

Controlled Growth of Monolayer WS₂ on GaN Substrate and Its Optical Properties

Hao Zeng*, Baofan Sun*, Jiajun Chen, Zhiming Wu#, Yaping Wu, Xu Li, Jinchai Li, Junyong Kang

OSD, Fujian Provincial Key Laboratory of Semiconductor Materials and Applications, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen Fujian
Email: #zmwu@xmu.edu.cn

Received: May 5th, 2020; accepted: May 19th, 2020; published: May 26th, 2020

Abstract

The growth of monolayer WS₂ on GaN substrate by chemical vapor deposition method is explored, and the effect of the substrate on its optical properties is investigated. The results show that the monolayer triangular WS₂ with good quality can be grown under the growth temperature of 850°C. When the growth temperature is greater than 900°C, slight decomposition of the substrate surface occurs, which is not conducive to the growth. In addition, by controlling the flow rate of H₂ carrier gas properly, WS₂ with full coverage can be grown on the substrate. The as-grown triangular WS₂ on GaN substrate shows 60° rotation symmetry. The most stable structure of WS₂/GaN is predicted by combining the growth of WS₂ on GaN nanorod and the first-principles calculations. It is found by Raman characterization that GaN substrate would exert certain tensile stress on WS₂, resulting in the redshift of the Raman peak E_{2g}¹ and the photoluminescence peak. Photoluminescence quenching emerges in WS₂/GaN sample, which is attributed to the formation of type-II heterojunction band structure between WS₂ and GaN substrate. This work provides a reference for the development of new 2-dimensional optoelectronic devices.

Keywords

Tungsten Disulfide, Chemical Vapor Deposition, Gallium Nitride, Heterostructure

GaN基底上单层WS₂调控生长及其光学性质研究

曾昊*, 孙保帆*, 陈嘉俊, 吴志明#, 吴雅苹, 李煦, 李金钗, 康俊勇

*共一作者。

#通讯作者。

文章引用: 曾昊, 孙保帆, 陈嘉俊, 吴志明, 吴雅苹, 李煦, 李金钗, 康俊勇. GaN 基底上单层 WS₂ 调控生长及其光学性质研究[J]. 材料科学, 2020, 10(5): 412-421. DOI: 10.12677/ms.2020.105051

厦门大学物理系, 福建省半导体材料及应用重点实验室, 半导体光电材料及其高效转换器件协同创新中心, 福建 厦门

Email: #zmwu@xmu.edu.cn

收稿日期: 2020年5月5日; 录用日期: 2020年5月19日; 发布日期: 2020年5月26日

摘要

本文采用化学气相沉积法在GaN上调控生长了单层WS₂, 并研究了基底耦合效应对其光学性质的影响。研究结果显示, 生长温度为850℃, 可以生长出质量较好的单层三角形WS₂; 当温度大于900℃时, GaN基底表面开始发生分解, 不利于材料生长。通过载气H₂流量调节, 可在基底上生长出满覆盖的WS₂。GaN基底上生长的三角形WS₂呈现良好的60°旋转对称性, 通过GaN纳米柱上WS₂的生长与第一性原理模拟计算, 推测出了WS₂/GaN样品的稳定结构。通过拉曼表征发现, GaN基底会对WS₂产生一定的张应力作用, 使E_{2g}¹拉曼峰和激子峰出现红移, 并且由于WS₂与GaN基底形成II型异质结能带结构, WS₂/GaN样品出现发光淬灭现象。本文为开发新型二维光电子器件提供了一定的实验依据。

关键词

二硫化钨, 化学气相沉积, 氮化镓, 异质结

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 二维材料由于具有奇特或优异的光电性能受到人们的广泛关注。早期研究较多的石墨烯由于零带隙的特点, 限制了其在光电器件和逻辑器件方面的应用[1]。科学家们逐渐把目光投向其它二维材料, 其中层状过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)因具有带隙可调、高激子结合能和高开关比等特点而备受瞩目[2] [3] [4] [5] [6]。WS₂是其中一个典型代表, 通过厚度调节, 其可实现从块材~1.3 eV 间接带隙到单层~2.0 eV 直接带隙的转变[7]。另外, 单层 WS₂ 由于缺少空间反演对称性且具有较强的自旋轨道耦合效应, 在价带顶出现~420 meV 的自旋劈裂[8], 并导致其布里渊区内相邻的两个K点不再等效, 出现能谷特性[9]。这些性质使得 WS₂ 在光电子器件, 尤其是自旋电子器件和谷电子器件方面有着广阔的应用前景。

为构筑新型二维功能器件, 通常需要对二维材料性质进行调控, 构造异质结是其中一种常用的方式。GaN 是一种宽带隙半导体(带隙~3.39 eV), 已在光电子器件领域获得广泛应用[10] [11] [12]。报道显示, GaN 衬底能够提高 MoS₂ 的谷极化率[13], 且 MoS₂/GaN 异质结表现出很高的电导率[14]; 另外, 基于 TMDs/GaN 异质结研制的紫外探测器也表现出优异的性能[15] [16]。由于 GaN 和 WS₂ 的晶格失配很小 (GaN: 3.189 Å [17], WS₂: 3.153 Å [18]), 有望在 GaN 基底上有望长出高质量、高对称性的单层 WS₂, 并出现新奇性质。

