



中华人民共和国国家标准

GB/T 40066—2021

纳米技术 氧化石墨烯厚度测量 原子力显微镜法

Nanotechnologies—Thickness measurement of graphene oxide—
Atomic Force Microscopy (AFM)

2021-05-21 发布

2021-12-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理与计算方法	1
5 试剂及材料	3
6 仪器设备	3
7 样品制备	3
8 测量步骤	3
9 结果计算	3
10 氧化石墨烯厚度测量的应用	5
11 不确定度	5
12 测试报告	6
附录 A (资料性附录) 方法一实例	7
附录 B (资料性附录) 方法二实例	12
附录 C (资料性附录) 氧化石墨烯厚度测量的应用	16
附录 D (资料性附录) 方法一测试报告式样	17
附录 E (资料性附录) 方法二测试报告式样	18
参考文献	19

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国科学院提出。

本标准由全国纳米技术标准化技术委员会纳米材料分技术委员会(SAC/TC 279/SC 1)归口。

本标准起草单位:江南石墨烯研究院、中国计量科学研究院、常州国成新材料科技有限公司、哈尔滨万鑫石墨谷科技有限公司、清华大学、常州市标准计量技术情报研究所、泰州巨纳新能源有限公司、冶金工业信息标准研究院、合肥国轩高科动力能源有限公司、江苏省特种设备安全监督检验研究院[国家石墨烯产品质量监督检验中心(江苏)]。

本标准主要起草人:董国材、任玲玲、张小敏、卜天佳、梁枫、袁国辉、侯慧宁、姚雅萱、王立莉、杨宇华、梁铮、喻晓筠、颜国平、王勤生、杨勇强、李晓俊、杨续来。

引　　言

氧化石墨烯是一种性能优异的新型碳材料。由于其具有较高的比表面积和表面丰富的官能团，在工程材料、能源环境等领域都具有较高的应用价值。简单准确的测量氧化石墨烯的厚度具有重要的意义。目前常见的厚度表征方法中，原子力显微镜的分辨率可达到原子级水平，通过测量氧化石墨烯与基底之间的高度差来直接确定氧化石墨烯的厚度。本标准利用原子力显微镜扫描技术，通过两种数据分析方法，对氧化石墨烯厚度进行测量，建立原子力显微镜测量氧化石墨烯厚度一致性测量方法。该方法可以有效避免污染、噪音等因素对厚度测量的影响，具有实用性。

纳米技术 氧化石墨烯厚度测量 原子力显微镜法

1 范围

本标准规定了原子力显微镜法(AFM)测量氧化石墨烯厚度的样品制备、测量步骤及结果计算等。

本标准适用于片径尺寸不小于300 nm的氧化石墨烯厚度的测量。其他二维材料厚度的AFM测量可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 27760 利用Si(111)晶面原子台阶对原子力显微镜亚纳米高度测量进行校准的方法

GB/T 30544.13 纳米科技 术语 第13部分:石墨烯及相关二维材料

JJF 1351 扫描探针显微镜校准规范

3 术语和定义

GB/T 27760、GB/T 30544.13 和 JJF 1351 界定的术语和定义适用于本文件。为了便于使用,以下重复列出了 GB/T 30544.13 中的某些术语和定义。

3.1

氧化石墨烯 graphene oxide;GO

对石墨进行氧化及剥离后所得到的化学改性石墨烯,其基平面已被强氧化改性。

注: 氧化石墨烯是具有高氧含量的单层材料,通常由碳氧原子比(与合成方法有关,一般约为2.0)表征。

[GB/T 30544.13—2018,定义 3.1.2.13]

4 原理与计算方法

4.1 原理

将氧化石墨烯样品平铺在基底上,利用AFM表征氧化石墨烯与基底的表面形貌,然后借助软件进行背景扣除,获得轮廓线,测量上台阶和下台阶之间的高度差,即为氧化石墨烯样品的厚度。计算高度差的方法分为4.2和4.3两种。

4.2 计算方法一

通过最小二乘法对轮廓线中上、下台阶的各点坐标进行线性拟合,得到两条拟合直线(见图1)和对应的拟合参数 a_1, b_1, a_2, b_2 。通过式(1)计算上下台阶的高度差 H ,即为上直线和下直线在 x_T 点的距离。

