

文章编号: 1001-4888(2018)05-0675-10

## 多层二维材料纳米压痕实验研究<sup>\*</sup>

肖钧凯<sup>1,2</sup>, 汪国睿<sup>1,2</sup>, 戴兆贺<sup>2</sup>, 缪泓<sup>1</sup>, 刘璐琪<sup>2</sup>, 张忠<sup>2</sup>

(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, 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实验室, 北京 100190)

**摘要:** 多层二维材料在诸多应用领域拥有广阔的前景, 其力学性能是保证材料和器件性能与服役寿命的关键性因素。然而, 在以往的力学表征中, 其层间耦合作用对于力学性能测量的影响往往被忽略, 对随着厚度增加而带来的弯曲刚度效应也缺乏相应关注。本文基于原子力显微镜的纳米压痕技术研究了多层石墨烯、六方氮化硼和二硫化钼的力学行为, 实现了其力学性能的准确测量。实验结果表明, 随着二维材料片层厚度的增加, 受弯曲刚度影响, 其力学行为从薄膜特征向线性板特征转变。对于表现出板行为的材料, 我们采用“柔度法”计算其杨氏模量, 所得数值与薄膜行为的求解较为一致。同时, 我们发现多层二维材料体系中, 由于层间相互耦合作用较弱, 在变形过程中容易引起层间相对滑移, 因而造成所测力学性能的弱化。本文的工作不仅发展了一种测量厚层二维纳米材料力学性能的方法, 还揭示了层间耦合作用对于多层二维材料变形行为的影响, 为探究二维异质结的结构-性能关系乃至微纳器件的制备加工提供了新的思路。

**关键词:** 二维材料; 纳米压痕; 力学性能; 弯曲刚度; 层间耦合作用

**中图分类号:** O341; O348      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.7520/1001-4888-18-061

### 0 引言

自从石墨烯被发现以来, 二维材料家族渐渐成为物理、材料、力学等领域的研究热点。在人们熟知的二维材料中, 石墨烯、过渡金属硫族化合物和六方氮化硼均拥有独特的二维晶体结构以及新奇的物理性质, 同时它们刚好覆盖了从金属到半导体到绝缘体的材料体系, 因而性质互补, 在半导体、电子器件以及复合材料领域有着广阔的应用前景<sup>[1, 2]</sup>。

事实上, 二维材料的物理性质是因层数而异的。目前, 已有很多工作报道了多层石墨烯在调控谐振器频率<sup>[3]</sup>, 提升复合材料热导率<sup>[4]</sup>以及电化学充电中的应用<sup>[5]</sup>。此外, 不同的二维材料还可以相互堆叠, 构建性能可以调控的二维异质结, 成为新型电子器件(如晶体管、太阳能电池、发光二极管)的重要组成部分<sup>[6]</sup>。在实际应用中, 材料和器件的力学性能与变形行为往往是影响其功能特性的决定性因素, 其对于外界载荷的力学响应以及在不同变形模式下的稳定性和可靠性都影响着材料和器件的性能与服役寿命<sup>[7]</sup>。因此, 对于多层二维材料体系的力学性能研究, 亟需建立适当的理论模型以及发展相应的实验表征技术, 以揭示材料的微观力学行为与变形机制。

鉴于二维材料特有的结构特征和尺寸大小, 传统的宏观材料测试方法很难直接获取有效的力学参

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2018-03-29; 修回日期: 2018-05-08

基金项目: 国家重大科学研究计划(2012CB937503)和国家自然科学基金(21474023, 11225210, 11225421)资助

通讯作者: 刘璐琪(1971—), 女, 博士, 研究员。主要研究领域: 低维材料微纳米力学。Email: liulq@nanoctr.cn

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

数,主要存在样品的精确定位、加载等困难。近来,随着探针技术<sup>[8]</sup>和光谱技术的发展<sup>[9]</sup>以及微纳米加工技术的出现,这些困难正在被一一克服。早在2008年, Lee等人<sup>[10]</sup>利用AFM纳米压痕技术,首次实现了单层石墨烯杨氏模量的实验测量。随后, Bertolazzi<sup>[11]</sup>、Song<sup>[12]</sup>及Kim<sup>[13]</sup>等人采用同样的方法,二硫化钼和六方氮化硼的力学性能也都得以表征。然而,大多数实验研究的材料体系层数都较低( $\leq 5$ ),鉴于原子级的厚度和极低的弯曲刚度特征,在分析过程中通常简化为薄膜体系,即弯曲刚度被假设为零<sup>[10]</sup>。随着层数的增加,可想而知,弯曲刚度对于材料力学行为的影响将不可忽略,甚至占据主导地位。因此,多层二维材料体系在弯曲刚度效应主导下的变形行为及力学性能的准确测量都是当前值得关注的问题。

除了弯曲刚度效应,二维材料特有的层间耦合作用在多层二维材料体系和二维异质结中同样起着至关重要的作用<sup>[14]</sup>。众所周知,界面是决定多层材料体系综合性能的关键,它直接影响着结构稳定性、应力传递等力学行为。在纳米尺度下,由于二维材料巨大的比表面积,界面的作用将更加突出<sup>[15-17]</sup>。事实上,二维材料片层之间往往由微弱的范德华力结合,加上原子级光滑的表面,其层间界面甚至可以达到超润滑的状态<sup>[18, 19]</sup>。近来, Falin等人<sup>[20]</sup>发现石墨烯的杨氏模量和断裂强度随着层数的增加而衰减, Lindahl等人<sup>[21]</sup>也观察到双层和三层石墨烯的弯曲刚度相较单层而言均显示不同程度的降低,这些都表明石墨烯在变形过程中层间存在相对的滑移,因此弱化了材料的整体力学性能。

