

专题: 华南师范大学建校暨物理学科建立 90 周年

原子台阶调控二维单晶材料生长*

常超^{1)2)#} 寇金宗^{1)2)#†} 徐小志^{1)2)‡}

1) (华南师范大学物理学院, 广东省量子调控工程与材料重点实验室, 广州 510006)

2) (华南师范大学物理前沿科学研究院, 粤港量子物质联合实验室, 广州 510006)

(2023 年 5 月 29 日收到; 2023 年 6 月 29 日收到修改稿)

自 2004 年成功实现石墨烯的机械剥离制备以来, 二维材料凭借其独特的结构和物理化学性质, 在电子、光电和能源等领域引起了广泛的研究和发展. 在合成方法方面, 科研人员在传统的机械剥离、液相剥离、气相沉积、湿化学合成以及纳米材料相工程等基础上, 进一步推进了原子台阶方法, 用于制备高质量、大尺寸二维单晶材料 (2DSCM). 本文详细介绍了近几年关于原子台阶调控 2DSCM 生长的代表性工作. 首先, 对研究背景进行了简要介绍; 然后, 讨论了 2DSCM 的主要合成方法, 并分析了外延制备非中心对称材料的困难及原因; 之后, 介绍了通过原子台阶辅助制备 2DSCM 的生长机制和最新进展, 分析了原子台阶调控 2DSCM 成核的理论基础及通用性, 并对未来实现大尺寸、方向可控的 2DSCM 的挑战和发展方向进行了预测; 最后, 系统展望了台阶方法制备大尺寸 2DSCM 在未来规模化芯片器件方向的潜在应用.

关键词: 二维单晶材料, 原子台阶, 非中心对称, 外延生长**PACS:** 81.15.-z, 68.55.A-, 81.10.-h, 81.15.Gh**DOI:** 10.7498/aps.72.20230887

1 引言

二维材料是一类以超薄厚度为特征的材料, 通常只有几个原子层的厚度, 2004 年单层石墨烯的发现激发了人们对二维材料的极大研究兴趣^[1]. 从那时起, 人们发现了许多不同种类的二维材料, 包括过渡金属二硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs), 如 MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 , ReS_2 , TaS_2 等^[2,3]、六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, hBN)^[4,5]、贵金属二硫化物 (noble metal dichalcogenides, NMDs), 如 PdSe_2 , PtSe_2 , PtS_2 等^[6,7] 和单元素二维材料 (黑磷、碲烯、硅烯、锗 (germanium, Ge) 烯、硼烯等)^[8-10]. 这些典型的二维单晶材料 (two-dimensional single crystal mate-

rials, 2DSCM) 具有长程有序和低缺陷密度等特点, 能够展现出多晶材料中所不具备的特性^[11], 极大地促进了其在电子、光电和能源等领域的广泛关注及应用.

1.1 二维单晶材料性质及应用方向

2DSCM 在不同领域展现出了独特的性质. 在电子设备方面, 通过合成不同类型的 2DSCM, 可以制备各种性能的电子器件, 提高晶体管和光电探测器的性能^[12-18]. 例如, Wang 等^[16] 成功构建了基于 MoS_2 的场效应晶体管, 实现了目前已知的最大迁移率 $102.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 及饱和电流 $450 \mu\text{A} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. 此外, 石墨烯表现出高载流子迁移率、低接触电阻和低漏电流的特性, 具有替代硅基的潜力^[19,20]. Wang 等^[21] 测试石墨烯室温载流子迁移率为 $(7.0 \pm$

* 广东省自然科学基金杰出青年项目 (批准号: 2020B1515020043)、广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2019A1515110302) 和国家自然科学基金 (批准号: 52102043) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: jinzongkou@senu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xiaozhixu@senu.edu.cn

$1.0) \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Chen 等^[22]在温度 4 K 下获得的迁移率达到了 $14700 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 然而, 传统器件的制备过程中, 衬底在很大程度上会导致二维材料的载流子输运性能下降^[23–25], 高质量的 hBN 可以有效改善这一问题, 并在电学器件领域展现出了巨大的应用前景^[26,27]. Banszerus 等^[28]通过构建 hBN 和石墨烯的异质结, 实现了低温下迁移率高达 $350000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 在光电器件方面, 2DSCM 具有高效的光传输和吸收效益, 在光电探测器、太阳能电池和光信号传输领域表现出了卓越的性能^[29–37]. 例如 Novotny 等^[38]构建了 MoTe_2 与石墨烯的异质结构, 在 -3 V 的偏压下实现了 24 GHz 的带宽, 并在 1300 nm 入射光下实现了高达 $0.2 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的外部响应率. 此外, 由于 hBN 具有高温和化学稳定性, 其可为基于石墨烯等二维材料的光电设备提供均匀平坦的生长表面^[39]. 2DSCM 在能源领域也有潜在的应用, 例如石墨烯具有高达 $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的超高表面积, 有望在电池和超级电容器等储能领域发挥作用^[40], 而单层石墨烯具有比其他碳基材料更高的电容性能 ($21 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[41]. 单晶 TMDs 表现出良好的催化活性, 可用于能量转换和存储过程中的析氢反应和氧化还原反应. Li 等^[42]研究了单层 $2H$ 相 MoS_2 中硫 (sulfur, S) 空位和应变对析氢反应的影响, 实验和理论研究表明, 当 S 空位浓度为 12.5% 时, 氢吸附自由能达到最佳值. 单晶 SnSe 因其超低晶格热导率和超高品质因子在热电材料领域引起了极大的关注, Qin 等^[43]制备的 p 型 SnSe 在温度 300 K 时展现出增强的功率因子 ($85 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$), 热电效应品质因子 ZT 达到 1.4 . 此外, 2DSCM 还具有高机械强度和

柔韧性, 例如单晶石墨烯的机械强度比多晶石墨烯高出 50% ^[44], 研究人员已开发出基于石墨烯的高频谐振器和滤波器^[45–47], 以及具有高灵敏度和低检测限的石墨烯传感器^[48]、TMDs 应变传感器^[49,50]和以单晶 MoSe_2 为基础的生物传感器^[51,52]. 表 1 总结了 2DSCM 在电子、光电子、催化和储能等领域的广泛应用潜力.

1.2 二维单晶材料的制备方法

单晶材料由于其没有晶界的特性, 可以表现出材料固有的物理化学性质; 同时, 由于单晶材料具备出色的均匀性, 被认为是未来电子学领域中的理想材料. 与半导体工业类似, 制备大尺寸、高质量的单晶对于材料的规模化应用具有重要意义^[53–57]. 从生长原理角度来看, 目前 2DSCM 的制备主要采用以下 2 种方法. 1) 单核生长. 通过控制材料的成核, 使材料从单一晶核逐渐长大, 最后长成大单晶 (图 1(a)). 2) 外延生长. 材料在衬底上可以有多个成核点, 通过控制每个成核点上晶畴的一致取向, 最终将其完美地拼接成单晶薄膜 (图 1(b)).

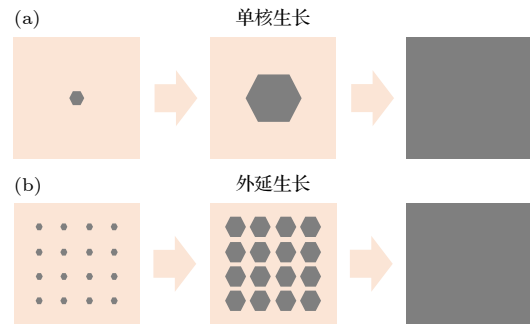


图 1 (a) 单核生长和 (b) 外延生长原理示意图

Fig. 1. Schematic diagrams of (a) single nuclei growth and (b) epitaxial growth.

表 1 二维材料的应用领域及其挑战

Table 1. Applications and future challenges of two-dimensional materials.

| 领域 | 应用方向 | 优势 | 挑战 |
|------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 电子 | 晶体管、传感器、存储设备、互连、柔性电子产品、透明导电薄膜 | 高载流子迁移率、可调带隙、优异的机械和化学稳定性 | 可扩展性、可重复性、接口工程、设备集成、环境稳定性 |
| 光电子 | LEDs、太阳能电池、光电探测、光调制器、吸收器 | 高载流子迁移率、可调带隙、优异的光吸收和发射 | 可重复性、环境稳定性、界面能源、设备集成、成本 |
| 催化 | 水分解、 CO_2 还原、析氢反应、氧化还原反应 | 高比表面积、可调电子和化学性能、催化活性 | 可扩展性、反应稳定性、优异的选择性、成本 |
| 储能 | 电池、超级电容器、燃料电池、电催化、储氢 | 高表面积、可调的电子和化学性能、优异的电化学性能 | 可扩展性、反应稳定性、选择性、成本、毒性 |
| 传感器 | 气体、生物、应变传感器 | 灵敏度高、选择性好、电子和化学性能可调、稳定性好 | 可扩展性、环境稳定性、选择性、设备集成 |
| 生物医学 | 药物输送、生物传感、组织工程、生物成像 | 生物相容性、高表面积、可调的电子和化学性质、稳定性 | 选择性、可扩展性、毒性、生物环境稳定性、监管批准 |
| 环境 | 水处理、空气净化、能量收集 | 高表面积、电子和化学性能可调、优异的光催化和电催化 | 可扩展性、环境稳定性、选择性、成本 |

1.2.1 单核生长

单核生长是指控制材料的成核密度, 在单一位置成核并长大的过程. 为了制备大尺寸的 2DSCM, 首先需要解决的问题是如何在衬底上将成核密度降到最低, 从而仅获得单核的晶圆级材料, 为此可以采用蚀刻衬底或引入氧气等方法^[58–60]; 其次是如何实现单晶的单点成核控制, 在该过程中, 生长较快的晶粒将占据主导地位并实现大尺寸的生长, 而生长速度较慢的晶粒会逐渐消失. 2016 年, 谢晓明团队^[61]设计了一种局域碳源供应方法, 通过在具有溶碳能力的铜镍合金表面形成局部碳浓度过饱和区域, 在 2.5 h 内成功地控制单个形核位点, 制备出了 1.5 inch (1 inch = 2.54 cm) 的单晶石墨烯. 此外, 为了最大程度地减少界面缺陷并确保适当的附着力, 需要选择衬底和目标晶体的晶格常数相似匹配的材料^[62,63]; 同时通过控制温度、压力和气体成分等参数^[64–66], 可以优化目标晶体的生长速率与纯度. 此外, 液态金属和奇异分子也被证明能够降低成核率, 实现单核生长^[67,68].

单核生长具有多项优势, 其能够精确控制材料的厚度和质量, 实现大面积的制备, 这对电子设备和传感器在可扩展性和商业化的应用非常重要. 通过单核生长工艺, 已经成功得到了低缺陷密度和厚度均匀性较高的高质量石墨烯^[69,70]、TMDs^[55,71–74]以及 hBN^[75], 这为实现二维材料的高性能应用提供了良好的基础.

1.2.2 外延生长

外延生长是指生长过程中允许材料在多个位置成核, 并通过控制材料的取向, 使每个位置的晶格取向一致. 随后, 具有一致取向的晶畴会逐渐生长并无缝拼接成单晶薄膜^[53,76]. 外延生长方法已成为生产大面积、高质量 2DSCM 的重要技术, 包括化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)、金属有机化学气相沉积 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)、脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 和原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 等方法. MBE 被证明是一种能够精确控制高质量、大面积二维材料 (如 b-AsP^[77], 硅烯^[78]) 形态的方法, 其性能优于 CVD 法^[79,80]. 然而, MBE 方法需要超高真空、表面洁净度与平整度等苛刻条件, 昂贵的成本使其难以在工业中得到

广泛应用. MOCVD 方法可以制备晶圆级的均匀晶体^[72], 但缺点是晶粒尺寸相对 CVD 法较小^[79]. PLD 法可以精确控制生长厘米级尺寸的 MoS₂^[81]以及晶圆级的 WSe₂^[82], 但会产生团簇颗粒和不均匀厚度等问题. 等离子体增强原子层沉积 (plasma-enhanced ALD, PE-ALD) 方法可以得到大面积的 MoS₂^[83], 但受原子层沉积机制限制会导致沉积速度缓慢. 目前, 自下而上的 CVD 外延方法被认为是最有效的外延技术, 适用于多种材料, 且易于操作, 但缺点是目标晶体可能存在固有缺陷^[84]. 以 CVD 法生长常见的石墨烯、hBN 和 TMDs 等二维材料的主要步骤包括: 1) 前驱气体分子在衬底上分解成活性前体; 2) 活性前体在衬底上聚集和扩散, 与衬底相互作用形成种子并长大成取向一致的二维岛; 3) 多个二维岛无缝拼接成 2DSCM^[65,85–93].

外延生长过程中有几个关键因素: 1) 衬底选择, 衬底在晶体生长方面起着重要作用, 晶格的失配可能会导致缺陷和应变^[94,95]; 2) 温度控制, 温度过高会形成混乱的相, 而温度过低则会导致生长质量下降^[96,97]; 3) 杂质污染, 杂质或污染物会引入缺陷, 破坏晶体的单晶性并影响生长^[60,66,98]; 4) 生长动力学, 生长速率会随时间变化, 影响晶体的边缘形态^[87,88,99,100]; 5) 层厚控制, 层厚差异可能导致转角, 无法获得均匀厚度的单晶^[101–103]; 6) 取向控制, 晶体取向的不一致会导致晶界的存在, 影响晶畴的无缝拼接^[104,105].

