

团体标准

T/CSTM 00003-2019

二维材料厚度测量 原子力显微镜法

Thickness measurements of two-dimensional materials Atomic force
microscopy (AFM)

2019-01-03 发布

2019-02-01 实施

中关村材料试验技术联盟 发布

目 次

前 言	II
引 言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 仪器设备	2
6 样品前处理	2
7 测试方法	2
8 厚度计算方法	3
9 测量结果的不确定度评定	3
10 测试报告	5
附录 A（资料性附录）氧化石墨烯（GO）厚度的测定实例	6
附录 B（资料性附录）测试报告格式	10
附录 C（资料性附录）标准起草单位和主要起草人	11
参考文献	12

前 言

本标准依据GB/T 1.1—2009 《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准附录A和B为资料性附录。

本标准由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）提出。

本标准由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）归口。

本标准负责起草单位和主要起草人见附录C。

CSTM标准公布使用

引 言

二维材料由于其独特的电学、力学、化学等性质，被广泛应用于各个领域。而二维材料的厚度往往决定了其具有的各种性能，所以简单准确的测定二维材料的厚度具有非常重要的意义。二维材料厚度小，甚至小于 1nm。对如此小的厚度测量如何保证测量过程的可操作性、普适性以及测量结果一致性就非常重要。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，在高分辨率方面具有不可替代的优势。利用原子力显微镜测量二维材料与基底之间的高度差能够直接确定二维材料的厚度。本标准结合原子力显微镜扫描技术和概率分布统计方法，对二维材料的超薄厚度进行准确测量，建立原子力显微镜测量二维材料厚度一致性测试方法，可有效避免污染、噪音等因素对厚度测量的影响。能够建立简单、快速、可靠的二维尺度厚度的测量方法，具有实用性。

CSTM标准公布使用

二维材料厚度测量 原子力显微镜法

1 范围

本标准规定了二维材料厚度测量 原子力显微镜法的原理、仪器设备、样品前处理、测试方法、厚度计算方法、测量结果的不确定度评定及测试报告。

本标准适用于可以与基底形成台阶的二维材料厚度测量。

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 19619 纳米材料术语
- 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
- ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials
- JJF 1351 扫描探针显微镜校准规范

3 术语和定义

GB/T 19619、GB/T 27760和ISO/TS 80004-13:2017界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, 简称 AFM) 的工作原理是通过微悬臂感应并放大悬臂上探针与被测样品之间微弱的相互作用力(原子力) 来获得物质表面的形貌信息, 并利用其表面形貌信息计算二维材料厚度。具体原理以氧化石墨烯为例, 如图 1 所示, 将二维材料与基底形成台阶的两侧对应数据转换为高度概率分布直方图, 利用高斯拟合得到正态分布曲线, 两侧高度峰值之间的差值为样品厚度, 差减法计算出其厚度值 H 。

$$H = x_u - x_d \dots\dots\dots (1)$$

式中:

