二维材料的拉曼光谱研究进展

吴娟霞^{1,2,3}, 谢黎明^{1,2,3*}

1. 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米标准与检测重点实验室, 北京 100190;

2. 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 北京 100190;

3. 中国科学院大学纳米科学与技术学院, 国际学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: xielm@nanoctr.cn

2018-08-15 收稿, 2018-09-06 修回, 2018-09-10 接受, 2018-10-19 网络版发表

中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDB-SSW-SYS031)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB30000000)、国家自然科学基金(21673058)和北京市人才计划(2015000021223ZK17)资助

摘要 二维材料因其独特的结构与性质引起了科学家们的广泛关注. 拉曼光谱是一种特征性强、快速、无损的材料结构表征方法, 其在低维材料的结构表征方面具有独特的优势. 本文主要综述了拉曼光谱在二维材料结构表征方面的研究进展. 首先, 系统介绍了二维材料结构和拉曼选律基础知识, 并分析了二维材料的典型拉曼特征; 其次, 通过对二维材料的典型拉曼特征峰的峰位和峰强的分析, 讨论了拉曼光谱测定二维材料的层数、边缘手性/晶格取向、合金成分等; 然后, 介绍了缺陷、掺杂、外界应力以及热效应对二维材料拉曼散射的影响; 最后, 结合二维电荷密度波材料相变过程中的结构和拉曼特征的变化, 讨论了拉曼光谱在相变性质研究中的应用.

关键词 二维材料, 拉曼光谱, 结构表征, 拉曼选律

自2004年英国曼彻斯特大学的Novoselov等人^[1]首次使用机械剥离获得单层石墨烯以来, 科学家们对二维材料的研究翻开了新篇章. 石墨烯的原子级厚度特性赋予了其独特的电子结构和优异的物理化学性质, 如无质量狄拉克费米子^[2]、整数/分数量子霍尔效应^[3,4]、精细常数决定的透光率(97.7%)^[5]、超高热导率($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[6]、超高迁移率($>10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[7]、超高电导率(10^{13} cm^{-2})^[8]、超高机械性能, 使其在纳电子学器件^[9]、柔性电子器件^[10]、集成电路以及光电检测^[11]等领域具有潜在应用.

然而, 石墨烯零带隙的特性使得其无法兼顾高迁移率和高开关比, 科学家们通过垂直施加栅压^[12]、不对称双面修饰^[13]、氮或硼掺杂^[14]、氢化^[15]、氯化^[16]、氟化^[17]等手段来打开石墨烯的带隙, 来进一步扩展其应用领域. 同时, 半导体性二维材料因具有

高的开关比^[18]、强的光吸收^[19]等特点, 进入了科学家们的视线. 短短10余年时间内, 二维材料家族得到了极大的充实^[20](图1), 包括六方蜂窝状结构的石墨烯和六方氮化硼^[21]、三明治结构的过渡金属二硫族化合物(如 MoS_2 ^[18], MoSe_2 ^[22], WS_2 ^[23], WSe_2 ^[24], ZrS_2 ^[25], TaS_2 ^[26], ReS_2 ^[27]等)、第三主族硫化物(如 GaSe ^[28], GaTe ^[29])、第四主族硫化物(如 SnSe ^[30], SnS_2 ^[31], SnSe_2 ^[32])、黑磷^[33]以及硅烯^[34]、锗烯^[35]等. 其中对过渡金属二硫族化合物(MX_2)^[36,37]的研究最为广泛, 其金属原子M主要分布在第四副族(Ti, Zr, Hf)、第五副族(V, Nb, Ta)、第六副族(Mo, W)和第七副族(Re), 随着金属原子或者硫族原子的不同, MX_2 表现出丰富的能带结构, 其物理化学性质也各有不同^[36], 如半导体性的 MoS_2 和 WSe_2 、半金属性的 WTe_2 和 TiSe_2 、以及金属性的 NbS_2 和 TaS_2 . 二维材料可表现出与其块体

引用格式: 吴娟霞, 谢黎明. 二维材料的拉曼光谱研究进展. 科学通报, 2018, 63: 3727–3746

Wu J X, Xie L M. Progress on Raman spectroscopy of two-dimensional materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3727–3746, doi: 10.1360/N972018-00849

图1 常见二维材料在元素周期表中的分布^[20]

Figure 1 Distribution of two-dimensional (2D) materials in periodic table^[20]

材料截然不同的性质,比如较大的比表面积、独特的电子能带结构^[2,38,39]、表面无悬挂键^[18]、柔性、超轻等.如随着层数减少,MoS₂和WS₂等出现间接带隙向直接带隙的转变^[40].

二维材料由于其优异的性质成为材料学领域研究中的佼佼者,那么对其结构进行精确、快速表征显得非常重要.光学显微镜(OM)^[41,42]、扫描探针显微镜(SPM)^[43]、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)^[44]以及拉曼光谱等技术均被用来表征二维材料的结构.石墨烯在2004年被发现时就是通过OM观察到的^[1],这主要是基于光的干涉作用导致样品和基底区域形成高的衬度差^[42,45],这一方法可以对二维材料的厚度和形貌进行快速地表征,但是其特征性差,且需要固定介电层厚度、光波长等参数;与OM相比,SPM和TEM可以以更高的分辨率对二维材料的层数、层间堆垛方式以及表面形貌进行表征,但是其表征范围小,速度较慢,制样要求较高.如,STM和TEM均需要超高真空的环境,STM还需要样品在导电基底上,因此其在二维材料的快速表征方面受到限制.

拉曼光谱是一种表征材料的晶体结构、电子能带结构、声子色散以及电子-声子相互作用的技术手段,其具有快速、便捷、无损、高空间分辨率等特点,在二维材料的发展历程中起到了至关重要的作用.拉曼光谱在二维材料的结构表征中具有独特的优势,二维材料的层数^[46]、边缘手性^[47]、晶格方向^[48]、掺杂^[49,50]、合金成分^[51]、所受应力^[52]、热效应^[53]以及

结构相变^[54]均可以在其拉曼散射(峰位、峰强以及半峰宽等)中体现.通过对拉曼散射峰进行分析,不仅可以对二维材料的这些结构参数和一些物理参量进行比较准确的测定,还可以对其拉曼散射过程中电子-声子耦合等一些物理过程进行系统研究.

本文主要综述了拉曼光谱技术在二维材料结构表征方面的研究进展,主要包括:(1)根据二维材料的结构对称性和拉曼散射强度的计算方法,介绍了常见的二维材料的典型拉曼特征模;(2)讨论了二维材料的典型拉曼特征峰的强度和峰位对其层数、边缘手性、晶格取向和合金成分的指认/测量;(3)结合新峰的出现以及其与二维材料典型拉曼特征峰的强度比,介绍了拉曼光谱对二维材料缺陷密度的测定;(4)介绍了掺杂、外界应力以及热效应对二维材料拉曼特征峰的影响,据此讨论了拉曼光谱对二维材料掺杂浓度、应力以及热导率的测定;(5)介绍并分析了拉曼光谱在二维电荷密度波材料相变特性研究中的应用.

1 二维材料的拉曼光谱

单层石墨烯是由sp²碳原子紧密堆积形成的具有六方蜂窝状结构的二维平面结构^[55].单层六方氮化硼与石墨烯结构类似,只是用B和N原子分别替代了石墨烯晶胞中的A, B碳原子,因此以三重旋转轴替代了石墨烯的六重旋转轴^[56].过渡金属二硫族化合物(MX₂)具有类似于石墨烯的层状结构,其每一层都是由一层金属原子填充在两层硫族原子中间形成X-M-X的三明治结构,层内以M-X共价键相结合,而层与层之间以范德华力相互耦合.如图2(a)所示,单层MX₂的金属原子可以形成三棱柱形或八面体形的配位结构^[36,57],不同配位又有不同的层层堆垛结构,使得MX₂表现出更加丰富的晶体结构,常见的有3种晶型2H, 3R和1T,其对称性分别为六方、斜方六面体和三方,前面的数字代表每一个重复单元所包含的层数.

晶体结构决定拉曼散射性质,不同晶体结构所对应的单胞基矢不同,从而决定了其所属点群.属于相同点群的材料其拉曼张量一样.以MX₂为例,1T, 2H和3R晶型的MX₂分别属于D_{3d}³, D_{3h}¹和D_{3v}¹点群^[59].这里需要说明的是,2H和3R晶型的MX₂均为三棱柱形的金属配位,其单层结构单元是一致的,表示为1H,对于硫族原子为Te的MX₂(如WTe₂),Te原子的尺

图2 MX₂的结构多样性. (a) 2H, 3R和1T晶型的MX₂结构示意图^[57]; (b) 单层MX₂的原子结构的顶视图和侧视图^[58]

Figure 2 Structural polytypism in MX₂. (a) Structural schematics of 2H, 3R and 1T MX₂^[57]; (b) top and side views of atomistic structures of monolayer MX₂^[58]

寸较大,会造成结构扭曲,形成1T'相,其单层原子结构的顶视图和侧视图如图2(b)所示^[58].

在实际的拉曼测量中,某一振动模的拉曼散射强度 S 与其拉曼张量 $\tilde{R}$ 的形式和拉曼仪器的光学配置密切相关,可以表示为

$$S \propto |e_i \cdot \tilde{R} \cdot e_s|^2 = \left| \begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right|^2, \quad (1)$$

其中 e_i 和 e_s 分别为入射光和散射光的偏振矢量. 对于二维材料来说,在拉曼光谱的测量中通常是在平行偏振 $Z(XX)\bar{Z}$ 和交叉偏振 $Z(XY)\bar{Z}$ 的仪器配置下进行,这里 X 轴和 Y 轴与二维材料平面平行,对应入射光和散射光的偏振方向, Z 轴平行于入射光和散射光的传播方向,在后面的内容中,仪器的偏振配置仅用括号中的两个字母表示,即 XX 为入射光和散射光偏振方向均沿着 X 方向的平行偏振. 式(1)即为材料的拉曼选律,只有当拉曼散射强度不为零时,这一拉曼振动模才是具有拉曼活性的,反之即为拉曼非活性振动模. 从式(1)可知,某一振动模在平行偏振下的拉曼散射强度仅与其拉曼张量的对角矩阵元相关,而

在交叉偏振下,其拉曼散射强度仅与拉曼张量的非对角矩阵元相关. 常见二维材料的带隙、所属点群、布里渊区中心的不可约表示以及典型拉曼特征如表1所示. 对于各向同性的二维材料(如2H-MoS₂, 2H-WSe₂),可以通过偏振拉曼散射强度的计算对其拉曼特征峰进行归属,比如2H-MX₂(M=Mo, W; X=S, Se)的 A_{1g} 振动模(在奇数层中表现为 A'_1 ,在偶数层中表现为 A_{1g})仅可以在平行偏振下检测到,而 E_{2g}^1 模(在奇数层和偶数层中分别表现为 E' 和 E_g)在平行偏振和交叉偏振下均可以检测到,而对于各向异性的二维材料(如ReS₂、黑磷),偏振拉曼则可以用来对其晶格方向进行指认.