外延生长技术的选择也取决于具体应用和所需的材料特性. 例如, CVD 法适用于大规模生产电子和传感应用的二维材料, 如石墨烯、hBN 和 TMDs 薄膜; 而 MBE 方法更适合生产光电应用的二维材料, 如 GaN 和 InGaN 等半导体材料^[106,107]. 结合 CVD 和 MBE 方法, 可进一步优化目标材料的质量和器件性能^[108].

1.3 台阶调控引入的必要性

外延制备 2DSCM 是一个复杂的过程, 除了前面提到的外延工艺, 材料本身的晶格对称性也在外延制备中起着重要作用. 对于中心对称性的材料, 如石墨烯等, 在 Cu(111) 和 Ni(111) 这种衬底上可以实现单一取向 (图 2(a)), 从而制备出大尺寸单晶薄膜, 甚至可以通过逐层外延制备出多达 100000 层的单晶石墨^[109]. 然而, 对于非中心对称的材料, 如 hBN 等, 在常见的 Cu(111) 衬底上会出现 2 个

相差 180° 的取向 (图 2(b)), 这些晶畴在拼接过程中会形成晶界, 影响材料的质量^[110–113]. 因此, 需要找到与这类材料具有相同对称性的衬底. 常用方法是在衬底上构造原子级台阶, 由于上台阶和下台阶之间存在能量差异, 从而可以实现非中心对称二维材料的单一取向.

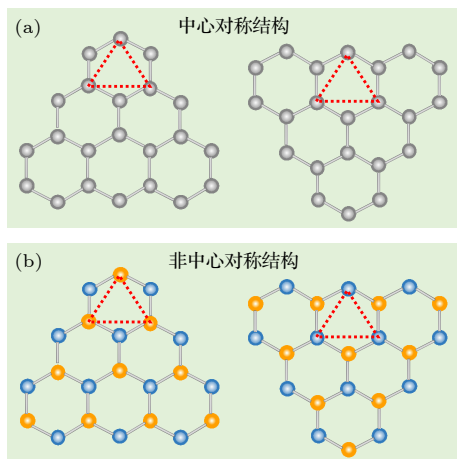


图 2 (a) 中心对称和 (b) 非中心对称二维材料的原子结构示意图. 图 (a) 中灰色圆球对应同种元素原子; 图 (b) 中橙色圆球和蓝色圆球分别对应 2 种元素原子. 中心对称的结构翻转 180° 后可以复原, 非中心对称的结构翻转 180° 后无法复原

Fig. 2. Schematic diagrams of atomic structure of (a) centrosymmetric and (b) non-centrosymmetric 2D materials. Gray balls in Fig. (a) correspond to the same kind of atoms, orange and blue balls in Fig. (b) correspond to two kinds of atoms, respectively. A centrosymmetric structure can be restored after being turned over 180° , and a non-centrosymmetric structure cannot be restored after being turned over 180° .

总的来说, 单核方法可以精确控制生长过程, 获得高质量的晶体. 然而, 该方法的时间和成本较高, 效率较低, 不适用于规模化生产. 相比之下, 外延方法可以合成大面积、均匀的二维材料, 并且能够生长复杂的横向异质结构. 然而, 外延方法需要考虑目标晶体的取向一致性以及衬底的结构匹配性, 另外某些具有特殊物化性质限制的烯类材料更难以进行外延生长^[114–118]. 因此, 进一步开发和改进现有的制备技术对于实现大尺寸、高质量和规模化的 2DSCM 生长具有重要意义.

2 原子台阶制备二维单晶材料生长机制及影响因素

衬底表面的原子台阶在 2DSCM 的生长机制

中起着重要作用, 这是由于原子台阶能够改变能量势垒, 从而影响原子的吸附、扩散和结合行为. 一些研究表明, 衬底表面的原子台阶边缘可以作为二维材料的优先成核位点. 例如, Gao 等^[119]发现在 Ni(111) 衬底生长石墨烯过程中, Ni 原子台阶边缘可以作为碳原子的优先成核位点, 这是因为石墨烯核的临界成核势垒和临界尺寸在衬底台阶边缘附近比在平坦表面上小得多, 因此台阶边缘附近的成核速率更快, 主导了石墨烯的成核过程, 这一发现为在其他金属表面上的石墨烯成核提供了研究思路. Yuan 等^[120]的研究表明, 在沿着 Cu(110) 台阶边缘的石墨烯之字形 (Zigzag, ZZ) 边缘具有最低的形成能, 作者将该现象归因于石墨烯 ZZ 边缘和 Cu(110) 台阶边缘的平直度, 这种形状的匹配使得石墨烯在该方向上的生长更加稳定.

原子台阶边缘的扭结现象会对二维材料的生长模式和表面结构产生影响^[121]. 在这些扭结处, 前驱气体具有优先吸附和结合的活性位点, 从而影响了二维材料的生长行为. 以 hBN 为例, hBN 岛在 Cu 的低指数晶面 (如 (111) 和 (100)) 上存在优势取向, 但会存在反平行排列的现象^[75]; 而在原子台阶边缘的高指数晶面上形成的扭结处, 扭结处消除了大部分低指数晶面的对称性, 使得 hBN 能够在这些高指数晶面上单向排列^[122]. Wang 等^[123]对 30 多个 Cu 高指数晶面进行统计, 发现 hBN 在这些面上都可以呈现出单向排列的现象. Dong 等^[90]通过总结研究发现, 具有三重对称性的二维材料无法在面心立方的任何低指数晶面上实现岛的单向排列, 而像 FeSe 和 ReSe₂ 等具有其他对称性的晶体却可以在低指数晶面实现单向排列. 对于石墨烯来说, 具有单向排列的岛可以沿着错切角大于 10° 的邻位 Ge(001) 衬底的原子台阶边缘成核, 并且在 15° 错切角的 Ge(001) 表面成功合成无缝拼接的石墨烯^[124].

原子台阶还会形成缺陷和杂质, 影响二维材料成核位点的可控性, 进而影响二维材料的质量和结构完整性^[125]. 研究发现对衬底表面进行预处理, 调控杂质含量和表面粗糙度, 如湿法刻蚀和电化学刻蚀等方法, 可以调控石墨烯的成核密度^[98,126], 优化其外延生长. 研究原子台阶与缺陷、杂质之间的关系可以深入了解缺陷工程, 并为后续的无缺陷生长提供指导.

此外, 二维材料边缘与衬底的原子台阶之间存

在相互作用, 这会导致二维材料在生长过程中的结构和流动性发生变化. 例如, 石墨烯锯齿状边缘与 Ge (110) 表面的原子台阶边缘发生化学结合, 从而引起石墨烯岛的单向排列^[127].

当多个台阶合并形成更大的梯田时, 会出现聚束现象, 这种情况下台阶的移动或波动时会导致台阶曲折^[128], 台阶的传递和湮灭等变化会影响生长机制和最终的表面形态. 目前研究发现, 在具有曲折台阶边缘的衬底上可以实现单向对齐排列的 2D 岛^[129], 但也有可能会形成复杂的图案^[130].

除了上述的描述, 台阶的高度会影响原子扩散和结合能力, 台阶之间的宽度与密度则会影响成核位点的密度和生长区域的横向尺寸. 因此, 深入了解台阶的影响机制对于实现大尺寸、高质量 2DSCM 的可控制备具有重要意义.

3 原子台阶生长单晶二维材料

本节将对衬底表面的原子台阶外延生长石墨烯、硼烯、hBN 和 TMDs 等典型的二维材料进行讨论.

3.1 石墨烯

早期在多种衬底上制备的大尺寸石墨烯往往呈现多晶结构, 其中的晶界会降低石墨烯的电学和机械性能^[131–134]. 为了优化实验方案, 研究人员发现过渡金属衬底可以较好地控制石墨烯成核为大尺寸的单晶.

Cu(111) 表面和石墨烯具有良好的匹配性, 晶格失配仅为 4%, 因此经过高温处理后形成的单晶 Cu(111) 成为制备大尺寸单晶石墨烯外延生长的理想衬底^[135]. 此外, Cu 的其他高指数晶面中存在多样的原子排列, 提供了丰富的表面结构, 通过利用不同的晶面指数也可以实现大尺寸单晶石墨烯的生长. 理论计算结果表明, 石墨烯在 Cu 的高指数晶面上成核依然会有单一的最低能态成核位置, 可以实现单向排列的生长^[136], 并且能够在晶界处实现拼接, 形成大尺寸的单晶石墨烯^[137].

2020 年, Wu 等^[138]通过对 Cu 箔进行高温退火, 得到了不同高指数晶面的单晶 Cu 箔, 并在 Cu (112), (113), (133) 和 (223) 这 4 种高指数晶面的原子台阶处制备了单晶石墨烯. 通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察, 发

现在不同指数晶面上制备的石墨烯均具有相同的排列方向, 并且具有很高的结晶质量 (图 3). 这项工作为在金属的高指数晶面上实现石墨烯的外延生长提供了重要的研究基础.

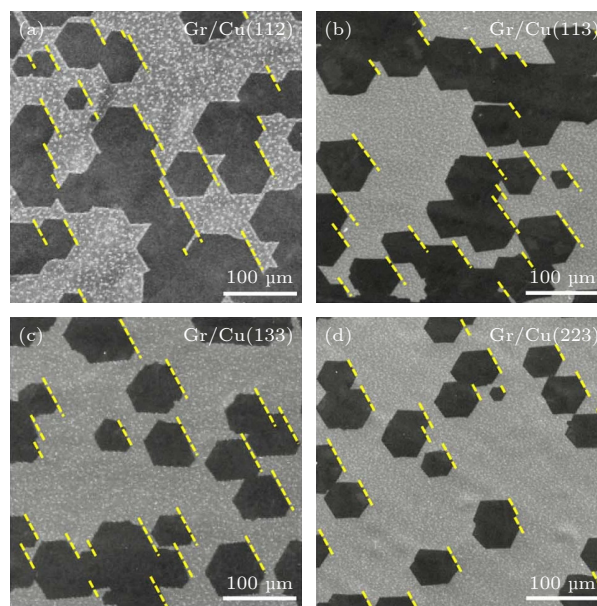


图 3 在 Cu (a) (112), (b) (113), (c) (133) 和 (d) (223) 晶面上制备的单向排列石墨烯 SEM 图^[138]

Fig. 3. SEM images of unidirectionally aligned graphene domains on (a) (112), (b) (113), (c) (133) and (d) (223) facets of Cu^[138].

2020 年, Li 等^[139]利用应变诱导异常晶粒生长的技术制备了高晶面指数的单晶 Cu 箔. 在退火过程中, Cu 箔上的应力导致高指数晶面不断扩展到整个 Cu 箔, 他们在 Cu(311) 晶面制备了单向排列的石墨烯. 2021 年, Tian 课题组^[140]通过在具有边缘切口的多晶 Cu 箔上进行高温退火, 也在不同高指数晶面的单晶 Cu 箔上制备了单向排列的石墨烯. 2022 年的一项工作报道在 Cu(112), Cu(311) 和 Cu(455) 等高指数晶面上获得了更大尺寸的单晶单层石墨烯^[141].

除了金属 Cu, 金属 Ge 也可以制备单晶单层石墨烯. 2014 年, Lee 等^[142]在 Si 晶圆上制备了晶圆级 Ge(110) 面, 并成功合成了大尺寸的单层单晶石墨烯, 研究结果显示 Ge 可以引导石墨烯种子沿着 $[\bar{1}10]$ 方向对齐生长 (图 4(a)); 高分辨透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 结果表明石墨烯晶畴之间不存在晶界 (图 4(b)). 为了解释石墨烯岛在 Ge(110) 表面单向排列的现象, Dai 等^[127]于 2016 年指出

Ge 衬底表面台阶在石墨烯的单向成核中起关键作用, 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 观察结果显示石墨烯从台阶边缘处开始成核, 并沿着同一方向生长 (图 4(c)); 模拟结果表明单层石墨烯的锯齿状边缘与 Ge(110) 表面的 [001] 方向原子台阶具有很强的化学键, 从而使石墨烯晶核沿着 Ge(110) 表面的 $[\bar{1}10]$ 方向生长 (图 4(d), (e)). 值得注意的是, 尽管 Ge 原子台阶的高度达到 0.2 nm, 但对齐的石墨烯之间仍可以无缝拼接成完美的单层单晶石墨烯.

