

## [补充信息]

### 基于简单液相法对单层二硒化钨表面电荷掺杂的研究

狄淑贤<sup>1</sup>, 赖泳爵<sup>1</sup>, 邱武<sup>1,2</sup>, 林乃波<sup>1</sup>, 詹达<sup>1,✉</sup>

1 厦门大学材料学院, 厦门 361005;

2 厦门大学物理科学与技术学院, 厦门 361005

## [Supplementary Information]

### Investigation of Surface Charge Doping for Monolayer WSe<sub>2</sub> based on Simple Liquid-Phase Treatment

DI Shuxian<sup>1</sup>, LAI Yongjue<sup>1</sup>, QIU Wu<sup>1,2</sup>, LIN Naibo<sup>1</sup>, ZHAN Da<sup>1,✉</sup>

1 College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2 College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China

## 实验试剂与仪器

本实验所用二硒化钨体材料采用安庆美晶公司提供的二硒化钨单晶, 反应所用试剂硫酸铵及浓硫酸等均由西陇化工生产, 衬底硅片购自合肥科晶公司。

光学图像采集用的是日本 Keyence 公司生产的 VK-X200 激光扫描共聚焦显微镜。拉曼以及光致发光图谱表征测试用的是 Horiba 公司生产的 JobinYvon 拉曼光谱仪, 激发光为 532 nm 波长的激发光, 光栅为 1800gr/mm (拉曼测试) 和 300gr/mm (光致发光测试), 数值孔径为 NA=0.95 的 100×物镜, 孔值 (Hole) 为 100, 激光强度为 0.5 mW, 聚焦激光光斑的大小约为 1 μm, 测试时间设定为 20 s 循环 3 次得到一幅光谱图, 为了准确判断反应前后的谱图变化, 反应前后的测试条件及参数需完全保持一致。(需要注意的是, 由于反应后光致发光效率会显著增强或者减弱, 为了与反应前的样品光致发光效率进行清晰对比, 会适当调节激发光的激发强度) 反应釜使用的是 25mL 的小型不锈钢反应釜。

## 反应前单层二硒化钨样品的层数确认

从机械剥离得到的 WSe<sub>2</sub> 样品的光学图(图 S1(a))中可清晰地观察到四个光学衬度不同的区域, 由此光学图我们只能通过与基底颜色越相近层数越薄判断出来样品的大概厚薄程度, 无法准确得到样品的层数信息。为了准确得到单层样品, 我们进一步对制得的样品进行了光致发光(图 S1b)以及拉曼(图 S1c)表征。已有的研究表明, 单层 WSe<sub>2</sub> 只有直接带隙峰 (约 1.65 eV 处的 A 激子峰), 没有间接带隙峰, 且随着层数的增加, 间接带隙峰相对于 A 激子峰, 由于电子跃迁所需的能量逐步降低, 总体峰位会逐步红移<sup>[1-3]</sup>。由此依据, 从图 S1b 中可以观察到, 区域 1 只有 A 激子峰, 而区域 2-4 不仅有 A 激子峰还出现了间接带隙峰, 且间接带隙峰的相对强度在逐渐增大, 由此可判断出来样品区域 1 处为单层, 区域 2-4 处层数逐步增大。进一步地, 也有大量的研究表明, 在 310 cm<sup>-1</sup> 处, 单原子层 WSe<sub>2</sub> 无拉曼峰, 而其他层数的样品在此处均有拉曼峰, 这也可以作为判别单层 WSe<sub>2</sub> 的一个依据。由图 S1c 所示, 在 310 cm<sup>-1</sup> 处, 仅区域 1 没有拉曼峰, 其他区域都出现了拉曼峰, 这是由于 B<sub>2g</sub> 振动模式在非单层时被激活<sup>[2-3]</sup>。故而样品区域 1 处为单层的层数信息通过光致发光和拉曼光谱得到了双重验证确认。

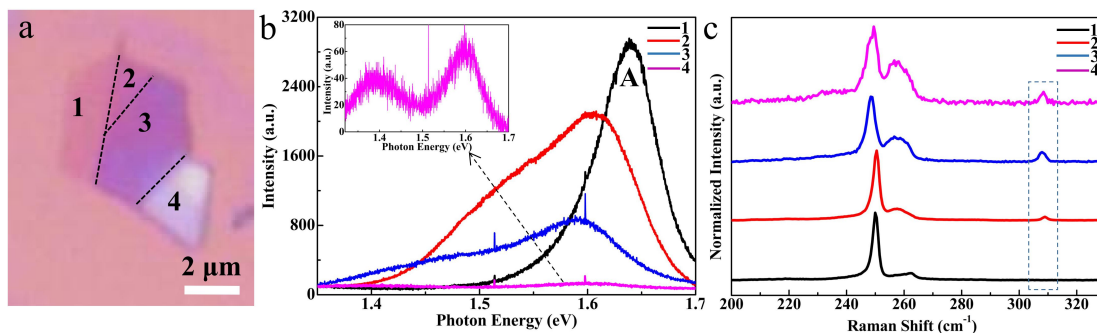


图 S1 (a) WSe<sub>2</sub> 样品光学图像; (b) WSe<sub>2</sub> 样品光致发光图谱; (c) WSe<sub>2</sub> 样品拉曼光谱图  
Fig.S1 (a) Optical images of WSe<sub>2</sub> with different thickness. (b) Raman spectra of WSe<sub>2</sub> (the inset is the enlarged spectrum of the area 4 as shown in Fig. S1a) (c) PL spectra of WSe<sub>2</sub>

