

单层单晶石墨烯与柔性基底界面性能的实验研究

仇巍 张启鹏 李秋 许超宸 郭建刚

Experimental study on interfacial mechanical behavior of single-layer monocrystalline graphene on a stretchable substrate

Qiu Wei Zhang Qi-Peng Li Qiu Xu Chao-Chen Guo Jian-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 166801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.166801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

悬浮二维晶体材料反射光谱和光致发光光谱的周期性振荡现象

Periodic oscillation in the reflection and photoluminescence spectra of suspended two-dimensional crystal flakes

物理学报.2016, 65(13): 136801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136801>

金属纳米薄膜在石墨基底表面的动力学演化

Dynamical evolution study of metal nanofilms on graphite substrates

物理学报.2016, 65(3): 036804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036804>

石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景

Optical properties of graphene plasmons and their potential applications

物理学报.2015, 64(10): 106801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106801>

硅晶体表面石墨烯褶皱形貌的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics study of ripples in graphene monolayer on silicon surface

物理学报.2015, 64(1): 016804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016804>

用于 1053nm 高功率脉冲激光的有序介孔减反射膜

Ordered mesoporous antireflective films for 1053 nm high power pulse laser

物理学报.2012, 61(20): 206802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206802>

单层单晶石墨烯与柔性基底界面性能的实验研究*

仇巍¹⁾ 张启鹏¹⁾ 李秋²⁾ 许超宸¹⁾ 郭建刚^{1)†}

1) (天津大学力学系, 现代工程力学天津市重点实验室, 天津 300354)

2) (天津职业技术师范大学机械工程学院, 天津 300222)

(2017年4月12日收到; 2017年6月9日收到修改稿)

单晶石墨烯具有更优异的力学及电学性能, 有望成为新一代柔性电子器件的核心材料. 因此, 有必要从实验的角度精细分析化学气相沉积法制得的大尺度单晶石墨烯与柔性基底复合结构的界面力学行为. 本文通过显微拉曼光谱实验方法测量了不同长度的单层单晶石墨烯/PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)基底的界面力学性能参数及其在长度方向上界面边缘的尺度效应. 实验给出了石墨烯在PET基底加载过程中与基底间黏附、滑移、脱黏三个界面状态的演化过程与应力分布规律. 实验发现, 单晶石墨烯与柔性基底间由范德瓦耳斯力控制的界面应变传递过程存在明显的边缘效应, 并且与石墨烯的长度有关. 界面的切应力具有尺度效应, 其值随石墨烯长度的增加而减小, 而石墨烯界面传递最大应变以及界面脱黏极限则不受试件尺度的影响.

关键词: 大尺寸单层单晶石墨烯, 柔性基底, 界面力学性能, 显微拉曼光谱

PACS: 68.65.Pq, 68.35.Ct, 62.25.-g, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.66.166801

1 引言

石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子连接而成的蜂窝状的二维晶体材料, 作为一种新型的纳米材料, 因其具有优越的电学、热学、光学和力学性能^[1,2], 受到各领域科学家的追捧, 逐步成为科学界的研究热点. 特别是由于优异的电学性能和高柔性, 石墨烯被认为是下一代制造柔性电子器件的新型材料之一. 石墨烯在不同领域的潜在应用, 使得对其力学性能研究尤为重要. 为了进一步分析目前有关石墨烯力学性能的研究结果, Akinwande等^[3]对现有关于石墨烯力学性能的理论实验研究进行了总结与深入讨论.

由于各种尺寸的石墨烯将用于微电子器件新领域, 如柔性电子元件、柔性应变传感器、纳米复合材料和电极材料等^[4-6], 而石墨烯与基底材料特别是柔性基底材料的界面性能与应变传递效率^[7]是影响电子器件性能和质量的重要内部因素之一.

同时, 石墨烯的结构缺陷也会对电子器件产生影响. 多晶石墨烯膜存在大量的晶界、位错等结构缺陷, 例如由化学气相沉积法(CVD)制备的多晶石墨烯膜是由小晶畴拼接而成, 从而在石墨烯内存在晶界^[8]. Zhang等^[9]综合论述了缺陷和晶界对石墨烯膜的电学、光学和力学等性质的影响, 同时石墨烯缺陷或晶界的数量、分布对其强度和断裂韧性也存在一定程度的影响, 因此在微电子器件中, 需要尽量减少这些缺陷与晶界. 相对多晶石墨烯而言, 理想的单晶石墨烯内不存在晶界, 故其性质与理论预期结果相近. 为了充分发挥石墨烯的电学、力学、光学等性能, 就需要制备并使用结构完整可靠的大尺寸单晶石墨烯^[10]. 自2011年Robertson和Warner^[11]通过CVD技术首次制备单晶石墨烯以来, 制备高质量大尺寸单晶石墨烯的诸多技术瓶颈已被逐一突破. Lee等^[12]在氢自终止的锗(110)表面制得芯片尺寸单晶石墨烯. Lu等^[13]采用快速热处理的方法, 使镍自主蒸发, 从而获得任意基底的石墨烯, 这种方法能快速制备石墨烯, 且不需要

* 国家自然科学基金(批准号: 11422219, 11672203, 11372216, 11472070)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guojg@tju.edu.cn

对石墨烯进行转移. Wang和Zhao等利用CVD方法在铜基底表面制备了径向尺寸达5 mm的单晶石墨烯样品^[14],并实现了石墨烯层数的可视化^[15].基于以上所述,系统地测量不同尺寸单晶石墨烯与基底材料(特别是柔性基底材料)的界面力学性能,定量分析研究单晶石墨烯的尺寸效应是不可避免的.

有关界面力学性能、行为的实验研究需要采用高分辨、全场的实验力学手段.显微拉曼光谱是一种无损非接触、具有微米级空间分辨率的物性表征技术.由于诸如硅、金刚石、碳纳米管、石墨烯等材料的拉曼光谱对应力/应变较为敏感,使拉曼成为一种有效的力学测量方法^[16,17].相比常见的光测方法^[18-24],拉曼能够直接给出材料的应变/应力信息,适合于难以通过变形来表征关键参量的界面力学实验研究,已成为目前关于石墨烯界面力学行为实验研究的主要手段^[25-30].

目前,有关石墨烯-柔性基底界面力学性能的实验研究大多是针对剥离法获得的小尺寸(微米量级)石墨烯和CVD法获得的大尺寸多晶石墨烯.例如Young课题组^[25]用拉曼实验技术测量了机械剥离石墨烯的界面应力传递,得到单层石墨烯(12 μm)与带胶的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基底界面应力传递的临界应变为0.4%—0.6%,基底间最大切应力为0.3—0.8 MPa,也测得了70 μm 石墨烯与基底间最大切应力为0.25 MPa^[26];Jiang等^[27]通过拉曼实验手段得到单层机械剥离石墨烯与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底界面应力传递的临界应变为1.2%,界面间最大切应力为0.46—0.69 MPa.Zhang等^[28]通过拉曼实验手段得到单层机械剥离石墨烯与PMMA基底界面应力传递的临界应变为0.7%,界面间最大切应力为0.45 MPa.Xu等^[7,30]利用拉曼光谱原理,针对CVD法制备的单层多晶石墨烯材料,研究了石墨烯的切向界面边缘的力学性能和石墨烯尺寸对石墨烯-PET界面的最大切应力的影响,研究发现石墨烯界面传递最大应变以及界面切向脱黏应变极限不具有尺度效应,且分别为1.0%与2.0%;石墨烯在界面应变传递中存在边缘效应,并且与石墨烯的长度有关;界面的切应力具有尺度效应,其值随石墨烯长度的增加而减小,如长度为10 mm的石墨烯,其与基底间最大切应力为0.04 MPa,而长度50 μm 的石墨烯,其最大切应力为0.24 MPa.

