan la regulación de dichas inclinaciones son, para el ejemplo de realización ilustrado por la Fig. 2, una respectiva
5 pareja de tornillos micrométricos T1, T2, por lo que respecta al elemento porta-muestras 2, y T3, T4, por lo que respecta al elemento porta-muestras 6

En la Fig. 1 también se aprecia que el sistema comprende dos microscopios ópticos 7, montados sobre la mesa óptica 5 mediante unos respectivos soportes regulables en altura, con el fin de enfocar la zona de interés, es decir de que sus ejes
10 ópticos, que son perpendiculares entre sí, y su campo de visión, incluya la zona de interacción entre las caras planas Lp, Sp del material laminar bidimensional L y del sustrato S.

En las Figs. 3a a 5b se ilustran representaciones esquemáticas de unas respectivas imágenes capturadas mediante los dos microscopios ópticos 7, durante la
15 aplicación del método propuesto por el primer aspecto de la invención.

Comenzando por las Figs. 3a y 3b, en éstas se ilustra una situación inicial del método propuesto por el primer aspecto de la invención para la que las caras planas Lp, Sp del material laminar bidimensional L y del sustrato S se hallan separadas pero
20 enfrentadas entre sí, habiéndose conseguido adoptar tales posiciones mediante el desplazamiento automático del porta-muestras 6, y con él del sustrato S, mediante la plataforma motorizada 4, así como el descenso del porta-muestras 2, y con él del material laminar bidimensional L, al accionar manualmente la manivela 3c.

Siguiendo con la actuación de la manivela 3c y/o el desplazamiento automático en elevación del porta-muestras 6 se llega a la situación ilustrada en las Figs. 4a y 4b,
25 es decir a una situación en que las caras planas Lp, Sp del material laminar bidimensional L y del sustrato S no solamente se han puesto en contacto, sino que además se ha ejercido una presión, en un sentido ortogonal a las mismas según indican las flechas ilustradas, hasta alcanzar el valor deseado, medido mediante el
30 dinamómetro 1.

En las Figs. 5a y 5b se ilustra una etapa posterior del método en la que se ejercen uno o más movimientos de cizalla entre las caras planas Lp, Sp del material laminar bidimensional L y del sustrato S, según la dirección de la flecha de la Fig. 5a (llámese dirección X) o de la flecha de la Fig. 5b (llámese dirección Y), adoptando, el
35 sustrato S, las posiciones indicadas con línea discontinua durante los movimientos de cizalla. Las flechas de las Figs. 5a y 5b representan movimientos de vaivén, aunque

para otro ejemplo de realización el movimiento es simplemente de arrastre, es decir solo de ida.

En la Fig. 6 se ilustra al sustrato S una vez se han transferido sobre el mismo las capas Lt de material laminar bidimensional L, en particular sobre el área de la cara plana Sp del sustrato S que ha estado sometida a la presión y tensión paralela con respecto a la cara plana Lp del material laminar bidimensional L.

En la gráfica de la Fig. 7, que relaciona fuerza con tiempo, se representan las medidas obtenidas mediante el dinamómetro de la Fig. 1 para un ejemplo de realización del método propuesto por el primer aspecto de la presente invención para el que se han ejercido dos secuencias de movimientos de cizalla, según dos direcciones ortogonales entre sí, X e Y, ya sea para realizar dos exfoliaciones definitivas de dos respectivos materiales laminares distintos o para dos exfoliaciones de prueba de un mismo material laminar bidimensional concreto (realizadas en general sobre diferentes áreas del sustrato S) con el fin de observar qué dirección ofrece los mejores resultados y seleccionar a ésta para realizar las exfoliaciones definitivas de dicho material laminar bidimensional concreto.

En la gráfica de la Fig. 7 se muestra la fuerza aplicada, en el sentido perpendicular a la mesa óptica 5, durante dos exfoliaciones consecutivas en el mismo sustrato S. Esta fuerza la ejerce el cristal L contra el sustrato S. El sustrato S hace un movimiento de cizalla mientras que está en contacto con la muestra L a una fuerza determinada. Durante el experimento se controlan los siguientes parámetros: Fuerza aplicada, distancia de paso, velocidad y aceleración de movimiento. Se hace una aproximación manual grosera seguida de una aproximación por pasos de motor.

En particular el punto J1 indica el punto de contacto entre ambas caras planas Lp, Sp obtenido, en general, por el desplazamiento en descenso, mediante accionamiento manual, del material laminar bidimensional o muestra L, relativo a dicha aproximación grosera. La línea J2 indica la mencionada aproximación por pasos de motor, llevada cabo mediante el desplazamiento en elevación del sustrato S por parte de la plataforma motorizada 4.

La zona J3 indica una primera secuencia de movimientos de cizalla según una dirección Y y la zona J4 una segunda secuencia de movimientos de cizalla según una dirección X, en una zona de sustrato S diferente, en general para la realización de las mencionadas exfoliaciones de prueba con el fin de escoger la más adecuada para el material laminar bidimensional L a exfoliar. Estos movimientos son captados por el

dinamómetro 1 debido a las pequeñas vibraciones que provocan en un sentido normal a los mismos, es decir en una dirección según un eje Z.

