

文章编号: 1001-4888(2017)05-

二维材料实验力学综述*

汪国睿^{1,2}, 刘璐琪², 张忠²

(1. 中国科学技术大学, 近代力学系, 中科院材料力学行为和设计重点实验室, 安徽合肥 230027;

2. 国家纳米科学中心, 中科院纳米科学卓越创新中心, 中科院纳米系统与多级次制造重点实验室, 北京 100190)

摘要: 以石墨烯为代表的二维材料因其原子级厚度、独特物理性质, 成为近年来物理、化学、材料交叉学科的研究热点, 在合成制备、结构表征、应用开发等方面的研究工作表明其在微纳机电系统、光电器件与功能复合材料领域有广泛且重要的应用前景。然而, 由于二维材料结构与尺度的独特性, 在其基本物性的理解方面仍存在许多未解决的问题, 尤其是力学性能表征, 面临着诸多挑战。本文综述了二维材料本征力学性质和界面力学行为的微纳测试与表征技术的最新进展, 例如纳米压痕技术、微孔鼓泡法等, 并详细探讨了影响二维材料力学性能及行为的主要因素, 分析了其微观尺度下的作用机制, 以期通过物理或化学手段实现力学性能的调控。

关键词: 二维材料; 微纳米力学; 实验力学; 材料力学性能; 界面相互作用

中图分类号: O341; O348

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-17-310

0 引言

石墨烯自从 2004 年被发现以来, 因其潜在的理论和应用价值, 成为物理、化学、材料等领域的研究热点^[1,2]。伴随着石墨烯的研究热潮, 许多其他二维材料, 如六方氮化硼、过渡金属硫化物、黑磷等, 也受到越来越多的关注^[3,4]。这是因为当厚度降至原子级别, 二维材料既能够强化其相应体相材料的本征性能, 还将展示出纳米尺度下所独有的物理特性; 此外, 这种独特的二维结构能够将微观下优异的光学、电学和磁学性能与宏观下的超薄性、透明性和柔韧性有机地结合在一起, 从而实现器件的微型化和功能的最优化, 为制备高质量、宏观尺寸的纳米器件提供了新思路^[5], 在纳米复合材料^[6,7]、柔性电子器件^[8,9]、微纳机电系统^[10-12]等诸多领域拥有广阔的应用前景。

在实际应用中, 了解材料在纳米尺度下的物理性质对纳米器件的研制是十分必要的。事实上, 除了上述的光、电、磁性能之外, 二维材料的结构稳定性及其在外部载荷作用下的力学响应也至关重要, 它们决定着纳米器件的性能和使用寿命。首先, 材料的本征力学特性是许多应用实现的前提, 二维材料拥有高模量、高强度、低弯曲刚度的特点^[13], 使其既可以紧密贴附于柔性基底表面, 又能够在不同加工条件和加载模式下承受外载、抵抗破坏; 再者, 界面力学问题一直都是决定材料体系性能、寿命的关键因素, 尤其是在纳米尺度下, 表界面效应更为显著^[14,15]。因此有必要建立基础的力学理论与模型, 以理解二维材料的新奇物性, 同时也亟需相应的实验力学表征以探究纳米尺度下材料的变形与失效机理, 为纳米器件的结构设计、可靠性与服役特性的预测提供依据。

二维材料力学性能的测试与表征技术是当前固体力学研究领域的重要前沿课题。然而, 目前对于原子厚度的纳米薄膜, 无论是研究方法还是研究内容都面临着诸多挑战, 主要体现在试样的制备和加

* 收稿日期: 2017-07-18; 修回日期: 2017-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(11225210 和 21474023)资助

通讯作者: 张忠(1968-), 男, 博士, 研究员。主要研究领域: 纳米复合材料力学。Email: zhong.zhang@nanoctr.cn

载、高精度的操纵和定位、高分辨的载荷和变形检测等方面^[16]。近来,随着扫描探针、电子显微镜和光谱技术的发展^[17-19]以及微纳米加工技术的出现,这些困难正在被一一克服。本文综述了二维材料本征力学性质和界面力学性质研究的最新进展,介绍了目前发展相对成熟的微纳测试与表征技术,同时将进一步探讨影响材料力学性能及行为的因素(如缺陷等),分析其微观尺度下的作用机制,为利用物理或化学手段改性二维材料提供依据和指导。

1 二维材料本征力学性质表征技术

力学性质是材料的一项重要性能指标,它反映了材料在外载作用下抵抗变形和失效的能力,因此对于材料、器件的制备工艺、功能特性以及稳定性和可靠性都至关重要。同时,考虑到二维材料在微纳尺度下所展现出不同于体相材料的物理特性,亟需建立合理的力学模型,发展直接有效的实验测试方法,实现关键力学参量的精确测量,加深理解二维材料在器件应用中的变形、破坏等力学行为。

1.1 杨氏模量/面内刚度

杨氏模量,是材料最基本也是最重要的力学参数之一。由于二维材料所特有的二维结构和纳米尺寸,传统的宏观材料测试方法和技术很难获得有效的力学性能参数,而基于原子力显微技术(AFM)的纳米压痕实验则可以很好地解决这一问题。Lee 等人^[13]通过微机械剥离法将制备的石墨烯转移至带有圆孔阵列的硅衬底表面,利用纳米压痕技术,首次实现了单层石墨烯杨氏模量的测量。如图 1(a)所示,基于连续介质力学分析,测试所获得的力-位移曲线可以由公式(1)拟合:

$$F(\delta) = \pi\sigma_0 \delta + \frac{Et}{a^2} \delta^3 \quad (1)$$

式中, F 是力; δ 是压入深度; σ_0 是预应力; a 是圆孔半径; E 是杨氏模量; t 是厚度。假设石墨烯厚度为 0.335nm, 得到石墨烯的杨氏模量为 (1.0 ± 0.1) TPa。相比于单晶石墨烯,气相沉积法生长的多晶石墨烯往往由众多晶畴组成,虽然存在有纵横交错的晶界^[20],但在没有形成面外褶皱的情况下,纳米压痕所测得的杨氏模量同单晶石墨烯相当^[21]。为了探究缺陷的影响,López Polin 等人^[22]利用离子束辐照在单层石墨烯中引入单空位缺陷,并采用相同的方法表征其力学性能。令人惊奇的是,当空位缺陷密度低于 0.2% 时,石墨烯的面内刚度 (Et) 表现出显著的提升(图 1(b)),他们认为这种反常的缺陷诱导的硬化效应是源于石墨烯薄膜在热涨落中引起的褶皱,主要的依据是由于带有褶皱的薄膜力学响应会软化^[23],而引入空位缺陷可以消除薄膜中长波长的涨落。Song 和 Xu 等^[24,25]则认为,空位缺陷的引入会使得晶格扩张, sp^2 碳键网络扭曲,进而导致石墨烯薄膜面外屈曲,产生显著的几何效应,最终“硬化”石墨烯薄膜的力学响应。而随着缺陷密度继续升高,大量的六元环结构被破坏,使得面内刚度转而呈现下降的趋势,这也与功能化石墨烯的纳米压痕测试结果相符合。当石墨烯表面引入含氧官能团后,其面内刚度从初始的 342N/m 降至 (269 ± 21) N/m,并且随着功能化程度的增高而降低^[26,27]。除了能对石墨烯进行力学表征,纳米压痕方法同样也适用于其他二维材料,目前已有工作测得单层氮化硼和二硫化钼的杨氏模量分别为 (1.16 ± 0.1) TPa^[28,29] 和 (0.27 ± 0.1) TPa^[30]。

