

基于拉曼光谱法测量分析石墨烯层数的研究



吕庆斌, 梁俊梅*, 赵海波*, 赵晓宁, 刘然, 王冰玥

北京市计量检测科学研究院, 北京 100029

【摘要】 石墨烯材料层数控制是石墨烯高质量发展的重要指标之一, 准确测量层数是研究、开发和应用石墨烯材料的核心, 研究分析石墨烯材料的层数对其产品特性和应用有着十分重要的影响。首先阐述了石墨烯层数测量研究的必要性, 其次综述了现有几种石墨烯层数的测量方法, 包括光学对比度法、拉曼光谱法、原子力显微镜法和高分辨透射电镜法, 并依据拉曼光谱法测量分析了机械剥离法制备的石墨烯样品的层数, 采用拉曼光谱对选区石墨烯样品进行随机测试, 通过测试条件的选择使得空白衬底硅的拉曼模峰信号值高于 5000。基于该测试方法, 测量含有石墨烯样品的硅拉曼模的特征峰值, 并计算含石墨烯样品和空白衬底的拉曼模峰高之比。将该比值与国家标准中拉曼法测量石墨烯材料层数的理论值进行比较, 从而判断石墨烯样品的层数。测试结果表明, 研究形成的技术方法可对机械剥离法制备的石墨烯薄膜样品层数进行测量, 为石墨烯材料层数的研究及检测分析提供参考。

【关键词】 计量学; 拉曼光谱法; 石墨烯; 层数; 机械剥离

【中图分类号】 TB99

【文献标识码】 A

【文章编号】 2096-9015(2024)12-0051-06

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2024.0218

【引用本文】 吕庆斌, 梁俊梅, 赵海波, 等. 基于拉曼光谱法测量分析石墨烯层数的研究 [J]. 计量科学与技术, 2024, 68(12): 51-56, 76.

Measurement and Analysis of Graphene Layers Using Raman Spectroscopy

LV Qingbin, LIANG Junmei, ZHAO Haibo, ZHAO Xiaoning, LIU Ran, WANG Bingyue

Beijing Institute of Metrology, Beijing 100029, China

Corresponding author: LIANG Junmei, Email: liangjm@bjil.cn; ZHAO Haibo, Email: zhaohb@bjil.cn

【Abstract】 Control of the number of graphene layers is one of the important indicators for achieving high-quality development of graphene materials. Accurate measurement of the number of layers is critical for the research, development, and application of graphene, as it significantly impacts their properties and applications. This paper first discusses the necessity of measuring the number of graphene layers and then summarizes several existing measurement methods, including the optical contrast method, Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). In this study, the number of layers of graphene samples prepared by mechanical exfoliation was measured and analyzed using Raman spectroscopy. Randomly selected graphene samples were tested using Raman spectroscopy. By optimizing the testing conditions, the Raman mode peak signal value for the blank silicon substrate was increased to over 5000. Using this testing method, the characteristic peaks of silicon Raman modes containing graphene samples were measured, and the ratio of Raman peak heights between graphene-containing samples and blank substrates was calculated. By comparing this ratio with the theoretical values specified in the national standard for Raman spectroscopy measurements, the number of layers of the graphene samples was determined. The test results demonstrate that the developed technique can effectively measure the number of layers in graphene film samples prepared by mechanical exfoliation, providing a reference for the study and analysis of graphene layer numbers in graphene materials.

收稿日期: 2024-06-30; 修回日期: 2024-07-29

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2022MK002)。

作者简介: 吕庆斌(1982-), 北京市计量检测科学研究院高级工程师, 研究方向: 碳计量与检测, 邮箱: Lvqb@bjil.cn; 通讯作者: 梁俊梅(1990-), 北京市计量检测科学研究院工程师, 研究方向: 纳米材料计量及检测, 邮箱: liangjm@bjil.cn; 赵海波(1974-), 北京市计量检测科学研究院正高级工程师, 研究方向: 化学计量, 邮箱: zhaohb@bjil.cn。

【Key words】 metrology, Raman spectroscopy, graphene, number of layers, mechanical exfoliation

