



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015012398-1 A2

(22) Data do Depósito: 28/05/2015

(43) Data da Publicação: 19/07/2016



* B R 1 0 2 0 1 5 0 1 2 3 9 8 A

(54) Título: ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PROPRIEDADES MECÂNICAS MELHORADAS RESULTANTES DO CONTROLE DETERMINÍSTICO DOS ÂNGULOS DE ROTAÇÃO ENTRE CAMADAS E FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA

(51) Int. Cl.: C01B 31/04; C23C 14/06; C23C 14/32

(52) CPC: C01B 31/0446; C01B 2204/00; C23C 14/0611; C23C 14/325

(30) Prioridade Unionista: 30/05/2014 US 62/005,496

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS AMHERST

(72) Inventor(es): ANDRÉ R. MUNIZ, CHRISTOS DIMITRAKOPOULOS, DIMITRIOS MAROUDAS, D. KURT GASKILL

(57) Resumo: ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PROPRIEDADES MECÂNICAS MELHORADAS RESULTANTES DO CONTROLE DETERMINÍSTICO DOS ÂNGULOS DE ROTAÇÃO ENTRE CAMADAS E FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA Um artigo de manufatura inclui uma primeira camada de grafeno, uma segunda camada de grafeno sobre a primeira camada de grafeno, sendo a segunda camada de grafeno orientada em um primeiro ângulo de rotação entre-camadas em relação à primeira camada de grafeno e ligada por ligações covalentes entre-camadas à primeira camada de grafeno, e uma terceira camada sobre a segunda camada de grafeno, sendo a terceira camada de grafeno orientada em um segundo ângulo de rotação entre-camadas em relação à segunda camada de grafeno e ligada por ligações covalentes entre-camadas à segunda camada de grafeno. Um artigo de grafeno multi-camadas inclui pelo menos três camadas de grafeno, sendo que cada camada de grafeno esteja orientada por um ângulo de rotação entre-camadas em relação a uma camada de grafeno adjacente e ligada por ligações covalentes entre-camadas à camada adjacente de grafeno.

ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PROPRIEDADES MECÂNICAS
MELHORADAS RESULTANTES DO CONTROLE DETERMINÍSTICO DOS ÂNGULOS DE
ROTAÇÃO ENTRE CAMADAS E FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA

(MULTILAYER GRAPHENE STRUCTURES WITH ENHANCED MECHANICAL PROPERTIES
RESULTING FROM DETERMINISTIC CONTROL OF INTERLAYER TWIST ANGLES AND
CHEMICAL FUNCTIONALIZATION)

Aplicação(ões) Relacionada(s)

[0001] Esta aplicação reivindica o benefício da “U.S. Provisional Application N° 62/005,496”, registrada no dia 30 de Maio de 2014. A totalidade dos ensinamentos da(s) aplicação(ões) acima referida(s) é aqui incorporada por referência.

Fundamentos da Invenção

[0002] Grafeno é uma folha atômicamente fina bidimensional (2D) de átomos de carbono ligados covalentemente arranjados em uma rede hexagonal, similar ao de um favo de mel. Grafeno exibe propriedades mecânicas espetaculares, como por exemplo, um módulo de Young próximo a um TPa e resistência à tração uma ordem de magnitude acima à do aço de melhor qualidade, para uma mesma espessura da amostra. A espessura de uma monocamada grafeno é 0,34 nm, assim, para a aplicação macroscópica, milhares de camadas de grafeno teriam que ser empilhadas em conjunto, porque, enquanto a força de uma única camada grafeno é excelente, o grafeno de camada única é demasiado fino para aplicações práticas. Infelizmente, as fracas forças de van der Waals entre camadas adjacentes na pilha são responsáveis pela baixa resistência ao cisalhamento da pilha.

[0003] Portanto, há a necessidade de reforçar as ligações entre as camadas de forma controlada, através da incorporação de ligações covalentes entre as camadas adjacentes do grafeno, com o controle sobre o número e distribuição espacial destas ligações.

Sumário da Invenção

[0004] Estruturas multi-camada de grafeno modificado para aplicações que exploram a resistência mecânica impressionante do grafeno atômicamente fino bidimensional (2D) são aqui apresentadas, assim como métodos para a formação destas estruturas. Particularmente, as estruturas de grafeno multi-camada com propriedades

mecânicas melhoradas, resultantes do controle dos ângulos de rotação entre camadas e tratamentos especializados que criam ligações covalentes entre as camadas adjacentes de grafeno, são aqui descritos.

[0005] Em uma forma de realização, o artigo de manufatura inclui uma primeira camada de grafeno, uma segunda camada de grafeno sobre a primeira camada, sendo a segunda camada de grafeno orientada em um ângulo rotacionado em relação à primeira camada de grafeno e ligados por ligações covalentes à primeira camada de grafeno, e uma terceira camada de grafeno sobre a segunda camada de grafeno, sendo a terceira camada de grafeno orientada por um ângulo de rotação com a segunda camada de grafeno e ligados por ligações covalentes à segunda camada de grafeno. Os primeiro e segundo ângulos de rotação entre camadas pode estar cada um separadamente em uma faixa entre 0° e cerca de 16° , ou entre cerca de 44° e 60° , de tal modo que, em algumas formas de realização, os primeiro e segundo ângulos de rotação entre camadas podem ser iguais, e em outras formas de realização, os primeiro e segundo ângulos de rotação entre camadas podem ser diferentes uns dos outros. Em algumas formas de realização, o primeiro e segundo ângulo de rotação entre camadas pode ser de 0° ou 60° , o que resulta na formação de uma estrutura de diamante (nanodiamante) bidimensional (2D). Em certas formas de realização, pelo menos uma entre a primeira, segunda e a terceira camada de grafeno é uma camada de grafeno policristalino.

[0006] Em outra forma de realização, o método de fabricação de um artigo inclui o crescimento de uma primeira camada de grafeno sobre uma bolacha de carbetto de silício, a esfoliação da primeira camada de grafeno sobre uma primeira camada de transferência, a disposição da primeira camada de grafeno e camada de transferência sobre um substrato hospedeiro, de modo que a primeira camada de grafeno está em contato com a superfície do substrato do hospedeiro, e a remoção da primeira camada de transferência. O método inclui então o crescimento de uma segunda camada de grafeno sobre uma bolacha de carbetto de silício, a esfoliação da segunda camada de grafeno para uma segunda camada de transferência, a disposição da segunda camada de grafeno e segunda camada de transferência sobre a primeira camada grafeno num determinado ângulo de rotação em relação à primeira camada de grafeno, de modo que a segunda camada de grafeno esteja em contato com a primeira camada de grafeno, e a

remoção da segunda camada de transferência. O método inclui ainda a formação de ligações covalentes entre a primeira e segunda camada de grafeno, envolvendo uma fração de átomos de carbono da primeira e segunda camada de grafeno. Camadas de grafeno podem então ser adicionadas de forma subsequente, repetindo as etapas de crescimento, esfoliação, disposição, remoção e ligação. A primeira camada de grafeno, a segunda camada de grafeno, e a terceira camada de grafeno, e o primeiro e segundo ângulos de rotação entre as camadas são como descrito acima. Ligações covalentes entre as camadas são feitas em um passo intermediário de funcionalização química, tais como a hidrogenação (por exemplo, em um plasma de hidrogênio), e fluoração (por exemplo, num plasma de flúor), ou outros métodos conhecidos.