由于压痕实验设计的特殊性,其测量得到的力学性能其实是与压头接触部分的局部响应,并不能反映二维材料整体的力学响应;另一方面,压痕测试是基于薄膜力学模型,从压力与压入深度关系中提取出二维材料的面内力学性质,这在薄膜有较大离面位移时会产生较大的偏差^[24]。相较而言,鼓泡法将薄膜沉积在多孔基底上,通过薄膜两侧压强差加载实现较均匀的应变场,能够全面地反映材料的整体力学响应,因而更适合二维材料力学性能的研究。事实上,鼓泡实验一直以来都是测量薄膜材料杨氏模量的常用技术手段^[31,32]。传统的鼓泡实验是将薄膜材料覆盖于通孔之上,通过气泵加压使薄膜向上鼓起,利用干涉法监测鼓泡的面外变形,进而获得其刚度特性。而利用石墨烯的气体低渗透性,Bunch 研究组^[33]将石墨烯覆盖在具有圆形凹腔的 SiO_2 基底上,通过在微腔内外制造压强差,形成微型鼓泡。利用原子力显微镜测量出鼓泡的鼓起高度和半径,便可基于公式(2)计算出石墨烯的面内刚度:

$$\Delta p = K(\nu) Et\delta^3 / a^4 \quad (2)$$

式中, Δp 是石墨烯两侧的压力差; $K(\nu)$ 是与泊松比相关的常数; δ 是鼓起高度; a 是圆孔半径; Et 是面

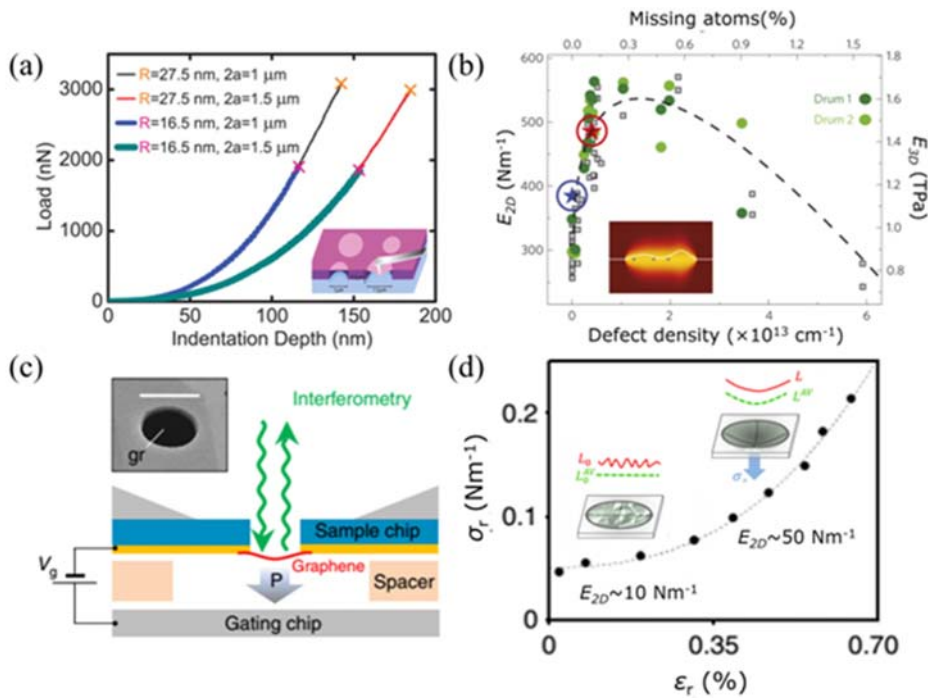


图 1 (a) 纳米压痕实验中不同针尖不同孔径下单层石墨烯的力-位移曲线^[13]; (b) 石墨烯面内刚度与空位缺陷密度的关系曲线^[22]; (c) 静电力驱动鼓泡实验装置示意图^[36]; (d) 褶皱效应下石墨烯应力-应变曲线的非线性特性^[38]。

Fig. 1 (a) Force-displacement curves from AFM nano-indentation of suspended monolayer graphene with different tip radiuses and specimen diameters^[13]; (b) The in-plane stiffness of graphene as a function of defect concentration^[22]; (c) The schematic of electrostatically pressurized bubbling device^[36]; (d) A non-linear stress-strain curve from AFM nano-indentation of suspended graphene with intrinsic crumpling^[38].

内刚度。实验结果表明,石墨烯的面内刚度高达 347N/m,在假定厚度为 0.335nm 的情况下,杨氏模量同样约为 1TPa。最近,有工作将鼓泡实验与显微拉曼光谱技术结合,该方法不仅可以监测石墨烯鼓泡中心点的局部应变,推算出石墨烯的杨氏模量,还可以采集石墨烯的应变分布,有助于进一步获取微纳器件(如谐振器)的关键力学参数^[34,35]。除了通过气体压强控制鼓泡变形,静电力驱动也是一种有效的方式,如图 1(c)所示。Nicholl 等人^[36]发现在室温下,石墨烯所测得的面内刚度只有 20~100N/m,为了探究力学响应软化的机制,他们分别通过调控温度和纳米切割分析热涨落扰动以及褶皱形貌对于材料面内刚度测量的影响,结果显示随着温度的降低该数值仅表现出略微的升高,而当石墨烯被切成条带之后,面内刚度的提升更为显著。这种温度和几何效应更验证了二维材料面外的起伏变形对于力学性能测量的影响。基于此,无论是纳米压痕或是鼓泡实验,当二维材料受到面外变形时其表面褶皱会逐渐消除,因此所测量的面内刚度会表现应变相关性,即随着应变的增加出现硬化效应,如图 1(d)所示^[37,38]。

1.2 弯曲刚度

由于单层二维材料的厚度都在纳米尺度,极低的弯曲刚度使其在变形过程中通常表现出薄膜力学行为,因此在纳米压痕测试和鼓泡实验中弯曲刚度对于力学性能的影响往往都被忽略。然而,随着层数的增加,这种弯曲刚度效应开始占据主导地位。Menno Poot 等^[39]采用纳米压痕实验测试了多层石墨烯的弯曲刚度和应力特性,并发现弯曲刚度随薄膜厚度的增加而增加。在此基础上,Andres Castellanos-Gomez 等又对多层的二硫化钼^[40]和云母^[41]进行力学表征,观察到随着层数的增加,力-位移曲线呈现出由非线性薄膜行为到线性板行为的转变(图 2)。在最近的一篇综述中,他们还强调了这种力学行为的转变对二维材料动态力学响应的影响^[42]。

事实上,对于单层二维材料弯曲刚度的实验测量一直以来都是个挑战。最先 Nicklow 等人^[43]通过监测石墨的声子光谱,测得单层石墨烯的弯曲模量约为 1.2eV。而最近,Lindahl 等人^[44]则研究了电压驱动下双层石墨烯的跳跃屈曲现象,基于连续介质理论描述的力学行为提取出相关力学参数,计算出其

