ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 2, с. 245–248

УДК 535.2

УЛУЧШЕННЫЙ МЕТОД МЕХАНИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА МОНОСЛОЕВ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. А. В. Черненко[1], *, А. С. Бричкин[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт физики твердого тела Российской академии наук”, Черноголовка, Россия*

**E-mail: chernen@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 28.08.2020 г.
После доработки 25.09.2020 г.
Принята к публикации 28.10.2020 г.

Предлагается улучшенный метод “подъема-переноса” для получения гетероструктур на основе дихалькогенидов переходных металлов и гексагонального нитрида бора. Метод позволяет создавать структуры более высокого качества, чем “традиционный” метод переноса благодаря минимизации контакта полидиметилсилоксана со слоями гетероструктуры. Модификации касаются формы используемого для сбора гетероструктуры полимера, а также температурного режима, позволяющего получать качественные многослойные структуры, минуя обработку растворителем.

DOI: 10.31857/S0367676521020071

Создание высококачественных многослойных структур на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) является актуальной темой современной физики Ван-дер-ваальсовых материалов [1, 2]. Эти материалы перспективны для оптоэлектронных приложений, а также для спектроскопических исследований. Однако монослои ДПМ быстро деградируют при контакте с атмосферой, что хорошо заметно при исследовании фотолюминесценции. Чтобы избежать деградации, моно- и гетерослои помещаются между тонкими, толщиной 5–30 нм, слоями гексагонального нитрида бора hBN [2, 3].

Наиболее распространенная технология создания инкапсулированных структур типа hBN – монослой ДПМ–hBN включает в себя три этапа: 1) эксфолиацию слоев чистого материала-ДПМ и hBN на пленку полидиметилксилоксана (ПДМС); 2) выбор наилучших “чешуек” (англ. flakes) – монослоев ДПМ и слоев hBN и очищение пленки от лишнего материала, оставшегося после эксфолиации; 3) сборка гетероструктуры посредством последовательного переноса чешуек с ПДМС на подложку Si/SiO_2. Этот метод широко используется для получения многослойных гетероструктур и подробно описан в литературе [1, 2]. Структура hBN–WSe_2–hBN, собранная “традиционным” способом, показана на рис. 1. Однако сборка гетероструктур этим методом приводит к появлению на интерфейсах пузырей с размерами от десятков нанометров до микронных [4, 5]. Пузыри образуются из-за неизбежного загрязнения поверхности ПДМС и деформации монослоев при переносе с ПДМС на подложку. Пузыри нарушают однородность интерфейсов и ухудшают свойства структур. Для минимизации контакта переносимых слоев с ПДМС, в работе [5] был предложен метод сборки гетероструктур, заключающийся в использовании для переноса слоя карбоната полипропилена (КПП), нанесенного на ПДМС. Чистота интерфейсов при сборке гетероструктур достигается отрывом чешуек от подложки Si/SiO_2 и переносом на КПП или на другую чешуйку, что позволяет избежать контакта с ПДМС. Эта техника, изначально предложенная для графена, была применена нами для получения структур с монослоями ДПМ.

Еще одним преимуществом метода “подъема-переноса”, помимо исключения контакта чешуек с ПДМС, является то, что они сначала переносятся на очищенную в кислородной плазме подложку Si/SiO_2. В этом случае 1) поверхность чешуек, ложащихся на подготовленную подложку, остается чистой; 2) перенос на подложку позволяет отделить монослои от более толстых слоев, поскольку толстые слои хуже абсорбируются на поверхности.

Для сборки структур используется стандартная установка, включающая микроскоп с изменяемым увеличением, трехкоординатная прецизионная подвижка и столик с нагревателем. Этапы сборки гетероструктуры методом “подъема-переноса”, схематически представлены на рис. 2.