本实验采用化学气相沉积法(chemical vapor deposition method, CVD)在 GaN 上调控生长了单层 WS₂, 探究了生长温度和 H₂ 载气流量对材料生长质量以及结构形貌的影响。我们结合 GaN 纳米柱上 WS₂ 的生

长结果与第一性原理计算, 推测出了 WS_2/GaN 样品的稳定结构。通过拉曼和光致发光谱表征, 研究了 GaN 基底耦合效应对 WS_2 光学性质的影响。结果显示, 通过优化生长参数, 我们可制备出高质量的三角形单层 WS_2 或全覆盖的 WS_2 。另外, GaN 基底会对 WS_2 产生一定的张应力作用, 对其光学性质产生一定影响。

2. 实验和理论计算方法

2.1. 实验方法

我们使用双温区的管式炉进行 WS_2 生长, 以(0001)方向 Ga 极性面的 GaN 外延片作为衬底(Nanowin, GaN-T-C-U-C50)。生长前, 我们依次分别用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗 GaN 衬底 10 分钟, 并用高纯氮气吹干。我们预先通过热蒸镀法在硅片上沉积一层 5 nm 厚的 WO_3 (ALDRICH, 99.999%)薄膜, 作为 W 的前驱体源, 将其放在石英舟中, 并把 GaN 衬底倒盖在硅片上, 两者之间间隔 500 μm , 将石英舟放在管式炉的下游温区。1 g 高纯硫粉(Aladdin, 99.999%)平铺在一个小石英舟中, 置于气路上游的温区。生长前, 本底真空度为 4×10^{-2} Torr。生长时, 腔内保持大气压, Ar 气流量保持 50 sccm。我们采用扫描电子显微镜(SEM, Carl Zeiss, sigma_HD)、原子力显微镜(AFM, NSK, SPA400-Nanonavi)和透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2100)表征了样品的表面形貌和结构; 通过共聚焦显微镜(WITec, alpha 300RA)表征了材料的拉曼谱和光致发光(photoluminescence, PL)谱, 激发波长为 488 nm。

2.2. 理论计算方法

理论计算采用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理计算方法, 使用 VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package)软件包进行计算[19]。通过缀加投影波方法描述价电子和原子实之间的相互作用[20], 使用广义梯度近似的 PBE 泛函作为交换关联泛函[21]。所有原子采用的价电子组态分别为: $\text{W}-5d^46s^2$ 、 $\text{S}-3s^23p^4$ 、 $\text{Ga}-4s^24p^1$ 和 $\text{N}-2s^22p^3$ 。采用 Monkhorst-Pack 方法对倒空间取样, 按照包含 Γ 点的 $15 \times 15 \times 1$ 的网格进行取点。使用带电量为 0.75 e 的氢原子饱和 GaN 底部氮原子的悬挂键。采用半经验的 DFT-D2 方法修正异质结层间范德华相互作用[22]。z 轴方向上的真空层设为 20 Å。为保证计算精度, 截断能统一设置为 500 eV。沿 c 轴选取了 12 个 GaN 的原子层作为衬底, 底部加氢后固定中间 6 个原子层, 对表面 6 个原子层和氢原子层进行弛豫, 直到总能收敛至 10^{-6} eV, 并且每个原子受到的 Hellmann-Feynman 力小于 0.01 eV/Å 为止。不同堆叠结构下仅优化 W 和 S 原子的纵向位置以得到相对稳定的结构。

3. 结果与讨论

3.1. 温度对生长结果的影响

为了在 GaN 基底上制备出高质量的 WS_2 , 我们研究了生长温度、载气成分与流量、源材料间距和硫粉加热温度等参数对材料生长的影响, 由于生长温度与载气成分对生长结果影响较大, 我们主要分析这两个参数对生长结果的影响。图 1 显示了不同生长温度下 GaN 基底上生长样品的 SEM 图像。从图中可以看出, 当生长温度为 800°C 时, 由于生长温度较低, 材料在基底表面的扩散或迁移较难, 仅形成密密麻麻的小颗粒。当温度生长增加到 850°C 时, GaN 表面出现了少量的三角结构材料, 与报道的 WS_2 形状类似[23], 说明这个温度已经可以生长出 WS_2 材料。我们继续增加温度, 达到 900°C 时, 如图 1(c)所示, 基底上 WS_2 的密度显著增加, 但其边缘变得模糊, 而且 GaN 基底表面变得粗糙。当生长温度继续增加到 950°C 时, 基底上出现明显的孔洞(如图 1(d)插图), 且表面也没有三角状 WS_2 出现。已有报道显示, GaN 外延片在 900°C 以上的温度退火后, 表面部分材料发生分解[24] [25], 表面变得粗糙, 该现象与我们的实

验结果类似。由于粗糙的表面有利于材料成核，使得 900℃ 下生长的 WS_2 密度增加。然而，当温度升到 950℃ 时，表面过于粗糙， WS_2 无法在基底上长大，所以未能看到三角状 WS_2 。从上述结果可以看出，850℃ 是一个比较合适的生长温度。值得说明的是，根据文献报道，当采用 SiO_2 基底生长时，一般的优化生长温度都会高于 900℃，较高的生长温度有利于提高材料质量和增大单晶尺寸[26] [27] [28]。