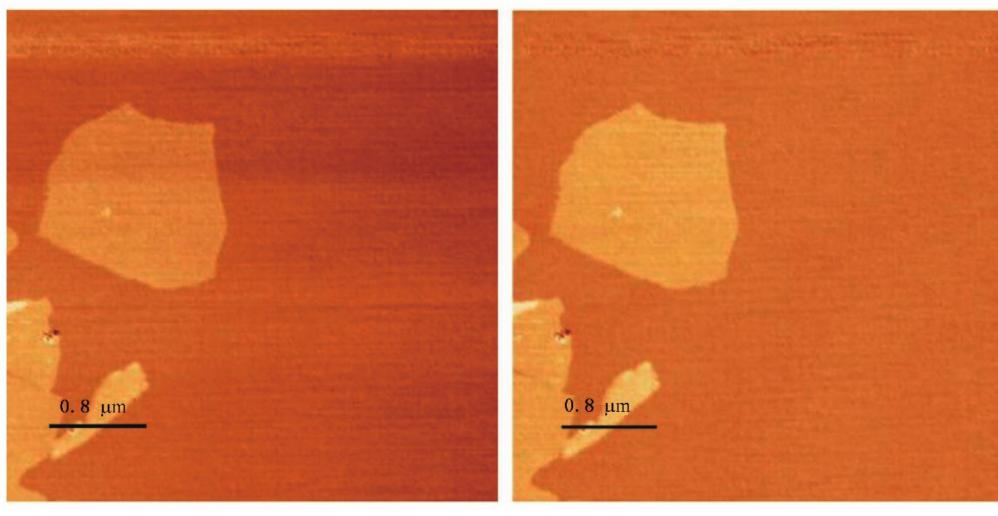


图 3 背景扣除前后的对比图

9.2 选取轮廓线

在氧化石墨烯的单边台阶处选取轮廓线,所选取的轮廓线应平行于 AFM 快速扫描方向[见图 4a)],然后自动生成轮廓线的高度曲线图[见图 4b)]。

注:选取轮廓线时尽量选择边界清晰的位置,保证轮廓线的上、下台阶位于样品和基底上。

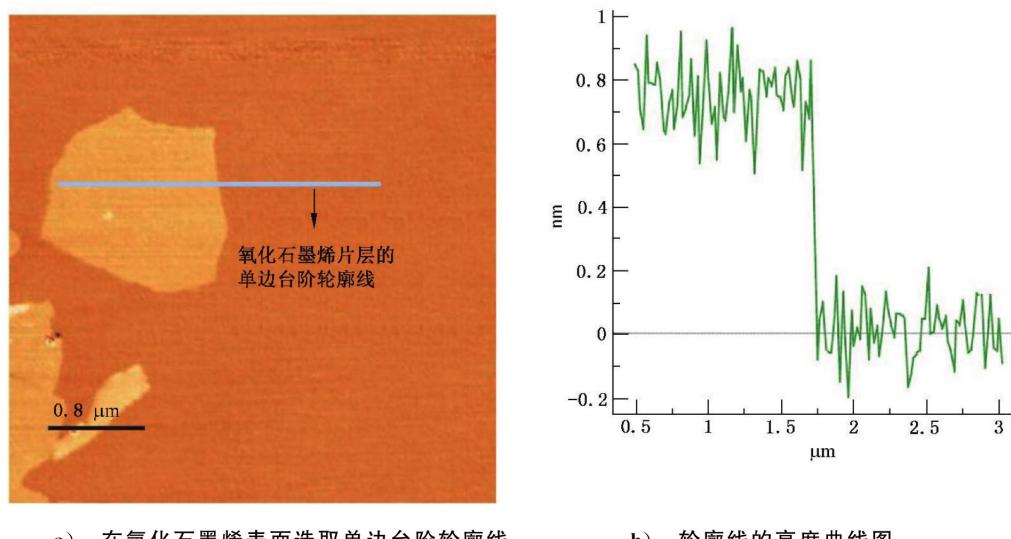


图 4 选取单边台阶轮廓线的图

9.3 厚度计算

9.3.1 方法一

利用最小二乘法分别对图 4b)中上台阶和下台阶的各点坐标作线性拟合,得到上台阶拟合直线 $y_{上} = a_1 + b_1 \times x$ 和下台阶拟合直线 $y_{下} = a_2 + b_2 \times x$ (见图 5)。拟合的两条直线应具有相同的长度和点数,长度不小于 14 nm,点数不少于 20 个,且这两条直线的斜率 b_1 和 b_2 绝对值应小于 0.1,否则弃用该

轮廓线。利用单边台阶算法[见式(1)]计算图5中轮廓线的台阶高度,在同一样品上选取 $n(n\geq 3)$ 条不同轮廓线,计算的算术平均值为该片样品的厚度,参见附录A。

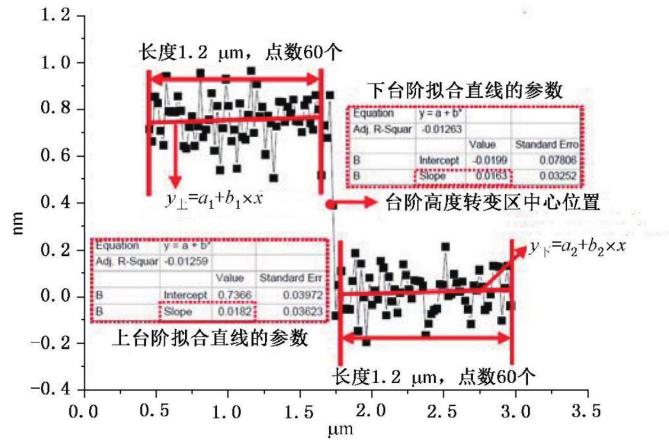


图5 对图4b)的高度曲线作线性拟合

9.3.2 方法二

利用高斯拟合得到基底与氧化石墨烯的高度概率分布的最大值,以差减法计算出所测量氧化石墨烯的厚度值[见图2,式(2)],参见附录B。

10 氧化石墨烯厚度测量的应用

氧化石墨烯厚度测量的应用参见附录C。

11 不确定度

11.1 A类不确定度

A类不确定度为样品均匀性引入的不确定度和测量重复性引入的标准不确定度。

a) 样品均匀性引入的不确定度 u_1

样品均匀性引入的不确定度 u_1 按式(3)进行计算:

$$u_1 = s(x) = \sqrt{\frac{1}{m(n-1)} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2} \quad \dots \dots \dots (3)$$

式中:

$s(x)$ ——合并样本标准偏差;

i ——组数(测试样品个数), $i=1, 2, \dots, m(m\geq 10)$;

j ——每组测量次数(轮廓线条数), $j=1, 2, \dots, n(n\geq 3)$;

x_{ij} ——第*i*组第*j*次测量值;

\bar{x}_i ——第*i*组测量的平均值。

b) 测量重复性引入的标准不确定度 u_2

测量重复性引入的标准不确定度 u_2 按式(4)进行计算:

$$u_2 = \text{MAX}[s(x_i)] = \text{MAX}\left[\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}\right] \quad \dots \dots \dots (4)$$

附录 A
(资料性附录)
方法一实例

A.1 实验内容

氧化石墨烯厚度测量的实例 1, 实例过程主要包括样品制备、测量步骤、结果计算。

A.2 样品制备

将 1.5 mg 氧化石墨烯样品加入 10 mL 去离子水中, 用超声分散仪超声 2 h, 得到均一的氧化石墨烯水分散原液。取 1 mL 水分散原液稀释 4 倍于去离子水中, 标记为样品 A, 超声 20 min; 取 0.5 mL 样品 A 稀释 8 倍于去离子水中, 并超声 5 min, 标记为样品 B, 备用。

