

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1544-202x

拉曼光谱仪校准规范

Calibration Specification of Raman Spectrometers

(征求意见稿)

xxxx—xx—xx 发布

xxxx—xx—xx 实施

国家市场监督管理总局发布

拉曼光谱仪校准规范

Calibration Specification of
Raman Spectrometers

JJF 1544-202x

归口单位：全国医学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

北京市计量检测科学研究院

厦门大学

参加起草单位：武汉大学

江西省计量测试研究院

本规范委托全国医学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

定 翔（中国计量科学研究院）

吴 红（北京市计量检测科学研究院）

刘 川（厦门大学）

本规范参加起草人：

张吉焱（中国计量科学研究院）

沈爱国（武汉大学）

衷梦芹（江西省计量测试研究院）

周 凤（中国计量科学研究院）

目 录

引言.....	I
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 术语和计量单位.....	1
4 概述.....	2
5 计量特性.....	2
6 校准条件.....	3
6.1 环境条件.....	3
6.2 测量标准及其他设备.....	3
7 校准项目和校准方法.....	5
7.1 外观检查.....	5
7.2 光谱分辨力.....	5
7.3 频移重复性.....	5
7.4 频移示值误差.....	5
7.5 强度重复性.....	6
7.6 横向分辨力.....	6
7.7 纵向分辨力.....	7
7.8 横向距离误差.....	8
7.9 纵向距离误差.....	9
8 校准结果表达.....	10
8.1 校准记录.....	10
8.2 校准结果的处理.....	10
9 复校时间间隔.....	11
附录 A 拉曼光谱仪校准原始记录（推荐）格式样式.....	12
附录 B 校准证书内页（推荐）格式样式.....	15
附录 C 用标准硅片校准频移示值误差的测量不确定度评定示例.....	18
附录 D 用原子谱线灯校准频移示值误差的测量不确定度评定示例.....	20
附录 E 用标准聚苯乙烯校准频移示值误差的的测量不确定度评定示例.....	22
附录 F 横向距离误差测量不确定度评定示例.....	24
附录 G 纵向距离误差不确定度评定示例.....	27

引言

JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本校准规范修订工作的基础性系列文件。

本规范参考了 ASTM-E1683-2002 (Reapproved 2007)《扫描拉曼光谱仪性能测试标准操作规范》(Standard practice for testing the performance of scanning Raman spectrometers)。

与 JJF1544-2015 相比，除编辑性修改外，本规范主要技术变化如下：

- 增加了引言内容；
- 扩大了规范的适用范围，增加了便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪；
- 增加了针对便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪的计量特性要求；
- 删除“相对强度示值误差”校准项目，新增“强度重复性”校准项目；
- 针对显微成像式拉曼光谱仪增加了“横向分辨率”、“纵向分辨率”、“横向距离误差”、“纵向距离误差”等校准项目和校准方法
- 根据对校准项目和校准方法的修改对名词术语及测量标准进行了修改；
- 修改了环境条件，放宽了温度和湿度范围；
- 删除了“9 复校时间间隔”中的推荐复校时间间隔；
- 根据上述对校准项目和校准方法的修改，对附录中原始记录格式、证书内页格式和不确定度评定进行了修订（见附录 A、附录 B 和附录 C）。

本规范历次版本发布情况：

- JJF 1544-2015。

拉曼光谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于显微成像式拉曼光谱仪、便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

ASTM-E1683-2002 (Reapproved 2007) 扫描拉曼光谱仪性能测试标准操作规范 (Standard practice for testing the performance of scanning Raman spectrometers)

