

文章编号: 1001-4888(2017)05-0601-08

石墨烯与柔性基底界面载荷传递的拉曼光谱实验^{*}

于新童, 许超宸, 杜红志, 仇巍, 郭建刚, 亢一澜

(天津大学 机械工程学院力学系 现代工程力学天津市重点实验室, 天津 300072)

摘要: 本文研究了 CVD 制备的大尺寸石墨烯与柔性 PET 基底在拉伸变形过程中切向界面载荷传递的问题, 采用原位拉曼光谱实验给出了加载过程中石墨烯的正应变、正应力以及界面切应力的分布曲线。分析表明, 石墨烯与 PET 基底间的载荷传递存在四个阶段, 分别是初始阶段、粘附阶段、滑移阶段和界面脱粘破坏阶段。在此基础上, 本文对 50 μm 、140 μm 、270 μm 和 600 μm 四种尺寸石墨烯试件的界面力学性能进行测量, 得到了不同尺寸石墨烯试件的界面力学性能参数, 并初步给出了基底变形引起的石墨烯切向界面粘接能的变化, 同时分析了试件尺寸对石墨烯界面力学性能的影响。实验结果表明, 石墨烯材料和柔性基底最大切应力与临界脱粘切向界面粘接能等界面强度指标受到尺寸的显著影响, 尺寸越小切向界面强度越高, 反之, 尺寸越大则越低。

关键词: 石墨烯; 拉曼光谱; 界面力学性能; 尺寸效应

中图分类号: O348.9

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-17-315

0 引言

石墨烯具有优异的物理及力学性能^[1], 自 2004^[2] 年问世以来受到科学界广泛关注。近年来, CVD 技术解决了大尺度以及大批量的材料制备问题, 使石墨烯的工程应用成为可能, 并引起许多应用领域的新技术变革, 如柔性电子器件、新型电池电极、柔性与光学传感器等^[3]。

目前以应用需求为驱动力的石墨烯基础研究受到普遍关注, 界面问题是其中的重要组成部分。不少学者围绕石墨烯界面力学性能开展了理论、模拟计算与实验等方面的研究工作。在实验测量方面, 主要通过基底凸点法、鼓泡法、基底褶皱法、探针压痕法以及拉曼光谱法等方法测量界面黏着能, 并定量表征石墨烯法向界面强度。例如: Zong 等人^[4] 将纳米粒子作为楔子使石墨烯和基底的界面之间出现气泡, 利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 测量粒子高度和气泡半径, 根据黏着能的表达式给出石墨烯与硅基底之间的界面黏着能为 $151 \pm 28 \text{ mJ/m}^2$ 。Li 等^[5] 在二氧化硅基底上制作金的纳米柱阵列, 利用分层力学模型给出石墨烯与金的界面黏着能为 $450 \pm 100 \text{ mJ/m}^2$ 。Koenig 等^[6] 利用加压鼓泡法直接测量石墨烯与二氧化硅基底间的界面黏着能, 给出 2 到 5 层的多层石墨烯对应的界面黏着能为 $310 \pm 30 \text{ mJ/m}^2$, 单层为 $450 \pm 20 \text{ mJ/m}^2$ 。Zhang 等^[7] 利用加压鼓泡装置和拉曼光谱测得石墨烯与二氧化硅基底之间的最大界面剪切应力为 1.64 MPa。Jiang 等^[8] 通过原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM) 测出屈曲分离泡的尺寸, 结合断裂力学分析得到机械剥离的单层石墨烯与 PET 基底间的界面黏着能为 0.54 mJ/m^2 , 较其他材料基底得到的参数值要小几个数量级。Li 等^[9] 对不同基底上少层石墨烯进行纳米压痕实验, 通过 AFM 将悬浮石墨烯压至基底, 测量石墨烯回缩过程中的

^{*} 收稿日期: 2017-08-30; 修回日期: 2017-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(11372217、11672203)资助