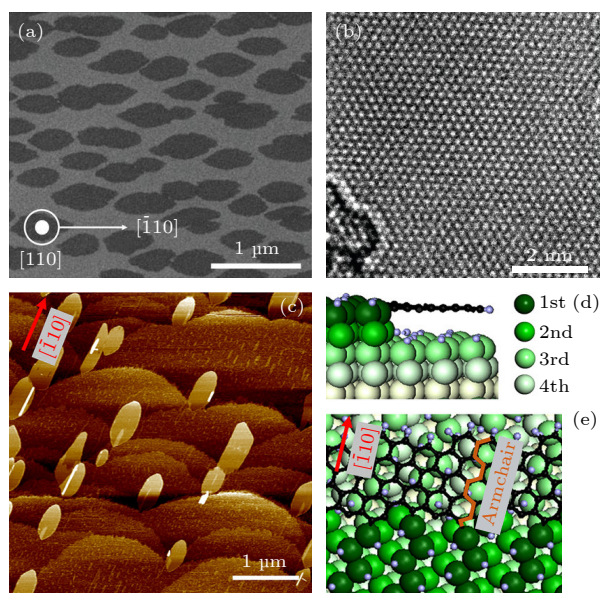


图 4 (a) Ge (110) 面单向排列石墨烯 SEM 图^[142]; (b) 单晶单层石墨烯的 HRTEM 图^[142]; (c) 石墨烯种子沿 Ge (110) 面的 $[\bar{1}10]$ 方向单向排列的 AFM 图^[127]; (d), (e) 石墨烯成核与台阶边缘对接的单向排列示意图^[127]

Fig. 4. (a) SEM image of unidirectional graphene grown on Ge (110) surface^[142]; (b) HRTEM image of single crystal monolayer graphene^[142]; (c) AFM image of graphene seeds aligned along $[\bar{1}10]$ direction of Ge (110) surface^[127]; (d), (e) schematic illustration of graphene nucleation docking with the step edge for unidirectional alignment^[127].

3.2 硼烯

硼烯是由硼的单层原子构成的二维同素异形体, 主要有 sp^2 和 sp^3 两种杂化方式, 并存在多种晶格结构阵列. 在自然界中, 二维硼烯的稳定性较体相单质硼差很多^[143], 因此其外延制备较为困难. 然而, 选用低硼溶解度以及不易形成硼化物的衬底可以使二维硼薄片在衬底上稳定外延生长^[144,145], 此外 Au, Ag 和 Cu 也可以满足二维硼烯的外延生长^[145–148].

2017 年, Chen 等^[149] 成功地利用 MBE 方法在单晶 Ag(110) 表面合成了单原子厚的硼烯纳米带. 通过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 观察, 发现所有纳米带 (宽度为 (10.3 ± 0.2) nm) 都沿着单晶 Ag(110) 的 $[\bar{1}10]$ 方向生长, 并能穿过表面上的台阶; 结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算, 确定硼烯纳米带的结构均由宽度不同的硼链组成, 并由六边形的孔阵列隔开. Wu 等^[150,151] 于 2019 年和 2022 年分别在 Cu (111) 和 Cu (100) 衬底上成功合成了不同结构相的微米级单晶硼烯. 在实验过程中, 硼原子最先在衬底表面的台阶处成核, 并沿着台阶边缘方向快速生长. 通过原位辅助监测薄膜形貌、衍射图案和化学成分, 最终制备了高质量的微米级二维单晶硼烯. 这些实验工作为利用单晶衬底台阶设计生长硼烯及其他烯类材料提供了研究基础.

3.3 六方氮化硼

hBN 与石墨烯的晶格结构相似, 具有较大的带隙和超平的表面^[152,153], 因此被认为是最优秀的二维绝缘体材料^[154,155]. 然而, 传统的制备方法通常得到多晶薄膜, 并且尺寸局限于厘米量级^[46,156,157], 此外, 由于 hBN 成核控制困难, 很难将其从单核长大为大单晶; 在外延生长方面, hBN 具有三重对称, 导致在大多数衬底上会形成反平行结构和孪晶^[75].

2019 年, Wang 等^[158] 通过温度梯度驱动得到了单晶 Cu (110), 利用其 $\langle 211 \rangle$ 方向的台阶与 hBN 具有不同晶格方向匹配的能量差异, 实现了 hBN 晶畴的单一取向生长 (图 5(a)), 并将其无缝拼接为 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 的单晶薄膜. HRTEM 的结果表明未在 hBN 晶畴之间发现晶界 (图 5(b)), 而经过 H_2 刻蚀后的 hBN 薄膜也没有出现晶界 (图 5(c), (d)). 进一步的理论验证证实, hBN 晶畴中 B-ZZ 和 N-ZZ 与 Cu $\langle 211 \rangle$ 台阶耦合的形成能存在较大差异, 这打破了衬底表面的中心反演对称性, 并消除了 2 个优势取向的能量简并, 从而实现了 hBN 晶畴的同取向生长并无缝拼接为大面积、高质量的单晶薄膜 (图 5(e), (f)).

Cu (111) 表面的六重对称性会导致 hBN 在该表面上出现正反晶畴, 难以实现单一取向. 为了解决这个问题, 2020 年 Chen 等^[130] 在 C 面蓝宝石衬底

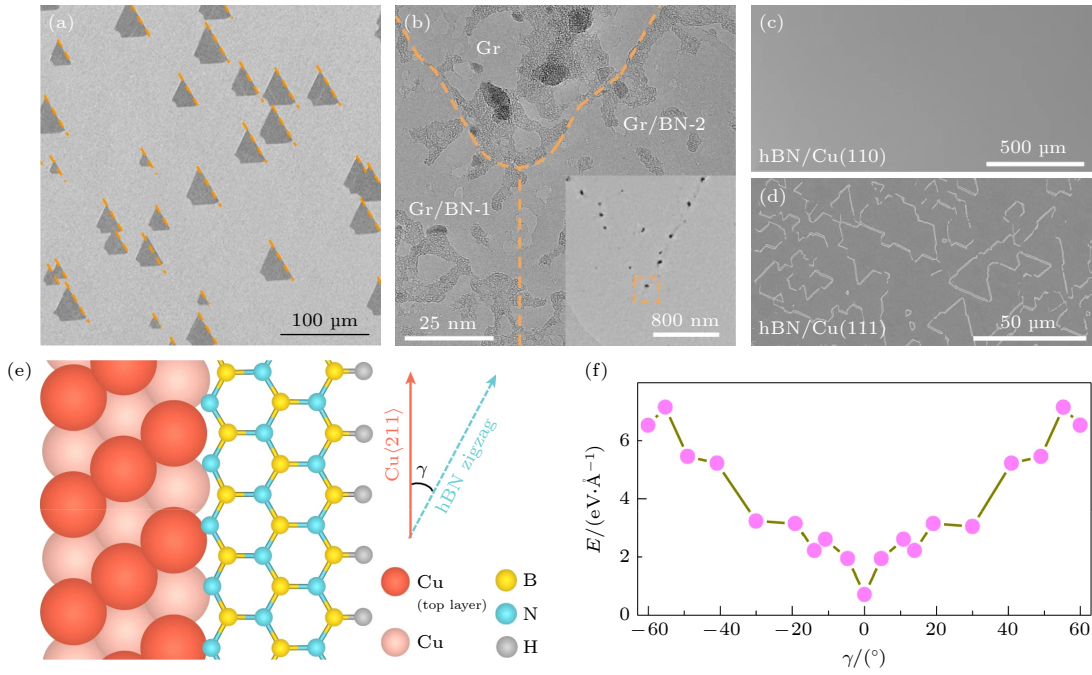


图 5 (a) Cu(110) 面单向排列的 hBN SEM 图; (b) hBN 晶畴拼接处的 TEM 图, 插图为低倍 TEM 图; (c), (d) H₂ 在 1000 °C 下经 30 min 刻蚀 Cu(110) 和 Cu(111) 上 hBN 的 SEM 图; (e) hBN 晶格之字形边缘与 Cu(110) 表面的 Cu(211) 方向台阶结合原子示意图; (f) 不同 hBN 边缘与 Cu(110) 表面的 Cu(211) 方向台阶形成能^[158]

Fig. 5. (a) SEM image of as-grown unidirectionally aligned hBN domains on Cu(110) substrate; (b) TEM images of neighboring merged hBN domains, inset shows the same image at a lower magnification; (c), (d) SEM images of hBN film as-grown on Cu(110) and Cu(111) surfaces after H₂ etching at 1,000 °C for 30 min; (e) atomic configuration of a zigzag edge of hBN lattice attaching to the Cu(211) atomic step edge on the vicinal Cu(110) surface; (f) formation energies of various hBN edges attached to a Cu(211) step edge of vicinal Cu(110) substrate.^[158]

上通过溅射和热退火的方法制备了富含台阶的单晶 Cu(111) 表面, 并在该面上合成了晶圆级单晶单层 hBN. 实验与理论结果均表明, 顶层 Cu 原子台阶可以打破能量简并, 消除 Cu(111) 中的孪晶, 实现了几乎单向对齐的三角形 hBN 晶畴的无缝拼接.

相比于单晶单层 hBN, 制备单晶多层 hBN 一直是个技术难题. 2022 年, Ma 等^[159] 在 Ni(111) 上解决了此前无法合成多层单晶 hBN 以及层数不可控的问题^[160–164]. 在实验中, hBN 首先在衬底台阶处成核, 并跨越衬底台阶生长, 最终其中一条边与衬底台阶平行; 随后, 衬底上生长的大量多层 hBN 无缝拼接成单晶薄膜. 通过湿法转移技术, 成功制备了尺寸达到 10 cm² 的 hBN 单晶薄膜, AFM 观察显示其高度为 1.2 nm, 再结合其他测试结果证实了该工作合成了 3 层单晶 hBN.

3.4 过渡金属硫族化合物

在合成 TMDs 方面, 科研人员已经进行了大量努力, 其中合成大面积均匀的薄膜一直是一个不断追求的目标. 早期在绝缘衬底上主要利用硫化或

者硒化的方法合成原子级薄层的 TMDs, 但往往会以单层与多层的混合形式存在^[101]. 初始的 CVD 法制备 MoS₂ 时常选用 MoO₃ 和 S 粉作为前驱体, 但是合成的尺寸较小且排列不一致^[165], 存在倾斜和镜像的双生边界现象^[166–168]. 随着工艺参数的改进, CVD 法在 TMDs 的制备过程中得到了进一步优化.

2015 年, Chen 等^[105] 首次报道了在蓝宝石(0001) 表面的平行台阶边缘附近成功实现了 WSe₂ 的对齐生长. 高温退火后的蓝宝石(0001) 表面形成了具有 0.2 nm 高度的均匀平行原子台阶, WSe₂ 会沿着台阶的长边方向平行生长, 形成了单向排列的结构, 这项实验证明了衬底台阶在 TMDs 单向排列中起到了关键作用. 但是, 大部分单向排列的 WSe₂ 岛在生长过程中会发生重叠, 导致形成很多晶界, 最终不能无缝拼接成单晶.

2020 年, Yang 等^[169] 通过退火方法制备了具有台阶结构的 Au(111) 表面, 并在这些台阶边缘实现了单向排列的 MoS₂ 晶畴(图 6(a)), 实验结果表明, 约 98% 的 MoS₂ 晶畴呈单向排列(图 6(b)). 2023 年, 该团队进一步在 Au(607) 等高指数晶

面上实现了 MoS₂ 晶畴的单向对齐 (图 6(c)—(e)), 并成功制备了单晶薄膜 [170]. 此外, 该团队还于 2022 年通过调节 S/Mo 的比例, 在 Au 衬底上制备了单向排列的 MoS₂ 三角晶畴和 MoS₂ 纳米带 (图 6(f)—(i)) [171].

虽然在 Au 衬底上已经合成了大面积的单晶单层 TMDs 薄膜, 但是, 单晶 Au 衬底价格昂贵, 在一定程度上限制了材料的大规模应用, 因此仍需探索在其他衬底上合成单层单晶 TMDs 的方法. 2020 年, Aljarb 等 [172] 在 β -Ga₂O₃(100) 衬底上利用台阶边缘定向外延机制, 即 MoS₂ 在台阶边缘成核, 成功制备了连续的毫米级 MoS₂ 单晶纳米带. 2021 年, Wang 等 [16] 在特殊角度的蓝宝石 (0001) 衬底上, 成功合成了晶圆级单层单晶 MoS₂, 通过切割蓝宝石衬底并形成特定方向的台阶, 在蓝宝石表面打破对称性, 实现了 MoS₂ 的单向排列且无缝拼接, 最终合成了晶圆级单层单晶 MoS₂ 薄膜. 该工作指出蓝宝石 (0001) 表面的 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 台阶会降低对称性, 沿着 $C/M \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的 2 条台阶具有非常接近的形成能, 会得到反平行排列的 MoS₂ 畴, 不能

实现 MoS₂ 的单向成核. 计算结果表明, 当 S 含量不同时, MoS₂ 具有不同类型的 ZZ-Mo 和 ZZ-S 边缘, 这些边缘与 C/A 蓝宝石 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 台阶的形成能存在差异. 在 100% S 源条件下, ZZ-Mo 边缘是最稳定的, 其形成能比相反排列的 ZZ-S₂ 边缘低了 1 eV·nm⁻¹, 这保证了在生长初期 MoS₂ 沿台阶边缘单向成核. 类似的工作也表明在较少的 S 条件下不利于单向成核生长 [173].

