

二维 MoS₂ 压痕过程异质界面范德瓦耳斯力引起的撕裂行为*

李耀华 董耀勇 董辉 郑学军†

(湘潭大学机械工程学院, 湘潭 411105)

(2022 年 5 月 4 日收到; 2022 年 5 月 31 日收到修改稿)

结合扫描电子显微镜视频模块和原位纳米力学测试系统, 采用纳米压痕法研究了二维材料范德瓦耳斯异质结构的剥离撕裂行为. 利用湿法转移将化学气相沉积法制备的二维 MoS₂ 纳米片, 在 SiO₂/Si 基底上组装成 MoS₂/SiO₂ 异质结构, 然后采用原位力学杆探针对其实施压入实验. 钨探针压入 MoS₂ 纳米片形成 W/MoS₂/SiO₂ 新的异质结构. 探针回撤过程, 黏附作用使二维 MoS₂ 纳米片从 SiO₂/Si 基底剥离形成鼓包, 达到一定高度后沿针尖接触圆弧线发生不完全穿透断裂. 未断裂部分开始发生沿两个长条形裂纹面解理同时 MoS₂/SiO₂ 界面分离, 随后 MoS₂ 纳米片发生大面积撕裂现象. 通过密度泛函理论计算范德瓦耳斯异质界面结合能密度, 结果表明 MoS₂/W 的界面结合能密度比 MoS₂/SiO₂ 更大, 解释了 MoS₂ 纳米片在异质界面范德瓦耳斯力引起的黏附剥离现象. 基于薄膜撕裂模型, 利用扫描电子显微镜实时记录的 MoS₂ 纳米片剥离高度和撕裂长度, 可确定 MoS₂ 断裂强度为 27.055 GPa 和应力-应变关系. 密度泛函理论计算结果表明, MoS₂ 断裂强度为 21.7—32.5 GPa, 应力-应变关系与薄膜撕裂模型实验测量结果基本一致. 该工作有望在探究二维材料断裂强度、二维材料及其范德瓦耳斯异质结构器件的组装、拆卸的操控与可靠性设计方面发挥重要的指导作用.

关键词: 范德瓦耳斯异质结构, 撕裂, 界面结合能密度, 断裂强度

PACS: 46.50.+a, 62.20.M-, 64.70.Nd, 68.37.Hk

DOI: 10.7498/aps.71.20220875

1 引言

在如今高速发展的信息时代, 硅基电子器件将达到理论极限, 探究用于新型电子器件的半导体材料刻不容缓. 二维 (2D) 材料表面平整, 无悬挂键, 可通过范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用进行灵活组装, 因此以 2D 材料为基础的新一代光电器件材料受到各界的高度关注^[1,2]. 作为 2D 材料过渡金属硫化物中的一员, MoS₂ 具有优异的电学^[3]、力学^[4]、化学^[5]、光学^[6] 和热学^[7] 性能, 被广泛应用于存储器件^[8]、场效应晶体管^[9]、锂电池^[10]、光电探测器^[11] 等领

域, 因此成为了制造纳米元器件的热门候选材料之一. 从物理力学角度来看, MoS₂ 具有极强弹性和回弹性^[12], 即使在大变形工作情况下, 也能保持与其对应体材料相当的电子性能^[9,13]. 因此, 探究 MoS₂ 及其范德瓦耳斯异质结构 (vdWHs) 的力学性能, 如杨氏模量、断裂强度和极限应变等, 对于 MoS₂ 柔性电子器件的操纵具有重大指导意义.

随着纳米科技的发展, 2D 材料及其 vdWHs 的力学性能测试方法在不断改进, 以期解决因 2D 材料极薄原子层厚度导致其力学性能难以准确测量的瓶颈问题^[14]. 瑞士洛桑联邦理工学院 Simone 教授团队^[12], 基于原子力显微镜 (atomic

* 国家自然科学基金 (批准号: 11832016, 51775471, 11902284) 和湖南省自然科学基金 (批准号: 2021JJ20008) 资助的课题资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhengxuejun@xtu.edu.cn

force microscopy, AFM) 将传统纳米压痕法改进成悬空基底压痕法以排除基底效应的影响, 准确测量了采用机械剥离方法制备的单层和双层 MoS_2 的杨氏模量与断裂强度. 美国加州伯克利大学吴军桥教授团队^[15], 利用改进悬空基底压痕法成功测量了化学气相沉积法 (CVD) 制备、湿法转移 2D MoS_2 和 WS_2 , 以及 MoS_2/WS_2 异质结整体的杨氏模量. 另一方面, 南京航空航天大学郭万林院士团队, 使用包裹了石墨烯和氮化硼的 AFM 针尖在纳米尺度上定量测量范德瓦耳斯异质界面的黏附力, 测得石墨烯/ MoS_2 的范德瓦耳斯异质界面黏附力大于石墨烯/石墨烯同质界面和氮化硼/石墨烯异质界面^[16,17]. 总之, 无论是悬空基底压痕法, 还是包裹针尖的改进纳米压痕法, 这一类以 AFM 技术为基础发展出来探索 2D 材料力学性能的方法, 都无法实时观测范德瓦耳斯异质界面相互作用下的黏附过程, 因而都不能适用于组装、拆卸和重组装^[18]过程中 2D 材料和器件力学性能的测量.

不同微机电系统 (MEMS) 芯片已经被开发出来, 应用于扫描电子显微镜 (SEM), 以实现 2D 材料及其 vdWHs 力学性能精确测量和多场耦合行为可视化等多种功能^[14]. 例如, 美国莱斯大学娄军教授团队^[19], 利用纳米机械装置对 CVD 制备的石墨烯进行原位拉伸, 观察到了石墨烯的脆性断裂现象, 并测量了其断裂韧性. 进而对单层和双层 MoSe_2 实施原位拉伸, 观察到其裂纹萌生、扩展和最终失效的演变过程, 并基于密度泛函理论 (DFT) 模拟计算验证了测量 MoSe_2 弹性模量和断裂强度的准确性^[20]. 中国香港城市大学陆洋教授团队^[21], 利用推拉式微机械原位拉伸装置, 实验测得石墨烯杨氏模量和弹性应变分别为 1 TPa 和 6%, 其工程抗拉强度高达 50—60 GPa. 总之, 基于 MEMS 的 SEM 拉伸测试和 AFM 纳米压痕法存在相似的不足, 即不能适用于组装、拆卸和重组装^[18]过程中 2D 材料及其 vdWHs 器件的力学性能测量. 北京大学彭练矛院士团队^[22], 提出了一种基于 SEM 的原位剥离断裂法测量了 CVD 制备、湿法转移的六方 MoS_2 的层间结合能, 并在 SEM 真空腔内直接观察到 MoS_2 被吸附形成鼓包、膨胀生长和断裂过程. 但是 MoS_2 的剥离断裂行为不是由异质界面范德瓦耳斯力导致, 而是由化合共价键断裂引起. 如何直接在组装异质结器件上测量力学性能, 利用范德瓦耳斯作用操纵 2D vdWHs 组装、拆卸和重组装^[18],