[0007] Em ainda outra forma de realização, um artigo de grafeno de multi-camada inclui pelo menos três camadas, sendo cada camada de grafeno orientada segundo um ângulo de rotação em relação a uma camada adjacente de grafeno e ligada por ligações covalentes entre camadas à camada de grafeno adjacente. O ângulo de rotação entre camadas pode estar numa faixa entre 0° e cerca de 16° , ou entre cerca de 44° e 60° .

[0008] A presente invenção tem muitas vantagens, incluindo o controle de propriedades mecânicas através do controle do ângulo de rotação entre camadas e das ligações entre camadas nas estruturas de grafeno multi-camadas.

Breve Descrição das Figuras

[0009] A patente ou pedido de aplicação contém pelo menos um desenho executado a cores. Cópias desta patente ou pedido de aplicação de patente com desenho (s) a cores serão fornecidos pelo escritório mediante pedido e pagamento da taxa necessária.

[0010] O acima mencionado será evidente a partir da seguinte descrição particular de exemplos de formas de realização da invenção, como ilustrado nos desenhos anexos, nos quais caracteres de referência iguais se referem às mesmas partes em diferentes vistas. Os desenhos não estão necessariamente em escala, a ênfase é dada à ilustração das formas de realização da presente invenção.

[0011] FIG. 1A: Esquema do método para transferir grafeno diretamente da superfície de bolacha de SiC para uma bolacha de SiO₂/Si. Uma camada tensionada (Ni) é depositada no grafeno crescido em uma bolacha de SiC. A camada de grafeno/Ni

é esfoliada usando uma camada auxiliar (p.ex., fita com liberação térmica) para transferência. (Ver J. Kim, H. Park, J. B. Hannon, S. W. Bedell, K. Fogel, D. K. Sadana, and C. Dimitrakopoulos, *Science* 342, 833-836 (2013)).

[0012] FIG. 1B: Cristal de grafeno com 4 polegadas de diâmetro transferida a uma bolacha de Si/SiO₂. O grafeno na forma plana é visível. A próxima camada de grafeno será depositada no topo da primeira camada de grafeno, com o grafeno plano em um ângulo de rotação específico φ relativo.

[0013] FIGS. 1C-1 e 1C-2: orientação relativa de duas camadas de grafeno crescidas no mesma bolacha de SiC de forma sequencial. FIG. 1C-1: ângulo de rotação do grafeno plano é 60°. FIG. 1C-2: ângulo de rotação do grafeno plano é 13.17°. Linhas retas marcam o plano de cada camada de grafeno, definindo assim indiretamente a orientação da rede bidimensional.

[0014] FIGS. 1D-1 e 1D-2: os pares de camadas de grafeno ilustrados nas FIGS. 1C-1 e 1C-2 após serem colocadas uma em cima da outra para gerar grafeno rotacionado epitaxial com ângulos de rotação de: FIG. 1D-1 60°; FIG. 1D-2 13.17°.

[0015] FIG. 1E: Imagens LEED tomadas aproximadamente no centro da bolacha e em um círculo de 1" de diâmetro (linha tracejada) ao redor do centro. Todas imagens parecem idênticas, demonstrando uma estrutura de grafeno coerente sobre toda a área da bolacha de SiC. (Ver C. Dimitrakopoulos, A. Grill, T.J. McArdle, Y.M. Lin, Z. Liu, D. Pfeiffer, R. Wisnieff and Ph. Avouris GraphITA Workshop 2011, Extended Abstract, Gran Sasso National Laboratories, Assergi-L'Aquila, Italy).

[0016] FIG. 1F é uma ilustração da estrutura de grafeno multicamada apresentando três camadas de grafeno.

[0017] FIGS. 2 (a-f): Estruturas atômicas de configurações com ligações entre-camadas representativas. Cada quadro mostra diferentes vistas da bicamada de grafeno e dos nanodomínios embutidos gerados pelas ligações C-C entre camadas. Estruturas completamente interligadas, com empilhamento entre camadas do tipo (a) AA e (b) AB. Superestruturas hexagonais de (c) domínios do tipo diamante hexagonal incorporados em uma bicamada rotacionada por $\varphi = 13,17^\circ$, e (d) domínios do tipo diamante cúbico embutido em uma bicamada rotacionada por $\varphi = 9,43^\circ$. (e) superestrutura em configuração de favo de mel de domínios do tipo diamante cúbico incorporados em uma

bicamada rotacionada por $9,43^\circ$. (f) Superestrutura de domínios tipo diamante cúbico e hexagonal mistos em uma bicamada rotacionada por $9,43^\circ$. Esferas cinza/azul e amarelo denotam respectivamente os átomos de C que estão envolvidos em ligações covalentes C-C entre camadas e os átomos de C restantes nas camadas de grafeno. As linhas pontilhadas demarcam a célula unitária da superestrutura. (Ver Machado et al., Appl. Phys. Lett. 103, 013113 (2013)).

[0018] FIG. 3 é um gráfico do módulo de cisalhamento (em GPa) como função da fração (f_{sp^3}) de ligações covalentes C-C sp^3 em relação às ligações C-C sp^2 nas duas camadas de grafeno.

Descrição Detalhada da Invenção

[0019] Uma descrição do corpo da invenção segue.

[0020] Guiado por resultados computacionais, é descrito a seguir um método de produção de múltiplas camadas de grafeno (uma camada atômica fina de carbono) com ângulos de rotação entre camadas subsequentes com precisão controlável, e que após hidrogenação (ou funcionalização análoga) induz formação de ligações covalentes entre camadas consecutivas de grafeno na pilha. Estas ligações entre camadas resultam em uma resistência ao cisalhamento significativamente mais elevada para a estrutura multi-camada. Acopladas a alta resistência à tração do grafeno (10 vezes a resistência do aço, para espessuras equivalentes), materiais compósitos ultrafinos e ultra-resistentes baseados em múltiplas camadas de grafeno rotacionadas e covalentemente interligadas podem ser produzidos. Aplicações destas multi-camadas de grafeno com grandes áreas incluem coletes à prova de balas com uma espessura variando de poucos microns a milímetros.