Los presentes inventores han realizado un prototipo del sistema propuesto por el segundo aspecto de la invención con los elementos anteriormente descritos e ilustrados en la Fig. 1, con las siguientes características técnicas:

1. Dinamómetro digital de presión 1 con el mencionado elemento porta-muestras 2 con ajuste de la inclinación acoplado y aproximación mecánica grosera manual. Para aumentar la versatilidad de la técnica el prototipo dispone de dos dinamómetros con distintos rangos de presión que son intercambiables:

10 Dinamómetro 1. Este dinamómetro tiene las siguientes características técnicas:

- Rango de medida hasta 2N con resolución 0,001 N.
- Precisión de 0,2% de la capacidad total.
- Frecuencia de medición 2.000 Hz.
- Salida RS232 para conexión a impresora o PC.
- 15 • Célula protegida contra la sobrecarga hasta en un 150% de su capacidad.
- Paquete mini estadístico para calcular el promedio de hasta 10 valores memorizados.
- Lectura conmutable Newton-Libras-Kgf.
- Pantalla reversible con iluminación de fondo.
- 20 • Funcionamiento con baterías recargables.
- "Auto Power Off" programable.
- Función Peak-Hold que muestra el valor de pico alcanzado.
- Dimensiones: 238 x 63 x 36 mm.
- Peso: 640 gramos.

25 Dinamómetro 2. Este dinamómetro ofrece tiene las siguientes características técnicas:

- Rango de medida hasta 25 N con resolución 0,01 N.
- Función Tracción-Compresión.
- Precisión de 0,5% de la capacidad total.
- Frecuencia de medición 1.000 Hz.
- 30 • Célula protegida contra la sobrecarga hasta en un 200% de su capacidad.
- Auto Power Off.
- Función Peak-Hold que muestra el valor de pico alcanzado.
- Dimensiones: 195 x 84 x 35 mm.
- Peso: 600 gramos.

2. El ajuste de la inclinación se hace mediante el mencionado elemento o plataforma porta-muestras 2, que en el prototipo tiene unas dimensiones 25,4 mm x 28,7 mm x 33 mm y un peso de 40g. La plataforma porta-muestras 2 consta de las dos placas 2a, 2b en la que una es fija, la indicada como 2b en la Fig. 2, y la otra, la 2a, ofrece un desplazamiento angular de $\pm 4^\circ$. Este desplazamiento para corregir la inclinación se hace por medio de dos tornillos micrométricos T1, T2.

3. La aproximación mecánica se hace mediante un soporte de prueba manual de precisión, los anteriormente referidos como medios de accionamiento manual 3, sobre una gran placa base 5 con diferentes opciones de montaje donde va acoplado el dinamómetro 1. El soporte de prueba manual de precisión 3 se utiliza en vertical y la medida de longitud es digital.

Características técnicas:

- Alta precisión de repetición de medidas de fuerza
- Ajuste de longitud inicial y deducción de longitud inicial, posición cero manual también posible
- Recorrido del eje de 3,1 mm / revolución, altura de eje por encima del plato base: 297 mm
- Dimensiones: 234 mm (Long.) x 151 mm (Anch.) x 465 mm (Alt.)
- Peso neto: 8,3 kg

Este soporte 3 con el dinamómetro 1 acoplado está atornillado a una base o mesa óptica 5 de mayores dimensiones para dotar estabilidad a todo el dispositivo y para su posible ensamblado con el resto de componentes que conforman el sistema propuesto por el segundo aspecto de la invención.

4. Plataforma motorizada 4 con actuadores que permiten el movimiento de la muestra, en este caso el sustrato S, de manera controlada en tres dimensiones (x-y-z).

Características técnicas generales de las plataformas motorizadas con actuadores:

- Capacidades de carga: 9 Kg en horizontal y 4,5 Kg en vertical.
- Repetitividad bidireccional: 1,5 μm .
- Máxima aceleración: 4 mm/s^2 .
- Máxima velocidad: 3 mm/s .
- Mínimo incremento de movimiento: 0,1 μm .
- Mínimo movimiento repetible: 0,4 μm .
- Precisión absoluta en un único eje: 95 μm .
- Máximo porcentaje de precisión: 0,52 %
- Inclinación: 0,006°.
- Peso: 0,4 Kg.

- Rango de movimiento: 13 mm.

La plataforma 4 va anclada por medio de tornillos de acero endurecido a la mesa óptica 5 para asegurar su máxima estabilidad.

- 5 El movimiento de los actuadores es controlado por controladores de manera manual o digital a través de un software de adquisición. El software permite controlar el movimiento de los tres actuadores en los tres ejes x-y-z y también programar experimentos y predefinir movimientos repetitivos controlando tiempo, velocidad y aceleración.

Los controladores presentan las siguientes características técnicas generales:

- 10
- Dimensiones: 60,3 x 60,3 x 47,5 mm.
 - Peso: 160 g.
 - Paneles frontales de control:
 - Voltaje de operación: 12-15 V.
 - Potencia: 2,5 W.
- 15
- Corriente: 150 mA.
 - Algoritmo de control: Filtro digital PID.
 - Posición de retroalimentación: QEP, 5V, 750 KHz.
 - Modos de operación: posición y velocidad.
 - Perfil de velocidad: trapezoidal.

- 20 Estos controladores tienen mandos para el control manual del movimiento bidireccional. Se pueden conectar por USB a un ordenador para su control mediante el software de adquisición. Pueden mover cargas de 4,5 Kg en vertical y 9 Kg en horizontal. Los motores van atornillados a la mesa óptica 5 del dispositivo.

- 25 Estos controladores están alimentados por fuentes de alimentación individuales para cada motor de 15 V y 2 A.

6. Porta-muestras 6 para sustratos con corrección de la inclinación por medio de tornillos micrométricos T3, T4.

- 30 La corrección de la inclinación se hace mediante una plataforma, el anteriormente referido como elemento porta-muestras 6, de dimensiones 25 mm x 29 mm x 20 mm y peso 30g. La plataforma consta de dos placas en la que una es fija, la 6b en la Fig. 2, y la otra, la 6a, ofrece un desplazamiento angular de $\pm 4^\circ$. Este desplazamiento para corregir la inclinación se hace por medio de dos tornillos T3, T4 ajustables por llaves allen.

- 35 Este porta-muestras 6 va atornillado a la plataforma motorizada 4 de manera que puede controlarse su movimiento en las tres dimensiones.