通讯作者: 亢一澜, 博士, 教授, 主要研究领域: 实验固体力学。Email: tjy_ylkang@tju.edu.cn

黏着力,得到石墨烯与二氧化硅、金、石墨烯等材料之间的界面黏着能分别为 270mJ/m^2 、 255mJ/m^2 、 307mJ/m^2 。石墨烯的切向界面强度主要通过最大切应力来定量表征。Young 等人^[10,11]较早利用拉曼光谱测量机械剥离石墨烯的界面力学性能,通过基底的拉伸变形得到石墨烯与聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 基底间界面传递的临界应变为 $0.4\%\sim 0.6\%$,边缘最大切应力为 2.3MPa 。Lei 等^[12]使用显微拉曼光谱研究纤维界面破坏行为及纤维复合材料的弹性应力传递等主要力学问题。Jiang 等^[8]利用拉曼光谱给出石墨烯与 PET 基底间的界面剪切强度范围为 $0.46\sim 0.69\text{MPa}$ 。Xu 等采用拉曼光谱技术测量了石墨烯界面力学性能^[13],给出了不同尺寸石墨烯试件界面最大切应力从 0.004MPa 变化到 0.314MPa 的实验结果,讨论了试件尺寸对石墨烯界面力学性能的影响^[14]。

目前,已有石墨烯界面力学性能的研究工作大多为数值模拟和理论建模,受限于测量技术,大多数理论与模拟所预测的性能结果尚未得到验证。而在已有实验工作中,以法向界面性能的研究为多,切向界面性能的研究相对较少,并且实验数据分散是目前实验领域存在的突出问题^[15]。如何对原子厚度之薄的二维材料进行加载,如何对其受力变形进行有效测量,如何分析并给出高置信度的实验数据,是微尺度实验力学面临的新问题。本文针对石墨烯与柔性基底界面载荷传递的问题展开实验研究,以柔性 PET 基底上的 CVD 制大尺寸单层石墨烯为研究对象,以拉曼光谱技术为手段,测量四种尺寸石墨烯材料在拉伸变形过程中的全场应变信息,进而分析石墨烯与基底在加载过程中的载荷传递和切向界面粘接能的变化,最后给出四种尺寸的石墨烯与 PET 基底间的界面强度等力学性能参数,并分析尺寸效应的影响。

1 石墨烯试件与拉曼实验

试件材料为 CVD 法制备的大尺寸单层石墨烯,试件基底为柔性 PET 材料,其力—应变曲线如图 1 所示,实验中采用 PET 材料的线性变形阶段 ($0\%\sim 2.4\%$) 作为实验加载范围。本文通过微型拉伸加载装置对 PET 进行位移(应变)加载,设置加载应变步长为 $\Delta\epsilon_{\text{PET}}=0.2\%$ 。石墨烯与 PET 在界面处通过范德华力粘附,由界面将基底载荷传递给石墨烯。本文设计了四种尺寸的石墨烯试件,如图 2,在同一个 PET 基底上将大块石墨烯分别切割为 $50\mu\text{m}$ 、 $140\mu\text{m}$ 、 $270\mu\text{m}$ 和 $600\mu\text{m}$ 四段,可实现对四个试件同步加载与在线变形测量。

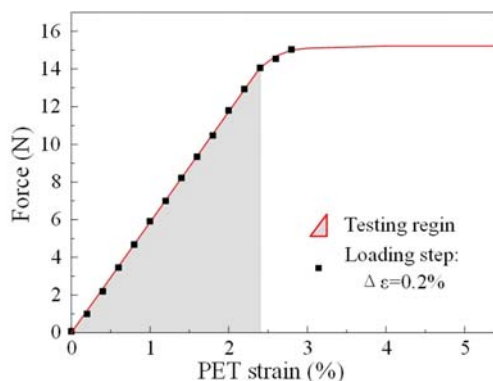


图 1 PET 基底材料力—应变曲线(灰色区域为加载区)

Fig. 1 Force-strain curve of the PET substrate
(grey region is the loading range)

