

文章编号: 1005-5630(2022)06-0066-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.006.010

# 基于柔性聚合物薄膜的低维材料定点转移研究

谭 欣, 刘玉春, 沈天赐, 麻艳娜, 谷付星

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

**摘要:** 针对目前低维材料转移方案中过程复杂和衬底适应性差的难题, 提出了一种常温常压下基于柔性聚合物薄膜聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 的低维材料定点转移方法。PDMS 柔性膜的受力形变是实现其与不同衬底紧密贴合的基础, 针对不同的目标衬底, 仅需要更换对应的衬底微调系统盖板, 结合三维位移机械系统, 即可实现一维和二维材料的通用定点转移。该方法避免了转移过程中的真空吸附及衬底加热等严格条件, 降低了材料的定点转移难度并提高了其稳定性和通用性。此外该方法也可实现低维材料同质结或其它垂直结构的构建, 从而极大提高低维材料结构的丰富性。

**关键词:** 转移系统; 定点转移; 半导体纳米线; 过渡金属硫化物; 同质结

**中图分类号:** TH 742 **文献标志码:** A

## Research on a fixed-site transfer method for low-dimensional materials based on flexible polymer film

TAN Xin, LIU Yuchun, SHEN Tianci, MA Yanna, GU Fuxing

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** To address the challenges of complex process and poor substrate adaptability in current low-dimensional material transfer schemes, a fixed-site transfer method based on flexible polymer film polydimethylsiloxane (PDMS) is proposed in this paper. The deformation of PDMS flexible film is the basis for its close adhesion to different substrates. For different target substrates, only the corresponding substrate micro-adjustment system cover plate need to be replaced, and in combination with the three-dimensional displacement mechanical system, the universal fixed-point transfer of one-dimensional and two-dimensional materials is realized. This method avoid the strict conditions of vacuum adsorption and substrate heating during the transfer process, which effectively reduce the difficulty of the fixed-point transfer of low-dimensional materials and improve the transfer stability and versatility. In addition, this method also enable the construction of

收稿日期: 2022-06-19

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (62122054)

作者简介: 谭欣 (1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为低维材料制备及应用。E-mail: 192380322@st.usst.edu.cn

通信作者: 麻艳娜 (1990—), 女, 博士, 研究方向为纳米光子学。E-mail: mayanna@usst.edu.cn

谷付星 (1983—), 男, 教授, 研究方向为纳米光子学。E-mail: gufuxing@usst.edu.cn

homogeneous junctions or other vertical structures of low-dimensional materials, thus greatly improving the structural richness of low-dimensional materials.

**Keywords:** transfer system; fixed-site transfer; semiconductor nanowires; transition metal dichalcogenides; homostructure

## 引言

一维半导体纳米线和二维过渡金属硫化物薄膜材料由于特有的原子级物理尺度、独特的电子能带结构和光学/电学特性,在电子学、光电子学和微纳光子器件等领域均具有重要的研究意义和广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>。同时低维材料也可与离子束光刻系统、纳米压印技术构造的微纳结构相结合产生光电子学效应,如表面等离子激元激发、二次谐波<sup>[5,6]</sup>等,当材料堆叠成同/异质结后,相邻层材料之间的相互作用影响显著,同/异质结的载流子将会重新分布,其能带也会受到影响。此时,通过旋转相邻层材料的角度甚至可以构筑出不同晶格结构的同/异质结,这为探索新一代光电子器件提供了广阔的前景<sup>[7,8]</sup>。然而现有低维材料有限的制备衬底成为限制其测试或应用需求的重要因素,如何将所需材料从原制备衬底上低难度且高精度地转移到实际需要的多种衬底或结构上已经成为构筑多功能、多结构和多层次低维材料光电子器件的重中之重<sup>[9,10]</sup>。

