

文章编号: 1000-5641(2021)01-0137-07

# 电场调制 $\text{WS}_2$ 单层分子薄膜光致发光行为

费 萌, 谢 微

(华东师范大学 物理与电子科学学院, 上海 200241)

**摘要:** 二维材料已经在多个领域得到应用, 其中过渡金属硫化物 (Transition metal dichalcogenides, TMDCs) 因存在带隙而有望用于光电领域. 将机械剥离法制备的  $\text{WS}_2$  单层分子薄膜通过干法转移至两种微周期电极结构上, 实验发现其光致发光信号受到外加偏压的调制. 研究了常温和低温环境下外加偏压对  $\text{WS}_2$  薄膜荧光光谱信号的影响, 分析讨论了不同荧光峰强度和峰位的变化行为和物理机理. 基于外加偏压, 实现对  $\text{WS}_2$  单层分子薄膜光学性能的调制, 有望在场效应晶体管、光电探测器、柔性电子器件以及异质结器件等诸多光电领域实现应用.

**关键词:** 二维材料; 光致发光; 偏压; 单层分子薄膜

**中图分类号:** O472.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1000-5641.202022010

## Electric field modulated photoluminescence from $\text{WS}_2$ monolayers

FEI Meng, XIE Wei

(School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

**Abstract:** Two-dimensional materials have been used in applications across a variety of fields; transition metal dichalcogenides(TMDCs), in particular, are a candidate for use in the field of optoelectronics due to the presence of a band gap. In this paper,  $\text{WS}_2$  monolayers prepared by micro-mechanical exfoliation are transferred to two micro-period electrode structures. We found that the photoluminescence of the material is modulated by external bias. We studied the effects of bias on the photoluminescence of the  $\text{WS}_2$  monolayer at room temperature and low temperature. The corresponding characteristics and physical mechanisms of the photoluminescence(PL) spectra, moreover, are analyzed and discussed. With the application of bias to modulate the optical properties of the  $\text{WS}_2$  monolayer, it is expected that the technology can be applied to many photoelectric products, including field effect transistors, photodetectors, flexible electronic devices, and heterojunction devices.

**Keywords:** two-dimensional materials; photoluminescence; bias; monolayers

## 0 引 言

近年来, 二维材料受到了广泛的关注<sup>[1]</sup>. 最早石墨烯因其优异的热、力、电和光学性质, 特别是与传统的微电子工艺相兼容的低维特性, 得到了大量研究<sup>[2]</sup>; 然而石墨烯的零带隙特性对其在半导体领域的应用造成了限制<sup>[3]</sup>. 与石墨烯相比, 过渡金属硫化物 (TMDCs) 具有一定的优势, 包括非零带隙, 且带隙大小和跃迁途径具有层数依赖性<sup>[4]</sup>, 易于大面积合成<sup>[5]</sup>, 较高的光致发光强度<sup>[6]</sup>以及能谷自旋耦

收稿日期: 2020-06-11

基金项目: 国家自然科学基金 (11674097)

通信作者: 谢 微, 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为固态环境中光-物质相互作用及其调控.

E-mail: wxie@phy.ecnu.edu.cn

合特性等<sup>[7-8]</sup>, 所以目前 TMDCs 已经成为了光电领域的热门低维材料之一<sup>[9-10]</sup>, 实现了在太阳能电池<sup>[11]</sup>、光电探测器<sup>[12]</sup>、超级电容器<sup>[13]</sup>、场效应晶体管<sup>[14-15]</sup>等诸多技术领域的应用<sup>[1,16]</sup>.

本文使用外加电场调制  $\text{WS}_2$  单层分子薄膜的光致发光行为, 发现  $\text{WS}_2$  薄膜与微电极结构组装后, 电场分布会发生调整;  $\text{WS}_2$  单层受到的电场作用依赖于这两者之间的相对空间位置, 以及正负电极的取向; 在常温和低温环境下, 单分子层的中性激子、带电激子和束缚激子的荧光光谱明显受到外加偏压的调控, 其峰位移动和强度增减来自于能级结构调整和载流子迁移.

## 1 实验方法

用机械剥离法<sup>[17]</sup>将  $\text{WS}_2$  体材料剥离到自制的聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 薄片上. 由于反射率有所差别, 光学显微镜下不同厚度的材料呈现出不同的颜色, 其中,  $\text{WS}_2$  的单分子层为微弱的蓝灰色. 初步甄选后, 测量荧光特征光谱以确认  $\text{WS}_2$  单分子层薄膜样品<sup>[18]</sup>.