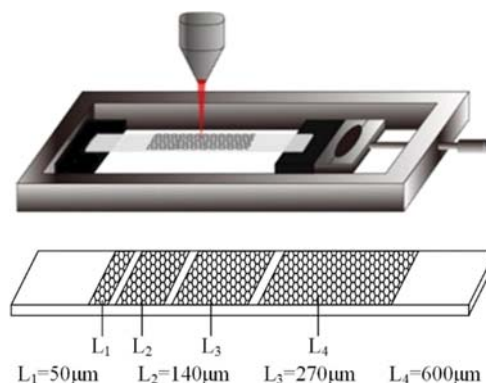


图 2 微加载装置及石墨烯/PET 基底试件图

Fig. 2 Schematic diagram of micro-loading device and graphene/PET specimen

本文通过拉曼光谱技术实时测量石墨烯在 PET 基底拉伸过程中的应变分布。拉曼光谱用于石墨烯力学测量,具有非接触、无损、空间分辨率高、对材料应变敏感等特点,其力学实验测量的基本原理是谱线频移等信息与材料晶格结构的变形相关,频移量反映了材料的应变。石墨烯材料拉曼谱线中的 G、2D 等峰位与应变相关,其中 2D 峰对应变最为敏感,通过 Grüneisen 系数可建立 2D 峰位频移量与应变

之间的线性关系。图3给出了石墨烯力学测量原理示意图,以2D峰作为测量对象,零应力状态下其2D峰初始峰位大约为 2640cm^{-1} ,峰位出现红移代表该测点石墨烯受到拉伸变形,蓝移代表压缩变形。通过峰位的频移,结合扫描技术可以给出石墨烯材料的全场应变分布,如图4所示。实验表明,在垂直载荷方向上,石墨烯的2D峰位基本均匀分布,可以近似将试件作为一维变形处理。实验所用拉曼实验仪器为Renishaw InVia显微共焦拉曼光谱系统,选用633nm He-Ne激光,50X物镜,光斑直径约 $1.2\mu\text{m}$ 。

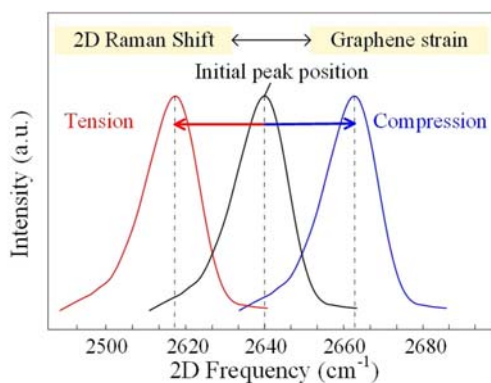


图3 石墨烯材料拉曼光谱力学测量的频移示意图

Fig. 3 Sketch of the frequency shift in Raman spectrum mechanical measurement

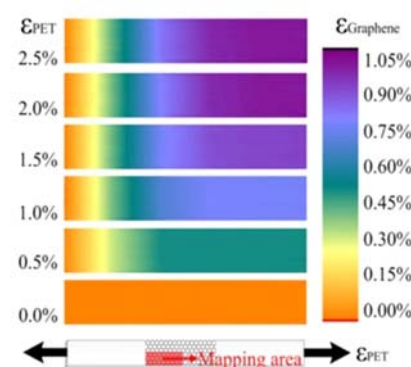


图4 试件拉伸过程中石墨烯的正应变场分布云图^[14]

Fig. 4 Contour maps of the strain field of graphene during the loading process of specimen^[14]

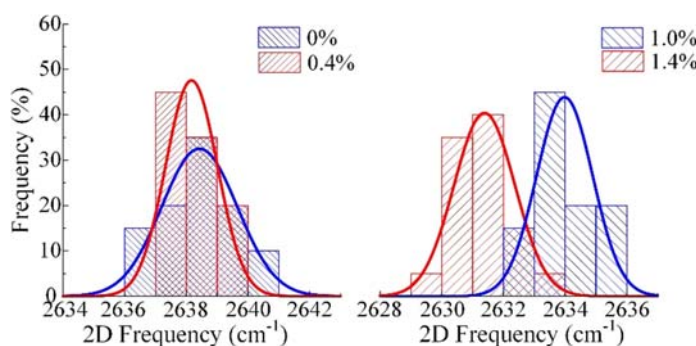


图5 试件中心区域100个测点2D频移数据的统计直方图

Fig. 5 The statistical histogram of 2D frequency shift of 100 symbols at the center of specimen