先用胶带裂解出新鲜的云母表面放置于玻璃培养皿内, 移取 70 μ L 样品 B 滴涂到云母表面, 然后盖上玻璃培养皿盖子, 将载有样品的云母片转移至烘箱中, 60 ℃ 干燥 2 h, 烘干云母表面的水。干燥完毕后, 移出待检。

注: 超声 2 h 会导致超声分散仪内的水温升高, 每隔半小时更换一次超声分散仪内的水。

A.3 测量步骤

参考第 8 章。

A.4 背景扣除

A.4.1 利用软件 WSxM 4.0 Beta 8.5 导入 AFM 原始测量文件, 导入过程中 Plane、Flatten、Equalize、Derivative、Reverse 选项不做选择, 文件类型为所有格式的文件(见图 A.1)。

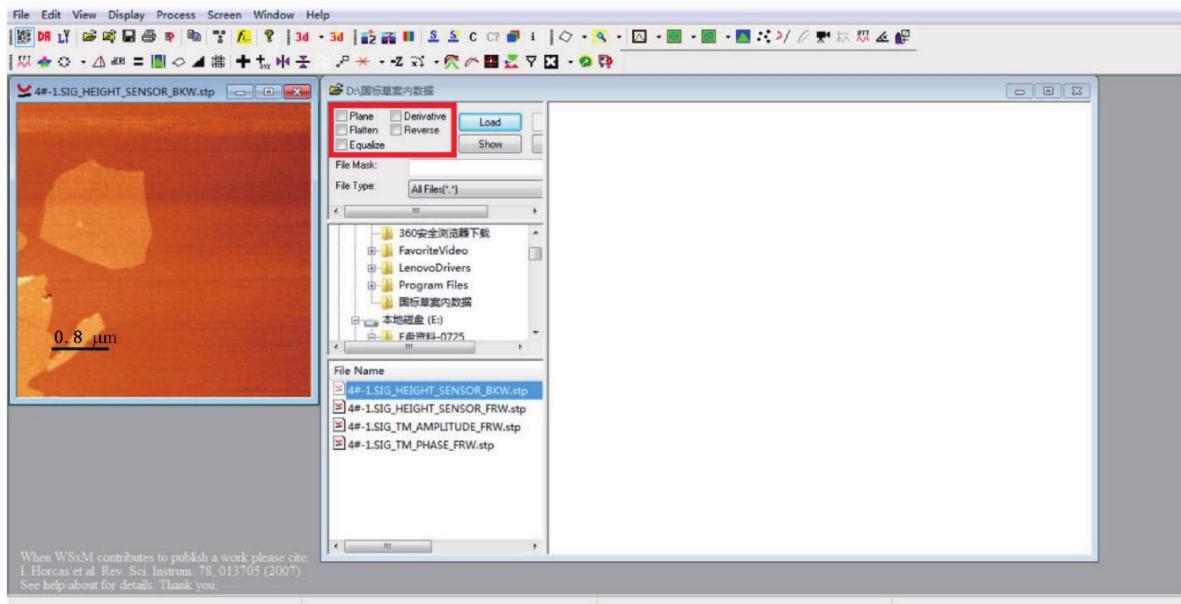


图 A.1 WSxM 软件导入 AFM 原始测量文件

A.4.2 利用软件对所选样品进行背景扣除操作,可得到被测区域两侧衬底基线高度一致的图像。具体操作如下,点击 Flatten 图标,在 Flatten discarding regions 操作界面内,将 Subtract type 类型选择为 Line,然后建立 New region,框选出基底表面突出部分的全部区域,点击 Apply flatten discarding regions 并确定(见图 A.2),确定后,软件自动生成背景扣除后的图像(见图 A.3)。

