

文章编号 : 1004-5929(2014)01-043-06

二维层状晶体材料层间剪切模和层间呼吸模的拉曼光谱研究

张 昕, 韩文鹏, 吴江滨, 乔晓粉, 谭平恒*

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要 : 我们将四片布拉格体光栅技术集成到单光栅拉曼光谱仪中, 并且成功地探测到 2 至 19 层二硫化钼(MoS_2) 的层间剪切模和层间呼吸模。我们根据对称性分析和偏振拉曼的结果对所有观察到的模式进行了指认。同时, 我们利用简单的单原子线性链模型得到了适用于任何二维层状晶体材料层间振动模的频率随层数变化关系的解析形式。根据此模型, 我们发现层间弱范德瓦耳斯力作用决定了剪切模和呼吸模的频率随层数的变化。我们将此结果推广到 ABC 堆垛的多层石墨烯材料, 发现光学衬度方法无法鉴别的 AB 和 ABC 型石墨烯可以利用能否观察到剪切模来加以鉴别。此研究结果也提供了准确地确定二维层状材料的厚度的一种新方法, 为一般二维层状材料基本性质和器件应用方面的研究奠定了基础。

关键词 : 二硫化钼; 层间剪切模; 层间呼吸模; 石墨烯; 拉曼光谱

中图分类号: O433.4

文章标识码: A

Raman Spectroscopy of Shear and Layer Breathing Modes in Ultra-thin Layered Materials

ZHANG Xin, HAN Wen-peng, WU Jiang-bin, QIAO Xiao-fen, TAN Ping-heng*

(State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100083, China)

Abstract: We integrated four notch filters made from volume Bragg grating into single-stage Raman spectrometer and successfully probed the shear (C) modes and layer breathing modes (LBMs) for 2-19 layer MoS_2 . The results obtained from symmetry analysis and polarization measurements allow one to assign all the measured Raman modes. A monatomic chain model (MCM) for the C mode and LBM was built with an analytic expression, which can be applicable to any layered materials. It is found that the weak interlayer van der Waals forces dominate the frequency evolution of shear and layer breathing modes on the layer number of ultra-thin layered materials. We further extend our model to ABC-stacked multilayer graphenes. AB-stacked and ABC-stacked multilayer graphenes cannot be well-distinguished by optical contrast, however, the disappearance of the shear mode in experimental measurements gives an evidence of the ABC-stacking for measured multilayer graphenes. This allows a new and reliable diagnostic of thickness for two-dimensional layered materials, which lays the foundation for researches in their fundamental properties and device applications.

Key Words: MoS_2 ; shear mode; layer breathing mode; graphene; Raman spectroscopy

收稿日期 2013-07-01 修改稿日期 2013-10-25

基金项目: 国家重点基础研究专项基金(2009CB929301), 国家自然科学基金(11225421, 10934007)

作者简介: 张昕(1987-) 男, 江苏宿迁, 博士, 研究方向为二维层状材料光学性质, E-mail: zhangxin@semi.ac.cn

通讯作者: 谭平恒, 男, 研究员, 研究方向为凝聚态物理和拉曼光谱学, E-mail: phtan@semi.ac.cn

1 引言

以石墨烯(graphene)为主导的二维层状晶体材料由于其独特的性质成为目前研究的热点之一^[1-3]。除了石墨烯,过渡金属硫化物^[4],比如 MoS₂, WS₂, MoSe₂ 等也被用机械剥离法成功的制备出来。特别地,人们已经在单层 MoS₂ 中发现了强荧光^[5-6],电致发光^[7],可控的谷自旋极化^[8-10]等现象。单层的 MoS₂ 包括两层六角堆积的 S 原子和共价连接这两层 S 原子层的六角堆积的 Mo 原子层。单层 MoS₂ 通过弱范德瓦耳斯力作用可堆叠形成多层结构。MoS₂ 体材料是带宽为 1.3 eV 的间接带隙半导体^[11],但是单层 MoS₂ 是带宽为 1.8 eV (680 nm) 的直接带隙半导体^[5,12]。单层 MoS₂ 场效应管同时表现出单极^[13]和双极传输^[14]性质。

