

封面文章

过渡金属硫族化合物 A_1' 模所有 Davydov 组分的
室温拉曼检测*李严寒¹⁾²⁾ 梅瑞¹⁾²⁾ 刘雪璐¹⁾²⁾ 林妙玲¹⁾²⁾ 谭平恒^{1)2)†}

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体芯片物理与技术全国重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

(2025 年 7 月 20 日收到; 2025 年 8 月 21 日收到修改稿)

二维过渡金属硫族化合物 (TMDs) 中层内振动模的 Davydov 组分与其层间耦合密切相关. 尽管带边共振拉曼光谱能极大地增强 TMDs 拉曼峰的强度, 但 Davydov 组分的拉曼峰极易被带边光致发光信号所压制, 因此所有组分的拉曼峰在室温下难以同时被实验观测. 本文通过构建少层 TMDs 与石墨烯薄片的范德瓦耳斯异质结, 利用超低波数拉曼光谱证实了其良好的界面耦合质量并精准测定了其中 TMDs 和石墨烯薄片成分的层数. 利用带边共振拉曼光谱技术, 同时观测到了异质结中 MoS_2 , MoSe_2 和 WS_2 成分 A 模各 Davydov 组分的拉曼峰. 研究表明, 上述现象起源于三种机制的共同作用: 1) 二维过渡金属硫族化合物成分的对称性降低, 可以激活 A 模 Davydov 劈裂红外禁戒模; 2) 界面电荷转移可有效抑制荧光背景; 3) 异质结中光激发载流子的非辐射弛豫有效抑制了 TMDs 成分的能带填充效应. 进一步研究发现, 界面耦合对异质结中 TMDs 成分层内振动模的微扰导致其 A 模频率整体蓝移. 本研究为二维材料范德瓦耳斯异质结的界面耦合与声子调控提供了研究范例, 并揭示了异质结成分层数、对称性破缺及界面耦合对异质结成分声子行为的协同调控机制.

关键词: Davydov 组分, 异质结, 过渡金属硫族化合物, 层间耦合, 拉曼光谱**PACS:** 63.22.Np, 79.60.Jv, 78.30.-j**DOI:** 10.7498/aps.74.20250960**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250960

1 引言

因具有独特的电子能带结构^[1]和强激子效应^[2]等特性, 二维过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 已成为后摩尔时代光电子器件的核心材料^[3]. 少层 TMDs 的层内原子间以共价键相连接, 而相邻层之间的耦合则为弱的范德瓦耳斯力. 在 n 层 $2H$ 相 TMDs 中, 层间耦合使得单层 TMDs 的层内振动模 (如 A 模) 劈裂为 n 个 Davydov 组分 (如图 1(a)), 部分 Davydov 组分的拉曼光谱已经在少层 TMDs 薄片中被实验

观察到, 例如 MoTe_2 ^[4,5], MoSe_2 ^[6], WS_2 ^[7], WSe_2 ^[8] 等. Davydov 组分的频率差是量化层间耦合强度的直接探针, 而组分数量本身是层数的指纹. 因此, 全面解析 TMDs 中层内振动模的 Davydov 组分对理解其层间相互作用具有重要意义.

拉曼光谱可用于分析半导体材料的晶体结构、应力、掺杂浓度和缺陷, 同时也能表征材料的组分和相变过程^[9-11]. 带边共振拉曼光谱是探测 Davydov 组分的有力工具^[7]. 当激发光能量与 TMDs 材料的带边激子态共振时, 其微弱声子模 (包括 Davydov 组分) 的信号强度将被大幅提升^[2,12,13]. 然而, 在室温条件下实现对 n 层 $2H$ 相 TMDs 中所有 n 个

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFF0609800) 和国家自然科学基金 (批准号: 12127807, 12322401, 12393832) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phtan@semi.ac.cn

Davydov 组分的同步观测仍面临严峻挑战. 首先, 受限於材料固有的点群对称性, 部分红外活性 Davydov 组分难以被拉曼光谱激活; 其次, 现有报道中所有 Davydov 组分的同步观测都依赖于低温条件 ($<200\text{ K}$)^[7]. 特别值得一提的是, 本征 MoS_2 中所有 Davydov 组分的同时观测面临更多挑战. 例如, 带边共振不仅引发 MoS_2 中显著的能带填充效应 (band filling effect, BFE)^[14], 更伴随着源自强烈的带边光致发光的荧光背景, 这些都严重地抑制或掩盖了各 Davydov 组分的拉曼峰信号. 因此, 在室温下利用带边共振拉曼散射同步观测 MoS_2 中所有 Davydov 组分的拉曼信号是极其困难的. 近年研究表明, 可以通过构建范德瓦耳斯异质结来调控其材料成分的物性, 例如, 异质结中不同成分间的界面耦合可显著影响异质结成分的电子能带结构^[1]、载流子动力学^[14,15]及晶格振动^[5,16]等性质. 然而, 关于界面耦合对 TMDs 层内声子模 Davydov 组分的协同调控机制, 特别是能否解决上述观测的难题, 仍缺乏系统研究.

本研究重点聚焦于少层 MoS_2 与石墨烯薄片 (Gr) 构建的范德瓦耳斯异质结 (van der Waals heterostructures, vdWHs), 系统比较其与本征 MoS_2 在不同激发能量下的拉曼光谱, 探讨如何才能观测 MoS_2 的 A 模的所有 Davydov 组分. 考虑到在带边共振激发下, Davydov 组分易被强荧光背景掩盖, 或者被能带填充效应所抑制, 本文试图通过构建异质结来缓解这些干扰机制并探究在室温下实现所有 Davydov 组分被拉曼激活的可行性. 区别于依赖低温环境的传统方案, 本文提出通过构建高界面质量的 MoS_2/Gr 异质结以便在室温条件下实现所有 Davydov 组分的同步拉曼激活与拉曼信号增强的新路径. 为验证该方法的普适性, 将与石墨烯薄片构建异质结的方法进一步拓展至 MoSe_2 和 WS_2 体系, 尝试实现其 A 模所有 Davydov 组分在室温下的可视化. 本研究不仅突破了 TMDs 材料所有 Davydov 组分同步观测的实验瓶颈, 还为二维材料中的声子调控机制研究提供了新思路.

2 实验方法

少层 TMDs (MoS_2 , MoSe_2 和 WS_2) 通过机械剥离法^[17]从相应的块体晶体剥离至聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 基底, 而石墨烯

薄片则剥离至 $90\text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上. 借助光学显微镜和二维材料转移平台, 将 PDMS 上的 TMDs 薄片按特定顺序依次通过干法转移技术^[18]转移至石墨烯或 $90\text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上, 逐层堆叠来构建 vdWHs. 所有制备的样品均在真空条件 (约 10^{-7} hPa) 下于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h , 以使得 vdWHs 具备良好的界面耦合.

拉曼散射、光致发光 (photoluminescence, PL) 和差分反射光谱的测量均在背散射几何配置下, 使用 HORIBA Scientific HR800 光谱仪完成. HR800 光谱系统配备液氮制冷 CCD 及每毫米 1800 刻线和 150 刻线的光栅. 拉曼光谱测试采用每毫米 1800 刻线光栅, 而 PL 光谱与差分反射光谱采用每毫米 150 刻线光栅. 所有测量均使用 100 倍、数值孔径 (NA) 为 0.9 的物镜. 测量拉曼光谱时所使用的 488 nm 激光来自 Ar^+ 激光器, 633 nm 激光来自 He-Ne 激光器, $593\text{--}700\text{ nm}$ 激光来自 C-WAVE GTR 波长可调谐激光器. 测量 PL 光谱时使用的 532 nm 激光来自二极管泵浦固态激光器. 测试时所采用的到达样品表面的激光功率均在 $200\text{ }\mu\text{W}$ 以下, 以避免激光对样品产生加热效应. 积分时间根据实际需求调整, 以确保光谱具有良好的信噪比. 差分反射谱测量时所用光源为卤素灯产生的白光.