同期, 北京大学 Liu 等 [174] 在蓝宝石 (11 $\bar{2}0$) 面利用双耦合机制合成了晶圆级单晶单层 WS₂ 薄膜. 研究团队首先对蓝宝石进行氧气下退火, 形成稳定的平行原子台阶. 这些原子台阶的边缘可打破 A 面蓝宝石的 C₂ 对称性, 并通过双耦合机制引导 WS₂ 晶畴的单向对齐 (图 7(a)). 扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscope, STEM) 显示相邻的 WS₂ 晶畴之间是无缝拼接的, 这与单层 WS₂ 的原子相结构一致 (图 7(b), (c)). 光学图像显示在整个 2 inch 的蓝宝石衬底上形成的薄膜具有高度一致的颜色, 表明了薄膜良好的均匀性 (图 7(d)). 在生长初期, WS₂ 以独立晶畴的形

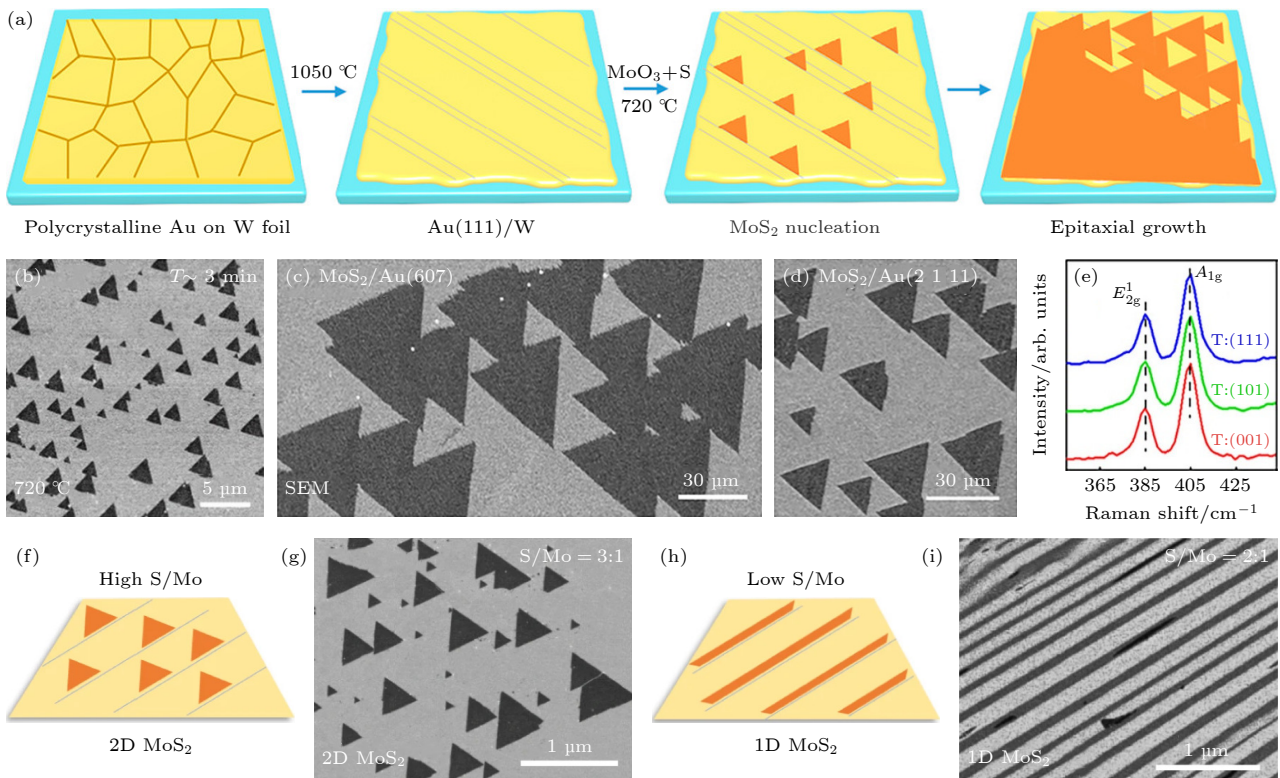


图 6 (a), (b) 制备单晶 Au (111) 的示意图及 CVD 法在其表面生长 MoS₂ 的 SEM 图 [169]; (c)—(e) Au (607), Au (2 1 11) 面的 MoS₂ SEM 以及拉曼图 [170]; (f), (h) MoS₂ 形态变化示意图; (g), (i) 不同 S/Mo 比例下制备的 2D MoS₂ 三角形、1D MoS₂ 纳米带 SEM 图 [171].
Fig. 6. (a), (b) Schematic illustration of processes of single crystal Au(111) formation and SEM image of MoS₂ grown on its surface by CVD method [169]; (c)—(e) SEM images and Raman spectra of MoS₂ on Au (607), Au (2 1 11) facets [170]; (f), (h) schematic illustration of the morphological evolution of MoS₂; (g), (i) SEM images of 2D monolayer MoS₂ triangles and 1D MoS₂ nanoribbons at different S/Mo ratios [171].

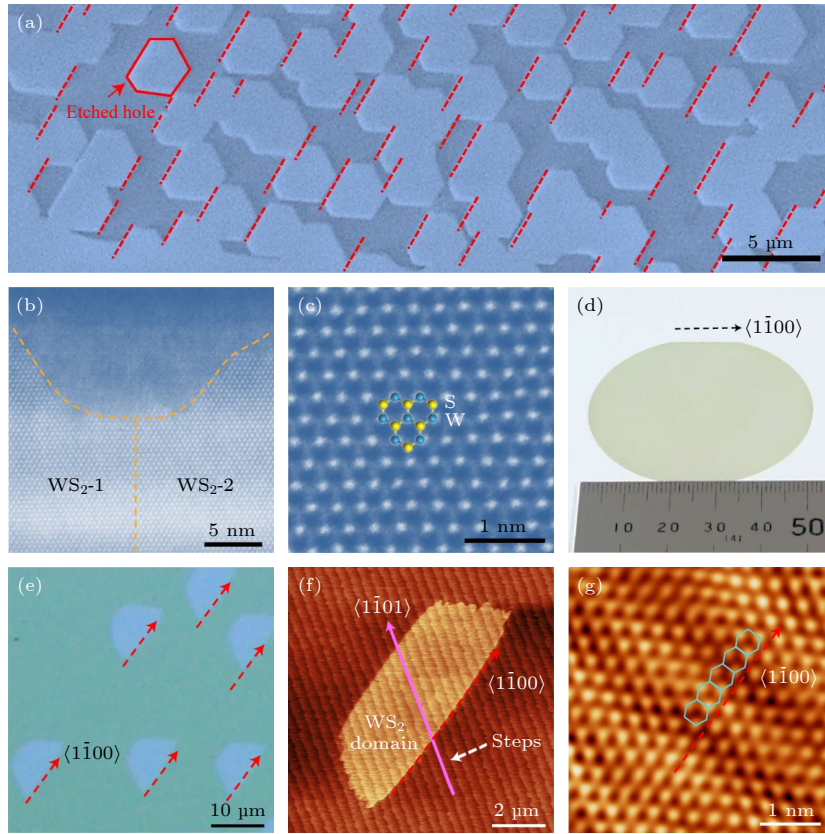


图 7 (a) O_2 刻蚀 WS_2 薄膜后的 SEM 图; (b) 对齐 WS_2 岛拼接区域 STEM 图; (c) WS_2 晶格 STEM 图; (d) 2 inch 单层 WS_2 薄膜光学图; (e) $\alpha-Al_2O_3$ 独立 WS_2 晶畴光学图; (f), (g) WS_2 晶畴 AFM 图, 台阶方向 $\langle 1\bar{1}01 \rangle$ [174]

Fig. 7. (a) SEM image of WS_2 films after O_2 etching; (b) STEM image of merged area of aligned WS_2 islands; (c) STEM image of WS_2 lattice; (d) photograph of 2 inch WS_2 monolayer thin film; (e) optical image of individual WS_2 islands on $\alpha-Al_2O_3$; (f), (g) AFM image of a WS_2 island, the direction of the steps is $\langle 1\bar{1}01 \rangle$ [174].

式存在, 并且呈现取向一致的单向排列 (图 7(e)); AFM 证实了蓝宝石表面的平行台阶边使得 WS_2 晶畴可以单向排列, 同时呈锯齿型的 WS_2 晶畴最长边沿着蓝宝石的 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向而不是 $\langle 1\bar{1}01 \rangle$ 方向 (图 7(f), (g)).

核位置不同导致的: 即使衬底表面存在台阶, 如果成核同时在台阶边缘和台阶平面上发生, 那么晶畴在平面上由于感受不到上台阶和下台阶的区别, 依然会存在相反的取向 (图 8(a)). 如果在某些条件下能够使成核完全发生在台阶边缘处, 则台阶会限制所有晶畴的取向 (图 8(b)), 从而实现单一取向 [180].

4 原子台阶控制二维材料成核

4.1 原子台阶控制二维材料成核的研究现状

有计算表明, 二维材料的种类超过 1800 种, 其中 99.5% 的材料具有非中心对称的晶体结构 [175]. 在生长非中心对称的二维材料时, 大多数衬底上具有能量简并, 会经常观察到反平行晶畴 [113,176–179]. 在衬底表面上引入原子台阶, 可以打破正反晶畴的能量简并, 这在前面所述的单晶 hBN 和 TMDs 制备过程中得到了验证. 然而, 不同的课题组采用相同的衬底和生长技术得到了截然不同的结果 (表 2、表 3). 这种不一致的结果后来被证实是由材料成

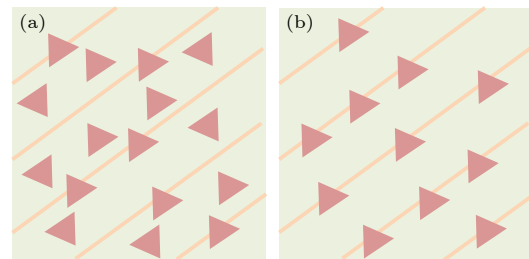


图 8 不同成核位置导致不同生长结果的原理示意图 (a) 同时在台阶边缘和台阶平面处成核会导致正反取向; (b) 只在台阶边缘处成核会导致单一取向

Fig. 8. Schematic diagrams of different growth results at different nucleation positions: (a) Positive and negative orientation when nucleation occur on both step edges and terrace; (b) single orientation when nucleation only occurs on step edges.

表 2 衬底台阶调控 TMDs 生长^[180]

Table 2. Controversial growth behaviours of TMDs on substrates with steps^[180].

| Substrate | TMDs | Alignment/% | Symmetry breaking | Ref. |
|--|------------------|-------------|-------------------|-------|
| <i>a</i> -Al ₂ O ₃ | WS ₂ | 99 | ✓ | [174] |
| <i>a</i> -Al ₂ O ₃ | MoS ₂ | 86 | ✓ | [181] |
| <i>c</i> -Al ₂ O ₃ | MoS ₂ | 99 | ✓ | [16] |
| <i>c</i> -Al ₂ O ₃ | WS ₂ | >90 | ✓ | [182] |
| <i>c</i> -Al ₂ O ₃ | WSe ₂ | 92 | ✓ | [105] |
| Au(533) | WS ₂ | >90 | ✓ | [183] |
| Au(111) | MoS ₂ | 99 | ✓ | [184] |
| Au(111) | MoS ₂ | 98 | ✓ | [169] |
| β -Ga ₂ O ₃ | MoS ₂ | >90 | ✓ | [172] |
| <i>c</i> -Al ₂ O ₃ | MoS ₂ | 50 | × | [177] |
| <i>c</i> -Al ₂ O ₃ | MoS ₂ | 50 | × | [178] |
| <i>c</i> -Al ₂ O ₃ | MoS ₂ | 60 | × | [173] |
| <i>c</i> -Al ₂ O ₃ | MoS ₂ | 50 | × | [185] |
| <i>c</i> -Al ₂ O ₃ | MoS ₂ | 56 | × | [176] |
| Au(111) | MoS ₂ | 50 | × | [186] |
| Au(111) | MoS ₂ | 50 | × | [187] |
| Ag(111) | MoS ₂ | 50 | × | [188] |

表 3 衬底台阶调控 hBN 生长^[180]

Table 3. Controversial growth behaviours of hBN on substrates with steps^[180].

| Substrate | Alignment/% | Symmetry breaking | Ref. |
|----------------------|-------------|-------------------|-------|
| Cu (110) | 99 | ✓ | [158] |
| Cu (111) | 99 | ✓ | [130] |
| Cu (102) Cu (103) | 97 | ✓ | [122] |
| Cu (110) | 50 | × | [189] |
| Cu (110) Cu (111) | 21 54 | × | [75] |
| Cu (111) | 50 | × | [190] |
| Ni (111) | 50 | × | [113] |
| Ni (111) | 54 | × | [191] |
| Ge (110) | 52 | × | [179] |

因此, 虽然研究人员发现了台阶可以破坏衬底的中心反演对称性, 但是对于材料成核位点的控制依然需要进一步研究.