为了探究多层二维材料在变形过程中弯曲刚度效应和层间耦合作用的影响,本文以多层石墨烯、六方氮化硼和二硫化钼为研究对象,利用AFM纳米压痕测量材料力学性能的方法,分析了力-位移曲线从薄膜行为向板行为的转变,并采用“柔度法”计算厚层二维材料的杨氏模量,结果显示与薄膜法得到的结果较为一致。同时,我们还比较了三种二维材料力学性能的层数相关性,揭示不同层间耦合作用对杨氏模量测量的影响。

## 1 实验设备及方案

### 1.1 悬浮二维材料的制备与层数表征

实验中,我们采用光刻法和反应离子刻蚀(RIE)在硅片(氧化层厚300nm)表面制造出圆孔阵列(孔径为0.5~1.5 $\mu\text{m}$ ,孔间距为5 $\mu\text{m}$ ,孔深1 $\mu\text{m}$ ),并通过微机械剥离法在其表面制备不同层数的二维材料,将孔覆盖以实现悬浮体系。在光学显微镜(Leica DM400)下可通过片层的衬度初步判断样品层数,进而通过原子力显微镜(AFM, Asylum Research, MFP-3D Infinity)在轻敲模式下测量厚度,扫描频率为1Hz。图1(a-c)分别是悬浮石墨烯、六方氮化硼和二硫化钼的光学图片,其中方框截取区域的AFM图像如图1(d-f)所示。

为了准确获取测试样品的层数,我们先建立了少层二维材料厚度与层数的关系。以石墨烯为例,图2(a)是不同层数石墨烯的光学照片,通过AFM测量可得到其相应的厚度如图2(b)所示。而对于少层石墨烯,拉曼光谱(Renishaw InVia, 633nm)可用于准确表征其层数,如图2(c)所示。进而我们根据所获得厚度-层数关系便可推算出厚层样品的层数,如图2(d)所示。事实上,由图2(d)可以看出,AFM所测量的石墨烯层间距同理论数值一致( $\sim 0.34\text{nm}$ ),而单层石墨烯表现出的偏差则来自于硅基底的影响。同理,我们也获得了六方氮化硼和二硫化钼的厚度-层数关系。

### 1.2 纳米压痕实验

纳米压痕实验在AFM的接触模式下进行,确定圆孔位置后,利用探针在圆心处加载,压入速度为300nm/s。值得注意的是,鉴于二维材料的力学强度非常高,普通的硅探针在压痕过程中往往在材料失效前尖端就会破坏,为此我们选用NanoScience Instruments的商用探针,其尖端为半球形状,曲率半径为40nm,且覆有一层碳化钨涂层。在每一次测试之前,都需要通过Sader方法校准悬臂的弹簧常数,约为38~40N/m。

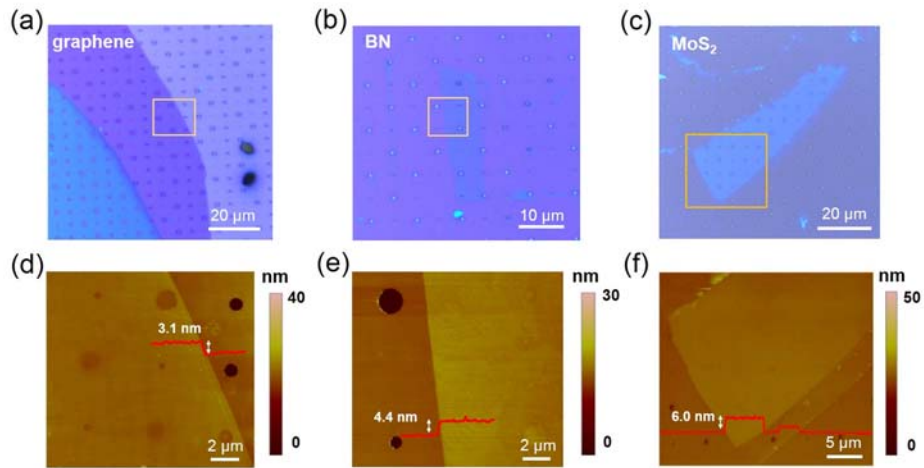


图 1 微机械剥离法制备在微孔上多层石墨烯、六方氮化硼和二硫化钼悬浮体系的 (a-c) 光学照片和 (d-f) AFM 图像

Fig. 1 (a-c) Optical and (d-f) AFM images of exfoliated multilayer Graphene, BN, and MoS<sub>2</sub> sheets suspended over patterned holes