石墨烯研究工作的快速发展也为探索诸如 MoS₂ 这样的二维层状晶体材料奠定了基础。多层石墨烯的层间剪切模(C 模)已经被成功的观测到,并且可以用来探测狄拉克点(Dirac point)附近能量为几个 meV 的电子激发^[15]。和多层石墨烯不同,多层 MoS₂ 材料具有比石墨烯单一 C 原子层复杂的重复单元(S-Mo-S),因此其层间振动模比石墨烯更为丰富。另外,对于二维层状晶体材料,如何快速准确确定其层数是研究其它性质的前提。对于少层(1-5 层)的石墨烯,可以根据其 2D 模的形状来区分^[16],但是对于 MoS₂,其高频模的峰形和频率随层数的变化均不明显^[17],不利于层数的确定。对于更多层数的 MoS₂,已经不能通过高频模的偏移来确定层数。我们的研究表明,层间的剪切模和呼吸模(LBM)提供了一种快速准确鉴别层数的新方

法。

本文系统地研究了多层 MoS₂ 的层间剪切模和层间呼吸模,建立了适用于任何二维层状晶体材料层间振动模的频率随层数变化的解析形式,提供了准确地确定二维层状材料厚度的一种新方法,为一般二维层状材料基本性质和器件应用方面的研究奠定了基础。

2 实验装置

本文中所采用的多层 MoS₂ 样品是从块状的 MoS₂ (SPI Supplies)机械剥离出并且转移到覆盖了 93 nm SiO₂ 的 Si 衬底上。同时利用光学衬度方法^[19-21] (optical contrast) 和原子力显微镜 (atomic force microscopy) 确定了样品层数。所涉及到的拉曼光谱测试是采用法国 Horiba Jobin Yvon 公司的 LabRam HR800 共焦显微拉曼光谱仪。所使用的激光源为 532 nm 激光(半导体泵浦固体激光器)。为防止出现样品的加热效应,测试拉曼光谱所用的激光功率低于 0.23 mW。为了探测超低频率的拉曼信号,我们采用了四块光密度(optical density)为 3,光谱带宽(spectral bandwidth)为 5-10 cm⁻¹ 的体布拉格光栅(BragGrate notch filters)去除瑞利线(Rayleigh line)。光谱分辨率为 0.6 cm⁻¹。

3 结果与讨论

在讨论多层(NL-)MoS₂ 的层间剪切模和层间呼吸模之前,我们采用因子群分析方法将晶格振动按其波矢群的不可约表示进行分类^[22]。布里渊区中心(Γ)的波矢群就是晶体的空间群本身,因此与