2 拉曼光谱法测定二维材料的层数

由于限域效应,二维材料的光学性质强烈依赖于其层数. 拉曼光谱也不例外,随着层数的变化,其拉曼谱峰的峰位、峰强以及峰形均会相应地发生变化,使得拉曼光谱成为快速鉴定二维材料层数的一种有效手段.

拉曼光谱测定石墨烯的层数主要是通过其特征G峰的强度、G和G'峰(又称2D峰)的强度比以及G'峰的峰形实现的. 首先,在石墨烯/SiO₂/Si三层体系中,考虑入射光的多级干涉和散射光的多级反射的情况下,石墨烯的G峰强度在10层以内线性增加,之后会随着层数的增加而减弱^[95];其次,单层石墨烯的G'峰强度大于G峰^[46],且随着层数的增加,G峰频率向低波数位移,与层数的倒数成线性关系^[96];最后,单层石墨烯的G'峰具有完美的洛伦兹峰形,随着石墨烯层数增加,其电子能带结构发生裂分,双(三)层石墨烯的G'峰可以用4(6)个洛伦兹峰来拟合^[97].

MX₂的拉曼特征也显著地依赖于其层数的变化^[98-100]. 图3(a)为1~6层以及体相MoS₂的典型拉曼谱图^[98], MoS₂典型的面内振动模 E_{2g}^1 (~384 cm⁻¹)和面外振动模 A_{1g} (~405 cm⁻¹)在所有的谱图均得到了体现,然而这两个拉曼特征峰随样品层数的变化则有所差异. 如图3(b)所示,随着MoS₂层数的增加, E_{2g}^1 向低波数位移,而 A_{1g} 向高波数位移,且 A_{1g} 峰位随层数的变化速率约为 E_{2g}^1 模的两倍,这一反方向位移的现象是由于层间的长程库仑相互作用力,同时反映了层间堆垛引起的结构改变^[98]. MoS₂的 A_{1g} 和 E_{2g}^1 振动模随层数的这一反方向位移的现象使得其频率差成为MoS₂层数的判定依据,1~4层MoS₂的 A_{1g} 和 E_{2g}^1 的频率

表 1 常见二维材料的带隙、对称性和典型拉曼特征^{a)}

Table 1 Band gap, symmetry and typical Raman modes of selected 2D materials

单层材料	带隙(eV)	点群	不可约表示	典型拉曼特征
石墨烯 ^[60]	0	D _{6h}	A _{2u} +B _{2g} +E _{2g} +E _{1u}	G(~1580 cm ⁻¹), G'(~2700 cm ⁻¹)
六方氮化硼	4.7	D _{6h}	A _{2u} +B _{2g} +E _{2g} +E _{1u} ^[61]	E _{2g} (~1370 cm ⁻¹) ^[62]
黑磷	1.51 ^[63]	D _{2h}	2A _g +B _{1g} +B _{2g} +2B _{3g} +A _{1u} +2B _{1u} +2B _{2u} +B _{3u} ^[56]	B _{2g} (363 cm ⁻¹), A _g ¹ (440 cm ⁻¹), A _g ² (471.3 cm ⁻¹) ^[64]
TiS ₂ (1T)	0.02	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u ^[65]	A _{1g} (232.1 cm ⁻¹), E _g (333 cm ⁻¹)
TiSe ₂ (1T)	0	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u ^[65]	A _{1g} (205 cm ⁻¹), E _g (136 cm ⁻¹) ^[66]
TiTe ₂ (1T)	0	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (141.5 cm ⁻¹), E _g (124.3 cm ⁻¹)
ZrS ₂ (1T)	1.83 ^[67]	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u ^[67]	A _{1g} (333 cm ⁻¹), E _g (251 cm ⁻¹) ^[68]
ZrSe ₂ (1T)	0.4	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (194.5 cm ⁻¹), E _g (145.5 cm ⁻¹) ^[69]
ZrTe ₂ (1T)	0	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (119.6 cm ⁻¹), E _g (138.5 cm ⁻¹)
HfS ₂ (1T)	1.3	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u ^[67]	A _{1g} (337 cm ⁻¹), E _g (262 cm ⁻¹) ^[68]
HfSe ₂ (1T)	1.1 ^[70]	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (198 cm ⁻¹), E _g (145 cm ⁻¹) ^[71]
HfTe ₂ (1T)	0	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (139.1 cm ⁻¹), E _g (119.6 cm ⁻¹)
VS ₂ (1T) ^[72]	0			A ₁ (330 cm ⁻¹), E ₂ (260 cm ⁻¹)
VSe ₂ (1T)	0 ^[73]	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (211 cm ⁻¹), E _g (143 cm ⁻¹) ^[74]
VT ₂ (1T)	0 ^[75]	D _{3d} ³	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (121.9 cm ⁻¹), E _g (140.7 cm ⁻¹)
NbS ₂ (2H)	0	D _{6h} ⁴	A _{1g} +2A _{2u} +B _{1u} +2B _{2g} +E _{1g} +2E _{1u} +E _{2u} +2E _{2g}	A _{1g} (379 cm ⁻¹), E _{2g} ¹ (304 cm ⁻¹), E _{1g} (260 cm ⁻¹) ^[76]
NbS ₂ (3R)	0	C _{3v} ⁵	3A ₁ +3E ^[76]	E ₁ (283 cm ⁻¹), E ₂ (328 cm ⁻¹), A ₁ (387 cm ⁻¹), A ₂ (460 cm ⁻¹) ^[77]
NbSe ₂ (2H) ^[78]	0	D _{6h} ⁴	A _{1g} +2A _{2u} +B _{1u} +2B _{2g} +E _{1g} +2E _{1u} +E _{2u} +2E _{2g}	A _{1g} (230.9 cm ⁻¹), E _{2g} ¹ (238.3 cm ⁻¹)
NbTe ₂ (1T') ^[79]	0 ^[79]	C _{2h} ³	16A _g +8B _g +9A _u +18B _u ^[80]	
TaS ₂ (1T)	0	D _{3d}	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	
TaSe ₂ (1T)	0	D _{3d}	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (226 cm ⁻¹), E _g (159 cm ⁻¹) ^[81]
MoS ₂ (2H)	1.86 ^[82]	D _{3h}	A' ₁ +E''+2A'' ₂ +2E' ^[83]	A' ₁ (404.3 cm ⁻¹), E'(384.9 cm ⁻¹) ^[82]
MoSe ₂ (2H)	1.57 ^[84]	D _{3h}	A' ₁ +E''+2A'' ₂ +2E'	A' ₁ (240.6 cm ⁻¹), E'(287.1 cm ⁻¹) ^[84]
MoTe ₂ (2H) ^[85]	1.1	D _{6h} ⁴	A _{1g} +2A _{2u} +B _{1u} +2B _{2g} +E _{1g} +2E _{1u} +E _{2u} +2E _{2g}	A _{1g} (173.3 cm ⁻¹), E _{2g} ¹ (234 cm ⁻¹)
WS ₂ (2H)	1.99 ^[86]	D _{3h} ¹	A' ₁ +E''+2A'' ₂ +2E'	A' ₁ (418 cm ⁻¹), E'(355 cm ⁻¹) ^[87]
WSe ₂ (2H)	1.65 ^[84]	D _{3h} ¹	A' ₁ +E''+2A'' ₂ +2E' ^[83]	A' ₁ (249.6 cm ⁻¹), E'(249.6 cm ⁻¹) ^[84]
WTe ₂ (T _d) ^[88]	0	C _{2v} ⁷	11A ₁ +6A ₂ +5B ₁ +11B ₂	
ReS ₂ (1T') ^[89]	1.62	C _i	18A _g +18A _u	
ReSe ₂ (1T') ^[89]	1.31	C _i	18A _g +18A _u	
GaSe(2H)	3.89 ^[90]	D _{3h} ¹	4A' ₁ +4A' ₂ +4E'+4E'' ^[91]	A' ₁ (132 cm ⁻¹), E'(208 cm ⁻¹), E''(230 cm ⁻¹), A' ₁ (303.4 cm ⁻¹) ^[28]
GaTe ^[29]	1.67	C _{2h} ³	12A _g +6B _g +6A _u +12B _u	
SnS ₂ (2H) ^[31]	2.41	D _{3d}	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (314 cm ⁻¹), E _g (206 cm ⁻¹)
SnSe ₂ (2H) ^[32]	1.69	D _{3d}	A _{1g} +E _g +2A _{2u} +2E _u	A _{1g} (184.1 cm ⁻¹), E _g (108.3 cm ⁻¹)
SnSe	1.3 ^[92]	D _{2h} ¹⁷	4A _g +2B _{1g} +4B _{2g} +2B _{3g} +2A _u +4B _{1u} +2B _{2u} +4B _{3u} ^[93]	A _g ² (71 cm ⁻¹), B _{3g} ² (108 cm ⁻¹), A _g ³ (130 cm ⁻¹), A _g ⁴ (151 cm ⁻¹) ^[94]

a) 所有未加引用文献的带隙数据摘自文献[20]; 所有未加引用文献的典型拉曼特征摘自文献[75]; 对于拉曼特征峰较多的二维材料, 此处未详细列出具体的特征峰位, 见表中相应的参考文献

差分别为18.7, 21.6, 23.1和24.4 cm⁻¹. 除此之外, A_{1g}和E_{2g}¹峰的强度也依赖于其层数^[99], 在考虑入射光和散射光多级反射以及干涉效应的情况下, 这两个特

征峰与Si信号的强度比随着层数增加均表现出单调增加的趋势, 这一现象同样可以用来量化MoS₂的层数. 对于其他的MX₂, 如MoSe₂, WS₂和WSe₂, 其典

图3 二维材料拉曼光谱的层数依赖性. (a) 不同厚度MoS₂的拉曼谱图^[98]; (b) MoS₂的A_{1g}和E_{2g}¹振动模峰位及其峰位差的层数依赖性^[98]; (c) 不同层数黑磷的拉曼谱图^[64]; (d) 黑磷的A_g²和B_{2g}拉曼峰位及其频率差随层数的变化关系^[64]

Figure 3 Thickness dependence of Raman spectroscopy of 2D materials. (a) Raman spectra of MoS₂ with different thickness^[98]. (b) Thickness-dependent peak position and frequency of A_{1g} and E_{2g}¹ modes of MoS₂^[98]. (c) Raman spectra of black phosphorus with different thickness^[64]. (d) Peak position and frequency difference of A_g² and B_{2g} modes as a function of the number of layers in black phosphorus^[64]

型拉曼特征峰A_{1g}和E_{2g}¹的频率均随着材料层数增加向反方向位移, 同样可以通过拉曼光谱对其层数进行快速准确的判定.