3 结果与讨论

3.1 本征 MoS_2 中的 Davydov 组分

多层 TMDs 薄片层内振动模 Davydov 组分的频率劈裂值是 TMDs 薄片层间耦合和界面耦合的有效探针之一, 可反映层间耦合或界面耦合对层内振动模式的调控作用^[4,5,7], 在拉曼光谱中能否观察到一个层内振动模的所有 Davydov 组分与材料点群对称性和层数 (n) 密切相关. 群论分析表明^[19], n 层 $2H$ 相 MoS_2 中源于单层 A'_1 模的 Davydov 组分受到严格选择定则约束 (图 1(a)). 具体而言, 奇数层样品属于 D_{3h} 点群, 其 A 模的 Davydov 组分可表示为 $\frac{N+1}{2}A'_1 + \frac{N-1}{2}A'_2$; 偶数层样品则属于 D_{3d} 点群, 其组分为 $\frac{N}{2}A_{2u} + \frac{N}{2}A_{1g}$. 其中, A'_1 和 A_{1g} 模具有拉曼活性; 而 A'_2 和 A_{2u} 模具有红外活性, 在拉曼光谱中通常不可见. 为统一描述, 本文将这些源自 TMDs 单层 A'_1 模的各 TMDs 多层

薄片的 Davydov 组分统称为 A 模 Davydov 组分.

为准确识别 TMDs 薄片的层数, 本文首先通过超低波数 ($5\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) 拉曼光谱技术^[20] 探测了 MoS_2 中的层间振动模. 层间振动模根据振动方向可分为平行于平面的层间剪切模 (C 模) 和垂直于平面的层间呼吸模 (LB 模)^[20]. 这两类振动模的频率依赖于薄片样品层数及层间耦合强度, 可由线性链模型有效描述^[16,19,21,22]. 实验中, 在激发光能量与 C 激子态共振的条件下, 有可能清晰地观测到随层数变化的一系列 $C_{N,N-j}$ 与 $LB_{N,N-j}$ 模式 (图 1(c)), 其中 N 为薄片样品层数, $N-j$ 为对应的声子支, $C_{N,1}$ 代表频率最高的声子支, $C_{N,N-1}$ 对

应于频率最低的声子支. 实验表明, 所观察到 C 模声子支的频率随层数单调升高 (如 $C_{2,1} \sim 22.8\text{ cm}^{-1}$ 至 $C_{4,1} \sim 30.0\text{ cm}^{-1}$), 而所观察到 LB 模声子支的频率则随层数增加而降低 (如 $LB_{2,1} \sim 40.4\text{ cm}^{-1}$ 降至 $LB_{4,1} \sim 21.1\text{ cm}^{-1}$). 这与文献^[19] 中基于线性链模型的理论计算结果和实验结果高度一致, 从而验证了 MoS_2 薄片样品层数的准确性.

为了尽可能实验观察到 A 模的所有 Davydov 组分, 必须尽量满足激发光能量与 A 激子相近的共振条件^[7]. 因此, 本文采用差分反射谱测定了 1—4 层 MoS_2 (1—4LM) 中 A 激子态的位置 (图 1(b)), 为带边共振拉曼光谱提供激发光能量的准确值.

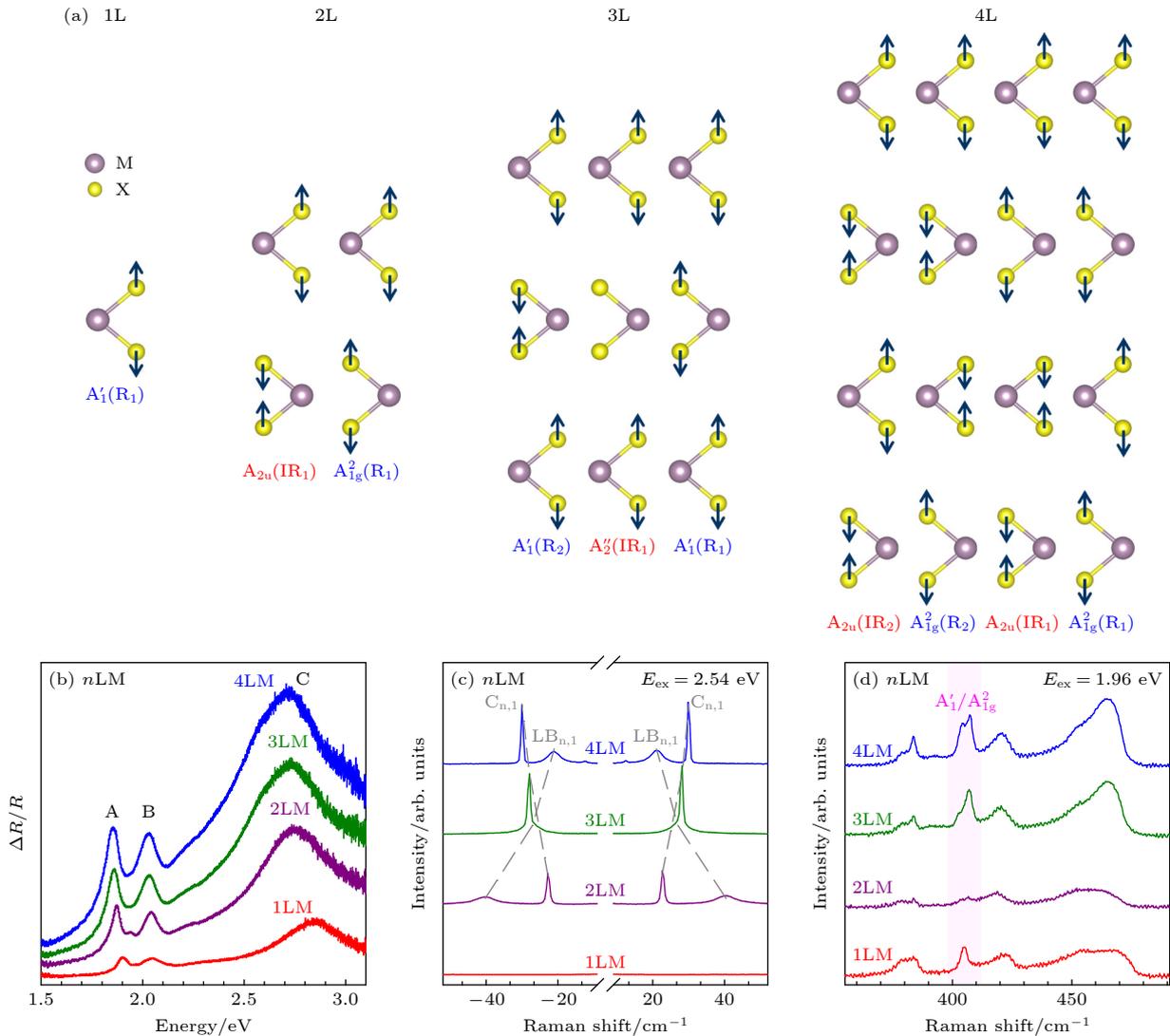


图 1 本征 MoS_2 中 A 模的 Davydov 组分 (a) 1—4L TMDs 中 A 模所有 Davydov 组分原子位移示意图; (b) 本征 1—4LM 的差分反射谱; (c) 本征 1—4LM 的低频模; (d) 本征 1—4LM 中 A 模的 Davydov 组分缺失

Fig. 1. Davydov components of A-mode in intrinsic MoS_2 : (a) Schematic diagram of atomic displacements for all the Davydov components of A-mode in 1—4L TMDs; (b) differential reflectance spectra of intrinsic 1—4LM; (c) low-frequency modes of intrinsic 1—4LM; (d) failure to observe all the Davydov components of A-mode in intrinsic 1—4LM.