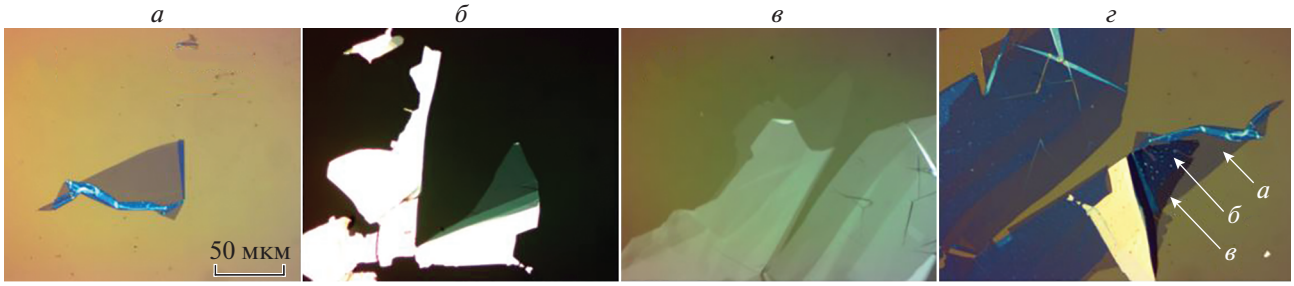

Рис. 1. Изображение нижней чешуйки hBN на подложке SiO_2/Si (*а*); чешуйка WSe_2, монослой треугольник (*б*); верхняя, закрывающая чешуйка hBN на ПДМС; чешуйка hBN на подложке SiO_2/Si (*в*); гетероструктура, собранная из слоев, показанных на других частях рисунка (белые точки – пузыри на интерфейсах) (*г*). Соответствующие слои указаны стрелками. Масштаб общий для всех рисунков. Для создания гетероструктур использовался коммерческий материал фирмы HQgraphene.

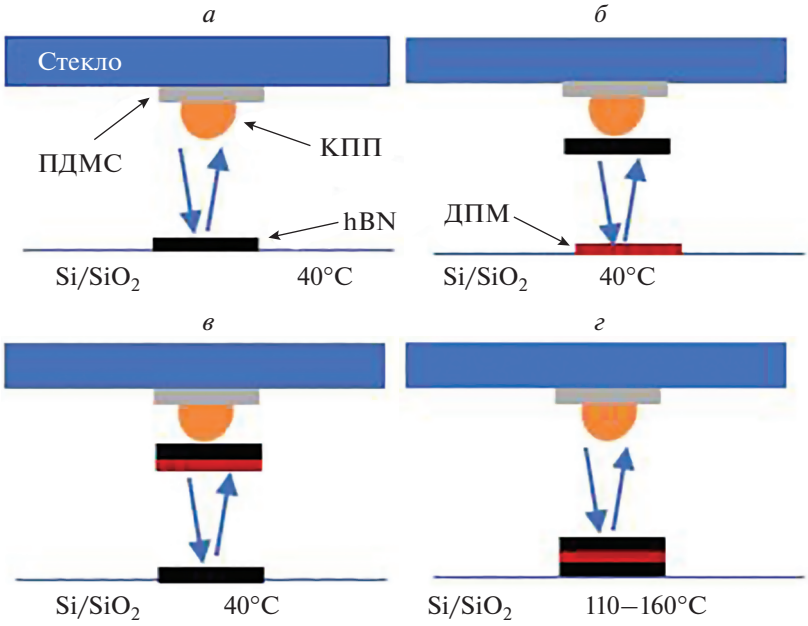

Рис. 2. Иллюстрация процесса сборки гетероструктуры. Подбор верхнего слоя hBN с подложки SiO_2/Si (*а*); подбор монослоя ДПМ на hBN с подложки (*б*); подбор нижнего слоя hBN (*в*); нагрев до высокой температуры и отрыв КПП от гетероструктуры (*г*).

Оказалось, что для сборки ДПМ структур вместо плоской пленки удобнее использовать КПП в форме капли. Для этого КПП растворялся в анизоле, с помощью шприца раствор наносился на слой ПДМС и полимеризовался в течение суток. В “традиционном” методе сборки гетероструктур производится последовательный перенос слоев hBN и монослоев ДПМ, фиксированных на пленке ПДМС силами Ван-дер-Ваальса, на подложку. При этом мягкий слой ПДМС неконтролируемо деформируется, что часто приводит к разрывам монослоев и появлению пузырей на интерфейсах. Исключение контакта с ПДМС в технике “подъема–переноса” осуществляется с помощью подъема чешуек с подложки на каплю КПП. Сила адгезии в этом случае заметно больше, чем при контакте с ПДМС, что гарантирует надежную поэтапную сборку слоев без повреждения. КПП в форме капли позволяет значительно уменьшить пятно контакта КПП и подложки (менее 500 мкм), и это облегчает совмещение и сборку слоев. Размеры капель варьировались в диапазоне 2–3 мм. Поверхность капли оказывается неоднородной, на ней может существовать несколько максимумов, и абсорбция чешуек происходит на одном из них. Чтобы выбрать нужный максимум, капля КПП предварительно опускалась на край подложки.

