

文章编号: 1001-4888(2019)05-0739-09

## 原位通孔鼓泡法测试二维材料杨氏模量<sup>\*</sup>

李远瞳<sup>1,2</sup>, 汪国睿<sup>1,2</sup>, 戴兆贺<sup>2</sup>, 侯渊<sup>1,2</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:** 二维材料因其独特的晶体结构、新奇的物理特性和优异的力学性能, 在光电器件、微纳机电系统等诸多领域有着广阔的应用前景, 其中力学性能对于器件的制备、功能性、稳定性以及服役寿命等方面尤为重要。本文提出了一种测量二维材料杨氏模量的普适性实验方法, 借助通孔鼓泡技术对材料进行连续可控加载, 同时结合原子力探针技术原位表征其力学响应。该技术较好地解决了文献中常用恒定分子数鼓泡技术在测试二维材料杨氏模量中存在的加载周期长、加载不连续等弊端。以单层或双层石墨烯薄膜为例, 利用自行搭建的通孔鼓泡实验平台结合原子力显微技术实现了鼓泡高度和直径大小的原位测量, 借助 Hencky 解获得石墨烯杨氏模量, 实验数值与文献报道相符。此外, 在三角波和正弦波两种动态循环加载方式下, 该测试方法均表现出良好的稳定性。本文工作不仅发展了一种普适原位的二维材料杨氏模量实验测试方法, 也为大面积二维材料薄膜力学性能的程序化测试与分析、高通量实验数据的力学统计分析打下了可靠的实验基础。

**关键词:** 二维材料; 石墨烯; 通孔鼓泡; 杨氏模量; 稳定性

**中图分类号:** O341; O348      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.7520/1001-4888-19-037

### 0 引言

自从 2004 年 Geim 研究组首次使用机械剥离法制备出单层石墨烯以来<sup>[1]</sup>, 二维纳米材料的发展受到了科学界和工业界的广泛关注<sup>[2-4]</sup>。随着这些晶体材料的厚度降低至原子级别, 二维尺度内的量子局限效应使其表现出与宏观块体截然不同的物性<sup>[4-7]</sup>, 预期这些材料将在光电器件、微纳机电系统以及纳米复合材料等领域有着巨大的应用前景<sup>[8-10]</sup>。其中, 二维材料本征力学性能和界面力学问题不容忽视, 它们不仅决定了器件结构、制备, 更影响着器件性能稳定性和可靠性<sup>[11-13]</sup>; 另一方面, 它们也主导了二维材料在外界刺激下的力学响应, 对微纳尺度下的应变工程具有指导意义。

然而, 由于其二维结构和原子级厚度特征, 发展精细力学表征和测量技术一直是研究重点和难点。近些年来, 受传统力学测试方法启发, 科研工作者提出了一种方法, 即将二维材料转移至高分子基体表面, 通过对基体进行面内轴向拉伸或者三点/四点弯曲变形, 以实现二维材料的可控变形加载, 进而借助显微拉曼光谱技术监测其力学响应<sup>[14-16]</sup>。但是, 由于二维材料原子级光滑的表面与高分子基体之间往往是弱的范德华力作用, 界面处很容易产生滑移, 因此可获取的应变范围有限。随着微加工技术的发展, 基于微机电系统(MEMS 器件)的微纳力学加载系统, 在电镜下通过力(比如 Push-to-Pull 技术)

\* 收稿日期: 2019-03-06; 修回日期: 2019-04-29

基金项目: 国家重大科学研究计划(2013CB934203)和国家自然科学基金(11832010, 11890682)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

或者电热效应等可实现二维材料原位拉伸,在记录应力—应变曲线的同时还可以原位观察材料变形过程<sup>[17,18]</sup>,但测试过程中电子束对样品结构的破坏却难以避免。随着探针技术的发展<sup>[19,20]</sup>,基于原子力显微技术的纳米压痕测试法是目前获取二维材料力学参数最常用的方法之一,早在2008年Lee等人<sup>[21]</sup>便利用该方法首次实现了单层石墨烯杨氏模量和断裂强度的实验测量。随后,纳米压痕技术被运用于六方氮化硼、二硫化钨和黑磷等众多二维材料的力学性能测试中<sup>[22-24]</sup>。但是纳米压痕测试其测量得到的力信号是材料与针尖接触部分的局部响应,并不能全面反映二维材料整体力学响应;并且针尖处往往存在应力集中,模量很低的柔性材料(如二维聚合物)会因此产生局部的塑性变形;此外,较大的应变梯度也会产生剪切变形,这可能导致多层二维材料层间的相对滑移,从而影响测量结果的准确性<sup>[25,26]</sup>。相较而言,鼓泡法将二维材料覆盖于带孔基底表面,通过薄膜两侧压强差进行加载并实现较均匀的应变场,因而能较全面地反映材料的整体力学性能。Koenig等人<sup>[27]</sup>将不同层数的石墨烯剥离至具有多孔阵列的硅片上,通过鼓泡法对其加载变形,利用原子力显微镜表征鼓泡的形貌,进而计算出不同层数石墨烯的杨氏模量及其与硅基底界面粘附能。值得注意的是,实验中样品通常需要在给定压力的高压釜中放置四到六天以平衡孔内外压强,当对同一样品进行一系列( $>5$ )压力下的鼓泡实验测量杨氏模量时,通常需要花费一个月左右的时间,因此整个实验过程极为耗时;此外,由于在给定压强下加载时间较长,因此不同压强下的压力数值步长间隔通常都比较大。采用与Koenig相同的变形加载手段,Wang等<sup>[28]</sup>借助原子力显微镜-拉曼光谱联用技术,发现石墨烯在鼓泡变形过程中孔外存在界面滑移行为,因此多次加载/卸载过程中会产生褶皱,预期会影响测试结果的稳定性和可靠性。