7. Microscopios ópticos 7 para el enrasado de la muestra-sustrato y visualización del experimento.

Dos microscopios ópticos 7 con conexión USB permiten el correcto enrasado del sustrato S y la muestra L a la vez que permite la visualización del experimento en tiempo real así como la captura de imágenes y la grabación del experimento. Los microscopios 7 ofrecen las siguientes características técnicas:

- Resolución: 1280 x 1024 píxeles.
- Aumento: continuo de 10 a 200 aumentos.
- Campo de visión: Min.: 19 mm x 1,5 mm, Máx.: 82 mm x 65 mm (distancia mín. de trabajo a 17 mm).
- Colores: 24 bit RGB.
- Sensor de imagen: 2 Mega pixel.
- Rango de enfoque: manual de 8 mm hasta 300 mm.
- Fuente luminosa: 8 x LED blancos.
- Frecuencia de imagen: 30 imágenes.
- Formato video: AVI.
- Conexión a PC: USB 2.0.
- Alimentación: USB 2.0.
- Dimensiones: 110 x 33 mm.
- Peso: 90 g.

Los microscopios 7 van montados en postes de altura regulable, fijados a la mesa óptica 5 y colocados a 90° uno con respecto del otro. Esta configuración permite hacer un correcto enrasado de la muestra L con respecto al sustrato S.

8. PC (no ilustrado) donde van conectados los motores, dinamómetro digital 1 y microscopios ópticos 7. Mediante el software de adquisición de datos de los servomotores, se controla el movimiento del porta-muestras 6 de sustrato S así como se visualiza en tiempo real el experimento. También es posible, en el caso del dinamómetro 1, adquirir los valores de la fuerza aplicada en función del tiempo.

A continuación se describe un experimento realizado para implementar el método propuesto por el primer aspecto de la presente invención utilizando el sistema del segundo aspecto, explicándose paso por paso el proceso de exfoliación y deposición de la muestra de material laminar bidimensional L sobre un sustrato S. Se ha utilizado un cristal de TaS₂, como muestra L, y diversos sustratos, (SiO₂, Si y Au).

Paso1: Montaje del cristal de TaS₂ sobre la plataforma porta-muestras 2. El cristal L se exfolia por "Scotch-tape" para asegurar que la superficie del cristal L esté

limpia. Éste se pega con pegamento a una pieza de PDMS que a su vez va pegada a un vidrio. Por último, el vidrio se fija a la plataforma porta-muestras 2 con cinta de doble cara.

5 Paso 2: Montaje del sustrato S. Se fija el sustrato S sobre la plataforma porta-muestras para sustratos con cinta de doble cara.

Paso 3: Se pone en contacto la faceta plana de un cristal L del dicalcogenuro TaS₂ (en general corresponde a la cara ab de los ejes cristalográficos si se toma el eje c como el eje de apilamiento de los planos) que se quiere delaminar con el sustrato S en el que se quiere depositar de manera controlada. El contacto debe asegurar que ambas
10 superficies estén perfectamente alineadas para obtener una deposición homogénea. Esto se consigue enrasando cristal L y sustrato S mediante el uso de los dos microscopios ópticos 7 situados 90 grados uno con respecto del otro y corrigiendo la inclinación con los tornillos micrométricos T1, T2, T3, T4 montados en las plataformas porta-muestras 2, 6 (tanto en la del cristal L como en la del sustrato S).

15 Una vez hecho el enrase, se presiona el cristal L contra el sustrato S a una determinada fuerza que es adquirida con el dinamómetro digital 1. Una vez alcanzada la presión deseada, se procede a la exfoliación por cizallamiento de las capas: moviendo el sustrato S debajo del cristal L se aplica una tensión paralela o cizalla mediante la plataforma motorizada 4 durante un tiempo determinado.

20 La adquisición de datos tales como la fuerza normal ejercida con respecto al tiempo, la distancia de desplazamiento, velocidad y aceleración se hace simultáneamente con el software correspondiente para cada caso.

En el experimento se han depositado capas ultrafinas de TaS₂ sobre distintos
25 sustratos (Si, SiO₂ y Au), habiéndose realizado la caracterización posterior a la deposición con varias técnicas, entre ellas, medidas de microscopia óptica, algunas con Contraste de Interferencia Diferencial, DIC (de las siglas en inglés de Differential Interference Contrast), y con microscopía atómica de fuerzas (AFM).

Ha podido comprobarse, mediante la obtención de una imagen de óptico tomada
30 con DIC, que se ha conseguido delaminar varias láminas ultrafinas, entre ellas láminas de 5 nm de grosor y de varias micras de anchura depositada sobre un sustrato de Si, habiéndose determinado los grosores de las mismas mediante medidas de AFM.

También se ha realizado la deposición sobre un sustrato de SiO₂ de grosor 285 nm, habiéndose comprobado, mediante microscopia óptica y de AFM, cómo se ha
35 conseguido depositar varias capas de 1,4 nm de varias micras de anchura, así como otras capas ultrafinas de grosores mayores (de 2,4 nm a 3,2 nm, por ejemplo) .

Finalmente, también se ha realizado la deposición de varias capas ultra finas de distintos grosores, entre ellos capas de 7 nm de varias micras de anchura sobre un sustrato de Au, lo cual también ha sido comprobado mediante imágenes de microscopia óptica y de AFM.

- 5 Un experto en la materia podría introducir cambios y modificaciones en los ejemplos de realización descritos sin salirse del alcance de la invención según está definido en las reivindicaciones adjuntas.