同样, 黑磷的拉曼特征峰也有一定的层数依赖性^[64,101]. 图3(c)为不同厚度的黑磷的拉曼谱图, A_g²和B_{2g}振动模的峰位及频率差随层数的变化关系示于图3(d)中, 从图中可以看出, 随着黑磷层数的增加, 面内振动模A_g²明显地向低波数位移, 而A_g¹和B_{2g}的峰位则几乎没有位移^[64]. 根据耦合谐振子模型, 随着二维材料层数的增加, 其拉曼特征峰会由于附加的层间范德华相互作用而向高波数位移. 黑磷是一种各向异性的层状材料, 不同方向的晶格参数对外界的响应会有所不同, 研究表明黑磷扶手椅型(*armchair*)方向的晶格参数随着层数的变化显著地发生改变, 而其他方向的晶格参数则几乎保持不变, 这一各向异性的结构特点导致了黑磷振动模的反常位

移行为.

3 拉曼光谱法测定二维材料的边缘手性/晶格取向

3.1 拉曼光谱法测定二维材料的边缘手性

根据石墨烯的晶格结构, 其手性的边缘分为锯齿型(*zigzag*)和扶手椅型(*armchair*)两种基本类型. 研究表明^[47,102~104], 石墨烯的拉曼D峰与其边缘手性密切相关, 在*armchair*边缘处, 其缺陷波矢可以连接布里渊区的两个不等价的狄拉克点K和K', 使得拉曼散射过程中的动量守恒可以得到满足, 从而D峰的双共振散射过程可以发生. 而在*zigzag*边缘处动量不守恒导致D峰被禁阻, 因此石墨烯的*armchair*边缘对D峰的贡献较*zigzag*边缘大. 除此之外, 当入射光为线偏振光时, 石墨烯边缘处拉曼D峰的产生还与入射光的

偏振方向有关,只有当入射激光的偏振方向沿着石墨烯的边缘方向时,armchair边缘处才可以产生较强的D峰信号,据此可以利用偏振拉曼光谱对石墨烯的边缘手性进行判定.

在二维材料的边缘处,由于对称性的破缺,其原子结构也会发生重构,导致其拉曼选择定则发生变化.对于二维黑磷,根据其拉曼张量的形式以及拉曼散射强度的计算可知,在激光垂直入射的情况(激光沿着Y方向传播)下,当入射激光和散射光的偏振方向 e_i 和 e_s 平行且均沿着其armchair(Z)或者zigzag(X)晶格方向(即ZZ或者XX散射模式)时, A_g 模可以检测到,当 e_i 和 e_s 垂直且沿着其晶格方向(即XZ或者ZX散射模式,这两者是一致的)时, B_{2g} 模可以被检测到,而在这一散射模式下, B_{1g} 和 B_{3g} 模是被禁阻的^[105](如图4(b)中上面两条谱线).然而,在二维黑磷的边缘处,这一常规的拉曼选择定则不再适用.从图4(b)中粉色谱线和4(c)中可以看出,全对称振动模 A_g^1 和 A_g^2 在交叉偏振XZ下可以出现,且 A_g^1 在zigzag边缘处较强, A_g^2 在armchair边缘处较强; B_{2g} 振动模出现在平行偏振ZZ下的zigzag边缘处和XX下的armchair边缘处;原本被禁阻的 B_{1g} 和 B_{3g}^1 模在平行偏振和交叉偏振下均可以出现, B_{1g} 在XZ下的zigzag边缘和XX下的

armchair边缘处较强,而 B_{3g}^1 在XZ下的armchair边缘和ZZ下的zigzag边缘处较强^[105].黑磷边缘处的这一反常拉曼是由于其边缘处的原子重构引起的边缘声子态的出现,导致其振动模拉曼张量原来的一些零矩阵元变为非零矩阵元,从而其拉曼选择定则发生变化.据此,可以通过偏振拉曼光谱对二维黑磷的边缘手性进行判定.对于其他的二维材料,目前没有系统的关于其边缘拉曼光谱的研究,在此不做赘述.

3.2 拉曼光谱法测定各向同性二维材料的晶格方向

众所周知,对于石墨烯、MoS₂等面内各向同性的二维材料,其拉曼特征峰的强度不随着入射光偏振方向和晶格方向夹角的变化而改变.而当给二维材料施加单轴应力时,其拉曼特征峰会发生位移,当应力大小达到一定程度时,其双重简并的拉曼特征峰发生去简并从而发生裂分,且裂分的两个峰具有不同的偏振依赖性,据此可以利用偏振拉曼对各向同性的二维材料的晶格方向进行指认^[106-108].这里首先对偏振拉曼中的一些方向进行定义(图5(a)),x和y分别为石墨烯/MoS₂的zigzag和armchair方向,红色箭头为应力的施加方向,紫色和蓝色箭头分别代表入射

图4 二维黑磷边缘的异常偏振拉曼光谱. (a) 二维黑磷样品的光学照片,样品的垂直方向Z和水平方向X分别为其armchair和zigzag晶格方向; (b) ZZ和XZ散射模式下样品中心的拉曼谱图和ZZ模式下armchair边缘处的拉曼谱图; (c) XX, ZZ和XZ散射模式下黑磷的 A_g^1 , A_g^2 , B_{2g} , B_{1g} 和 B_{3g}^1 模的强度成像^[105]

Figure 4 Anomalous polarized Raman spectroscopy in 2D black phosphorous edges. (a) Optical image of a black phosphorus flake. Perpendicular direction Z and horizontal direction X represent the armchair and zigzag crystalline orientations, respectively. (b) Polarized Raman spectra at the center under ZZ and XZ scattering configurations and at armchair edge with ZZ scattering configuration. (c) Raman intensity images of A_g^1 , A_g^2 , B_{2g} , B_{1g} and B_{3g}^1 modes with XX, ZZ and XZ scattering configurations^[105]

图5 应力作用下各向同性二维材料拉曼强度的偏振依赖性。(a) 应力下偏振拉曼光学配置示意图^[106]；(b) 散射光偏振方向沿着应力施加方向($\theta_{out}=0^\circ$)时，石墨烯的 G^+ 和 G^- 峰强度随着入射光偏振方向与应力施加方向之间夹角 θ_n 的变化关系^[106]；(c) 未施加应力时，MoS₂的 A_{1g} 和 E_{2g}^{-1} 模的强度随入射光和散射光偏振方向之间的夹角的变化关系^[108]；(d) 在3.6%的单轴应力作用下， $\theta_n=0^\circ$ 时MoS₂的 E_{2g}^{-1+} 和 E_{2g}^{-1-} 峰强度随 θ_{out} 的变化关系^[108]

Figure 5 Polarization dependence of Raman intensity of isotropic 2D materials under strain. (a) Polarization geometry under strain^[106]. (b) Polar plot of G^+ and G^- intensity of graphene as a function of the angle between the polarization direction of incident light and strain axis θ_n when the scattered light polarization is along with the strain axis ($\theta_{out}=0^\circ$)^[106]. (c) Intensity of A_{1g} and E_{2g}^{-1} modes in MoS₂ as a function of the angle between the polarization direction of incident and scattered light^[108]. (d) Polar plot of E_{2g}^{-1+} and E_{2g}^{-1-} intensity as a function of θ_{out} with $\theta_n=0^\circ$ under the uniaxial strain of 3.6%^[108]

光 e_i 和散射光 e_s 的偏振方向， φ_s 为应力施加方向与zigzag方向之间的夹角， θ_{in} 和 θ_{out} 分别为应力施加方向与 e_i 和 e_s 之间的夹角^[106]。在应力作用下，石墨烯的 G^+ 和 G^- 峰强度与 θ_{in} 、 θ_{out} 和 φ_s 之间有如下的函数关系：

$$I_{G^-} \propto \sin^2(\theta_{in} + \theta_{out} + 3\varphi_s), I_{G^+} \propto \cos^2(\theta_{in} + \theta_{out} + 3\varphi_s). \quad (2)$$

根据以上关系式，对 G^+ 和 G^- 峰强度进行拟合，即可得到 φ_s 值，从而利用应力下的偏振拉曼光谱对石墨烯的晶格方向进行指认。如图5(b)所示，在 $\theta_{out}=0^\circ$ 时，随着 θ_{in} 的变化， G^+ 和 G^- 峰强度均表现出 180° 的周期性变化，且两者的变化规律正好相反，对此进行拟合，可得 $\varphi_s=11.3^\circ$ ^[106]。石墨烯的 G' 峰在应力作用下也会发生裂分，且 G'^+ 和 G'^- 峰的强度也依赖于 θ_{out} 、 θ_{in} 和 φ_s ^[107]，据此也可以对石墨烯的晶格方向进行指认。

MX₂(M=Mo, W; X=S, Se)也是一类面内各向同

性的二维材料，根据拉曼选择定则， A_{1g} 振动模仅可以在平行偏振下检测到，而 E_{2g}^{-1} 在平行和交叉偏振下均可以检测到，因此在入射光和散射光的偏振方向之间的夹角发生变化时， A_{1g} 强度表现出 180° 的周期性变化，而 E_{2g}^{-1} 则保持强度不变^[108](图5(c))。在应力作用下， A_{1g} 仍表现为与未施加应力时类似的偏振依赖性，而 E_{2g}^{-1} 不再简并而发生裂分，且 E_{2g}^{-1+} 和 E_{2g}^{-1-} 强度与 θ_{out} 、 θ_{in} 和 φ_s 之间的变化关系与石墨烯的 G 峰类似，据此同样可以指认MoS₂的晶格方向^[108]。图5(d)所示样品的应力施加方向正好与其zigzag晶格方向非常接近。

3.3 拉曼光谱法测定各向异性二维材料的晶格方向

对于黑磷、ReS₂、GaTe等较低对称性的二维材料，结构上的各向异性决定了其光学、电学、机械等性质上的各向异性，拉曼光谱也不例外。

这里仅考虑二维材料面内的各向异性，而不考虑在垂直于二维材料平面的方向上的各向异性。当 e_i 和 e_s 与二维材料的晶格方向之间的夹角分别为 θ 和 θ' ，则 e_i 和 e_s 可以表示为如下形式：

$$e_i = (\cos \theta \quad \sin \theta \quad 0), e_s = (\cos \theta' \quad \sin \theta' \quad 0)^T. \quad (3)$$

在平行偏振情况下 $\theta'=\theta$ ，在交叉偏振情况下 $\theta'=\theta+90^\circ$ 。然后再通过式(1)计算振动模的拉曼散射强度。通过对不同晶系的振动模的拉曼散射强度计算发现，属于三斜、单斜以及正交晶系的材料均具有各向异性的拉曼光谱。

