

专题: 二维材料与未来信息器件

层数依赖 3R 相 MoS_2 的拉曼光谱研究*

陈炳焯# 蒋彬# 黄伟洋 罗鑫†

(中山大学物理学院, 广东省磁电物性分析与器件重点实验室, 广东省磁电物性基础学科研究中心, 广州 510275)

(2025 年 9 月 7 日收到; 2025 年 9 月 20 日收到修改稿)

本文系统研究了过渡金属二硫化物 3R 相 MoS_2 的声子性质, 并与常见的 2H 相进行了对比. 研究通过拉曼光谱实验结合线性链模型、力常数模型和键极化模型, 对不同堆垛结构的振动模式、峰位及强度演化规律进行了深入分析. 结果表明, 高频拉曼光谱难以有效区分两种相, 但二次谐波对晶体对称性极为敏感, 可清晰实现堆垛相的鉴别; 在低频区域, 线性链模型能够刻画剪切模与呼吸模的层数依赖性, 而力常数模型因引入层内和层间的力常数后能更准确地拟合实验趋势; 键极化模型进一步解释了不同堆垛结构下拉曼散射强度的差异; 在高频区域, 3R 相的峰位差对层数变化更加敏感, 因而在层数判定中具有更高的可靠性, 同时表面效应在其高频声子行为中起着更为关键的作用. 综上所述, 本文全面揭示了 3R 相 MoS_2 的独特声子特征及层数依赖性, 为低维材料的堆垛结构识别和物性调控提供了重要依据, 并为其在光电器件、量子器件中的应用奠定了基础.

关键词: 3R 相 MoS_2 , 线性链模型, 力常数模型, 键极化模型**PACS:** 63.20.-e, 63.22.Np, 78.30.-j, 42.65.Ky**DOI:** 10.7498/aps.74.20251222**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251222

1 引言

过渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 作为典型的二维层状材料, 由于具有优异的电子、光学及力学特性而在基础研究与器件应用中受到广泛关注. MoS_2 是其中最具代表性的材料之一, 凭借合适的带隙特征以及良好的稳定性, 被广泛应用于场效应晶体管^[1-3]、光电探测器以及非线性光学器件等领域^[4]. 在这些性质的研究中, 声子作为晶格振动的基本激发, 不仅直接影响材料的热输运和光学响应, 还能够揭示层间耦合、结构对称性以及电子能带特征, 因此对声子性

质的深入研究具有重要意义.

研究声子性质的实验手段主要包括中子散射、红外光谱和拉曼光谱等, 其中拉曼光谱因具有高效、无损且空间分辨率高的特点, 已成为研究二维材料声子行为最常用的方法. 通过拉曼光谱, 可以直接获得材料的振动模式及其层数依赖性, 从而为理解层间相互作用与对称性效应提供关键信息^[5].

在常见的堆垛方式中, MoS_2 主要存在 2H 相和 3R 相. 与传统的 2H 相相比, 3R 相具有非中心对称的堆垛结构, 因而展现出包括滑移铁电、压电效应、能带调控以及潜在拓扑性质在内的一系列独特物性^[6-9]. 这些优异特性赋予 3R 相 MoS_2 在新型光电子和量子器件中的应用潜力, 使其成为值得深

* 国家自然科学基金 (批准号: 12572131, 12172386, 12132020, 12427803)、广东省磁电物性分析与器件重点实验室 (批准号: 2022B1212010008)、广东省磁电物性基础学科研究中心 (批准号: 2024B0303390001)、广州市基础与应用基础研究 (批准号: 2025A04J7093) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 24XKJC012) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: luox77@mail.sysu.edu.cn

入研究的重要体系. 然而, 现有关于 MoS_2 的声子与拉曼光谱的研究主要集中于 2H 相, 针对 3R 相的系统探索仍较为有限.

早期的线性链模型 (linear chain model, LCM) 在描述层间剪切模与呼吸模等低频模式方面取得了良好效果^[10-13], 但在高频层内振动模式的解释上存在不足. 随后, 力常数模型 (force constant model, FCM) 被提出并得到广泛应用, 它在原子尺度上引入了最近邻与次近邻的相互作用, 并结合表面效应修正, 从而能够更精确地刻画高频峰的层数演化规律^[14]. 此外, 为进一步解释拉曼散射中不同振动模的强度差异, 键极化模型 (bond polarization model, BPM) 被引入, 并在低波数平行偏振下剪切模的强度预测中展现出良好的适用性^[15]. 这些理论方法已在 2H 相 MoS_2 的研究中得到成功应用, 但针对 3R 相的系统性研究仍然缺乏.

基于上述背景, 本文系统研究了 3R 相 MoS_2 的声子性质: 通过拉曼光谱实验结合线性链模型、力常数模型以及键极化模型, 对其层数依赖的振动模式和峰位、强度的演化规律进行了分析, 并与 2H 相进行了对比; 同时利用二次谐波信号对堆垛相进行了有效区分. 上述研究不仅揭示了 3R 相 MoS_2 与 2H 相在声子特性上的差异, 也进一步凸显了拉曼光谱在理解和调控低维材料物性中的重要作用.

2 研究方法

本文中的拉曼光谱和非线性二次谐波的实验测量均是采用 WITec 共聚焦拉曼显微镜在室温中对机械剥离转移到硅衬底上的样品完成的, 其中拉曼光谱的测量采用 532 nm 波长的激光, 积分次数为 10 次, 积分时间为 0.5 s, 激光功率为 3 mW; 非线性二次谐波的测量采用 1064 nm 波长的激光, 积分次数为 1 次, 积分时间为 0.2 s, 激光功率为 14.24 mW; 偏振拉曼和偏振非线性二次谐波的测量则是在光路中引入起偏器和检偏器测量得到的.

理论计算部分, 振动拉曼光谱的计算是采用基于密度泛函理论的 Quantum-Espresso 软件完成的. 在整个计算过程中, 采用了范数守恒 (NC) 的局域密度近似 (LDA) 赝势, 波函数和电荷密度的平面波能量截止分别设置为 75 Ry 和 600 Ry. 在二维材料结构的建模中, 垂直于二维平面的方向

上采用 16 Å 的真空层来避免层间相互作用的影响. 结构优化和自洽计算的能量收敛标准分别为 10^{-6} Ry 和 10^{-10} Ry, 每个原子上力的收敛阈值为 10^{-6} Ry/Bohr. 结构优化方面是通过 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 准牛顿算法进行优化, 并在优化过程中对块体和薄膜体系施加了 C_{3v} 对称性约束. 在布里渊区采样方面, 选取 $17 \times 17 \times 5$ 以及 $17 \times 17 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack k 点网格, 分别用于块体和薄膜体系. 在得到优化后的结构和自洽波函数后, 利用密度泛函微扰理论 (DFPT) 计算了拉曼强度. 对于 DFPT 自洽迭代, 采用 0.2 的混合因子以及 10^{-19} eV 的高精度收敛阈值.

3 结果与讨论

块体 MoS_2 常见的结构类型为 2H 相和 3R 相, 均属于六角晶格^[16,17], 本质上均由 1H 相通过不同堆叠方式形成. 对于 2H 相, 层间原子呈反平行排列, 上下层的 S 原子与 Mo 原子彼此正对; 而在 3R 相中, 每一层相对于下层平移一个键长, 使下层 S 原子正对上层六元环中心, 上层 S 原子则正对下层 Mo 原子 (图 1(a)). 拉曼光谱作为一种基于非弹性光散射的表征技术, 能够反映材料的分子或晶格振动模式. 图 1(b) 展示了单层 MoS_2 的声子模式, 其中面内模式为二重简并, 振动模式的不可约表示为 $\Gamma = 2E' + E'' + A_1' + 2A_2''$. 对单层、三层及块体的 2H 与 3R 相 MoS_2 进行拉曼测试的结果见图 1(c), (d), 两种堆叠结构的主要特征峰均大致位于 383 cm^{-1} 和 408 cm^{-1} 附近. 单层样品中谱线的一致性进一步表明, 两相均由相同的 1H 单层结构堆叠而成. 两相在拉曼光谱的微小区别导致仅凭拉曼光谱难以有效区分 MoS_2 的不同堆叠相.

与拉曼光谱不同, 非线性二次谐波 (SHG) 对晶体对称性极为敏感, 因此能够有效区分 2H 与 3R 相 MoS_2 . 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 2H 相在偶数层时整体保持反演对称性, 其 SHG 信号会显著减弱甚至完全消失; 而 3R 相在任意层数下均缺乏反演对称性, 因而始终能够产生明显的 SHG 响应. 基于这一特性, 通过测量 SHG 信号的强度及其随层数的演变规律, 可以实现对不同堆叠相的有效鉴别, 为鉴别拉曼光谱难以分辨的 2H 与 3R 相提供了可靠手段^[18].

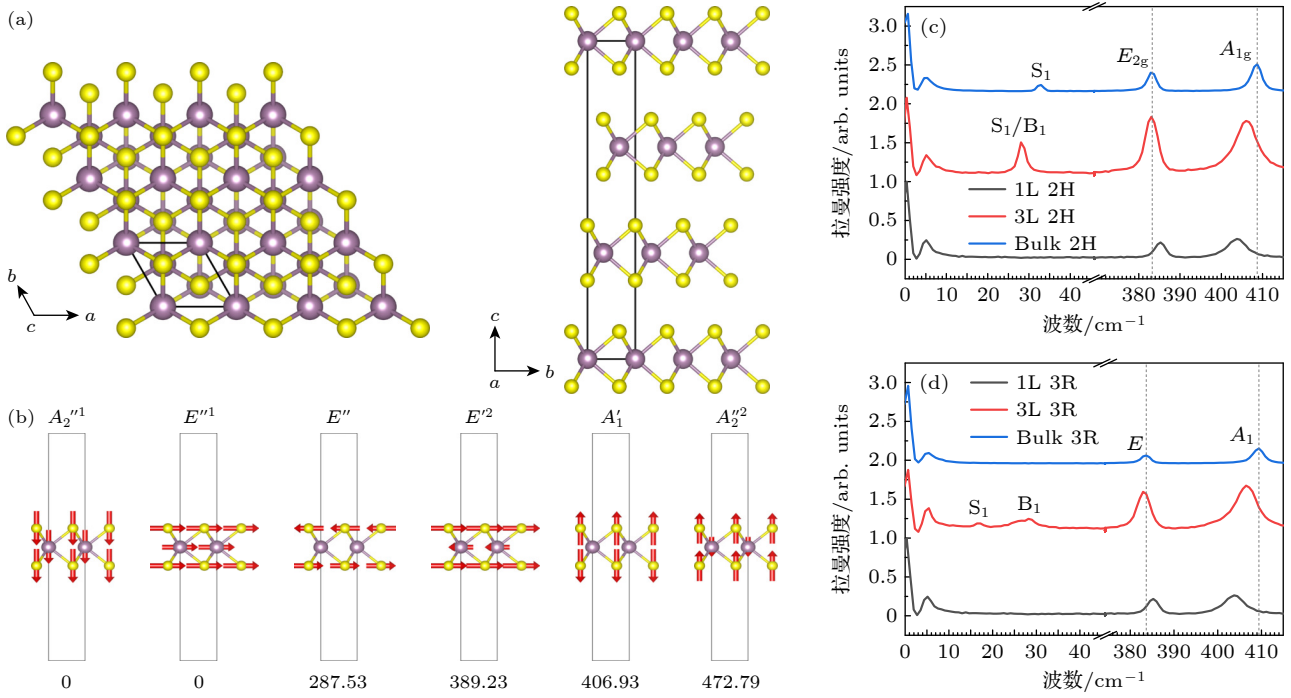


图 1 (a) 3R 相 MoS₂ 俯视图与侧视图; (b) 单层 MoS₂ 的 6 种声子模式, 峰位采用 cm⁻¹ 为单位; 单层、三层和块体的 (c) 2H 相和 (d) 3R 相 MoS₂ 拉曼谱线

