
计划号：20212960-T-491

纳米技术 拉曼光谱法测量二硫化钼薄片的层数

Nanotechnologies - Measurement of the number of layers of MoS₂
flakes - Raman spectroscopy method

编 制 说 明

(征求意见稿)

国家标准编制工作组

2023 年 11 月

目 录

一 工作简况.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 制定背景.....	1
1.3 起草过程.....	2
1.4 起草工作组.....	5
二 国家标准的编制原则和确定国家标准主要内容的论据.....	7
2.1 标准编制原则.....	7
2.2 确定国家标准主要内容的论据.....	8
三 试验验证的分析，预期的经济效益、社会效益和生态效益.....	21
3.1 试验验证的分析.....	21
3.2 预期达到的社会效益等情况.....	41
四 与国际、国外同类标准技术内容的对比情况.....	42
五 以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因.....	43
六 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系.....	43
七 重大分歧意见的处理经过和依据.....	43
八 涉及专利的有关说明.....	43
九 实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议.....	44
十 其他应予说明的事项.....	44

一 工作简况

1.1 任务来源

本任务来源于国标委发(2021)23号《国家标准化管理委员会关于下达2021年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》：

项目计划号：20212960-T-491；

项目名称：《纳米技术 拉曼光谱法测量二硫化钼薄片的层数》；

标准类别：方法；

制修订：制定；

国际标准分类号：17.180.30；

项目周期：36个月；

归口单位：全国纳米技术标准化技术委员会；

主管部门：中国科学院。

1.2 制定背景

二硫化钼(MoS_2)是继石墨烯之后,备受科研界和产业界关注的典型二维材料。作为二维材料的典型代表,石墨烯和二硫化钼等低维材料以其优异且独特的电学、磁学、光学、力学特性和所蕴含的丰富物理现象,在世界范围内占据了凝聚态物理等基础学科领域中的重要地位。“2015国际半导体技术路线图”(ITRS)中指出“在众多的解决方案中,使用二维材料看起来是非常有前途的”。基于二维材料的自旋电子学被列入欧盟“石墨烯旗舰计划”等由政府主导的重大科技工程,也说明了二维材料在“后摩尔定律”时代的半导体技术发展中的重要地位。

二硫化钼薄片具有优异的电学、光学、力学、热学等性能,在学术届和工业

届都引起了广泛的关注,已成为新一代高性能纳米光电子器件国际前沿研究的核心材料之一。二硫化钼薄片作为二维层状材料的代表,其层数或者厚度显著影响其光学和电学等性能。例如,单层二硫化钼薄片为直接带隙半导体,多层二硫化钼薄片为间接带隙半导体,且带隙随层数增加而逐渐降低,但场效应迁移率和电流密度会随之提高,进而通过调控二硫化钼薄片的层数实现与其相关的光电探测器、光电二极管、太阳能电池和电致发光器件的可控性能。所以,快速准确地表征二硫化钼薄片的层数对于其生产制备和相关产品开发具有重要的指导意义,也是深入研究二硫化钼薄片的物理和化学性质的基础和其开发应用的核心。目前国内均没有现行的测试分析方法国家标准用于检测二硫化钼薄片产品的多项参数指标,通常只能参照采用学术论文中的实验结果或者双方认可的鉴定方法进行,没有与之配套的国家标准用于衡量评估产品质量。

拉曼光谱作为一种快速、无损和高灵敏度的光谱表征方法,已被广泛地应用于二硫化钼薄片的层数测量。比如,单层和多层二硫化钼薄片的拉曼光谱中,高频拉曼振动模—— E_{2g}^1 和 A_{1g} 的峰位差值随二硫化钼薄片的层数而递增,两层及以上的二硫化钼薄片低频拉曼振动模——呼吸(LB)模和剪切(S)模的峰位与二硫化钼薄片的层数具有确定的对应关系。同时,对于制备在氧化硅衬底上的二硫化钼薄片,二硫化钼下方硅衬底的拉曼峰的强度也与其上二硫化钼薄片的层数呈现单调变化的关系。因此,利用上述拉曼光谱参数特征,就可以准确地测量二硫化钼薄片的层数。因拉曼光谱数据的测量结果会受到激发光波长、仪器参数、数据分析等各种因素的影响,需要对其进行标准化,建立一套先进实用、检测结果准确度高、操作实用性强、分析速度快的测量方法标准,为二硫化钼薄片的质量检验以及技术交流提供的科学、统一和普适的技术规范,促进拉曼光谱在纳米技术领域及二维材料产业中的推广应用。

1.3 起草过程

(1) 资料收集、编制标准开题论证报告和标准草案初稿

2017年10月，中国科学院半导体研究所接到标准制定任务后，成立了工作组，并就标准预编制进行了工作组任务分工，按有关要求制定工作计划，讨论和拟定后续各阶段工作安排。

2018年至2020年期间，工作组开展了国内外相关标准、文献资料的收集与调研工作，讨论和确定标准的制定思路。工作组广泛检索了拉曼光谱法用于层数测量相关的各类标准和技术文件，以本标准牵头起草人前期的大量研究工作作为技术基础，从实验方法的准确可控性、安全性、重复性以及仪器普及性等多方面综合考虑，选定了3种独立的实验方法，即基于剪切模和呼吸模的峰位(A法)、基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模峰位差(B法)、基于 SiO_2/Si 衬底的硅拉曼模峰高(C法)，作为使用拉曼光谱测量二硫化钼薄片的层数的方法。而后工作组组织召开内部研讨会，组织专家开展调研和科学论证工作，确定了标准的框架结构和主要技术内容，并编制完成立项答辩报告和标准草案初稿。

(2) 进行标准立项答辩

2021年1月15日，国家标准技术审评中心召开2021年信息自动化领域推荐性国家标准立项评估会(线上)。专家委员会听取了工作组的立项答辩报告和标准草案内容介绍，同意通过该标准的立项。

2021年8月24日，国标委下达本标准制定任务。

(3) 召开项目启动会，成立起草工作组，形成编制标准征求意见稿初稿及征求意见稿编制说明初稿

2021年9月，正式成立了起草工作组，确定标准起草人员进行责任分工。召开内部研讨会，根据立项答辩会中的专家意见，对国内外标准情况进行了补充调研，就标准主要技术内容等关键问题进行研讨，对标准征求意见稿初稿进行修改完善，编制征求意见稿以及标准编制说明初稿。

2021年10月9日，在2021年全国纳标委低维纳米结构与性能工作组年会及委员扩大会议上召开项目启动会，牵头起草人谭平恒研究员做项目整体情况

介绍和工作计划，同时督促加强与各方面的协调，保证标准质量和水平，按时完成制定任务。

(4) 起草工作组组织内部实验验证

2021年12月至2022年9月，为进一步检测标准内容的准确性，为开展别对实验做准备，负责起草单位中国科学院半导体研究所组织相关人员，自行制备了1-10层2H-MoS₂标准样品并进行自验证，并进一步对标准正文中的拉曼光谱仪的校准与调试、仪器设备要求、优化和检验测试步骤、拉曼光谱的分析与表征等内容进行充分完善。起草工作组对本文件中所提出的3种测试方法均进行了多轮测试和验证，有效保证了测试方法的有效性以及标准样品层数的准确性。

(5) 征集比对试验参加单位，开展比对试验

为进一步验证本标准中3种测试方法的准确性，起草工作组组织国内不同单位实验室间开展实验室间比对试验工作。

2021年12月，工作组向社会公开征集比对试验参加单位。本标准提供了3种独立的层数测量方法，报名单位可根据具备的实验条件自由选择进行比对的实验方法。为进一步保证各报名单位参与比对试验的测量仪器符合本标准要求，工作组向报名单位寄送了SiO₂/Si(111)衬底晶片，并根据各单位反馈的所配备拉曼光谱仪实测SiO₂/Si(111)衬底的拉曼光谱数据，进一步校验其仪器设备条件是否满足本标准要求。由于拉曼光谱技术已经成为一项相对普及的技术，拉曼光谱仪目前许多高校院所的基本和标配仪器设备，报名单位中符合本文件的仪器要求的单位较多。为节约资源和提高工作效率，起草工作组在仪器设备符合要求的报名单位中，优先选取了能够同时实现2种及以上方法进行对比的单位共16家。

2022年11月，工作组召开比对试验方案介绍会（线上）并进行现场答疑，中国科学院半导体研究所随后向各单位寄出待比对样品、提供样品信息说明和详细测量步骤说明。

2022年12月-2023年1月期间,各单位进行比对试验并填写比对试验报告,陆续返回原始数据和试验结果。

2023年2至10月,中国科学院半导体研究所将各单位结果与自测结果进行比较,验证结果是否一致并进行数据分析。工作组根据结果进一步修改和完善了标准征求意见稿和编制说明。

(6) 公开征求意见

2023年11月,提交编制标准征求意见稿及征求意见稿编制说明,向社会公开征求意见。

1.4 起草工作组

1.4.1 负责起草单位

中国科学院半导体研究所,是集半导体物理、材料、器件研究及其系统集成应用于一体的国家级半导体科学技术的综合性研究机构。中国科学院半导体研究所拥有两个国家级研究中心—国家光电子工艺中心、光电子器件国家工程研究中心;三个国家重点实验室—半导体超晶格国家重点实验室、集成光电子学国家重点联合实验室、表面物理国家重点实验室(中国科学院半导体研究所区);两个院级实验室(中心)—中科院半导体材料科学重点实验室和中科院固态光电信息技术重点实验室。此外,还设有半导体集成技术工程研究中心、光电子研究发展中心、半导体照明研发中心、高速电路与神经网络实验室、纳米光电子实验室、光电系统实验室、全固态光源实验室和元器件检测中心。中国科学院半导体研究所开展与国家发展密切相关的、世界科技前沿的基础性、前瞻性、战略性科技创新活动,为发展我国的高新技术提供源源不断的动力;以国家重大需求为导向,开展前沿基础和应用技术研究,为国家科技发展提供支撑,并为相关行业的技术进步作出贡献;吸引、聚集和培养国际一流人才;建立具有国际先进水平的、开放

的实验研究和测试平台，实现科技创新能力的跨越和持续发展，成为引领我国半导体科学技术发展的火车头。

1.4.2 参加起草单位

河北大学，是由河北省人民政府和中华人民共和国教育部、国家国防科技工业局共建，入选中国“中西部高校综合实力提升工程”、“中西部高校基础能力建设工程”，为中国中部地区重点支持的五所大学之一、“中西部高校联盟”成员。其物理科学与技术学院设光学与材料物理研究所等3个科学研究机构，光学工程一级学科博士后科研流动站和物理学等4个一级学科硕士点。学院教研平台实力雄厚，建有新能源光电器件国家地方联合工程实验室、光伏材料与技术国家重点实验室基础研究中心、省部共建光伏技术协同创新中心、河北省光电信息材料重点实验室、河北省量子场论精细计算与应用重点实验室、河北省光学感知技术创新中心、河北省物理实验中心、河北省物理探索科普基地等多个教研平台。

泰州巨纳新能源有限公司，是国内最早从事石墨烯研究、检测、制备、应用、标准化工作的公司之一，项目技术处于国际领先水平，在石墨烯核心技术领域专利申请达40余项（授权20余项）。承担全国纳米技术标准化技术委员会低维纳米结构与性能工作组（编号为SAC/TC279/WG9）秘书处和全国微细气泡技术标准化技术委员会微细气泡技术应用工作组（编号为SAC/TC584/WG3）秘书处，对口ISO/TC229、IEC/TC113等国际标准化组织中低维纳米结构与性能技术有关的工作，牵头制修订国际标准2项、国家标准7项，参与制修订国家标准5项。