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语和计量单位

3.1 拉曼散射 Raman scattering

由分子振动、固体中的光学声子等激发与激光相互作用所产生的非线性散射，散射光与激发光的波长不同。

3.2 拉曼频移 Raman shift

拉曼散射光相对于激发光的频率变化，以相对波数表示，简称“频移”，单位为 cm^{-1} 。

3.3 绝对波数 absolute wave number

波长的倒数，即每厘米包含的波长数目，单位为 cm^{-1} 。

3.4 相对波数 relative wave number

激发光的绝对波数减去拉曼散射光的绝对波数，单位为 cm^{-1} 。

3.5 峰位 peak position

拉曼散射光谱波峰的中心位置，常以相对波数表示，单位为 cm^{-1} 。

3.6 拉曼散射强度 intensity of Raman scattering

拉曼散射光谱信号的强度，通常指光子数。

3.7 光谱分辨力 spectral resolution

拉曼光谱仪分辨相邻谱线的能力，通常用仪器测量原子发射谱线的半高宽表示，单位为 cm^{-1} 。

3.8 空间分辨力 spatial resolution

显微成像式拉曼光谱仪的空间分辨能力，单位为 μm 。

3.9 横向空间分辨力 lateral spatial resolution

显微成像式拉曼光谱仪在水平方向上的成像分辨力，简称“横向分辨力”，单位为 μm 。

3.10 纵向空间分辨力 depth spatial resolution

显微成像式拉曼光谱仪在垂直方向（轴向）上的成像分辨力，简称“纵向分辨力”，又称“轴向分辨力”，单位为 μm 。

3.11 横向距离误差 lateral distance error

显微成像式拉曼光谱仪在水平方向上的距离测量误差，单位为 μm 。

3.12 纵向距离误差 depth distance error

显微成像式拉曼光谱仪在垂直方向上的距离测量误差，单位为 μm 。

4 概述

拉曼光谱仪是一种利用拉曼散射原理测量物质本征振动光谱特性的光谱仪，通常可分为显微成像式拉曼光谱仪、便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪。

拉曼光谱仪一般由激光光源、光学系统、滤光器、单色器（或干涉仪）和光电检测器组成。激光光源发出的激光经整形后聚焦于样品表面，样品受激光激发后发出带有自身光谱信息的拉曼散射光，散射光由光学系统收集并经滤光器滤除瑞利散射光，再由单色器（或干涉仪）解析得到拉曼光谱信号。

显微成像式拉曼光谱仪通常配备显微镜和自动样品台，可对样品进行拉曼成像。便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪通常不具备成像功能。便携式拉曼光谱仪在测量过程中通常需配合便携式计算机使用，而手持式拉曼光谱仪在测量过程中可以独立使用。

5 计量特性

拉曼光谱仪计量特性要求见表 1。

表 1 拉曼光谱仪计量特性要求

计量特性参数	显微成像式 拉曼光谱仪	便携式 拉曼光谱仪	手持式 拉曼光谱仪
光谱分辨力	$\leq 3\text{cm}^{-1}$	$\leq 6\text{cm}^{-1}$	$\leq 10\text{cm}^{-1}$
频移重复性	$\leq 0.3\text{cm}^{-1}$	$\leq 1\text{cm}^{-1}$	$\leq 2\text{cm}^{-1}$

频移示值最大允许误差	$\pm 3\text{cm}^{-1}$	$\pm 6\text{cm}^{-1}$	$\pm 6\text{cm}^{-1}$
强度重复性	$\leq 5\%$	$\leq 10\%$	$\leq 10\%$
横向分辨力	$\leq 3\mu\text{m}$	-	-
纵向分辨力	$\leq 6\mu\text{m}$	-	-
横向距离最大允许误差	$\pm 2\mu\text{m}$	-	-
纵向距离最大允许误差	$\pm 4\mu\text{m}$	-	-

注：以上指标不作为合格性判断标准，仅提供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（10~30）℃；

6.1.2 相对湿度： $\leq 80\%$ 。

6.2 测量标准及其他设备

拉曼光谱仪测量标准见表 2。

表 2 拉曼光谱仪测量标准

计量特性参数	显微成像式 拉曼光谱仪	便携式 拉曼光谱仪	手持式 拉曼光谱仪
光谱分辨力	低压原子谱线灯	低压原子谱线灯	低压原子谱线灯
频移重复性	标准单晶硅片	标准聚苯乙烯	标准聚苯乙烯
频移示值误差	标准单晶硅片 低压原子谱线灯	标准聚苯乙烯	标准聚苯乙烯
强度重复性	标准单晶硅片	标准聚苯乙烯	标准聚苯乙烯
横向分辨力	横向检测模体	-	-
纵向分辨力	纵向检测模体	-	-
横向距离误差	横向检测模体	-	-
纵向距离误差	纵向检测模体	-	-

表 3 拉曼光谱仪测量标准计量特性要求

测量标准	计量参数	不确定度/准确度等级/最大允许误差
标准硅片	拉曼频移	$0.5\text{cm}^{-1} (k=2)$
标准氖灯	波长	$\pm 10^{-4}\text{nm}$ （自然基准）
标准聚苯乙烯	拉曼频移	$2\text{cm}^{-1} (k=2)$
横向检测模体	特征宽度	$0.5\mu\text{m} (k=2)$
纵向检测模体	特征深度	$0.5\mu\text{m} (k=2)$

