



## 二维材料的转移方法

廖俊懿 吴娟霞 党春鹤 谢黎明

### Methods of transferring two-dimensional materials

Liao Jun-Yi Wu Juan-Xia Dang Chun-He Xie Li-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 028201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201425

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber

物理学报. 2020, 69(18): 188102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235>

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement

物理学报. 2020, 69(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

基于滑动势能面的二维材料原子尺度摩擦行为的量化计算

Quantitative calculation of atomic-scale frictional behavior of two-dimensional material based on sliding potential energy surface

物理学报. 2017, 66(19): 196802 <https://doi.org/10.7498/aps.66.196802>

## 专题—原子制造：基础研究与前沿探索

## 二维材料的转移方法\*

廖俊懿<sup>1)2)3)4)</sup> 吴娟霞<sup>1)2)3)</sup> 党春鹤<sup>1)2)3)4)</sup> 谢黎明<sup>1)2)3)†</sup>

1) (国家纳米科学中心, 中国科学院纳米标准与检测重点实验室, 北京 100190)

2) (国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 北京 100190)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

4) (清华大学化学系, 北京 100084)

(2020年8月30日收到; 2020年10月5日收到修改稿)

二维材料及其异质结在电子学、光电子学等领域具有潜在应用, 是延续摩尔定律的候选电子材料. 二维材料的转移对于物性测量与器件构筑至关重要. 本文综述了一些具有代表性的转移方法, 详细介绍了各个方法的操作步骤, 并基于转移后样品表面清洁程度、转移所需时间以及操作难易等方面对各个转移方法进行了对比归纳. 经典干、湿法转移技术是进行物理堆叠制备原子级平整且界面清晰范德瓦耳斯异质结的常用手段, 结合惰性气体保护或在真空条件下操作还可以避免转移过程中二维材料破损和界面吸附. 高效、无损大面积转移方法为二维材料异质结构建和材料本征物理化学性质测量提供了强有力的技术保障. 转移技术的优化将进一步扩展二维材料在高温超导、拓扑绝缘体、低能耗器件、自旋谷极化、转角电子学和忆阻器等领域的研究.

**关键词:** 二维材料, 范德瓦耳斯异质结, 转移方法**PACS:** 82.45.Mp, 01.40.gb, 42.82.Cr, 85.40.Hp**DOI:** 10.7498/aps.70.20201425

## 1 引言

自2004年Novoselov等<sup>[1]</sup>使用机械剥离石墨获得石墨烯以来, 原子层厚度的二维材料引起了广泛关注. 随后, 越来越多的二维材料被发现, 如过渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs)<sup>[2-6]</sup>、六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN)<sup>[7,8]</sup>、黑磷 (black phosphorus, BP)<sup>[9,10]</sup> 等. 二维材料是一类具有原子级厚度的层状材料, 层间以较弱的范德瓦耳斯 (van der Waals, vdWs) 力相互作用相结合, 层内以共价键相连接. 二维材料具有原子级平整表面、独特的电子能带结构以及新奇的性质, 在电子学、光电子学等领域具有重要

的应用<sup>[5,11-18]</sup>. 半导体性二维材料的超薄特性能有效抑制场效应晶体管 (field-effect transistors, FET) 的短沟道效应, 为延续摩尔定律提供可能. 例如Desai等<sup>[19]</sup>制备了栅极长度为1 nm、双层MoS<sub>2</sub>沟道的场效应晶体管, 得到了亚阈值摆幅为65 mV/decade、开关比为10<sup>6</sup>的高性能晶体管器件. 在光电器件方面, Xie等<sup>[20-22]</sup>利用1T-TaS<sub>2</sub>材料的电荷密度波特性实现了高灵敏度热辐射探测和可见-近红外光的皮焦光探测. 黑磷具有层数依赖的带隙和高的载流子迁移率, 在太阳能电池、场效应晶体管、传感器和光探测器等领域具有潜在应用<sup>[23-25]</sup>.

二维材料的高精准、无损转移以及二维异质结的精准构建对于器件应用至关重要. 自2010年以来,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21673058, 21822502)、中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDB-SSW-SYS031) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B类) (批准号: XDB30000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xielm@nanoctr.cn

研究者们发展了一系列二维材料精准转移技术, 这促进了范德华异质结研究的迸发式发展. 已发展的二维材料转移方法包括湿法转移、干法转移和非大气环境中的转移 (如图 1 所示). 其中湿法转移是构建大面积复杂异质结的常用转移方法, 根据使用媒介层种类和剥离方法的不同, 可以分为聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 吸附转移法、聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 辅助转移法、聚左旋乳酸 (poly(L-lactic acid), PLLA) 快速转移法、小分子掺杂聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 转移法、纤维素薄膜转移法、化学刻蚀转移法、电化学剥离转移法、牺牲层转移法、金属辅助剥离转移法. 干法转移包括聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 剥离转移法、vdWs 相互作用转移法. 非大气环境中的转移包括惰性气氛转移法、真空转移法.

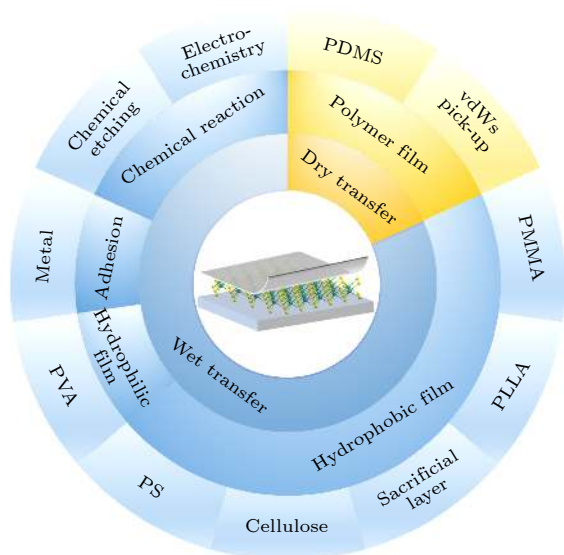


图 1 二维材料的转移方法

Fig. 1. Transfer methods for two-dimensional (2D) materials.

基于上述转移方法, 研究者们构建了大量新结构、高性能器件, 如高稳定性的 BP/h-BN 异质结器件<sup>[9]</sup>、宽光谱响应的 BP/ZnO 异质结器件<sup>[26]</sup>、高迁移率的 Graphene/h-BN 异质结器件<sup>[7,27]</sup>、低亚阈值摆幅的 CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结器件<sup>[28]</sup>. 相比于化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)、物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD)、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 等生长方法制备二维异质结, 利用 vdWs 物理转移技术可以人工组装 CVD 生长或机械剥离的样品, 构建

出界面清晰、转角精确可控的二维异质结<sup>[29]</sup>. 不仅如此, 利用转移技术还可以将材料转移到弯曲或不平整的基底表面, 用于压力传感、压电转换等性能研究<sup>[30]</sup>.

本文主要总结了二维材料及其异质结构建所用的转移技术, 包括湿法转移、干法转移和非大气环境中的转移. 针对每个转移方法, 我们详细介绍了转移方法的进展与详细操作步骤, 以及异质结构建方面的应用. 其次, 我们对各个转移方法获得的表面干净程度、材料表面的褶皱与裂纹情况、操作的难易程度等方面进行了对比分析. 最后, 我们提出了现有物理转移技术所面临的挑战.

## 2 二维材料的转移方法

### 2.1 湿法转移

#### 2.1.1 PMMA 辅助转移法

从 2008 年 Jiao 等<sup>[31]</sup> 利用 PMMA 转移碳纳米管到 2010 年 Dean 等<sup>[32]</sup> 利用 PMMA 构建单层石墨烯与 h-BN 异质结, 基于 PMMA 膜的一维、二维材料的转移方法不断完善优化. 研究发现, 通过该方法将机械剥离的石墨烯转移到 h-BN 基底上, 器件的载流子迁移率可达 20000 cm<sup>2</sup>/(V·s), 比 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上的石墨烯 (载流子迁移率约 2000 cm<sup>2</sup>/(V·s)) 提高了近 10 倍.

以 PMMA 高分子薄膜为载体的转移过程如图 2 所示. 1) 在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上旋涂水溶性高分子膜, 如 PVA, aquaSAVE 或者 PMGI<sup>[33]</sup> (聚二甲基戊二酰亚胺, polydimethylglutarimide); 2) 再在水溶性薄膜表面旋涂 PMMA, 并加热烘干; 3) 在 PMMA 高分子膜表面剥离二维材料; 4) 把整个基片缓慢浸入到装有去离子水的容器中, 水溶性高分子会在溶剂的作用下逐渐溶解, 载有二维材料样品的疏水性 PMMA 高分子薄膜浮在溶液表面; 5) 将 PMMA 薄膜吸附在有孔的悬臂 (示意图中为玻璃片) 一端, 将悬臂另一端固定在显微操纵平台上; 6) 在光学显微镜下将待转移的二维材料精确对准在剥离有 h-BN 的目标基底上, 然后缓慢降低薄膜高度使其与基底接触; 7) 将目标基底加热至 110 °C 以除去吸附在样品表面上的水分并促进 PMMA 高分子薄膜与基底的充分吸附; 8) 将基底浸泡在丙酮溶液中除去 PMMA 高分子薄膜, 随后经过异

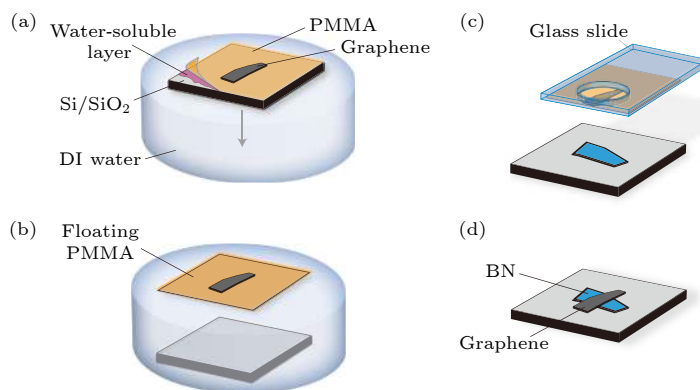


图2 PMMA辅助转移制备 Graphene/h-BN 异质结 (a) 石墨烯被剥离在水溶性高分子与 PMMA 表面; (b) 在去离子水的作用下高分子薄膜与基底分离; (c) 石墨烯样品与 h-BN 对准; (d) 将石墨烯转移至带有 h-BN 的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上<sup>[32]</sup>

Fig. 2. Preparation of graphene/h-BN heterostructure by PMMA mediated transfer: (a) Graphene is exfoliated on the surface of water-soluble layer coated with PMMA; (b) the polymer film is separated from the substrate by the interface wetting of deionized water; (c) graphene is aligned with h-BN; (d) graphene is transferred on to the h-BN on SiO<sub>2</sub>/Si substrate<sup>[32]</sup>.

丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 冲洗、干燥, 并在 H<sub>2</sub>/Ar 气氛中 340 °C 热退火 3.5 h.

以 PMMA 高分子薄膜为载体的转移方法在不同的环境中略有区别. Reina 等<sup>[34,35]</sup> 在 CVD 生长石墨烯的 Ni 基底表面旋涂 PMMA 薄膜, 然后利用 HCl 溶液腐蚀 Ni 基底, 实现石墨烯/PMMA 高分子薄膜与 Ni 基底的剥离, 然后可以把石墨烯转移到任意基底上. Taychatanapat 等<sup>[36]</sup> 利用机械剥离直接将 PMMA/PVA 高分子薄膜从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底表面剥离, 从而避免了溶解水溶性高分子时石墨烯与溶液接触.

### 2.1.2 PLLA 快速转移法

Li 等<sup>[37]</sup> 发展了一种普适、快速的转移方法, 可以将具有任意表面性质 (如亲水性、疏水性) 低维纳米材料转移到不同基底 (亲水、疏水以及柔性基底) 表面上. 该方法借助去离子水在聚合物 (如 PLLA, PMMA, PLC) 薄膜与基底之间的渗透扩散将其剥离, 继而转移到目标基底表面. 整个过程只需要几分钟即可完成, 且有效地避免了样品在转移过程中的褶皱和裂纹的产生.