Reivindicaciones

1.- Método de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares bidimensionales, que comprende poner en contacto una cara plana (Lp) de un material laminar bidimensional (L) con una cara plana (Sp) de un sustrato (S) y ejercer una fuerza entre ambos según una dirección normal al plano que define dicha cara plana (Lp) de dicho material laminar bidimensional (L), con el fin de transferir, por exfoliación, una capa de dicho material laminar bidimensional (L) a dicho sustrato (S), estando el método **caracterizado** porque comprende ejercer dicha fuerza, según dicha dirección normal, de manera controlada, y porque, tras ello, el método comprende aplicar un movimiento de cizalla controlado entre dichas caras planas (Lp, Sp) del material laminar bidimensional (L) y del sustrato (S).

2.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho movimiento de cizalla incluye una secuencia de movimientos lineales de vaivén o de arrastre, en una dirección determinada.

3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque comprende ejercer dicha fuerza hasta alcanzar un valor determinado.

4.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, de manera previa a dicha puesta en contacto, enrasar las caras planas (Lp, Sp) del material laminar bidimensional (L) y del sustrato (S), de manera que queden paralelas entre sí.

5.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, de manera previa a dicha puesta en contacto, realizar un exfoliado de dicha cara plana (Lp) del material laminar bidimensional (L) para asegurar que su superficie quede limpia.

6.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material laminar bidimensional (L) es uno de los siguientes compuestos: un dicalcogenuro metálico, grafito o mica.

7.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material laminar bidimensional (L) comprende compuestos de intercalación.

8.- Sistema de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares bidimensionales, que comprende medios para poner en contacto una cara plana (Lp) de un material laminar bidimensional (L) con una cara plana (Sp) de un sustrato (S) y ejercer una fuerza entre ambos según una dirección normal al plano que define dicha cara plana (Lp) de dicho material laminar bidimensional (L), con el fin de transferir, por

exfoliación, una capa de dicho material laminar bidimensional (L) a dicho sustrato (S), estando el sistema **caracterizado** porque comprende

- unos primeros (2) y unos segundos (6) medios de soporte para soportar, respectivamente, a dicho material laminar bidimensional (L) y a dicho sustrato (S) de manera que dichas caras planas (Lp, Sp) queden enfrentadas entre sí, donde dichos primeros y segundos medios de soporte son desplazables entre sí; y

- unos medios de desplazamiento y control asociados con dichos primeros (2) y/o segundos (6) medios de soporte para desplazarlos entre sí:

- según dicha dirección normal, poniendo en contacto a las caras planas (Lp, Sp) del material laminar bidimensional (L) y del sustrato (S) y ejerciendo dicha fuerza entre ambos de manera controlada; y

- según una dirección perpendicular a dicha dirección normal, para aplicar un movimiento de cizalla controlado entre las caras planas (Lp, Sp) del material laminar bidimensional (L) y del sustrato (S).

9.- Sistema según la reivindicación 8, caracterizado porque dichos medios de desplazamiento y control comprenden unos medios de accionamiento manual (3) conectados mecánicamente a los primeros medios de soporte (2) para desplazarlos según dicha dirección normal.

10.- Sistema según la reivindicación 9, caracterizado porque dichos medios de desplazamiento y control comprenden una plataforma motorizada (4) conectada mecánicamente a los segundos medios de soporte (6) para desplazarlos según dicha dirección normal y según al menos dicha dirección perpendicular a la dirección normal, para aplicar dicho movimiento de cizalla.

11.- Sistema según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha plataforma motorizada (4) permite desplazar a los segundos medios de soporte (6) también según una dirección perpendicular a la de dicho movimiento de cizalla, y a dicha dirección normal, para realizar un segundo movimiento de cizalla.

12.- Sistema según la reivindicación 10 ó 11, caracterizado porque dicha plataforma motorizada (4) comprende al menos dos actuadores para realizar dichos desplazamientos de los segundos medios de soporte (6).

13.- Sistema según la reivindicación 12, caracterizado porque dichos medios de desplazamiento y control comprenden un sistema electrónico en conexión con al menos dichos actuadores para controlar dichos desplazamientos de los segundos medios de soporte (6).

14.- Sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, caracterizado porque dichos medios de desplazamiento y control comprenden un dinamómetro (1)

dispuesto para medir dicha fuerza aplicada entre las caras planas (Lp, Sp) del material laminar bidimensional (L) y del sustrato (S), según dicha dirección normal.

5 15.- Sistema según la reivindicación 14 cuando depende de la 13, caracterizado porque dicho sistema electrónico se encuentra conectado también con dicho dinamómetro (1) para recibir los valores de fuerza medidos y realizar dicho control de los desplazamientos de los segundos medios de soporte (6) en función también de dichos valores.

10 16.- Sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, caracterizado porque dichos primeros (2) y/o segundos (6) medios de soporte comprenden un elemento porta-muestras inclinable de manera regulable alrededor de al menos un eje perpendicular a dicha dirección normal, estando dicho elemento porta-muestras previsto para portar al material laminar bidimensional (L) o al sustrato (S) posibilitando la regulación de la inclinación del plano que define su cara plana alrededor de dicho eje, que es al menos uno.

15 17.- Sistema según la reivindicación 16 cuando depende de la 14, caracterizado porque dicho dinamómetro (1) está acoplado al elemento porta-muestras de los primeros medios de soporte (2) para medir la fuerza aplicada sobre el mismo, en dicha dirección normal.

20 18.- Sistema según la reivindicación 16, caracterizado porque comprende al menos dos microscopios ópticos (7) dispuestos de manera que sus ejes ópticos son perpendiculares entre sí y su campo de visión incluya la zona de interacción entre las caras planas (Lp, Sp) del material laminar bidimensional (L) y del sustrato (S).

25 19.- Sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 18, caracterizado porque comprende una base óptica (5) sobre la que se encuentran montados al menos dichos primeros (2) y segundos (6) medios de soporte y al menos parte de dichos medios de desplazamiento y control.

20.- Sistema según la reivindicación 19 cuando depende de la 18, caracterizado porque dichos microscopios ópticos (7) también se encuentran montados sobre dicha base óptica (5), mediante unos soportes regulables en altura.