数据处理是拉曼光谱力学实验中的主要环节,二维材料的拉曼力学测量给出的实验数据往往存在一定的分散度,主要源自材料试件与实验方法两类因素,因此,合理设计试件与分析数据十分重要。在材料试件方面,石墨烯等二维材料往往存在局部缺陷或褶皱,并且多晶晶界、界面贴合度、基底粗糙度等因素都会对实验数据产生较大的影响,因此选择较大样本的测量数据可以部分抑制试件材料局部因素带来的数据分散。本文实验考虑到试件变形的对称性,分别对每一个试件的1/2区域进行测点实验,每个试件设置四条平行线进行扫描并采集数据。在实验方法方面,由于应变值来自该测点谱线峰位的频移量,因此数据对仪器的测量精度比较敏感,给出的频移信息存在偶然因素干扰与随机误差。为了保证测量数据的有效性,需要对实验数据进行预处理,并分析表征实验数据的分散性。本文在给出测量频移值时采用了误差棒方式表示,以测量值算数平均值为中点,所有测量值以95%的概率落在棒的线长范围内。直方图与方差也是拉曼实验数据分散性分析的有效工具。图5给出了本文在确定频移系数时,基底应变为0%、0.4%、1.0%、1.4%四种加载条件下,对中心区域100个测点的频移值的统计信息直方图。如图对0%与0.4%直方图进行比较,可以看到小变形载荷使频移数据分散度有明显改进,而正态分布曲线给出的峰位均值信息基本不变,表示这些测点的应变并未随基底拉伸而变化。比较1.0%、1.4%的频移信息表明这些测点的石墨烯受到较大拉应变。

2 石墨烯与 PET 基底界面载荷实验

为了分析石墨烯与基底间载荷传递的实验信息,图 6(a)给出了石墨烯材料的拉曼频移随 PET 基底加载应变变化的曲线,实验数据来自石墨烯中心位置应变均匀分布区域的 100 个测点,并给出了相应误差棒。图 6(b)给出了中心测点的拉曼 2D 峰随加载应变变化的谱线频移信息。分析图 6 实验曲线,可将石墨烯与 PET 基底间的载荷传递大致分为四个阶段:I. 初始阶段、II. 粘附阶段、III. 滑移阶段、IV. 界面脱粘破坏阶段。首先是初始阶段,数据显示当基底应变小于 0.5% 时,2D 峰位红蓝移规律不明显,初始频移值大约在 2640cm^{-1} 左右,作者分析认为,石墨烯在初始阶段存在冗余应变,其主要来自制备与转移工艺、材料自身结构稳定性以及多晶和缺陷等因素;随后进入粘附阶段,基底应变从 0.5% 线性增至 1.4%,2D 峰位发生了显著红移,由 2640cm^{-1} 到 2629.2cm^{-1} ,其斜率给出了该石墨烯材料 2D 峰位与应变之间的线性对应关系,并将该段曲线斜率作为频移因子,约为 $-12.1\text{cm}^{-1}/\%$ 。由加卸载循环实验得到,粘附阶段石墨烯加卸载的应变响应相等,结合该阶段的线性变化表明,PET 基底变形通过界面间的范德华力相互作用有效地传递给石墨烯,石墨烯应变与基底应变保持一致;然后进入滑移阶段,基底应变从 1.4% 增至 2.4%,2D 峰位非线性变化至 2622.6cm^{-1} ,表明石墨烯应变变化小于基底应变,基底变形部分传递给石墨烯,界面处于半粘附的滑移状态;最后是界面脱粘破坏阶段,基底应变大于 2.4% 后,2D 峰频移增量很小,且分散度变大,由此判定石墨烯出现界面脱粘和局部损伤破坏,尽管 PET 基底应变在增加,但石墨烯的变形不再继续增加。