[0021] Pesquisadores vêm tentando empilhar múltiplas camadas de grafeno policristalino e determinar suas propriedades mecânicas para aplicações de proteção balística. Tais camadas são crescidas em folhas metálicas de Cu e Ni de áreas relativamente grandes, e em seguida transferidas para outro substrato através da degradação da folha de metal. O problema com este procedimento convencional é que as várias orientações de grafeno nas camadas policristalinas não permite o controle do ângulo de rotação, isto é, o ângulo entre dois domínios de grafeno orientados de forma

diferente em duas camadas subsequentes, empilhadas uma em cima da outra. Resultados teóricos indicam claramente que um controle absoluto sobre o ângulo de rotação entre camadas é necessário, a fim de criar de forma controlada a densidade e distribuição desejada de ligações covalentes entre as camadas, com alto padrão de regularidade, e para formar uma estrutura que aumenta uniformemente e significativamente a resistência ao cisalhamento da bicamada, e, eventualmente, a multi-camada como um todo. (Ver Machado et al., Appl. Phys. Lett. 103, 013113 (2013) (deste ponto em diante, “Machado”)).

[0022] Essa previsão, juntamente com um artigo recente que demonstrou como se pode fazer camadas simples de grafeno cristalino (ou seja, com orientação azimutal única) de forma econômica e transferi-las para outros substratos (Ver “Layer-Resolved Graphene Transfer via Engineered Strain Layers” J. Kim, H. Park, J. B. Hannon, S. W. Bedell, K. Fogel, D. K. Sadana, and C. Dimitrakopoulos, Science 342, 833-836 (2013) (deste ponto em diante “Dimitrakopoulos”)) permite fazer bicamadas e multi-camadas com ângulos de torção controlados, que em conjunto com um método para a hidrogenação do grafeno (exposição a um plasma de hidrogênio, irradiação numa atmosfera apropriada, etc), ou funcionalização química análoga, permite a incorporação de ligações covalentes com densidade e arranjo espacial entre camadas controlada. Esta tecnologia irá potencialmente produzir no futuro, materiais finos ultra-resistentes para aplicações em proteção balística. A fabricação bem sucedida e economicamente viável de grandes áreas de folhas de grafeno multicamadas reforçadas (LAREMuGS) irá atender as necessidades de folhas ultra-resistentes, ultraleves, e eletricamente condutivas em outras indústrias, como por exemplo, a indústria aeronáutica, que vem produzindo aviões de passageiros com painéis compósitos (por exemplo, Boeing 787). LAREMuGS poderiam desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento de painéis e componentes estruturais de aviões, com um impacto substancial no mercado.

[0023] É notável que diversos ângulos de rotação são adequados para o controle de densidades e distribuições espaciais de ligações covalentes, que afetam as propriedades mecânicas da pilha multi-camada, sendo assim, as pilhas poderiam ser customizadas para diferentes fins. Esforços recentes para empilhar camadas de grafeno policristalino com grandes áreas, crescidas por deposição química de vapor (CVD) em folhas de Cu,

não conseguiram levar a uma resistência ao cisalhamento de grafeno multi-camada adequada para aplicações práticas. A principal razão para esta dificuldade é a fraca adesão entre camadas por forças de van der Waals, que resultam em baixa resistência ao cisalhamento. A ligação entre camadas aqui descrita supera esta dificuldade e possibilita os produtos e aplicações imaginadas.

[0024] Outro problema com o procedimento convencional de empilhar várias camadas de grafeno policristalino é que as várias orientações de grafeno entre as camadas policristalinas não permitem qualquer controle preciso do ângulo de rotação (ângulo entre domínios adjacentes de grafeno sobrepostos e diferentemente orientados). Estudos teóricos estabeleceram relações entre o ângulo de rotação e a criação de ligações covalentes uniformemente distribuídas e regularmente padronizadas entre as camadas após o processamento adequado. (See Machado).

[0025] Apesar do problema de ter uma distribuição não-uniforme e um padrão irregular de ligações covalentes quando se empilham várias camadas de grafeno policristalino, o efeito da criação de ligações covalentes entre camadas no módulo de cisalhamento do grafeno bicamada ou multicamada seria altamente positivo. Especificamente, ao incluir pelo menos uma camada de grafeno policristalino em uma pilha de duas camadas de grafeno, diferentes regiões da bicamada apresentariam diferentes ângulos de rotação. Em outras palavras, o ângulo de rotação deste tipo de grafeno bicamada não será uniforme, mudando de acordo com a orientação dos cristalitos (domínios de cristal único) em pelo menos uma das camadas de grafeno. Esta não uniformidade do ângulo de rotação da bicamada irá resultar em uma distribuição espacial não uniforme das ligações covalentes e a um padrão irregular das ligações covalentes. FIG. 2 demonstra como a distribuição espacial e o padrão das ligações covalentes muda conforme o ângulo de rotação muda entre alguns valores discretos.

[0026] As ligações entre camadas aumenta significativamente a resistência ao cisalhamento da estrutura multi-camada, através do aumento da resistência das camadas de deslizar em relação às suas camadas adjacentes. (Ver Machado). Essa previsão, juntamente com o trabalho de Dimitrakopoulos e colegas de trabalho na IBM possibilita produzir camadas duplas e multi-camadas de grafeno com ângulos de rotação precisamente controlados. (Ver Dimitrakopoulos). Esse trabalho mostrou como cristais

simples (isto é, com a orientação original) de camadas de grafeno podem ser crescidos e transferidos a outros substratos de forma econômica. Os avanços acima, em conjunto com um método para a funcionalização química do grafeno multi-camada, completam um conjunto de tecnologias que podem produzir materiais ultra-resistentes e finos para aplicações de proteção balística, bem como materiais compósitos (por exemplo, para peças de aviões, etc.).

[0027] Os principais aspectos das realizações aqui descritas são:

[0028] (a) O controle preciso de ângulos de rotação para o empilhamento de camadas de grafeno sobre grandes áreas (limitado pelo tamanho da pastilha de SiC) usando o método de crescimento e de transferência apresentada na FIG. 1A. (Ver Dimitrakopoulos). O controle do ângulo de rotação é conseguido pelo crescimento epitaxial de monocamadas de grafeno cristalino individuais nas pastilhas de SiC e subsequentemente transferindo-os um por um, um em cima do outro sobre um substrato de escolha, com um ângulo de rotação específica (Fig 1B.); o ângulo de rotação é controlado com precisão através da rotação da borda reta de uma camada de grafeno em relação à sua camada adjacente por um ângulo específico (a borda é causada pela bolacha plana de SiC). Notavelmente, outros tipos de grafeno de grande área (LAG) transferido não satisfazem este requisito, uma vez que são inerentemente policristalinos.

[0029] (b) Uma estrutura multi-camada de grafeno com ligações covalentes entre camadas, e com uma resistência ao cisalhamento muito superior. Esta estrutura é construída a partir de grafeno bicamada, mostrado na FIG. 2, e é predito que tenha uma resistência ao cisalhamento superior, como mostrado na FIG. 3, onde a resistência ao cisalhamento prevista de uma estrutura em bicamada grafeno é mostrada como uma função da fração de ligações C_C covalentes sp^3 nos átomos de C previamente ligados por ligações C-C sp^2 nas duas camadas de grafeno. Os dados mostrados na FIG. 3 estão também listados na Tabela 1.