Fig. 1. (a) Top view and side view of 3R-phase MoS₂; (b) six phonon modes of monolayer MoS₂, peak positions in cm⁻¹; Raman spectra of (c) 2H-phase and (d) 3R-phase MoS₂ for monolayer, trilayer, and bulk.

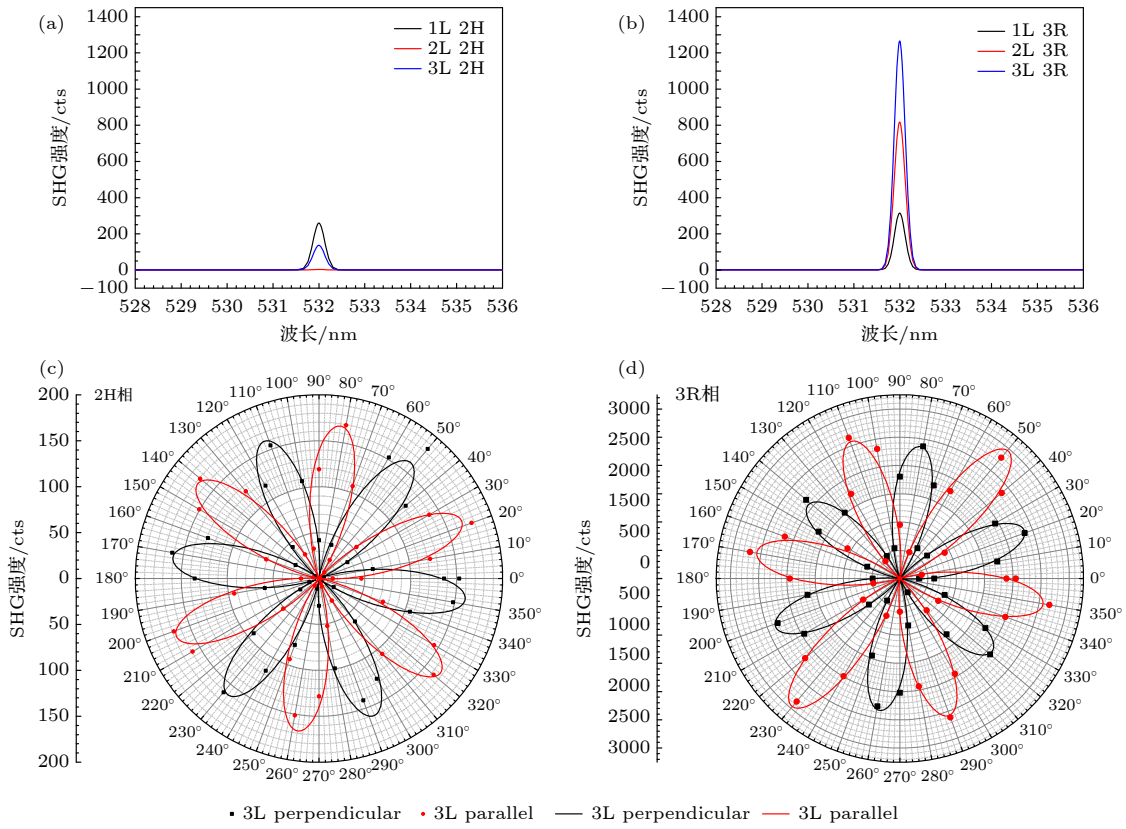


图 2 1—3 层 (a) 2H 相和 (b) 3R 相 MoS₂ 的 SHG 响应; 3 层 (c) 2H 相和 (d) 3R 相 MoS₂ 的偏振 SHG 极图

Fig. 2. SHG responses of 1–3 layer (a) 2H-phase and (b) 3R-phase MoS₂; polarization-dependent SHG polar plots of trilayer (c) 2H-phase and (d) 3R-phase MoS₂.

进一步地, 2H 相 MoS₂ 的 SHG 信号在奇数层样品中虽可观测, 但强度会随层数增加而逐渐减弱. 这一现象主要归因于吸收效应: 相邻反向排列的两层可视为一对, 其 SHG 信号相互抵消, 仅剩余的单层贡献有限的 SHG 信号; 随着层数增加, 激发光的吸收加剧, 最终导致整体 SHG 强度衰减^[19]. 相较之下, 3R 相 MoS₂ 的 SHG 强度则随层数增加呈显著增强趋势. Zeng 等^[18] 在 2019 年的研究表明, 这一现象源于层间堆叠方式的平移偏移, 使体系保留了面内的净非线性偶极矩并赋予非零的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$. 不同层的非线性偶极子可相干叠加, 产生更强的 SH 场, 从而导致 SHG 信号随层数单调增强.

偏振分辨二次谐波产生是 SHG 技术的重要拓展, 通过调控入射光偏振并分析输出 SHG 信号的偏振依赖性, 可以获取关于材料对称性及晶轴取向的关键信息. 对于 TMDs 材料体系, 在平行偏振条件下, SHG 强度满足 $I_{2\omega} \propto \cos^2(3\phi + \phi_0)$, 其中 ϕ 为出射光偏振方向 $e_{2\omega}$ 与样品坐标系 x 轴的夹角, ϕ_0 为样品坐标系 (x, y) 与实验室坐标系 (x', y') 的初始夹角, 说明此时 SHG 信号的最大强度对应于材料的 Armchair 方向; 相应地, 在垂直偏振条件下, 强度满足 $I_{2\omega} \propto \sin^2(3\phi + \phi_0)$, 其最大值对应于材料的 Zig-zag 方向^[18,20-23]. 由于 MoS₂ 在 z 轴方向具有三重旋转对称性, 2H 与 3R 相在平行与垂直偏振条件下均会呈现六瓣花状特征分布, 且两者在 Armchair 与 Zig-zag 方向的关系使得六瓣图案在平行与垂直偏振下相差 30° 并互为补充 (图 2(c), (d)). 值得注意的是, 相较于 2H 相 MoS₂ 的对称且均匀的六瓣分布, 3R 相在平行偏振下会出现两瓣显著增强, 而在垂直偏振下则表现为四瓣增强, 这源于其交错堆叠方式导致的放大不对称结构^[17].

低波数峰主要反映层间振动、层数依赖及堆叠结构差异, 是研究层状材料层间相互作用的重要光谱特征. 图 3(a) 展示了平行偏振下 2—5 层 2H 与 3R 相 MoS₂ 的低波数拉曼谱, 两相的特征峰均集中分布在 5—50 cm⁻¹ 范围内. 该区域的拉曼峰主要来源于层间的剪切 (shear, S) 和呼吸 (breathing, B) 振动, 而层内表现为同相振动. 对于 N 层二维材料体系, 理论上存在 $(N-1)$ 种层间剪切模与 $(N-1)$ 种层间呼吸模. 峰位的命名规则为: S 与 B 分别表示剪切与呼吸模式, 下标 0, 1, 2, ..., $(N-1)$ 区分

不同分支, 其中 0 对应声学支, 1 至 $(N-1)$ 对应光学支, 且频率随分支序号逐渐升高. 实验结果表明, 低波数部分, 2H 相 MoS₂ 主要表现为 S_{N-1} 与 B_1 两个特征峰, 且随层数增加分别发生红移与蓝移; 相比之下, 3R 相 MoS₂ 主要表现为 S_1 与 B_1 峰, 且两者均随层数增加发生红移.

线性链模型可用于理解和定量描述层状材料中的低波数层间振动. 该模型将每一层二维原子视为一个刚性单元, 相邻层之间通过等效的力常数, 从而近似为一维的原子链 (图 3(b)). 通过求解这一简化体系的动力学方程, 可以得到剪切模和呼吸模的解析频率关系和位移关系^[13] 如下:

$$u_j^\alpha \propto \cos \left[\frac{\alpha(2j-1)\pi}{2N} \right], \quad (1)$$

$$\omega_\alpha = \sqrt{\frac{K}{2\mu\pi^2 c^2} \left[1 - \cos\left(\frac{\alpha\pi}{N}\right) \right]}, \quad (2)$$

其中, N 为材料的层数; u_j^α 表示第 α 种振动模式 ($\alpha = 0, 1, 2, \dots, N-1$, 其中 $\alpha = 0$ 表示声学支, 其余为光学支) 在第 j 层 ($j = 1, 2, \dots, N$) 的振动位移; ω_α 表示第 α 个振动模式的频率 (单位: cm⁻¹); μ 为单位面积质量 (kg·m⁻²); c 为光速 (cm·s⁻¹); K 为剪切或呼吸模的力常数 (N·m⁻³)^[13]. 通过对双层体系的频率进行 LDA 计算并代入 (2) 式, 可反推出剪切与呼吸的力常数, 并进一步外推至多层体系以预测其振动模式与频率. 对于 MoS₂, 其单位面积质量为 $\mu = 3.05 \times 10^{-6}$ kg·m⁻². 在 2H 相中, 剪切力常数 $K_{//}$ 为 3.30×10^{19} N·m⁻³, 呼吸力常数 K_{\perp} 为 8.99×10^{19} N·m⁻³; 而在 3R 相中, 剪切力常数 $K_{//}$ 为 4.16×10^{19} N·m⁻³, 呼吸力常数 K_{\perp} 为 8.85×10^{19} N·m⁻³.