4.2 原子台阶通用性控制二维材料成核的原理

为了深入了解外延生长机理的通用性, 以 MoS₂ 在蓝宝石的 *C* 面生长为例, 根据 DFT 分析表明: 1) 原子台阶会破坏衬底的对称性, 这在 TMDs 的外延生长过程中是必不可少的; 2) 退火过程中 TMDs

与未成熟的原子台阶之间发生强相互作用保证了晶粒在台阶附近成核, 从而破坏反平行晶粒的能量简并, 实现 TMDs 的单向对齐.

切割后的蓝宝石表面会布满随机分布的台阶边缘及氧空位 (图 9(a)). 在退火重构的过程中, 绝大部分氧空位会消失, 唯有在未成熟的台阶边缘处存在具有化学活性的氧空位, 可以诱导大多数二维晶粒在台阶边缘附近成核 (图 9(b)), 经过长时间退火, 表面完全重构, 形成平行的台阶边缘 (图 9(c)), 这主要是因为氧空位能使 MoS₂ 与衬底的结合增强 1.0 eV (图 9(d)). 此外, 与无原子台阶的蓝宝石和完全形成原子台阶的蓝宝石相比, MoS₂ 与具有缺陷台阶边缘的蓝宝石的结合力更强. 这种强的结合力使 TMDs 更容易在未成熟的台阶边缘附近成核.

MoS₂ 晶格和具有 *C*₂ 对称性的 *C* 面蓝宝石之间发生耦合的过程中, 会出现 2 个等效反平行的 MoS₂ 晶畴. 当 MoS₂ 在衬底台阶边缘附近开始成核, 就会破坏反平行晶格之间的等效性, 从而使得 MoS₂ 晶粒呈单向排列的趋势. 此外, 计算结果表明, 不同方向的台阶可以破坏 MoS₂ 晶粒的能量简并, 即使台阶方向发生变化, MoS₂ 晶粒仍然能保持最稳定的单向排列. 如图 9(e), (f) 所示, MoS₂ 在 3 个不同方向台阶的对齐的方式是相同的. 在 *c*-Al₂O₃ 上的 WS₂ 和在 *a*-Al₂O₃ 上的 WS₂/MoS₂ 的计算结果显示 (图 10), 2 个反平行 WS₂(MoS₂) 晶粒穿过相邻 *a*-Al₂O₃ 或 *c*-Al₂O₃ 台阶边缘之间的能量差具有相同规律. 经过进一步研究发现, 该机制对制备多种 2DSCM 是通用的, 这为控制台阶形成与材料的成核同步, 以及实现各种 2DSCM 的大规模制备与集成应用拓展了新的研究思路.

5 未来发展方向及挑战

5.1 大范围内均匀、可控方向的原子台阶

虽然原子台阶有助于控制二维晶畴在成核阶段实现单向排列, 但衬底表面的多样性和复杂的台阶结构会显著增加实验的难度. 此外, 陡峭的台阶高度也可能导致材料出现线缺陷或叠层生长的问题^[105,182]. 以 *C* 面蓝宝石衬底为例: 不同的初始切割角度和退火条件 (例如温度和真空度等), 会导致蓝宝石表面形成多种不同高度的台阶 (高度范围 0.22—5.5 nm). 这意味着, 在退火过程中, 一旦条

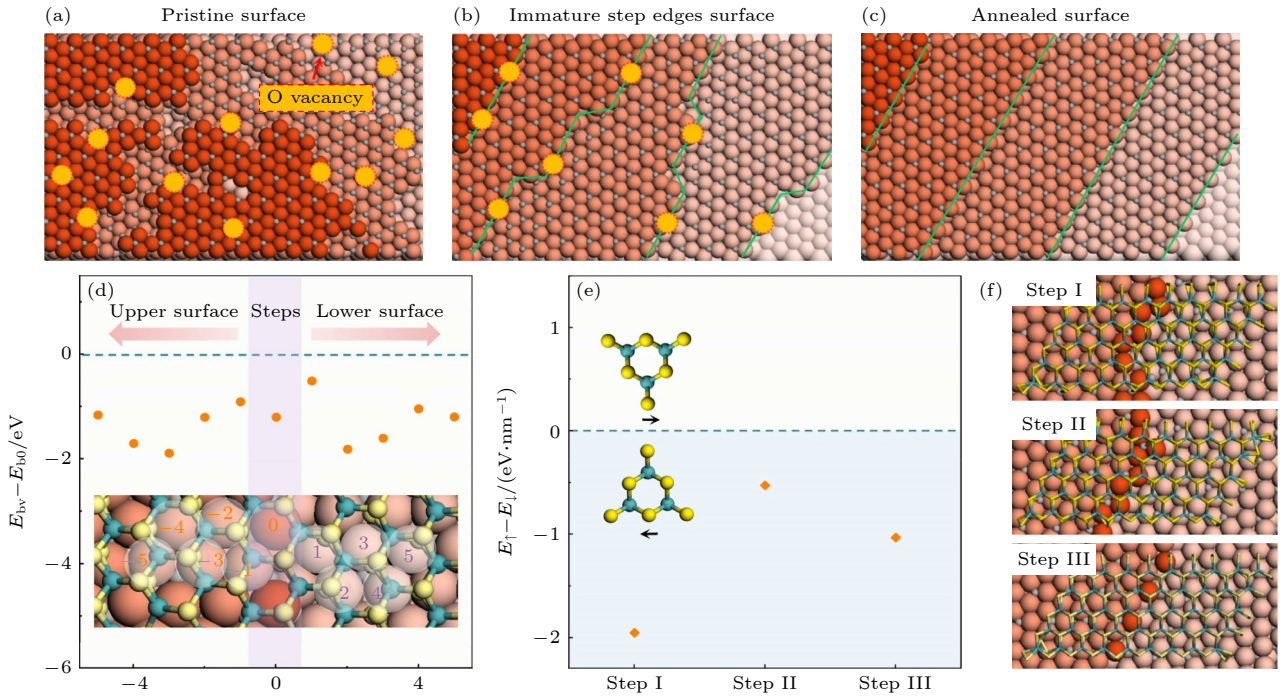


图 9 (a) 退火前 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面; (b) 退火中 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面; (c) 长时间退火后 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面; (d) MoS_2 边缘同氧空位缺陷台阶与无氧空位平行台阶结合能; (e) 反平行 MoS_2 晶畴跨不同台阶 (I, II 和 III) 能量; (f) 3 种台阶边缘处 MoS_2 边缘^[180]

Fig. 9. (a) Original $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface before annealing; (b) original $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface during annealing; (c) original $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface after a long annealing time; (d) binding energy of a MoS_2 grain on a straight parallel step with O vacancy and on a defective step without O vacancy; (e) energy difference between antiparallel MoS_2 grains that cross different types of step edges (I, II and III); (f) MoS_2 grain on three types of step edges^[180].

件有所偏差, 蓝宝石表面很有可能会形成复杂的形貌, 从而增加了 2DSCM 外延生长的难度^[192]. 此外, 即使对衬底表面的结构经过多次特殊加工, 也难以完全避免轻微缺陷的存在, 这导致 2DSCM 难以实现单一取向排列.

5.2 台阶调控制备二维单晶多层材料

多层 TMDs 和多层 hBN 相较于单层具有更多优异的性能^[34,193–195]. 但是, 由于多层种子的形成机制以及横向/纵向生长方式的转变机制尚未明确, 大尺寸多层 2DSCM 的外延生长仍然是一个巨大的挑战. 虽然在 Cu(111) 表面利用 MBE 方法合成了大尺寸的单晶双层硼烯^[196], 但其成本及复杂性仍需要进一步优化, 至今尚未实现单晶多层 TMDs 薄膜的制备. 虽然台阶边缘可以诱导多层 hBN 和双层 TMDs 的晶粒的单向对齐^[104,159], 但对于制备单晶多层来说, 层数和堆垛方式是 2 个亟需克服的问题, 只有同时解决这些问题, 才有可能制备出多层 2DSCM.

2022 年, Liu 等^[104] 首次报道了厘米级均匀双层 TMDs. 理论计算表明, 更高的原子台阶可以直

接降低双层成核的能量. 该团队通过高温退火方法制备了接近 1.5 nm 高的原子台阶, 使得 MoS_2 在台阶边缘发生双层成核, 并呈单向对齐排列; 随后晶畴会跨越台阶生长, 最终拼接成均匀的双层薄膜. 遗憾的是, 二次谐波结果显示双层 TMDs 同时存在 AA 和 AB 两种不同的堆垛方式, 从而导致不能无缝拼接成完美的双层单晶 TMDs.

5.3 台阶调控制备大面积垂直单晶异质结

制备大面积双层垂直单晶异质是实现双层 2DSCM 的重要目标, 然而目前仍存在诸多困难. 首先, 垂直异质结构通常需要分阶段生长, 这在一定程度上增加了实验难度; 其次, 第 2 层的取向很可能会随机分布, 出现多个转角; 此外, 虽然某些垂直异质结可以通过 CVD 法制备, 但是尺寸通常较小^[197]. 上述限制条件提示我们需要寻找新的方法来实现大面积双层垂直单晶异质结的制备. 幸运的是, 衬底原子台阶调控方法为这一问题带来了希望. 我们推测, 首先需要将第 1 层材料制备成均匀拼的大面积单晶薄膜, 此时由于原子厚度的薄层会继承衬底表面原子台阶的形貌, 衬底台阶同样可以

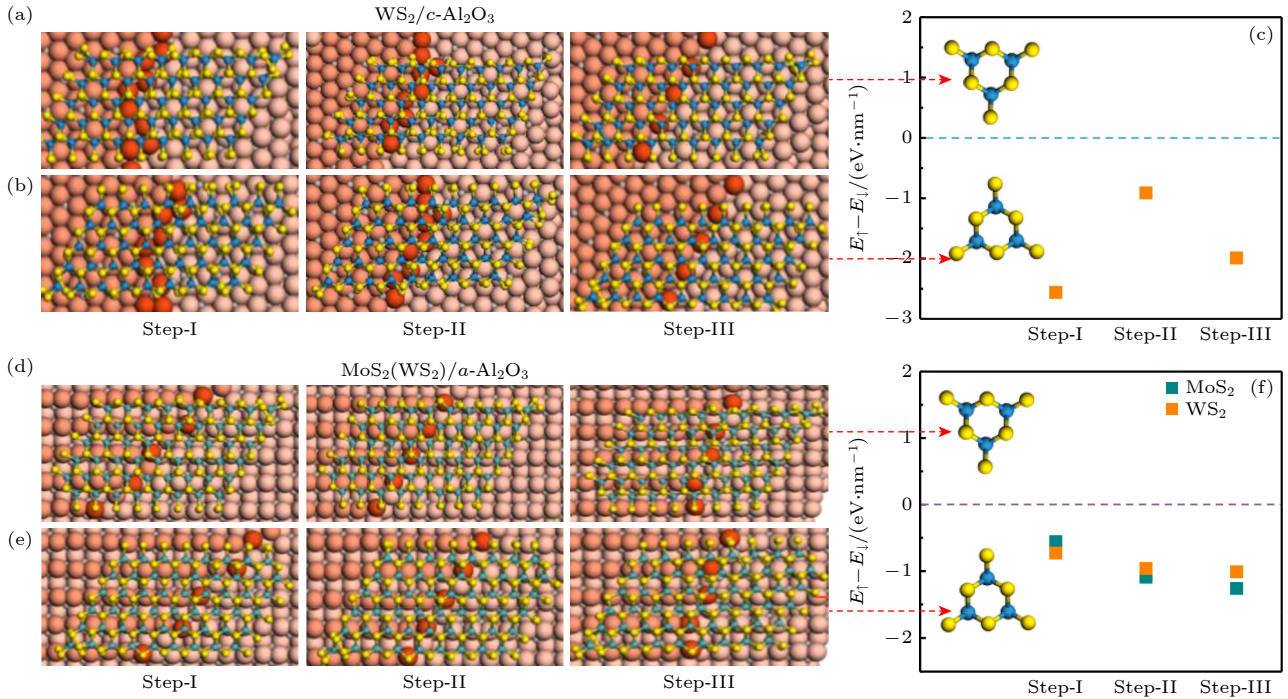


图 10 (a), (b) 穿过 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 台阶边缘的 2 个反平行 WS_2 晶粒示意图; (c) 2 个反平行 WS_2 晶粒之间的能量差; (d), (e) 穿过 $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ 台阶边缘的 2 个反平行 $\text{WS}_2(\text{MoS}_2)$ 晶粒示意图; (f) 2 个反平行 $\text{WS}_2(\text{MoS}_2)$ 晶粒之间的能量差, 沿着不同方向的台阶都是为了打破反平行线^[180]

Fig. 10. (a), (b) Schematic diagrams of two antiparallel WS_2 grains that across a step edge of $c\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) energy difference between two antiparallel WS_2 grains; (d), (e) schematic diagrams of two antiparallel $\text{WS}_2(\text{MoS}_2)$ grains that across a step edge of $a\text{-Al}_2\text{O}_3$; (f) energy difference between two antiparallel $\text{WS}_2(\text{MoS}_2)$ grains. Steps along different directions all work for breaking of antiparallel alignments^[180].

