



二维单晶材料制备中的表面物理思想

邱淑辉^{1,2†}, 林泽芸^{1,2†}, 王金焕^{1,2*}, 徐小志^{1,2*}

1. 广东省高等学校物质结构与相互作用基础研究卓越中心, 广东省量子调控工程与材料重点实验室, 华南师范大学物理学院, 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

*联系人, 徐小志, E-mail: xiaozhixu@scnu.edu.cn; 王金焕, E-mail: jinhuanwang@scnu.edu.cn

†同等贡献

收稿日期: 2024-05-31; 接受日期: 2024-10-30; 网络出版日期: 2025-03-10

国家自然科学基金(编号: 12322406, 52102043)资助项目

摘要 二维材料具备独特的物理性质、极限的物理厚度和丰富的物理现象, 被认为是科技突破的新机遇. 二维材料物理效应走向实际应用需要大尺寸单晶. 然而, 现有的二维单晶材料尺寸普遍较小, 极大地限制了其在芯片级器件领域的应用. 因此, 厘清大尺寸二维单晶材料制备的物理机制, 并发展大尺寸二维单晶材料的通用制备技术是其走向应用的关键. 由于二维材料的原子和电子都分布在表面, 所以其本身是一种表面系统, 可以利用表面物理思想来调控二维单晶材料生长. 本文将从表/界面能调控生长衬底、表面局域元素调控生长速度、表面对称性调控生长取向三个关键点对表面物理思想调控二维大尺寸单晶制备的发展现状进行综述, 并对二维单晶材料在实际器件应用中的发展做出展望.

关键词 二维材料, 单晶, 表面物理, 石墨烯, 氮化硼, 过渡金属硫族化合物

PACS: 61.30.Hn, 61.72.Cc, 61.72.Lk, 61.72.Mm, 68.35.Md

1 引言

近年来, 随着传统硅基芯片制程的持续微缩和集成度的不断提升, 短沟道效应和热效应变得越来越明显, 现有电子器件的运行速度和性能已濒临硅基材料的物理极限^[1]. 因此, 探索和研究新型材料及器件变得尤为关键.

随着石墨烯被发现, 二维材料因其高结晶性与近乎完美的晶格结构、原子级厚度^[2,3]、高机械拉伸强度^[4-9]、优异的电荷传输^[1,9]和自旋极化^[10,11]等物理特

性引起了研究者的广泛关注. 二维材料涵盖导体^[2,12,13](如石墨烯)、半导体^[14-16](如过渡金属硫族化合物(TMDs))、绝缘体^[17](如六方氮化硼(hBN))和磁性材料^[18](如碘化铬)等电子器件的基本构成单元, 还具备超快的响应速度和超高的电子迁移率, 展示出了优异的电学性质^[19-21]. 得益于其原子层厚度和平面结构, 二维材料与现代微纳加工技术高度兼容, 有望带来新一代量子材料的变革性技术应用.

与硅基芯片依赖于晶圆级单晶硅锭的制备相似, 二维材料的规模化高端应用也需要大面积、高质量的

引用格式: 邱淑辉, 林泽芸, 王金焕, 等. 二维单晶材料制备中的表面物理思想. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 266801

Qiu S H, Lin Z Y, Wang J H, et al. Surface physics in the growth of two-dimensional single crystals (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2025, 55: 266801, doi: 10.1360/SSPMA-2024-0203

单晶材料. 单晶材料晶格取向一致, 无晶界缺陷, 因此具有更加优异的性能, 并且可以保证大面积器件的均匀性^[22].

目前, 二维材料的制备技术已取得显著进展, 主要分为自上而下的机械剥离法(ME)^[2,23-25]或化学剥离法^[26,27]以及自下而上的分子束外延法^[28,29]或化学气相沉积法(CVD)^[30,31]. 前者能够得到高质量的材料, 但产量低且高度依赖研究人员的经验; 后者则有助于制备大面积薄膜, 适合电子器件及工业化应用, 但其生长机理复杂, 容易在生长过程中产生缺陷和晶界. 晶界是二维材料中的一种缺陷, 会严重影响材料本征的电输运性能^[32-35]. 因此, 消除晶界缺陷以实现大尺寸二维单晶材料的高质量制备, 是当前亟待解决的关键难题.

二维单晶材料的可控制备主要包括3个关键步骤: (1) 制备单晶衬底; (2) 晶畴在衬底上快速长大; (3) 长大的晶畴取向一致并拼接成单晶薄膜. 然而, 这3个步骤都存在关键的科学问题: 高指数晶面能量较高导致衬底的晶面种类少; 二维材料生长势垒较高导致其生

长速度较慢; 不同取向能量简并导致晶畴无法实现单一取向. 这些科学问题的根源都是系统能量导致的物理问题, 无法通过优化工艺或参数来解决. 由于原子和电子态都分布在表面, 二维材料本身是一种表面系统. 因此, 可以通过表面物理思想实现二维单晶材料的制备. 本综述将总结表面物理思想调控大尺寸二维单晶材料制备的3个关键方向: (1) 表/界面能调控生长单晶衬底; (2) 表面局域元素调控生长速度; (3) 表面对称性调控晶畴单一取向(图1). 围绕二维单晶材料制备中的表面物理思想应用, 本综述从能量角度梳理了生长衬底、生长速度和生长取向所面临的物理问题和发展现状, 期望为大尺寸二维单晶材料的应用提供借鉴.