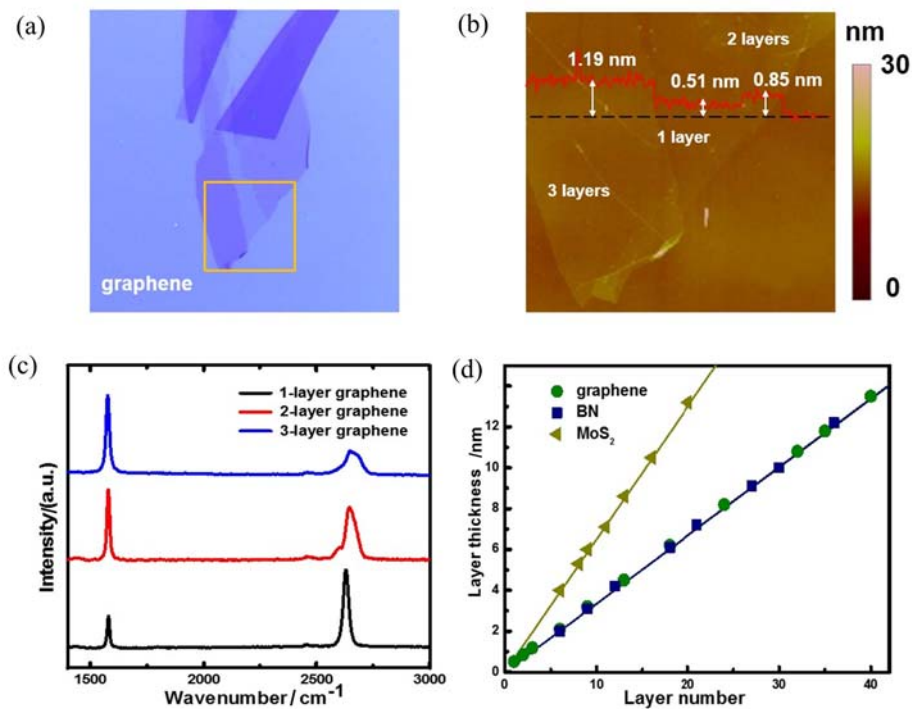


图 2 微机械剥离法制备在硅基底上不同层数石墨烯的 (a) 光学照片、(b) AFM 图像和 (c) 拉曼光谱图；(d) 石墨烯、氮化硼、二硫化钼的厚度-层数曲线

Fig. 2 (a) Optical images, (b) AFM images and (c) Raman spectra of exfoliated different layers of Graphene prepared on silicon substrate. (d) The thickness of the Graphene, BN, and MoS<sub>2</sub> sheets versus the layer number

## 2 纳米压痕实验及结果分析

### 2.1 弯曲刚度对压痕变形行为的影响

在纳米压痕实验中,首先通过轻敲模式扫描样品,表征悬浮材料的初始形貌和中心点位置,如图 3(a)和(b)所示。然后使用探针在悬浮的纳米片层中心施加载荷,当探针尖端和样品接触时,纳米片层的弹性变形( $\delta$ )、探针悬臂的偏转量( $\Delta Z_{tip}$ )和 AFM 压电陶瓷的位移( $\Delta Z_{piezo}$ )满足如下关系<sup>[22]</sup>:

$$\delta = \Delta Z_{piezo} - \Delta Z_{tip} \quad (1)$$

所施加的力与悬臂梁的挠度相关,  $F = k \cdot \Delta Z_{tip}$ , 其中  $k$  是悬臂的刚度系数。图 3(c) 为 9 层二硫化钼在中心处测量得到的力-位移曲线: 当压痕深度小于 10 nm 时, 材料的力学行为由其弯曲刚度和初始预张力主导, 因此力-位移曲线遵循线性板行为特征, 即  $F$  与  $\delta$  呈线性关系; 而对于大于 10 nm 的压痕深度, 材料主要承受面内的拉伸变形, 力-位移曲线则表现为非线性薄膜力学行为, 即  $F$  与  $\delta$  呈三次方关系。

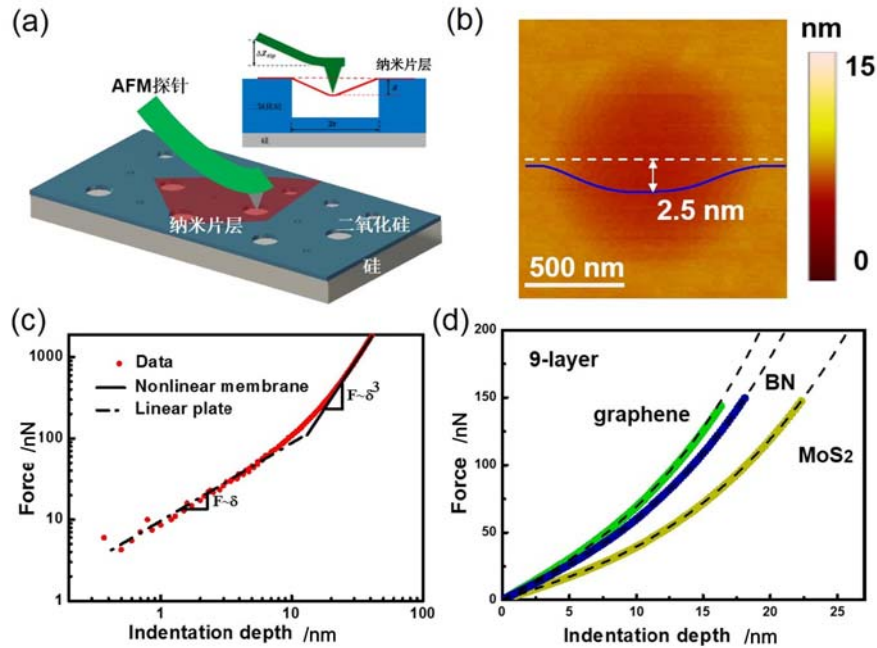


图 3 (a) 纳米压痕实验示意图; (b) 覆盖在孔上的 9 层二硫化钼 AFM 图像; (c) 纳米压痕实验中 9 层二硫化钼的力-位移曲线; (d) 纳米压痕实验中覆盖在  $1\mu\text{m}$  圆孔上 9 层二硫化钼、氮化硼、石墨烯的力-位移曲线, 黑色虚线为公式(3)的拟合值

Fig. 3 (a) Schematic diagram of the AFM nanoindentation test, (b) Typical AFM topography of a 9-layer  $\text{MoS}_2$  nanosheet over a hole, (c) Force versus deformation traces measured at the center of suspended 9-layer  $\text{MoS}_2$  nanosheets. Small loads are characterized by a linear relationship between load  $F$  and deflection  $\delta$ . For higher loads, a cubic  $F-\delta^3$  behavior dominates, (d) Force versus deformation traces measured at the center of suspended 9-layer nanosheets of  $\text{MoS}_2$ , BN, Graphene, respectively. The black dashed lines are fitted by Eq. 3