为了缩短鼓泡实验测试过程的实验周期,提高连续加载时系统的稳定性,本文发展了一种通孔鼓泡测试方法。通过调控薄膜内外气压差实现连续可控加载,结合原子力探针技术高效地完成不同压力下鼓泡形貌的原位表征。在此我们将其应用于单层和双层石墨烯,并通过Hencky解答求得其杨氏模量。此外,借助三角波和正弦波两种循环加载模式,实验证实该测试方法的稳定性和可靠性。

## 1 通孔鼓泡实验平台及样品制备与表征

### 1.1 通孔鼓泡实验平台

通孔鼓泡实验平台主要包括通孔鼓泡实验装置和原子力显微镜(AFM, Bruker Icon2-SYS),其中通孔鼓泡实验装置包括压力腔体、加压系统、样品承载基底、高精度电子压力表、减压阀和管线等,如图1(a)和(b)所示。压力腔体采用的是三通气路的设计,进气口连接着加压系统(MAXIMATOR, MGU-D30-1-160-AV),可精确地控制通入到压力腔内的气流;出气口装配有高精度电子压力表(YK-120B,精度为0.05%),实时记录压力的大小,同时也起到压力控制的反馈作用;除此之外,上表面气口处设计有凹槽直接与二维材料的承载基底粘接,如图1(b)所示。设备上还配有减压阀可调节压力,同样有助于研究鼓泡的加载/卸载过程。为了将测量系统的刚性最大化,设计配件时应尽量选用较短的连接部件。

关于二维材料的衬底材料,我们选用表面覆盖300nm厚氧化硅的硅片。利用光刻法和反应离子刻蚀(RIE)技术对硅片进行加工,如图1(c)所示,贯通结构由圆柱体和四棱台组成,直径 $5\mu\text{m}$ 的圆柱体深度为 $15\mu\text{m}$ 。通过扫描电镜(SEM, Hitachi S4800)表征加工成型的圆孔,得到清晰SEM图像如图1(d)所示。特别说明通孔孔径大小通常选择在 $3\sim 10\mu\text{m}$ 范围。

实验中,可将利用化学气相沉积法(CVD)或者机械剥离得到的二维材料转移到带孔硅衬底表面,再将衬底固定于压力腔的上表面,封住气口,然后向压力腔内通入氮气,使得二维材料在内外压强差作用下向上鼓起,最后通过AFM原位表征二维材料在不同压力载荷下的变形响应。为了检验通孔鼓泡实验装置的可行性和可靠性,本文实验中所选用的均是单通道的通孔硅片,该实验的成功也为我们后期进行高通量(阵列通孔结构)鼓泡实验打下了可靠的技术基础。

### 1.2 待测二维材料样品制备与表征

目前,二维材料的转移方法是将微机械剥离法<sup>[1]</sup>、CVD方法得到的材料通过干湿法转移技术实现<sup>[29]</sup>。实验中,首先通过微机械剥离法在硅片上制备出不同层数的石墨烯,如图2(a)所示。通过AFM表征石墨烯片层(虚线框区域),可得到其相应的厚度分布,如图2(b)所示。其中,插图表示的是沿红色

