

扫描电子显微镜法测定金属衬底上石墨烯薄膜的覆盖度

陈彩云 刘进行 张小敏 李金龙 任玲玲 董国材

Coverage measurement of graphene film on metallic substrate using scanning electron microscopy

Chen Cai-Yun Liu Jin-Xing Zhang Xiao-Min Li Jin-Long Ren Ling-Ling Dong Guo-Cai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 076802 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172654

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172654>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I7>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[通过光致还原调制氧化石墨烯寿命并用于微纳图形制备](#)

Lifetime modulation of graphene oxide film by laser direct writing for the fabrication of micropatterns

物理学报.2018, 67(6): 066802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172331>

[介电层表面直接生长石墨烯的研究进展](#)

Research progress of direct synthesis of graphene on dielectric layer

物理学报.2017, 66(21): 216804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216804>

[金属衬底上高质量大面积石墨烯的插层及其机制](#)

Intercalation and its mechanism of high quality large area graphene on metal substrate

物理学报.2017, 66(21): 216803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216803>

[单层单晶石墨烯与柔性基底界面性能的实验研究](#)

Experimental study on interfacial mechanical behavior of single-layer monocrystalline graphene on a stretchable substrate

物理学报.2017, 66(16): 166801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166801>

[悬浮二维晶体材料反射光谱和光致发光光谱的周期性振荡现象](#)

Periodic oscillation in the reflection and photoluminescence spectra of suspended two-dimensional crystal flakes

物理学报.2016, 65(13): 136801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136801>

# 扫描电子显微镜法测定金属衬底上 石墨烯薄膜的覆盖度\*

陈彩云<sup>1)</sup> 刘进行<sup>1)</sup> 张小敏<sup>1)</sup> 李金龙<sup>1)</sup> 任玲玲<sup>2)†</sup> 董国材<sup>1)3)‡</sup>

1)(江南石墨烯研究院, 常州 213149)

2)(中国计量科学研究院, 北京 100013)

3)(常州国成新材料科技有限公司, 常州 213149)

(2017年12月14日收到; 2018年1月19日收到修改稿)

利用化学气相沉积法生长在金属衬底上的石墨烯薄膜, 由于其尺寸的可控性和转移的便利性, 被广泛用作各种透明电极. 石墨烯薄膜的方块电阻是衡量其品质的重要指标之一, 而石墨烯覆盖完全是保证薄膜拥有优良导电性能的基本前提. 本文通过研究评估不确定度的分量, 提出利用扫描电子显微镜像素计算微区和宏观覆盖度的方法. 考虑到石墨烯薄膜覆盖区域与未覆盖区域边界的确定, 以及晶畴数目的选取这两个因素对覆盖度测定造成的误差. 通过微区有效扫描电子显微镜图像的确定、宏观石墨烯薄膜有效扫描电子显微镜图像的测量数目以及宏观石墨烯薄膜覆盖均匀性的表达, 系统研究了化学气相沉积法生长在金属衬底上的石墨烯薄膜的微区覆盖度、宏观覆盖度和覆盖均匀性. 该方法通过获得有限次微区扫描电子显微镜图像, 不仅可以计算宏观石墨烯薄膜的覆盖度, 还可以给出覆盖均匀性, 既节省了测量时间, 同时也能保证测量有效性.

**关键词:** 石墨烯, 覆盖度, 均匀度, 扫描电子显微镜

**PACS:** 68.65.Pq, 68.55.-a, 68.55.Ln, 68.37.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172654

## 1 引言

石墨烯特异的物理性质使得石墨烯在电子、光电子、生物感应等诸多领域具有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 与机械剥离法<sup>[3,4]</sup>、氧化还原法<sup>[5]</sup>或SiC外延生长法<sup>[6,7]</sup>得到的石墨烯相比, 生长在金属衬底上的石墨烯<sup>[8-12]</sup>具有显著的优势, 只要提供大尺寸的金属衬底, 即可得到相应尺寸的石墨烯薄膜, 并且已有方法可以方便地将石墨烯薄膜转移到其他衬底上. 利用化学气相沉积法在铜或镍上生长的石墨烯薄膜<sup>[13,14]</sup>, 转移便利的优势更加明显. 转移之后的石墨烯薄膜, 由于其高透光性及高导电性,

被制作成透明电极<sup>[15-19]</sup>, 广泛应用于各式各样的柔性光电器件, 包括触摸屏传感器、有机发光二极管和有机光伏器件. 其中石墨烯薄膜自身质量高低是器件性能优劣的指标之一.