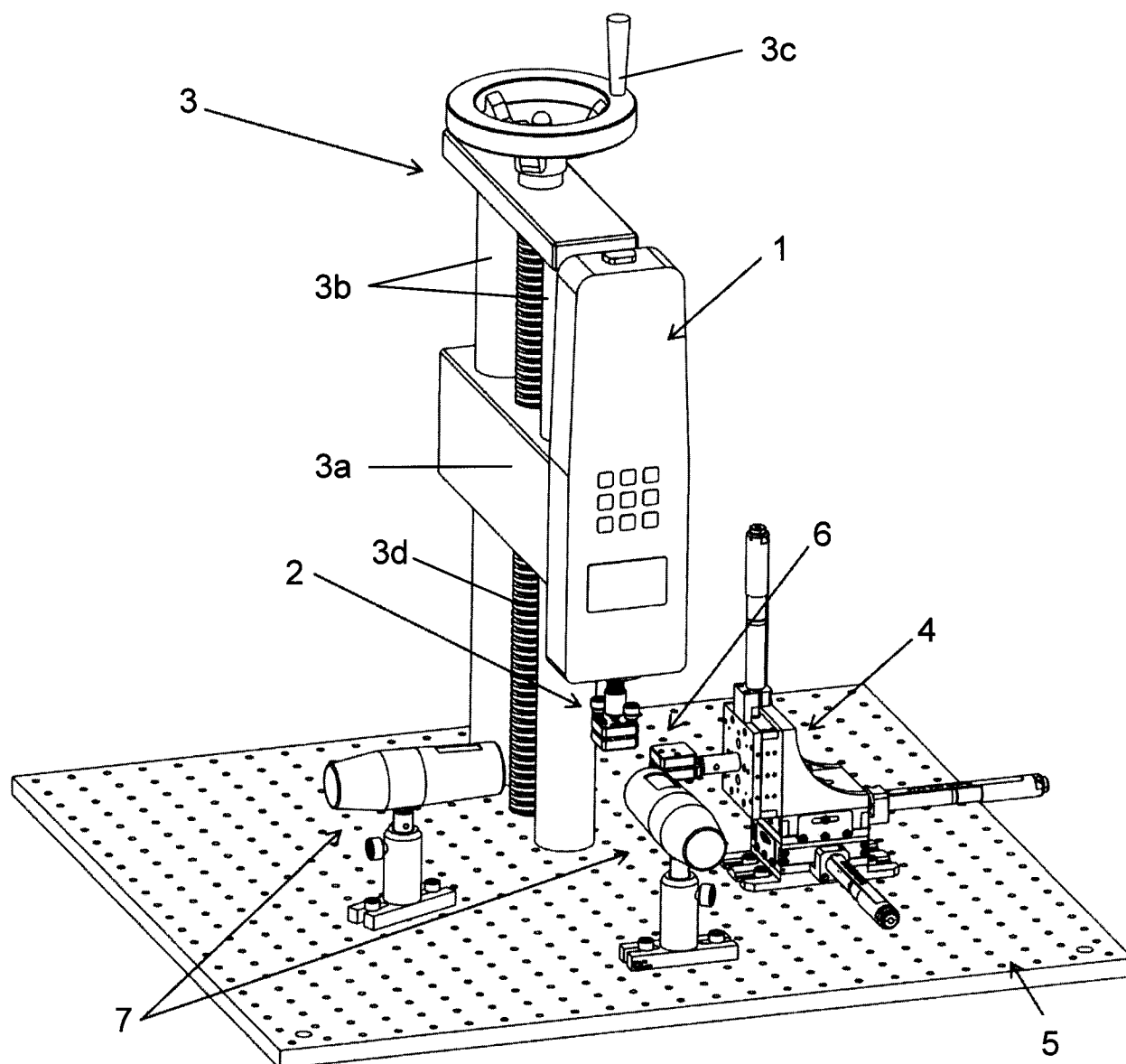


Fig. 1

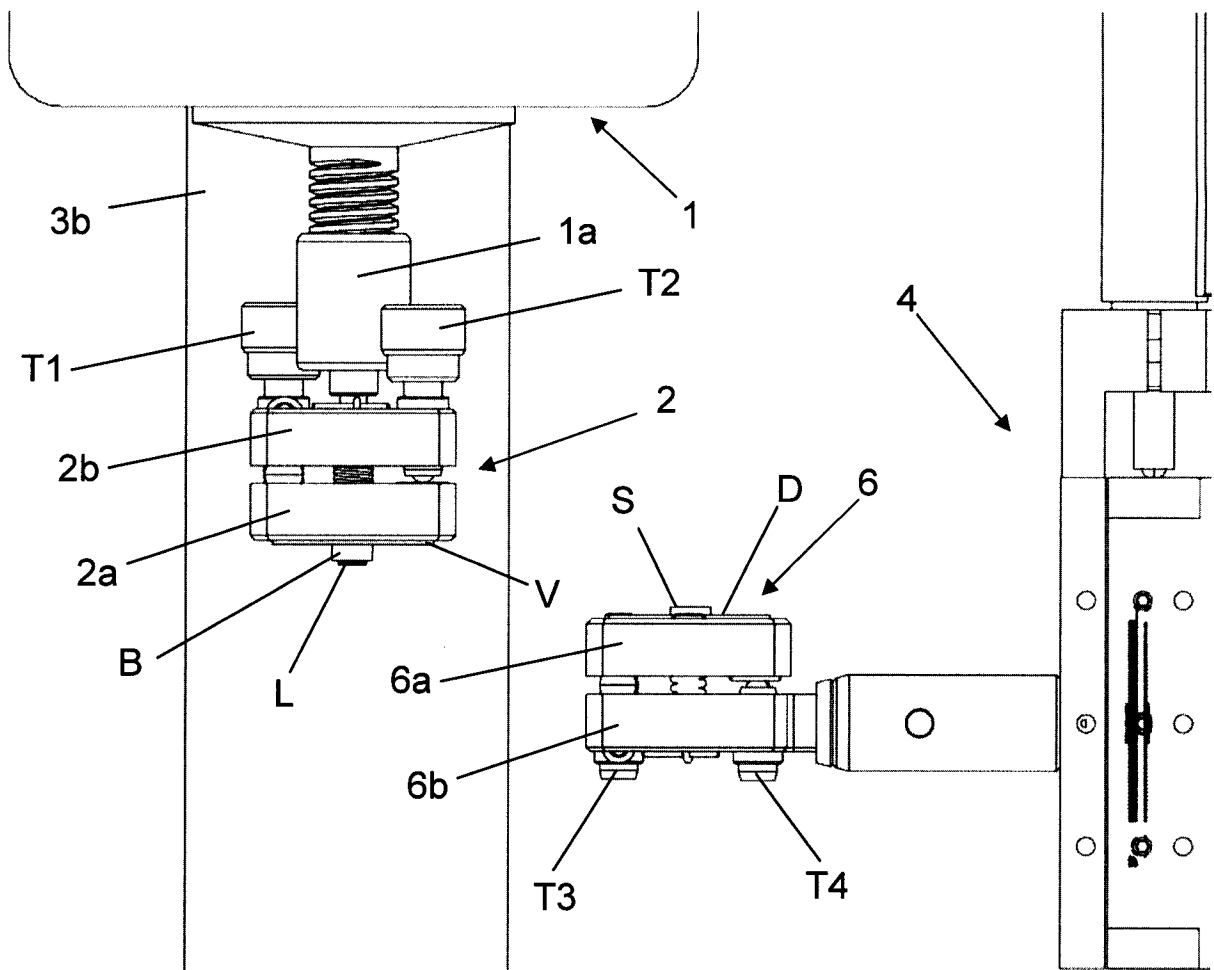


Fig. 2

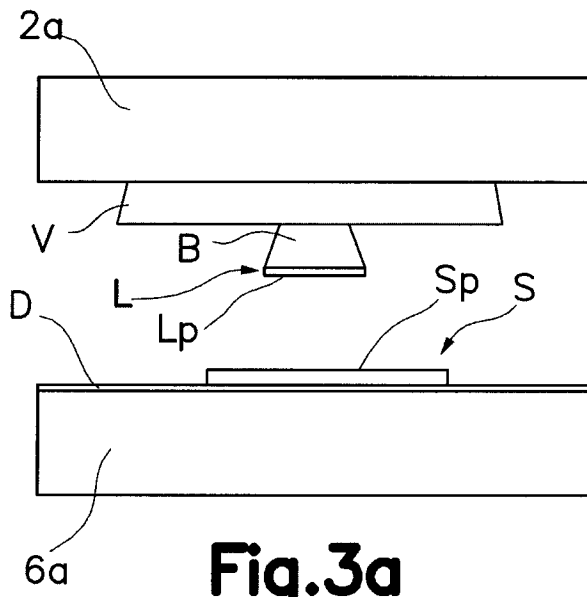


Fig. 3a

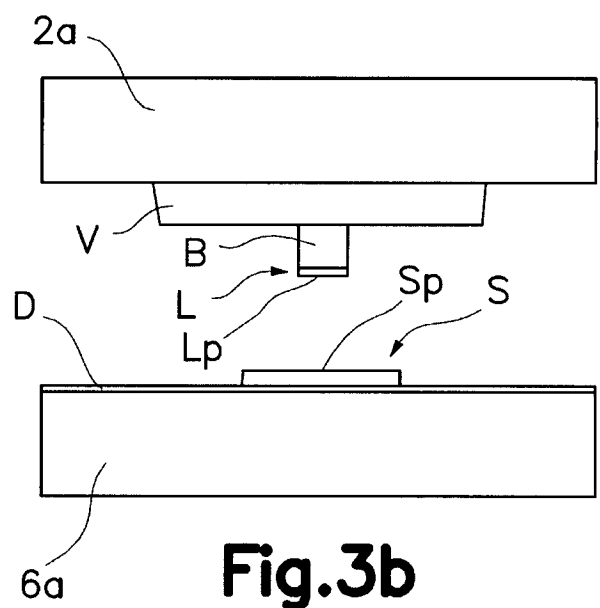


Fig. 3b

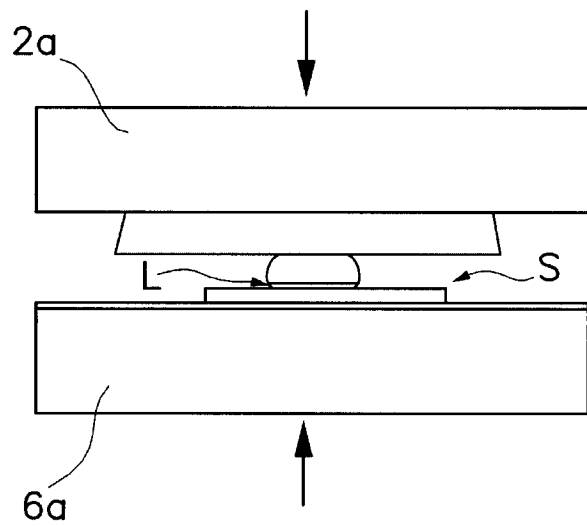


Fig. 4a

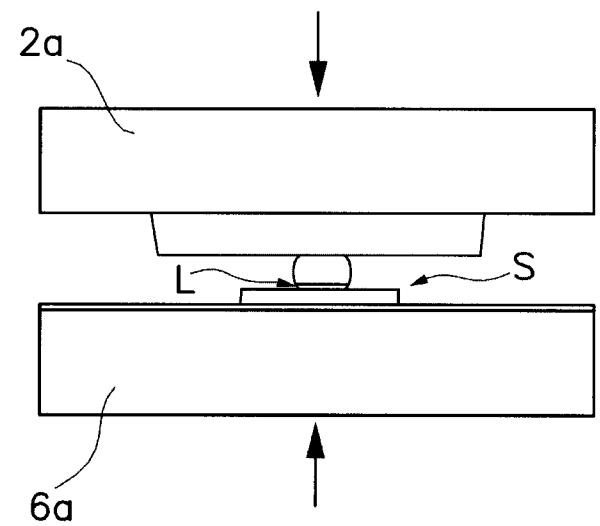


Fig. 4b

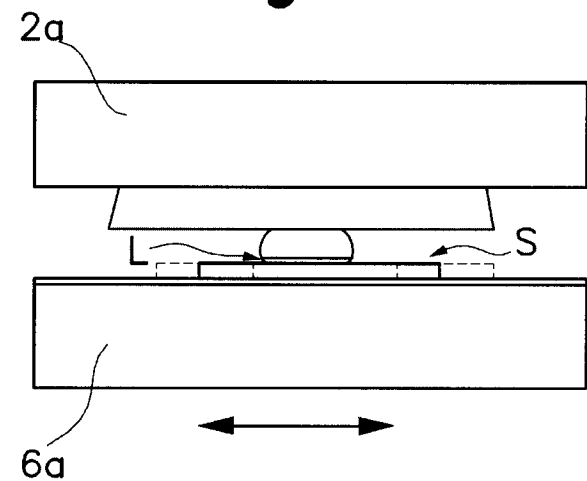


Fig. 5a

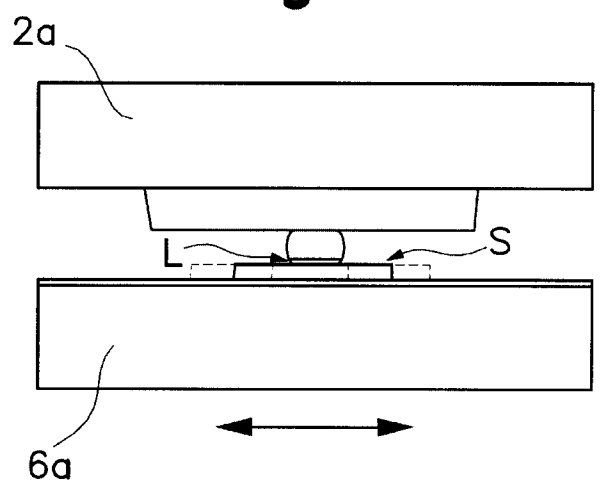


Fig. 5b

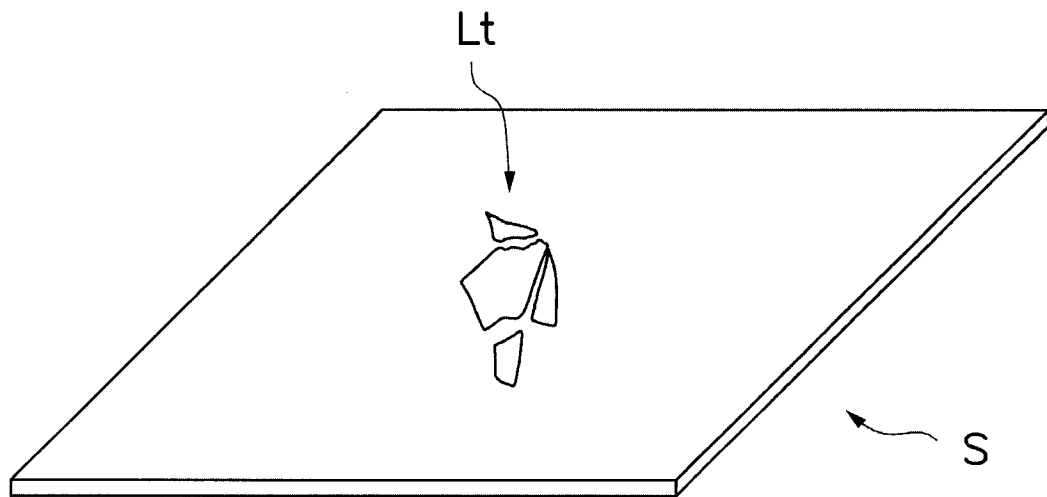


Fig. 6

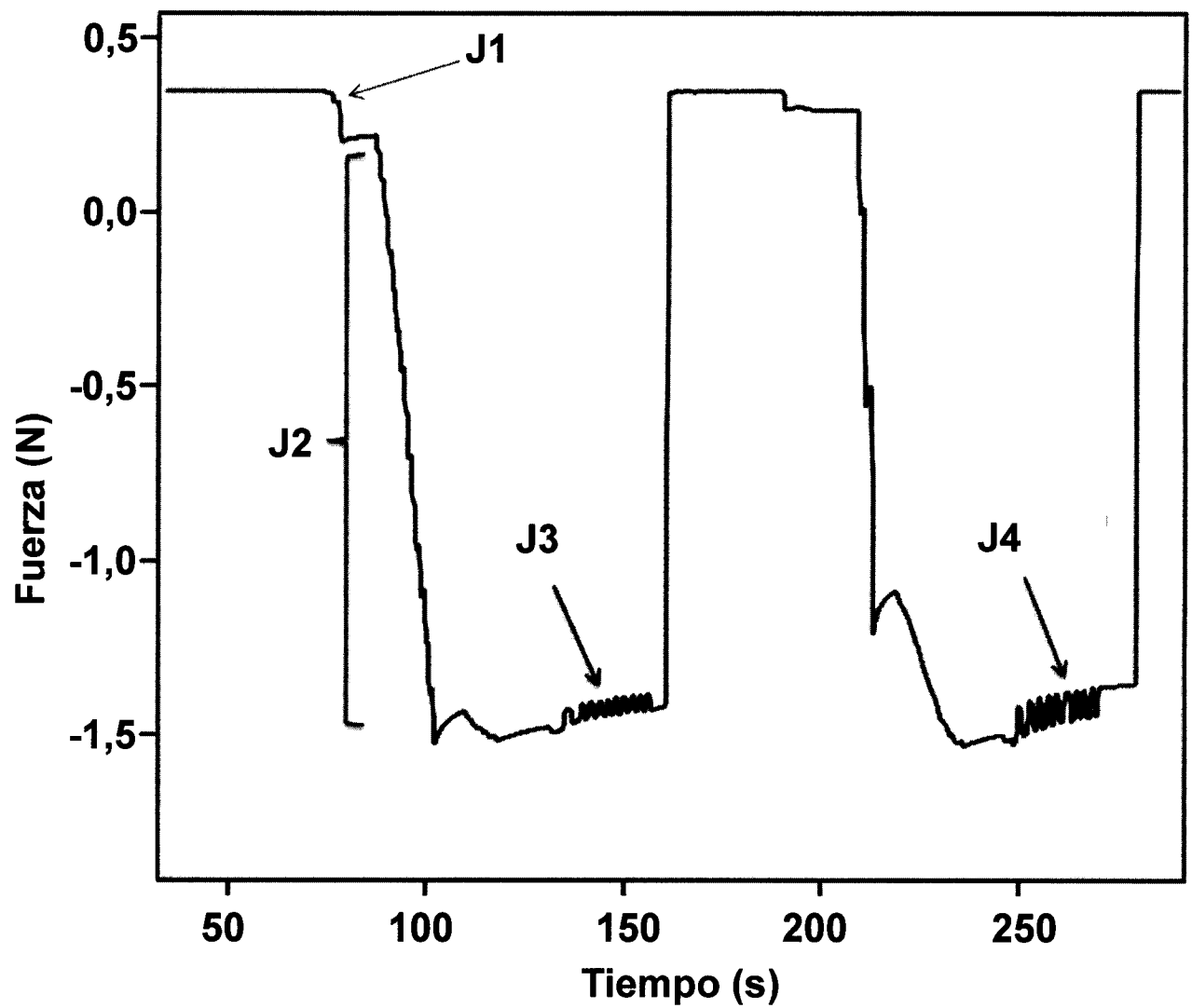


Fig. 7



- ②① N.º solicitud: 201300252
②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.03.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B31/04** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2004012917 A2 (MULTIBASE S A et al.) 12.02.2004, descripción.	1-20
A	US 2009022649 A1 (ZHAMU ARUNA et al.) 22.01.2009, descripción; figura 1.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
23.04.2014

Examinador
J. C. Moreno Rodríguez

Página
1/4

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

C01B

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

