第21卷 第2期
2007年6月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 21, No. 2
June, 2007

文章编号：1000-5773(2007)02-0215-05

胶体二硫化钼的高压拉曼散射研究*

赵亚军[1]，张增明[2]，丁泽军[1]，张 权[2]

(1. 合肥微尺度物质科学国家实验室、中国科技大学物理系，安徽合肥 230026；
2. 合肥微尺度物质科学国家实验室、中国科技大学天文与应用物理系，安徽合肥 230026)

摘要：测量了平均直径为4 μm的胶体二硫化钼粉剂的高压拉曼光谱。实验结果表明，高压下胶体二硫化钼拉曼峰位随压力增大向高波数方向移动，而峰强随压力增大而减小且峰宽展宽。通过对拉曼峰位移随压力变化的曲线分析，得到了胶体二硫化钼的两个振动模式 E_{2g}^1 和 A_{1g} 的模式格林爱森常数值。

关键词：胶体二硫化钼；高压拉曼散射；格林爱森常数

中图分类号：O521.21 **文献标识码**：A

1 引 言

金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell，DAC)高压装置已被广泛地应用于高压科学研究领域，当样品室尺寸在100～250 μm时，压强很容易达到几十甚至上百吉帕[1]。而高压光谱技术(高压拉曼光谱、高压荧光光谱、高压X射线衍射谱、高压吸收光谱)的完善，使压强与温度一样成为材料物性研究中的决定性变量，特别高压拉曼光谱为研究材料在压力下的结构相变和电子结构变化提供了一种强有力的手段[2]。

分子固体中存在着相对较弱的分子间作用力，而压力的基本作用是减小分子间或原子间的距离，进而影响被测材料的物理和化学性质。过渡金属层状二元化合物 MX_2(M代表金属元素、X代表非金属元素)因具有良好的光、电、润滑、催化等性质，一直备受人们的关注，二硫化钼是其中典型代表之一。MoS_2 属六方晶系，是一种抗磁性且具有半导体性质的化合物[3]，室温下，其直接带隙为1.2 eV，间接带隙为1.95 eV[4-5]。MoS_2 的Mo—S棱面较多，比表面较大，层内具有很强的共价键，层间则是通过较弱的范德华力作用连接，层间的作用力仅是层内作用力的2%，这种结构特点决定了其具有非常强的各向异性，如沿层方向的电导率比沿层间方向的电导率大两个数量级[3]。MoS_2 还具有较低的摩擦因数、很强的粘附力，能较好地附着在金属的表面，发挥润滑的作用，特别是在高温高真空等条件下，仍然具有较低的摩擦因数，因而适合做固体润滑剂[6]。

2H-MoS_2(2H：2-Layer Hexagonal 代表双层六方晶系 MoS_2)的空间群是 D_{6h}^4，一个原胞内有两个分子[7]。常压下2H-MoS_2 的一阶拉曼活性振动模式有4个，即 E_{2g}^2(32 cm^{-1})、E_{1g}(286 cm^{-1})、E_{2g}^1(383 cm^{-1})和 A_{1g}(408 cm^{-1})[7]，其中 E_{2g}^2 是属于层间振动模式[8-9]。Weiting等测量了常压下2H-MoS_2 的拉曼和红外光谱[7]，发现了2H-MoS_2 的287 cm^{-1}、383 cm^{-1} 和409 cm^{-1} 三个拉曼峰，并且用Kramers-Kronig关系对实验红外光谱数据进行了分析。Sandoval等对 MoS_2 单分子层的拉曼光谱和晶格动力学做了深入的研究[9]，他们发现 MoS_2 分子单层中的Mo原子倾向于形成八配位结构，而与自然状态下块体 MoS_2 的三棱柱结构不同。Chen等测量了 MoS_2 的二阶拉曼谱，并且讨论了二维声子态密度对拉曼光谱的影响[10]。Frey和Tenne测量了直径为20～200 nm的 MoS_2 的拉曼和共振拉曼光

* **收稿日期**：2006-06-14；**修回日期**：2006-10-17
基金项目：国家自然科学基金(10025420)
作者简介：赵亚军(1980—)，男，硕士研究生，主要从事高压物理研究.

