

中华人民共和国国家标准

GB/T 40069—2021

纳米技术 石墨烯相关二维材料的 层数测量 拉曼光谱法

Nanotechnologies—Measurement of the number of layers of graphene-related
two-dimensional (2D) materials—Raman spectroscopy method

2021-05-21 发布

2021-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 样品准备	3
5 基于 2D 模的线型测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(A 法)	3
6 基于 SiO ₂ /Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法)	5
7 测试报告	7
附录 A (资料性) 拉曼光谱法测量石墨烯薄片层数的各种方法概要一览表	8
附录 B (资料性) 基于 G 模的峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(C 法)	9
附录 C (资料性) 典型拉曼峰的光谱参数示意图	12
附录 D (资料性) 石墨烯相关二维材料的转移操作步骤	13
附录 E (资料性) 基于 2D 模的线型测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(A 法)的表征实例	15
附录 F (资料性) 基于 SiO ₂ /Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法) 的表征实例	17
附录 G (资料性) 基于 SiO ₂ /Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法) 的 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 理论计算结果(532 nm 激光)	19
附录 H (资料性) 基于 SiO ₂ /Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法) (633 nm 激光)	20
附录 I (资料性) 测试报告范例	22
附录 J (资料性) 基于 G 模的峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(C 法)的表征实例	23
参考文献	25

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国科学院提出。

本文件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。

本文件起草单位：中国科学院半导体研究所、贝特瑞新材料集团股份有限公司、河北大学、东南大学、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：谭平恒、梁奇、李晓莉、刘雪璐、倪振华、贺雪琴、李倩。

引 言

石墨烯相关二维材料(层数不多于 10 的碳基二维材料,包括石墨烯、双层石墨烯、少层石墨烯、氧化石墨烯等)具有优异的电学、光学、力学、热学等性能,在学术及工业界都引起了人们广泛的兴趣。石墨烯相关二维材料的层数是影响其性能的关键参数。层数的准确测量是研究、开发和应用石墨烯相关二维材料的核心问题之一。拉曼光谱作为一种快速、无损和高灵敏度的光谱表征方法,在石墨烯相关二维材料,例如层数小于或等于 10 的石墨烯薄片的层数测量中已被广泛应用。机械剥离方法制备的石墨烯薄片具有明确的堆垛方式和较大的样品尺寸,其拉曼特征模式的光谱参数如 G 模的峰高和 2D 模的线型随层数变化且呈现一定的规律性。同时,石墨烯薄片下硅衬底的拉曼峰高也与石墨烯薄片的层数相关。利用上述光谱参数随层数的变化关系可以准确测量石墨烯薄片的层数。

由于不同方法制备的石墨烯薄片在结晶性和微观结构上存在很大差异,因此现有的任何一种表征方法均不是具有确定意义的通用手段。在实际应用中需根据样品结晶性和微观结构特点选择合适的表征方法(或多种表征方法)综合使用与分析。

本文件的制定,将为利用拉曼光谱法进行机械剥离方法制备的石墨烯薄片的层数测量提供科学可靠的依据以及标准的实验方法,促进拉曼光谱在纳米技术领域及石墨烯相关二维材料产业中的推广应用,并为石墨烯相关二维材料的生产和研究提供技术指导。

本文件的发布机构提请注意,声明符合本文件时,本文件第 6 章的相关内容涉及专利。

本文件的发布机构对于专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构保证,他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下,免费许可任何组织或者个人在实施该国家标准时实施专利。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案。相关信息可通过以下方式获得:

专利持有人:中国科学院半导体研究所

地址:北京市海淀区清华东路甲 35 号

邮编:100083

请注意除上述专利外,本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不应承担识别这些专利的责任。

纳米技术 石墨烯相关二维材料的 层数测量 拉曼光谱法

警示：本文件涉及使用激光器，其产生的激光对眼睛可能产生不可逆的损伤。使用激光器时应佩戴对应的激光防护眼镜，严禁用眼睛直视激光，避免激光经光学元件反射进入人眼。操作人员应接受过相关安全培训。

1 范围

本文件规定了使用拉曼光谱测量石墨烯相关二维材料的层数的方法。

本文件适用于利用机械剥离法制备的、横向尺寸不小于 2 μm 的石墨烯薄片的层数测量。化学气相沉积(CVD: chemical vapor deposition)法制备的以 AB 堆垛或 ABC 堆垛的石墨烯薄片可参照本方法执行。

注 1：测量石墨烯薄片的层数时，可单独或者综合几种方法联合测量并相互验证。

注 2：第 5 章给出了基于 2D 模的线型(A 法)。第 6 章给出了基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高(B 法)进行石墨烯薄片层数测量的拉曼光谱法。附录 A 给出了拉曼光谱法测量石墨烯薄片层数的各种方法概要一览表。附录 B 给出了基于石墨烯薄片 G 模的峰高(C 法)进行石墨烯薄片层数测量的拉曼光谱法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 30544.13 纳米科技 术语 第 13 部分：石墨烯及相关二维材料
- GB/T 33252 纳米技术 激光共聚焦显微拉曼光谱仪性能测试
- JJF 1544 拉曼光谱仪校准规范

3 术语和定义

GB/T 30544.13、GB/T 33252 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1 石墨烯相关二维材料相关术语

3.1.1

石墨烯相关二维材料 **graphene-related 2D material; GR2M**
层数不多于 10 的碳基二维材料。

注：包括石墨烯、双层石墨烯、少层石墨烯、氧化石墨烯等。

3.1.2

石墨烯薄片 **graphene flake**

石墨烯纳米片 **graphene nanoplate; graphene nanoplatelet; GNP**

由石墨烯层构成的纳米片。

注：常见厚度小于 3 nm，横向尺寸范围约为 100 nm~100 μm。

[来源：GB/T 30544.13—2018, 3.1.2.11, 有修改]

3.1.3

层数 **number of layers**

〈二维材料〉构成二维材料的层的数目。

3.2 拉曼光谱相关术语

3.2.1

拉曼光谱 **Raman spectrum**

当物质受到单色辐射能照射时，由于非弹性散射产生的已调制频移的光谱。

注 1：非弹性散射指受到介质的旋转激发、振动激发或声子激发。

注 2：调制频移指单色辐射光子的能量损失或者增益。

[来源：GB/T 33252—2016, 2.1]

3.2.2

拉曼峰 **Raman peak; Raman mode; Raman band**

拉曼光谱中具有特定形状的谱峰。

注 1：每种散射介质都有其特定的拉曼峰。

注 2：包括峰位、峰高、峰面积、峰宽和线型等光谱特征，参见附录 C 的图 C.1。

3.2.3

峰高 **peak height; peak maximum**

拉曼峰的最高点与基线之间的垂直距离。

3.2.4

峰面积 **peak area**

峰强 **peak intensity**

拉曼峰与基线包围的面积。

3.2.5

峰位 **peak position**

入射单色光与拉曼峰最高点位置之间的波数差值。

注：也称为拉曼频移，单位为波数(cm^{-1})。

3.2.6

峰宽 **peak width**

拉曼峰两侧位于 1/2 峰高处之间的频移差。

注：又称为半高全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)。

3.2.7

G 模 **G mode**

G 峰

与石墨烯层内最近邻碳原子间伸缩振动相关的特征峰。

注 1：一般位于 1582 cm^{-1} 附近，与石墨烯层数无关。

注 2：G 峰频移会受到应力和载流子浓度等因素影响。

3.2.8

D 模 D mode

D 峰

与石墨烯薄片边缘和层内结构缺陷相关的位于 $1\,300\text{ cm}^{-1}\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰。

注 1: D 模是由无序激活的石墨烯相关二维材料靠近布里渊区边界 K 点的 TO 声子模。D 模与 G 模的峰高比值的大小可一定程度上反映石墨烯晶格结构的无序程度。

注 2: D 模频移与激发光光子能量有关,一般呈线性关系,斜率为 $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ 。

3.2.9

2D 模 2D mode

2D 峰

石墨烯薄片的位于 $2\,600\text{ cm}^{-1}\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰。

注 1: 也称 G 模,其频率与 D 模的二倍频率接近。其线型与石墨烯相关二维材料的电子能带结构有关。

注 2: 2D 模频移与激发光光子能量有关,一般呈线性关系,斜率约为 $100\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ 。

4 样品准备

4.1 本文件使用的衬底应为表面具有 $90\text{ nm}\pm 5\text{ nm}$ 厚的二氧化硅(SiO_2)层的硅(Si)衬底,以下称之为 $90\text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ 衬底。

4.2 对于机械剥离法制备于 $90\text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ 衬底的石墨烯薄片,可以直接使用,无需进一步处理。

4.3 对于 CVD 制备的石墨烯薄片样品,需将样品转移至 $90\text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上(具体步骤参见附录 D)。

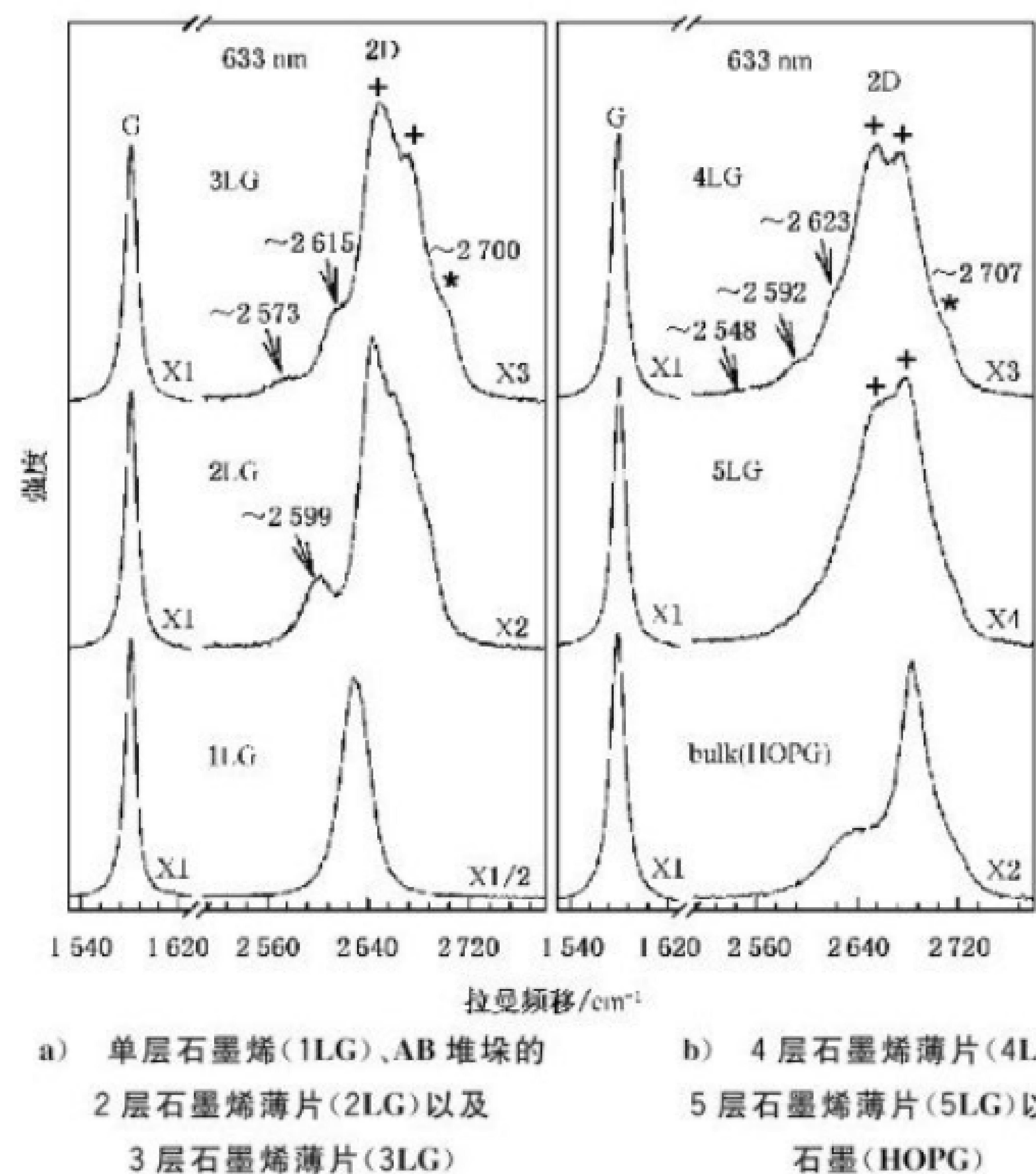
4.4 在显微镜下观测样品,测试区域内应无明显杂质。

5 基于 2D 模的线型测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(A 法)

5.1 原理

基于 2D 模的线型测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(A 法)的原理如下:

- a) 石墨烯薄片的 2D 峰来源于布里渊区边界 K 点附近 TO 声子的双共振拉曼散射过程,因此不同层数石墨烯薄片的 2D 模显示出独特的线型。单层石墨烯在狄拉克点附近具有线性能带结构,基于该能带结构的双共振拉曼散射所激活的 2D 模具有单个洛伦兹线型,且不受单层石墨烯的制备方法和所放置的衬底的影响。随着石墨烯薄片层数的改变,石墨烯薄片 2D 模的线型也发生显著的改变,且该线型与激发光波长紧密相关。
- b) 对于特定的激光线,如 633 nm 激光,单层和 2~4 层 AB 堆垛的石墨烯薄片分别具有独特的 2D 模线型,如图 1 所示。但这些特征在 532 nm 激光激发下并不明显,因此石墨烯薄片的层数可由 633 nm 激光激发的 2D 模线型来判定。
- c) 此方法适用于单层石墨烯和具有 AB 堆垛的、且层数不超过 4 层的石墨烯薄片的层数测量。



注 1：单层石墨烯(1LG)的 2D 模线型呈单个洛伦兹线型。2~4 层石墨烯薄片的 2D 峰由多个子峰组成，其线型的细节特征用箭头、加号和星号标出。

注 2：2 层石墨烯薄片(2LG)的 2D 峰线型特征为除主峰外左侧有一个明显的子峰(箭头所示)。

注 3：3 层石墨烯薄片(3LG)的 2D 峰线型特征为：a)主峰左侧有两个子峰(箭头所示)；b)中间主峰有两个子峰(加号所示)，左侧(频移小)子峰的峰高明显高于右侧(频移大)子峰；c)主峰右侧有一个子峰(星号所示)。

注 4：4 层石墨烯薄片(4LG)的 2D 峰线型特征为：a)主峰左侧有三个子峰(箭头所示)，其中位于 $2\,592\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,623\text{ cm}^{-1}$ 附近的两子峰比较明显；b)中间主峰有两个子峰(加号所示)，它们峰高接近；c)主峰右侧有一个子峰(星号所示)。

注 5：随着层数的增加，5 层及以上石墨烯薄片的 2D 峰主峰左右两侧的子峰数量逐渐增多，由于峰之间的交叠会导致不同层厚的多层石墨烯薄片之间的光谱特征不再容易区分。石墨(HOPG)的 2D 模线型特征为一个尖锐的主峰及左侧一个较宽的子峰。

图 1 633 nm 激光激发下 2D 模的拉曼光谱

5.2 仪器

5.2.1 使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪作为测量仪器；使用 633 nm 激光；激光共聚焦显微拉曼光谱仪单个阵列探测器阵元所覆盖波数宜优于 1.0 cm^{-1} ，且该光谱仪所测得硅材料位于 520 cm^{-1} 拉曼模的 FWHM 不大于 4.0 cm^{-1} ；激光共聚焦显微拉曼光谱仪的横向(XY)空间分辨率应不大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.2.2 测量前，应按 GB/T 33252、JJF 1544 或相关技术规范对拉曼光谱仪进行校准。

5.3 测量步骤与层数判定

5.3.1 使用放大倍数为 100 倍或 50 倍的显微物镜；激光到达样品表面的激光功率宜小于 0.5 mW ，避免样品被激光加热和损伤。

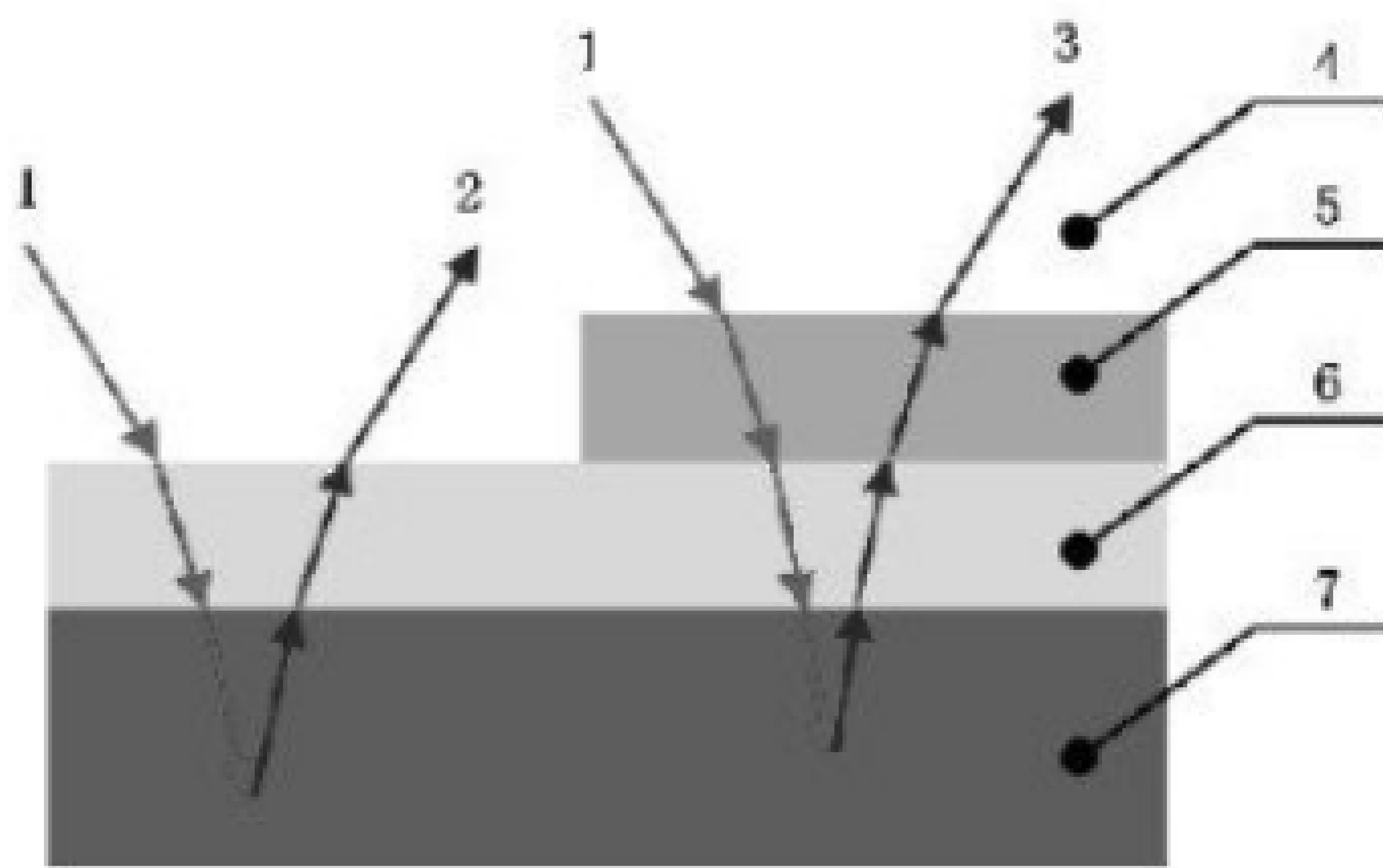
- 5.3.2 选择光谱扫描范围应大于 $2\,450\text{ cm}^{-1}\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 。
- 5.3.3 用光学显微镜对衬底上样品进行图像分析,明确石墨烯薄片的位置,确定测量区域。
- 5.3.4 对待测样品选择合适的拉曼光谱采集时间,2D 峰峰高应计数 5 000 以上。
- 5.3.5 在待测样品中色度一致的区域内,选择不同位置测量 3 组数据取算术平均值。
- 5.3.6 获得待测样品 2D 峰的拉曼谱图,将其与图 1 进行对比获得对应的层数。若所测谱图与图 1 中 1 LG~4 LG 样品的 2D 模线型各主要特征不符,则该石墨烯薄片不具有 AB 堆垛方式或者层数超过 4 层。表征实例参见附录 E。