基于连续介质力学模型分析, 悬浮二维材料中心点作用力关于挠度的表达式为<sup>[23-25]</sup>:

$$F = \left[ \frac{4\pi E}{3(1-\nu^2)} \cdot \left( \frac{t^3}{R^2} \right) \right] \delta + \pi\sigma_0 \delta + \left( \frac{q^3 Et}{R^2} \right) \delta^3 \quad (2)$$

其中,  $E$  和  $\nu$  是材料的杨氏模量和泊松比;  $t$  是纳米片层的厚度;  $R$  是硅基底上阵列圆孔的半径;  $\sigma_0$  是预张力;  $q = 1/(1.05 - 0.15\nu - 0.16\nu^2)$  是无量纲参数。公式(2)中  $\delta$  函数的第一项和第二项分别来源于材料弯曲刚度和初始预张力的影响, 而第三项则对应材料面内刚度的贡献<sup>[26]</sup>。对于较薄的纳米片层, 比如单层的二硫化钼、石墨烯等, 其弯曲刚度很低, 公式(2)中的第一项便可忽略不计, 即为:

$$F = \pi\sigma_0 \delta + \left( \frac{q^3 Et}{R^2} \right) \delta^3 \quad (3)$$

通过公式(3)对力-位移曲线进行拟合, 便可提取出材料的杨氏模量( $E$ )和初始预张力( $\sigma_0$ )。如图 3(d)所示, 可以看出对于悬浮于  $1\mu\text{m}$  圆孔上的 9 层二硫化钼、氮化硼和石墨烯, 其力-位移曲线表现为薄膜变形行为主导的三次方关系, 可以用公式(3)很好地拟合描述。基于不同材料的单层厚度以及泊松比(如表 1 所示), 结合公式(3)便可计算出 9 层二硫化钼、氮化硼和石墨烯的杨氏模量( $E$ )分别为  $263.5 \pm 17.9\text{GPa}$ 、 $835.9 \pm 11.8\text{GPa}$ 、 $1059.6 \pm 23.8\text{GPa}$ , 其统计直方图很好地满足高斯分布, 如图 4(a-c)所示。相应的初始预张力分别为  $0.23 \pm 0.11\text{N/m}$ 、 $0.18 \pm 0.09\text{N/m}$ 、 $0.13 \pm 0.07\text{N/m}$ 。通过与文献中报道的

数值进行对比,可以看出本文结果与文献报道吻合较好<sup>[20,26]</sup>。例如,针对化学气相沉积法制备的二维材料, Lee 等人测得石墨烯的杨氏模量约为 1TPa,其中微小的差异可能来自于晶界等结构缺陷的影响以及样品在后期转移过程中残余应力的引入<sup>[27-29]</sup>。

为了进一步探讨二维材料杨氏模量的测量误差,我们对测量过程中各个物理量进行了误差分析。在 AFM 压痕实验中,其测量结果误差主要来源于探针悬臂的刚度系数( $k$ )以及压入深度( $\delta$ ),由公式(1)及  $F = k \cdot \Delta Z_{tip}$  可得加载力  $F$  的相对不确定度为:

$$\frac{\Delta F}{F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta}{\delta}\right)^2} \quad (4)$$

其中探针悬臂刚度系数的相对不确定度为 9%<sup>[10]</sup>。通过控制相同的加载力,在标样上进行十次纳米压痕加载,发现在压痕深度为 100nm 时,其相对不确定度为 2.2%,因此通过公式(4)得到加载力的相对不确定度为 9.3%。进而对于公式(3),我们假设硅基底上阵列圆孔半径的不确定度可忽略不计,得到杨氏模量的相对不确定度为:

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left[3 \frac{\Delta \delta}{\delta}\right]^2} \quad (5)$$

分别代入探针悬臂刚度系数和压入深度的相对不确定度,由公式(5)可推算出杨氏模量的相对不确定度约为 11%,并相应得到 9 层二硫化钼、氮化硼和石墨烯的杨氏模量( $E$ )分别为  $263.5 \pm 29.0$  GPa、 $835.9 \pm 91.9$  GPa、 $1059.6 \pm 116.6$  GPa,比较发现实际测量误差小于不确定度分析得到的误差。

表 1 不同二维材料泊松比<sup>[20,30]</sup>、层间距<sup>[20,30]</sup>及通过公式(3)和公式(7)拟合得到的 9 层弹性模量值

Tab.1 Poisson ratio, interlayer spacing and value of young's modulus fitted by equation (3) and (7) for different 9-layer two-dimensional materials

二维材料	泊松比	层间距 /nm	弹性模量/GPa (公式(3)拟合求得)	弹性模量/GPa (公式(7)拟合求得)
二硫化钼	0.270	0.650	$263.5 \pm 17.9$	$302.3 \pm 52.9$
氮化硼	0.211	0.334	$835.9 \pm 11.8$	$807.1 \pm 47.6$
石墨烯	0.165	0.335	$1059.6 \pm 23.7$	$1015.2 \pm 76.8$