H : 台阶高度值, 单位为纳米 (nm) 。

x_u, x_d : 分别是二维材料, 基底经高斯拟合所得到的高度概率分布的最大值, 单位为纳米 (nm) 。

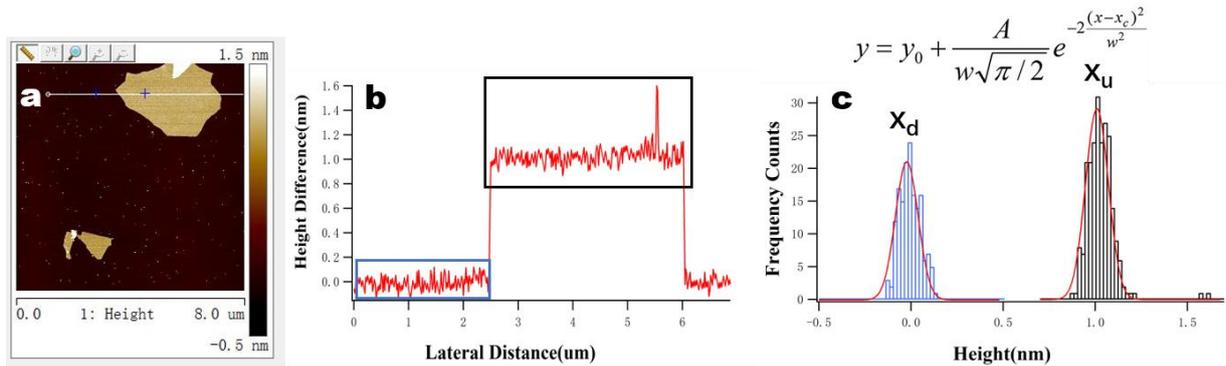


图 1 氧化石墨烯片层材料厚度测量原理图

a 图为氧化石墨烯片层的 AFM 图像，其中白色直线是在氧化石墨烯片层上划取的轮廓线；b 图为 a 图中划取的轮廓线所对应的高度数据，台阶两侧框中包含的高度数据将进一步统计分析处理；c 图为 b 图框中包含的高度数据的概率分布直方图，其中黑色直方图代表氧化石墨烯片层高度概率分布情况，蓝色直方图代表基底高度概率分布情况，红色线是根据图中公式得到的高斯拟合线； x_d 、 x_u 分别是氧化石墨烯片层材料和基底经高斯拟合得到的高度概率分布的最大值，二者差值即为样品厚度值。

5 仪器设备

5.1 原子力显微镜

5.1.1 探针的选择

单针探针，轻敲模式探针。（推荐探针参数：悬臂弹性系数（spring constant）：~40 N/m；共振频率（resonant frequency）：300 kHz；针尖顶端尺寸（probe apex size）：5-15 nm。）

5.1.2 振动环境要求

AFM需配有阻尼式减振台。

5.1.3 湿度环境要求

实验室内湿度不大于60%RH。

5.2 实验室超声波清洗器

超声功率不大于300W。

5.3 其他，如分析天平、移液枪等

6 样品前处理

选取新鲜裂解云母片或与其粗糙度相当的基片作为基底，通过分散、滴样或转移等方式得到与基底形成台阶的待测样品。

准备待测样品时需保持低浓度、单分散。分散或转移待测样品过程中，宜保持环境及用具清洁，避免出现过多的污染物。操作示例参考附录A. 3.1及A. 3.2。推荐在洁净台制样，如果没有洁净台条件，干燥过程推荐用封口膜封住培养皿。

7 测试方法

7.1 AFM仪器的校准

根据《JJF 1351 扫描探针显微镜校准规范》校准，在校准有效期内。用相对应的台阶高度标准物质进行校准。

7.2 成像模式

采用轻敲模式（Tapping mode）。利用软件完成自动寻峰（Auto Cantilever Tune）；若无自动寻峰功能，选取的振荡频率宜为小于共振频率5%的频率。

7.3 测试位置选择

AFM测试开始之前，通过光学显微镜选择基底上平整且无明显污染物的区域进行测试。

7.4 测试步骤

7.4.1 测试参数优化：选取 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 的扫描范围，设置扫描速率（Scan rate）为0.8Hz，扫描像素为 256×256 。先调节振幅定位点（Amplitude setpoint）保证前进（Trace）和折回（Retrace）两条扫描线能够重合并且反映同样的形貌特征，再优化积分增益和比例增益在不发生震荡现象前提下保证两条扫描线最大程度上重合。

7.4.2 材料测试：先选取 $20\ \mu\text{m}\times 20\ \mu\text{m}$ 进行大范围扫描。如果扫描区域内有清晰无污染的目标样品台阶，可根据目标样品大小适当缩小扫描范围至 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 或 $2\ \mu\text{m}\times 2\ \mu\text{m}$ ，扫描像素选取 512×512 或 1024×1024 ，扫描速率设置为1Hz，扫描得到清晰的样品台阶图像，并保存数据。