利用 PLLA 快速转移纳米结构的过程如图 3 所示. 首先在含有低维纳米材料的基底表面 (图 3 中为 90 nm SiO<sub>2</sub>/Si) 旋涂一层 PLLA 薄膜, 在衬底边缘刮掉约 1 mm 宽的聚合物带, 使亲水性的 SiO<sub>2</sub> 表面暴露出来, 接着将一块大小合适的 PDMS 薄膜按压到 PLLA 薄膜表面. 然后在 SiO<sub>2</sub> 基底边缘暴露区域滴入去离子水, 去离子水渗透进入亲水性的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底和疏水性的 PLLA 薄膜之间, 数秒后

将 PDMS/PLLA 薄膜从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底剥离. 将 PDMS/PLLA/纳米材料薄膜转移按压到目标基底表面, 利用 PDMS 和 PLLA 的不同热膨胀系数, 在 50 °C 温度下加热并将 PDMS 薄膜从 PLLA 薄膜表面剥离. 最后用二氯甲烷 (dichloromethane, DCM) 溶解 PLLA 薄膜, 从而实现低维纳米材料的转移.

在 PMMA 转移 SiO<sub>2</sub>/Si 基底表面的二维材料方法中, 利用热的 NaOH 或者 KOH 溶液刻蚀 SiO<sub>2</sub> 基底可以剥离 PMMA 薄膜, 但转移过程耗时较长 (约 30 min), 且残留的 PMMA 很难去除干净<sup>[38-40]</sup>. 而借助 PLLA 高分子薄膜进行转移可以更加快速高效, PLLA 的残留很少. PLLA 快速转移方法也适用于柔性薄膜 (如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (poly(ethylene terephthalate), PET))、疏水性基底 (如十八烷基三氯硅烷修饰的 SiO<sub>2</sub>/Si) 以及单晶基底 (如 BiFeO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>) 等.

### 2.1.3 牺牲层转移法

Zomer 等<sup>[41]</sup> 发明了一种利用低玻璃化转变温度高分子薄膜作为牺牲层来转移二维材料的方法, 如甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯共聚物 (methyl/n-butyl methacrylate copolymer, MBMC,  $T_g = 36$  °C). 利用 MBMC 薄膜作为牺牲层可以实现大面积石墨烯样品无褶皱、裂纹的定点转移, 如 100 μm<sup>2</sup> 的石墨烯样品可以实现 95%—100% 面积的转移.

基于 MBMC 牺牲层的转移方法如图 4 所示. 首先准备牺牲层高分子薄膜/双面黏附透明胶带/透明玻璃的三层结构支撑体, 并在高分子薄膜上机



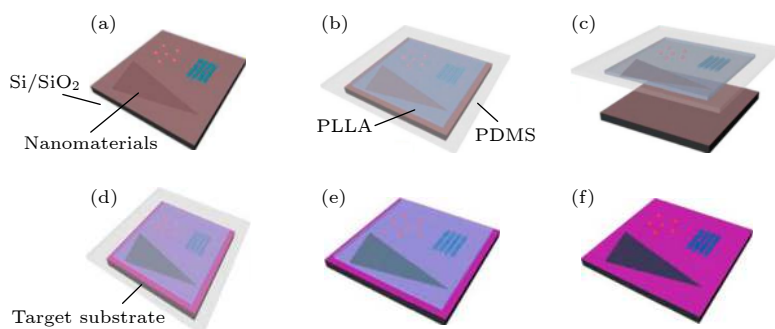


图3 PLLA 转移纳米材料 (a) 未转移前基底上的纳米材料; (b) 在基底表面覆盖 PLLA 与 PDMS 高分子膜; (c) 在去离子水的作用下高分子薄膜与基底分离; (d) 将薄膜转移至目标基底; (e) 将 PDMS 从 PLLA 表面剥离; (f) 二氯甲烷溶液浸泡除去 PLLA<sup>[37]</sup>

Fig. 3. Transfer nanostructures onto arbitrary substrates by PLLA polymeric film: (a) Nanostructures on original substrate; (b) PLLA and PDMS are coated on the substrate; (c) the PLLA and PDMS film are separated from the substrate by the interface wetting of deionized water; (d) transfer the polymer film to the target substrate; (e) peel off the PDMS film; (f) remove PLLA by  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution<sup>[37]</sup>.

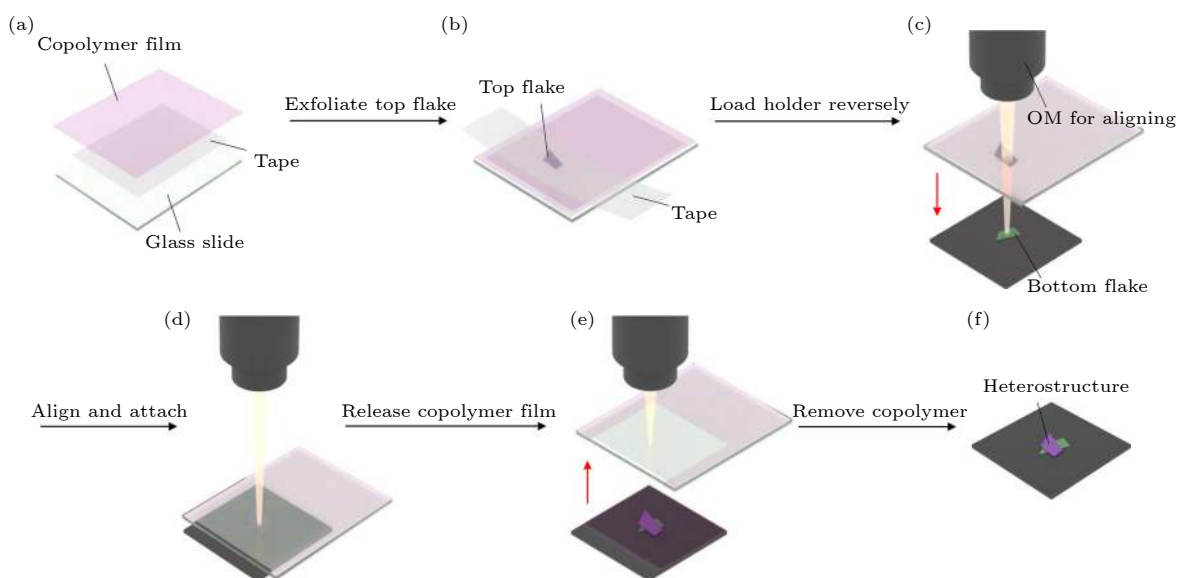


图4 牺牲层转移法制备 Graphene/h-BN 异质结 (a) 制作牺牲层高分子薄膜/双面黏附透明胶带/透明玻璃的三层结构支撑体; (b) 在薄膜表面剥离石墨烯; (c) 石墨烯样品与 h-BN 对准; (d) 石墨烯接触目标基底; (e) 和 (f) 为石墨烯脱离支撑体得到 Graphene/h-BN 异质结<sup>[44]</sup>

Fig. 4. Sacrificial-layer transferring graphene on to h-BN substrate: (a) A three-layer holder consists of a sacrificial film, a double-sided adhesive tape and a transparent glass; (b) graphene is exfoliated on the surface of the holder; (c) graphene is aligned with h-BN; (d) contact graphene with the target substrate; (e), (f) graphene is released from the holder and graphene/h-BN heterostructure is obtained<sup>[44]</sup>.

械剥离石墨烯样品. 然后将整个支撑体翻转固定到显微三维操作平台上 (石墨烯在最下层), 将目标基底放在下面并加热到 75—100 °C, 缓慢降低支撑体使其接触目标基底. 随后牺牲层高分子薄膜融化并粘附在目标基底上, 牺牲层高分子薄膜即从原来透明胶带上剥离脱离, 伴随着石墨烯样品被转移到目标基底表面. 最后在丙酮溶液中浸泡除去基底表面的有机层, 以及使用异丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 冲洗并干燥. 在  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (85%/15%) 气氛中 330 °C 热退火处理 8 h 可进一步去除残留的高分子.

与 PMMA 高分子薄膜相比, 该共聚物高分子薄膜与石墨烯之间的界面张力更小, 转移得到的样品表面粗糙度会更低<sup>[32,42]</sup>. Hunt 等<sup>[43]</sup> 将牺牲层换成转移过程中需要温度较高的甲基丙烯酸甲酯膜也取得了很好的转移效果.

#### 2.1.4 小分子掺杂 PS 转移法

为了减少褶皱、裂纹、有机残留吸附<sup>[45,46]</sup>, Wang 等<sup>[47]</sup> 发展了一种 PS/小分子复合物为载体的高保真转移方法 (图 5), 具体转移过程如下: 1) 将生长

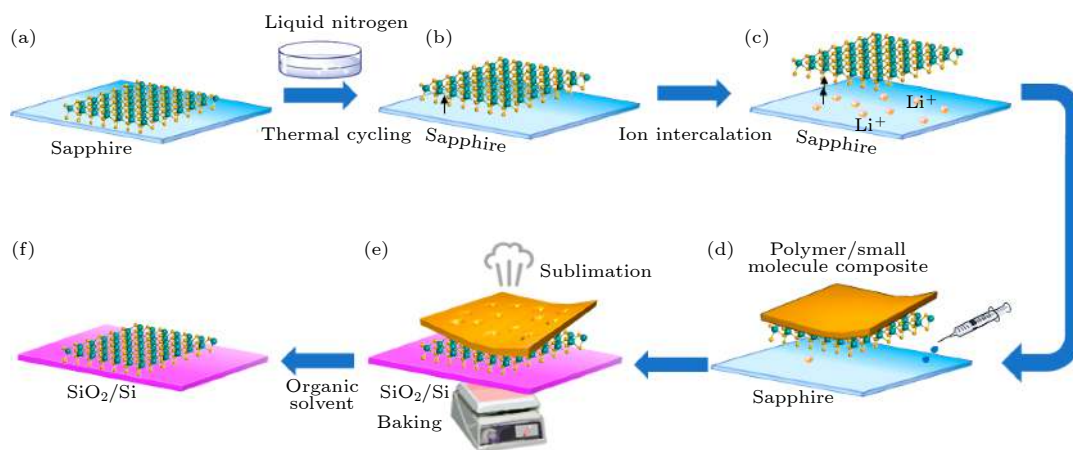


图5 小分子掺杂PS转移WS<sub>2</sub>样品 (a) CVD生长在蓝宝石基底上的WS<sub>2</sub>样品; (b) 将样品置于液氮中浸泡15 min; (c) 将样品置于Li<sup>+</sup>溶液中浸泡30 min; (d) 在样品表面旋涂小分子/高分子混合物薄膜,并在去离子水的作用下使薄膜与蓝宝石基底分离; (e) 将样品转移至目标基底; (f) 在甲苯溶液中浸泡1.5 h去除高分子薄膜<sup>[47]</sup>

Fig. 5. Transferring WS<sub>2</sub> by a thin film of PS/small molecule composite: (a) WS<sub>2</sub> is grown on sapphire substrate by CVD methods; (b) immerse the sample in liquid nitrogen for 15 min; (c) immerse the sample in a Li<sup>+</sup> aqueous solution for 30 min; (d) a film of polymer/small molecule composite is spun-coating on the sample and then separated from the sapphire substrate by the interface wetting of deionized water; (e) transfer WS<sub>2</sub> to the target substrate; (f) the polymer/small molecule composite is removed by soaking in toluene solution for 1.5 h<sup>[47]</sup>.