目前常用透光率和方块电阻两个参数衡量石墨烯透明电极的品质, 这两个参数是可以对从金属基底转移到透明基底上的石墨烯薄膜的缺陷<sup>[20,21]</sup>进行宏观表征, 包括转移过程中腐蚀液等外界因素对石墨烯产生的掺杂以及转移过程中造成的破损<sup>[22]</sup>等. 但是由于金属衬底的导电性和不透光性, 对于在金属衬底上生长的石墨烯薄膜而言, 不能直接通过测量透光率和方块电阻来表征石墨烯薄

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2016YFE0125200, 2016YFF0204300)、国家自然科学基金(批准号: 51402026)和江苏省自然科学基金(批准号: BK20130236)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renll@nim.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: dongguocai@gcinno.com

膜的品质, 需要探究其他的指标来表征石墨烯薄膜的品质. 研究发现, 可以根据石墨烯薄膜在金属衬底上的覆盖度对石墨烯薄膜的生长条件进行优化, 提高石墨烯薄膜在金属衬底上的覆盖度可以大大提高转移后石墨烯薄膜的导电性和其他性能. 本文提出了金属衬底上石墨烯薄膜覆盖度的表征参数, 并通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对石墨烯薄膜覆盖度的测量方法进行了研究.

由于石墨烯的耐高温、抗氧化特性, 生长了石墨烯薄膜的金属衬底样品在大气中加热时, 未被石墨烯薄膜覆盖的衬底将形成氧化物, 而被石墨烯薄膜覆盖的金属衬底由于受到石墨烯的保护并不会氧化变色, 从而可以提高石墨烯薄膜覆盖区域和未覆盖区域的对比度, 利用此特性可以初步判断石墨烯薄膜的覆盖度. 图 1 为 5 cm × 5 cm 铜基石墨烯样品氧化前后的照片, 氧化温度为 180 °C, 氧化时间为 5 min [23–26]. 当相邻石墨烯薄膜未覆盖面积或缺陷的尺寸达到毫米级时, 仅凭肉眼就可以明显区分石墨烯薄膜的覆盖区域和未覆盖区域 [23], 此时在光学显微镜下就可以计算其覆盖度. 当缺陷的尺寸在微米到纳米范围时, 必须选择更高分辨率的测量工具. SEM 是一种有效的测量技术, 但是 SEM 存在的问题是微区的测量. 对宏观的石墨烯薄膜样品来说, 理想的覆盖度结果应该以整张样品中覆盖有石墨烯薄膜的样品面积与样品总面积的比值来表示, 如果反映 5 cm × 5 cm 样品的微观形貌, 需要约 8000 张同一倍数下的 SEM 图像, 测量效率太低, 需要建立高效的测量方法.

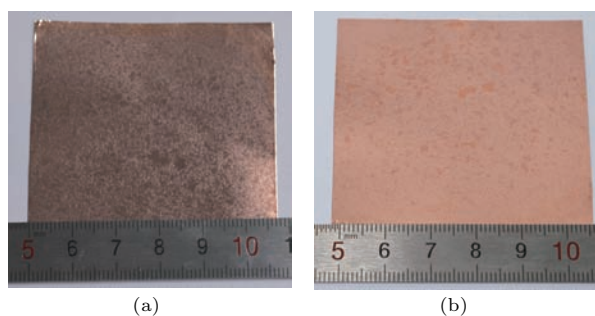


图 1 氧化处理前后铜基石墨烯的照片 (a) 氧化处理前的照片; (b) 氧化处理后的照片

Fig. 1. Pictures of graphene film on copper foil before and after oxidation treatment: (a) Picture before oxidation treatment; (b) picture after oxidation treatment.

本文提供了一种利用 SEM 来定量表征金属衬底上石墨烯薄膜覆盖度的方法. 在 SEM 下, 由于石

烯薄膜覆盖的区域和未覆盖区域的衬度不一样, 因此, 可以利用图像处理软件分别计算不同衬度的像素值, 用石墨烯薄膜覆盖区域与未覆盖区域的图像的像素比值来表征金属衬底上石墨烯薄膜的覆盖度. 通过研究样本中石墨烯晶畴选取数目证明了 SEM 表征方法有效可行, 通过研究最小测量样本数和样本标准偏差, 确定了通过有限的测量微区样本数得到整个薄膜样品的覆盖度和均匀性, 并通过研究石墨烯薄膜覆盖区域与未覆盖区域的边界, 给出了由于石墨烯薄膜覆盖区域边界对覆盖度统计引入的不确定度. 通过以上分析证实, 可以仅用有限数目的微区覆盖度来反映整张薄膜的覆盖度, 使得该方法准确而且方便快捷.

## 2 测试原理

石墨烯薄膜的覆盖度为基底表面的石墨烯薄膜对于基底遮盖占据的基底面积与总基底面积之比. SEM 下石墨烯薄膜成像面积为石墨烯成像像素与放大倍数的乘积, 基底成像面积为整个基底像素与放大倍数的乘积, 因此石墨烯薄膜覆盖度可用 (1) 式表示:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{C \times K}{T \times K} \times 100\% \\ &= \frac{C}{T} \times 100\%,\end{aligned}\quad (1)$$

其中,  $\theta$  为石墨烯的覆盖度,  $C$  为被石墨烯覆盖面积的像素数,  $T$  为整张图片的像素数,  $k$  为放大倍数.

从 (1) 式中可以看出, 对于同一个 SEM 图像, 覆盖石墨烯膜的面积和基底面积为像素乘以相同的放大倍数, 放大倍数可以被约掉, 因此采用 SEM 测试的覆盖度只与像素有关.