将薄膜样品干法转移到 Cr-Au 周期电极 (高度 100 nm, 宽度和间隙相等, 大小为  $30\text{ }\mu\text{m}/10\text{ }\mu\text{m}$  两种样品) 上. 电极以顶部带有 200 nm 氧化层的硅片为衬底, 用紫外光刻和热蒸镀制备. 这种周期电极的特点是, 接入电压后相邻的电极条极性相反, 相邻的电极条之间的电场强度相等、方向相反.

用 532 nm 连续激光激发单层样品, 并在共聚焦荧光检测系统中通过  $50\times$  物镜 ( $\text{NA} = 0.55$ ) 收集荧光信号, 通过 CCD (Charge Coupled Device Camera) 接收, 光谱仪 (Andor, Newton, SR500i) 波长分辨. 低温测量时将样品置于闭环高真空杜瓦 (Montana) 中, 电压由与真空腔内部接通的电学接口引入.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜与电场的相对位置关系

在之前的报道中, 由两个超细钨针引入的水平方向电场会对单层  $\text{WS}_2$  荧光信号有淬灭效果<sup>[19]</sup>, 在排除了焦耳热效应、俄歇衰变、激子电离和碰撞电离等原因后, 最终推测是由于导带底电子分布的调整, 改变了电子空穴复合途径. 而本文制备的水平周期电极在接通直流电压后, 不仅出现荧光淬灭的现象, 还出现受垂直电场调制的荧光强度大幅增长和峰位移动. 另外更换激发和收集位置, 荧光光谱的变化趋势不同, 甚至相反. 在组装的实验样品中, 单层薄膜的光学性质不仅受到电场的水平分量影响, 还受到垂直分量的作用.

实验所用配置如图 1a) 所示, 实际器件尺寸在水平方向上远大于垂直方向, 单层与硅片、电极紧密接触, 没有明显的悬空或褶皱. 电极阵列通电后, 电场线在理想情况下呈橄榄型分布, 且空气-SiO<sub>2</sub> 界面的电场线呈水平方向; 但当单层薄膜转移至周期电极上后 (图 1b)), 电极和衬底整个外表面覆盖了一层介电常数约为 6.2 的  $\text{WS}_2$  单分子层<sup>[20]</sup>, 于是原来的电场线分布重新调整, 在下方 SiO<sub>2</sub> 中部分电场线中段被抬高至上方空气中, 最终表现为电场线穿插于单层薄膜之中, 使外加电场的水平和垂直分量同时影响着单层薄膜的发光性质. 使用有限元算法软件进行的仿真模拟结果 (图 1c)、图 1d)) 验证了以上分析.

实验装置测量区域的横截面示意图如图 1b) 所示. 将图 1b) 中所示的电学接法规定为正向偏压, 即此时 A 区所包含的电极为负极, B 区的电极为正极, 若反接, 则生成反向偏压.

### 2.2 常温荧光信号

本节展示了室温下 A、B 两区域中较为典型的光致发光 (Photoluminescence, PL) 信号, 并将它们在 PL 强度 (PL intensity)、峰值位置 (Peak position) 进行了对比, 结果见图 2. 图 2a)、图 2b) 中, 2.02 eV 附近为中性激子峰 ( $X$ ), 用较低激光功率激发可在 1.98 eV 附近观察到明显的带电激子峰 ( $X^-$ ), 来自于  $\text{WS}_2$  单层中的 n 型掺杂<sup>[21]</sup>. 箭头指示了正向偏压 (Bias) 增大方向, 即反向偏压减小方向. 施加的反

向偏压较大时, 在  $A$  处的电场方向垂直向上 (电极中央区域) 或斜向上 (电极两侧), 即电场垂直分量向上.  $X$  峰强度随反向偏压增大而大幅增长, 且其所占光谱比重增大,  $X^-$  峰光谱比重减小. 该现象是由于  $A$  处反向偏压增大, 半导体的费米能级由靠近导带的位置逐渐向中性态移动, 激子浓度增大, 所以  $X$  峰强度增加; 而  $X^-$  峰强度受偏压调控不如  $X$  峰敏感, 荧光强度变化幅度较小.