黑磷是一种类石墨的层状材料具有褶皱的蜂窝状结构^[109](图6(a))，属于正交晶系，具有 D_{2h} 点群对称性^[56,110]。背散射模式下，只有 A_g 和 B_{2g} 模可以被检测到，定义 e_i 和黑磷的armchair方向之间夹角为 θ ，则平行偏振和交叉偏振下黑磷的 A_g 和 B_{2g} 模的拉曼信号强度具有如下形式：

$$S_{\parallel}^{A_g} \propto |a \sin^2 \theta + c \cos^2 \theta|^2, S_{\perp}^{A_g} \propto |(a-c) \sin \theta \cos \theta|^2, \\ S_{\parallel}^{B_{2g}} \propto |e \sin 2\theta|^2, S_{\perp}^{B_{2g}} \propto |e \cos 2\theta|^2. \quad (4)$$

根据以上关系，即可在平行偏振下根据 A_g 模的周期性变化对黑磷的晶格方向进行指认。研究表明，在平行偏振下， A_g 模强度在 e_i 平行于黑磷样品的armchair方向时为较大的极大值，而在 e_i 平行于黑磷样品的zigzag方向时为较小的极大值^[109](图6(b))。

图6 各向异性二维材料偏振拉曼强度的晶格方向依赖性。(a) 黑磷的晶体结构示意图^[109]；(b) 平行偏振下，黑磷的 A_g^2 模强度随 e_1 与其armchair方向之间夹角的变化关系^[109]；(c) ReS_2 的晶体结构示意图^[89]；(d) 平行偏振下， ReS_2 的212和 406 cm^{-1} 模强度随 e_1 与其b轴方向之间夹角的变化关系^[89]

Figure 6 Crystalline orientation dependence of Raman intensity of anisotropic 2D materials. (a) Crystal structure of black phosphorus^[109]. (b) Polar plot of A_g^2 intensity as a function of the angle between e_1 and armchair direction of BP with parallel polarization configuration^[109]. (c) Crystal structure of ReS_2 ^[89]. (d) Polar plot of 212 and 406 cm^{-1} intensity as a function of the angle between e_1 and b axis of ReS_2 with parallel polarization configuration^[89]

ReS_2 的稳定结构为扭曲的八面体相，形成了变形的S原子层和zigzag的Re原子链(b轴)^[89]，其结构示意图如图6(c)。 ReS_2 属于三斜晶系 C_i ，所有的拉曼活性的振动模均为全对称振动模 A_g ，定义 θ 为 e_1 和 ReS_2 的Re原子链(b轴)方向之间的夹角，则平行和交叉偏振下 A_g 的强度可以表示为

$$\begin{aligned} S_{\parallel}^{A_g} &\propto |a \cos^2 \theta + b \sin^2 \theta + d \sin 2\theta|^2, \\ S_{\perp}^{A_g} &\propto |(b-a) \sin \theta \cos \theta + d \cos 2\theta|^2. \end{aligned} \quad (5)$$

研究表明，平行偏振下，当位于 212 cm^{-1} 的拉曼峰最强时， ReS_2 的Re原子链(b轴)正好与 e_1 平行，而当位于 406 cm^{-1} 的拉曼峰最强时， ReS_2 的a轴与 e_1 平行^[89](图6(d))。

同样地，正交晶系的 SnSe ^[111]和 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ ^[88]、单斜晶系的 GaTe ^[112]和 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ ^[113]、三斜晶系的 ReSe_2 ^[114]和 $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ^[89]也具有各向异性的拉曼光谱，偏振拉曼光谱同样可以对其晶格方向进行指认。

然而，仍有一些问题通过简单的拉曼张量的分析无法解释，比如：黑磷的 A_g^2 模强度在平行偏振下会出现两个大小不一的极大值，而根据其拉曼散射

强度的计算公式无法对其进行拟合； ReS_2 的偏振拉曼通常会出现异常。这可能是由于这些材料的各向异性的吸收^[33,115]以及入射光和散射光在各向异性材料中的双折射效应^[116]导致的。目前已经有一些工作在考虑各向异性吸收与双折射效应的情况下对黑磷^[117]和 ReS_2 ^[118]的拉曼选择定则进行了修正，研究表明激光波长、样品厚度以及振动模的类型均会对各向异性二维材料的拉曼选择定则产生影响，在此就不做详细介绍了。

4 拉曼光谱法测定二维合金材料的成分

MX_2 ($M=\text{Mo}, \text{W}$; $X=\text{S}, \text{Se}$)具有类似的原子结构，其带隙随着金属元素或者硫族元素的不同而有所不同，将两种不同带隙的 MX_2 合金化，即可通过组分的变化连续调控二维合金材料的导带和价带位置，从而对其带隙进行可控调控^[119]。当然，其拉曼特征峰的位置也会随着合金组分变化而变化^[84,87,120](图7)。在单层合金材料中，随着材料组分的变化，不同的拉曼振动模会表现出不同的行为，通常情况下，金属元素变化的二维合金材料(如 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ^[86,87,121]， $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ ^[84])的全对称振动模 A_{1g} (在单层中表现为 A'_1)会表现出单模行为，双重简并的振动模 E_{2g}^1 (在单层中表现为 E')会表现出双模行为，二阶振动模均表现出双模行为^[84,87](图7(a)和(c))；而硫族元素变化的二维合金材料(如 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ^[82,122]， $\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ^[89])的拉曼振动模则一般表现出双模行为^[120](图7(b))。这里，单模行为是指两个端材料的这一振动模在所有组分的样品中均表现为一个峰，双模行为则是两个端材料的这一振动模在合金样品中表现为两个峰。

改进的随机元素等位移模型(MREI)可以用来预测和拟合合金材料的晶格振动模，这一模型是基于以下两个假设：(1) 合金中相同类型的原子以相同的振幅和相位振动；(2) 合金元素在合金中是随机分布的。对于单层 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ^[87]， A_{1g} 是两个S原子在面外的反向振动产生的面外振动模，基于MREI模型， $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 的 A_{1g} 模的原子位移方程可以表示为

$$m_S \ddot{\mu}_S = -(1-x)F_1 \mu_S - xF_2 \mu_S, \quad (6)$$

式中 m_S 和 μ_S 分别为S原子的质量和位移， F_1 和 F_2 分别为Mo-S和W-S在竖直方向相互作用的力常数。在力常数与 x 成线性关系以及长波极限的假设下， A_{1g} 的频率可以表示为

图7 单层 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ^[87](a), $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ^[120](b)和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ ^[84](c)的组分依赖的拉曼谱图

Figure 7 Composition-dependent Raman spectra of monolayer $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ^[87] (a), $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ^[120] (b) and $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ ^[84] (c)

$$\omega_{A_{1g}} = \left[\frac{(1-x)F_1 + xF_2}{m_s} \right]^{1/2} = \left[\frac{(1-x)(1-\theta x)F_{10} + x(1-\theta x)F_{20}}{m_s} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

其中 F_{10} 和 F_{20} 分别为 F_1 和 F_2 在 x 趋于0时的力常数, θ 为与合金中力常数相关的一个参量. 根据 $x=0$ 和 $x=1$ 时的实验值, 利用最小二乘法对式(7)进行拟合, 即可得到组分依赖的 A_{1g} 的拉曼峰位, 同时可以得到力常数 F_1 和 F_2 . 这一方法同样适用于双重简并的 E_{2g}^1 模以及 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ 合金的拉曼振动模. 单层 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 和 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ 合金的 A_{1g} 模与其组分具有如下的关系:

$$\begin{aligned} \text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2 : \omega_{A_{1g}} &= 401.6(1 + 0.080x + 0.002x^2)^{1/2}, \\ \text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2 : \omega_{A_{1g}} &= 240.1(1 + 0.115x - 0.040x^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

据此, 可以通过拉曼光谱对未知含量的合金的组分进行定量. 表2列出了二维单层合金材料的能带参数和组分依赖的拉曼峰位.

5 拉曼光谱法测定二维材料的缺陷密度和掺杂浓度

对于含有缺陷的石墨烯, 通常会出现位于 1350 cm^{-1} 的拉曼D峰和 1620 cm^{-1} 的D'峰, 这两个缺陷峰分别产生于谷间和谷内散射过程, 其中D峰和G峰的强

表 2 二维单层合金材料的能带参数和组分依赖的拉曼峰位

Table 2 Energy parameters and composition-dependent peak position of 2D MX₂ alloy monolayers

二维半导体 合金材料	$E_{g,1}$ (eV)	$E_{g,2}$ (eV)	能带弯曲参数 (eV)	特定拉曼峰的组分 依赖位移(cm^{-1})	备注
$\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$	1.86(MoS_2)	1.99(WS_2)	0.25	$\alpha(A_{1g})=401.6+16.0x$	直接带隙各向同性
$\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$	1.57(MoSe_2)	1.65(WSe_2)	0.151	$\alpha(A_{1g})=240.1+13.7x-5.5x^2$	直接带隙各向同性
$\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$	1.57(MoSe_2)	1.86(MoS_2)	0.046	$\alpha(\text{MoS}_2-E_{2g}^1)=384.3-15.6x$ ($x=0-0.6$)	直接带隙各向同性
$\text{ReS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$	1.31(ReSe_2)	1.62(ReS_2)	0.099	$\alpha(\text{ReS}_2-212 \text{ peak})=212.4-40.7x$	间接带隙各向异性

度比与石墨烯中的缺陷密度 n_D 直接相关,而D峰和D'峰的强度比则与石墨烯表面的缺陷类型有关^[123,124].假设石墨烯中的缺陷为一个零维的点缺陷,两个缺陷之间的平均距离为 L_D ,石墨烯中的缺陷密度具有如下的关系^[123]:

$$n_D (\text{cm}^{-2}) = (7.3 \pm 2.2) \times 10^9 E_L^{-4} (I_D/I_G), \quad (9)$$

式中 I_D 和 I_G 分别为D峰和G峰的强度, E_L 为入射激光的能量.另外,对于由 sp^3 杂化产生的缺陷(例如氢化、氟

化等),D峰和D'峰的强度比 I_D/I_D' 最大,约为13;对于空位类型的缺陷(如碳空位), $I_D/I_D' \sim 7$;而对于石墨烯的边缘类型的缺陷, I_D/I_D' 最小,约为3.5^[124].据此,可以通过拉曼光谱对石墨烯中的缺陷类型和缺陷密度进行有效的量化.