谱，发现拉曼峰的半高宽随着样品尺寸减小而显著地增大[11]。尽管在常压下已经对 MoS_2 作了深入的研究，但是高压下拉曼光谱性质的研究报道较少。由于 2H-MoS_2 是与石墨类似的层状化合物，可以作为特殊用途的润滑剂使用，所以研究其高压下的性质可以进一步深入理解 2H-MoS_2 作为固体润滑剂的特性。

本工作测量了胶体 MoS_2 粉剂的高压拉曼散射光谱。在压力的作用下，MoS_2 的原子间距由于压缩效应而减小，导致共价键增强，使原子间的振动加强，因而拉曼峰随压力的增大向高波数方向移动。随着压力增大的同时，峰强减小、半高宽展宽。通过对实验数据的分析，结合实验测量得到的 MoS_2 的体弹性模量值，最后计算得到了 MoS_2 的不同振动模式的格林爱森常数值。

2 实 验

胶体 MoS_2 粉剂(上海胶体化工厂)的平均颗粒大小约 4 μm(#0，3 500 目)，采用 DAC 装置产生高压，两个Ⅱa 型低荧光金刚石作压砧，砧面尺寸为 0.3 mm，以厚度 0.2 mm 的 T301 不锈钢片作密封垫，并在垫片中央用电火花打孔仪打一直径为 0.2 mm 的小孔作样品室，样品和红宝石颗粒放在小孔中(未加传压介质)[12]。拉曼光谱和红宝石荧光谱采用法国 JY 公司的 LABRM-HR 共聚焦激光拉曼光谱仪测定(实验中使用氩离子激光器激发，激发波长为 514.5 nm，功率为 10 mW)。根据红宝石荧光 R1 线的红移与压力的关系[1]，计算得到样品腔内的压强。

3 结果与讨论

图 1 是高压下胶体 MoS_2 粉剂的拉曼光谱。由图可见，常压下 385.3 cm^{-1} 和 407.5 cm^{-1} 处的两个拉曼峰分别对应于 E^1_{2g} 和 A_{1g} 两个振动模式[3,7-8]，其中 E^1_{2g} 模式是 Mo—S 键沿层方向的相对振动模式，而 A_{1g} 模式是 Mo—S 键沿垂直于层间方向的相对振动。这两个振动模式的拉曼峰随着压力增大向高波数方向移动，而峰强却随着压力的增大而逐渐减小，在 13.6 GPa 压力处，它们几乎淹没在背景中。

图 2 是胶体 MoS_2 的拉曼振动模式 E^1_{2g} 和 A_{1g} 的峰位在压力作用下的位移曲线。从图中可以明显地看出，这两个模式的振动频率随压力的增大而向高波数方向移动的变化速率不同，模式 A_{1g} 受压力的影响约比模式 E^1_{2g} 受压力的影响大 3 倍。因为 E^1_{2g} 模式对应 Mo—S 键沿层内方向的振动，这种通过共价键结合的振动模式 E^1_{2g} 受压力的影响比较小。MoS_2 这种层状化合物的层与层之间主要是通过比较弱的范德华力结合，层间距易受压力等条件的影响，所以在压力作用下模式 A_{1g} 的能量变化比模式 E^1_{2g} 能量的变化要大。

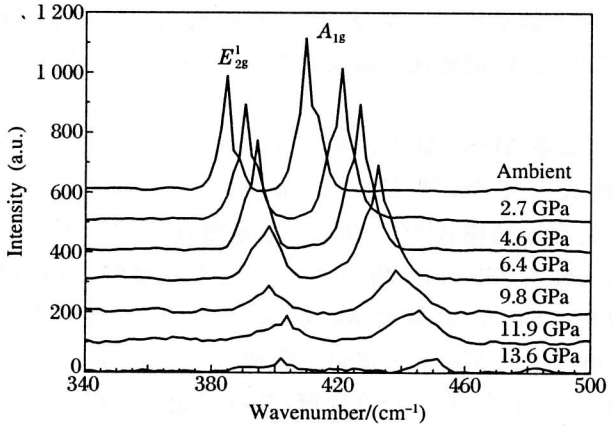


图 1 MoS_2 的拉曼谱随压力的变化

Fig. 1 Raman spectrum of MoS_2 under high pressures

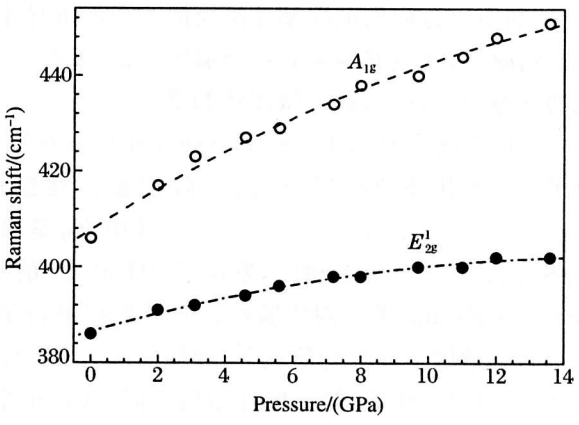


图 2 MoS_2 的拉曼位移随压力的变化

(数据点是实验测量值，曲线是最小二乘法拟合)