调控第 2 层薄膜的生长取向, 使其与第 1 层保持一致, 从而实现大面积双层垂直单晶异质结的制备。

总的来说, 研究人员对原子台阶调控 2DSCM 的生长机制理解已经变得越来越深刻. 然而, 原子台阶调控二维材料的生长模型仍需进一步完善, 特别是考虑多种条件下的热力学和动力学共同调节的成核过程; 此外, 多层 2DSCM 的合成 (如厚度, 异质结) 仍处于起步阶段, 其形成机制仍需要进一步地探索与优化。

6 总结与展望

本文对原子台阶调控制备 2DSCM 领域的研究进展进行了梳理和总结, 包括主要的合成方法、生长机制、影响因素以及台阶成核理论, 并对未来的发展方向和面临的挑战进行了预测. 原子台阶通过多种机制影响生长: 台阶边缘势垒影响原子吸附、扩散和结合, 而台阶边缘形成的扭结充当了优先的成核位点; 此外, 台阶相互作用、表面宽度和流动性影响二维材料的表面结构, 而台阶的高度、

密度和梯度会动态地影响生长的动力学过程; 控制晶畴成核时间与衬底表面台阶形成时间可以调控二维材料的成核位置. 目前, 基于台阶调控的研究思路已成功实现了非中心对称二维单晶 TMDs 的通用制备. 未来预期利用台阶辅助的大规模生产方法, 将有望推进电子、光电和储能的高效发展, 实现高质量 2DSCM 的工业化应用. 此外, 通过利用台阶来操纵生长条件和设计策略, 可以合成具有独特结构的材料, 构建大面积定制型的叠层垂直异质结构, 为全二维电子器件在多领域中的应用奠定基础。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D E, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [3] Huang H, Zha J, Li S, Tan C 2022 *Chinese Chem. Lett.* **33** 163
- [4] Zhang J, Tan B, Zhang X, Gao F, Hu Y, Wang L, Duan X, Yang Z, Hu P 2021 *Adv. Mater.* **33** 2000769

- [5] Caldwell J D, Aharonovich I, Cassabois G, Edgar J H, Gil B, Basov D N 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 552
- [6] Miró P, Ghorbani-Asl M, Heine T 2014 *Angew. Chem. Int. Edit.* **53** 3015
- [7] Pi L, Li L, Liu K, Zhang Q, Li H, Zhai T 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1904932
- [8] Si J, Yu J, Shen Y, Zeng M, Fu L 2021 *Small Struct.* **2** 2000101
- [9] Lin Z, Wang C, Chai Y 2020 *Small* **16** 2003319
- [10] Mannix A J, Zhang Z, Guisinger N P, Yakobson B I, Hersam M C 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 444
- [11] Tan C, Cao X, Wu X J, He Q, Yang J, Zhang X, Chen J, Zhao W, Han S, Nam G H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [12] Koman V B, Liu P, Kozawa D, Liu A T, Cottrill A L, Son Y, Lebron J A, Strano M S 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 819
- [13] Zhao C, Tan C, Lien D-H, Song X, Amani M, Hettick M, Nyein H Y Y, Yuan Z, Li L, Scott M C, Javey A 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 53
- [14] Zhu W, Low T, Wang H, Ye P, Duan X 2019 *2D Mater.* **6** 032004
- [15] Conti S, Pimpolari L, Calabrese G, Worsley R, Majee S, Polyushkin D K, Paur M, Pace S, Keum D H, Fabbri F, Iannaccone G, Macucci M, Coletti C, Mueller T, Casiraghi C, Fiori G 2020 *Nat. Commun.* **11** 3566
- [16] Li T, Guo W, Ma L, Li W, Yu Z, Han Z, Gao S, Liu L, Fan D, Wang Z, Yang Y, Lin W, Luo Z, Chen X, Dai N, Tu X, Pan D, Yao Y, Wang P, Nie Y, Wang J, Shi Y, Wang X 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 1201
- [17] Kim K S, Lee D, Chang C S, Seo S, Hu Y, Cha S, Kim H, Shin J, Lee J H, Lee S 2023 *Nature* **614** 88
- [18] Wang J, Huang C, You Y, Guo Q, Xue G, Hong H, Jiao Q, Yu D, Du L, Zhao Y, Liu K 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 3797
- [19] Akinwande D, Huyghebaert C, Wang C H, Serna M I, Goossens S, Li L J, Wong H S P, Koppens F H 2019 *Nature* **573** 507
- [20] Kim K, Choi J Y, Kim T, Cho S H, Chung H J 2011 *Nature* **479** 338
- [21] Wang M, Huang M, Luo D, Li Y, Choe M, Seong W K, Kim M, Jin S, Wang M, Chatterjee S 2021 *Nature* **596** 519
- [22] Chen Z, Xie C, Wang W, Zhao J, Liu B, Shan J, Wang X, Hong M, Lin L, Huang L 2021 *Sci. Adv.* **7** eabk0115
- [23] Shi Z, Wang X, Li Q, Yang P, Lu G, Jiang R, Wang H, Zhang C, Cong C, Liu Z, Wu T, Wang H, Yu Q, Xie X 2020 *Nat. Commun.* **11** 849
- [24] Chen J, Wen Y, Guo Y, Wu B, Huang L, Xue Y, Geng D, Wang D, Yu G, Liu Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17548
- [25] Wang H, Xue X, Jiang Q, Wang Y, Geng D, Cai L, Wang L, Xu Z, Yu G 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 11004
- [26] Yazyev O V, Louie S G 2010 *Nat. Mater.* **9** 806
- [27] Hao Y, Bharathi M S, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramanarayan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y W, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2013 *Science* **342** 720
- [28] Banszerus L, Schmitz M, Engels S, Dauber J, Oellers M, Haupt F, Watanabe K, Taniguchi T, Beschoten B, Stampfer C 2015 *Sci. Adv.* **1** e1500222
- [29] Cheng Z, Cao R, Wei K, Yao Y, Liu X, Kang J, Dong J, Shi Z, Zhang H, Zhang X 2021 *Adv. Sci.* **8** 2003834
- [30] Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Photonics* **10** 216
- [31] Lv L, Zhuge F, Xie F, Xiong X, Zhang Q, Zhang N, Huang Y, Zhai T 2019 *Nat. Commun.* **10** 3331
- [32] Li J, Ding Y, Zhang D W, Zhou P 2019 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **35** 1058
- [33] Yin J, Tan Z, Hong H, Wu J, Yuan H, Liu Y, Chen C, Tan C, Yao F, Li T, Chen Y, Liu Z, Liu K, Peng H 2018 *Nat. Commun.* **9** 3311
- [34] Zhou X, Cheng J, Zhou Y, Cao T, Hong H, Liao Z, Wu S, Peng H, Liu K, Yu D 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7994
- [35] Zuo Y, Yu W, Liu C, Cheng X, Qiao R, Liang J, Zhou X, Wang J, Wu M, Zhao Y, Gao P, Wu S, Sun Z, Liu K, Bai X, Liu Z 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 987
- [36] Chen K, Zhou X, Cheng X, Qiao R, Cheng Y, Liu C, Xie Y, Yu W, Yao F, Sun Z, Wang F, Liu K, Liu Z 2019 *Nat. Photonics* **13** 754
- [37] Hong H, Wu C, Zhao Z, Zuo Y, Wang J, Liu C, Zhang J, Wang F, Feng J, Shen H, Yin J, Wu Y, Zhao Y, Liu K, Gao P, Meng S, Wu S, Sun Z, Liu K, Xiong J 2021 *Nat. Photonics* **15** 510
- [38] Flöry N, Ma P, Salamin Y, Emboras A, Taniguchi T, Watanabe K, Leuthold J, Novotny L 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 118
- [39] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [40] El-Kady M F, Shao Y, Kaner R B 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16033
- [41] Xia J, Chen F, Li J, Tao N 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 505
- [42] Li H, Tsai C, Koh A L, Cai L, Contryman A W, Fragapane A H, Zhao J, Han H S, Manoharan H C, Abild-Pedersen F 2016 *Nat. Mater.* **15** 48
- [43] Qin B, Wang D, Hong T, Wang Y, Liu D, Wang Z, Gao X, Ge Z H, Zhao L D 2023 *Nat. Commun.* **14** 1366
- [44] Kotakoski J, Meyer J C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195447
- [45] Lee M, Renshof J R, van Zeggeren K J, Houmes M J, Lesne E, Šiskins M, van Thiel T C, Guis R H, van Blankenstein M R, Verbiest G J 2022 *Adv. Mater.* **34** 2204630
- [46] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 119
- [47] Ye F, Lee J, Feng P X L 2018 *Nano Lett.* **18** 1678
- [48] Mehmood A, Mubarak N, Khalid M, Walvekar R, Abdullah E, Siddiqui M, Baloch H A, Nizamuddin S, Mazari S 2020 *J. Environ. Chem. Eng.* **8** 103743
- [49] Jiang H, Zheng L, Liu Z, Wang X 2020 *InfoMat* **2** 1077
- [50] Liang J, Wang J, Zhang Z, Su Y, Guo Y, Qiao R, Song P, Gao P, Zhao Y, Jiao Q, Wu S, Sun Z, Yu D, Liu K 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808160
- [51] Liu T, Cui Z, Li X, Cui H, Liu Y 2020 *ACS Omega* **6** 988
- [52] Jiang F, Zhao W S, Zhang J 2020 *Microelectron. Eng.* **225** 111279
- [53] Xu X Z, Zhang X W, Wang R, Zeng F K, Zhou T 2021 *J. South China Normal Univ. (Natural Science Edition)* **53** 1 (in Chinese) [徐小志, 张晓闻, 王然, 曾凡凯, 周涛 2021 华南师范大学学报(自然科学版) **53** 1]
- [54] Xu X, Liu K 2022 *Sci. Bull.* **67** 1410
- [55] Liu C, Wang L, Qi J, Liu K 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000046
- [56] Liu T Y, Liu C, Liu K H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 108103 (in Chinese) [刘天瑶, 刘灿, 刘开辉 2022 物理学报 **71** 108103]
- [57] Zhang Z, Forti S, Meng W, Pezzini S, Hu Z, Coletti C, Wang X, Liu K 2023 *2D Mater.* **10** 032001
- [58] Yan Z, Lin J, Peng Z, Sun Z, Zhu Y, Li L, Xiang C, Samuel E L, Kittrell C, Tour J M 2012 *ACS Nano* **6** 9110
- [59] Luo Z, Lu Y, Singer D W, Berck M E, Somers L A, Goldsmith B R, Johnson A C 2011 *Chem. Mater.* **23** 1441