## 3 SEM 图像的获得与图像分析

用扫描电子显微镜 (型号为 Nova NanoSEM 450) 对金属衬底上的石墨烯薄膜进行高真空成像, 在 ETD (everhart-thornley detector) 模式下拍摄照片, 然后采用图像处理软件对石墨烯薄膜的 SEM 图像进行处理, 通过设定合适的容差值, 采用魔棒套索工具人为选出石墨烯薄膜覆盖区域和未覆盖区域, 通过软件“记录测量”工具, 得到石墨烯薄膜覆盖区域的像素  $C$  和图像总像素  $T$ .

## 4 结果与讨论

### 4.1 样品像素

图 2(a) 为在 ETD 模式下拍摄的铜衬底石墨烯薄膜样品中某一区域的 SEM 图像, 图 2(b) 为在图 2(a) 中的深色区域拍摄的拉曼图像, 图中有石墨烯的特征峰  $G$  峰和  $2D$  峰, 由此判断深色区域为石墨烯覆盖区域, 图 2(c) 为采用图像处理软件, 经过调节容差值, 用魔棒工具, 逐渐地、全面地选择

出的图 2(a) 中的深色区域即石墨烯薄膜覆盖区域. 每一个石墨烯薄膜覆盖区域为白色虚线所包围, 定义为一个岛. 从图 2(b) 中可以看出, 选取边界清晰且与每一个岛图像拟合程度较好. 在选定覆盖区域后, 软件界面下方的“记录测量”中会显示出以像素表示的覆盖区域的像素  $C$  为 6917382, 图像的总像素  $T$  为 8888880, 那么该图像中石墨烯薄膜的覆盖度  $\theta$  为

$$\theta = \frac{C}{T} \times 100\% = \frac{6917382}{8888880} \times 100\% = 77.8\%.$$

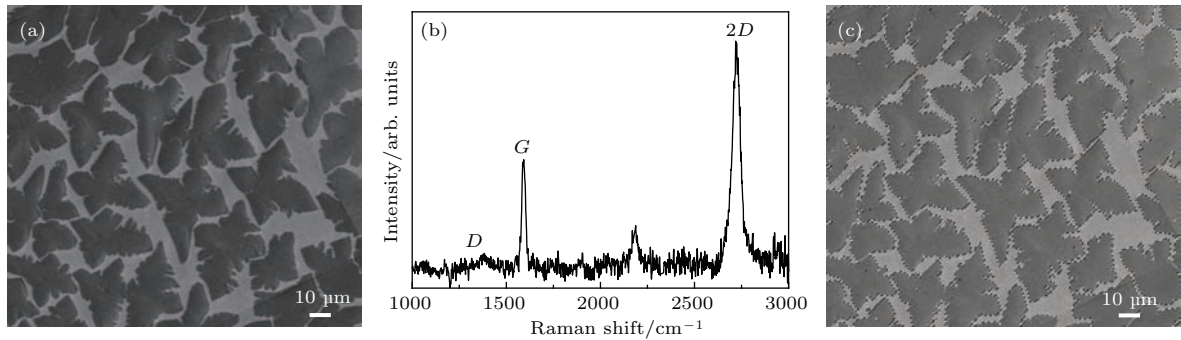


图 2 用图像处理软件处理 SEM 图像 (a) 铜衬底石墨烯的 SEM 图像; (b) 图 (a) 中深色区域的拉曼图像; (c) 将 (a) 中深色区域用图像处理软件的选择工具选出

Fig. 2. Treatment of one SEM image: (a) A pretreated SEM image of graphene film; (b) the Raman image of dark area; (c) selection of dark area by selection tool of imaging software.

### 4.2 微区有效 SEM 图像的确定

因为 SEM 测量的是金属衬底石墨烯微区的图像, 在没有放大倍数进行尺寸约定的情况下, 通过测量有限数量 SEM 图像来统计宏观石墨烯薄膜样品的覆盖度, 需要研究确定有效 SEM 图像, 确定 SEM 图像的合理像素分布, 即将石墨烯岛的数量  $N$  作为标尺进行约定. 根据覆盖度计算的数学模型进行不确定度分析, 分析研究引入不确定度的分项和影响结果.

已知,

$$C = \bar{S} \times N, \quad (2)$$

其中,  $\bar{S}$  为单个岛的平均面积,  $N$  为岛的数量.