Tabela 1. Configurações examinados nas simulações de dinâmica molecular do comportamento mecânico de superestruturas de domínios interligados em grafeno bicamada torcida (TBG) sob deformação de tração uniaxial e carga de cisalhamento entre camadas.

Configuração	f_{sp^3}
(0°, AB, max)	1
(0°, AA, max)	1
(9.43°, AB, 7)	0.345
(9.43°, ABAB, 14)	0.644
(9.43°, AA, 3)	0.173
(9.43°, AAAB, 10)	0.509
(13.17°, AB, 3)	0.359
(13.17°, AA, 3)	0.333

[0030] Nota-se que um ângulo de torção de 0° está previsto para resultar na sobreposição mais completa entre as duas camadas e o maior valor de f_{sp^3} (ângulo de torção = 0° leva a $f_{sp^3} = 1,0$, não mostrado na FIG. 3, que é previsto a ter um módulo de cisalhamento de 432 GPa). Para $f_{sp^3} = 1,0$, a estrutura é equivalente a diamante bidimensional (deste ponto em diante, "nanodiamante"). Para efeito de comparação com os valores do módulo de cisalhamento previstos na FIG. 3, o aço tem um módulo de cisalhamento em torno de 79,3 GPa. Como mostrado na FIG. 1F, um artigo de manufatura 100 inclui uma primeira camada de grafeno 120 crescidas em um substrato de SiC 110, uma segunda camada grafeno 130 sobre a primeira camada grafeno 120, uma segunda camada grafeno 120 sendo orientadas em um primeiro ângulo de rotação em relação à primeira camada de grafeno 120 e ligados por ligações entre camadas 125 a primeira camada de grafeno 120, e a terceira camada de grafeno 140 sobre a segunda camada de grafeno 130, terceira camada de grafeno 140 sendo orientados em um

segundo ângulo de rotação entre camadas com relação à segunda camada de grafeno 130 e ligadas por ligações entre camadas 135 à segunda camada de grafeno 130 . O primeiro e segundo ângulos de rotação entre camadas (não mostrado na Fig. 1F) podem ser cada um separadamente em uma faixa entre 0° e cerca de 16° , ou entre cerca de 44° e 60° .

[0031] (c) O método de fabricação destas estruturas de material 2D.

[0032] O crescimento de 1-2 camadas de grafeno em SiC: monocamadas planas de grafeno de alta qualidade podem ser crescidas epitaxialmente sobre a face Si de SiC (0001) através de uma praticamente auto-limitante decomposição da superfície de bolachas de SiC e sublimação de Si. (Ver Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., et al. (2009), "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nature Materials*, 8, 203-207; "Graphene: synthesis and applications" P. Avouris and C. Dimitrakopoulos, *Mater. Today* 15, 86–97 (2012)).

[0033] Uma folha de grafeno epitaxial de 4 polegadas com uma única orientação é crescido na face Si (0001) de uma pastilha de 4H-SiC com um ângulo de $0,05^\circ$ ou inferior. (Ver Effect of SiC wafer miscut angle on the morphology and Hall mobility of epitaxially grown graphene" Dimitrakopoulos C., Grill A., McArdle T.J., Liu Z., Wisnieff R., Antoniadis D.A., *Applied Physics Letters*, 98, 222.105 (2011)). A formação do grafeno é realizada em um reator de deposição química de vapor de alta temperatura (CVD). O substrato de SiC é recozido a uma temperatura em uma faixa entre cerca de 400°C e cerca de 1050°C , tal como em torno de 850°C , por um período maior do que aproximadamente 1 minuto, tal como durante 20 minutos, enquanto a célula é evacuada para limpeza das superfícies (isto é, a uma pressão inferior a cerca de 1×10^{-3} mbar, tal como cerca de 1×10^{-6} mbar). A célula é então preenchida com H_2 até uma pressão na faixa entre cerca de 10 e cerca de 1000 mbar, tal como aproximadamente 800 mbar, e a temperatura do substrato é aumentada para uma temperatura na faixa entre cerca de 1350°C e cerca de 2000°C , tal como aproximadamente 1545°C , durante cerca de 30 min, para o H_2 para remover as camadas superiores de SiC que podem conter defeitos estruturais a partir do processo de fabricação da pastilha, processo de polimento, oxidação ou outras substâncias

contaminantes não voláteis. A grafitação é realizada a uma pressão na faixa entre cerca de 1×10^{-3} mbar e cerca de 1000 mbar, tal como 100 mbar, de Ar a uma temperatura na faixa de cerca de 1450°C e cerca de 2000°C, tal como cerca de 1575°C, por um período maior do que cerca de 1 minuto, tal como cerca de 60 min.

[0034] O grafeno é completamente esfoliado usando uma camada adesiva de Ni e uma fita destacável termicamente removível. (Ver Dimitrakopoulos). Este método de esfoliação seletiva de grafeno com precisão de camada única é baseada nas diferenças de energia de ligação entre grafeno e diferentes metais. O processo é ilustrado na FIG. 1A. Após a esfoliação de uma camada epitaxial de grafeno do SiC usando Ni como a primeira camada de adesivo tensionada-(primeira esfoliação), as faixas adicionais de grafeno expostas são separados da monocamada de grafeno em Ni usando uma segunda camada de adesivo tensionada (esfoliação de faixa) seguido pela transferência para outra bolacha. Para a esfoliação seletiva de uma faixa de grafeno, uma camada de Au é usada como uma camada de adesivo tensionado. (See Dimitrakopoulos).

[0035] A mesma bolacha de SiC pode ser reutilizada para gerar muitas outras camadas de grafeno similares para a fabricação de grafeno com múltiplas camadas rotacionadas e ligadas covalentemente. De forma a obter uma qualidade de grafeno comparável à segunda grafitação da mesma pastilha de SiC, após a transferência do grafeno originalmente crescida, a superfície da pastilha é cuidadosamente limpa por imersão em solução de FeCl_3 para a remoção completa de quaisquer resíduos de Ni e, em seguida, novamente utilizando a receita descrita acima. No entanto, espera-se que a duração do passo de ataque químico com H_2 possa ser reduzido para 15 min ou inferior, para minimizar a utilização de SiC consumido por camada grafeno transferido.