根据原理的不同,二维材料的转移方案主要可分为湿法转移和干法转移<sup>[11-15]</sup>两大类。其中湿法转移方案一般需要聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)等高分子薄膜作为转移材料的支撑层<sup>[16-18]</sup>,可实现基于机械剥离或化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)得到的材料转移至目标衬底。但该过程一般无法完成高精度的材料定点转移,且在通过有机溶剂去除高分子薄膜的过程中易对材料或衬底造成损伤。干法转移方案可以克服上述湿法转移方案的劣势,实现对基于机械剥离的低维材料的高精度定点转移<sup>[19-21]</sup>。但该方案无法直接转移CVD生长出的低维材料,限制了材料的使用范围;且转移过程通常需要采用真空吸附和衬底加热,因此进一步限制了目标衬底选择的通用性。

基于现有转移方案的优缺点,科研人员提出

了很多改进措施,比如将湿法转移与干法转移相结合的方案<sup>[22-25]</sup>。2017年Wang等<sup>[22]</sup>使用PMMA支撑层成功将CVD生长的大面积二维材料定点转移至目标衬底上,相比于湿法转移方案增加了转移定位精度,而相比于干法转移方案降低了对材料制备方法的限制且不需要真空吸附过程。但该方案仍然需要进行衬底加热和支撑层清洗,且无法实现一维材料的转移,限制了其材料转移的通用性。因此,设计一种衬底通用性强且实现条件简单的低维材料转移方案,将低维材料高精度、无损地转移到多种特定衬底或微纳结构上,对于低维材料结构化构筑及其在微纳光子器件、下一代集成光电子等领域的应用具有重要意义。

本文提出了一种常温常压下基于柔性聚合物薄膜聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)的低维材料定点转移方法,附着材料的转移中间件通过PDMS柔性薄膜的受力形变实现与不同衬底的紧密贴合。针对不同的衬底,只需更换与之对应的衬底微调系统盖板,而后结合三维位移机械系统即可实现一维硒化镉(CdSe)纳米线和二维二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)、二硒化钨(WSe<sub>2</sub>)材料的微米级精度定点转移。因此,该方法对不同的材料和衬底具有通用性强且实现难度低的特点。该方法还可通过二次转移在光纤端面实现WSe<sub>2</sub>同质结的无损构筑,进一步验证了该转移方法对不同衬底的转移通用性,且转移过程避免了真空吸附和加热退火等复杂步骤,大大降低了低维材料转移的实现难度。

## 1 实验装置

图1为该低维材料转移方法的通用实现平台,主要包含转移中间件、光学显微镜成像系统以及三维位移机械系统三个部分。其中转移中间件由载玻片和近似透明的PDMS组成,用于放置待转移的低维材料,实验选用CVD法制备的

CdSe 纳米线以及少层 MoS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 材料<sup>[5,6,26]</sup>。光学显微镜成像系统包含长工作距离物镜(Nikon, 50×)、相机(UCMOS05100KPA, 5.1MP, 1/2.5")、