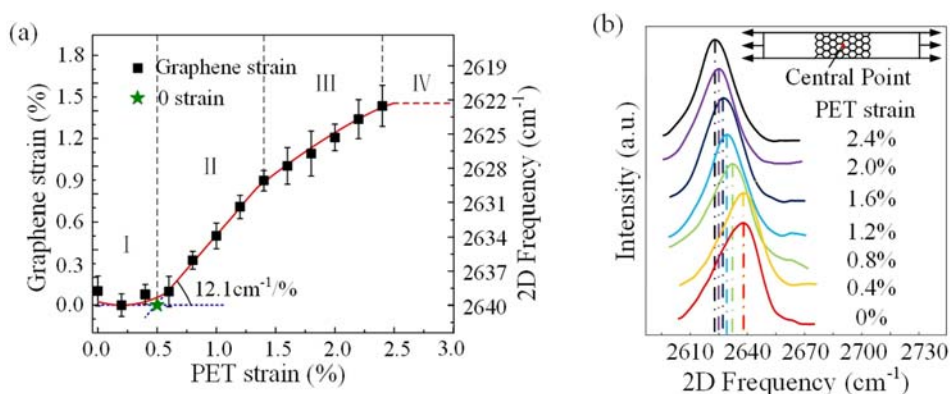


图 6 (a)石墨烯 2D 峰位(正应变)与 PET 应变关系图,(b)不同 PET 应变下石墨烯中心点的 2D 峰位图

Fig. 6 (a)Relationship graph between graphene 2D Frequency (normal strain) and PET strain,

(b)The 2D Frequency at the central point of graphene for different PET strain

采用图 2 所示的微拉伸加载装置对 PET 基底加载,通过拉曼光谱技术对四个尺寸石墨烯试件的变形进行测量。在 13 个拉伸加载步下,可以分别得到四个尺寸石墨烯试件沿加载方向的四组拉曼频移分布。基于频移信息可以得到石墨烯正应变分布,考虑到小变形阶段材料满足虎克定律,取弹性模量 $E=1.0\text{TPa}^{[14]}$,可进一步得到石墨烯的正应力分布曲线。实验测出的四组不同尺寸石墨烯试件的频移(应变/应力)分布曲线表现出相似的形状,图 7 给出其中两组中的部分曲线。图 7(a)(b)分别给出了 $50\mu\text{m}$ 与 $140\mu\text{m}$ 两种尺寸石墨烯试件在五个加载步下的频移(应力)分布曲线。从两组曲线形状可以看到,沿加载方向石墨烯的正应力分布是不均匀的,所有曲线均自两个边缘的零点逐渐增加至中心区域的最大值后保持恒定,可以将曲线大致分为边缘区与中心区两个区域,在边缘区应力呈梯度分布,表明石墨烯试件存在明显的边缘效应,与图 4 给出的应变场云图分布规律一致,边缘区域的长度即为应力传递长度。对比图 7 所示的两组曲线可知,边缘效应对于不同尺寸石墨烯的影响是不同的,较大尺寸的石墨烯具有较短的相对应力传递长度,即其在试件的总长度中相对占比较小,表明石墨烯的界面载荷传递受到了尺寸的显著影响。