Fig. 2 Raman shift of MoS_2 with pressure

(Symbols are experimental data and curves are least-square fitting)

采用最小二乘法对两个振动模式的拉曼位移在压力下的变化分别进行数据拟合,从而得到两个拉曼模式振动频率随压力的变化关系如下

$$E^1_{2g} \qquad \omega = 384.6 + 2.02p - 0.065p^2 \tag{1}$$

$$A_{1g} \qquad \omega = 407.5 + 4.67p - 0.003p^2 \tag{2}$$

式中:ω 是拉曼位移,单位是波数(cm^{-1}),p 是压强,单位是 GPa。零压模式格林爱森常数 γ_0 的定义如下[13]

$$\gamma_0 = -\left[\frac{d(\ln\omega)}{d(\ln V)}\right]_{p=0} = \frac{B_0}{\omega_0}\left(\frac{d\omega}{dp}\right)_{p=0} \tag{3}$$

它表示晶格振动模式对体积的依赖关系[14],其大小可作为晶格非简谐效应大小的尺度[15]。利用 Aksoy 等人最新测定的 MoS_2 的体弹性模量 $B_0 = (42.0 \pm 0.5)$ GPa 的值[16],计算得到 E^1_{2g} 和 A_{1g} 这两个拉曼振动模式的模式格林爱森常数值分别为 0.28 和 0.61。在压力的作用下,模式 A_{1g} 的格林爱森常数大于模式 E^1_{2g} 的,说明模式 A_{1g} 比模式 E^1_{2g} 的非简谐效应大[15,17]。

我们测量的 MoS_2 的拉曼位移随压力的变化在 5 GPa 内与 Bagnall 等人测量的变化趋势基本相同。Bagnall 等人的测量结果表明,模式 E^1_{2g} 和 A_{1g} 的振动频率和压力近似成线性关系,其压力系数分别为 1.8 cm^{-1}/GPa 和 3.7 cm^{-1}/GPa[18]。在 5 GPa 以内线性拟合我们的测量结果,可以得到模式 E^1_{2g} 和 A_{1g} 的压力系数分别为 1.75 cm^{-1}/GPa 和 4.08 cm^{-1}/GPa。本工作将测量的压力范围延伸到 13.6 GPa,并且给出了峰强和半高宽随压力的变化。由图 2 可以看出,两个模式的振动频率在较高压力下是随压力而呈现明显的非线性变化的。

图 3 给出了 MoS_2 拉曼峰强随压力的变化关系,可见模式 E^1_{2g} 和 A_{1g} 的相对强度随压力增加而逐渐减小。这有两种可能原因,一方面是由于胶体 MoS_2 的体积压缩效应造成的[11];另一方面可能是胶体 MoS_2 粉剂开始非晶化,而非晶化的过程又伴随着晶格的畸变,从而导致拉曼峰的强度逐渐降低[19]。

图 4 是 MoS_2 拉曼峰的半高宽(FWHM)随压力的变化关系。由图可以发现,E^1_{2g} 和 A_{1g} 这两个拉曼模式的半高宽随压力的变化大致可分为两个不同的压力区间:对于振动模式 A_{1g},从常压至 4.6 GPa 压力范围内的半高宽随压力的变化比 4.6～11.9 GPa 压力范围内的变化慢;对于振动模式 E^1_{2g},从常压至 9.8 GPa 压力范围内的半高宽随压力的变化比 9.8～11.9 GPa 压力范围内的变化慢。在常压到 11.9 GPa的压力区间内,MoS_2 的两个拉曼峰的半高宽随压力的变化趋势与石墨的拉曼峰 E^2_{2g} 的半高宽随压力的变化趋势相似,即在压力较低时拉曼峰的半高宽随压力的增大而展宽得比较慢,在达到一定压力后半高宽随压力的增大而快速地变宽[20]。拉曼峰半高宽的增加可能是压力作用下胶体 MoS_2 晶格