然而, 当激发能量 $E_{\text{ex}} = 1.96$ eV 与 A 激子态共振时, 1—4LM 样品的高频拉曼光谱均未显示出 A 模所有 Davydov 组分 (图 1(d) 粉色阴影区域) 的拉曼峰. 这主要归因于 MoS₂ 中显著的 BFE^[14]. 在带边共振条件下, 光生载流子会迅速弛豫到 K 谷处的导带底和价带顶, 使得准费米能级偏离带边, 涉及带边电子态的拉曼散射路径会因为泡利阻塞而被抑制, 从而显著削弱了 Davydov 组分的拉曼强度. BFE 在单层 MoS₂ 中尤为强烈, 主要由于其直接带隙能带结构特性而缺乏有效的谷间散射通道, 光生载流子局域于 K 谷而使得 BFE 更为显著. 相比之下, 少层 MoS₂ 的间接带隙能带结构特性使得光生载流子可通过谷间散射弛豫, 部分激活被阻断的共振拉曼散射路径. 然而, 这仍不足以完全恢复少层 MoS₂ 所有 Davydov 组分的共振拉曼散射路径, BFE 的残余影响仍然是其可观测性的主要限制因素. 值得注意的是, 即便在低温 (77 K) 条件下, 本征少层 MoS₂ 仍然无法实现所有 Davydov 组分的同步观测. 这源于两方面的根本性限制: 1) BFE 的残余影响. 低温虽能减小载流子的热分布, 但材料内部仍缺乏高效的散射与耗散通道, 导致 BFE 对共振拉曼过程的抑制依然显著存在^[14]; 2) 拉曼选择定则的约束. 低温无法改变材料固有点群对称性, 因此那些仅具有红外活性的拉曼禁戒振动模式仍然无法被激活. 如补充材料图 S1 (online) 所示, 在 77 K 低温环境下, 本征少层 MoS₂ 中仅可分辨出部分 Davydov 组分 (例如 2LM 中仅显示一个组分, 而 3—4LM 中仅出现两个组分), 无法观测到与层数相匹配的所有 Davydov 组分. 此外, 带隙附近强的光致发光背景进一步掩盖了 Davydov 组分的微弱拉曼信号. 上述因素的共同作用使得在室温下通过带边共振手段同时观测到本征 MoS₂ 中 A 模所有 Davydov 组分的拉曼光谱极具挑战性.

3.2 MoS₂/石墨烯异质结的层间耦合与拉曼增强机制

本文提出了构建少层 MoS₂/石墨烯异质结 ($n\text{LM}/m\text{LG}$) 来实现室温下同时观测 MoS₂ 中 A 模所有 Davydov 组分的方法. 该方法的核心在于通过引入界面电荷转移机制并结合谷间散射过程来提供高效非辐射弛豫通道, 加速光生载流子的耗散, 有效缓解 BFE 来激活共振拉曼散射途径, 进而增强拉曼光谱强度. 除有效抑制 BFE 外, $n\text{LM}/$

$m\text{LG}$ 异质结的构建还展现出多重优势: 1) MoS₂ 与石墨烯成分之间的高效电荷转移能够显著淬灭光致发光背景, 显现此前被压制的 Davydov 组分拉曼信号; 2) 异质结体系的点群降为 C_3 , Γ 点不可约表示简化为 $\Gamma = A + E$, 此时所有振动模式均具有拉曼活性, 从而激活在本征 MoS₂ 中拉曼禁戒的那些 Davydov 组分.

为验证异质结中各成分的层数及成分间的界面耦合质量, 本文在 C 激子共振激发下对 $n\text{LM}/m\text{LG}$ 样品进行了超低波数拉曼光谱^[20] 的测试 (图 2(a)). 首先通过 C 模频率确定了异质结中 $n\text{LM}$ 成分的层数 n . $n\text{LM}$ 的 C 模频率与本征样品几乎一致, 表明其 C 模局域于 $n\text{LM}$ 成分内部, 未与石墨烯成分产生显著的剪切耦合, 符合界面晶格失配导致剪切力局部抵消的预期^[16], 从而验证了 $n\text{LM}$ 成分层数鉴别的准确性. 相较之下, LB 模对成分间的界面耦合高度敏感. 在异质结中, 观察到了显著的成分间界面耦合的特征: 1) 出现新的 LB 模, 如 2LM/4LG (总层数 $N = n + m = 6$) 中 LB_{6,4} 模, 频率 43.4 cm⁻¹; 2) 原有 LB 模的频率发生变化. 例如 3LM/4LG 中 LB_{7,6} 模位于 21.8 cm⁻¹, 较本征 3LM 中 LB_{3,1} 频移了 5.9 cm⁻¹, 并出现新的 LB_{7,5} 模; 4LM/4LG 中 LB_{8,7} 模位于 16.8 cm⁻¹, 较本征 4LM 中 LB_{4,1} 频移了 4.2 cm⁻¹. 频率的变化量随 $n\text{LM}$ 成分层数增加而减小, 与更厚层的二维材料相邻 LB 模之间频率差更小的规律一致. 新 LB 模的出现证实了异质结具有很高的界面耦合质量. 结合 $m\text{LG}$ 对 LB 模频率的调制规律^[16], 可推断出异质结中 $m\text{LG}$ 成分的层数为 4 层 (4LG). 值得注意的是, 本文统一选用 4LG 构建异质结, 主要基于以下三方面的考量. 1) 界面耦合表征优势: 如补充材料图 S2(a) (online) 所示, 相比于 2LM/1LG 中仅观察到一个呼吸模 LB _{$N,N-1$} , 2LM/4LG 异质结中不仅可观察到呼吸模 LB _{$N,N-1$} , 还可清晰识别出位于 43.4 cm⁻¹ 处的新呼吸模 LB _{$N,N-2$} . 该新呼吸模的出现为异质结两成分之间形成高质量界面耦合提供了更直接且有力的证据. 2) 拉曼增强等效性: 如补充材料图 S2(b) (online) 所示, 带边共振激发 (1.96 eV) 下, 单层至四层石墨烯薄片均能提供等效的非辐射弛豫通道, 显著提升 TMDs 拉曼信号强度. 3) 机械稳定性: 较厚的 4LG 在转移过程中抗褶皱与破损能力显著优于单层石墨烯, 提高了实验测量的可重复性与数据可靠性.