1.4.3 主要起草人及分工

本标准起草工作组的人员名单及分工表1所示。

表1 标准起草工作组人员名单

姓名	职称	工作单位	联系方式	在本标准中的职责
谭平恒	研究员	中国科学院 半导体研究所	phtan@ semi.ac.cn	负责标准制定全面工作,制定和推进工作计划、起草和修改标准文件和编制说明、广泛征求意见等
刘雪璐	高级工程师	中国科学院 半导体研究所	liuxuelu@ semi.ac.cn	负责起草和修改标准文件和编制说明、实验验证、数据分析统计、开展比对试验等
李晓莉	教授	河北大学	xiaolili@ hbu.edu.cn	负责起草和修改标准文件、参与讨论、提供意见和建议
丁荣	董事长	泰州巨纳新能源有限公司	frankding@ sunano.com.cn	参与讨论、提供意见和建议

二 国家标准的编制原则和确定国家标准主要内容的论据

2.1 标准编制原则

本标准在制定过程中,遵循“面向市场、服务产业、自主制定、适时推出、及时修订、不断完善”的原则,注重标准修订与技术创新、实验验证、产业推进、应用推广相结合,本着先进性、科学性、合理性和可操作性以及标准的目标、统一性、协调性、适用性、一致性和规范性的原则来进行本标准的制定工作。本标准起草所依据的相关国家标准如表2所示。

表2 本标准起草所依据的相关国家标准

标准中相应的部分	依据的标准编号	依据的标准名称
----------	---------	---------

标准的结构	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
“定义”的编写	GB/T 20001.1-2001	标准编写规则 第 1 部分：术语
“参考文献”的编写	GB/T 7714-2015	信息与文献 参考文献著录规则
术语和定义	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 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
有关拉曼光谱测试相关技术内容	GB/T 31225-2014	椭圆偏振仪测量硅表面上二氧化硅薄层厚度的方法
	GB/T 33252-2016	纳米技术 激光共聚焦显微拉曼光谱仪性能测试
	JJF 1544-2015	拉曼光谱仪校准规范

2.2 确定国家标准主要内容的论据

2.2.1 标准化对象确定依据

在测试方法的选择上，本标准方法在建立过程中综合考虑实验室中普遍采用的分析技术及仪器，确定了准确、可行、便于操作的分析方法，以保证检测方法的可行性和可重复性。考虑到拉曼光谱技术已经成为一项相对普及的技术，目前拉曼光谱仪是许多高校院所的基本和标配仪器设备，同时拉曼光谱作为一种快速、无损和高灵敏度的光谱表征方法，已被广泛地应用于二硫化钼薄片的层数测量。本标准的选取标准化对象为使用拉曼光谱法测量二硫化钼薄片的层数的方法。二硫化钼薄片的拉曼光谱中的多项光谱参数均可以作为鉴定其层数的依据。单层和多层二硫化钼薄片的拉曼光谱中，高频拉曼振动模—— E_{2g}^1 和 A_{1g} 的峰位差值随二硫化钼薄片的层数而递增，两层及以上的二硫化钼薄片中低频拉曼振动模——呼吸(LB)模和剪切(S)模的峰位与二硫化钼薄片的层数具有确定的对应关系。同时，对于制备在氧化硅衬底上的二硫化钼薄片，二硫化钼下方硅衬底的拉曼峰的强度也与其上二硫化钼薄片的层数呈现单调变化的关系。通常情况下，一种表

征方法得到的结构信息有限，科学研究中常常是将多种表征方法相结合，互为补充，互为验证。因而，本标准提供了基于以上依据形成的 3 种独立的检测方法，测量二硫化钼薄片的层数时，可单独或者综合几种方法联合测量并相互验证。

本文件适用于利用机械剥离法制备的、横向尺寸不小于 $2\ \mu\text{m}$ 的 2H 堆垛的二硫化钼薄片的层数测量。化学气相沉积（CVD: chemical vapor deposition）法制备的 2H 堆垛的二硫化钼薄片可参照本方法执行。

2.2.2 标准主要技术内容说明

二硫化钼为过渡金属硫族化合物材料，具有类石墨烯的层状结构，只是单层碳原子层被重复单元(S-Mo-S)代替。如图 1 所示,单层 MoS_2 是由两层 S 原子与一层 Mo 原子堆叠形成的三明治状的层状结构相对堆叠而成的。S 原子层和 Mo 原子层均按平面六角阵列方式铺排，每一个 Mo 原子周围分布着 6 个 S 原子，每一个 S 原子周围分布着 3 个 Mo 原子，它们之间通过较强的共价键结合,每一层 MoS_2 厚度约为 $0.65\ \text{nm}$ 。多层 MoS_2 是由单层 MoS_2 按某种方式堆垛而成，其层内原子以共价键相结合，层间通过弱的范德瓦耳斯力相结合。根据层间堆垛方式和 MoS_2 的配位方式的不同，有三种晶体结构：2H- MoS_2 、3R- MoS_2 和 1T- MoS_2 。

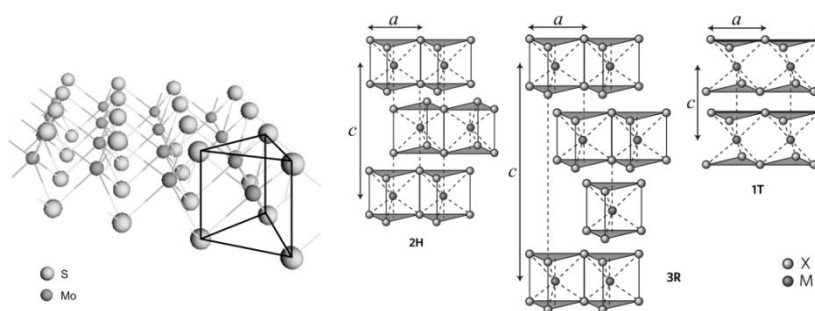


图 1 (a)单层 MoS_2 的三维原子结构图，三棱柱（黑线）表示 Mo 原子组成的三棱柱体系，
(b)三种典型堆垛结构的示意图：2H、3R、1T，a 和 c 代表平面内和垂直平面的晶格常数

拉曼光谱技术是一种表征材料的晶体结构、电子能带结构、声子色散以及电子-声子相互作用的技术手段，具有快速、便捷、无损、空间分辨率高等特点，在二维构表征中具有独特的优势。通过分析拉曼光谱中特征峰得峰位、峰宽、峰高、峰强、线型等信息，可以获得二维半导体材料的层数、堆叠方式、晶格取向、掺杂、应力以及结构相变等关键信息，因此在二硫化钼薄片的相关物理性质表征中已经得到广泛应用。对于制备在 SiO_2/Si 衬底上的多层 2H-MoS_2 薄片，根据拉曼光谱技术可以探测到的频率的大小分布，分为来自 MoS_2 薄片低频拉曼模(剪切模和呼吸模)和 高频拉曼模 (E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模)，以及来自 SiO_2/Si 衬底的 Si 的一阶拉曼模，均可以作为鉴定 MoS_2 薄片层数的依据。因此，本标准中给出了 3 种独立的使用拉曼光谱法测量二硫化钼薄片的层数的方法，即基于剪切模和呼吸模的峰位测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法 (A 法)、基于 E_{2g}^1 和 A_{1g} 模的峰位差测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法 (B 法) 和基于 SiO_2/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法 (C 法)。本标准内容基于翔实充分的实验研究和原创性研究成果编制而成，以计算模拟结果和大量的实验数据验证为基础，相关测试方法和鉴定标准具有国际认可的科学理论依据，相关学术成果已被业界广泛认可和引用，处于国际国内先进水平。

下面分别对这 3 种方法就标准主要技术内容进行详细说明：

(1) 基于剪切模和呼吸模的峰位测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法 (A 法)：

(a) 测量原理

二维层状材料相邻层之间以范德瓦尔斯力结合，在晶体结构完整的两层及多层 MoS_2 薄片中具有起源于层间相对振动的低频拉曼模：剪切(S)模和呼吸(LB)模，分别对应于相邻两层 (S-Mo-S) 在平行和垂直于原子层面的相对运动。层数为 N 的 MoS_2 (NL-MoS_2) 薄片中包含 N-1 个 S 模，记为 $S_{N,N-i}$ ，以及 N-1 个 LB 模，记为 $LB_{N,N-i}$ ，其中 $i=1,2,\dots,N-1$ 。它们的峰位随层数 N 变化，其中峰位最高的拉曼模记为 $S_{N,1}/LB_{N,1}$ (即 $i=N-1$)，峰位最低的拉曼模记为 $S_{N,N-1}/LB_{N,N-1}$ (即

$i=1$)。 $S_{N,N-1}$ 和 $LB_{N,N-1}$ 的峰位与 MoS_2 薄片的层数(N)具有确定的关系,其频率可通过线性链模型计算得出[1,2,4,5]:

$$\omega(S_{N,N-1}) = \omega(S_{bulk})\sin(i\pi/2N)$$

$$\omega(LB_{N,N-1}) = \omega(LB_{bulk})\sin(i\pi/2N)$$

其中 MoS_2 体材料的 S 模和 LB 模的峰位为 $\omega(S_{bulk}) = \sqrt{2}\omega(S_{21})=32.5cm^{-1}$,
 $\omega(LB_{bulk}) = \sqrt{2}\omega(LB_{21})=56.8cm^{-1}$ 。

图2给出了2至10层 $2H-MoS_2$ 的拉曼光谱,图中标注出了峰位最高且强度最强的 $S_{N,1}$ 模、峰位次高且强度次强的 $S_{N,3}$ 模($N \geq 4$ 时)、峰位最低且强度最强的 $LB_{N,N-1}$ 模、峰位次低且强度次强的 $LB_{N,N-3}$ 模($N \geq 4$ 时)的峰位随层数(N)的变化。

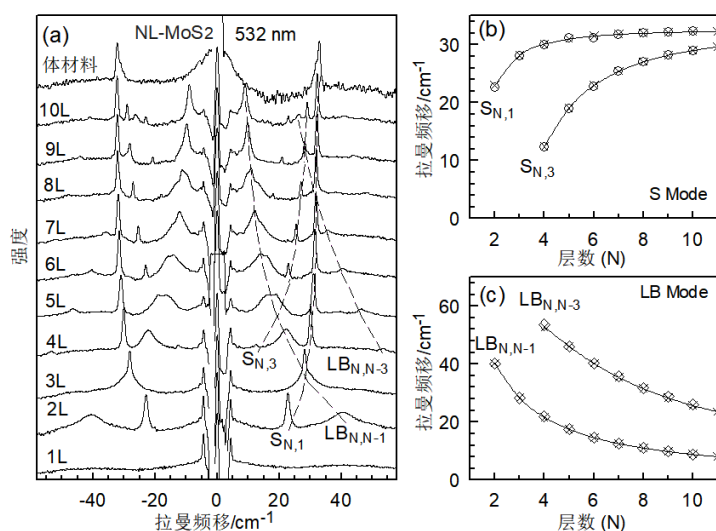


图2 (a) 不同层数的 $2H-MoS_2$ 薄片的低频拉曼光谱, (b) S 模 $S_{N,1}$ 和 $S_{N,3}$ 的峰位随层数(N)的变化关系, (c) LB 模 $LB_{N,N-1}$ 和 $LB_{N,N-3}$ 的峰位随层数(N)的变化关系

为方便快捷查找,表3 2至10层 $2H-MoS_2$ 薄片中的 $S_{N,1}$ 模、 $S_{N,3}$ 模、 $LB_{N,N-1}$ 模和 $LB_{N,N-3}$ 模的参考值给出了2至10层 $2H-MoS_2$ 的 $S_{N,1}$ 模、 $S_{N,3}$ 模($N \geq 4$ 时)、 $LB_{N,N-1}$ 模、 $LB_{N,N-3}$ 模($N \geq 4$ 时)的具体峰位。表中存在空格时,对应层数的该拉曼模不存在,或者相邻层 $2H-MoS_2$ 薄片的峰位间隔太小,不足以用来鉴别相应 $2H-MoS_2$ 薄片的层数。因此,根据所测低频拉曼模的峰位,即可判定2至10层