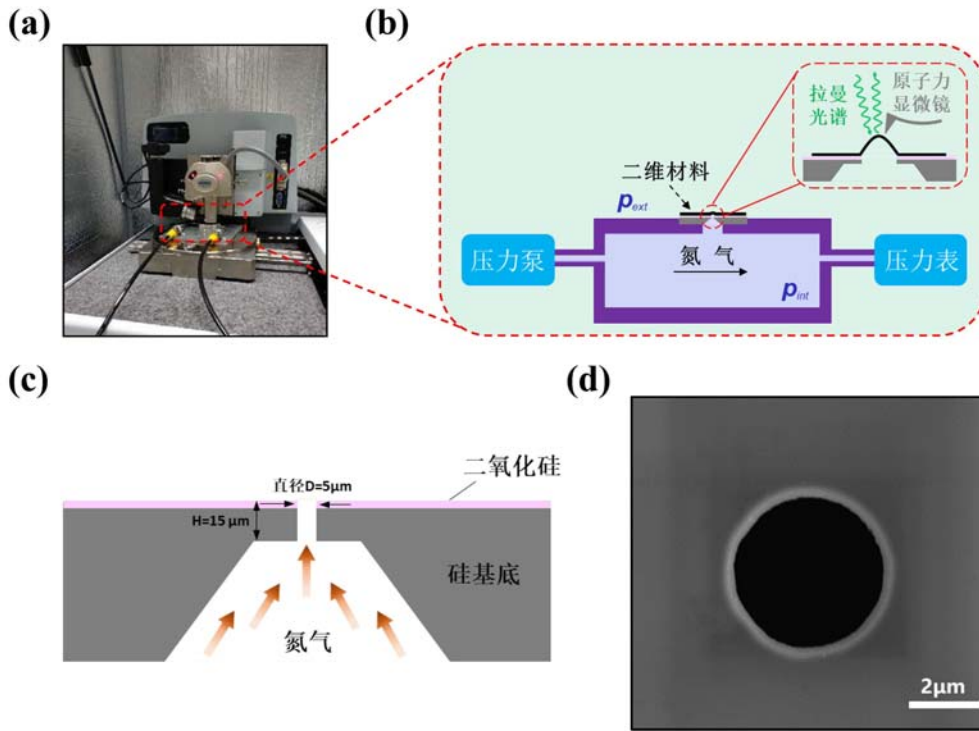


图 1 (a)通孔鼓泡设备与 AFM 联用装置的光学照片；(b)通孔鼓泡实验的加载系统和样品表征示意图；(c)通孔硅片结构示意图；(d)通孔硅片 SEM 图。

Fig. 1 Through-hole bubble experimental platform. (a) Optical image of through-hole bubble equipment combined with AFM. (b) Schematic diagram of pressure system and samples characterization of through-hole bubble experiment. (c) Structural sketch of through-hole silicon wafer. (d) SEM image of through-hole silicon wafer.

虚线的高度轮廓图,测得石墨烯的层间距为 0.34nm,这也与先前报道的数值相符<sup>[25]</sup>。为了精确表征单层石墨烯层数,我们采用显微拉曼光谱检测技术(Renishaw InVia, 514nm),根据其拉曼 G 峰与 2D 峰的强度比、峰形、频率以及半峰宽等特征进行判定,如图 2(c)所示。利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)转移石墨烯样品至目标基底上<sup>[30]</sup>。图 2(d)是转移过程中双层石墨烯分别位于普通硅片、PDMS、通孔硅片上的光学照片,从图中可以看出在转移过程中石墨烯样品的完整性和洁净度都保持良好。我们进一步使用 AFM 和 SEM 对处于通孔悬浮区域的待测样品进行精细表征测量。以图 2(e)中单层石墨烯样品为例,其表面形貌可由 AFM 和 SEM 表征,如图 2(f)和(g)所示,可以看出转移的单层石墨烯样品表面平整,并无其他残留物。图 2(f)中的插图以及图 2(h)表明悬浮区域石墨烯保持完好无损,为后续的鼓泡实验提供了保障。

## 2 通孔鼓泡法的力学测试和稳定性研究

受鼓泡技术测量微米厚度薄膜材料杨氏模量方法启发<sup>[31,32]</sup>,我们将其运用于二维材料体系,为了实现测试对象普适性、加载连续性、力学参数测量准确性以及实验测试周期的高效性,我们设计了通孔鼓泡实验平台结合原位原子力显微术以实现二维材料杨氏模量精确测量。

### 2.1 通孔鼓泡测试方法的石墨烯力学测试

以石墨烯为例,通孔鼓泡实验是通过压力腔体内与外界环境形成的压差实现对石墨烯薄膜鼓起,利用 AFM 测量石墨烯鼓泡的形貌来得到鼓泡高度和半径。在压差  $p$  作用下,对于孔外固支、各向同性弹性薄膜的几何非线性响应,通常使用 Hencky 解来描述鼓泡变形过程中压差和鼓泡高度间的关系<sup>[33,34]</sup>:

$$p = K(\nu)Et\delta^3/a^4 \tag{1}$$

其中,  $p$  为石墨烯鼓泡内外压差;  $\nu$  为材料的泊松比;  $K(\nu)$  为仅与泊松比相关的常数;  $\delta$  为鼓泡鼓起的最