[0036] O controle do ângulo de rotação é conseguido pelo crescimento epitaxial de monocamadas cristalinos individuais de grafeno nas placas de SiC e subsequentemente transferindo-os um por um em cima do outro sobre um substrato de escolha, com um ângulo de rotação específico, como mostrado nas FIGS. 1B, 1C e 1D. Quando duas camadas de grafeno epitaxial forem sido depositadas um em cima do outro com um ângulo de torção específico, a bicamada é exposta a hidrogênio ou flúor (ou outras espécies reativas que podem formar estruturas funcionalizadas com ligações entre camadas estáveis), de modo a quebrar a estrutura de elétrons pi do grafeno localmente e

criar ligações entre camadas, obtida por funcionalização química, tais como a hidrogenação, fluoração, etc, o que induz a formação de ligações covalentes C-C sp^3 entre os átomos de C originalmente ligados por ligações sp^2 nas duas camadas adjacentes de grafeno. (Ver A. R. Muniz and D. Maroudas, J. Appl. Phys. 111, 043513 (2012); A. R. Muniz and D. Maroudas, Phys. Rev. B. 86, 075404 (2012); A. R. Muniz and D. Maroudas, J. Phys. Chem. C 117, 7315 (2013)). Um plasma brando de hidrogênio ou de flúor pode ser utilizado para este fim. Hidrogênio atômico é conhecido por converter a monocamada condutora de grafeno em grafano, um isolante. (Ver D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov Science 323, 610 (2009)). Embora esta referência descreva a conversão completa da monocamada de grafeno sp^2 para uma monocamada de grafano sp^3 , uma menor concentração de hidrogênio atômico no fluxo de gás iria assegurar a conversão seletiva das regiões teoricamente previstas de grafeno bicamada rotacionado para uma bicamada conectada covalentemente nas regiões acima mencionadas com ligações covalentes. (Ver Machado). A diluição das espécies atômicas reativas pode ser conseguida com o controle do fluxo do gás carreador (H_2 ou um gás inerte, como o argônio). Após a formação da primeira camada dupla com ligações covalentes localizadas, como previsto por Machado, uma terceira camada de grafeno pode ser transferida e colocada no topo da camada dupla com um ângulo específico, usando o método de transferência descrita acima e outra etapa de hidrogenação, de fluoração ou outra funcionalização pode levar a indução de ligações covalentes entre as duas camadas superiores (camada 2 e 3). Estes passos do processo podem ser repetidos várias vezes até que a espessura desejada do grafeno multi-camada covalentemente ligado seja atingida.

[0037] Sem se limitar a qualquer teoria em particular, acredita-se que uma bicamada grafeno empilhada AB (Bernal) pode ser convertida em uma camada diatômica de diamante cúbico quando a estrutura de grafeno sp^2 é completamente convertida em sp^3 , com a introdução simultânea de ligações covalentes entre todos os átomos de C da bicamada. Tal estrutura é chamada de diamante 2D, e pode ser obtida pelo ajuste do ângulo de rotação da bicamada a 60° , o que é equivalente a 0° devido à simetria hexagonal (de modo que uma rotação de, por exemplo, 16° para a direita é equivalente

a uma rotação de 44° para a esquerda), e em seguida, aplicando os métodos de funcionalização descritos acima, tais como a hidrogenação, fluoração, ou outro tipo de funcionalização. Mais camadas adicionadas sequencialmente na parte superior da bicamada de diamante 2D original, e em seguida funcionalizadas como descrito acima, irá resultar em estruturas mais espessas de diamante 2D (equivalente a filmes finos de diamante). O tamanho e a coerência lateral de tais estruturas, limitadas apenas pelo tamanho do grafeno epitaxial crescido em uma pastilha de SiC, é sem precedentes para estruturas de diamante 2D monocristalinas.

[0038] O reforço da resistência ao cisalhamento de grafeno multi-camadas com a introdução de ligações entre camadas envolvendo vizinhos mais próximos (“n.n”) é extensível para o caso em que cada um, ou pelo menos uma das “n.n” camadas é uma camada de grafeno policristalina com orientação azimutal aleatória dos domínios. Uma vez que existem muitos ângulos diferentes que produzem ligações covalentes entre camadas, é provável que tal “n.n” bicamada contenha “n.n” domínios com orientações que produzem “n.n” ligações covalentes entre camadas. Tais ligações irão reforçar a resistência ao cisalhamento da bicamada ou multi-camada resultante, embora a sua densidade e distribuição topológica irá variar de um par de domínios “n.n” para outra.

[0039] Os ensinamentos de todas as patentes, pedidos publicados e as referências aqui citadas são incorporados por referência na sua totalidade.

[0040] Embora esta invenção tenha sido particularmente mostrada e descrita com referências a exemplos de formas de realização da mesma, será compreendido pelos peritos na arte que várias alterações na forma e detalhes podem ser feitas sem se afastarem do âmbito da invenção abrangido pelas reivindicações anexas.

Reivindicações

1. ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PROPRIEDADES MECÂNICAS MELHORADAS RESULTANTES DO CONTROLE DETERMINÍSTICO DOS ÂNGULOS DE ROTAÇÃO ENTRE CAMADAS E FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA **caracterizadas por** compreender:

- a) Uma primeira camada de grafeno;
- b) uma segunda camada de grafeno sobre a primeira camada de grafeno, sendo a segunda camada de grafeno orientada em um primeiro ângulo de rotação com relação à primeira camada e ligada por ligações covalentes entre-camadas com a primeira camada de grafeno; e
- c) uma terceira camada de grafeno sobre a segunda camada de grafeno, sendo a terceira camada de grafeno orientada em um segundo ângulo de rotação com relação à segunda camada de grafeno e ligada por ligações covalentes entre-camadas à segunda camada de grafeno

2. ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas por** pelo menos uma entre a primeira camada de grafeno, a segunda camada de grafeno e a terceira camada de grafeno é uma camada de grafeno policristalino

3. ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas pelo** primeiro e segundo ângulos de rotação entre camadas estejam cada um separadamente em uma faixa entre 0° e cerca de 16°

4. ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO de acordo com a reivindicação 3, **caracterizadas pelo** primeiro e segundo ângulos de rotação entre camadas sejam ambos iguais a 0° , resultando na formação de uma estrutura bidimensional (2D) de diamante

5. ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas pelo** primeiro e segundo ângulos de rotação entre camadas estejam cada um separadamente em um intervalo de entre cerca de 44° e 60°

6. ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO de acordo com a reivindicação 5, **caracterizadas pelo** primeiro e segundo ângulos de rotação entre camadas

sejam ambos iguais a 60° , resultando na formação de uma estrutura bidimensional (2D) de diamante

7. MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO, caracterizado por compreender:

- a) o crescimento de uma primeira camada de grafeno sobre uma bolacha de carbeto de silício;
- b) a esfoliação da primeira camada de grafeno sobre uma primeira camada de transferência;
- c) a disposição da primeira camada de grafeno e primeira camada de transferência em um substrato hospedeiro, de modo que a primeira camada de grafeno esteja em contato com a superfície do substrato hospedeiro;
- d) a remoção da primeira camada de transferência;
- e) o cultivo de uma segunda camada de grafeno sobre uma bolacha de carbeto de silício;
- f) a esfoliação da segunda camada de grafeno sobre uma segunda camada de transferência;
- g) a disposição da segunda camada de grafeno e segunda camada de transferência sobre a primeira camada de grafeno em um primeiro ângulo de rotação entre-camadas em relação à primeira camada de grafeno, de modo que a segunda camada de grafeno esteja em contato com a primeira camada de grafeno;
- h) a remoção da segunda camada de transferência;
- i) a formação de ligações covalentes entre a primeira e segunda camadas de grafeno, envolvendo uma fração de átomos de carbono de cada uma das primeira e segunda camadas de grafeno;
- j) o crescimento de uma terceira camada de grafeno sobre uma bolacha de carbeto de silício;
- k) a esfoliação da terceira camada de grafeno para uma terceira camada de transferência;

l) a disposição da terceira camada de grafeno e terceira camada de transferência sobre a segunda camada de grafeno em um segundo ângulo de rotação entre-camadas com relação à segunda camada de grafeno, de modo que a terceira camada de grafeno esteja em contato com a segunda camada de grafeno;

m) a remoção da terceira camada de transferência; e

n) a formação de ligações covalentes entre a terceira e segunda camadas de grafeno, envolvendo uma fração de átomos de carbono de cada uma da segunda e terceira camadas de grafeno