6 基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法)

6.1 原理

基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法)的原理如下:

- a) 不同层数石墨烯薄片的拉曼光谱在特征拉曼模的峰高方面也呈现不同的特征。将石墨烯薄片放置或转移到 SiO₂/Si 衬底上时,激光和拉曼模式在石墨烯薄片及其上下介质中所发生的多次反射和折射的光束会相互干涉,使得石墨烯薄片下 SiO₂/Si 衬底的硅的拉曼峰高与激发光波长、所用衬底类型及特征厚度、物镜数值孔径以及石墨烯薄片层数相关。某一波长激光激发时,设有石墨烯薄片覆盖的 SiO₂/Si 衬底位于 520.7 cm^{-1} 的硅拉曼特征峰的峰高为 $I_G(\text{Si})$,设没有石墨烯薄片覆盖时该衬底的硅拉曼特征峰的峰高为 $I_0(\text{Si})$,如图 2 所示。 $I_G(\text{Si})$ 可以用 $I_0(\text{Si})$ 来归一化。利用传输矩阵方法计算特定 SiO₂ 层厚度的衬底和显微物镜数值孔径情况下,某一波长激光激发时, $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 的比值与石墨烯薄片层数的关系。



- 标引序号说明:
- 1——激光;
 - 2——没有石墨烯薄片覆盖的 SiO₂/Si 衬底位于 520.7 cm^{-1} 的硅拉曼特征峰的峰高 $I_0(\text{Si})$;
 - 3——石墨烯薄片覆盖的 SiO₂/Si 衬底位于 520.7 cm^{-1} 的硅拉曼特征峰的峰高 $I_G(\text{Si})$;
 - 4——空气;
 - 5——石墨烯薄片;
 - 6——SiO₂ 层;
 - 7——Si 层。

图 2 SiO₂/Si 衬底上 $I_G(\text{Si})$ 和 $I_0(\text{Si})$ 的示意图

- b) 测试前,需要精确测量 SiO₂/Si 衬底表面覆盖的 SiO₂ 层的厚度,并根据该厚度、激光波长和物镜数值孔径,计算出 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数的变化关系。图 3 给出了显微物镜倍数为 50,数值孔径为 0.50,SiO₂ 厚度为 90 nm 时,532 nm 激发下 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 与层数之间的理论计算结果,具体数值见表 1,可见比值 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数呈单调变化关系,据此可测量在特定衬底上 AB 堆垛和 ABC 堆垛的 10 层及以内石墨烯薄片样品的层数。

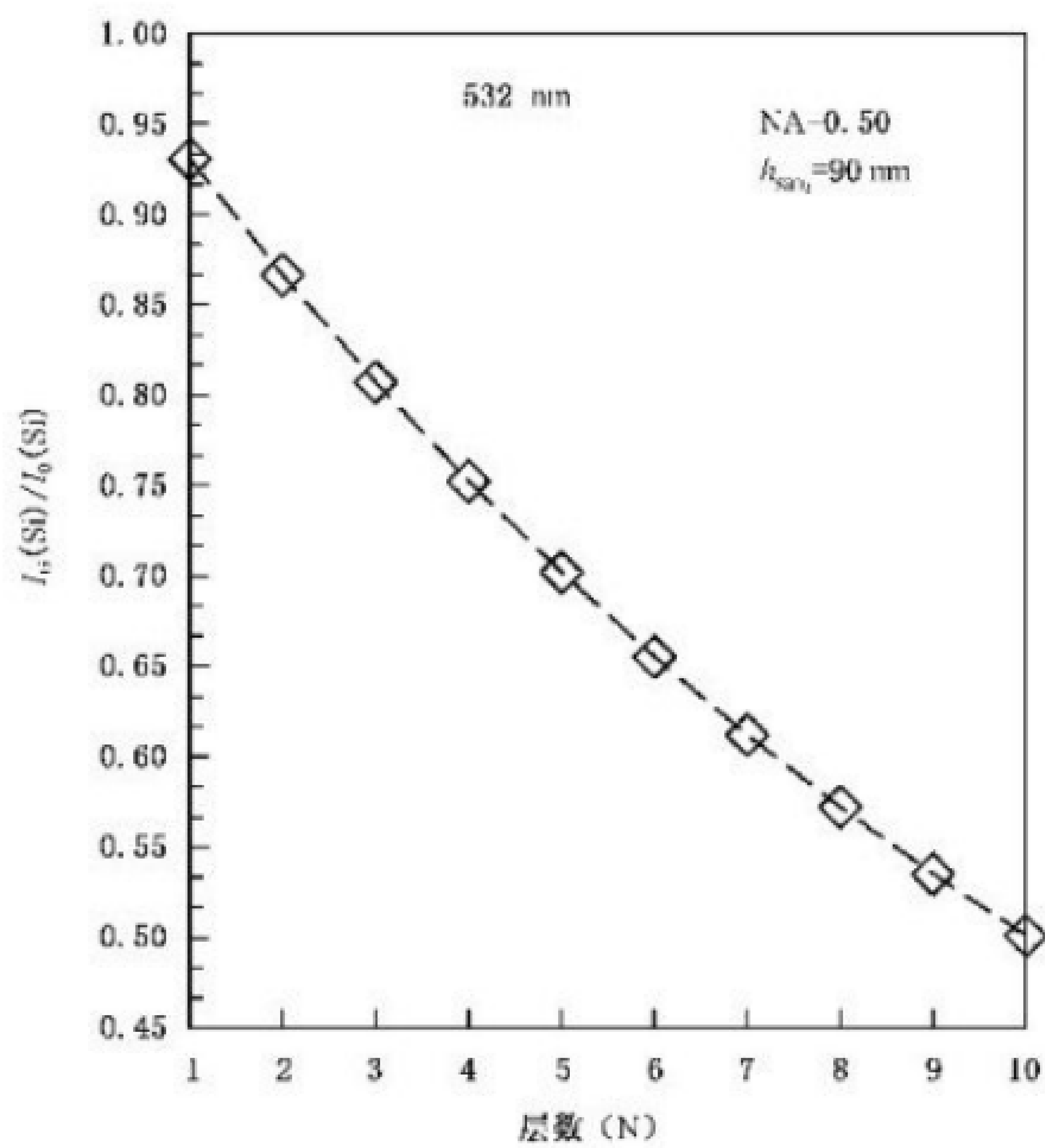


图3 当激发光波长为 532 nm、SiO₂/Si 衬底表面 SiO₂ 厚度 h_{SiO_2} 为 90 nm、数值孔径 NA 等于 0.50 时 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数之间关系的理论计算结果(菱形点)

6.2 仪器

6.2.1 使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪作为测量仪器;使用 532 nm 激光;光谱仪单个阵列探测器阵元所覆盖波数宜优于 1.0 cm^{-1} ,且该光谱仪所测得硅材料位于 520 cm^{-1} 拉曼模的 FWHM 不应大于 4.0 cm^{-1} ;拉曼光谱仪的横向(XY)空间分辨率不应大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

6.2.2 测量前,应对拉曼光谱仪进行校准。其校准要求同 5.2.2。

6.3 测量步骤与层数判定

6.3.1 使用放大倍数 50 倍、数值孔径不大于 0.55 的显微物镜;激光到达样品表面的激光功率宜小于 0.5 mW ,避免样品被激光加热和损伤。

6.3.2 选择光谱扫描范围应大于 $450\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 。

6.3.3 用光学显微镜对衬底上样品进行图像分析,掌握石墨烯薄片的位置,确定测量区域。获得待测石墨烯薄片附近没有石墨烯薄片覆盖的 SiO₂/Si 衬底的拉曼模峰高 $I_0(\text{Si})$;拉曼模的峰高与测试时激光对样品的聚焦状态非常敏感,需先对 SiO₂/Si 衬底进行准确聚焦,使激光斑中心对准待测样品附近裸露的没有明显杂质覆盖的衬底上,细微调节物镜与衬底之间的相对距离(即微调聚焦),获得 Si 拉曼模峰高最大时的聚焦状态。选择合适的拉曼光谱采集时间,Si 峰峰高应计数 5 000 以上。利用洛伦兹线型拟合得到峰高 $I_0(\text{Si})$ 的数值。

6.3.4 获得待测石墨烯薄片样品区域上 SiO₂/Si 衬底的拉曼模峰高 $I_G(\text{Si})$;保持测量 $I_0(\text{Si})$ 时的聚焦状态不变,平移样品位置,使激光斑中心对准待测石墨烯薄片样品区域,获得与 6.3.3 同样采集时间下石墨烯薄片样品覆盖下 SiO₂/Si 衬底的拉曼模峰高 $I_G(\text{Si})$ 。利用洛伦兹线型拟合得到峰高 $I_G(\text{Si})$ 的数值。

6.3.5 计算峰高的相对比值 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 。

6.3.6 将 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 与表 1 中的理论计算结果进行比较,对应层数结果四舍五入取整数。根据该方法可以判断 1~10 层的石墨烯薄片的层数。测量实例参见附录 F。

表 1 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数之间关系的理论计算结果(532 nm)
(532 nm 激光,衬底 SiO_2 厚度为 90 nm,数值孔径为 0.50)

层数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$	0.930	0.866	0.806	0.751	0.701	0.654	0.611	0.571	0.534	0.500	0.468

6.3.7 在待测样品中色度一致的区域内,选择不同位置测量 3 组数据取算术平均值。

6.3.8 对于衬底 SiO_2 厚度非 90 nm±5 nm 的情况,需要精确测量 SiO_2/Si 衬底上 SiO_2 层的厚度,并根据该厚度、激光波长和物镜数值孔径,计算出 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数的变化关系。在不同数值孔径和 SiO_2 层厚度条件下,532 nm 激光激发时 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 理论计算比值与石墨烯薄片层数的关系参见附录 G 中表 G.1。

6.3.9 上述方法可推广到 633 nm 激光波长的情况。关于利用 633 nm 激光测量石墨烯薄片层数的情况,具体参见附录 H。

7 测试报告

测试报告应包括但不限于以下内容:

- 依据标准;
- 测量方法;
- 测试日期;
- 测量者;
- 样品信息;
- 测试仪器的类型、品牌、型号,探测器的型号等;
- 实验条件,包括激发波长、到达样品表面的激光功率、光栅刻线数等;
- 拉曼谱图及层数结果;
- 必要时,不确定度分析。

测试报告参考格式参见附录 I。



附 录 A
(资料性)

拉曼光谱法测量石墨烯薄片层数的各种方法概要一览表

拉曼光谱法测量石墨烯薄片层数的各种方法概要一览表见表 A.1。

表 A.1 拉曼光谱法测量石墨烯薄片层数的各种方法概要一览表

拉曼参数	表征层数 <i>N</i> 的范围	堆垛 方式	光谱单个阵 列探测器阵 元覆盖范围	硅单晶拉曼 模 FWHM	物镜数值 孔径 NA	SiO ₂ /Si 衬底 SiO ₂ 厚度 <i>h</i> _{SiO₂}	判定依据	结果偏差
2D 模的线型 (A 法)	1~4	AB	优于 1.0 cm ⁻¹	不大于 4.0 cm ⁻¹	无要求	无要求	2D 模的线型	0
SiO ₂ /Si 衬底 的硅拉曼模 的峰高 (B 法)	1~10	AB 和 ABC	优于 1.0 cm ⁻¹	不大于 4.0 cm ⁻¹	≤0.55	90 nm±5 nm	<i>I_G</i> (Si)/ <i>I_D</i> (Si)实验 比值与理论结果比 较,对应层数结果 四舍五入取整数	1~6 层为 0、6 层以上 允许负偏差 1 层

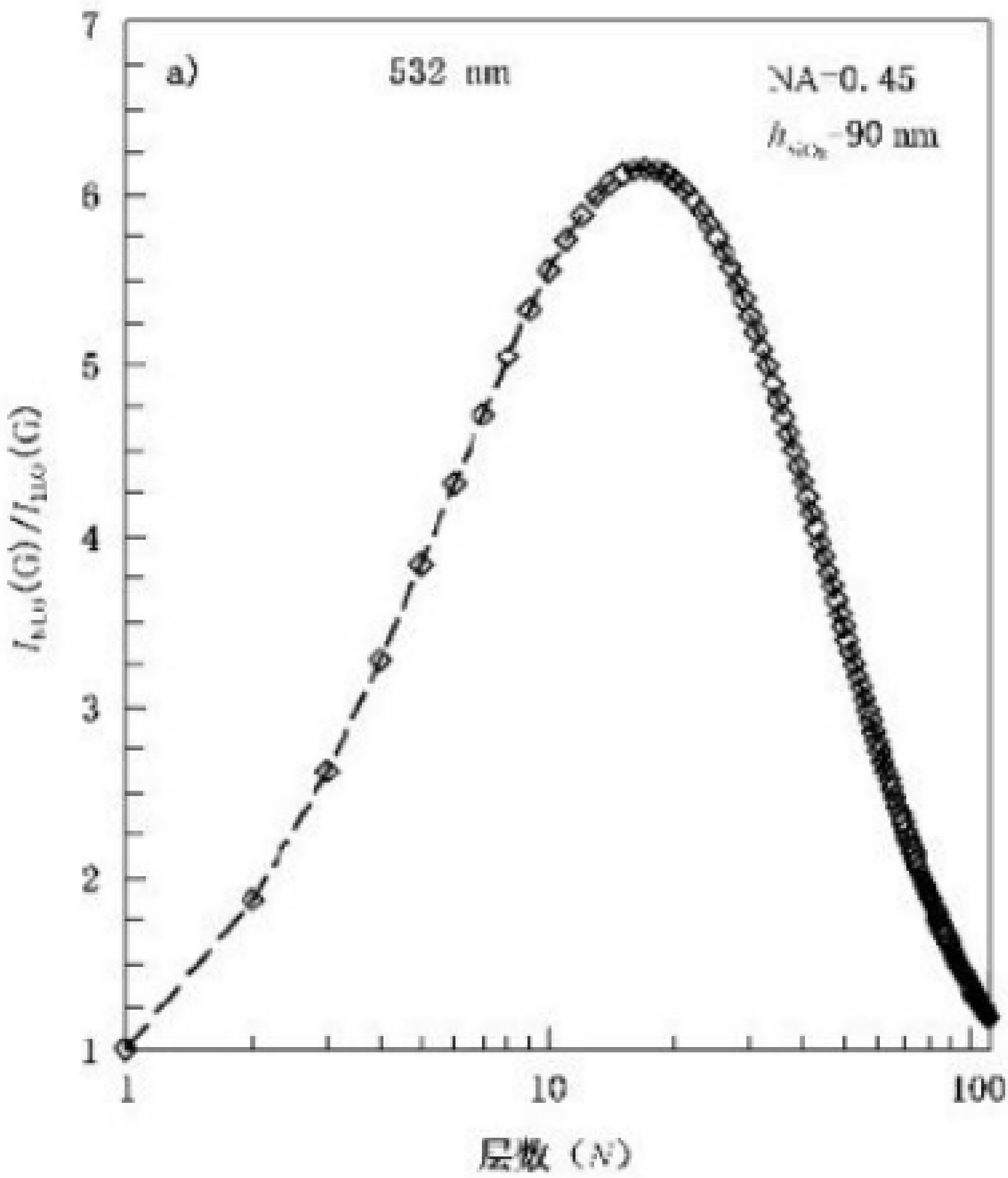
附录 B
(资料性)

基于 G 模的峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(C 法)

B.1 原理

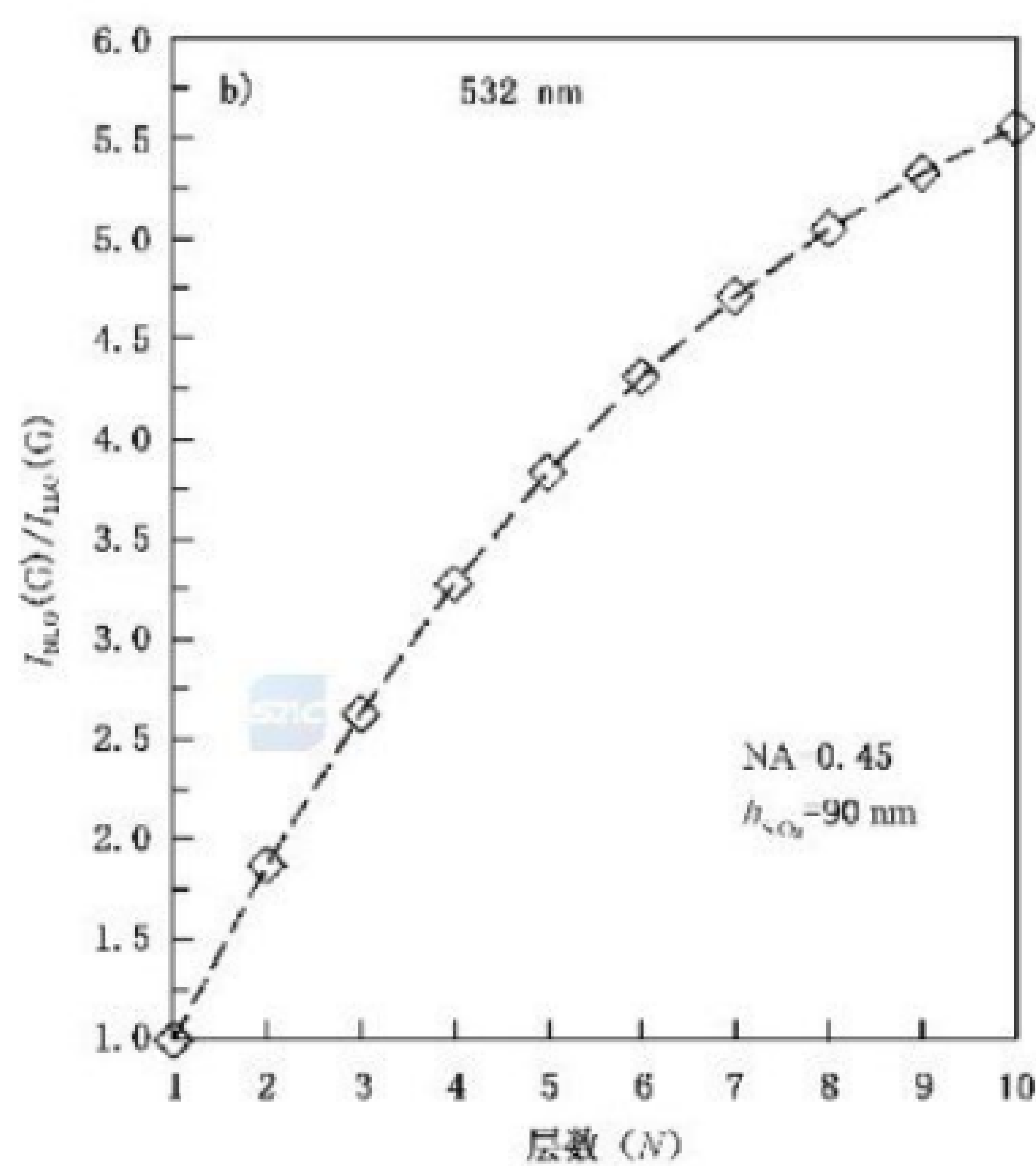
将石墨烯薄片放置或转移到 SiO₂/Si 衬底上时,激光和拉曼模式在石墨烯薄片及其上下介质中所发生的多次反射和折射的光束会相互干涉,使得石墨烯薄片 G 模拉曼峰高与激发光波长、所用衬底类型及特征厚度、物镜数值孔径以及石墨烯薄片层数相关。对于特定的激发光波长、衬底和物镜数值孔径,可以利用传输矩阵方法计算出石墨烯薄片拉曼模的峰高随层数的变化规律。随着石墨烯薄片层数的增加,其拉曼模峰高一般先增加,在 10~20 层左右达到最大值,然后,峰高随层数增加而减少。设待测 N 层石墨烯 G 模的峰高为 $I_{\text{NLG}}(\text{G})$,单层石墨烯 G 模的峰高为 $I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 。 $I_{\text{NLG}}(\text{G})$ 可以用相同衬底上单层石墨烯的 G 模拉曼峰高 $I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 来归一化。如果精确测量了衬底 SiO₂ 层的厚度,那么根据该厚度、激光波长和物镜数值孔径,就计算出 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 与石墨烯薄片层数之间的变化关系,如图 B.1a) 所示。

