

## 二硫化钼薄片共振拉曼光谱的偏振相关性研究\*

张新悦, 李睿, 崔祥辰\*\*

(大连理工大学 光电工程与仪器科学学院, 辽宁大连116024)

**摘要:** 研究采用传统的二维材料制备方法——机械剥离法制备了厚度约为60 nm的MoS<sub>2</sub>纳米薄片,由光学显微镜和原子力显微镜观察MoS<sub>2</sub>薄片的形貌和厚度分布,并搭建了偏振拉曼测试系统,根据MoS<sub>2</sub>薄片1.8 eV的能带分别选择633 nm(1.96 eV)和458 nm(2.71 eV)激光来激发MoS<sub>2</sub>的共振和非共振拉曼散射,拉曼散射光经过光纤耦合进频谱仪获得拉曼光谱,由洛伦兹拟合确定了共振拉曼光谱中的特征模式,通过与非共振拉曼对比,分析出MoS<sub>2</sub>的拉曼光谱在共振状态下会激发出新的拉曼模式。通过观察0°到360°之间不同偏振角度下的共振拉曼光谱和极坐标图,发现共振拉曼光谱中的所有模式均具有偏振相关性,且偏振相关的方式相似,均呈现双极纺锤形,结合拉曼张量理论模型计算出的拉曼强度理论值与实验数据几乎完全重合。

**关键词:** 拉曼光谱;二维材料;共振拉曼;拉曼张量

**中图分类号:** TN04;O433 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2022)04-0280-06

## Study on the Polarization-dependence Resonance Raman Spectra of MoS<sub>2</sub> Flakes

ZHANG Xinyue, LI Rui, CUI Xiangchen

(School of Optoelectronic Engineering and Instrumentation Science, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024, CHN)

**Abstract:** MoS<sub>2</sub> nanosheets with the thickness of above 60 nm were prepared by mechanical striping, a traditional two-dimensional material preparation method. The morphology and thickness distribution of MoS<sub>2</sub> flakes were observed by optical microscope and atomic force microscope, and a polarization Raman test system was built. According to the 1.8 eV bandgap of MoS<sub>2</sub> flakes, 633 nm (1.96 eV) and 458 nm (2.71 eV) lasers were selected to excite the resonance and non-resonance Raman scattering of MoS<sub>2</sub> flakes. The Raman scattering light was coupled into a spectroscope through optical

收稿日期:2022-04-12

\* 基金项目:辽宁省重点研发计划项目(2020JH2/10500003);中央高校基本科研业务费(DUT18RC(3)047 and DUT20RC(5)028)

作者简介:张新悦(1997—),女,硕士研究生,研究方向为光电二维材料、激光加工工艺;(E-mail: 21942022@mail.dlut.edu.cn)

李睿(1981—),男,硕导,主要从事拉曼光谱研究;(E-mail:rli@dlut.edu.cn)

崔祥辰(1976—),男,教授,博士生导师,主要从事拉曼光谱、二维材料、非线性光学研究。(E-mail: hcchui@dlut.edu.cn)

\*\* 通讯作者

fiber to obtain the Raman spectra, and the characteristic modes in the resonance Raman spectrum were determined by Lorentz fitting. By comparing with non-resonant Raman spectrum, it was found that the Raman spectrum of MoS<sub>2</sub> could arouse a new Raman mode in resonant state. In addition, the resonance Raman spectra and polar coordinates at different polarization angles from 0° to 360° were observed. It was found that all the modes in the resonance Raman spectra were polarization-dependent, and the ways of polarization-dependence were similar. The theoretical model of Raman tensor was also combined with the experiment, and the fitted intensity curve could almost coincide with the data points.