2 二维单晶材料制备

2.1 表/界面能调控生长单晶衬底

铜箔是生长单层石墨烯最好的衬底^[36]. 但当石墨烯在多晶铜箔上生长时, 铜晶界的存在使得石墨烯转移后产生褶皱和裂纹^[37], 从而使石墨烯质量大大降低,

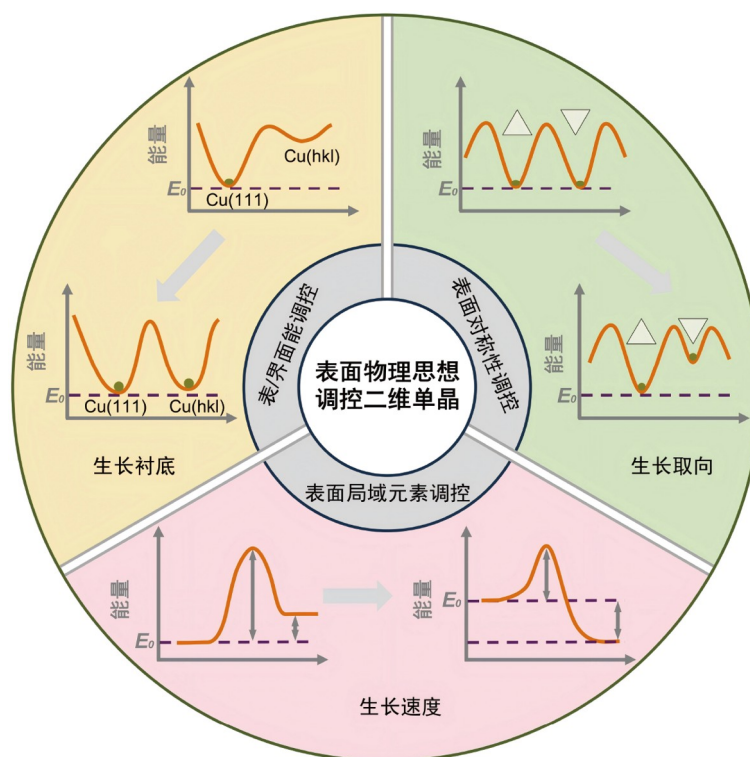


图1 (网络版彩图)表面物理思想调控二维单晶制备示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of two-dimensional single crystals growth tuned by surface physics.

严重限制了其实际应用, 因此需要大尺寸的单晶铜用于石墨烯的高质量制备. 由于铜箔本身晶界驱动力在退火过程中会逐渐减小, 导致单晶铜箔尺寸停留在厘米量级, 从而限制了大尺寸高质量石墨烯的制备. 同时, 现有铜箔多为低指数晶面, 具有丰富表面结构和优异性能的高指数晶面单晶铜箔极难获得, 极大地限制了衬底的多样性, 进而不利于二维材料的发展.

目前制备单晶金属主要包括在单晶衬底上沉积金属再结晶以及多晶金属的直接单晶化^[33]. 2016年, Nguyen等人^[38]利用磁控溅射技术在2 in单晶蓝宝石(0001)衬底上镀铜, 然后退火获得了单晶Cu(111)薄膜. 2017年, Deng等人^[39]在4 in的单晶蓝宝石衬底上利用相似的方法实现了单晶Cu(111)外延层沉积.

而金属的直接单晶化主要通过温度梯度退火^[40]、无接触退火^[41]、籽晶生长^[42]、传统键合铜^[43]等技术实现. 2015年, Nguyen等人^[44]通过重复退火和化学机械抛光制备了厘米级单晶Cu(111). 但是, 由于晶界驱动力会随着退火时间的延长而逐渐减小, 单晶Cu箔的尺寸受到限制. 2017年, Xu等人^[40]针对这一问题, 提出了温度梯度驱动单核晶界持续移动的方法, 成

功实现了工业铜箔米级单晶Cu(111)的制备. 2018年, Jin等人^[41]报道了一种无接触退火技术, 通过悬挂金属铜箔以消除或最小化因界面接触而引起的形变(图2(a)), 从而使表面能最小化, 最终获得面内和面外择优的晶体取向, 成功实现了32 cm×32 cm单晶金属箔的制备. 该研究表明, 无接触退火技术不仅可以规模化生产单晶Cu箔, 也能获得大尺寸单晶Ni, Pt, Co等其他多种金属.

Cu(111)面是众多指数晶面中表面能最低的, 因此, 对多晶Cu箔退火往往得到的是单晶Cu(111)^[40,45]. 高指数晶面能量较高导致成核概率极低, 因此不易获得. 针对这一问题, 2020年, Wu等人^[42]发展了一种全新退火技术, 实现了铜箔再结晶过程中对热力学和动力学的控制. 与传统退火工艺不同, 预氧化过程可以使铜箔表面形成一层氧化物, 铜与铜氧化物界面的形成使得传统的“表面能最低原理”不再是晶面形成的主要驱动力, 从而大幅提高了高指数晶面“核”的形成概率(图2(b)). 特定的还原性气氛退火过程通过将动力学晶界消除, 可实现该高指数晶面“核”的异常长大, 从而制备出A4纸尺寸的高指数晶面单晶. 晶面种类多达30余