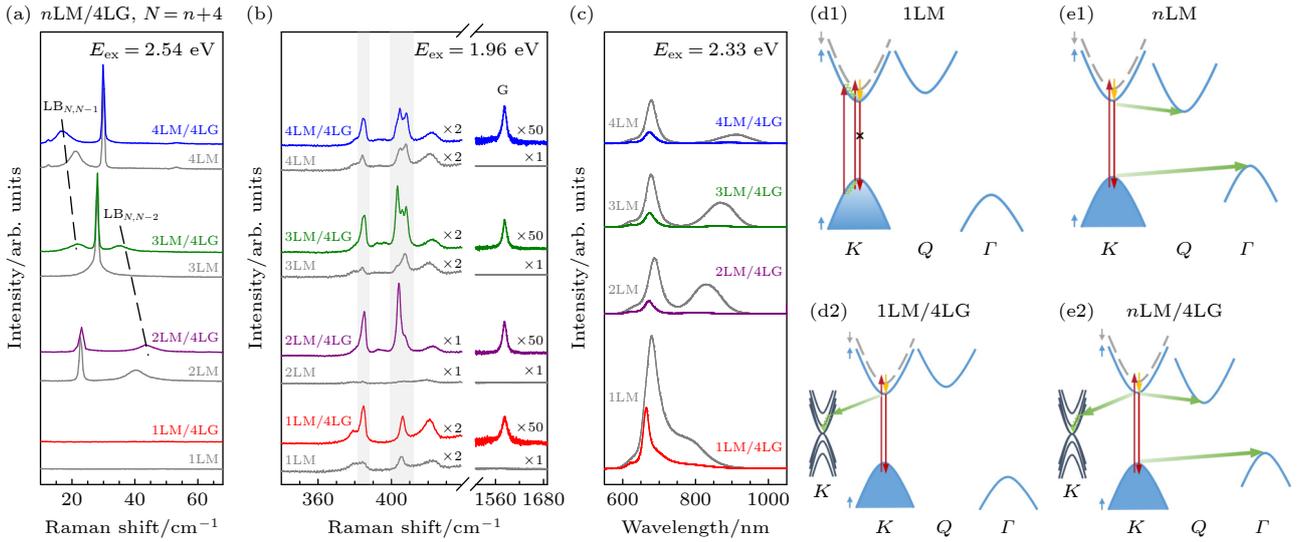


图2 MoS₂/石墨烯异质结的层间耦合与拉曼增强机制 (a) 低频模: $n\text{LM}/4\text{LG}$ vs. 本征 $n\text{LM}$; (b) 高频模: $n\text{LM}/4\text{LG}$ vs. 本征 $n\text{LM}$; (c) PL 谱: $n\text{LM}/4\text{LG}$ vs. 本征 $n\text{LM}$. 一阶拉曼增强机制 (d1), (d2) $1\text{LM}/4\text{LG}$ vs. 本征 1LM ; (e1), (e2) $n\text{LM}/4\text{LG}$ vs. 本征 $n\text{LM}$, $n \geq 2$

Fig. 2. Interlayer coupling and Raman enhancement mechanism in MoS₂/Gr heterostructures: (a) Low-frequency modes: $n\text{LM}/4\text{LG}$ vs. intrinsic $n\text{LM}$; (b) high-frequency modes: $n\text{LM}/4\text{LG}$ vs. intrinsic $n\text{LM}$; (c) PL spectra: $n\text{LM}/4\text{LG}$ vs. intrinsic $n\text{LM}$. Mechanism of first-order Raman enhancement: (d1), (d2) $1\text{LM}/4\text{LG}$ vs. intrinsic 1LM ; (e1), (e2) $n\text{LM}/4\text{LG}$ vs. intrinsic $n\text{LM}$, $n \geq 2$.

在明确了异质结的成分与界面质量之后,如图2(b)所示,我们开展了1—4LM/4LG异质结的带边近共振拉曼光谱研究。相较于本征样品,2LM/4LG和3LM/4LG在室温下展现出显著增强的拉曼信号,尤其是一阶模(图2(b)中的灰色阴影区域),其强度提高3—10倍,为观测所有Davydov组分提供了必要条件。与此拉曼增强现象紧密关联的是异质结区域的PL显著淬灭。如图2(c)所示,MoS₂成分的PL强度降至本征样品的25%至33%。这一现象归因于 $n\text{LM}$ 与4LG成分之间界面发生的高效电荷转移。具体而言,当 $n\text{LM}$ 与4LG接触形成异质结时,由于两者功函数的差异以及界面相互作用,发生能带弯曲并出现内建电场。通常情况下,石墨烯的功函数低于MoS₂,且MoS₂的导带底能量高于石墨烯的费米能级^[23],驱使MoS₂导带中的电子向石墨烯转移,直至系统费米能级对齐。电荷转移过程显著降低了 $n\text{LM}$ 导带中的电子浓度,可供辐射复合的电子-空穴对数量锐减。此外,内建电场和4LG成分的高载流子迁移率有助于电子从 $n\text{LM}$ 中快速转移到4LG,与残留空穴实现空间分离,难以进行辐射复合。这导致在 $n\text{LM}$ 中非辐射复合通道占据主导,PL信号被显著淬灭。

为进一步揭示 $n\text{LM}/4\text{LG}$ 中一阶拉曼模增强的微观机制,本文结合示意图系统分析了1LM与

少层MoS₂(2—4LM)在构建异质结前后拉曼响应行为的差异。除1LM的直接带隙特性外,其反演对称性破缺与自旋轨道耦合的相互作用导致两个最高价带产生显著的自旋轨道分裂,而两个最低导带的分裂较小——后者正是暗激子与亮激子能级分离的根源^[24]。在单粒子图像中,最低能级电子-空穴跃迁的自旋序仍使其保持亮态特性^[24]。然而激子理论揭示,真实的基态激子实为暗态,这源于导带中自旋向上与向下电子的有效质量差异以及排斥性的电子-空穴交换作用^[25]。鉴于1LM中最低能暗激子与亮激子能级分裂(约14 meV)相较于室温热涨落能量(300 K时约26 meV)较小,这些激子态之间的带间非辐射弛豫并不显著。为便于后续分析光生载流子在1LM及2—4LM内部及范德瓦耳斯异质结相邻成分间的不同非辐射复合通道,本文将仍然采用单粒子能带结构来阐释 $n\text{LM}$ 的能带结构(图2(d1))。

1LM中光生载流子的带内弛豫速率远超带间辐射复合速率,导致其通过超快带内弛豫($< 2\text{ ps}$)积累在带边激子态,无法通过辐射复合快速释放^[13]。直接带隙(K 点)的1LM缺乏有效的谷间散射通道(如 $K \rightarrow Q$ 或 $K \rightarrow \Gamma$)来缓解BFE。构建1LM/4LG异质结后,两成分间界面电荷转移可作为高效非辐射弛豫通道(图2(d2)),迅速耗散积累在 K 点的载

流子,有效缓解 BFE,显著恢复拉曼散射强度.对于间接带隙半导体 2—4LM 在共振激发下拉曼信号减弱的根本机制虽仍归因于 BFE,但其载流子弛豫路径与单层明显不同.2—4LM 的导带底位于 Q 点,价带顶则位于 Γ 点.在此情况下,如图 2(e1), K 点产生的光生载流子,可通过谷间散射弛豫到 Q 点(电子)和 Γ 点(空穴).谷间散射效率与层数相关,对于 2LM 其 K - Q 能谷间的能量差小,谷间散射速率慢,载流子仍在 K 点积累,BFE 显著.在无外部干扰的情况下,仅靠谷间散射不足以快速耗散 K 点的载流子,BFE 仍存在.当层数 $n > 2$ 时, K - Q 能谷间的能量差增大,谷间散射效率提高,加速载流子离开 K 点,BFE 减弱,拉曼强度得到逐渐恢复.然而,即使在 $n > 2$ 的样品中,谷间散射的弛豫速率仍不足以完全消除 K 点载流子累积,BFE 仍在一定程度上抑制拉曼散射.此时,异质结中的界面电荷转移机制再次发挥关键作用(图 2(e2)),为载流子提供额外的超快非辐射弛豫通道,更有效地缓解 BFE,使得一阶拉曼模强度显著增强.

3.3 n LM/4LG 中 n LM 所有 Davydov 组分的共振特性

图 3(a)—(d) 显示了 395—415 cm^{-1} 谱段的拉

曼光谱以深入解析 n LM 中 Davydov 组分的特性.通过对 n LM/4LG 中观测到的 n LM 成分 A 模多峰结构采用 Lorentz 函数进行拟合,提取其频率与峰强参数,发现 1LM 的 A 模可以用单个 Lorentz 谱峰来拟合,而 2—4LM 的 A 模必须分别用 2—4 个 Lorentz 谱峰来很好拟合.但是,这些 Lorentz 谱峰的特征在单独的 n LM 中并不能清晰地显现出来,如图 3(b)—(d) 中的灰色谱线所示.为阐明 A 模 Davydov 组分的共振机制,采用 1.7—2.1 eV 范围内 10 条激光系统测量了 n LM/4LG 异质结的共振拉曼轮廓曲线.所有测得的拉曼峰强均以石英 A_3 模(约 465 cm^{-1})为基准进行归一化处理,以消除不同激发光能量下 CCD 效率的差异[4].图 3(e)—(h) 分别展示了 n LM 中 A 模的 n 个 Davydov 组分的峰强随激发光能量的变化关系.结合差分反射光谱所标定的 1—4LM 中 A 激子和 B 激子能级位置(图 1(b),在图 3(e)—(h) 中以淡粉色和淡蓝色阴影区域标示),可得出以下结论.1) 所有 Davydov 组分在 1.9 eV 接近 A 激子能量 E_A 处呈现显著的共振增强.其物理根源在于 A 激子的电子轨道(主要源于 Mo 原子的 d_{z^2} 轨道具有面外对称性)与面外振动主导的 A 模对称性相匹配[26],导致电子-声子相互作用显著增强.2) 最高频组分 A(1) 在