**Key words:** Raman spectrum; two-dimension material; resonance Raman; Raman tensor

## 引言

二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)是过渡金属二卤族(TMD)材料家族中的一种典型半导体,也是一种二维材料,其通用公式为MX<sub>2</sub>,其中M表示过渡金属(Mo, W, Ti等),X表示Se、S或Te等<sup>[1]</sup>。TMD材料的块状晶体由厚度约为0.65 nm的二维薄层垂直堆叠构成,层间由微弱的范德华力相束缚<sup>[2]</sup>,可以通过施加机械力将块状材料分离为二维材料薄层。2004年,Geim团队首次通过机械剥离法将石墨分离为石墨烯<sup>[3]</sup>,开启了二维材料领域的研究,并由此获得了2010年的诺贝尔物理学奖。块状的MoS<sub>2</sub>属于间接带隙半导体,能量带隙约为1.2 eV<sup>[4]</sup>,而层状MoS<sub>2</sub>的能量带隙为1.8 eV,单层时则具有直接能带<sup>[5]</sup>。MoS<sub>2</sub>被认为是一种良好的光电二维材料,在光学传感<sup>[6]</sup>,电子学<sup>[7-8]</sup>,生物传感<sup>[9-10]</sup>,光催化<sup>[11-12]</sup>,柔性衬底<sup>[13]</sup>,生物成像<sup>[14]</sup>等领域有着广泛的应用。

MoS<sub>2</sub>是一种多相半导体,主要表现为三角柱状(2H)相和八面体状(1T)相<sup>[15]</sup>,2H和1T相MoS<sub>2</sub>的电学特性分别表现为半导体和金属,文中选用2H相的MoS<sub>2</sub>作为测试对象。从微观角度看,MoS<sub>2</sub>分子结构的俯视面为蜂窝状六边形,而侧面表现为平行四边形,结构上的不完全对称使得MoS<sub>2</sub>具有偏振相关的光学特性<sup>[16]</sup>。

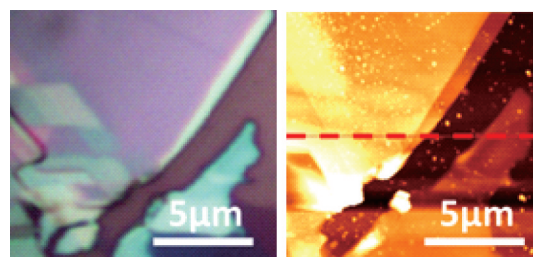
文中研究了MoS<sub>2</sub>薄片共振拉曼光谱的偏振相关性,采用机械剥离法制备MoS<sub>2</sub>纳米薄片,由光学显微镜和原子力显微镜对其形态和厚度分布进行观察,确保样品的厚度和质量满足实验要求。再搭建偏振拉曼测试系统,对MoS<sub>2</sub>在458 nm下的非共振拉曼光谱和633 nm下的共振拉曼光谱进行检测,洛伦兹拟合出了共振拉曼光谱中的特征峰,确定了

新增的特征模式。并测试了0~360°区间不同偏振角下MoS<sub>2</sub>的共振拉曼光谱,结合极坐标图对特征模式的偏振相关性进行分析;还建立了拉曼张量理论模型,通过拉曼张量对拉曼强度和偏振方向的关系进行量化描述,理论值与实验数据吻合良好。

## 1 实验设置

### 1.1 样品制备与表征

二维材料的层间仅由范德华力相连,而范德华力是一种较弱的分子间作用力,通过机械力便可将其分开。因此可以采用传统的机械剥离法制备MoS<sub>2</sub>薄层,通过胶带对块状的MoS<sub>2</sub>多次黏贴,施加纵向的机械力,从而突破范德华力的层间束缚,将块状MoS<sub>2</sub>剥离为纳米薄片,再转移到具有285 nm氧化层的硅片基底上进行观察。通过光学显微镜(OM)图和原子力显微镜(AFM)图对制备的MoS<sub>2</sub>薄片的表面形貌和厚度分布进行观察,如图1所示,图1(a)中样品表面平整,厚度均匀,图1(b)插图虚线处样品的厚度曲线,厚度约为60 nm,样品的质量和厚度适合进行拉曼信号的测试。



(a) 光学显微镜图 (b) 原子力显微镜图

图1 机械剥离法制备的MoS<sub>2</sub>薄片

Fig.1 MoS<sub>2</sub> flakes prepared by mechanical stripping

## 1.2 偏振拉曼测试系统

为测试  $\text{MoS}_2$  在不同偏振方向入射光下的共振及非共振拉曼光谱,搭建了偏振方向可调的双光源偏振拉曼测试系统。偏振拉曼测试系统的原理图如图 2 所示。在光源波长的选择上,由于  $\text{MoS}_2$  薄片的能带约为 1.8 eV,而激光波长接近能带时才能激发共振拉曼产生,因此分别采用 633 nm (1.96 eV) 的 He-Ne 激光器和 458 nm (2.71 eV) 的二极管激光器作为共振和非共振拉曼测试的激发光源。