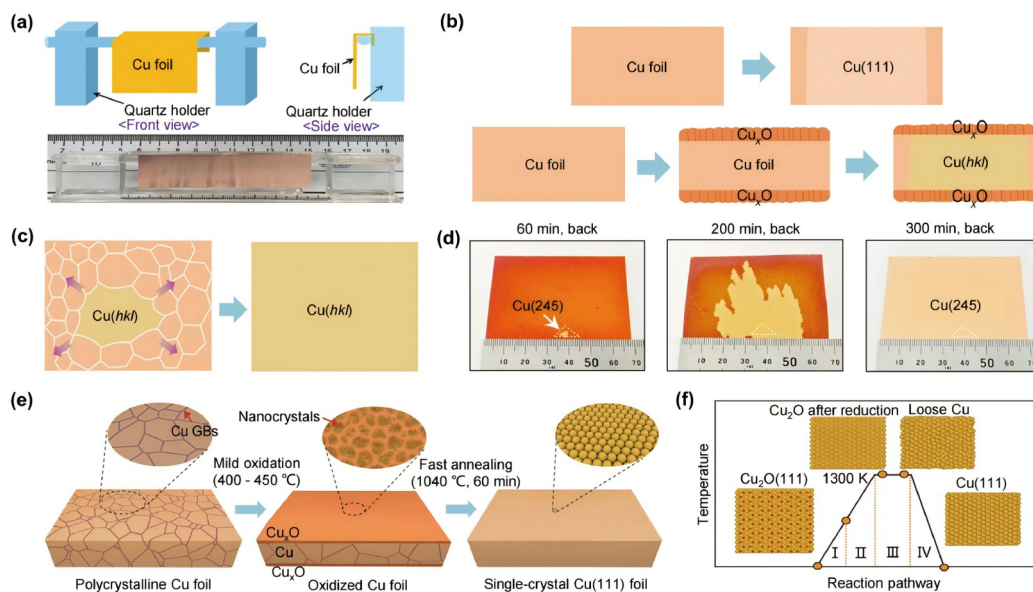


图2 (网络版彩图)大尺寸单晶衬底的制备. (a) 无接触制备单晶铜示意图及实物图^[41]; (b) 高指数晶面单晶铜箔制备原理示意图^[42]; (c) 铜箔籽晶异常长大示意图^[42]; (d) 籽晶诱导退火60, 200和300 min后的Cu箔表面^[42]; (e) 使用氧化-温度触发策略制备大面积单晶Cu(111)示意图^[46]; (f) 多晶Cu₂O向单晶Cu(111)转变的分子动力学模拟示意图^[46]

Figure 2 (Color online) Preparation of large-sized single-crystal substrate. (a) Schematic diagram of contact-free annealing of Cu [41]; (b) schematic diagram of producing high-index single-crystal Cu [42]; (c) abnormal growth of single-crystal Cu [42]; (d) seeded-growth of Cu after 60, 200 and 300 min annealing [42]; (e) schematic diagram of preparing single-crystal Cu(111) foils using an oxidation-temperature trigger strategy [46]; (f) schematic diagram of molecular dynamics simulation of transition from polycrystalline Cu₂O to single-crystal Cu(111) [46].

种(图2(c)). 同时, 利用制备得到的单晶铜箔作为“籽晶”, 可诱导多晶铜箔转化为与“籽晶”具有相同晶向的单晶, 从而实现特定晶面的大尺寸单晶铜箔和单晶铜锭的定向“复制”制造(图2(d)).

此外, 研究发现在多晶Cu箔退火过程中引入氧气对大尺寸单晶Cu箔的制备也至关重要^[30]. 2023年, Chen等人^[46]提出了一种氧化-温度触发策略, 利用低成本的商业多晶Cu箔在60 min内实现了面积达320 cm²的单晶Cu(111)的快速制备. 首先对Cu箔进行温和氧化, 使Cu表面形成亚微米厚的氧化层, 之后利用氢气快速还原Cu₂O为Cu (图2(e)). Cu原子在高温下发生快速迁移和重排, 形成表面能最低的单晶Cu(111) (图2(f)). 同年, Zhu等人^[33]使用磁控溅射在单晶蓝宝石衬底上沉积500 nm厚的多晶铜膜, 利用温度梯度驱动整个Cu箔上的晶粒异常生长, 并通过面外晶界的迁移促进面内孪晶界的消除, 最终获得结晶度约为95%的4 in Cu(111)晶圆.

综上, 表面能的调控可以促进Cu(111)单晶制备, 而氧化导致的表界面层, 则将高指数晶面较高的表面能调控为能量接近的界面能, 从而大大提高了高指数晶面的成核概率(图1). 大面积单晶Cu的成功制备为高质量石墨烯等二维材料的制备奠定了基础, 促进了二维材料的发展.

2.2 表面局域元素调控生长速度

2016年以前, 石墨烯单晶生长速度普遍较慢, 小于0.3 $\mu\text{m/s}$, 这限制了其在电子及光电领域的大规模应用. 实现二维单晶超快生长的关键问题是如何降低其生长动力学势垒以提高反应速率或减小热力学自由能以增加反应趋势.

2013年, Hao等人^[30]提出富氧铜里的氧元素能够钝化铜表面活性位点、降低石墨烯成核密度. 但是, 管式炉内的氢气会和氧反应, 导致氧元素的供应无法连续. 2016年, Xu等人^[47]通过将铜箔放置在氧化物衬底上, 利用连续供氧辅助降低生长动力学势垒, 显著提高了碳浓度, 实现了单晶石墨烯的快速生长(图3(a)). 在5 s内单晶石墨烯的横向尺寸高达0.3 mm, 生长速度达到60 $\mu\text{m/s}$ (图3(b)). 单晶石墨烯的生长速度提高了150倍. 流体模型证实, 在限域效应影响下, 即使氧化物衬底释放少量氧气, 铜和氧化物衬底之间极窄的间隙(约15 $\mu\text{m/s}$)内的氧浓度也可以很高, 因此氧在铜表

面的附着显著增强. 进一步的计算表明, 氧显著降低了甲烷在铜表面的热分解势垒(由1.57 eV降低到0.62 eV), 从而促使CH₃, CH₂, CH自由基浓度的急剧增高(图3(c)). Cu表面局域氧元素的引入保证了石墨烯生长边缘的碳前驱体的快速供应、降低了石墨烯的成核密度、降低了碳前驱体在石墨烯边缘长大的势垒. 这三方面的协同作用实现了单晶石墨烯的快速生长. 研究表明, 氧化物表面并不绝对稳定, 表面悬挂键在高温下会断裂释放局域氧元素. 这些局域元素在铜箔表面直接参与石墨烯生长, 调控其动力学势垒和热力学能级^[48]. 也有研究表明水也能够以温和的方式为石墨烯生长过程提供氧元素. 2019年, Wei等人^[49]通过引入微量水在SiO₂/Si衬底表面获得了均匀的单层石墨烯薄膜. 该研究认为水提供氧元素以降低动力学势垒进而提高石墨烯的生长速度. 2019年, Liu等人^[50]利用金属氟化物的空间限域分解作为局域氟源加快石墨烯的生长, 石墨烯的横向生长速度高达200 $\mu\text{m/s}$ (图3(d)和(e)). 与氧元素辅助生长不同的是, 氟元素的引入不仅降低了CH₄的分解势垒, 而且改变了衬底表面的气相反应. 由于F原子易取代CH₄得到CH₃F, CH₄在Cu表面的吸热反应在氟元素加入后变为CH₃F在Cu表面的放热反应(图3(f)), 产生CH₃自由基的速率显著提升. 同时, 研究表明, 局域元素也能辅助绝缘hBN及半导体TMDs (WS₂, MoSe₂)的快速生长.