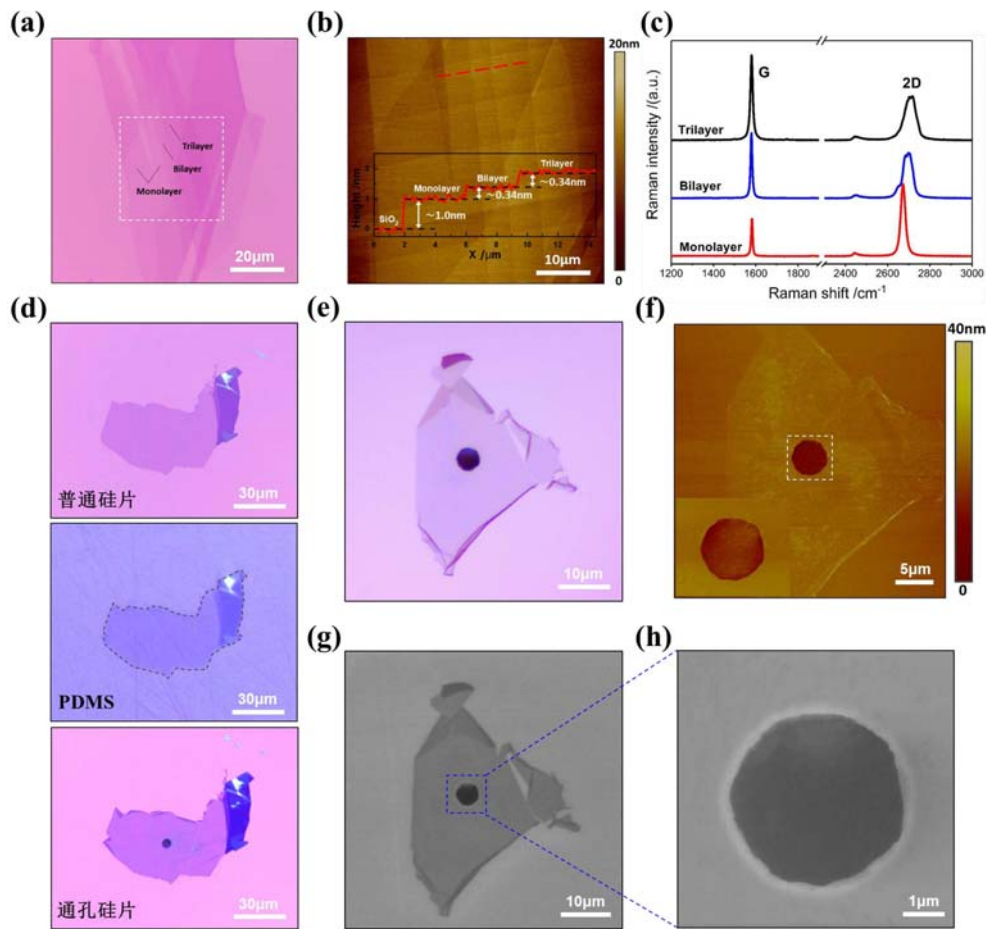


图2 机械剥离法制备在硅片上1~3层石墨烯的(a)光学照片、(b) AFM图片(插图是沿红色虚线的高度图)和(c)拉曼光谱图;(d)转移的双层石墨烯样品自上而下依次在纯硅片、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和目标基底上;(e)转移的单层石墨烯光学照片、(f) AFM图片(插图为白色虚线框悬浮区域 AFM图)以及(g) SEM图片;(h)悬浮的单层石墨烯 SEM图片。

Fig. 2 Characterizations of transferred graphene membranes. (a) Optical image, (b) AFM image (a height trace along the red dashed line and (c) Raman spectra of mechanical exfoliated monolayer, bilayer and trilayer graphene. (d) Optical images of transferred bilayer graphene on pure silicon wafer, polydimethylsiloxane (PDMS) and target substrate. (e) Optical image, (f) AFM image (magnified AFM image indicated by the square area in (f)) and (g) SEM image of transferred monolayer graphene. (h) Magnified SEM image of suspended monolayer graphene indicated by the square area in (g).

大高度;  $a$  为圆孔半径;  $Et$  为面内刚度;  $t$  为石墨烯薄膜厚度;  $E$  为杨氏模量。参考鼓泡实验相关工作中使用的石墨烯泊松比数值, 可得  $K(\nu=0.16) = 3.09^{[27,28,33,34]}$ 。值得注意的是, 文献中石墨烯的泊松比存在一定的分散性<sup>[27,35,36]</sup>, 但即使采用不同的泊松比数值, 公式(1)中的  $K(\nu)$  变化也很小( $\leq 1\%$ ), 因此泊松比的分散性对于本文实验结果的影响可以忽略。我们可以利用变量  $K(\nu) \delta^3/a^4$  与压差  $p$  的线性拟合得到杨氏模量  $E$ 。

实验中, 我们利用 AFM 记录石墨烯鼓泡随压力的形貌演化过程, 如图 3(a) 所示, 从上至下分别是单层石墨烯初始形貌以及在不同压力下对应的 AFM 形貌图。可以看出单层石墨烯在初始状态下略微下沉, 这可能是由于石墨烯与圆孔内壁的范德华力作用以及转移过程中 PDMS 衬底作用导致的<sup>[28,29]</sup>。随加载压力的增大, 石墨烯鼓泡高度越来越高, 其轮廓呈现出对称的半球形状; 当加载压力增加到一定数值后, 压力对石墨烯产生的弹性应变能足以克服石墨烯与硅衬底间的界面粘附能, 此时鼓泡半径向外扩展, 即发生界面脱粘现象。