为避免激光能量过高对样品造成损伤,采用中性密度滤波器(ND Filter)和半波片(HWP)对激光强度进行过滤和衰减;还设计了两级偏振器调节入射光和拉曼散射光的偏振方向;光路位置通过多级反射镜进行调整,激光由 50 倍物镜聚焦。样品放置在三维位移台(XYZ Stage)上,通过位移台控制样品的相对位置和聚焦高度。激光照射到样品上后产生拉曼散射,拉曼散射光经分光镜(DM)透射,经过反射镜与偏振片进入光纤耦合器(FC)耦合进光纤,再由光纤传输进光谱仪中进行频谱分析,最终获得拉曼光谱。

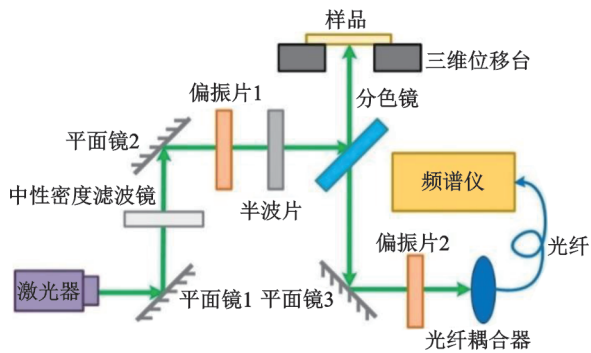


图 2 偏振拉曼测试系统的原理框图

Fig.2 The schematic of polarized Raman test system

## 1.3 $\text{MoS}_2$ 薄片拉曼光谱的理论模型

拉曼张量可以对拉曼光谱中不同特征模的强度和偏振角度的关系进行量化描述,因此选取拉曼张量作为共振偏振拉曼的理论模型。拉曼模式的强度可以被描述为<sup>[17]</sup>:

$$I \propto |e_i \cdot R \cdot e_s|^2 \quad (1)$$

其中,  $R$  为拉曼张量,  $e_i$  和  $e_s$  分别为入射光和散射光的单位偏振矢量。在此,选取  $\text{MoS}_2$  的典型拉曼模式  $A_{1g}$  和  $E_{2g}^1$  作为拉曼张量的分析对象。 $A_{1g}$  和  $E_{2g}^1$  的拉曼张量可以被描述为<sup>[18]</sup>:

$$R(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$R(E_{2g}^1) = \begin{pmatrix} c & c & 0 \\ c & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

其中,  $a$ 、 $b$  和  $c$  分别为拉曼张量中的未知元素。在实验设计中,入射光的偏振矢量与散射拉曼信号的偏振矢量平行,即  $e_i // e_s$ 。因此,入射激光与散射拉曼信号的偏振矢量表示为:

$$\vec{e}_i = \vec{e}_s = (0, \sin\theta, \cos\theta) \quad (4)$$

其中  $\theta$  为偏振角。将偏振矢量  $e_i$  和  $e_s$  代入公式(1)~(3)中,得到  $A_{1g}$  和  $E_{2g}^1$  模式的拉曼强度表达式:

$$I(A_{1g}) = |a|^2 \sin^4\theta' + |b|^2 \cos^4\theta' + \frac{1}{2}|a||b|\sin^2(2\theta') \quad (5)$$

$$I(E_{2g}^1) = |c|^2 \sin^4\theta' \quad (6)$$

其中  $\theta' = \theta + \delta$ ,  $\delta$  为相位误差因子,即实际入射角和理论值之间的偏差量,可由拟合计算获得。通过测得的共振偏振拉曼的实验数据对公式(5)和公式(6)进行 ORIGIN 拟合计算,可以获得公式中的未知量  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和相位误差因子  $\delta$ ,进而得到拉曼张量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{MoS}_2$ 薄片的拉曼光谱

