

团体标准

T/GDASE 0012—2020

石墨烯薄膜层数的测定 激光显微共焦拉曼 光谱法

Determination of layer numbers in graphene—Raman spectroscopy method

2020 - 06 - 01 发布

2020 - 06 -01 实施

广东省特种设备行业协会 发布

目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	1
5 试验仪器与设备.....	1
6 试样.....	2
7 试验过程.....	2
8 结果计算.....	2
9 精密度.....	3
10 试验结果.....	3

前 言

标准按照 GB/T1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由广州特种承压设备检测研究院提出，广东省特种设备行业协会归口。

本标准起草单位：广州特种承压设备检测研究院、雷尼绍（上海）贸易有限公司、深圳粤网节能技术服务有限公司、中山大学、华南理工大学。

本标准主要起草人：尹宗杰、黎佩珊、彭昭枫、王湘、陈建、王海辉、杨麟、王伟雄、李茂东、王素清、陶朦、杨波、徐岩岩、张永红。

本标准为首次发布。

石墨烯薄膜层数的测定 激光显微共焦拉曼光谱法

1 范围

本标准规定了测定石墨烯薄膜层数的激光显微共焦拉曼光谱法。

本标准适用于机械剥离法制备的1层~5层的石墨烯和AB型堆叠的5层以下的石墨烯薄膜的测定试验，其他方法制备的高质量石墨烯材料的测定可参照执行。

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 30544.13-2018 纳米科技 术语 第13部分：石墨烯及相关二维材料

GB/T 33525 纳米技术 激光共聚焦显微拉曼光谱仪性能测试

GB/T 36063 纳米技术 用于拉曼光谱校准的标准拉曼频移曲线

JJF 1544-2015 拉曼光谱仪校准规范

3 术语和定义

GB/T 30544.13-2018 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

G峰 G peak

反映石墨烯层内最近邻碳原子间伸缩振动的特征峰，由布里渊区中心点附近的面内切向光学声子或面内纵向光学声子与电子间的散射引起。

3.2

2D峰 2D peak

反映碳原子的层间堆垛方式的特征峰，由光学声子发生两次谷间非弹性散射产生。

4 原理

利用拉曼谱图中的2D峰（ 2700 cm^{-1} 附近）与G峰（ 1580 cm^{-1} 附近）的峰强比及2D峰主峰及肩峰的峰面积及峰高特点判定石墨烯薄膜的层数。

5 试验仪器与设备

5.1 激光显微共焦拉曼光谱仪

5.1.1 光谱范围：至少包括 $1000\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ，全光谱范围内可快速连续扫描，无接谱；

5.1.2 光谱分辨率： $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ；

5.1.3 光谱重复性： $\leq \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ；

5.1.4 具备激发波长为 632.8 nm 的激光器，激光器偏振比不低于 100:1，激光的线宽不大于标称分辨率的 1/20，功率的波动不高于 5%。

5.2 真空干燥箱

5.2.1 可持续维持腔内真空度 $\leq 300 \text{ Pa}$ ；

5.2.2 温度范围包括：室温~100℃。

5.3 仪器校准

5.3.1 按照 JJF1544-2015 中第 7.1 条进行仪器校准。

5.3.2 按照 GB/T 33525 校准激光共聚焦显微拉曼光谱仪的光谱分辨率。

5.3.3 按照 GB/T 36063 校准拉曼频移。

6 试样

6.1 基本要求

试样与试样台之间紧密贴合，保证在测试过程中不发生移动。

6.2 制备方法

将试样在放在洁净的真空干燥箱(40℃ 真空度 $\leq 300 \text{ Pa}$)，30 min以去除表面残余的溶剂等杂质。

7 试验过程

7.1 试验环境

试验环境条件为：温度 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 50\%$ 。

7.2 试验步骤

7.2.1 试样固定于显微镜试样台上，按仪器操作步骤，调节入射到试样的激光功率密度在 $1.5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 以下，拉曼谱图扫描范围 ($1000 \text{ cm}^{-1} \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$)、激光扫描次数、积分时间，以 632.8 nm 为激发波长，进行测试得拉曼光谱图，保证谱图的信噪比大于 100:1。

7.2.2 使用计算机软件确定基线位置，对试样拉曼光谱中的 G 峰和 2D 峰进行拟合，记录 G 峰、2D 峰的中心波长、峰面积、峰高。

7.2.3 以五点取样法，试样点间距不小于 $10 \mu\text{m}$ ，更换五个不同测试区域，重复 7.2.1~7.2.2，记录其测定结果。

7.2.4 对于均匀性差的石墨烯试样，应在五点取样法的基础上，以不小于 $10 \mu\text{m}$ 的间距，选择至少 20 个不同的试样点进行测量，统计石墨烯试样的层数并计算层数的极差。

8 结果计算

8.1 层数判定

计算试样的2D峰与G峰的峰面积、峰高比值，结合2D峰主峰及肩峰的特点，判定试样层数，结果取所有试样区域层数的平均值。

表1 试样层数的判定

峰面积比为 $A_{2D}/A_G \geq 1$ 且 峰高满足下列 关系 $I_{2D}/I_G \geq 0.5$ 。	2D峰的主峰与肩峰的特点	层数
	无肩峰	1
	在2600 cm^{-1} 附近出现唯一一个肩峰	2
	在2600 cm^{-1} 附近出现两~三个肩峰，最强的肩峰在2D峰的左侧，其强度在2D峰的120%~150%范围内	3
	在2600 cm^{-1} 附近出现四个肩峰，分别在2D峰的两侧，其中左侧最强的肩峰其强度在2D峰的强度100%~120%	4
	在2600 cm^{-1} 附近出现至少两个肩峰，最强肩峰在2D峰的左侧，其强度 \leq 2D峰强度的80%~100%	5
$I_{2D}/I_G < 0.5$ 。	不适用于本标准	