0 引言

石墨烯是指由碳原子紧密堆积成的二维蜂窝状材料,作为碳的同素异形体,其晶体结构是由单个碳原子与周围三个碳原子共价结合而成,具有优异的透光性、较大的导热系数、较快的电子迁移率和优良的机械强度等特性,被认为是极具应用前景的新型二维材料^[1-5]。2004年,英国曼彻斯特大学的科学家们通过胶带剥离石墨的开创性方法成功地从石墨中提取出了二维晶体石墨烯材料^[1],两位科学家也因在石墨烯领域突破性的研究被授予诺贝尔物理学奖。石墨烯产业具有巨大的发展潜力,但由于其发展周期相对较短,使得其产品质量参差不齐。因此在石墨烯产业化发展过程中,质量控制显得尤为重要。对石墨烯材料的质量和性能进行精确检测是实现其推广应用的关键^[6-10]。

石墨烯作为一种具有独特性能的纳米材料,在电子通信、柔性显示技术、航空航天、新能源以及新材料开发等领域具有广泛的应用^[11-16]。石墨烯材料层数控制是实现石墨烯应用规范化、规模化、高质量发展的重要指标之一。研究石墨烯材料的层数对其特性与使用将产生重要影响。通常,随着层数的增加,石墨烯的晶格参数会发生变化,导致材料的电子结构和带隙发生改变,从而影响石墨烯的光学性能和导电性。石墨烯优异的电导和透光特性使其在触摸屏、液晶显示屏、太阳能电池、发光二极管等领域具有相当好的使用前景^[17-19]。此外,研究石墨烯的层数对其机械性能也有影响。随着层数的增加,石墨烯机械强度会降低,这可能会限制其在某些需要高强度的应用场合的使用^[20]。另外,石墨烯的层数与其制备工艺也有很大影响。不同的制备方法可能导致石墨烯层数的不同,从而影响其性能和应用效果^[21-24]。因此,研究石墨烯材料的层数有助于了解及优化其电子结构、光学性质、机械性能和制备工艺等方面性能,以满足不同应用场景的需求。

石墨烯层数的测量方法主要包括光学对比度法、拉曼光谱法、原子力显微镜法和高分辨透射电镜法等^[25-30]。

光学对比度法是利用光学显微镜、显微光谱仪测量光在石墨烯层与空白衬底之间的反射光强度,根据反射光强度的相对差异也就是光学对比度值来

确定石墨烯层数的技术^[31-32]。光学对比度法虽然可以较为准确地测量石墨烯层数,但也受到石墨烯的质量、衬底的平整度、光的波长等多种因素的影响。因此,在实际应用中需要选择合适的实验条件和检测方法以提高测量的准确性和可靠性。

拉曼光谱法是一种基于与入射光频率不同的散射光谱分析得到分子振动、转动方面信息差异来确定物质分子结构和性质的微观分析技术^[33]。通过石墨烯的拉曼特征峰可以反映出石墨烯的结构和性能特点。其中拉曼特征峰D峰和G峰与石墨烯的缺陷和褶皱有关,而2D峰则与石墨烯的层间距和堆叠方式密切相关。2021年,国家市场监督管理总局和中国国家标准化委员会发布的国家标准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》也为拉曼光谱法准确测量石墨烯材料层数奠定了方法基础^[34]。依据该标准,通过判断633激光器激发下的2D峰的形状和位置可确定石墨烯的层数,或者通过532激光器获取待测石墨烯薄片样品区域上衬底的拉曼模峰高与空白衬底的拉曼模峰高的相对比值,将该比值与标准中的理论值进行比较,从而判断1~10层的石墨烯薄片的层数。

原子力显微镜法是利用扫描探针与试样表面原子之间的相互作用力,通过收集样品表面形态信息的纳米尺度成像获取石墨烯的厚度/层数信息的技术。原子力显微镜的探针可以与石墨烯表面发生相互作用导致探针发生振动变化,通过检测这种振动变化间接地推算出石墨烯的厚度。