含有缺陷的 MoS_2 的拉曼特征也会有所不同,图8(a)所示为不同 L_D 的单层 MoS_2 的拉曼谱图,随着 L_D 的减小,即缺陷密度的增加, E_{2g}^1 峰向低波数位移,

图 8 缺陷和掺杂对 MoS_2 拉曼光谱的影响. (a) 具有不同缺陷间距 L_D 的单层 MoS_2 的拉曼谱图^[125]; (b) LA 声子与单层 MoS_2 的 E_{2g}^1 和 A_{1g} 模的强度比随 L_D 的变化关系^[125]; (c) 不同溶剂环境中单层 MoS_2 的荧光发射能量与 A_{1g} 峰频率之间的关系^[126]; (d) 单层 MoS_2 的 E_{2g}^1 和 A_{1g} 模的峰位、半峰宽以及电子耦合强度随栅压和电子浓度的变化关系^[127]

Figure 8 Influence of defect and doping in Raman spectroscopy of MoS_2 . (a) Raman spectra of monolayer MoS_2 with different interdefect distance L_D ^[125]. (b) Intensity ratio $I(\text{LA})/I(E_{2g}^1)$ and $I(\text{LA})/I(A_{1g})$ of monolayer MoS_2 as a function of L_D ^[125]. (c) Plot of photoluminescence emission energy and A_{1g} frequency of monolayer MoS_2 in different solvent surroundings^[126]. (d) Peak position, FWHM and electron-phonon coupling of E_{2g}^1 and A_{1g} in monolayer MoS_2 as a function of gate voltage and electron concentration^[127]

而 A_{1g} 向高波数位移,且 E_{2g}^{-1} 和 A_{1g} 峰均变宽,密度泛函理论(DFT)计算表明这些一阶特征峰的变化是由于声子限域导致的^[125]。除此之外,在140~420 cm^{-1} 的波数范围内出现了一些新的拉曼散射峰,这些特征峰产生于单层 MoS_2 布里渊区边缘声子的散射,其中位于227 cm^{-1} 的纵向声学(LA)声子模较强,且LA声子模与一阶特征峰的强度比与平均缺陷间距之间存在如下的定量关系^[125]:

$$\frac{I(\text{LA})}{I(\text{X})} = \frac{C(\text{X})}{L_0^2}, \quad (10)$$

这里X代表 E_{2g}^{-1} 或 A_{1g} ,其中 $C(E_{2g}^{-1})=1.11\pm0.08 \text{ nm}^2$, $C(A_{1g})=0.59\pm0.03 \text{ nm}^2$ 。当然,这一关系可能与入射激光能量相关,目前没有相关的研究。

除了二维材料本身的晶体结构会影响其拉曼光谱外,周围环境的掺杂作用也会对其产生影响。单层石墨烯的科恩异常效应(Kohn anomaly)在电子和空穴掺杂时均会减弱,导致其G峰向高波数位移,而其 G' 峰在电子(空穴)掺杂时向低波数(高波数)位移,石墨烯的G峰峰位与其费米能级 $|E_F|$ 之间存在定量关系^[49]:

$$\hbar\Delta\omega = \frac{\hbar A \langle D_r^2 \rangle_F}{\pi M \omega_0 (\hbar v_F)^2} |\varepsilon_F| = \alpha' |\Delta E_F|, \quad (11)$$

式中 $\langle D_r^2 \rangle_F = 45.6 \text{ eV}^2 \text{ \AA}^{-2}$ 为 E_{2g} (G峰)的形变势, M 为碳原子的质量, v_F 为石墨烯的费米速度, ω_0 是本征石墨烯的G峰峰位, $\alpha'=4.39\times10^{-3}$ 。

周围环境对 MoS_2 的掺杂作用同样会引起其拉曼特征的变化,本课题组对单层 MoS_2 的溶剂化效应研究发现,将单层 MoS_2 置于丙胺中,会对其造成电子掺杂,其 A_{1g} 模向低波数位移,而将其置于卤素溶剂中,空穴掺杂效应使得 A_{1g} 模向高波数位移^[126],如图8(c)所示。另外,对单层 MoS_2 器件的栅压调制研究发现^[127],随着正栅压的增大,即电子浓度增大, MoS_2 的 A_{1g} 模向低波数位移,且半峰宽增大,而 E_{2g}^{-1} 模则变小,电子掺杂浓度为 $1.8\times10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时, A_{1g} 和 E_{2g}^{-1} 分别向低波数位移4和0.6 cm^{-1} ,DFT计算表明,这一现象是由于 A_{1g} 声子与电子之间的耦合强度(EPC)较 E_{2g}^{-1} 大导致的(图8(d))。

6 拉曼光谱法测定二维材料中的应变

二维材料的拉曼特征峰对应力有着更加丰富的响应。石墨烯的G和 G' 峰在受到拉伸应力时均向低波

数位移,且与所受应力成线性关系,单层石墨烯的G和 G' 峰的应力系数分别为 -14.2 ± 0.7 和 $-27.8\pm0.8 \text{ cm}^{-1}/\%$,这一现象是由于在拉伸应力下碳-碳键的拉伸作用导致的,且这一现象是可逆的,即在释放应力后,其拉曼特征峰将会回到未受应力时的峰位,而在压缩应力作用下,碳原子之间的距离会变小导致G和 G' 峰向高波数位移^[128]。当施加的拉伸应力较大时,石墨烯的G和 G' 峰均会发生裂分,且裂分的两个组分均会随着应力的增大向低波数位移,且位移系数有所不同,在应力施加方向与石墨烯的zigzag方向成 11.3° 夹角时, G^+ 和 G^- 的应力系数分别为 -10.8 和 $-31.7 \text{ cm}^{-1}/\%$ ^[106];当应力施加方向沿着zigzag方向时, G^+ 和 G^- 的应力系数分别为 -26.0 和 $-67.8 \text{ cm}^{-1}/\%$,而对于armchair方向的应力作用,其应力系数则变为 -44.1 和 $-63.1 \text{ cm}^{-1}/\%$ ^[107]。

与石墨烯不同,单层 MoS_2 在拉伸应力作用下^[129](图9(a)和(b)),其特征峰 A_{1g} 几乎不会发生位移,且强度保持不变,而 E_{2g}^{-1} 会向低波数位移,且会在应力达到0.8%时裂分为 E_{2g}^{-1+} 和 E_{2g}^{-1-} 两个峰,这两个拉曼峰随着应力变化的位移速率分别为 1.0 ± 1 和 $4.5\pm0.3 \text{ cm}^{-1}/\%$;而在压缩应力的作用下,单层 MoS_2 的 A_{1g} 和 E_{2g}^{-1} 则同时向高波数位移^[130],但是 E_{2g}^{-1} 的位移速率约为 A_{1g} 模的1.5倍,在应力大小为0.2%时, E_{2g}^{-1} 和 A_{1g} 的位移量分别为 ~3 和 $\sim2 \text{ cm}^{-1}$ 。 E_{2g}^{-1} 模对应力作用的较灵敏的响应主要是由于 E_{2g}^{-1} 是面内振动模,而 A_{1g} 则为面外振动模。

黑磷各向异性的晶体结构赋予了其各向异性的力学性能,当应力施加方向不一致时,其拉曼特征峰的响应也会有所不同^[131]。理论计算表明,在zigzag方向的应力作用下, B_{2g} 和 A_g^{-2} 模的频率位移是单调的,即在拉伸应力下向低波数位移,在压缩应力下向高波数位移,而 A_g^{-1} 则无论在拉伸应力还是压缩应力下均向低波数位移,另外,在拉伸应力下,原本被禁阻的 B_{3g}^{-2} 模可以被检测到,同时随着拉伸应力的增大略微的向高波数位移;在armchair方向的应力作用下,所有的振动模均表现出单调的位移趋势, B_{2g} 和 A_g^{-2} 在拉伸应力下向高波数位移,在压缩应力下向低波数位移,而 A_g^{-1} 则在拉伸应力下向低波数位移,在压缩应力下向高波数位移,且所有的振动模的位移幅度远小于沿着zigzag方向的应力作用的情况,这是由于黑磷在armchair方向的褶皱的晶体结构导致的^[132]。Wang等人^[131]在实验上对黑磷拉曼光谱对不同方向

图9 应力对二维材料拉曼光谱的影响. 拉伸应力作用下, 单层MoS₂的拉曼谱图(a)以及E_{2g}¹⁺和E_{2g}¹⁻峰位随应力的变化关系(b)^[129]; 单层黑磷的A_g¹, B_{2g}和A_g²模在应力沿着与armchair方向成15°(c)和与armchair方向成10°夹角(d)时的位移情况^[131]

Figure 9 Influence of strain in the Raman spectroscopy of 2D materials. Raman spectra (a) and E_{2g}¹⁺ and E_{2g}¹⁻ position (b) of monolayer MoS₂ as a function of tensile strain^[129]. Plots of A_g¹, B_{2g} and A_g² modes position with the strain along the direction of near armchair (c) and near zigzag (d) directions^[131]

应力作用的响应进行了研究, 图9(c), (d))显示, 在应力沿着与armchair方向成15°角的方向施加时, A_g¹线性的向低波数位移, 其位移速率为-1.3 cm⁻¹/%, 而B_{2g}和A_g²则几乎没有位移; 在应力沿着与zigzag方向成10°角的方向施加时的情况则有所不同, B_{2g}和A_g²则分别以-2.3和-1.1 cm⁻¹/%的速率线性向低波数位移, 而A_g¹则不受影响。

7 拉曼光谱法测定二维材料的热导率

对于具有原子级厚度的二维材料, 外界温度的变化同样会使其拉曼特征峰发生位移, 这两者之间通常成线性关系^[133] $\omega = \omega_0 + \chi T$, χ 为振动模的一阶温度系数, 表示这一振动模的峰位在温度升高1℃或者1 K时的位移量. 在实际的拉曼测量中, 入射激光通过光学显微镜的物镜聚焦到样品上, 使得样品的局域温度升高, 从而反映在其拉曼峰的位移上, 通过对不同激光功率下的拉曼峰位移进行测量, 就可以计算出二维材料的热导率^[6,53,134]. 为了减小基底和样品之间的热传导引起的材料热导率计算的误差, 通常测量二维材料热导率的拉曼实验是基于悬空的样品进行的. 同时, 通过拉曼光谱计算二维材料热导率是基于以下两个假设条件的: (1) 激光功率的增加并不

会引起悬空的二维材料周围的基底温度的增加, 即激光引起的局域温度升高的二维材料的尺寸远小于悬空的材料尺寸; (2) 激光聚焦到样品上产生的局域热量是均匀地从激光斑点处向外扩散的. 在激光功率相对较小时, 二维材料的热导率可以表示为

$$\kappa = (1/2\pi h)(\Delta P/\Delta T) = \chi(1/2\pi h)(\delta\omega/\delta P)^{-1}, \quad (12)$$

式中, h 为测量的二维材料的厚度, ΔT 为激光功率变化 ΔP 时引起的二维材料局域温度的变化, $\delta\omega$ 为激光功率变化 δP 时引起的二维材料拉曼特征峰的位移. 因此, 基于二维材料拉曼峰的温度依赖性计算出其一阶温度系数, 然后通过不同激光功率下的拉曼测量即可计算出其热导率.