图 3(c) 和图 3(d) 分别给出了线性链模型对 2H 相与 3R 相 MoS₂ 低波数拉曼峰的预测结果. 该模型在简化假设下能够较好地再现实验中峰位随层数的演化趋势, 并与 LDA 计算结果在一定程度上保持一致, 从而验证了其合理性. 然而, 由于线性链模型仅考虑相邻层之间的耦合, 忽略了更远程的相互作用及层内细微结构差异, 其描述仍较为简化.

力常数模型是对线性链模型的重要拓展. 与将每一层视为刚体并仅考虑层间最近邻力常数的线性链模型不同, 二阶力常数模型在原子尺度上引入了最近邻和次近邻的力常数, 通过描述原子间位移

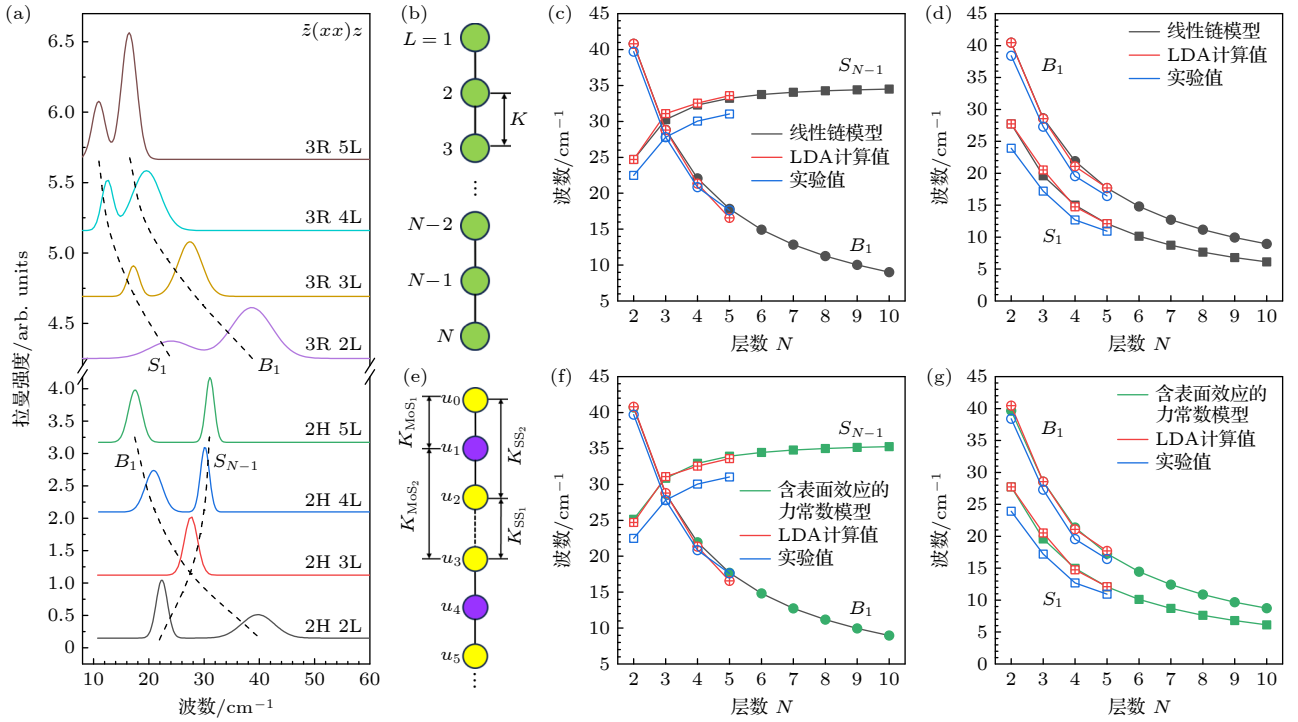


图 3 (a) 平行偏振下 2—5 层 2H 和 3R 相 MoS₂ 低波数拉曼谱线; (b) 线性链模型; 线性链模型对 (c) 2H 相和 (d) 3R 相的低波数峰拟合结果; (e) 力常数模型; 力常数模型对 (f) 2H 相和 (g) 3R 相的低波数峰拟合结果

Fig. 3. (a) Low-frequency Raman spectra of 2–5 layer 2H- and 3R-phase MoS₂ under parallel polarization; (b) linear chain model; fitting results of low-frequency peaks for (c) 2H-phase and (d) 3R-phase MoS₂ using the linear chain model; (e) force constant model; fitting results of low-frequency peaks for (f) 2H-phase and (g) 3R-phase MoS₂ using the force constant model.

与恢复力之间的二阶线性关系来刻画体系的动力学行为, 在解释层间振动模式及预测不同相结构的频率演化规律方面具有更高的精度与可靠性. 就 MoS₂ 材料体系而言, 其二阶力常数模型如图 3(e) 所示, 其中 u_n 表示第 n 个原子的位移. 模型中共包含 4 类力常数: K_{MoS_1} , K_{SS_1} , K_{SS_2} 和 K_{MoS_2} . 下标标识了相互作用的原子类型, 数字 1, 2 分别表示最近邻与次近邻相互作用.

$$-M_n \lambda u_n = \sum_m K_{nm} (u_m - u_n). \quad (3)$$

表 1 总结了 1H(单层)、2H(块体) 和 3R(块体) MoS₂ 的振动模式实验频率及 LDA 计算结果. 基于 LDA 计算所得频率, 可以进一步求解力常数模型以获得原子间相互作用力常数. 力常数模型的动力学方程如 (3) 式所示, 其中 M_n 表示第 n 个原子的质量, λ 为频率 ω 的平方, u_n 为第 n 个原子的位移, K_{nm} 则表示第 n 与第 m 个原子之间的相互作用力常数.

结合图 1(b), 单层 MoS₂ 的振动模式可分解为两类位移关系. 将其代入力常数模型的动力学方程 (3), 可得到如下频率表达式:

位移关系 1 ($u_0 = u_2$):

$$\lambda_1(E'^1; A_2'^1) = 0, \quad (4)$$

$$\lambda_2(E'^2; A_2'^2) = \frac{K_{\text{MoS}_1} (M_{\text{Mo}} + 2M_{\text{S}})}{M_{\text{Mo}} M_{\text{S}}}, \quad (5)$$

其中, M_{Mo} 和 M_{S} 分别为 Mo 和 S 原子的相对原子质量.

位移关系 2 ($u_0 = -u_2, u_1 = 0$):

$$\lambda_3(E''; A_1') = \frac{K_{\text{MoS}_1} + 2K_{\text{SS}_2}}{M_{\text{S}}}. \quad (6)$$

同理可对 3R 相块体 MoS₂ 进行求解, 其振动模式示意图见附录 A 中图 A1. 块体 3R 相 MoS₂ 属于 C_{3v} 对称性, 其拉曼活性振动模式的不可约表示为 $\Gamma = 9A_1 + 9E$. 与 2H 相 MoS₂ 显著不同的是, 3R 相中部分模式表现出近简并现象 (如面内模式的 E^2 和 E^3 , E^4 和 E^5 , E^8 和 E^9 ; 以及面外模式的 A_1^2 和 A_1^3 , A_1^4 和 A_1^5 , A_1^8 和 A_1^9). 下面给出几类位移关系及其对应的频率解:

位移关系 1 ($u_0 = u_2 = u_3 = u_5 = u_6 = u_8$, $u_1 = u_4 = u_7$)

$$\lambda_1(E^1; A_1^1) = 0, \quad (7)$$

表 1 MoS₂ 体系振动模式的不可约表示、实验测量频率和理论计算频率汇总
 Table 1. Summary of the force constant values for 3R phase MoS₂.

Phase	Irr. rep.	Exp.	LDA	LDA	Exp.	Irr. rep.	Phase
2H	$E_{1u}(I)$	—	0	0	—	$A_1(I+R)$	3R
	$A_{2u}(I)$	—	0	0	—	$E(I+R)$	
	$E_{2g}(R)$	33.29487	35.686900	34.037372	—	$E(I+R)$	
	B_{1g}	—	57.941155	34.037596	—	$E(I+R)$	
	E_{2u}	—	285.155367	48.724024	—	$A_1(I+R)$	
	$E_{1g}(R)$	—	287.775743	48.724325	—	$A_1(I+R)$	
	$E_{2g}(R)$	384.917714	384.976788	285.957612	—	$E(I+R)$	
	$E_{1u}(I)$	—	385.716750	285.958139	—	$E(I+R)$	
	B_{2u}	—	404.033206	290.072680	—	$E(I+R)$	
	$A_{1g}(R)$	409.04906	408.106024	385.242202	383.66260	$E(I+R)$	
	$A_{2u}(I)$	—	465.182502	386.741898	—	$E(I+R)$	
	B_{1g}	—	468.960303	386.742311	—	$E(I+R)$	
1H	$E'(I+R)$	—	0	405.420245	—	$A_1(I+R)$	
	$A''_2(I)$	—	0	405.420515	—	$A_1(I+R)$	
	$E''(R)$	—	287.529971	409.217160	409.42571	$A_1(I+R)$	
	$E'(I+R)$	385.28101	389.234675	464.326446	—	$A_1(I+R)$	
	$A'_1(R)$	403.77329	406.934400	469.500655	—	$A_1(I+R)$	
	$A''_2(I)$	—	472.790370	469.501212	—	$A_1(I+R)$	

注: I表示具有红外活性, R表示具有拉曼活性, 频率均以 cm^{-1} 为单位

$$\lambda_2(E^7; A_1^7) = \frac{(K_{\text{MoS}_1} + K_{\text{MoS}_2})(M_{\text{Mo}} + 2M_{\text{S}})}{M_{\text{Mo}}M_{\text{S}}}. \quad (8)$$

位移关系 2 ($u_0 = u_3 = u_6 = -u_2 = -u_5 = -u_8$,
 $u_1 = u_4 = u_7 = 0$)

$$\lambda_3(E^6; A_1^6) = \frac{K_{\text{MoS}_1} + K_{\text{MoS}_2} + 2K_{\text{SS}_1} + 2K_{\text{SS}_2}}{M_{\text{S}}}. \quad (9)$$