图 B.1 给出了数值孔径 NA 为 0.45, SiO₂ 厚度 h_{SiO_2} 为 90 nm 时,在 532 nm 激发下 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 与石墨烯薄片层数之间关系的理论计算结果。在大范围内比值 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 与石墨烯薄片的层数 N 不呈单调关系,在 10~20 层时 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 会达到极值,如图 B.1a) 所示。但是,当 $N \leq 10$ 时,比值 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 与石墨烯薄片层数 N 成单调变化关系,如图 B.1b) 所示,具体数值见表 B.1。



a) 当激发光为 532 nm, SiO₂/Si 衬底表面 SiO₂ 厚度为 90 nm、显微物镜数值孔径等于 0.45 时

图 B.1 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 与石墨烯薄片层数 $N(1 \leq N \leq 110)$ 之间关系的理论计算结果



b) 当激发光为 532 nm, SiO₂/Si 衬底表面 SiO₂ 厚度为 90 nm、显微物镜数值孔径等于 0.45 时

图 B.1 $I_{NLG}(G)/I_{1LG}(G)$ 与石墨烯薄片层数 $N(1 \leq N \leq 110)$ 之间关系的理论计算结果 (续)

如果经过光学衬度法或者拉曼光谱法的 A 法或 B 法可以粗略判定石墨烯薄片的层数在 10 层以内,就可以根据 $I_{NLG}(G)/I_{1LG}(G)$ 与石墨烯薄片层数 N 之间的关系测量在特定衬底上 AB 堆垛和 ABC 堆垛的 10 层及以内石墨烯薄片样品的层数,此法称为 C 法。

B.2 仪器

B.2.1 使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪作为测量仪器;使用 532 nm 激光;光谱仪单个阵列探测器阵元所覆盖波数宜优于 2.0 cm^{-1} ,且该光谱仪所测得硅材料位于 520 cm^{-1} 拉曼模的 FWHM 不大于 5.0 cm^{-1} ;拉曼光谱仪的横向(XY)空间分辨率应不大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

B.2.2 测量前,应按对拉曼光谱仪进行校准,其校准要求同 5.2.2。

B.3 测量步骤与层数判定

B.3.1 选用显微物镜及激光功率的要求同 6.3.1。

B.3.2 选择光谱扫描范围应大于 $1\,450\text{ cm}^{-1} \sim 1\,750\text{ cm}^{-1}$ 。

B.3.3 用光学显微镜对衬底上样品进行图像分析,掌握样品中石墨烯薄片的位置分布,确定测量区域。

B.3.4 参照 5.3(A 法)和 6.3(B 法)确定样品中的单层石墨烯区域,或将已测量的单层石墨烯转移到与待测石墨烯薄片样品相同的衬底上。

B.3.5 获得单层石墨烯 G 模的峰高 $I_{1LG}(G)$;测试时,需先对单层石墨烯区域附近的 SiO₂/Si 衬底进行准确聚焦,使激光斑中心对准待测样品附近裸露的没有明显杂质覆盖的衬底上,细微调节物镜与衬底之间的相对距离(即微调聚焦),获得 Si 拉曼模峰高最大时的聚焦状态。保持该聚焦状态不变,移动样品位置使得激光斑中心对准单层石墨烯样品区域。选择合适的拉曼光谱采集时间,测量单层石墨烯样品的拉曼光谱,G 峰峰高计数 5 000 以上。利用洛伦兹线型拟合得到 $I_{1LG}(G)$ 的数值。

B.3.6 获得待测样品 G 模的峰高 $I_{NLG}(G)$;在待测石墨烯薄片区域附近,用 6.3.3 的方法获得 Si 拉曼模峰高最大时的聚焦状态。保持该聚焦状态不变,移动样品位置使得激光斑中心对准待测石墨烯薄片样

品区域,使用与 G.3.5 相同的拉曼光谱采集时间,测量待测样品的拉曼光谱。利用洛伦兹线型拟合得到 $I_{\text{NLG}}(\text{G})$ 的数值。

B.3.7 计算峰高的相对比值 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{HLG}}(\text{G})$ 。

B.3.8 将 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{HLG}}(\text{G})$ 与表 G.1 中的计算结果进行比较,对应层数结果四舍五入取整数。根据该方法可以判断 2~10 层石墨烯薄片的层数。表征实例参见附录 J。

表 B.1 $I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{HLG}}(\text{G})$ 与石墨烯薄片层数之间关系的理论计算结果(532 nm)
(532 nm 激光,衬底 SiO_2 厚度为 90 nm,物镜倍数为 50、数值孔径为 0.45)

层数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{HLG}}(\text{G})$	1	1.87	2.62	3.27	3.83	4.31	4.71	5.05	5.33	5.55	5.74

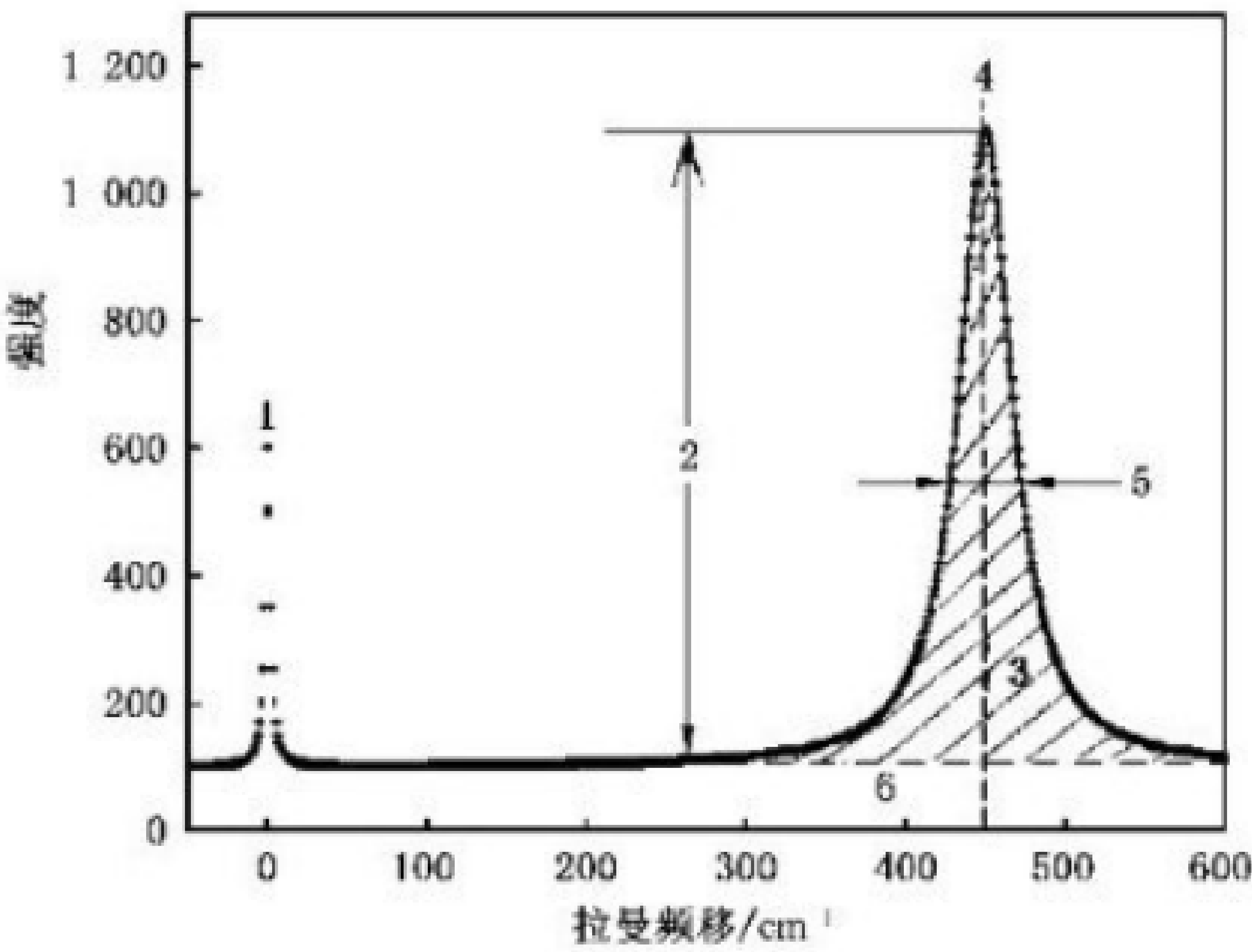
B.3.9 在待测样品中色度一致的区域内,选择不同位置测量 3 组数据取算术平均值。



附录 C
(资料性)

典型拉曼峰的光谱参数示意图

典型拉曼峰的光谱参数示意图见图 C.1。



- 标引序号说明：
- 1——瑞利线；
 - 2——峰高；
 - 3——峰面积/峰强(阴影部分)；
 - 4——峰位；
 - 5——峰宽；
 - 6——基线(点划线)。

图 C.1 典型拉曼峰的光谱参数示意图



附 录 D
(资料性)
石墨烯相关二维材料的转移操作步骤

D.1 总则

目前,石墨烯相关二维材料(GR2M)常用的转移方法主要分为湿法转移与干法转移。湿法转移的基本步骤为:将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为转移支撑层旋涂到制备有 GR2M 的金属基底上,然后用特定溶液腐蚀掉金属基底,使 PMMA 和 GR2M 脱离原始基底,之后将其贴合到目标基底上,最后使用特定溶液溶解 PMMA,完成转移过程,如图 D.1 a)。干法转移则使用粘性聚合物(如液体聚二甲基硅氧烷(PDMS)或者热聚合胶带)将原始基底上的 GR2M 粘取到目标基底上,再通过一定手段将聚合物去除,转移过程中不破坏原始基底,如图 D.1b)。

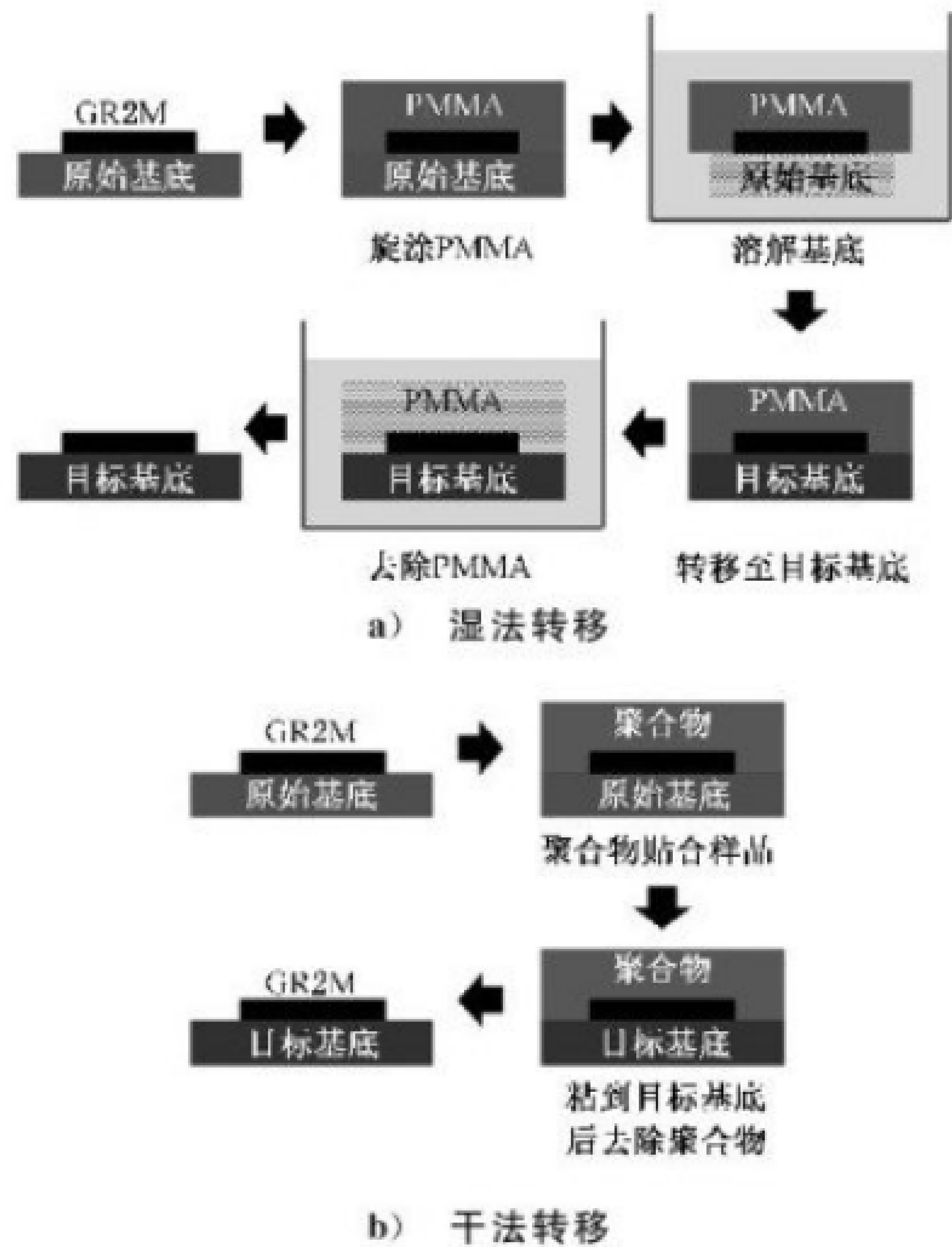


图 D.1 石墨烯相关二维材料转移步骤示意图

下面给出用湿法转移 CVD 生长的铜基石墨烯 GR2M 样品的具体操作步骤示例,具体转移方法及步骤以适用于待测样品为准。

D.2 湿法转移 CVD 生长的铜基石墨烯 GR2M 样品的具体操作步骤

D.2.1 将一滴 PMMA 以 3 000 rpm 的转速旋涂到 CVD 生长的铜基石墨烯薄片样品(即 GR2M/Cu/GR2M 多层膜)表面,形成 PMMA/GR2M/Cu/GR2M 多层膜结构,其中 PMMA 为转移支撑层,GR2M 指单层、双层、或少层石墨烯。

D.2.2 用 0.5 mol/L 的过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈]溶液对 Cu 进行轻度腐蚀,并用超纯水反复清洗。此过

程中,多层膜结构将漂浮在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液表面,底部的Cu/GR2M层将被溶解,而顶部的PMMA/GR2M层则保持未反应状态,从而能清除Cu底部的/GR2M,得到PMMA/GR2M/Cu结构。具体腐蚀和清洗步骤为:

- a) 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中漂浮 3 min,然后在超纯水中漂浮 5 min;
- b) 反复执行步骤 a)3 次~5 次。

D.2.3 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液完全腐蚀掉Cu层,得到PMMA/GR2M多层膜结构。该步骤的处理时间取决于Cu的厚度和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度,例如25 μm 的Cu在0.5 mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中的腐蚀时间约为2 h。

D.2.4 在超纯水中漂浮 30 min(此步骤可操作多次)。每个超纯水浴应在单独的容器中准备。

D.2.5 用90 nm SiO_2/Si 衬底捞起超纯水表面漂浮的PMMA/GR2M样品。将其放在80 $^\circ\text{C}$ 的加热板上10 min以除去水分,然后放置在180 $^\circ\text{C}$ 的加热板上15 min使PMMA膜松弛。

D.2.6 将PMMA/GR2M/90 nm SiO_2/Si 浸泡在丙酮中,静置10 h使PMMA层溶解。之后将GR2M/90 nm SiO_2/Si 依次放入无水乙醇和超纯水中浸泡各10 min。取出后用高纯氮气吹干即可得到洁净的GR2M/90 nm SiO_2/Si 样品,如图D.2所示。

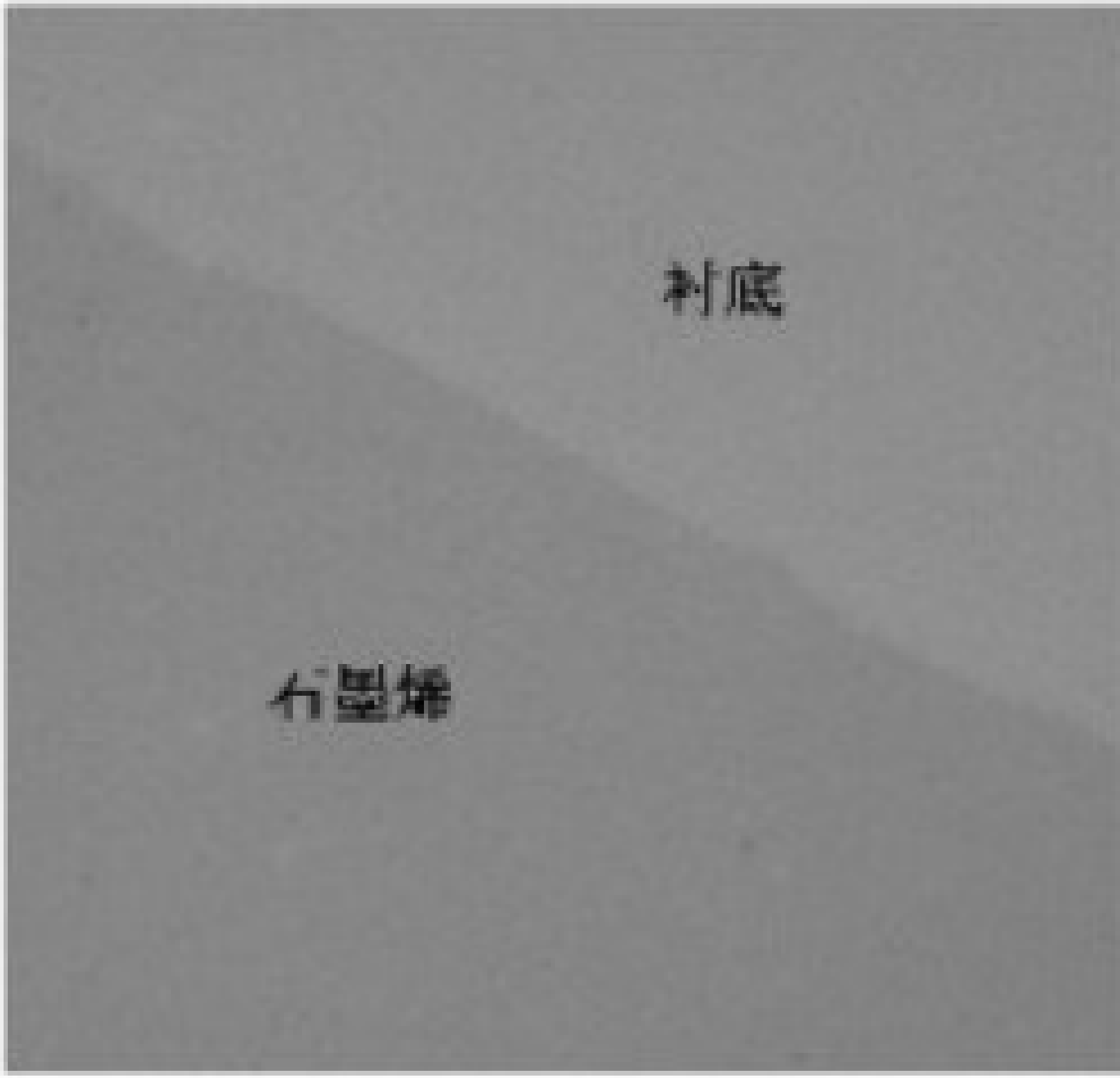


图 D.2 转移后 CVD 生长的铜基石墨烯薄片的光学图片(示例)