7.4.3 重复步骤a，扫描待测样品的不同区域，直至保存不少于 $m=10$ 个完整清晰的材料台阶处的AFM图像(参见图1a及附录A)。

8 厚度计算方法

8.1 图像平滑（Flatten）处理

由于扫描管 Z 电压的漂移、样品本身的倾斜或者扫描管扫描弯曲（Bow）等都会造成高度图的偏离，所以在测量二维材料厚度之前，首先要利用平滑（Flatten）功能对扫描得到的高度图进行纠正。

8.2 数据的选取

在所测二维材料台阶的不同位置处划取不少于 $n=3$ 条水平轮廓线(参见图 1a 及附录 A)。

注：在划取轮廓线时尽量避开褶皱处，选取边界明显位置，保证轮廓线覆盖基底上和样品区域，各部分轮廓线包含的数据点不少于 50 个。

8.3 数据的处理

利用软件分析功能将每一条划取的台阶两侧（基底和样品）的高度数据分别转换为高度概率分布直方图。最后利用高斯拟合得到基底与样品的高度概率分布的最大值，差减法计算出所测二维材料的厚度值（参见公式 1 以及图 1c）。

9 测量结果的不确定度评定

9.1 A类不确定度

9.1.1 样品均匀性引入的不确定度 u_1 的评估

样品均匀性引入的不确定度 u_1 ，公式为

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

式中：

i ：组数， $i=1, 2\dots m$ 。

j ：每组测量次数， $j=1, 2\dots n$ 。

x_{ij} ：第 i 组第 j 次测量值

\bar{x}_i ：第 i 组测量的平均值；

$s(x)$ ：合并样本标准偏差。

9.1.2 测量重复性引入的标准不确定度 u_2 的评估

测量重复性引入的标准不确定度 u_2 ，公式为

$$u_2 = \text{MAX}(s(x_i)) = \text{MAX}\left(\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}\right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$\text{MAX}(s(x_i))$ ： m 组测量实验中单组测量标准偏差的最大值；

n ：单组测量实验标准差时的测量次数；

x_{ij} ：第 i 组第 j 次测量值

\bar{x}_i ：第 i 组测量的平均值。

9.2 B类不确定度

9.2.1 仪器本身测试参数误差所引入的不确定度分量 u_3 评估：原子力显微镜设备校准引入的不确定度。

9.3 测量结果的合成标准不确定度

各不确定度分量均不相关，按方和根形式合成相对标准不确定度 u_c

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

9.4 扩展标准不确定度的评定

对于正态分布，置信水平为 95% 时，对应的 $k=2$ ，则扩展不确定度 U 为：

$$U = k \times u_c = 2 \times u_c \quad \dots\dots\dots (5)$$

10 测试报告

报告包含但不限于以下信息（参见附录 B）：

- a) 实验环境条件
- b) 测定试样：样品名称、来源
- c) 仪器设备：
 - 1) 设备型号
 - 2) 扫描条件（AFM校准情况、仪器精度、分辨率、扫描模式、扫描范围、扫描速率）
 - 3) 图像flatten处理软件及处理方法
- d) 检测结果：
 - 1) 基底的高度分布概率最大值
 - 2) 二维材料的高度分布概率最大值
 - 3) 二维材料厚度
- e) 其他信息：
 - 1) 使用方法标准的版本号
 - 2) 检测日期
 - 3) 检测单位及检测人等。

CSTM标准公布使用

附录 A
(资料性附录)
氧化石墨烯 (GO) 厚度的测定实例

A.1 实验内容

氧化石墨烯片层厚度的测定实例。

A.2 实验分析方法

原子力显微镜法、数据统计分析。

A.3 实验步骤

A.3.1 AFM 测试溶液配制

将氧化石墨烯水分散原液 (0.5mg/mL, 250mL) 手动摇匀 30 秒。取 8 μ l GO 水分散原液稀释 10 倍于去离子水中, 标记为样品 A; 样品 A 在超声波清洗器中超声 1-2min 后, 取 8 μ l 样品 A 稀释 5 倍于去离子水中, 标记为样品 B, 备用。

A.3.2 AFM 测试样品制备

选择云母片作为基底。首先用胶带裂解出新鲜的云母表面放入培养皿, 随后快速均匀滴加样品 B (参考滴加样品量: 1.5cm \times 1.5cm 云母片滴加 30 μ l 样品)。