2H-MoS₂ 薄片的层数。

表 3 2 至 10 层 2H-MoS₂ 薄片中的 S_{N,1} 模、S_{N,3} 模、LB_{N,N-1} 模和 LB_{N,N-3} 模的参考值

层数	S _{N,1} 模峰位	S _{N,3} 模峰位	LB _{N,N-1} 模峰位	LB _{N,N-3} 模峰位
2	S _{2,1} ~23.0cm ⁻¹	-	LB _{2,1} ~40.1cm ⁻¹	-
3	S _{3,1} ~28.1cm ⁻¹	-	LB _{3,2} ~28.4cm ⁻¹	-
4	S _{4,1} ~30.0cm ⁻¹	S _{4,3} ~12.4cm ⁻¹	LB _{4,3} ~21.7cm ⁻¹	LB _{4,1} ~52.5cm ⁻¹
5	S _{5,1} ~30.9cm ⁻¹	S _{5,3} ~19.1cm ⁻¹	LB _{5,4} ~17.5cm ⁻¹	LB _{5,2} ~45.9cm ⁻¹
6	-	S _{6,3} ~23.0cm ⁻¹	LB _{6,5} ~14.7cm ⁻¹	LB _{6,3} ~40.1cm ⁻¹
7	-	S _{7,3} ~25.4cm ⁻¹	LB _{7,6} ~12.6cm ⁻¹	LB _{7,4} ~35.4cm ⁻¹
8	-	S _{8,3} ~27.0cm ⁻¹	LB _{8,7} ~11.1cm ⁻¹	LB _{8,5} ~31.5cm ⁻¹
9	-	S _{9,3} ~28.1cm ⁻¹	LB _{9,8} ~9.9cm ⁻¹	LB _{9,6} ~28.4cm ⁻¹
10	-	S _{10,3} ~28.9cm ⁻¹	LB _{10,9} ~8.9cm ⁻¹	LB _{10,7} ~25.8cm ⁻¹

另外，根据 S 模和 LB 模的拉曼张量和拉曼散射的选择定则，S 模在平行偏振配置（入射光入射方向与散射光收集方向相互平行）或者垂直偏振配置（入射光入射方向与散射光收集方向相互垂直）下都可以被探测到且强度相同，而 LB 模只能在平行偏振配置下才能被探测到，如图 3 (a) 非偏振配置下，5L、6L 和体 2H-MoS₂ 的拉曼光谱，(b) 平行偏振配置 (XX) 和垂直偏振配置 (XY) 下，5L、6L 2H-MoS₂ 的拉曼光谱。若存在峰位重叠影响判断的情况，可进一步分别在平行偏振配置和垂直偏振配置下测量待测样品拉曼光谱，利用不同的偏振拉曼配置来区分所观察的拉曼模是 S 模还是 LB 模[1]。

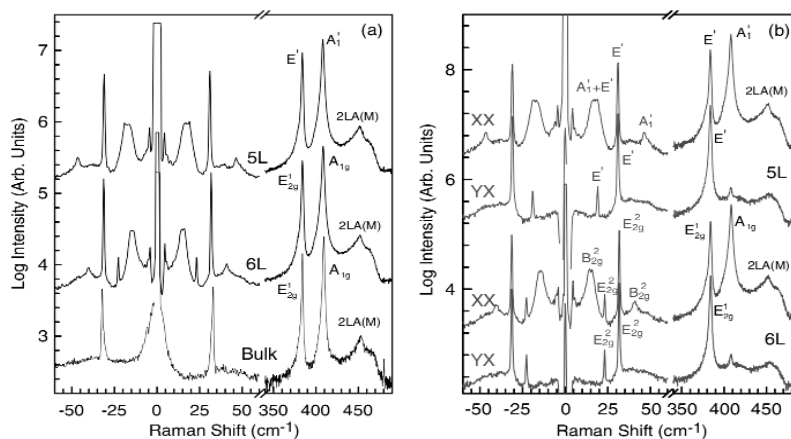


图3 (a) 非偏振配置下, 5L、6L 和体 2H-MoS₂ 的拉曼光谱, (b) 平行偏振配置 (XX) 和垂直偏振配置 (XY) 下, 5L、6L 2H-MoS₂ 的拉曼光谱

(b) 样品要求

本方法适用于利用机械剥离法制备的、横向尺寸不小于 2 μm 的 2H-MoS₂ 薄片的层数测量。使用的衬底应为表面具有二氧化硅 (SiO₂) 层的硅 (Si) 衬底, 以下称之为 SiO₂/Si 衬底。对于 SiO₂/Si 衬底上 SiO₂ 的厚度无要求。对于使用机械剥离法制备于 90 nm SiO₂/Si 衬底上的二硫化钼薄片, 可以直接使用, 无需进一步处理。对于使用 CVD 法制备的二硫化钼薄片, 需将其转移至 SiO₂/Si 衬底上再进行测量。在显微镜下观测样品时, 测试区域内应无明显杂质。

(c) 仪器要求

本方法使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪作为测量仪器; 使用 532nm 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 0.5 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 4.0cm⁻¹; 可测得低至 5 cm⁻¹ 的拉曼信号; 激光共聚焦显微拉曼光谱仪的横向 (XY) 空间分辨率应优于 2μm。测量前, 应按 GB/T 33252、JJF 1544-2015 或相关技术规范对拉曼光谱仪进行校准, 保证激光瑞利线位于 0 cm⁻¹。

(d) 测量步骤与层数判定

- 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 0.3mW, 避免样品被激光加热和损伤。
- 2、选择光谱扫描范围应涵盖 -60~60 cm⁻¹。
- 3、用光学显微镜对衬底上样品进行图像分析, 掌握 MoS₂ 薄片的位置, 确定

测量区域。

4、选择合适的拉曼光谱采集时间,使得 S 模和 LB 模的峰高计数超过 1000。利用洛伦兹线型拟合得到 S 模和 LB 模的峰位数值。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、根据实验所测 $S_{N,1}$ 模、 $S_{N,3}$ 模、 $LB_{N,N-1}$ 模或 $LB_{N,N-3}$ 模中至少两个拉曼模的峰位,查阅表 3,与表中某一层数 MoS₂薄片所列相应参考值相差 0.2 cm⁻¹,即可确定待测样品对应的层数。测量实例参见标准征求意见稿附录 C。

6、若存在峰位重叠影响判断的情况,可进一步分别在平行偏振配置和垂直偏振配置下测量待测样品拉曼光谱。在平行偏振配置和垂直偏振配置下同时可测得的为 S 模,仅在平行偏振配置下可测得的为 LB 模。

7、若所测谱图中没有出现 S 和 LB 模,可进一步根据 B 法来判断该 MoS₂薄片是否为 1L-MoS₂。

8、若所测谱图中 S 和 LB 模的峰位与表 3 中峰位特征不符,则该 MoS₂薄片不具有 2H 堆垛方式或者层数超过 10 层。

9、若在表 3 中各层数所列参考值都与实验所测 S 和 LB 模对应的峰位相差大于 0.2 cm⁻¹,则该 MoS₂薄片不具有 2H 堆垛方式或者层数超过 10 层。

(2) 基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法(B 法):

(a) 测量原理

晶体结构完整的单层和多层 MoS₂薄片都具有高频拉曼模 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模,来源于(S-Mo-S)原子层内原子的相对振动,位于 380-420 cm⁻¹之内。如图 4 所示,5 层以内 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差 $\Delta\omega(A_{1g} - E_{2g}^1)$ 与随 MoS₂薄片的层数递增,其峰位差 $\Delta\omega(A_{1g} - E_{2g}^1)$ 与层数的判定关系参见表 4,由此可确定 5 层以内 2H-MoS₂薄片的层数[2]。由于 5 层以上峰位差 $\Delta\omega(A_{1g} - E_{2g}^1)$ 随层数变化不明显,可使用

A 法或 C 法进行判定。此方法适用于 1 至 5 层的 2H-MoS₂ 薄片的层数测量。

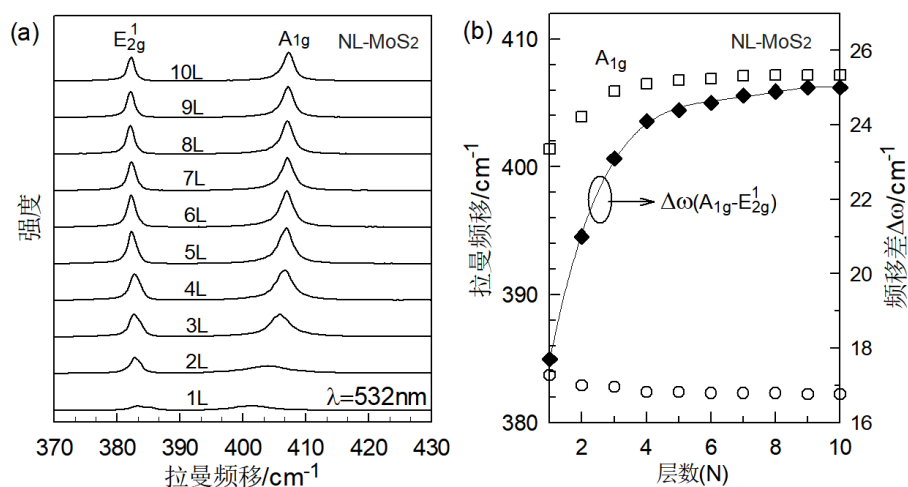


图 4 (a) 单层和多层 2H-MoS₂ 薄片的拉曼光谱, (b) E_{2g}¹ 模峰位、A_{1g} 模峰位和两者峰位差

$\Delta\omega(A_{1g} - E_{2g}^1)$ 随层数 N 的变化关系

表 4 1 至 5 层 2H-MoS₂ 薄片的 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 模峰位差 $\Delta\omega(A_{1g} - E_{2g}^1)$ 的参考范围

层数(N)	峰位差 $\Delta\omega(A_{1g} - E_{2g}^1)$ 参考范围
1	$17.4 \leq \Delta\omega \leq 20.0$
2	$20.8 \leq \Delta\omega \leq 22.5$
3	$23.1 \leq \Delta\omega \leq 23.6$
4	$23.9 \leq \Delta\omega \leq 24.2$
5	$24.3 \leq \Delta\omega \leq 24.5$

(b) 样品要求

本方法适用于利用机械剥离法制备的、横向尺寸不小于 2 μm 的 2H-MoS₂ 的层数测量。使用的衬底应为 SiO₂/Si 衬底。对于 SiO₂/Si 衬底上 SiO₂ 的厚度无要求。对于使用机械剥离法制备于 90 nm SiO₂/Si 衬底上的二硫化钼薄片, 可以直接使用, 无需进一步处理。对于使用 CVD 法制备的二硫化钼薄片, 需将其转移

至 SiO₂/Si 衬底上再进行测量。在显微镜下观测样品时，测试区域内应无明显杂质。

(c) 仪器要求

本方法使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪作为测量仪器；使用 532nm 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 4.0cm⁻¹；可测得低至 5 cm⁻¹ 的拉曼信号；激光共聚焦显微拉曼光谱仪的横向（XY）空间分辨率应优于 2μm。测量前，应按 GB/T 33252、JJF 1544-2015 或相关技术规范对拉曼光谱仪进行校准，保证激光瑞利线位于 0 cm⁻¹。