此外, 研究表明, 引入碱金属卤化物^[51](如NaCl^[52])、羟基^[53]等可以抑制成核密度以实现大尺寸二维单晶TMDs的制备. 2019年, Zhu等人^[53]通过引入-OH以降低MoS₂的结合能, 使合成MoS₂的反应由吸热转化为放热, 实现了低硫空位和缺陷密度的大面积单层MoS₂的制备. 2017年, Song等人^[54]以碱金属卤化物作为催化剂, 通过中间产物Na₂S_x链降低MoS₂边界的生长能量, 实现了高均匀性的晶圆级单层MoS₂的制备. 2023年, Wu等人^[55]提出了一种碘辅助超快生长高质量单层MoS₂的方法, 在5 s内实现了大于500 μm 的MoS₂单晶畴制备(图3(g)和(h)). KI与金属前体MoO₃反应, 形成具有低熔点的活性中间产物; 同时在生长过程中KI会释放出碘作为运输剂, 将足够的金属前驱体运送到衬底表面以生长MoS₂. 理论计算表明富S条件下卤族元素能够降低成核势垒, 碘的加入使MoS₂生长的成核势垒降低了1.68 eV(图3(i)).

综上, 利用表面悬挂键断裂释放局域元素的思路,

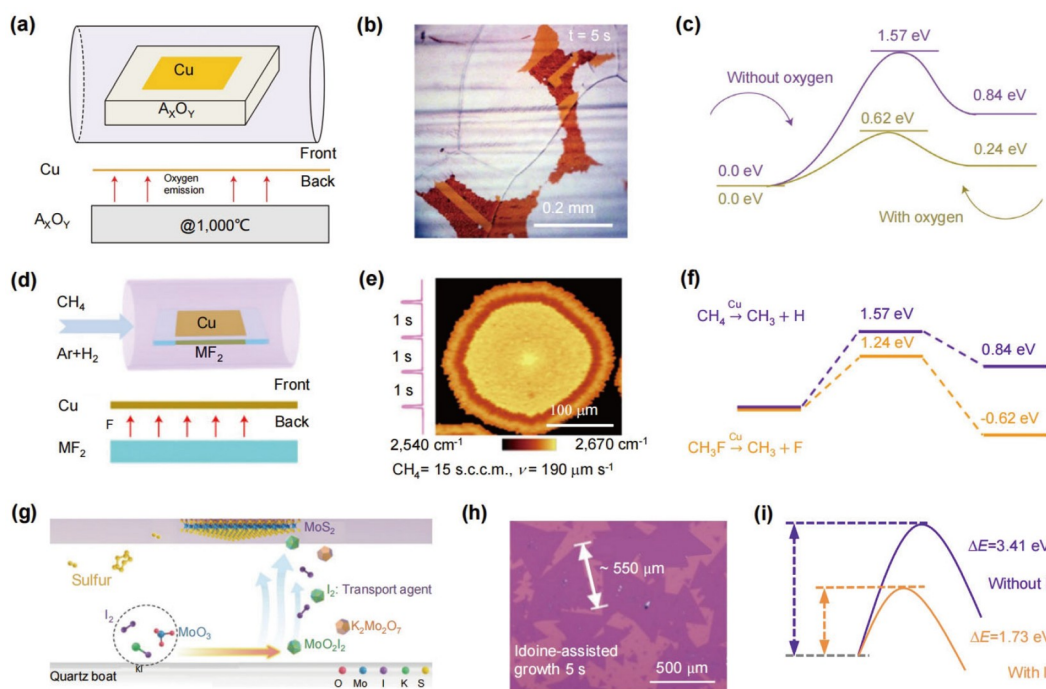


图 3 (网络版彩图)表面局域元素调控二维单晶的快速生长。(a) 氧辅助石墨烯超快生长示意图^[47];(b) 生长5 s的石墨烯光学图^[47];(c) 有氧和无氧辅助CH₄分解的势垒示意图^[47];(d) 氟辅助石墨烯在铜箔上超快生长示意图^[50];(e) 石墨烯的同位素标记拉曼图谱^[50];(f) 有氟和无氟辅助Cu表面上两个反应的势垒示意图^[50];(g) 碘辅助单层MoS₂超快生长示意图^[55];(h) MoS₂在5 s内生长的光学图像^[55];(i) 有碘和无碘辅助的MoS₂的成核势垒示意图^[55]

Figure 3 (Color online) Ultrafast growth of two-dimensional single crystals by surface elements modulation. (a) Schematic diagram of ultrafast growth of graphene assisted by oxygen [47]; (b) optical image of graphene grown for 5 s [47]; (c) energy barriers of CH₄ decomposition with and without oxygen [47]; (d) schematic diagram of ultrafast growth of graphene assisted by fluorine [50]; (e) isotope-labelled Raman mappings of the 2D band for graphene [50]; (f) energy barrier for two reactions on the Cu surface with and without fluorine [50]; (g) schematic diagram of ultrafast growth of monolayer MoS₂ assisted by iodine [55]; (h) optical image of MoS₂ grown for 5 s [55]; (i) schematic diagram of nucleation barriers for MoS₂ with and without iodine [55].

可以让局域元素在衬底表面直接参与二维材料生长(图1), 目前已经取得了很好的实验效果, 极大地提高了二维材料的生长速度。

2.3 表面对称性调控生长取向

目前, 二维单晶材料主要通过单核长大和外延生长两种方法获得, 其中外延生长更加适用于实际应用. 外延生长的关键步骤是实现二维材料的单一取向, 但是大部分二维材料都是非中心对称的, 不同取向在衬底上能量简并, 无法有效区分^[56,57].