图 3 是通过偏振拉曼测试系统测得的  $\text{MoS}_2$  在 633 nm 和 458 nm 激光下的拉曼光谱。其中,图 3(a) 和图 3(b) 在  $381 \text{ cm}^{-1}$  和  $407 \text{ cm}^{-1}$  附近均存在两个明显的特征峰,分别对应特征模式  $E_{2g}^1$  和  $A_{1g}$ <sup>[19]</sup>,  $E_{2g}^1$  模式是由面内两个 S 原子相对于 Mo 原子的反向振动引起的,  $A_{1g}$  与 S 原子的反方向面外振动有关<sup>[20]</sup>。而在图 3(a) 中,除  $E_{2g}^1$  模式和  $A_{1g}$  模外,还出现了三个新增的特征峰,同时  $E_{2g}^1$  模式被相对增强。这是由于当激光的波长接近材料的电子能带时,出现电子-声子耦合,产生了共振状态下的拉曼散射,使得某些特征模式产生或增强,某些模式则不发生明显变化<sup>[21]</sup>。在实验中,633 nm (1.96 eV) 的激光波长接近  $\text{MoS}_2$  薄片 1.8 eV 的能带,出现了共振拉曼散射,激发了非共振状态下不存在的三个新的拉曼特征模式,并使原有模式  $E_{2g}^1$  出现共振增强,获得了图 3(a) 所示共振拉曼光谱,而 458 nm (2.71 eV) 激光的波长远离

MoS<sub>2</sub>的能带,因此图3(b)为MoS<sub>2</sub>的非共振拉曼光谱。

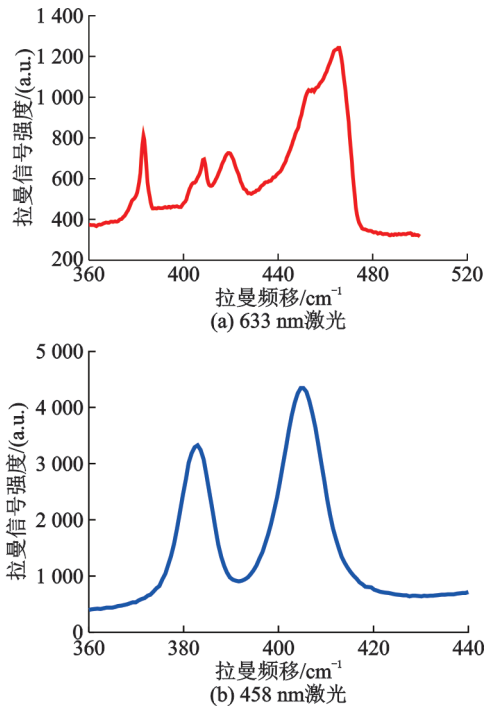


图3 不同波长激光激发的MoS<sub>2</sub>的拉曼光谱  
Fig.3 Raman spectra of MoS<sub>2</sub> excited by laser at different wavelengths

为确定MoS<sub>2</sub>共振拉曼光谱中新增特征模式的位置和种类,采用了多峰拟合的方法,通过MATLAB软件中的Peakfit模块对共振拉曼光谱中的多个特征峰进行洛伦兹拟合,结果如图4所示。光谱的五个特征峰被五条标准的洛伦兹谱线拟合,拟合效果良好。根据特征峰的位置,确定这五个拉曼模式分别为E<sub>2g</sub><sup>1</sup>、A<sub>1g</sub>、B<sub>1u</sub>、2LA(M)和A<sub>2u</sub>。466 cm<sup>-1</sup>处的一阶光学声子模A<sub>2u</sub>是由Mo和S原子的不对称平移形成<sup>[22]</sup>,A<sub>1g</sub>峰肩部的B<sub>1u</sub>模是由纵向准声子和横向光学声子的双声子散射形成<sup>[23]</sup>,而454 cm<sup>-1</sup>处为二阶2LA(M)振动模<sup>[24]</sup>。

### 2.2 拉曼模式的偏振依赖分析

为分析MoS<sub>2</sub>共振拉曼光谱的偏振相关性,实验将激光的偏振角度在0到360°之间调整,以10°为间隔测试了不同偏振角度下的共振拉曼光谱。如图5所示,拉曼光谱以30°偏振角为间隔,与图4和图6的结果相符,图5的光谱曲线包含图4所示的5个特征峰,且图6中偏振角相差180°的对称位置上的每一对数据点与图5中几乎重叠的一对曲线相对

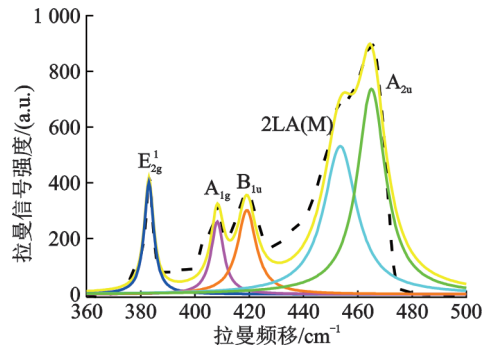


图4 MoS<sub>2</sub>共振拉曼光谱的多峰拟合结果  
Fig.4 The multi-peak fitting results of MoS<sub>2</sub> resonance Raman spectrum