位移关系 3 ($u_6 = -u_0 - u_3$, $u_7 = -u_1 - u_4$,
 $u_8 = -u_2 - u_5$)

$$\begin{aligned} & \lambda_4(E^2, E^3; A_1^2, A_1^3) \\ &= A + \frac{2^{1/3}B}{3 \cdot (C + \sqrt{4B^3 + C^2})^{1/3} M_{\text{Mo}}M_{\text{S}}^2} \\ & \quad - \frac{(C + \sqrt{4B^3 + C^2})^{1/3}}{3 \cdot 2^{1/3}M_{\text{Mo}}M_{\text{S}}^2}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & \lambda_5(E^4, E^5; A_1^4, A_1^5) \\ &= A - \frac{(1 + i\sqrt{3})B}{3 \cdot 2^{2/3} \cdot (C + \sqrt{4B^3 + C^2})^{1/3} M_{\text{Mo}}M_{\text{S}}^2} \\ & \quad + \frac{(1 - i\sqrt{3})(C + \sqrt{4B^3 + C^2})^{1/3}}{6 \cdot 2^{1/3}M_{\text{Mo}}M_{\text{S}}^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & \lambda_6(E^8, E^9; A_1^8, A_1^9) \\ &= A - \frac{(1 - i\sqrt{3})B}{3 \cdot 2^{2/3} \cdot (C + \sqrt{4B^3 + C^2})^{1/3} M_{\text{Mo}}M_{\text{S}}^2} \\ & \quad + \frac{(1 + i\sqrt{3})(C + \sqrt{4B^3 + C^2})^{1/3}}{6 \cdot 2^{1/3}M_{\text{Mo}}M_{\text{S}}^2}, \end{aligned} \quad (12)$$

其中, A , B 和 C 为原子质量和力常数的组合参数, 具体形式见附录 A (A1)—(A3) 式. 需要指出的是, 近简并的模式在二阶力常数模型内无法被完全区分. 在利用卡尔达诺公式求解三次方程时, 虚数单位 i 会在 (11) 式和 (12) 式的解析解中出现. 需要强调的是, 这些虚数项并不意味着体系存在真实的“虚频”或动力学不稳定, 而仅仅源于代数解析式在形式上的不完美. 经过进一步化简, 虚数部分将相互抵消, 最终保留下来的实部才对应具有物理意义的频率平方. 此外, 由于同一材料体系中的各类力常数差异极小, 当以 2H 相 MoS₂ 的二阶力常数代入估算时可以发现, 虚部相较实部小约 10^{15} 个量级, 其影响完全可以忽略.

表 2 呈现了 MoS₂ 的各阶力常数系数, 其中力

常数的数值是基于 LDA 计算得到的块体和单层振动频率求解得到的, 因此后续的频率预测会比较贴近 LDA 计算得到的结果. 倘若实验测试数据足够多能够满足求解力常数模型需要, 则利用实验值拟合的力常数模型对频率预测的结果会更加符合具体实验情况. 值得注意的是, 表中 3R 相 MoS₂ 的 K_{MoS_2} 与 K_{SS_1} 数值均大于 2H 相, 这意味着在平衡位置附近的小位移近似下, 3R 相的面内力常数耦合更强, 表现为更高的局域刚度和振动频率. 然而, 这并不与实验上普遍观察到的“3R 相较 2H 相更易发生层间滑移”的现象矛盾. 原因在于, 力常数仅反映体系在平衡位置附近的局部曲率, 而层间滑移难易程度主要取决于整体滑移势能面的能垒高度. 由于 3R 堆垛缺乏中心对称性, 层间原子配准关系更为松弛, 使得全局滑移势能面更平坦、能垒更低. 因此, 尽管 3R 相在局域小振幅范围内表现出更高的耦合刚度, 但在大位移条件下其层间滑移却更容易发生. 关于 3R 相 MoS₂ 二阶力常数模型的具体推导与求解细节可参见附录 A. 进一步地, 将所求得的力常数代入 N 层体系的动力学方程, 并在第一层与第 N 层通过单层力常数修正以引入表面效应 (相关讨论见后文), 即可对低波数峰位进行预测. 所得结果如图 3(f), (g) 所示, 力常数模型在峰位拟合的精确性上明显优于线性链模型, 并且

能够在原子尺度上准确刻画不同堆叠方式、层数效应与表面效应对振动模式的综合影响.

虽然力常数模型能够在原子尺度上精确刻画层间相互作用并较好地拟合低波数振动模式, 但该模型主要关注的是振动频率本身, 对振动模式的拉曼强度解释仍显不足. 为进一步理解不同振动模式在拉曼散射中信号的强弱, 有必要引入键极化模型. 键极化模型将晶体或分子的整体极化率变化视为由各个化学键在振动过程中引起的极化率改变的矢量叠加, 从而通过键的取向与对称性来解释和预测不同振动模式的拉曼活性. 在 Placzek 近似下非共振拉曼强度的计算主要是依照 (13) 式, 其中 η 和 η' 为入射光和散射光偏振的单位矢量, \tilde{R}^k 为第 k 个振动模式的拉曼张量, ω_k 是第 k 个振动模式的频率, $n_k = [\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1]^{-1}$ 为占据数, $P_{\alpha\beta,k} = \sum_l \left[\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_{l\gamma}} \right]_0 \chi_{l\gamma}^k$ 是电极化率张量 $P_{\alpha\beta}$ 对原子位移 $u_{l\gamma}$ 的导数. 其中, $u_{l\gamma}$ 表示第 l 个原子在第 k 个振动模式下沿 γ (即 x, y 或 z) 方向的位移, $\chi_{l\gamma}^k$ 是声子模 k 的本征矢量在第 l 个原子和方向 γ 上的分量 [24].

$$I^k \propto |\eta \cdot \tilde{R}^k \cdot \eta'|^2 \frac{(n_k + 1)}{\omega_k} \propto \frac{(n_k + 1)}{\omega_k} \left| \sum_{\alpha\beta} \eta_\alpha \eta'_\beta P_{\alpha\beta,k} \right|^2. \quad (13)$$

将电极化率张量导数简化到 xx 分量, 得到 (14) 式. 其中, $\mathbf{R}(l, B)$ 是连接原子 l 与其最近邻原子 l' (通过键 B 相连) 的键向量, 且该向量已归一化为单位长度. $\alpha_{//}$ 和 α_{\perp} 分别表示静态纵向和垂直方向的键极化率, 并假设它们仅依赖于键长 R . $\mathbf{R}_0(l, B)$ 表示在平衡构型下的键向量, 已归一化为单位长度, $R_{0\beta}$ 是 $\mathbf{R}_0(l, B)$ 的第 β 分量, R_0 是平衡时的键长. α'_{\perp} 和 $\alpha'_{//}$ 分别是键极化率关于键长的径向导数 [15].

表 2 MoS₂ 力常数模型各阶力常数系数汇总

Table 2. Summary of the force constant values for 3R phase MoS₂.

力常数 类型	面内模式/(N·m ⁻¹)			面外模式/(N·m ⁻¹)		
	2H块体	3R块体	单层	2H块体	3R块体	单层
K_{MoS_1}	4.236801	4.21876	4.34525	6.18676	6.15929	6.41101
K_{MoS_2}	0.03023	0.03780	—	0.01955	0.02427	—
K_{SS_1}	0.01571	0.01715	—	0.16477	0.14432	—
K_{SS_2}	-0.188220	-0.18916	-0.19479	0.80216	0.77007	0.75612

$$P_{xx,k} = - \sum_{lB} \left\{ \underbrace{\frac{\alpha'_{//} + 2\alpha'_{\perp}}{3} \mathbf{R}_0 \cdot \chi_l^k}_{\text{I}} + \underbrace{(\alpha'_{//} - \alpha'_{\perp}) R_{0x}^2 \mathbf{R}_0 \cdot \chi_l^k}_{\text{II}} - \underbrace{\frac{1}{3} (\alpha'_{//} - \alpha'_{\perp}) \mathbf{R}_0 \cdot \chi_l^k}_{\text{III}} \right. \\ \left. + \underbrace{2R_{0x} \chi_{lx}^k \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{R_0}}_{\text{IV}} - \underbrace{2 \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{R_0} R_{0x}^2 \mathbf{R}_0 \cdot \chi_l^k}_{\text{V}} \right\}. \quad (14)$$

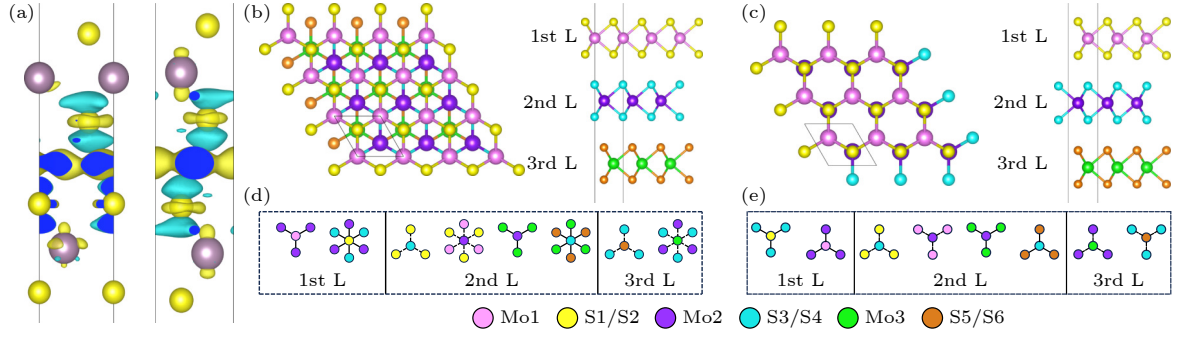


图 4 (a) 双层 3R 相(左)和 2H 相(右)MoS₂ 的差分电荷图; 三层 (b) 3R 相和 (c) 2H 相 MoS₂ 的俯视图和侧视图; 三层 (d) 3R 相和 (e) 2H 相 MoS₂ 的键极化分析图, 其中虚线表示向上连接的键, 实线表示向下连接的键, S_{2i-1}, Mo_i 和 S_{2i} 分别表示第 *i* 层从上至下的 S, Mo 和 S 原子

Fig. 4. (a) Differential charge density maps of bilayer 3R-phase (left) and 2H-phase (right) MoS₂. Top and side views of trilayer (b) 3R-phase and (c) 2H-phase MoS₂. Bond polarization analysis of trilayer (d) 3R-phase and (e) 2H-phase MoS₂, where dashed lines denote upward bonds and solid lines denote downward bonds. S_{2i-1}, Mo_i, and S_{2i} represent the S, Mo, and S atoms in the *i*th layer from top to bottom, respectively.