对于具有中心对称结构的石墨烯而言, 可以通过调控衬底表面晶格周期势实现其单一取向生长^[58]. 2017年, Xu等人^[40]在Cu(111)上合成了尺寸为5 cm×50 cm的单层石墨烯薄膜. 生长的石墨烯岛在单晶Cu(111)面上单向对齐排列(图4(a)和(b)).

然而, 具有非中心对称结构的hBN和TMDs在大多数衬底上外延会出现反平行畴和不可避免的孪晶晶界^[59,60]. 这使得TMDs的单向对齐生长和无缝拼接极具挑战. 2016年, Li等人^[61]在低对称性Cu(102)和(103)面上实现了hBN的单向排列, 并指出单向外延的实现归因于这两个面的低对称性. 2019年, Wang等人^[62]通过对工业铜箔进行退火得到了具有平行台阶的单晶Cu(110), 并在其表面外延生长获得了10 cm×10 cm的单晶单层hBN薄膜. 研究表明, Cu<211>台阶边缘与hBN锯齿边缘的耦合打破了反平行hBN晶畴的能量简并(图4(c)). 当Cu<211>台阶方向与hBN的Zigzag边平行时, 系统能量最低(图4(d)), 通过台阶调控实现了单晶hBN的制备. 同年, Wang等人^[63]也通过衬底表面台阶调控实现了hBN在30多种Cu晶面上的单向对齐生长. 此外, 2023年, Zeng等人^[64]利用一种原子级印章技术,

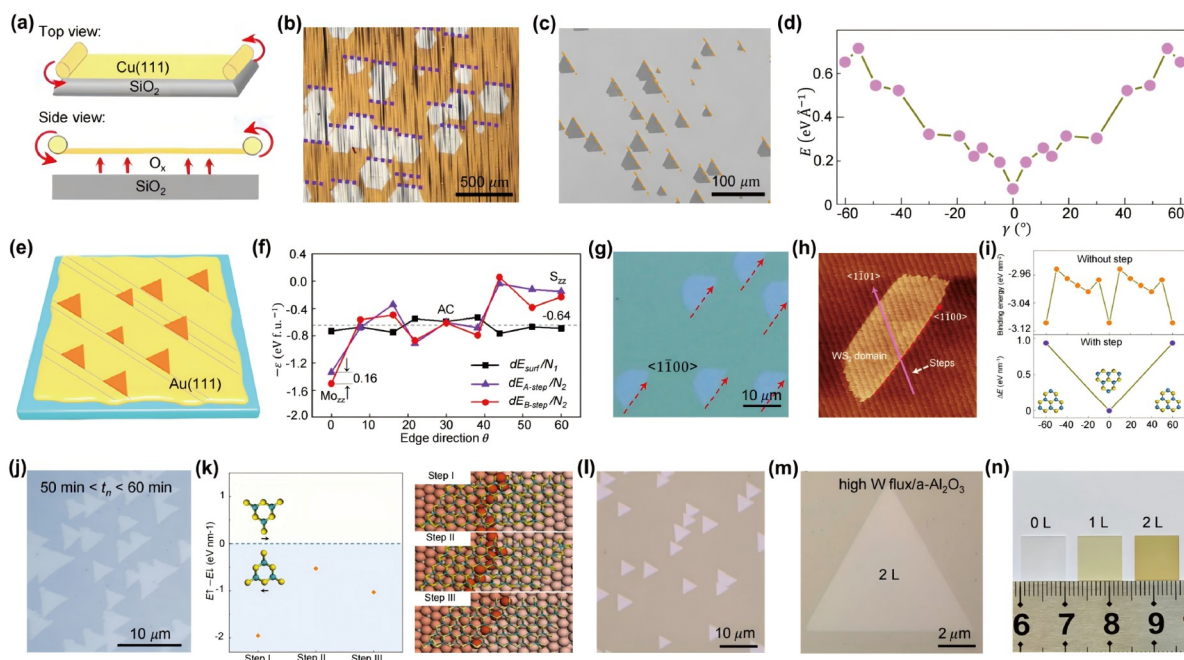


图 4 (网络版彩图) 二维单晶材料取向一致生长. (a) 卷对卷生长石墨烯薄膜示意图^[40]; (b) Cu(111)衬底上生长的单向排列的石墨烯岛的光学图像^[40]; (c) Cu(110)衬底上生长的单向排列的hBN晶畴的SEM图像^[62]; (d) 不同hBN边缘与Cu(110)表面的Cu<211>方向台阶形核能^[62]; (e) MoS₂在Au(111)衬底台阶边缘单向生长示意图^[65]; (f) 具有不同边缘MoS₂晶畴的表面和台阶接触能^[65]; (g) *a*面蓝宝石上单向排列的WS₂晶畴的光学图像^[69]; (h) *a*面蓝宝石上WS₂晶畴的AFM图像^[69]; (i) *a*面蓝宝石表面上具有不同取向的WS₂的结合能及两个反平行WS₂之间的相对能量差^[69]; (j) 当形核时间和台阶形成时间相近时, *c*面蓝宝石上单向排列的MoS₂晶畴的光学图像^[70]; (k) 两个反平行MoS₂晶畴跨过三种不同类型台阶边缘的能量差^[70]; (l) 单向对齐的双层WS₂光学图像^[71]; (m) 高W通量条件下获得的双层WS₂岛^[71]; (n) 蓝宝石衬底、单层WS₂和双层WS₂样品的光学图像^[71]

Figure 4 (Color online) Single-oriented growth of two-dimensional single crystals. (a) Schematic diagram of roll-to-roll growth of graphene [40]; (b) optical image of aligned graphene islands on Cu(111) [40]; (c) SEM image of unidirectional hBN domains on Cu(110) [62]; (d) binding energies of different hBN on Cu(110) steps [62]; (e) diagram of unidirectional MoS₂ growth on stepped Au(111) [65]; (f) surface and step contact energies with different MoS₂ [65]; (g) optical image of unidirectional WS₂ islands on *a*-plane sapphire [69]; (h) AFM image of WS₂ islands on *a*-plane sapphire [69]; (i) optical image of unidirectional MoS₂ domains on the *c*-plane sapphire when nucleation time and step formation time are close [70]; (j) the binding energies of WS₂ with different orientations on the *a*-plane sapphire and the relative energy difference between two antiparallel WS₂ domains [69]; (k) the energy difference between two antiparallel MoS₂ grains that cross three different types of steps [70]; (l) optical image of aligned bilayer WS₂ islands [71]; (m) bilayer WS₂ islands obtained under high W flux conditions [71]; (n) optical images of the sapphire substrate, monolayer (1 L) WS₂ and bilayer (2 L) WS₂ samples [71].