仍然是 2D vdWHs 器件可靠性研究面临的严峻挑战. 通常人们采用干法转移和湿法转移, 来实现 2D 材料转移到特定基底上组装成 2D 范德瓦耳斯异质结构. 干法转移可避免湿法转移中聚合物带来的表面污染和刻蚀液造成的损伤得到洁净的 2D 材料, 但是特定的微操定位系统和夹具, 有可能引起形态变化或起皱, 无法应用于大规模的商业化生产^[20,23]. 湿法转移方便、快捷, 并且转移过程不会引起 2D 材料形态变化, 可以转移跨宏观区域制备的所有 2D 材料. 然而, 湿法转移得到 2D 材料表面可能会有不同程度的污染^[15,22,24]. 另一方面, 机械剥离法制备 2D 材料, 以不同顺序、角度、组合来进行组装成异质结, 展现了二维材料异质结多种多样的优异性能, 从而指导操控范德瓦耳斯异质结构的组装、拆卸和重组装^[15]. 但是该方法被认为生产效率低, 厚度可控性不均一, 无法工业化量产. 相反, CVD 法制备 2D 材料生产效率较高, 并且厚度可控性好^[25]. 进一步来看, CVD 法制备的 2D 材料是柔性器件的关键组件以及 2D vdWHs 的构建块, 是工业级量产的保证^[15]. 所以, 大多文献报道, 都是针对 CVD 制备 2D 材料的机械性能开展研究^[14–16,21,22]. 本研究主要考虑范德瓦耳斯异质结构器件组装应适应大规模工业生产和制造, 因此选用湿法转移得到 2D MoS_2 vdWHs.

本文研究 2D MoS_2 vdWHs 组装、拆卸过程异质界面范德瓦耳斯作用所导致的剥离撕裂行为. 采用湿法转移将 CVD 制备的 MoS_2 组装成 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs, 结合 SEM 摄像模块和原位力学杆, 实现了对 vdWHs 实施压痕黏附剥离撕裂过程的可视化. 该过程包括 4 个典型部分: W 探针压入组装的 $\text{W}/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs; $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 界面分离形成新的 MoS_2/W vdWHs, 被拆卸的 MoS_2 形成鼓包; MoS_2 不完全穿透断裂并发生解理产生两个长条形裂纹; 被剥离 MoS_2 与 SiO_2 完全分离, 解理导致 MoS_2 大面积撕裂. 采用 DFT 计算 MoS_2/W 和 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 界面结合能密度, 解释异质界面范德瓦耳斯力下引发的 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 界面剥离行为. 利用薄膜撕裂模型^[26,27] 和 DFT 计算的 MoS_2 力学参数, 得到解理撕裂 MoS_2 的断裂强度和极限应变. 本研究对于理解异质界面范德瓦耳斯力引起穿透断裂和解理撕裂现象的物理机制, 以及指导 2D 材料及其 vdWHs 器件的组装、拆卸和重组装具有重大意义.

2 实验设计

2.1 MoS₂/SiO₂ vdWHs 的组装

通过 CVD 法制备了 MoS₂ 纳米片. 分散在 Si 基底上的 MoS₂ 纳米片光学显微镜图像和单个 MoS₂ 纳米片的 AFM(Cypher S, AR, USA) 图像, 分别如图 1(a) 和 (b) 所示. 图 1(a) 结果表明, MoS₂ 纳米片尺寸在 5—30 μm 范围; 大多数纳米片为完整三角形, 说明晶体完全生长, 而少数形状不规则纳米片意味着 MoS₂ 晶体未完全生长^[28]. 图 1(b) 中, 单个 MoS₂ 纳米片具有完整三角形形状且表面形貌良好, 相对光滑区域的横截面扫描轮廓线高度意味着 MoS₂ 厚度为 1.2 nm. 由于单层 MoS₂ 厚度约为 0.65 nm^[15], 所以 MoS₂ 样品是双层 MoS₂ 纳米片. 图 1(c) 所示, MoS₂ 纳米片拉曼光谱 (ViaQontor, Renishaw, UK) 中出现两个特征峰, 其中处于较低的峰是 MoS₂ 的面内振动模式 E_{2g}^1 , 其峰值为 384.77 cm^{-1} ; 另一个较高的峰是面外振动模式 A_{1g} , 其峰值为 405.97 cm^{-1} . 两个振动模式峰距为 21.2 cm^{-1} , 再次表明 MoS₂ 样品是双层 MoS₂ 纳米片^[29,30].

湿法转移过程包括: CVD 法制备的 MoS₂ 硅片上, 旋涂 PMMA 形成 PMMA/MoS₂/SiO₂ 结构; 浸泡 NaOH 溶液使 PMMA/MoS₂ 薄膜与 SiO₂ 基底分离; 使用镊子夹住带有叉指电极的 SiO₂/Si 基底, 捞出 PMMA/MoS₂ 薄膜; 用丙酮溶解基底上的 PMMA, 再对基底进行反复清洗, 干燥得到 MoS₂/SiO₂ vdWHs. 使用 SEM(Hitachi SU5000, Japan), 记录 MoS₂ 转移到叉指电极后表面形貌, 如图 1(d) 所示. 结果表明, 大小面积不等的均匀三角形 MoS₂ 纳米片附着在带金 (Au) 叉指电极的 SiO₂/Si 基底上, 其中灰白色条状区域为 Au 叉指电极, 黑色区域条状为沟槽部分 SiO₂/Si 基底. 经过湿法转移后, 叉指电极沟槽部分 MoS₂ 纳米片组装成 MoS₂/SiO₂ vdWHs.