本文在前期工作的基础上,围绕CVD法制备的单层单晶石墨烯开展实验工作,表征其与PET基底间切向的界面力学性能及其尺度效应.实验以显微拉曼光谱为手段,通过测量石墨烯/PET复合结构单轴拉伸-卸载过程中的石墨烯不同位置的应变信息,记录单层单晶石墨烯与基底在加载过程中的应力/应变传递过程,并进一步讨论分析拉伸过程中石墨烯应变变化规律,给出单层单晶石墨烯与PET基底间的界面力学关键参量,包括界面切应力、基底界面应力传递的临界应变、界面刚度、界面断裂韧性等.

2 样品与实验

本文实验所使用的单晶单层石墨烯材料是通过CVD法在铜箔基底上制备而成,得到的石墨烯单晶尺寸达到1 mm^2 .将制备的石墨烯通过湿法转移到厚度为100 μm 的PET薄膜表面^[31].将表面附着完整单层单晶石墨烯的PET薄膜切割成(50 \times 2) mm^2 长条形试件.将试件放置在低倍光学显微镜下,沿平行于试件宽度方向依不同间距切割获得不同长度的石墨烯,如图1.通过HIROX数字式三维视频显微镜测量获得机械切割石墨烯在PET表面留下的沟槽小于5 μm ,因此总体上不影响PET在轴向拉伸-卸载过程中的均匀变形.为研究石墨烯的界面力学性能及其尺度效应,本文设计了三种长度的石墨烯试件进行实验,即40 μm 石墨烯、100 μm 石墨烯和160 μm 石墨烯.

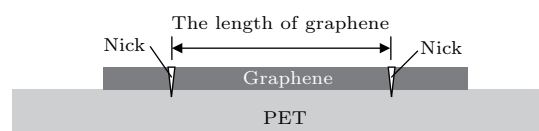


图1 石墨烯-PET试件结构示意图

Fig. 1. Structural diagram of graphene-PET specimen.

实验中对PET长条形试件沿其长度方向进行步进位移的轴向拉伸加载.其中,PET属于柔性大变形材料,图2给出了通过万能试验机对PET标准试件轴向拉伸获得的应力-应变曲线,可见PET应变在0%—2.5%区间具有较好的应力-应变线性关系.因此,本文实验控制轴向拉伸加载应变上限为2.5%.此外,由于所测试的试件为长条形而非标准的哑铃形,而实验一般将两个卡具之间的位移视为试件整体变形(而非哑铃形试件的标距变化).为确

定并修正长条形试件拉伸应变计算的误差, 本文采用数字图像相关技术 (DIC) [32,33] 对长条形试件拉伸载荷下变形进行了标定 (如图 3(a)), 并给出标定曲线如图 3(b). 其中, 横坐标为采用卡具位移计算的试件长度方向的平均应变 (名义应变), 纵坐标为采用 DIC 测量得出的试件长度方向真实应变. 数据处理时以该曲线为基准对拉伸实验数据的应变值给予修正.

本文实验对每个试件进行步进位移加载, 步进步长最小约 0.25% 应变. 在每步加载状态下, 采用 Renishaw InVia 显微共焦拉曼光谱系统测量试件表面石墨烯不同位置的拉曼信息. 拉曼采样点选取沿着样品长度方向 (即拉伸方向) 从石墨烯一侧边缘 (即划擦划痕沟槽) 至石墨烯正中心的中心线上. 拉曼实验使用 632.8 nm He-Ne 激光光源, 不设置偏振方向, 并选用 100× 物镜 ($NA = 0.90$) 获得约

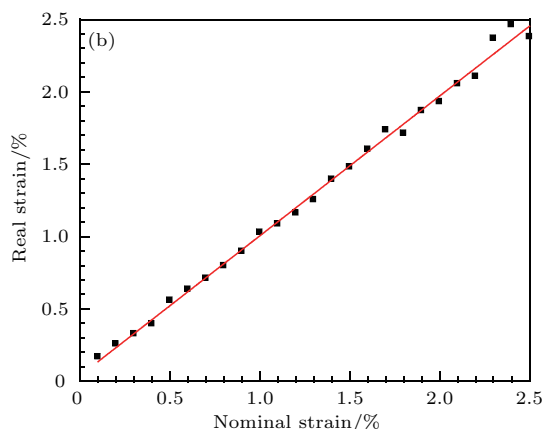
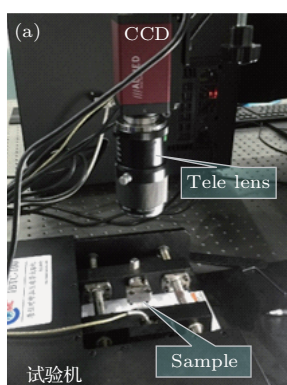


图 3 (网刊彩色) PET 试件拉伸实验标定与修正 (a) DIC 测量系统; (b) 修正曲线

Fig. 3. (color online) DIC calibration and correction of tensile test for PET specimen: (a) DIC system; (b) correction curve.

3 实验测量结果

图 4 给出了本实验获得 PET 基底石墨烯试件典型的拉曼光谱曲线. 由图可见, 石墨烯具有明显的拉曼活性. 其中, 位于 1600 cm^{-1} 附近的特征峰为 G 峰 (包括一般在 1585 cm^{-1} 的石墨烯 G 峰 [34] 和一般在 1615 cm^{-1} 附近 PET 的 G 峰 [35]), 位于 2650 cm^{-1} 附近的特征峰为石墨烯的 $2D$ 峰 [34]. 由于石墨烯和 PET 都具有 G 峰, 尽管其位置有所差距, 但由于 PET 的 G 峰信号远比石墨烯的强, 因此难以精确地定量分析石墨烯 G 峰的频移变化. 而明显可辨的 $2D$ 峰是低维碳纳米材料 (如碳纳米管、

$1 \mu\text{m}$ 直径的采样光斑, 拉曼取谱曝光时间为 10 s, 静态取谱模式, 累计 3 次.

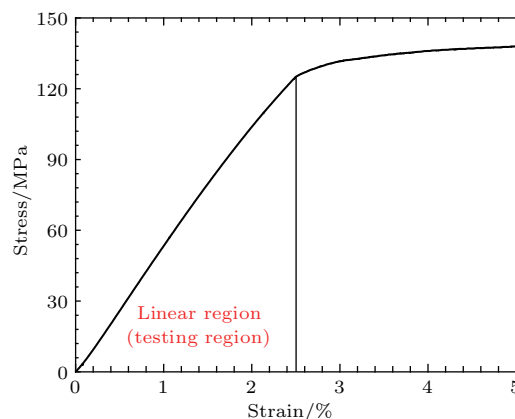


图 2 (网刊彩色) PET 标准试件轴向拉伸的应力-应变曲线

Fig. 2. (color online) Stress-strain curve of the standard PET specimen.