应,如偏振角为60°与240°的一对曲线,和120°与300°的一对曲线等。同时,拉曼光谱中特征峰的强度会随偏振角的不同而改变,说明共振拉曼光谱的特征模式是偏振相关的。

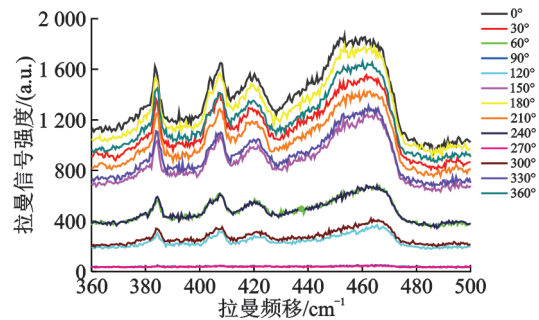


图5 不同偏振角度下MoS<sub>2</sub>的共振拉曼光谱图  
Fig.5 The whole resonance Raman spectra of MoS<sub>2</sub> flakes excited with different polarization directions

将共振拉曼光谱中特征峰的强度提取出来绘制为极坐标图,数据点以10°偏振角为间隔。图6为E<sub>2g</sub><sup>1</sup>和A<sub>1g</sub>模式的极坐标图,通过ORIGIN软件将拉曼强度和偏振角的数据代入公式(5)和(6)中,计算拉曼张量中未知参量a、b和c的数值,归一化后分别得到1、0.97和0.25的结果,误差角δ计算结果为6.9°。因此,MoS<sub>2</sub>拉曼张量最终计算结果为:

$$R(A_{1g}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0.97 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$R(E_{2g}^1) = \begin{pmatrix} 0.25 & 0.25 & 0 \\ 0.25 & -0.25 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

由式(7)和式(8)的拉曼张量拟合出的拉曼强度曲线如图6的蓝色实线所示,E<sub>2g</sub><sup>1</sup>模和A<sub>1g</sub>模的理论拟合值与测试值总体趋势相符,重合效果较好,图6