A.3.3 AFM 测试

A.3.3.1 探针选择

推荐探针参数: 悬臂弹性系数 (spring constant): \sim 40 N/m; 共振频率 (resonant frequency): 300 kHz; 针尖顶端尺寸 (probe apex size): 5-15 nm。参考探针型号: Bruker RTESP。

A.3.3.2 成像模式

推荐使用轻敲模式 (Tapping mode)。利用软件完成自动寻峰 (Auto Cantilever Tune)。

A.3.3.3 测试位置选择

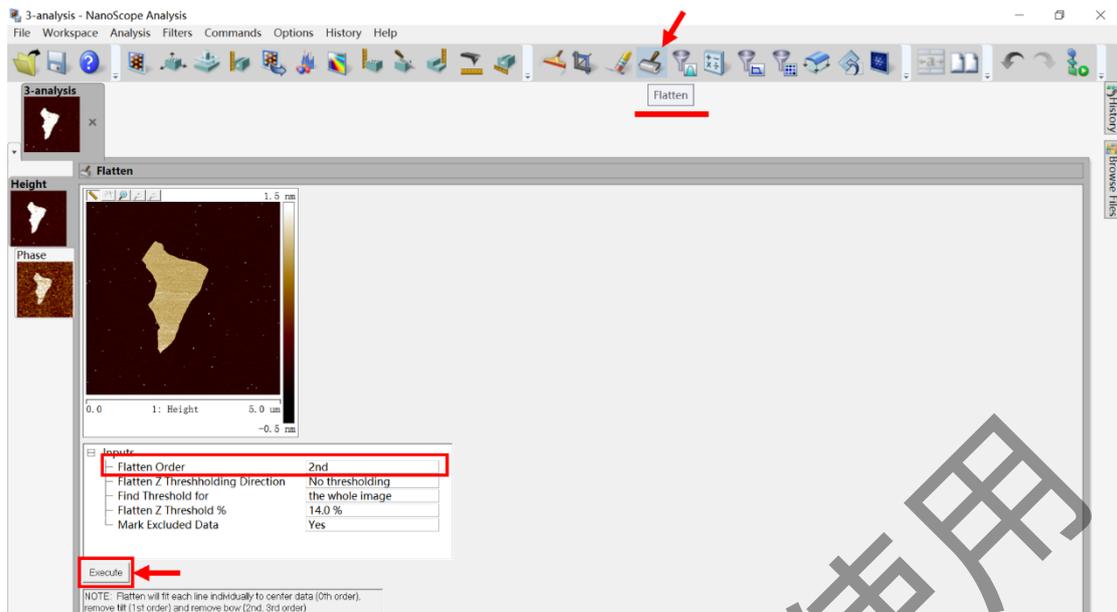
AFM测试开始之前, 通过光学显微镜选择基底上平整且无明显污染物的区域进行测试。

A.4 厚度计算方法

A.4.1 图像处理

在测量 GO 片层材料厚度之前, 推荐使用 1st flatten order 或 2nd flatten order 对扫描得到的高度图的偏离进行纠正。具体 flatten 方式参考所使用的分析软件说明。