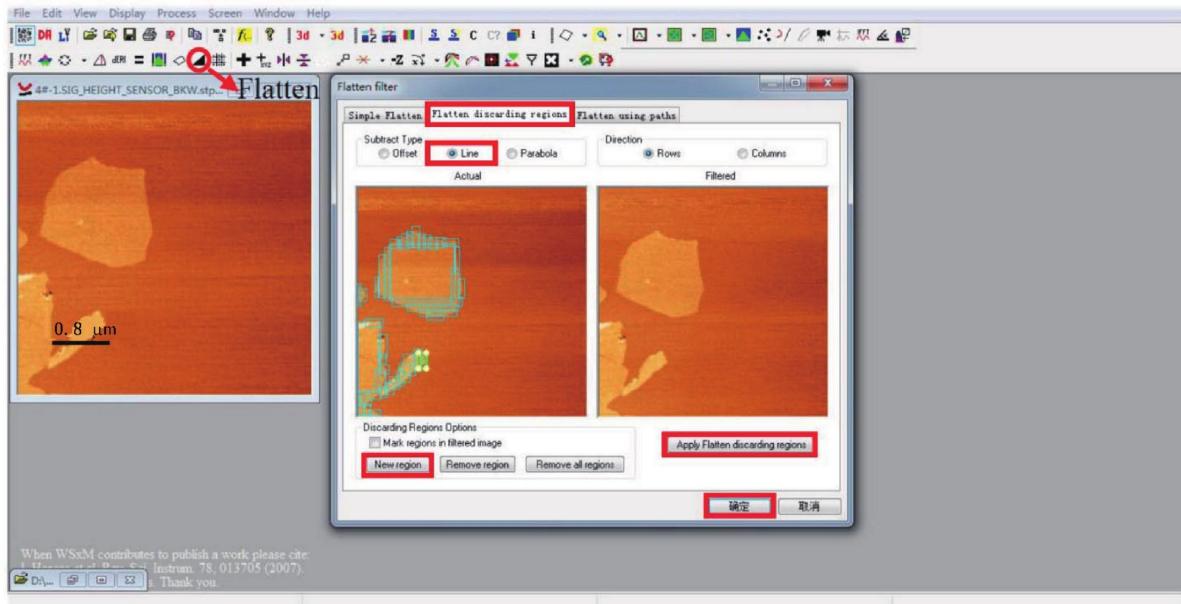


图 A.2 扣除图像背景的操作图

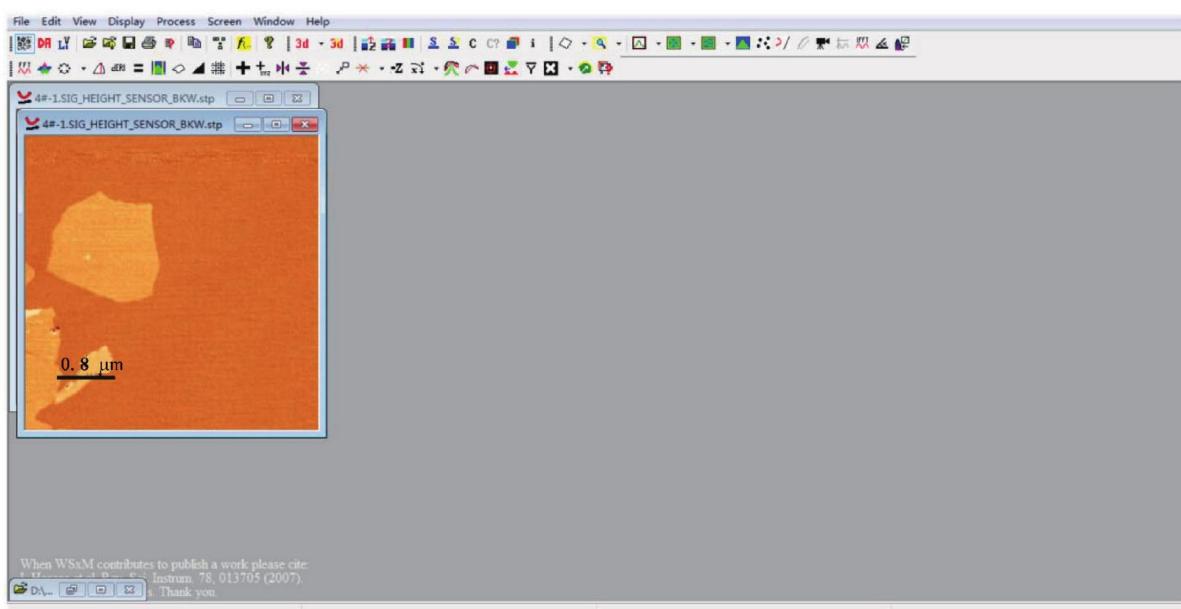


图 A.3 扣除背景后的图像

A.5 轮廓线选取

利用软件的 Profile 功能,在样品的单边台阶处选取轮廓线,软件会自动生成轮廓线的高度曲线图(见图 A.4)。选取的轮廓线应平行于 AFM 快速扫描方向。

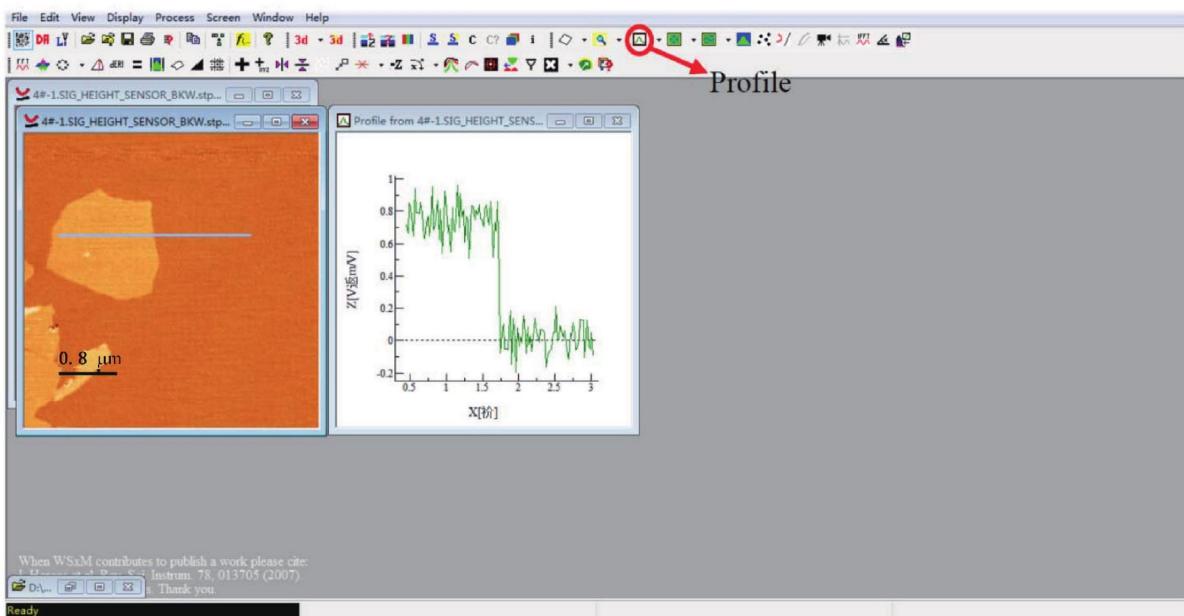


图 A.4 选取单边台阶轮廓线的操作图

A.6 线性拟合

利用软件分别对高度曲线中上、下台阶的各点坐标进行线性拟合,得到上台阶拟合直线 $y_{\text{上}} = a_1 + b_1 \times x$ 和下台阶拟合直线 $y_{\text{下}} = a_2 + b_2 \times x$ (见图 A.5)。拟合的两条直线应具有相同的长度和点数,长度不小于 14 nm,点数不少于 20 个点,且这两条直线的斜率 b_1 和 b_2 应小于 0.1,否则弃用该轮廓线。