弯曲刚度约为 35.5eV 。采用同样方法还可获得单层和三层石墨烯的弯曲刚度,分别约为 7.1eV 和 126eV 。理论上,材料的弯曲刚度应与其厚度的三次方成正比,然而双层和三层石墨烯的实验结果均显示不同程度的降低,这表明石墨烯在变形过程中层与层间存在相对滑移,因此弱化的层间相互作用会改变材料的整体力学性能,在后面的讨论中我们将详细阐述层间相互作用对二维材料力学行为的影响。

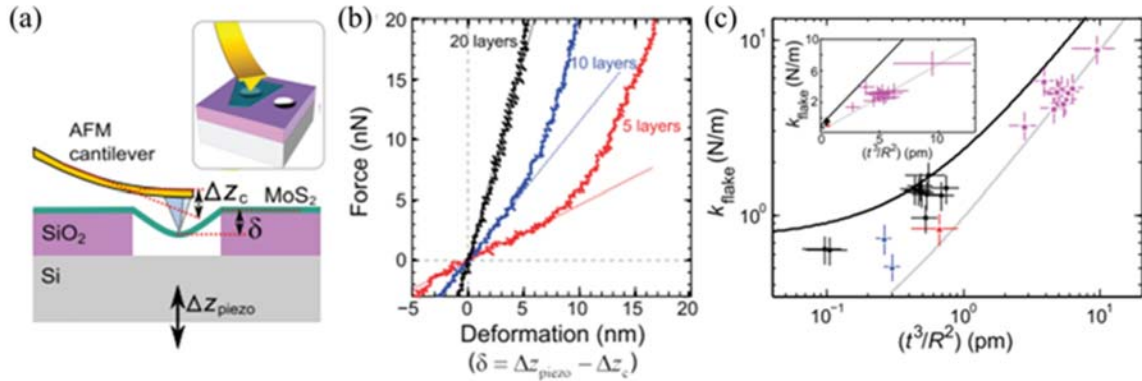


图2 (a)二硫化钼纳米压痕实验的示意图;(b)纳米压痕实验中五层、十层和二十层二硫化钼的力-位移曲线;(c)二硫化钼片层所测得的弹性常数与样品厚度以及针尖半径(t^3R^{-2})的关系曲线^[40]。

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the AFM nanoindentation test experiment carried out on a freely suspended MoS₂ nanosheet; (b) Force versus deformation traces measured at the center of the suspended part of MoS₂ nanosheets with 5, 10, and 20 layers in thickness; (c) Elastic constant versus t^3R^{-2} measured for MoS₂ suspended nanosheets^[40].

1.3 断裂强度

断裂,是材料在大规模应用中面临的主要问题之一。对于二维材料,理论强度值通常定义为材料在没有任何缺陷情况下所能承受的最大应力。作为最具有代表性的二维材料,石墨烯是已发现的材料中强度最高的材料,约为 130GPa (厚度假定为 0.335nm)^[13],这种特性使其成为许多潜在应用的理想材料,例如耐磨涂层^[45]、防弹衣^[46]以及新型复合材料的增强相^[5]。现阶段,包括石墨烯在内的二维材料的断裂强度主要是通过纳米压痕实验测量获得。通常情况下,当探针压头下压石墨烯薄膜中心使其破坏时,所获得的最大断裂力可以转化为线弹性薄膜的面内力学强度^[13]:

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{E_{2D}F_{\text{max}}}{4\pi R}} \quad (3)$$

式中, E_{2D} 是面内刚度; F_{max} 是最大断裂力; R 是压头半径。利用该方法同样测得双层六方氮化硼的面内断裂强度为 $(8.8 \pm 1.2)\text{N/m}$ ^[28],单层二硫化钼的面内断裂强度为 $(15 \pm 3)\text{N/m}$ ^[29]。

值得注意的是,在大多数化学生长的二维材料中,缺陷的存在势必会影响材料强度的测量。有报道称,双晶石墨烯的断裂强度就与其晶界相关^[47, 48],而多晶石墨烯中除了纵横交错的晶界,还存在有三联点和空位等缺陷,使得测量更为复杂^[17]。Lee等人^[18]通过对CVD生长的多晶石墨烯进行纳米压痕测试,发现大晶粒石墨烯样品的断裂强度和单晶石墨烯相当,但是小晶粒石墨烯的强度则表现出略微降低,并且分散性更大,这实际上是与晶界的分布相关。有工作表明,当探针压头作用于晶界上时,压痕实验所获得的断裂强度要比作用于晶畴内部得到的数值下降 $20\% \sim 40\%$ ^[49]。但考虑到晶界面积只占加载区域很小的比例,我们从加载区域获取的测量值中只有很少的比例能够反映晶界的强度。因此,对于不同实验条件下制备的多晶石墨烯,其不同的晶粒尺寸、晶粒形状和晶界角都会对实验结果的比对造成影响。此外,通过离子轰击^[50]或化学修饰^[26]所引入的缺陷,由于对石墨烯结构造成破坏,会使得断裂强度显著降低。

1.4 断裂韧性

对于已经存在裂纹缺陷的材料,断裂韧性是描述材料强度的关键属性。在二维材料的应用中,裂纹缺陷往往不可避免,有时甚至为了实现某种功能性(如海水淡化^[51]、DNA排序^[52]和气体分离^[53, 54])而

人为地引入这些缺陷。Zhang 等人^[55]通过在 CVD 法生长的单层石墨烯上预置裂纹,利用自主设计的拉伸实验平台测得其断裂韧性低至 $15.9\text{J}/\text{m}^2$,与硅和玻璃等脆性材料相当。鉴于实验中的技术挑战,更多的工作则采用原子模拟的方法,测量出单晶石墨烯的断裂韧性为 $12\text{J}/\text{m}^2$ ^[55],和实验结果基本一致。但是对于多晶石墨烯,所测得的结果表现出极大的分散性,也说明断裂韧性和晶粒尺寸以及几何缺陷的分布密切相关^[56-58]。