将 (2) 式代入 (1) 式得

$$\theta = \frac{\bar{S} \times N}{T} \times 100\%. \quad (3)$$

对于在同一台设备下测试的同一个样品,  $T$  为常数. 根据不确定度传递公式, 由 (3) 式得:

$$\sigma_{\theta} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial \bar{S}}\right)^2 \sigma_{\bar{S}}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)^2 \sigma_N^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2},$$

其中,  $\sigma_{\theta}$  为石墨烯覆盖度的不确定度,  $\sigma_{\bar{S}}$  为单个岛在统计其面积时所带来的不确定度,  $\sigma_N$  为测量范围内由于测量岛数量的散粒涨落所带来的不确定度,  $\sigma_T$  为测量总面积时所带来的不确定度. 因为总面积在测量时为图像整体的像素值, 对同一次测量过程其值为常数, 所以其不确定度为 0, 即  $\sigma_T = 0$ . 根据 (1) 式可以得到

$$\sigma_{\theta} = \frac{\sigma_C}{T} = \frac{\sqrt{N^2 \sigma_{\bar{S}}^2 + \bar{S}^2 \sigma_N^2}}{T}. \quad (4)$$

从 (4) 式中可以看出, 岛面积和岛数量引起的不确定度越小, 对覆盖度测量的准确性影响就越小.

对于单独的一个岛而言, 引起的不确定度为其周长乘以一个相对宽度, 即

$$\sigma_{\bar{S}} = l \times R, \quad (5)$$

其中,  $l$  为岛的周长,  $R$  为 SEM 的分辨率. 由于  $l$  和石墨烯岛面积的算术平方根成正比, 则

$$l = \alpha \sqrt{\bar{S}}, \quad (6)$$

其中,  $\alpha$  为一个和岛形状相关的系数.

采集区域内石墨烯岛数目的多少对石墨烯覆盖度的统计也会产生影响, 假设石墨烯岛数目的多少是随机过程, 则其涨落  $\sigma_N$  为

$$\sigma_N = 1/\sqrt{N}, \quad (7)$$

其中,  $N$  为测量范围岛的数量.

将 (3), (5), (6), (7) 式代入 (4) 式得到

$$\sigma_\theta = \sqrt{\frac{(\alpha R)^2}{T} \theta N + \frac{\theta^2}{N^3}}. \quad (8)$$

从 (8) 式可以看出,  $\sigma_\theta$  为  $N$  的函数, 并存在一个极小值, 即在视野范围内取一定数目的石墨烯岛将会使所求的石墨烯覆盖度的不确定度最小.

为了探究使得不确定度最小的有效 SEM 图像

内岛的数量, 对 20%, 80%, 90% 三个不同石墨烯薄膜覆盖度的样品进行理论计算模拟和实验测量. 理论计算时  $R, T$  和  $\alpha$  采用估计值. 将岛简化成正方形, 其周长为面积算术平方根的 4 倍,  $\alpha$  按照 4 估算;  $R^2/T$  为整张图像对样品边缘的分辨,  $R$  为 SEM 设备对一个点的分辨率占其边长总长度的 1/1000, 则  $R^2/T$  取 1/1000000. 虽然这些数字比较粗糙, 不过我们尝试了其他数值后发现这些估算的数值对结论并不会造成很大影响. 从图 3 可以看出, 理论所预期的变化趋势和实验数据基本符合, 比较图 3 中的理论值和实验数据看出,  $N$  的取值在 15—30 之间比较合适, 从实验结果估算其不确定度大约为 1%—4%.