高分辨透射电镜法是指利用石墨烯边缘或褶皱处的高分辨影像来直观观察石墨烯的表面层数。通过从高分辨图像中观测到的石墨烯晶格条纹,判断石墨烯的层数^[35]。在测量操作过程中图像对比度不明显的情形下,高分辨透射电镜无法准确测量石墨烯的层数。并且高分辨透射电镜法所观测到的样品视野也较小,不便于选择较大范围内石墨烯层数的观察。

根据上述综述,本文通过拉曼光谱法测量并分析了由机械剥离法制备的石墨烯材料的层数^[36],通过石墨烯样品的选区分析,测试了3个不同区域的石墨烯薄膜层数,研究中建立的测试方法可为后续石墨烯材料层数的研究及检测分析提供技术参考。

1 拉曼光谱法测量分析石墨烯层数

1.1 石墨烯样品

本研究中的石墨烯薄膜样品采用机械剥离技术制备。样品的制备经胶带从高定向热解石墨上剥离出厚度比较薄的纳米片,并转移压至硅基底上,通过丙酮溶解胶带来移除,得到氧化硅/硅为基底的石墨烯薄膜。机械剥离的石墨烯样品衬底为 SiO₂/Si,其中 SiO₂ 层的厚度约为 90 nm,衬底表面覆盖有石墨烯。

目前机械剥离技术制备的石墨烯缺陷和杂质相对较少,不能完全保障硅基上的石墨烯薄膜层数一致,存在单层、少层等情况^[31]。因此需要选区进行不同位置处石墨烯样品均匀性及层数的判断。

本文采用拉曼光谱法对机械剥离的石墨烯样品选取位置的均匀性及相应层数进行了测量。

1.2 测量装置与方法

石墨烯薄膜试样的层数检测设备使用布鲁克 SENDRA II 型共聚焦拉曼显微光谱仪。在样品测试前,首先对其测量方法进行了分析考察,最终确定本工作中石墨烯样品的拉曼测量条件。试样检测时使用 532 激光器,放大倍率为 50 倍的显微物镜。为了防止试样发生激光加热和破坏,激光到达试样表面的输出功率约为 0.25 mW,测试试样的拉曼采集时间约为 10s,选择光谱扫描范围为 50 cm⁻¹ ~ 4200 cm⁻¹。

依据国家标准 GB/T 15000.5-2023《标准样品工作导则 第 5 部分:质量控制样品的内部研制》对均匀性进行统计评估的要求^[37],采用随机方法分别从石墨烯样品中选取 10 个洁净区域,每个洁净区域重复测量 2 次。样品测试前,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,通过调整物镜和衬底部间的相对距离,优化 Si 拉曼峰以达到最佳聚焦状态。选择合适的拉曼光谱采集时间, Si 峰峰高应计数 5000 以上,得到峰高 I₀(Si) 的数值。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(Si);保持测量 I₀(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,获得在同样采集时间下,石墨烯薄片样品覆盖下 SiO₂/Si 衬底的拉曼模峰高 I_G(Si),得到峰高 I_G(Si) 的数值。计算峰高的相对比值 I_G(Si)/I₀(Si)。将该值与国家标准 GB/T40069-2021 中的理论结果进行比较,

判断石墨烯薄片的层数。

1.3 测试结果分析

本研究测试前首先对机械剥离制备的石墨烯薄膜样品进行选区分析,筛选出合适测量区域①~③。随后采用随机方法分别从选区中选择 10 个洁净区域,每个区域重复测量 2 次,统计获取该选区内石墨烯样品的均匀性信息。

研究利用拉曼光谱法对石墨烯样品选区①处进行测量。通常情况下,石墨烯薄膜样品的拉曼特征峰 G 峰和 2D 峰会随着层数的变化呈现一定的规律性,特别是石墨烯薄膜样品硅衬底的拉曼 G 峰与石墨烯的层数有直接关系。通过分析光谱 G 峰参数信号值的变化可以准确测量石墨烯薄片的层数。研究通过测量选区①处石墨烯样品的硅拉曼模峰高与空白硅片的硅拉曼模峰高的相对比值 (I_G(Si)/I₀(Si)),并将该组数据采用图解法进行评估分析,所得结果如图 1 所示。