2.2 MoS₂/SiO₂ vdWHs 纳米压痕实验

原位力学杆 (nanomechanical testing system, FemtoTools FT-NMT03, CH) 可实现沿 X , Y , Z 三轴位移. 将钨 (W) 探针 (tungsten probe tips, GGB T-4-10, USA) 装配在原位力学杆纳米机械臂上, 用导电胶带将组装了 MoS₂/SiO₂ vdWHs 的

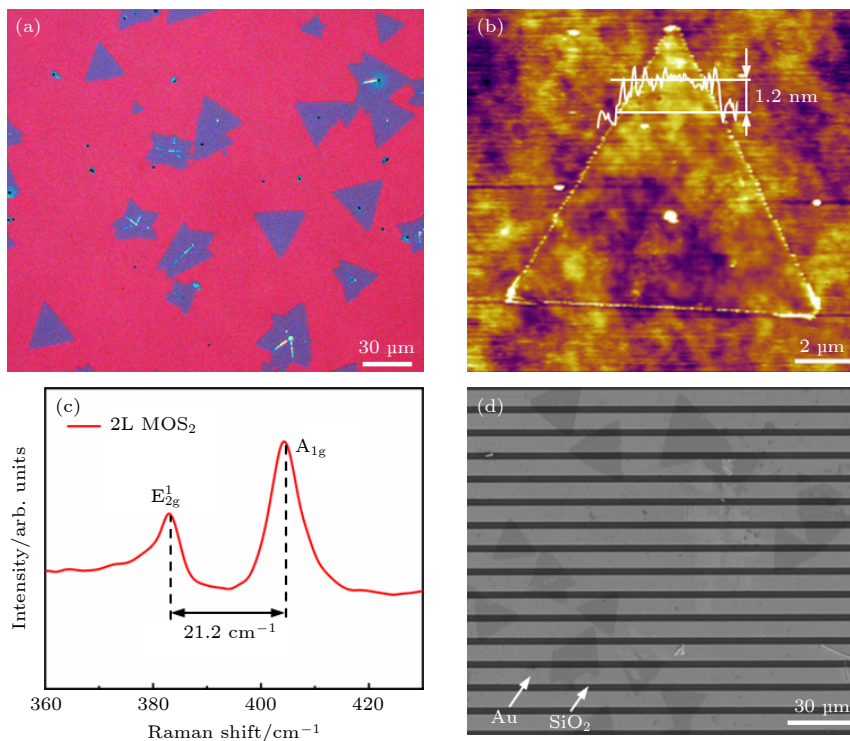


图 1 (a) MoS₂ 光学显微镜图像; (b) MoS₂ 纳米片 AFM 二维形貌图及横截面轮廓线; (c) MoS₂ 纳米片拉曼光谱; (d) MoS₂ 转移到叉指电极上的 SEM 图像

Fig. 1. (a) Optical diagram of MoS₂; (b) AFM morphology image and cross-section profile of MoS₂ nanosheet; (c) Raman spectra of MoS₂ nanosheet; (d) SEM image of MoS₂ transferred onto the interdigitated electrodes.

Si 基底固定在原位力学杆样品台上. 随后将原位力学杆放置于 SEM 真空腔内, 在 SEM 不同衬度区分和独特的立体视觉下, 选定一个完整的 MoS_2 纳米片, 操纵 W 探针对准叉指电极沟槽之间的 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs 进行纳米压痕实验. 实验中 W 探针和 MoS_2 接触时 SEM 图像, 以及 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs 纳米压痕实验示意图, 分别如图 2(a) 和 2(b) 所示. 图 2(a) 中, 转移到基底上的 MoS_2 纳米片具有完整三角形形状, 纳米片厚度太薄导致能够透过纳米片明显看到呈灰白色的条状叉指电极. W 探针附近有一条不规则划痕线, 这是由于湿法转移过程使用镊子捞出 PMMA/ MoS_2 薄膜时, 接触到叉指电极

和沟槽时造成的破损所致. 但所选样品区域保持完整, 不影响实验结果. 图 2(b) 中, 对电极间沟槽部分 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs 压痕实验, W 探针以一定速度压入并紧密接触 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs 一段时间, 组装成新的 W/ $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs, 如白色圆圈所示.

3 实验结果与分析

3.1 鼓包剥离和解理撕裂现象

如图 3 所示, SEM 视频模块原位记录的 MoS_2 纳米片压痕实验过程, 出现的典型现象包括探针压

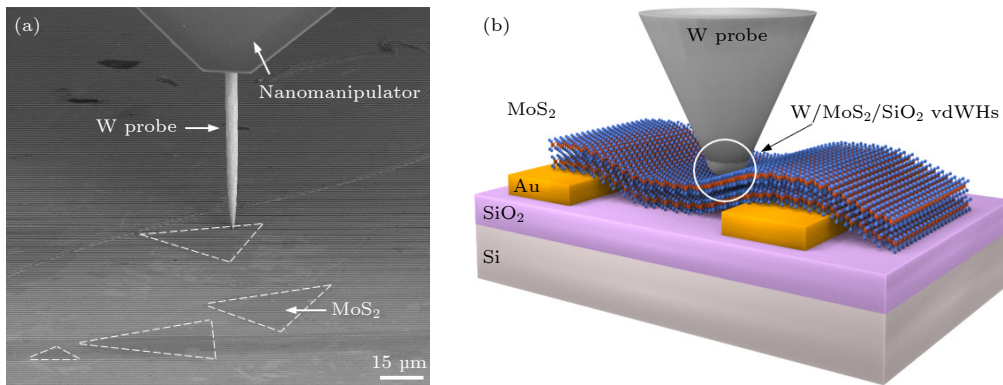


图 2 (a) W 探针和 MoS_2 纳米片 SEM 图像; (b) $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs 纳米压痕实验示意图

Fig. 2. (a) SEM image of W probe and MoS_2 nanosheets; (b) schematic diagram of the nanoindentation on $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs.

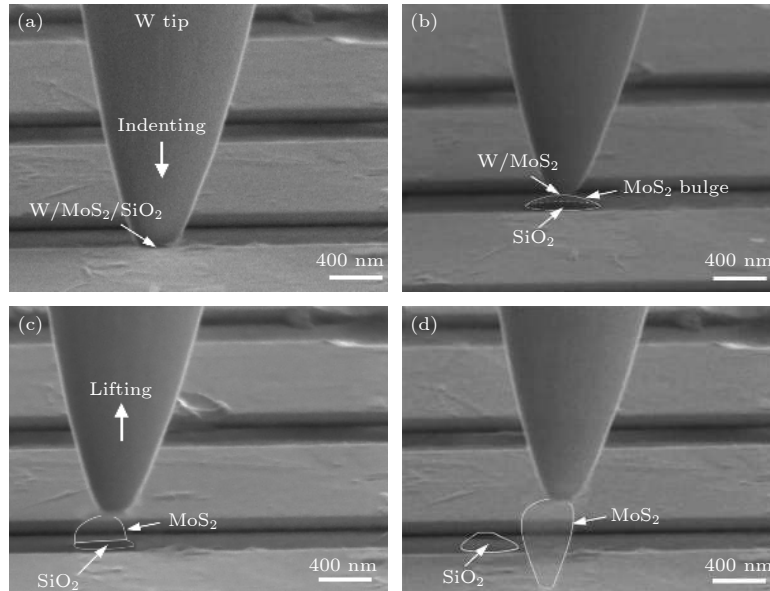


图 3 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs 纳米压痕过程典型的 SEM 图 (a) W 探针压入形成 W/ $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs; (b) MoS_2 纳米片被 W 探针黏附从 SiO_2/Si 基底剥离形成鼓包; (c) MoS_2 纳米片发生不完全穿透断裂; (d) MoS_2 纳米片解理撕裂后, 最终与 SiO_2/Si 完全分离