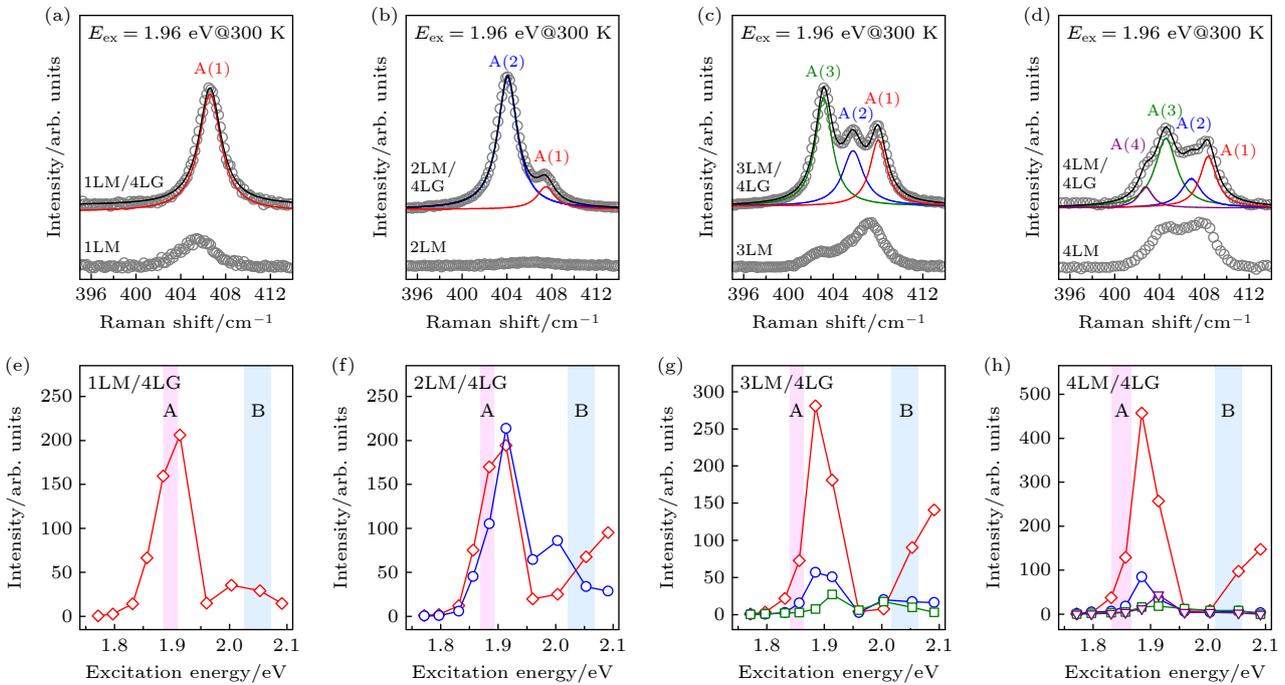


图 3 MoS₂/石墨烯异质结中 A 模的 Davydov 组分 (a)—(d) 1—4LM/4LG 的 Davydov 组分(室温); (e)—(h) 各组分峰强随激发光能量的变化(1—4LM/4LG)

Fig. 3. Davydov components of A-mode in MoS₂/Gr heterostructures: (a)—(d) Davydov components in 1—4LM/4LG (room temperature); (e)—(h) Excitation energy dependence of component peak intensities (1—4LM/4LG).

1—4LM/4LG 中展现出相似的共振轮廓, 强烈暗示 A(1) 组分在不同层数 MoS₂ 中具有相同的物理起源, 即 A(1) 组分所有相邻层间硫原子的振动相位均为反向. 3) n LM 的 n 个组分表现出稍许不同的共振行为, 这表明不同的 Davydov 组分与材料中特定的激子态 (如 A 激子、B 激子等) 之间存在着显著差异的耦合强度, 意味着在实验中选择合适的激发光能量 (E_{ex}) 来观察到特定的 Davydov 组分至关重要, 以避免某个组分过度增强而掩盖其他组分, 从而确保能够完整、清晰地分辨出所有 Davydov 组分. 4) 所有 A 模 Davydov 组分强度达到最大值时所对应的激发光能量 ($E_{\text{ex}}^{\text{max}}$) 均略高于相应 n LM 的 A 激子能量 (E_A). 这一特征表明, 这些拉曼模式的散射截面最大化主要满足出射共振条件, 即中间态到末态的跃迁共振.

3.4 异质结策略的跨材料普适性: MoSe₂ 与 WS₂ 体系中 Davydov 组分的观测

基于在 n LM/ m LG 中成功地实现室温下所有 Davydov 组分的观测, 本文进一步探讨了该策略在其他典型二维 TMDs, 如少层 MoSe₂ 与少层 WS₂ 中的普适性. 需指出, 尽管 WSe₂ 也是典型

TMDs 材料, 但其一阶 E 模与 A 模的频率均位于 $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ 附近, 两者的拉曼信号高度重叠. 尤其在少层样品中, 各 Davydov 组分难以被可靠地分辨与指认 [8], 因此本文中未纳入该研究体系. 为此, 制作了 1—4L MoSe₂/4LG 和 1—4L WS₂/4LG 异质结样品. 依据文献 [27] 中的结果标定少层 MoSe₂ 和少层 WS₂ 的 A 激子分别位于 $\sim 1.55 \text{ eV}$ 和 $\sim 2.00 \text{ eV}$ 处. 在与各自 A 激子共振的激发条件下, 实验结果如图 4 所示, 室温下 1—4L MoSe₂/4LG 和 1—4L WS₂/4LG 异质结样品中均可清晰观测到 A 模的所有 Davydov 组分. 这与 MoS₂ 体系中的成功观测高度一致, 验证了该异质结策略的广泛适用性. 与 MoS₂ 体系类似, 异质结的构建导致体系点群对称性降低, 成功激活了在本征样品中因具有红外活性而拉曼禁戒的 Davydov 组分. 在 MoSe₂ 中, A 激子的暗态能量高于亮态, 光生载流子停留于 K 点能带边缘, 难以快速弛豫. 石墨烯成分作为高效的电荷转移通道, 加速了 MoSe₂ 中 K 点所积累光生载流子的耗散. 这有效缓解了 BFE, 解除了其对共振拉曼散射路径的泡利阻塞. WS₂ 体系的能带结构中, WS₂ 中 A 激子的暗态能量低于亮态, 光生电子可通过自旋翻转弛豫 (spin-