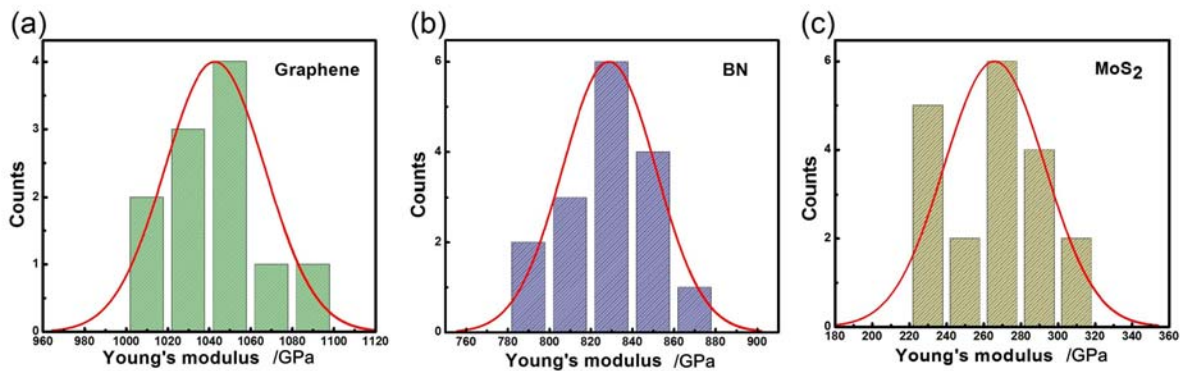


图 4 (a)9 层石墨烯,(b)9 层氮化硼和(c)9 层二硫化钼杨氏模量的统计直方图

Fig. 4 Histogram of Young's modulus for mechanically exfoliated 9-layer

(a) Graphene, (b) boron nitride (BN) and (c) MoS<sub>2</sub>, respectively

随着片层厚度的增加,弯曲刚度对压痕变形行为的影响将越发明显。在经典的连续介质力学理论中,材料的弯曲刚度往往与厚度的三次方成正比关系<sup>[23]</sup>,即公式(2)中第一项(关于挠度  $\delta$  的一次项)是由弯曲刚度主导。显然,其系数  $t^3/R^2$  随着二维材料的厚度增加以及孔径的减小而增大,表明弯曲刚度效应增强。因此,为了探究纳米压痕实验中二维材料弯曲刚度对于变形行为的影响,我们测量了材料在不同厚度和不同孔径下的力学性能。如图 5(a)和(b)所示,以 9 层二硫化钼为例,当圆孔孔径从  $1\mu\text{m}$  降低至  $0.5\mu\text{m}$ ,其力-位移曲线呈现出由薄膜行为到线性板行为的显著转变。而同样悬浮于  $1\mu\text{m}$  圆孔上,



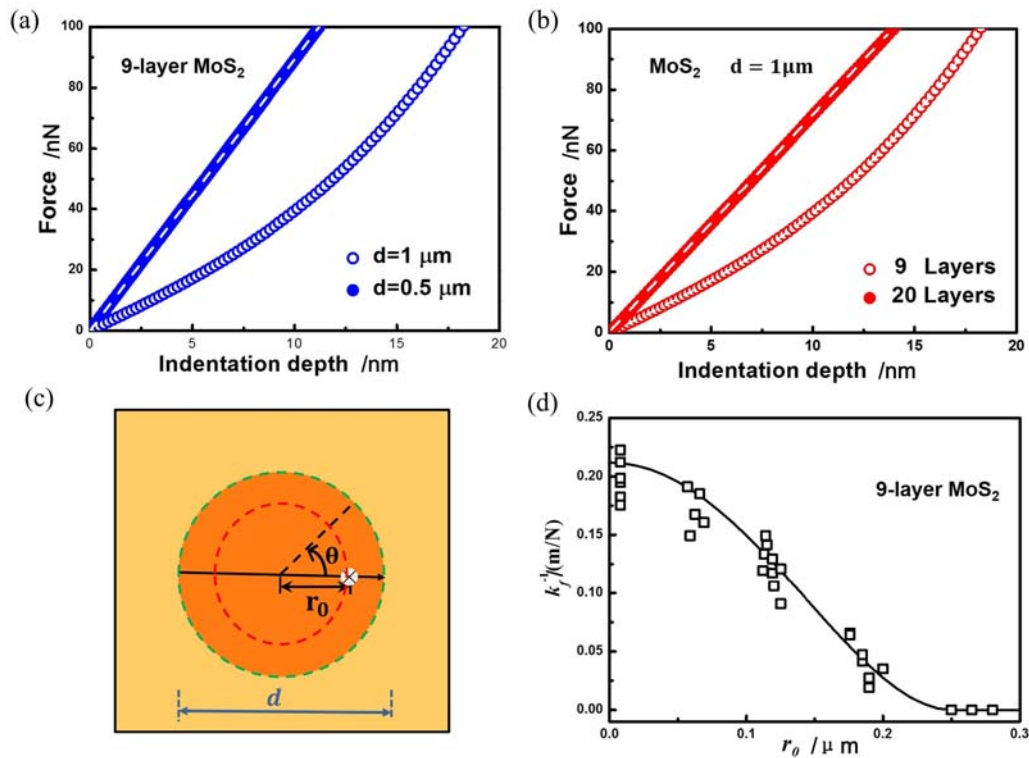


图5 (a)纳米压痕实验中覆盖在 $0.5\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$ 圆孔上9层二硫化钼的力-位移曲线;(b)纳米压痕实验中覆盖在 $1\mu\text{m}$ 圆孔上9层和20层二硫化钼的力-位移曲线;(c)力加载示意图;(d) $0.5\mu\text{m}$ 圆孔上9层二硫化钼的柔度-半径曲线

Fig. 5 (a) Force versus deformation traces measured at the center of suspended 9-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets over holes with  $0.5\mu\text{m}$  and  $1\mu\text{m}$  diameter, respectively, (b) Force versus deformation traces measured at the center of suspended 9-layer and 20-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets over holes with  $1\mu\text{m}$  diameter, (c) Schematic diagram of force loading, (d) Compliance versus radius distance measured at suspended 9-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets over holes with  $0.5\mu\text{m}$  diameter