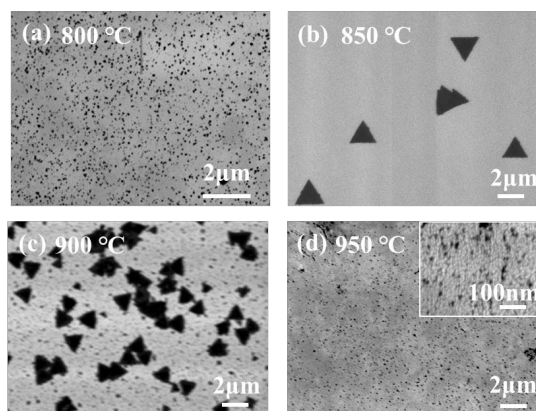


Figure 1. SEM images of WS_2 crystals grown at different temperature: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C; (d) 950°C. The inset in (d) is an enlarged SEM image

图 1. 不同生长温度制备的 WS_2 的 SEM 图像：(a) 800°C；(b) 850°C；(c) 900°C；(d) 950°C。(d)图中插图为高倍 SEM 图

3.2. 氢气流量对生长结果的影响

为了进一步提升 GaN 基底上制备 WS_2 的密度，我们对载气组分与流量进行了优化，在生长过程中通入了一定量的氢气。图 2 显示了不同氢气流量下 GaN 基底上生长样品的 SEM 图像。此时的 Ar 载气流量保持 50 sccm 不变，生长温度为 850℃。可以看出，随着 H_2 流量增加， WS_2 的密度明显增加。当 H_2 流量为 6 sccm 时，样品表面已经出现密密麻麻的三角状 WS_2 ，而当 H_2 流量为 9 sccm 时， WS_2 基本完全覆盖整个样品表面。这是因为氢气比硫的还原性强， WO_3 源材料更容易被 H_2 或者 H_2 和 S 反应生成的 H_2S 还原成中间产物 WO_{3-x} ，使得金属前驱体中 W^{5+} 的浓度增加，从而促进了材料在衬底表面的成核及生长[29] [30]。另外，我们看到，相比于 3 sccm 制备样品，6 sccm 制备样品的尺寸有所减少，这可能是由于随着密度增加，每个晶核的源供量相对减少导致的。

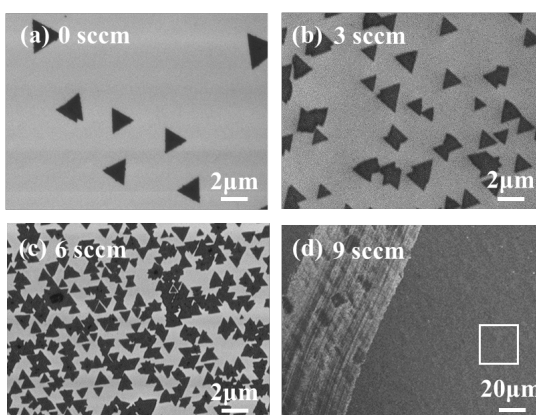


Figure 2. SEM images of WS_2 crystals grown at different H_2 flow rate: (a) 0 sccm; (b) 3 sccm; (c) 6 sccm; (d) 9 sccm. The left part of (d) is a scratch area

图 2. 不同 H_2 流量生长的 WS_2 的 SEM 图像：(a) 0 sccm；(b) 3 sccm；(c) 6 sccm；(d) 9 sccm。(d)图左边为划痕区域

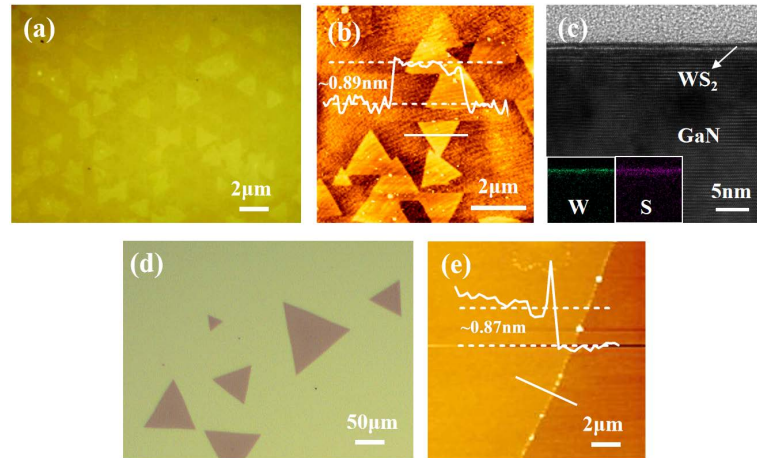


Figure 3. (a) Optical image of WS₂/GaN sample. (b) AFM image of WS₂/GaN sample. (c) Cross section TEM image of WS₂/GaN sample. The insets show the EDS mappings of W and S elements. (d) Optical image of WS₂/SiO₂ sample. (e) AFM image of WS₂/SiO₂ sample

图 3. (a) WS₂/GaN 样品金相显微镜图像; (b) WS₂/GaN 样品 AFM 图; (c) WS₂/GaN 样品的横截面 TEM 图, 插图为 W 和 S 元素的 EDS 扫描图像; (d) WS₂/SiO₂ 样品金相显微镜图像; (e) WS₂/SiO₂ 样品 AFM 图