照明用白光光源以及上位机,可在材料转移过程中对转移中间件上的低维材料与目标衬底进行清晰成像。

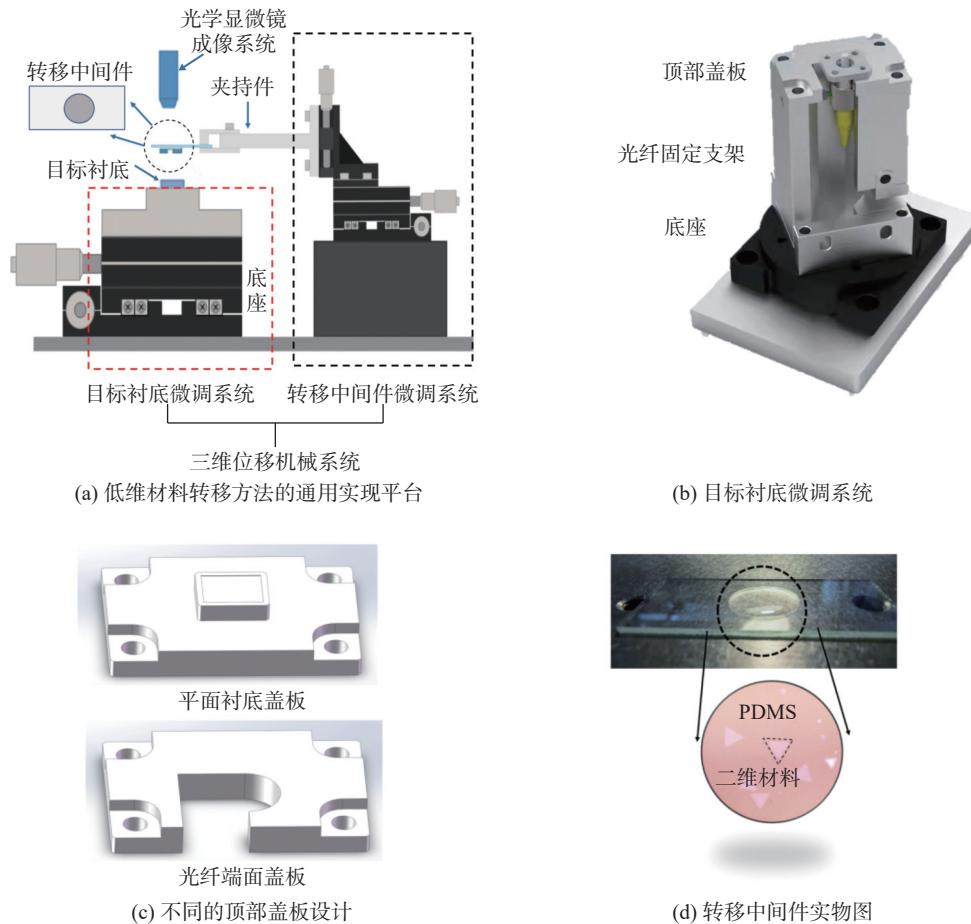


图 1 低维材料转移方法的通用实现平台

Fig. 1 Universal implementation platform for low-dimensional material transfer method

三维位移机械系统包括目标衬底微调系统和转移中间件微调系统,如图 1(a)。前者由顶部盖板、光纤固定支架和底座构成,如图 1(b),其中针对不同的目标衬底仅需更换不同的顶部盖板,如图 1(c)为平面衬底和单模光纤衬底的盖板。底座通过一个五轴精密位移台(MBT401D,  $x, y$  轴量程为 13 mm, 精度 0.005 mm;  $z$  轴量程为 6 mm, 精度 0.005 mm)和旋转台(RSP 60-L, 同心度 0.02 mm, 精度 5')实现  $x, y, z$  三轴,俯仰角  $\theta_y, \theta_z$  以及  $\theta$  同轴的旋转调节。转移中间件微调系统由用于固定中间件的夹持件和底座构成,如图 1(a),后者通过三维位移台(KSM25A-65SR,  $X, Y$  轴量程为 25 mm, 精度 0.001 mm;  $Z$  轴量程为 13 mm, 精度 0.001 mm)调整夹持件

位置,从而在光学显微镜下实现中间件上待转移材料与衬底目标位置的清晰成像。

转移中间件实物结构如图 1(d)所示,载玻片上为直径约 5.5 mm,厚度约 0.2 mm 的凸形球冠状 PDMS 柔性薄膜,其通过 10 : 1 的 PDMS 原液与固化剂在 80 °C 条件下加热 2 h 固化形成,通过受力时的表面形变实现与不同硬质衬底的紧密贴合。一维半导体纳米线和机械剥离的二维材料可直接转移至中间件,而 CVD 法生长的二维材料则需要结合湿法转移,将材料转移至中间件 PDMS 表面,而后将其固定于图 1(a)中的夹持件,调节系统实现显微镜待转移材料和目标衬底的清晰成像,最后通过三维位移机械系统实现材料定点转移。

## 2 实验和讨论

### 2.1 一维 CdSe 纳米线定点转移

文中提出的低维材料转移方法可实现多根一维半导体纳米线的定点转移, 如图 2 所示。首先将生长的 CdSe 纳米线簇转移到 PDMS 中间件上, 而后通过显微系统选取中间件上待转移的 CdSe 纳米线, 如图 2(a)。通过调整目标衬底微调系统的  $\theta_y$ 、 $\theta_z$  俯仰调节旋钮使中间件与硅(Si)衬底 V 型接触并产生一定的压力, 此时纳米线