这里将键极化模型应用于低波数的层间剪切模式. 图 4(a) 展示了双层 2H 相与 3R 相 MoS₂ 的差分电荷分布, 可以看到在层间区域存在明显的电荷积累, 表明层间范德瓦耳斯相互作用同时具有电荷转移并重新分布的弱共价特征. 这些键中积累的电荷在外加电场作用下能够诱导偶极矩, 其大小取决于键的取向(即堆叠顺序), 从而影响拉曼散射强度. 这也解释了实验中观察到的堆叠顺序对拉曼强度的显著影响. 进一步比较可见, 3R 相的电荷分布呈现明显的不对称性, 而 2H 相则相对对称. 这种不对称的电荷转移削弱了层间相互作用的均匀性, 并导致 3R 相中层间结合能减小. 计算结果显示, 2H 相双层 MoS₂ 的结合能为 0.113 eV, 而 3R 相仅为 0.111 eV. 结合能的降低意味着层间滑移所需的势垒能量减小, 因此 3R 相 MoS₂ 更容易发生层间滑移.

下面先将键极化模型应用到 3 层 3R 相 MoS₂ 中进行分析(图 4(b)): 由于本文考虑的是低波数剪切模式, 此时层内原子为同相振动, 不会对极化率的变化产生影响, 因此只需要考虑层间原子键的贡献. 考虑每层沿 *x* 方向移动的层间剪切模式, 此时只有 χ_{lx}^k 非零, 导致 (14) 式中 $R_0 \cdot \chi_l^k$ 均需取为 $R_{0x} \cdot \chi_{lx}^k$, 此时可以将 (14) 式简化为

$$P_{xx,k} = - \sum_{lB} [A(r)R_{0x} + B(r)R_{0x}^3] \chi_{lx}^k, \quad (15)$$

其中, 两项均只与键长 *r* 有关:

$$A(r) = \frac{\alpha'_{//} + 2\alpha'_{\perp}}{3} - \frac{1}{3} (\alpha'_{//} - \alpha'_{\perp}) + 2 \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{R_0},$$

$$B(r) = (\alpha'_{//} - \alpha'_{\perp}) - 2 \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{R_0}.$$

对第一层而言, 有三种不等价的原子 Mo₁, S₁ 和 S₂, 图 4(d) 呈现了这三种不等价的原子位置与第二层所有原子的键. 考虑第一层内所有原子:

$$\begin{aligned} \sum_{lB} A(r) \chi_{lx}^k R_{0x} &= A(R_{Mo_1 Mo_2}) \Delta_1 \left[\frac{a}{R_{Mo_1 Mo_2}} - \frac{a}{2R_{Mo_1 Mo_2}} - \frac{a}{2R_{Mo_1 Mo_2}} \right] + \sum_{i=\{1,2\}, j=\{3,4\}} A(R_{S_i S_j}) \\ &\times \Delta_1 \left[\frac{a}{R_{S_i S_j}} - \frac{a}{2R_{S_i S_j}} - \frac{a}{2R_{S_i S_j}} \right] + \sum_{i=\{1,2\}} A(R_{S_i Mo_2}) \Delta_1 \left[-\frac{a}{R_{S_i Mo_2}} + \frac{a}{2R_{S_i Mo_2}} + \frac{a}{2R_{S_i Mo_2}} \right] = 0, \\ \sum_{lB} B(r) \chi_{lx}^k R_{0x}^3 &= B(R_{Mo_1 Mo_2}) \Delta_1 \left[\frac{a^3}{R_{Mo_1 Mo_2}^3} - \frac{a^3}{8R_{Mo_1 Mo_2}^3} - \frac{a^3}{8R_{Mo_1 Mo_2}^3} \right] + \sum_{i=\{1,2\}, j=\{3,4\}} B(R_{S_i S_j}) \\ &\times \Delta_1 \left[\frac{a^3}{R_{S_i S_j}^3} - \frac{a^3}{8R_{S_i S_j}^3} - \frac{a^3}{8R_{S_i S_j}^3} \right] + \sum_{i=\{1,2\}} B(R_{S_i Mo_2}) \Delta_1 \left[-\frac{a^3}{R_{S_i Mo_2}^3} + \frac{a^3}{8R_{S_i Mo_2}^3} + \frac{a^3}{8R_{S_i Mo_2}^3} \right] \\ &= \frac{3}{4} a^3 \Delta_1 \left[\frac{B(R_{Mo_1 Mo_2})}{R_{Mo_1 Mo_2}^3} + \sum_{i=\{1,2\}, j=\{3,4\}} \frac{B(R_{S_i S_j})}{R_{S_i S_j}^3} - \sum_{i=\{1,2\}} \frac{B(R_{S_i Mo_2})}{R_{S_i Mo_2}^3} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

这里, Δ_i 表示第 i 层原子 x 方向的位移, $a = r \sin \lambda$ 表示键长 r 在 x 方向上的投影, R_{AB} 表示 A 原子向 B 原子连接的键的键长. 需要注意的是, 由于本文考虑的 R_{0x} 是键长在水平方向的投影, 因此在面内方向上位置相同而 z 方向上位置不同的原子 (如 Mo_1 和 S_3), 因为键矢量沿着 z 轴方向而导致对平行偏振下的拉曼强度没有贡献. 由 (16) 式可见, 考虑到具体的晶格结构, 一阶项 $\sum_{lB} A(r)\chi_{lx}^k R_{0x}$ 对拉曼强度的贡献为 0, 只有三阶项 $\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3$ 才会存在非 0 贡献, 因此在后文不再计算一阶项.

对第二层而言, 有三种不等价的原子 Mo_2 , S_3 和 S_4 , 先计算与第一层相关联的键. 图 4(d) 中 2nd L 左半部分呈现了这三种不等价的原子位置与第一层原子连接的键, 对比 1st L 的键可发现, 此时对键求和存在重复 (例如在第一层考虑了 Mo_1 原子对 Mo_2 原子向下的键, 此时又考虑 Mo_2 原子对 Mo_1 原子向上的键), 观察 (15) 式即可得出答案, 其中 χ_{lx}^k 也包含 l 指标, 意味着即使是相同的键, 对于不同层的极化强度变化求和而言也是有贡献的. 考虑第二层内所有原子:

$$\begin{aligned} \sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 &= B(R_{\text{Mo}_2\text{Mo}_1})\Delta_2 \left[-\frac{a^3}{R_{\text{Mo}_2\text{Mo}_1}^3} + \frac{a^3}{8R_{\text{Mo}_2\text{Mo}_1}^3} + \frac{a^3}{8R_{\text{Mo}_2\text{Mo}_1}^3} \right] + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} B(R_{\text{S}_j\text{S}_i}) \\ &\times \Delta_2 \left[-\frac{a^3}{R_{\text{S}_j\text{S}_i}^3} + \frac{a^3}{8R_{\text{S}_j\text{S}_i}^3} + \frac{a^3}{8R_{\text{S}_j\text{S}_i}^3} \right] + \sum_{i=\{1,2\}} B(R_{\text{Mo}_2\text{S}_i})\Delta_2 \left[\frac{a^3}{R_{\text{Mo}_2\text{S}_i}^3} - \frac{a^3}{8R_{\text{Mo}_2\text{S}_i}^3} - \frac{a^3}{8R_{\text{Mo}_2\text{S}_i}^3} \right] \\ &= -\frac{3}{4}a^3\Delta_2 \left[\frac{B(R_{\text{Mo}_2\text{Mo}_1})}{R_{\text{Mo}_2\text{Mo}_1}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{\text{S}_j\text{S}_i})}{R_{\text{S}_j\text{S}_i}^3} - \sum_{i=\{1,2\}} \frac{B(R_{\text{Mo}_2\text{S}_i})}{R_{\text{Mo}_2\text{S}_i}^3} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

考虑到键长 R_{AB} 对下指标具有交换对称性 (即 $R_{AB} = R_{BA}$), 将第一层和第二层的三阶项求和可得:

$$\begin{aligned} \sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 &= \frac{3}{4}a^3\Delta_1 \left[\frac{B(R_{\text{Mo}_1\text{Mo}_2})}{R_{\text{Mo}_1\text{Mo}_2}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{\text{S}_i\text{S}_j})}{R_{\text{S}_i\text{S}_j}^3} - \sum_{i=\{1,2\}} \frac{B(R_{\text{S}_i\text{Mo}_2})}{R_{\text{S}_i\text{Mo}_2}^3} \right] \\ &- \frac{3}{4}a^3\Delta_2 \left[\frac{B(R_{\text{Mo}_2\text{Mo}_1})}{R_{\text{Mo}_2\text{Mo}_1}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{\text{S}_j\text{S}_i})}{R_{\text{S}_j\text{S}_i}^3} - \sum_{i=\{1,2\}} \frac{B(R_{\text{Mo}_2\text{S}_i})}{R_{\text{Mo}_2\text{S}_i}^3} \right] \\ &= \frac{3}{4}a^3 \left[\frac{B(R_{\text{Mo}_1\text{Mo}_2})}{R_{\text{Mo}_1\text{Mo}_2}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{\text{S}_i\text{S}_j})}{R_{\text{S}_i\text{S}_j}^3} - \sum_{i=\{1,2\}} \frac{B(R_{\text{S}_i\text{Mo}_2})}{R_{\text{S}_i\text{Mo}_2}^3} \right] (\Delta_1 - \Delta_2) \\ &= C_{12} (\Delta_1 - \Delta_2). \end{aligned} \quad (18)$$

这里, C_{12} 表示第一层与第二层的键极化系数:

$$C_{12} = \frac{3}{4}a^3 \left[\frac{B(R_{\text{Mo}_1\text{Mo}_2})}{R_{\text{Mo}_1\text{Mo}_2}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{\text{S}_i\text{S}_j})}{R_{\text{S}_i\text{S}_j}^3} - \sum_{i=\{1,2\}} \frac{B(R_{\text{S}_i\text{Mo}_2})}{R_{\text{S}_i\text{Mo}_2}^3} \right].$$

同理对第二层与第三层的键极化进行计算, 可以得到 $\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 = C_{23}(\Delta_2 - \Delta_3)$. 需要注意的是, C_{12} 与 C_{23} 内部虽然在键长 R 的下指标上有所不同, 但是考虑到具体的堆叠结构 (图 4(b)) 便可得出 $C_{12} = C_{23} = C$ 的结论. 因此对于 3 层 3R 相 MoS_2 ,

$$\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 = C(\Delta_1 - \Delta_2) + C(\Delta_2 - \Delta_3) = C(\Delta_1 - \Delta_3),$$

考虑到 $C \neq 0$, 可见对平行偏振低波数拉曼强度起主要作用的项是 $(\Delta_1 - \Delta_3)$.