进一步地, 我们对 GaN 上制备的三角状 WS₂ 进行了 AFM 表征。图 3(a)和图 3(b)分别为图 2(b)样品对应的金相显微镜图像和 AFM 图形。由于 GaN 的带隙较宽, 对可见光的反射较小, 因此金相显微镜图像对比度较低。从其 AFM 图可以看出, 它的厚度约为 0.89 nm, 基本与报道的单层 WS₂ 厚度一致[23] [28]。图 3(c)为 GaN 上制备样品的横截面 TEM 图像和 EDS 扫描图像, W 和 S 元素的分布情况验证了我们制备的材料确实为单层 WS₂。另外, 为了后续对比研究 GaN 基底对 WS₂ 光学性质的影响, 我们也在 SiO₂/Si 基底上也制备了单层 WS₂ (制备方法见文章[26]), 它们的金相显微镜图像和 AFM 图如图 3(d)和图 3(e)所示。AFM 测量结果显示, 其厚度约为 0.87 nm, 说明该样品也是单层 WS₂。

3.3. WS₂/GaN 异质结层间堆叠结构的研究

我们知道, GaN 和 WS₂ 都是六角晶格结构, 从图 2(b)和图 2(c)可以看出, 在 GaN 衬底上生长的大部分三角形 WS₂ 都表现出良好的 60° 旋转对称性, 该现象和报道的 MoS₂/GaN [13] [14]、MoS₂/h-BN [31] 和 MoS₂/Graphene [32] 生长结果类似。当基底为 SiO₂ 时, 由于它是非晶材料, 生长的 WS₂ 晶格方向各异, 如图 3(d)所示。这也说明, WS₂ 生长方向可以通过基底调控。值得说明的是, 当采用 SiO₂ 基底时, 生长的材料单晶尺寸可以达到几十甚至上百微米, 但采用晶格较为匹配的基底生长时, 单晶的尺寸都较小, 平均尺寸不超过 2 μm [13] [14], 相关机理有待进一步研究。为了进一步确定 WS₂ 和 GaN 基底之间的堆叠方式, 我们利用六角 GaN 纳米柱生长了单层 WS₂。如图 4(a)所示, 纳米柱上生长的三角形 WS₂ 仍保有 60° 旋转对称性, 并且三角形 WS₂ 的三边基本与 GaN 纳米柱的其中三边有平行关系。根据对称性, WS₂ 和 GaN 存在两个相对转角系列, 分别为 0° 和 60°, 我们基于此对单胞进行扩展, 构建了图 4(b)异质结结构示意图。我们采用第一性原理计算, 分别计算了两个相对方向不同层间堆叠情况的结合能 E_b , 计算公式为:

$$E_b = E_{\text{hete}} - E_{\text{WS}_2} - E_{\text{GaN}},$$

式中, E_{hete} 、 E_{WS_2} 和 E_{GaN} 分别是异质结、WS₂ 和 GaN 衬底的能量, 结果如图 4(c)和图 4(d)所示。图中 a_0 和 b_0 表示横向的两个晶格常数, Δa 和 Δb 分别表示单胞中 WS₂ 和 GaN 沿 a 和 b 两个晶矢方向的偏移量。相对转角为 0° 时, (0, 0) 点为极小值点, 其 E_b 为 -273.76 meV, 60° 时, 有三个极小值点, 分别为 (0, 0.5)、

(0.5, 0)和(0.5, 0.5), 它们的 E_b 分别为 -272.79 meV、 -271.17 meV 和 -273.41 meV。0°的(0, 0)点拥有最低的能量, 反映其结构最稳定, 因此可以推断 WS_2/GaN 异质结的最稳定结构为 W 和 S 原子分别落在衬底表面 N 和 Ga 原子正上方, 如图 4(e)所示, 基于此扩展的三角形 WS_2 即图 4(b)中所展示的 0° (W)和 0° (S)。值得一提的是我们计算的堆叠结构和 MoS_2/GaN 异质结的最稳定结构一致[33]。

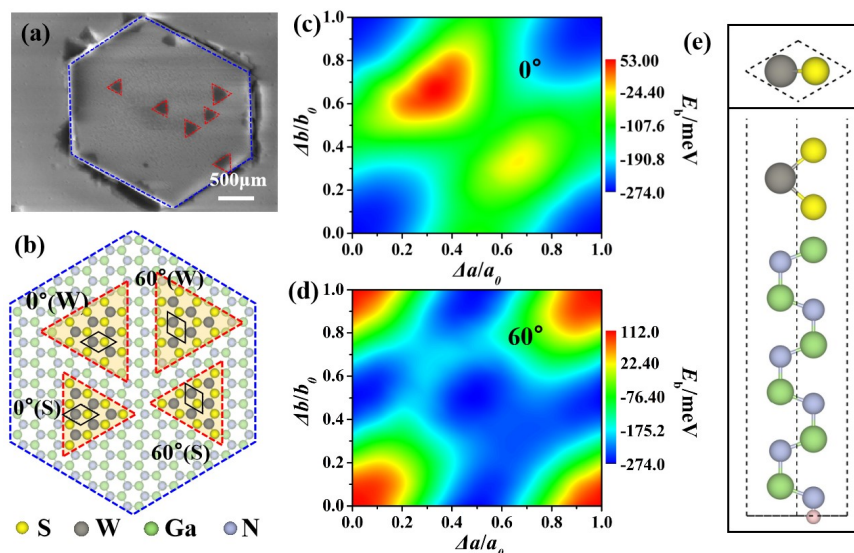


Figure 4. (a) SEM image of WS_2 grown on a GaN nanorod. (b) Schematic of WS_2/GaN heterostructure. (c) And (d) are the calculated bonding energy of the unit cell at different displacement under the relative angle of 0° and 60°, respectively. (e) The most stable stacking configuration of WS_2/GaN heterostructure