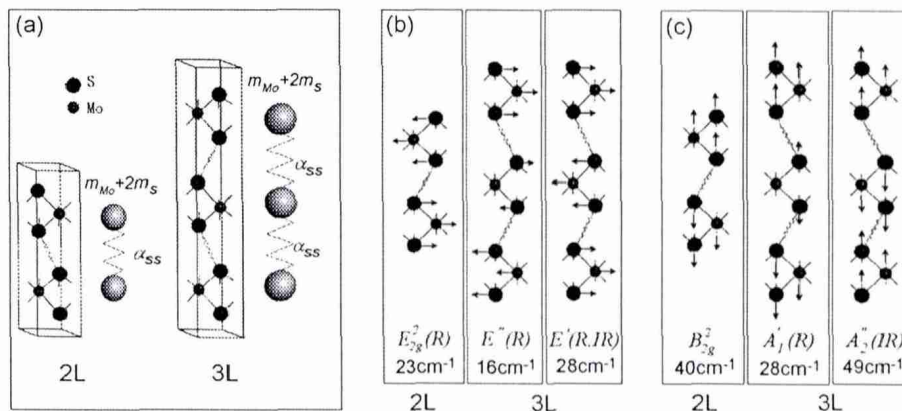


Fig.1 (a) Lattice structure and monoatomic linear chain models of 2L- and 3L-MoS₂. (b) C modes and (c) LBMs in 2L- and 3L-MoS₂. The symbol under each mode is its irreducible representation. R or IR indicates if the mode is Raman, or infrared active, or both. The theoretical results based on the monoatomic chain model are also indicated

波矢群的因子群同构的点群就是晶体点群本身^[22]。块材(Bulk)和双层(2L-)的MoS₂拥有D_{6h}对称性,原胞中有6个原子,Γ点的18个简振模式用D_{6h}的不可约表示表示如下^[23]: $\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$ 其中一个光学不活性模B_{2g}²和一个双重简并并且拉曼活性模E_{2g}²分别描述了层间呼吸模和层间剪切模。单层(1L-)的MoS₂满足D_{3h}对称性,原胞中有3个原子,Γ点的9个简振模式用D_{3h}的不可约表示表示如下^[24]: $\Gamma = 2A_2^- + A_1^- + 2E^- + E^+$ 。三层(3L-) MoS₂也满足D_{3h}对称性^[25],原胞有9个原子,共有24个光学模,6个刚性层振动模(rigid-layer),其中一个拉曼活性的层间呼吸模A₁⁻,一个红外活性的层间呼吸模A₂⁻,一个双重简并并且是拉曼活性的层间剪切模E⁻和一个双重简并并且既是拉曼活性又是红外活性的层间剪切模E⁺。实际上,偶数层(具有反演对称性)MoS₂的剪切模和呼吸模用D_{6h}的不可约表示(E_{2g}², B_{2g}²)表示,奇数层(不具有反演对称性)MoS₂用D_{3h}的不可约表示(A₁⁻, A₂⁻, E⁻, E⁺)来表示,如图1。另外,对于NL-MoS₂,一共有9N-3个光学模,其中3N-1个是沿c轴的振动,3N-1个是双重简并的层内振动;一共有3N-3个刚性层振动,其中N-1是沿c轴的呼吸模,N-1是双重简并的剪切模。根据D_{6h}和D_{3h}的对称性,奇数层和偶数层MoS₂的剪

切模和呼吸模的拉曼张量如下^[26]:

$$A_1^-(\text{呼吸模, 奇数层}) \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$$

$$E^-(\text{剪切模, 奇数层}) \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$E^-(\text{剪切模, 奇数层}) \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$E_{2g}^2(\text{剪切模, 偶数层}) \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

我们在图2a中画出了5L-和6L-MoS₂的偏振拉曼实验结果。我们发现5L-MoS₂中位置在19 cm⁻¹, 30 cm⁻¹和6L-MoS₂中位置在23 cm⁻¹, 32 cm⁻¹的四个振动模在XX和YX配置下均可以被观察到,根据上面的拉曼张量,他们分别对应于E⁻(5L)和E_{2g}²(6L)。5L-MoS₂中,17 cm⁻¹和47 cm⁻¹只在XX配置下出现,对应于A₁⁻。6L-MoS₂中,15 cm⁻¹和41 cm⁻¹只在配置XX下存在,没有对应的表示,但是根据下面的单原子线性链,它们对应于非光学活性的B_{2g}²。基于上面的模式指认,我们发现剪切模和呼吸模随层数变化的一般规律,如图2b。随着层数的增加,剪切模和呼吸模会分裂成两支:一支的频率随着层数的增加而增加;另一支随着层数的增加而减小。