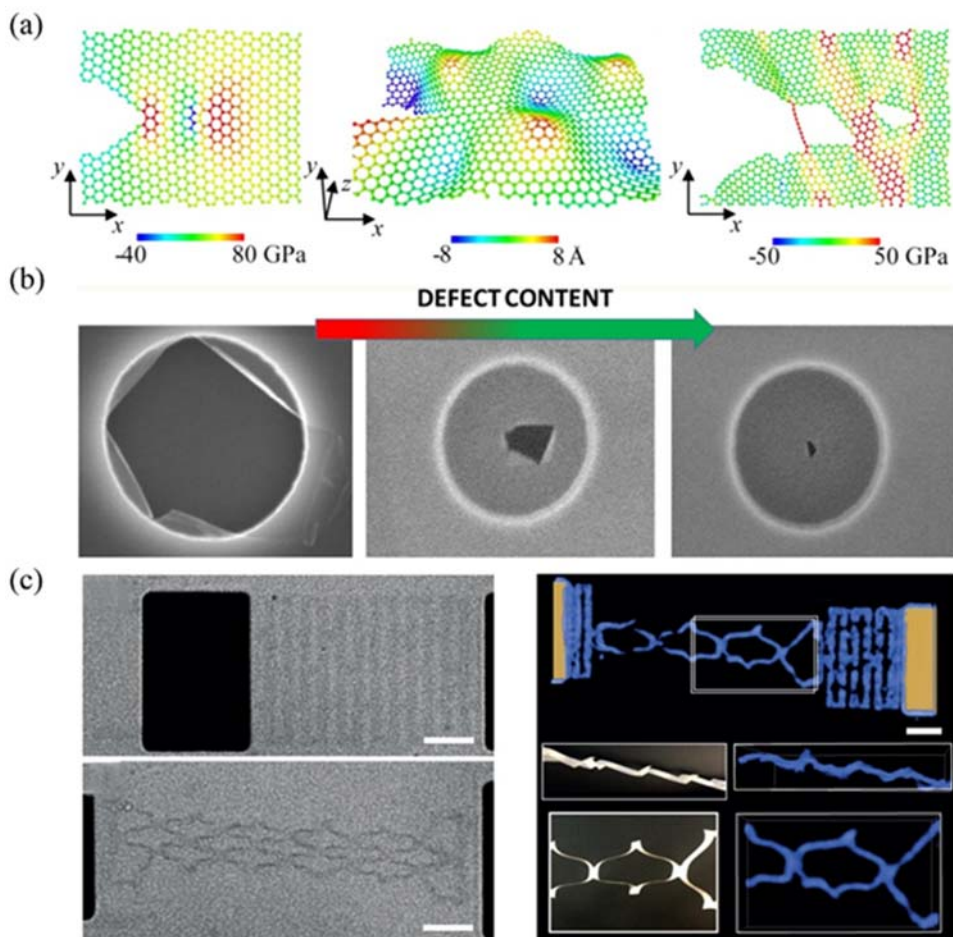


图 3 (a)拓扑缺陷增韧石墨烯的相关机制^[59]; (b)石墨烯的断裂模式随着缺陷浓度的增加由破坏性的脆性断裂向局部韧性断裂转变^[60]; (c)具有高度可拉伸性的石墨烯剪纸^[63]。

Fig. 3 (a) Observed mechanisms of toughness enhancement due to topological defects in graphene^[59]; (b) Transition from catastrophic to localized failure with increasing defect content^[60]; (c) Highly stretchable graphene kirigami^[63].

鉴于较低的断裂韧性在二维材料实际应用中可能带来的危害,亟需寻找相应的增韧机制和方法。目前已有大量工作表明,人为地引入缺陷可以有效提高二维材料的断裂韧性。例如,有报道称多晶石墨烯中的晶界能够使其断裂韧性提高 50%^[56, 58]。然而,由于缺陷的存在,同样会降低材料的强度,需要我们在了解增韧机制的基础上合理设计缺陷类型和密度,以实现强度和韧性的权衡。现阶段,常见的增韧机制可总结为:缺陷和裂纹之间的相互作用,缺陷诱发的面外变形以及原子级的桥接作用(图 3(a))^[59],它们共同影响着材料断裂时的力学响应。比如,Lopez-Polin 等人^[60]通过氩离子辐照在单层石墨烯上制造出不同浓度的单空位缺陷,当石墨烯在纳米压痕测试中被破坏,这些缺陷可改变裂纹扩展的方向从而耗散更多能量,使得裂纹被限制在探针附近的局部区域(图 3(b)),这与纯石墨烯的大范围撕裂形成鲜明对比。另一种常用的增韧方法是在二维材料中引入剪纸设计(从此处开始,文献编号均-1,请核对是否正确。但校稿中对图题增加的文献编号未作处理)^[61],比如 Bles 等人^[62]制备的石墨烯剪纸就能够承受非常大的拉伸变形而不失效(图 3(c)),这是由于在拉伸过程中人为制造的裂缝能够引起石墨烯面外屈曲,使得裂纹尖端局部应力状态更复杂,从而抑制裂纹扩展,提高断裂韧性^[63, 64]。

2 二维材料界面力学性质的测量

二维材料由于拥有巨大的比表面积,其表面作用力相比于宏观材料变得不可忽略,甚至在一些变形行为中占据主导地位。因此研究二维材料与其他材料之间的界面力学性质,确定界面力学参数及其表征方法,准确地探索二维材料在不同界面作用下的界面力学行为及失效机理,对于样品转移技术以及柔性器件和微纳机电器件等应用都至关重要。

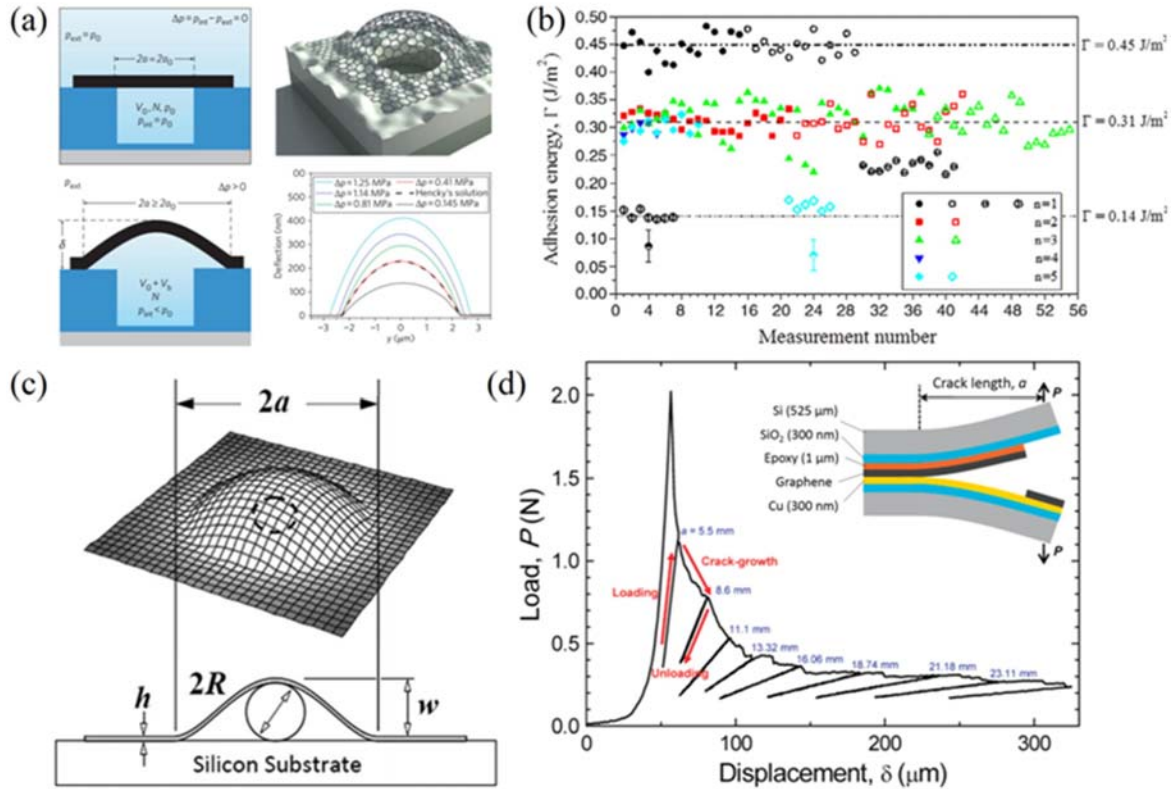


图4 (a)微孔鼓泡实验的示意图以及石墨烯鼓泡随压力升高的轮廓图;(b)1~5层石墨烯的与氧化硅基底粘附能^[33]; (c)硅基底上的石墨烯包裹颗粒形成鼓泡的示意图^[68]; (d)双悬臂梁断裂实验中CVD石墨烯与铜基底剥离时的载荷一位移曲线^[70]。

Fig. 4 (a) Schematic of the blister test before and after pressurization and delamination and atomic force microscope line scans through the center of a pressurized graphene blister at varying pressure differences; (b) The measured adhesion energy values for 1-5-layer graphene membranes^[33]; (c) Schematic showing a graphene flake conforming over a blister perturbation on a silicon substrate^[68]; (d) Adhesion energy measurements on CVD grown graphene on copper measured using a peel test^[70].