室温下悬空的单层石墨烯的热导率可以达到(4840~5300) W/(m K), 而化学气相沉积(CVD)生长的单层石墨烯的热导率在350和500 K温度下分别为~2500和~1400 W/(m K). 与石墨烯类似, 图10((a), (b))可见MoS₂的拉曼特征峰随着激光功率的增加线性地向低波数位移, 通过对其A_{1g}模随激光功率的位移做线性拟合, 可以计算得知6.5 nm厚的MoS₂的热导率约为52 W/(m K)^[134]. 具有各向异性结构的黑磷同样具有各向异性的热导率, 理论计算表明, 黑磷zigzag和armchair方向的热导率分别为48.9和27.8 W/(m K)^[136],

图 10 二维材料拉曼光谱的热效应. 不同功率的激光激发下, 少层MoS₂的拉曼谱图(a)和A_{1g}模(b)的峰位^[134]; (c) 9.5 nm厚黑磷的A_g²峰位随温度的变化关系^[135]; (d) 黑磷zigzag和armchair方向的热导率与样品厚度的关系^[135]

Figure 10 Thermal effect of Raman spectroscopy of 2D materials. Raman spectra (a) and A_{1g} frequency (b) of few-layer MoS₂ as a function of laser power^[134]. (c) A_g² peak position of a black phosphorus sheet with 9.5 nm thickness as a function of temperature^[135]. (d) Plot of zigzag and armchair in-plane thermal conductivity of black phosphorus with different thickness^[135]

Luo等人^[135]通过拉曼光谱测量黑磷各向异性的热导率(图10(c)和(d)), 在黑磷样品的厚度大于15 nm时, 其armchair和zigzag方向的热导率分别为~20和~40 W/(m K), 而其热导率随着厚度的减小而减小到~10和~20 W/(m K), 表现出了显著的各向异性, 这一各向异性与黑磷的各向异性的声子色散相关。

8 拉曼光谱法测定二维电荷密度波材料的相变

电荷密度波(CDW)是形成驻波状电荷密度的一种现象, 通常伴随着电子-声子相互作用引起的晶格变形和带隙的打开. 第五副族的过渡金属二硫族化合物MX₂(M=V, Nb, Ta; X=S, Se)由于具有CDW特性而备受瞩目, 相关块体材料的CDW特性在20世纪就已经被广泛研究, 例如, 1T-TaS₂具有CDW特性, 其正常的金属相与非公度结构(ICCDW)的相变温度约为~550 K, 非公度结构与近公度结构(NCCDW)的相变温度约为~350 K, 近公度结构与公度结构(CCDW)的相变温度约为~180 K, 在180 K以下, 所有的Ta原

子会形成 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 的David star超结构, 每一个David star结构包含有13个Ta原子^[137,138](图11(a)). 此外, 2H-TaS₂的CDW相变温度约为 $T_{CDW,C} \sim 75$ K^[139]; 1T-TaSe₂的CDW相变温度约为 $T_{CDW,C} \sim 473$ K和 $T_{CDW,IC} \sim 600$ K^[140]; 2H-TaSe₂的CDW相变温度约为 $T_{CDW,C} \sim 90$ K和 $T_{CDW,IC} \sim 123$ K^[81]; 2H-NbSe₂的CDW相变温度为 $T_{CDW} \sim 35$ K^[141]; 1T-VS₂和1T-VSe₂的CDW相变温度分别为305^[142]和107 K^[143].

CDW材料在相变过程中, 结构的对称性必然会发生变化, 使得其拉曼特征发生显著的变化, 因此拉曼光谱同样可以用来研究CDW相变材料的相变特性^[138,144,145]. 以1T-TaS₂为例, 其正常的金属相属于D_{3d}点群, 拉曼活性的振动模具有A_{1g}和E_g对称性, 而CCDW相属于三斜晶系的C_i点群^[146], 仅A_g模具有拉曼活性, 其拉曼谱图必然会有相应的变化。

图11((b), (c))为单层和6.8 nm厚的1T-TaS₂在4~300 K温度范围内升温过程的二维拉曼成像, 对应的温度以来的拉曼峰位示于图11((d), (e))中. 可见升温过程中, 所有的拉曼特征峰在~230 K以上向低波

图 11 1T-TaS₂ CDW相变过程的拉曼光谱原位监测^[137]. (a) 1T-TaS₂ 结构的CDW相变示意图; 单层(b)和6.8 nm(c)厚的 1T-TaS₂ 样品在 4~300 K 温度范围内的二维拉曼成像(升温过程); 单层(d)和6.8 nm(e)厚的 1T-TaS₂ 拉曼特征峰位移随温度的变化关系(升温和降温过程); (f) 1T-TaS₂ 的 CDW相变温度的厚度依赖性

Figure 11 *In-situ* probing the CDW phase transition of 1T-TaS₂ by Raman spectroscopy^[137]. (a) Schematic of 1T-TaS₂ structural CDW phase transition. Two dimensional Raman spectra of 1T-TaS₂ (b) monolayer and (c) thicker (6.8 nm) sheets (warming process). Raman peak frequency of 1T-TaS₂ (d) monolayer and (e) thicker sheets as a function of temperature. (f) Thickness-dependent CDW phase transition temperature

数位移,而在降温过程中拉曼峰向高波数位移的温度约为160 K,另外,位于~75和~83 cm⁻¹的两个特征峰峰位在高温部分更加接近^[137],这是由于CCDW相声子布里渊区的折叠导致的,这一特征同时也是1T-TaS₂的CCDW-NCCDW相变的直接证据,且CCDW-NCCDW和NCCDW-CCDW相变过程中的不同势垒导致升温过程的相变温度较降温过程中高,形成了相变回滞窗口^[144].不同厚度的1T-TaS₂变温拉曼研究发现(图11(f)),随着厚度的减小,升温过程的相变温度稍有增加,而降温过程的相变温度则有所降低^[137].这可能与不同相的本征层数依赖的稳定性相关,同时,由于薄层样品成核区域增强的牵制作用引起了较大的活化势垒^[144],使得相变回滞窗口随着1T-TaS₂层数的减小而变大.同样的,拉曼光谱也可以用来测定其他的二维CDW相变材料的相变特性,已有文献报道了1T-TaSe₂^[54],1T-VS₂和1T-VSe₂^[147]的CDW相变过程的拉曼特征峰变化.

9 总结和展望

本文介绍了二维材料的基本拉曼特征及其结构

依赖性.通过对二维材料拉曼光谱的测量,可以根据其特征峰的峰位、峰强以及峰形的变化快速准确地确定其层数.在二维材料的边缘处,其结构对称性的降低会破坏其常规的拉曼选律,据此可以对其边缘手性进行指认,根据二维材料拉曼特征峰强度的晶格方向依赖性,可以判定其晶格方向.二维MX₂合金成分的变化会引起其相应拉曼特征峰的位移,结合MREI模型对其拟合,不仅可以对未知的合金组分进行量化,还可以获得二维材料原子振动的力常数.缺陷的存在会导致二维材料新的拉曼振动模的出现,根据其二维材料的典型拉曼特征峰的强度比可以测定二维材料的缺陷密度.掺杂、外界应力以及热效应均会引起二维材料拉曼特征峰的位移,结合二维材料的电子能带结构,可以定量研究二维材料的掺杂浓度、应力以及热导率.另外,二维电荷密度波材料相变过程中的结构变化同样会引起其拉曼选律的改变,据此可以通过拉曼光谱研究其相变特性.

二维材料拉曼光谱的研究还有很长的路要走,还会遇到很多科学和技术上的难题.比如,在分析二维材料的拉曼选律时,其拉曼张量的矩阵元与材料

的层数以及入射激光的波长之间的关系；光在二维材料中的传播对其拉曼特征峰的影响；在同时考虑各向异性二维材料的各向异性吸收和双折射效应，其晶格方向依赖的拉曼峰强与样品层数以及激光波

长之间的对应关系等等。总之，拉曼光谱在二维材料的研究中还有非常广阔的应用前景，相信随着科学家们的深入研究，这些问题终会被一一解决，从而为二维材料的可控制备与器件应用提供支撑。

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438: 197–200
- Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 2007, 315: 1379
- Du X, Skachko I, Duerr F, et al. Fractional quantum hall effect and insulating phase of dirac electrons in graphene. *Nature*, 2009, 462: 192–195
- Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008, 320: 1308–1308
- Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907
- Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 722–726
- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Akinwande D, Petrone N, Hone J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nat Commun*, 2014, 5: 5678
- Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 574–578
- Mueller T, Xia F N A, Avouris P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nat Photonics*, 2010, 4: 297–301
- Zhang Y B, Tang T T, Girit C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 2009, 459: 820–823
- Zhang L M, Yu J W, Yang M M, et al. Janus graphene from asymmetric two-dimensional chemistry. *Nat Commun*, 2013, 4: 1443
- Zhang C H, Fu L, Liu N, et al. Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources. *Adv Mater*, 2011, 23: 1020–1024
- Balog R, Jorgensen B, Nilsson L, et al. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nat Mater*, 2010, 9: 315–319
- Wu J, Xie L M, Li Y G, et al. Controlled chlorine plasma reaction for noninvasive graphene doping. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19668–19671
- Robinson J T, Burgess J S, Junkermeier C E, et al. Properties of fluorinated graphene films. *Nano Lett*, 2010, 10: 3001–3005
- Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 147–150
- Lee H S, Min S W, Chang Y G, et al. MoS₂ nanosheet phototransistors with thickness-modulated optical energy gap. *Nano Lett*, 2012, 12: 3695–3700
- Xie L M. Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: Preparation, characterization and applications. *Nanoscale*, 2015, 7: 18392–18401
- Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O, et al. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science*, 2007, 317: 932–934
- Tongay S, Zhou J, Ataca C, et al. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Lett*, 2012, 12: 5576–5580
- Gutierrez H R, Perea-Lopez N, Elias A L, et al. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers. *Nano Lett*, 2013, 13: 3447–3454
- Chiritescu C, Cahill D G, Nguyen N, et al. Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe₂ crystals. *Science*, 2007, 315: 351–353
- Zhang M, Zhu Y M, Wang X S, et al. Controlled synthesis of ZrS₂ monolayer and few layers on hexagonal boron nitride. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7051–7054
- Yu Y J, Yang F Y, Lu X F, et al. Gate-tunable phase transitions in thin flakes of 1T-TaS₂. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 270–276
- Tongay S, Sahin H, Ko C, et al. Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling. *Nat Commun*, 2014, 5: 3252
- Lei S D, Ge L H, Liu Z, et al. Synthesis and photoresponse of large GaSe atomic layers. *Nano Lett*, 2013, 13: 2777–2781