图 4. (a) GaN 纳米柱上生长的 WS_2 的 SEM 图; (b) WS_2/GaN 异质结结构示意图; (c)和(d)分别为 0°和 60°的相对转角下不同偏移量时 WS_2/GaN 单胞的结合能; (e) 最稳定 WS_2/GaN 异质结堆叠结构

3.4. GaN 基底上 WS_2 光学性质的研究

为了进一步研究 GaN 基底与 WS_2 相互作用, 我们分别测量了它们的拉曼谱和 PL 谱。图 5(a)显示了 WS_2/GaN 样品(Tri.为图 2(b)三角形样品, Cont.为图 2(d)满覆盖样品)和 WS_2/SiO_2 样品的拉曼谱。 WS_2 存在两个特征拉曼峰, S 原子和 W 原子在面内相对振动的 E_{2g}^1 和 S 原子之间在面外方向相对振动的 A_{1g} [34]。有研究显示, 随着层数增加, WS_2 中的介电屏蔽效应增强, 有效电荷之间的长程库仑相互作用变弱, 最终导致 E_{2g}^1 和 A_{1g} 分别红移和蓝移[34]。通常单层 WS_2 的两拉曼峰位差值小于 63.5 cm^{-1} [7]。我们制备的 WS_2/GaN 样品, 两个特征峰的位置分别是 352.9 cm^{-1} 和 416.0 cm^{-1} , 差值为 63.1 cm^{-1} , WS_2/SiO_2 样品的两个特征峰位置分别是 354.2 cm^{-1} 和 416.0 cm^{-1} , 差值为 61.8 cm^{-1} , 也说明了它们是单层的 WS_2 。值得注意的是, 如图 5(b)所示, 相比 WS_2/SiO_2 而言, WS_2/GaN 样品的 E_{2g}^1 峰出现红移, 而 A_{1g} 峰位几乎不变。这主要是因为 GaN 的晶格常数略微比 WS_2 大, WS_2 会受到 GaN 基底张应力作用, 从而会使对应力敏感的面内振动模式 E_{2g}^1 红移[35] [36]。而对于 A_{1g} 峰, 除受张应力影响会发生轻微红移外[35] [36], 该峰位还会受载流子浓度影响[37] [38], 并且其作为面外振动模式在受层间相互作用力时会蓝移[34]。为此, 我们猜测在 WS_2/GaN 中, 由于多种因素共同作用使得 A_{1g} 的峰位几乎不变。另外, 通常在 E_{2g}^1 峰的低频处紧挨着有一个二阶振动模式的 2LA, 使 E_{2g}^1 峰展宽, 为此, 常以 A_{1g} 的半高宽评判样品的质量。如图 5(b)所示, WS_2/GaN 样品的 A_{1g} 峰半高宽比 WS_2/SiO_2 小, 说明 GaN 上制备的 WS_2 具有更好的晶体质量。另外, 我们对生长的满覆盖样品(图 2(d)中白框区域)进行了二维拉曼谱扫描, 结果如图 5(c)所示。可以看出 WS_2 基本完全覆盖样品表面, 但其中有一定的缺陷出现, 说明生长质量有待进一步提高。

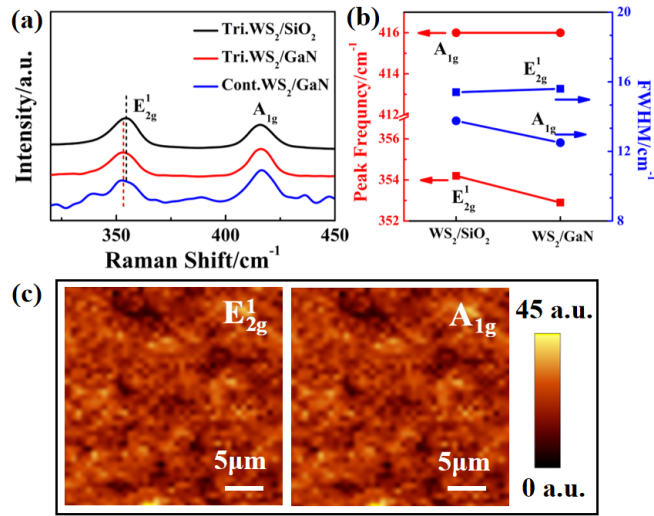


Figure 5. (a) Raman spectra of different samples. (b) The positions and FWHMs of the two Raman peaks in WS₂/SiO₂ and WS₂/GaN samples. (c) Two-dimensional scan map of the Raman peaks of the white zone marked in Figure 2(d)