在各种绝缘衬底上实现了单晶单层hBN的制备. 这项工作为绝缘衬底上二维单晶材料的生长提供了新的研究思路.

2020年, Yang等人^[65]利用熔融再凝固技术获得单晶Au(111)表面, 并利用台阶边缘诱导成核, 实现了MoS₂晶畴的单向对齐生长, 并且晶畴无缝拼接成了厘米级单晶单层MoS₂薄膜(图4(e)). 理论计算表明, 台阶诱导对MoS₂成核和单取向生长具有决定性作用(图4(f)). 2022年, Yang等人^[66]利用高指数Au面的台阶调控, 合成了单向排列的TMDs纳米带, 并指出均匀排列的TMDs纳米带可以通过一维边缘外延生长成单晶薄膜.

金属衬底表面台阶能打破中心反演对称性, 实现

晶畴的单一取向生长. 但是, 由于TMDs边缘的自钝化和绝缘衬底表面的惰性^[67], TMDs在绝缘衬底上的单晶生长尤为困难. Li等人^[68]设计与标准衬底垂直的蓝宝石*A*轴(*C/A*)的错切取向, 通过台阶边缘打破了反平行MoS₂畴的成核能简并性, 实现了MoS₂晶畴的单向排列. 结果显示, 在富S条件下, 具有100% S覆盖率的ZZ-Mo边缘(ZZ-Mo-S₂)是最稳定的构型, 其形成能低于相反域取向(ZZ-S₂)约0.1 eV/Å, 这保证了MoS₂在生长初期是沿着台阶边缘形成的单向核. 同期, Wang等人^[69]提出了双耦合协同调控生长机制, 在*a*面蓝宝石上实现了晶圆级单晶WS₂薄膜的制备. 研究发现, *a*面蓝宝石上单向对齐排列的WS₂梯形岛并不是沿着蓝

宝石表面的台阶方向生长, 而是沿着蓝宝石 $\langle 1100 \rangle$ 方向跨越台阶生长(图4(g)和(h)). 实验和理论计算表明, 蓝宝石表面与 WS_2 晶畴间的范德华相互作用使晶畴保留正反平行的两个优势取向, 之后台阶打破这两个优势取向的能量简并(图4(i)), 使得最终只保留一个优势取向, 这些单向对齐排列的晶畴进一步无缝拼接成单晶薄膜. 2023年, Zheng等人^[70]报道了一种非中心对称二维金属硫族化合物外延生长的通用方法. 精确的时间控制使晶核和衬底表面台阶的形成同时进行, 进而实现晶畴的单一取向生长(图4(j)). 研究指出, 当晶粒的形核刚好发生在衬底表面台阶形成的过程中时, 未成熟的台阶边缘存在许多具有化学活性的缺陷, 如氧空位. 这能促使大部分晶粒的成核发生在台阶边缘附近, 打破能量简并性, 确保晶畴单向排列. 理论计算表明, 三个不同类型的台阶都可以打破TMDs材料的能量简并(图4(k)), 这使得非中心对称二维金属硫族化合物在各种衬底上的外延生长成为了可能. 2024年, Chang等人^[71]提出了远程外延机制, 通过引入高浓度金属前驱体源以及蓝宝石表面原子级台阶的远程调控, 在与TMDs界面耦合较弱的衬底上实现了 1 cm^2 大小单晶3R-堆叠双层 WS_2 薄膜的制备(图4(l)-(n)).

综上, 对于中心对称性材料, 可以利用表面晶格周期势调控范德华作用锁定单一取向; 对于非中心对称

性材料, 可以通过构造表面原子级台阶, 调控衬底表面对称性以打破能量简并实现单一取向(图1). 大尺寸二维单晶材料的制备为其在电子、光电等领域的实际应用铺平了道路.

3 总结与展望

本文梳理和总结了二维单晶材料制备中的表面物理思想应用. 主要介绍了表面物理思想调控的三个关键方面: (1) 表/界面能调控生长衬底; (2) 表面局域元素调控生长速度; (3) 表面对称性调控生长取向. 其中, 表/界面能调控解决了生长衬底尺寸和晶面种类的问题, 为二维单晶材料的制备奠定了基础. 表面局域元素调控利用表面局域元素对分子动力学、热力学过程的影响, 解决了生长速度慢的问题, 实现多种二维单晶材料的快速制备. 表面对称性调控通过降低衬底表面对称性, 打破了不同取向的能量简并, 实现了晶畴的单一取向生长及无缝拼接, 从而获得大尺寸二维单晶. 表面物理思想的不断发展为实现大尺寸、高质量二维单晶材料的生长提供了更多可能性. 表面物理调控思想还有望应用于转角、层数、种类可控的二维单晶及其异质结的制备, 从而进一步推进二维材料在电子器件中更广阔的应用.