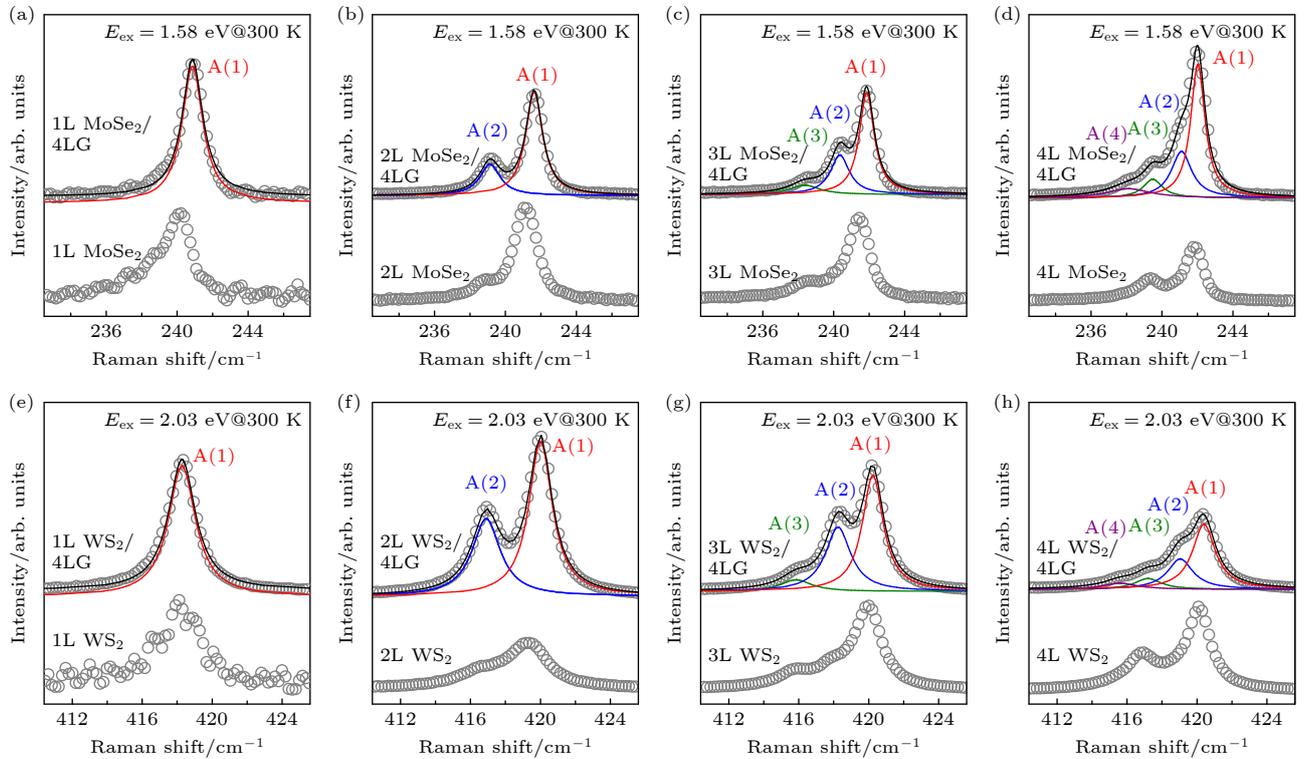


图 4 异质结策略的跨材料普适性 (a)—(d) MoSe₂ 体系与 (e)—(h) WS₂ 体系中的 Davydov 组分观测

Fig. 4. Universality of heterostructure strategies. Observation of Davydov components in (a)—(d) MoSe₂ system and (e)—(h) WS₂ system.

flip relaxation) 过程快速转移到暗态^[14]. 该快速弛豫通道有效避免了亮态载流子的过度积累, 本征地抑制了 BFE. 此时引入石墨烯层成分后所产生的界面电荷转移进一步加速了光生载流子的耗散, 消除了残余 BFE, 并淬灭了荧光背景. 因此可在室温下观测到 1—4L MoSe₂/4LG 和 1—4L WS₂/4LG 中 A 模的所有 Davydov 组分.

3.5 A(1) 模频率的层数演化与界面耦合机制

前文已系统探讨了在 TMDs/4LG 异质结中可观察到 TMDs 成分的 A 模所有 Davydov 组分. 本节聚焦于这些 Davydov 组分的频率演化特性, 进一步揭示层间相互作用及异质界面耦合对 Davydov 组分的调控机制. 图 3(a)—(d)(MoS₂) 与图 4(MoSe₂, WS₂) 所展示的 1—4L 本征样品及其对应 TMDs/4LG 异质结中 A 模的 Davydov 组分具有一个普适性的关键现象, 就是在 MoS₂, MoSe₂ 和 WS₂ 三种材料中, 异质结中 TMDs 组分中 A 模 Davydov 组分的频率相较本征体系均表现出整体蓝移, 反映出异质界面引入的附加层间相互作用对振动频率的显著调节作用. 为对该频率蓝移效应进行定量分析, 本文选取频率最高的 Davydov 组分 A(1) 模作为代表. 图 5(a)—(c) 分别展示了 MoS₂, MoSe₂, WS₂ 的本征及异质结样品中 A(1) 模频率随层数的变化关系. 可以看出, 在三种 TMDs 材料中, 异质结样品的 A(1) 模频率在各个层数 (1—4L) 均高于其本征对照组, 表明石墨烯成分引入了附加的层间耦合效应. 该蓝移现象可借助双原子线性链模型 (diatomic chain model, DCM)^[19,28]

进行理解. 在 DCM 框架下, 每一个单一的原子层都被看作线性链中的一个等效的刚性小球. 构建 TMDs/4LG 异质结后, 石墨烯层提供了额外的层间耦合, 使体系的等效总力常数增加. 考虑 DCM 中频率与力常数的关系 $\omega_A \propto \sqrt{\alpha}$, 可知耦合增强必然导致 A 模频率上升, 从而解释了实验观察到的整体蓝移现象. 此外, 图 5(a)—(c) 进一步显示: 无论本征还是异质结样品中, A(1) 模频率均随层数增加而单调升高, 且两者趋势一致. 这一规律可通过范德瓦耳斯层间耦合模型加以解释^[5,29]. 少层 TMDs 中, A 模 Davydov 组分源于最近邻层间范德瓦耳斯耦合, 其频率大小取决于相邻层之间硫族原子振动的相位关系: 反相振动数量越多, 频率越高. 如图 1(a) 所示, 频率最高的 A(1) 模对应于 n 层中所有相邻层硫族原子的反相振动. 随着层数 n 的增加, 反相振动的数量增多, 增强了总的层间耦合强度, 从而使 A(1) 模频率进一步升高. 该机制在本征体系与异质结体系中均适用, 解释了观测到的 A(1) 模频率随层数单调上升的趋势.

4 结 论

本文通过构建少层 MoS₂/石墨烯范德瓦耳斯异质结, 实现了对少层 MoS₂ 中层内 A 模所有 Davydov 组分的实验探测. 首先利用超低波数拉曼光谱技术精准确定了异质结各成分的层数并验证了各成分之间良好的界面耦合质量. 在此基础上, 结合带边共振拉曼技术, 实现了在室温下对 MoS₂ 成分 A 模全部 Davydov 组分的同步观测.

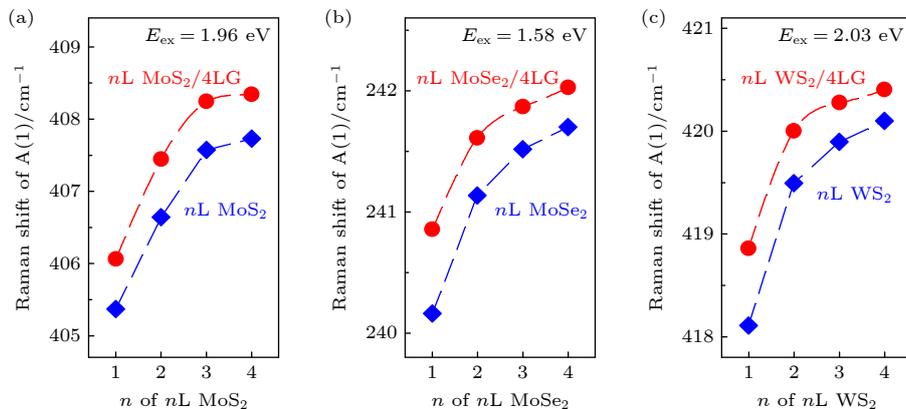


图 5 A(1) 模频率的层数依赖关系 (a)—(c) 本征 nL MoS₂, nL MoSe₂, nL WS₂ 样品中 A(1) 模频率随层数的变化 (蓝色菱形); nL MoS₂/4LG, nL MoSe₂/4LG, nL WS₂/4LG 异质结样品中 A(1) 模频率随层数的变化 (红色圆形)

Fig. 5. Dependence of the Raman peak of A(1) mode on the number of layers (a)—(c) in intrinsic nL MoS₂, nL MoSe₂, nL WS₂ (blue diamond) and in nL MoS₂/4LG, nL MoSe₂/4LG, nL WS₂/4LG heterostructures (red dot).