图 5. (a) 不同样品拉曼谱; (b) WS₂/SiO₂ 和 WS₂/GaN 样品的两个拉曼峰的峰位和半高宽; (c) 图 2(d) 中白框区域 WS₂ 拉曼特征峰的二维扫描分布图

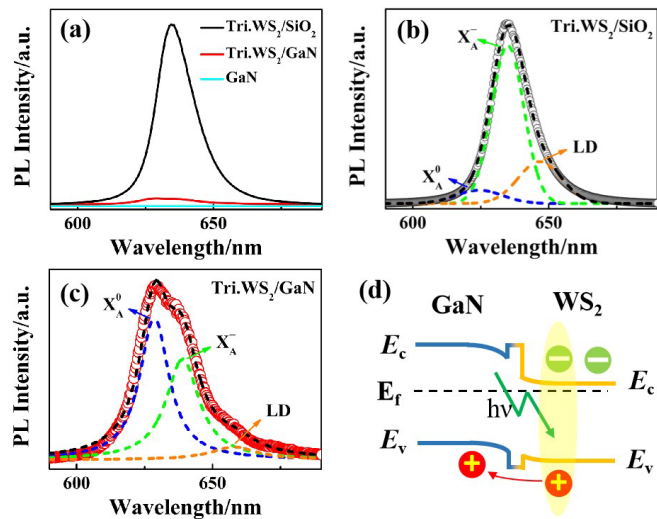


Figure 6. (a) PL spectra of WS₂/GaN, WS₂/SiO₂ and pure GaN. Lorentz fitting results of (b) WS₂/SiO₂ and (c) WS₂/GaN. Spectrum of (b) has been enlarged by 20 times. (d) Schematic diagram of the band structure of WS₂/GaN heterostructure

图 6. (a) WS₂/GaN、WS₂/SiO₂ 和单独 GaN 的 PL 谱; (b) 和 (c) 分别是 WS₂/SiO₂ 和 WS₂/GaN 样品的 PL 谱的拟合结果, (b) 已放大 20 倍; (d) WS₂/GaN 异质结的能带结构示意图

图 6(a) 显示了三角状 WS₂/GaN 和 WS₂/SiO₂ 样品以及单独 GaN 衬底的 PL 谱。从图中可以看出, WS₂/SiO₂ 样品在 630 nm 左右处出现一个较强的发光谱, 而 WS₂/GaN 样品出现发光淬灭现象, 其发光强度基本只有 WS₂/SiO₂ 样品的 1/20。同时, 我们单独测试了 GaN 衬底的 PL 谱。从图中可以看出, 单纯的 GaN 样品基本没有 PL 信号, 说明 WS₂/GaN 样品的发光确实来源于 WS₂。为了进一步分析基底对 WS₂ 发光的影响, 我们分别对 WS₂/SiO₂ 和 WS₂/GaN 样品的发光谱线进行拟合, 结果如图 6(b) 和图 6(c) 所示。对于 WS₂/SiO₂ 样品, 拟合的三个峰位为 624.4 nm、634.9 nm 和 646.7 nm, 分别对应中性激子峰 X₀ A、带电激子峰 X-A 和局域缺陷(local defect, LD)的发光峰[39]; 而对于 WS₂/GaN 样品, 拟合的 X₀ A、X-A 和 LD 三个峰位分别为 628.6 nm、639.6 nm 和 658.1 nm。通过对比发现, WS₂/SiO₂ 样品光谱中带电激子

峰 X-A 最强, 而 WS₂/GaN 样品是中性激子峰 X0 A 最强, 这可能是由于 WS₂/GaN 样品具有更高的晶体质量, 而 WS₂/SiO₂ 样品中具有较多的 S 空位从而拥有较大的电子浓度导致的[37] [40]。另外, 我们发现, WS₂/GaN 样品的 X0 A 和 X-A 都出现了红移, 这也是张应力影响的结果[36]。为了进一步解释 WS₂/GaN 样品发光较弱的原因, 我们画出了它的异质结能带结构图, 如图 6(d)所示。我们在 SiO₂/Si 上生长的 WS₂ 由于 S 空位较多表现为 N 型材料, 通过扫描隧穿谱测试结果显示, 其费米能级靠近导带底[26]。实验中衬底采用的是本征 GaN 外延片, 基于这些现象我们推测 WS₂/GaN 形成了图 6(d)所示的 II 型异质结能带结构, 图中还考虑了 WS₂ 与 GaN 之间存在一定的范德华势垒[41] [42]。在 PL 测试时, WS₂ 吸收激发光源能量后产生电子空穴对, 由于 II 型界面处的能量差, 电子空穴对在界面处发生分离, 使得电子空穴对的复合几率降低, 大幅度减弱发光强度, 使得 PL 峰变弱。