我们注意到对于刚性的层间振动,层内的1个

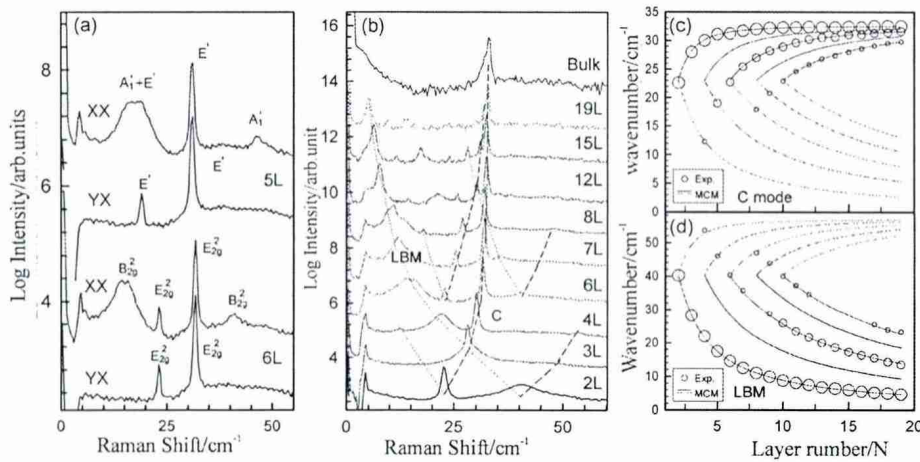


Fig.2 (a) Raman spectra of 5L- and 6L-MoS₂ measured for XX and YX polarizations. (b) Selected Stokes Raman spectra of multilayer MoS₂ from 1 to 19 layer and bulk. Dashed and dotted lines are guides to the eye. Positions of C modes (c) and LBMs (d) as a function of N. The open circles are the experimental data. The diameter of the circles represents the Raman intensity of each mode. The black solid and gray dashed lines in (c) and (d) are, respectively, fitted by formulas based on monatomic chain model

Mo 和 2 个 S 原子的相对位移非常小,可以看作一个整体在振动。据此,我们把一层 MoS₂ 等效成一个约化质量为 $m_{Mo} + 2m_s$ 的原子,如图 1a 所示。S 和 Mo 原子层的约化质量为: $m_s = 0.6 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$, $m_{Mo} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ 。那么对于 NL-MoS₂, N 个等价的原子构成简单的单原子线性链,这个模型仅包含一个参数 α_{ss} 。 α_{ss} 是相邻两层的两 S 原子层之间的单位面积力常数,它的水平分量 (α_{ss}^{\parallel}) 描述剪切模,垂直分量 (α_{ss}^{\perp}) 描述呼吸模。对于 2L-MoS₂, 我们有:

$$\omega_{LBM} = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \sqrt{\frac{\alpha_{ss}^{\perp}}{m_{Mo} + 2m_s}}, \quad \omega_c = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \sqrt{\frac{\alpha_{ss}^{\parallel}}{m_{Mo} + 2m_s}}, \quad c$$

是光速,带入实验结果 $\omega_{LBM} = 40.2 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_c = 22.6 \text{ cm}^{-1}$ 得到 $\alpha_{ss}^{\perp} = 8.60 \times 10^{19} \text{ N/m}^3$, $\alpha_{ss}^{\parallel} = 2.72 \times 10^{19} \text{ N/m}^3$ 。用单位原胞的面积分别乘上 α_{ss}^{\perp} , α_{ss}^{\parallel} , 我们得到层间的力常数, $k_{ss}^{shear} = 2.4 \text{ N/m}$, $k_{ss}^{LBM} = 7.6 \text{ N/m}$ 和文献 [27] 相吻合 ($k_1^{shear} = 2.7 \text{ N/m}$, $k_1^{comp} = 7.4 \text{ N/m}$)。用层间的距离乘以 α_{ss}^{\parallel} 给出切变模量 $\sim 18.2 \text{ GPa}$, 与块材 MoS₂ 中测量值相吻合 [28]。接下来我们构造 $N \times N$ 动力学矩阵 [29], 并且得到了它的解析解:

$$\omega(N) = \omega(2N_0) \sqrt{1 \pm \cos\left(\frac{N_0\pi}{N}\right)}, \quad N \geq 2N_0, N_0 = 1, 2, 3, 4, \dots$$