参考文献

- Keyes R W. Physical limits of silicon transistors and circuits. *Rep Prog Phys*, 2005, 68: 2701–2746
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Ares P, Novoselov K S. Recent advances in graphene and other 2D materials. *Nano Mater Sci*, 2022, 4: 3–9
- Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- Banszerus L, Schmitz M, Engels S, et al. Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500222
- Wang C, Gao B, Fang F, et al. A stretchable and tough graphene film enabled by mechanical bond. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404481
- Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS_2 . *ACS Nano*, 2011, 5: 9703–9709
- Falin A, Cai Q, Santos E J G, et al. Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions. *Nat Commun*, 2017, 8: 15815
- Das P, Marvi P K, Ganguly S, et al. MXene-based elastomer mimetic stretchable sensors: Design, properties, and applications. *Nano-Micro Lett*, 2024, 16: 135
- Zhang H, Shao Y T, Chen X, et al. Spin disorder control of topological spin texture. *Nat Commun*, 2024, 15: 3828
- Zoppellaro G, Medved' M, Hrubý V, et al. Solvent controlled generation of spin active polarons in two-dimensional material under UV light irradiation. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 15010–15018
- Wang F, Zhang Y, Tian C, et al. Gate-variable optical transitions in graphene. *Science*, 2008, 320: 206–209
- Li M, Yin B, Gao C, et al. Graphene: Preparation, tailoring, and modification. *Exploration*, 2023, 3: 20210233

- 14 Carvalho A, Wang M, Zhu X, et al. Phosphorene: From theory to applications. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 1–6
- 15 Mu H, Yu W, Yuan J, et al. Interface and surface engineering of black phosphorus: A review for optoelectronic and photonic applications. *Mater Futures*, 2022, 1: 012301
- 16 Liu L, Sun Y, Huang X, et al. Ultrafast flash memory with large self-rectifying ratio based on atomically thin MoS₂-channel transistor. *Mater Futures*, 2022, 1: 025301
- 17 Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat Mater*, 2004, 3: 404–409
- 18 Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature*, 2017, 546: 265–269
- 19 Zeng S, Liu C, Zhou P. Transistor engineering based on 2D materials in the post-silicon era. *Nat Rev Electr Eng*, 2024, 1: 335–348
- 20 Gao L, Chen Z, Chen C, et al. Silicon-processes-compatible contact engineering for two-dimensional materials integrated circuits. *Nano Res*, 2023, 16: 12471–12490
- 21 Liu Z, Liu C, Chen Z, et al. Recent advances in two-dimensional materials for hydrovoltaic energy technology. *Exploration*, 2023, 3: 20220061
- 22 Tsen A W, Brown L, Levendorf M P, et al. Tailoring electrical transport across grain boundaries in polycrystalline graphene. *Science*, 2012, 336: 1143–1146
- 23 Huang Y, Sutter E, Shi N N, et al. Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials. *ACS Nano*, 2015, 9: 10612–10620
- 24 Yi M, Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11700–11715
- 25 Wu K, Wang H, Yang M, et al. Gold-template-assisted mechanical exfoliation of large-area 2D layers enables efficient and precise construction of moiré superlattices. *Adv Mater*, 2024, 36: 2313511
- 26 Yang R, Fan Y, Mei L, et al. Synthesis of atomically thin sheets by the intercalation-based exfoliation of layered materials. *Nat Synth*, 2023, 2: 101–118
- 27 Yang S, Zhang P, Shaygan Nia A, et al. Exfoliation and engineering of 2D materials through electrochemistry. *CCS Chem*, 2024, 6: 2368–2391
- 28 Li E, Wang D, Fan P, et al. Construction of bilayer PdSe₂ on epitaxial graphene. *Nano Res*, 2018, 11: 5858–5865
- 29 Chen M W, Ovchinnikov D, Lazar S, et al. Highly oriented atomically thin ambipolar MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy. *ACS Nano*, 2017, 11: 6355–6361
- 30 Hao Y, Bharathi M S, Wang L, et al. The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper. *Science*, 2013, 342: 720–723
- 31 Yan K, Fu L, Peng H, et al. Designed CVD growth of graphene via process engineering. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2263–2274
- 32 Yu Q, Jauregui L A, Wu W, et al. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 2011, 10: 443–449
- 33 Zhu Y, Zhang J, Cheng T, et al. Controlled growth of single-crystal graphene wafers on twin-boundary-free Cu(111) substrates. *Adv Mater*, 2023, 36: 2308802
- 34 Yazyev O V, Louie S G. Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nat Mater*, 2010, 9: 806–809
- 35 Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, et al. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 2011, 469: 389–392
- 36 Liu C, Wang L, Qi J, et al. Designed growth of large-size 2D single crystals. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000046
- 37 Li L, Ma T, Yu W, et al. Fast growth of centimeter-scale single-crystal copper foils with high-index planes by the edge-incision effect. *2D Mater*, 2021, 8: 035019
- 38 Nguyen V L, Perello D J, Lee S, et al. Wafer-scale single-crystalline AB-stacked bilayer graphene. *Adv Mater*, 2016, 28: 8177–8183
- 39 Deng B, Pang Z, Chen S, et al. Wrinkle-free single-crystal graphene wafer grown on strain-engineered substrates. *ACS Nano*, 2017, 11: 12337–12345
- 40 Xu X, Zhang Z, Dong J, et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil. *Sci Bull*, 2017, 62: 1074–1080
- 41 Jin S, Huang M, Kwon Y, et al. Colossal grain growth yields single-crystal metal foils by contact-free annealing. *Science*, 2018, 362: 1021–1025
- 42 Wu M, Zhang Z, Xu X, et al. Seeded growth of large single-crystal copper foils with high-index facets. *Nature*, 2020, 581: 406–410
- 43 Xiao R, Zhao S, Tian C, et al. Single-crystal Cu(111) foil preparation by direct bonding technology. *Appl Surf Sci*, 2024, 654: 159375