该方法的成功依赖于界面耦合引发的多重机制协同作用: 1) 对称性破缺激活禁戒模: MoS₂ 成分在与石墨烯薄片组成异质结后, 体系对称性降低, 激活了原本拉曼禁戒的 Davydov 组分; 2) 界面电荷转移引发荧光淬灭: MoS₂ 与石墨烯能带排列差异引发电子自发转移与激子解离, 显著抑制辐射复合过程, 降低荧光背景; 3) 非辐射弛豫协同缓解 BFE: 光激发导致 *K* 点载流子堆积, 界面电荷转移和谷间散射可提供超快非辐射弛豫通道, 加快了载流子耗散使得 BFE 缓解, 激活了禁戒的共振拉曼散射通道, 从而增强了拉曼强度. 此外, 本方法成功拓展至 MoSe₂ 和 WS₂ 体系, 验证了其普适性. A 模 Davydov 组分的整体蓝移进一步揭示了 TMDs 成分层内振动会受异质结界面耦合的微扰. 综上所述, 本文不仅在实验上实现了对 TMDs 中 Davydov 劈裂峰的高质量、全组分观测, 也揭示了对称性破缺、载流子动力学与界面耦合等机制对声子行为的调控作用, 深化了对二维材料范德瓦耳斯异质结中界面物理的理解.

参考文献

- [1] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [2] Wang G, Chernikov A, Glazov M M, Heinz T F, Marie X, Amand T, Urbaszek B 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 021001
- [3] Zhang X, Qiao X F, Shi W, Wu J B, Jiang D S, Tan P H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2757
- [4] Song Q J, Tan Q H, Zhang X, Wu J B, Sheng B W, Wan Y, Wang X Q, Dai L, Tan P H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 115409
- [5] Leng Y C, Lin M L, Zhou Y, Wu J B, Meng D, Cong X, Li H, Tan P H 2021 *Nanoscale* **13** 9732
- [6] Kim K, Lee J U, Nam D, Cheong H 2016 *ACS Nano* **10** 8113
- [7] Tan Q H, Sun Y J, Liu X L, Zhao Y, Xiong Q, Tan P H, Zhang J 2017 *2D Mater.* **4** 031007
- [8] Kim S, Kim K, Lee J, Cheong H 2017 *2D Mater.* **4** 045002
- [9] Tan P H 2019 *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials* (Singapore: Springer) pp203–227
- [10] Zhang Q Y, Cui X W, Dong W L, Jarapanyacheep R, Liu L Q 2025 *Chin. J. Light Scatt.* **37** 188 (in Chinese) [张琼予, 崔旭伟, 董文龙, JARAPANYACHEEP Rapisa, 刘璐琪 2025 光散射学报 **37** 188]
- [11] Jiang J, Li C H, Yao S H, Shen S, Ran N, Zhang J 2024 *Chin. J. Light Scatt.* **36** 305 (in Chinese) [蒋杰, 李聪慧, 姚森浩, 申坤, 冉娜, 张洁 2024 光散射学报 **36** 305]
- [12] Liu Y, Hu X, Wang T, Liu D 2019 *ACS Nano* **13** 14416
- [13] Shi H, Yan R, Bertolazzi S, Brivio J, Gao B, Kis A, Jena D, Xing H G, Huang L 2013 *ACS Nano* **7** 1072
- [14] Mei R, Zhong Y G, Xie J L, Wu J B, Du W N, Zhang X H, Liu X F, Lin M L, Tan P H 2025 *Laser Photonics Rev.* e00821
- [15] Jiang Y, Chen S, Zheng W, Zheng B, Pan A 2021 *Light Sci. Appl.* **10** 72
- [16] Li H, Wu J B, Ran F, Lin M L, Liu X L, Zhao Y, Lu X, Xiong Q, Zhang J, Huang W, Zhang H, Tan P H 2017 *ACS Nano* **11** 11714
- [17] Huang Y, Sutter E, Shi N N, Zheng J, Yang T, Englund D, Gao H J, Sutter P 2015 *ACS Nano* **9** 10612
- [18] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, Van Der Zant H S, Steele G A 2014 *2D Mater.* **1** 011002
- [19] Zhang X, Han W P, Wu J B, Milana S, Lu Y, Li Q Q, Ferrari A C, Tan P H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 115413
- [20] 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, Savini G, Lombardo A, Ferrari A C 2012 *Nat. Mater.* **11** 294
- [21] Wu J B, Zhang X, Ijäs M, Han W P, Qiao X F, Li X L, Jiang D S, Ferrari A C, Tan P H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5309
- [22] Liang L, Zhang J, Sumpter B G, Tan Q H, Tan P H, Meunier V 2017 *ACS Nano* **11** 11777
- [23] Pierucci D, Henck H, Avila J, Balan A, Naylor C H, Patriarche G, Dappe Y J, Silly M G, Sirotti F, Johnson A T C, Asensio M C, Ouerghi A 2016 *Nano Lett.* **16** 4054
- [24] Bieniek M, Szulakowska L, Hawrylak P 2020 *Phys. Rev. B* **101** 125423
- [25] Robert C, Han B, Kapuscinski P, Delhomme A, Faugeras C, Amand T, Molas M R, Bartos M, Watanabe K, Taniguchi T, Urbaszek B, Potemski M, Marie X 2020 *Nat. Commun.* **11** 4037
- [26] Carvalho B R, Malard L M, Alves J M, Fantini C, Pimenta M A 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 136403
- [27] Niu Y, Gonzalez-Abad S, Frisenda R, Marauhn P, Drüppel M, Gant P, Schmidt R, Taghavi N S, Barcons D, Molina-Mendoza A J, De Vasconcellos S M, Bratschitsch R, Perez De Lara D, Rohlfing M, Castellanos-Gomez A 2018 *Nanomaterials* **8** 725
- [28] Zhou K G, Withers F, Cao Y, Hu S, Yu G, Casiraghi C 2014 *ACS Nano* **8** 9914
- [29] Tan Q H, Zhang X, Luo X D, Zhang J, Tan P H 2017 *J. Semicond.* **38** 031006

COVER ARTICLE

Room-temperature Raman detection of all Davydov components of A'_1 mode in transition metal dichalcogenides*

LI Linhan¹⁾²⁾ MEI Rui¹⁾²⁾ LIU Xuelu¹⁾²⁾

LIN Miaoling¹⁾²⁾ TAN Pingheng^{1)2)†}

1) (*State Key Laboratory of Semiconductor Physics and Chip Technologies, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 20 July 2025; revised manuscript received 21 August 2025)

Abstract

A comprehensive van der Waals heterostructure strategy has been implemented to be able to observe all Davydov components of the A-mode in few-layer transition-metal dichalcogenides (TMDs) at room temperature. In few-layer 2H-TMDs such as MoS₂, MoSe₂, and WS₂, the A-mode phonon splits into N Davydov components that directly reflect the interlayer coupling strength and layer number. Under the resonance conditions near the band edge, however, strong photoluminescence (PL) and band filling effects severely obscure these Raman signals, particularly for infrared-active modes, rendering the observation of all the Davydov components at ambient temperature infeasible. In this work, few-layer (1–4 layers) TMD flakes are mechanically exfoliated and dry-transferred onto four-layer graphene, followed by high-vacuum annealing to improve the interfacial coupling quality. Ultralow-frequency Raman spectra of interlayer shear and breathing modes provide an unambiguous fingerprint for determining the layer numbers of both TMDs and graphene constituents, while differential reflectance spectra precisely determine the resonance energies of excitons.