石墨烯等) 独特的拉曼信息, 而且其频移位置对应变具有较高的敏感度和线性度. 因此, 本文采用定量分析 $2D$ 峰来表征石墨烯的应变信息.

理想石墨烯的应变与频移变化的线性关系能够用 (1) 式描述 [36]:

$$\gamma_{2D} = -\frac{1}{\omega_{2D}^0} \frac{\Delta\omega_{2D}}{\varepsilon_f(1-\nu)}, \quad (1a)$$

或

$$\Delta\omega_{2D} = -\gamma_{2D}(1-\nu)_{2D}\omega_{2D}^0\varepsilon_f, \quad (1b)$$

式中, 角标 $2D$ 表明关系式所表述的为 $2D$ 峰的拉曼性质, γ 被称为 Grüneisen 系数, ω^0 是在石墨烯的拉曼特征峰在没有变形状态下的最初位置, $\Delta\omega$ 是

石墨烯变形前后的频移变化量, ν 是石墨烯泊松比, ϵ_f 是石墨烯拉伸方向正应变.

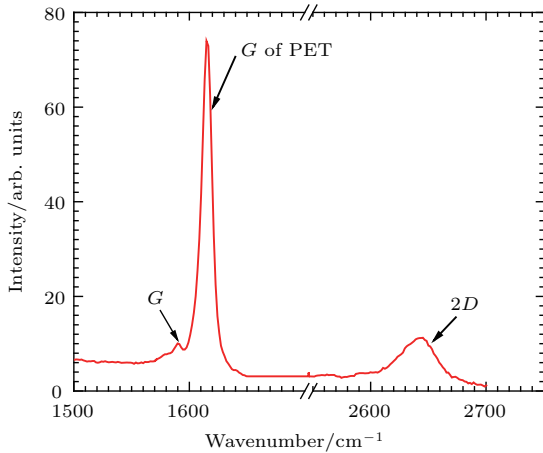


图4 (网刊彩色) PET 基底单层单晶石墨烯的典型拉曼光谱

Fig. 4. (color online) Typical Raman spectrum of the single-layer monocrystalline graphene on the PET substrate.

基于 (1) 式给出的线性关系, 就能够利用显微拉曼光谱测量石墨烯的应变, 其中, Grüneisen 系数 γ 是关键. 然而, 理论上得出的 Grüneisen 系数往往是个较为宽泛的范围, Mohiuddin 等 [36] 在测得 $\partial\omega_{2D}/\partial\epsilon \approx -64.0 \text{ cm}^{-1}/\%$ 下计算得到 Grüneisen 系数 $\gamma = 1.99$, 而 Sakata 等 [37] 通过对碳纤维的实验计算得到 Grüneisen 系数 $\gamma = 2.87$. 然而, Ni 等 [38] 实验得到 $\partial\omega_{2D}/\partial\epsilon \approx -27.1 \text{ cm}^{-1}/\%$, Yu 等 [39] 在测得 $\partial\omega_{2D}/\partial\epsilon \approx -7.8 \text{ cm}^{-1}/\%$, 可见其实验测得的 Grüneisen 系数各有不同, 而且都小于 1.99. 因此 Grüneisen 系数其具体值与测量系统和材料的个性密切相关, 一般采用实验的方式标定取得 [36–39].

图 5 给出了 100 μm 石墨烯样品在加载时, 被测单层单晶石墨烯的中心点的应变随基底应变变化曲线 (其余两种试件的曲线与之类似不再罗列). 由图可见, 在基底由应变 0% 拉伸至 2.5% 的过程中, 石墨烯样品测点的频移随着基底应变变化可以分成三个阶段, 分别为线性变化段、非线性变化段、稳定段. 由于石墨烯频移与其自身的应变呈线性关系, 因此如图 5 给出的三个不同阶段即分别对应了石墨烯与基底之间界面的黏附 (adhesion)、滑移 (slide)、脱黏 (debond) [29]. 其中, 在线性变化段即石墨烯样品从初始载荷至 0.5% 基底应变过程中, 2D 峰频移变化量与基底应变呈良好线性关系, 说

明此阶段石墨烯与基底之间良好黏附并共同变形, 基底应变即为石墨烯应变. 因此可利用该段的线性关系标定石墨烯样品 Grüneisen 系数 γ , 再利用 (1) 式得出整个变形过程中石墨烯各测点的应变值 (如图 5 右侧纵坐标所给出).

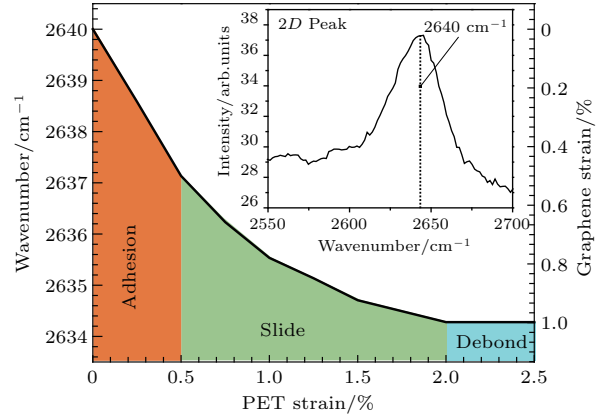


图5 (网刊彩色) 100 μm 石墨烯中心点应变随基底应变的变化

Fig. 5. (color online) Strain curve of central point on 100 μm graphene with the change of substrate strain.

为了直观地对比不同尺寸石墨烯在基底加载过程中的应变分布信息, 图 6 (a)–(c) 分别给出了 40, 100 和 160 μm 石墨烯沿载荷方向中心线上的应变分布曲线. 其中, 横坐标 x 表示无量纲化的测点位置, 即以石墨烯样品中心点为零点, 各个测点与中心点的距离除以石墨烯总长度为该测点的横坐标位置, 即 $x = \pm 0.5$ 分别代表石墨烯的左右两边缘. 此外, 由于本文实验测量了中心点左侧各采样点的拉曼数据, 图中中心点右侧各点数据为左侧数据做镜像映射给出.