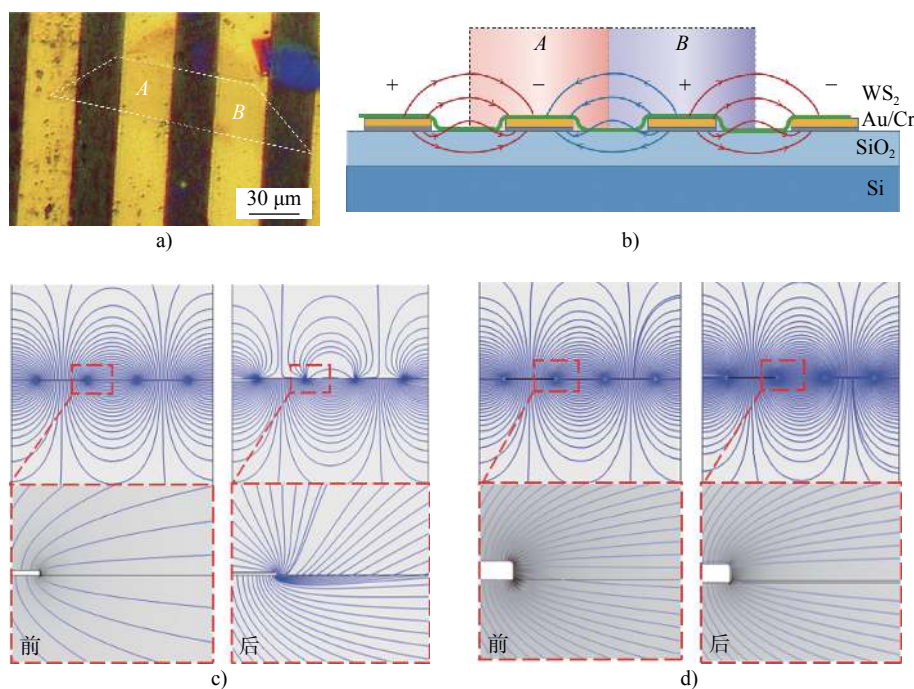


图 1 a) WS<sub>2</sub> 单层薄膜与 30  $\mu\text{m}$  电极组装的实验装置在光学显微镜下的照片, 白色虚线框区为 WS<sub>2</sub> 单分子层; b) 实验装置测量区域横截面示意图; 有限元算法软件 Comsol 模拟的电场分布图, 分别是 c) 30  $\mu\text{m}$  和 d) 10  $\mu\text{m}$  的一对电极贴单层前和贴单层后的横截面电场分布及局部放大图

Fig. 1 a) Photograph of the device assembled with a WS<sub>2</sub> monolayer and a 30  $\mu\text{m}$  electrode, the white dotted frame indicates the WS<sub>2</sub> monolayer; b) Schematic cross-sectional view of the measurement area of the device, the electric field distributions are simulated using Comsol Multiphysics software; Pictured here are cross-sectional electric field distributions and partial magnified views of a pair of c) 30  $\mu\text{m}$  and d) 10  $\mu\text{m}$  electrodes before and after attaching a monolayer

图 2b) 定量分析了偏压变化过程中  $X$  峰峰位蓝移和  $X^-$  峰红移的大小. 图 2c)、图 2d) 研究了  $B$  区域电场调制发光的情况. 由于  $A$ 、 $B$  两处电场强度相等、方向相反, 所以, 图 2c) 中的荧光强度变化趋势与图 2a) 相反, 图 2d) 的峰位变化趋势也与图 2b) 相反.

由于电场始终存在水平分量, 所以只要施加偏压都会使荧光趋于淬灭. 对比图 2a) 和图 2c) 可以发现, 随着偏压变化,  $A$  处  $X$  峰荧光强度下降的幅度比  $B$  处增长的幅度大. 这是水平电场的荧光淬灭和垂直电场的能级调整效果叠加造成的.

### 2.3 不同位置测量结果与电极尺寸的相关性

本文在 30  $\mu\text{m}$  周期电极结构并有单层薄膜覆盖的位置进行了偏压调制的荧光信号测量, 主要在电极两侧获得明显现象. 其原因是单层的相对介电常数较大, 电场线趋于避开上表面, 而从电极下方侧边出发和终止, 且此时空间尺寸较大, 所以极上电场强度小. 但在 10  $\mu\text{m}$  周期电极结构上重复实验, 却只能在电极上测得明显偏压调制的荧光信号, 电极两侧间隙处反而没有单一而明显的变化规律 (荧光强度增高、降低或无一致变化趋势三种情况都存在). 10  $\mu\text{m}$  电极尺寸较小, 极上电场强度相对较大, 偏压依赖的荧光变化程度变得足以探测; 而空气-SiO<sub>2</sub> 界面的电场因器件水平尺寸减小更趋近于水平,

单层此时也更不易与硅片紧密贴合. 所以单层与电场线的相对位置关系是平行还是穿插地随机性上升: 若平行, 则荧光淬灭; 若穿插, 则荧光增强或降低, 由具体的穿插方向决定.