Fig. 3. Typical SEM images of $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs nanoindentation processes: (a) W probe indentation to assemble W/ $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ vdWHs; (b) MoS_2 peeled by W probe from SiO_2/Si substrate to form bulge; (c) MoS_2 incomplete penetration fracture; (d) MoS_2 nanosheet teared along cleavage cracks and completely separated from SiO_2/Si substrate.

入、鼓包剥离、不完全穿透断裂和解理撕裂. 图 3(a) 中, W 探针对准叉指电极的沟槽部分中间合适位置, 以 20 nm/s 的速度向下压入 MoS₂/SiO₂ vdWHs; 保持探针与 MoS₂ 紧密接触 30 s, 范德瓦耳斯界面相互作用下组装成 W/MoS₂/SiO₂ vdWHs. 图 3(b) 中, W 探针向上回撤时异质界面间范德瓦耳斯力作用下发生 MoS₂/SiO₂ 界面分离, MoS₂ 纳米片被 W 探针黏附并从 SiO₂/Si 基底上剥离形成鼓包. 由于双层 MoS₂ 厚度仅为原子尺寸, 在 SEM 图像中与周围 Au 电极形成衬度差, 因此, 透过纳米片可清晰看到以实虚线标识的鼓包轮廓. 此压痕导致的鼓包剥离现象, 实质是 MoS₂/SiO₂ vdWHs 在异质界面范德瓦耳斯力作用下被拆卸, 进而形成新的 MoS₂/W vdWHs.

图 3(c) 中, 随着 W 探针继续回撤, MoS₂ 纳米片出现沿针尖接触圆弧线发生的不完全穿透断裂, 同时发生解理产生两个长条形裂纹, 被剥离下来的 MoS₂ 面积不断扩张. 其中, 裂纹和被剥离 MoS₂ 轮廓以实线标识, 双层 MoS₂ 纳米片太薄可透过纳米片清晰看到叉指电极的沟槽轮廓. 图 3(d) 中, 沿轮廓线 MoS₂ 继续解理导致 MoS₂ 大面积撕裂, 同时 MoS₂ 和 SiO₂ 完全分离, MoS₂ 纳米片未完全断裂并部分与针尖接触圆弧线保持连接. 解理撕裂现象的实质是 MoS₂ 纳米片劈开面解理导致两条裂纹不断扩展, 同时 MoS₂/SiO₂ vdWHs 在异质界面范德瓦耳斯力作用下界面完全分离, 最终 MoS₂/W vdWHs 也被拆卸. 解理撕裂后未完全断裂的 MoS₂ 纳米片与 W 探针尖端部分保持连接.

探针与样品表面的黏附力可以假定为探针与样品之间的相互作用力. 黏附力来源于不同黏附机制的独立组合, 例如黏附力大小与 2D 材料表面毛细力存在着很大的关联, 而且毛细力与 2D 材料表面外界环境引起的水膜有关. 探针与 MoS₂ 之间黏附力可 F_{adh} 写成 [31]:

$$F_{\text{adh}} = F_{\text{cap}} + F_{\text{vdw}} + F_{\text{ten}} + F_{\text{others}}, \quad (1)$$

其中, F_{cap} 是拉普拉斯压力引起的毛细力; F_{vdw} 是范德瓦耳斯相互作用或固体间直接黏附产生的黏附力; F_{ten} 是液体/水蒸气表面张力引发的黏附力; F_{others} 是其他相互作用产生的黏附力, 如静电力和磁力. MoS₂/SiO₂ vdWHs 组装后经多次干燥处理, 可排除液体/水蒸气表面张力引发的黏附力 F_{ten} . 原位力学杆实施的压痕实验在高真空状态 ($< 3.3 \times 10^{-7}$ Pa) 的 SEM 真空室里完成, 所以可

排除毛细力 F_{cap} 的影响. 组装拆卸的 MoS₂/SiO₂ vdWHs 不带磁性, 导电胶将 SEM 电子束上电荷导出, 从而排除相关因素引发的黏附力 F_{others} . 由此, 可以认为黏附力的来源是范德瓦耳斯作用.

3.2 MoS₂ 鼓包剥离实验现象与 DFT 建模分析

实验表明, MoS₂ 与 SiO₂/Si 基底比 W 探针与 MoS₂ 更易发生界面剥离, 导致 MoS₂ 从 SiO₂/Si 基底剥离形成鼓包. 基于密度泛函理论利用 VASP (Vienna Ab-initio simulation package) 软件, 对 MoS₂/SiO₂ 和 MoS₂/W 原子结构的界面结合能密度进行计算. 采用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函来描述电子间的交换关联能作用 [32], 以及 Grimme (DFT-D3) [33] 的半经验修正方案进行了范德瓦耳斯能量修正. 在 PAW 赝势框架下, 截断能取 400 eV, 自洽收敛精度为 10^{-5} eV/atom, 每个原子作用力均小于 10^{-2} eV/Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$). 其中 MoS₂/SiO₂ 和 MoS₂/W 的体系布里渊区采用 $4 \times 4 \times 1$ 和 $10 \times 4 \times 1$ 的 K 空间网格. MoS₂ 和 SiO₂ 属于六方晶系, W 属于立方晶系, 其晶格常数分别为 $0.316 \text{ nm} \times 0.316 \text{ nm} \times 1.227 \text{ nm}$, $0.514 \text{ nm} \times 0.514 \text{ nm} \times 0.839 \text{ nm}$ 和 $0.506 \text{ nm} \times 0.506 \text{ nm} \times 0.506 \text{ nm}$, 双层 MoS₂ 层间距为 0.615 nm. 分别对 MoS₂ 和 SiO₂ 单胞进行 (5×5) 和 (3×3) 扩胞后, 构建出图 4(a) 所示的双层 MoS₂/SiO₂ 模型结构. 其中右边俯视图所示, 扩胞形成 MoS₂/SiO₂ 模型结构的晶胞线为菱形实线轮廓, 该模型对应的 a 轴和 b 轴的晶格失配度均为 4.09%, 真空层为 3 nm. 先对 MoS₂ 进行 $(\sqrt{3} \times 1)$ 扩胞然后再进行 (1×5) 扩胞, 并对 W 超胞 (1×3) 扩胞, 构建成图 4(b) 所示的双层 MoS₂/W 模型结构. 其中右边俯视图所示, 扩胞形成 MoS₂/W 模型结构的晶胞线为矩形实线轮廓, 该模型对应的 a 轴和 b 轴的晶格失配度分别为 2.55% 和 0.50%, 真空层为 3 nm. 本文建立的 MoS₂/SiO₂ 和 MoS₂/W 异质界面模型下, 得到图 4 界面结合能密度. 其中两种异质界面模型最大的晶格失配度为 4.09%, 一般认为小于 5% 的晶格失配度会形成完全共格结构, 其带来的误差可以忽略不计 [34]. 如果晶格失配度过大, 导致原子受力不收敛, 意味着这些简单的界面模型无法准确描述界面结合能密度. 显然, 相比于 MoS₂/W 模型结构, MoS₂/SiO₂ 扩胞后原子数较多, 其原子排布更为密集. 把 SiO₂ 最下面 2 层原