(d) 测量步骤与层数判定

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 0.3mW，避免样品被激光加热和损伤。

2、选择光谱扫描范围应涵盖 380~410 cm⁻¹。

3、用光学显微镜对衬底上样品进行图像分析，掌握 MoS₂ 薄片的位置，确定测量区域。

4、对待测样品选择合适的拉曼光谱采集时间，使得 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 模峰高计数超过 5000；利用洛伦兹线型拟合分别得到 A_{1g} 和 E_{2g}¹ 模的峰位，并计算峰位差 $\Delta\omega(A_{1g} - E_{2g}^1)$ 。

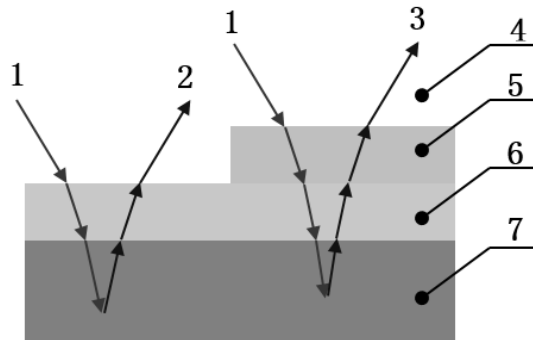
5、在待测样品中色度一致的区域内，选择不同位置测量 3 组数据取算术平均值。单一测量值与算数平均值的偏差不应大于 10%，否则本标准方法不适用于该 MoS₂ 薄片。查阅表 4，根据峰位差 $\Delta\omega(A_{1g} - E_{2g}^1)$ 所处的参考范围得到待测样品的层数。测量实例参见标准征求意见稿附录 D。

6、若所测峰位差不在表 4 所列各参考范围内，则该 MoS₂ 薄片不具有 2H 堆垛方式或者层数超过 5 层。

(3) 基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法 (C 法) :

(a) 测量原理

将 MoS₂ 薄片制备或转移到 SiO₂/Si 衬底上时，激光和拉曼信号在 MoS₂ 薄片/SiO₂ 层/Si 衬底的多层介质中发生多次反射和折射的光束会相互干涉，使得 MoS₂ 薄片下方 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 MoS₂ 薄片层数相关。如图 5 所示，MoS₂ 薄片覆盖下 SiO₂/Si 衬底的拉曼特征峰 520.7cm⁻¹ 的峰高为 I_{2D}(Si)，未被 MoS₂ 薄片覆盖的 SiO₂/Si 衬底的拉曼峰高为 I₀(Si)，利用传输矩阵方法，根据 SiO₂/Si 衬底表面覆盖的 SiO₂ 层的厚度、激光波长和物镜数值孔径，可计算得出两者峰高比值 I_{2D}(Si)/I₀(Si) 的比值与 MoS₂ 薄片层数的关系[3]。



说明:

- 1——激光;
- 2——未被 MoS₂ 薄片覆盖的 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼特征峰 520.7cm⁻¹ 的峰高 I₀(Si);
- 3——MoS₂ 薄片覆盖下 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼特征峰 520.7cm⁻¹ 的峰高 I_{2D}(Si);
- 4——空气;
- 5——MoS₂ 薄片;
- 6——SiO₂ 层;
- 7——Si 层。

图 5 制备在 SiO₂/Si 衬底上的二硫化钼薄片及 I_{2D}(Si)和 I₀(Si)的示意图

图 6 给出了显微物镜倍数为 50，数值孔径为 0.50，SiO₂ 厚度为 90nm 时，532nm 激发下 I_{2D}(Si)/I₀(Si)与层数(N)之间的理论计算结果，可见峰高比值 I_{2D}(Si)/I₀(Si)与 MoS₂ 薄片层数呈单调变化关系，具体数值见表 5，据此可判定 1 至 10 层 2H-MoS₂ 薄片的层数。

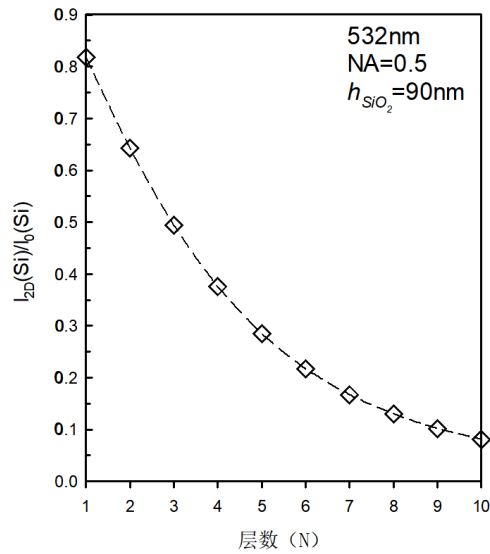


图 6 (a) 当激发光波长为 532nm，SiO₂/Si 衬底表面 SiO₂ 厚度 hSiO₂ 为 90nm、数值孔径 NA 等于 0.50 时，I_{2D}(Si)/I₀(Si)与 MoS₂ 薄片层数(N)之间关系的理论计算结果（菱形点）

表 5 I_{2D}(Si)/I₀(Si)与 MoS₂ 薄片层数之间关系的理论计算结果（532nm，衬底 SiO₂ 厚度为 90nm，数值孔径为 0.50）

层数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I _{2D} (Si)/I ₀ (Si)	0.818	0.643	0.494	0.376	0.285	0.217	0.167	0.13	0.102	0.081

(b) 样品要求

本方法适用于利用机械剥离法制备的、横向尺寸不小于 2 μm 的 2H 堆垛的二硫化钼薄片的层数测量。使用的衬底应为 SiO_2/Si 衬底，衬底上 SiO_2 的厚度应为 $90 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ 。对于使用机械剥离法制备于 $90 \text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上的二硫化钼薄片，可以直接使用，无需进一步处理。对于使用 CVD 法制备的二硫化钼薄片，需将其转移至 $90 \text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上再进行测量。在显微镜下观测样品时，测试区域内应无明显杂质。

(c) 仪器要求

本方法使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪作为测量仪器；使用 532nm 激光；使用放大倍数 50 倍、数值孔径不大于 0.55 的显微物镜；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) 空间分辨率应优于 $2\mu\text{m}$ 。测量前，应按 GB/T 33252、JJF 1544-2015 或相关技术规范对拉曼光谱仪进行校准，保证激光瑞利线位于 0 cm^{-1} 。

(d) 测量步骤与层数判定

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 0.3mW，避免样品被激光加热和损伤。

2、选择光谱扫描范围应涵盖 $500 \sim 540 \text{ cm}^{-1}$ 。

3、用光学显微镜对衬底上样品进行图像分析，掌握 MoS_2 薄片的位置，确定测量区域。

4、获得待测 MoS_2 薄片附近区域未被 MoS_2 薄片覆盖的 SiO_2/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，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，使得 Si 峰峰高计数超过 5000。利用洛伦兹线型拟合得到峰高 I₀(Si)的数值。

5、获得待测 MoS₂ 薄片样品区域上 SiO₂/Si 衬底的拉曼模峰高 I_{2D}(Si)：保持测量 I₀(Si)时的聚焦状态不变，平移位移台使激光斑中心对准待测 MoS₂ 薄片样品区域，获得与上一步骤同样采集时间下 MoS₂ 薄片样品覆盖下 SiO₂/Si 衬底的拉曼模峰高 I_{2D}(Si)。利用洛伦兹线型拟合得到峰高 I_{2D}(Si)的数值。

6、计算两者的峰高比值 I_{2D}(Si)/I₀(Si)。在待测样品中色度一致的区域，选择不同位置测量 3 组数据取算术平均值，单一测量值与算术平均值的偏差不应大于 ±10%，否则本标准方法不适用于该 MoS₂ 薄片。查阅表 5，根据 I_{2D}(Si)/I₀(Si) 所处的参考范围得到待测样品的层数。与表中的理论计算结果进行比较，得到对应的层数。测量实例参见标准征求意见稿附录 E。

7、若所测峰高比值 I_{2D}(Si)/I₀(Si)小于表中数值，则该 MoS₂ 薄片不具有 2H 堆垛方式或者层数超过 10 层。

8、对于衬底 SiO₂ 厚度非 90±5nm 的情况，应按照 GB/T 31225 精确测量 SiO₂/Si 衬底上 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_{2D}(Si)/I₀(Si)与 MoS₂ 薄片层数的变化关系。附录 F 给出了在不同数值孔径和 SiO₂ 层厚度条件下，532nm 激发时 I_{2D}(Si)/I₀(Si)理论计算比值与 MoS₂ 薄片层数的关系。

【参考文献】

- [1] X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q. Q. Li, A. C. Ferrari and P. H. Tan*, Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂[J], Phys. Rev. B, 2013,

87, 115413.

[2] X. Zhang, X. F. Qiao, W. Shi, J. B. Wu, D. S. Jiang and P. H. Tan*, Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material[J], Chem. Soc. Rev., 2015, 44(9), 2757-2785.

[3] X. L. Li, X. F. Qiao, W. P. Han, X. Zhang, Q. H. Tan, T. Chen and P. H. Tan*, Determining layer number of two-dimensional flakes of transition-metal dichalcogenides by the Raman intensity from substrates[J], Nanotechnology, 2016, 27(14), 145704.

[4] X. Zhang,* Q. H. Tan, J. B. Wu, W. Shi and P. H. Tan*, Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials[J], Nanoscale, 2016, 8, 6435.

[5] P. H. Tan. Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials [M]. Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019: DOI: 10.1007/978-981-13-1828-3.

三 试验验证的分析，预期的经济效益、社会效益和生态效益

3.1 试验验证的分析

测试结果的准确性是验证方法有效性的一种途径，为了验证本标准中相关测试条件、测试参数、测试方法及数据处理的正确性、适宜性和可操作性，在标准预研和研制过程中，标准起草工作组先在负责起草单位中国科学院半导体研究所内部进行了标准样品的制备和本标准涉及的3种方法开展了自验证测试。随后组织了国内不同单位实验室，对各实验室的设备仪器、人员操作、试验环境和操作重点注意事项进行了沟通和答疑，对本标准涉及的3种方法开展了实验室间比对试验。

3.1.1 样品准备

在实验室间比对比对试验前，由中国科学院半导体研究所对样品进行制备和

自检测。标准起草单位中国科学院半导体研究所采用机械剥离方法制备了不同层数的 2H-MoS₂ 薄片样品。由于 MoS₂ 薄片样品尺寸均在微米 (μm) 级别, 为方便在显微镜下快速定位样品位置, MoS₂ 薄片均制备在标定有“双字母”标记的 SiO₂/Si 衬底上。所用二硫化钼材料为同一块标准物料(块体 MoS₂, 购于美国 2D Semiconductors 公司)。所制备的每个待比对试验样品中, 每片衬底上二硫化钼薄片的层数在 1-10 层之内, 且至少包含 3 种不同的层数。

硅衬底为同批次的表面覆盖有 SiO₂ 的 SiO₂/Si 衬底。为减小实验偏差, 所使用的 SiO₂/Si 片为氢氧合成制备, SiO₂ 层的厚度精确控制在 90±2nm 范围。SiO₂ 层的厚度依据 GB/T 31225-2014《椭圆偏振仪测量硅表面上二氧化硅薄层厚度的方法》, 采用椭圆偏振测试仪进行测试, 测量厚度在 90.661±0.162nm, 符合本标准方法要求。

3.1.1 起草工作组进行自验证试验

(1) 基于剪切模和呼吸模的峰位 (A 法) :

为验证 A 法的准确性, 起草工作组所使用的激光共聚焦显微拉曼光谱仪参数为:

激发波长 532nm; 使用物镜倍数物镜倍数=100X, 数值孔径 NA=0.9; 入射到样品激光功率~0.155mW; 使用的光栅刻线数 1800g/mm; 532nm 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; 该光谱仪所测得硅材料位于 520 cm⁻¹ 拉曼模的 FWHM 为 3.15cm⁻¹; 可测得低至 5 cm⁻¹ 的拉曼信号。因此, 测试所用拉曼光谱仪符合本标准方法 A 的仪器要求。

起草工作组对所制备的 2 至 10 层的 2H-MoS₂ 薄片样品进行了逐一测试, 测试结果如图 7 所示, 测试结果与 A 法中的判断依据一致。因此基于剪切模和呼吸模的峰位 (A 法) 可用于测量 2-10 层二硫化钼薄片层数。从表 6 的数值结果

上看,各低频拉曼模测量值的相对标准偏差(RSD,标准偏差除以相应的平均值乘100%所得值,可在检验检测工作中分析结果的精密度)均在3%以内,说明测试结果的精密度较高。测量平均值与标准值的偏差均在±5%以内。

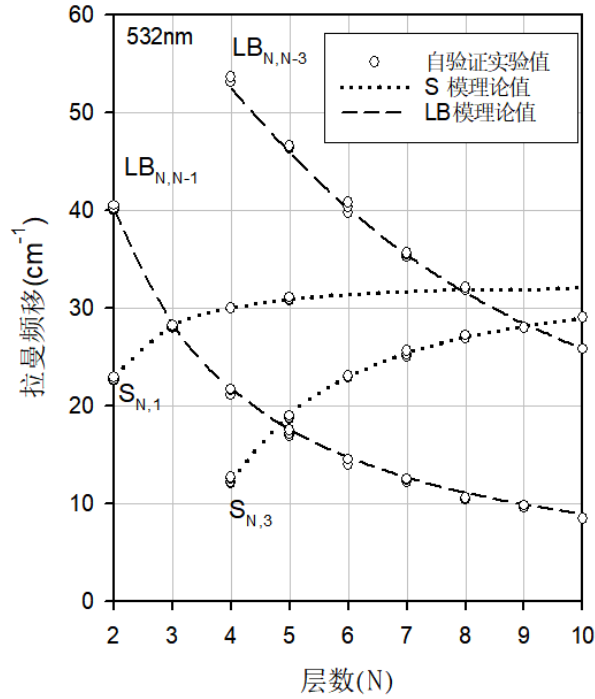


图7 基于剪切模和呼吸模的峰位(A法)自验证实验结果

表6 基于剪切模和呼吸模的峰位(A法)自验证结果分析

层数	拉曼模标准值 (cm ⁻¹)	测量值 (cm ⁻¹)	平均值 (cm ⁻¹)	标准偏差	相对标准偏差 RSD	测量平均值与标准值的偏差
2	S _{2,1} ~23.0	22.6, 22.7, 22.7, 22.7, 22.7, 22.7, 22.7, 22.9, 22.9, 22.9, 22.9	22.8	0.1	0.49%	-0.87%
	LB _{2,1} ~40.1	40, 40, 40, 40, 40, 40.1, 40.2, 40.2, 40.3, 40.3, 40.5	40.1	0.2	0.42%	0.00%
3	S _{3,1} ~28.1	27.9, 27.9, 28.1, 28.1, 28.1, 28.1, 28.2, 28.2	28.1	因 S _{3,1} 和 LB _{3,2} 峰位相近导致拉曼光谱重叠,可能影响峰位判断,不做误差分析		
	LB _{3,2} ~28.4					

4	S _{4,1} ~30.0	30, 30, 30, 30, 30, 30, 30, 30	30.0	0.0	0.00%	0.00%
	S _{4,3} ~12.4	12.1, 12.1, 12.2, 12.6, 12.7, 12.7, 12.7, 12.7	12.5	0.3	2.30%	0.81%
	LB _{4,3} ~21.7	21.1, 21.1, 21.1, 21.1, 21.1, 21.1, 21.6, 21.7	21.2	0.3	1.21%	-2.30%
	LB _{4,1} ~52.5	53.1, 53.1, 53.1, 53.1, 53.1, 53.1, 53.6	53.2	0.2	0.36%	1.33%
5	S _{5,1} ~30.9	30.8, 30.8, 30.8, 30.8, 30.9, 31.1, 31.1, 31.1	30.9	0.1	0.48%	0.00%
	S _{5,3} ~19.1	18.7, 18.8, 18.8, 18.8, 18.8, 18.8, 19, 19	18.8	0.1	0.56%	-1.57%
	LB _{5,4} ~17.5	16.9, 17.2, 17.2, 17.2, 17.5, 17.5, 17.7, 17.7	17.4	0.3	1.63%	-0.57%
	LB _{5,2} ~45.9	46.3, 46.3, 46.5, 46.5, 46.6, 46.6, 46.6, 46.6	46.5	0.1	0.28%	1.31%
6	S _{6,3} ~23.0	22.9, 22.9, 23	22.9	0.1	0.25%	-0.43%
	LB _{6,5} ~14.7	14, 14.5, 14.6	14.4	0.3	2.24%	-2.04%
	LB _{6,3} ~40.1	39.7, 40.3, 40.8	40.3	0.6	1.37%	0.50%
7	S _{7,3} ~25.4	25, 25.3, 25.3, 25.3, 25.6	25.3	0.2	0.84%	-0.39%
	LB _{7,6} ~12.6	12.2, 12.2, 12.2, 12.4, 12.5	12.3	0.1	1.15%	-2.38%
	LB _{7,4} ~35.4	35.2, 35.3, 35.3, 35.5, 35.6	35.4	0.2	0.46%	0.00%
8	LB _{8,5} ~31.5	31.9, 32.1	32.0	0.1	0.44%	1.59%
	S _{8,3} ~27.0	26.9, 27.2	27.1	0.2	0.78%	0.37%
	LB _{8,7} ~11.1	10.9, 10.6	10.8	0.2	1.97%	-2.70%
9	S _{9,3} ~28.1	28, 28	28.0	因 S _{9,3} 和 LB _{9,6} 峰位相近导致拉曼光谱重叠,可能影响峰位判断,不做误差分析		
	LB _{9,6} ~28.4					
	LB _{9,8} ~9.9	9.8, 9.6	9.7	0.1	1.46%	-2.02%
10	S _{10,3} ~28.9	29, 29	29.0	0.0	0.00%	0.35%

LB _{10,9} ~8.9	8.5, 8.5	8.5	0.0	0.00%	-4.49%
LB _{10,7} ~25.8	25.8, 25.8	25.8	0.0	0.00%	0.00%

(2) 基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差 (B 法)

为验证 B 法的准确性, 起草工作组所使用的激光共聚焦显微拉曼光谱仪参数为:

激发波长 532nm; 使用物镜倍数物镜倍数=100X, 数值孔径 NA=0.9; 入射到样品激光功率~0.155mW; 测谱使用的光栅刻线数 1800g/mm; 532nm 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} ; 该光谱仪所测得硅材料位于 520 cm^{-1} 拉曼模的 FWHM 为 3.15 cm^{-1} 。拉曼光谱仪符合本标准方法 B 的仪器要求。

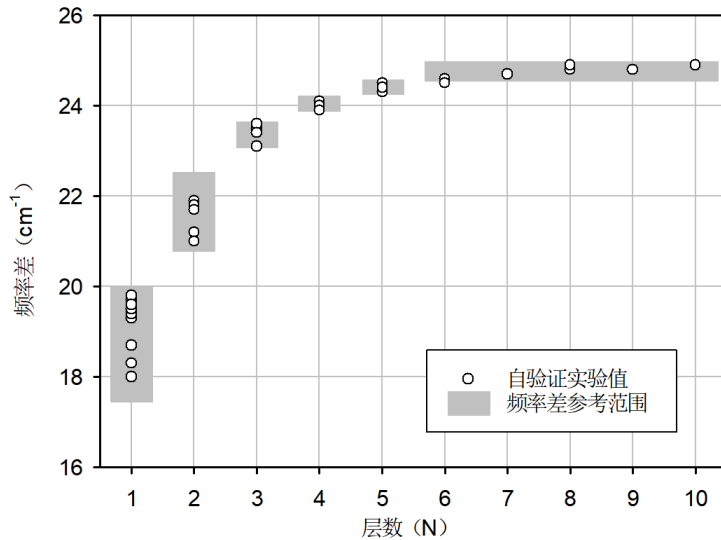


图 8 基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差 (B 法) 自验证实验结果

起草工作组对所制备的 1 至 10 层的 2H-MoS₂ 薄片样品进行了逐一测试, 测试结果如图 8 所示, 1 至 5 层 2H-MoS₂ 薄片的 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模频率差的测试结果分别落在了 B 法规定的对应层数的频率差范围内。5 至 10 层 2H-MoS₂ 薄片的频

率差趋于一致，无法用于鉴别层数。因此基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差（B法）可用于测量 1-5 层 2H-MoS₂ 薄片层数。从表 7 的数值结果上看，各层数峰位差测量值的相对标准偏差（RSD）均在 3% 以内，说明测试结果的精密度较高。

表 7 基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差（B法）自验证结果分析

层数	峰位差参考范围 (cm ⁻¹)	测量值 (cm ⁻¹)	平均值 (cm ⁻¹)	标准偏差	相对标准偏差 RSD
1	[17.4,20.0]	19.3, 19.3, 19.4, 19.4, 19.7, 19.5, 19.8, 19.5, 19.5, 19.6, 18.0, 18.7, 18.3	19.2	0.5	2.86%
2	[20.8,22.5]	21.8, 21.9, 21.9, 21.9, 21.8, 21.9, 21.8, 21.8, 21.7, 21.2, 21	21.7	0.3	1.41%
3	[23.1,23.6]	23.5, 23.5, 23.6, 23.4, 23.4, 23.4, 23.1, 23.1	23.4	0.2	0.78%
4	[23.9,24.2]	24.1, 24.1, 24.1, 24.1, 24.1, 24.1, 24.0, 23.9	24.1	0.1	0.31%
5	[24.3,24.5]	24.4, 24.4, 24.4, 24.4, 24.5, 24.4, 24.3, 24.4	24.4	0.1	0.22%
6	≥24.6	24.6, 24.6	24.6	0.1	0.29%
7		24.7, 24.7	24.7	0.0	0.00%
8		24.8, 24.9	24.9	0.1	0.28%
9		24.8, 24.8	24.8	0.0	0.00%
10		24.9, 24.9	24.9	0.0	0.00%

(3) 基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高（C法）：

为验证 C 法的准确性，起草工作组所使用的激光共聚焦显微拉曼光谱仪参数为：

激发波长 532nm；使用物镜倍数物镜倍数=100X，数值孔径 NA=0.55；入射到样品激光功率~0.155mW；测谱使用的光栅刻线数 1800g/mm；532nm 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；该光谱仪

所测得硅材料位于 520 cm^{-1} 拉曼模的 FWHM 为 3.0 cm^{-1} 。拉曼光谱仪符合本标准方法 C 的仪器要求。

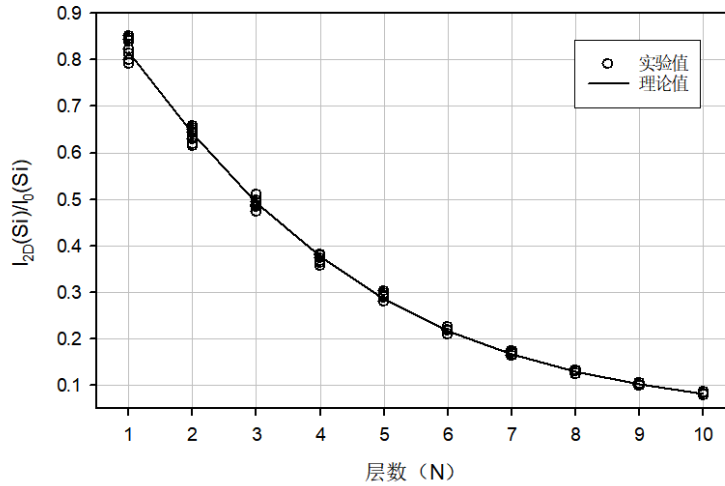


图 9 基于 SiO_2/Si 衬底的硅拉曼模峰高 (C 法) 自验证实验结果

起草工作组对所制备的 1 至 10 层的 2H-MoS_2 薄片样品进行了逐一测试，测试结果如图 9 所示，测试结果与 C 法中的判断依据基本一致。因此基于 SiO_2/Si 衬底的硅拉曼模峰高 (C 法) 可用于测量 1-10 层 2H-MoS_2 薄片层数。从表 8 的数值结果上看，各层数强度比的测量值的相对标准偏差 (RSD) 均在 3% 以内，说明测试结果的精密度较高。测量平均值与理论值的偏差在 $\pm 2.5\%$ 以内。