- [60] Han G H, Gunes F, Bae J J, Kim E S, Chae S J, Shin H J, Choi J Y, Pribat D, Lee Y H 2011 *Nano Lett.* **11** 4144
- [61] Wu T, Zhang X, Yuan Q, Xue J, Lu G, Liu Z, Wang H, Wang H, Ding F, Yu Q, Xie X, Jiang M 2016 *Nat. Mater.* **15** 43
- [62] Safron N S, Kim M, Gopalan P, Arnold M S 2012 *Adv. Mater.* **24** 1041
- [63] Kim H, Mattevi C, Calvo M R, Oberg J C, Artiglia L, Agnoli S, Hirjibehedin C F, Chhowalla M, Saiz E 2012 *ACS Nano* **6** 3614
- [64] Liu C, Xu X, Qiu L, Wu M, Qiao R, Wang L, Wang J, Niu J, Liang J, Zhou X, Zhang Z, Peng M, Gao P, Wang W, Bai X, Ma D, Jiang Y, Wu X, Yu D, Wang E, Xiong J, Ding F, Liu K 2019 *Nat. Chem.* **11** 730
- [65] Xu X, Zhang Z, Qiu L, Zhuang J, Zhang L, Wang H, Liao C, Song H, Qiao R, Gao P, Hu Z, Liao L, Yu D, Wang E, Ding F, Peng H, Liu K 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 930
- [66] Xu X, Qiao R, Liang Z, Zhang Z, Wang R, Zeng F, Cui G, Zhang X, Zou D, Guo Y, Liu C, Fu Y, Zhou X, Wu M, Wang Z J, Zhao Y, Wang E, Tang Z, Yu D, Liu K 2022 *Nano Res.* **15** 919
- [67] Geng D, Wu B, Guo Y, Huang L, Xue Y, Chen J, Yu G, Jiang L, Hu W, Liu Y 2012 *P. Natl. A. Sci.* **109** 7992
- [68] Zang X, Zhou Q, Chang J, Teh K S, Wei M, Zettl A, Lin L 2017 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1600783
- [69] Zhou H, Yu W J, Liu L, Cheng R, Chen Y, Huang X, Liu Y, Wang Y, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2096
- [70] Vlassionk I V, Stehle Y, Pudasaini P R, Unocic R R, Rack P D, Baddorf A P, Ivanov I N, Lavrik N V, List F, Gupta N, Bets K V, Yakobson B I, Smirnov S N 2018 *Nat. Mater.* **17** 318
- [71] Chung J W, Dai Z R, Ohuchi F S 1998 *J. Cryst. Growth* **186** 137
- [72] Cun H, Macha M, Kim H, Liu K, Zhao Y, LaGrange T, Kis A, Radenovic A 2019 *Nano Res.* **12** 2646
- [73] Ishihara S, Hibino Y, Sawamoto N, Machida H, Wakabayashi H, Ogura A 2018 *MRS Adv.* **3** 379
- [74] Eichfeld S M, Hossain L, Lin Y C, Piasecki A F, Kupp B, Birdwell A G, Burke R A, Lu N, Peng X, Li J, Azcatl A, McDonnell S, Wallace R M, Kim M J, Mayer T S, Redwing J M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 2080
- [75] Song X, Gao J, Nie Y, Gao T, Sun J, Ma D, Li Q, Chen Y, Jin C, Bachmatiuk A, Rittmelli M H, Ding F, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nano Res.* **8** 3164
- [76] Zhang Z, Yang X, Liu K, Wang R 2022 *Adv. Sci.* **9** 2105201
- [77] Young E P, Park J, Bai T, Choi C, DeBlock R H, Lange M, Poust S, Tice J, Cheung C, Dunn B S 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 4737
- [78] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, Grazianetti C, Fanciulli M, Dubey M, Molle A, Akinwande D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 227
- [79] Kang K, Xie S, Huang L, Han Y, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 *Nature* **520** 656
- [80] Shi J, Chen X, Zhao L, Gong Y, Hong M, Huan Y, Zhang Z, Yang P, Li Y, Zhang Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804616
- [81] Jiao L, Jie W, Yang Z, Wang Y, Chen Z, Zhang X, Tang W, Wu Z, Hao J 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 2522
- [82] Seo S, Choi H, Kim S Y, Lee J, Kim K, Yoon S, Lee B H, Lee S 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800524
- [83] Keller B D, Bertuch A, Provine J, Sundaram G, Ferralis N, Grossman J C 2017 *Chem. Mater.* **29** 2024
- [84] Zhou W, Zou X, Najmaei S, Liu Z, Shi Y, Kong J, Lou J, Ajayan P M, Yakobson B I, Idrobo J C 2013 *Nano letters* **13** 2615
- [85] Shu H, Tao X M, Ding F 2015 *Nanoscale* **7** 1627
- [86] Metin O, Mazumder V, Ozkar S, Sun S 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 1468
- [87] Liu S, Van Duin A C, Van Duin D M, Liu B, Edgar J H 2017 *ACS Nano* **11** 3585
- [88] Liu S, Comer J, Van Duin A C, Van Duin D M, Liu B, Edgar J H 2019 *Nanoscale* **11** 5607
- [89] Zhang X, Xu Z, Hui L, Xin J, Ding F 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2822
- [90] Dong J, Zhang L, Dai X, Ding F 2020 *Nat. Commun.* **11** 5862
- [91] Wang Z J, Dong J, Li L, Dong G, Cui Y, Yang Y, Wei W, Blume R, Li Q, Wang L, Xu X, Liu K, Barroo C, Frenken J W M, Fu Q, Bao X, Schlögl R, Ding F, Willinger M G 2020 *ACS Nano* **14** 1902
- [92] Dong J, Geng D, Liu F, Ding F 2019 *Angew. Chem. Int. Edit.* **58** 7723
- [93] Zuo Y, Liu C, Ding L, Qiao R, Tian J, Liu C, Wang Q, Xue G, You Y, Guo Q, Wang J, Fu Y, Liu K, Zhou X, Hong H, Wu M, Lu X, Yang R, Zhang G, Yu D, Wang E, Bai X, Ding F, Liu K 2022 *Nat. Commun.* **13** 1007
- [94] Zhao R, Zhao X, Liu Z, Ding F, Liu Z 2017 *Nanoscale* **9** 3561
- [95] Pan Y, Zhang H, Shi D, Sun J, Du S, Liu F, Gao H j 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777
- [96] Hu B, Ago H, Ito Y, Kawahara K, Tsuji M, Magome E, Sumitani K, Mizuta N, Ikeda K I, Mizuno S 2012 *Carbon* **50** 57
- [97] Zhang X, Wu T, Jiang Q, Wang H, Zhu H, Chen Z, Jiang R, Niu T, Li Z, Zhang Y 2019 *Small* **15** 1805395
- [98] Braeuninger-Weimer P, Brennan B, Pollard A J, Hofmann S 2016 *Chem. Mater.* **28** 8905
- [99] Wang Z J, Liang Z, Kong X, Zhang X, Qiao R, Wang J, Zhang S, Zhang Z, Xue C, Cui G, Zhang Z, Zou D, Liu Z, Li Q, Wei W, Zhou X, Tang Z, Yu D, Wang E, Liu K, Ding F, Xu X 2022 *Nano Lett.* **22** 4661
- [100] Zhang Z, Xu X, Qiu L, Wang S, Wu T, Ding F, Peng H, Liu K 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700087
- [101] Zhan Y, Liu Z, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J 2012 *Small* **8** 966
- [102] Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L 2007 *Nano Lett.* **7** 238
- [103] Xu X, Lin C, Fu R, Wang S, Pan R, Chen G, Shen Q, Liu C, Guo X, Wang Y, Zhao R, Liu K, Luo Z, Hu Z, Li H 2016 *AIP Adv.* **6** 025026
- [104] Liu L, Li T, Ma L, Li W, Gao S, Sun W, Dong R, Zou X, Fan D, Shao L, Gu C, Dai N, Yu Z, Chen X, Tu X, Nie Y, Wang P, Wang J, Shi Y, Wang X 2022 *Nature* **605** 69
- [105] Chen L, Liu B, Ge M, Ma Y, Abbas A N, Zhou C 2015 *ACS Nano* **9** 8368
- [106] Deshpande S, Heo J, Das A, Bhattacharya P 2013 *Nat. Commun.* **4** 1675
- [107] Kim I H, Park H S, Park Y J, Kim T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1634
- [108] Wang R, Koch N, Martin J, Sadofev S 2023 *Phys. Status. Solidi-R* **17** 2200476
- [109] Zhang Z, Ding M, Cheng T, Qiao R, Zhao M, Luo M, Wang E, Sun Y, Zhang S, Li X, Zhang Z, Mao H, Liu F, Fu Y, Liu K, Zou D, Liu C, Wu M, Fan C, Zhu Q, Wang X, Gao P, Li Q, Liu K, Zhang Y, Bai X, Yu D, Ding F, Wang E, Liu K 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 1258
- [110] Lin Y C, Komsa H P, Yeh C H, Bjorkman T, Liang Z Y, Ho

- C H, Huang Y S, Chiu P W, Krashenninnikov A V, Suenaga K 2015 *ACS Nano* **9** 11249
- [111] Jiang S, Hong M, Wei W, Zhao L, Zhang N, Zhang Z, Yang P, Gao N, Zhou X, Xie C 2018 *Commun. Chem.* **1** 17
- [112] Wu K, Chen B, Yang S, Wang G, Kong W, Cai H, Aoki T, Soignard E, Marie X, Yano A 2016 *Nano Lett.* **16** 5888
- [113] Meng J, Zhang X, Wang Y, Yin Z, Liu H, Xia J, Wang H, You J, Jin P, Wang D 2017 *Small* **13** 1604179
- [114] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X, Fisher B L, Santiago U, Guest J R 2015 *Science* **350** 1513
- [115] Wang X, He J, Zhou B, Zhang Y, Wu J, Hu R, Liu L, Song J, Qu J 2018 *Angew. Chem. Ger. Edit* **130** 8804
- [116] Yuhara J, Shimazu H, Ito K, Ohta A, Araidai M, Kurosawa M, Nakatake M, Le Lay G 2018 *ACS Nano* **12** 11632
- [117] Yuhara J, He B, Matsunami N, Nakatake M, Le Lay G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901017
- [118] Zhou J, Chen J, Chen M, Wang J, Liu X, Wei B, Wang Z, Li J, Gu L, Zhang Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807874
- [119] Gao J, Yip J, Zhao J, Yakobson B I, Ding F 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5009
- [120] Yuan Q, Yakobson B I, Ding F 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3093
- [121] Li X, Dong J, Idrobo J C, Puzos A A, Rouleau C M, Gehegan D B, Ding F, Xiao K 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 482
- [122] Li J, Li Y, Yin J, Ren X, Liu X, Jin C, Guo W 2016 *Small* **12** 3645
- [123] Wang S, Dearle A E, Maruyama M, Ogawa Y, Okada S, Hibino H, Taniyasu Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900880
- [124] Li P, Wei W, Zhang M, Mei Y, Chu P K, Xie X, Yuan Q, Di Z 2020 *Nano Today* **34** 100908
- [125] Nie S, Wofford J M, Bartelt N C, Dubon O D, McCarty K F 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155425
- [126] Griep M H, Sandoz-Rosado E, Tumlin T M, Wetzel E 2016 *Nano Lett.* **16** 1657
- [127] Dai J, Wang D, Zhang M, Niu T, Li A, Ye M, Qiao S, Ding G, Xie X, Wang Y 2016 *Nano Lett.* **16** 3160
- [128] Driver S, Toomes R, Woodruff D 2016 *Surf. Sci.* **646** 114
- [129] Bets K V, Gupta N, Yakobson B I 2019 *Nano Lett.* **19** 2027
- [130] Chen T A, Chuu C P, Tseng C C, Wen C K, Wong H S P, Pan S, Li R, Chao T A, Chueh W C, Zhang Y 2020 *Nature* **579** 219
- [131] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [132] Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [133] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [134] 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
- [135] Xu X, Zhang Z, Dong J, Yi D, Niu J, Wu M, Lin L, Yin R, Li M, Zhou J, Wang S, Sun J, Duan X, Gao P, Jiang Y, Wu X, Peng H, Ruoff R S, Liu Z, Yu D, Wang E, Ding F, Liu K 2017 *Sci. Bull.* **62** 1074
- [136] Hou Y, Wang B, Zhan L, Qing F, Wang X, Niu X, Li X 2020 *Mater. Today* **36** 10
- [137] Yu Q, Jauregui L A, Wu W, Colby R, Tian J, Su Z, Cao H, Liu Z, Pandey D, Wei D, Chung T F, Peng P, Guisinger N P, Stach E A, Bao J, Pei S S, Chen Y P 2011 *Nat. Mater.* **10** 443
- [138] Wu M, Zhang Z, Xu X, Zhang Z, Duan Y, Dong J, Qiao R, You S, Wang L, Qi J, Zou D, Shang N, Yang Y, Li H, Zhu L, Sun J, Yu H, Gao P, Bai X, Jiang Y, Wang Z J, Ding F, Yu D, Wang E, Liu K 2020 *Nature* **581** 406
- [139] Li Y, Sun L, Chang Z, Liu H, Wang Y, Liang Y, Chen B, Ding Q, Zhao Z, Wang R, Wei Y, Peng H, Lin L, Liu Z 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002034
- [140] Li L, Ma T, Yu W, Zhu M, Li J, Chen Z, Li H, Zhao M, Teng J, Tian B, Su C, Loh K P 2021 *2D Mater.* **8** 035019
- [141] Wan Y, Fu J H, Chuu C P, Tung V, Shi Y, Li L J 2022 *Chem. Soc. Rev.* **51** 803
- [142] Lee J H, Lee E K, Joo W J, Jang Y, Kim B S, Lim J Y, Choi S H, Ahn S J, Ahn J R, Park M H, Yang C W, Choi B L, Hwang S W, Whang D 2014 *Science* **344** 286
- [143] Zhang Z, Penev E S, Yakobson B I 2016 *Nat. Chem.* **8** 525
- [144] Sun X, Liu X, Yin J, Yu J, Li Y, Hang Y, Zhou X, Yu M, Li J, Tai G, Guo W 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1603300
- [145] Liu Y, Penev E S, Yakobson B I 2013 *Angew. Chem. Int. Edit.* **52** 3156
- [146] Feng B, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K 2016 *Nat. Chem.* **8** 563
- [147] Kiraly B, Liu X, Wang L, Zhang Z, Mannix A J, Fisher B L, Yakobson B I, Hersam M C, Guisinger N P 2019 *ACS Nano* **13** 3816
- [148] Liu H, Gao J, Zhao J 2013 *Sci. Rep. -UK* **3** 3238
- [149] Li W, Kong L, Chen C, Gou J, Sheng S, Zhang W, Li H, Chen L, Cheng P, Wu K 2018 *Sci. Bull.* **63** 282
- [150] Zhong Q, Kong L, Gou J, Li W, Sheng S, Yang S, Cheng P, Li H, Wu K, Chen L 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 021001
- [151] Wu R, Drozdov I K, Eltinge S, Zahl P, Ismail-Beigi S, Božović I, Gozar A 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 44
- [152] Wu R, Eltinge S, Drozdov I K, Gozar A, Zahl P, Sadowski J T, Ismail-Beigi S, Božović I 2022 *Nat. Chem.* **14** 377
- [153] Yang W, Berthou S, Lu X, Wilmart Q, Denis A, Rosticher M, Taniguchi T, Watanabe K, Fève G, Berroir J M, Zhang G, Voisin C, Baudin E, Plaças B 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 47
- [154] Yankowitz M, Ma Q, Jarillo-Herrero P, LeRoy B J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 112
- [155] Hu S, Lozada-Hidalgo M, Wang F, Mishchenko A, Schedin F, Nair R R, Hill E, Boukhvalov D, Katsnelson M, Dryfe R A 2014 *Nature* **516** 227
- [156] Wang L, Meric I, Huang P, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L, Muller D 2013 *Science* **342** 614
- [157] Lu G, Wu T, Yuan Q, Wang H, Wang H, Ding F, Xie X, Jiang M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6160
- [158] Liu L, Park J, Siegel D A, McCarty K F, Clark K W, Deng W, Basile L, Idrobo J C, Li A-P, Gu G 2014 *Science* **343** 163
- [159] Wang L, Xu X, Zhang L, Qiao R, Wu M, Wang Z, Zhang S, Liang J, Zhang Z, Zhang Z, Chen W, Xie X, Zong J, Shan Y, Guo Y, Willinger M, Wu H, Li Q, Wang W, Gao P, Wu S, Zhang Y, Jiang Y, Yu D, Wang E, Bai X, Wang Z J, Ding F, Liu K 2019 *Nature* **570** 91
- [160] Ma K Y, Zhang L, Jin S, Wang Y, Yoon S I, Hwang H, Oh J, Jeong D S, Wang M, Chatterjee S, Kim G, Jang A R, Yang J, Ryu S, Jeong H Y, Ruoff R S, Chhowalla M, Ding F, Shin H S 2022 *Nature* **606** 88
- [161] Liu Z, Gong Y, Zhou W, Ma L, Yu J, Idrobo J C, Jung J, MacDonald A H, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M 2013 *Nat. Commun.* **4** 2541
- [162] Caneva S, Weatherup R S, Bayer B C, Blume R, Cabrero-Vilatelá A, Braeuninger-Weimer P, Martin M-B, Wang R,