6.2.1 低压原子谱线灯

低压原子谱线灯（如氖灯、汞灯、氩灯）的原子发射谱线的绝对波数值为自然基准，可查表得出。原子谱线用于拉曼光谱仪的光谱分辨力和频移的校准。

6.2.2 标准单晶硅片

简称“标准硅片”，用于校准显微成像式拉曼光谱仪的频移和强度，其拉曼峰中心频移标准值的扩展不确定度不大于 $0.5 \text{ cm}^{-1} (k=2)$ 。

6.2.3 标准聚苯乙烯

标准聚苯乙烯用于校准便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪的频移和强度，其拉曼峰中心频移标准值的扩展不确定度不大于 $2 \text{ cm}^{-1} (k=2)$ 。

6.2.4 横向检测模体

利用微加工技术在单晶硅片表面镀金属膜层制成，用于校准成像式拉曼光谱仪的横向分辨力和横向距离误差，其特征宽度的扩展不确定度不大于 $0.5 \mu\text{m} (k=2)$ ，结构如图 1 所示。

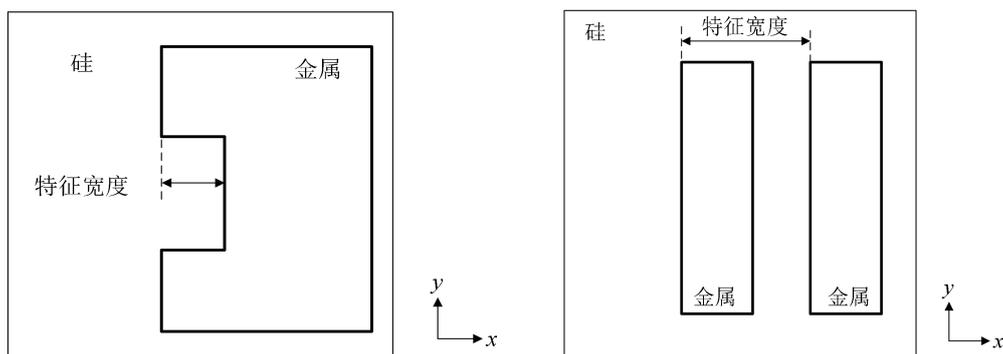


图 1 横向检测模体结构示意图

6.2.5 纵向检测模体

利用微加工技术在单晶硅片表面刻蚀出沟槽特征制成，用于校准成像式拉曼光谱仪的纵向分辨力和纵向距离误差，其特征深度的扩展不确定度不大于 $0.5 \mu\text{m} (k=2)$ ，结构如图 2 所示。

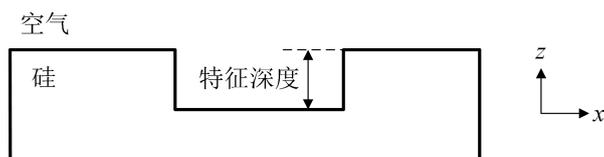


图 2 纵向检测模体结构示意图

7 校准项目和校准方法

7.1 外观检查

通过目视检查,确认拉曼光谱仪(以下简称被校仪器)应有仪器名称、型号、出厂编号、生产单位及激光器的防护标识等。

7.2 光谱分辨力

以低压原子谱线灯作为样品,根据被校仪器的激光波长,在被校仪器的测量范围内,选择至少三条谱线进行谱线的半高宽测量,重复测量六次,取每条谱线半高宽测量结果平均值作为该谱线处的光谱分辨力。选取原子谱线时,应尽量使被测谱线兼顾被校仪器的低波数和高波数测量范围,同时记录被校仪器的激光波长和光栅规格。根据公式(1)计算得到光谱分辨力:

$$R = \nu_{\text{FWHM}} \quad (1)$$

式中: R —光谱分辨力, cm^{-1} ;

ν_{FWHM} —谱线的半高宽, cm^{-1} 。

7.3 频移重复性

校准显微成像式拉曼光谱仪时,以标准硅片为样品;校准便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪时,以标准聚苯乙烯为样品。