有单层WS<sub>2</sub>样品的蓝宝石基底浸泡在液氮中15 min,样品与基底的热膨胀系数差异(WS<sub>2</sub>与蓝宝石的热膨胀系数分别为 $\alpha = 14.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $\alpha = 4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ )<sup>[3,48]</sup>使得相互作用减弱;2)将样品浸入LiI水溶液中浸泡30 min,此时Li<sup>+</sup>会插层到WS<sub>2</sub>与基底之间,有利于后续样品的剥离;3)将PS和小分子(如萘、樟脑等)复合物旋涂到样品表面;4)将样品在60 °C加热3 min;5)用刀片刮掉基底边缘的高分子膜,并在该分子膜边缘用注射器滴入去离子水使得WS<sub>2</sub>与蓝宝石基底发生分离;6)用镊子将含有WS<sub>2</sub>的聚合物薄膜提起转移到目标基底表面;7)将样品在120 °C温度下烘烤5 min,去除转移过程中产生的褶皱,而小分子在加热的作用下升华形成多孔聚合物薄膜,促进后面步骤中的聚合物薄膜溶解;8)将样品浸泡在甲苯中1.5 h,去除样品表面的聚合物薄膜,得到转移到目标基底的样品。

在小分子掺杂PS转移方法中,小分子的加入可以增加PS聚合物链的间距,从而减弱其链间作用力增加PS的溶解度,有利于转移结束后更干净的去掉聚合物薄膜,为减少样品表面有机物的残留起到了重要的作用<sup>[49,50]</sup>。该方法可以获得更加干净的二维材料,转移的单层二维材料几乎100%达到无褶皱和裂纹的效果,对于二维材料在电子学领域方面应用发展具有很好的促进作用。

### 2.1.5 纤维素薄膜转移法

纤维素薄膜转移法是Schneider等<sup>[30]</sup>利用基底、纳米结构以及高分子膜亲疏水性的差异发展的一种水相转移方法。在该转移方法中,将样品置于去离子水中,去离子水插层到亲水性基底和疏水性高分子薄膜之间,而纳米结构随着疏水高分子薄膜从基底剥离并转移到目标基底表面。该转移方法不仅简单、快速、高效,还可以将纳米结构转移到多种基底与复合物表面,如含有图案的基底或者微球等曲面物体上。

纤维素薄膜转移的具体操作步骤如图6所示。将含有疏水性纳米结构的亲水性基底(玻璃、石英、二氧化硅、云母等)浸入到30 mg/mL乙酸丁酸纤维素溶液中3 s,取出并在室温下干燥。然后用蘸有乙酸乙酯溶液的棉签擦拭溶解基底边缘的聚合物膜或者用刀片划掉基底边缘的聚合物膜,使得后续剥离过程中去离子水可以插层进入基底与聚合物薄膜之间。之后以约30°的浸润角把基底浸入去离子水中。在水的表面张力作用下,带有纳米结构的聚合物薄膜从基底表面脱离漂浮在水面上。用滴管移除去离子水使水面下降,同时借助探针调节薄膜位置,确保薄膜上的纳米结构与目标基底对齐,待聚合物薄膜完全接触目标基底后,用乙酸乙酯溶解去除聚合物薄膜,室温干燥即可得到转移成功的纳米结构。

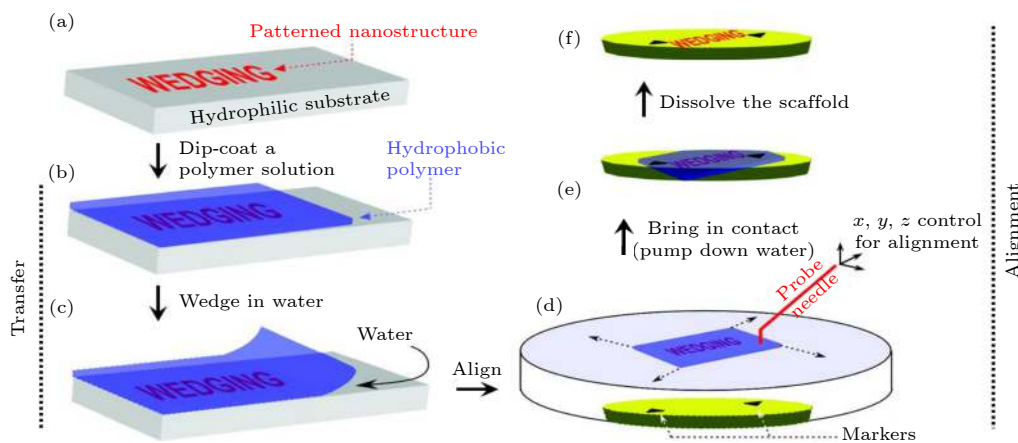


图 6 纤维素薄膜转移法转移图形化纳米结构 (a) 在亲水基底上的模型化纳米结构; (b) 在基底表面旋涂憎水高分子薄膜; (c) 在去离子水的作用下使薄膜与亲水基底分离; (d) 在探针的协助下使薄膜与目标基底对准; (e) 图形化纳米结构与目标基底接触; (f) 用乙酸乙酯去除高分子薄膜<sup>[30]</sup>

Fig. 6. Transferring patterned nanostructures by a cellulose film: (a) Patterned nanostructures on hydrophilic substrate; (b) hydrophobic polymer film is spun-coating on the substrate; (c) the polymer film is separated from the hydrophilic substrate by the interface wetting of deionized water; (d) align the film with the target substrate by a mechanical probe; (e) contact the patterned nanostructures with the target substrate; (f) the polymer film is removed with ethyl acetate<sup>[30]</sup>.

纤维素薄膜转移法是一种简单高效的转移方法, 但是仍存在一定的问題, 如利用滴管移除离子水使聚合物薄膜接近目标基底的方法太过粗糙, 滴管伸进容器中吸水以及拔出放水的过程都会对溶液造成扰动, 从而增加了样品褶皱和裂纹的密度. 另外, 用探针拨动高分子薄膜会受到水波纹阻力的影响, 因此该转移方法中样品与基底对齐的精度低.

### 2.1.6 PVA 吸附转移法

在机械剥离二维材料时, 基底与二维材料之间较强的吸附力有助于得到较大面积的单层样品, 而在转移过程中, 基底与二维材料之间较弱的相互作用则有利于将二维材料转移到其他基底上<sup>[51,52]</sup>. Huang 等<sup>[53]</sup>通过在目标基底上覆盖 5 nm 厚的 PVA 高分子薄膜来改变基底与材料之间的吸附力大小, 利用这一方法可以剥离得到大面积的单层二维材料 (如大于  $10000 \mu\text{m}^2$  的单层石墨烯). 借助去离子水溶解 PVA 薄膜, 将表面样品吸附到具有另一高分子薄膜的悬臂上, 随后接触目标基底, 即实现二维材料转移. 研究表明该方法获得的单层石墨烯样品在 300 和 9 K 温度下的迁移率分别可达 200000 和  $800000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  (h-BN 封装的单层石墨烯样品, 即 BN/graphene/BN 三明治结构). PVA 吸附转移法不仅适用于剥离大面积的单层二维材料 (如石墨烯,  $\text{MoS}_2$  等), 而且在转移过程中不需要特殊的载体来辅助转移. 对于易水解吸湿的二维材料可

以用无水溶剂 (如二甲基亚砷<sup>[54]</sup>) 来溶解 PVA 高分子薄膜, 使得该转移方法具有普适性.

利用 PVA 高分子薄膜剥离大面积多层石墨烯 (multilayer graphene, MLG) 样品的示意图如图 7 所示. 具体过程如下: 1)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上旋涂 5 nm 厚的 PVA 薄膜 (转速 8000 r/min, 时间 30 s); 2) 把剥有石墨晶体的 Scotch 胶带按压在基底表面,

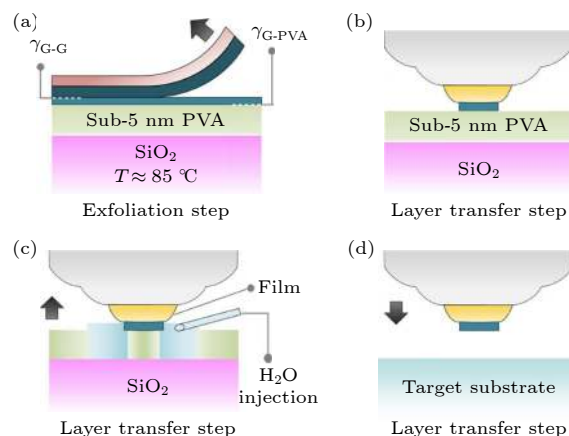


图 7 PVA 吸附转移二维材料 (a) 在 PVA 表面剥离石墨烯样品; (b) 悬臂与石墨烯样品接触; (c) 用注射器在样品周围滴去离子水使局部的 PVA 溶解; (d) 将石墨烯转移至目标基底<sup>[53]</sup>

Fig. 7. Exfoliation and transfer of 2D materials by the PVA film: (a) Graphene is exfoliated on the PVA film; (b) the cantilever is in contact with the graphene; (c) PVA is dissolved by dropping deionized water around the sample with a syringe; (d) graphene is transferred to the target substrate<sup>[53]</sup>.



在 85 °C (PVA 的玻璃化转变温度) 温度下进行热处理, 促进石墨烯的剥离; 3) 将附有高分子薄膜的悬臂固定, 在显微镜下定位并使样品与基底上目标位置接触; 4) 用注射器在样品周围滴去离子水使局部的 PVA 溶解; 5) 将悬臂缓慢撤离 (20—30  $\mu\text{m}/\text{s}$ ), 完整的石墨烯吸附在高分子薄膜表面; 6) 悬臂与目标基底接触实现石墨烯的转移; 7) 将材料放置  $1 \times 10^{-10}$  mbar (1 bar =  $10^5$  Pa) 真空系统 400 °C 退火 2 h 去除材料表面吸附物和气泡.

### 2.1.7 金属辅助剥离转移法

Liu 等<sup>[55]</sup> 利用具有原子级平整度的金属膜将 vdWs 晶体逐层剥离成具有宏观尺寸的单层单晶样品, 所获得单层样品的尺寸仅受所用的块体样品大小限制, 且样品质量可与传统 Scotch 胶带剥离的样品相比拟<sup>[1]</sup>. 该金属辅助剥离转移方法的原理是利用金属与材料之间、材料中层与层之间以及材料与基底之间的界面能 (interfacial energy,  $\Gamma$ ) 差异, 一般来说  $\Gamma_{2\text{D-metal}} > \Gamma_{2\text{D-2D}} > \Gamma_{2\text{D-substrate}}$ , 所以大面积单层的 vdWs 材料可以从其块体上剥离下来并吸附在金属表面<sup>[56,57]</sup>. 该方法可以将原本具有中心反演对称性 AB 堆垛的 TMDs 样品逐层剥离转移, 构建成中心反演对称性破缺 AA 堆垛的样品, 这不仅增加了非线性光学响应<sup>[58,59]</sup>, 还为大面积可控生产具有宏观尺寸的单层人工材料打下了坚实的基础. 大面积单层样品及其异质结的成功制备转移给双层、多层乃至体相的魔角或莫尔条纹等新奇物理现象的研究提供了可能.

利用金辅助剥离逐层转移二维材料的示例步骤如图 8 所示, 具体过程如下: 1) 在原子级平整的 Si 基底上电子束蒸发沉积一层 150 nm 厚的金膜; 2) 在金膜表面旋涂一层 PVP (聚乙烯吡咯烷酮, polyvinylpyrrolidone) 高分子膜, 在 150 °C 烘烤 5 min; 3) 使用热释放胶带 (TRT) 将 PVP/金属层从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上剥离下来, 并得到平整、干净且新鲜暴露的金表面<sup>[60]</sup>; 4) 将金胶带按压在新鲜解离的 TMDs 块状材料表面; 5) 缓慢剥离金胶带, 由于界面能关系 ( $\Gamma_{2\text{D-Au}} > \Gamma_{2\text{D-2D}}$ ), 单层二维材料从块体单晶剥离且粘附于金表面; 6) 将金胶带转移至目标基底表面, 在 130 °C 温度下加热以去除热释放胶带; 7) 在去离子水中浸泡 2 h 以去除 PVP 高分子薄膜, 用丙酮冲洗, 并用氧等离子体清洗 3 min, 以完全除去残留在金表面的有机物; 8) 最后将基底浸入 KI/I<sub>2</sub> 溶液中刻蚀样品表面的金膜, 用去离子水与 IPA 冲洗样品, 用 N<sub>2</sub> 吹干后即可得到大面积洁净的二维材料. Shim 等<sup>[61]</sup> 利用 Ni 金属与 TMDs 材料的相互作用也得到了厘米级尺寸的单层样品.