### 二硒化钨体材料与硫酸铵溶液在不同温度条件下反应前后的光致发光光谱

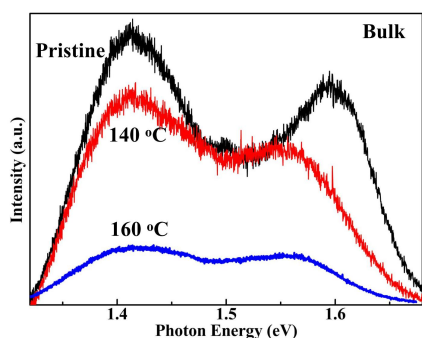


图 S2 WSe<sub>2</sub> 体材料(黑实线)在 140 °C (红实线)及 160 °C (蓝实线)温度下与硫酸铵反应后的 PL 光谱  
Fig.S2 The PL spectra of bulk WSe<sub>2</sub> (black curve), and the (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treated bulk WSe<sub>2</sub> at 140 °C (red curve) and 160 °C (blue curve), respectively

### 对单层二硒化钨电荷掺杂可回复调控的具体步骤

(1) 硅片从购买到切割等过程其表面会附着一些污染物, 为了实验的准确高效性需要对硅片进行清洗。取一个比较小的培养皿(可以装下 1 cm×1 cm 的硅片即可), 里面放入 1 cm×1 cm 的硅片, 并倒入适量丙酮(没过硅片表面一些即可), 然后在超声机中超声 5 分钟, 接下来依次用乙醇和超纯水分别各超声 3 分钟, 洁净后的硅片用氮气吹干并放入真空干燥箱中待表面全干备用。

(2) 本实验研究对象为单层二硒化钨, 所以需要制备并寻找量少的单层的二硒化钨。将购买来的二硒化钨单晶取大概 20mm<sup>2</sup> 粘在实验用的白色胶带上, 然后取新的胶带对贴, 以对贴后胶带为原始胶带, 再取几个新的胶带分别与其对贴, 最后将剥离得到的二硒化钨样品粘贴到附有 300nm 厚的氧化硅的硅片表面。由于二硒化钨层与层之间的范德华力十分微弱, 故而在多次对贴的过程中可以通过外部机械力将其层与层分离开来, 这样就比较容易得到单层的二硒化钨样品。用玻璃刀轻轻在硅片背面做标记, 使得反应后依然可以在光学显微镜下找到反应前对应的样品。

(3) 本实验反应用的反应釜为 25mL, 故而先要选取一片可以装进反应釜并基本全覆盖其底层的圆形薄玻璃片置于反应釜底层避免反应时样品与反应釜接触, 然后将标记挑选好的附有单层二硒化钨样品的硅片放入, 接下来再倒入现配置好的质量分数为 40% 的硫酸铵溶液, 溶液倒入体积为反应釜体

积的 2/3，最后封闭好反应釜，放入烘箱中反应。反应时间根据实验要求，分别为 140 °C、150 °C 及 160 °C，反应 6 小时。反应后的样品需冲洗干净以备表征测试分析。

(4) 取一个比较小的烧杯，将标记挑选好的附有单层二硒化钨样品的硅片放入，再用吸管吸取少量 98% 浓硫酸浸泡样品，浓硫酸没过样品表面即可，常温下浸泡 6 小时。

(5) 可回复调控时，用极限真空度为  $6 \times 10^{-2} \text{Pa}$  的真空泵对在稳定 n 型掺杂（与硫酸铵溶液在 140 °C 下反应 6 小时）后的  $\text{WSe}_2$  样品抽真空 1 小时；对在浓硫酸中浸泡过的样品进行超纯水清洗，将 p 型掺杂后的样品放入在盛有超纯水的烧杯中，静置 3 分钟，重复 3 次（不可冲洗，防止样品被冲掉）。

(6) 两步法掺杂即为先在硫酸铵溶液中反应（140 °C，6 小时）再在浓硫酸中浸泡（6 小时）。

### 参考文献

- 1 Zhao W J, Ghorannevis Z, Chu L Q. *ACS Nano*, 2013, 7 (1), 791.
- 2 Tonndorf P, Schmidt R, Böttger P, et al. *Opt. Express*, 2013, 21 (4), 4908.
- 3 Zhao W J, Ghorannevis Z, Amara K K. *Nanoscale*, 2013, 5, 9677.