选取样品经标定过的拉曼峰进行测量,重复测量六次并记录其中心频移值,取其标准差作为频移重复性,同时记录被校仪器的激光波长。根据公式(2)计算得到频移重复性:

$$s_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\nu_i - \bar{\nu})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中: s_1 —频移重复性, 单位 cm^{-1} ;

ν_i —第 i 次频移测量结果, cm^{-1} ;

n —测量次数, 6;

$\bar{\nu}$ —频移测量结果平均值, cm^{-1} 。

7.4 频移示值误差

校准显微成像式拉曼光谱仪时,以标准硅片和低压原子谱线灯为样品;校准便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪时,以标准聚苯乙烯为样品。

测量样品的拉曼峰或原子谱线,重复测量六次并记录其中心频移值,取其平均值作为测量结果,同时记录被校仪器的激光波长。根据公式(3)计算得到频

移示值误差:

$$\Delta_S = \bar{v}_S - v_S \quad (3)$$

式中: Δ_S —示值误差, cm^{-1} ;

\bar{v}_S —测量结果平均值, cm^{-1} ;

v_S —频移标准值, cm^{-1} 。

7.5 强度重复性

校准显微成像式拉曼光谱仪时,以标准硅片为样品;校准便携式拉曼光谱仪和手持式拉曼光谱仪时,以标准聚苯乙烯为样品。

将样品和仪器固定不动,测量样品的拉曼峰,重复测量六次并记录其拉曼峰的强度值,取其标准差作为强度重复性,同时记录被校仪器的激光波长。根据公式(4)计算得到强度重复性:

$$s_2 = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: s_2 —强度重复性;

I_i —第 i 次强度测量结果;

n —测量次数, 6;

\bar{I} —强度测量结果平均值。

强度没有单位? 相对强度? 如果是相对强度建议表述清楚

7.6 横向分辨力

测量 x 方向的横向分辨力时,以图 1 所示的横向检测模体为样品,沿垂直于硅-金属边界方向扫描测量,如图 3 所示。扫描步长不大于横向分辨力的 $1/5$,测量硅 520cm^{-1} 附近的拉曼峰。以距离为横轴,峰高为纵轴绘制曲线,得到仪器在 x 方向上的阶跃响应函数曲线,如图 4 所示。将该曲线对距离进行微分,得到仪器在 x 方向上的线扩展函数曲线,如图 5 所示。取该曲线的半高宽作为横向分辨力,重复测量 3 次,取其平均值作为 x 方向上的横向分辨力测量结果。同时记录激光波长和物镜放大倍率及 NA 值。根据公式(5)计算得到横向分辨力:

$$r_L = L_{\text{FWHM}} \quad (5)$$

式中: r_L —横向分辨力, μm ;