### 2.1.8 化学刻蚀转移法

Lee 等<sup>[62]</sup> 与 Gao 等<sup>[63]</sup> 利用化学刻蚀转移法将 Ni/Cu 基底上的石墨烯样品转移到了目标基底 (SiO<sub>2</sub>/Si 或柔性 PET 等) 上. 转移后的大面积石墨烯在批量制备 FET 阵列和可拉伸应变计中均表现出了优异的性能. 制备的 FET 阵列电学性能稳定, 在 -0.75 V 源漏电压下空穴和电子的平均迁移率分别为  $(1100 \pm 70) \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  与  $(550 \pm 50) \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

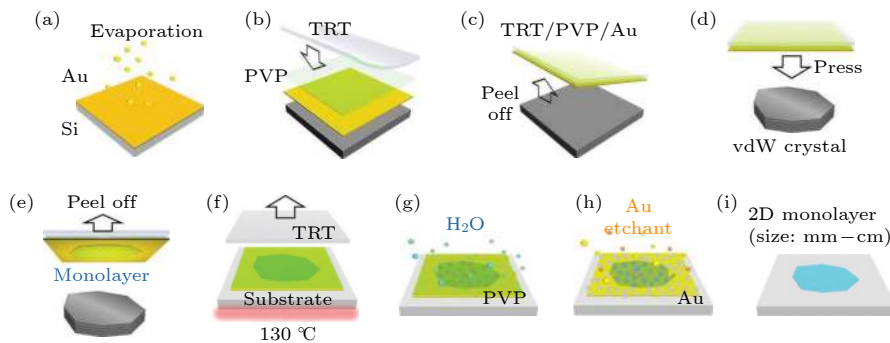


图 8 金属辅助剥离转移大面积 TMDs 单层 (a) 在 Si 基底表面沉积 Au 膜; (b) 在金膜表面旋涂 PVP 高分子膜; (c) 使用热释放胶带将 PVP/金属层从 Si 基底上剥离; (d), (e) 利用金胶带剥离 TMDs 样品至目标基底; (f) 130 °C 下去除热释放胶带; (g) 在去离子水中浸泡 2 h 去除 PVP; (h) 将基底浸入 KI/I<sub>2</sub> 溶液中刻蚀样品表面的金膜; (i) 在目标基底表面的单层 TMDs 样品<sup>[55]</sup>

Fig. 8. Exfoliation of TMDs crystals to large-size monolayer and transferring to a target substrate: (a) Au is deposited on the Si substrate; (b) PVP polymer film is spun on the surface of the gold film; (c) the PVP/metal layer is peeled from the Si substrate by TRT; (d), (e) TMDs is exfoliated to the target substrate by TRT/PVP/Au; (f) The TRT is removed at 130 °C; (g) PVP is removed by soaking in deionized water for 2 h; (h) the substrate is immersed in KI/I<sub>2</sub> solution to etch the gold film; (i) monolayer TMDs on the target substrate<sup>[55]</sup>.



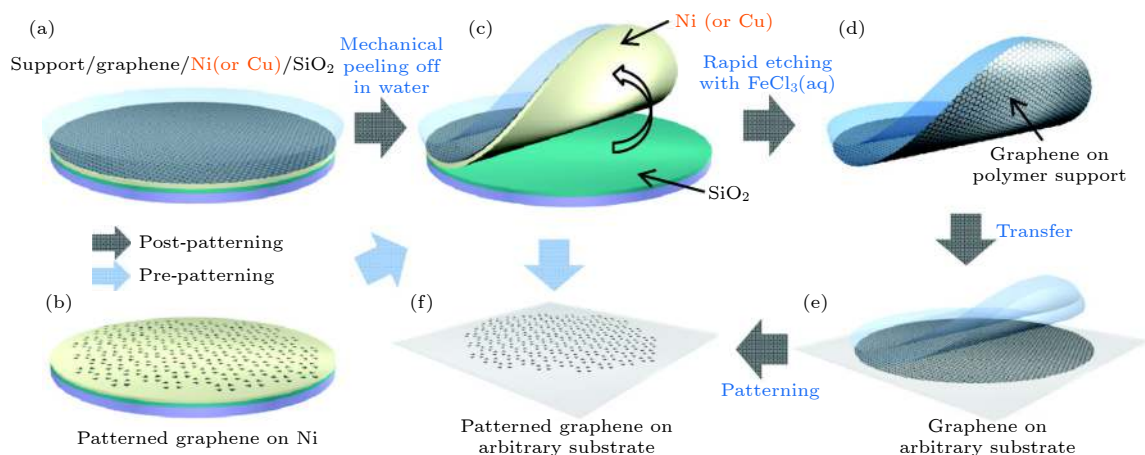


图9 化学刻蚀转移CVD生长大面积石墨烯 (a), (b) 金属/SiO<sub>2</sub> 基底上生长或图形化的石墨烯样品; (c) 在去离子水的作用下将高分子薄膜支撑的石墨烯/金属层从SiO<sub>2</sub> 基底分离; (d) 利用FeCl<sub>3</sub> 溶液刻蚀金属; (e) 将石墨烯转移至目标基底; (f) 光刻得到目标基底上的石墨烯样品<sup>[62]</sup>

Fig. 9. Transfer of CVD synthesized graphene film: (a), (b) Graphene grown or patterned on the metal/SiO<sub>2</sub> substrate; (c) the graphene/metal layer supported by the polymer film is separated from the SiO<sub>2</sub> substrate by the interface wetting of deionized water; (d) metal is etched by FeCl<sub>3</sub> solution; (e) graphene is transferred to a target substrate; (f) the patterned graphene on the target substrate is obtained by lithography<sup>[62]</sup>.

基于化学溶液刻蚀 Ni/Cu 金属湿法转移石墨烯的步骤如图9所示. 在生长或图形化的 Graphene/Ni(Cu)/SiO<sub>2</sub> 表面按压支撑层 (PDMS 或热释放胶带), 将整个基底浸入去离子水中浸泡几分钟, 支撑层/Graphene/Metal 即可从 SiO<sub>2</sub>/Si 表面分离. 将剥离出的载体层置于 FeCl<sub>3</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>[63]</sup> 溶液中刻蚀 Ni/Cu 金属, 然后把附有石墨烯的 PDMS 薄膜转移到目标基底表面, 在加热条件下移除 PDMS 膜. 该转移方法中使用的 FeCl<sub>3</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 刻蚀液溶解金属层仅需几分钟, 转移过程需要的时间较短<sup>[34,64]</sup>.

化学溶液刻蚀法不仅可以用来转移 Ni/Cu 基底上生长的石墨烯, 还可以转移其他金属基底上生长的 TMDs, h-BN 等材料. 另外, 对于 SiO<sub>2</sub>/Si 基底表面的样品, 可以利用 KOH, NaOH, 缓冲氧化物刻蚀 (buffered oxide etch, BOE) 以及 HF 溶液刻蚀 SiO<sub>2</sub> 来实现转移<sup>[2,65,66]</sup>. 然而, 刻蚀的基底难以重复利用, 以及刻蚀溶剂对环境的污染是限制该方法工业化运用的两大问题, 环境友好的温和刻蚀剂静待学者们发现.

### 2.1.9 电化学剥离转移法

相比于化学溶液刻蚀法中基底重复循环利用难以以及大面积基底刻蚀时间较长等问题<sup>[62,67]</sup>, 电化学剥离法可以实现基底可循环利用、剥离转移速率可调 (通过调节电解液浓度和电压来控制) 等特点.

Wang 等<sup>[68]</sup> 借助铜阴极还原反应  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$  中界面的析氢将石墨烯从铜箔剥离. 在电化学剥离过程中 Cu 表面的台阶密度逐渐减少, 使后续重复循环利用 Cu 基底 CVD 生长的石墨烯样品表现出了更好的电学性能. 每经过一次循环, Cu 基底的损失小于 40 nm, 因此生长中常用 25 μm 厚度的铜箔能够循环利用上百次.

电化学剥离转移 CVD 生长石墨烯样品的过程如图10所示. 在生长完样品的石墨/铜基底表面旋涂一层 PMMA 高分子薄膜, 这一薄膜将作为支撑层使石墨烯在剥离过程中不会滚动或撕裂. 以玻璃碳棒作为阳极、Graphite/Cu/Graphene/PMMA 高分子薄膜作为阴极、0.05 mM 的 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液为电解液构建电解池, 在 5 V 的直流电压下进行电解池反应. 在阴极产生的 H<sub>2</sub> 气泡和电解液渗透到 Graphene/Cu 界面的协同作用下, 负载样品的 PMMA 高分子薄膜从 Cu 表面脱离并浮在电解液表面, 用移液管吹散吸附在薄膜底部的气泡, 在去离子水中清洗掉样品表面残留的电解液杂质. 将目标基底浸入去离子水中捞出漂浮的 PMMA/Graphene 薄膜, 干燥后置于丙酮溶液中溶解表面的 PMMA 高分子薄膜, 即完成了石墨烯样品到目标基底的转移. 在电化学反应池中, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液会溶解掉部分铜箔  $\text{Cu}(\text{s}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , Cu<sup>2+</sup> 在碱性环境中继续发生反应  $3\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CuO}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 生

成的  $\text{Cu}_2\text{O}$  与  $\text{CuO}$ <sup>[69,70]</sup> 沉积在 Cu 表面阻碍金属的进一步溶解。

电化学剥离转移过程中还可以用 0.25 mol/L 的 NaOH 或者 0.50 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液代替  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液<sup>[71,72]</sup>。电化学剥离转移法不仅可以剥离转移 CVD 生长的石墨烯, 还可以转移 Au 基底表面生长的单层  $\text{WS}_2$ , Pt 基底表面生长的  $\text{MoS}_2/\text{Graphene}$  或者  $\text{BN}/\text{Graphene}$  异质结等样品<sup>[73,74]</sup>。惰性金属基底不会与电解液发生反应, 从而避免了副反应的发生, 但是其表面需要特殊处理实现水还原产生  $\text{H}_2$ <sup>[75]</sup>。

## 2.2 干法转移

### 2.2.1 PDMS 剥离转移法

PDMS 剥离转移法是利用黏弹性的 PDMS 高分子膜作为载体转移二维材料。该方法无高分子旋涂且整个过程不接触任何溶液<sup>[76]</sup>, 为易水解吸湿的二维材料转移提供了可能。由于转移过程中材料

不会受到毛细作用力的影响, 因此也减少了材料的褶皱、裂纹以及包裹溶液形成的微泡, 这为材料本征性能研究提供了方便。

利用 PDMS 高分子膜干法转移的装置及过程示意图如图 11 所示。将 PDMS 高分子膜粘附在透明玻璃片上, 机械剥离二维材料, 然后将整个支撑体翻转悬空固定到  $xyz$  三维可调节的悬臂上。在光学显微镜下, 下降悬臂高度使 PDMS 高分子膜与含二维材料基底 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) 充分接触按压, 然后慢慢提升支撑体实现二维材料与基底的剥离。PDMS 薄膜的剥离速度快时吸附力较大, 二维材料被吸附在 PDMS 高分子膜表面; 反之剥离速度慢时吸附力较小, 二维材料更倾向于吸附到目标基底表面<sup>[77]</sup>。

PDMS 干法转移的样品质量与转移成功率取决于目标基底表面的平整度和接触按压时压力的大小<sup>[78]</sup>, 当基底表面具有原子级平整度时可以达到 100% 转移成功率, 而粗糙基底 (形貌突变的表面)

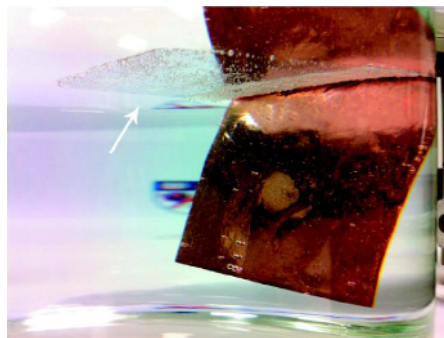
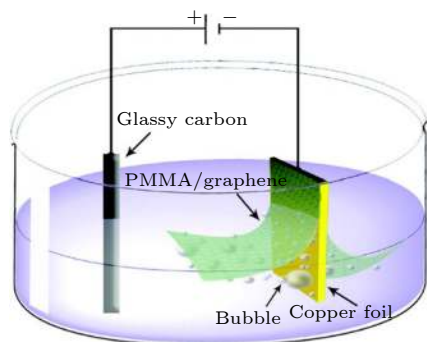


图 10 电化学剥离转移 Cu 箔上的石墨烯<sup>[68]</sup>

Fig. 10. Electrochemical exfoliation and transfer of graphene from Cu foil<sup>[68]</sup>.