2 与衬底不接触, 而纳米线 1 与 Si 衬底紧密贴合接触, 如图 2(b - c)。此时纳米线与目标衬底通过范德华力结合在一起, 静置 2 min 后, 调整中间件微调系统的高度, 抬起中间件, 纳米线 1 不会随中间件一起抬起, 而是保留在 Si 衬底上, 从而实现材料的转移。继续调节目标衬底微调系统将纳米线 2 移动到纳米线 1 的中心位置, 使用类似的方法也可将纳米线 2 转移到纳米线 1 中点位置, 如图 2(d - f)所示。实验完成了两根 CdSe 纳米线的定点转移, 并实现了衬底上“镰刀”型结构到“十字”型结构的纳米线搭建, 转移定位精度为微米量级。

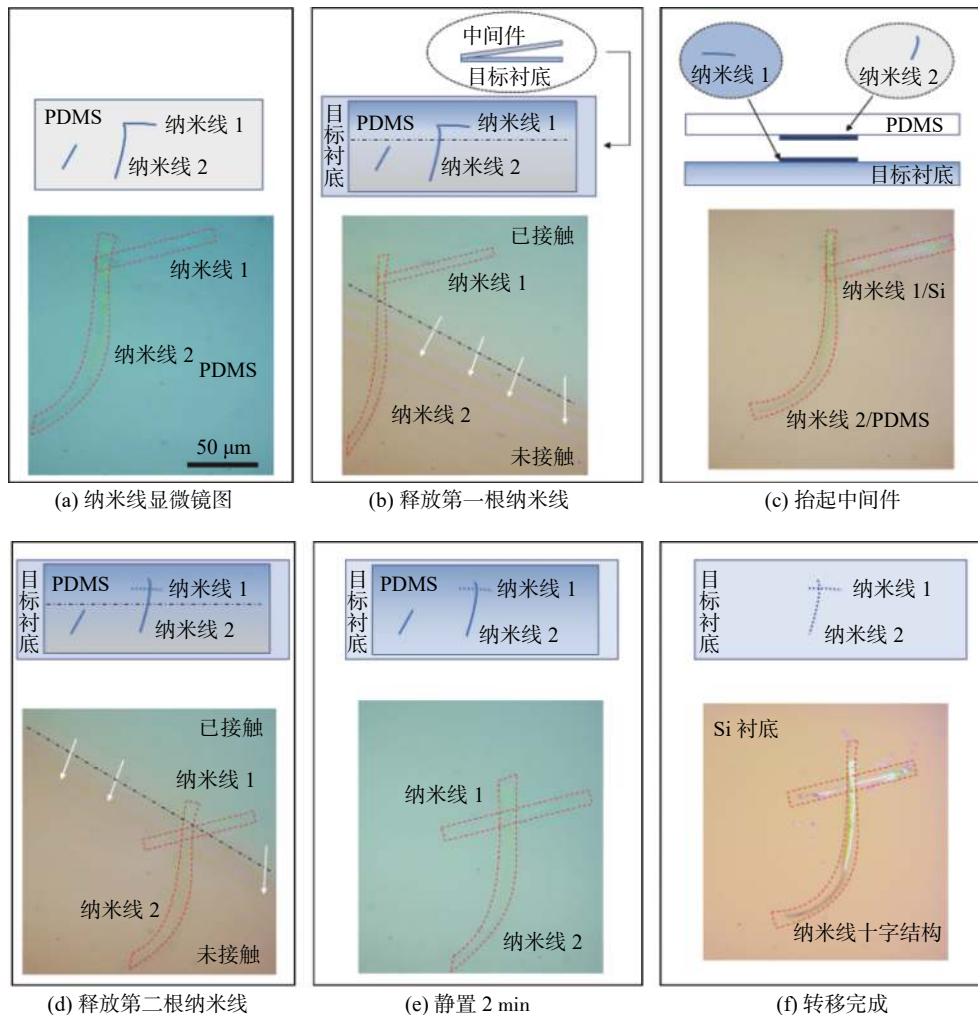


图 2 CdSe 纳米线的转移与硅衬底上的结构构建

Fig. 2 Transfer of CdSe nanowires and the structural construction on a silicon substrate