L_{FWHM} —线扩展函数曲线的半高全宽, μm 。

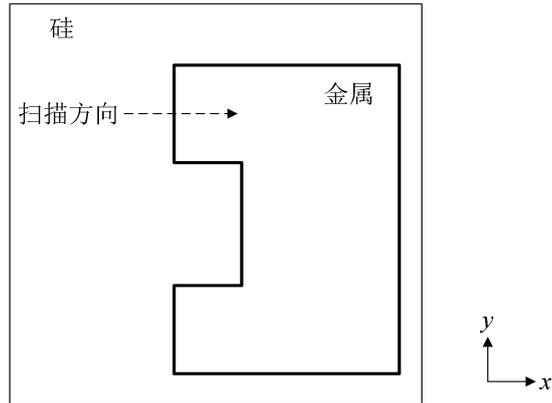


图3 横向分辨力测量方法示意图

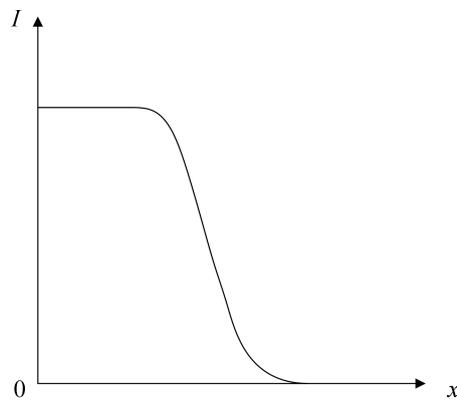


图4 横向分辨力测量阶跃响应函数曲线示意图

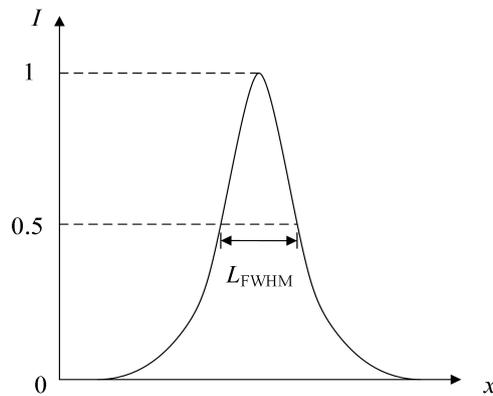


图5 横向分辨力测量线扩展函数曲线示意图

测量 y 方向的横向分辨力，将横向检测模体旋转 90° ，沿 y 方向扫描测量，重复上述步骤即可得到 y 方向的横向分辨力。

7.7 纵向分辨力

以图 2 所示的纵向检测模体为样品，沿竖直方向扫描测量，如图 6 所示。扫描步长不大于纵向分辨力的 $1/5$ ，测量硅 520cm^{-1} 附近的拉曼峰。以距离为横轴，

峰高为纵轴绘制曲线，得到仪器的纵向线扩展函数曲线，如图 7 (a) 所示。取该曲线的半高宽作为纵向分辨力，重复测量 3 次，取其平均值作为纵向分辨力测量结果。同时记录激光波长和物镜放大倍率及 NA 值。根据公式 (6) 计算得到横向分辨力：

$$r_D = D_{FWHM} \quad (6)$$

式中： r_D 一纵向分辨力， μm ；

D_{FWHM} 一线扩展函数曲线的半高全宽， μm 。

纵向线扩展函数曲线通常情况下呈现近似左右对称的特点，如图 7 (a) 所示。但是采用近红外激光器作为光源时，激光的穿透性会导致线扩展函数曲线呈现非对称的特点，如图 7 (b) 所示。这种情况下，根据公式 (7) 计算得到横向分辨力：

$$r_D = 2 \times D_{HWHM} \quad (7)$$

式中： r_D 一纵向分辨力， μm ；

D_{HWHM} 一线扩展函数曲线的半高半宽， μm 。

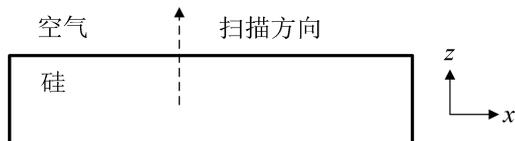


图 6 纵向分辨力测量方法示意图

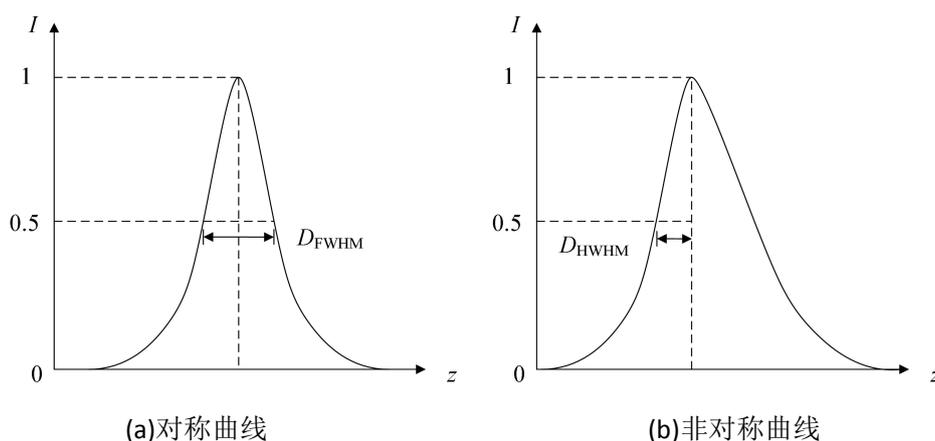


图 7 纵向分辨力测量线扩展函数曲线

7.8 横向距离误差

测量 x 方向的横向距离误差时，以图 1 所示的横向检测模体为样品，调节样

品方位使硅与金属的边界线与 y 方向平行,按图 8 所示位置和方向进行扫描测量。当测量距离小于 10 倍横向分辨力时,建议按图 8 (a) 所示方法测量。扫描步长不大于横向分辨力的 $1/5$,测量硅 520cm^{-1} 附近的拉曼峰。以距离为横轴,峰高为纵轴绘制曲线,得到仪器在 x 方向上的阶跃响应函数曲线。将该曲线对距离进行微分,得到仪器在 x 方向上的线扩展函数曲线,记录曲线峰值对应的 x 坐标。同时记录激光波长和物镜放大倍率及 NA 值。根据公式 (8) 计算得到特征宽度值:

$$W = |W_1 - W_2| \quad (8)$$

式中: W — 特征宽度测量结果, μm ;