当层数从9层增加至20层时,其力-位移曲线也呈现出同样的转变。此时,公式(3)将不再适用于多层二维材料杨氏模量的测量,即使忽略了 $\delta^3$ 项,也无法从 $\delta$ 项的系数中解耦杨氏模量和初始预张力,因此我们在此采用“柔度法”进行分析。考虑到压痕变形较小( $\delta/t \leq 1.4$ )时弯曲刚度主导的线性板行为,且初始预张力可以近似忽略,因此基于铁木辛柯的板壳理论<sup>[23]</sup>,我们可以得到悬浮二维材料的控制方程为:

$$D\nabla^4 w(r, \theta) = D \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] w = 0 \quad (6)$$

其中, $D$ 是弯曲刚度; $w$ 是孔内任意一点 $(r, \theta)$ 的挠度。在 $r=r_0$ 处施加集中力 $F$ ,如图5(c)所示,其中 $d$ 为微孔的直径,根据控制方程(6)的解答将分为两部分: $r < r_0$ 的内圈和 $r > r_0$ 的外圈,利用傅里叶级数近似,并结合 $r=r_0$ 处的挠度、斜率、曲率的连续条件, $r=r_0$ 处的剪力跳跃条件,以及 $r=R$ 处的边界条件可以得到:

$$k_f^{-1} = \frac{\delta w(r_0, 0)}{\delta F} = \frac{1}{16D\pi} \frac{(R^2 - r_0^2)^2}{R^2} \quad (7)$$

其中, $r_0$ 是加载点到孔中心的距离; $R$ 为微孔的半径; $D$ 为悬浮纳米片层的弯曲刚度; $k_f^{-1}$ 为悬浮纳米片层加载点位置处的柔度。我们将悬浮于微孔上的纳米片层(以9层二硫化钼为例)沿着孔径方向 $n$ 等分,并依次在等分点上加载,便可得到不同加载点的柔度,最终根据实验值拟合出 $k_f^{-1} - r_0$ 曲线,如图5(d)所示。根据拟合结果,可提取出9层二硫化钼的杨氏模量为 $302.3 \pm 52.9 \text{ GPa}$ 。同样,所得9层氮化硼和石墨烯的杨氏模量分别为 $807.1 \pm 47.6 \text{ GPa}$ 和 $1015.2 \pm 76.8 \text{ GPa}$ (如表1所示)。虽然该数值与薄

膜解基本一致,但由于在理论模型中忽略了初始预张力的影响,因此拟合结果分散性较大。一方面,我们可以控制探针压入深度与片层厚度相当,使得现有模型中预张力的忽略更加合理,降低实验结果分散性,另一方面我们也需要在接下来的工作中分析预张力影响的大小并将其考虑到控制方程中,进行分析求解。Poot 等人<sup>[31]</sup>采用类似的方法也推算出多层石墨烯的弯曲刚度和共振频率。事实上,对于一些二维材料,我们很难制备出其单层结构,而对于一些二维复合材料薄膜,其较大的厚度使得弯曲刚度效应十分显著<sup>[32, 33]</sup>,因此在利用薄膜分析失效的情况下,“柔度法”的运用为测量这些材料的力学性能提供了一条新的途径。

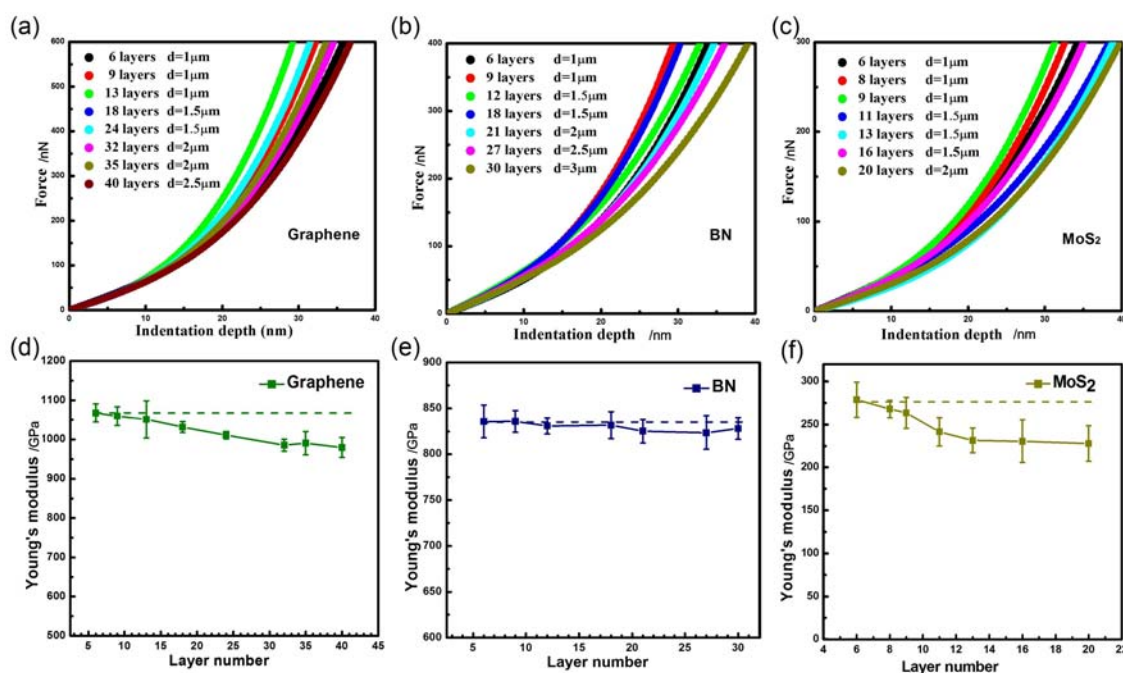


图 6 (a)石墨烯(b)六方氮化硼和(c)二硫化钼的力-位移曲线;(d)石墨烯(e)六方氮化硼和(f)二硫化钼的杨氏模量-层数曲线(虚线是以 6 层材料的杨氏模量作为参考值,通过比较材料在其他层数( $N > 6$ 层)的杨氏模量相对虚线偏离,近似量化描述层间耦合作用对力学参量的影响)