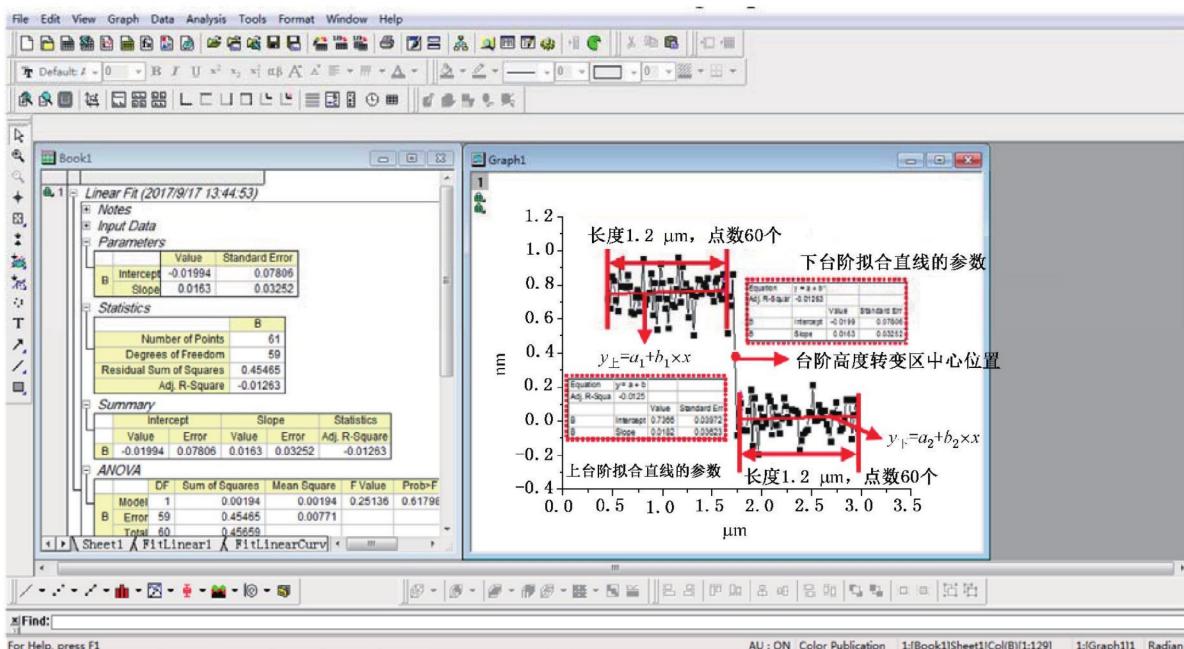


图 A.5 线性拟合操作图

A.7 厚度计算

根据 4.2 中的式(1)计算轮廓线的高度,即样品厚度。 $H=(a_1+b_1 \times x_T)-(a_2+b_2 \times x_T)=(0.737+0.018\ 2 \times 1.727)-(-0.019\ 9+0.016\ 3 \times 1.727)=0.760\ \text{nm}$ 。

按照以上方法,分别在 10 个独立样品表面选取 3 条不同轮廓线并计算厚度,记录计算所得的数据(见表 A.1)。

表 A.1 数据记录表

样品	轮廓线	上台阶拟合直线参数		下台阶拟合直线参数		x_T	厚度/nm	平均值/nm	标准偏差/nm
		a_1 (截距)	b_1 (斜率)	a_2 (截距)	b_2 (斜率)				
1	1-1	1.215	-0.060 9	0.388	-0.051 4	3.084	0.798	0.694	0.096
	1-2	0.779	0.064 4	0.37	-0.008 83	2.712	0.608		
	1-3	1.002	-0.045 3	0.225	-0.001 44	2.33	0.675		
2	2-1	1.266	-0.093 6	0.216	0.018 4	2.049	0.82	0.750	0.061
	2-2	1.058	0.003 4	0.15	0.069 3	3.006	0.71		
	2-3	1.146	-0.065	0.134	0.027 7	3.152	0.72		
3	3-1	0.942	-0.002 38	0.219	-0.002 81	0.902	0.723	0.734	0.01
	3-2	1.094	-0.040 3	0.259	0.061 8	0.91	0.742		
	3-3	0.979	-0.009 8	0.152	0.087 5	0.926	0.736		
4	4-1	1.188	-0.078 6	0.319	0.015 6	0.809	0.792	0.824	0.029
	4-2	1.133	-0.018 9	0.305	-0.046 6	0.725	0.848		
	4-3	0.989	0.051 5	0.199	0.001 42	0.843	0.832		
5	5-1	1.637	-0.043 8	0.854	-0.063 5	2.663	0.835	0.845	0.02
	5-2	1.312	0.006 48	0.431	0.011	2.785	0.868		
	5-3	1.369	-0.006 33	0.638	-0.043 8	2.688	0.831		
6	6-1	0.821	0.047 4	0.286	0.013 7	1.069	0.571	0.608	0.032
	6-2	0.722	0.065 9	0.097	0.060 5	1.093	0.632		
	6-3	0.833	-0.004 02	0.182	0.022 4	1.118	0.621		
7	7-1	1.083	-0.027 5	0.16	0.021 9	2.917	0.778	0.753	0.022
	7-2	0.825	0.010 9	-0.047	0.056 6	2.905	0.74		
	7-3	1.014	-0.020 5	0.203	0.003 26	2.938	0.741		
8	8-1	1.139	-0.077 2	0.156	-0.022 4	2.591	0.841	0.746	0.089
	8-2	1.041	-0.082 5	0.296	-0.052 7	2.707	0.664		
	8-3	0.831	0.013 5	-0.022	0.057 8	2.725	0.732		
9	9-1	0.987	0.006 17	-0.03	0.034 6	3.955	0.904	0.841	0.094
	9-2	0.954	0.036 8	-0.070 6	0.071 1	4.033	0.886		
	9-3	0.973	0.009 21	0.042 4	0.076 9	2.919	0.733		

表 A.1 (续)

样品	轮廓线	上台阶拟合直线参数		下台阶拟合直线参数		x_T	厚度/nm	平均值/nm	标准偏差/nm
		a_1 (截距)	b_1 (斜率)	a_2 (截距)	b_2 (斜率)				
10	10-1	1.005	-0.078 2	0.382	-0.056	1.665	0.585	0.650	0.059
	10-2	0.97	-0.037 7	0.158	0.050 6	1.659	0.665		
	10-3	1.078	-0.038 7	0.364	-0.030 4	1.704	0.7		
平均值/nm								0.744	
不确定度 u_1 /nm								0.060	
不确定度 u_2 /nm								0.10	
不确定度 u_3 /nm								0.050	
合成标准不确定度/nm								0.12	
扩展不确定度/nm								0.24	