4. 结语

我们采用 CVD 方法在 GaN 上调控生长了单层 WS₂ 并研究了它的光学性质。研究结果显示, 850°C 是一个比较适合的生长温度, 当温度大于 900°C 时, GaN 基底表面开始发生分解, 变得粗糙, 不利于材料生长。另外, 载气中加入一定的 H₂ 可以提高生长成核密度。当 H₂ 流量为 9 sccm 时, 可生长出满覆盖的 WS₂。相比于 WS₂/SiO₂ 样品, GaN 基底上生长的三角形 WS₂ 呈现良好的 60° 旋转对称性。基于 GaN 纳米柱上的 WS₂ 生长结果以及第一性原理计算, 我们推测了 WS₂/GaN 样品稳定结构, 即 W 和 S 原子分别落在衬底表面 N 和 Ga 原子正上方。通过拉曼表征发现, GaN 基底会对 WS₂ 产生一定的张应力作用, 使得 E_{2g} 特征峰发生红移。同时, 通过 PL 谱测量发现, 相对于 WS₂/SiO₂ 样品, WS₂/GaN 样品的中性激子峰和带电激子峰都因为张应力而出现红移, 并且由于 WS₂ 与 GaN 基底形成 II 型异质结能带结构, WS₂/GaN 样品出现发光淬灭。本文为高质量二维材料生长以及新型二维光电子器件开发提供一定的实验依据。

基金项目

本研究得到了国家自然科学基金(批准号: 61774128, 61974123, 61874092, 61674124)和厦门市科技计划重大项目(批准号: 3502ZCQ20191001)的资助。

参考文献

- [1] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The Rise of Graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [2] Wang, Q.H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., et al. (2012) Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, **7**, 699-712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- [3] Yan, C.Y., Gong, C.H., Wangyang, P.H., et al. (2018) 2D Group IVB Transition Metal Dichalcogenides. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1803305. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803305>
- [4] Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., et al. (2017) 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, **2**, 17033. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>
- [5] Chhowalla, M., Liu, Z.F. and Zhang, H. (2015) Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide (TMD) Nanosheets. *Chemical Society Reviews*, **44**, 2584-2586. <https://doi.org/10.1039/C5CS90037A>
- [6] Berkelbach, T.C., Hybertsen, M.S. and Reichman, D.R. (2013) Theory of Neutral and Charged Excitons in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides. *Physical Review B*, **88**, Article ID: 045318. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.045318>
- [7] Gutierrez, H.R., Perea-Lopez, N., Elias, A.L., et al. (2013) Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS₂ Monolayers. *Nano Letters*, **13**, 3447-3454. <https://doi.org/10.1021/nl3026357>
- [8] Zhu, Z.Y., Cheng, Y.C. and Schwingenschlogl, U. (2011) Giant Spin-Orbit-Induced Spin Splitting in Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide Semiconductors. *Physical Review B*, **84**, Article ID: 153402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.153402>
- [9] Xiao, D., Liu, G.B., Feng, W.X., et al. (2012) Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS₂ and Other

- Group-VI Dichalcogenides. *Physical Review Letters*, **108**, Article ID: 196802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.196802>
- [10] Gradecak, S., Qian, F., Li, Y., *et al.* (2005) GaN Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds. *Applied Physics Letters*, **87**, Article ID: 173111. <https://doi.org/10.1063/1.2115087>
- [11] Khan, A., Balakrishnan, K. and Katona, T. (2008) Ultraviolet Light-Emitting Diodes Based on Group Three Nitrides. *Nature Photonics*, **2**, 77-84. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.293>
- [12] Ponce, F.A. and Bour, D.P. (1997) Nitride-Based Semiconductors for Blue and Green Light-Emitting Devices. *Nature*, **386**, 351-359. <https://doi.org/10.1038/386351a0>
- [13] Wan, Y., Xiao, J., Li, J.Z., *et al.* (2018) Epitaxial Single-Layer MoS₂ on GaN with Enhanced Valley Helicity. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1703888. <https://doi.org/10.1002/adma.201703888>
- [14] Ruzmetov, D., Zhang, K.H., Stan, G., *et al.* (2016) Vertical 2D/3D Semiconductor Heterostructures Based on Epitaxial Molybdenum Disulfide and Gallium Nitride. *ACS Nano*, **10**, 3580-3588. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08008>
- [15] Zhuo, R.R., Wang, Y.G., Wu, D., *et al.* (2018) High-Performance Self-Powered Deep Ultraviolet Photodetector Based on MoS₂/GaN P-N Heterojunction. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1039/C7TC04754A>
- [16] Zhao, Z.H., Wu, D., Guo, J.W., *et al.* (2019) Synthesis of Large-Area 2DWS₂ Films and Fabrication of a Heterostructure for Self-Powered Ultraviolet Photodetection and Imaging Applications. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 12121-12126. <https://doi.org/10.1039/C9TC03866C>
- [17] Reeber, R.R. and Wang, K. (2000) Lattice Parameters and Thermal Expansion of GaN. *Journal of Materials Research*, **15**, 40-44. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0011>
- [18] Schutte, W.J., Deboer, J.L. and Jellinek, F. (1987) Crystal-Structures of Tungsten Disulfide and Diselenide. *Journal of Solid State Chemistry*, **70**, 207-209. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90057-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90057-0)
- [19] Fuchs, M. and Scheffler, M. (1999) *Ab Initio* Pseudopotentials for Electronic Structure Calculations of Poly-Atomic Systems Using Density-Functional Theory. *Computer Physics Communications*, **119**, 67-98. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(98\)00201-X](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(98)00201-X)
- [20] Blochl, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **50**, 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [21] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [22] Grimme, S. (2004) Accurate Description of Van Der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections. *Journal of Computational Chemistry*, **25**, 1463-1473. <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>
- [23] Cong, C.X., Shang, J.Z., Wu, X., *et al.* (2014) Synthesis and Optical Properties of Large-Area Single-Crystalline 2D Semiconductor WS₂ Monolayer from Chemical Vapor Deposition. *Advanced Optical Materials*, **2**, 131-136. <https://doi.org/10.1002/adom.201300428>
- [24] Kuball, M., Demangeot, F., Frandon, J., *et al.* (1998) Thermal Stability of GaN Investigated by Raman Scattering. *Applied Physics Letters*, **73**, 960-962. <https://doi.org/10.1063/1.122052>
- [25] Kumar, M.S., Sonia, G., Ramakrishnan, V., *et al.* (2002) Thermal Stability of GaN Epitaxial Layer and GaN/Sapphire Interface. *Physica B—Condensed Matter*, **324**, 223-228. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01316-9](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01316-9)
- [26] Chen, J.J., Shao, K., Yang, W.H., *et al.* (2019) Synthesis of Wafer-Scale Monolayer WS₂ Crystals toward the Application in Integrated Electronic Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 19381-19387. <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b04791>
- [27] Dong, L.Q., Wang, Y.Y., Sun, J.C., *et al.* (2019) Facile Access to Shape-Controlled Growth of WS₂ Monolayer Via Environment-Friendly Method. *2D Materials*, **6**, Article ID: 015007. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aae7eb>
- [28] Liu, P.Y., Luo, T., Xing, J., *et al.* (2017) Large-Area WS₂ Film with Big Single Domains Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nanoscale Research Letters*, **12**, 558. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2329-9>
- [29] Huang, J.K., Pu, J., Hsu, C.L., *et al.* (2014) Large-Area Synthesis of Highly Crystalline WSe₂ Mono Layers and Device Applications. *ACS Nano*, **8**, 923-930. <https://doi.org/10.1021/nn405719x>
- [30] McCreary, K.M., Hanbicki, A.T., Jernigan, G.G., *et al.* (2016) Synthesis of Large-Area WS₂ Monolayers with Exceptional Photoluminescence. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 19159. <https://doi.org/10.1038/srep19159>
- [31] Yu, H., Yang, Z.Z., Du, L.J., *et al.* (2017) Precisely Aligned Monolayer MoS₂ Epitaxially Grown on h-BN Basal Plane. *Small*, **13**, Article ID: 1603005. <https://doi.org/10.1002/smll.201603005>
- [32] Wan, W., Zhan, L.J., Xu, B.B., *et al.* (2017) Temperature-Related Morphological Evolution of MoS₂ Domains on Graphene and Electron Transfer within Heterostructures. *Small*, **13**, Article ID: 1603549.