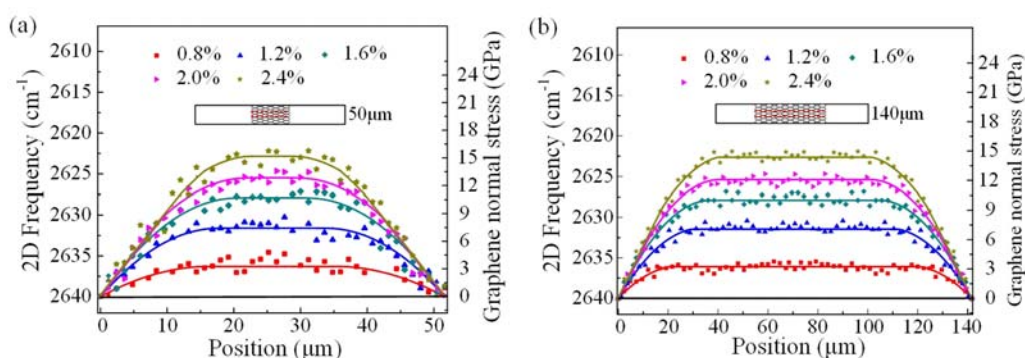


图7 石墨烯 2D 频移与正应力沿载荷方向的分布曲线:(a)50 μm 试件,(b)140 μm 试件
(点为拉曼测量结果,线为分段拟合结果)

Fig. 7 Distribution of 2D frequency shift and normal stress in the graphene along the loading direction;

(a)sample 50 μm , (b)sample 140 μm

(Symbols are the Raman measurements, and the lines are the piecewise function fitting results)

取图 8 中所示的石墨烯微元进行受力分析,建立石墨烯正应力与界面切应力之间的平衡关系

$$\frac{d\sigma}{dx} = -\frac{\tau}{t} \quad (1)$$

得到切应力

$$\tau = -t \frac{d\sigma}{dx} = -Et \frac{d\varepsilon}{dx} \quad (2)$$

其中, τ 为石墨烯与基底间切应力; σ 为石墨烯正应力; ε 为石墨烯正应变; E 为石墨烯杨氏模量; t 为石墨烯厚度。本文取石墨烯杨氏模量 $E=1\text{TPa}$,石墨烯厚度 $0.34\text{nm}^{[14]}$ 。石墨烯的受力分析表明两侧所受正应力之差由界面的切应力 τ 提供,可以通过对图 7 的正应力曲线光滑处理后求导再乘以石墨烯的厚度得到。图 8 给出了不同基底应变时,两种尺寸石墨烯界面切应力沿加载方向的分布曲线,对比图 8 (a)(b)两组曲线可知,两组切应力分布曲线也表现出相似的形状,但是切应力的分布特征明显不同。50 μm 试件的最大切应力值约为 140 μm 试件的 2 倍,切应力的分布区在试件总长度中也相对较大,这表明石墨烯的尺寸对切向界面强度有显著影响。由图 8 还可大致判断石墨烯与基底的结合状态,以 50 μm 试件为例,当基底应变小于约 1.2% 时,最大切应力随基底应变增加而增大,界面处于粘附状态;基底应变为约为 1.6% 时,石墨烯边缘处切应力达到最大值 0.316MPa,界面边缘处出现切向滑移脱粘区;基底应变大于 1.6% 以后,随着基底载荷继续增加,最大切应力值基本稳定在 0.316MPa,界面脱粘区域逐步向界面中心区域扩展。

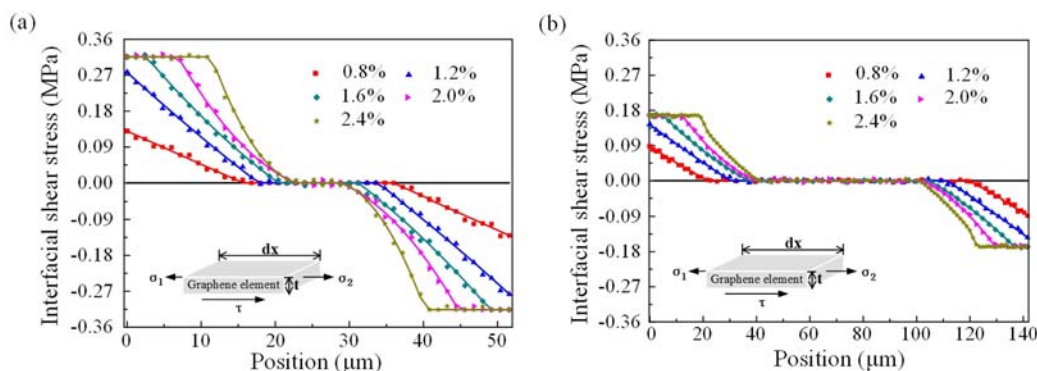


图8 石墨烯-基底界面切应力沿载荷方向的分布曲线:(a)50 μm 试件,(b)140 μm 试件

Fig. 8 Distribution of the interfacial shear stress between graphene and substrate along the loading direction;