- 44 Nguyen V L, Shin B G, Duong D L, et al. Seamless stitching of graphene domains on polished copper (111) foil. *Adv Mater*, 2015, 27: 1376–1382
- 45 Brown L, Lochocki E B, Avila J, et al. Polycrystalline graphene with single crystalline electronic structure. *Nano Lett*, 2014, 14: 5706–5711
- 46 Chen H, Liu X, Huang Y, et al. Oxidization-temperature-triggered rapid preparation of large-area single-crystal Cu(111) foil. *Adv Mater*, 2023, 35: 2209755
- 47 Xu X, Zhang Z, Qiu L, et al. Ultrafast growth of single-crystal graphene assisted by a continuous oxygen supply. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 930–935
- 48 Ishizaka A, Shiraki Y. Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE. *J Electrochem Soc*, 1986, 133: 666–671
- 49 Wei S, Ma L P, Chen M L, et al. Water-assisted rapid growth of monolayer graphene films on SiO₂/Si substrates. *Carbon*, 2019, 148: 241–248
- 50 Liu C, Xu X, Qiu L, et al. Kinetic modulation of graphene growth by fluorine through spatially confined decomposition of metal fluorides. *Nat Chem*, 2019, : 730–736
- 51 Li S. Salt-assisted chemical vapor deposition of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *iScience*, 2021, 24: 103229
- 52 Kim H K, Ovchinnikov D, Deiana D, et al. Suppressing nucleation in metal-organic chemical vapor deposition of MoS₂ monolayers by alkali metal halides. *Nano Lett*, 2017, 17: 5056–5063
- 53 Zhu J, Xu H, Zou G, et al. MoS₂-OH bilayer-mediated growth of inch-sized monolayer MoS₂ on arbitrary substrates. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 5392–5401
- 54 Song J G, Hee Ryu G, Kim Y, et al. Catalytic chemical vapor deposition of large-area uniform two-dimensional molybdenum disulfide using sodium chloride. *Nanotechnology*, 2017, 28: 465103
- 55 Wu Q, Zhang J, Tang L, et al. Iodine-assisted ultrafast growth of high-quality monolayer MoS₂ with sulfur-terminated edges. *Nat Sci Open*, 2023, 2: 20230009
- 56 Liu L, Li T, Ma L, et al. Uniform nucleation and epitaxy of bilayer molybdenum disulfide on sapphire. *Nature*, 2022, 605: 69–75
- 57 Meng J, Zhang X, Wang Y, et al. Aligned growth of millimeter-size hexagonal boron nitride single-crystal domains on epitaxial nickel thin film. *Small*, 2017, 13: 1604179
- 58 Jacobberger R M, Savage D E, Zheng X, et al. Effect of germanium surface orientation on graphene chemical vapor deposition and graphene-induced germanium nanofaceting. *Chem Mater*, 2022, 34: 6769–6778
- 59 Song X, Gao J, Nie Y, et al. Chemical vapor deposition growth of large-scale hexagonal boron nitride with controllable orientation. *Nano Res*, 2015, 8: 3164–3176
- 60 Dumcenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, et al. Large-area epitaxial monolayer MoS₂. *ACS Nano*, 2015, 9: 4611–4620
- 61 Li J, Li Y, Yin J, et al. Growth of polar hexagonal boron nitride monolayer on nonpolar copper with unique orientation. *Small*, 2016, 12: 3645–3650
- 62 Wang L, Xu X, Zhang L, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper. *Nature*, 2019, 570: 91–95
- 63 Wang S, Dearle A E, Maruyama M, et al. Catalyst-selective growth of single-orientation hexagonal boron nitride toward high-performance atomically thin electric barriers. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900880
- 64 Zeng F, Wang R, Wei W, et al. Stamped production of single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on various insulating substrates. *Nat Commun*, 2023, 14: 6421
- 65 Yang P, Zhang S, Pan S, et al. Epitaxial growth of centimeter-scale single-crystal MoS₂ monolayer on Au(111). *ACS Nano*, 2020, 14: 5036–5045
- 66 Yang P, Wang D, Zhao X, et al. Epitaxial growth of inch-scale single-crystal transition metal dichalcogenides through the patching of unidirectionally orientated ribbons. *Nat Commun*, 2022, 13: 3238
- 67 Sang X, Li X, Zhao W, et al. *In situ* edge engineering in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Commun*, 2018, 9: 2051
- 68 Li T, Guo W, Ma L, et al. Epitaxial growth of wafer-scale molybdenum disulfide semiconductor single crystals on sapphire. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 1201–1207
- 69 Wang J, Xu X, Cheng T, et al. Dual-coupling-guided epitaxial growth of wafer-scale single-crystal WS₂ monolayer on vicinal a-plane sapphire. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17: 33–38
- 70 Zheng P, Wei W, Liang Z, et al. Universal epitaxy of non-centrosymmetric two-dimensional single-crystal metal dichalcogenides. *Nat Commun*, 2023, 14: 592

71 Chang C, Zhang X, Li W, et al. Remote epitaxy of single-crystal rhombohedral WS₂ bilayers. *Nat Commun*, 2024, 15: 4130

Surface physics in the growth of two-dimensional single crystals

QIU ShuHui^{1,2†}, LIN ZeYun^{1,2†}, WANG JinHuan^{1,2*} & XU XiaoZhi^{1,2*}

¹ Guangdong Basic Research Center of Excellence for Structure and Fundamental Interactions of Matter, 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

*Corresponding authors (XU XiaoZhi, email: xiaozhixu@scnu.edu.cn; WANG JinHuan, email: jinhuanwang@scnu.edu.cn)

†These authors contributed equally to this work.

The atomic thickness and unique physical properties of two-dimensional (2D) layered materials offer new opportunities for technological breakthroughs. However, the practical application of these properties requires large-area single crystals, which are currently limited in size and greatly restrict their use in chip-level devices. Therefore, it is crucial to understand the physical mechanisms behind the growth of large-area 2D single crystals. Since 2D materials inherently are surface systems due to the distribution of atoms and electrons on the surface, surface physics can be employed to tune the growth of 2D single crystals. This paper reviews the current developments of such ideology from three key perspectives: tune the substrate by the surface/interface energy, tune the growth rate by local element released from the surface, and tune the growth orientation by surface symmetry. Additionally, it provides insights into future applications of 2D single crystals in practical devices.

two-dimensional materials, single crystals, surface physics, graphene, hBN, TMDs

PACS: 61.30.Hn, 61.72.Cc, 61.72.Lk, 61.72.Mm, 68.35.Md

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0203](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0203)