接下来对 3 层 2H 相 MoS_2 进行计算, 图 4(e) 呈现了第一层三种不等价的原子位置与第二层原子的键, 考虑第一层内所有原子:

$$\begin{aligned} \sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 &= B(R_{M_0_1M_0_2})\Delta_1 \left[-\frac{a^3}{R_{M_0_1M_0_2}^3} + \frac{a^3}{8R_{M_0_1M_0_2}^3} + \frac{a^3}{8R_{M_0_1M_0_2}^3} \right] + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} B(R_{S_iS_j}) \\ &\times \Delta_1 \left[\frac{a^3}{R_{S_iS_j}^3} - \frac{a^3}{8R_{S_iS_j}^3} - \frac{a^3}{8R_{S_iS_j}^3} \right] = \frac{3}{4}a^3\Delta_1 \left[-\frac{B(R_{M_0_1M_0_2})}{R_{M_0_1M_0_2}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{S_iS_j})}{R_{S_iS_j}^3} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

考虑第二层内所有原子, 并先只考虑与第一层相关的键:

$$\begin{aligned} \sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 &= B(R_{M_0_2M_0_1})\Delta_2 \left[\frac{a^3}{R_{M_0_2M_0_1}^3} - \frac{a^3}{8R_{M_0_2M_0_1}^3} - \frac{a^3}{8R_{M_0_2M_0_1}^3} \right] + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} B(R_{S_jS_i}) \\ &\times \Delta_2 \left[-\frac{a^3}{R_{S_jS_i}^3} + \frac{a^3}{8R_{S_jS_i}^3} + \frac{a^3}{8R_{S_jS_i}^3} \right] = \frac{3}{4}a^3\Delta_2 \left[\frac{B(R_{M_0_2M_0_1})}{R_{M_0_2M_0_1}^3} - \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{S_jS_i})}{R_{S_jS_i}^3} \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

对第一层与第二层的三阶项求和, 并考虑键长下指标的交换对称性可得:

$$\begin{aligned} \sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 &= \frac{3}{4}a^3\Delta_1 \left[-\frac{B(R_{M_0_1M_0_2})}{R_{M_0_1M_0_2}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{S_iS_j})}{R_{S_iS_j}^3} \right] + \frac{3}{4}a^3\Delta_2 \left[\frac{B(R_{M_0_2M_0_1})}{R_{M_0_2M_0_1}^3} \right. \\ &\left. - \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{S_jS_i})}{R_{S_jS_i}^3} \right] = \frac{3}{4}a^3 \left[-\frac{B(R_{M_0_1M_0_2})}{R_{M_0_1M_0_2}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{S_iS_j})}{R_{S_iS_j}^3} \right] (\Delta_1 - \Delta_2) = D_{12}(\Delta_1 - \Delta_2). \end{aligned} \quad (21)$$

这里, D_{12} 表示第一层与第二层的键极化系数:

$$D_{12} = \frac{3}{4}a^3 \left[-\frac{B(R_{M_0_1M_0_2})}{R_{M_0_1M_0_2}^3} + \sum_{i=\{1,2\},j=\{3,4\}} \frac{B(R_{S_iS_j})}{R_{S_iS_j}^3} \right].$$

同理对第二层与第三层的键极化进行计算, 可以得到 $\sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 = D_{23}(\Delta_2 - \Delta_3)$. 需要注意的是, 考虑到具体的反平行堆叠结构 (图 4(c)), $D_{12} = -D_{23} = D$. 因此对于 3 层 2H 相 MoS_2 ,

$$\begin{aligned} \sum_{lB} B(r)\chi_{lx}^k R_{0x}^3 &= D(\Delta_1 - \Delta_2) - D(\Delta_2 - \Delta_3) \\ &= D(\Delta_1 - 2\Delta_2 + \Delta_3), \end{aligned}$$

考虑到 $D \neq 0$, 可见对平行偏振低波数拉曼剪切峰强度起主要作用的项是 $(\Delta_1 - 2\Delta_2 + \Delta_3)$.

利用前文结果, 可以将模型推广至 N 层的 TMDs 材料体系以预测平行偏振低波数剪切峰强度. 对于 3R 相材料而言, 强度正比于 $C(\Delta_1 - \Delta_N)$; 对于 2H 相材料而言, 强度正比于 $D \sum_{i=1}^{N-1} (\Delta_i - \Delta_{i+1})(-1)^{i+1}$. 利用线性链模型得到的频率 ((2) 式) 和层间位移 ((1) 式), 可以计算得到 1—10 层平行偏振下低波数剪切峰的峰位和相对强度, 如图 5 所示. 实际上, (15) 式—(21) 式对于呼吸模式的分析同样适用. 之所以在此举例说明剪切模式的计算, 是因为我们特别关注到在低波数区域中, 2H 相与 3R 相 MoS_2 的剪切峰随层数变化呈现出不同趋势.

在 2H 相 MoS_2 中, E_{2g} 和 A_{1g} 拉曼峰随层数增加分别呈现红移和蓝移趋势, 峰位差常被用作层数判断的依据 (图 6(a)). 相比之下, 3R 相 MoS_2 中的 E 和 A_1 峰虽然也表现出类似的层数依赖关系 (图 6(b)), 但峰位差对层数变化的响应更加显著, 因此在层数表征中具有更高的灵敏度, 相较于 2H 相更具实用价值.

尽管线性链模型在层间振动模式的研究中取得了一定成果, 但在描述层内振动模式时其适用性显得有限. 相比之下, 引入力常数模型则成为解决这一问题的关键. 该模型能够在考虑原子尺度相互作用的基础上, 更准确地刻画层内振动模式的动态行为. 尤其是在结合表面效应的情况下, 力常数模型能够有效解释高频峰的峰位偏移, 从而展现出更强的适用性与精确性.

表面效应是指在有限层数的层状材料中, 最外层原子由于缺乏对称的邻近环境, 其局域受力条件与体相存在差异, 从而引起动力学行为与振动频率的修正. 在力常数模型中, 表面效应通常通过对两个最外层原子层的力常数进行修正来体现, 用以描述表面原子在缺少一侧相互作用时的振动特征.

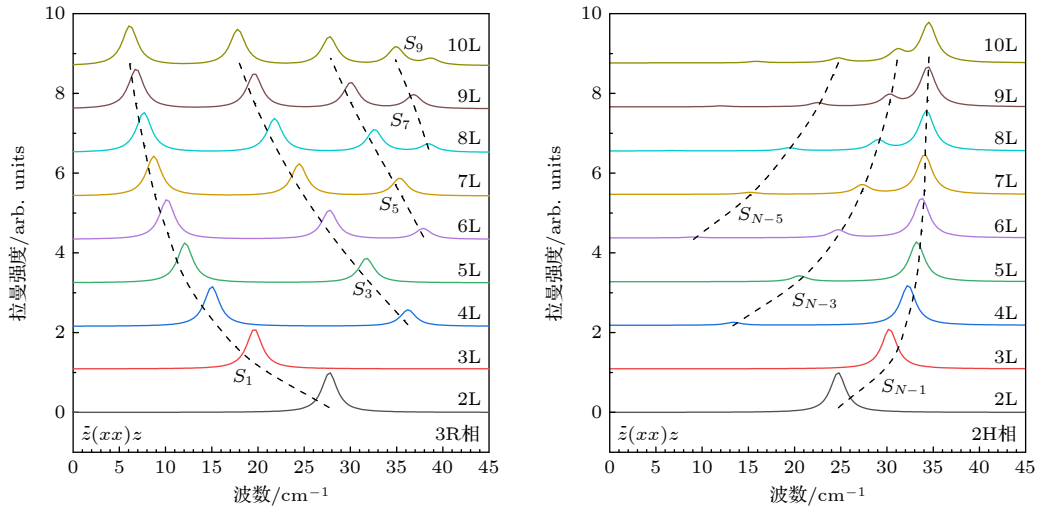


图 5 键极化模型得到的 3R (左) 和 2H (右) 堆叠方式层间拉曼强度图

Fig. 5. Interlayer Raman intensity maps obtained from the bond polarization model for 3R (left) and 2H (right) stacking configurations.

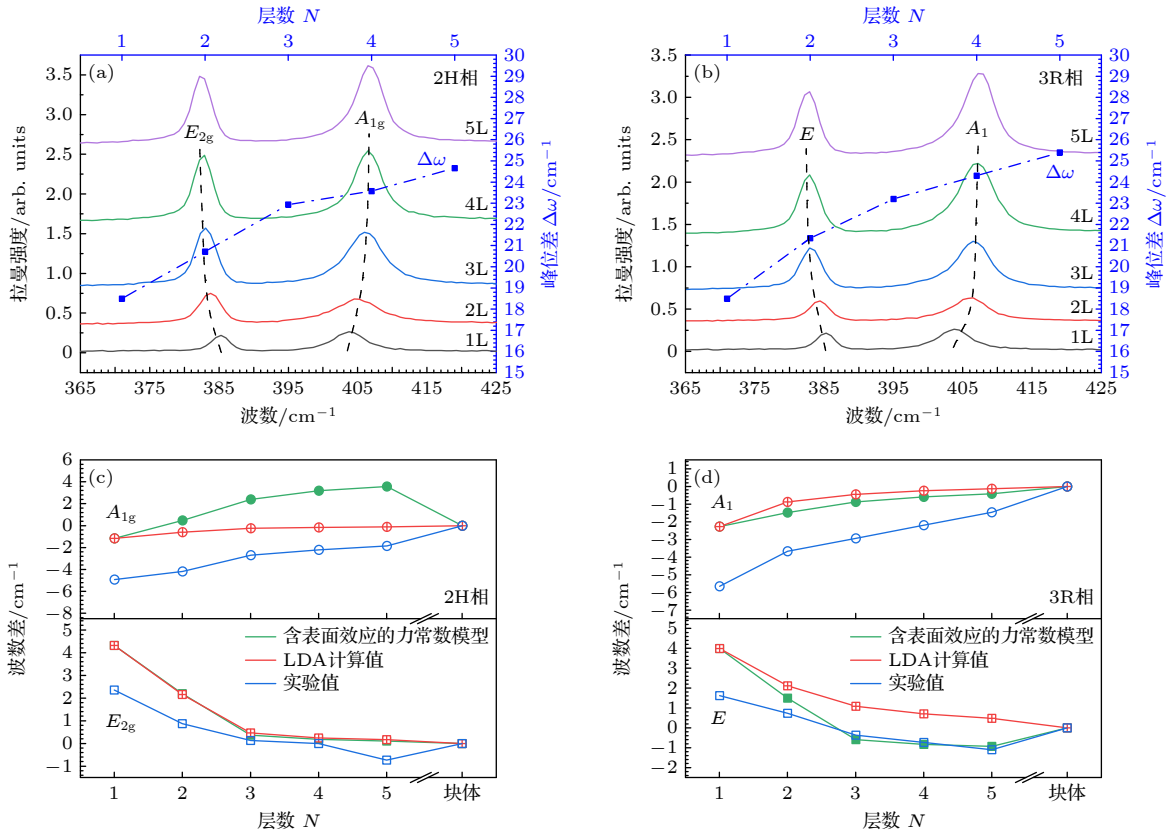


图 6 (a), (b) 2H 相和 3R 相 MoS₂ 高频峰位及其峰位差; (c), (d) 为引入表面效应的力常数模型对高频峰位的拟合, 其中峰位差均是通过块体的频率计算得到的

Fig. 6. (a), (b) High-frequency peak positions of 2H-phase and 3R-phase MoS₂, together with their peak differences; (c), (d) the fitting of high-frequency peak positions using the force constant model with surface effects included, where the peak differences are obtained from the calculated bulk frequencies.