- <https://doi.org/10.1002/sml.201603549>
- [33] Sung, D., Min, K.A. and Hong, S. (2019) Investigation of Atomic and Electronic Properties of 2D-MoS₂/3D-GaN Mixed-Dimensional Heterostructures. *Nanotechnology*, **30**, Article ID: 404002. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab2c16>
- [34] Molina-Sanchez, A. and Wirtz, L. (2011) Phonons in Single-Layer and Few-Layer MoS₂ and WS₂. *Physical Review B*, **84**, Article ID: 155413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.155413>
- [35] Wang, F., Kinloch, I.A., Wolverson, D., *et al.* (2017) Strain-Induced Phonon Shifts in Tungsten Disulfide Nanoplatelets and Nanotubes. *2D Materials*, **4**, Article ID: 015007. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015007>
- [36] Wang, Y.L., Cong, C.X., Yang, W.H., *et al.* (2015) Strain-Induced Direct-Indirect Bandgap Transition and Phonon Modulation in Monolayer WS₂. *Nano Research*, **8**, 2562-2572. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0762-6>
- [37] Chee, S.-S., Oh, C., Son, M., *et al.* (2017) Sulfur Vacancy-Induced Reversible Doping of Transition Metal Disulfides Via Hydrazine Treatment. *Nanoscale*, **9**, 9333-9339. <https://doi.org/10.1039/C7NR01883E>
- [38] Sasaki, S., Kobayashi, Y., Liu, Z., *et al.* (2016) Growth and Optical Properties of Nb-Doped WS₂ Monolayers. *Applied Physics Express*, **9**, Article ID: 071201. <https://doi.org/10.7567/APEX.9.071201>
- [39] Sheng, Y.W., Tan, H.J., Wang, X.C., *et al.* (2017) Hydrogen Addition for Centimeter-Sized Monolayer Tungsten Disulfide Continuous Films by Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials*, **29**, 4904-4911. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00954>
- [40] Ma, Y.D., Dai, Y., Guo, M., *et al.* (2011) Electronic and Magnetic Properties of Perfect, Vacancy-Doped, and Non-metal Adsorbed MoSe₂, MoTe₂ and WS₂ Monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 15546-15553. <https://doi.org/10.1039/c1cp21159e>
- [41] Allain, A., Kang, J.H., Banerjee, K., *et al.* (2015) Electrical Contacts to Two-Dimensional Semiconductors. *Nature Materials*, **14**, 1195-1205. <https://doi.org/10.1038/nmat4452>
- [42] Kang, J.H., Liu, W., Sarkar, D., *et al.* (2014) Computational Study of Metal Contacts to Monolayer Transition-Metal Dichalcogenide Semiconductors. *Physical Review X*, **4**, Article ID: 031005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.031005>