4 分析与讨论

4.1 石墨烯的应变

由图 6 可见, 在基底承受拉伸载荷的情况下, 石墨烯应变分布曲线呈碗状. 具体而言, 同一试件在同一基底载荷下, 从石墨烯边缘处向试件中心, 石墨烯应变首先随位置变化而接近线性地增加, 达到一定值后应变梯度急剧下降至基本为零, 直至石墨烯试件中心应变保持稳定. 本文从石墨烯边缘开始、应变逐渐增加的部分称为应变梯度区, 将石墨烯中心两侧、应变基本保持不变的区域称为应变稳定区. 同一试件在不同基底载荷下, 随着基底应变

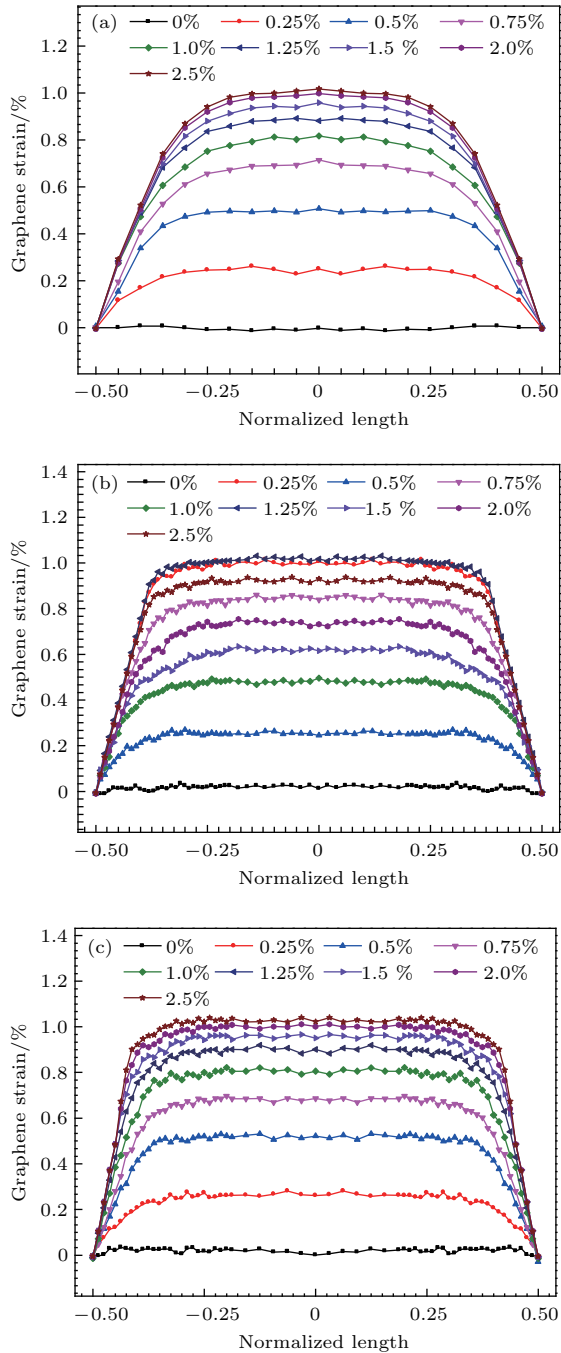


图6 (网刊彩色) 不同PET基底拉伸载荷下(a) 40 μm, (b) 100 μm和(c) 160 μm石墨烯的应变分布曲线
 Fig. 6. (color online) The distribution curve of strain of different lengths of graphene in tensile load of PET (a) 40 μm graphene, (b) 100 μm graphene, (c) 160 μm graphene.

的逐渐增加, 应变梯度区的斜率逐渐增大, 应变稳定区的应变值也随之增大, 石墨烯应变分布的碗状曲线越来越深. 然而, 随着基底应变的线性增加至0.5%以后, 应变梯度区的斜率与应变稳定区的应变值的增加不再呈线性且增速逐渐变缓, 石墨烯应变的碗状曲线的重合度越高, 直至基底应变 ≥ 2%

后继续增加, 而石墨烯应变分布曲线保持不变. 不同样品的结果显示, 石墨烯尺寸越小其应变分布曲线碗底宽度越小.

4.2 石墨烯-PET界面力学行为

石墨烯与PET基底通过范德瓦耳斯力黏着吸附^[25], 实验时对PET基底施加位移载荷, 应变通过界面传递到石墨烯上. 对石墨烯单元体进行应力分析, 建立其平衡方程. 图7为石墨烯单元体的应力状态示意图, 其中 σ_f 和 ε_f 分别为石墨烯拉伸方向的正应力和正应变, τ_i 为界面切应力 (ISS), t 为石墨烯厚度, x 为单元体在石墨烯长度方向上的相对位置. 设定石墨烯为弹性变形, 应用线弹性本构关系^[25,29]:

$$\sigma_f = E\varepsilon_f, \tag{2}$$

其中, E 为石墨烯的弹性模量. 若单元体受力平衡, 则两侧所受正应力的差由界面的切应力提供:

$$\tau_i dx + t d\sigma_f = 0. \tag{3}$$

将(2)式代入(3)式有

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = E \frac{d\varepsilon_f}{dx} = -\frac{\tau_i}{t}. \tag{4}$$

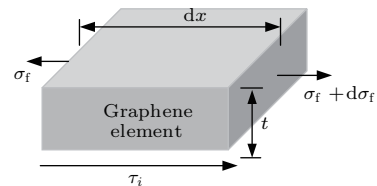


图7 石墨烯单元体应力状态示意图
 Fig. 7. The Force balance of an element of graphene.

利用(4)式, 石墨烯与PET基底界面间的切应力大小正比于石墨烯的正应力一阶导数(即正应力的梯度), 因此可以通过对如图6所给出的正应变分布曲线光滑处理后求导获得. 本文石墨烯弹性模量与厚度取为 $E = 1 \text{ TPa}$, $t = 0.34 \text{ nm}$ ^[25,29].

以100 μm石墨烯为例, 图8给出了100 μm基底应变0.5%时石墨烯沿载荷轴中心线上各点的正应力 σ_f 及界面切应力 τ_i 分布图. 其中, 黑色曲线为正应力分布, 红色曲线为界面切应力分布. 可见同一载荷下, 石墨烯不同位置的切应力不一致、不均匀, 在边缘处最大, 在应力梯度区随着位置靠近试件中心而逐渐衰减, 在应变稳定区基本为零.

图9给出了100 μm石墨烯样品在不同基底应变下的界面切应力分布. 由图可见, 随着PET基底应变增加到0.5%时, 石墨烯边缘处界面剪切应力率先达到最大值. PET基底应变继续增加, 石墨烯从边缘处向中心方向各点逐渐到达最大切应变而发生脱黏, 即脱黏区域逐渐增大. 当PET基底应变到达2%以后, 界面切应力分布保持不变, 即石墨烯应变不再随基底变化, 石墨烯完全脱黏. 同时, 可以得到100 μm石墨烯最大切应力为0.247 MPa.

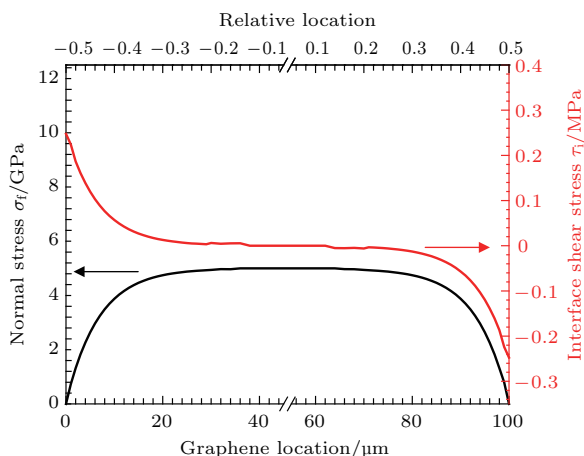


图8 (网刊彩色) 100 μm 石墨烯试件在PET基底应变为0.5%时的正应力及界面切应力分布图

Fig. 8. (color online) The distribution curves of the normal stress (black) and the interface shear stress (red) of 100 μm graphene when PET substrate under 0.5% tensile strain.