- 29 Hu P G, Zhang J, Yoon M N, et al. Highly sensitive phototransistors based on two-dimensional GaTe nanosheets with direct bandgap. *Nano Res*, 2014, 7: 694–703
- 30 Li L, Chen Z, Hu Y, et al. Single-layer single-crystalline SnSe nanosheets. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1213–1216
- 31 Sriv T, Kim K, Cheong H. Low-frequency Raman spectroscopy of few-layer 2H-SnS₂. *Sci Rep*, 2018, 8: 10194
- 32 Gonzalez J M, Oleynik I I. Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ novel two-dimensional materials. *Phys Rev B*, 2016, 94: 125443
- 33 Xia F N, Wang H, Jia Y C. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat Commun*, 2014, 5: 4458
- 34 Vogt P, De Padova P, Quaresima C, et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphene like two-dimensional silicon. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 155501
- 35 Li L F, Lu S Z, Pan J B, et al. Buckled germanene formation on Pt(111). *Adv Mater*, 2014, 26: 4820–4824
- 36 Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 2013, 5: 263–275
- 37 Geim A K, Grigorieva I V. Van der waals heterostructures. *Nature*, 2013, 499: 419–425
- 38 Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- 39 Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. *Science*, 2013, 340: 1311–1314
- 40 Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Lett*, 2010, 10: 1271–1275
- 41 Li H, Wu J M T, Huang X, et al. Rapid and reliable thickness identification of two-dimensional nanosheets using optical microscopy. *ACS Nano*, 2013, 7: 10344–10353
- 42 Blake P, Hill E W, Castro Neto A H, et al. Making graphene visible. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 063124
- 43 Yu Q K, Jauregui L A, Wu W, et al. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 2011, 10: 443–449
- 44 Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, et al. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 2011, 469: 389–392
- 45 Wang Y Y, Gao R X, Ni Z H, et al. Thickness identification of two-dimensional materials by optical imaging. *Nanotechnology*, 2012, 23: 495713
- 46 Ni Z H, Wang Y Y, Yu T, et al. Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Res*, 2008, 1: 273–291
- 47 Casiraghi C, Hartschuh A, Qian H, et al. Raman spectroscopy of graphene edges. *Nano Lett*, 2009, 9: 1433–1441
- 48 Zhang S, Yang J, Xu R J, et al. Extraordinary photoluminescence and strong temperature/angle-dependent Raman responses in few-layer phosphorene. *ACS Nano*, 2014, 8: 9590–9596
- 49 Yan J, Zhang Y B, Kim P, et al. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 166802
- 50 Pisana S, Lazzeri M, Casiraghi C, et al. Breakdown of the adiabatic born-oppenheimer approximation in graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 198–201
- 51 Dumcenco D O, Chen K Y, Wang Y P, et al. Raman study of 2H-Mo_{1-x}W_xS₂ layered mixed crystals. *J Alloy Compd*, 2010, 506: 940–943
- 52 Zhang S Q, Mao N N, Wu J X, et al. In-plane uniaxial strain in black phosphorus enables the identification of crystalline orientation. *Small*, 2017, 13: 1700466
- 53 Cai W W, Moore A L, Zhu Y W, et al. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2010, 10: 1645–1651
- 54 Samnakay R, Wickramaratne D, Pope T R, et al. Zone-folded phonons and the commensurate-incommensurate charge-density-wave transition in 1T-TaSe₂ thin films. *Nano Lett*, 2015, 15: 2965–2973
- 55 Ling X, Xie L M, Fang Y, et al. Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement? *Nano Lett*, 2010, 10: 553–561
- 56 Sugai S, Ueda T, Murase K. Pressure-dependence of the lattice vibration in the orthorhombic and rhombohedral structures of black phosphorus. *J Phys Soc Jpn*, 1981, 50: 3356–3361
- 57 Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 699–712
- 58 Qian X F, Liu J W, Fu L, et al. Quantum spin hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Science*, 2014, 346: 1344–1347
- 59 Lu X, Luo X, Zhang J, et al. Lattice vibrations and Raman scattering in two-dimensional layered materials beyond graphene. *Nano Res*, 2016, 9: 3559–3597

- 60 Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 235–246
- 61 Islam M S, Ushida K, Tanaka S, et al. Analysis of vibrational properties of C-doped hexagonal boron nitride (h-BN). *Comp Mater Sci*, 2014, 94: 225–233
- 62 Gorbachev R V, Riaz I, Nair R R, et al. Hunting for monolayer boron nitride: Optical and Raman signatures. *Small*, 2011, 7: 465–468
- 63 Qiao J S, Kong X H, Hu Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat Commun*, 2014, 5: 4475
- 64 Lu W L, Nan H Y, Hong J H, et al. Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. *Nano Res*, 2014, 7: 853–859
- 65 Chanchal, Garg A K. Mrei-model calculations of Raman-active modes in layered mixed crystals $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2$). *J Raman Spectrosc*, 2008, 39: 115–118
- 66 Cui L, He R, Li G M, et al. Raman spectroscopy of optical phonon and charge density wave modes in 1T-TiSe₂ exfoliated flakes. *Solid State Commun*, 2017, 266: 21–25
- 67 Iwasaki T, Kuroda N, Nishina Y. Anisotropy of lattice dynamical properties in ZrS₂ and HfS₂. *J Phys Soc Jpn*, 1982, 51: 2233–2240
- 68 Roubi L, Carlone C. Resonance Raman-spectrum of HfS₂ and ZrS₂. *Phys Rev B*, 1988, 37: 6808–6812
- 69 Manas-Valero S, Garcia-Lopez V, Cantarero A, et al. Raman spectra of ZrS₂ and ZrSe₂ from bulk to atomically thin layers. *Appl Sci-Basel*, 2016, 6: 264
- 70 Tsai H S, Liou J W, Setiyawati I, et al. Photoluminescence characteristics of multilayer HfSe₂ synthesized on sapphire using ion implantation. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1701619
- 71 Cingolani A, Lugara M, Levy F. Resonance Raman-scattering in HfSe₂ and HfS₂. *Phys Scripta*, 1988, 37: 389–391
- 72 Yuan J T, Wu J J, Hardy W J, et al. Facile synthesis of single crystal vanadium disulfide nanosheets by chemical vapor deposition for efficient hydrogen evolution reaction. *Adv Mater*, 2015, 27: 5605–5609
- 73 Yang C, Feng J R, Lv F, et al. Metallic graphene-like VSe₂ ultrathin nanosheets: Superior potassium-ion storage and their working mechanism. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800036
- 74 Sugai S, Murase K, Uchida S, et al. Investigation of the charge density waves in 1T-VSe₂ by Raman scattering. *J Phys Colloq*, 1981, 42: 740–742
- 75 Sofer Z, Sedmidubsky D, Luxa J, et al. Universal method for large-scale synthesis of layered transition metal dichalcogenides. *Chem-Eur J*, 2017, 23: 10177–10186
- 76 McMullan W G, Irwin J C. Raman-scattering from 2H-NbS₂ and 3R-NbS₂. *Solid State Commun*, 1983, 45: 557–560
- 77 Wang X S, Lin J H, Zhu Y M, et al. Chemical vapor deposition of trigonal prismatic NbS₂ monolayers and 3R-polytype few-layers. *Nanoscale*, 2017, 9: 16607–16611
- 78 Wang C S, Chen J M. Raman-spectrum of metallic layered compound NbSe₂. *Solid State Commun*, 1974, 14: 1145–1148
- 79 Chen H X, Li Z L, Fan X, et al. Quantum linear magnetoresistance in NbTe₂. *Solid State Commun*, 2018, 275: 16–20
- 80 Erdogan H, Kirby R D. Raman-spectrum and lattice-dynamics of NbTe₂. *Solid State Commun*, 1989, 70: 713–715
- 81 Yan J A, Dela Cruz M A, Cook B, et al. Structural, electronic and vibrational properties of few-layer 2H-and 1T-TaSe₂. *Sci Rep*, 2015, 5: 16646
- 82 Feng Q L, Zhu Y M, Hong J H, et al. Growth of large-area 2D MoS_{2(1-x)Se_{2x}} semiconductor alloys. *Adv Mater*, 2014, 26: 2648–2653
- 83 Zhao Y Y, Luo X, Li H, et al. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS₂ and WSe₂. *Nano Lett*, 2013, 13: 1007–1015
- 84 Zhang M, Wu J X, Zhu Y M, et al. Two-dimensional molybdenum tungsten diselenide alloys: Photoluminescence, Raman scattering, and electrical transport. *ACS Nano*, 2014, 8: 7130–7137
- 85 Caramazza S, Collina A, Stellino E, et al. First- and second-order Raman scattering from MoTe₂ single crystal. *Eur Phys J B*, 2018, 91: 35
- 86 Chen Y F, Xi J Y, Dumcenco D O, et al. Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys. *ACS Nano*, 2013, 7: 4610–4616
- 87 Chen Y F, Dumcenco D O, Zhu Y M, et al. Composition-dependent Raman modes of Mo_{1-x}W_xS₂ monolayer alloys. *Nanoscale*, 2014, 4: 2833–2839
- 88 Song Q J, Pan X C, Wang H F, et al. The in-plane anisotropy of WTe₂ investigated by angle-dependent and polarized Raman spectroscopy. *Sci Rep*, 2016, 6: 29254
- 89 Wen W, Zhu Y M, Liu X L, et al. Anisotropic spectroscopy and electrical properties of 2D ReS_{2(1-x)Se_{2x}} alloys with distorted 1T structure. *Small*, 2017, 13: 1603788
- 90 Rybkovskiy D V, Arutyunyan N R, Orekhov A S, et al. Size-induced effects in gallium selenide electronic structure: The influence of interlayer interactions. *Phys Rev B*, 2011, 84: 085314