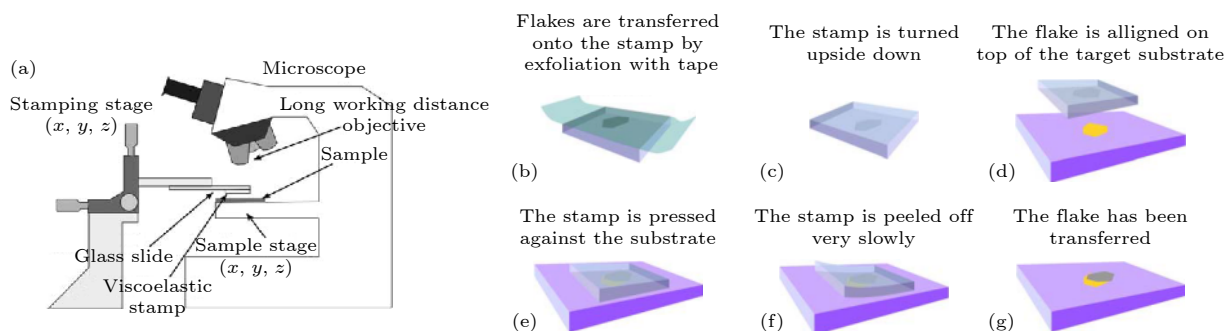


图 11 PDMS 干法转移设备及过程 (a) 干法转移设备由显微镜、三维操作台、样品台等装置组成; (b) 在 PDMS 上机械剥离二维材料; (c) 将带有样品 PDMS 翻转; (d) 样品与目标基底对准; (e) 使样品与目标基底接触; (f) 将 PDMS 从基底表面剥离; (g) 样品被成功转移至目标基底<sup>[76]</sup>

Fig. 11. PDMS dry-transfer setup and process: (a) The dry transfer equipment consists of a optical microscope, a XYZ stamping stage and a XYZ sample stage; (b) 2D materials are exfoliated on PDMS; (c) the PDMS is turned upside down; (d) align the sample with the target substrate; (e) contact 2D materials with the target substrate; (f) the PDMS is peeled from the substrate; (g) the 2D materials are successfully transferred to target substrate<sup>[76]</sup>.

情况下转移成功率显著下降. 另外, 当 PDMS 高分子膜被施加过大压力时可能会产生变形, 这会导致剥离之后应变的突然释放从而在界面处产生高密度的气泡.

PDMS 干法转移也有一些改进版本. 如 Jain 等<sup>[79]</sup>在剥离二维材料之前对 PDMS 高分子膜进行 UV-O<sub>3</sub> 预处理明显减少了材料表面杂质的吸附, 转移后对样品进行 200 °C 真空退火有效去除了界面气泡和褶皱并释放了转移过程中产生的应力. Haigh 等<sup>[80]</sup>结合原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)、电子能量损失谱 (electron energy loss spectrum, EELS) 和扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscope, STEM) 研究发现, 样品经转移后其表面吸附物主要是由碳和氧的化合物组成的致密无定形结构. 在形成凸起所消耗弹性能和产生洁净界面所增加 vdWs 相互作用能平衡的条件下, 吸附杂质分散成几十到几百纳米大小的孤立小岛, 该杂质凸起被 AFM 探针尖端划破之后会表现为粘稠液体特性而再次密封, 若在器件制作过程中用等离子体或离子刻蚀处理, 则吸附杂质会发生交联反应转换为类似有机聚合物的固体性质. 在 200 °C 退火后, 小凸起会逐渐聚集形成大的岛从而降低体系表面自由能, 凸起密度减少, 并伴随着尺寸和高度相应的增加. 进一步升高退火温度至 500 °C, 凸起破裂并伴随着吸附物逸出, 因此退火处理之后的样品具有更大面积的洁净表面<sup>[81]</sup>.

### 2.2.2 vdWs 相互作用转移法

Pizzocchero 等<sup>[82]</sup>利用二维材料之间的 vdWs 相互作用分步转移实现了 h-BN/Graphene/h-BN 三明治结构的构建. 相较于前面介绍利用 PMMA 或 PDMS 等作为载体的转移方法<sup>[31,53,76]</sup>, vdWs 相互作用转移法中石墨烯未与任何高分子接触, 最大程度地降低了有机残留物的吸附, 且不需要额外退火处理就可以得到平均载流子迁移率分别为 20000 和 15000 cm<sup>2</sup>/(V·s) 的双层或三层石墨烯器件.

黏性随温度改变的聚碳酸丙烯酯 (poly-propylene carbonate, PPC) 在转移中也发挥着重要的作用. PPC/PDMS 组成的高分子薄膜载体在 40 °C 时与二维材料有较强的粘附力, 可以将二维材料或其异质结从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上剥离, 而当温度升高到 110 °C 时, 高分子薄膜发生软化从而降低其与二维

材料的粘附力, 二维材料或其异质结又可以从薄膜表面脱落进而被转移到目标基底表面. 制作 h-BN/Graphene/h-BN 异质结的转移过程如图 12 所示, 首先将 PDMS 高分子薄膜用氧等离子体预处理去除低聚物进而增加其表面吸附力<sup>[79]</sup>, 将其粘附于透明载玻片一端, 然后在 PDMS 薄膜表面旋涂一层 PPC 高分子薄膜, 烘干后把载玻片的另一端固定到显微操作平台上以备后续使用. 将 SiO<sub>2</sub>/Si 基底用氧等离子体处理, 这一处理过程可以增加其与二维材料之间的吸附力, 有利于剥离出较大面积的单层二维材料, 然后在基底表面机械剥离 h-BN 与石墨烯样品<sup>[51]</sup>. 将表面具有 BN 样品的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底固定在样品台并在 40 °C 温度下加热, 在光学显微镜下将高分子薄膜中心和 BN 样品对齐, 降低载玻片高度使 PPC 高分子薄膜与基底完全接触, 将温度短暂升高到 55 °C 再降至 40 °C 后抬高载玻片, 此时 BN 样品即从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底表面剥离并吸附在 PPC 薄膜上. 然后, 将具有石墨

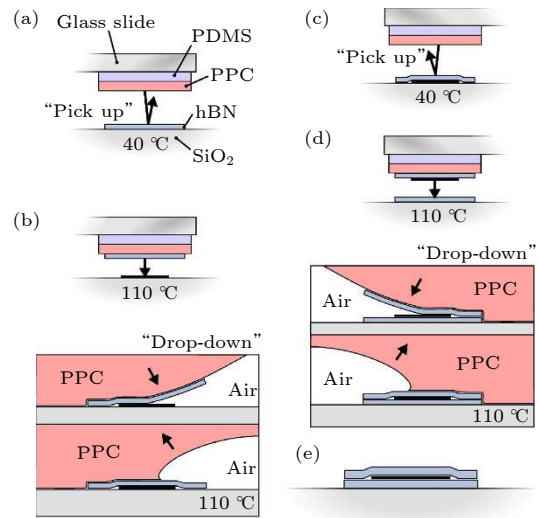


图 12 vdWs 相互作用法转移制备 h-BN/Graphene/h-BN 异质结 (a) 透明玻璃/PDMS/PPC 担体将 h-BN 从 SiO<sub>2</sub> 基底剥离; (b) 在 110 °C 下将 h-BN 与石墨烯堆叠; (c) 将 h-BN/graphene 从 SiO<sub>2</sub> 表面剥离; (d) 在 110 °C 下将 h-BN/graphene 与 h-BN 堆叠; (e) 成功制备 h-BN/graphene/h-BN 异质结<sup>[82]</sup>

Fig. 12. The vdWs pick-up technique for preparation of h-BN/graphene/h-BN heterostructures: (a) h-BN is separated from SiO<sub>2</sub> substrate by transparent glass/PDMS/PPC supports; (b) h-BN is stacked on graphene at 110 °C; (c) h-BN/graphene heterostructure is separated from SiO<sub>2</sub> substrate; (d) h-BN/graphene heterostructure is stacked on h-BN at 110 °C; (e) h-BN/graphene/h-BN heterostructure is successfully fabricated<sup>[82]</sup>.



烯样品的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底固定在样品台并保持  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下加热, 在光学显微镜下将基底上的石墨烯样品与 PPC 高分子薄膜表面的 h-BN 样品对齐, 降低操作平台使高分子薄膜与目标基底接触后缓慢撤离, 石墨烯即可从 PPC 高分子膜剥离而转移到  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上形成 h-BN/Graphene 异质结. 重复以上步骤把 h-BN/Graphene 异质结吸附在 PPC 高分子薄膜表面后再转移到 h-BN 样品表面, h-BN/Graphene/h-BN 三明治结构即构建完成.

由于石墨烯与  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底之间的吸附力比 Graphene-PPC 强, 在转移过程中未与 h-BN 接触的石墨烯部分不会从  $\text{SiO}_2$  表面剥离, 因此转移过程中石墨烯的大小取决于最顶层 h-BN 尺寸. Kim 等<sup>[29]</sup> 利用该方法构建了转角可控非 AB 堆垛的双层石墨烯样品, 为后续 Cao 等<sup>[83,84]</sup> 研究双层石墨烯导电性能随转角的变化并发现其在“魔角” $1.1^\circ$  时的超导特性做铺垫. 此外, 该方法不仅可以转移石墨烯样品, 对于 TMDs、预处理后具有特殊形状的二维材料等<sup>[85,86]</sup> 同样适用.

### 2.3 非大气环境中的转移

空气敏感二维材料的性质研究促使学者们发展惰性气氛或者真空环境中的转移方法<sup>[80,87–89]</sup>. 具有高载流子迁移率的黑磷材料在传感器、光探测器等领域有广泛的运用前景, 但是其易吸湿潮解等大气环境中的不稳定性限制了实际中的运用<sup>[90]</sup>. 借助非大气环境中的转移构建 BP/h-BN<sup>[9]</sup> 等异质结器件完美克服这一缺点, 为后续应用研究提供了可能.

#### 2.3.1 惰性气氛转移法

目前, 惰性气氛转移通常在手套箱中使用干法转移实现<sup>[91]</sup>. 但是厚的手套不仅会遮挡观察视线, 还会影响剥离转移过程中所需的精细操作, 对转移技术在手套箱中的实施造成了很大的困难, 因此也有研究者使用电动装置实现转移. 此外, Gant 等<sup>[92]</sup> 通过对 Bactronez 型号的厌氧培养箱进行改造, 借助过渡舱预处理可以在无厚重手套的条件下将双手伸入到惰性气体氛围手套箱中进行操作, 成功解决了上述操作困难等问题.