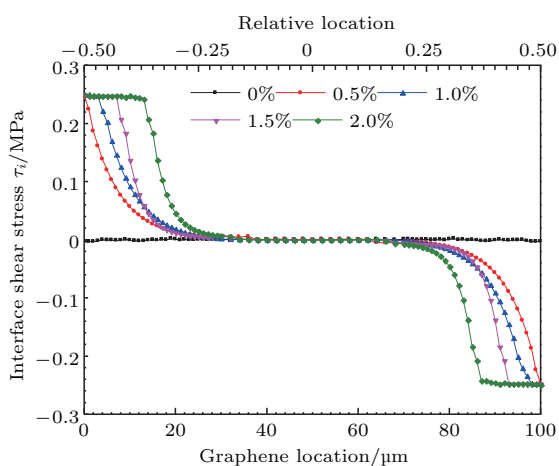


图9 (网刊彩色) 100 μm 石墨烯不同基底载荷下界面切应力分布图

Fig. 9. (color online) The distribution curves of the interface shear stress on 100 μm graphene with different substrate strain.

以上分析表明, 界面切应力将基底变形传递给了石墨烯. 不同的基底变形, 变形传递的效率也不

同. 仍以100 μm石墨烯为例. 由图5与图6(b)可知, 在基底应变小于0.5%之前, 石墨烯应变稳定区的应变值与基底应变相等, 说明依靠范德瓦耳斯作用两者界面处于完全黏附状态, 界面应力有效地将基底应变传递至石墨烯, 图8和图9则展示了切应力主要是分布在石墨烯应变梯度区. 在基底应变大于0.5%后, 石墨烯的应变均小于基底应变, 说明两者界面切应力已无法将基底应变完全传递给石墨烯, 界面处于部分滑移状态. 而当基底拉伸至应变大于2%时, 石墨烯的应变分布曲线均不再发生变化, 说明此时石墨烯与基底界面切向完全脱黏, 基底增加的应变无法传递至石墨烯. 将界面脱黏时刻所对应的基底应变称为界面切向脱黏应变极限 ϵ_p [29], 把界面切向脱黏之前石墨烯能随基底发生的最大应变定义为石墨烯的界面传递最大应变 ϵ_{max} . 则通过分析100 μm石墨烯界面切向脱黏应变极限为2%, 界面传递最大应变为1.02%. 同理, 由图6可以得出, 在基底应变为2%时(即界面脱黏之前), 160 μm和100 μm石墨烯能随基底发生的最大应变为1.02%, 而40 μm石墨烯为0.99%, 三者基本一致, 这表明石墨烯试件尺寸的大小不影响界面传递最大应变.

在已有关于石墨烯与基底间的界面状态演化过程的相关研究中, 不同的剪滞模型被用来描述石墨烯与基底间的应力与相对位移间的关系 [27,28,40], 其中对于黏附阶段的描述(特别是界面刚度的定义)是基本一致的. 因此本文采用如图10所示经典的模型 [27], 其切应力与界面间相对位移间的关系由(5)式描述.

$$\tau = \begin{cases} K_0\delta & \text{for } 0 \leq \delta \leq \frac{\tau_{max}}{K_0}, \\ \tau_{max} & \text{for } \delta \geq \frac{\tau_{max}}{K_0}, \end{cases} \quad (5)$$

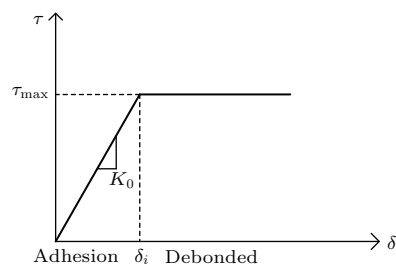


图10 经典剪滞模型

Fig. 10. Classical shear-lag model.

其中, τ 界面切应力, τ_{\max} 为其最大值, δ 表示界面的相对位移, K_0 为界面刚度. 将该模型引入分析本文的石墨烯与基底间的切应力与相对位移间的关系, 则(5)式和图10中的 τ 即为本文中的 τ_1 . 在基底应变较小、石墨烯与基底间滑移位移小于 δ_1 时, 由石墨烯的应力与位移边界条件, 可以得到石墨烯应变 ε_f 与基底应变 ε_m 的关系为[27]

$$\varepsilon_f(x) = \varepsilon_m \left[1 - \frac{\cosh(\beta x)}{\cosh(\beta L/2)} \right], \quad (6)$$

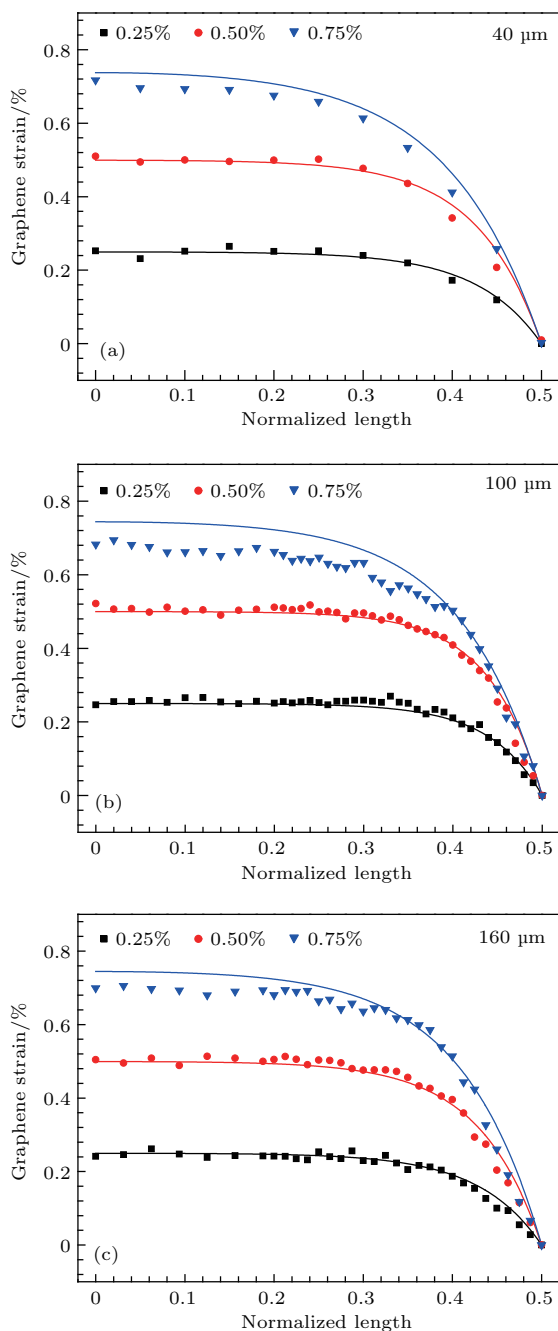


图11 (网刊彩色) 石墨烯应变的解析拟合

Fig. 11. (color online) Fitting results of experimental data by using analytic model.