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.04.2014

Declaración

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

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2004012917 A2 (MULTIBASE S A et al.)	12.02.2004
D02	US 2009022649 A1 (ZHAMU ARUNA et al.)	22.01.2009

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

El objeto de la invención de la reivindicación independiente 1 es un método de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares bidimensionales, que comprende poner en contacto una cara plana de una material laminar bidimensional con una cara plana de un sustrato y ejercer una fuerza entre ambos según una dirección normal al plano que define dicha cara plana de dicho material laminar bidimensional, con el fin de transferir, por exfoliación, una capa de dicho material laminar bidimensional a dicho sustrato, comprendiendo el método ejercer dicha fuerza, según una dirección normal, de manera controlada, y porque, tras ello, el método comprende aplicar un movimiento de cizalla controlado entre dichas caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato.

Los documentos D01 y D02 son ejemplos del estado de la técnica pertinente. Ninguno de estos documentos de manera aislada, ni tampoco mediante combinación de los mismos afectan a la novedad o a la actividad inventiva de la reivindicación 1.

Por ello la reivindicación 1, así como las reivindicaciones 2-7, dependientes de la misma presentan novedad, actividad inventiva y aplicabilidad industrial.

El objeto de la invención de la reivindicación independiente 8 es un sistema de exfoliación micromecánica por vía seca de materiales laminares bidimensionales, que comprende medios para poner en contacto una cara plana de una material laminar bidimensional con una cara plana de un sustrato y ejercer una fuerza entre ambos según una dirección normal al plano que define dicha cara plana de dicho material laminar bidimensional, con el fin de transferir, por exfoliación, una capa de dicho material laminar bidimensional a dicho sustrato, comprendiendo dicho sistema: unos primeros y unos segundos medios de soporte para soportar, respectivamente, a dicho material laminar bidimensional y a dicho sustrato de manera que dichas caras planas queden enfrentadas entre sí, donde dichos primeros y segundos medios de soporte son desplazables entre sí; y unos medios de desplazamiento y control asociados con dichos primeros y/o segundos medios de soporte para desplazarlos entre sí según dicha dirección normal, poniendo en contacto a las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato y ejerciendo dicha fuerza entre ambos de manera controlada y según una dirección perpendicular a dicha dirección normal, para aplicar un movimiento de cizalla controlado entre las caras planas del material laminar bidimensional y del sustrato.

Del mismo modo que en el caso de la reivindicación 1, la reivindicación 8 presenta novedad, actividad inventiva y aplicabilidad industrial, a la vista de los documentos D01 y D02 que son ejemplos del estado de la técnica pertinente, pero que ni de manera individual, ni mediante combinación de los mismo afectan a novedad o actividad inventiva de dicha reivindicación 8.

Las reivindicaciones 9-20 son dependientes de la reivindicación 8 y por ello presentan también novedad, actividad inventiva y aplicabilidad industrial.