惰性气体氛围中的转移如图 13 所示. 手套箱由两个部分组成, 由中间密封性良好且可拆卸的两个窗口连接, 外部是具有弹性橡胶密封环装备的塑

料袖. 操作者将其裸露的手臂逐渐伸入塑料袖内, 直到感觉手臂周围的橡胶密封圈变紧为止. 循环泵入泵出过渡舱气体三次, 将过渡舱内的空气交换为  $\text{N}_2$  以保证过渡舱为无水无氧氛围, 循环完成后打开密封窗口, 在不改变手套箱内腔体环境的条件下使过渡舱和内腔体保持畅通, 此时就可以在手套箱内完成材料的剥离制备以及向目标基底转移等过程. 当系统通入  $\text{N}_2$  与 5%  $\text{H}_2$  的混合气时, 手套箱内装备含有负载 Pd 催化剂的洗涤器会催化体系中残留的  $\text{O}_2$  发生反应  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , 以保持箱内极低的  $\text{O}_2$  含量 (10 ppm 以内)<sup>[93]</sup>. 手套箱内的水蒸汽被硅胶集水器收集, 维持体系无水环境 ( $< 2\% \text{ RH}$ ).

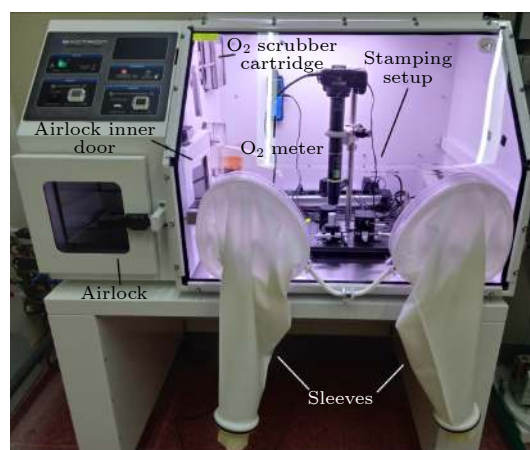


图 13 惰性气体保护转移装置<sup>[92]</sup>  
Fig. 13. A transfer setup with inert gas protection<sup>[92]</sup>.

手套箱内惰性环境使研究空气中不稳定的二维材料变成可能. 在太阳能电池领域有着广泛应用的金属卤化物钙钛矿家族<sup>[94–97]</sup>, 以及具有优异的红外传感、光热和光电转换性能的黑磷<sup>[10,98,99]</sup>, 在空气都极易吸湿退化, 却能够长时间保存在  $\text{N}_2$  环境的手套箱中. 研究发现, 在手套箱内剥离转移在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上的碘化苯乙基铵铅 (phenethylammonium lead iodide,  $\text{PEA}_2\text{PbI}_4$ ) 和黑磷在放置 5 h 后仍没有发生明显变化. Chae 等<sup>[100]</sup> 在手套箱中实现了  $\text{HfS}_2$  样品的剥离转移、器件制备以及电学测量等过程, 实现了惰性环境中样品的一体化制备测量. 与大气环境中相比, 无水无氧环境中制备的 AA 堆垛的  $\text{HfS}_2$  场效应晶体管具有更高的电流开关比 ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 10^7$ ) 和更小的电学迟滞现象. 在高质量无气体吸附的惰性氛围中, 对样品进行表征测量得到的数据结果更能反应材料的本征特性.

### 2.3.2 真空转移法

真空转移法和惰性气氛转移法类似,可减少杂质吸附,避免样品吸湿氧化,可获取高质量材料和洁净界面的转移方法.但是由于技术不成熟、价格昂贵等多种因素限制了真空转移方法的广泛应用. Kang 等<sup>[101]</sup>设计加工了一种由真空密封箱、真空泵、加热单元和线性运动真空馈通装置组成的真空转移设备,并利用该设备制备了晶圆尺寸的单层 MoS<sub>2</sub> 与 WS<sub>2</sub> 交互堆叠形成的九层异质结结构.形成的异质结界面干净、无气泡、褶皱以及杂质吸附,样品表面粗糙度 (270 pm) 远低于在大气环境中制备的样品 (700 pm)<sup>[102]</sup>.层与层之间的间距为 0.64 nm,与预期无转角的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结层间距离相吻合<sup>[103]</sup>.

真空环境中构建二维异质结的步骤如图 14 所示.在生长有 TMDs (L<sub>0</sub> 层) 材料的基底上旋涂一层 PMMA 高分子<sup>[104]</sup>,180 °C 温度下烘烤 10 min,用热释放胶带 TRT 将 TRT/PMMA/L<sub>0</sub> 从生长基

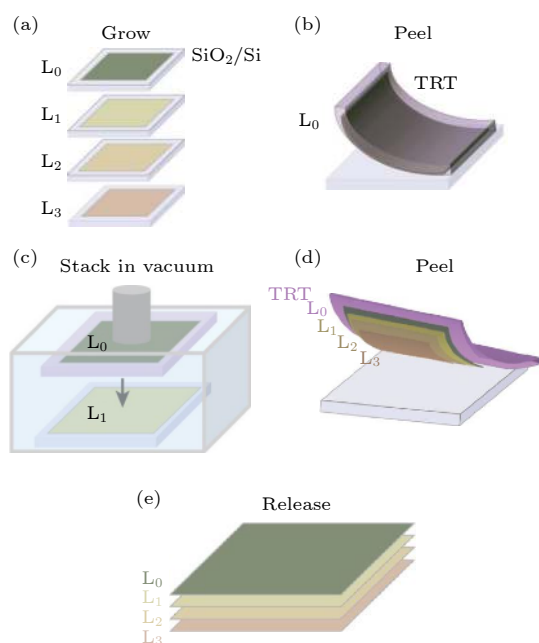


图 14 真空环境转移生长样品组装堆叠形成异质结 (a) 大面积二维材料的合成; (b) 利用 TRT 将 PMMA/二维材料从基底表面剥离; (c) 在真空中转移 L<sub>0</sub> 层至 L<sub>1</sub> 层表面; (d) 利用 TRT 将转移后的材料整体从基底表面剥离; (e) 在目标基底堆叠形成的异质结<sup>[101]</sup>

Fig. 14. Layer-by-layer construction of wafer-scale 2D heterostructures in vacuum: (a) Synthesis of large 2D materials; (b) PMMA/2D material is peeled from the substrate by TRT; (c) transfer L<sub>0</sub> layer to L<sub>1</sub> layer in vacuum; (d) the transferred materials are peeled from the substrate by TRT; (e) heterostructures is stacked on the target substrate<sup>[101]</sup>.

底表面剥离,并固定在真空转移设备的顶部固定器上.同时将生长有单层 TMDs (L<sub>1</sub> 层) 样品固定到真空转移设备底部,密封设备后开启真空泵使内部压力维持在 200 mTorr 以内,加热底部平台保持温度为 150 °C,降低顶部固定器让 TRT/PMMA/L<sub>0</sub> 与 L<sub>1</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 充分接触 10 min 后缓慢抬起,TRT/PMMA/L<sub>0</sub> 吸附在 L<sub>1</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 表面形成崭新、无空气的 L<sub>0</sub>/L<sub>1</sub> 界面,后续重复以上步骤堆叠转移所需的 TMDs 样品形成多层异质结,注意在每步机械剥离前更换新的热释放 TRT 胶带来提升剥离产率.之后将转移在目标基底上的异质结在大气环境中加热至 110 °C 剥离移除表面的热释放 TRT 胶带,表面吸附的 PMMA 高分子薄膜则通过 325 °C 真空 (< 10<sup>6</sup> Torr) 退火 3 h 或者直接浸泡在丙酮溶液中除去,此时就获得界面干净无吸附的人工构建异质结.

真空堆叠转移法提供了一个系统构建大面积性能良好的异质结和器件的通用技术.另外,该工艺还可以用于垂直构建有机薄膜和自组装纳米结构等混合材料和非层状材料. Lee 等<sup>[105]</sup>在真空中成功转移获得了石墨烯样品,制备 FET 器件的 *I-V* 曲线接近对称、转移曲线无迟滞、迁移率高且长期稳定,更加证明了真空转移法的优点.总的来说,真空转移技术仍有不断优化升级的地方,实现在真空中剥离转移以及器件制作等一系列完整过程需要广大科学家的不断探索创新.

### 3 总结与挑战

首先,考虑转移后样品的清洁程度、转移所需时间、转移过程难易和转移设备的经济成本等因素,对上述包括湿法、干法以及非大气环境中的 13 种转移方法的优缺点进行了对比分析,如表 1 所列.

湿法转移最大的特点是在室温下转移 CVD 生长大面积二维材料.纤维素薄膜转移法是最早利用疏水相互作用原理转移纳米结构的方法,转移过程中需要将容器中的去离子水排出,因此相比其他转移方法更难实施,其优点是允许转移在弯曲或者不平整的基底表面.化学刻蚀和电化学剥离法都适用于转移金属基底上生长的样品,且化学刻蚀过程最早运用在工业转移石墨烯的流程中.电化学剥离转移法得到的样品具有较少的杂质吸附,

表 1 不同转移方法的对比  
Table 1. Comparison among different deterministic transfer methods.

转移类型	转移方法	载体	转移过程中使用的最高温度	能否在手套箱或真空中转移	优点	缺点	参考文献
湿法	PVA吸附转移法	PVA	室温	×	容易剥离得到大面积单层样品	需要在样品周围局部溶解高分子薄膜	[53]
	PMMA协助转移法	PMMA	110 °C	×	容易找到单层样品, 多种方法将载体从原始基底分离	PMMA高分子薄膜需要溶液浸泡除去, 有机杂质吸附	[32]
	PLLA快速转移法	PLLA	50 °C	×	能转移零维、一维、二维材料, 目标基底种类多	有机杂质吸附, 二氯甲烷溶液有毒性	[37]
	牺牲层转移法	MBMC	75—100 °C	×	转移得到的样品表面更光滑	转移质量受样品与牺牲层高分子之间的结合力影响	[41]
	小分子掺杂PS转移法	小分子掺杂PS	120 °C	×	缩短转移时间, 降低有机残留吸附	需要降温、离子插层等技术预处理, 步骤繁琐	[47]
湿法	纤维素薄膜转移法	纤维素	室温	×	可以转移至曲面基底	操作不精细, 转移样品褶皱、裂纹密度高	[30]
	金属辅助剥离转移法	金属	130 °C	×	转移厘米级单层样品, 可控实现AA堆积结构	要求金属表面原子级平整, 刻蚀金属难以回收利用	[55]
	化学刻蚀转移法	PDMS, PMMA	室温	×	可以转移金属和SiO <sub>2</sub> /Si基底上连续生长的样品	刻蚀液污染环境, 刻蚀基底难以回收利用	[62]
	电化学剥离转移法	PMMA	室温	×	金属基底可以重复循环利用	H <sub>2</sub> 会使样品卷曲、褶皱	[68]
干法	PDMS剥离转移法	PDMS	室温	✓	无溶液接触, 转移迅速	样品质量受基底表面平整度与接触按压压力大小影响	[76]
	vdWs相互作用转移法	h-BN	110 °C	✓	无高分子接触	转移过程相对复杂	[82]

且 CVD 生长中运用的金属箔在转移后仍能重复使用. 化学刻蚀法不仅可以转移金属基底上生长的样品, 还可以转移常用 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上生长剥离的材料. 从是否与高分子膜直接接触方面来看, 湿法转移中只有金属辅助剥离转移法在转移过程中材料与高分子薄膜没有直接接触, 因此样品表面无有机残留物的吸附, 可以获得更高的载流子迁移率和更低的表面粗糙度. 其他转移方法中样品均与 PMMA, PVA, PLLA, PS 和 PPC 等高分子薄膜有直接接触, 导致样品表面都会有不同程度的有机残留物的吸附. 材料表面的高分子薄膜可以通过以下 3 种方法去除: 1) 加热剥离; 2) 丙酮、二氯甲烷、苯乙烯、二甲基亚砷等溶液浸泡; 3) 惰性气体氛围中加热. 从样品种类适用性来看, 对于机械剥离样品, 不仅可以剥离在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上利用亲疏水性进行转移, 还可以直接剥离到 PMMA, PDMS 和 PVA 等热塑性薄膜表面转移. 另外, PLLA 快速转移法可以从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底转移包括零维纳米粒子、一维纳米线、二维纳米片以及其混合结构的低维纳米材料. PVA 吸附转移法可以剥离得到大面积单层二维材料样品, 为后续器件制备加工和特殊性能的研究提供了基础条件. 金属辅助剥离转移

法可以将原本具有中心反演对称性 AB 堆垛的 TMDs 逐层剥离转移, 构建中心反演对称性破缺 AA 堆垛的纳米结构, 有利于对样品非线性光学响应和压电等特性.