(a)sample 50 μm , (b)sample 140 μm

3 石墨烯/PET 基底界面能量的初步分析

本文基于实验给出的界面切应力分布曲线,由能量密度公式可近似估算切向界面粘接能,公式如下:

$$U = \int_A dU = \frac{W}{2} \int_0^L \tau \cdot \gamma dx = \frac{W}{2} \int_0^L \frac{\tau^2}{k_m} dx \quad (3)$$

$$u = \frac{U}{A} \quad (4)$$

其中, U 为试件切向界面总粘接能; u 为切向界面粘接能; A 为石墨烯与 PET 基底间界面的面积; L 、 W 分别为界面的长度、宽度; τ 为界面切应力; γ 为界面切应变; k_m 为界面模量,近似为 $60 \text{ TPa/m}^{[16]}$ 。

图 9 给出了四种尺寸石墨烯材料与基底间的切向界面粘接能随柔性 PET 基底载荷变化的曲线。由前面分析已知,基底应变为 2.4% 时石墨烯出现界面脱粘破坏,此时能量值定义为临界脱粘切向界面粘接能。表 1 给出了本文四种尺寸石墨烯界面力学性能参数的实验结果,可以发现,石墨烯与基底界面脱粘破坏时,临界基底应变几乎不受其尺寸影响,而随着试件尺寸增大,最大界面切应力与临界脱粘切向界面粘接能等界面强度指标明显减小,由此表明石墨烯与基底间的界面力学性能与尺寸密切相关。

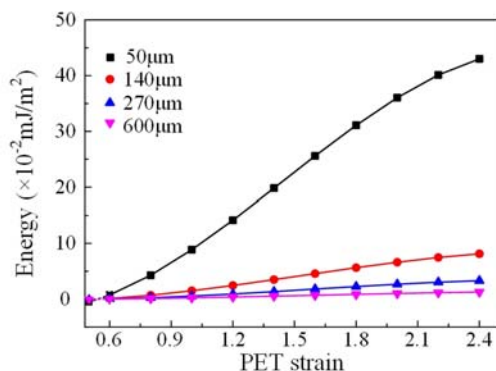


图 9 不同尺寸石墨烯与基底间的切向界面粘接能随 PET 应变的变化

Fig. 9 The interfacial energy between graphene with different sizes and substrate varying with PET strain

表 1 不同尺寸石墨烯与基底间界面特性参数对比

Tab. 1 Comparison of interface parameters between graphene with different sizes and substrate

石墨烯尺寸 L (μm)	界面破坏时基底应变 (%)	最大界面切应力 (MPa)	临界脱粘切向界面粘接能 ($\times 10^{-2} \text{ mJ/m}^2$)
50	2.4	0.316	43.01
140	2.4	0.168	8.14
270	2.4	0.105	3.31
600	2.4	0.074	1.27

4 结论

本文采用拉曼光谱技术研究了 CVD 制单层石墨烯与柔性基底沿界面切向载荷的传递。实验结果表明,界面载荷传递大致分为四个阶段:初始阶段,基底变形主要用于克服石墨烯材料的冗余应变;粘附阶段,基底变形载荷完全传递给石墨烯,两者共同变形;滑动阶段,基底应变大于石墨烯应变,两者间存在粘附滑动;界面脱粘破坏阶段,石墨烯与基底脱粘,并出现局部损伤。

拉曼测量给出了 $50 \mu\text{m}$ 、 $140 \mu\text{m}$ 、 $270 \mu\text{m}$ 和 $600 \mu\text{m}$ 四种尺寸石墨烯材料在基底拉伸加载过程中的正应变、正应力和界面切应力的实验结果,以及拉伸加载过程中石墨烯切向界面粘接能的近似结果。实