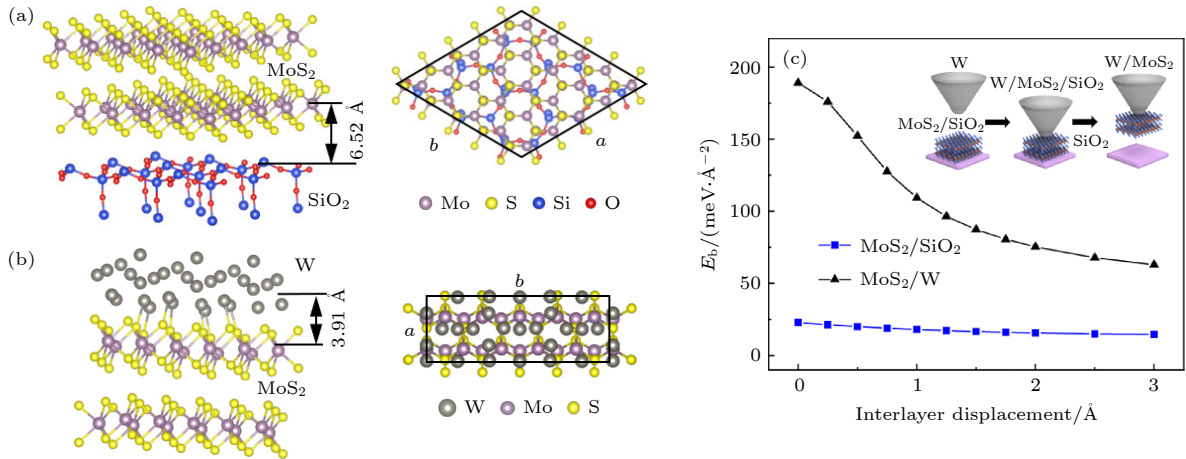


图4 (a), (b) MoS₂/SiO₂ 和 MoS₂/W 异质结构的原子结构示意图; (c) MoS₂/SiO₂ 和 MoS₂/W vdWHs 界面结合能密度 E_b 与层间位移关系曲线, 插图是范德瓦耳斯相互作用导致 MoS₂/SiO₂ 界面分离示意图

Fig. 4. (a), (b) The original atomic structure schematics of MoS₂/SiO₂ and MoS₂/W vdWHs; (c) the binding energy density E_b -interlayer displacement curves of MoS₂/SiO₂ and MoS₂/W vdWHs, the inset is schematic for MoS₂/SiO₂ interface separation induced by vdW interaction.

子固定, W 晶胞中最上面 2 层原子固定后, 对两个模型优化得到 MoS₂/SiO₂ 和 MoS₂/W 中 MoS₂ 的平衡位置, 其中 Mo 原子到 SiO₂ 的顶端 Si 原子平均间距为 6.52 Å, W 底端原子到 Mo 原子平均距离为 3.91 Å. 两个模型 MoS₂ 平衡位置设为零位移, 施加 0—3 Å 范围内, 不同层间位移时界面结合能密度^[16,17], 如图 4(c) 所示.

图 4(c) 中, 尽管 MoS₂/W 和 MoS₂/SiO₂ 之间界面结合能密度会随着层间位移的扩大而减小, MoS₂/W 界面结合能密度始终大于 MoS₂/SiO₂ 界面结合能密度. 这就意味着, 任意回撤力作用下 MoS₂/SiO₂ 异质界面间范德瓦耳斯相互作用相对于 W/MoS₂ 的更弱. 因此, W 探针紧密压痕 MoS₂/SiO₂ 基底后, W 探针与 MoS₂ 结合更强于 MoS₂ 与 SiO₂ 界面之间的结合, 从而导致 W 探针撤回时 MoS₂/SiO₂ 范德瓦耳斯界面率先分离, 如插图所示. 对比图 3(d) 所示实验现象, 即 MoS₂/W 不分离, MoS₂ 纳米片与 SiO₂ 基底相分离而裸露 SiO₂ 基底, 模拟结果很好地解释了实验现象. 另外, 硅基叉指电极上 SiO₂ 是无定形结构, 在计算建模中使用了六方晶体 SiO₂ 来计算 MoS₂ 与 SiO₂ 异质界面结合能密度. 无定形的 SiO₂ 键长和键角连续分布没有周期性^[35], 因此 SiO₂ 无定形表面的模拟与 MoS₂ 晶胞配成异质模型结构具有一定的难度^[36]. 由于无定形表面局部结构具有不同悬空键, 通过晶体 SiO₂ 的不同表面来模拟是合适的^[37]. 就 MoS₂ 与 SiO₂ 的间距而言, 即使 DFT 建模晶胞中 MoS₂

与 SiO₂ 的间距低于实验 MoS₂ 与无定型 SiO₂ 的间距, 实际计算的界面结合能密度的区别不会影响到对异质界面分离行为的定性讨论^[38].