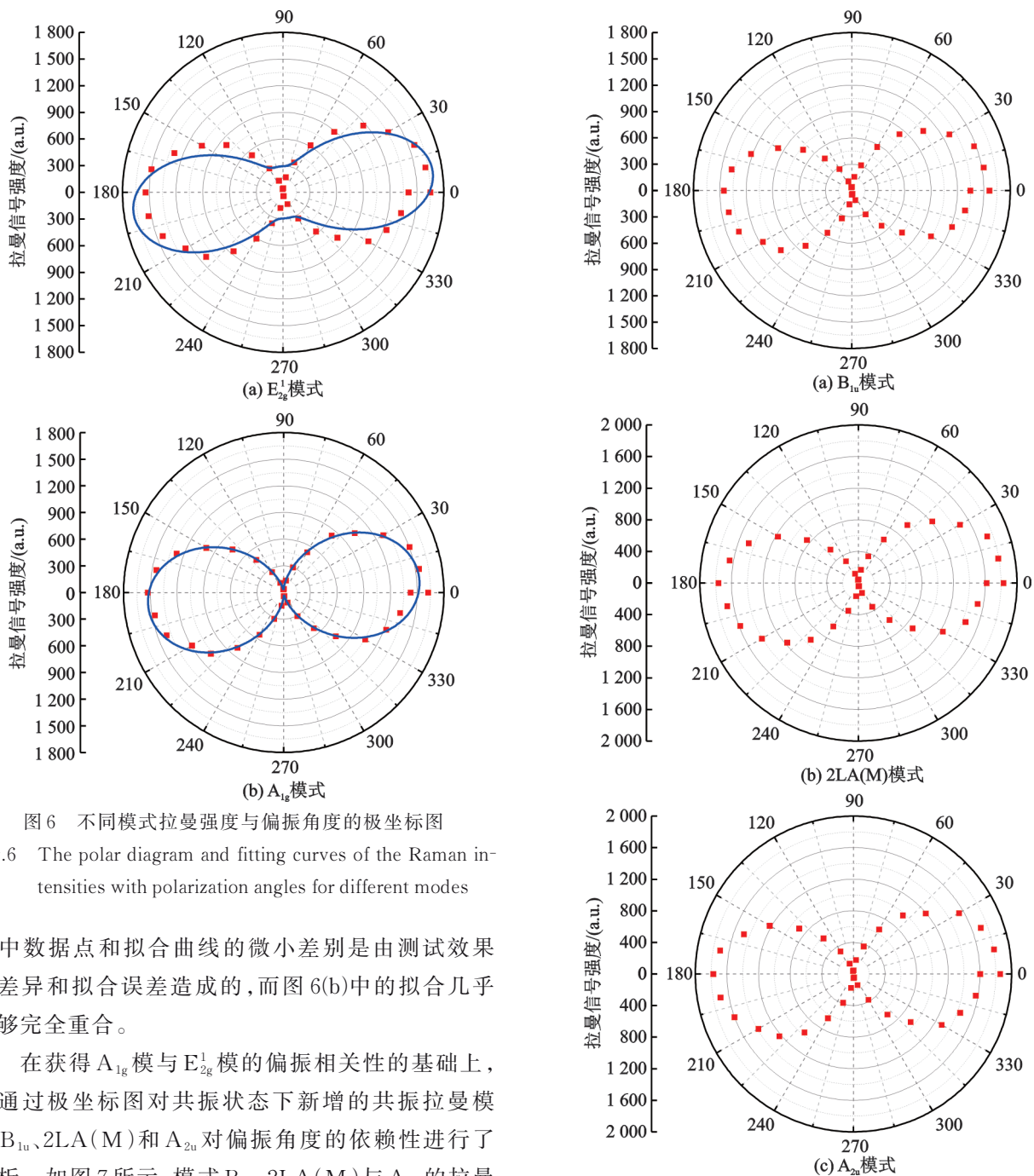


图6 不同模式拉曼强度与偏振角度的极坐标图

Fig.6 The polar diagram and fitting curves of the Raman intensities with polarization angles for different modes

(a)中数据点和拟合曲线的微小差别是由测试效果的差异和拟合误差造成的,而图6(b)中的拟合几乎能够完全重合。

在获得  $A_{1g}$  模与  $E_{2g}^1$  模的偏振相关性的基础上,又通过极坐标图对共振状态下新增的共振拉曼模式  $B_{1u}$ 、 $2LA(M)$  和  $A_{2u}$  对偏振角度的依赖性进行了分析。如图7所示,模式  $B_{1u}$ 、 $2LA(M)$  与  $A_{2u}$  的拉曼强度随偏振角的变化方式与  $A_{1g}$  模和  $E_{2g}^1$  模类似,均呈现双极纺锤形,强度上略有不同,但总体趋势相符。因此,在共振拉曼光谱中,新增的模式  $B_{1u}$ 、 $2LA(M)$  和  $A_{2u}$  的拉曼光谱同样具有偏振相关性,并且与  $A_{1g}$  和  $E_{2g}^1$  模偏振相关的方式是相似的。

### 3 结 论

研究主要通过偏振拉曼光谱测量的方法研究了  $MoS_2$  薄片的共振拉曼光谱及其偏振相关特性,并采用拉曼张量对实验结果进行验证。通过基于

图7 不同拉曼模式拉曼强度与偏振角度的极坐标图

Fig.7 The polar diagram of the Raman intensities with polarization angles for different modes

胶带黏贴的机械剥离法制备了厚度约为 60 nm 的  $MoS_2$  纳米薄片样品,经过光学显微镜和原子力显微镜观察,样品质量较好,表面均匀平整,厚度适中。然后搭建了具有双光源的偏振拉曼的测试系统,根据  $MoS_2$  薄片 1.8 eV 的禁带宽度,选择 633 nm (1.96 eV) 和 458 nm (2.71 eV) 激光作为共振和非共振拉曼的激发光源。对比两种状态的拉曼光谱,分析共振拉曼光谱特征模式的变化,并通过洛伦兹拟合的方

法对光谱中的多个特征峰进行识别,发现与非共振拉曼谱相比,共振拉曼散射激发了新的模式  $B_{1u}$ 、 $2LA(M)$ 与  $A_{2u}$ ,且  $E_{2g}^1$  模的强度相对增强。