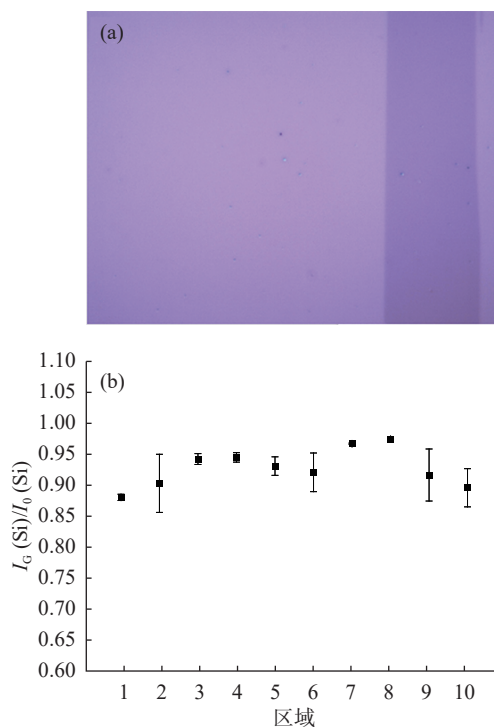


图 1 选区①处石墨烯样品微观形貌及测量数据分布
Fig.1 Microstructure and distribution of measurement data for graphene sample at selected area ①

由图 1(a)可知,石墨烯薄膜样品微观形貌整体平整,石墨烯样品与衬底 SiO₂/Si 有比较明显的对比度,主要原因在于样品本身与基底化学成分不同,导致它们对入射光的散射程度不同,从而影响选区样品的对比度。此外,将 I_G(Si)/I₀(Si) 的测量平均值、

最大值误差以及最小值误差采用误差棒的图解形式进行分析,结果如图1(b)所示。由图1可知,石墨烯样品的硅拉曼模峰高与空白硅片的硅拉曼模峰高的相对比值双重检测结果数值之间有一定变异性,但石墨烯样品区域内的平均测试结果一致性较好,表明该区域内样品整体的层数均匀性较好。

为了进一步分析说明石墨烯薄膜样品的层数均匀性,本研究通过方差分析方案来计算,通过采用式(1)至(3)来计算选区石墨烯样品的标准偏差。其中,区域间方差的计算方式与区域间均方和重复性均方的大小有关,本研究样品区域间均方大于重复性均方,因此,石墨烯样品区域间的方差用式(1)计算:

$$S_A^2 = \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_0} \quad (1)$$

石墨烯试样区域间的标准方差为方差的平方根,由式(2)计算:

$$S_A = u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_0}} \quad (2)$$

石墨烯试样区域间重复性标准偏差可由式(3)计算:

$$S_r = \sqrt{MS_{within}} \quad (3)$$

式(1)至(3)中, S_A 代表样品的区域间方差; S_r 代表样品区域间重复性标准偏差; MS_{among} 为样品的区域间均方; MS_{within} 为样品的重复性均方; n_0 为测试重复性次数, $n_0=2$ 。

石墨烯薄膜样品选区①处通过单因方差分析方法计算得到的数据见表1。参照国家标准 GB/T 15000.5-2023《标准样品工作导则 第5部分:质量控制样品的内部研制》中煤质量控制样品的研制案例,考虑样品的本质及可接受限,所选特征参数的区域间标准偏差不宜大于测试的重复性标准偏差,满足此条件即认为样品符合均匀性研究要求。由表1可知,选区①处石墨烯样品层数的区域间标准方差小于重复性标准偏差,表明选区样品层数整体较均匀。

样品特性量赋值过程中,确定特性值的有效方法是采用均匀性研究得到的总平均值。本研究中选区①处石墨烯样品的测定值为样品分别在10个洁净区域重复2次测量的平均值。由表1的计算结果表明,选区①处石墨烯样品测量的总平均

值是0.9274。将次平均值与国家标准 GB/T40069-2021《纳米技术石墨烯相关二维材料的层数测量拉曼光谱法》中的理论值进行比对,结果表明该数据与单层石墨烯的理论值接近,说明该选区①处的石墨烯层数为单层。