与湿法转移相比, 干法转移最大特点是转移过程中样品完全不与化学溶液接触, 最大限度避免溶液吸附和毛细作用力对样品的影响. PDMS 剥离转移法是最容易高效的干法转移, PDMS 膜可以直接购买, 且可以从样品表面无溶液剥离, 同时转移过程中不需要将温度加热到高分子薄膜的玻璃化表面温度以上, 适合于温度敏感材料的室温转移. vdWs 相互作用转移法能精确控制旋转角度以构建不同转角堆叠的同质结, 为研究转角电子学 (twistronics) 提供了高质量的样品来源. 但是, 目前干法转移难以实现高通量转移, 目前主要用于实验室范围内精细化低产量制备.

非大气环境中的剥离转移不仅能转移空气敏感易吸湿氧化的二维材料, 还能得到几乎无杂质吸附的超洁净异质结界面. 惰性环境转移法和真空转移法都是基于干法转移原理实现的高精度低污染的转移方法, 其将密闭体系中原来的空气抽出或者置换为 N<sub>2</sub> 等惰性气体的方式可以减少样品对杂质



的吸附. 相比于常规大气环境中的干湿法转移, 非大气环境中的剥离转移对于仪器设备的要求更高且转移操作更加复杂费时. 现阶段已实现在惰性环境中剥离转移、器件制备和电学测量等一体化过程, 但是由于技术不成熟、成本较高等多种因素限制了在真空中完成此类过程, 仅在形成异质结堆叠和向目标基底转移等产生新界面的步骤中采用真空技术.

纵观全文, 总结了不同转移技术的兴起和发展, 详细介绍了每种转移方法的特点和具体操作步骤, 并对比了各个方法的优缺点以及适用范围. 每一种新型高效无损转移技术的诞生, 都使我们向费曼 (R. P. Feynman) 描述的按照人为意愿精确排列原子、控制材料层状结构的世界迈进. 将不同层状材料组装成不受制造工艺限制的预想功能器件对转移技术提出了很高的要求. 相比于自下而上生长法构建异质结, 现阶段能精准控制堆叠角度的大面积转移方法为探索超晶格、高温超导、拓扑绝缘体、转角电子学等新颖物理性质提供了技术上的有力支持.

然而, 界面杂质吸附和无损晶圆尺寸的转移仍是目前转移工艺面临的瓶颈和挑战. 界面杂质吸附严重影响二维材料的电子运输特性, 降低了材料实际均匀堆叠尺寸, 从而影响样品本征的光、电等性能研究. 高温真空退火是最常用除去样品表面杂质吸附的方法, 吸附杂质高温分解, 自由能增加, 从样品表面脱附并被真空泵抽离, 另外在高温下样品重整, 缺陷空位密度减小使表面粗糙度降低. 除退火之外, 目前也有其他方法去除材料表面吸附的水、有机残留物等杂质. IPA 代替去离子水作为最后清洗溶剂能降低湿法转移过程中材料对水的吸附. 接触模式的 AFM 扫描能使样品表面杂质吸附转移至 AFM 针尖, 牺牲探针质量以提高样品表面的均匀度. 转移时接触产生新界面的过程需足够缓慢, 确保残留物能从逐渐贴紧的界面逸出. 另外, 在惰性环境中或者真空条件下转移能最大限度的避免吸附杂质对样品性能的影响.

无损晶圆尺寸的转移对于二维材料的器件应用至关重要. 然而二维 TMDs 的无损大面积转移技术仍处于研究前期, 未达到器件应用的要求. CVD, PVD 生长晶圆尺寸的 TMDs 材料的方法也处于研究阶段, 沉积生长样品到基底确定位置依然很难实现, 这些都阻碍了无损晶圆尺寸转移技术的发展.

湿法转移工艺虽能在实验室条件下转移金属基底上生长的大面积样品, 但是都存在各自的问题. 化学刻蚀转移法刻蚀的金属 Cu/Ni 基底难以重复回收利用, 刻蚀液环境污染的问题仍待解决. 电化学剥离转移法需对电极进行特殊处理, 并控制气泡产生速度以防止过大气泡推力对样品产生的损坏.

总之, 不同的转移方法适用于不同工作环境下的要求. 基于二维材料转移的新颖技术提供了前所未有的控制精度, 为极具诱惑力的研究开辟了新道路. 随着时代的进步, 开创高效无损大面积无杂质吸附的转移技术任重而道远.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Elias A L, Perea-Lopez N, Castro-Beltran A, Berkdemir A, Lv R T, Feng S M, Long A D, Hayashi T, Kim Y A, Endo M, Gutierrez H R, Pradhan N R, Balicas L, Mallouk T E, Lopez-Urias F, Terrones H, Terrones M 2013 *ACS Nano* **7** 5235
- [3] Peng B, Zhang H, Shao H Z, Xu Y C, Zhang X C, Zhu H Y 2016 *RSC Adv.* **6** 5767
- [4] Wu D, Wang Y E, Zeng L H, Jia C, Wu E P, Xu T T, Shi Z F, Tian Y T, Li X J, Tsang Y H 2018 *ACS Photonics* **5** 3820
- [5] Cui Y, Xin R, Yu Z H, Pan Y M, Ong Z Y, Wei X X, Wang J Z, Nan H Y, Ni Z H, Wu Y, Chen T S, Shi Y, Wang B G, Zhang G, Zhang Y W, Wang X R 2015 *Adv. Mater.* **27** 5230
- [6] Yu Y J, Yang F Y, Lu X F, Yan Y J, Cho Y H, Ma L G, Niu X H, Kim S, Son Y W, Feng D L, Li S Y, Cheong S W, Chen X H, Zhang Y B 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 270
- [7] Wang E Y, Lu X B, Ding S J, Yao W, Yan M Z, Wan G L, Deng K, Wang S P, Chen G R, Ma L G, Jung J, Fedorov A V, Zhang Y B, Zhang G Y, Zhou S Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 1111
- [8] Lee J S, Choi S H, Yun S J, Kim Y I, Boandoh S, Park J H, Shin B G, Ko H, Lee S H, Kim Y M, Lee Y H, Kim K K, Kim S M 2018 *Science* **362** 817
- [9] Long G, Maryenko D, Shen J Y, Xu S G, Hou J Q, Wu Z F, Wong W K, Han T Y, Lin J X Z, Cai Y, Lortz R, Wang N 2016 *Nano Lett.* **16** 7768
- [10] Gamage S, Li Z, Yakovlev V S, Lewis C, Wang H, Cronin S B, Abate Y 2016 *Adv. Mater. Interfaces* **3** 1600121
- [11] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A, Banerjee S K, Colombo L 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 768
- [12] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [13] Jin C H, Kim J, Suh J, Shi Z W, Chen B, Fan X, Kam M, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wu J Q, Wang F 2017 *Nat. Phys.* **13** 127
- [14] Wang X S, Song Z G, Wen W, Liu H N, Wu J X, Dang C H, Hossain M, Iqbal M A, Xie L M 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804682
- [15] Wen W, Zhu Y M, Liu X L, Hsu H P, Fei Z, Chen Y F, Wang X S, Zhang M, Liu K H, Huang F S, Wang Y P,

- Huang Y S, Ho C H, Tan P H, Jin C H, Xie L M 2017 *Small* **13** 1603788
- [16] Hussain S, Xu K, Ye S, Lei L, Liu X, Xu R, Xie L, Cheng Z 2019 *Front. Phys.* **14** 33401
- [17] Liu J P, Dai X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 147301 (in Chinese) [刘健鹏, 戴希 2020 物理学报 **69** 147301]
- [18] Wang H, Xu M, Zheng R K 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 017301 (in Chinese) [王慧, 徐萌, 郑仁奎 2020 物理学报 **69** 017301]
- [19] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q X, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C M, Wong H S P, Javey A 2016 *Science* **354** 99
- [20] Wen W, Zhu Y M, Dang C H, Chen W, Xie L M 2019 *Nano Lett.* **19** 1805
- [21] Dang C, Guan M, Hussain S, Wen W, Zhu Y, Jiao L, Meng S, Xie L 2020 *Nano Lett.*
- [22] Wen W, Dang C H, Xie L M 2019 *Chin. Phys. B* **28** 058504
- [23] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [24] Yasaei P, Behranginia A, Foroozan T, Asadi M, Kim K, Khalili-Araghi F, Salehi-Khojin A 2015 *ACS Nano* **9** 9898
- [25] Yang Y, Gao J, Zhang Z, Xiao S, Xie H H, Sun Z B, Wang J H, Zhou C H, Wang Y W, Guo X Y, Chu P K, Yu X F 2016 *Adv. Mater.* **28** 8937
- [26] Jia X B, Zhang Y H, Zou Y, Wang Y, Niu D C, He Q J, Huang Z J, Zhu W H, Tian H, Shi J L, Li Y S 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704490
- [27] Liu M X, Zhang Y F, Liu Z F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 078101 (in Chinese) [刘梦溪, 张艳锋, 刘忠范 2015 物理学报 **64** 078101]
- [28] Wang X, Yu P, Lei Z, Zhu C, Cao X, Liu F, You L, Zeng Q, Deng Y, Zhu C, Zhou J, Fu Q, Wang J, Huang Y, Liu Z 2019 *Nat. Commun.* **10** 3037
- [29] Kim K, Yankowitz M, Fallahzad B, Kang S, Movva H C P, Huang S Q, Larentis S, Corbet C M, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, LeRoy B J, Tutuc E 2016 *Nano Lett.* **16** 5968
- [30] Schneider G F, Calado V E, Zandbergen H, Vandersypen L M, Dekker C 2010 *Nano Lett.* **10** 1912
- [31] Jiao L Y, Fan B, Xian X J, Wu Z Y, Zhang J, Liu Z F 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 12612
- [32] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [33] Kretinin A V, Cao Y, Tu J S, Yu G L, Jalil R, Novoselov K S, Haigh S J, Gholinia A, Mishchenko A, Lozada M, Georgiou T, Woods C R, Withers F, Blake P, Eda G, Wirsig A, Hucho C, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K, Gorbachev R V 2014 *Nano Lett.* **14** 3270
- [34] Reina A, Jia X T, Ho J, Nezich D, Son H B, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [35] Reina A, Son H B, Jiao L Y, Fan B, Dresselhaus M S, Liu Z F, Kong J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17741
- [36] Taychatanapat T, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2011 *Nat. Phys.* **7** 621
- [37] Li H, Wu J M T, Huang X, Yin Z Y, Liu J Q, Zhang H 2014 *ACS Nano* **8** 6563
- [38] Suk J W, Kitt A, Magnuson C W, Hao Y F, Ahmed S, An J H, Swan A K, Goldberg B B, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 6916
- [39] Pu J, Yomogida Y, Liu K K, Li L J, Iwasa Y, Takenobu T 2012 *Nano Lett.* **12** 4013
- [40] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y M, Lee G H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D A, Hone J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 554
- [41] Zomer P J, Dash S P, Tombros N, van Wees B J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 232104
- [42] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko L A, Blake P, Novoselov K S, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K 2011 *Nano Lett.* **11** 2396
- [43] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, Yankowitz M, LeRoy B J, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Ashoori R C 2013 *Science* **340** 1427
- [44] Fan S D, Vu Q A, Tran M D, Adhikari S, Lee Y H 2020 *2D Materials* **7** 022005
- [45] Lin Z Y, Zhao Y D, Zhou C J, Zhong R, Wang X S, Tsang Y H, Chai Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 18596
- [46] Liang X L, Sperling B A, Calizo I, Cheng G J, Hacker C A, Zhang Q, Obeng Y, Yan K, Peng H L, Li Q L, Zhu X X, Yuan H, Walker A R H, Liu Z F, Peng L M, Richter C A 2011 *ACS Nano* **5** 9144
- [47] Wang P, Song S, Najafi A, Huai C, Zhang P, Hou Y, Huang S, Zeng H 2020 *ACS Nano* **14** 7370
- [48] Zhang D, Wu Y C, Yang M, Liu X, Coileain C O, Xu H J, Abid M, Abid M, Wang J J, Shvets I V, Liu H N, Wang Z, Yin H X, Liu H J, Chun B S, Zhang X D, Wu H C 2016 *RSC Adv.* **6** 99053
- [49] Li Y, Guo M F, Li Y B 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 12991
- [50] Root S E, Savagatrup S, Printz A D, Rodriguez D, Lipomi D J 2017 *Chem. Rev.* **117** 6467
- [51] Huang Y, Sutter E, Shi N N, Zheng J B, Yang T Z, Englund D, Gao H J, Sutter P 2015 *ACS Nano* **9** 10612
- [52] Desai S B, Madhvapathy S R, Amani M, Kiriya D, Hettick M, Tosun M, Zhou Y Z, Dubey M, Ager J W, Chrzan D, Javey A 2016 *Adv. Mater.* **28** 4053
- [53] Huang Z, Alharbi A, Mayer W, Cuniberto E, Taniguchi T, Watanabe K, Shabani J, Shahrjerdi D 2020 *Nat. Commun.* **11** 3029
- [54] Taex Y, Schoffeleers H M, Brands A G M, Teuwen L 2000 *Polymer* **41** 947
- [55] Liu F, Wu W J, Bai Y S, Chae S H, Li Q Y, Wang J, Hone J, Zhu X Y 2020 *Science* **367** 903
- [56] Bjorkman T, Gulans A, Krasheninnikov A V, Nieminen R M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 235502
- [57] Xu Z P, Buehler M J 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 485301
- [58] Li Y L, Rao Y, Mak K F, You Y M, Wang S Y, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329
- [59] Saynatjoki A, Karvonen L, Rostami H, Autere A, Mehravar S, Lombardo A, Norwood R A, Hasan T, Peyghambarian N, Lipsanen H, Kieu K, Ferrari A C, Polini M, Sun Z P 2017 *Nat. Commun.* **8** 893
- [60] Hegner M, Wagner P, Semenza G 1993 *Surf. Sci.* **291** 39
- [61] Shim J, Bae S H, Kong W, Lee D, Qiao K, Nezich D, Park Y J, Zhao R K, Sundaram S, Li X, Yeon H, Choi C, Kum H, Yue R Y, Zhou G Y, Ou Y B, Lee K, Moodera J, Zhao X H, Ahn J H, Hinkle C, Ougazzaden A, Kim J 2018 *Science* **362** 665
- [62] Lee Y, Bae S, Jang H, Jang S, Zhu S E, Sim S H, Song Y I, Hong B H, Ahn J H 2010 *Nano Lett.* **10** 490
- [63] Gao L, Ni G X, Liu Y, Liu B, Castro Neto A H, Loh K P 2014 *Nature* **505** 190
- [64] 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 2009 *Nature* **457** 706
- [65] Ly T H, Perello D J, Zhao J, Deng Q M, Kim H, Han G H, Chae S H, Jeong H Y, Lee Y H 2016 *Nat. Commun.* **7** 10426