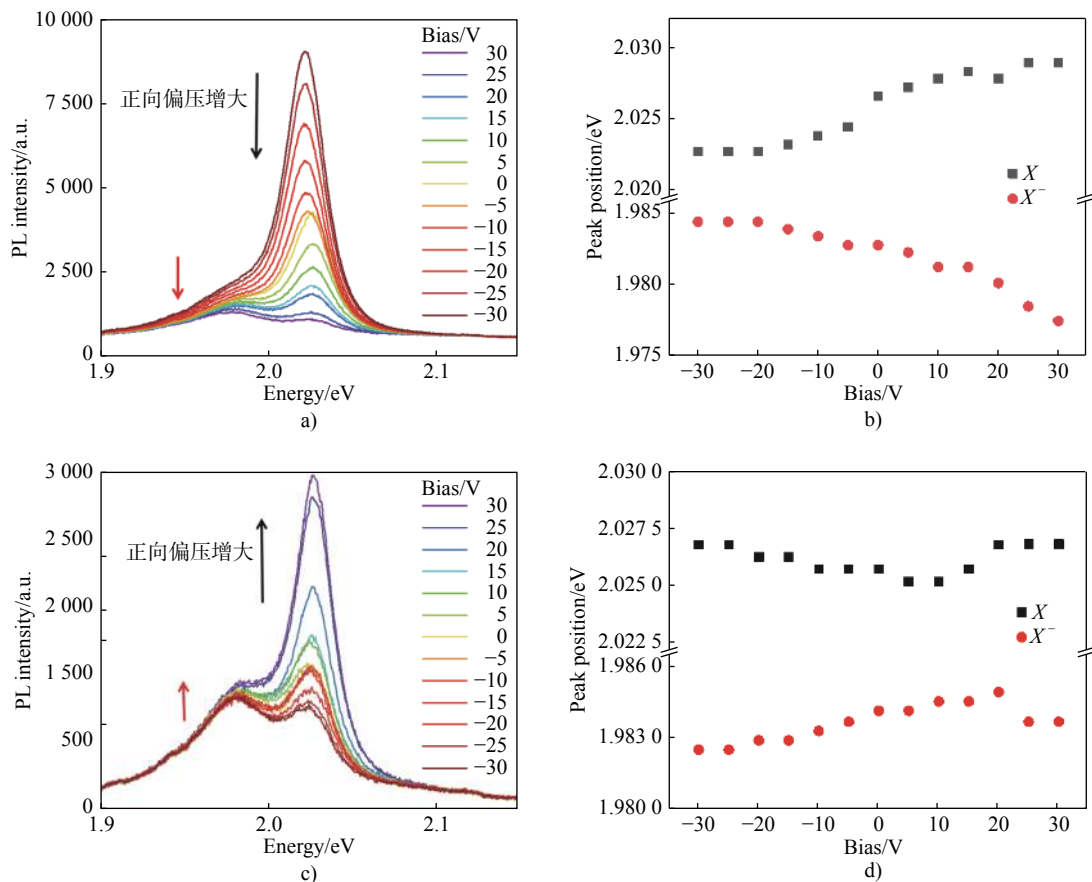


图2 室温下 a) A 处单层荧光信号随偏压变化光谱图; b) A 处峰位随偏压变化散点图; c) B 处单层荧光信号随偏压变化光谱图; d) B 处峰位随偏压变化散点图. 箭头指示了偏压由 -30 V 到 30 V 的变化方向

Fig. 2 a) PL of monolayer at A with bias; b) Scatter plot of peak position at A with bias; c) PL of monolayer at B with bias; and d) Scatter plot of peak position at B with bias.

The arrow indicates the direction of the bias change from -30 V to 30 V

图 3a) 所示为  $\text{WS}_2$  单层薄膜与  $10\ \mu\text{m}$  电极组装的实验装置, 所示的电学接法规定为正向偏压, 即此时 C 区所在的电极为负极, D 区的电极为正极, 若反接, 则生成反向偏压. 图 3b) 展示了在  $10\ \mu\text{m}$  周期电极结构上 3 处间隙位置的激子荧光峰峰值强度变化趋势, 随着偏压由反到正变化: 位置①呈降低趋势; 位置②呈增强趋势; 位置③无单一变化趋势. 3 个位置在 0 V 时的基础荧光强度大致相同, 外加偏压后, 位置①的变化规律明显类似于 2.2 节的 A 处, 位置②类似于 2.2 节的 B 处, 说明两处单层发光性质都受到电场垂直分量的影响, 但是两者方向刚好相反; 而 3 处无规律的原因, 推测是在激光光斑范围内 (直径  $2\ \mu\text{m}$ ), 包含了两种或两种以上的穿插方向, 整体呈现增强还是降低的趋势是由当时该处哪一种变化趋势占优势决定的.