W_1 — 位置 1 线扩展函数曲线峰值对应的 x 坐标, μm ;

W_2 — 位置 2 线扩展函数曲线峰值对应的 x 坐标, μm 。

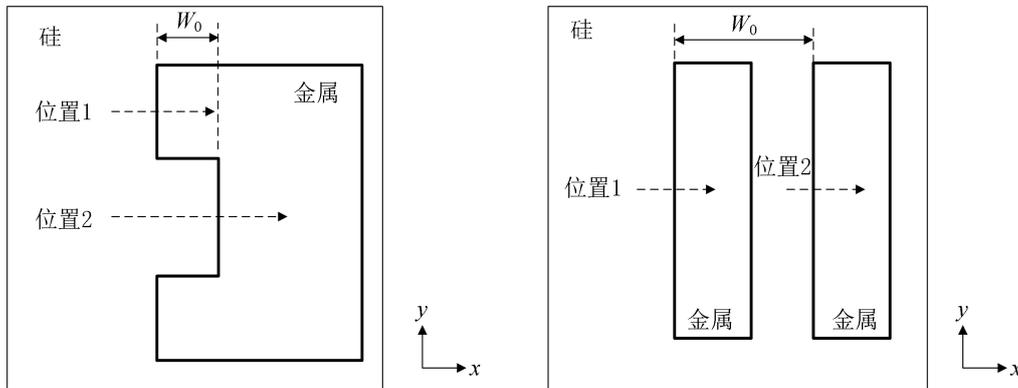
重复测量三次,根据公式 (9) 计算得到 x 方向上的横向距离误差:

$$\Delta_W = \bar{W} - W_0 \quad (9)$$

式中: Δ_W — 特征宽度测量误差, μm ;

\bar{W} — 特征宽度测量结果的平均值, μm ;

W_0 — 特征宽度的标准值, μm 。



(a) 短距离测量方法示意图

(b) 长距离测量方法示意图

图 8 横向距离误差测量方法示意图

测量 y 方向的横向距离误差时,将横向检测模体旋转 90° ,沿 y 方向扫描测量,重复上述步骤即可得到 y 方向的横向距离误差。

7.9 纵向距离误差

以图 2 所示的纵向检测模体为样品,按图 9 所示 3 个位置进行扫描测量,扫

描步长不大于纵向分辨力的 $1/5$ ，测量硅 520cm^{-1} 附近的拉曼峰。以距离为横轴，峰高为纵轴绘制曲线，得到仪器的纵向线扩展函数曲线。记录曲线峰值对应的位置。同时记录激光波长和物镜放大倍率及 NA 值。根据公式 (10) 计算得到特征深度值：

$$D = \left| \frac{D_1 + D_3}{2} - D_2 \right| \quad (10)$$

式中： D — 特征深度测量结果， μm ；

D_1 — 位置 1 线扩展函数曲线峰值对应的 z 坐标， μm ；

D_2 — 位置 2 线扩展函数曲线峰值对应的 z 坐标， μm ；

D_3 — 位置 3 线扩展函数曲线峰值对应的 z 坐标， μm 。

重复测量三次，根据公式 (11) 计算得到纵向距离误差：

$$\Delta_D = \bar{D} - D_0 \quad (11)$$

式中： Δ_D — 特征深度测量误差， μm

\bar{D} — 特征深度测量结果的平均值， μm ；

D_0 — 特征深度的标准值， μm 。

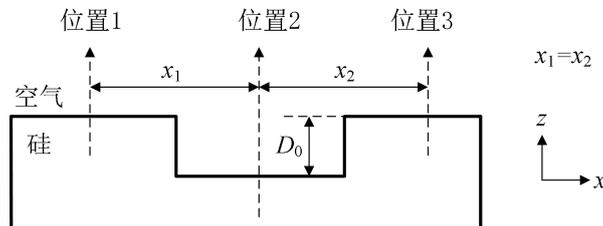


图 9 纵向距离误差测量方法示意图

8 校准结果表达

8.1 校准记录

校准记录推荐格式参见附录 A。

8.2 校准结果的处理

校准证书内页推荐格式参见附录 B，校准证书应至少包括以下内容：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 校准证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