3.3 MoS₂ 解理撕裂实验现象与 DFT 建模分析

随着 W 探针回撤位移增大, MoS₂ 剥离高度和撕裂长度增大, 达到断裂强度将发生撕裂. 如图 5(a)—(e) 所示, SEM 原位记录了从剥离到撕裂过程中 5 个选定时刻的图像. 图 5(a) 所示, MoS₂/SiO₂ 界面分离的临界状态, MoS₂ 纳米片出现沿针尖接触圆弧线发生不完全穿透断裂, 解理产生两个长条形裂纹持续扩展. 其中, 针尖与 MoS₂ 剥离前垂直距离为剥离高度 h , MoS₂ 撕裂方向上的水平位移为撕裂长度 l , 此时 MoS₂ 剥离高度 h 为 132.5 nm, 撕裂长度 l 为 333.2 nm. 图 5(b)—(d) 所示, 随着 W 探针回撤位移增大, MoS₂ 纳米片剥离面积增大, 剥离高度分别为 172.6 nm, 225.0 nm 和 272.3 nm, 撕裂长度分别为 599.4 nm, 1065.6 nm 和 1531.7 nm. 图 5(e) 所示, 解理撕裂后 MoS₂ 发生横截面断裂的临界状态, 此时剥离高度为 282.8 nm, 撕裂长度为 1864.8 nm.

SEM 摄像功能记录了 MoS₂ 被 W 探针解理撕裂的演变过程, MoS₂ 剥离高度 h 和撕裂长度 l 沿解理裂纹被撕裂呈长条形状, 如图 5(f) 所示. 采用由能量变分原理得到的薄膜撕裂模型, 研究剥离时忽略边缘解理和非线性项的情况, 则 MoS₂ 纳

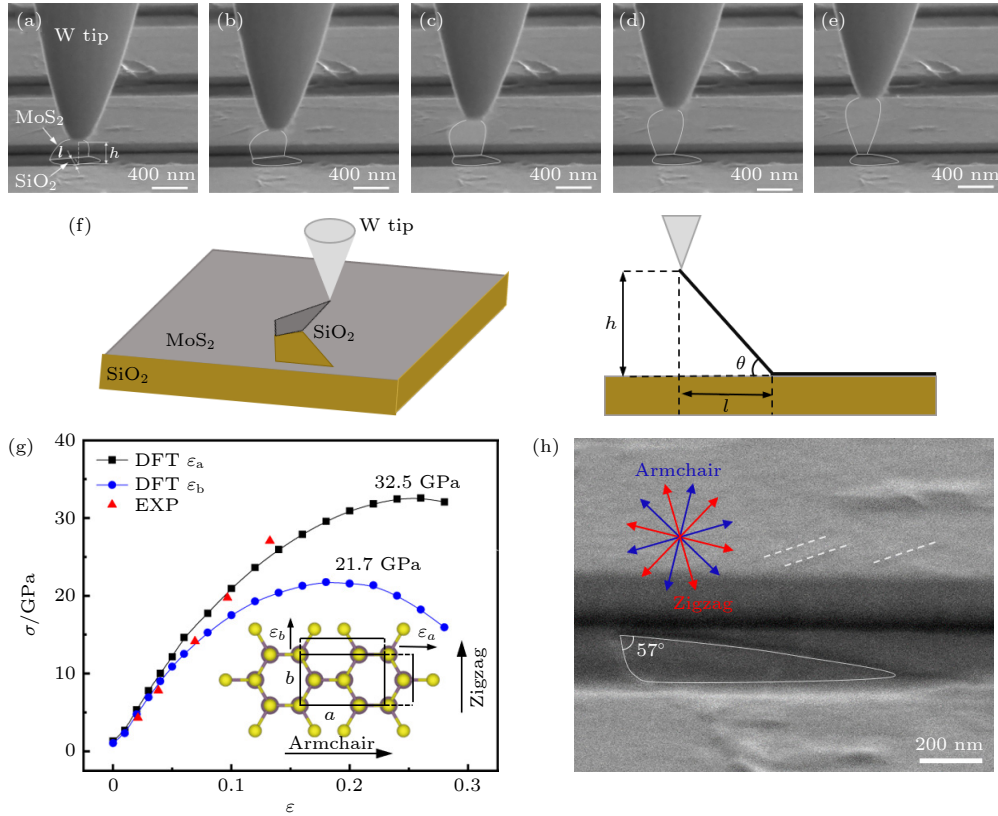


图 5 (a)–(e) 剥离撕裂至断裂的 SEM 图像; (f) 薄膜撕裂模型示意图; (g) MoS₂ 理论分析和 DFT 模拟的应力应变曲线, 插图表明 DFT 计算中 MoS₂ 原子结构沿 a 和 b 晶轴方向施加应变; (h) MoS₂ 纳米片沿解理裂纹撕裂后的 SEM 图像, 插图是识别解理边缘判断 MoS₂ 纳米片的晶格方向

Fig. 5. (a)–(e) SEM images of the peeling, tear and fracture processes; (f) the film tear model diagram; (g) the experimental and DFT simulation stress-strains curve of MoS₂, the inset represents basic unit of the atomic structure applied strains with a and b crystal axis directions. (h) SEM image of MoS₂ nanosheet after teared along cleavage cracks, the inset is the lattice direction of MoS₂ nanosheet is determined by identifying the cleavage edge.

米片撕裂过程的应力可近似为线弹性过程^[26,27]:

$$\sigma = \gamma / [(1 - \cos \theta)t], \quad (2)$$

其中, γ 为 MoS₂ 与 SiO₂ 界面结合能密度, t 为撕裂薄膜厚度, $\theta = \tan^{-1}(h/l)$ 为 MoS₂ 为剥离角. 图 4(c) 中, MoS₂ 与 SiO₂ 处于平衡位置时, 即层间位移为 0 Å, 界面结合能密度为 $\gamma = 0.366$ J/m². 利用 (2) 式近似计算得: 图 5(a)–(e) 中被剥离 MoS₂ 解理撕裂过程中, 承受的应力分别为 4.308, 7.825, 14.147, 19.745 和 27.055 GPa, 由胡克定律可得到线弹性阶段相应应变值. 将 MoS₂ 的应力应变关系曲线列于图 5(g), 即图中红色三角形所示.