8. MÉTODO de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo** primeiro e segundo ângulo de rotação entre camadas estejam cada um em uma faixa entre 0° e cerca de 16°

9. MÉTODO de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo** primeiro e segundo ângulo de rotação entre camadas estejam cada um em uma faixa entre cerca de 44° e 60°

10. MÉTODO de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pela** formação de ligações covalentes incluir a funcionalização química das camadas de grafeno

11. MÉTODO de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pela** funcionalização química incluir hidrogenação

12. MÉTODO de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado pela** hidrogenação incluir o uso de um plasma de hidrogênio

13. MÉTODO de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pela** funcionalização química incluir fluoração

14. MÉTODO de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pela** fluoração incluir o uso de um plasma de flúor

15. ESTRUTURAS DE GRAFENO MULTI-CAMADA **caracterizadas por** compreender pelo menos três camadas de grafeno, onde cada camada de grafeno esteja orientada por um ângulo de rotação em relação a uma camada de grafeno adjacente e ligado por ligações covalentes entre-camadas à camada de grafeno adjacente

16. ESTRUTURAS DE GRAFENO MULTI-CAMADA de acordo com a reivindicação 15, **caracterizadas por** pelo menos uma das três camadas de grafeno é uma camada de grafeno policristalino
17. ESTRUTURAS DE GRAFENO MULTI-CAMADA de acordo com a reivindicação 15, **caracterizadas pelo** ângulo de rotação entre camadas esteja em uma faixa entre 0° e cerca de 16°
18. ESTRUTURAS DE GRAFENO MULTI-CAMADA de acordo com a reivindicação 17, **caracterizadas pelo** ângulo de rotação entre camadas é igual a 0° , resultando na formação de uma estrutura bidimensional (2D) de diamante
19. ESTRUTURAS DE GRAFENO MULTI-CAMADA de acordo com a reivindicação 15, **caracterizadas pelo** ângulo de rotação entre camadas esteja em uma faixa entre cerca de 44° e 60°
20. ESTRUTURAS DE GRAFENO MULTI-CAMADA de acordo com a reivindicação 19, **caracterizadas pelo** ângulo de rotação entre camadas seja igual a 60° , resultando na formação de uma estrutura bidimensional (2D) de diamante