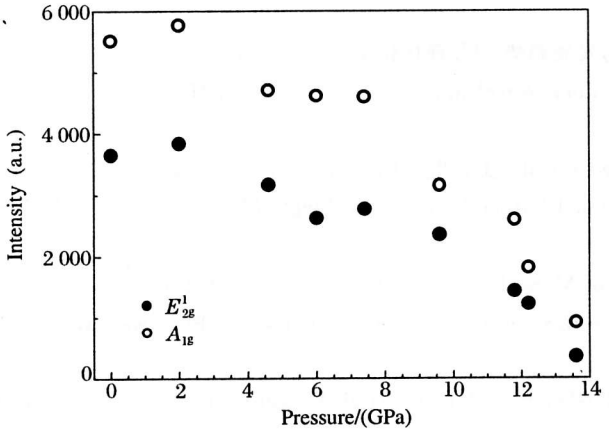


图 3　MoS_2 的 Raman 峰强随压力的变化

Fig. 3　The variation of the intensity of Raman bands of MoS_2 with pressure

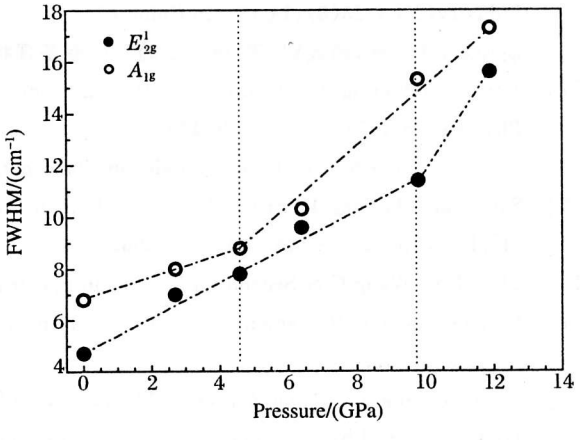


图 4　拉曼峰的半高宽(FWHM)随压力的变化(点划线是示意表示)

Fig. 4　The variation of the full width at half maximum (FWHM) of Raman bands of MoS_2 with pressure (Dash lines are guided for eyes)

的非谐振动增大造成的[11,13]，另外还可能是胶体 MoS_2 随着压力的增大而非晶化导致的半高宽的增加[19]。由于 E^1_{2g} 和 A_{1g} 这两个拉曼模式的半高宽在高压下的变化快慢是不同的。对于 E^1_{2g} 振动模式来说，10 GPa 以下的压力使得非晶化速度线性进行，而当大于 10 GPa 时，非晶化加速进行。对于这类层状化合物，可以用其拉曼峰宽随压力的变化关系研究其非晶化的过程。

4 结 论

本工作测量了胶体 MoS_2 粉剂的高压拉曼散射光谱。通过对实验数据的分析，得到了拉曼位移随压力变化的二次曲线，结合实验测量得到的 MoS_2 的体弹性模量值，最后计算得到了 MoS_2 的不同振动模式的模式格林爱森常数值。在压力的作用下，MoS_2 的原子间距由于压缩效应而减小，导致共价键增强，使原子间的振动加强，因而拉曼峰随压力的增大向高波数方向移动。由于 MoS_2 这种层状化合物的层与层之间主要是通过比较弱的范德华力结合，层间距易受压力等条件的影响，所以在压力作用下模式 A_{1g} 的能量变化大约是模式 E^1_{2g} 能量变化的 3 倍。通过实验数据计算得到的模式格林爱森常数值可知模式 A_{1g} 比模式 E^1_{2g} 的非简谐效应大。在压力的作用下胶体 MoS_2 的拉曼峰的强度逐渐降低可能是胶体 MoS_2 的体积压缩效应和非晶化造成的。拉曼峰半高宽随压力的增加而增加，可能是在压力作用下胶体 MoS_2 晶格非晶化和非谐振动增大造成的，因此，对于这类层状化合物，可以尝试用其拉曼峰宽随压力的变化关系研究其非晶化的过程。

References:

[1] Evemets M. High Pressure Experimental Methods [M]. England: Oxford University Press, 1996: 172-173.

[2] Edwards C M, Butler I S. Pressure-Tuning Spectroscopy of Inorganic Compounds: A Summary of the Past 15 Years [J]. Coordination Chem Rev, 2000, 199(1): 1-153.

[3] Wilson J A, Yoff A D. The Transition Metal Dichalcogenides: Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties [J]. Adv Phys, 1960, 18(73): 193-335.

[4] Lani G L, Elani S. Optical-Absorption Spectra of Inorganic Fullerenelike MS_2 (M=Mo, W) [J]. Phys Rev B, 1998, 57(11): 6666-6671.