为了进一步解释 MoS₂ 撕裂实验现象, 使用密度泛函理论模拟计算 MoS₂ 的应力应变关系. 采用优化后的 $(\sqrt{3} \times 1)$ MoS₂ 超胞, 晶格常数为 0.548×0.316 nm, 层间距为 0.615 nm, 真空层为 1.5 nm, 其相应的布里渊区采用 $6 \times 10 \times 1$ 的 K 空间网格. 通过在 a 轴和 b 轴方向上施加 0.00–0.30 单轴

应变, 计算出双层 MoS₂ 的应力应变关系, 并将结果也列于图 5(g) 中进行对比分析. 结果表明: 双层 MoS₂ 在小应变范围内 (0.00–0.08) 表现为线弹性, a , b 两个方向基本重合, 意味着没有产生明显的各向异性, 拟合得到杨氏模量 E 约为 245 GPa^[39,40]. 然而, 随着应变增大到 0.08 后, 双层 MoS₂ 的力学性能表现出各向异性: 沿 a 方向应变的极限应变 $\varepsilon_a = 26\%$, 断裂强度 $\sigma_a = 32.5$ GPa, 而沿 b 方向的极限应变 $\varepsilon_b = 18\%$, 断裂强度 $\sigma_b = 21.7$ GPa. 分析对比表明, 小应变 0.00–0.08 线弹性阶段, DFT 计算 b 方向应力应变关系与实验测量结果更加接近. 实验测量的 MoS₂ 极限应力为 27.1 GPa, 大于 DFT 计算沿着 b 方向施加应变时断裂强度 $\sigma_b = 21.7$ GPa, 这就意味着 MoS₂ 发生撕裂. 结合实验的针尖半径和 MoS₂ 的厚度 1.2 nm (图 1(b)), 可计算出引发 S-Mo 化学键沿 Zigzag 和 Armchair 方向断裂的临界黏附力分别为 51.17 μN 和 76.64 μN,

显然它们均小于 W/MoS₂ 层间范德瓦耳斯相互作用引发的黏附力 146.91 μN . 因此, 探针回撤过程中, W/MoS₂ 层间范德瓦耳斯相互作用导致的黏附力, 率先达到断裂临界黏附力引发 S-Mo 化学键的断裂. 如图 5(h) 所示, 位于叉指电极上 MoS₂ 呈现虚线标识的褶皱, 实轮廓线代表 MoS₂ 纳米片被解理撕裂后裸露的 SiO₂ 基底, MoS₂ 被剥离末端出现两条夹角呈 57° 的裂纹. 这些褶皱方向代表 Zigzag 或者 Armchair 方向, CVD 方法制备 MoS₂ 样品 Zigzag 边缘通常对应晶畴取向, 它与被解理撕裂 MoS₂ 的边缘角成 0° 和 60° 左右 [41]. 另一方面, 根据 2D 材料解理行为晶格方向的快速识别方法, 以平行被解理撕裂的实线裂纹的方向为 Zigzag 方向, 则另一条裂纹夹角近似 60°. 由此, 可判断 MoS₂ 纳米片解理撕裂方向是沿着 MoS₂ 的 Zigzag 方向. 通过薄膜撕裂模型和 DFT 计算结果, 判断解理撕裂均沿着 Zigzag 方向发生, 与文献 [41] 报道结果是一致的.

结合 SEM 视频模块和原位力学杆, 观测到 W/MoS₂/SiO₂ vdWHs 异质界面范德瓦耳斯相互作用导致的 MoS₂/SiO₂ 界面分离, W/MoS₂ vdWHs 的回撤力黏附 MoS₂ 纳米片形成鼓包达到临界高度发生不完全穿透断裂, 直至解理撕裂到最大剥离高度的破坏行为. DFT 计算模拟了 MoS₂/W 和 MoS₂/SiO₂ 异质界面结合能密度, 合理地解释了 W/MoS₂/SiO₂ vdWHs 拆卸后, MoS₂ 纳米片的剥离鼓包现象. 基于薄膜撕裂模型实验测量了撕裂过程 MoS₂ 纳米片的应力应变关系, 其结果与 DFT 计算模拟结果在线弹性阶段完全一致. 该研究有助于对 2D 材料范德瓦耳斯异质结器件的组装、拆卸过程失效行为的理解, 并对操纵 2D 材料范德瓦耳斯异质结及其器件的应用, 具有重要指导意义.

4 结 论

本文原位观测了 vdW 界面相互作用导致 MoS₂ 纳米片不完全穿透断裂, 直至解理撕裂的破坏过程. DFT 建模分析 MoS₂/W 和 MoS₂/SiO₂ vdWHs 的界面结合能密度, 结果表明: MoS₂/W 界面结合能密度比 MoS₂/SiO₂ 大, 合理解释了 vdW 界面相互作用黏附力导致 MoS₂ 与 SiO₂ 之间的界面分离行为. DFT 建模分析表明: 沿 *a* 和 *b* 晶轴方向对双层 MoS₂ 原子结构施加应变时, *a* 和 *b* 方向断裂强

度分别是 32.5 GPa 与 21.7 GPa. MoS₂ 纳米片因承受沿着 Zigzag 方向的应力 27.1 GPa 超过相应的断裂强度 21.7 GPa 而发生拉伸断裂. 本文实现了 2D vdWHs 组装和拆卸过程, 直接观测到了 MoS₂/SiO₂ vdWHs 的压痕黏附、剥离鼓包、不完全穿透断裂和解理撕裂的演变行为. 为后续 2D 材料组装、拆卸和重组 vdWHs 器件过程物理力学性能的测量, 灵活运用异质界面范德瓦耳斯力操控和调节器件, 提供了基础方法技术支撑.

参考文献

- [1] Liu Y, Weiss N O, Duan X, Cheng H-C, Huang Y, Duan X 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 1
- [2] Gu P C, Zhang K L, Feng Y L, Wang F, Miao Y P, Han Y M, Zhang H X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 018102 (in Chinese) [顾品超, 张楷亮, 冯玉林, 王芳, 苗银萍, 韩叶梅, 张韩霞 2016 *物理学报* **65** 018102]
- [3] Li T, Galli G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 16192
- [4] Castellanos - Gomez A, Poot M, Steele G A, van Der Zant H S, Agraït N, Rubio-Bollinger G 2012 *Adv. Mater.* **24** 772
- [5] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [6] Yin C, O'Brien M, McEvoy N, Winters S, Mirza I, Lunney J G, Duesberg G S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103114
- [7] Sahoo S, Gaur A P, Ahmadi M, Guinel M J-F, Katiyar R S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 9042
- [8] Bertolazzi S, Krasnozhan D, Kis A 2013 *ACS Nano* **7** 3246
- [9] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [10] Chang K, Chen W 2011 *ACS Nano* **5** 4720
- [11] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 497
- [12] Bertolazzi S, Brivio J, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9703
- [13] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [14] Han Y, Zhou J, Wang H, Gao L, Feng S, Cao K, Xu Z, Lu Y 2021 *Appl. Nanosci.* **11** 1075
- [15] Liu K, Yan Q, Chen M, Fan W, Sun Y, Suh J, Fu D, Lee S, Zhou J, Tongay S 2014 *Nano. Lett.* **14** 5097
- [16] Li B, Yin J, Liu X, Wu H, Li J, Li X, Guo W 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 567
- [17] Li B, Liu X, Guo W 2021 *Nano. Res.* **14** 692
- [18] Tao Q, Wu R, Li Q, Kong L, Chen Y, Jiang J, Lu Z, Li B, Li W, Li Z 2021 *Nat. Commun.* **12** 1
- [19] Zhang P, Ma L, Fan F, Zeng Z, Peng C, Loya P E, Liu Z, Gong Y, Zhang J, Zhang X 2014 *Nat. Commun.* **5** 1
- [20] Yang Y, Li X, Wen M, Hacopian E, Chen W, Gong Y, Zhang J, Li B, Zhou W, Ajayan P M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604201
- [21] Cao K, Feng S, Han Y, Gao L, Hue Ly T, Xu Z, Lu Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 1
- [22] Fang Z, Li X, Shi W, Li Z, Guo Y, Chen Q, Peng L, Wei X 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 23419
- [23] Reina A, Son H, Jiao L, Fan B, Dresselhaus M S, Liu Z, Kong J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17741
- [24] Yang X, Li X, Deng Y, Wang Y, Liu G, Wei C, Li H, Wu Z, Zheng Q, Chen Z 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902427
- [25] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T