D.2.7 如上述步骤处理后样品表面不洁净,可适当延长腐蚀或超纯水清洗的时间和次数,或使用50 $^\circ\text{C}$ 的丙酮溶解PMMA层。

D.3 以下步骤可作为参考

D.3.1 提高或降低 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的浓度以提高或降低腐蚀速度。低腐蚀速度有利于保持样品在腐蚀过程中的完整性。

D.3.2 选择其他腐蚀液,如 FeCl_3 溶液等。

D.3.3 选择其他有机物作为转移支撑层,如PDMS等。

D.3.4 利用氧(O_2)等离子体处理PMMA/GR2M/Cu/GR2M多层膜结构的背面,腐蚀时间为3 min~5 min,将Cu底部的GR2M腐蚀掉,然后再进行D.2.2和后续步骤。采用此方法可适当减少D.2.2步骤中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液腐蚀和超纯水清洗的次数。

附录 E
(资料性)

基于 2D 模的线型测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(A 法)的表征实例

E.1 实验条件见表 E.1。

表 E.1 实验条件

依据标准	纳米技术 石墨烯相关二维材料的层数测量 拉曼光谱法
测量方法	基于 2D 模的线型测量石墨烯薄片的层数(A 法)
样品制备方法	机械剥离法
样品衬底参数	SiO ₂ /Si(111) 衬底, SiO ₂ 厚度 90 nm, 衬底尺寸 1 cm×1 cm, 带“字母+数字”标记
拉曼光谱仪焦长	800 mm
测试环境温度	25 ℃
激发波长	633 nm
使用物镜倍数及其数值孔径	物镜倍数=100×, NA=0.9
入射到样品激光功率	0.3 mW
测谱使用的光栅刻线数	1 800 g/mm
单个阵列探测器阵元所覆盖波数	633 nm 激发时, 光栅中心处于 2 650 cm ⁻¹ 时单个阵列探测器阵元所覆盖波数为 0.80 cm ⁻¹

E.2 测试结果及层数表征见表 E.2。

表 E.2 测试结果及层数表征


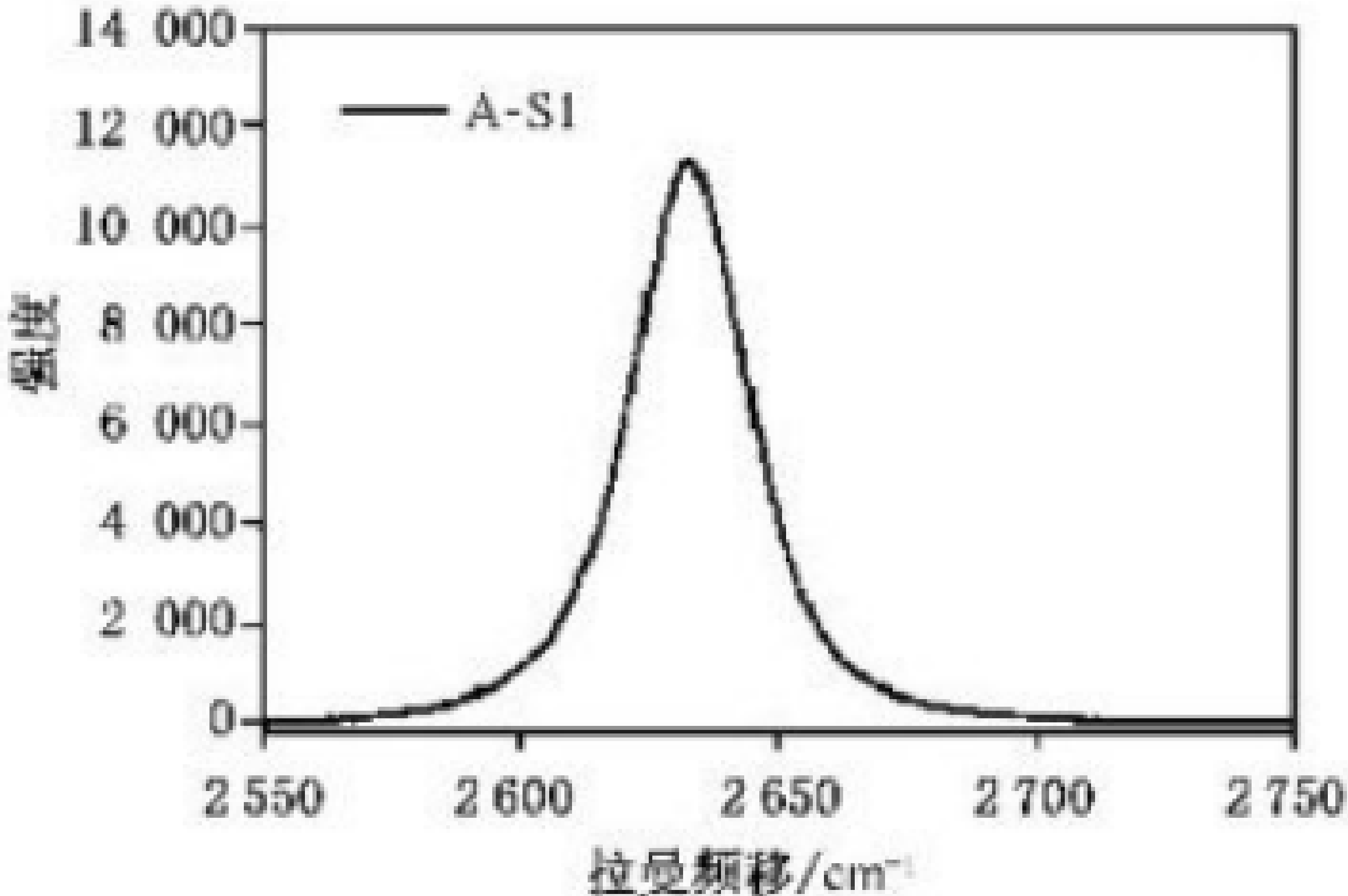
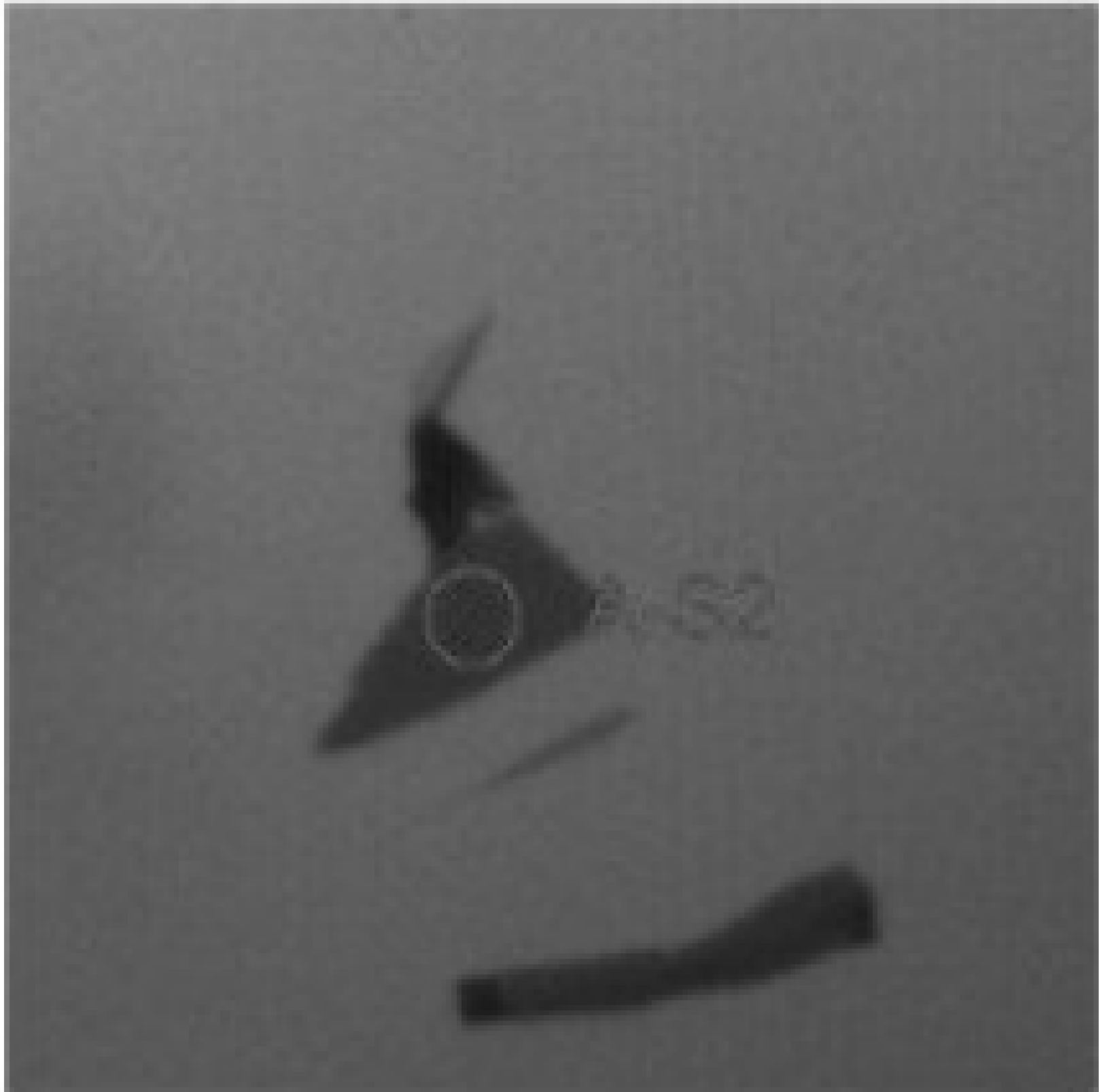
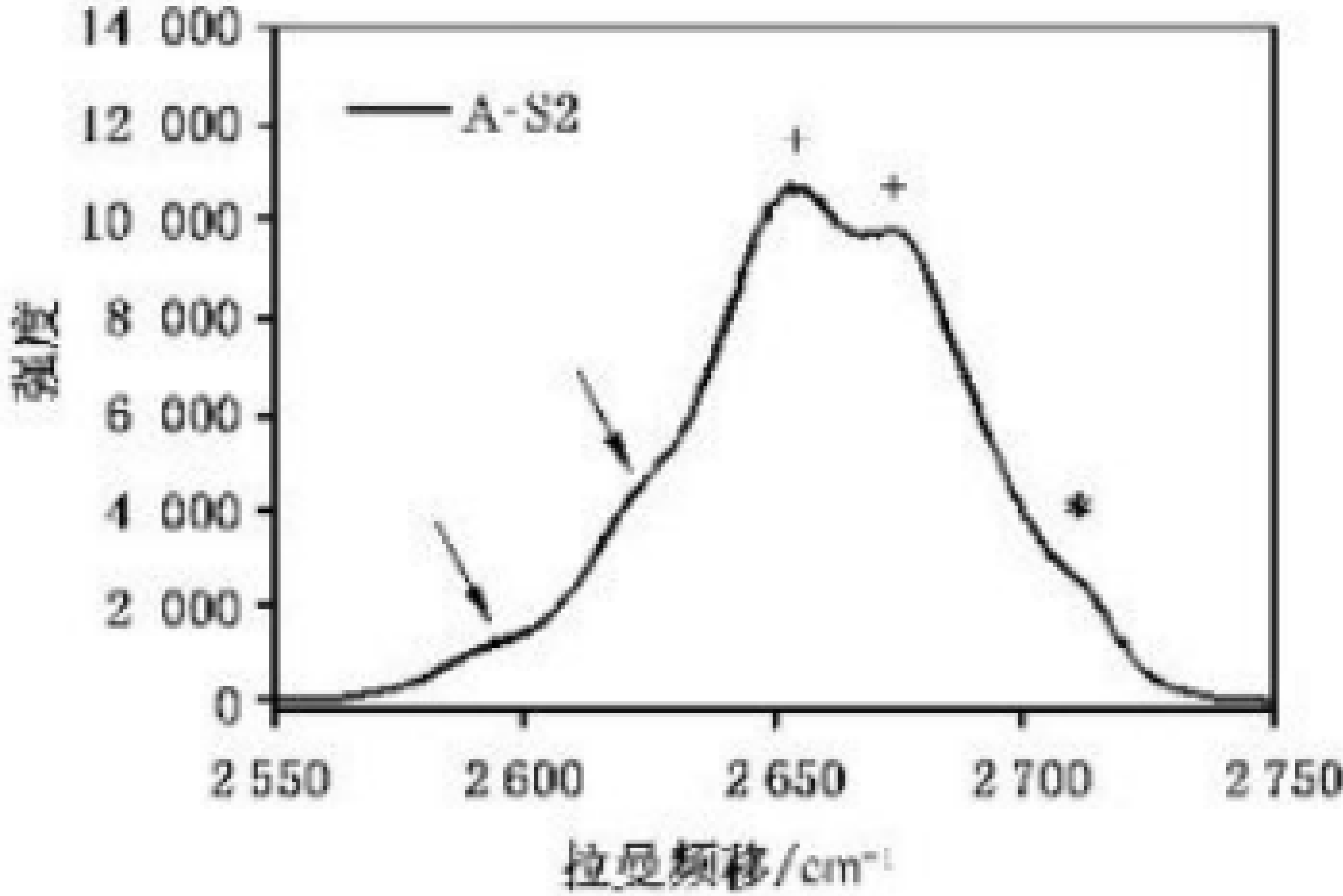
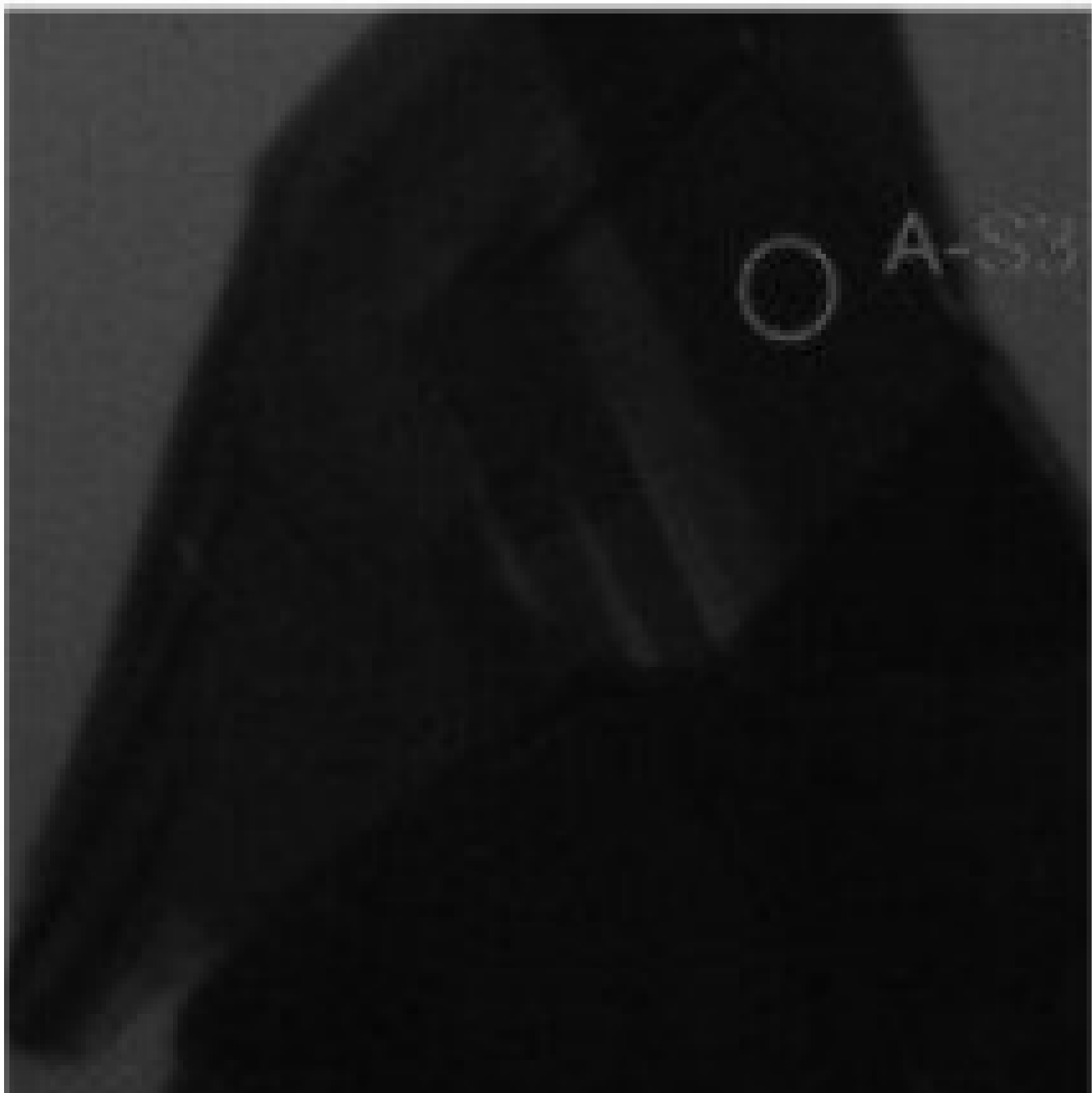
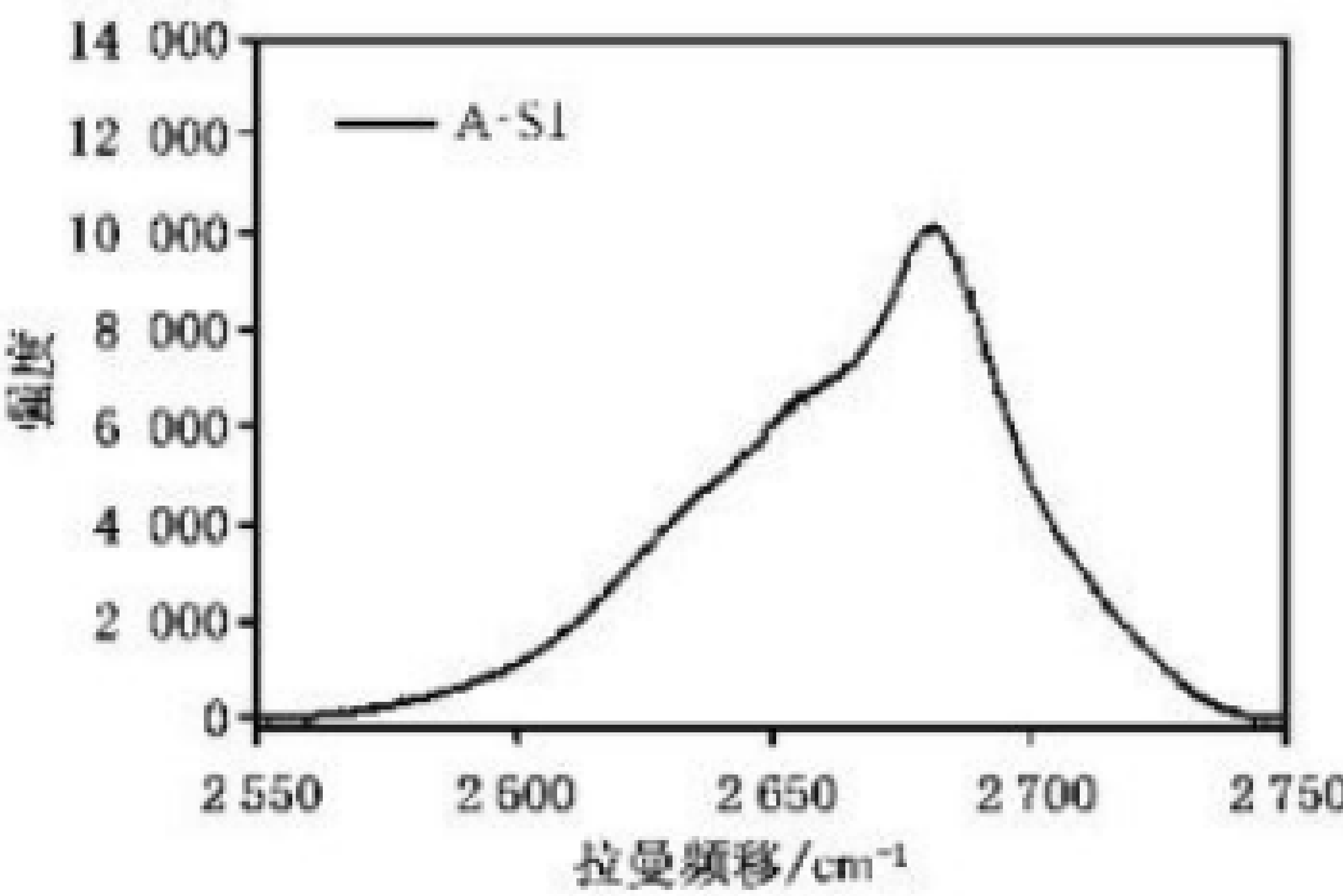
待测样品编号	待测样品显微图像 (100 倍显微物镜下)	拉曼光谱图结果	层数判断依据及结果
A-S1			2D 峰为单个洛伦兹线型, 判断 A-S1 为单层石墨烯