8.2 极差 R 的计算

$$R = L_{max} - L_{min}$$

式中：

L_{max} —所测区域内层数最大值，层；

L_{min} —所测区域内层数最小值，层。

9 精密度

9.1 重复性

在相同的试验设备上对同一批试样中随机抽取的六个试样区域进行试验，在95%的置信度下，试验结果之间的差异不超过其平均值的15%。

9.2 再现性

在两个实验室或同一实验室不同实验人员对从同一个试样进行试验，在95%的置信度下，试验结果之间的差异不超过其平均值的15%。

10 试验结果

试验j结果应包括以下内容：

- 试验样本的详细描述，包括试样编号、外观；
- 试验依据的标准；
- 仪器型号、所用激光类型及测试的参数；
- 试样及基底的拉曼光谱图；
- 层数的测定结果、极差值；
- 试验人员及日期；

附录A
(资料性附录)
典型的层数的石墨烯的拉曼光谱图

下图 A.1 展示了不同层数的石墨烯典型的拉曼光谱图。图中所示 1LG 为单层，2LG 为双层，3LG 为三层，4LG 为四层，5LG 为五层。

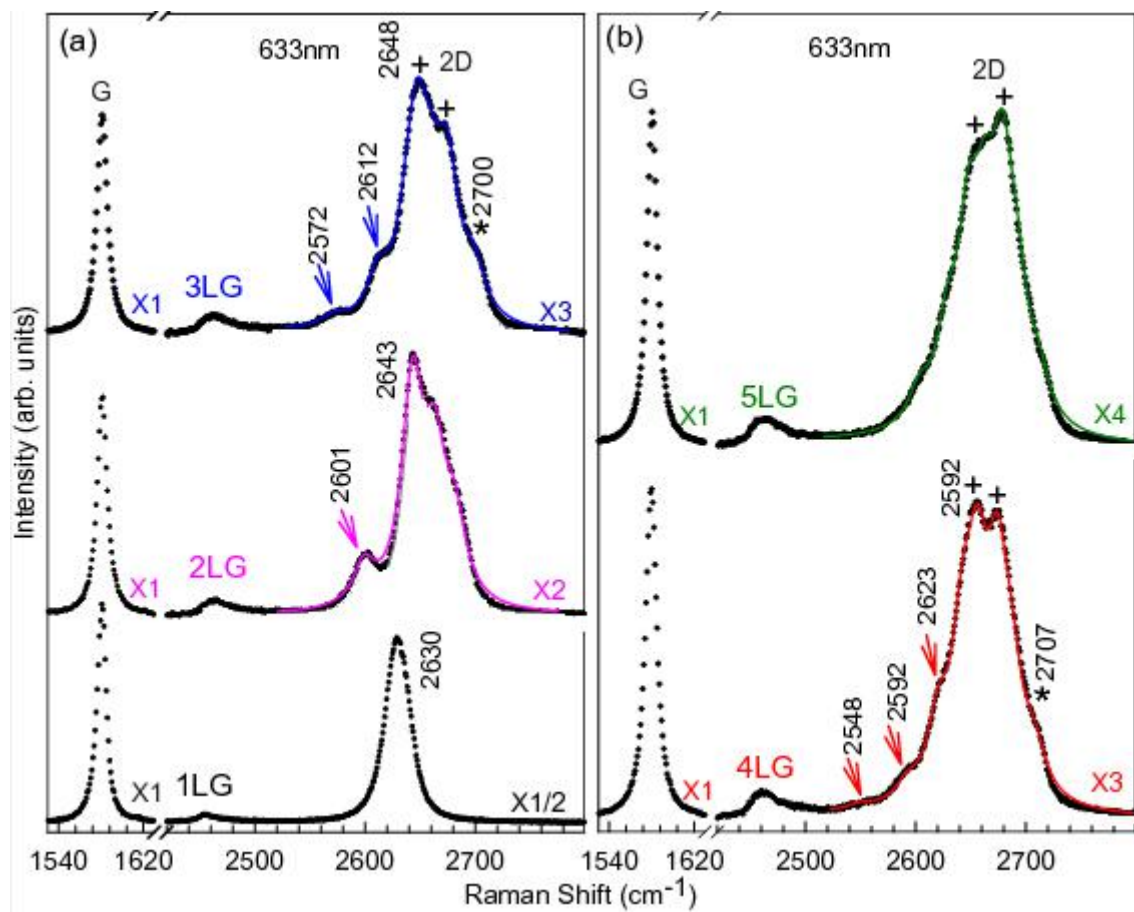


图 A.1 石墨烯的拉曼谱图

参 考 文 献

- [1] GB/T 32871-2016 单壁碳纳米管表征 拉曼光谱法.
- [2] W. J. Zhao, P. H. Tan, J. Zhang, and J. Liu. Phys. Rev. B, 82(24):245423, 2010.
- [3] Xiao-Li Li, Wen-Peng Han, Jiang-Bin Wu, Xiao-Fen Qiao, Jun Zhang, and Ping-Heng Tan, Adv. Funct. Mater., Doi: 10.1002/adfm.201604468, 2017.