## 2.4 低温荧光信号

$\text{WS}_2$  单层薄膜覆盖于  $10\ \mu\text{m}$  电极结构上, 测量一对相邻电极上的荧光信号, 将两位置标记为 C、D, 常温环境下变化规律与  $30\ \mu\text{m}$  时类似. 而低温环境下 (10 K), 如图 4a) 所示, 未加电压时, 光谱中出现了 3 个峰:  $2.11\ \text{eV}$  附近的矮峰为 X;  $2.07\ \text{eV}$  附近的是  $X^-$ ;  $2.05\ \text{eV}$  附近强度较高的为缺陷束缚激子峰  $L_1$ <sup>[22]</sup>.  $1.95\ \text{eV} \sim 2.0\ \text{eV}$  之间光谱曲线呈现出崎岖的形状, 主要来自于其他种类的缺陷或应力形变.



图中各峰位左侧的箭头指示了正向偏压增大方向, 所以  $C$  处反向偏压越高,  $X$  峰强度越高, 与常温情况一致. 而  $X^-$  峰的强度和光谱比重随正向偏压的增大而增加, 比常温环境下的变化更明显. 与图 4c) 对比,  $D$  处各峰荧光强度变化趋势与  $C$  处相反, 且 1.99 eV 附近出现了另一个缺陷束缚激子峰  $L_2$ , 变化趋势与  $X$  一致.

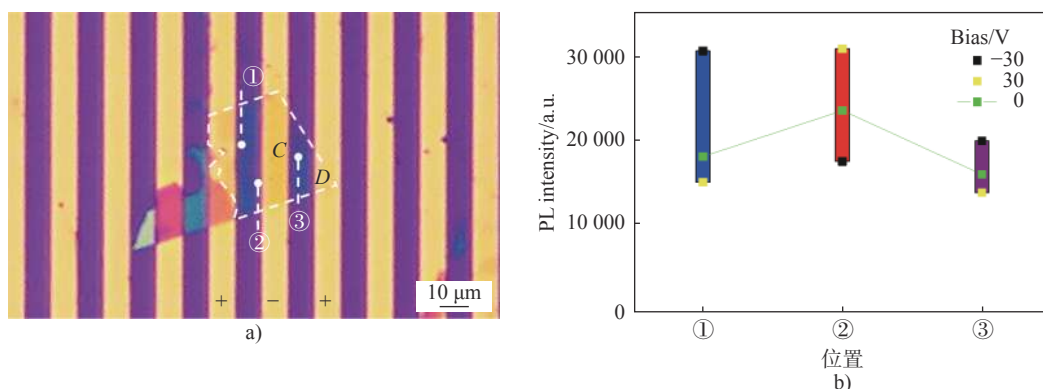


图 3 a) WS<sub>2</sub> 单层薄膜与 10 μm 电极组装的实验装置在光学显微镜下的照片, 白色虚线框区为 WS<sub>2</sub> 单分子层; b) 激子峰荧光峰值强度随偏压的变化, ①处有降低趋势 (蓝色条柱), ②处有增强趋势 (红色条柱), ③处无单一变化趋势 (紫色条柱)

Fig. 3 a) Photograph of the device assembled with a WS<sub>2</sub> monolayer and a 10 μm electrode; the white dotted frame indicates the WS<sub>2</sub> monolayer; b) The exciton peak intensity varies with the bias; ① has a decreasing trend (blue bar), ② has an increasing trend (red bar), and ③ has a no single change trend (purple bar)

本文研究了低温下  $X$ 、 $X^-$  和  $L_1$ 、 $L_2$  峰位随电压移动的现象. 由于电场方向相反, 两处的峰位移动趋势也大致相反. 首先分析了  $C$  处  $X$  和  $X^-$  峰位的移动, 如图 4b) 所示, 可以观察到,  $X$  峰随着正向偏压增加出现了轻微的蓝移, 而  $X^-$  峰表现出红移.

$X$  峰蓝移的原理是电子掺杂引起相空间减少, 即泡利不相容原理, 降低了激子结合能  $E_{\text{exb}}$ , 同时也会导致带隙  $E_g$  的减小, 而激子能量是带隙与激子结合能的差  $E_g - E_{\text{exb}}$ , 所以  $X$  峰的蓝移主要归因于激子结合能降低得更多.