由于 Hencky 解是基于薄膜力学模型解析石墨烯的鼓泡变形响应, 因此为了避免二维材料厚度增

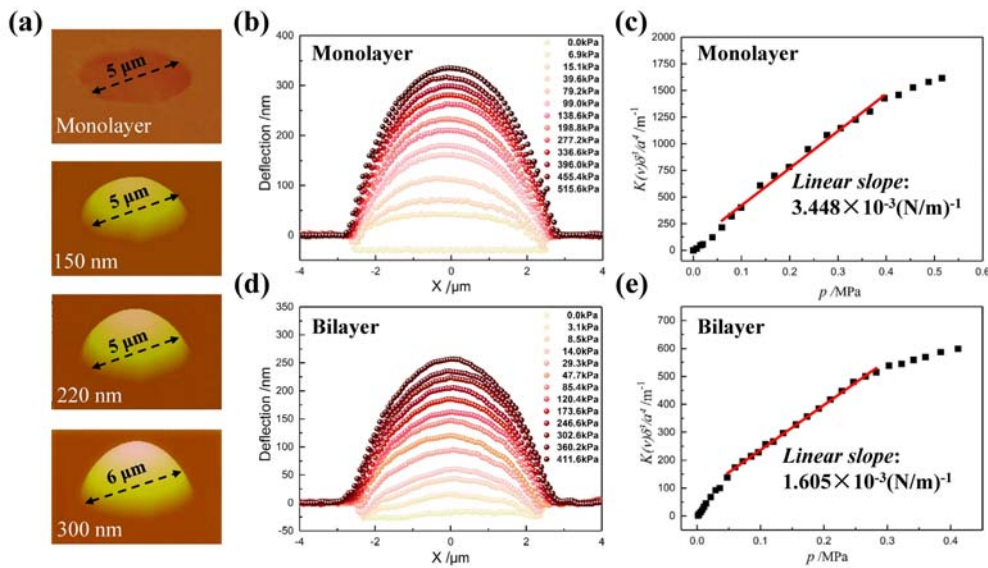


图 3 (a)单层石墨烯鼓泡随压力的 AFM 形貌演化,示数分别表示鼓泡半径和最大高度;(b)单层和(d)双层石墨烯鼓泡在一系列压力差  $p$  沿圆孔直径方向的轮廓;(c)单层和(e)双层石墨烯  $K(v) \delta^3 / a^4$  参数与压差  $p$  的关系,红色实线为公式(1)的拟合值,斜率分别是  $3.488 \times 10^{-3} (\text{N/m})^{-1}$  和  $1.605 \times 10^{-3} (\text{N/m})^{-1}$ 。  
 Fig. 3 Elastic properties of graphene membranes. (a) AFM images show the evolution of the graphene bubble with increasing deflection and eventually delamination, recording radius and maximum height of bubble, respectively. AFM profiles of (b) monolayer and (d) bilayer graphene bubble at a series of pressure difference  $p$ . The deflection was measured by AFM along a line passing through the center of the hole.  $K(v) \delta^3 / a^4$  versus pressure difference  $p$  for (c) monolayer and (e) bilayer graphene. The red solid lines are fitted by Eq. (1), leading to slopes of  $3.488 \times 10^{-3} (\text{N/m})^{-1}$  and  $1.605 (\text{N/m})^{-1}$ , respectively.

大引起的弯曲刚度效应对拟合结果的影响,应尽量选择单层或少层( $<5$ 层)的二维材料样品进行实验,在此我们主要研究单层和双层石墨烯的鼓泡变形行为。为了保证加载的稳定性,统一在每个压力下维持 5min 再进行 AFM 表征。图 3(b)给出了单层石墨烯样品在 13 个不同压力下沿圆孔直径方向的形貌轮廓,整个通孔鼓泡实验仅耗时 2~3 小时,这比恒定分子数鼓泡技术约一个月的实验周期高效快速。基于 Yue<sup>[37]</sup>和 Wang<sup>[38]</sup>等人的理论以及之前实验工作<sup>[27,39,40]</sup>,可知实验中的鼓泡变形特征完全符合薄膜力学行为。我们统计了鼓泡的高度与半径,得到  $K(v) \delta^3 / a^4$  与压差  $p$  间的对应关系,如图 3(c)所示。由结果可知,变形过程包括了三个阶段:(1)石墨烯在初始状态下略微下沉( $\sim 20\text{nm}$ )并与圆孔内壁紧贴,因此在受到压力载荷时,石墨烯首先与内壁脱离,由图 3(b)中鼓泡轮廓可以看出,在 0.06MPa 时,石墨烯已经完全脱离内壁,这与图 3(c)中的初始阶段(0~0.06MPa)也相对应;(2)随着压力升高,石墨烯的鼓起高度逐渐增加,同时保持鼓泡半径不变, $K(v) \delta^3 / a^4 - p$  呈现线性关系;(3)当压力达到 0.4 MPa 时,石墨烯与硅基底之间产生脱粘,在鼓泡高度急剧变化的同时鼓泡半径增大。因此,图 3(c)中线性拟合区间的判定取决于石墨烯鼓泡的高度轮廓特征及鼓泡直径大小。为了获得单层石墨烯的杨氏模量,我们仅选取 0.06~0.4MPa 压力区域进行拟合,得到其斜率为  $3.488 \times 10^{-3} (\text{N/m})^{-1}$ ,结合单层石墨烯  $t=0.34\text{nm}$ ,计算得到单层石墨烯杨氏模量为 843.2GPa。类似地,双层石墨烯的鼓泡变形行为如图 3(d)所示。相较于单层石墨烯,双层石墨烯具有更大的面内刚度,因此在相同压力下鼓泡的高度较低,但变形特征同样符合薄膜力学行为。结合图 3(d)和(e),双层石墨烯鼓泡实验同样有着相似且明显的三个变形阶段。图 3(e)中的初始阶段由于在低压力作用下石墨烯克服与内壁的贴合, $K(v) \delta^3 / a^4$  增长迅速;中间段为石墨烯的弹性变形阶段,呈线性分布;最后阶段石墨烯薄膜发生了脱粘现象,鼓泡半径向外扩展,因此  $K(v) \delta^3 / a^4$  增长变缓。根据弹性变形阶段(0.05~0.3MPa)的线性拟合斜率为  $1.605 \times 10^{-3} (\text{N/m})^{-1}$ ,得到双层石墨烯面内刚度  $E_t=623.1\text{N/m}$ ,结合其厚度 0.68nm,计算杨氏模量为 916.3 GPa。此外,我们进行了多组鼓泡实验,得到单层和双层石墨烯的杨氏模量分别为  $919.9 \pm 80.5\text{GPa}$  和