验结果表明石墨烯尺寸对切向界面力学性能参数具有显著影响,如最大界面切应力以及临界脱粘切向界面粘接能等界面强度参数。试件尺寸越小,界面强度越高;反之,尺寸越大,则强度越低。分析尺寸效应的机理与二维纳米材料的边界效应有关,值得进一步深入分析研究。另外,石墨烯等材料在微电子与柔性器件等领域应用中的尺寸效应也需要特别加以考虑。

参考文献:

- [1] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8):574—578.
- [2] 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.
- [3] Raju A P A, Lewis A, Derby B, et al. Wide-area strain sensors based upon graphene-polymer composite coatings probed by Raman spectroscopy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(19):2865—2874.
- [4] Zong Z, Chen C L, Dokmeci M R, et al. Direct measurement of graphene adhesion on silicon surface by intercalation of nanoparticles[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(2):026104.
- [5] Li G, Yilmaz C, An X, et al. Adhesion of graphene sheet on nano-patterned substrates with nano-pillar array[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113:244303.
- [6] Koenig S P, Boddeti N G, Dunn M L, et al. Ultrastrong adhesion of graphene membranes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(9):543—546.
- [7] Wang G, Dai Z, Wang Y, et al. Measuring Interlayer Shear Stress in Bilayer Graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(3):036101.
- [8] 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.
- [9] Li P, You Z, Cui T. Adhesion energy of few layer graphene characterized by atomic force microscope[J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2014, 217:56—61.
- [10] Li Z, Young R J, Kinloch I A. Interfacial stress transfer in graphene oxide nanocomposites[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(2):456—463.
- [11] Young R J, Gong L, Kinloch I A, et al. Strain mapping in a graphene monolayer nanocomposite[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(4):3079—3084.
- [12] Lei Z, Li X, Qin F, et al. Interfacial micromechanics in fibrous composites: design, evaluation and models[J]. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014(3):282436.
- [13] Xu C, Xue T, Guo J, et al. An experimental investigation on the mechanical properties of the interface between large-sized graphene and a flexible substrate[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(16):164301.
- [14] Xu C, Xue T, Qiu W, et al. Size effect of the interfacial mechanical behavior of graphene on a stretchable substrate[J]. *Acs Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(40):27099—27106.
- [15] Han J, Pugno N M, Ryu S. Nanoindentation cannot accurately predict the tensile strength of graphene or other 2D materials[J]. *Nanoscale*, 2015, 7:15672—15679.
- [16] Guo G, Zhu Y. Cohesive-shear-lag modeling of interfacial stress transfer between a monolayer graphene and a polymer substrate[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2015, 82(3):031005.

Raman Spectroscopic Experiment of Interface Load Transfer between Graphene and Flexible Substrate

YU Xin-tong, XU Chao-chen, DU Hong-zhi, QIU Wei, GUO Jian-gang, KANG Yi-lan

(Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, Department of Mechanical, School of the Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper, the problem of tangential interfacial load transfer between the large scale graphene prepared by Chemical Vapor Deposition (CVD) and the flexible poly(ethylene terephthalate) (PET) substrate during tensile deformation process was investigated. The distribution curves of normal strain, normal stress and interfacial shear stress of graphene in the loading process were obtained by in-situ Raman spectroscopy experiment. Experimental results show that the process of load transfer between graphene and PET substrate can be divided into four stages: initial stage, adhesion stage, slide stage, and debonding failure stage, respectively. According to these results, the interface mechanical properties of four sizes of graphene specimens, i. e. $50\mu\text{m}$, $140\mu\text{m}$, $270\mu\text{m}$ and $600\mu\text{m}$, were respectively measured. The change of bonding energy of graphene interface caused by substrate deformation was also preliminary given. The influence of specimen size on mechanical properties of graphene interface was also analyzed. Experimental results show that the interfacial strength index, such as maximum shear stress and critical debonding tangential interface adhesion energy, between graphene material and flexible substrate are significantly affected by size. The smaller the size is, the higher the tangential interface strength, otherwise, the larger the size is, the lower the strength.

Keywords: Graphene; Raman spectroscopy; interfacial mechanical properties; size effect