2.1 粘附作用力

粘附作用力是某种材料附着于另一种材料表面的能力,它在材料的变形、失效等力学问题中都扮演着重要角色。关于二维材料粘附特性的实验研究方法最具代表性的就是利用鼓泡法使二维材料与基底脱粘,然后根据石墨烯鼓泡的尺寸参数研究其粘附特性。如前所述, Koenig等人^[33]利用鼓泡法实现了石墨烯薄膜与SiO₂基底的界面脱粘(图4(a)),利用原子力显微镜观察及测量实验过程中石墨烯鼓泡的相关参数,基于公式(4)

$$\Gamma = \frac{5C}{4} \left(p_0 \frac{V_0}{V_0 + V_b(a)} - p_{ext} \right) \delta \quad (4)$$

(Γ 是界面粘附能; C 是依赖于材料泊松比的常数; p_0 是施加的压力; V_0 是微孔的体积; V_b 是鼓泡的体积; a 是微孔的半径; p_{ext} 是室压; δ 是鼓起的高度)计算出单层石墨烯与SiO₂基底之间的粘附能为(0.45 ± 0.02)J/m²,而多层石墨烯与基底之间的粘附能为(0.31 ± 0.03)J/m²,其中的差异源自于材料体系面

内刚度的不同,如图 4(b)所示。近来,他们又测量出二硫化钼与 SiO_2 基底之间的粘附能为 $(220 \pm 35) \text{ mJ/m}^2$ ^[65]。对于 CVD 生长的石墨烯,Cai 等人^[66]先是使用 SU-8 胶将其转移到钻孔的铜基底上,通过注射泵增压使 SU-8 胶/石墨烯复合薄膜向上鼓起,并用全场干涉方法检测鼓泡的高度,进而计算出石墨烯/铜的界面粘附能为 $(487 \pm 7) \text{ mJ/m}^2$ 。Zong 等人^[67]利用相似的原理研究了石墨烯与硅基底之间的粘附能,与上述介质不同,作者在石墨烯薄膜与基底之间嵌入金纳米粒子(如图 4(c)所示),在石墨烯-基底表面张力的作用下,石墨烯会最大限度地与基底接触,围绕楔入粒子形成轴对称的气泡,当石墨烯气泡达到稳定状态后,通过测量石墨烯气泡的尺寸参数可以确定石墨烯与基底之间的粘附能为 $(151 \pm 28) \text{ mJ/m}^2$ 。而 Li 等人^[68]将石墨烯转移到金纳米柱阵列的硅基底上形成鼓泡,利用气泡的尺寸参数测得石墨烯-金界面粘附能为 $(450 \pm 100) \text{ mJ/m}^2$ 。

其他测量界面粘附性能的常规方法还包括双悬臂梁断裂实验。Yoon 等人^[69]在 $\text{Cu/SiO}_2/\text{Si}$ 基底上通过 CVD 方法生长单层石墨烯后,将目标基底和石墨烯通过环氧粘接技术连接起来,进而利用机械力去剥离石墨烯,如图 4(d)所示。通过测量裂纹扩展过程中的载荷-位移曲线,可推算出石墨烯与铜基底的粘附能为 $(0.72 \pm 0.07) \text{ J/m}^2$,这也说明石墨烯与金属之间的界面作用相比于硅这种介电材料要更强。进一步,Na 等人^[70]发现,当分离速率超过 $250 \mu\text{m/s}$ 时,石墨烯与铜基底会率先发生界面脱粘,从而有效转移至环氧上;但当分离速率低于 $25 \mu\text{m/s}$ 时,石墨烯更容易与环氧脱离。这种速率相关的选择性脱粘也反映了界面性能的不同,通过实验测量获得石墨烯与铜基底以及环氧之间的界面粘附能分别为 6 J/m^2 和 3.4 J/m^2 。这些数值相比于 Yoon 等人的实验结果要高出了一个数量级,其中的原因一方面来自铜箔和环氧在剥离过程中会产生屈服而耗散能量,另一方面则可能是实验中使用不同的铜基底,其表面粗糙度决定了界面粘附作用力的差异。而对于二维材料和柔性基底所形成的材料体系,通过测量材料在压缩应力下产生的褶皱形貌也可以探究其界面粘附作用。结合薄膜的力学分析模型($\Gamma = \frac{E_D}{32}$

$\left(\frac{\pi h}{b}\right)^4 + 2D \left(\frac{\pi^2 h}{b^2}\right)^2$),实验中测得单层石墨烯/PET^[71]和多层二硫化钼/PDMS^[72]之间的界面粘附能分别为 0.54 mJ/m^2 和 18 mJ/m^2 。

2.2 剪切作用力

粘附作用力是表征材料/基底界面 I 型(法向)断裂模式的关键力学参数,而 II 型(切向)断裂模式则由界面剪切作用力主导,通常可由剪滞模型描述。Jiang 等人^[71]利用显微拉曼光谱技术监测 PET 基底上单层石墨烯的应变分布,并提出非线性剪滞模型,即假定剪切作用力在初始阶段与界面滑移距离成正比关系,而由于范德华作用具有破坏-重建的特性,使得剪切作用力达到界面剪切强度后可维持不变,基于此计算出的界面剪切强度约为 $0.46 \sim 0.69 \text{ MPa}$ 。进一步,在考虑剪切作用力不能维持界面强度的情况下,Dai 等人^[73]在线性阶段和滑移阶段之间加入损伤阶段作为保持界面应力连续性的过渡段,即描述界面键合作用开始断裂(剪切应力达到界面剪切强度后)到稳定摩擦(界面键合作用的断裂一再形成等引起的)的转变。事实上,在本课题组最近的一项工作中,Wang 等人^[74]在对石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料体系进行动态循环加载时,也观察到了界面剪切应力弱化的现象。他们利用 AFM 观测石墨烯表面形貌的演变,发现在多次循环加载过程中石墨烯会产生褶皱,从而减小石墨烯与基底的接触面积,降低界面的结合力,应力传递效率也会明显下降。由此可见,纳米界面可能存在的结构变形影响着界面相互作用的强弱,因此当材料体系受到一定热刺激后,由于聚合物的粘弹性以及石墨烯与聚合物之间范德华力的可回复特性,形成的褶皱形貌会一定程度地消除,恢复至相对平整的状态,界面的相互作用得以重新建立,使得石墨烯内的应变以及界面的剪切作用力也能够几乎回复至初始状态,如图 5(a)和(b)所示。为了增强界面的相互作用,同时又能保持这种界面的力学可回复性,本课题组^[75]又对石墨烯表面进行氧化修饰,从而在其与 PMMA 的界面引入氢键作用(图 5(c))。结果表明适度的功能化修饰可以有效提高界面的应力传递效率,其剪切强度也可提高 $3 \sim 4$ 倍(图 5(d))。然而过度的功能化则会破坏石墨烯的结构,使得变形过程中产生裂纹造成永久的失效,从而影响复合材料或柔性器件的稳定性以及功能性。