其中, x 仍为石墨烯各点的相对位置, L 为石墨烯长度, $\beta = \sqrt{K_0/Et}$, E 和 t 分别是石墨烯的杨氏模量和厚度. 则由(4)式和(6)式得出石墨烯的切应力为

$$\tau_1(x) = \beta Et \varepsilon_m \frac{\sinh(\beta x)}{\cosh(\beta L/2)}. \quad (7)$$

由(7)式, 随着基底应变增大, 石墨烯切应力在其两端先到达最大值 τ_{\max} , 此时施加的基底应变用 ε_c 表示:

$$\varepsilon_c = \frac{\tau_{\max}}{\beta Et \tanh(\beta L/2)}. \quad (8)$$

此外, 基于经典剪滞模型可将断裂韧性(G_c)定义为

$$G_c = \frac{1}{2} \tau_{\max} \delta_i. \quad (9)$$

利用(6)式对于实验数据拟合, 如图11. 对于不同尺度的石墨烯试件, 在基底应变在0.5%以内时, 理论模型能够较好地拟合实验结果, 说明此时基底应变为黏附阶段. 当基底应变而超出0.5%以后, (6)式对实验数据难以良好拟合, 可见其不能再用来预测后黏附阶段的石墨烯与基底间的界面出现性能.

利用黏附阶段数据拟合结果, 得出40, 100和160 μm 石墨烯试样各自的界面刚度分别为25.79, 9.73, 2.51 TPa/m. 同时, 计算得到断裂韧性分别为0.0028, 0.0031, 0.0072 N/m. 其中, 拟合获得的界面刚度与模型的选择无关; 而由于不同模型表征断裂状态的差异性, 石墨烯与基底间的界面断裂韧性将因模型的选择不同而不同.

4.3 石墨烯-PET界面尺寸效应

由图6并依上文所述, 石墨烯应变沿载荷方向的分布存在应变梯度区及应变稳定区, 并且应变梯度区与稳定区的长度在各载荷状态下是逐渐变化的. 这表明在整个加载过程中, 石墨烯界面在沿载荷方向上始终存在边缘效应. 并且通过对比图6(a)–(c)可知, 不同尺寸的石墨烯的边缘应变梯度区的长度是不同的, 各自的无量纲长度也不同. 即边缘效应对于不同尺寸的石墨烯的影响是不同的, 这表明石墨烯的尺寸影响石墨烯的界面力学行为.

把应变梯度存在的区域长度(即边缘到应变稳定值90%位置的长度[29])称为临界长度 l_c , 而临界长度 l_c 与试件总长度 l 之比为相对临界长度 λ , 由该参数反映边缘效应的影响程度. λ 越大, 说明边

缘效应的区域所占的比例越大, 边缘效应的影响区域越大. 图 12(a) 和图 12(b) 分别给出了各尺寸试件临界长度 l_c 和相对临界长度 λ 随基底载荷变化的曲线. 从图 12 可以看出, 虽然各试件石墨烯尺寸不同, 但一致性的规律是: 随基底应变逐渐增大时, 临界长度 l_c 也增大, 石墨烯与基底的界面需要越来越长的距离以实现载荷传递, 直至达到其传递最大应变. 然而, 不同尺寸的石墨烯的差异在于相同的基底应变下各自的临界长度不一致. 如在基底应变为 0.5% 时, 100 μm 石墨烯临界长度 l_c 为 40 μm , λ 为 0.40, 而 40 μm 石墨烯 l_c 为 20 μm , λ 为 0.50; 在基底应变为 2% 时, 100 μm 石墨烯 l_c 为 70 μm , λ 为 0.70, 而 40 μm 石墨烯 l_c 为 32 μm , λ 为 0.80.

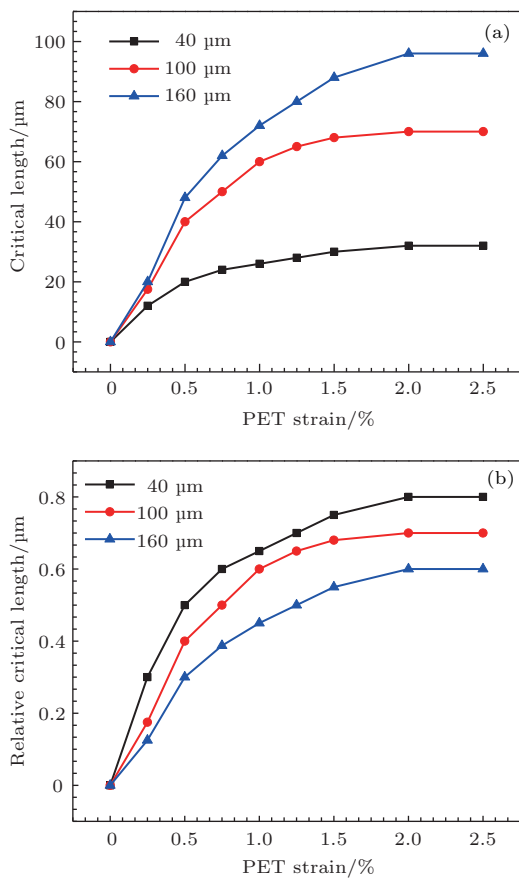


图 12 (网刊彩色) 不同尺寸单层单晶石墨烯试件 (a) 临界长度 l_c 和 (b) 相对临界长度 λ 随基底载荷的变化
 Fig. 12. (color online) The distribution curve of (a) critical length l_c and (b) relative critical length λ in different lengths with different substrate strain.

不同尺度石墨烯临界长度的差异性, 导致在临界长度内传递变形的界面切应力分布及其极限的差异. 图 13 给出了各尺度试件在脱黏时 (基底应变 2%) 时的切应力分布. 由于基底应变 2% 为各尺度试件共同的界面切向脱黏应变极限 ϵ_p , 此时界面达

到界面传递最大应变 ϵ_{max} (约 1%), 界面切应力达到极限 τ_{max} . 由图可见, 长度为 40 μm 的石墨烯其最大界面切应力 $\tau_{\text{max}} = 0.38 \text{ MPa}$, 长度为 100 μm 的石墨烯 $\tau_{\text{max}} = 0.25 \text{ MPa}$, 长度为 160 μm 的石墨烯 $\tau_{\text{max}} = 0.19 \text{ MPa}$. 实验表明, 界面最大切应力值随石墨烯的长度的增加而显著减小.

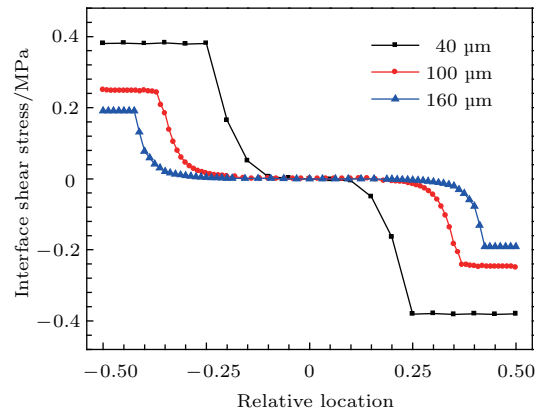


图 13 (网刊彩色) 不同尺寸单层单晶石墨烯脱黏时界面切应力分布
 Fig. 13. (color online) The distribution curve of interface shear stress on graphenes with different lengths.