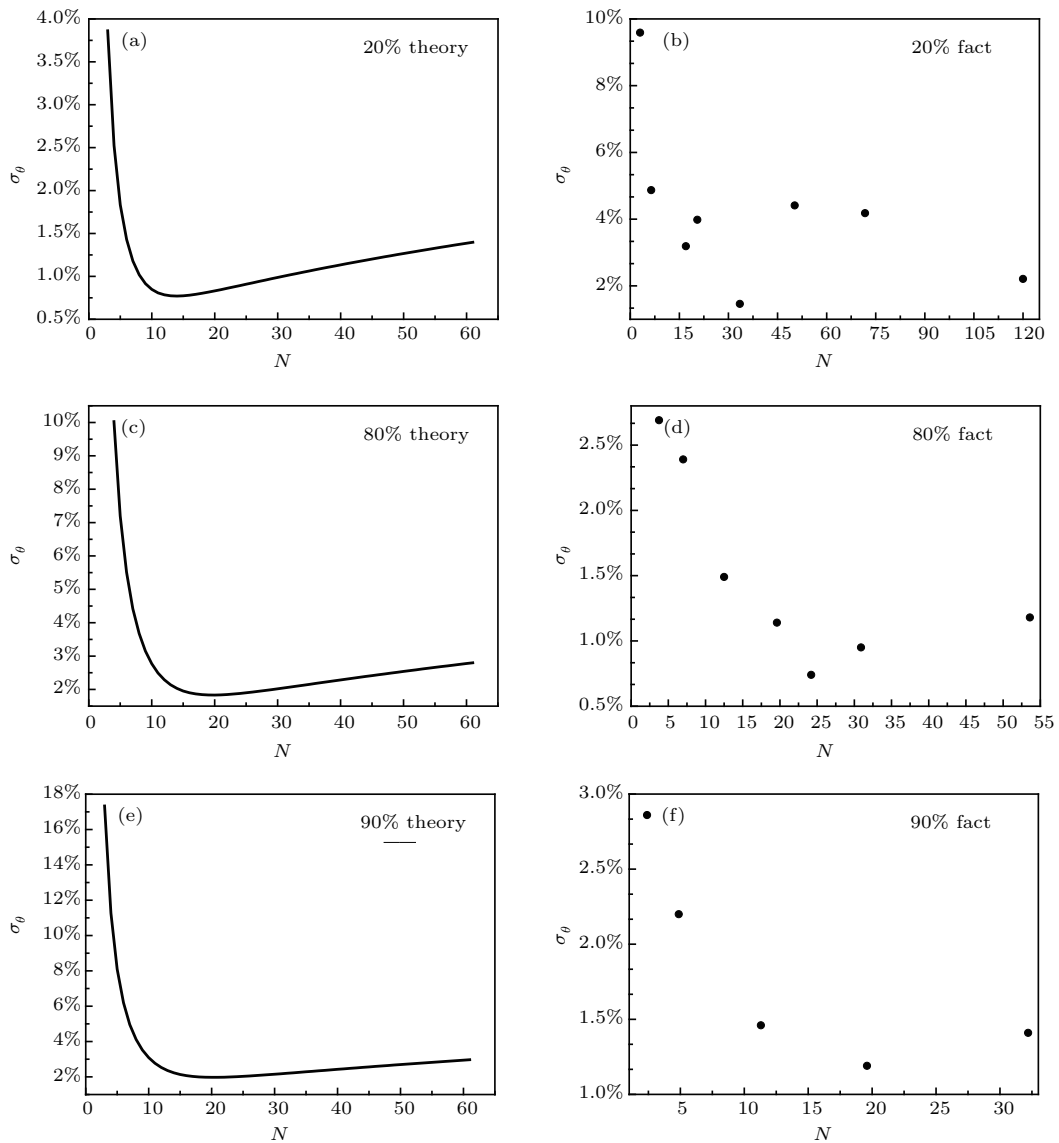


图 3 不同覆盖度下  $\sigma_\theta$  和  $N$  的关系 (a), (c), (e), 分别是 20%, 80%, 90% 覆盖度下的理论模拟曲线; (b), (d), (f), 分别是 20%, 80%, 90% 覆盖度下的实验统计值

Fig. 3. The relationship between  $\sigma_\theta$  and  $N$  under different coverage: (a), (c) and (e) are theoretical simulation curve under 20%, 80% and 90% coverage; (b), (d) and (f) are experiment statistics under 20%, 80% and 90% coverage.

### 4.3 宏观石墨烯薄膜覆盖度所需有效SEM图像数目

在统计学中, 除非已知样本是均匀的, 或者某些分析问题规定要代表样本, 否则必须分析足够多的样本才能保证测定结果的可靠性. 为了估计最小样本数, 通过对样本的测量来获得取样方差, 然后用(9)式求得为达到某一置信水平所必须的最小样本数  $n$ :

$$n = \frac{t^2 \sigma^2}{Q^2 \bar{X}^2}, \quad (9)$$

(9)式中,  $t$ 为在所要求的置信水平下的值,  $\sigma$ 为测量样本的标准偏差,  $\bar{X}$ 为平均值,  $Q$ 为平均值可接受的相对百分偏差. 对于95%的置信水平, 最初的  $t$ 可取1.96, 以此推算出  $n$ 值.

在生长石墨烯薄膜的过程中, 各衬底区域间有微小的温差或不尽相同的气体环境, 导致不同衬底区域的石墨烯薄膜覆盖度有差别. 所以对需要测定覆盖度的一张  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  石墨烯薄膜(总体), 采用九宫格等距抽样的方法, 在相同放大倍数下分别测得这九个区域的石墨烯薄膜的覆盖度, 得到该组数据的平均值  $\bar{X}$  和总体标准偏差  $\sigma$ . 利用(9)式得到为某一置信水平下必须的最小取样数  $n_0$ . 如果最小取样数  $n_0$  小于9, 那么这些样本覆盖度的平均值即可认为是石墨烯薄膜(总体)的覆盖度; 如果最小取样数  $n_0$  大于9, 根据计算得到的最小取样数重新取样测量, 即将样本等分成  $n_0$  份, 根据上述规则进行判断直到达到要求.

对图1中  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  样品进行测量. 按九宫格方法取样, 每方块的面积为  $5/9\text{ cm} \times 5/9\text{ cm}$ , 从  $A_1$  到  $A_9$  为这些方块的编号; 在每方块中间再截取  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的方块, 作为SEM下的测试样品, 从  $a_1$  到  $a_9$  为这些方块的编号. 样品编号如图4.

对样品  $a_1$  到  $a_9$  进行高真空扫描成像, 以对样品  $a_1$  的覆盖度的测定为例. 先在低放大倍数下全面观察  $a_1$  的整个待测面, 粗略估计未覆盖水平, 最终选取适当的放大倍数对  $a_1$  进行成像, 放大倍数以能够较为清晰地辨别覆盖区与未覆盖区的边界为宜, 并保证SEM图有足够的岛数量. 在  $a_1$  的不同区域多次成像, 获得多张  $a_1$  的SEM图, 待用. 采用同样放大倍率得到一系列  $a_2$  到  $a_9$  的SEM图, 见图5. 以下各取样品  $a_1$  到  $a_9$  的放大倍率相同的SEM图一张.