Under resonance excitation with the A-exciton, the heterostructures exhibit a marked enhancement of A-mode Raman intensity accompanied by strong PL quenching. Raman peaks associated with all the Davydov components are simultaneously resolved for MoS₂, MoSe₂, and WS₂ at room temperature. The activation of all the Davydov components arises from three synergistic mechanisms: 1) symmetry breaking at the TMDs/graphene interface, which renders the forbidden components Raman-allowed; 2) interfacial charge transfer, which suppresses the PL background by depleting photoexcited carriers entering into graphene; and 3) efficient nonradiative relaxation pathways provided by graphene, which mitigates the band filling effect and restore resonant Raman scattering. Furthermore, the highest-frequency Davydov component A(1) exhibits an overall blue shift in the heterostructure relative to the intrinsic TMDs, with the magnitude of the shift decreasing as the layer number increases. This behavior can be explained by a diatomic linear-chain model in which interfacial van der Waals coupling enhances the force constants of intralayer vibrations.

This work thus establishes a general platform for Raman analysis of all the Davydov components of the A mode in two-dimensional (2D) TMDs at room temperature and elucidates how interface coupling, layer number, and symmetry breaking jointly govern phonon behavior. The approach offers valuable insights into phonon engineering and interface design in 2D heterostructures and may readily be extended to relevant systems such as WSe₂ and ReS₂.

Keywords: Davydov components, heterostructures, transition metal dichalcogenides, interlayer coupling, Raman spectroscopy

PACS: 63.22.Np, 79.60.Jv, 78.30.-j

DOI: [10.7498/aps.74.20250960](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250960)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250960](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250960)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFF0609800) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12127807, 12322401, 12393832).

† Corresponding author. E-mail: phtan@semi.ac.cn

过渡金属硫族化合物 A_1' 模所有 Davydov 组分的室温拉曼检测^{*}

李临寒¹⁾²⁾ 梅瑞¹⁾²⁾ 刘雪璐¹⁾²⁾ 林妙玲¹⁾²⁾ 谭平恒^{1)2)†}

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体芯片物理与技术全国重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

S1 低温 (77 K) 下本征 1—4 层 MoS_2 的共振拉曼光谱

在 77 K 低温条件下, 尽管热展宽效应受到抑制, 光谱分辨率有所提高, 但对少层 MoS_2 中所有 Davydov 组分实现同步观测仍存在根本性限制。实验结果表明, 即使在 77 K 下, 本征少层 MoS_2 样品中也仅能分辨出部分 Davydov 组分: 2LM 仅显示 1 个组分, 3—4LM 中也仅可识别 2 个组分 (图 S1), 未实现与层数相匹配的全组分观测。这一现象主要源于两方面原因: 其一, 低温并不能彻底抑制能带填充效应 (BFE)^[1], 材料内部仍缺乏高效的载流子散射与耗散通道, 导致 BFE 对共振拉曼过程的抑制作用依然显著; 其二, 低温无法改变材料固有的点群对称性, 因此那些仅具有红外活性的拉曼禁戒模式仍然无法被激活。以上结果表明, 仅依靠低温技术难以实现 Davydov 组分的完整同步解析, 进一步凸显了本研究采用石墨烯异质结策略, 通过引入界面耦合以提供非辐射弛豫通道并打破对称性限制, 在实现室温下全组分探测方面的必要性。

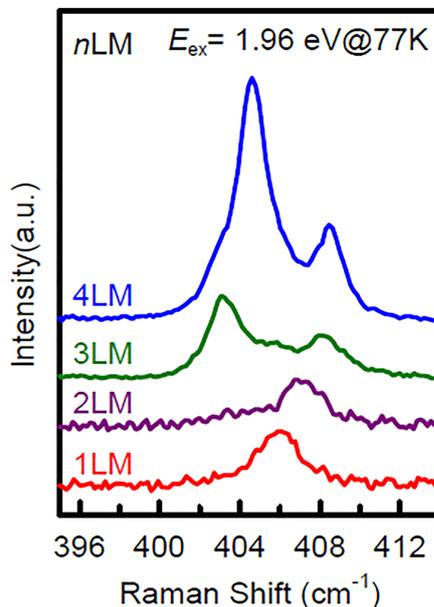


图 S1 低温 (77K) 下本征 1—4L MoS_2 的共振拉曼光谱

Fig. S1. Resonance Raman spectra of intrinsic 1–4L MoS_2 at low temperature (77 K).

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFF0609800) 和国家自然科学基金 (批准号: 12127807, 12322401, 12393832) 资助的课题.

† Corresponding author. E-mail: phtan@semi.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: 第一作者. E-mail: lilinhhan@semi.ac.cn

S2 双层 MoS₂/石墨烯异质结中的界面耦合与拉曼增强效应

我们测量了本征双层 MoS₂ (2LM) 及 2LM 与不同层数石墨烯 (1—4LG) 构成的异质结在 2.54 eV 激光激发下的低波数拉曼光谱. 如图 S2 (a) 所示, 与本征 2LM 中的呼吸模 ($LB_{2,1} \sim 40.7 \text{ cm}^{-1}$) 相比, 2LM/1LG 异质结中可观测到峰位略低于其的呼吸模 $LB_{N,N-1}$. 随石墨烯薄片层数的增加, 该呼吸模 $LB_{N,N-1}$ 峰位的变化更加显著. 尤为重要的是, 在 2LM/4LG 异质结光谱中除呼吸模 $LB_{N,N-1}$ 模之外, 还在位于 $\sim 43.4 \text{ cm}^{-1}$ 处清晰观察到一个新的呼吸振动模式 $LB_{N,N-2}$, 该新呼吸模的出现是界面强耦合的直接证据 [2]. 图 S2 (b) 为 1.96 eV 激光激发下, 2LM/1—4LG 异质结中一阶 A 模 ($\sim 405 \text{ cm}^{-1}$) 的共振拉曼光谱. 结果表明, 尽管低频拉曼响应存在差异, 但单层至四层石墨烯薄片在通过电荷转移提供非辐射弛豫通道从而增强 A 模拉曼信号方面效果相当.

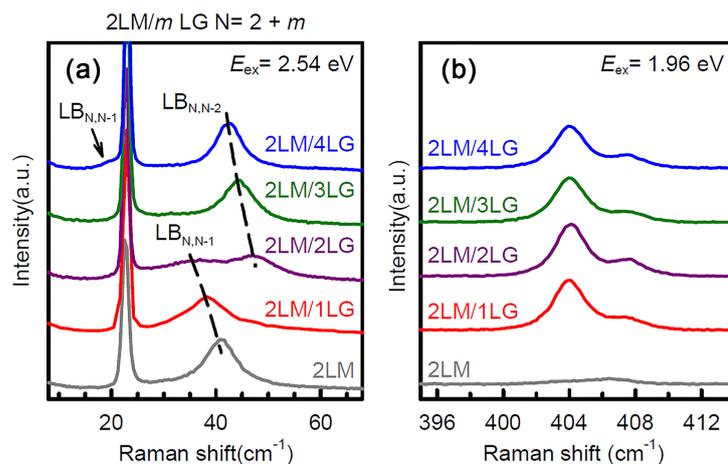


图 S2 双层 MoS₂/石墨烯异质结的层间耦合与拉曼增强 (a) 本征 2LM 及 2LM/1—4LG 的低波数拉曼光谱; (b) 2LM/1—4LG 异质结中 A 模共振拉曼光谱

Fig. S2. Interlayer coupling and Raman enhancement in 2L MoS₂/Gr heterostructures (a) Low-frequency Raman spectra of intrinsic 2LM and 2LM/1—4LG; (b) Resonance Raman spectra of the A-mode in 2LM/1—4LG.

参考文献

- [1] Mei R, Zhong Y G, Xie J L, Wu J B, Du W N, Zhang X H, Liu X F, Lin M L, Tan P H 2025 *Laser Photonics Rev.* e00821
- [2] Li H, Wu J B, Ran F, Lin M L, Liu X L, Zhao Y, Lu X, Xiong Q, Zhang J, Huang W, Zhang H, Tan P H 2017 *ACS Nano* 11 11714