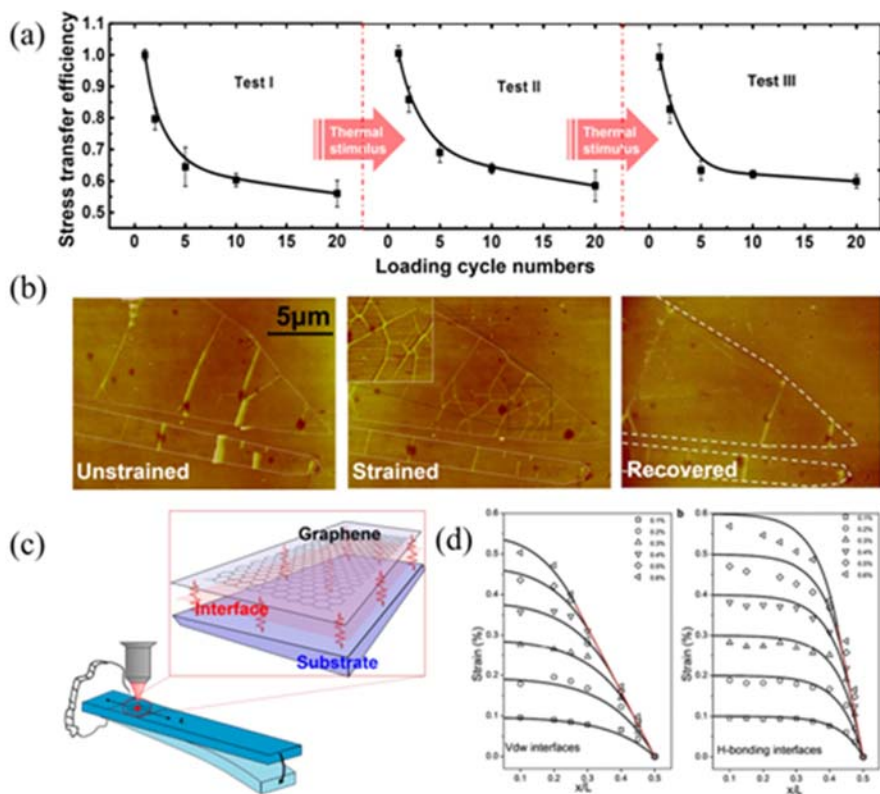


图 5 (a)石墨烯与 PMMA 界面应力传递效率随循环加载次数以及热刺激的变化;(b)加载、卸载以及热扰动后石墨烯的表面形貌^[75];(c)PMMA 悬臂梁对单层石墨烯轴向拉伸加载的示意图,其中石墨烯与 PMMA 界面相互作用以线性弹簧表示^[76];(d)范德华力界面和氢键界面作用下单层石墨烯沿拉伸方向的应变分布^[74]。

Fig. 5 (a) The stress transfer efficiency at graphene-PMMA interface and (b) the evolution of the graphene surface morphology with increasing loading cycles as well as the thermal stimulus^[75]; (c) Schematic diagram of PMMA cantilever beam applying tension to the monolayer graphene samples with the interfacial interaction between graphene and substrate modeled as linear springs^[76]; (d) Strain distribution along the tensile direction of monolayer graphene sheets on the PMMA matrix for van der Waals and hydrogen-bonded interface^[74].

二维材料在大多应用中都以多原子层状结构存在,其同质/异质界面处的载荷传递决定着多层结构的力学稳定性。由于具有原子级光滑的表面,二维材料通常具有较高的表面能(例如石墨烯表面能为 0.37 J/m^2)^[76];同时,因其面外的键合能力较差,二维材料界面处的剪切模量和强度极低(石墨层间剪切强度在 MPa 量级)^[77, 78],因此,同质/异质二维材料之间的界面相互作用同样值得关注。然而,多层结构在二维材料研究中一直被简化为单一整体进行考虑,其层间界面被假定为摩擦力无穷大而忽略了界面滑移对力学响应的影响。针对这一问题,本课题组^[79]最近利用微孔鼓泡法测量出双层石墨烯层间剪切应力,并探究其对鼓泡变形行为的影响。事实上,随着压力的不断升高,石墨烯鼓起的高度越来越高,孔外基底上的石墨烯受到孔内鼓泡的拉伸作用,形成向孔内滑移的趋势。此时,考虑到石墨烯层间相互作用要远低于石墨烯与基底的界面作用^[80],石墨烯层间会先产生剪切作用力以抵抗这种相对滑移的产生。由于石墨烯拉曼特征峰频率对于应变非常敏感,该剪切作用区域的扩展可以通过拉曼光谱扫描成像来表征。如图 6(a)所示,当孔内外压力差为零时,孔外石墨烯的应变分布相对均匀。随着压力的升高,孔内石墨烯受到双向拉伸应力,拉曼峰的频率显著降低,与此同时,孔外边缘的应变也略微降低,并且该区域随着压力进一步升高呈辐射状向外延伸,表明剪切作用区域的扩展。进一步提取沿直径方向的拉曼频率扫描曲线(图 6(b)),可以清楚地确定剪切作用区域扩展的距离。通过对孔内外的石墨烯分别进行力学分析,即孔内鼓泡沿用 Hencky 理论求解,孔外区域则作为平面应力问题求解,结合孔边缘内外径向力和周向力的连续边界条件,可以推算出双层石墨烯层间的作用力只有 0.04 MPa ,如图 6(c)所示。结果也表明,采用修正之后的 Hencky 解能够更好地拟合实验数据点(图 6(d))。

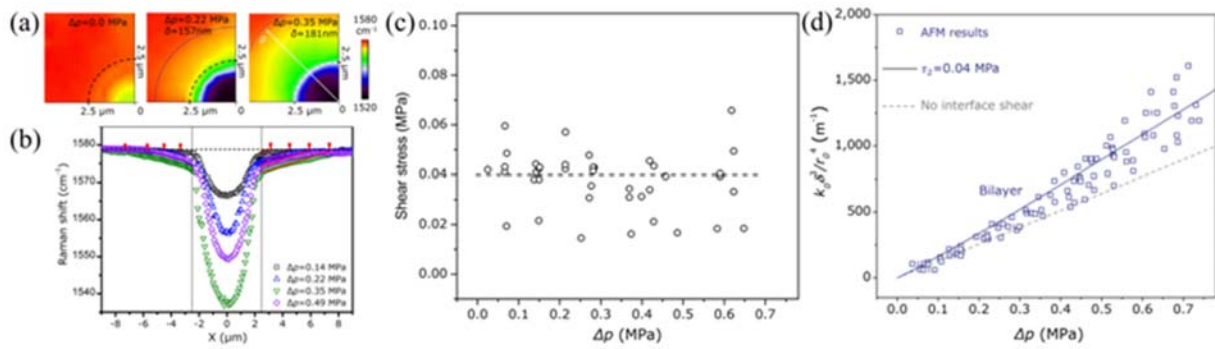


图6 (a) 双层石墨烯拉曼 G 峰频率扫描成像(第一象限)反映不同压力下孔内外区域应变分布情况;
(b) 不同压力下拉曼扫描成像沿鼓泡直径方向的截面图;(c) 石墨烯层间界面的剪切应力测量值;
(d) 双层石墨烯鼓泡的中心挠度(归一化)与鼓泡内外压差的关系曲线^[80]。

Fig. 6 (a) Raman contour maps of G-band frequency in one quadrant revealed the strain distributions in bilayer graphene samples in both suspended and supported regions at different pressures; (b) The cross sections of Raman contour maps along the diameter of the bubble at different pressures; (c) Measured shear stresses for interfaces between graphene layers; (d) Normalized center deflection versus pressure difference (Δp) for bilayer graphene bubbles^[80].