表 E.2 测试结果及层数表征（续）

待测样品编号	待测样品显微图像 (100 倍显微物镜下)	拉曼光谱图结果	层数判断依据及结果
A-S2			2D 峰的特征与 633 nm 激发下的 3 层石墨烯薄片的 2D 线型类似,即左侧有两个箭头所指的子峰,中间有加号所指的两个最高子峰,强度左高右低,右侧有一个星号所指的子峰,峰位也和标准样品吻合,因此判断 A-S2 为 3 层石墨烯薄片
A-S3			2D 峰的特征与 633 nm 激发下的单层石墨烯以及 2~4 层 AB 堆垛的石墨烯薄片的 2D 线型均无类似之处,判断 A-S3 的层数大于 4 层或不是 AB 堆垛的石墨烯薄片

附录 F
(资料性)

基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法)的表征实例

F.1 实验条件见表 F.1。

表 F.1 实验条件

依据标准	纳米技术 石墨烯相关二维材料的层数测量 拉曼光谱法
使用方法	基于 SiO ₂ /Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片的层数(B 法)
样品制备方法	机械剥离法
样品衬底参数	SiO ₂ /Si(111) 衬底, SiO ₂ 厚度 90 nm, 衬底尺寸 1 cm×1 cm, 带“字母+数字”标记
拉曼光谱仪焦长	800 mm
测试环境温度	25 ℃
激发波长	532 nm
使用物镜倍数及其数值孔径	物镜倍数=50×, NA=0.45
入射到样品激光功率	0.5 mW
测谱使用的光栅刻线数	1 800 g/mm
单个阵列探测器阵元所覆盖波数	532 nm 激发时, 光栅中心处于 520 cm ⁻¹ 时单个阵列探测器阵元所覆盖波数为 0.49 cm ⁻¹