$X$  和  $X^-$  峰的能量差, 即为带电激子的解离能, 公式为

$$E_X - E_{X^-} = E_{b,X^-} + E_F, \quad (1)$$

其中,  $E_X$  为激子能量,  $E_{X^-}$  为带电激子能量,  $E_{b,X^-}$  为带电激子结合能,  $E_F$  为费米能级<sup>[23]</sup>. 该能量差随电子浓度的增加而增加.

偏压为 0 V 时材料中的电子浓度较低, 带电激子解离能与其结合能相等. 然而, 在正向偏压增大时电子浓度升高, 产生了二维电子气, 导致费米能级以下的状态全被占据. 当带电激子解离时就需要将电离出的电子激发到高于二维电子气的费米能态, 即费米能级  $E_F$  被抬高. 而带电激子结合能  $E_{b,X^-}$  不随电子浓度变化, 所以根据公式 (1) 得  $X$  和  $X^-$  峰的能量差增加, 并且能量差的增量大于  $X$  峰的蓝移量, 因此最终  $X^-$  峰表现出红移.

图 4a)  $L_1$  峰在大的正向偏压下, 荧光强度较高, 是由于电子浓度增大, 更多的电子被束缚在缺陷处, 形成了较多的缺陷束缚激子;  $L_1$  峰位红移的原理与  $X^-$  峰的红移类似.

图 4b)、图 4d) 中偏压为 0 V 时测得的  $X$  和  $X^-$  的能量差约为 39 meV, 材料本身固有的 n 型掺杂导致  $E_F$  不为 0, 所以这个值是大于实际的带电激子结合能的. 图中还展示了偏压为 -30 V 或 30 V 时的最小能量差——37 meV, 更为接近实际的带电激子结合能, 此数值略大于文献 [22] 中 -100 V 下趋于不变的 30 meV.

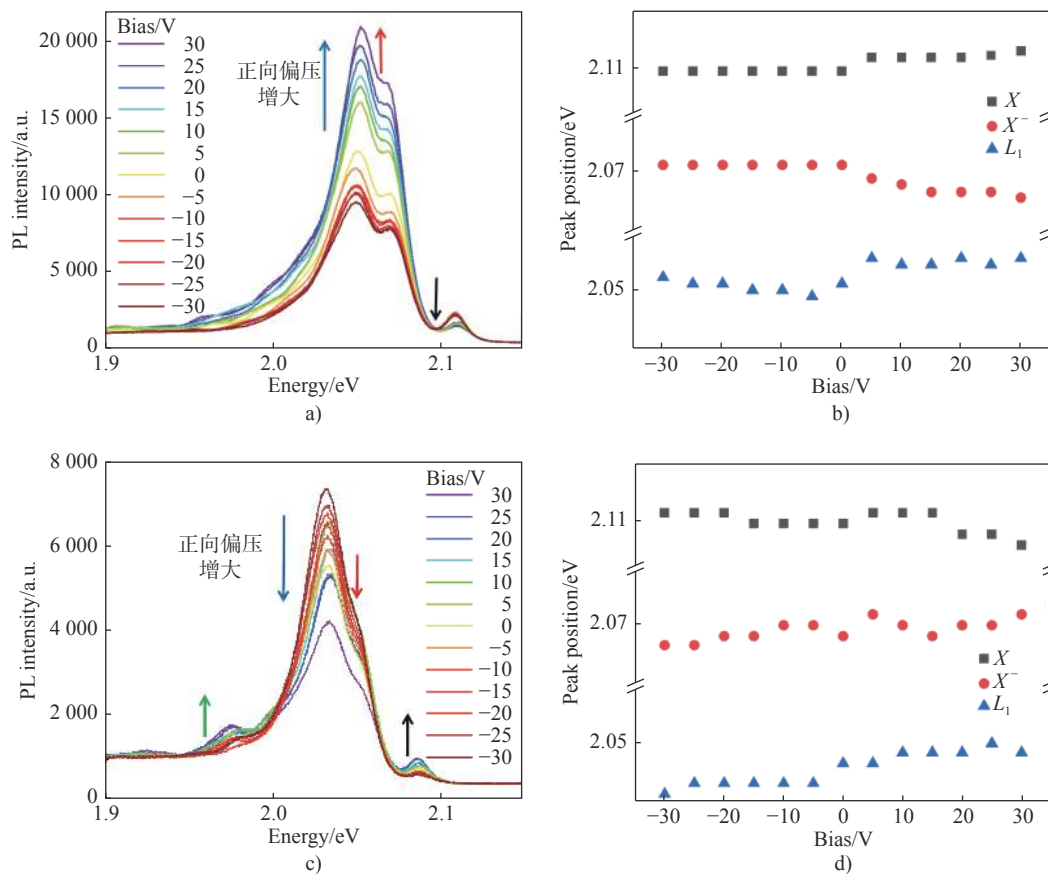


图 4 温度 10 K 下: a)  $C$  处单层荧光信号随偏压变化光谱图; b)  $C$  处峰位随偏压变化散点图; c)  $D$  处单层荧光信号随偏压变化光谱图; d)  $D$  处峰位随偏压变化散点图. 箭头指示了偏压由  $-30$  V 到  $30$  V 变化方向