表1 石墨烯试样选区①处的单因素方差分析结果
Tab.1 Results of one-way analysis of variance for graphene sample at selected area ①

测量域	自由度 (v)	平方和 (SS)	均方 (MS)	标准偏差 (S)	总平均值
区域间	9	0.0165	0.0018	0.0170	0.9274
重复性	10	0.0125	0.0013	0.0354	

石墨烯材料层数对其性能和应用具有重要影响。不同层数的石墨烯材料性能差别明显。针对层数研究的重要性,本研究对该机械剥离样品的其他选区进行了层数测量。对石墨烯样品选区②位置处的10个不同区域分别进行测量,每个区域也是重复测量2次。将测量得到的石墨烯薄片样品与空白衬底峰高的相对比值采用图解法进行评估,分析方法类似选区①,主要分析参数包括测量平均值、最大值误差以及最小值误差,统计结果见图2所示。

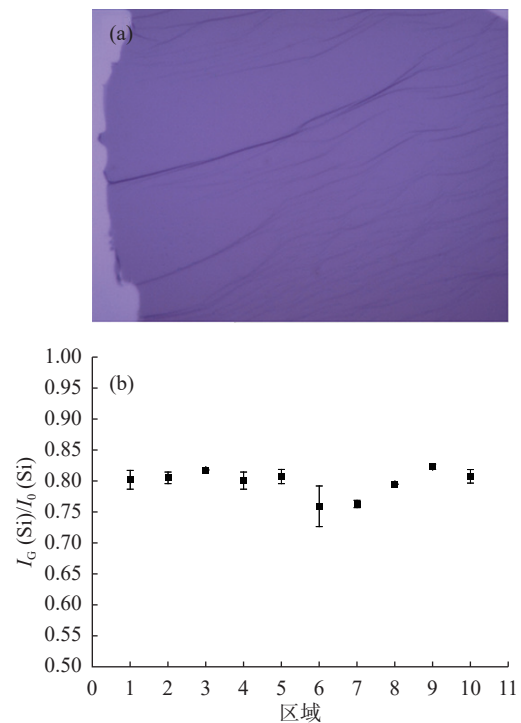


图2 选区②处石墨烯样品微观形貌及测量数据分布
Fig.2 Microstructure and distribution of measurement data for graphene sample at selected area ②

由图2(a)可知,选区石墨烯盐工平铺于衬底表

面并存在一定褶皱,较上述图 1 中的单层石墨烯相比,此选区②处的石墨烯样品对比度较明显,表明此该区域的石墨烯的层数多于单层。由图 2(b)可知,选区②处的石墨烯样品 G 峰相对比值区域内的双重检测结果存在一定变异性,但区域间测试结果一致性整体较好,表明选区位置样品层数均匀性较好。

依据方差分析方案,通过计算标准偏差进一步说明了选区②处石墨烯薄膜样品的层数均匀性。该选区样品不同区域内、区域间标准偏差也通过式(1)至(3)来计算,并使用电子制表软件进行单因素方差分析得出的数据见表 2。

表 2 石墨烯试样选区②处的单因素方差分析结果
Tab.2 Results of one-way analysis of variance for graphene sample at selected area ②

测量域	自由度 (v)	平方和 (SS)	均方 (MS)	标准偏差 (S)	总平均值
区域间	9	0.0080	0.0009	0.0160	0.7982
重复性	10	0.0038	0.0004	0.0194	

计算结果表明,选区②处石墨烯样品区域间的标准方差低于重复性标准偏差,进一步说明该区域内样品层数整体均匀。通过计算测量选区②处 10 个区域的总平均值为 0.7982,经与国家标准中的理论值进行对比,该平均值与 3 层石墨烯的理论值接近,表明该选区②处石墨烯试样的层数为三层。

此外,基于上述的拉曼测量方法,本研究也进一步对该石墨烯薄膜试样的选区③处进行了测量分析。测量过程中同样选取选区③处 10 个区域,每个区域重复测量 2 次,最后将测量的石墨烯薄片样品与空白衬底硅峰的相对比值数据采用图解法进行评估分析,结果见图 3 所示。