我们发现随着层数的增加将会有更多的剪切模和呼吸模,但是这些模式都可以按上面的解析关系分

类为好几支。比如:

$$N_0=1, \omega(N) = \omega(2) \sqrt{1 \pm \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)}, \text{ 其中 } + \text{ 和 } - \text{ 和多层石}$$

墨烯中的 C 模满足的关系一致。从上面的解析关系,我们发现,不管是剪切模还是呼吸模,在偶数层会出现一个振动模然后随着层数增加分为两支:一支频率增加(对应 +),另一支减小(对应 -),如图 2c 所示。我们可以看到,上述简单的单原子线性链模型可以很好地解释我们在多层 MoS₂ 材料中观察到的层间剪切模和呼吸模以及相应的振动模随层数的分支现象。同时,由于 2 层以上偶数层中新出现的振动模频率和 2 层中的基本相同,即 $\omega(2N_0) \approx \omega(2)$, 因此上面关系可以进一步简化:

$$\omega(N) = \omega(2) \sqrt{1 \pm \cos\left(\frac{N_0\pi}{N}\right)}, \quad N \geq 2N_0, N_0 = 1, 2, 3, 4, \dots$$

其中,对于剪切模, $\omega_c(2) = 23.0 \text{ cm}^{-1}$, 对于呼吸模, $\omega_{LBM}(2) = 40.8 \text{ cm}^{-1}$ 。这个简单的模型表明,主导振动模频率随层数变化的是层间弱的范德瓦耳斯力。因此,层间的剪切模和呼吸模对层数非常敏感,可以用它们来准确的确定层数。同时,单原子线性链模型并不限制原子的具体类型,空间结构,所以它适用于任意的层状材料。

接下来我们将上面的结果分别应用到氮化硼 (hBN) 和 ABC 型的石墨烯中。对于 2L-hBN, 其剪切模和呼吸模分别为 $\sim 38.6 \text{ cm}^{-1}$ 和 85.6 cm^{-1} [30]。因此 2L-hBN 产生 4 个分支:

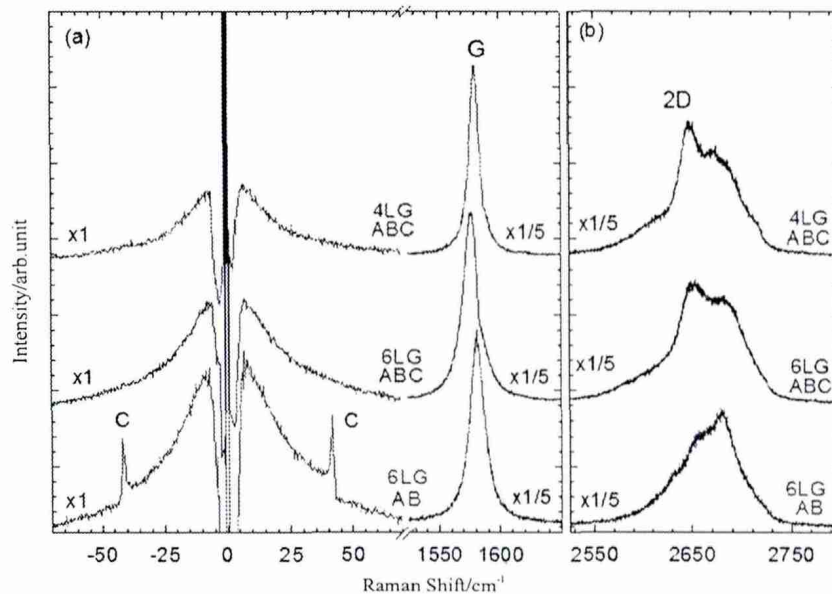


Fig.3 (a) Raman spectra of ABC-stacked 4LG, 6LG and AB-stacked 6LG under 2000 cm⁻¹. (b) The 2D mode of ABC-stacked 4LG, 6LG and AB-stacked 6LG

$$\omega(N) = 38.6 \sqrt{1 \pm \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)}, \omega(N) = 85.6 \sqrt{1 \pm \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)};$$