Fig. 4 At a temperature of 10 K: a) PL of monolayer at  $C$  with bias; b) Scatter plot of peak position at  $C$  with bias; c) PL of monolayer at  $D$  with bias; and d) Scatter plot of peak position at  $D$  with bias. The arrow indicates the direction of the bias change from  $-30$  V to  $30$  V

接下来关注几幅图中峰位移动的反常现象. 图 2d) 中, 偏压超过  $20$  V 之后峰位移动趋势异常. 先看图 2a)、图 2b),  $A$  处的施加的正向偏压增大时, 电场水平分量会导致单层荧光淬灭且峰位红移, 方向向下的电场垂直分量会导致荧光降低且  $X$  峰蓝移  $X^-$  红移, 这两者效果叠加, 使得  $X$  峰蓝移程度比只受垂直向下电场时小,  $X^-$  红移程度比只受垂直向下电场时大. 从图 2b) 的峰位移动趋势也可以看出,  $X$  峰蓝移逐渐趋于平缓,  $X^-$  红移逐渐陡峭, 数据与该分析相符; 而  $B$  处所受电场方向与  $A$  处相反, 电场线是由下至上穿过单层, 方向向上的电场垂直分量会导致荧光增强且  $X$  峰红移  $X^-$  蓝移, 电场水平分量和方向向上的电场垂直分量的效果相互竞争, 使得  $X^-$  峰是蓝移还是红移也相互竞争. 由此分析  $-30$  V  $\sim$   $10$  V 之间电场垂直分量带来的蓝移占优势,  $10$  V 后水平分量占优势. 根据以上分析, 图 2d) 中  $X$  峰应当保持红移且逐渐陡峭, 与图中现象略有出入, 但本文的侧重点不在于此, 相关的问题准备在后续的工作中进行探讨.

图 4d) 中  $L_1$  的峰位保持蓝移, 反推图 4b) 中也应当保持红移. 在图 4b) 中  $L_1$  峰位在负偏压减少和正偏压增大过程中都保持红移, 却在零偏压附近却存在突然的蓝移. 图 4a) 中  $-30$  V  $\sim$   $-5$  V 之间  $L_1$  的低能侧较为平缓,  $-5$  V 之后却出现了一些小峰, 而且随正向偏压增大它们出现的位置和强度都所改变. 推测是因为测量过程中低温仪器的抖动导致测量位置发生改变, 探测到了一些有应力形变或其他缺陷的单层信号, 这些展宽较大的峰对光谱有复杂影响, 特别是对 3 个峰中能量最低的  $L_1$  峰, 可能使提取其峰位时与原本的峰位相比有所偏移. 而在正向偏压逐渐增大后,  $L_1$  峰强烈增高, 光谱由

$L_1$  峰主导, 这些杂质峰就影响不大了, 10 V 后  $L_1$  峰位恢复之前的随正向偏压增大红移.

### 3 结 论

本文利用微机械剥离法制备 WS<sub>2</sub> 单分子层薄膜, 并通过干法转移到了尺寸为 30  $\mu\text{m}$  或 10  $\mu\text{m}$  的周期电极上; 利用单分子层薄膜与电极电场线的相对位置关系, 解释了薄膜荧光信号与外加偏压的关系, 荧光光谱变化是因为同时受到电场水平分量和垂直分量的调制; 在低温环境下展示了外加偏压对单层荧光信号的具体影响, 解释了中性激子、带负电激子和缺陷束缚激子峰的强度增减和峰位移动来源于能级结构的改变和载流子的注入, WS<sub>2</sub> 单分子层薄膜光致发光行为明显受到外加电场的调制, 荧光强度改变最大可达 9 倍, 有利于在光电探测、信号编码、光电子集成等诸多领域实现应用.