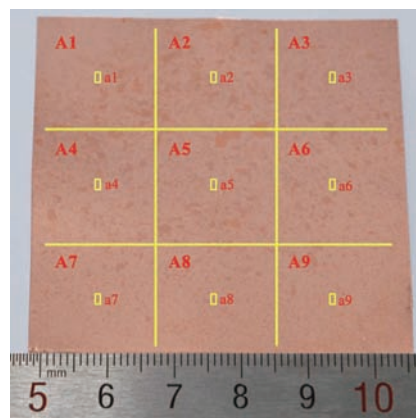


图4 使用分层抽样和等距抽样的方法选择待测石墨烯样本  
Fig. 4. Preparation of graphene samples by concepts of group sampling and interval sampling.

在用魔棒工具选定未覆盖区域时设定容差值10得到像素数据. 根据(1)式分别得到样品  $a_1$  到  $a_9$  的覆盖度为76.2%, 84.5%, 82.2%, 79.3%, 84.9%, 79.4%, 81.7%, 81.9%, 79.1%. 由此得到样品  $a_1$  到  $a_9$  的覆盖度的样本标准偏差  $\sigma$  为2.6%, 覆盖度的平均值  $\bar{X}$  81%. 根据(9)式, 在置信水平为95% ( $t=1.96$ ), 假设对样品均匀性可接受的相对标准偏差  $Q$  为6%时, 所必需的样本数为

$$n = \frac{t^2 \sigma^2}{Q^2 \bar{X}^2} = 1.13.$$

说明整张石墨烯薄膜覆盖得非常均匀, 理论上只需测量薄膜的某一区域的两张SEM图, 所得的覆盖度就可反映整张薄膜的覆盖度. 证明九宫格取样得到的平均值具有足够的样品代表性, 因此整张样品薄膜的覆盖度为81.0%.

### 4.4 宏观石墨烯薄膜覆盖均匀性表达

对于大面积的石墨烯薄膜样品, 在15—30个岛的有效SEM图像情况下, 九宫格取样使微米尺度的9张图像对  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  样品甚至更大样品具有代表性, 并且可以表达宏观石墨烯薄膜的覆盖度均匀性.

对于宏观样品, 长距离即九宫格取样测量覆盖度所得到的标准偏差  $\sigma_l$  由两个部分组成: 一个九宫格中多个位置测量覆盖度的标准偏差  $\sigma_s$  和由于样品长距离的不均匀引入的不确定度  $\sigma_u$ . 即