为了系统地讨论石墨烯尺度效应对界面力学性能的影响, 表 1 列举了本文三个尺寸的单层单晶石墨烯实验与分析结果, 并列举了其他小尺寸机械剥离的单晶石墨烯研究结果 [25-28], 连同前期 Xu 等 [7,30] 针对 CVD 单层多晶石墨烯的实验结果以及其他相关工作的数据.

由表 1 可见, 与试件尺寸无关的量是界面传递最大应变 ϵ_{max} 与界面切向脱黏应变极限 ϵ_p , 而受到尺寸影响的量包括临界长度 l_c 、相对临界长度 λ 以及最大界面切应力 τ_{max} , 且界面最大切应力值随石墨烯长度的增加而显著减小, 相对临界尺寸随尺寸的增大而呈现减小的趋势. 此外, 界面刚度 K_0 和界面断裂韧性 G_c 也存在明显的尺寸效应. 将本实验结果与 Xu 等 [7,30] 针对单层多晶石墨烯的工作结果进行比较发现结果具有一致性, 表明石墨烯与柔性基底的界面性能与石墨烯是否为单晶或多晶无关. 与 Jiang 等 [27] 工作进行比较, 本文得到的最大界面切应力结果偏小, 这是因为 Jiang 等采用的是机械剥离的小尺寸 (<20 μm) 单层单晶石墨烯, 而最大界面切应力存在尺度效应, 且尺寸越小, 对应的最大界面切应力越大, 从而由于尺度效应导致了结果不一致.

表1 不同尺寸石墨烯的界面力学参数
Table 1. The interfacial mechanical parameters of graphene with different lengths.

	石墨烯长度 $l/\mu\text{m}$	界面切向脱黏 应变极限 $\varepsilon_p/\%$	界面传递 最大应变 $\varepsilon_{\text{max}}/\%$	临界长度 $l_c/\mu\text{m}$	相对临界 长度 λ	最大界面 切应力 $\tau_{\text{max}}/\text{MPa}$
This work	40	2.0	0.99	32	0.80	0.380
	100	2.0	1.02	70	0.70	0.247
	160	2.0	1.02	96	0.60	0.190
Xu 等 [7,30]	20	1.5	0.91	20	1.00	0.314
	50	2.0	1.00	40	0.80	0.237
	100	2.0	0.99	70	0.70	0.158
	200	2.0	0.99	116	0.58	0.089
	800	2.0	1.00	280	0.35	0.055
	2000	2.0	1.01	400	0.20	0.022
	5000	2.0	1.01	1000	0.20	0.009
	10000	2.0	1.01	2000	0.20	0.004
Zhang 等 [28]	9	0.7	—	—	—	0.45
Jiang 等 [27]	12.4	2.0	1.22	—	—	0.689
	17.2	2.0	1.22	—	—	0.497
	19.5	2.0	1.30	—	—	0.467
Young 等 [26]	12	—	—	—	—	0.8

石墨烯的尺度效应可能与石墨烯的边缘的悬键有关 [41,42]。边缘的悬键与基底的结合, 通常比范德瓦耳斯力作用强 [41-43]。尺寸小的石墨烯, 石墨烯边缘悬键占石墨烯总体结构的比例大, 对石墨烯与基底之间界面最大切应力的总体贡献较大; 而随着尺度的增大, 边缘悬键体量大幅下降, 导致石墨烯与基底之间的最大切应力显著减小。通过计算, 40 μm 石墨烯两侧边缘悬键约占总石墨烯键数的 1.07×10^{-5} — 1.23×10^{-5} , 100 μm 石墨烯悬键约占总石墨烯键数的 4.26×10^{-6} — 5.52×10^{-6} , 160 μm 石墨烯悬键约占总石墨烯键数的 2.66×10^{-6} — 3.07×10^{-6} 。可见, 40 μm 石墨烯与 160 μm 石墨烯所占比例相差一个数量级。

5 结 论

本文以实验为主要研究手段并结合理论分析, 研究了大尺寸单层单晶石墨烯与柔性基底 PET 之间切向界面的力学性能及其在长度方向上界面边缘的尺度效应。三种长度的试件实验表明: 单层单晶石墨烯的切向界面边缘的力学性能受尺度影响;

随石墨烯尺寸的增加, 其相对临界尺寸 (边缘区域长度与总长的比值) 出现减小的趋势; 界面最大切应力值随石墨烯长度的增加而显著减小, 且石墨烯试件尺寸的大小不影响界面传递最大应变。以上趋势与已有关于大尺寸单层多晶石墨烯和小尺寸单层单晶石墨烯的实验结果趋势基本一致。可见, 在范德瓦耳斯力作用下的石墨烯与柔性基底的界面力学行为, 存在明显的尺寸边缘效应, 且与石墨烯是单晶或是多晶基本无关。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Bostwick A, Speck F, Seyller T, Horn K, Polini M, Asgari R, MacDonald A H, Rotenberg E 2010 *Science* **328** 999
- [3] Akinwande D, Brennan C J, Bunch J S, Egberts P, Felts J R, Gao H J, Huang R, Kim J S, Li T, Li Y, Liechti K M, Lu N S, Park H S, Reed E J, Wang P, Yakobson B I, Zhang T, Zhang Y W, Zhou Y, Zhu Y 2017 *Extreme Mech. Lett.* **13** 42