- J, Stauber T, Peres N M, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [26] Kovalchick C, Molinari A, Ravichandran G 2014 *J. Appl. Mech.* **81** 4
- [27] Rivlin R S 1997 *Collected Papers of RS Rivlin* (New York: Springer Science & Business Media) p2611
- [28] Van Der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y, Lee G-H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D A, Hone J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 554
- [29] Li H, Zhang Q, Yap C C R, Tay B K, Edwin T H T, Olivier A, Baillargeat D 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1385
- [30] Li S-L, Miyazaki H, Song H, Kuramochi H, Nakaharai S, Tsukagoshi K 2012 *ACS Nano* **6** 7381
- [31] Xu D, Liechti K M, Ravi-Chandar K 2007 *J. Colloid Interface Sci.* **315** 772
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [34] Liu J, Zhang J 2020 *Chem. Rev.* **120** 2123
- [35] Li Y, Ching W 1985 *Phys. Rev. B* **31** 2172
- [36] Shemella P, Nayak S K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 032101
- [37] Fan X, Zheng W, Chihai V, Shen Z, Kuo J-L 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 305004
- [38] Nguyen T C, Otani M, Okada S 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 106801
- [39] Gan Y, Zhao H 2014 *Phys. Lett. A* **378** 2910
- [40] Gan Y, Zhao H 2016 *Phys. Lett. A* **380** 745
- [41] Guo Y, Liu C, Yin Q, Wei C, Lin S, Hoffman T B, Zhao Y, Edgar J, Chen Q, Lau S P 2016 *ACS Nano* **10** 8980

Tearing behavior induced by van der Waals force at heterogeneous interface during two-dimensional MoS₂ nanoindentation*

Li Yao-Hua Dong Yao-Yong Dong Hui Zheng Xue-Jun[†]

(School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 4 May 2022; revised manuscript received 31 May 2022)

Abstract

Combining with *in situ* nanomechanical testing system and video module of scanning electron microscope, the nanoindentation testing is performed to study the peeling-tearing behavior of two-dimensional material van der Waals heterostructures. After two-dimensional MoS₂ nanosheets prepared by chemical vapor deposition are assembled into MoS₂/SiO₂ heterostructures by wet transfer, the nanoindentation is carried out by manipulating the tungsten probe in the *in situ* nanomechanical testing system. When the tungsten probe is tightly indenting into MoS₂ nanosheets, a new W/MoS₂/SiO₂ heterostructure is assembled. With the tungsten probe retracting, the adhesive effect makes the two-dimensional MoS₂ nanosheet peel off from SiO₂/Si substrate to form a bulge. After reaching a certain height, under the van der Waals adhesion interaction, an incomplete penetration fracture occurs along the arc line contacting the needle. Then cleavage appears and produces two strip cracks and MoS₂/SiO₂ interface separation takes place simultaneously, before a large area of MoS₂ nanosheet is teared. Based on the density functional theory calculation of interface binding energy density of van der Waals heterogeneous interface, the interface binding energy density of MoS₂/W is verified to be larger than that of MoS₂/SiO₂, which explains the adhesion peeling behavior of MoS₂ induced by van der Waals force between heterogeneous interfaces, perfectly. By using the peeling height and tearing length of MoS₂ recorded by video module, the fracture strength of MoS₂ is obtained to be 27.055 GPa and stress-strain relation can be achieved according to the film tearing model. The density functional theory simulation results show that the fracture strength of MoS₂ is in a range of 21.7–32.5 GPa, and the stress-strain relation is consistent with the experimental result measured based on film tearing model. The present work is expected to play an important role in measuring the fracture strengths of two-dimensional materials, the assembly, disassembly manipulation and reliability design of two-dimensional materials and van der Waals heterostructures devices.

Keywords: van der Waals heterostructures, tear, interface binding energy density, fracture strength

PACS: 46.50.+a, 62.20.M-, 64.70.Nd, 68.37.Hk

DOI: 10.7498/aps.71.20220875

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11832016, 51775471, 11902284) and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2021JJ20008) .

[†] Corresponding author. E-mail: zhengxuejun@xtu.edu.cn

二维MoS₂压痕过程异质界面范德瓦耳斯力引起的撕裂行为

李耀华 董耀勇 董辉 郑学军

Tearing behavior induced by van der Waals force at heterogeneous interface during two-dimensional MoS₂ nanoindentation

Li Yao-Hua Dong Yao-Yong Dong Hui Zheng Xue-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 194601 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220875

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220875>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CuPc/MoS₂范德瓦耳斯异质结荧光特性

Photoluminescence properties of CuPc/MoS₂ van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220132>

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(2): 027901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

二维范德瓦耳斯材料的超导物性研究及性能调控

Two-dimensional van der Waals: Characterization and manipulation of superconductivity

物理学报. 2022, 71(18): 187401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220638>

二维范德瓦耳斯异质结构的制备与物性研究

The fabrication and physical properties of two-dimensional van der Waals heterostructures

物理学报. 2022, 71(4): 048502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212033>

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987>

二维范德瓦耳斯半导体莫尔超晶格实验研究进展

Recent experimental research progress of two-dimensional van der Waals semiconductor moiré superlattices

物理学报. 2022, 71(12): 127309 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220347>