$$\sigma_l = \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_u^2},$$

或

$$\sigma_u = \sqrt{\sigma_l^2 - \sigma_s^2}, \quad (10)$$

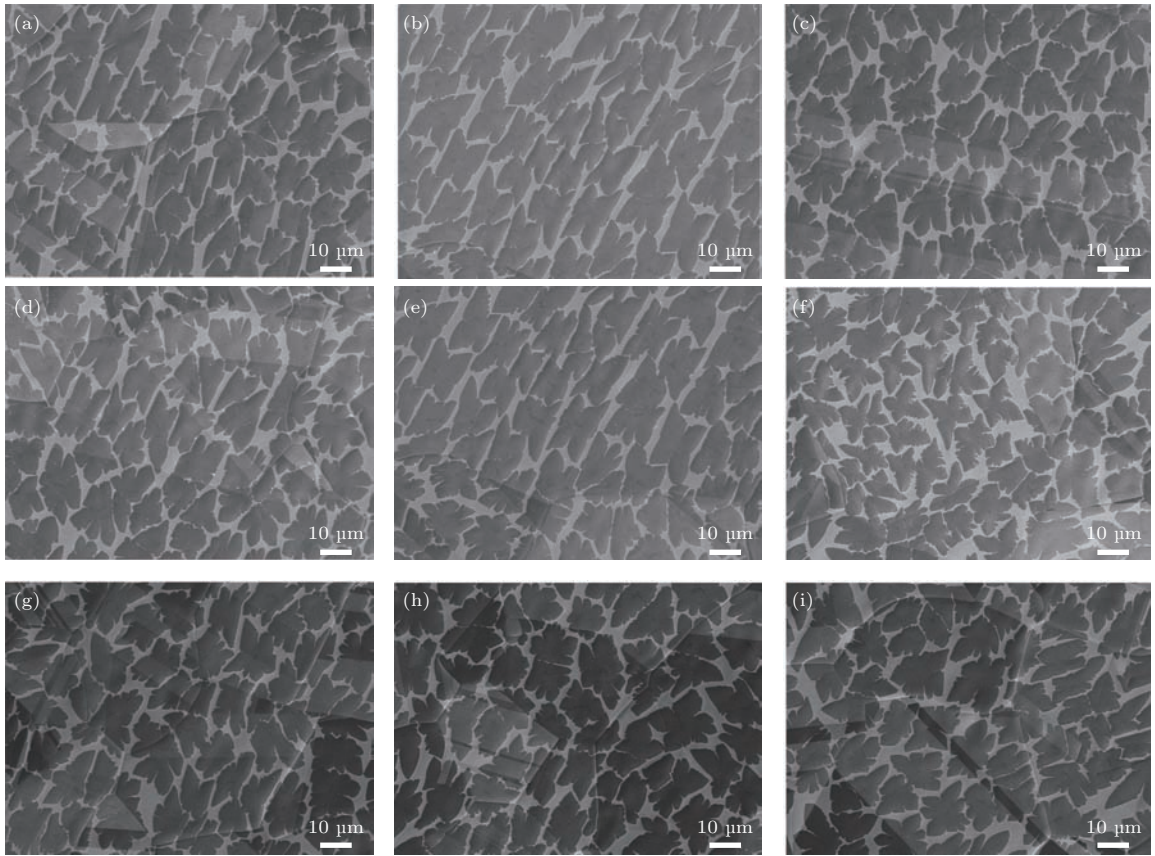


图5 分别从样品  $a_1$  到  $a_9$  获得的放大倍数相同的 SEM 图

Fig. 5. SEM pictures with the same magnification obtained from sample  $a_1$  to  $a_9$  separately.

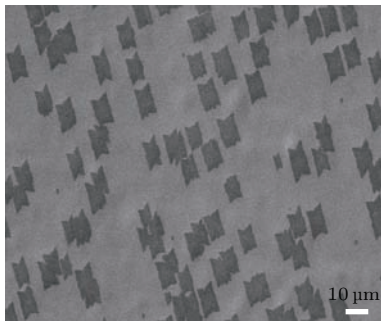


图6 20% 石墨烯覆盖度的 SEM 图像

Fig. 6. The SEM image of graphene film under 20% covered.

最终, 给出样品均匀度  $h$ :

$$h = (1 - \sigma_u/\theta) \times 100\%. \quad (11)$$

先在任一个九宫格内测量  $\sigma_s$ , 然后通过 9 点法在样品的大范围内选取测量点测得  $\sigma_l$ , 从而计算出  $\sigma_u$  和样品均匀度  $h$ .

以图 6 样品石墨烯覆盖度 20% 为例, 根据 (1) 式得到任选一个九宫格内的覆盖度标准偏差  $\sigma_s = 2.0\%$ ; 九宫格取样法得到覆盖度  $\bar{\theta}_l = 24.8\%$ , 标准偏差  $\sigma_l = 2.6\%$ , 代入 (10) 式得到  $\sigma_u = 1.6\%$ ,

则样品覆盖均匀度

$$\begin{aligned} h &= (1 - \sigma_u/\theta) \times 100\% \\ &= \left(1 - \frac{1.6\%}{24.8\%}\right) \times 100\% = 93.5\%. \end{aligned}$$

## 5 结 论

石墨烯薄膜被广泛用作各种透明电极, 方块电阻是衡量薄膜品质的重要指标之一. 不同实验室使用相同生长工艺得到的石墨烯薄膜, 或同一实验室使用不同的生长工艺得到的石墨烯薄膜, 在比较覆盖度时缺乏合理可靠的标准. 本文设计提出了一种结合 SEM 和图像处理软件来测定覆盖度的方法. 利用九宫格分层抽样和等距抽样的方法选取待测石墨烯薄膜样本, 通过理论模拟和实验测量, 得出了当选取的 SEM 图像中满足石墨烯岛个数在 15—30 之间时, 石墨烯薄膜覆盖度的不确定度最小, 约为 1%—4%. 通过统计学分析采用 SEM 图像得到的微区石墨烯薄膜覆盖度, 表达宏观石墨烯薄膜覆盖度所需的有效 SEM 图像数目的取样和计算

过程. 根据一种定量的通过比较长距离取样和短距离取样所得到的覆盖度的标准偏差, 给出了宏观石墨烯薄膜覆盖均匀性的定量表达式. 上述覆盖度和覆盖均匀性测量方法既节省了时间, 又保证了测量的有效性, 而且这种方法可以推广用于扫描隧道显微镜、原子力显微镜图像, 也可以应用于其他二维材料图像的处理.