[5] Title R S, Shafer M W. Electron-Paramagnetic-Resonance Studies on Arsenic Acceptors in Natural (2H) and Synthetic (3R) MoS_2 Crystals [J]. Phys Rev B, 1973, 8(2): 615-620.

[6] Hu K H, Wo H Z, Han X Z, et al. Survey of Preparing Nanoscaled Molybdenum Disulfide [J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(8): 14-18. (in Chinese)
胡坤宏，沃恒洲，韩效钊，等. 纳米二硫化钼制备现状与发展趋势 [J]. 现代化工，2003，23(8)：14-18.

[7] Verble L, Wieting T J. Infrared and Raman Studies of Long-Wavelength Optical Phonons in Hexagonal MoS_2 [J]. Phys Rev B, 1971, 3(12): 4286-4291.

[8] Zallen R, Slade M. Rigid-Layer Modes in Chalcogenide Crystals [J]. Phys Rev B, 1974, 9(4): 1627-1637.

[9] Sandoval S J, Yang D, Frindt R F, et al. Raman Study and Lattice Dynamics of Single Molecular Layers of MoS_2 [J]. Phys Rev B, 1991, 44(8): 3955-3962.

[10] Chen J M, Wang C S. Second Order Raman Spectrum of MoS_2 [J]. Solid State Commun, 1974, 14(9): 857-860.

[11] Frey G L, Tenne R. Raman and Resonance Raman Investigation of MoS_2 Nanoparticles [J]. Phys Rev B, 1999, 60(4): 2883-2892.

[12] Zhao Z, Wang Z P, Ding Z J, et al. Fluorescence of Rhodamine 101 under High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(1): 6-10. (in Chinese)
赵 智，王中平，丁泽军，等. Rhodamine 101 的高压荧光特性 [J]. 高压物理学报，2006，20(1)：6-10.

[13] Wang X, Loa I, Kunc K, et al. Effect of Pressure on the Structural Properties and Raman Modes of $LiCoC_2$ [J]. Phys Rev B, 2005, 72(22): 224102-224109.

[14] Blanchard M, Alfredsson M, Brodholt J, et al. Electronic Structure Study of the High-Pressure Vibrational Spectrum of FeS_2 Pyrite [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(46): 22067-22073.

[15] Huang K, Han R Q. Solid State Physics [M]. Beijing: High Education Press, 1988: 137-142. (in Chinese)
黄　昆,韩汝琦. 固体物理学 [M]. 北京. 高等教育出版社,1988:137-142.

[16] Aksoy R, Ma Y Z, Selvi E, et al. High Pressure X-Ray Diffraction Study of Molybdenum Disulfide [A]//Regional Proceedings: International Southwest Region X 2005 Graduate Student Technical Conference [C]. Lubbock, Texas, 2005.

[17] Jayaraman A, Wood D L, Maines G, et al. High-Pressure Raman Study of the Vibrational Modes in $AlPO_4$ and SiO_2 (α-Quartz) [J]. Phys Rev B, 1987, 35(16): 8316-8321.

[18] Bagnall A G, Liang W Y, Marseglia E A. Raman Studies of MoS_2 at High Pressure [J]. Physica B, 1980, 99(1): 343-346.

[19] Peiris S M, Sweeney J S, Heinz D L. Pressure-Induced Amorphization of Covellite, CuS [J]. J Chem Phys, 1996, 104 (1): 11-16.

[20] Hanfland M, Beister H, Syassen K. Graphite under Pressure: Equation of State and First-Order Raman Modes [J]. Phys Rev B, 1989, 39(17): 12598-12603.

Raman Scattering Study of Colloidal MoS_2 under High Pressure

ZHAO Ya-Jun[1], ZHANG Zeng-Ming[2], DING Ze-Jun[1], ZHANG Quan[2]

(1. *Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Physics, University of Science & Technology of China, Hefei* 230026, *China*;
2. *Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Astronomy and Applied Physics, University of Science & Technology of China, Hefei* 230026, *China*)

Abstract: Raman spectra of colloidal MoS_2 powder with the average diameter of 4 μm under high pressures were measured. The experimental results indicate that the Raman bands shift to higher wavenumbers with the increase of pressure, while the intensity decreases and the FWHM increases. The mode Grüneisen constants for E^1_{2g} and A_{1g} modes were obtained through the data analysis of the Raman bands shift with pressure.

Key words: colloidal MoS_2; high pressure Raman scattering; Grüneisen constant