4L-hBN 同样产生4个分支:

$$\omega(N) = 38.6 \sqrt{1 \pm \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right)}, \omega(N) = 85.6 \sqrt{1 \pm \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right)}$$

因此我们可以预测多层氮化硼(hBN)中能观察到的所有层间振动模。

对于多层石墨烯,同样具有两类晶格振动:层内的振动和层间的振动。比如在图3中,G和2D峰来自于层内碳原子的振动,C峰表示层间的相对振动。G模来自层内两个碳原子之间的相对振动,其频率基本不随层数变化^[15]。根据双共振过程,不同层数石墨烯电子结构的不同会导致2D峰形状发生显著变化,这种变化可以用来表征少数层(1-5层)石墨烯的层数^[16]。3层ABA和ABC石墨烯的G模差别非常小,这细微的差别主要来自于它们声子结构的不同^[31]。但是三层ABC石墨烯的2D模峰形与ABA石墨烯相比显得更加不对称^[31]。在图3中,4层ABC,6层ABC和6层AB石墨烯的G差别比较小,4层ABC和6层ABC的2D模更加不对称。某种意义上说,利用2D模的峰形可以区别AB和ABC型的石墨烯,但是它没有C模来的直观。根据上面的计算结果,对于不同堆垛结构的石墨烯遵循同样的解析关系。我们在实验上观察到,对于6层的AB型石墨烯,其最高频率的C模式可以被探测到的,但是对于6层的ABC型的石墨烯,其最高频率的C模是看不到的,如图4a所示。这说明AB和ABC型的石墨烯可以用能否实验观察到最高频的C模来加以区别。另外,由于光学衬度法只涉及了样品不同厚度的白光反射率,与具体的堆垛方式没有关系,所以并不能用来有效的鉴别不同类型的石墨烯。

4 结论

MoS₂的层间振动模比石墨烯更加丰富。我们通过建立简单的单原子线性链模型很好地解释了所观察到的实验结果。本工作揭示了任意层状材料剪切模和呼吸模遵循的一般规律,进一步证实层间弱的范德瓦耳斯力耦合是各层间振动模的频率随层数变化的主要原因。同时,层间振动模不仅提供了一种准确确定层数的新方法,在鉴别层状材料的具体构型方面也有重要应用。因此,层间振动模的研究结果对一般层状材料的基础性质和器件应用方面的研究都具有重要意义。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat. Mater*, 2007, 6(3): 183-191.
- [3] Geim A K. Graphene: Status and Prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [4] Wilson J A, Yoffe A D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties [J]. *Adv. Phys.*, 1969, 18(73):193-335.
- [5] Mak K F, Lee C, Hone J, *et al.* Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor[J]. *Phys. Rev. Lett*, 2010, 105 (13):136805.
- [6] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, *et al.* Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂[J]. *Nano Lett*, 2010, 10 (4):1271-1275.
- [7] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, *et al.* Electroluminescence in Single Layer MoS₂[J]. *Nano Lett*, 2013, 13 (4):1416-1421.
- [8] Mak K F, He K, Shan J, *et al.* Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity[J]. *Nat. Nano*, 2012, 7(8):494-498.
- [9] Zeng H, Dai J, Yao W, *et al.* Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping[J]. *Nat. Nano*, 2012, 7(8):490-493.
- [10] Cao T, Wang G, Han W P, Ye H Q, *et al.* Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide[J]. *Nat. Commun*, 2012, 3:887.
- [11] Kam K K, Parkinson B A. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides[J]. *J. Phys. Chem*, 1982, 86 (4):463-467.
- [12] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, *et al.* Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂[J]. *Nano Lett*, 2010, 10 (4):1271-1275.
- [13] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, *et al.* Single-layer MoS₂ transistors[J]. *Nat. Nano*, 2010, 6(3):147-150.
- [14] Zhang Y, Ye J, Matsushashi Y, *et al.* Ambipolar MoS₂ Thin Flake Transistors[J]. *Nano Lett*, 2012, 12 (3): 1136-1140.
- [15] Tan P H, Han W P, Zhao W J, *et al.* The shear mode of multilayer graphene[J]. *Nat. Mater*, 2012, 11 (4): 294-300.
- [16] Zhao W J, Tan P H, Zhang J, Liu J, Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene

- chemically doped with sulfuric acid[J], Phys. Rev. B, 2010, 82 (24): 245423.
- [17] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers[J]. Phys. Rev. Lett, 2006, 97 (18):187401.
- [18] Lee C, Yan H, Brus L E, *et al.* Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂[J]. ACS Nano, 2010, 4 (5):2695-2700.
- [19] Blake P, Hill E W, Neto A H C, *et al.* Making graphene visible[J]. Appl. Phys. Lett, 2007, 91 (6): 063124.
- [20] Ni Z H, Wang H M, Kasim J, *et al.* Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy[J]. Nano Lett, 2007, 7 (9):2758-2763.
- [21] 韩文鹏,史衍猛,李晓莉,等. 石墨烯等二维原子晶体薄片样品的光学衬度计算及其层数表征[J]. 物理学报, 2013, 62(11): 110702. (Han W P, Shi Y M, Li X Li, *et al.* The numerical-aperture-dependent optical contrast and thickness determination of ultrathin flakes of two-dimensional atomic crystals: A case of graphene multilayers, Acta Phys. Sin, 2013, 62(11): 110702.)
- [22] 张光寅,蓝国祥,王玉芳. 晶格振动光谱学(第2版)[M]. 北京:高等教育出版社, 2001:73-83. (Zhang Guangyin, Lan Guoxiang, Wang Yufang. Lattice vibration spectroscopy(2ed)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001:73-83)
- [23] Verble J L, Wieting T J. Lattice Mode Degeneracy in MoS₂ and Other Layer Compounds[J]. Phys. Rev. Lett,1970, 25 (6):362-365.
- [24] Jiménez Sandoval S, Yang D, Frindt R F, *et al.* Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS₂[J]. Phys. Rev. B,1991, 44 (8):3955-3962.
- [25] Molina-Sanchez A, Wirtz L. Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂[J]. Phys. Rev. B, 2011, 84 (15):5413.
- [26] London R. The Raman effect in crystals[J]. Adv. Phys.,2001, 50(7):813-864.
- [27] Zallen R, Slade M. Rigid-layer modes in chalcogenide crystals[J]. Phys. Rev. B, 1974, 9 (4):1627-1637.
- [28] Feldman J L. Elastic constants of 2H-MoS₂ and 2H-NbSe₂ extracted from measured dispersion curves and linear compressibilities[J]. J. Phys. Chem. Solids, 1976, 37 (12):1141-1144.
- [29] Zhang X, Han W P, Wu J B, *et al.* Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂[J]. Phys. Rev. B, 2013, 87 (11):115413.
- [30] Michel K H, Verberck B. Theory of rigid-plane phonon modes in layered crystals[J]. Phys. Rev. B, 2012, 85 (9):094303.
- [31] Lui C H, Li Z, Chen Z, *et al.* Imaging Stacking Order in Few-Layer Graphene[J]. Nano Lett, 2010, 11 (1):164-169.