4 结论

目前,以纳米压痕、鼓泡法为代表的二维材料力学性能的测试表征技术已经得到广泛应用,能够对石墨烯、六方氮化硼、二硫化钼等二维材料的杨氏模量、面内刚度、弯曲刚度、断裂强度和断裂韧性等力学参数进行实验测量,显示了二维材料在微纳尺度下具有不同于宏观材料的界面力学行为。此外,通过物理手段或化学修饰可以改变二维材料的微纳结构,提高其表面化学活性,从而能够实现其力学性能的有效调控,以满足不同应用需求。目前对于二维材料的研究还只是处于初步阶段,随着新型二维材料(如各向异性的黑磷和硅烯)和异质结的出现,以及相关探索研究的进一步开展,微纳米实验力学表征技术有望得到更多应用,取得更大发展。

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Material, 2007, 6(3):183-191.
- [2] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5934):1530-1534.
- [3] Robinson J A. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene[J]. ACS Nano, 2015, 9(12):11509-11539.
- [4] Zhang H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. ACS Nano, 2015, 9(10):9451-9469.
- [5] Rogers J A, Someya T, Huang Y. Materials and mechanics for stretchable electronics[J]. Science, 2010, 327(5973):1603-1607.
- [6] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7100):282-286.
- [7] Hu K S, Kulkarni D D, Choi I, et al. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(11):1934-1972.
- [8] Akinwande D, Petrone N, Hone J. Two-dimensional flexible nanoelectronics[J]. Nature Communications, 2014, 5:5678.
- [9] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(5):270-274.
- [10] Schwierz F. Graphene transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(7):487-496.
- [11] Bunch J S, van der Zande A M, Verbridge S S, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets[J]. Science, 2007, 315(5811):490-493.

- [12] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3):147–150.
- [13] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887):385–388.
- [14] Park S, Seo M-K. *Interface science and composites(1st ed)*[M]. Elsevier, Academic Press; Amsterdam Boston, 2011.
- [15] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, et al. The role of graphene for electrochemical energy storage[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3):271–279.
- [16] 李喜德, 苏东川, 曾杜鹃, 等. 基于光学和探针技术的微纳米固体实验力学研究进展[J]. *固体力学学报*, 2010(6):664–678 (LI Xide, SU Dongchuan, ZENG Dujuan, et al. Progress in experimental mechanics of micro- and nano-solid based on optics and probe technique[J]. *Acta Mechnica Solida Sinica*, 2010(6):664–678(in Chinese))
- [17] 李喜德. 探针实验力学[J]. *实验力学*, 2007, 22(3):217–228 (LI Xide. Probe experimental mechanics[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2007, 22(3):217–228 (in Chinese))
- [18] 李秋, 仇巍, 邓卫林, 等. 原位微拉曼测试技术在碳纳米管纤维和薄膜材料力学性能研究中的应用[J]. *实验力学*, 2014, 29(3):257–264 (LI Qiu, QIU Wei, DENG Weilin, et al. On the application of in situ micro-Raman spectroscopy in study of material mechanical properties of carbon nanotube fiber and film [J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2014, 29(3):257–264 (in Chinese))
- [19] 张辰佳, 王世斌, 李林安, 等. 微纳米尺度膜/基结构界面性能的实验研究[J]. *实验力学*, 2015, 30(3):263–268 (ZHANG Chenjia, WANG Shibin, LI Linan, et al. Experimental investigation on interfacial properties of micro-nano scale film/substrate structure[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2015, 30(3):263–268 (in Chinese))
- [20] Yazyev O V, Chen Y P. Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10):755–767.
- [21] Lee G H, Cooper R C, An S J, et al. High-strength chemical-vapor deposited graphene and grain boundaries[J]. *Science*, 2013, 340(6136):1073–1076.
- [22] Lopez-Polin G, Gomez-Navarro C, Parente V, et al. Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation[J]. *Nature Physics*, 2015, 11(1):26–31.
- [23] Ruiz-Vargas C S, Zhuang H L, Huang P Y, et al. Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6):2259–2263.
- [24] Song Z G, Artyukhov V I, Wu J, et al. Defect-detriment to graphene strength is concealed by local probe: the topological and geometrical effects[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1):401–408.
- [25] Song Z G, Xu Z P. Geometrical effect ‘stiffens’ graphene membrane at finite vacancy concentrations[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2016, 6:82–87.
- [26] Cao C, Daly M, Singh C V, et al. High strength measurement of monolayer graphene oxide[J]. *Carbon*, 2015, 81:497–504.
- [27] Wei X, Mao L, Soler-Crespo R A, et al. Plasticity and ductility in graphene oxide through a mechanochemically induced damage tolerance mechanism[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:8029–8036.
- [28] Song L, Ci L, Lu H, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8):3209–3215.
- [29] Kim S M, Hsu A, Park M H, et al. Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:8662–8672.
- [30] Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂ [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12):9703–9709.
- [31] Vlassak J J, Nix W D. A new bulge test technique for the determination of Young’s modulus and poisson ratio of thin films[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(12):3242–3249.
- [32] Small M K, Nix W D. Analysis of the accuracy of the bulge test in determining the mechanical properties of thin films[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6):1553–1563.
- [33] Koenig S P, Boddeti N G, Dunn M L, et al. Ultrastrong adhesion of graphene membranes [J]. *Nature*