F.2 测试结果及层数表征见表 F.2。

表 F.2 测试结果及层数表征

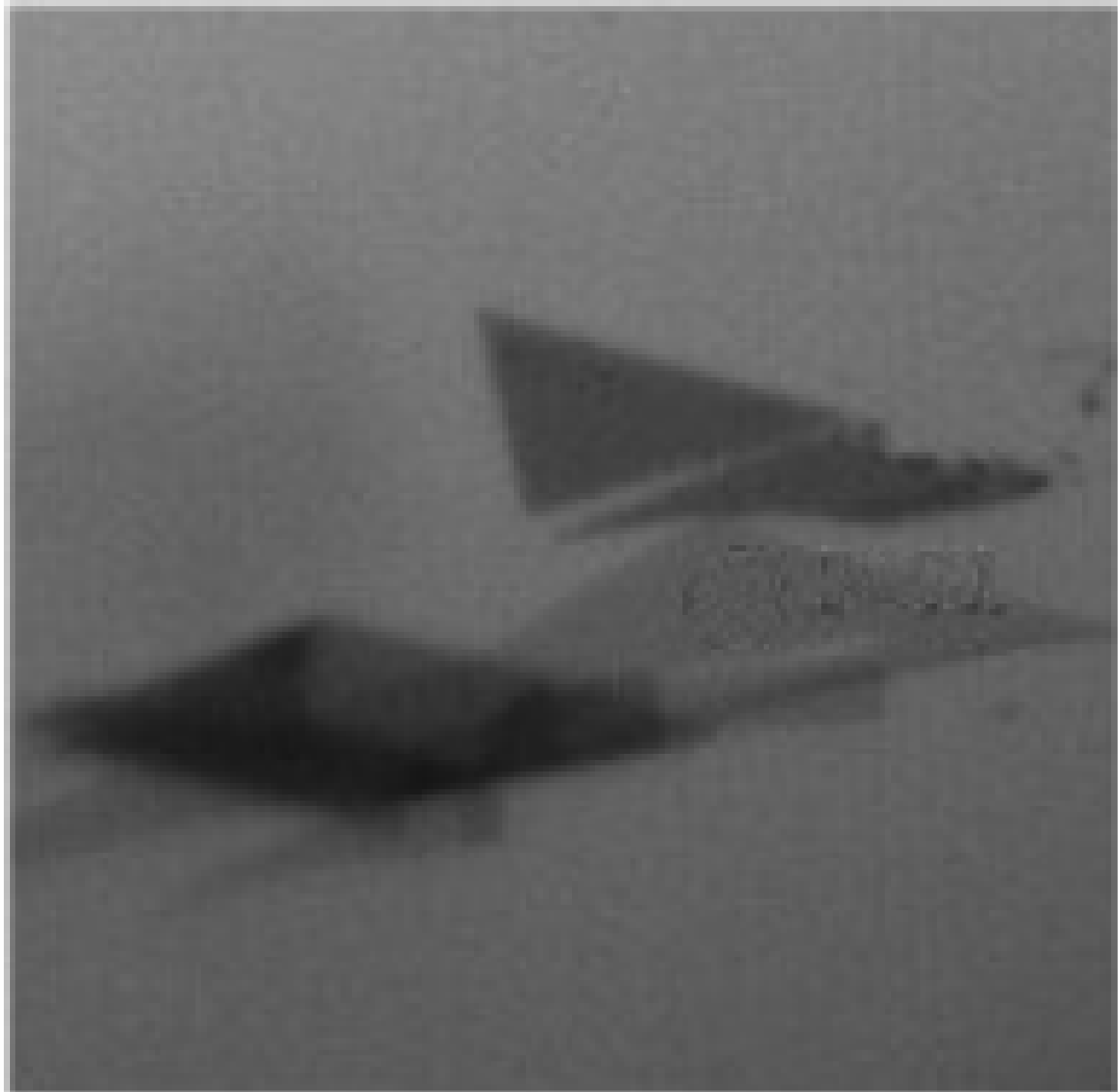
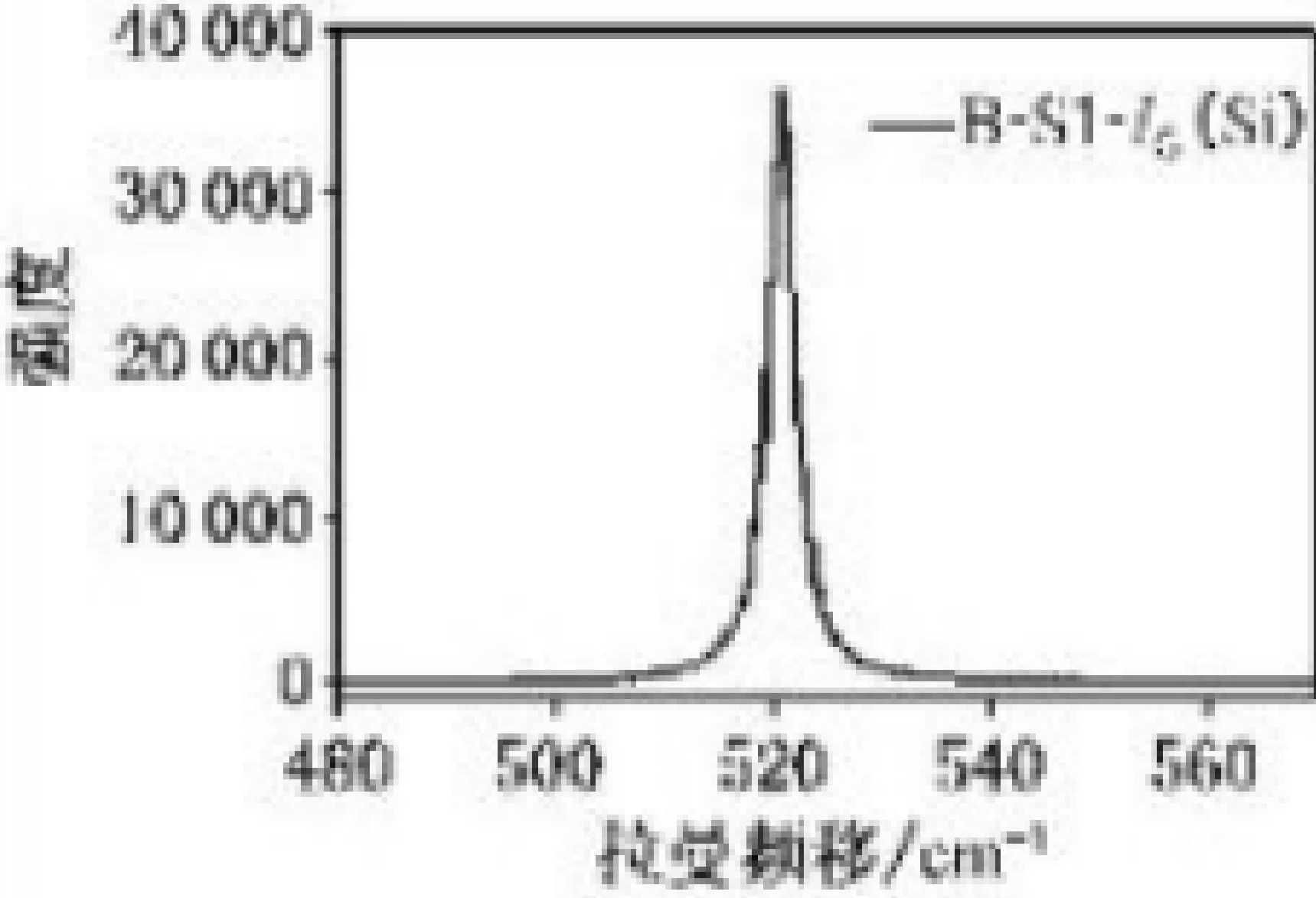
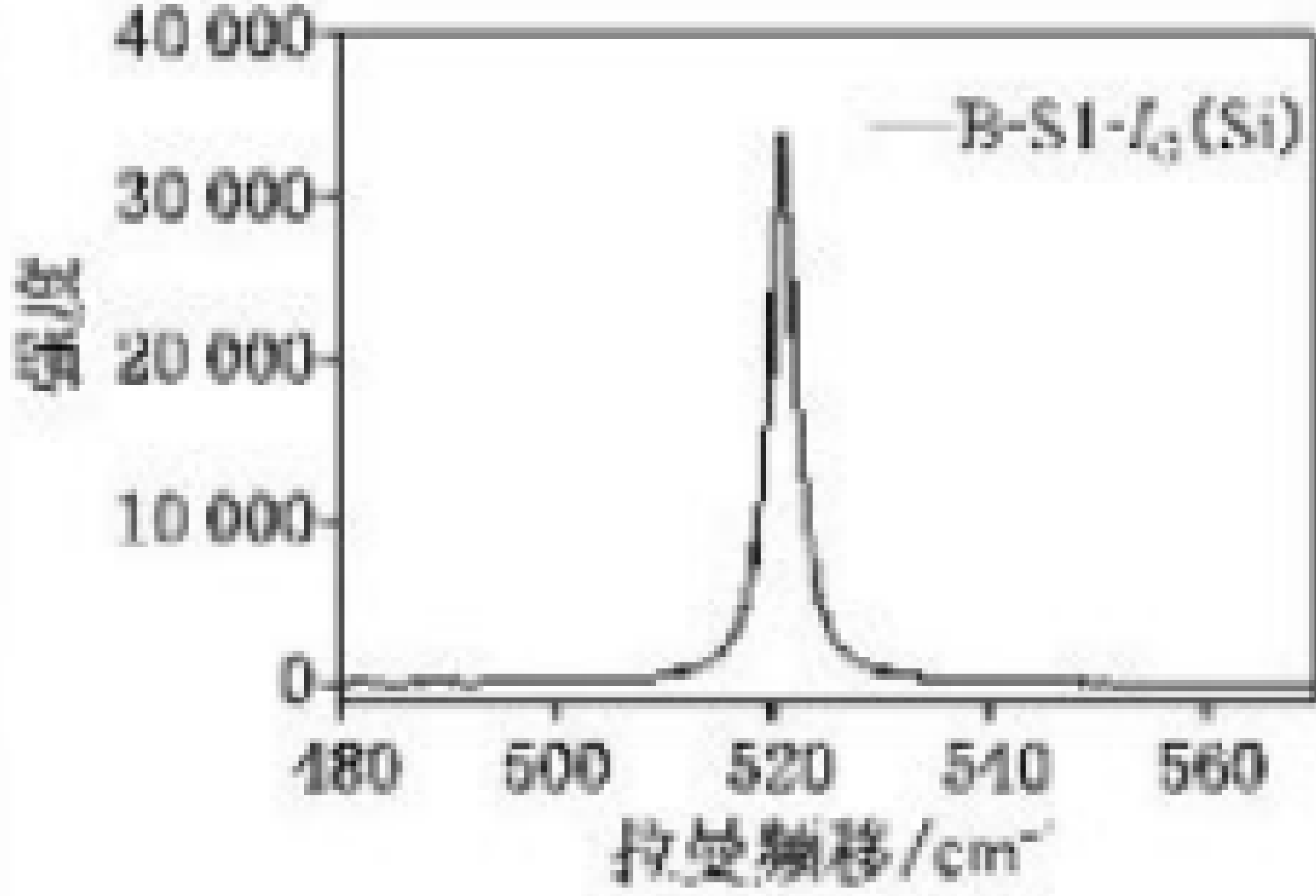
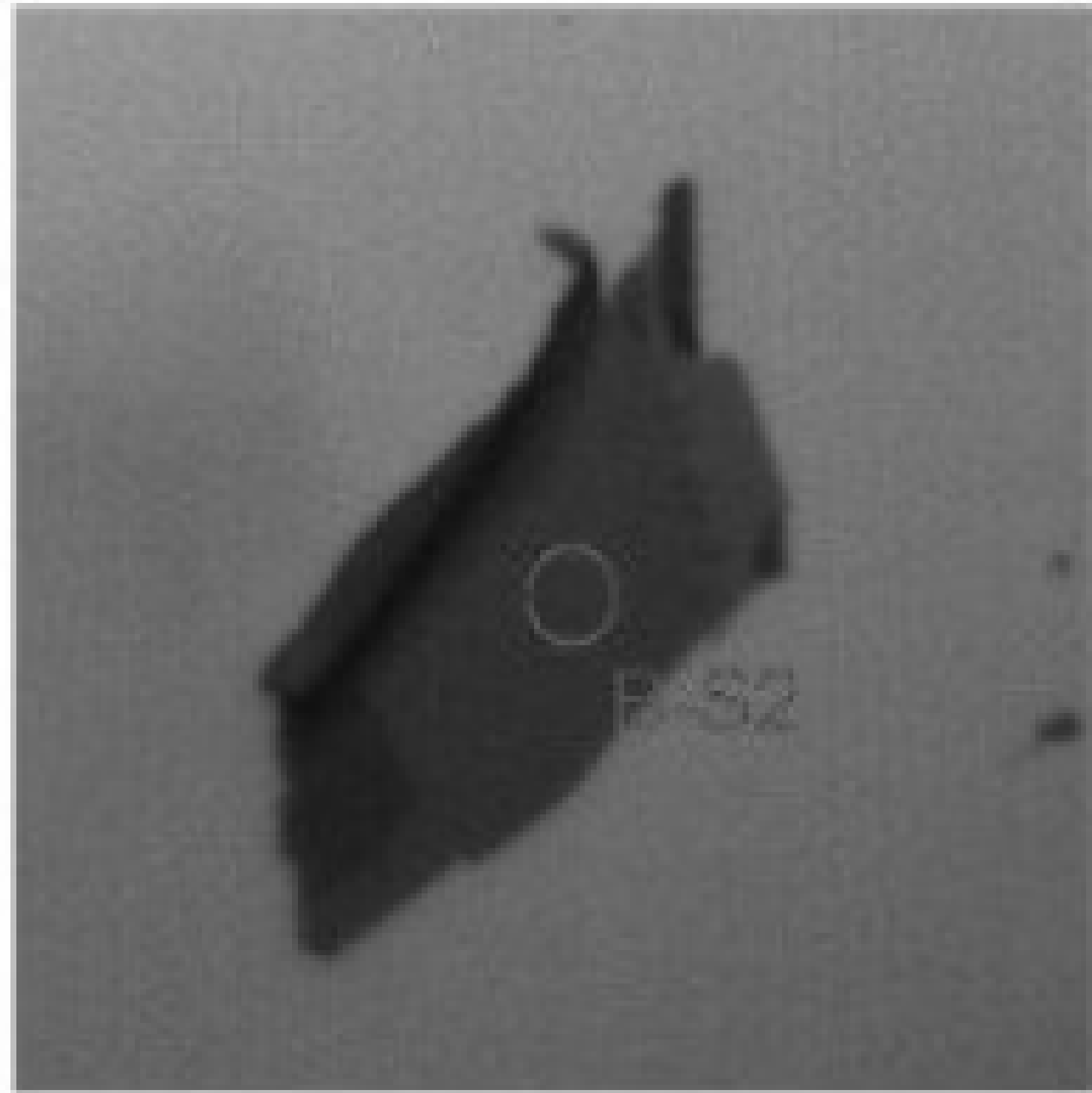
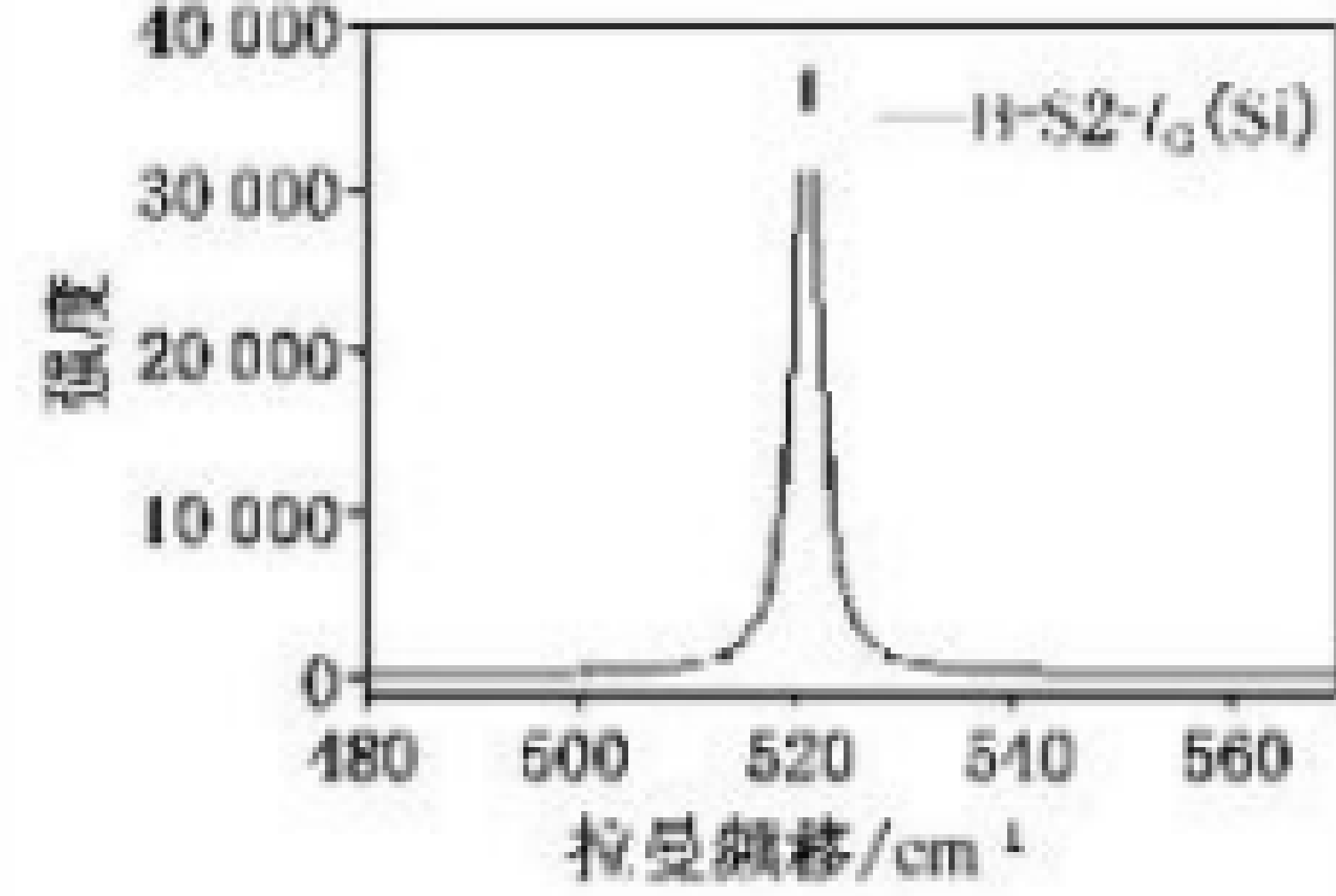
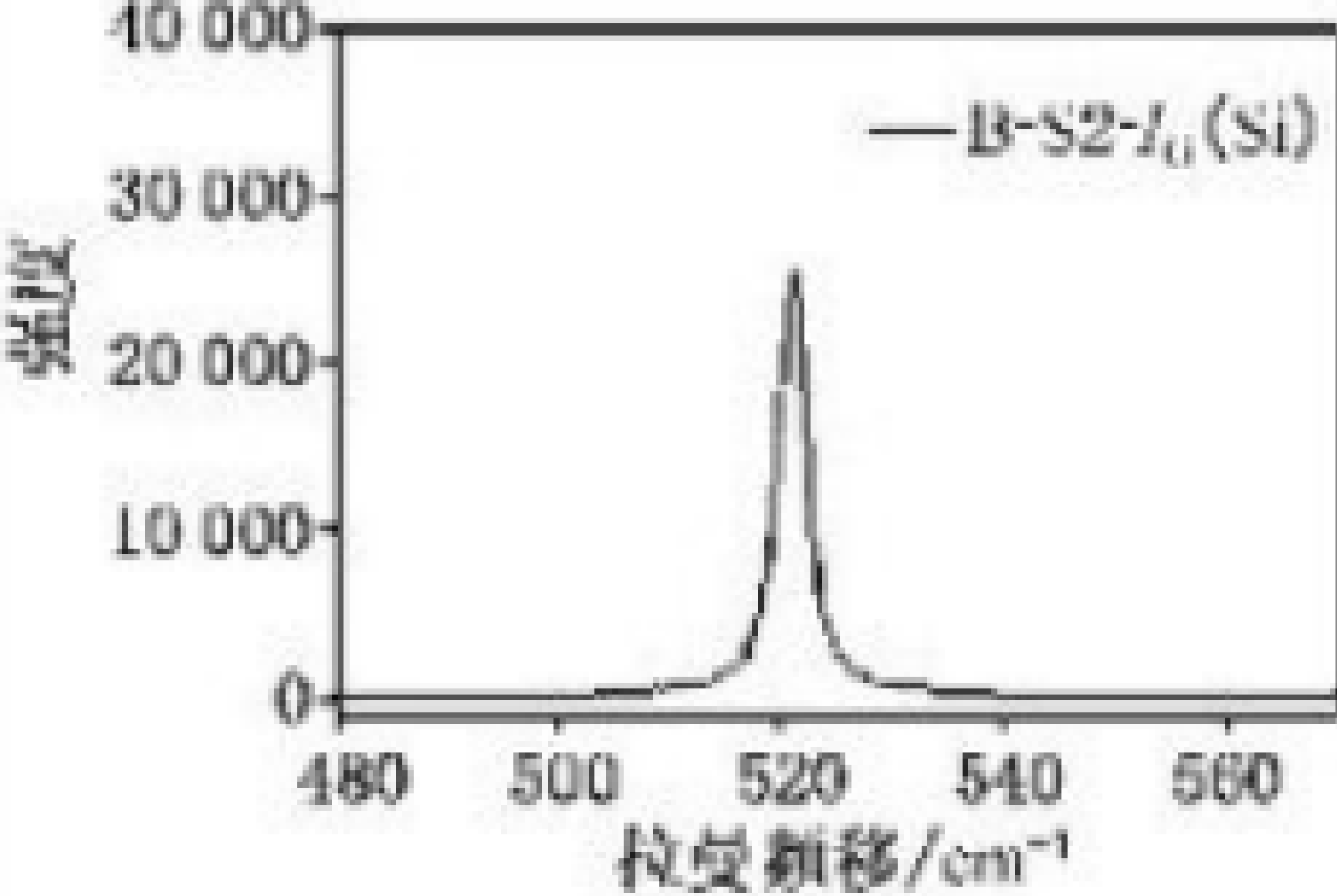
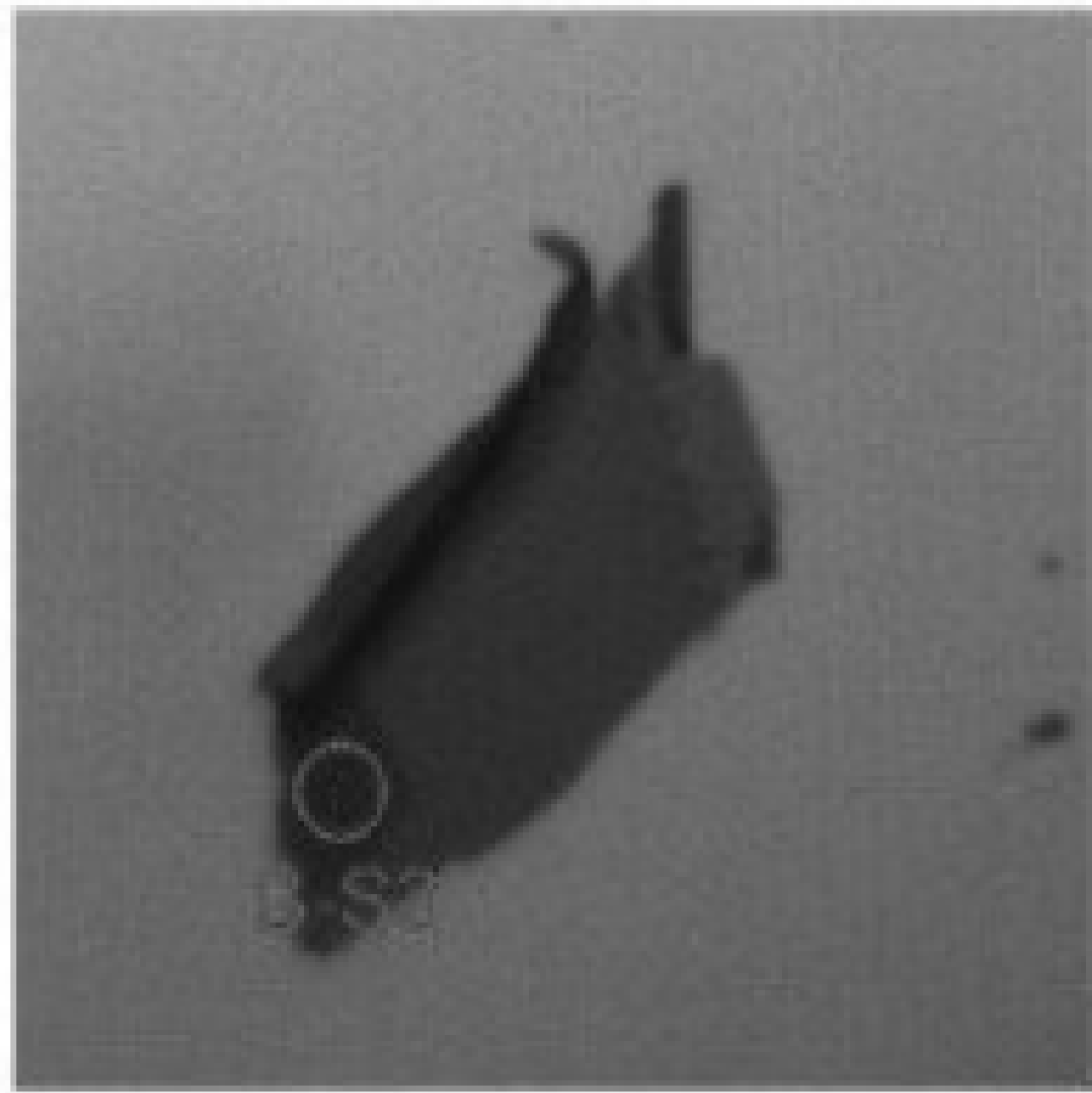
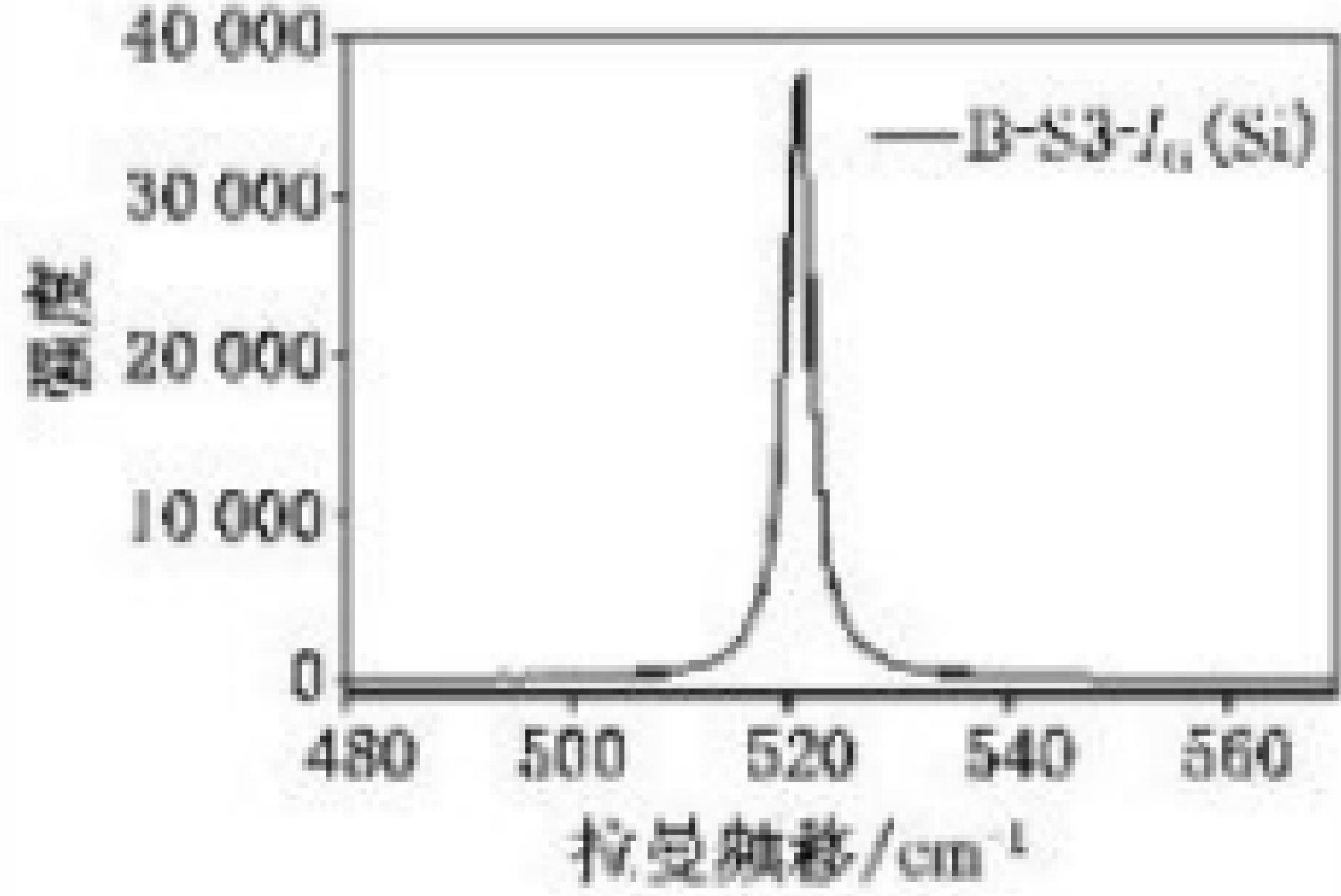
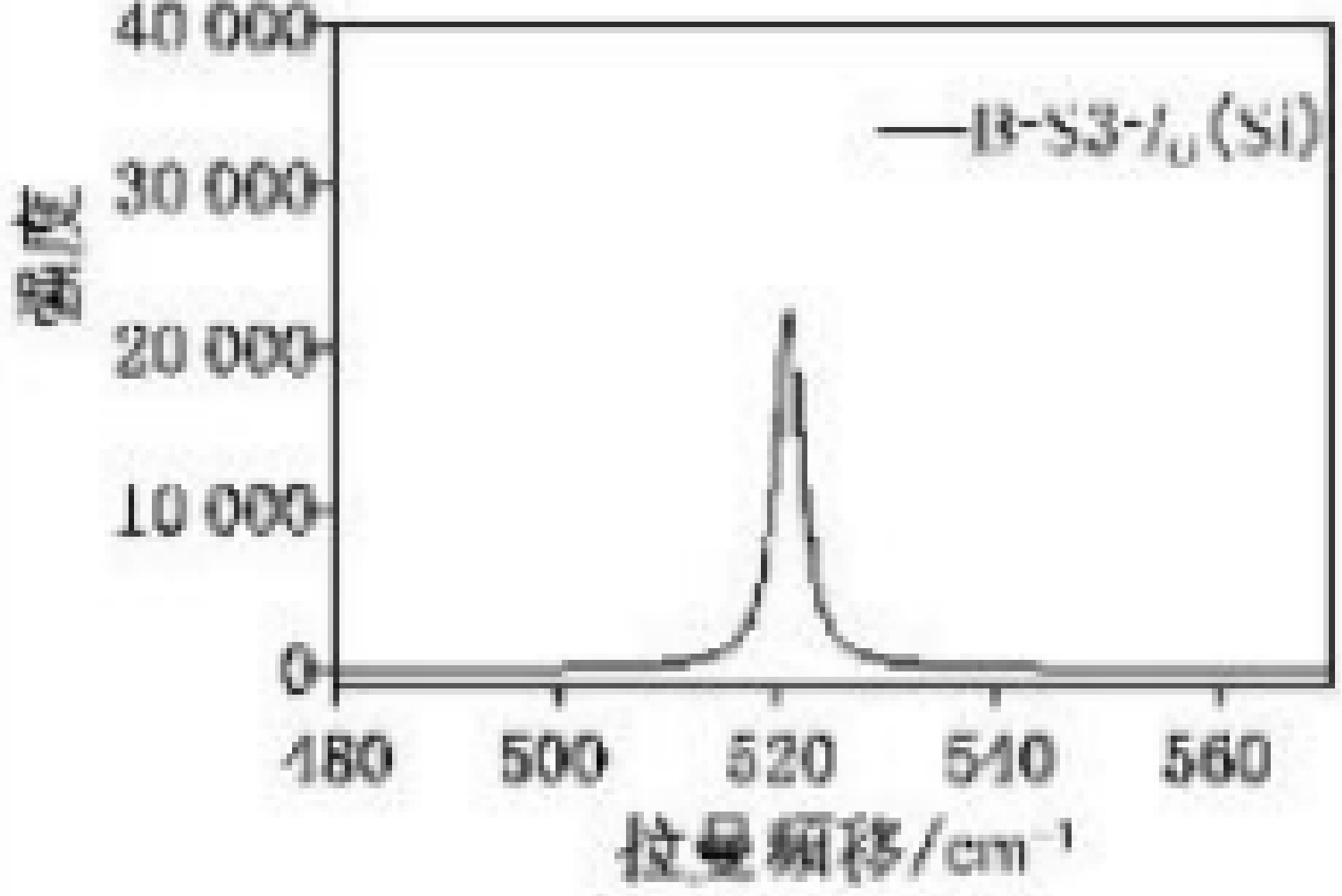
待测样品编号	待测样品显微图像 (100 倍显微物镜下)	拉曼光谱图结果		层数判断依据及结果
		待测石墨烯薄片附近没有石墨烯薄片覆盖的 SiO ₂ /Si 衬底的拉曼光谱及峰高 I ₀ (Si)	待测石墨烯薄片样品区域上 SiO ₂ /Si 衬底的拉曼光谱及峰高 I _G (Si)	
B-S1				I _G (Si)/I ₀ (Si) 比值为 0.92, 与最靠近的标准值 (0.93, 1 层) 比较, 判断 B-S1 为单层石墨烯

表 F.2 测试结果及层数表征（续）

待测样品编号	待测样品显微图像 (100 倍显微物镜下)	拉曼光谱图结果		层数判断依据及结果
		待测石墨烯薄片附近没有 石墨烯薄片覆盖的 SiO ₂ /Si 衬底的拉曼光谱及峰高 I_0 (Si)	待测石墨烯薄片样品区域上 SiO ₂ /Si 衬底的拉曼光谱及 峰高 I_G (Si)	
B-S2				I_G (Si)/ I_0 (Si) 比值为 0.69, 与最靠近的标准值(0.701, 5 层)比较, 判断 B-S2 为 5 层石墨烯薄片
B-S3				I_G (Si)/ I_0 (Si) 比值为 0.60, 与最靠近的标准值(0.611, 7 层)比较, 判断 B-S3 为 7 层石墨烯薄片