表 8 基于 SiO_2/Si 衬底的硅拉曼模峰高 (C 法) 自验证结果分析

层数	理论值	测量值	平均值	标准偏差	相对标准偏差 RSD	测量平均值与理论值的偏差
1	0.818	0.840, 0.822, 0.800, 0.822, 0.843, 0.792, 0.852, 0.846, 0.843, 0.850, 0.822, 0.813	0.829	0.020	2.41%	1.31%
2	0.643	0.654, 0.645, 0.629, 0.620, 0.650, 0.658, 0.616, 0.632, 0.644, 0.643, 0.644	0.64	0.014	2.12%	-0.54%

3	0.494	0.474, 0.473, 0.494, 0.497, 0.510, 0.486, 0.487, 0.484	0.488	0.012	2.50%	-1.19%
4	0.376	0.364, 0.358, 0.364, 0.368, 0.382, 0.380, 0.379, 0.374	0.371	0.009	2.39%	-1.30%
5	0.285	0.28, 0.291, 0.29, 0.294, 0.297, 0.302, 0.289, 0.291	0.292	0.006	2.20%	2.37%
6	0.217	0.218, 0.210, 0.217, 0.225, 0.220	0.218	0.005	2.49%	0.46%
7	0.167	0.167, 0.171, 0.163, 0.174, 0.172, 0.170, 0.171	0.17	0.004	2.14%	1.63%
8	0.130	0.131, 0.132, 0.125, 0.130	0.13	0.003	2.40%	-0.38%
9	0.102	0.104, 0.101, 0.100, 0.099	0.101	0.002	2.14%	-0.98%
10	0.081	0.085, 0.082, 0.082, 0.079	0.082	0.002	2.99%	1.23%

3.1.3 实验室间比对试验结果

待比对试验样品中待比对的二硫化钼薄片的层数由标准起草单位进行确定，同时使用了标准所列 A 法、B 法及 C 法进行了层数的测量，以确保标准样品的层数的准确性。

为进一步验证本标准中实验方法的有效性，2021 年 12 月，工作组向社会公开征集比对试验参加单位，共有 39 个单位报名申请参与比对试验。

为避免实验仪器条件满足本标准要求而引起的实验误差，保证测试结果的准确性，工作组先向各单位寄送了表面覆盖~90nm 厚度 SiO₂ 氧化层的 SiO₂/Si 衬底。共有 32 家单位反馈了其拉曼光谱仪的仪器参数以及其所测硅片的拉曼光谱数据。由于本标准包含 3 种独立的测量方法对于实验仪器的不同要求、各单位的

现有实验条件,工作组在符合要求的报名单位中优先选择了能够同时实现 2 种及以上方法进行对比的单位,最终确定了涵盖科研院所、高校、仪器及检测公司等共 16 个单位参与比对试验。他们也是本标准的主要面向用户,有助于促进本标准的推广和采用:

科研院所 4 家:中国科学院宁波材料技术与工程研究所、中国科学院物理研究所、国家纳米科学中心、威海市产品质量标准计量检验研究院;

高校 8 家:北京理工大学、电子科技大学、东南大学、华南理工大学、兰州大学、厦门大学、山东大学、天津大学;

仪器及检测公司 4 家:堀场(中国)贸易有限公司、雷尼绍(上海)贸易有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、泰州巨纳新能源有限公司。

以上单位所使用拉曼光谱仪的品牌及型号涵盖目前市面主流产品及国内各单位常用设备,可进一步验证本标准的普适性,有助于促进本标准的实施和广泛应用。

2022 年 11 月,工作组召开比对试验方案介绍会(线上),向各单位寄出待比对样品并提供详细测量步骤说明。随后由标准起草单位将待比对试验样品寄达各比对单位。各参与比对单位分别对待比对试验样品的层数通过本标准所列方法进行测量,每个单位使用至少 2 种方法。其中参与 A 法的比对试验的有 5 个单位、参与 B 法的比对试验的有 16 个单位,参与 C 法的比对试验的有 16 个单位。各比对单位进行比对试验后,填写比对试验报告,返回原始数据和判定结果给标准起草单位。截止 2023 年 1 月,各参比实验室全部按照比对计划和要求按时完成了比对实验并提交了比对数据。主导实验室根据各参比实验室提交的比对结果进行了分析,参比实验室的测量结果与参考值之差在合理的预期之内,比对结果在可接受的范围内。

下面详细介绍各方法的具体比对情况:

(1) 基于剪切模和呼吸模的峰位 (A 法) 比对试验情况:

共有 5 家单位参与了基于剪切模和呼吸模的峰位测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法 (A 法) 的比对试验。根据本标准中“5.2 仪器”所列 A 法的仪器设备要求, 5 家单位 (单位编码 A01 至 A05) 所使用的实验条件均满足本标准中对于仪器的要求, 各单位的实验条件如

单位编码	测试条件及激光共聚焦显微拉曼光谱仪参数	硅拉曼模 (520cm^{-1}) 的 FWHM	是否可测得低至 5cm^{-1} 的拉曼信号
A01	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.9 入射到样品激光功率: 0.3mW 测谱使用的光栅刻线数: 2400g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.31cm^{-1}	2.77cm^{-1}	是
A02	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.9 入射到样品激光功率: 0.3mW 测谱使用的光栅刻线数: 1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.32cm^{-1}	2.76cm^{-1}	是
A03	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.8 入射到样品激光功率: 0.15mW 测谱使用的光栅刻线数: 1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.49cm^{-1}	2.84cm^{-1}	是
A04	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.9 入射到样品激光功率: 0.28mW 测谱使用的光栅刻线数: 1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.49cm^{-1}	2.82cm^{-1}	是
A05	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.9 入射到样品激光功率: 0.3mW 测谱使用的光栅刻线数: 2400g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.39cm^{-1}	2.81cm^{-1}	是

所示。

常温下硅一阶拉曼模的半高全宽约 2.8cm^{-1} 。考虑实验仪器的本征展宽以及

各单位在获得正确结果的实验条件下测得硅材料位于 520cm^{-1} 拉曼峰的半高全宽的最大值，因此建议在使用 A 法测量 2-10 层二硫化钼薄片层数时，拉曼光谱仪单个 CCD 阵元所覆盖波数优于 0.5cm^{-1} ，该拉曼光谱仪测得硅材料位于 520cm^{-1} 的拉曼模的半高全宽 (FWHM) 不大于 4.0cm^{-1} 。当满足上述仪器要求时，再选择与上述一致的实验条件 (包括激发波长、光栅刻线数、光谱仪狭缝大小、物镜参数等) 进行二硫化钼薄片层数的测量时，更易获得较为准确的结果。

表 9 参与基于剪切模和呼吸模的峰位 (A 法) 并获得有效数据的比对单位的实验条件

单位编码	测试条件及激光共聚焦显微拉曼光谱仪参数	硅拉曼模 (520cm^{-1}) 的 FWHM	是否可测得低至 5cm^{-1} 的拉曼信号
A01	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.9 入射到样品激光功率: 0.3mW 测谱使用的光栅刻线数: 2400g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.31cm^{-1}	2.77cm^{-1}	是
A02	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.9 入射到样品激光功率: 0.3mW 测谱使用的光栅刻线数: 1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.32cm^{-1}	2.76cm^{-1}	是
A03	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.8 入射到样品激光功率: 0.15mW 测谱使用的光栅刻线数: 1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.49cm^{-1}	2.84cm^{-1}	是
A04	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.9 入射到样品激光功率: 0.28mW 测谱使用的光栅刻线数: 1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.49cm^{-1}	2.82cm^{-1}	是
A05	激发波长: 532nm 使用物镜倍数及其数值孔径: 物镜倍数=100X, NA=0.9 入射到样品激光功率: 0.3mW 测谱使用的光栅刻线数: 2400g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小: 0.39cm^{-1}	2.81cm^{-1}	是

工作组向单位提供的待比对试验样品中二硫化钼薄片的层数在 1-10 层之内，

且每块样品至少包含 3 种不同的层数。各单位基于剪切模和呼吸模的峰位测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法 (A 法) 的实验结果与样品层数标准值的比对结果列于图 10, 所测 S 模与 LB 模的频率均与 A 法判定层数的依据接近, 比对试验结果与已鉴定样品层数的标准值吻合。从表 10 的数值结果上看, 各低频拉曼模测量值的相对标准偏差 (RSD) 均在 3% 以内, 说明测试结果的精密度较高。测量平均值与标准值的偏差均在 $\pm 5\%$ 以内, 因此基于剪切模和呼吸模的峰位 (A 法) 测量 2-10 层二硫化钼薄片层数具有非常高的准确性。

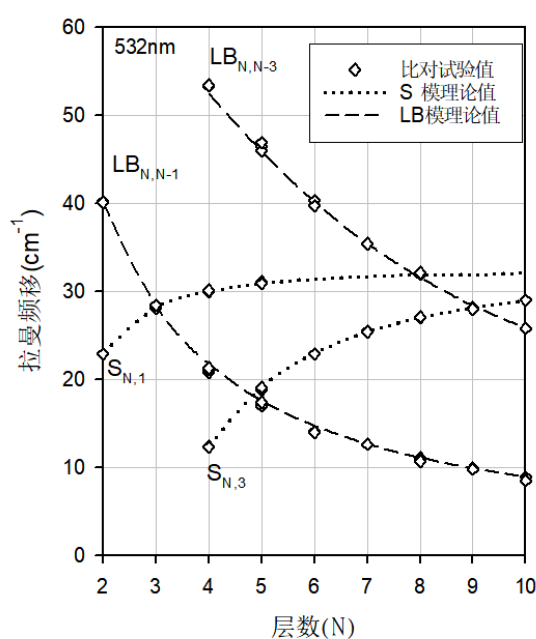


图 10 基于剪切模和呼吸模的峰位 (A 法) 比对试验结果

表 10 参与基于剪切模和呼吸模的峰位 (A 法) 比对试验结果分析

层数	拉曼模及标准值 (cm ⁻¹)	测量值 (cm ⁻¹)	平均值 (cm ⁻¹)	标准偏差	相对标准偏差 RSD	测量平均值与标准值的偏差
2	S _{2,1} ~23.0	22.9, 22.9, 22.9	22.9	0.0	0.00%	-0.00%
	LB _{2,1} ~40.1	40.1, 40.2, 40.1	40.1	0.1	0.14%	0.08%
3	S _{3,1} ~28.1	28.1, 28.3,	28.2			