### [参 考 文 献]

- [1] DAS S, KIM M, LEE J, et al. Synthesis, properties, and applications of 2-D materials: A comprehensive review [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2014, 39(4): 231-252. DOI: [10.1080/10408436.2013.836075](#).
- [2] GRIGORENKO A N, POLINI M, NOVOSELOV K S. Graphene plasmonics [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(11): 749-758. DOI: [10.1038/nphoton.2012.262](#).
- [3] CASTRO E V, NOVOSELOV K S, MOROZOV S V, et al. Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 6802-6806. DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.216802](#).
- [4] MAK K F, LEE C, HONE J, et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 6805-6809. DOI: [10.1103/PhysRevLett.105.136805](#).
- [5] ZHANG Q, LU J, WANG Z, et al. Reliable synthesis of large-area monolayer WS<sub>2</sub> single crystals, films, and heterostructures with extraordinary photoluminescence induced by water intercalation [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(12): 1701347-1701356. DOI: [10.1002/adom.201701347](#).
- [6] CONG C, SHANG J, WU X, et al. Synthesis and optical properties of large-area single-crystalline 2D semiconductor WS<sub>2</sub> monolayer from chemical vapor deposition [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(2): 131-136. DOI: [10.1002/adom.201300428](#).
- [7] KORMANYOS A, ZOLYOMI V, DRUMMOND N D, et al. Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides [J]. *Physical Review X*, 2014, 4(1): 011034-011050. DOI: [10.1103/PhysRevX.4.011034](#).
- [8] ROY S, BERMELE P. Electronic and optical properties of ultra-thin 2D tungsten disulfide for photovoltaic applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 174(C): 370-379. DOI: [10.1016/j.solmat.2017.09.011](#).
- [9] WANG L, WANG W, WANG Q, et al. Study on photoelectric characteristics of monolayer WS<sub>2</sub> films [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(64): 37195-37200. DOI: [10.1039/c9ra07924f](#).
- [10] HUANG X, ZENG Z, ZHANG H. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(5): 1934-1946. DOI: [10.1039/c2cs35387c](#).
- [11] ZHAO C, NORDEEN T, ZHANG P, et al. Enhanced valley splitting in monolayer WSe<sub>2</sub> due to magnetic exchange field [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(8): 757. DOI: [10.1038/nnano.2017.68](#).
- [12] LIU Y, HUANG W, CHEN W, et al. Plasmon resonance enhanced WS<sub>2</sub> photodetector with ultra-high sensitivity and stability [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 1127-1132. DOI: [10.1016/j.apsusc.2019.03.179](#).
- [13] LIN T W, SADHASIVAM T, WANG A Y, et al. Ternary composite nanosheets with MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/graphene heterostructures as high-performance cathode materials for supercapacitors [J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(7): 1024-1031. DOI: [10.1002/celec.201800043](#).
- [14] TANG B, YU Z G, HUANG L, et al. Direct n- to p-Type channel conversion in monolayer/few-layer WS<sub>2</sub> field-effect transistors by atomic nitrogen treatment [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2506-2513. DOI: [10.1021/acsnano.7b08261](#).
- [15] YUE Y, CHEN J, ZHANG Y, et al. Two-dimensional high-quality monolayered triangular WS<sub>2</sub> flakes for field-effect transistors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22435-22444. DOI: [10.1021/acsami.8b05885](#).
- [16] ZHAO H, GUO Q, XIA F, et al. Two-dimensional materials for nanophotonics application [J]. *Nanophotonics*, 2015, 4(2SI): 128-142. DOI: [10.1515/nanoph-2014-0022](#).
- [17] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials [J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568-571. DOI: [10.1126/science.1194975](#).
- [18] LIU J, LO T W, SUN J, et al. A comprehensive comparison study of CVD-grown and mechanically exfoliated fewlayered WS<sub>2</sub>: The vibrational and optical properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(43): 1123911245. DOI: [10.1039/c7tc02831h](#).
- [19] HE Z Y, SHENG Y W, RONG Y M, et al. Layer-dependent modulation of tungsten disulfide photoluminescence by lateral electric fields [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 2740-2748. DOI: [10.1021/nn506594a](#).
- [20] LI X, WANG Y, FRY J N, et al. Tunneling field-effect junctions with WS<sub>2</sub> barrier [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 128: 343-350. DOI: [10.1016/j.jpcs.2017.12.005](#).
- [21] SHANG J Z, SHEN X N, CONG C X, et al. Observation of excitonic fine structure in a 2D transition-metal dichalcogenide semiconductor [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 647-655. DOI: [10.1021/nn5059908](#).
- [22] PLECHINGER G, NAGLER P, KRAUS J, et al. Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer WS<sub>2</sub> [J]. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2015, 9(8): 457-461. DOI: [10.1002/pssr.201510224](#).
- [23] MAK K F, HE K L, LEE C G, et al. Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(3): 207-211. DOI: [10.1038/NMAT3505](#).