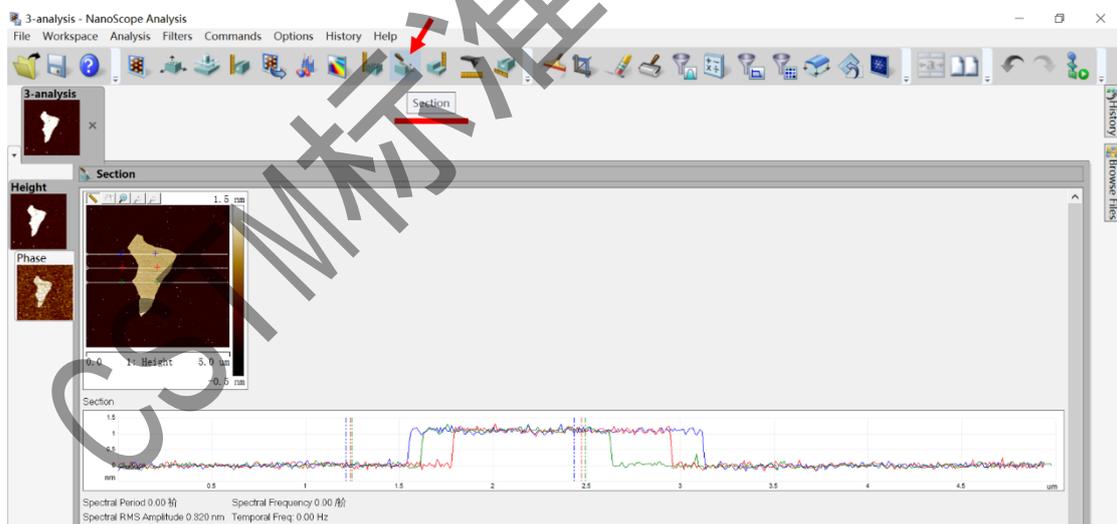
以 NanoScope Analysis 软件为例, 在 File 选项中打开 AFM 保存的 GO 片层图像, 点击 “Flatten” 功能图标, 选择 1st flatten order 或 2nd flatten order, 进行相应操作, 点击 “Execute”, 对图像进行校正。



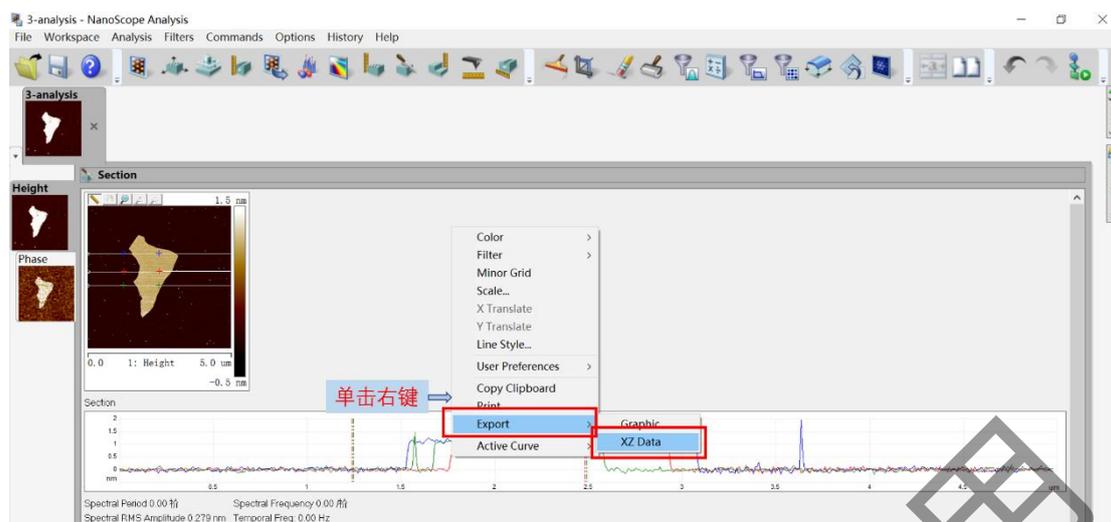
A. 4.2 导出图像中高度数据:

沿水平方向（AFM 扫描方向）从基底向 G0 片层材料划取轮廓线（参见图 1a），在划取轮廓线时尽量选取边界明显位置，同时保证轮廓线在基底或样品部分所包含的数据点数不少于 50 个。如果划取的轮廓线在基底或样品部分有明显斜率，说明图像处理不当，不能使用。每个片层取轮廓线不少于 3 条。利用软件导出划取轮廓线对应的高度数据。