	LB _{3,2} ~28.4	28.1, 28.4		因 S _{3,1} 和 LB _{3,2} 峰位相近导致拉曼光谱重叠, 可能影响峰位判断, 不做误差分析		
4	S _{4,1} ~30.0	30.0, 30.1, 30.1, 30.1	30.1	0.1	0.17%	0.25%
	S _{4,3} ~12.4	12.4, 12.4, 12.4, 12.3	12.4	0.0	0.40%	-0.20%
	LB _{4,3} ~21.7	21.0, 20.8, 21.1, 21.3	21.1	0.2	0.99%	-3.00%
	LB _{4,1} ~52.5	53.3, 53.4	53.4	0.1	0.13%	1.62%
5	S _{5,1} ~30.9	30.9, 31.1, 31.0, 30.9	31.0	0.1	0.31%	0.24%
	S _{5,3} ~19.1	19.1, 18.8, 19.0, 19.1	19.0	0.1	0.74%	-0.52%
	LB _{5,4} ~17.5	17.1, 17.2, 17.0, 17.4	17.2	0.2	0.99%	-1.86%
	LB _{5,2} ~45.9	46.5, 46.5, 46.0, 46.9	46.5	0.4	0.79%	1.25%
6	S _{6,3} ~23.0	22.9, 22.9	22.9	0.0	0.00%	-0.43%
	LB _{6,5} ~14.7	14.1, 14.0	14.1	0.1	0.50%	-4.42%
	LB _{6,3} ~40.1	40.3, 39.7	40.0	0.4	1.06%	-0.25%
7	S _{7,3} ~25.4	25.5, 25.4	25.5	0.1	0.28%	0.20%
	LB _{7,6} ~12.6	12.6, 12.6	12.6	0.0	0.00%	0.00%
	LB _{7,4} ~35.4	35.4, 35.4	35.4	0.0	0.00%	0.00%
8	LB _{8,5} ~31.5	31.9, 32.1	32.0	0.1	0.44%	1.59%
	S _{8,3} ~27.0	27, 27.1	27.1	0.1	0.26%	0.19%
	LB _{8,7} ~11.1	11.1, 10.7	10.9	0.3	2.59%	-1.80%
9	S _{9,3} ~28.1	28.1, 28.0	28.1	因 S _{9,3} 和 LB _{9,6} 峰位相近导致拉曼光谱重叠, 可能影响峰位判断, 不做误差分析		
	LB _{9,6} ~28.4					
	LB _{9,8} ~9.9	9.9, 9.8	9.9	0.1	0.72%	-0.51%
10	S _{10,3} ~28.9	29, 29	29.0	0.0	0.00%	0.35%
	LB _{10,9} ~8.9	8.9, 8.5	8.7	0.3	3.25%	-2.25%
	LB _{10,7} ~25.8	25.8, 25.8	25.8	0.0	0.00%	0.00%

(2) 基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法（B法）比对试验情况：

共有 16 个单位参与了基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法（B法）的比对试验。根据本标准（征求意见稿）中“6.2 仪器”所列 B 法的仪器设备要求，有 12 个单位（单位编码 B01 至 B12）所使用的实验条件满足本标准中对于仪器的要求，各单位的实验条件如

单位编码	测试条件及 激光共聚焦显微拉曼光谱仪参数	硅拉曼模 (520cm^{-1}) 的FWHM
B01	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.49cm^{-1}	2.79cm^{-1}
B02	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.15mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.49cm^{-1}	2.80cm^{-1}
B03	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.28mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.49cm^{-1}	2.74cm^{-1}
B04	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.49cm^{-1}	2.72cm^{-1}
B05	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.24mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.397cm^{-1}	3.20cm^{-1}
B06	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.90 入射到样品激光功率：0.2mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.845cm^{-1}	3.73cm^{-1}
B07	激发波长：532nm	2.79cm^{-1}

	使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.90 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.504cm ⁻¹	
B08	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.85 入射到样品激光功率：0.1mW 测谱使用的光栅刻线数：3000g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.86cm ⁻¹	3.15cm ⁻¹
B09	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.31mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.505cm ⁻¹	3.54cm ⁻¹
B10	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.18mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.62cm ⁻¹	2.84cm ⁻¹
B11	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.31cm ⁻¹	2.84cm ⁻¹
	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.85 入射到样品激光功率：0.1mW 测谱使用的光栅刻线数：3000g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.845cm ⁻¹	3.02cm ⁻¹
B12	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.90 入射到样品激光功率：0.2mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.75cm ⁻¹	3.20cm ⁻¹
	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.55 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：2400g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.6cm ⁻¹	3.88cm ⁻¹

所示。其中有 2 个单位（单位编码 B11 和 B12）自有 2 种不同品牌的拉曼光谱仪，均进行了比对试验。

考虑实验仪器的本征展宽以及各单位在获得正确结果的实验条件下测得硅材料位于 520cm⁻¹ 拉曼峰的半高全宽的最大值，建议在使用基于 E_{2g}¹ 模和 A_{1g} 模

的峰位差（B法）测量 1-5 层二硫化钼薄片层数时，拉曼光谱仪单个 CCD 阵元所覆盖波数优于 1.0cm^{-1} ，该拉曼光谱仪测得硅材料位于 520cm^{-1} 的拉曼模的半高全宽（FWHM）不大于 4.0cm^{-1} 。当满足上述仪器要求时，再选择与上述一致的实验条件（包括激发波长、光栅刻线数、光谱仪狭缝大小、物镜参数等）进行二硫化钼薄片层数的测量时，更易获得较为准确的结果。

表 11 参与基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差（B法）并获得有效数据的比对单位的实验条件

单位编码	测试条件及 激光共聚焦显微拉曼光谱仪参数	硅拉曼模 (520cm^{-1}) 的FWHM
B01	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.49cm^{-1}	2.79cm^{-1}
B02	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.15mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.49cm^{-1}	2.80cm^{-1}
B03	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.28mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.49cm^{-1}	2.74cm^{-1}
B04	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.49cm^{-1}	2.72cm^{-1}
B05	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.24mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.397cm^{-1}	3.20cm^{-1}
B06	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.90 入射到样品激光功率：0.2mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小： 0.845cm^{-1}	3.73cm^{-1}
B07	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.90 入射到样品激光功率：0.3mW	2.79cm^{-1}

	测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.504cm ⁻¹	
B08	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.85 入射到样品激光功率：0.1mW 测谱使用的光栅刻线数：3000g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.86cm ⁻¹	3.15cm ⁻¹
B09	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.31mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.505cm ⁻¹	3.54cm ⁻¹
B10	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.18mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.62cm ⁻¹	2.84cm ⁻¹
B11	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.9 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.31cm ⁻¹	2.84cm ⁻¹
	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.85 入射到样品激光功率：0.1mW 测谱使用的光栅刻线数：3000g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.845cm ⁻¹	3.02cm ⁻¹
B12	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=100X，NA=0.90 入射到样品激光功率：0.2mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.75cm ⁻¹	3.20cm ⁻¹
	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.55 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：2400g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.6cm ⁻¹	3.88cm ⁻¹

工作组向各单位提供的待比对试验样品中二硫化钼薄片的层数在 1-10 层之内，且每块样品至少包含 3 种不同的层数。各单位基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法（B 法）的实验结果与样品层数标准值的比对结果列于表 12。各层频率差的 $\Delta\omega$ 实验值见图 11，1 至 5 层实验值均落于

参考值变化范围之内（图 11 中灰色区域）且不同层数之间差异明显。超过 5 层的频率差 $\Delta\omega$ 接近体材料且都 $\geq 24.6\text{cm}^{-1}$ ，说明 B 法划定的参考值变化范围具有一定的准确性。比对试验结果与已知样品层数的标准值吻合。测量平均值与标准值的偏差均在 $\pm 5\%$ 以内，因此基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差（B 法）测量 1-5 层二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法具有非常高的准确性。

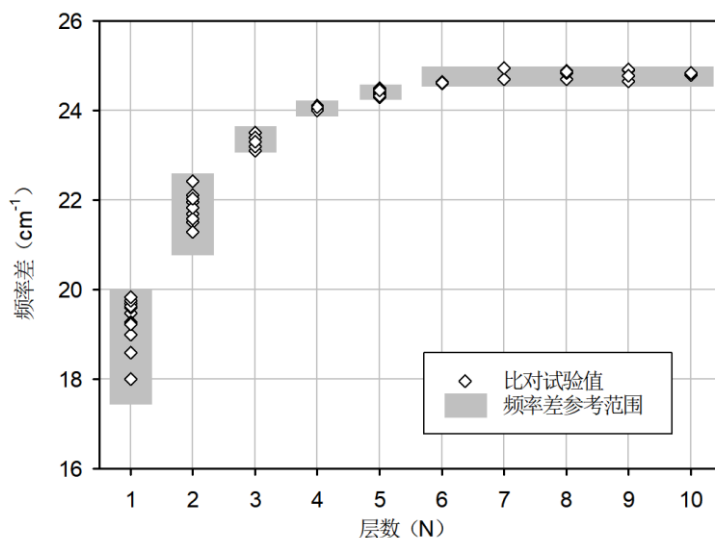


图 11 参与基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差（B 法）的比对试验结果

表 12 参与基于 E_{2g}^1 模和 A_{1g} 模的峰位差（B 法）比对试验结果分析

层数	峰位差参考范围 (cm ⁻¹)	测量值 (cm ⁻¹)	平均值 (cm ⁻¹)	标准偏差	相对标准偏差 RSD
1	[17.4,20.0]	18.0 , 18.6 , 19.0 , 19.7 , 19.5 , 19.6 , 19.3 , 19.3 , 19.0 , 19.6 , 19.8 , 19.2 , 19.8	19.3	0.5	2.69%
2	[20.8,22.5]	21.5 , 21.7 , 22.4 , 22.0 , 21.6 , 22.1 , 21.8 , 21.3 , 22.0	21.8	0.4	1.61%
3	[23.1,23.6]	23.1 , 23.2 , 23.5 , 23.4 , 23.4 , 23.3	23.3	0.1	0.63%
4	[23.9,24.2]	24.0 , 24.0 , 24.0 , 24.0 , 24.0 , 24.1 , 24.0 , 24.1 , 24.1	24.0	0.0	0.21%

5	[24.3,24.5]	24.3 , 24.4 , 24.4 , 24.3 , 24.5 , 24.5 , 24.4 , 24.5 , 24.3 , 24.4	24.4	0.1	0.27%
6	≥24.6	24.6 , 24.6 , 24.6	24.6	0.0	0.06%
7		24.7 , 24.7 , 24.7 , 25.0	24.8	0.1	0.51%
8		24.7 , 24.8 , 24.9 , 24.9	24.8	0.1	0.35%
9		24.9 , 24.9 , 24.6 , 24.8	24.8	0.1	0.50%
10		24.8 , 24.8 , 24.8	24.8	0.0	0.11%

(3) 基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法（C 法）比对试验情况：

共有 16 个单位参与了基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法（C 法）的比对试验。根据本标准中“7.2 仪器”所列 C 法的仪器设备要求，有 12 个单位（单位编码 C01 至 C12）所使用的实验条件满足本标准中对于仪器的要求，各单位的实验条件如表 13 所示。其中有 2 个单位（单位编码 C11 和 C12）自有 2 种不同品牌的拉曼光谱仪，均进行了比对试验。

表 13 参与基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高（C 法）并获得有效数据的比对单位的实验条件

单位编码	测试条件及 激光共聚焦显微拉曼光谱仪参数	硅拉曼模 (520cm ⁻¹) 的 FWHM
C01	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.49cm ⁻¹	2.79cm ⁻¹
C02	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.29mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.49cm ⁻¹	2.87cm ⁻¹
C03	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.28mW	2.72cm ⁻¹