由图 3(a)可知,该选区内平铺于硅片上的石墨烯样品颜色较硅片有所加深,与图 1(a)单层石墨烯样品相比,在相同拉曼测试条件下,该选区③处的石墨烯样品对比度提高,表明该选区石墨烯样品的层数高于 1 层。本研究进一步采用图解分析测量数据的平均值、最大值误差以及最小值误差,如图 3(b)所示。由该图可知,选区③处石墨烯样品的 $I_G(Si)/I_0(Si)$ 值区域内的双重检测结果存在一定变异性,但数据整体的趋势一致性较好,进一步说明该选区内样品的层数均匀性良好。

本研究也对选区③处的单因素方差分析结果进行了统计,如表 3 所示。由表中的计算结果显示,该

石墨烯试样选区③处的区域间标准方差也小于重复性标准偏差,样品层数整体均匀。经计算,该选区 10 个区域重复测量 2 次的相对比值总体平均值为 0.7504,将值与国家标准中的理论值进行比较,发现该值与四层石墨烯的理论值接近,进一步表明选区③处的石墨烯试样为四层石墨烯。

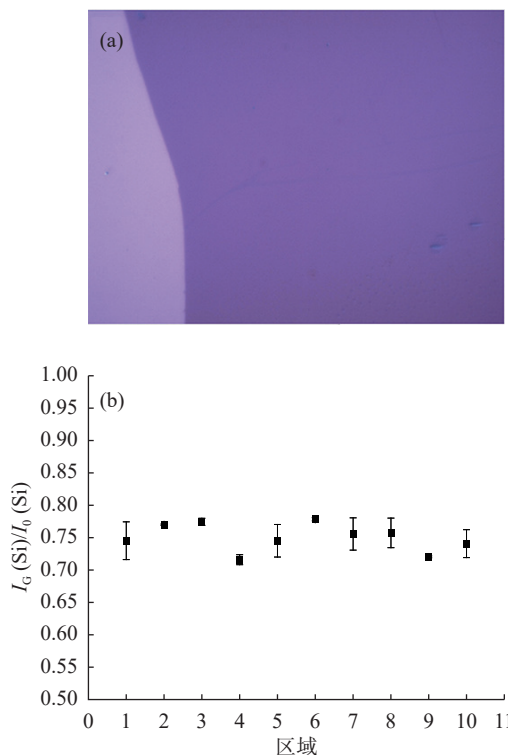


图 3 选区③处石墨烯样品微观形貌及测量数据分布
Fig.3 Microstructure and distribution of measurement data for graphene sample at selected area ③

表 3 石墨烯试样选区③处的单因素方差分析结果
Tab.3 Results of one-way analysis of variance for graphene sample at selected area ③

测量域	自由度 (v)	平方和 (SS)	均方 (MS)	标准偏差 (S)	总平均值
区域间	9	0.0064	0.0009	0.0115	0.7504
重复性	10	0.0081	0.0006	0.0252	

2 结论

石墨烯材料的层数是影响其特性与应用的重要参数,深入研究石墨烯的层数可以进一步认识石墨烯微观构造和特性之间的关系。本文从测量石墨烯层数的重要性出发,综述了当前几种石墨烯层数的测量方法,并基于机械剥离法制备的石墨烯薄膜样品,采用拉曼光谱法分析检测了不同选区石墨烯试样的层数。采用数据图解法和单因素方差分析法对