### 2.2 平面 Si 衬底上二维 MoS<sub>2</sub> 定点转移

二维材料平面衬底转移操作具有普适性, 文

中提出的低维材料转移方法也可实现机械剥离和 CVD 法制备的二维过渡金属硫族化物薄膜材料的定点转移。机械剥离的二维材料转移方法与

一维纳米线的转移方法类似，而对于 CVD 法制备的材料，实验需结合湿法转移方案中的 PMMA 支撑层<sup>[22]</sup>实现定点转移。在生长有二维 MoS<sub>2</sub> 材料的 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上涂覆一层质量分数为 0.2% 的 PMMA 溶液，溶剂为 *N,N*-二甲基甲酰胺 (dimethylformamide, DMF)。待 DMF 挥发成膜后，将携带目标材料的 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底转移至 1mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡，使材料与衬底分离，从而将二维 MoS<sub>2</sub> 材料转移至 PMMA 支持层。而后通过 PDMS 中间件拾取漂浮的 PMMA/MoS<sub>2</sub> 薄膜，并采用丙酮清洗去除表面的 PMMA 薄膜，即可将二维材料转移到 PDMS/载玻片中间件上，如图 3 所示。

实验使用该材料转移方法将平面 MoS<sub>2</sub> 薄膜转移到 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底的光学显微镜图像如图 4 所示。图 4(a) 中的二维 MoS<sub>2</sub> 薄膜尺寸为 41.2 μm × 45.7 μm。图 4(b-e) 为中间件上 MoS<sub>2</sub> 与衬底在不同接触情况下的光学显微镜图像，其中箭头表示中间件上 PDMS 在压力的作用下 MoS<sub>2</sub> 与

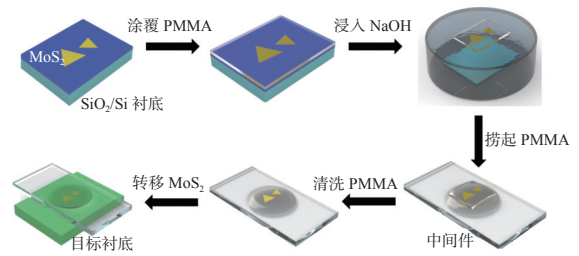


图 3 将 CVD 制备的 MoS<sub>2</sub> 转移至 PDMS/载玻片中间件  
Fig. 3 Transfer of MoS<sub>2</sub> prepared by CVD to PDMS/slide middleware

Si 衬底接触的方向；图 4(f) 为转移完成之后的光学显微镜图像。

由于 CVD 制备的二维材料往往是单层或者少层，因此材料在显微镜下的轮廓不易发现，如图 4(f) 中白色反光处为少层 MoS<sub>2</sub>、单层 MoS<sub>2</sub>，边界不明显。通过将 PDMS 原液与固化剂的配比调整为 15 : 1，可增加 PDMS 薄膜厚度，有效提高单层 MoS<sub>2</sub> 与 PDMS 对比度，这也体现了该材料转移方法的灵活与通用性。除了 MoS<sub>2</sub>，该