Критически важным для успеха метода “подъема–переноса” оказался подбор темпера-

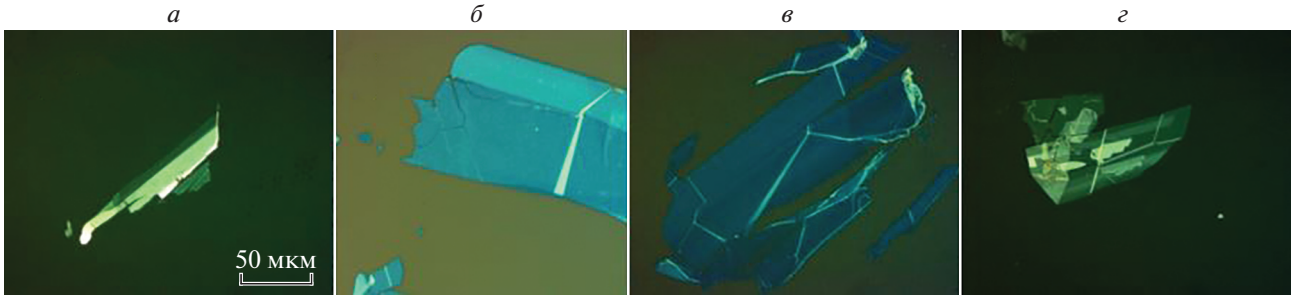

Рис. 3. Изображение чешуйки WSe_2 на подложке SiO_2/Si (*а*); нижняя чешуйка hBN (*б*); верхняя, закрывающая чешуйка hBN (*в*); гетероструктура, собранная улучшенным методом “подъема–переноса” из слоев, показанных на других частях рисунка (*г*). Масштаб общий для всех рисунков.

туры для отрыва КПП от гетероструктуры, изображенной на рис. 2*г*. Температура подложки не должна превышать определенную, близкую к температуре плавления КПП ~180°C, иначе при подъеме часть капли останется на гетероструктуре. В работе [6] следы КПП на гетероструктуре убирались растворителем. Однако наш опыт показал, что качество структур при этом ухудшается. Во избежание этого, капля КПП с пробным слоем hBN опускалась на подложку и подбиралась температура, при которой hBN оставался на подложке. После этого выполняется перенос гетероструктуры. В отличие от процедуры, описанной в статье [5], нами было установлено, что этапы 1–3, изображенные на рис. 2, могут гарантированно выполняться при температурах подложки 40–50°C, тогда как авторы [5] предлагали для этапов 2 и 4 (рис. 2*б* и 2*г*) поднимать температуру до 110°C. Между тем, такой температурный режим оказался неоптимальным и часто приводил к отрыву чешуек от КПП на этапе 2 и, наоборот, не обеспечивал отрыв КПП от собранной структуры на этапе 4.

Фотография гетероструктур, полученных таким способом, продемонстрировала отсутствие пузырей на интерфейсах, что видно на рис. 4*б*. Для сравнения на рис. 4*а* приведена фотография гетероструктуры, полученной “традиционным” способом. Анализ спектров фотолюминесценции, типичные из которых приведенные на рис. 5, показал, что интенсивность фотолюминесценции в структурах, собранных улучшенным методом, оказалась примерно в два раза выше полученных “традиционным” методом. Однако, ширины линий фотолюминесценции при обеих технологиях оказались практически одинаковыми (~7 мэВ). Вероятно, это связано с тем, что на интерфейсе формируются пузыри малого размера, невидимые визуально. Возможно, этот недостаток можно исправить подбором оптимального температурного режима для переноса чешуек на КПП. Нельзя исключать и того, что причины неоднородного уширения линий не связаны с пузырями. Этот пункт требует дополнительных исследований.