附录 B
(资料性附录)
方法二实例

B.1 实验内容

氧化石墨烯厚度测量的实例 2。

B.2 样品准备

样品制备、测量步骤、背景扣除、选取轮廓线过程参考 A.2、A.3、A.4、A.5。

B.3 数据处理

利用软件分析功能将每一条选取的台阶两侧(基底和样品)的高度数据分别转换为高度概率分布直方图,高斯拟合得到基底与样品的高度概率分布的最大值。具体处理方式参考所使用的分析软件说明,推荐软件 Igor、Origin、Excel 等。

以 Igor 软件为例,选择 Analysis 菜单栏里 Histogram 选项,手动选择 Source wave 以及相应的 output wave;再根据 Source wave 里的数据设置 bins 相关参数,包括 bin 的数量、bin 的起始数值以及 bin 的宽度。其中 bin 的宽度根据 Source wave 中数据的数量决定,一般数据越少,bin 取值越小,从而能够保证测量小面积样品的厚度。

具体操作如下:

- a) 分别将基底和样品高度数据导入,见图 B.1;
- b) 高度概率分布分析见图 B.2;
- c) 高度概率分布拟合见图 B.3。

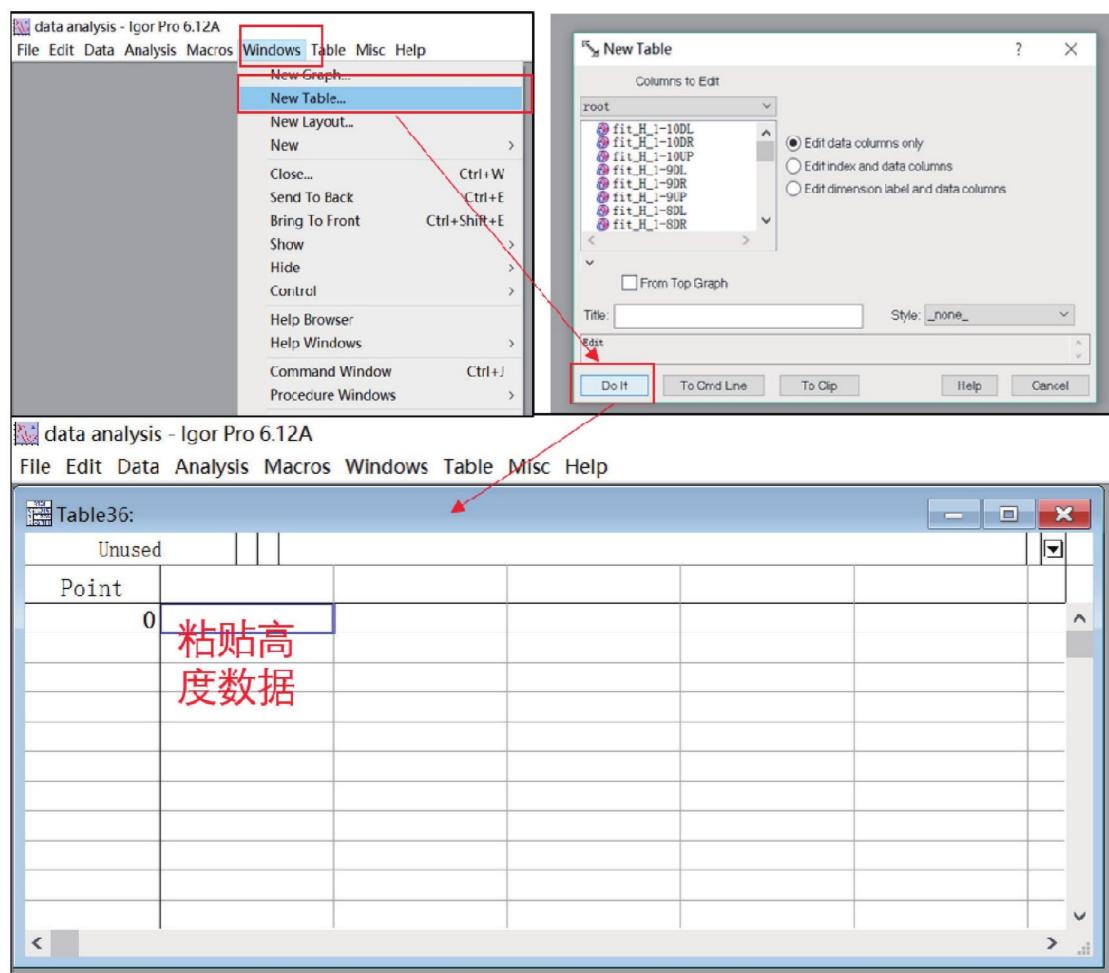


图 B.1 基底和样品高度数据导入示例

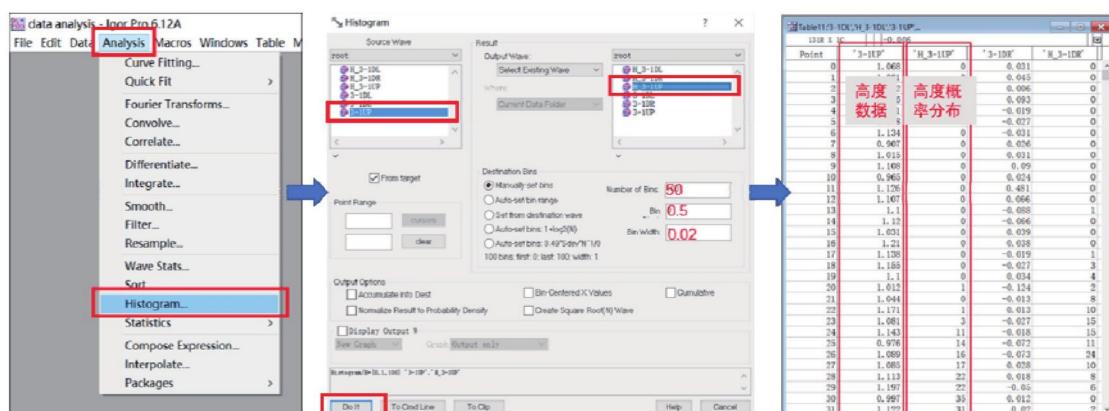


图 B.2 高度概率分布分析示例

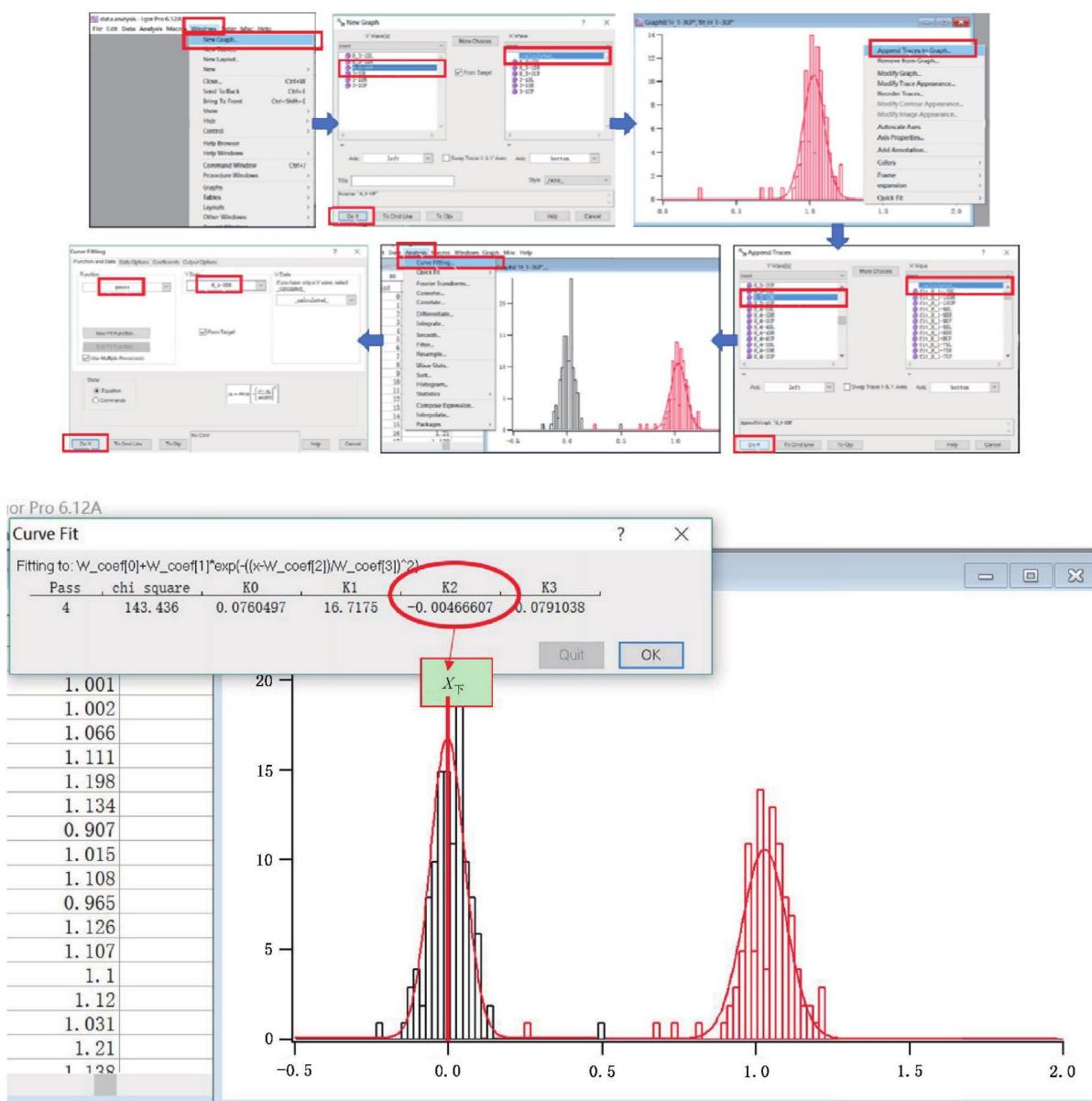


图 B.3 高度概率分布拟合示例

B.4 差减法计算出所测氧化石墨烯片层的厚度值[见图 2 和式(2)]

图 B.2 中的概率分布 bin 值为 0.02。对样品和基底高度概率直方图进行高斯拟合,得到台阶两侧高度的最大概率值,利用式(2)计算得出氧化石墨烯的厚度。

按照以上方法,分别在 10 个独立样品表面选取 3 条不同轮廓线并计算厚度,记录计算所得的数据(见表 B.1)。

表 B.1 数据记录表

样品	轮廓线	基底/nm	样品/nm	高度/nm	平均值/nm	标准偏差/nm
1	1-1	0.013 7	1.047	1.033	1.06	0.024
	1-2	0.040 2	1.121	1.081		