实验还测试了  $0^\circ$ 至  $360^\circ$ 区间不同偏振角下的共振拉曼光谱,分析拉曼模式的强度与偏振角度的相关性。由拉曼光谱曲线和极坐标图发现拉曼特征模式的强度均随偏振角度的改变而变化,极坐标图呈双极纺锤形,由拉曼张量计算的拉曼强度理论值与实验数据值吻合良好。结果表明,  $MoS_2$  的共振拉曼光谱具有偏振相关性,且各模式的偏振相关方式相似。 $MoS_2$  在 633 nm 波长下偏振相关的光学特性为该工作波段的偏振器件材料选择提供了新的方案。

#### 参 考 文 献

- [1] Li H N, Shi Y M, Chiu M H, et al. Emerging energy applications of two-dimensional layered transition metal dichalcogenides[J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 293-305.
- [2] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer  $MoS_2$ [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(7): 497-501.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [4] Kam K K, Parkinson B A. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group-VI transition-metal dichalcogenides[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(4): 463-467.
- [5] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin  $MoS_2$ : A new direct-gap semiconductor[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [6] Nayeri M, Moradinasab M, Fathipour M, et al. The transport and optical sensing properties of  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  and  $WSe_2$  semiconducting transition metal dichalcogenides[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2017, 33(2): 025002.1-025002.7.
- [7] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer  $MoS_2$  transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [8] Lembke D, Bertolazzi S, Kis A. Single-layer  $MoS_2$  electronics[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(1): 100-110.
- [9] Kalantar-zadeh K, Ou J Z. Biosensors based on two-dimensional  $MoS_2$ [J]. *ACS Sensors*, 2016, 1(1): 5-16.
- [10] Gan X, Zhao H, Quan X. Two-dimensional  $MoS_2$ : A promising building block for biosensors[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 89: 56-71.
- [11] Kang Y, Gong Y, Hu Z, et al. Plasmonic hot electron enhanced  $MoS_2$  photocatalysis in hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(10): 4482-4488.
- [12] Li H, Yu K, Lei X, et al. Synthesis of the  $MoS_2@CuO$  heterogeneous structure with improved photocatalysis performance and  $H_2O$  adsorption analysis[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(22): 10438-10447.
- [13] Ganatra R, Zhang Q. Few-layer  $MoS_2$ : A promising layered semiconductor[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4074-4099.
- [14] Yadav V, Roy S, Singh P, et al. 2D  $MoS_2$ -based nanomaterials for therapeutic, bioimaging, and biosensing applications[J]. *Small*, 2019, 15(1): 1803706.
- [15] Liu L N, Wu J X, Wu L Y, et al. Phase-selective synthesis of 1T'  $MoS_2$  monolayers and heterophase bilayers[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(12): 1108-1114.
- [16] Saito R, Tatsumi Y, Huang S, et al. Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2016, 28(35): 353002.
- [17] Strach T, Brunen J, Lederle B, et al. Determination of the phase difference between the Raman tensor elements of the  $A_{1g}$ -like phonons in  $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [J]. 1998, 57(2): 1292-1297.
- [18] Verble J L, Wieting T J. Lattice mode degeneracy in  $MoS_2$  and other layer compounds[J]. *Physical Review Letters*, 1970, 25(6): 362-365.
- [19] Bozheyev F, Valiev D, Nemkayeva R. Pulsed cathodoluminescence and Raman spectra of  $MoS_2$  nanocrystals at different excitation electron energy densities and laser wavelengths[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 188: 529-532.
- [20] Bertrand P A. Surface-phonon dispersion of  $MoS_2$ [J]. *Physical Review B*, 1991, 44(11): 5745-5749.
- [21] Bozheyev F, Valiev D, Nemkayeva R. Pulsed cathodoluminescence and Raman spectra of  $MoS_2$  nanocrystals at different excitation electron energy densities and laser wavelengths[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 188: 529-532.
- [22] Frey G L, Tenne R, Matthews M J, et al. Raman and resonance Raman investigation of  $MoS_2$  nanoparticles[J]. *Physical Review B*, 1999, 60(4): 2883.
- [23] Sekine T, Uchinokura K, Nakashizu T, et al. Dispersive Raman mode of layered compound 2H- $MoS_2$  under the resonant condition[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1984, 53(2): 811-818.
- [24] Schrader G L, Cheng C P. In situ laser Raman spectroscopy of the sulfiding of  $Mo \gamma-Al_2O_3$  catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 80(2): 369-385.