测定数据进行了处理和分析,该平均值经与国家标准 GB/T40069-2021《纳米技术石墨烯相关二维材料的层数测量拉曼光谱法》中的理论值进行对比,结果表明,选区①~③处的石墨烯层数分别为单层、三层和四层。本研究形成的技术方法可进一步延伸至其他制备方法获取的石墨烯样品层数的测量分析,可为石墨烯材料层数的研究及检测分析提供方法参考。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Wu J, Lin H, Moss D J, *et al.* Graphene oxide for photonics, electronics and optoelectronics[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2023, 7(3): 162-183.
- [3] Xia Y, Gao W, Gao C. A review on graphene-based electromagnetic functional materials: electromagnetic wave shielding and absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(42): 2204591.
- [4] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 183-191.
- [5] Huang X, Qi X, Boey F, *et al.* Graphene-based composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666-686.
- [6] Zurutuza A, Marinelli C. Challenges and opportunities in graphene commercialization[J]. *Nature nanotechnology*, 2014, 9(10): 730-734.
- [7] Zhu Y, Ji H, Cheng H M, *et al.* Mass production and industrial applications of graphene materials[J]. *National Science Review*, 2018, 5(1): 90-101.
- [8] Lin L, Peng H, Liu Z. Synthesis challenges for graphene industry[J]. *Nature materials*, 2019, 18(6): 520-524.
- [9] Barkan T. Graphene: the hype versus commercial reality[J]. *Nature nanotechnology*, 2019, 14(10): 904-906.
- [10] Pollard A J. Metrology for graphene and 2D materials[J]. *Measurement Science and Technology*, 2016, 27(9): 092001.
- [11] Wyss K M, Luong D X, Tour J M. Large-scale syntheses of 2D materials: flash joule heating and other methods[J]. *Advanced materials*, 2022, 34(8): 2106970.
- [12] Liu W, Lv J, Peng L, *et al.* Graphene charge-injection photodetectors[J]. *Nature Electronics*, 2022, 5(5): 281-288.
- [13] Das S, Pandey D, Thomas J, *et al.* The role of graphene and other 2D materials in solar photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(1): 1802722.
- [14] Carey T, Alhourani A, Tian R, *et al.* Cyclic production of biocompatible few-layer graphene ink with in-line shear-mixing for inkjet-printed electrodes and Li-ion energy storage[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2022, 6(1): 3.
- [15] Dhanola A, Gajrani K K. Novel insights into graphene-based sustainable liquid lubricant additives: A comprehensive review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023: 122523.
- [16] Sekhon S S, Kaur P, Kim Y H, *et al.* 2D graphene oxide-aptamer conjugate materials for cancer diagnosis[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2021, 5(1): 21.
- [17] Du J, Pei S, Ma L, *et al.* 25th anniversary article: carbon nanotube-and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices[J]. *Advanced materials*, 2014, 26(13): 1958-1991.
- [18] Jang H, Park Y J, Chen X, *et al.* Graphene-based flexible and stretchable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4184-4202.
- [19] Yang Y, Wei Y, Guo Z, *et al.* From materials to devices: Graphene toward practical applications[J]. *Small Methods*, 2022, 6(10): 2200671.
- [20] Duan K, Zhu F, Tang K, *et al.* Effects of chirality and number of graphene layers on the mechanical properties of graphene-embedded copper nanocomposites[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 117: 294-299.
- [21] Munoz R, Gómez-Aleixandre C. Review of CVD synthesis of graphene[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2013, 19(10-11-12): 297-322.
- [22] Yi M, Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 11700-11715.
- [23] Yazdi G R, Iakimov T, Yakimova R. Epitaxial graphene on SiC: a review of growth and characterization[J]. *Crystals*, 2016, 6(5): 53.
- [24] Guo C, Cai Y, Zhao H, *et al.* Efficient synthesis of graphene oxide by Hummers method assisted with an electric field[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(5): 055602.
- [25] Shearer C J, Slattery A D, Stapleton A J, *et al.* Accurate thickness measurement of graphene[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(12): 125704.
- [26] Bruna M, Borini S. Assessment of graphene quality by quantitative optical contrast analysis[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(17): 175307.
- [27] Bayle M, Reckinger N, Felten A, *et al.* Determining the number of layers in few-layer graphene by combining Raman spectroscopy and optical contrast[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, 49(1): 36-45.
- [28] Ouyang W, Liu X Z, Li Q, *et al.* Optical methods for determining thicknesses of few-layer graphene flakes[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(50): 505701.
- [29] Rubino S, Akhtar S, Leifer K. A simple transmission electron microscopy method for fast thickness characterization of suspended graphene and graphite flakes[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2016, 22(1): 250-256.
- [30] Yoon D, Moon H, Cheong H, *et al.* Variations in the Raman spectrum as a function of the number of graphene layers[J]. *J. Korean Phys. Soc*, 2009, 55(3): 1299-1303.
- [31] Mondal M, Dash A K, Singh A. Optical microscope based universal parameter for identifying layer number in two-dimensional materials[J]. *ACS nano*, 2022, 16(9): 14456-14462.