- Nanotechnology, 2011, 6(9):543–546.
- [34] Metten D, Federspiel F, Romeo M, et al. All-optical blister test of suspended graphene using micro-Raman spectroscopy[J]. *Physical Review Applied*, 2014, 2(5):054008.
- [35] Lee J U, Yoon D, Cheong H. Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9):4444–4448.
- [36] Nicholl R J, Conley H J, Lavrik N V, et al. The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:8789–8795.
- [37] López-Polín G, Jaafar M, Guinea F, et al. The influence of strain on the elastic constants of graphene[J]. *Carbon*, 2017, 124:42–48.
- [38] Nicholl R J, Lavrik N V, Vlassioug I, et al. Hidden area and mechanical nonlinearities in freestanding graphene [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(26):266101.
- [39] Poot M, van der Zant H S J. Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(6):063111.
- [40] Castellanos-Gomez A, Poot M, Steele G A, et al. Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(6):772–775.
- [41] Castellanos-Gomez A, Poot M, Amor-Amoros A, et al. Mechanical properties of freely suspended atomically thin dielectric layers of mica[J]. *Nano Research*, 2012, 5(8):550–557.
- [42] Castellanos-Gomez A, Singh V, van der Zant H S J, et al. Mechanics of freely-suspended ultrathin layered materials[J]. *Annalen der Physik*, 2015, 527(1-2):27–44.
- [43] Nicklow R, Wakabayashi N, Smith H G. Lattice dynamics of pyrolytic graphite[J]. *Physical Review B*, 1972, 5: 4951–4962.
- [44] Lindahl N, Midtvedt D, Svensson J, et al. Determination of the bending rigidity of graphene via electrostatic actuation of buckled membranes[J]. *Nano Letters*, 2012, 12:3526–3531.
- [45] Berman D, Erdemir A, Sumant A V. Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces[J]. *Carbon*, 2013, 54:454–459.
- [46] Lee J H, Loya P E, Lou J, et al. Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration[J]. *Science*, 2014, 346(6213):1092–1096.
- [47] Wei Y J, Wu J T, Yin H Q, et al. The nature of strength enhancement and weakening by pentagon-heptagon defects in graphene[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(9):759–763.
- [48] Grantab R, Shenoy V B, Ruoff R S. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene[J]. *Science*, 2010, 330(6006):946–948.
- [49] Song Z, Artyukhov V I, Yakobson B I, et al. Pseudo hall-petch strength reduction in polycrystalline graphene[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4):1829–1833.
- [50] Zandiatashbar A, Lee G H, An S J, et al. Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene[J]. *Nature Communications*, 2014, 5:3186–3194.
- [51] Cohen-Tanugi D, Grossman J C. Water desalination across nanoporous graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3602–3608.
- [52] Merchant C A, Healy K, Wanunu M, et al. DNA translocation through graphene nanopores[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8):2915–2921.
- [53] Koenig S P, Wang L, Pellegrino J, et al. Selective molecular sieving through porous graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11):728–732.
- [54] Wang L D, Draughushuk L W, Cantley L, et al. Molecular valves for controlling gas phase transport made from discrete angstrom-sized pores in graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(9):785–791.
- [55] Zhang P, Ma L, Fan F, et al. Fracture toughness of graphene[J]. *Nature Communications*, 2014, 5:3782–3788.
- [56] Shekhawat A, Ritchie R O. Toughness and strength of nanocrystalline graphene[J]. *Nature Communications*, 2016, 7:10546–10553.
- [57] Zhang T, Li X, Kadhodaei S, et al. Flaw insensitive fracture in nanocrystalline graphene[J]. *Nano Letters*,

- 2012, 12(9):4605–4610.
- [58] Jung G, Qin Z, Buehler M J. Molecular mechanics of polycrystalline graphene with enhanced fracture toughness [J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2015, 2:52–59.
- [59] Zhang T, Gao H J. Toughening graphene with topological defects: A perspective [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2015, 82(5):051001.
- [60] Lopez-Polin G, Gomez-Herrero J, Gomez-Navarro C. Confining crack propagation in defective graphene [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3):2050–2054.
- [61] Ci L, Xu Z, Wang L, et al. Controlled nanocutting of graphene [J]. *Nano Research*, 2008, 1(2):116–122.
- [62] Bles M K, Barnard A W, Rose P A, et al. Graphene kirigami [J]. *Nature*, 2015, 524(7564):204–207.
- [63] Qi Z, Campbell D K, Park H S. Atomistic simulations of tension-induced large deformation and stretchability in graphene kirigami [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(24):245437.
- [64] Hanakata P Z, Qi Z, Campbell D K, et al. Highly stretchable MoS₂ kirigami [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1):458–463.
- [65] Lloyd D, Liu X, Boddeti N, et al. Adhesion, stiffness and instability in atomically thin MoS₂ bubbles [J]. *Nano Letters*, 2017.
- [66] Cao Z, Wang P, Gao W, et al. A blister test for interfacial adhesion of large-scale transferred graphene [J]. *Carbon*, 2014, 69:390–400.
- [67] Zong Z, Chen C-L, Dokmeci M R, et al. Direct measurement of graphene adhesion on silicon surface by intercalation of nanoparticles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107:026104.
- [68] Li G, Yilmaz C, An X, et al. Adhesion of graphene sheet on nano-patterned substrates with nano-pillar array [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(24):244303.
- [69] Yoon T, Shin W C, Kim T Y, et al. Direct measurement of adhesion energy of monolayer graphene as-grown on copper and its application to renewable transfer process [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3):1448–1452.
- [70] Na S R, Suk J W, Tao L, et al. Selective mechanical transfer of graphene from seed copper foil using rate effects [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2):1325–1335.
- [71] Jiang T, Huang R, Zhu Y. Interfacial sliding and buckling of monolayer graphene on a stretchable substrate [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(3):396–402.
- [72] Brennan C J, Nguyen J, Yu E T, et al. Interface adhesion between 2D materials and elastomers measured by buckle delaminations [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(16):1500176.
- [73] Dai Z, Wang G, Liu L, et al. Mechanical behavior and properties of hydrogen bonded graphene/polymer nano-interfaces [J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 136:1–9.
- [74] Wang G, Gao E, Dai Z, et al. Degradation and recovery of graphene/polymer interfaces under cyclic mechanical loading [J]. *Composites Science & Technology*, 2017, 149(8):220–227.
- [75] Wang G, Dai Z, Liu L, et al. Tuning the interfacial mechanical behaviors of monolayer graphene/PMMA nanocomposites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(34):22554–22562.
- [76] Liu Z, Liu J Z, Cheng Y, et al. Interlayer binding energy of graphite: A mesoscopic determination from deformation [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(20):45–51.
- [77] Wang W, Dai S, Li X, et al. Measurement of the cleavage energy of graphite [J]. *Nature Communications*, 2015, 6:7853–7859.
- [78] Zhang R F, Ning Z Y, Zhang Y Y, et al. Superlubricity in centimetres-long double-walled carbon nanotubes under ambient conditions [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(12):912–916.
- [79] Wang G, Dai Z, Wang Y, et al. Measuring interlayer shear stress in bilayer graphene [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(3):036101.
- [80] Wang Z J, Dong J, Cui Y, et al. Stacking sequence and interlayer coupling in few-layer graphene revealed by in situ imaging [J]. *Nature Communications*, 2016, 7:13256–13267.

Experimental Mechanics of Two-dimensional Materials: A Review

WANG Guo-rui^{1,2}, LIU Lu-qi², ZHANG Zhong²

(1. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China; 2. CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract: Owing to the atomic scale thickness and the unprecedent physical properties, two-dimensional (2D) materials, especially graphene, have recently attracted dramatically increasing interests in interdisciplinary areas of physics, chemistry, materials and so on. To date, significant progresses have been achieved in developments of synthesis methods, structural characterizations, and a variety of fascinating applications, endowing 2D materials with a bright prospect in fields of micro-/nano-eletromechanical systems (MEMS/NEMS), photoelectric devices and functional composite materials. However, due to the unique structure and dimension of 2D materials, the fundamental understanding of its physical issues still remains elusive, especially for the mechanical characterization that faces vexing challenges yet. This paper systematically provides an overview of recent developments in the mechanical testing and characterization techniques on the intrinsically mechanical properties as well as the interfacial behaviors of 2D materials at micro-/nanoscale, such as nanoindentation test, bubbling test, etc. In addition, possible factors that may influence the mechanical performance of 2D materials are also discussed in detail and the underlying mechanisms are analyzed to enable the moderate physical and chemical design for the rationally modified properties.

Keywords: two-dimensional material; micromechanics and nanomechanics; experimental mechanics; mechanical properties of material; interfacial interaction