对于 N 层 MoS₂ 体系, 表面区域起主要作用的键力常数 K_{MoS_1} 一般较大, 对应更强的恢复力和更高的振动频率. 随着层数减小, 表面键在整体中所占比

例增加, 导致频率升高, 即所谓的表面效应; 另一方面, 层数减小也会导致体系相互作用减少, 使得累积的力变小, 导致频率减小, 这就是厚度效应.

两种效应的竞争共同决定了拉曼特征峰的层数依赖行为. 在高频的面内模式 (如 E_{2g} 与 E 模) 中, 表面效应通常占据主导作用; 而在高频的面外模式 (如 A_{1g} 与 A_1 模) 中, 厚度效应则更为显著^[14].

对于 N 层材料, 表面效应的力常数修正通常通过在第 1 层和第 N 层引入单层 MoS_2 的力常数来实现. 图 6(c) 和图 6(d) 展示了 2H 相与 3R 相 MoS_2 两个主要特征峰随层数变化的峰位. 对比结果可以发现, 在考虑表面效应后, 3R 相的拟合曲线与实验结果的符合程度更高. 这表明, 表面效应在 3R 相 MoS_2 的高频声子模拟中起到更为关键的作用. 原因可能在于 3R 堆垛方式下层间耦合较弱, 使得表面层对整体振动行为的影响更加显著. 因此, 合理引入表面效应修正对于精确描述 3R 相 MoS_2 的高频拉曼峰位演化具有重要意义.

4 结 论

本文系统研究了 3R 相 MoS_2 的拉曼声子性质, 并与 2H 相进行了系统对比. 通过拉曼光谱实验结合线性链模型、力常数模型和键极化模型, 全面揭示了不同堆垛方式在振动模式、频率演化及强

度选择性上的差异. 结果表明, 二次谐波技术能够有效区分堆垛相, 力常数模型在拟合低频和低频模式方面具有更高的精确度, 而键极化模型则合理解释了堆垛结构对拉曼强度的影响. 此外, 高频峰位差在 3R 相中对层数变化更加敏感, 凸显了表面效应在其声子行为中的关键作用. 这些发现不仅为理解和调控 3R 相 MoS_2 的物理特性提供了新的视角, 也为低维材料在光电器件、量子器件中的应用奠定了重要基础. 未来, 相关研究可进一步拓展至外场调控和非平衡动力学过程, 例如电场、应变、压力和光场作用下的声子响应, 以及超快泵浦-探测技术揭示的非平衡声子演化与能量弛豫机制, 从而更全面地理解 3R 相 MoS_2 的声子特性, 并为其在可调谐光电器件、柔性电子学以及量子功能材料中的应用提供更坚实的理论基础.

附录 A

频率特征值的求解方法是: 将各类位移关系代入力常数模型的动力学方程, 并整理为齐次方程形式, 得到相应的系数矩阵. 根据未知量的个数, 选取与之同阶的所有子式, 并令其行列式为零, 使系数矩阵降秩, 从而保证齐次方程存在非零解. 对于块体 3R 相 MoS_2 的位移关系 3, 得到的频

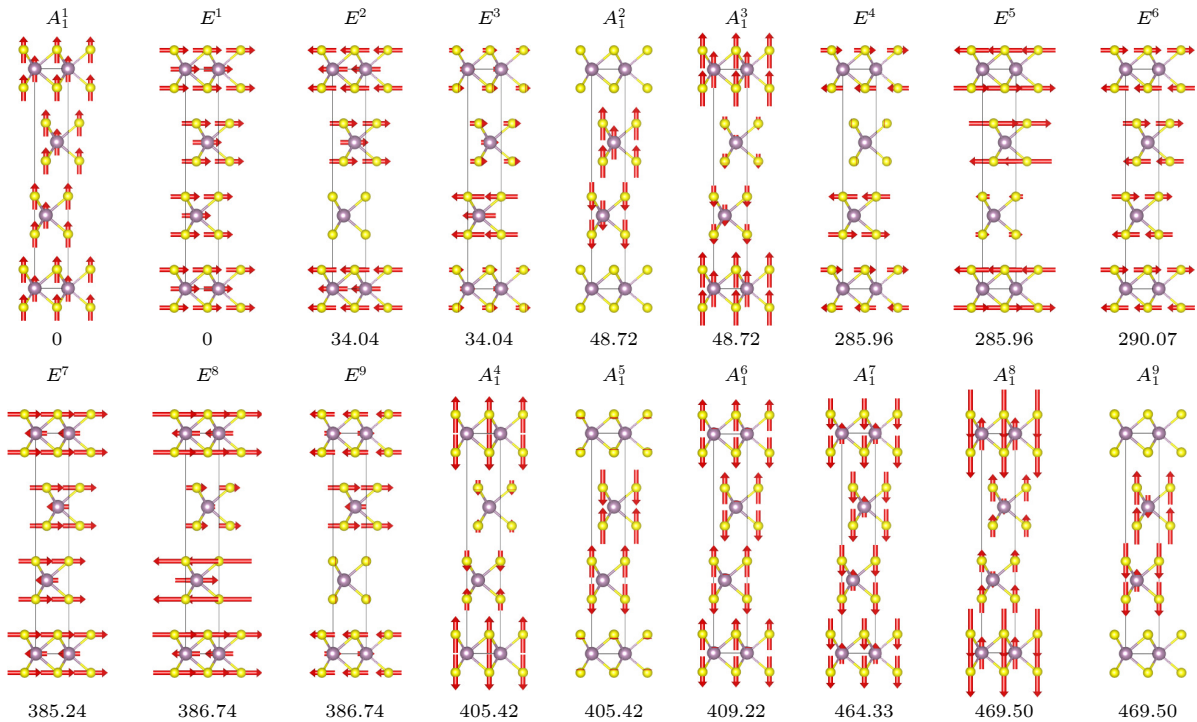


图 A1 3R 相 MoS_2 的 18 种声子模式, 峰位采用 cm^{-1} 为单位

Fig. A1. The 18 phonon modes of 3R-phase MoS_2 , with peak positions given in cm^{-1} .

率表达式 (9)–(11) 中 A , B 和 C 的具体形式如下:

$$A = \frac{2}{3} \left(\frac{K_{\text{MoS}_1} + K_{\text{MoS}_2}}{M_{\text{Mo}}} + \frac{K_{\text{MoS}_1} + K_{\text{MoS}_2} + K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2}}{M_{\text{S}}} \right), \quad (\text{A1})$$

$$B = M_{\text{S}}^2 \left(-4[(K_{\text{MoS}_1} + K_{\text{MoS}_2} + K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})M_{\text{Mo}} + (K_{\text{MoS}_1} + K_{\text{MoS}_2})M_{\text{S}}]^2 + 3M_{\text{Mo}} \left\{ 3K_{\text{SS}_1}K_{\text{SS}_2}M_{\text{Mo}} + K_{\text{MoS}_1}^2(M_{\text{Mo}} + 2M_{\text{S}}) \right. \right. \\ \left. \left. + K_{\text{MoS}_2}^2(M_{\text{Mo}} + 2M_{\text{S}}) + 2K_{\text{MoS}_2}(K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})(M_{\text{Mo}} + 2M_{\text{S}}) + 2K_{\text{MoS}_1}[(K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})(M_{\text{Mo}} + 2M_{\text{S}}) + K_{\text{MoS}_2}(M_{\text{Mo}} + 5M_{\text{S}})] \right\} \right), \quad (\text{A2})$$

$$C = M_{\text{S}}^3 \left(-2(K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})(8K_{\text{SS}_1}^2 - 11K_{\text{SS}_1}K_{\text{SS}_2} + 8K_{\text{SS}_2}^2)M_{\text{Mo}}^3 - 6K_{\text{MoS}_2}(K_{\text{SS}_1} - 2K_{\text{SS}_2})(2K_{\text{SS}_1} - K_{\text{SS}_2})M_{\text{Mo}}^2(M_{\text{Mo}} - 2M_{\text{S}}) \right. \\ \left. + 2K_{\text{MoS}_1}^3(M_{\text{Mo}} - 2M_{\text{S}})(M_{\text{Mo}} + M_{\text{S}})(M_{\text{Mo}} + 4M_{\text{S}}) + 2K_{\text{MoS}_2}^3(M_{\text{Mo}} - 2M_{\text{S}})(M_{\text{Mo}} + M_{\text{S}})(M_{\text{Mo}} + 4M_{\text{S}}) \right. \\ \left. + 3K_{\text{MoS}_2}^2(K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})M_{\text{Mo}}(2M_{\text{Mo}}^2 - 11M_{\text{Mo}}M_{\text{S}} + 8M_{\text{S}}^2) + 6K_{\text{MoS}_1} \left[-(K_{\text{SS}_1} - 2K_{\text{SS}_2})(2K_{\text{SS}_1} - K_{\text{SS}_2})M_{\text{Mo}}^2(M_{\text{Mo}} - 2M_{\text{S}}) \right. \right. \\ \left. \left. + K_{\text{MoS}_2}^2(M_{\text{Mo}} - 2M_{\text{S}})^3 + K_{\text{MoS}_2}M_{\text{Mo}} \left[2(K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})M_{\text{Mo}}^2 + (7K_{\text{SS}_1} - 20K_{\text{SS}_2})M_{\text{Mo}}M_{\text{S}} + 8(K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})M_{\text{S}}^2 \right] \right. \right. \\ \left. \left. + 3K_{\text{MoS}_1}^2 \left\{ 2K_{\text{MoS}_2}(M_{\text{Mo}} - 2M_{\text{S}})^3 + M_{\text{Mo}} \left[2(K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})M_{\text{Mo}}^2 + (-11K_{\text{SS}_1} + 16K_{\text{SS}_2})M_{\text{Mo}}M_{\text{S}} + 8(K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2})M_{\text{S}}^2 \right] \right\} \right) \right). \quad (\text{A3})$$

下面对 3R 相块体 MoS_2 的力常数求解过程作简要说明. 由 λ_2 的表达式 (8) 可得

$$K_{\text{MoS}_1} + K_{\text{MoS}_2} = \frac{\lambda_2 M_{\text{Mo}} M_{\text{S}}}{M_{\text{Mo}} + 2M_{\text{S}}}. \quad (\text{A4})$$

将 (A4) 式代入 λ_3 的表达式 (9), 得到

$$K_{\text{SS}_1} + K_{\text{SS}_2} = \frac{M_{\text{S}}(-\lambda_2 M_{\text{Mo}} + \lambda_3 M_{\text{Mo}} + 2\lambda_3 M_{\text{S}})}{2(M_{\text{Mo}} + 2M_{\text{S}})}. \quad (\text{A5})$$

由此可见, 四个力常数已被约化为两个独立变量. 进一步结合其余特征值表达式 (9)–(11), 通过数值方法即可完整求解出所有力常数.