927.1 ± 61.3 GPa, 实验所得的结果与文献中报道的模量数值较为吻合<sup>[21,27,41]</sup>, 微小的偏差可能是转移过程中预应力的影响。综上, 我们以单层和双层石墨烯为例, 证明了通孔鼓泡测试方法对二维材料杨氏模量测量的准确性和可靠性。这种普适、连续加载、快速以及原位鼓泡测试方法同样适用于其他二维材料体系。

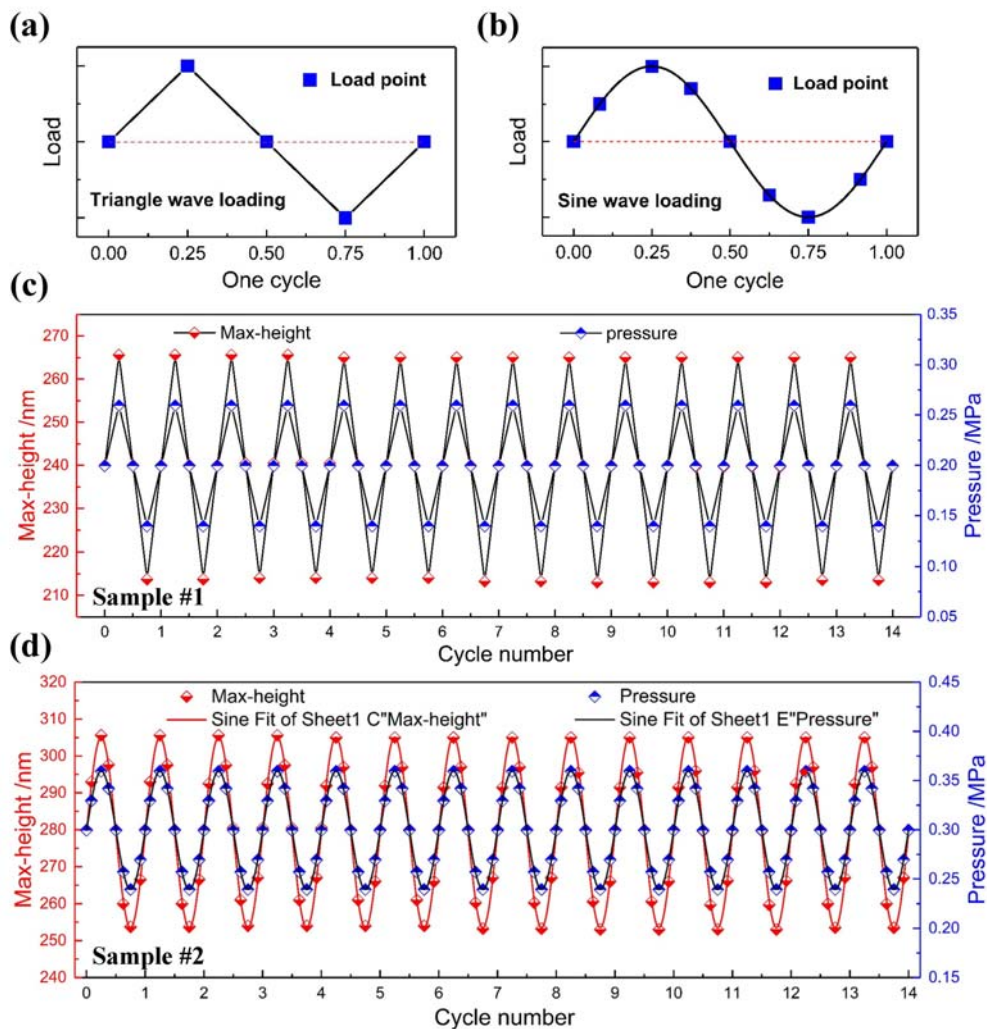


图4 (a)三角波加载;(b)正弦波加载;(c)三角波循环加载和(d)正弦波循环加载下的鼓泡高度演化图。

Fig. 4 Mechanical stability of through-hole test. (a) Triangle wave loading; (b) Sine wave loading. Bubble maximum heights diagram under (c) triangle wave cyclic loading and (d) sine wave cyclic loading.