	1-3	-0.012 4	1.053	1.066		
2	2-1	-0.044 3	0.849	0.893	0.892	0.001
	2-2	0.000 907	0.891	0.891		
	2-3	0.000 294	0.892	0.892		
3	3-1	-0.083 1	1.148	1.231	1.160	0.062
	3-2	0.002 22	1.118	1.116		
	3-3	-0.063 1	1.069	1.132		
4	4-1	-0.152	0.547	0.699	0.778	0.08
	4-2	0.001 07	0.861	0.86		
	4-3	0.031 5	0.808	0.776		
5	5-1	-0.036 8	0.893	0.929	0.949	0.018
	5-2	0.010 8	0.976	0.965		
	5-3	0.001 49	0.954	0.953		
6	6-1	-0.018 3	1.28	1.298	1.320	0.021
	6-2	-0.027 9	1.312	1.339		
	6-3	-0.000 743	1.321	1.321		
7	7-1	0.006 76	1.043	1.036	0.945	0.086
	7-2	-0.009 02	0.857	0.866		
	7-3	-0.005 9	0.928	0.933		
8	8-1	-0.059 3	1.018	1.077	1.019	0.084
	8-2	-0.012 1	1.044	1.056		
	8-3	-0.002 71	0.92	0.923		
9	9-1	-0.034 6	1.036	1.07	1.062	0.012
	9-2	0.003 35	1.051	1.048		
	9-3	-0.029	1.038	1.067		
10	10-1	-0.045 4	1.054	1.1	1.071	0.065
	10-2	-0.011 8	1.104	1.116		
	10-3	0.036 5	1.033	0.996		
平均值/nm					1.026	
不确定度 u_1 /nm					0.060	
不确定度 u_2 /nm					0.090	
不确定度 u_3 /nm					0.050	
合成标准不确定度/nm					0.11	
扩展不确定度/nm					0.22	