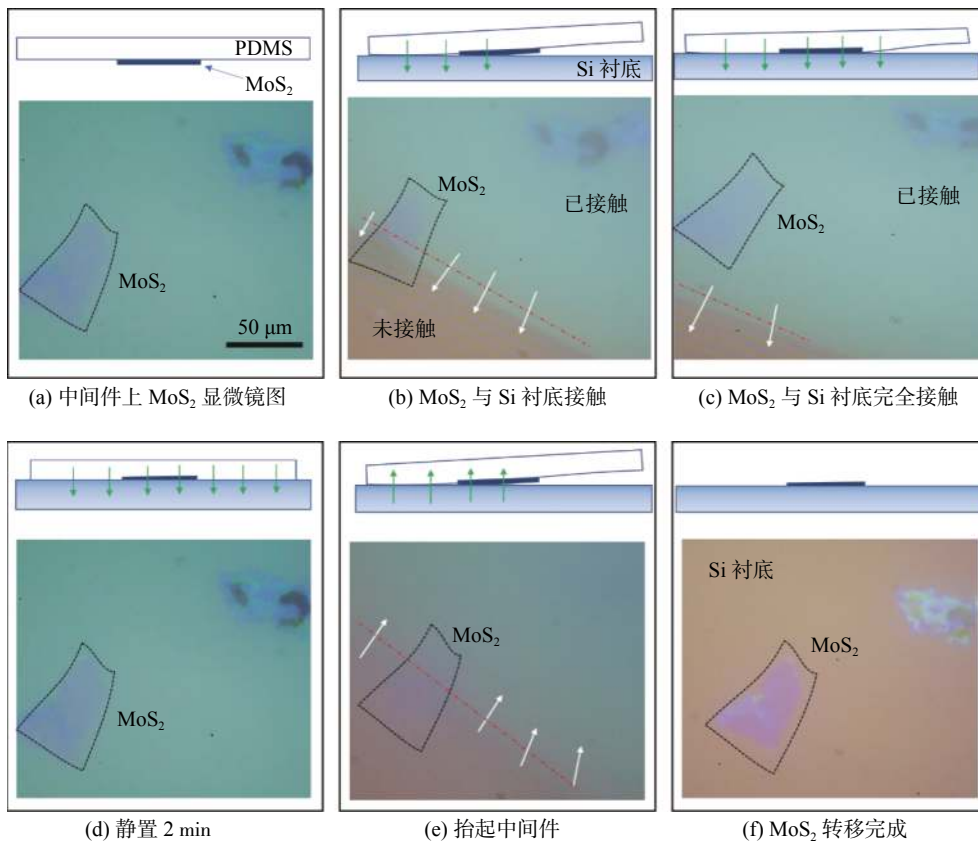


图 4 MoS<sub>2</sub> 的转移与硅衬底上的结构构建

Fig. 4 Transfer of MoS<sub>2</sub> and the structural construction on a silicon substrate

材料转移方案也可实现单层或少层石墨烯或其他二维过渡金属硫化物材料微米量级的定点转移。同时由于没有真空吸附和加热过程,除了硅衬底,该材料转移方案也适用于硅片、玻璃、蓝宝石、金属结构等多种硬质衬底。

### 2.3 光纤端面上二维 WSe<sub>2</sub> 定点转移和同质结构构筑

基于单层 WSe<sub>2</sub>-光纤端面之间的范德华力大于 WSe<sub>2</sub>-PDMS 之间的粘附力的特点,该材料转移方案还可实现光纤端面的 WSe<sub>2</sub> 同质结构构筑。通过湿法转移方法将单层 WSe<sub>2</sub> 转移至中间件上,并在显微镜下将目标 WSe<sub>2</sub> 移动至视野中心。同样调整转移中间件微调系统的高度,使 WSe<sub>2</sub> 与光纤端面接触并通过范德华力结合在一起。静置 2 min 后,抬起中间件,则 WSe<sub>2</sub> 保留在光纤端面,实现高效的材料转移。再将中间件上另一片 WSe<sub>2</sub> 移动到光纤端面 WSe<sub>2</sub> 的上方,重复上述过程即可实现同质结的构筑。为了避免光纤端面倾斜对转移结果的影响,实验通过调整目标衬底微调系统的俯仰角,始终保持光纤端面与中间件的平整贴合。图 5(a)为光学显微镜测量的单层 WSe<sub>2</sub> 转移到光纤端面的图像, WSe<sub>2</sub> 的转移形貌良好。图 5(b)为光纤端面构筑的 WSe<sub>2</sub> 同质结显微测量图,可见构筑的同质结表面形貌良好。该实验验证了由于单层 WSe<sub>2</sub> 与光纤端面的范德华力大于 WSe<sub>2</sub> 与 PDMS 之间的粘附力,同质结的构筑过程不会破坏原有的单层 WSe<sub>2</sub>-光纤端面结构,即可通过同一位置上多次材料转移实现在光纤端面上多层同/异质结的构筑。