附录 G
(资料性)

基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法)的 $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$
理论计算结果(532 nm 激光)

在 532 nm 激光激发下, $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 在不同 SiO₂ 厚度和 NA 时的理论计算结果与石墨烯薄片层数的对应关系见表 G.1。

表 G.1 在 532 nm 激光激发下, $I_G(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 在不同 SiO₂ 厚度和 NA 时的理论计算结果与
石墨烯薄片层数的对应关系

$h_{\text{SiO}_2}^a$	80 nm		90 nm		100 nm		110 nm		280 nm		290 nm		300 nm		310 nm	
NA	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50
1L	0.938	0.939	0.929	0.930	0.924	0.924	0.923	0.923	0.927	0.931	0.924	0.926	0.924	0.924	0.928	0.926
2L	0.879	0.882	0.863	0.866	0.854	0.856	0.853	0.853	0.861	0.868	0.854	0.858	0.855	0.855	0.863	0.859
3L	0.824	0.828	0.803	0.806	0.791	0.793	0.790	0.790	0.800	0.809	0.791	0.796	0.792	0.792	0.803	0.798
4L	0.773	0.778	0.748	0.751	0.733	0.735	0.732	0.732	0.744	0.755	0.733	0.739	0.735	0.735	0.749	0.742
5L	0.726	0.731	0.696	0.701	0.681	0.683	0.680	0.679	0.692	0.704	0.680	0.687	0.683	0.682	0.699	0.691
6L	0.681	0.687	0.649	0.654	0.632	0.635	0.632	0.631	0.644	0.658	0.632	0.639	0.636	0.635	0.653	0.645
7L	0.639	0.646	0.606	0.611	0.588	0.591	0.588	0.588	0.601	0.615	0.588	0.595	0.592	0.591	0.611	0.602
8L	0.600	0.607	0.565	0.571	0.548	0.551	0.548	0.548	0.561	0.575	0.548	0.555	0.553	0.551	0.573	0.563
9L	0.564	0.571	0.528	0.534	0.511	0.513	0.511	0.511	0.523	0.539	0.511	0.518	0.516	0.515	0.538	0.527
10L	0.530	0.538	0.494	0.500	0.477	0.479	0.478	0.477	0.489	0.504	0.477	0.484	0.483	0.481	0.505	0.494
11L	0.499	0.506	0.463	0.468	0.445	0.448	0.447	0.446	0.458	0.473	0.446	0.453	0.452	0.450	0.475	0.464
12L	0.469	0.477	0.433	0.439	0.417	0.419	0.418	0.418	0.429	0.444	0.417	0.424	0.424	0.422	0.447	0.436
13L	0.442	0.449	0.406	0.412	0.390	0.393	0.392	0.392	0.402	0.417	0.391	0.397	0.398	0.395	0.421	0.410
14L	0.416	0.423	0.381	0.386	0.366	0.368	0.368	0.368	0.377	0.391	0.367	0.373	0.374	0.371	0.398	0.386
15L	0.392	0.399	0.358	0.363	0.343	0.345	0.346	0.346	0.354	0.368	0.344	0.350	0.352	0.349	0.376	0.364
^a h_{SiO_2} 为 SiO ₂ 厚度, NA 为显微物镜数值孔径, 石墨烯薄片的折射率取值 2.725~1.366 <i>i</i> , SiO ₂ 的折射率取值 1.460, Si 的折射率取值 4.143~0.054 <i>i</i> 。																



附录 H
(资料性)

基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(B 法)(633 nm 激光)

使用 633 nm 激光,衬底 SiO₂ 厚度为 90 nm 和数值孔径为 0.50 的物镜时,通过传输矩阵方法可以计算出的 $I_G(\text{Si})/I_D(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数的变化关系,见图 H.1,具体数值总结见表 H.1。

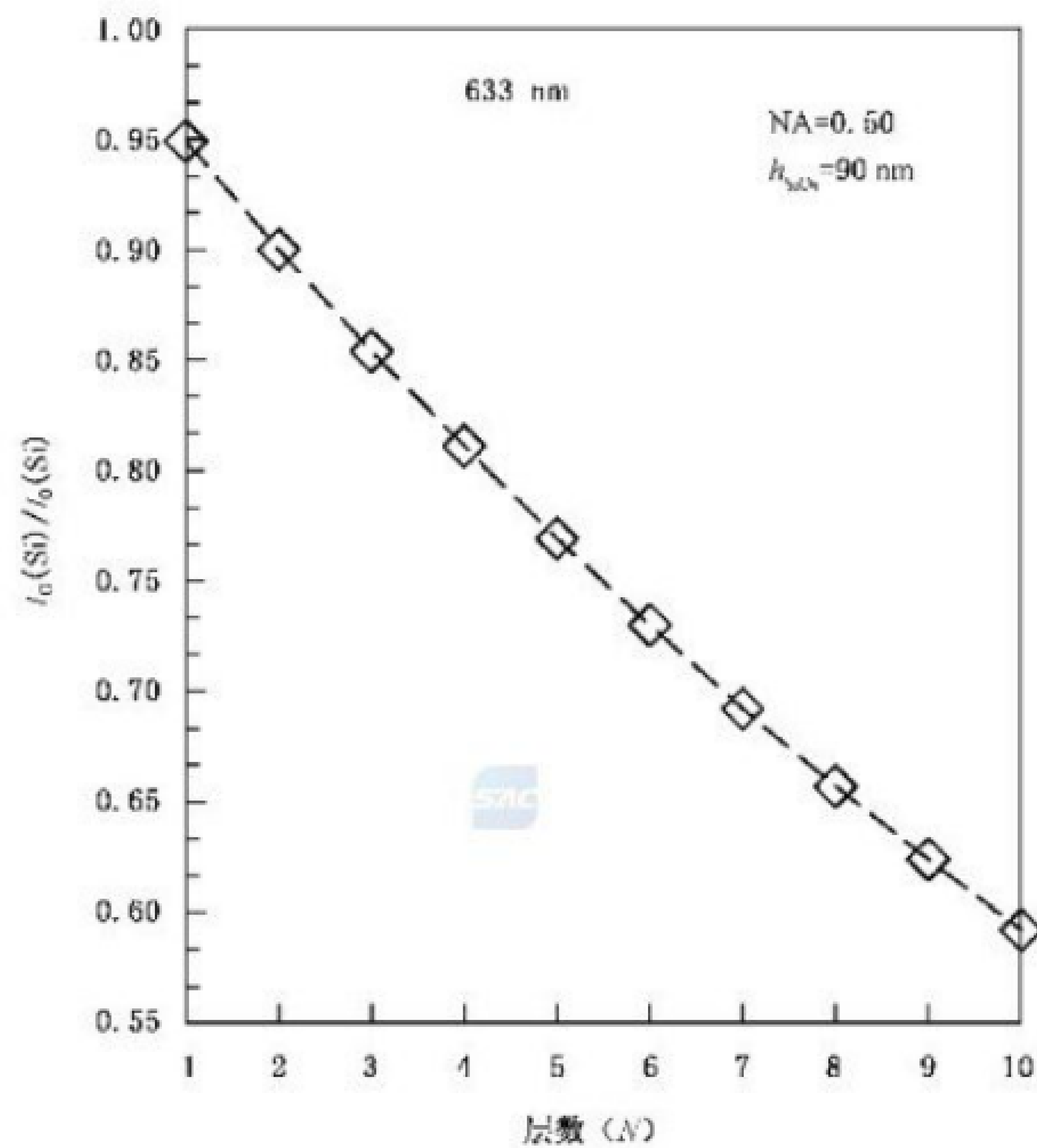


图 H.1 当激发光为 633 nm,衬底 SiO₂ 厚度为 90 nm 和数值孔径为 0.50 时 $I_G(\text{Si})/I_D(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数之间关系的理论计算结果(菱形点)

表 H.1 $I_G(\text{Si})/I_D(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数之间关系的理论计算结果(633 nm)
(633 nm 激光,衬底 SiO₂ 厚度为 90 nm,数值孔径为 0.50)

层数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$I_G(\text{Si})/I_D(\text{Si})$	0.949	0.900	0.854	0.811	0.769	0.730	0.692	0.657	0.624	0.592	0.562

使用 633 nm 激光时,衬底 SiO₂ 厚度约为 90 nm,数值孔径不大于 0.55、放大倍数 50× 的显微物镜。参照 6.3 的方法测试 $I_G(\text{Si})$ 和 $I_D(\text{Si})$ 。将实验比值 $I_G(\text{Si})/I_D(\text{Si})$ 与表 H.1 中的计算结果比较,对应层数结果四舍五入取整数。根据该方法可以判断 1~10 层的石墨烯薄片的层数。

对于衬底 SiO₂ 厚度非 89 nm 的情况,需要精确测量衬底 SiO₂ 层的厚度,并根据该厚度、激光波长和物镜数值孔径,计算出 $I_G(\text{Si})/I_D(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数的变化关系。通过传输矩阵方法计算 633 nm 激光激发下 $I_G(\text{Si})/I_D(\text{Si})$ 在不同 SiO₂ 厚度和 NA 时与石墨烯薄片层数的部分对应关系如表 H.2 所示。

表 H.2 在 633 nm 激光激发下,在不同 SiO₂ 厚度和 NA 时 $I_c(\text{Si})/I_0(\text{Si})$ 与石墨烯薄片层数之间的理论计算结果

h_{SiO_2} ^a	80 nm		90 nm		100 nm		110 nm		280 nm		290 nm		300 nm		310 nm	
NA	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50	0.35	0.50
1L	0.955	0.957	0.948	0.949	0.940	0.942	0.935	0.936	0.972	0.975	0.966	0.969	0.959	0.963	0.951	0.955
2L	0.913	0.915	0.898	0.900	0.885	0.887	0.874	0.876	0.945	0.950	0.933	0.939	0.919	0.926	0.904	0.912
3L	0.872	0.875	0.851	0.854	0.832	0.836	0.818	0.821	0.918	0.925	0.901	0.910	0.881	0.891	0.860	0.871
4L	0.832	0.836	0.806	0.811	0.783	0.788	0.766	0.770	0.892	0.901	0.869	0.881	0.844	0.857	0.818	0.832
5L	0.794	0.799	0.764	0.769	0.738	0.742	0.718	0.722	0.866	0.877	0.838	0.852	0.808	0.824	0.777	0.794
6L	0.758	0.764	0.724	0.730	0.695	0.700	0.674	0.678	0.840	0.853	0.808	0.824	0.773	0.792	0.739	0.758
7L	0.723	0.730	0.686	0.692	0.655	0.661	0.632	0.637	0.815	0.830	0.779	0.797	0.740	0.761	0.702	0.723
8L	0.690	0.697	0.650	0.657	0.617	0.623	0.594	0.598	0.790	0.807	0.751	0.771	0.709	0.731	0.668	0.690
9L	0.658	0.666	0.617	0.624	0.582	0.589	0.558	0.563	0.766	0.784	0.723	0.745	0.678	0.702	0.635	0.658
10L	0.628	0.636	0.585	0.592	0.550	0.556	0.525	0.530	0.743	0.762	0.697	0.720	0.649	0.674	0.604	0.628
11L	0.599	0.607	0.555	0.562	0.519	0.525	0.494	0.499	0.720	0.740	0.671	0.696	0.621	0.647	0.574	0.600
12L	0.572	0.580	0.526	0.534	0.490	0.497	0.466	0.470	0.697	0.719	0.646	0.672	0.594	0.621	0.546	0.572
13L	0.546	0.554	0.500	0.507	0.463	0.470	0.439	0.444	0.675	0.698	0.622	0.649	0.569	0.596	0.520	0.546
14L	0.521	0.529	0.474	0.482	0.438	0.445	0.414	0.419	0.654	0.678	0.599	0.626	0.544	0.573	0.495	0.521
15L	0.497	0.506	0.450	0.458	0.414	0.421	0.391	0.395	0.633	0.658	0.576	0.605	0.521	0.550	0.471	0.498
^a h_{SiO_2} 为 SiO ₂ 厚度,NA 为显微物镜的数值孔径,石墨烯薄片的折射率取值 2.819~1.450 <i>i</i> , SiO ₂ 的折射率取值 1.457,Si 的折射率取值 3.879~0.021 <i>i</i> 。																

附录 I
(资料性)
测试报告范例

测试报告见表 I.1。

表 I.1 测试报告

依据标准：	
测量方法：	
单位名称：	
测试人：	
测试日期：	
测试条件：	
a) 谱仪型号、品牌、探测器型号、参数	
b) 谱仪焦长	
c) 光栅刻线	
d) 激光器波长	
e) 使用物镜及其数值孔径	
f) 到达样品表面的激光功率	
g) 环境温度	
h) 单个阵列探测器阵元覆盖波数/cm ⁻¹	
待测样品信息：	
a) 样品编号	
b) 石墨烯薄片制备方法	
c) 衬底参数及规格	
d) 待测石墨烯薄片位置信息及显微样品图像	
测试结果：	
拉曼光谱分析图	测试数据及对应层数



附录 J
(资料性)

基于 G 模的峰高测量石墨烯薄片层数的拉曼光谱法(C 法)的表征实例

J.1 实验条件见表 J.1。

表 J.1 实验条件

依据标准	纳米技术 石墨烯相关二维材料的层数测量 拉曼光谱法
测量方法	基于 G 模的峰高测量石墨烯薄片的层数(C 法)
样品制备方法	机械剥离法
样品衬底参数	SiO ₂ /Si(111) 衬底, SiO ₂ 厚度 90 nm, 衬底尺寸 1 cm×1 cm, 带“字母+数字”标记
拉曼光谱仪焦长	800 mm
测试环境温度	25 ℃
激发波长	532 nm
使用物镜倍数及其数值孔径	物镜倍数=50×, NA=0.45
入射到样品激光功率	0.5 mW
测谱使用的光栅刻线数	600 g/mm
单个阵列探测器阵元所覆盖波数	532 nm 激发时, 光栅中心处于 1 580 cm ⁻¹ 时单个阵列探测器阵元所覆盖波数为 1.55 cm ⁻¹