- e) 客户的名称和地址;
- f) 被校仪器的描述和明确标识 (如型号、产品编号等);
- g) 进行校准的日期, 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应说明被校对象的可接收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时, 应对被校样品的抽样程序进行说明;
- i) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准环境的描述;
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范的偏离的说明;
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书的声明。

9 复校时间间隔

复校时间间隔由用户根据仪器使用情况、使用者、仪器本身质量等因素自行决定。

附录 A

拉曼光谱仪校准原始记录（推荐）格式样式

送检单位			证书编号		
客户地址					
仪器名称			制造厂		
型号			出厂编号		
环境温度			相对湿度		
测量地点					
校准所依据/参照的技术文件（代号、名称）					
校准使用的计量基（标）准装置（含标准物质）/主要仪器	名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号	证书有效期
校准员			核验员		

1. 外观检查结果：_____。

2. 光谱分辨力

激光波长：_____nm；光栅规格：_____lp/mm

原子谱线绝对波数 (cm^{-1})	原子谱线相对波数 (cm^{-1})	测量值(cm^{-1})						平均值 (cm^{-1})
		1	2	3	4	5	6	

3. 频移重复性和频移示值误差

3.1. 频移重复性和频移示值误差（标准硅片或标准聚苯乙烯）

激光波长：_____nm

拉曼频移标准值 (cm^{-1})	测量值(cm^{-1})						平均值 (cm^{-1})	重复性 (cm^{-1})	示值误差 (cm^{-1})	示值误差的扩展不确定度 ($k=2$) (cm^{-1})
	1	2	3	4	5	6				

3.2. 频移示值误差（低压原子谱线灯）

激光波长：_____nm

原子谱线 绝对波数 (cm^{-1})	原子谱线 相对波数 (cm^{-1})	测量值 (cm^{-1})						平均值 (cm^{-1})	示值 误差 (cm^{-1})	示值误差的 扩展不确定度 ($k=2$) (cm^{-1})
		1	2	3	4	5	6			

4. 强度重复性

激光波长：_____nm

拉曼频移标准值 (cm^{-1})	拉曼峰强度测量值						平均值	重复性 %
	1	2	3	4	5	6		

5. 横向分辨力

激光波长：_____nm；物镜放大倍率及 NA 值：_____；

横向分辨力测量值(μm)			平均值 (μm)
1	2	3	

6. 纵向分辨力

激光波长：_____nm；物镜放大倍率及 NA 值：_____；

纵向分辨力测量值(μm)			平均值 (μm)
1	2	3	

7. 横向距离误差

激光波长：_____nm；物镜放大倍率及 NA 值：_____；

特征宽度 标准值 (μm)	位置 1 坐标 (μm)	位置 2 坐标 (μm)	特征宽度 测量值 (μm)	特征宽度 平均值 (μm)	示值 误差 (μm)	示值误差的 扩展不确定度($k=2$) (μm)

8. 纵向距离误差

激光波长：_____nm；物镜放大倍率及 NA 值：_____；

特征深度 标准值 (μm)	位置 1 坐标 (μm)	位置 2 坐标 (μm)	位置 3 坐标 (μm)	特征深度 测量值 (μm)	特征深度 平均值 (μm)	示值 误差 (μm)	示值误差的扩 展不确定度 ($k=2$) (μm)

附录 B

校准证书内页（推荐）格式样式

证书编号：XXXX-XXXX				
校准机构授权说明				
校准环境条件及其地点：				
温度： ℃		相对湿度： %		
地点：		其它：		
测量标准及其他设备				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级 /最大允许误差	证书编号	有效期至
声明：1、本单位仅对加盖“×××校准专用章”的完整证书负责。 2、本证书的校准结果仅对所校准器具有效。				
第 x 页 共 x 页				

证书编号: XXXX-XXXX

校准结果

1. 外观检查结果: _____。

2. 光谱分辨力

激光波长: _____ nm; 光栅规格: _____ lp/mm

原子谱线绝对波数 (cm^{-1})	原子谱线相对波数 (cm^{-1})	光谱分辨力 (cm^{-1})

3.1. 频移重复性和示值误差 (标准硅片或标准聚苯乙烯)