参考文献

- [1] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [2] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [3] Li L, Zhang Y K, Shi D X, Zhang G Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 108102 (in Chinese) [李璐, 张养坤, 时东霞, 张广宇 2022 物理学报 **71** 108102]
- [4] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [5] Jiang B, Ding Y L, Zhao F L, Luo X 2022 *Physics and Engineering* **32** 24 (in Chinese) [蒋彬, 丁宇龙, 赵福利, 罗鑫 2022 物理与工程 **32** 24]
- [6] Meng P, Wu Y Z, Bian R J, Pan E, Dong B, Zhao X X, Chen J G, Wu L S, Sun Y Q, Fu Q D, Liu Q 2022 *Nat. Commun.* **13** 7696
- [7] Hallil H, Cai W F, Zhang K, Yu P, Liu S, Xu R, Zhu C, Xiong Q H, Liu Z, Zhang Q 2022 *Adv. Electron. Mater.* **8** 2101131
- [8] Akashi R, Ochi M, Bordács S, Suzuki R, Tokura Y, Iwasa Y, Arita R 2015 *Phys. Rev. Appl.* **4** 014002
- [9] Wu J D, Yang D Y, Liang J, Werner M, Ostroumov E, Xiao Y H, Watanabe K, Taniguchi T, Dadap J I, Jones D, Ye Z L 2022 *Sci. Adv.* **8** eade3759
- [10] Wieting T 1973 *Solid State Commun.* **12** 931
- [11] Luo N, Ruggerone P, Toennies J P 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5051
- [12] Tan P H, Han W P, Zhao W J, Wu Z H, Chang K, Wang H, Wang Y F, Bonini N, Marzari N, Pugno N 2012 *Nat. Mater.* **11** 294
- [13] Zhao Y Y, Luo X, Li H, Zhang J, Araujo P T, Gan C K, Wu J, Zhang H, Quek S Y, Dresselhaus M S, Hua X Q 2013 *Nano Lett.* **13** 1007
- [14] Luo X, Zhao Y Y, Zhang J, Xiong Q H, Quek S Y 2013 *Phys. Rev. B* **88** 075320
- [15] Luo X, Lu X, Cong C X, Yu T, Xiong Q H, Ying Quek S 2015 *Sci. Rep.* **5** 14565
- [16] Van Baren Jeremiah, Ye G H, Yan J An, Ye Z P, Rezaie Pouyan, Yu P, Liu Z, He R, Lui C H 2019 *2D Mater.* **6** 025022
- [17] Shi J, Yu P, Liu F C, He P, Wang R, Qin L, Zhou J B, Li X, Zhou J D, Sui X Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701486
- [18] Zeng Z X S, Sun X X, Zhang D L, Zheng W H, Fan X P, He M, Xu T, Sun L, Wang X, Pan A L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806874
- [19] Balla N K, O' brien M, McEvoy N, Duesberg G S, Rigneault H, Brasselet S, McCloskey D 2018 *ACS Photonics* **5** 1235
- [20] Li Y L, Rao Y, Mak K F, You Y M, Wang S Y, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329
- [21] Kumar N, Najmaei S, Cui Q N, Ceballos F, Ajayan P M, Lou J, Zhao H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 161403
- [22] Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, Mak K F, De Paula A M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 201401
- [23] Khan A R, Zhang L, Ishfaq K, Ikram A, Yildirim T, Liu B, Rahman S, Lu Y 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2105259
- [24] Lazzeri M, Mauri F 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 036401

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Layer-dependent Raman spectroscopy study of 3R-phase MoS₂*

CHEN Bingye # JIANG Bin # HUANG Weifeng LUO Xin †

(*Research Center for Magnetoelectric Physics of Guangdong Province, Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices of Guangdong Province, School of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China*)

(Received 7 September 2025; revised manuscript received 20 September 2025)

Abstract

Layered transition metal dichalcogenides (TMDs) have aroused extensive interest due to their remarkable electronic, optical, and mechanical properties. Among them, molybdenum disulfide (MoS₂) exhibits two main stacking polytypes: the centrosymmetric 2H phase and the non-centrosymmetric 3R phase. The latter has recently received attention due to its spontaneous polarization, piezoelectricity, band modulation, and possible topological features, but its lattice dynamics and phonon-related properties are still poorly understood. To address this gap, in this work, we comprehensively study the layer-dependent Raman phonon characteristics of 3R-phase MoS₂ and systematically compare them with those of the 2H phase.

Experimentally, we employ confocal Raman spectroscopy and polarization-resolved second-harmonic generation (SHG) to probe vibrational modes and stacking-dependent nonlinear responses of samples ranging from monolayer to bulk. The SHG measurements provide a clear method for distinguishing stacking orders: although the SHG signals disappear in even-layer 2H samples due to inversion symmetry, they strongly exist in 3R samples of any thickness. The Raman spectra in the low-frequency region reveal different shear and breathing modes, and the evolution of these modes with layer number is analyzed using a linear chain model (LCM) and a more refined force constant model (FCM). Although the LCM qualitatively captures the layer-dependent shifts of interlayer vibrations, the FCM provides quantitative agreement with experiments by explicitly combining the nearest neighbors and the next-nearest-neighbor interactions as well as surface corrections.

To further explain the relative intensities of interlayer Raman modes, we introduce the bond polarization model (BPM), which links mode-dependent scattering strength to the symmetry and orientation of chemical bonds. Our BPM analysis reveals the pronounced asymmetry in charge redistribution for 3R stacking, leading to weaker interlayer binding energy than 2H (0.111 eV *vs.* 0.113 eV), and consequently a lower sliding barrier, which is consistent with the observed propensity of 3R crystals for interlayer slip. In the high-frequency region, both stacking types show characteristic in-plane and out-of-plane modes. However, the peak separation in 3R-phase MoS₂ demonstrates stronger sensitivity to the layer number, making it a more reliable spectroscopic fingerprint for thickness identification. Importantly, it is found that surface effects play a critical role in reproducing experimental high-frequency shifts in 3R samples, reflecting their weaker interlayer coupling and enhanced surface contributions.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12572131, 12172386, 12132020, 12427803), the Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices of Guangdong Province, China (Grant No. 2022B1212010008), the Research Center for Magnetoelectric Physics of Guangdong Province, China (Grant No. 2024B0303390001), the Basic and Applied Basic Research Foundation of Guangzhou, China (Grant No. 2025A04J7093), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 24XKJC012).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: luox77@mail.sysu.edu.cn

In summary, this work establishes a complete picture of the phonon behavior in 3R-phase MoS₂, effectively bridging experiment and theory. Our results indicate that Raman spectroscopy combined with SHG provides a powerful toolkit for identifying stacking order and thickness in layered MoS₂. By benchmarking LCM, FCM, and BPM models, we clarify the roles of interlayer coupling, stacking symmetry, and surface effects in shaping vibrational properties. These insights not only deepen the fundamental understanding of lattice dynamics of non-centrosymmetric TMD polytypes, but also lay the foundation for the development of 3R-phase MoS₂ in next-generation optoelectronic, piezoelectric, and quantum devices.

Keywords: 3R-phase MoS₂, linear chain model, force constant model, bond polarization model

PACS: 63.20.-e, 63.22.Np, 78.30.-j, 42.65.Ky

DOI: [10.7498/aps.74.20251222](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251222)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251222](https://cstr.net.cn/ipac/32037.14.aps.74.20251222)



层数依赖3R相MoS₂的拉曼光谱研究

陈炳烨 蒋彬 黄伟沣 罗鑫

Layer-dependent Raman spectroscopy study of 3R-phase MoS₂

CHEN Bingye JIANG Bin HUANG Weifeng LUO Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 226301 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251222

CSTR: 32037.14.aps.74.20251222

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251222>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

竖直取向MoS₂纳米片复合Ag基底的表面增强拉曼光谱效应及机制

Surface enhanced Raman spectroscopy effect and mechanism of vertically oriented MoS₂ nanosheet composite with Ag substrate

物理学报. 2025, 74(5): 057402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241671>

单层MoS₂的热弹耦合非线性板模型

Nonlinear plate theory of single-layered MoS₂ with thermal effect

物理学报. 2021, 70(13): 136201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210160>

MoS₂莫尔超晶格的层间电导特性

Interlayer conductance of MoS₂ moiré superlattices

物理学报. 2025, 74(16): 167302 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250434>

Cu/MgO/MoS₂/Cu结构的电阻开关特性

Resistive switching characteristics of Cu/MgO/MoS₂/Cu structure

物理学报. 2025, 74(2): 028501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241298>

二维MoS₂压痕过程异质界面范德瓦耳斯力引起的撕裂行为

Tearing behavior induced by van der Waals force at heterogeneous interface during two-dimensional MoS₂ nanoindentation

物理学报. 2022, 71(19): 194601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220875>

F₄TCNQ/MoS₂纳米复合异质材料的表面结构对SERS的影响

Surface structure effect of F₄TCNQ/MoS₂ nanocomposite heteromaterials on surface-enhanced Raman scattering

物理学报. 2023, 72(3): 037402 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221958>