- [66] Mun J, Kim Y, Kang I S, Lim S K, Lee S J, Kim J W, Park H M, Kim T, Kang S W 2016 *Sci. Rep.* **6** 21854
- [67] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X F, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [68] Wang Y, Zheng Y, Xu X F, Dubuisson E, Bao Q L, Lu J, Loh K P 2011 *ACS Nano* **5** 9927
- [69] de Jongh P E, Vanmaekelbergh D, Kelly J J 1999 *Chem. Mater.* **11** 3512
- [70] Paracchino A, Laporte V, Sivula K, Gratzel M, Thimsen E 2011 *Nat. Mater.* **10** 456
- [71] Wang X H, Tao L, Hao Y F, Liu Z H, Chou H, Kholmanov I, Chen S S, Tan C, Jayant N, Yu Q K, Akinwande D, Ruoff R S 2014 *Small* **10** 694
- [72] de la Rosa C J L, Sun J, Lindvall N, Cole M T, Nam Y, Loffler M, Olsson E, Teo K B K, Yurgens A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 022101
- [73] Gao Y, Liu Z B, Sun D M, Huang L, Ma L P, Yin L C, Ma T, Zhang Z Y, Ma X L, Peng L M, Cheng H M, Ren W C 2015 *Nat. Commun.* **6** 8569
- [74] Wan W, Li X D, Li X T, Xu B B, Zhan L J, Zhao Z J, Zhang P C, Wu S Q, Zhu Z Z, Huang H, Zhou Y H, Cai W W 2016 *RSC Adv.* **6** 323
- [75] Gao L B, Ren W C, Xu H L, Jin L, Wang Z X, Ma T, Ma L P, Zhang Z Y, Fu Q, Peng L M, Bao X H, Cheng H M 2012 *Nat. Commun.* **3** 699
- [76] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, van der Zant H S J, Steele G A 2014 *2D Materials* **1** 011002
- [77] Meitl M A, Zhu Z T, Kumar V, Lee K J, Feng X, Huang Y Y, Adesida I, Nuzzo R G, Rogers J A 2006 *Nat. Mater.* **5** 33
- [78] Goler S, Piazza V, Roddaro S, Pellegrini V, Beltram F, Pingue P 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 064308
- [79] Jain A, Bharadwaj P, Heeg S, Parzefall M, Taniguchi T, Watanabe K, Novotny L 2018 *Nanotechnology* **29** 265203
- [80] Haigh S J, Gholinia A, Jalil R, Romani S, Britnell L, Elias D C, Novoselov K S, Ponomarenko L A, Geim A K, Gorbachev R 2012 *Nat. Mater.* **11** 764
- [81] Uwanno T, Hattori Y, Taniguchi T, Watanabe K, Nagashio K 2015 *2D Materials* **2** 041002
- [82] Pizzocchero F, Gammelgaard L, Jessen B S, Caridad J M, Wang L, Hone J, Bøggild P, Booth T J 2016 *Nat. Commun.* **7** 11894
- [83] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 80
- [84] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [85] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L M, Muller D A, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K L, Dean C R 2013 *Science* **342** 614
- [86] Zomer P J, Guimaraes M H D, Brant J C, Tombros N, van Wees B J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 013101
- [87] Bandurin D A, Tyurnina A V, Yu G L, Mishchenko A, Zolyomi V, Morozov S V, Kumar R K, Gorbachev R V, Kudrynskiy Z R, Pezzini S, Kovalyuk Z D, Zeitler U, Novoselov K S, Patane A, Eaves L, Grigorieva I V, Fal'ko V I, Geim A K, Cao Y 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 223
- [88] Cao Y, Mishchenko A, Yu G L, Khestanova E, Rooney A P, Prestat E, Kretinin A V, Blake P, Shalom M B, Woods C, Chapman J, Balakrishnan G, Grigorieva I V, Novoselov K S, Piot B A, Potemski M, Watanabe K, Taniguchi T, Haigh S J, Geim A K, Gorbachev R V 2015 *Nano Lett.* **15** 4914
- [89] Wang Z P, Lin Q Q, Chmiel F P, Sakai N, Herz L M, Snaith H J 2017 *Nat. Energy* **2** 17135
- [90] Chen X L, Lu X B, Deng B C, Sinai O, Shao Y C, Li C, Yuan S F, Tran V, Watanabe K, Taniguchi T, Naveh D, Yang L, Xia F N 2017 *Nat. Commun.* **8** 1672
- [91] Masubuchi S, Morimoto M, Morikawa S, Onodera M, Asakawa Y, Watanabe K, Taniguchi T, Machida T 2018 *Nat. Commun.* **9** 1413
- [92] Gant P, Carrascoso F, Zhao Q, Ryu Y K, Seitz M, Prins F, Frisenda R, Castellanos-Gomez A 2020 *2D Materials* **7** 025034
- [93] Nyberg C, Tengstal C G 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3463
- [94] Berhe T A, Su W N, Chen C H, Pan C J, Cheng J H, Chen H M, Tsai M C, Chen L Y, Dubale A A, Hwang B J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 323
- [95] Fang H H, Yang J, Tao S X, Adjokatse S, Kamminga M E, Ye J T, Blake G R, Even J, Loi M A 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800305
- [96] Loi M A, Hummelen J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 1087
- [97] Stranks S D, Snaith H J 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 391
- [98] Shao J D, Xie H H, Huang H, Li Z B, Sun Z B, Xu Y H, Xiao Q L, Yu X F, Zhao Y T, Zhang H, Wang H Y, Chu P K 2016 *Nat. Commun.* **7** 12967
- [99] Jiang Q Q, Xu L, Chen N, Zhang H, Dai L M, Wang S Y 2016 *Angew. Chem., Int. Ed.* **55** 13849
- [100] Chae S H, Jin Y, Kim T S, Chung D S, Na H, Nam H, Kim H, Perello D J, Jeong H Y, Ly T H, Lee Y H 2016 *ACS Nano* **10** 1309
- [101] Kang K, Lee K H, Han Y, Gao H, Xie S, Muller D A, Park J 2017 *Nature* **550** 229
- [102] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [103] Liu K H, Zhang L M, Cao T, Jin C H, Qiu D A, Zhou Q, Zettl A, Yang P D, Louie S G, Wang F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4966
- [104] Kang K, Xie S E, Huang L J, Han Y M, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 *Nature* **520** 656
- [105] Lee S, Lee S K, Kang C G, Cho C, Lee Y G, Jung U, Lee B H 2015 *Carbon* **93** 286



SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale:  
Fundamentals and frontiers**Methods of transferring two-dimensional materials\***Liao Jun-Yi<sup>1)2)3)4)</sup> Wu Juan-Xia<sup>1)2)3)</sup> Dang Chun-He<sup>1)2)3)4)</sup> Xie Li-Ming<sup>1)2)3)†</sup>1) (*Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, National Center for Nanoscience and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)2) (*Innovation Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)3) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)4) (*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

( Received 30 August 2020; revised manuscript received 5 October 2020 )

**Abstract**

The advent of two-dimensional (2D) materials, a family of materials with atomic thickness and van der Waals (vdWs) interlayer interactions, offers a new opportunity for developing electronics and optoelectronics. For example, semiconducting 2D materials are promising candidates for extending the Moore's Law. Typical 2D materials, such as graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), black phosphorus (BP), transition metal dichalcogenides (TMDs), and their heterostructures present unique properties, arousing worldwide interest. In this review the current progress of the state-of-the-art transfer methods for 2D materials and their heterostructures is summarized. The reported dry and wet transfer methods, with hydrophilic or hydrophobic polymer film assistance, are commonly used for physical stacking to prepare atomically sharp vdWs heterostructure with clear interfaces. Compared with the bottom-up synthesis of 2D heterostructures using molecular beam epitaxy (MBE) or chemical vapor deposition (CVD), the construction of 2D heterostructures by transfer methods can be implemented into a curved or uneven substrate which is suitable for pressure sensing, piezoelectric conversion as well as other physical properties' research. Moreover, the transfer of 2D materials with inert gas protected or in vacuum operation can protect moisture-sensitive and oxygen-sensitive 2D materials from degrading and also yield interfaces with no impurities. The efficient and non-destructive large-area transfer technology provides a powerful technical guarantee for constructing the 2D heterostructures and exploring the intrinsic physical and chemical characteristics of materials. Further development of transfer technology can greatly facilitate the applications of 2D materials in high-temperature superconductors, topological insulators, low-energy devices, spin-valley polarization, twistrionics, memristors, and other fields.

**Keywords:** two-dimensional materials, van der Waals heterostructure, transfer methods**PACS:** 82.45.Mp, 01.40.gb, 42.82.Cr, 85.40.Hp**DOI:** 10.7498/aps.70.20201425

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21673058, 21822502), the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDB-SSW-SYS031), and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

† Corresponding author. E-mail: [xielm@nanoctr.cn](mailto:xielm@nanoctr.cn)