## 2.2 通孔鼓泡测试方法的稳定性研究

我们对通孔鼓泡测试方法的稳定性进行了深入探究。文献中通常采用动态循环加卸载的方法, 对测量参数进行反复测量与提取<sup>[42,43]</sup>。在此, 我们控制加载压力分别按三角波和正弦波周期变化, 利用AFM原位表征出不同时刻的鼓泡形貌, 提取其几何参数, 统计并比较其变化规律。对于三角波循环加载方式, 每个循环内有5个压力加载点, 所有压力加载点关于半个循环处中心对称, 即最大压力和最小压力与中间值的改变量相等, 如图4(a)所示。相较之下, 正弦波循环加载具有更密集的压力加载点, 每个循环的9个压力加载点呈正弦函数分布, 与预先设计保持一致, 如图4(b)所示。同样地, 在鼓泡循环加载与AFM原位表征过程中, 每个加载压力下均维持5min再进行测量, 同时把循环加载压力区间选择在样品与硅衬底界面未脱粘的弹性变形阶段。

如图4(c)所示, 在压力为0.2MPa、幅度约为0.06MPa的三角波循环加载条件下(蓝色符号表示的是压力加载点, 红色符号为相应的鼓泡高度值), 单层石墨烯鼓泡在经历了14个加载/卸载循环后, 鼓泡高度仍表现得非常稳定且统一。图4(d)显示了压力为0.3MPa、振幅为0.06MPa的正弦波循环压力下

的鼓泡高度演化过程,图中黑色实线和红色实线分别是压力加载点和相应的鼓泡高度值的正弦函数拟合。由结果可知,随着加载压力的循环变化,鼓泡高度在相同压力下均可保持一致,并且呈现出良好的正弦分布。综上所述,单层石墨烯在三角波和正弦波两种循环加载模式下均保持着稳定的力学响应,因而也证实了通孔鼓泡测试方法的稳定性与可靠性。

通过对通孔鼓泡测试方法稳定性的探讨,不仅证实了它是一种可控连续加载的原位测量方法,同时在循环载荷下的稳定响应也预示其在压力检测、微纳开关等电子器件领域的应用前景。再者,相比于文献报道的恒定分子数鼓泡法,由于通孔鼓泡法具有压力可控、变形稳定等特点,为二维材料力学参量的高通量测量提供了依据。

### 3 结论

本文发展了一种针对二维材料杨氏模量测量的具有连续加载、压力可控、快速测量、普适等特征的原位实验测试方法,可将其应用于各种二维材料的力学性能测量。文中以石墨烯为例,对单层和双层石墨烯薄膜进行通孔鼓泡实验,结合原位 AFM 表征获取鼓泡的形貌尺寸,采用 Hencky 解答得到其杨氏模量,与其他实验方法测得的数据相吻合,证明了通孔鼓泡测试方法对二维材料杨氏模量测量的可靠性。此外,在对单层石墨烯使用三角波和正弦波两种循环加载过程中,其鼓泡力学响应均可保持一致,证实了该测试方法具有较好的稳定性。

#### 参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696):666–669.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3):183–191.
- [3] Zhang H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10):9451–9469.
- [4] Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5):3766–3798.
- [5] Akinwande D, Brennan C J, Bunch J S, et al. A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials-Graphene and beyond[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2017, 13:42–77.
- [6] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4):263–275.
- [7] Xia F, Wang H, Xiao D, et al. Two-dimensional material nanophotonics[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(12):899–907.
- [8] Koppens F H, Mueller T, Avouris P, et al. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10):780–793.
- [9] 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.
- [10] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, et al. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100):282–286.
- [11] Reserbat-Plantey A, Schadler K G, Gaudreau L, et al. Electromechanical control of nitrogen-vacancy defect emission using graphene NEMS[J]. *Nature Communications*, 2016, 7:10218.
- [12] Smith A D, Niklaus F, Paussa A, et al. Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7):3237–3242.
- [13] Song S, Keum D H, Cho S, et al. Room temperature semiconductor-metal transition of MoTe<sub>2</sub> thin films engineered by strain[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1):188–193.
- [14] 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.
- [15] 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.