Fig. 6 Force-indentation depth curves of mechanically exfoliated multilayer (a) graphene, (b) BN and (c) MoS<sub>2</sub>, respectively; Young's modulus-layer number curves of mechanically exfoliated multilayer (d) graphene, (e) BN and (f) MoS<sub>2</sub>, respectively (The dashed line denotes a reference value of Young's modulus of 6-layer 2D materials to approximately quantify the effect of interlayer coupling on the mechanical properties)

## 2.2 层间耦合作用对力学性能测量的影响

为了探究二维材料层间耦合作用对力学性能的影响,首先通过 AFM 纳米压痕实验得到不同层数的石墨烯、氮化硼和二硫化钼在不同孔径下的力-位移曲线,如图 6(a-c)所示。基于公式(3)拟合并统计了不同层数二维材料的杨氏模量与层数的关系,如图 6(d-f)所示。随着层数增加至 40 层之后,我们发现所测得杨氏模量数值降低到约 976GPa。究其原因,由于石墨烯具有原子级光滑的表面,其层间仅通过微弱的范德华力相互作用,因此在压痕变形过程中会产生相对剪切滑移。Falim 等就发现<sup>[20]</sup>,在纳米压痕实验中,石墨烯在承受外载时其  $2p_c$  轨道往往会出现部分重叠,导致层间滑移能降低,剪切滑移更容易被触发,进而影响层与层之间的应力传递和应力分布,造成杨氏模量测量值的降低。Lee 和 Wei 等人<sup>[34, 35]</sup>在实验测量多层石墨烯有效强度时也观察到了类似的弱化现象。除此之外,层间滑移还会导致层间界面公度性的改变。有报道称,层间堆叠结构对于二维材料的力学性能影响重大,因此当层数越多,层间非公度界面的比例就会越高,这种层数相关性随着片层厚度的增加将越发显著<sup>[36]</sup>。值得注意的是,正是由于二维材料中这种复杂的层间界面,传统的连续介质力学模型难以用于建立准确的杨氏模量-层间耦合函数关系,因此我们无法利用多层二维材料杨氏模量与层数的依赖关系去反推单层的杨氏模量。

相比之下,氮化硼的杨氏模量随着层数的增加却基本保持不变,始终维持在 830GPa 左右,如图 6(b)所示。显然,这是由氮化硼与石墨烯层间耦合作用的差异所致。相比于石墨烯,氮化硼中电子轨道的极性特征则更容易使其维持原有的电子密度,氮化硼片层之间强的相互作用使其相互固定,并不容易产生滑移,每一层都能够有效承载,因此测量的杨氏模量并不会随着层数增加而降低。

对于二硫化钼,由图 6(c)可见,其杨氏模量同样表现出随层数增加而降低的趋势。当从 6 层增加至 13 层,其模量从 283GPa 降低至 227GPa,进而几乎维持稳定。由于单层二硫化钼实际上包含了三层原子(上下两层均为硫原子,中间一层为钼原子)<sup>[37]</sup>,虽然其层内是由共价键结合,但其层间同样是弱范德华力主导,因此在压痕过程中也容易出现层间相对滑移。此外,在每一层的“三明治”结构中,硫原子与钼原子之间也可能存在相对剪切变形,从而相比于石墨烯表现出更明显的弱化行为。由于二硫化钼电子轨道相比于石墨烯和六方氮化硼更为复杂,因此其对于力学性能的影响仍需要将来进行相关的模拟工作以进一步研究。

综上所述,对于给定层数的不同二维材料,其杨氏模量呈现出不同程度的降低,表明其层间耦合作用之间的差异。比如,当层数  $N=13$  时,石墨烯、氮化硼和二硫化钼的杨氏模量相较于 6 层体系分别降低了 2.5%、0.5% 和 16.4%,说明这三个材料体系中,层间耦合作用的强弱关系为氮化硼>石墨烯>二硫化钼,这也与文献中报道的结果相一致<sup>[20, 30]</sup>。

### 3 结论

本文采用 AFM 纳米压痕技术准确测量了多层石墨烯、六方氮化硼和二硫化钼的力学性能,并揭示了变形过程中弯曲刚度和层间耦合作用对材料微观力学行为的影响。实验结果表明,随着二维材料层数的增加,其力-位移曲线呈现出由薄膜行为向线性板行为的转变。当材料表现出板行为时,常用的薄膜理论解不再适用,我们因此采用“柔度法”计算其杨氏模量,与薄膜行为的测量结果相吻合。此外,我们观察到三种多层二维材料的杨氏模量均小于各自单层的杨氏模量,这可能是二维材料多层体系中层间相对滑移造成的。因此,不同材料层间耦合作用的差异将直接影响到力学性能的测量。本文的工作不仅发展了一种测量厚层二维纳米材料力学性能的方法,而且拓宽了对多层二维材料中层间耦合作用的理解,为探究二维异质结的堆叠结构-性能关系乃至相关器件的制备与加工提供了新的思路。