Таким образом, метод “подъема–переноса” для получения гетероструктур на основе ДПМ, кото-

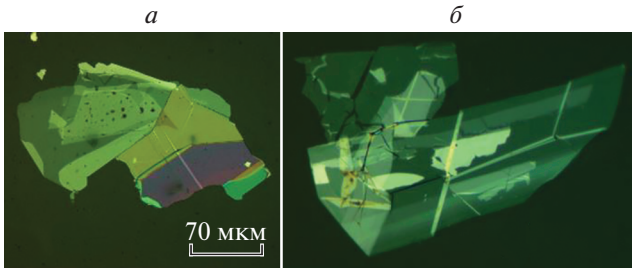

Рис. 4. Гетероструктура hBN–WSe_2–hBN, полученная “традиционным” способом (*а*). Черные точки – пузыри на интерфейсе. Гетероструктура, полученная способом “подъема–переноса” (*б*). Пузыри не заметны.

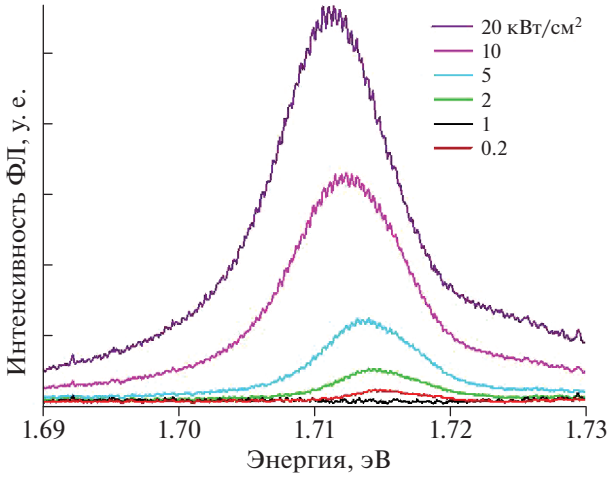

Рис. 5. Спектры фотолюминесценции гетероструктуры hBN–WSe_2–hBN при разных накачках. Длина волны возбуждающего лазера 532 нм. Измерения проведены при температуре 2 K.

рый минимизирует использование ПДМС как промежуточного этапа в создании гетероструктур, позволяет получить интерфейсы более высокого качества, чем “традиционный” метод. Это достигается исключением контакта монослоев с ПДМС при переносе на гетероструктуру. Улучшение метода заключается в использовании капли КПП вместо плоского слоя, тщательном выборе оптимальной точки на капле КПП и подборе температуры, при которой происходит отрыв гетероструктуры от капли для каждого конкретного образца. Такой подход позволяет избежать использование растворителя для удаления КПП с поверхности гетереструктур.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kolobov A.V., Tominaga J.* Two-dimensional transition-metal dichalcogenides. Berlin: Springer, 2016.
2. *Geim A.K., Grigorieva I.V.* // Nature. 2013. V. 499. P. 419.
3. *Dean C., Young A., Meric I. et al.* // Nat. Nanotech. 2010. V. 5. P. 722.
4. *Khestanova E., Guinea F., Fumagalli L. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. Art. No 12587.
5. *Pizzocchero F., Gammelgaard L., Jessen B. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. Art. No 11894.
6. *Purdie D.G., Pugno N.M., Taniguchi T. et al.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. Art. No 5387.

Improved mechanical exfoliation technique for transition metals dichalcogenide structures

A. V. Chernenko[a], *, A. S. Brichkin[a]

[a] *Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: chernen@issp.ac.ru*

An improved “pick up” method is proposed for heterostructures based on transition metal dichalcogenides and hexagonal boron nitride. The method makes it possible to create structures of higher quality than the “traditional” transfer method by minimizing the contact of polydimethylsiloxane with the layers of the heterostructure. Modifications relate to the shape of the polymer used for collecting the heterostructure, as well as the temperature regime that allows obtaining high-quality multilayer structures, bypassing solvent treatment.