- [16] 于新童, 许超宸, 杜红志, 等. 石墨烯与柔性基底界面载荷传递的拉曼光谱实验[J]. 实验力学, 2017, 32(5): 601–608 (YU Xintong, XU Chaochen, DU Hongzhi, et al. Raman spectroscopic experiment of interface load transfer between graphene and flexible substrate[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2017, 32(5):601–608 (in Chinese))
- [17] Jang B, Mag-Isa A E, Kim J-H, et al. Uniaxial fracture test of freestanding pristine graphene using in situ tensile tester under scanning electron microscope[J]. Extreme Mechanics Letters, 2017, 14:10–15.
- [18] Li P, Jiang C, Xu S, et al. In situ nanomechanical characterization of multi-layer MoS<sub>2</sub> membranes: from intraplanar to interplanar fracture[J]. Nanoscale, 2017, 9(26):9119–9128.
- [19] 李喜德, 苏东川, 曾杜鹃, 等. 基于光学和探针技术的微纳固体实验力学研究进展[J]. 固体力学学报, 2010, 31(6):664–678 (LI Xide, SU Dongchuan, ZHANG Dujuan, et al. Progress in experimental mechanics of micro- and nano-solid based ion optics and probe technique[J]. Acta Mechnica Solida Sinica, 2010, 31(6):664–678 (in Chinese))
- [20] 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))
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Simone B, Jacopo B, Andras K. Stretching and breaking of ultrathin MoS<sub>2</sub>[J]. Acs Nano, 2011, 5(12):9703–9709.
- [24] Wang J-Y, Li Y, Zhan Z-Y, et al. Elastic properties of suspended black phosphorus nanosheets[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(1):013104.
- [25] 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.
- [26] 肖钧凯, 汪国睿, 戴兆贺, 等. 多层二维材料的纳米压痕实验研究[J]. 实验力学, 2018, 33(5):675–684 (XIAO Junkai, WANG Guorui, DAI Zhaohe, et al. Nanoindentation of multilayer two-dimensional materials: An experimental study[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2018, 33(5):675–684 (in Chinese))
- [27] Koenig S P, Boddeti N G, Dunn M L, et al. Ultrastrong adhesion of graphene membranes [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(9):543–546.
- [28] Wang G, Dai Z, Wang Y, et al. Measuring interlayer shear stress in bilayer graphene[J]. Physical Review Letters, 2017, 119(3):036101.
- [29] Won S J, Alexander K, Magnuson C W, et al. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates[J]. ACS Nano, 2011, 5(9):6916–6924.
- [30] Ma X, Liu Q, Xu D, et al. Capillary-force-assisted clean-stamp transfer of two-dimensional materials[J]. Nano Letters, 2017, 17(11):6961–6967.
- [31] 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, 2011, 7(6):1553–1563.
- [32] Vlassak J J, Nix W D. A new bulge test technique for the determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films[J]. Journal of Materials Research, 2011, 7(12):3242–3249.
- [33] Hencky H. Uber den spannungszustand in kreisrunden platten mit verschwindender Biegungssteifigkeit [J]. Zeitschrift fur Mathematik und Physik, 1915, 63:311–317.
- [34] Williams J G. Energy release rates for the peeling of flexible membranes and the analysis of blister tests[J]. International Journal of Fracture, 1997, 87(3):265–288.
- [35] Blaklee O L, Proctor D G, Seldin E J, et al. Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite[J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41(8):3373–3382.
- [36] Gao E, Xu Z. Thin-shell thickness of two-dimensional materials[J]. Journal of Applied Mechanics, 2015, 82(12):121012.
- [37] Yue K, Gao W, Huang R, et al. Analytical methods for the mechanics of graphene bubbles[J]. Journal of



- Applied Physics, 2012, 112(8):083512.
- [38] Wang P, Gao W, Cao Z, et al. Numerical analysis of circular graphene bubbles[J]. Journal of Applied Mechanics, 2013, 80(4):040905.
- [39] Lloyd D, Liu X, Boddeti N, et al. Adhesion, stiffness, and instability in atomically thin MoS<sub>2</sub> bubbles[J]. Nano Letters, 2017, 17(9):5329–5334.
- [40] 汪国睿, 刘璐琪, 张忠. 二维材料实验力学综述[J]. 实验力学, 2017, 32(5):664–676 (WANG Guorui, LIU Luqi, ZHANG Zhong. Experimental mechanics of two-dimensional materials: A Review [J]. Journal of Experimental Mechanics, 2017, 32(5):664–676 (in Chinese))
- [41] Gao E, Xie B, Xu Z. Two-dimensional silica: Structural, mechanical properties, and strain-induced band gap tuning[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(1):014301.
- [42] Dai Z, Liu L, Qi X, et al. Three-dimensional Sponges with super mechanical stability: Harnessing true elasticity of individual carbon nanotubes in macroscopic architectures[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1):18930.
- [43] Kuang J, Dai Z, Liu L, et al. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes endow ordered hierarchical structure foams with a combination of compressibility, super-elasticity and stability and potential application as pressure sensors[J]. Nanoscale, 2015, 7(20):9252–9260.

## Measurement of Young's modulus for 2D materials by in situ through-hole bubble method

LI Yuan-tong<sup>1,2</sup>, WANG Guo-rui<sup>1,2</sup>, DAI Zhao-he<sup>2</sup>, HOU Yuan<sup>1,2</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:** Owing to the unique crystal structures and novel physical properties, two-dimensional (2D) materials have exhibited huge potential in a variety of application fields, such as optoelectronic devices, micro-/nano-electromechanical systems (MEMS/NEMS), etc. Among them, mechanical properties are crucial for the fabrication, functionality, stability and lifetime of nanodevices, thus calling for universal and accurate experimental measurements. In this work, a universal through-hole bubble test method for measuring Young's modulus of 2D materials is proposed, which can simultaneously realize continuous loading and in situ AFM characterization of mechanical response under controllable pressures. This technology overcomes the shortcomings of the constant molecular number bubbling technology in testing Young's modulus of 2D materials, such as long loading period and discontinuous loading. Taking monolayer and bilayer graphene as examples, the height and diameter of bubbles can be measured in situ by the through-hole bubble test combined with AFM. On the basis of the Hencky solution, the Young's moduli are obtained which are consistent with those reported in literatures. Moreover, this method shows excellent stability under triangular wave and sinusoidal wave cyclic loading. This work not only evidences the universality of through-hole bubble test as an in situ method for measuring Young's modulus of 2D materials, but also establishes a reliable experimental foundation for programmed measurement and analysis of mechanical properties of large-area 2D materials and mechanical statistical analysis of high-throughput experimental data.

**Keywords:** two-dimensional materials; graphene; through-hole bubble; Young's modulus; stability