#### 参考文献:

- [1] Zhang H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. ACS Nano, 2015, 9(10):9451-9469.
- [2] Robinson J A. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene[J]. ACS Nano, 2015, 9(12):11509-11539.
- [3] 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.
- [4] Shahil K M F, Balandin A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. Nano Letters, 2012, 12(2):861-867.
- [5] Rogers G W, Liu J Z. Graphene actuators: quantum-mechanical and electrostatic double-layer effects[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(28):10858-10863.
- [6] Liu Y, Weiss N O, Duan X, et al. Van der waals heterostructures and devices[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(9):16042.
- [7] Hutchinson J W, Suo Z. Mixed-mode cracking in layered materials[J]. Advances in Applied Mechanics, 1992, 29:63-191.
- [8] 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 Experimental Mechanics, 2007, 22(3):217-228 (in Chinese))
- [9] 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 Experimental Mechanics, 2014, 29(3):257-264 (in Chinese))



- [10] 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.
- [11] Bertolazzi S, Brivio J, Kis A, et al. Stretching and breaking of ultrathin MoS<sub>2</sub>[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12):9703–9709.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Wang G, Li X, Wang Y, et al. Interlayer coupling behaviors of boron doped multilayer graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(46):26034–26043.
- [15] Park S, Seo M-K. *Interface science and composites*(1st. ed.)[M]. Elsevier Science Ltd., New York, 2011:834.
- [16] 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.
- [17] Wang G, Gao E, Dai Z, et al. Degradation and recovery of graphene/polymer interfaces under cyclic mechanical loading[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 149(8):220–227.
- [18] Liu Z, Yang J, Grey F, et al. Observation of microscale superlubricity in graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(20):205503.
- [19] 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.
- [20] Falin A, Cai Q, Santos E J G, et al. Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions[J]. *Nature Communications*, 2017, 8:15815.
- [21] 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(7):3526–3531.
- [22] Sader J E, Chon J W M, Mulvaney P, et al. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999, 70(10):3967–3969.
- [23] Timoshenko S P, Woinowsky-Krieger S. *Theory of plates and shells*, Vol. 2(2nd Ed.)[M]. McGraw-hill, New York, 1959, Ch. 3:72–74.
- [24] Landau L, Pitaevskii L, Lifshitz E, et al. *Theory of elastic stability*(2nd Ed.)[M]. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1959, Ch. 2:52.
- [25] Komaragiri U, Begley M R, Simmonds J G, et al. The mechanical response of freestanding circular elastic films under point and pressure loads[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2005, 72(2):203–212.
- [26] Castellanos-Gomez A, Poot M, Steele G A, et al. Elastic properties of freely suspended MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(6):772–775.
- [27] 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.
- [28] Ma L, Ren W, Dong Z, et al. Progress of graphene growth on copper by chemical vapor deposition: Growth behavior and controlled synthesis[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(23):2995–2999.
- [29] XU Zhiping. Defects in two-dimensional materials: Topological and geometrical effects[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61:501–510.
- [30] Liu K, Yan Q, Chen M, et al. Elastic properties of chemical-vapor-deposited monolayer MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and their bilayer heterostructures[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(9):5097–5103.
- [31] Poot M, van der Zant H S J. Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(6):063111.
- [32] Berger C N, Dirschka M, Vijayaraghavan A. Ultra-thin graphene-polymer heterostructure membranes [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(41):17928–17939.
- [33] Berger C, Phillips R, Centeno A, et al. Capacitive pressure sensing with suspended graphene-polymer heterostructure membranes[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(44):17439–17449.
- [34] Wei X, Meng Z, Ruiz L, et al. Recoverable slippage mechanism in multilayer graphene leads to repeatable energy

- dissipation[J]. ACS Nano, 2016, 10(2):1820–1828.
- [35] Lee C, Wei X, Li Q, et al. Elastic and frictional properties of graphene[J]. Physica Status Solidi (b), 2009, 246(11-12):2562–2567.
- [36] Gong L, Young R J, Kinloch I A, et al. Reversible loss of bernal stacking during the deformation of few-layer graphene in nanocomposite sites[J]. ACS Nano, 2013, 7(8):7287–7294.
- [37] Li X, Zhu H. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications[J]. Journal of Materials, 2015, 1(1):33–44.

## Nanoindentation of multilayer two-dimensional materials: an experimental study

XIAO Jun-kai<sup>1,2</sup>, WANG Guo-rui<sup>1,2</sup>, DAI Zhao-he<sup>2</sup>, MIAO Hong<sup>1</sup>, LIU Lu-qi<sup>2</sup>, ZHANG Zhong<sup>2</sup>

(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:** Multilayer two-dimensional (2D) materials has broad prospects in many application fields, and their mechanical properties determine the overall performance and lifetime of devices and composite materials. However, in previous works upon the mechanical characterization on 2D materials, the multilayer system is typically treated as a single sheet where the influence of interlayer interaction on the deformation is often overlooked. Additionally, the increasingly dominant role of bending stiffness in the deformation with growing thickness also lacks enough attention in the mechanical analysis. Herein, we systematically investigated the mechanical behavior of multilayer graphene, hexagonal boron nitride (h-BN) and molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) in AFM nanoindentation tests and accurately measured their mechanical properties. The experimental results show that, with increasing thickness and hence bending stiffness, a transition from membrane to the linear plate behavior can be observed. To calculate the Young's modulus of 2D material exhibiting plate characteristics, we proposed the "compliance method" and obtained values are consistent with the membrane solutions. Furthermore, we found that the relatively weak interlayer interaction between layers in 2D materials can easily induce the shear sliding during indentation, leading to the degradation of the measured mechanical properties. Through the comparison of the thickness-dependent mechanical properties of three different 2D materials, we can draw the conclusion that the interlayer interaction between h-BN layers is stronger than that of graphene due to distinct electronic structures, while MoS<sub>2</sub> tends to be the weakest among them, possibly resulting from its "sandwich" structure feature in one layer.

**Keywords:** two-dimensional materials; nanoindentation test; mechanical properties; bending stiffness; interlayer interaction