FIGURAS

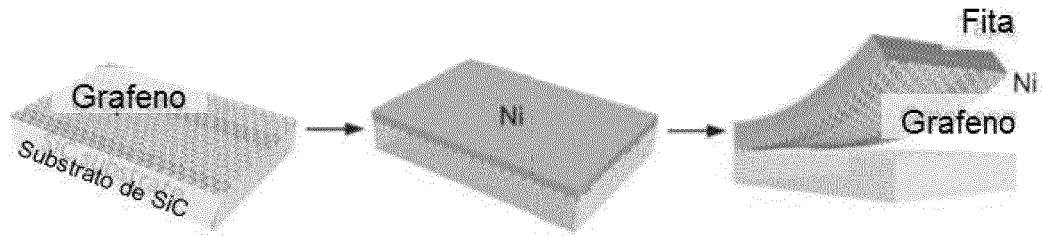


Figura 1A

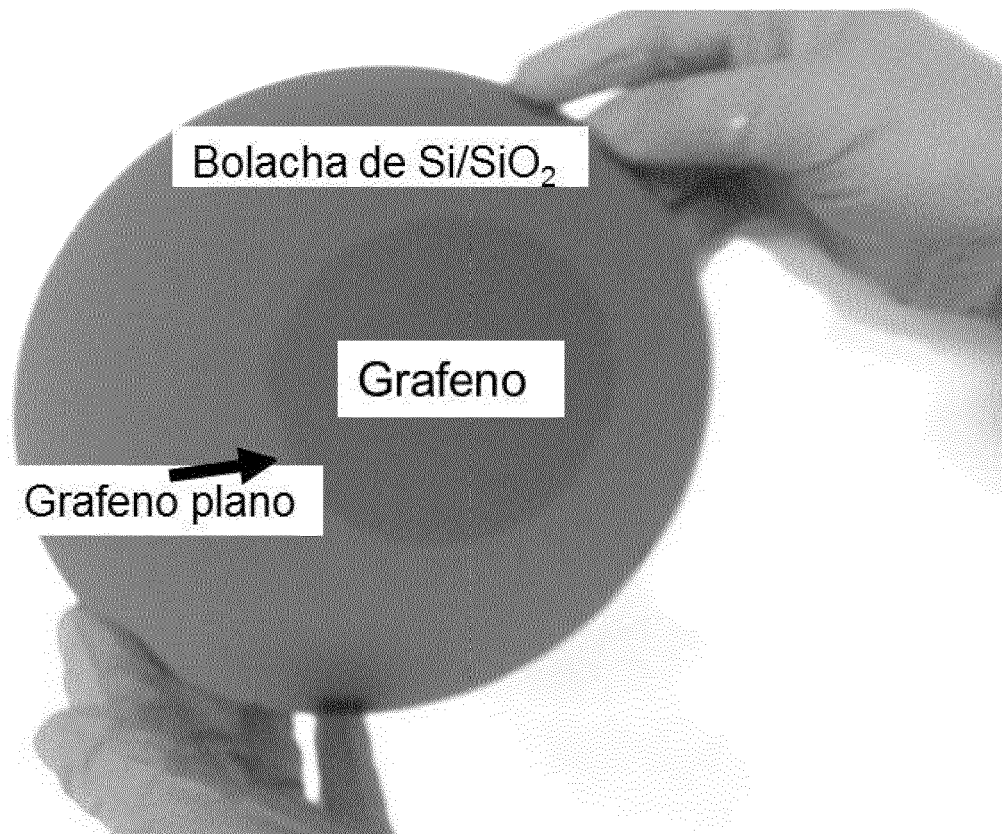


Figura 1B

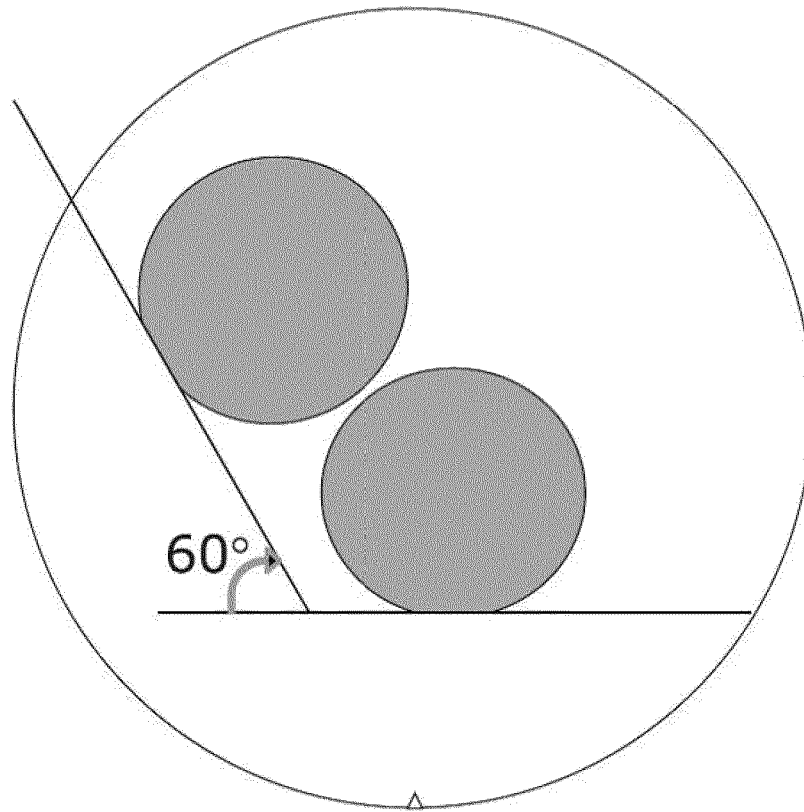


Figura 1C-1

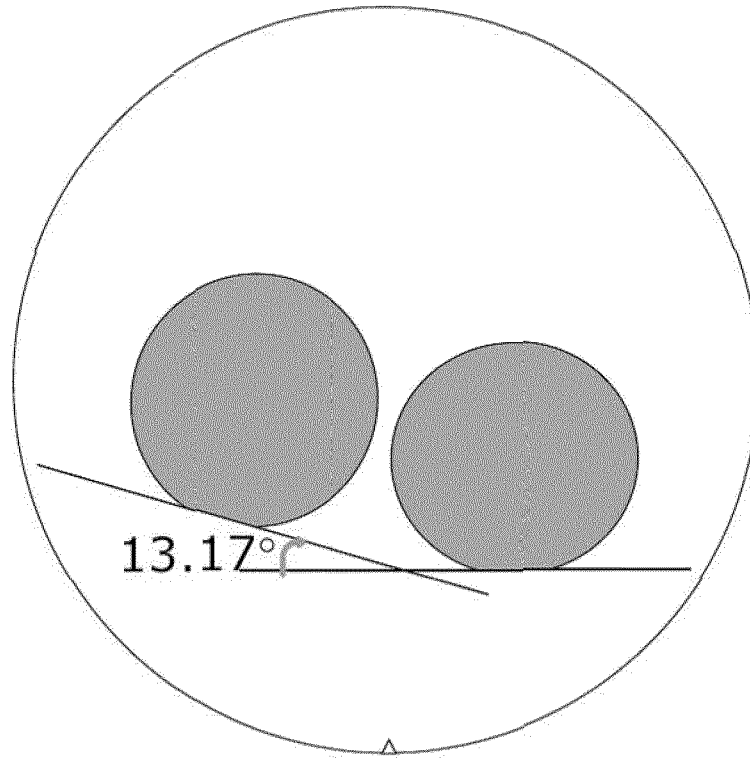


Figura 1C-2

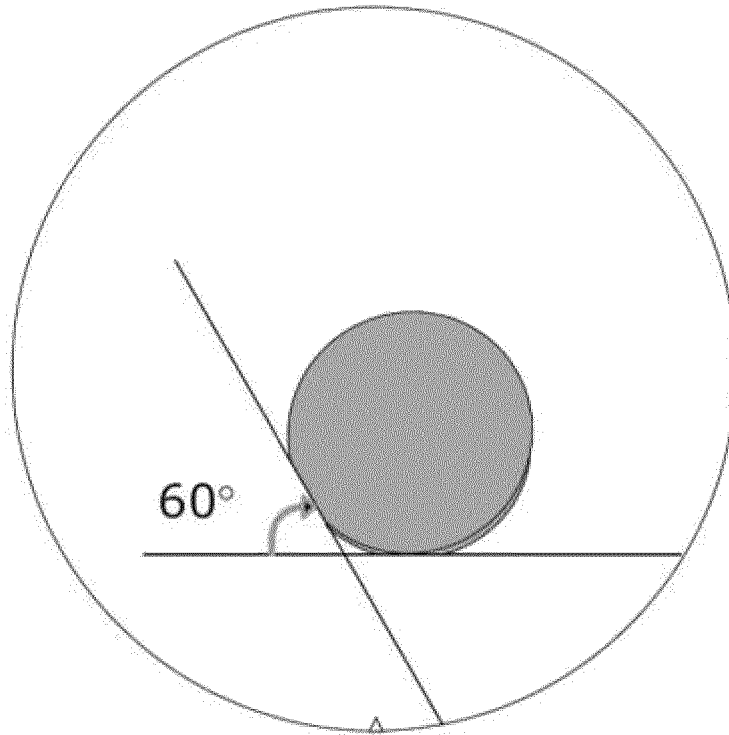


Figura 1D-1

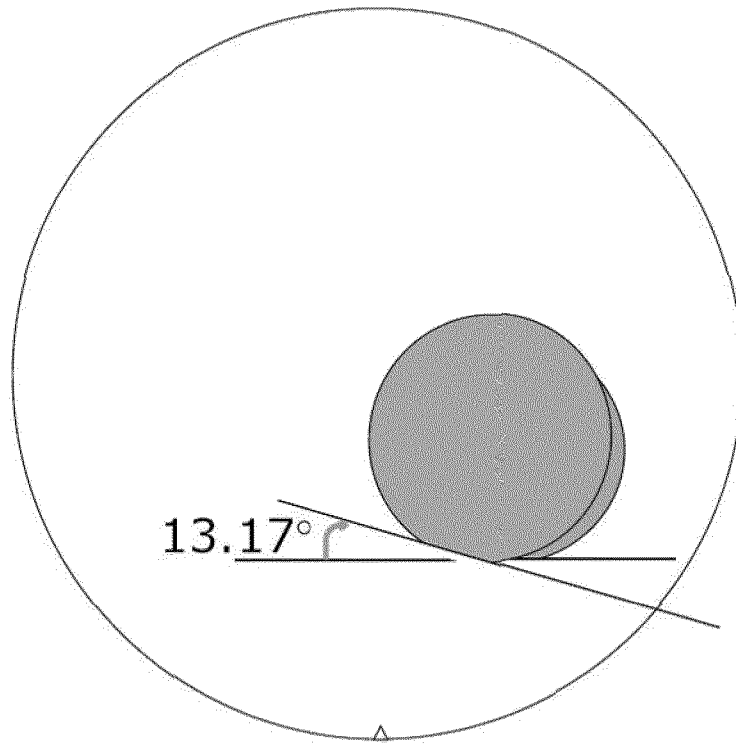


Figura 1D-2

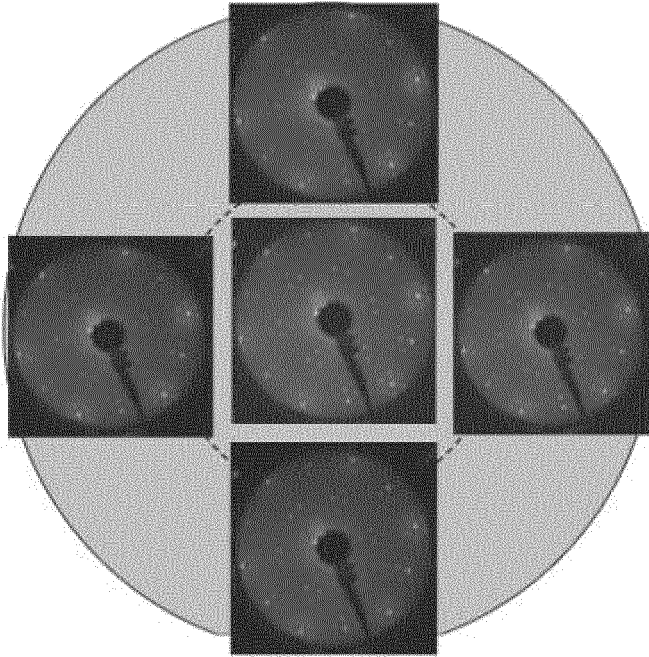


Figura 1E

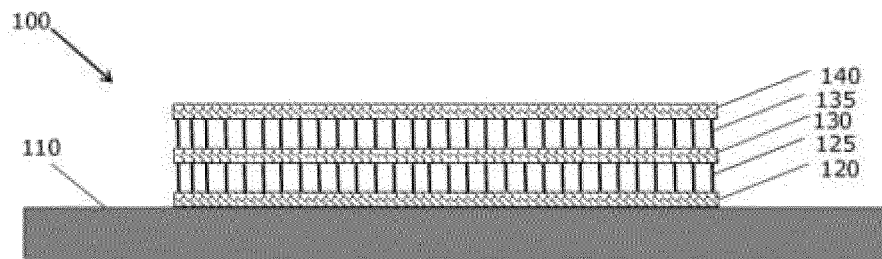


Figura 1F

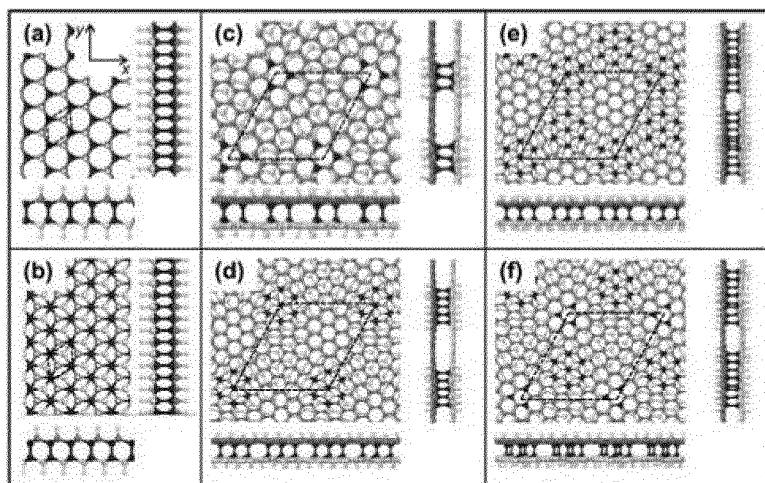


Figura 2

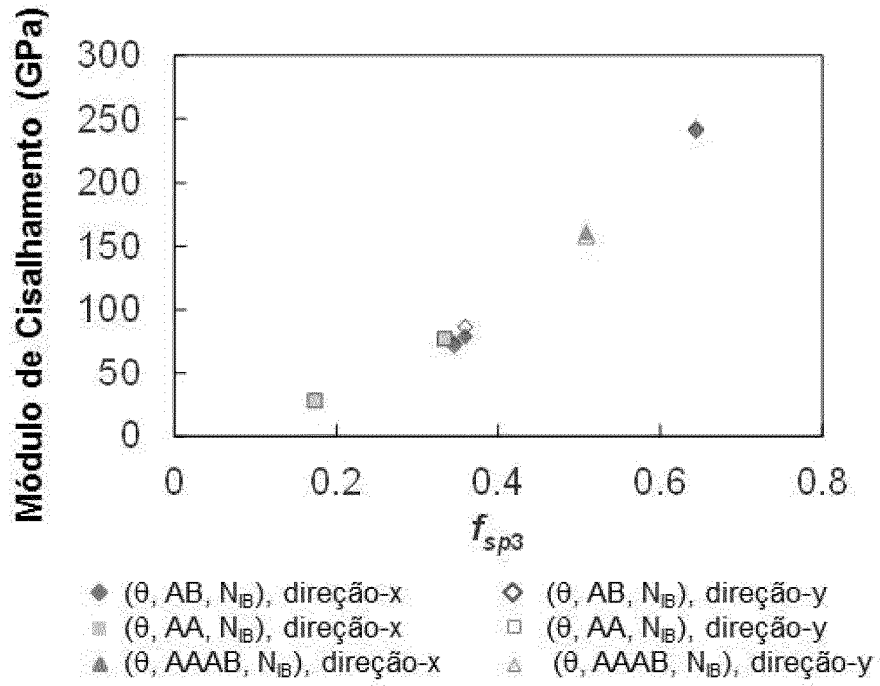


Figura 3

RESUMO**ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PROPRIEDADES MECÂNICAS MELHORADAS RESULTANTES DO CONTROLE DETERMINÍSTICO DOS ÂNGULOS DE ROTAÇÃO ENTRE CAMADAS E FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA**

Um artigo de manufatura inclui uma primeira camada de grafeno, uma segunda camada de grafeno sobre a primeira camada de grafeno, sendo a segunda camada de grafeno orientada em um primeiro ângulo de rotação entre-camadas em relação à primeira camada de grafeno e ligada por ligações covalentes entre-camadas à primeira camada de grafeno, e uma terceira camada sobre a segunda camada de grafeno, sendo a terceira camada de grafeno orientada em um segundo ângulo de rotação entre-camadas em relação à segunda camada de grafeno e ligada por ligações covalentes entre-camadas à segunda camada de grafeno. Um artigo de grafeno multi-camadas inclui pelo menos três camadas de grafeno, sendo que cada camada de grafeno esteja orientada por um ângulo de rotação entre-camadas em relação a uma camada de grafeno adjacente e ligada por ligações covalentes entre-camadas à camada adjacente de grafeno.