附录 C
(资料性附录)
氧化石墨烯厚度测量的应用

C.1 判定叠片氧化石墨烯层数

对含有部分叠片的氧化石墨烯厚度(碳氧比 2.44)进行统计,得到正态分布曲线图(见图 C.1)。从图中可以看出,一个原子单层的氧化石墨烯和叠片(两层原子)的氧化石墨烯是可以通过厚度测量的方法区分的。厚度值在 0.5 nm~1.0 nm 范围的样品为单层氧化石墨烯,1.5 nm~2.3 nm 范围的样品为叠片氧化石墨烯。

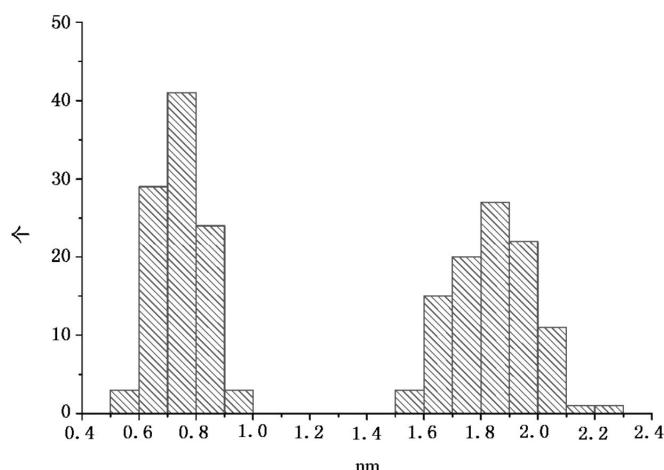


图 C.1 碳氧比为 2.44 的氧化石墨烯厚度值分布图

C.2 不同碳氧比与氧化石墨烯厚度的关系

通过测量氧化石墨烯的厚度,一定程度上可以反映氧化石墨烯官能团的含量。测量的不同碳氧比与氧化石墨烯厚度的关系示例见表 C.1。

表 C.1 不同碳氧比与氧化石墨烯厚度的关系示例

碳氧比	氧化石墨烯厚度/nm	扩展不确定度
2.44	0.74	0.24
1.15	1.03	0.22

附录 D
(资料性附录)
方法一测试报告式样

测试日期: _____ 测试环境(温/湿度): _____

1 测试人/单位

名称: _____ 地址: _____

联系方式: _____

2 测试样品

名称: _____

3 测试仪器厂商型号: _____

4 AFM 扫描条件

AFM 校准结果: _____ 仪器精度: _____

分辨率: _____ 扫描模式: _____

扫描范围: _____ 扫描速率: _____

5 图像 flatten 处理软件及处理方法: _____

6 数据记录(见下表)。

数据记录表

样品	轮廓线	上台阶拟合直线参数		下台阶拟合直线参数		x_T	样品厚度/nm	平均值/nm	标准偏差/nm
		a_1 (截距)	b_1 (斜率)	a_2 (截距)	b_2 (斜率)				
1	1-1								
	1-2								
	1-3								
	...								
	1-n								
2	2-1								
	2-2								
	2-3								
	...								
	2-n								
...	...								
N	N-1								
	N-2								
	N-3								
	...								
	N-n								
平均值/nm									
标准偏差/nm									

附录 E
(资料性附录)
方法二测试报告式样

测试日期: _____ 测试环境(温/湿度): _____

1 测试人/单位

名称: _____ 地址: _____

联系方式: _____

2 测试样品

名称: _____

3 测试仪器厂商型号: _____

4 AFM 扫描条件

AFM 校准结果: _____ 仪器精度: _____

分辨率: _____ 扫描模式: _____

扫描范围: _____ 扫描速率: _____

5 图像 flatten 处理软件及处理方法: _____

6 数据记录(见下表)。

数据记录表

样品	轮廓线	基底/nm	样品/nm	厚度/nm	平均值/nm	标准偏差/nm
1	1-1					
	1-2					
	1-3					
	...					
	1-n					
2	2-1					
	2-2					
	2-3					
	...					
	2-n					
...	...					
N	N-1					
	N-2					
	N-3					
	...					
	N-n					
平均值/nm						
标准偏差/nm						

参 考 文 献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer. Scanning tunnelling microscopy. *Surface Science*, 1983, 126(1-3): 236-244.
 - [2] Y.X. Yao, L.L. Ren, S.T. Gao. Histogram method for reliable thickness measurements of graphene films using atomic force microscopy(AFM). *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(8):815-820.
 - [3] T.L. Burnett, R. Yakimova, O. Kazakova. Identification of epitaxial graphene domains and adsorbed species in ambient conditions using quantified topography measurements. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112, 054308.
-

中华人民共和国
国家标 准
纳米技术 氧化石墨烯厚度测量

原子力显微镜法

GB/T 40066—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.spc.org.cn

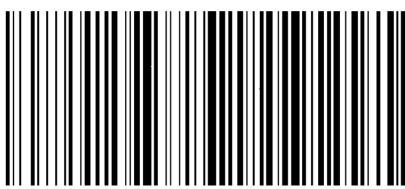
服务热线:400-168-0010

2021年5月第一版

*

书号:155066·1-67176

版权专有 侵权必究



GB/T 40066-2021



码上扫一扫 正版服务到