- [17] 孟舒婷, 周卫平, 戴绘芬, 等. 蒙特卡洛法对校准曲线法测定总胆红素浓度的不确定度评定 [J]. *检验医学*, 2022, 37(7): 674-679.
- [18] 窦明理, 陈华凤, 武首熏, 等. 基于蒙特卡洛法测定猪肝中四种异噻唑啉药物的不确定度评定 [J]. *计量与测试技术*, 2023, 50(5): 107-110, 113.
- [19] 黄河清, 王高俊, 朱盼盼, 等. 自适应蒙特卡洛法测量复合肥料中缩二脲的不确定度 [J]. *化学分析计量*, 2023, 32(1): 83-87.
- [20] Silva JH, Cortez PC, Jagatheesaperumal SK, *et al.* ECG measurement uncertainty based on Monte Carlo approach: an effective analysis for a successful cardiac health monitoring system[J]. *Bioengineering*, 2023, 10(1): 115.
- [21] 季一顺, 胡斌, 张爱英, 等. 自适应 MCM 法和 GUM 法评价直接进样测汞法测定稻谷中总汞的不确定度比较研究 [J]. *中国粮油学报*, 2024, 39(3): 173-181. DOI:10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000562.
- [22] 刘存成, 胡畅. 基于 MATLAB 用蒙特卡洛法评定测量不确定度 [M]. 北京: 中国质检出版社, 2014.
- [23] 练洪铭. 基于 Python 的 MCM 法评定加油机示值误差测量不确定度 [J]. *石油工业技术监督*, 2023, 39(1): 42-46.
- [24] 王舵. 基于 Python 软件的蒙特卡洛法不确定度评定 [J]. *化学分析计量*, 2021, 30(6): 80-84.
- [25] 黄欢, 黄宇. 基于 R 语言的蒙特卡洛法在不确定度评定中的应用 [J]. *化学分析计量*, 2022, 31(2): 88-93.
- [26] Jaworski M, Szatkowski J, Kossek T. Determination of measurement uncertainty by a Monte Carlo method for an RF power sensor calibration system using a VNA[J]. *Metrology and Measurement Systems*, 2023, 703-720.
- [27] Constantino, Pablo. Aspectos computacionales en la estimación de incertidumbres de ensayo por el Método de Monte Carlo[J]. *Innotec*, 2013(8): 13-22.
- [28] 张雯. 酸度计检测仪的研制 [D]. 成都: 电子科技大学, 2009.
- [29] 宁铨, 修宏宇. 酸度计检定中热电势对测量结果的影响 [J]. *中国计量*, 2010(5): 106-107.
- [30] Constantino LP. MCM Alchimia Methods: solved examples on computer-aided uncertainty quantification[J]. *Innotec*, 2021, 30(22 jul-dic): 1-25.

本文编辑: 江迪

(上接第 56 页)

- [32] Li X L, Qiao X F, Han W P, *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(17): 8135-8141.
- [33] Ozaki Y, Šašić S. Introduction to Raman spectroscopy[J]. *Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*, 2008: 1-28.
- [34] 全国纳米技术标准化技术委员会纳米材料分技术委员会. 纳米技术 石墨烯相关二维材料的层数测量 拉曼光谱法: GB/T 40069-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [35] Rubino S, Akhtar S, Leifer K. A simple transmission electron microscopy method for fast thickness characterization of suspended graphene and graphite flakes[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2016, 22(1): 250-256.
- [36] Kumar N, Salehiyan R, Chauke V, *et al.* Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review[J]. *FlatChem*, 2021, 27: 100224.
- [37] 全国标准样品技术委员会. 标准样品工作导则 第 5 部分: 质量控制样品的内部研制: GB/T 15000.5-2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.

本文编辑: 江迪