- Baecht C, Schloegl R, Meyer J C, Hofmann S 2016 *Nano Lett.* **16** 1250
- [163] Liu D, Chen X, Yan Y, Zhang Z, Jin Z, Yi K, Zhang C, Zheng Y, Wang Y, Yang J, Xu X, Chen J, Lu Y, Wei D, Wee A T S, Wei D 2019 *Nat. Commun.* **10** 1188
- [164] Jang A R, Hong S, Hyun C, Yoon S I, Kim G, Jeong H Y, Shin T J, Park S O, Wong K, Kwak S K, Park N, Yu K, Choi E, Mishchenko A, Withers F, Novoselov K S, Lim H, Shin H S 2016 *Nano Lett.* **16** 3360
- [165] Biswas A, Ruan Q, Lee F, Li C, Iyengar S A, Puthirath A B, Zhang X, Kannan H, Gray T, Birdwell A G, Neupane M R, Shah P B, Ruzmetov D A, Ivanov T G, Vajtai R, Tripathi M, Dalton A, Yakobson B I, Ajayan P M 2023 *Appl. Mater. Today* **30** 101734
- [166] Lee Y H, Yu L, Wang H, Fang W, Ling X, Shi Y, Lin C T, Huang J K, Chang M T, Chang C S 2013 *Nano Lett.* **13** 1852
- [167] Zhang Y, Zhang Y, Ji Q, Ju J, Yuan H, Shi J, Gao T, Ma D, Liu M, Chen Y 2013 *ACS Nano* **7** 8963
- [168] Van Der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y, Lee G H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D A, Hone J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 554
- [169] Najmaei S, Liu Z, Zhou W, Zou X, Shi G, Lei S, Yakobson B I, Idrobo J-C, Ajayan P M, Lou J 2013 *Nat. Mater.* **12** 754
- [170] Yang P, Zhang S, Pan S, Tang B, Liang Y, Zhao X, Zhang Z, Shi J, Huan Y, Shi Y, Pennycook S J, Ren Z, Zhang G, Chen Q, Zou X, Liu Z, Zhang Y 2020 *ACS Nano* **14** 5036
- [171] Hu J, Quan W, Yang P, Cui F, Liu F, Zhu L, Pan S, Huan Y, Zhou F, Fu J, Zhang G, Gao P, Zhang Y 2023 *ACS Nano* **17** 312
- [172] Yang P, Wang D, Zhao X, Quan W, Jiang Q, Li X, Tang B, Hu J, Zhu L, Pan S, Shi Y, Huan Y, Cui F, Qiao S, Chen Q, Liu Z, Zou X, Zhang Y 2022 *Nat. Commun.* **13** 3238
- [173] Aljarb A, Fu J H, Hsu C C, Chuu C P, Wan Y, Hakami M, Naphade D R, Yengel E, Lee C J, Brems S, Chen T A, Li M Y, Bae S H, Hsu W T, Cao Z, Albaridy R, Lopatin S, Chang W H, Anthopoulos T D, Kim J, Li L J, Tung V 2020 *Nat. Mater.* **19** 1300
- [174] Aljarb A, Cao Z, Tang H L, Huang J K, Li M, Hu W, Cavallo L, Li L J 2017 *ACS Nano* **11** 9215
- [175] Wang J, Xu X, Cheng T, Gu L, Qiao R, Liang Z, Ding D, Hong H, Zheng P, Zhang Z, Zhang Z, Zhang S, Cui G, Chang C, Huang C, Qi J, Liang J, Liu C, Zuo Y, Xue G, Fang X, Tian J, Wu M, Guo Y, Yao Z, Jiao Q, Liu L, Gao P, Li Q, Yang R, Zhang G, Tang Z, Yu D, Wang E, Lu J, Zhao Y, Wu S, Ding F, Liu K 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 33
- [176] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 246
- [177] Duncenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, Lazić P, Gibertini M, Marzari N, Sanchez O L, Kung Y C, Krasnozhan D, Chen M W, Bertolazzi S, Gillet P, Fontcuberta i Morral A, Radenovic A, Kis A 2015 *ACS Nano* **9** 4611
- [178] Li N, Wang Q, Shen C, Wei Z, Yu H, Zhao J, Lu X, Wang G, He C, Xie L, Zhu J, Du L, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Nat. Electron.* **3** 711
- [179] Wang Q, Li N, Tang J, Zhu J, Zhang Q, Jia Q, Lu Y, Wei Z, Yu H, Zhao Y, Guo Y, Gu L, Sun G, Yang W, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Nano Lett.* **20** 7193
- [180] Yin J, Liu X, Lu W, Li J, Cao Y, Li Y, Xu Y, Li X, Zhou J, Jin C, Guo W 2015 *Small* **11** 5375
- [181] Zheng P, Wei W, Liang Z, Qin B, Tian J, Wang J, Qiao R, Ren Y, Chen J, Huang C, Zhou X, Zhang G, Tang Z, Yu D, Ding F, Liu K, Xu X 2023 *Nat. Commun.* **14** 592
- [182] Ma Z, Wang S, Deng Q, Hou Z, Zhou X, Li X, Cui F, Si H, Zhai T, Xu H 2020 *Small* **16** 2000596
- [183] Chubarov M, Choudhury T H, Hickey D R, Bachu S, Zhang T, Sebastian A, Bansal A, Zhu H, Trainor N, Das S, Terrones M, Alem N, Redwing J M 2021 *ACS Nano* **15** 2532
- [184] Choi S H, Kim H J, Song B, Kim Y I, Han G, Nguyen H T T, Ko H, Boandoh S, Choi J H, Oh C S, Cho H J, Jin J W, Won Y S, Lee B H, Yun S J, Shin B G, Jeong H Y, Kim Y M, Han Y K, Lee Y H, Kim S M, Kim K K 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006601
- [185] Li J, Wang S, Jiang Q, Qian H, Hu S, Kang H, Chen C, Zhan X, Yu A, Zhao S, Zhang Y, Chen Z, Sui Y, Qiao S, Yu G, Peng S, Jin Z, Liu X 2021 *Small* **17** 2100743
- [186] Yu H, Liao M, Zhao W, Liu G, Zhou X J, Wei Z, Xu X, Liu K, Hu Z, Deng K, Zhou S, Shi J-A, Gu L, Shen C, Zhang T, Du L, Xie L, Zhu J, Chen W, Yang R, Shi D, Zhang G 2017 *ACS Nano* **11** 12001
- [187] Grønberg S S, Ulstrup S, Bianchi M, Dendzik M, Sanders C E, Lauritsen J V, Hofmann P, Miwa J A 2015 *Langmuir* **31** 9700
- [188] Pan S, Yang P, Zhu L, Hong M, Xie C, Zhou F, Shi Y, Huan Y, Cui F, Zhang Y 2021 *Nanotechnology* **32** 095601
- [189] Tumino F, Grazianetti C, Martella C, Ruggeri M, Russo V, Li Bassi A, Molle A, Casari C S 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 9479
- [190] Tay R Y, Park H J, Ryu G H, Tan D, Tsang S H, Li H, Liu W, Teo E H T, Lee Z, Lifshitz Y, Ruoff R S 2016 *Nanoscale* **8** 2434
- [191] Uchida Y, Iwaizako T, Mizuno S, Tsuji M, Ago H 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 8230
- [192] Taslim A B, Nakajima H, Lin Y C, Uchida Y, Kawahara K, Okazaki T, Suenaga K, Hibino H, Ago H 2019 *Nanoscale* **11** 14668
- [193] Butashin A V, Vlasov V P, Kanevskii V M, Muslimov A E, Fedorov V A 2012 *Crystallogr. Rep.* **57** 824
- [194] Zhang X, Nan H, Xiao S, Wan X, Gu X, Du A, Ni Z, Ostrikov K 2019 *Nat. Commun.* **10** 598
- [195] Li X, Shi X, Marian D, Soriano D, Cusati T, Iannaccone G, Fiori G, Guo Q, Zhao W, Wu Y 2023 *Sci. Adv.* **9** eade5706
- [196] Liu F, Wu W, Bai Y, Chae S H, Li Q, Wang J, Hone J, Zhu X Y 2020 *Science* **367** 903
- [197] Chen C, Lv H, Zhang P, Zhuo Z, Wang Y, Ma C, Li W, Wang X, Feng B, Cheng P 2022 *Nat. Chem.* **14** 25
- [198] Zhang X, Huangfu L, Gu Z, Xiao S, Zhou J, Nan H, Gu X, Ostrikov K 2021 *Small* **17** 2007312

SPECIAL TOPIC — The 90th Anniversary of South China Normal University and Physics Discipline

Growth of two-dimensional single crystal materials controlled by atomic steps^{*}

Chang Chao^{1)2)#} Kou Jin-Zong^{1)2)#†} Xu Xiao-Zhi^{1)2)‡}

1) (*Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials, School of Physics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

2) (*Guangdong-Hong Kong Joint Laboratory of Quantum Matter, Frontier Research Institute for Physics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

(Received 29 May 2023; revised manuscript received 29 June 2023)

Abstract

Since the successful mechanical exfoliation of graphene in 2004, two-dimensional materials have aroused extensive research and fast developed in various fields such as electronics, optoelectronics and energy, owing to their unique structural and physicochemical properties. In terms of synthesis methods, researchers have made further advancements in the atomic step method, building upon traditional techniques such as mechanical exfoliation, liquid-phase exfoliation, vapor-phase deposition, wet chemical synthesis, and nanomaterial self-assembly. These efforts aim to achieve high-quality large-scale two-dimensional single crystal materials. In this article, the representative research on the growth of two-dimensional single crystal materials controlled by atomic steps in recent years is reviewed in detail. To begin with, the research background is briefly introduced, then the main synthesis methods of two-dimensional single crystal materials are discussed and the challenges and reasons for the difficulty in epitaxially preparing non-centrosymmetric materials are analyzed. Subsequently, the growth mechanisms and recent advances in the preparation of two-dimensional single crystal materials assisted by atomic steps are presented. The theoretical basis and universality of atomic step-controlled nucleation in two-dimensional single crystal material are analyzed. Furthermore, the challenges and future directions for achieving large-scale, directionally controllable two-dimensional single crystal materials are predicted. Finally, potential applications of the step method in the future scalable chip device fabrication are systematically discussed.

Keywords: two-dimensional single crystal materials, atomic steps, non-centrosymmetry, epitaxial growth

PACS: 81.15.-z, 68.55.A-, 81.10.-h, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.72.20230887

^{*} Project supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (Grant Nos. 2020B1515020043, 2019A1515110302) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52102043).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: jinzongkou@sncu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xiaozhixu@sncu.edu.cn



原子台阶调控二维单晶材料生长

常超 寇金宗 徐小志

Growth of two-dimensional single crystal materials controlled by atomic steps

Chang Chao Kou Jin-Zong Xu Xiao-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 208101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230887

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230887>

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

表界面调控米级二维单晶原子制造

Atomic-scale manufacture of metre-sized two-dimensional single crystals by interfacial modulation

物理学报. 2022, 71(10): 108103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212399>

超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

二维原子层谷电子学材料和器件

Valleytronic properties and devices based on two-dimensional atomic layer materials

物理学报. 2021, 70(2): 027302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201415>

二维Janus原子晶体的电子性质

Electronic properties of two-dimensional Janus atomic crystal

物理学报. 2021, 70(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201406>

二维材料的转移方法

Methods of transferring two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425>