J.2 测试结果及层数表征见表 J.2。

表 J.2 测试结果及层数表征

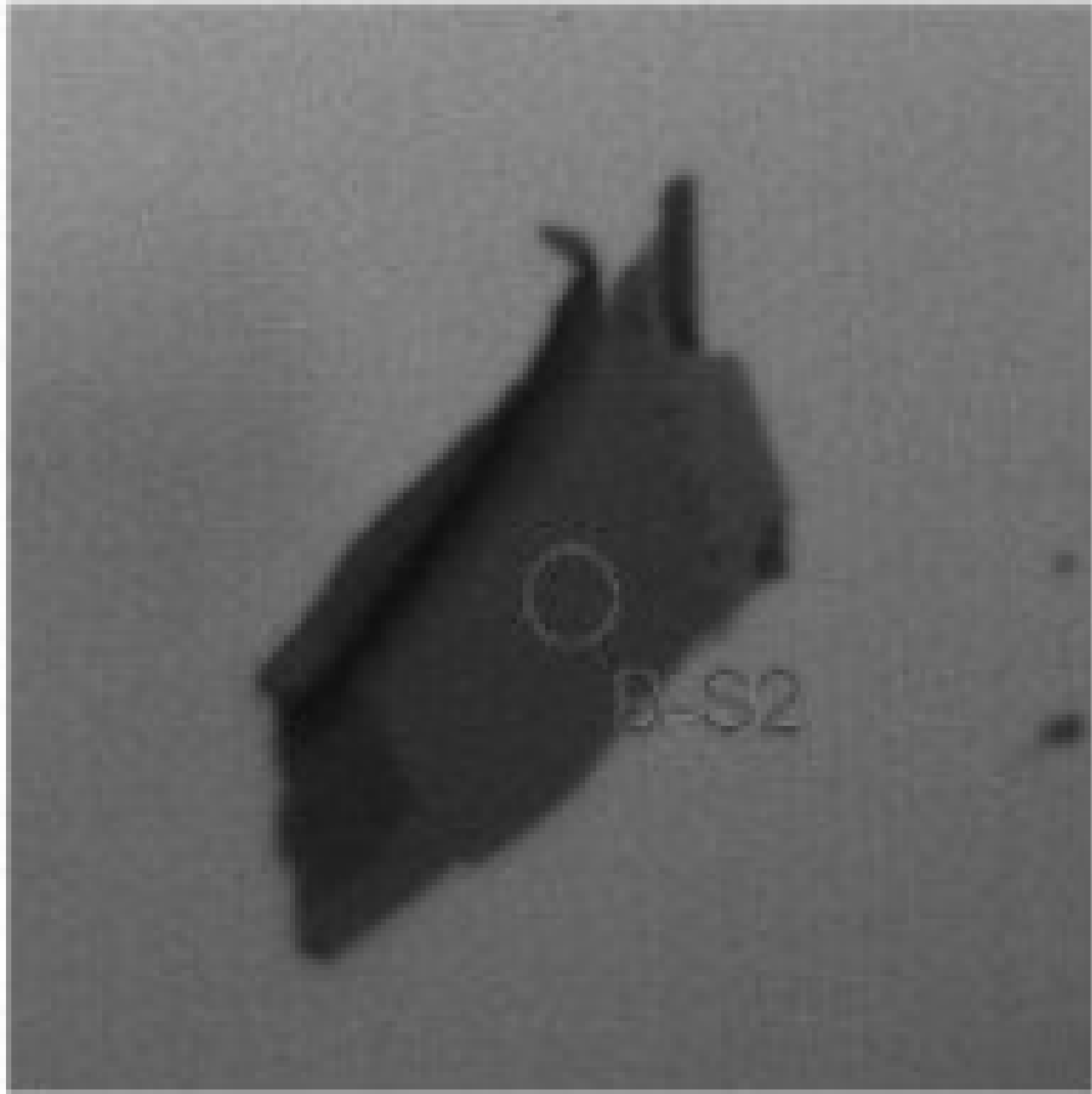
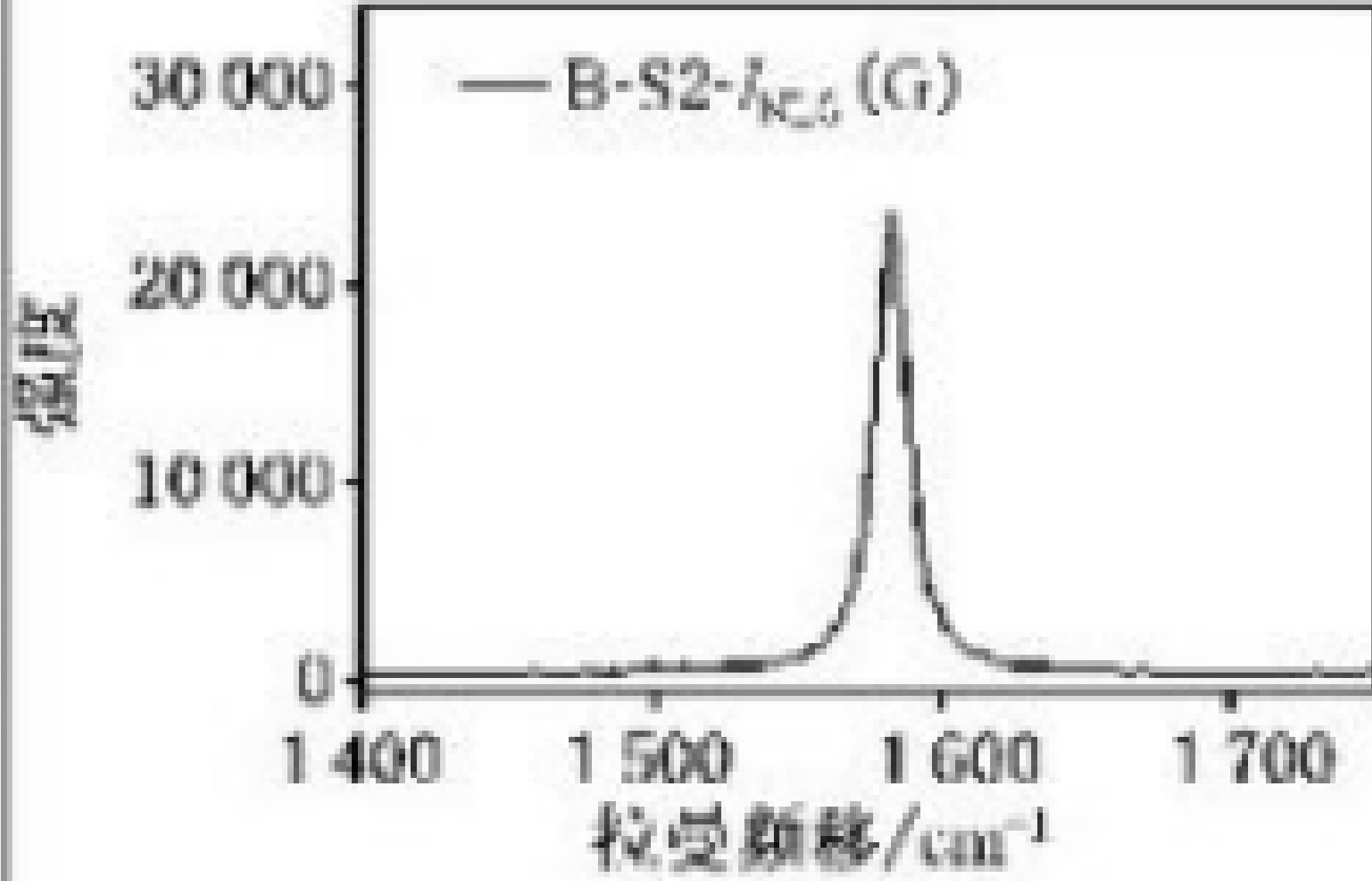
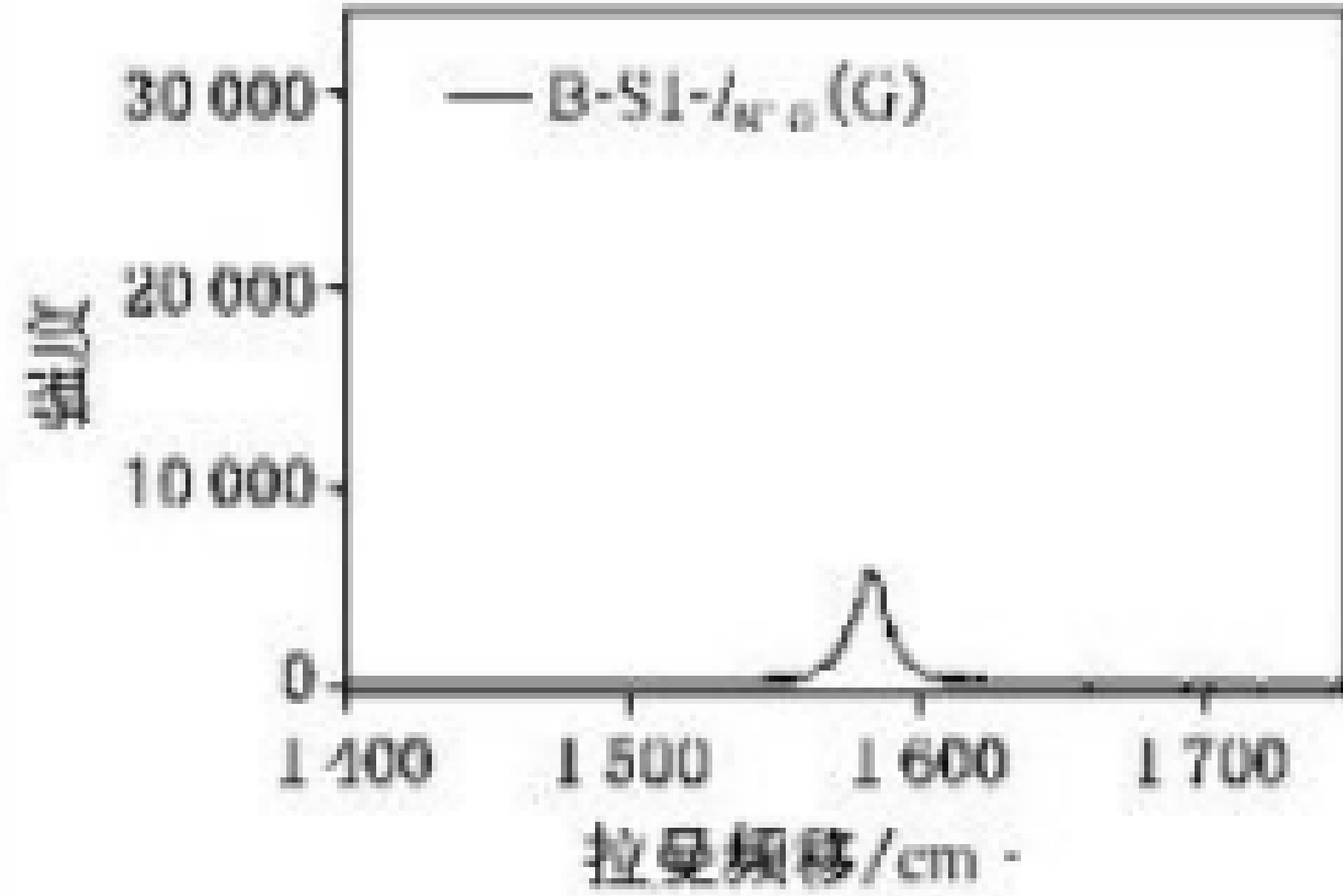
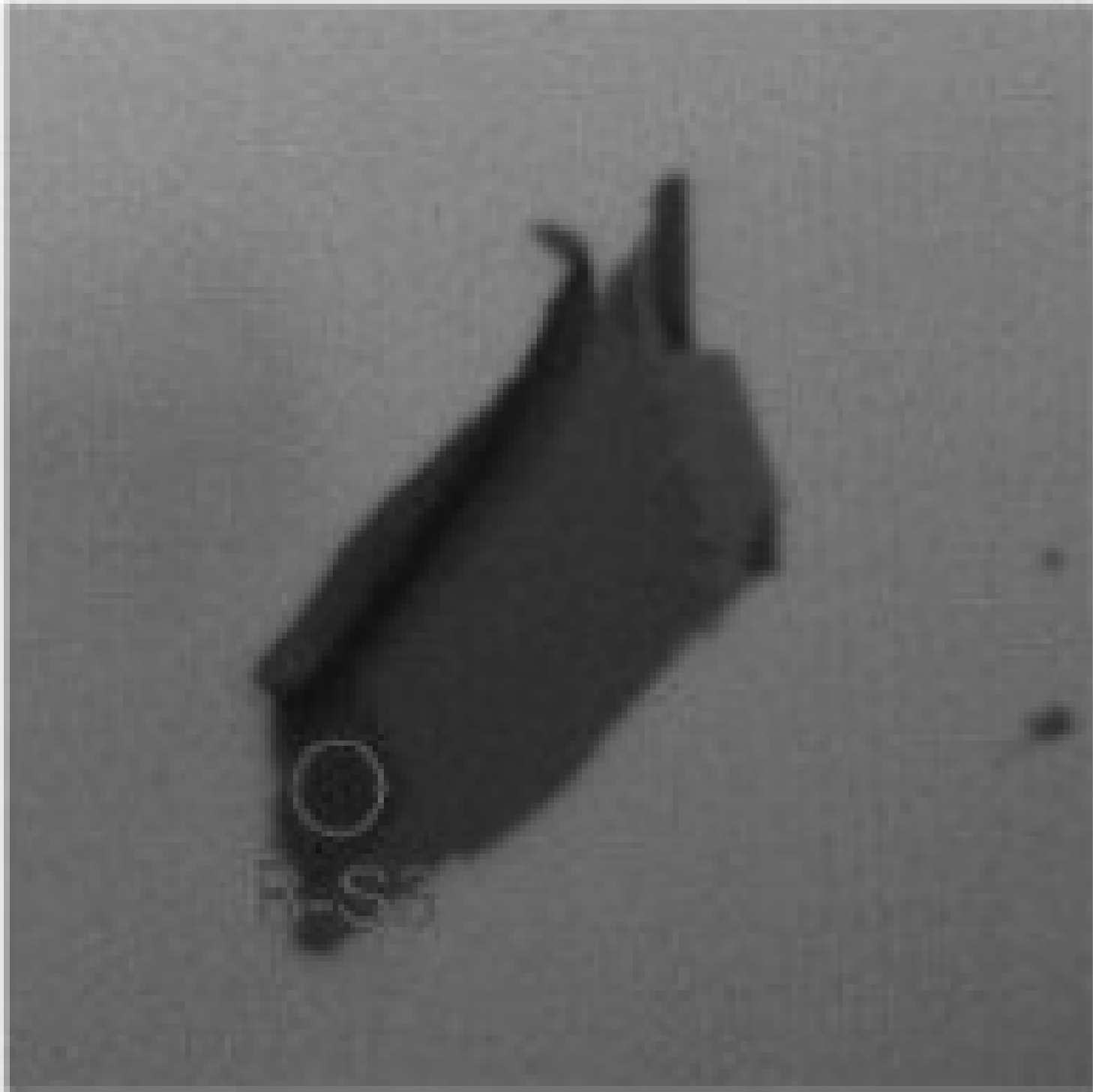
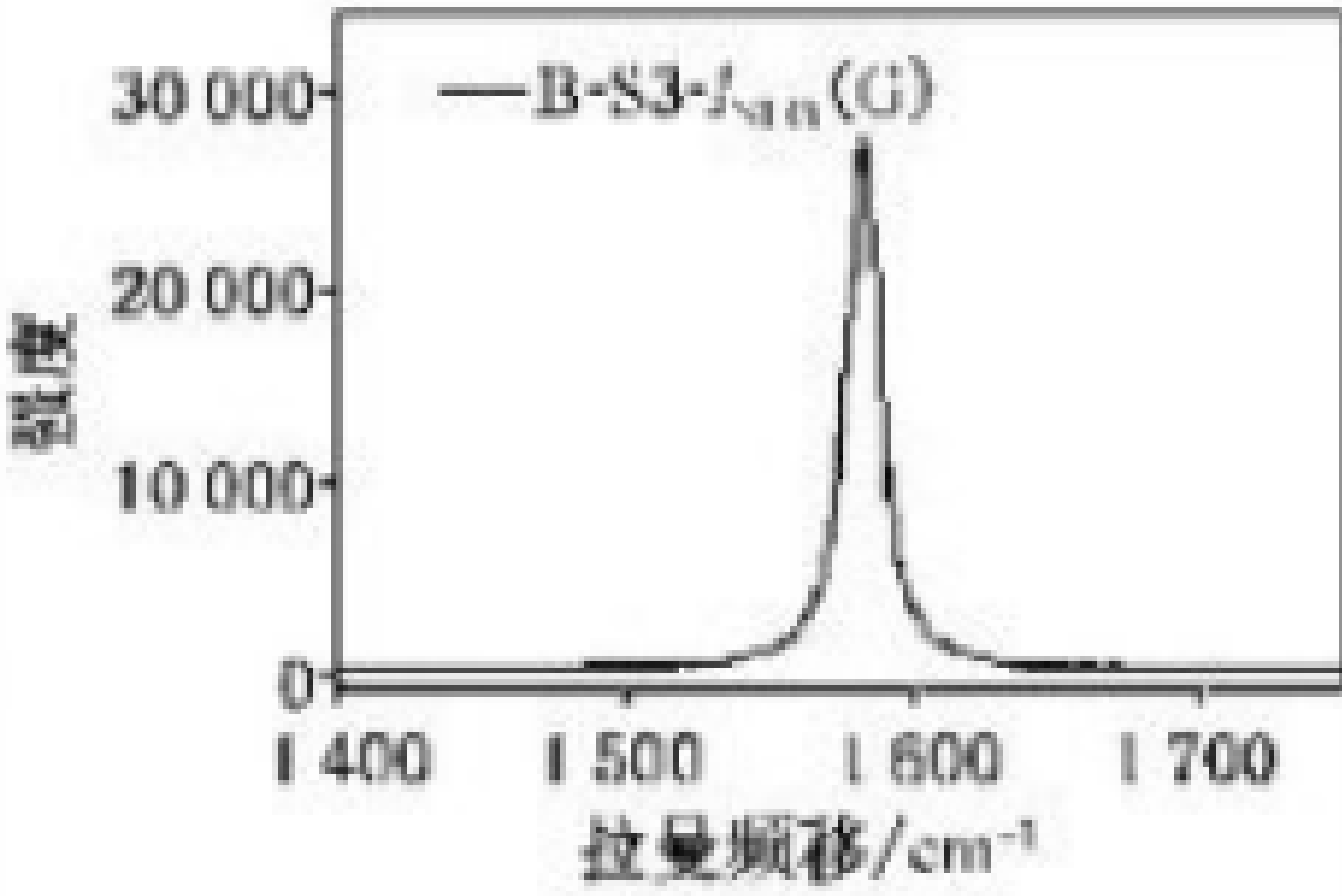
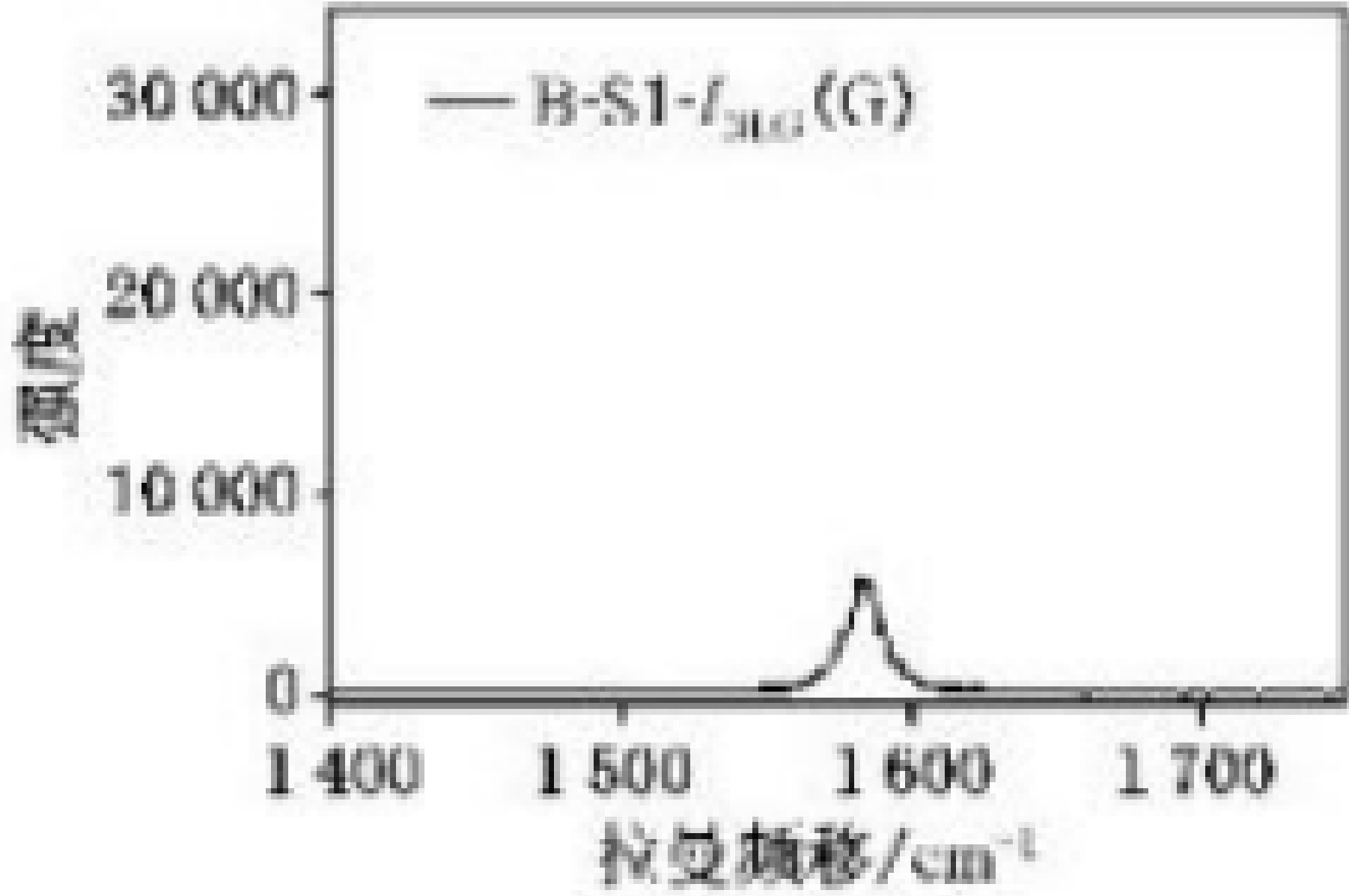
待测样品编号	待测样品显微图像 (100 倍显微物镜下)	拉曼光谱图结果		层数判断依据及结果
		待测样品的 G 模拉曼光谱及峰高 $I_{\text{NLG}}(\text{G})$	单层石墨烯的 G 模拉曼光谱及峰高 $I_{\text{1LG}}(\text{G})$	
B-S2			 <p>注: 基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模测量石墨烯薄片的层数(B 法)可知 B-S1 为单层石墨烯, 参见附录 D。 此处采用 B-S1 的 G 模拉曼光谱</p>	$I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 比值为 3.99, 与最靠近的标准值(3.83, 5 层)比较, 判断 B-S2 为 5 层石墨烯薄片

表 J.2 测试结果及层数表征（续）

待测样品编号	待测样品显微图像 (100 倍显微物镜下)	拉曼光谱图结果		层数判断依据及结果
		待测样品的 G 模拉曼光谱及峰高 $I_{\text{NLG}}(\text{G})$	单层石墨烯的 G 模拉曼光谱及峰高 $I_{\text{1LG}}(\text{G})$	
B-S3			 <p>注：基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模测量石墨烯薄片的层数（B 法）可知 B-S1 为单层石墨烯，参见附录 D。 此处采用 B-S1 的 G 模拉曼光谱</p>	$I_{\text{NLG}}(\text{G})/I_{\text{1LG}}(\text{G})$ 比值为 4.72，与最靠近的标准值(4.71, 7 层)比较，判断 B-S3 为 7 层石墨烯薄片



参 考 文 献

- [1] W. J. Zhao, P. H. Tan, J. Zhang, J. Liu. Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid[J]. Phys. Rev. B, 2010, 82(24), 245423.
- [2] X. L. Li, X. F. Qiao, W. P. Han, et al. Layer number identification of intrinsic and defective multilayered graphenes up to 100 layers by the Raman mode intensity from substrates[J]. Nanoscale, 2015, 7, 8135-8141.
- [3] X. L. Li, X. F. Qiao, W. P. Han, et al. Determining layer number of two-dimensional flakes of transition-metal dichalcogenides by the Raman intensity from substrates[J]. Nanotechnology, 2016, 27(14), 145704.
-