- [4] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X F, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y H, Kim Y J, Kim K S, Özyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [5] Won S, Hwangbo Y, Lee S K, Kim K S, Kim K S, Lee S M, Lee H J, Ahn J H, Kim J H, Lee S B 2014 *Nanoscale* **6** 6057
- [6] Raju A P A, Lewis A, Derby B, Young R J, Kinloch I A, Zan R, Novoselov K S 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 2865
- [7] Xu C C, Xue T, Guo J G, Kang Y L, Qiu W, Song H B, Xie H M 2015 *Mater. Lett.* **161** 755
- [8] Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov A V 2011 *ACS Nano* **5** 26
- [9] Zhang T, Li X Y, Gao H J 2015 *Int. J. Fract.* **196** 1
- [10] Han J L, Zeng M Q, Zhang T, Fu L 2015 *Chin. Sci. Bull.* **60** 2091 (in Chinese) [韩江丽, 曾梦琪, 张涛, 付磊 2015 科学通报 **60** 2091]
- [11] Robertson A W, Warner J H 2011 *Nano Lett.* **11** 1182
- [12] Lee J H, Lee E K, Joo W J, Jang Y, Kim B S, Lim J Y, Choi S H, Ahn S J, Ahn J R, Park M H, Yang C W, Choi B L, Hwang S W, Whang D 2014 *Science* **344** 286
- [13] Xiong W, Zhou Y S, Jiang L J, Sarjar A, Mahjour-Samani M, Xie Z Q, Gao Y, Ianno N J, Jiang L, Lu Y F 2013 *Adv. Mater.* **25** 630
- [14] Song Y N, Pan D Y, Cheng Y, Wang P, Zhao P, Wang H T 2015 *Carbon* **95** 1027
- [15] Cheng Y, Song Y N, Zhao D C, Zhang X W, Yin S Q, Wang P, Wang M, Xia Y, Maruyama S, Zhao P, Wang H T 2016 *Chem. Mater.* **28** 2165
- [16] Kang Y L, Qiu Y, Lei Z K, Hu M 2005 *Opt. Laser Eng.* **43** 847
- [17] Cen H, Kang Y L, Lei Z K, Qin Q H, Qiu W 2006 *Compos. Struct.* **75** 532
- [18] Li X, Peng Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 234104
- [19] Li X D, Tao G, Yang Y Z 2001 *Opt. Laser Technol.* **33** 53
- [20] Li X D, Wei C, Yang Y 2005 *Opt. Laser Eng.* **43** 869
- [21] Zhang Q C, Jiang Z Y, Jiang H F, Chen Z J, Wu X P 2005 *Int. J. Plastic.* **21** 2150
- [22] Wang M, Hu X F, Wu X P 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 1949
- [23] Xu F, Li Y, Hu X, Niu Y, Zhao J, Zhang Z 2012 *Mater. Lett.* **67** 162
- [24] Jiang H F, Zhang Q C, Chen X D, Chen Z J, Jiang Z Y, Wu X P, Fan J H 2007 *Acta Mater.* **55** 2219
- [25] Gong L, Kinloch I A, Young R J, Riaz I, Jalil R, Novoselov K S 2010 *Adv. Mater.* **22** 2694
- [26] Young R J, Gong L, Kinloch I A, Riaz I, Jalil R, Novoselov K S 2011 *ACS Nano* **5** 3079
- [27] Jiang T, Huang R, Zhu Y 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 396
- [28] Dai Z H, Wang G R, Liu L Q, Hou Y, Wei Y G, Zhang Z 2016 *Compos. Sci. Technol.* **1** 136
- [29] Xu C C, Xue T, Guo J G, Qin Q H, Wu S, Song H B, Xie H M 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 164301
- [30] Xu C C, Xue T, Qiu W, Kang Y L 2016 *ACS Appl. Mat. Interfaces* **8** 27099
- [31] Suk J W, Kitt A, Magnuson C W, Hao Y F, Ahmed S, An J, Swan A K, Goldberg B B, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 6919
- [32] Kang Y L, Zhang Z F, Wang H W, Qin Q H 2005 *Mat. Sci. Eng. A: Struct.* **394** 312
- [33] Zhang Z F, Kang Y L, Wang H W, Qin Q H, Qiu Y, Li X Q 2006 *Measurement* **39** 710
- [34] Ferrari A C, Basko D M 2013 *Nature Nanotech.* **8** 235
- [35] Tanaka M, Young R J 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 963
- [36] Mohiuddin T M G, Lombardo A, Nair R R, Bonetti A, Savini G, Jalil R, Bonini N, Basko D M, Galotić C, Marzari N, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C 2009 *Phys. Rev. B* **79** 205433
- [37] Sakata H, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Endo M 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 2769
- [38] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 2301
- [39] Yu T, Ni Z H, Du C L, You Y M, Wang Y Y, Shen Z X 2008 *J. Phys. Chem. C* **33** 12602
- [40] Guo G D, Zhu Y 2015 *J. Appl. Mech.* **82** 031005
- [41] Cong C X, Yu T, Wang H M 2010 *ACS Nano* **6** 3175
- [42] Sasaki K, Sato K, Saito R, Jiang J, Onari S, Tanaka Y 2007 *Phys. Rev. B* **75** 235430
- [43] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17954

Experimental study on interfacial mechanical behavior of single-layer monocrystalline graphene on a stretchable substrate*

Qiu Wei¹⁾ Zhang Qi-Peng¹⁾ Li Qiu²⁾ Xu Chao-Chen¹⁾ Guo Jian-Gang^{1)†}

1) (Tianjin Key Laboratory of Modern Experimental Mechanics, Department of Mechanics, Tianjin University, Tianjin 300354, China)

2) (School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

(Received 12 April 2017; revised manuscript received 9 June 2017)

Abstract

Monocrystalline graphene is expected to become a core material for the next-generation flexible electronic device, owing to its superior mechanical and electrical properties. Therefore, it is essential to analyze the interfacial mechanical property of the composite structure composed of large-scale monocrystalline graphene, prepared by chemical vapor deposition (CVD), and flexible substrate in experiment. Recent years, micro-Raman spectroscopy has become a useful method of micro/nano-mechanics for the experimental investigations on the properties of low-dimensional nanomaterials, such as carbon nanotube (CNT), graphene, molybdenum disulfide (MoS₂). Especially, Raman spectroscopy is effectively applied to the investigations on the mechanical behaviors of the interfaces between graphene films and flexible substrates. Among these researches, most of the measured samples are small-scale monocrystalline graphene films which are mechanically exfoliated from highly oriented pyrolytic graphite, a few ones are the large-scale single-layer polycrystalline graphene films prepared by CVD. There is still lack of study of the large-scale single-layer monocrystalline graphene. In this work, micro-Raman spectroscopy is used to quantitatively characterize the behavior of interface between single-layer monocrystalline graphene film prepared by CVD and polyethylene terephthalate (PET) substrate under uniaxial tensile loading. At each loading step from 0 to 2.5% tensile strain on the substrate, the in-plane stress distribution of the graphene is measured directly by using Raman spectroscopy. The interfacial shear stress at the graphene/PET interface is then achieved. The experimental result exhibits that during the whole process of uniaxial tensile loading on the PET substrate, the evolution of the graphene/PET interface includes three states (adhesion, sliding and debonding). Based on these results, the classical shear-lag model is introduced to analyze the interfacial stress transfer from the flexible substrate to the single-layer graphene film. By fitting the experimental data, several mechanical parameters are identified, including the interface strength, the interface stiffness and the interface fracture toughness. The Raman measurements and result analyses are carried out on the samples whose single-layer graphene films have different lengths. It is shown that the stress transfer at the graphene/PET interface controlled by the van der Waals force has obvious scale effect compared with the graphene length. The interface strength, viz. the maximum of the interfacial shear stress, decreases with the increase of the graphene length. While the graphene length has no effect on the debonding strain or the strain transfer limit of graphene/PET interface. Combining with other previous studies of the large-scale single-layer graphene shows that the mechanical parameters of the interface between graphene and flexible substrate have no relation no matter whether the graphene is monocrystalline or polycrystalline.

Keywords: large-scale single-layer monocrystalline graphene, flexible substrate, interfacial mechanical property, micro-Raman spectroscopy

PACS: 68.65.Pq, 68.35.Ct, 62.25.-g, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.66.166801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11422219, 11672203, 11372216, 11472070).

† Corresponding author. E-mail: guojg@tju.edu.cn