	测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.49cm ⁻¹	
C04	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.49cm ⁻¹	2.75cm ⁻¹
C05	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.24mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.397cm ⁻¹	3.20cm ⁻¹
C06	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.50 入射到样品激光功率：0.2mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.85cm ⁻¹	3.47cm ⁻¹
C07	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.50 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.498cm ⁻¹	2.79cm ⁻¹
C08	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.1mW 测谱使用的光栅刻线数：3000g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.84cm ⁻¹	3.04cm ⁻¹
C09	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.28mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.495cm ⁻¹	3.58cm ⁻¹
C10	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.2mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.58cm ⁻¹	2.88cm ⁻¹
C11	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.5 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.30cm ⁻¹	2.87cm ⁻¹
	激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.55 入射到样品激光功率：0.1mW 测谱使用的光栅刻线数：3000g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.845cm ⁻¹	3.11cm ⁻¹
C12	激发波长：532nm	3.26cm ⁻¹

使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.42 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：1800g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.75cm ⁻¹	
激发波长：532nm 使用物镜倍数及其数值孔径：物镜倍数=50X，NA=0.55 入射到样品激光功率：0.3mW 测谱使用的光栅刻线数：2400g/mm 每个CCD阵元覆盖的波数大小：0.6cm ⁻¹	3.86cm ⁻¹

考虑实验仪器的本征展宽以及各单位在获得正确结果的实验条件下测得硅材料位于 520cm⁻¹ 拉曼峰的半高全宽的最大值，建议在使用基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高（C 法）测量 1-10 层二硫化钼薄片层数时，拉曼光谱仪单个 CCD 阵元所覆盖波数优于 1.0cm⁻¹，该拉曼光谱仪测得硅材料位于 520cm⁻¹ 的拉曼模的半高全宽（FWHM）不大于 4.0cm⁻¹。当满足上述仪器要求时，再选择与上述一致的实验条件（包括激发波长、光栅刻线数、光谱仪狭缝大小、物镜参数等）进行二硫化钼薄片层数的测量时，更易获得较为准确的结果。

工作组向各单位提供的待比对试验样品中二硫化钼薄片的层数在 1-10 层之内，且每块样品至少包含 3 种不同的层数。各单位基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法（C 法）的实验结果与样品层数标准值的比对结果列于图 12。从表 14 的数值结果上看，各层数强度比的测量值的相对标准偏差（RSD）均在 7% 以内，说明测试结果的精密度较高。测量平均值与标准值的偏差在 ±5% 以内。因此基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高（C 法）测量 1-10 层二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法具有非常高的准确性。

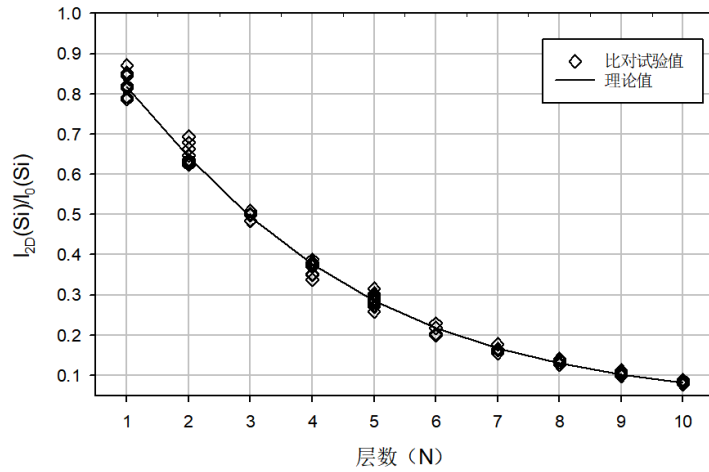


图 12 参与 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高 (C 法) 的比对试验结果

表 14 参与基于 SiO₂/Si 衬底的硅拉曼模峰高 (C 法) 的比对试验结果分析

层数	理论标准值	测量值	平均值	标准偏差	相对标准偏差 RSD	测量平均值与标准值的偏差
1	0.818	0.782, 0.818, 0.848, 0.792, 0.786, 0.787, 0.821, 0.813, 0.844, 0.871, 0.851, 0.819, 0.853	0.822	0.030	3.60%	0.48%
2	0.643	0.646, 0.623, 0.647, 0.629, 0.636, 0.632, 0.663, 0.679, 0.694	0.650	0.024	3.71%	1.07%
3	0.494	0.500, 0.508, 0.498, 0.485, 0.484, 0.502	0.496	0.010	1.94%	0.44%
4	0.376	0.338, 0.351, 0.388, 0.370, 0.373, 0.350, 0.371, 0.376, 0.381, 0.374	0.367	0.016	4.27%	-2.34%
5	0.285	0.258, 0.281, 0.297, 0.274, 0.284, 0.271, 0.316, 0.296, 0.303, 0.290, 0.296	0.288	0.016	5.68%	0.99%
6	0.217	0.199, 0.203, 0.218, 0.229	0.212	0.014	6.52%	-2.19%
7	0.167	0.155, 0.164, 0.162,	0.165	0.008	4.84%	-1.32%

		0.166, 0.177				
8	0.130	0.132, 0.126, 0.138, 0.141, 0.140	0.135	0.006	4.66%	4.15%
9	0.102	0.098, 0.102, 0.112, 0.103, 0.108	0.105	0.005	5.22%	2.55%
10	0.081	0.077, 0.085, 0.080, 0.089	0.083	0.005	6.42%	2.16%

综上所述，3种方法的比对实验测量结果与标准值之差均在合理的预期之内，说明比对过程严谨、步骤正确、结果可信。

通过测试数据的整理分析表明，本标准中所确定的各项参数要求和性能测试方法是合理的，标准所确定的指标是适宜的，作为国家标准的依据也是可行的。标准中所提出的测试方法切实可行、数据处理严格按照相关科学统计方法进行，所有参数指标的测试原理清楚，流程晰技术成熟操作简单结果一致性好。基于上述标准验证试验数据的对比分析，可以得出结论：依据国内现有硬件条件，本项目在国内可以有效实施。

3.2 预期达到的社会效益等情况

近年来，随着二维材料研究以及相应应用研究的不断深入，科研院所和企业对于二硫化钼薄片产品的需求量增加，促使二硫化钼薄片的制备和生产产业不断发展。但二硫化钼产品的生长工艺、原材料、设备甚至生产批次的不同，得到的产品质量和性能参差不齐，且很难达到统一的标准。而目前国内外均没有现行的测试分析方法国家标准，检测二硫化钼薄片产品的多项参数指标，只能参照采用学术论文中的实验结果或者双方认可的鉴定方法进行，没有与之配套的国家标准用于衡量评估产品质量，无法避免造成质量异议频繁发生，给生产企业和用户带来许多不便。为了提高二硫化钼薄片产品质量，建立一套可靠的分析方法，特提出制定使用拉曼光谱法测量二硫化钼薄片层数的方法标准，该标准检测技术先进

实用、检测结果准确度高、操作实用性强、分析速度快，能够较好地满足生产行业 and 用户对产品测定的要求。

本文件充分考虑了我国二硫化钼薄片生产企业和用户方的检测技术条件。目前我国大多科研院所和生产企业的实验室内配备有拉曼光谱仪，有利于保证分析结果的一致性，提高产品技术指标的互信度，并对二硫化钼薄的生产、研制、使用和推广等均有极其重要的意义。

本文件颁布执行后，有利于生产商和用户采用统一的检测分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，对于提高产品和服务质量、推动经济和贸易增长具有较大的社会效益及经济效益。

四 与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

二维材料是微纳米器件的基础材料，二硫化钼薄片作为类石墨烯材料的出现，为微纳米器件规模化生产及高质量发展提供了新思路。作为新材料领域研究前沿，二硫化钼薄片的特性参数测量和应用场景方面的研究吸引了众多研究机构和企业布局，但二硫化钼薄片的相关标准化工作还处于初级发展阶段。

起草工作组在编制本标准前，详细查阅了国内标准发布部门的相关信息，至立项之日尚未发现相同或相似标准。经过调研，目前在国际上，国际标准化组织 ISO 和国际电工委员会 IEC 的现行标准和正在制定的标准中，均未有涉及二硫化钼薄片相关标准，更没有使用拉曼光谱法测量二硫化钼薄片层数的标准。而在国家标准中，GB/T 23271-2009 《二硫化钼》规定了二硫化钼的要求、实验方法、检验规则等，但其应用对象为催化剂和固体润滑剂等工业用二硫化钼产品（体材料），并非本标准中的二硫化钼薄片（二维材料）。GBT-40128-2021 《表面化学分析 原子力显微术 二硫化钼片层材料厚度测量方法》规定了利用原子力显微

术测量层状二硫化钼纳米片厚度的测量方法，所测量的量为二硫化钼片纳米片的厚度，即二硫化钼片纳米片与其衬底之间的高度差，而非本标准中的二硫化钼薄片的层数。以上两项标准与本标准的标准化对象、实验方法和原理均不同。

因此，本标准是国际和国内首个使用拉曼光谱法测量二硫化钼薄片层数的标准，同时具有测试仪器普及度高、快速无损检测、操作简便、准确率高、重复性和一致性好、缩短测试时间和降低成本、适用范围更广等明显优势。本标准内容基于翔实充分的实验研究和原创性研究成果编制而成，基于计算模拟结果和大量的实验数据验证，相关测试方法和鉴定标准具有国际认可的科学理论依据，相关学术成果已被业界广泛认可和引用，处于国际国内先进水平。考虑到拉曼光谱仪在国内被广泛使用，基于剪切模和呼吸模的峰位测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法（A法）和基于 SiO_2/Si 衬底的硅拉曼模峰高测量二硫化钼薄片层数的拉曼光谱法（C法）可以推广到其他二维材料，有望成为二维材料层数表征的主要方法之一。本标准属于国际国内先进标准，发布实施后将具有良好的经济效益和社会效益，助推相应产业领域的高质量发展。

五 以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

目前国际尚无其它同类国际标准。

六 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准编制格式符合 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》。

七 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准编制过程中无重大分歧意见。

八 涉及专利的有关说明

本标准涉及到专利《测试复合硅衬底上过渡金属硫族化合物样品层数的方法》，专利号 ZL 201510957716.5，授权公告号 CN 105628673 B。专利权人为中国科学院半导体研究所，发明人为谭平恒、李晓莉。专利权人或专利申请人同意在公平、合理、无歧视基础上，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。

本标准颁布机构不承担与本标准相关的任何专利文献检索，如审阅人发现与本标准相关的任何专利信息，请随征求意见稿、送审稿、报批稿一并提交给本标准颁布机构，如需要查询与本标准相关的专利信息，请直接与专利权人联系。

九 实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

建议本标准作为推荐性国家标准，按正常标准贯彻程序执行。

标准发布实施后，建议积极在纳米技术产业领域中涉及二硫化钼薄片的生产、检测及应用的研究机构、产业和企业中进行广泛标准解读和组织宣贯，以促进标准的实施，并对相关产业领域的规范和高效快速发展起到重要的标准化技术支撑作用。

十 其他应予说明的事项

随着二维材料在电子学、光电子学、催化、能量存储、太阳能电池、传感器、生物医药等方面的应用价值得到深入挖掘并且取得一系列重要进展,其关键参数之一层数的规范测量方法建立和相应标准的建立意义重大。拉曼光谱技术已经成为一项相对普及的技术,目前拉曼光谱仪是许多高校院所的基本和标配仪器设备。拉曼光谱法用于二维材料的层数测量已被业界广泛接受和使用,关于使用拉曼光谱法测量石墨烯层数的国家标准 GB/T 40069《纳米技术 石墨烯相关二维材料的层数测量 拉曼光谱法》已于 2021 年 12 月 1 日实施。为了更好地建设该领域相关测试方法的标准体系,建议本项目题目与纳米标委会整体标准体系要求和已实施的国家标准 GB/T 40069 等保持一致,改成三段式《纳米技术 二硫化钼薄片的层数测量 拉曼光谱法》。