以 NanoScope Analysis 软件为例，点击图中箭头所指的“Section”功能图标，对 G0 片层划取轮廓线。



右键点击 G0 片层上的轮廓线，选取“Export” - “XZ Data”导出所划取轮廓线对应的高度数据 txt 文件。



A. 4.3 数据的处理

A. 4.3.1

利用软件分析功能将每一条划取的台阶两侧（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。

A. 4.3.2

差减法计算出所测 GO 片层材料的厚度值（参见公式 1 以及图 1c）：图 1c 中的概率分布 bin 值为 0.02。对片层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，利用公式（1） $H = x_u - x_d$ 计算得出 GO 片层的厚度。

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（参见表 B.1）。

表 A.1 数据记录表

样品	轮廓线	基底 (nm)	GO (nm)	厚度 (nm)	平均值 (nm)	标准偏差 (nm)
1	1-1	0.002	1.144	1.142	1.122	0.020
	1-2	-0.002	1.120	1.122		
	1-3	0.003	1.106	1.103		
2	2-1	-0.001	1.013	1.014	0.999	0.013
	2-2	0.003	0.995	0.992		

	2-3	0.001	0.993	0.992		
3	3-1	0.007	1.062	1.055	1.056	0.007
	3-2	0.024	1.073	1.05		
	3-3	0.02	1.083	1.063		
4	4-1	-0.001	1.095	1.096	1.094	0.007
	4-2	0.001	1.087	1.086		
	4-3	-0.003	1.097	1.1		
5	5-1	0.015	1.054	1.039	1.024	0.017
	5-2	0.01	1.015	1.005		
	5-3	0.006	1.035	1.029		
6	6-1	0.035	1.021	0.987	0.962	0.027
	6-2	0.028	0.962	0.934		
	6-3	0.027	0.993	0.966		
7	7-1	0.009	1.023	1.014	1.001	0.030
	7-2	-0.019	0.948	0.967		
	7-3	0.008	1.031	1.023		
8	8-1	0.054	1.051	0.997	1.004	0.046
	8-2	0.017	1.071	1.054		
	8-3	0.052	1.014	0.962		
9	9-1	0.025	1.034	1.009	0.962	0.068
	9-2	0.062	0.946	0.884		
	9-3	0.004	0.997	0.993		
10	10-1	0.001	0.965	0.964	1.004	0.039
	10-2	-0.094	0.948	1.042		
	10-3	-0.031	0.976	1.007		
平均值 (nm)					1.02	
标准偏差 (nm)					0.05	

附录 B
(资料性附录)
测试报告格式

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
样品名称: _____ 类型 (薄膜、片层等): _____

生产厂商: _____

3 测试仪器厂商型号: _____

4 AFM扫描条件
AFM校准结果: _____ 仪器分辨率: _____

扫描模式: _____

扫描范围: _____ 扫描速率: _____

5 图像flatten处理软件及数据处理软件: _____

6 数据记录 (参见表B.1)。

表 B.1 数据记录表

样品	轮廓线	基底 (nm)	二维材料 (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					
...	...					
m	m-1					
	m-2					
	m-3					
	...					
	m-n					
平均值 (nm)						/
标准偏差 (nm)						/

附录 C
(资料性附录)
标准起草单位和主要起草人

本标准负责起草单位：中国计量科学研究院、北京市理化分析测试中心、广州特种承压设备检测研究院、布鲁克（北京）科技有限公司、江南石墨烯研究院、纳米技术及应用国家工程研究中心、上海交通大学分析测试中心、中国计量大学。

本标准主要起草人：卜天佳、任玲玲、姚雅萱、张梅、魏晓晓、尹宗杰、黎佩珊、仇登利、魏岳腾、董国材、张小敏、何丹农、张迎、陶兴付、李慧琴、吴琼、张晶晶。

CSTM标准公布使用

参考文献

- [1] Binning G, Rohrer H, Surface Science 1983 126 236
- [2] Y. Yao et al, Journal of Materials Science & Technology 33(2017) 815
- [3] T. Burnett, R. Yakimova, O. Kazakova, J. Appl. Phys. 112 (2012) 054308
- [4] GB/T 19619 纳米材料术语
- [5] 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
- [6] ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials
- [7] JJF 1351 扫描探针显微镜校准规范

CSTM标准公布使用