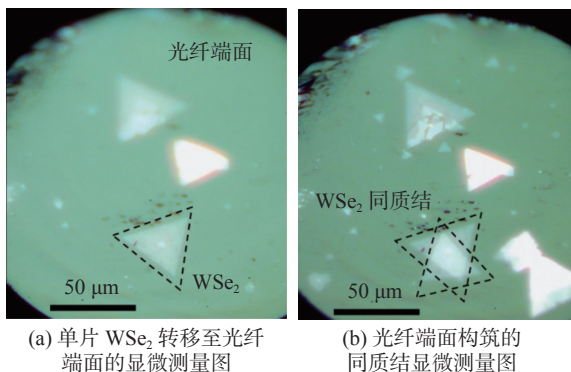


图 5 光纤端面上 WSe<sub>2</sub> 同质结构显微测量图像

Fig. 5 Microscope image of the WSe<sub>2</sub> homogeneous structure on the optical fiber end face

由于该构筑方法可灵活实现不同角度的 WSe<sub>2</sub> 同质结构构建,极大丰富了低维材料的光学特性。又因为在光纤端面上定点转移的低维材料可实现将材料的光学特性直接耦合到光纤光学系统中的特性,从而实现了光纤光学系统的多样化。除了单层 WSe<sub>2</sub>,通过该方法同样可实现其它机械剥离或者 CVD 生长的二维材料的不同二维异质结的构筑。

本文提出的通用转移方法中,针对不同的目标衬底仅需要更换结构顶部盖板,通过中间件 PDMS 柔性薄膜受力时的形变实现与其不同衬底的紧密贴合,利用材料与 PDMS 之间的粘附力小于材料与衬底之间的范德华力实现材料转移,从而避免了真空吸附和衬底加热等严格条件,提高了转移系统定点转移的稳定性。同时通过调整 PDMS 原液与固化剂的比例,调节 PDMS 柔性薄膜厚度,也可有效提高单层材料的显微对比度,提高该材料转移方法的灵活与通用性,有利于低维材料在多种类型衬底上实现定点转移。

## 3 结 论

本文设计并实现了一种常温常压下基于柔性聚合物薄膜 PDMS 中间件的低维材料定点转移方法,附着目标材料的转移中间件通过 PDMS 柔性薄膜的受力形变实现与不同衬底的紧密贴合,并结合高精度机械结构实现了一维纳米线材料和机械剥离或 CVD 法生长的二维材料的微米级定位精度的转移。针对不同的目标衬底,仅需要更换与之对应的衬底微调系统盖板,即可实现目标低维材料的通用定点转移,该方案对 Si 衬底、SiO<sub>2</sub>/Si 衬底和光纤端面等均具有广泛的适用性。且该材料转移方案不涉及真空吸附和加热/退火等复杂过程,可有效提高材料转移方法的稳定性和灵活通用性。同时由于低维材料与衬底之间的范德华力要大于材料与 PDMS 之间的粘附力,该转移方案也可实现低维材料同质结等结构的构建,从而极大提高低维材料结构的丰富性。因此该低维材料定点转移方案通用性强,实现难度低,在低维材料集成光子系统、微纳光电子器件等领域均有广阔的前景。