## 参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [2] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [4] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z Y, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gun'ko Y K, Boland J J, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A C, Coleman J N 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 563
- [5] Park S, Ruoff R S 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 217
- [6] Berger C, Song Z M, Li X B, Wu X S, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T B, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [7] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L, McChesney J L, Ohta T, Reshanov S A, Rohrl J, Rotenberg E, Schmid A K, Waldmann D, Weber H B, Seyller T 2009 *Nat. Mater.* **8** 203
- [8] Yu Q, Lian J, Siriponglert S, Li H, Chen Y P, Pei S S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 113103
- [9] Reina A, Jia X T, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 3087
- [10] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A 2008 *Nat. Mater.* **7** 406
- [11] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [12] Li X S, Cai W W, An J, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [13] Levendof M P, Ruiz-Vargas C S, Garg S, Park J 2009 *Nano Lett.* **9** 4479
- [14] Lee Y, Bae S, Jang H, Jang S, Zhu S E, Sim S H, Song Y I, Hong B H, Ahn J H 2010 *Nano Lett.* **10** 490
- [15] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [16] Wang X, Zhi L, Müllen K 2008 *Nano Lett.* **8** 323
- [17] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, Booth T J, Jiang D, Schedin F, Ponomarenko L A, Morozov S V, Gleason H F, Hill E W, Geim A K, Novoselov K S 2008 *Nano Lett.* **8** 1704
- [18] Li X, Zhang G, Bai X, Sun X, Wang X, Wang E, Dai H 2008 *Nature Nanotechnol.* **3** 538
- [19] Becerril H A, Mao J, Liu Z, Stoltenberg R M, Bao Z, Chen Y 2008 *ACS Nano* **2** 463
- [20] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, Zande A M, Whitney W S, Levendof M P, Kevek J W, Garg S, Alden J S, Hustedt C J, Zhu Y, Park J, McEuen P L, Muller D A 2011 *Nature* **469** 389
- [21] Tsen A W, Brown L, Levendof M P, Ghahari F, Huang P Y, Havener R W, Ruiz-Vargas C S, Muller D A, Kim P, Park J 2012 *Science* **336** 1143
- [22] Li X S, Zhu Y W, Cai W W, Borysiak M, Han B, Chen D, Piner R D, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4359
- [23] Zhao Z J, Shan Z F, Zhang C K, Li Q Y, Tian B, Huang Z Y, Lin W Y, Chen X P, Ji H X, Zhang W F, Cai W W 2015 *Small* **11** 1418
- [24] Hao Y F, Bharathi M S, Wang L, Liu Y Y, Chen H, Nie S, Wang X H, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramanarayan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y W, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2013 *Science* **342** 720
- [25] Wang H, Wang G Z, Bao P F, Yang S L, Zhu W, Xie X, Zhang W J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3627
- [26] Dong G C, Frenken J W M 2013 *ACS Nano* **7** 7028



# Coverage measurement of graphene film on metallic substrate using scanning electron microscopy\*

Chen Cai-Yun<sup>1)</sup> Liu Jin-Xing<sup>1)</sup> Zhang Xiao-Min<sup>1)</sup> Li Jin-Long<sup>1)</sup>  
Ren Ling-Ling<sup>2)</sup>† Dong Guo-Cai<sup>1)3)</sup>‡

1) (*Jiangnan Graphene Research Institute, Changzhou 213149, China*)

2) (*National Institute of Metrology, Beijing 100013, China*)

3) (*Changzhou Guocheng New Material Technology Co., Ltd, Changzhou 213149, China*)

( Received 14 December 2017; revised manuscript received 19 January 2018 )

## Abstract

Graphene films grown on metallic substrates by chemical vapor deposition have wide potential applications, such as serving as transparent electrodes, transistors, sensors, etc. The coverage of graphene on metal surface can influence many performance parameters, such as square resistance and transparence, after it has been transferred to other substrates. As most of the performance parameters cannot be measured while graphene is still on the metal, it is very useful to evaluate the coverage of graphene before further actions. In this paper, we present a method to measure the coverage of graphene on metal by using scanning electron microscopy and image processing software. We also calculate and measure the uncertainty of the measured coverage. There are two main factors, namely the determination of the boundary between the covered areas and the uncovered areas, and the number of the graphene islands or vacancy islands in view, which can bring uncertainty to the coverage. The former factor raises the uncertainty of the coverage while the number of graphene (vacancy) islands in view is higher, because the more the islands in view, the smaller the islands are, therefore the total boundaries become more. The latter factor reduces uncertainty with the number of islands increasing, because of the quantum fluctuation. The uncertainty of the latter factor is proportional to  $1/\sqrt{N}$ , where  $N$  is the number of islands in view. As we can see, the number of islands in view is the key parameter to balance the two factors. We measure the graphene coverage with different graphene islands in view, and also measure the uncertainty by using the statistics knowledge. Meanwhile, we also build a model to calculate the uncertainty under different numbers of islands in view. The experiments and the calculations accord with each other reasonably well. By these carefully modeling and experimentations, we optimize and balance the two faces and suggest the number of islands in view to reduce the uncertainty of the measured coverage to a lowest value. The use of these measured data can ensure the accuracy of the graphene coverage measurement with minimal time cost.

**Keywords:** graphene, coverage rate, uniformity, scanning electron microscopy

**PACS:** 68.65.Pq, 68.55.-a, 68.55.Ln, 68.37.Hk

**DOI:** [10.7498/aps.67.20172654](https://doi.org/10.7498/aps.67.20172654)

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2016YFE0125200, 2016YFF0204300), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51402026), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20130236).

† Corresponding author. E-mail: [renll@nim.ac.cn](mailto:renll@nim.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [dongguocai@gcinno.com](mailto:dongguocai@gcinno.com)