- 91 Kuroda N, Ueno O, Nishina Y. Lattice-dynamical and photoelastic properties of GaSe under high-pressures studied by Raman-scattering and electronic susceptibility. *Phys Rev B*, 1987, 35: 3860–3870
- 92 Zhao S L, Wang H A, Zhou Y, et al. Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates. *Nano Res*, 2015, 8: 288–295
- 93 Nikolic P M, Milkovic L, Mihajlovic P, et al. Raman-scattering in SnSe. *Czech J Phys*, 1978, 28: 456–459
- 94 Chandrasekhar H R, Humphreys R G, Zwick U, et al. Infrared and Raman spectra of the IV–VI compounds SnS and SnSe. *Phys Rev B*, 1977, 15: 2177–2183
- 95 Wang Y Y, Ni Z H, Shen Z X, et al. Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 043121
- 96 Gupta A, Chen G, Joshi P, et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Lett*, 2006, 6: 2667–2673
- 97 Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, et al. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep*, 2009, 473: 51–87
- 98 Lee C, Yan H, Brus L E, et al. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂. *ACS Nano*, 2010, 4: 2695–2700
- 99 Li S L, Miyazaki H, Song H, et al. Quantitative Raman spectrum and reliable thickness identification for atomic layers on insulating substrates. *ACS Nano*, 2012, 6: 7381–7388
- 100 Li H, Zhang Q, Yap C C R, et al. From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 1385–1390
- 101 Wang X M, Jones A M, Seyler K L, et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 517–521
- 102 You Y M, Ni Z H, Yu T, et al. Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 163112
- 103 Wu J X, Xu H, Mu W H, et al. Observation of low-frequency combination and overtone Raman modes in misoriented graphene. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 3636–3643
- 104 Wu J X, Xu H, Zhang J. Raman spectroscopy of graphene (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2014, 72: 301–318 [吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用. *化学学报*, 2014, 72: 301–318]
- 105 Ribeiro H B, Villegas C E P, Bahamon D A, et al. Edge phonons in black phosphorus. *Nat Commun*, 2016, 7: 12191
- 106 Mohiuddin T M G, Lombardo A, Nair R R, et al. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, gruneisen parameters, and sample orientation. *Phys Rev B*, 2009, 79: 205433
- 107 Yoon D, Son Y W, Cheong H. Strain-dependent splitting of the double-resonance Raman scattering band in graphene. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 155502
- 108 Wang Y L, Cong C X, Qiu C Y, et al. Raman spectroscopy study of lattice vibration and crystallographic orientation of monolayer MoS₂ under uniaxial strain. *Small*, 2013, 9: 2857–2861
- 109 Wu J X, Mao N N, Xie L M, et al. Identifying the crystalline orientation of black phosphorus using angle-resolved polarized Raman spectroscopy. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2366–2369
- 110 Sugai S, Shirogami I. Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus. *Solid State Commun*, 1985, 53: 753–755
- 111 Xu X L, Song Q J, Wang H F, et al. In-plane anisotropies of polarized Raman response and electrical conductivity in layered tin selenide. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 12601–12607
- 112 Huang S X, Tatsumi Y, Ling X, et al. In-plane optical anisotropy of layered gallium telluride. *ACS Nano*, 2016, 10: 8964–8972
- 113 Ma X L, Guo P J, Yi C J, et al. Raman scattering in the transition-metal dichalcogenides of 1T'-MoTe₂, t_d-MoTe₂, and t_d-WTe₂. *Phys Rev B*, 2016, 94: 214105
- 114 Wolverson D, Crampin S, Kazemi A S, et al. Raman spectra of monolayer, few-layer, and bulk ReSe₂: An anisotropic layered semiconductor. *ACS Nano*, 2014, 8: 11154–11164
- 115 Mao N N, Tang J Y, Xie L M, et al. Optical anisotropy of black phosphorus in the visible regime. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 300–305
- 116 Kranert C, Sturm C, Schmidt-Grund R, et al. Raman tensor formalism for optically anisotropic crystals. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 127401
- 117 Mao N N, Wu J X, Han B W, et al. Birefringence-directed Raman selection rules in 2D black phosphorus crystals. *Small*, 2016, 12: 2627–2633
- 118 Zhang S S, Mao N N, Zhang N, et al. Anomalous polarized Raman scattering and large circular intensity differential in layered triclinic ReS₂. *ACS Nano*, 2017, 11: 10366–10372
- 119 Wang X S, Xie L M, Zhang J. Preparation, structure and properties of two-dimensional semiconductor alloys (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2015, 73: 886–894 [王新胜, 谢黎明, 张锦. 二维半导体合金的制备、结构和性质. *化学学报*, 2015, 73: 886–894]
- 120 Mann J, Ma Q, Odenthal P M, et al. 2-Dimensional transition metal dichalcogenides with tunable direct band gaps: MoS_{2(1-x)}Se_{2x} monolayers. *Adv Mater*, 2014, 26: 1399–1404
- 121 Chen Y F, Wen W, Zhu Y M, et al. Temperature-dependent photoluminescence emission and Raman scattering from Mo_{1-x}W_xS₂ monolayers. *Nanotechnology*, 2016, 27: 445705

- 122 Feng Q L, Mao N N, Wu J X, et al. Growth of $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ ($x=0.41\text{--}1.00$) monolayer alloys with controlled morphology by physical vapor deposition. *ACS Nano*, 2015, 9: 7450–7455
- 123 Cancado L G, Jorio A, Ferreira E H M, et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett*, 2011, 11: 3190–3196
- 124 Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett*, 2012, 12: 3925–3930
- 125 Mignuzzi S, Pollard A J, Bonini N, et al. Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS_2 . *Phys Rev B*, 2015, 91: 195411
- 126 Mao N N, Chen Y F, Liu D M, et al. Solvatochromic effect on the photoluminescence of MoS_2 monolayers. *Small*, 2013, 9: 1312–1315
- 127 Chakraborty B, Bera A, Muthu D V S, et al. Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS_2 transistor. *Phys Rev B*, 2012, 85: 161403
- 128 Ni Z H, Yu T, Lu Y H, et al. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano*, 2008, 2: 2301–2305
- 129 Conley H J, Wang B, Ziegler J I, et al. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS_2 . *Nano Lett*, 2013, 13: 3626–3630
- 130 Hui Y Y, Liu X F, Jie W J, et al. Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS_2 sheet. *ACS Nano*, 2013, 7: 7126–7131
- 131 Wang Y L, Cong C X, Fei R X, et al. Remarkable anisotropic phonon response in uniaxially strained few-layer black phosphorus. *Nano Res*, 2015, 8: 3944–3953
- 132 Fei R X, Yang L. Lattice vibrational modes and Raman scattering spectra of strained phosphorene. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 083120
- 133 Calizo I, Balandin A A, Bao W, et al. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers. *Nano Lett*, 2007, 7: 2645–2649
- 134 Sahoo S, Gaur A P S, Ahmadi M, et al. Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS_2 . *J Phys Chem C*, 2013, 117: 9042–9047
- 135 Luo Z, Maassen J, Deng Y X, et al. Anisotropic in-plane thermal conductivity observed in few-layer black phosphorus. *Nat Commun*, 2015, 6: 8572
- 136 Liu T H, Chang C C. Anisotropic thermal transport in phosphorene: Effects of crystal orientation. *Nanoscale*, 2015, 7: 10648–10654
- 137 Wang X S, Liu H N, Wu J X, et al. Chemical growth of 1T-TaS₂ monolayer and thin films: Robust charge density wave transitions and high bolometric responsivity. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800074
- 138 Zhao R, Wang Y, Deng D, et al. Tuning phase transitions in 1T-TaS₂ via the substrate. *Nano Lett*, 2017, 17: 3471–3477
- 139 Cao Y F, Cai K M, Li L J, et al. Transport and capacitance properties of charge density wave in few-layer 2H-TaS₂ devices. *Chin Phys Lett*, 2014, 31: 077203
- 140 Stoltz D, Biemann M, Schlapbach L, et al. Atomic origin of the scanning tunneling microscopy images of charge-density-waves on 1T-TaSe₂. *Phys B*, 2008, 403: 2207–2210
- 141 Valla T, Fedorov A V, Johnson P D, et al. Quasiparticle spectra, charge-density waves, superconductivity, and electron-phonon coupling in 2H-NbSe₂. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 086401
- 142 Mulazzi M, Chainani A, Katayama N, et al. Absence of nesting in the charge-density-wave system 1T-VS₂ as seen by photoelectron spectroscopy. *Phys Rev B*, 2010, 82: 2283–2288
- 143 Xu K, Chen P Z, Li X L, et al. Ultrathin nanosheets of vanadium diselenide: A metallic two-dimensional material with ferromagnetic charge-density-wave behavior. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10477–10481
- 144 He R, Okamoto J, Ye Z P, et al. Distinct surface and bulk charge density waves in ultrathin 1T-TaS₂. *Phys Rev B*, 2016, 94: 201108
- 145 Fu W, Chen Y, Lin J H, et al. Controlled synthesis of atomically thin 1T-TaS₂ for tunable charge density wave phase transitions. *Chem Mater*, 2016, 28: 7613–7618
- 146 Albertini O R, Zhao R, McCann R L, et al. Zone-center phonons of bulk, few-layer, and monolayer 1T-TaS₂: Detection of commensurate charge density wave phase through Raman scattering. *Phys Rev B*, 2016, 93: 214109
- 147 Hossain M, Wu J X, Wen W, et al. Chemical vapor deposition of 2D vanadium disulfide and diselenide and Raman characterization of the phase transitions. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1800528

Summary for “二维材料的拉曼光谱研究进展”

Progress on Raman spectroscopy of two-dimensional materials

Juanxia Wu^{1,2,3} & Liming Xie^{1,2,3*}¹ Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, National Center for Nanoscience and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;² Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;³ School of Nanoscience and Technology, International College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: xielm@nanoctr.cn

Two-dimensional (2D) materials have attracted intense interest due to the planar structure, unique properties and broad applications. Raman spectroscopy is a quick and nondestructive finger-print method in the material science and has been used to study the material properties for many years. It plays a very important role in the structural characterization of 2D materials, which can be used to probe the electronic band structure, phonon dispersion and electron-phonon interaction in 2D materials. This review summarizes the recent progress of structural studying of 2D materials using Raman spectroscopy. Firstly, the typical Raman features of 2D materials are introduced on the basis of systematically analyzing the structures and Raman selection rules. Secondly, Raman spectroscopy can be used to quantify the structural parameters of 2D materials. The electronic band structure of 2D materials can be modified due to the interlayer interaction as the thickness increases, leading to the change of typical Raman features of 2D materials. Therefore, according to the position, width and intensity of Raman peaks, the layer number of 2D materials can be quickly and precisely distinguished. At the edge of 2D materials, breakdown of the Raman selection rules caused by the decrease of structural symmetry results in the anomalous Raman signals (additional phonon modes), and then the edge chirality of 2D materials can be determined. For 2D materials with in-plane anisotropic structure, the anisotropic polarized Raman intensity can be used to identify the crystalline orientation 2D materials. The change of composition in 2D alloy materials can induce the shift of Raman peaks. Combining with the MREI model analysis, the alloy composition quantification of unknown 2D alloy materials and the force parameters of atomic vibration can be both obtained using Raman spectroscopy. Thirdly, external environment, i.e. defect, doping, strain, and thermal effect, will strongly modify the electronic band structure, and then affect the Raman signals. Existence of defects can lead to the new Raman vibrational modes in 2D materials, so the defect density can be monitored according to the intensity ratio of this new Raman peak and the typical Raman features in the 2D materials. Based on the shift of Raman peaks and influence of doping, strain, and temperature on the electronic structure of 2D materials, we also investigate the doping density, strain, and the thermal conductivity of 2D materials. At last, the change of structure during the phase transition of 2D charge density wave materials can also induce the change of Raman selection rules, so the Raman spectroscopy has been applied to on the research of phase transition characteristics according to the change of Raman features.

two-dimensional materials, Raman spectroscopy, structural characterization, Raman selection rule

doi: 10.1360/N972018-00849