## 参考文献:

- [ 1 ] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666 – 669.
- [ 2 ] LIU Y C, GU F X. A wafer-scale synthesis of monolayer MoS<sub>2</sub> and their field-effect transistors toward practical applications[J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(8): 2117 – 2138.
- [ 3 ] LIAO F, YU J X, GU Z Q, et al. Enhancing monolayer photoluminescence on optical micro/nanofibers for low-threshold lasing[J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): eaax7398.
- [ 4 ] YU J X, XING S, DAI G Y, et al. Direct-bandgap bilayer WSe<sub>2</sub>/microsphere monolithic cavity for low-threshold lasing[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(3): 2106502.
- [ 5 ] HUO N, KONSTANTATOS G. Recent progress and future prospects of 2D-based photodetectors[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(51): 1801164.
- [ 6 ] ZHANG Y, CHEN W, FU T, et al. Simultaneous surface-enhanced resonant Raman and fluorescence spectroscopy of monolayer MoSe<sub>2</sub>: determination of ultrafast decay rates in nanometer dimension[J]. *Nano Letters*, 2019, 19: 6284 – 6291.
- [ 7 ] FURCHI M M, POSPISCHIL A, LIBISCH F, et al. Photovoltaic effect in an electrically tunable van der Waals heterojunction[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4785 – 4791.
- [ 8 ] SUKHWINDER S, JYOTIRMOY D, UTPAL S, et al. MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanosheets for detection of ammonia[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(3): 2594 – 2605.
- [ 9 ] DEAN C R, YOUNG A F, MERIC I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(10): 722 – 726.
- [ 10 ] WAKAFUJI Y, MORIYA R, MASUBUCHI S, et al. 3D manipulation of 2D materials using microdome polymer[J]. *Nano Letters*, 2020, 4: 2486 – 2492.
- [ 11 ] LI H, WU J, HUANG X, et al. A universal, rapid method for clean transfer of nanostructures onto various substrates[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 6563.
- [ 12 ] PIZZOCCHERO F, GAMMELGAARD L, JESSEN B S, et al. The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1 – 10.
- [ 13 ] YU H, LIAO M, ZHAO W, et al. Wafer-scale growth and transfer of highly-oriented monolayer MoS<sub>2</sub> continuous films[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12001 – 12007.
- [ 14 ] ZHAO Q, WANG T, RYU Y K, et al. An inexpensive system for the deterministic transfer of 2D materials[J]. *Journal of Physics:Materials*, 2020, 3(1): 016001.
- [ 15 ] YANG X, LI X, DENG Y, et al. Ethanol assisted transfer for clean assembly of 2D building blocks and suspended structures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(26): 1902427.1 – 1902427.6.
- [ 16 ] REINA A, SON H, JIAO L, et al. Transferring and identification of single-and few-layer graphene on arbitrary substrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(46): 17741 – 17744.
- [ 17 ] SHI J, MA D, HAN G F, et al. Controllable growth and transfer of monolayer MoS<sub>2</sub> on Au foils and its potential application in hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10196 – 10204.
- [ 18 ] SCHNEIDER G F, CALADO V E, ZANDBERGEN H, et al. Wedging transfer of nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1912 – 1916.
- [ 19 ] CASTELLANOS-GOMEZ A, BUSCEMA M, MOLENAAR R, et al. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping[J]. *2D Materials*, 2014, 1(1): 011002.
- [ 20 ] REBOLLO I G, RODRIGUES-MACHADO F C, WRIGHT W, et al. Thin-suspended 2D materials: facile, versatile, and deterministic transfer assembly[J]. *2D Materials*, 2021, 8(3): 035028.
- [ 21 ] KANOKWAN B, RATCHANOK S, TINNA C, et al. Versatile, low-cost, and portable 2D material transfer setup with a facile and highly efficient DIY inert-atmosphere glove compartment option[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(28): 17952 – 17964.
- [ 22 ] WANG X, KANG K, CHEN S, et al. Location-specific growth and transfer of arrayed MoS<sub>2</sub> monolayers with controllable size[J]. *2D Materials*, 2017, 4(2): 025093.
- [ 23 ] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147 – 150.
- [ 24 ] GOLASA K, GRZESZCZYK M, Binder J, et al. The disorder-induced Raman scattering in Au/MoS<sub>2</sub> heterostructures[J]. *Aip Advances*, 2015, 5(7): 077120.
- [ 25 ] TSAI M L, SU S H, CHANG J K, et al. Monolayer MoS<sub>2</sub> heterojunction solar cells[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8317 – 8322.
- [ 26 ] YU J X, LIU F, GU Z Q, et al. Efficient higher-order nonlinear optical effects in CdSe nanowaveguides[J]. *Optics Express*, 2018, 26(6): 6880 – 6889.

(编辑: 李晓莉)