激光波长: _____ nm

频移标准值 (cm^{-1})	重复性 (cm^{-1})	示值误差 (cm^{-1})	示值误差的扩展 不确定度($k=2$) (cm^{-1})

3.2. 频移示值误差 (低压原子谱线灯)

激光波长: _____ nm

原子谱线 绝对波数 (cm^{-1})	原子谱线 相对波数 (cm^{-1})	测量值 (cm^{-1})	示值误差 (cm^{-1})	示值误差的扩展不确 定度($k=2$) (cm^{-1})

证书编号: XXXX-XXXX

校准结果

4. 强度重复性

激光波长: _____ nm

频移标准值 (cm^{-1})	强度测量值	重复性 (%)

5. 空间分辨力

激光波长: _____ nm, 物镜放大倍率及 NA 值: _____;

横向分辨力: _____ μm , 纵向分辨力: _____ μm 。

6. 横向距离误差

激光波长: _____ nm, 物镜放大倍率及 NA 值: _____;

特征宽度标准值 (μm)	示值误差 (μm)	示值误差的不确定度 ($k=2$) (μm)

7. 纵向距离误差

激光波长: _____ nm, 物镜放大倍率及 NA 值: _____;

特征深度标准值 (μm)	示值误差 (μm)	示值误差的不确定度 ($k=2$) (μm)

附录 C

用标准硅片校准频移示值误差的测量不确定度评定示例

C 用标准硅片校准频移示值误差的测量不确定度评定

C.1 数学模型

用标准硅片对拉曼光谱仪的频移示值误差进行校准时，可建立如下数学模型：

$$\Delta_S = \bar{v}_S - v_S$$

其中： Δ_S —示值误差， cm^{-1} ；

\bar{v}_S —测量结果平均值， cm^{-1} ；

v_S —标准硅片的标准值， cm^{-1} 。

各输入量的灵敏系数计算如下：

$$c(\bar{v}_S) = \frac{\partial(\Delta_S)}{\partial\bar{v}_S} = 1$$

$$c(v_S) = \frac{\partial(\Delta_S)}{\partial v_S} = -1$$

各输入量的标准不确定度为：

$$u_1 = |c(\bar{v}_S)|u(\bar{v}_S)$$

$$u_2 = |c(v_S)|u(v_S)$$

u_1 和 u_2 互不相关，因此有：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$$

C.2 测量不确定度来源

根据数学模型及具体测量过程，其不确定度来源主要包括以下几个方面：

(1) 测量重复性引入的不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由激光波长的波动、CCD 的探测噪声等随机因素引入，通过多次重复测量可以计算出这些误差引入的测量不确定度。

(2) 标准硅片引入的不确定度 u_2

该项不确定度主要来自标准硅片本身，可从上一级的计量校准证书中得到。

C.3 测量不确定度评定

(1) 测量重复性引入的不确定度

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度，以 633 nm 激发波长下测量标准硅片为例，重复测量六次，测量结果如下：

表 C.1 标准硅片测量结果

频移标 准值 cm ⁻¹	测量值/cm ⁻¹						平均值 cm ⁻¹	示值 误差 cm ⁻¹
	1	2	3	4	5	6		
520.3	520.9	520.3	520.8	519.9	520.7	520.6	520.53	0.23

根据贝塞尔公式计算得出六次测量结果的重复性标准差为 0.39 cm⁻¹，平均值的标准差为：

$$u_1 = 0.39/\sqrt{6} \approx 0.15 \text{ cm}^{-1}$$

(2) 硅片引入的不确定度分量

u_2 是标准硅片本身引入的标准不确定度。该项可由标准硅片的证书中得到，其扩展测量不确定度为 0.5 cm⁻¹ ($k=2$)，取：

$$u_2=0.25 \text{ cm}^{-1}$$

(3) 仪器分辨力引入的不确定度分量

仪器测量波数的分辨力为 0.1cm⁻¹，其引入的不确定度 u_3 为：

$$u_3 = \frac{0.1 \text{ cm}^{-1}}{2\sqrt{3}} \approx 0.03 \text{ cm}^{-1}$$

(4) 合成标准不确定度

以上各分量可近似不相关，重复性和分辨力引入的不确定度只取其中较大值，故合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行合成计算：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.15^2 + 0.25^2} \approx 0.29 \text{ cm}^{-1}$$

(5) 扩展不确定度

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积，在此取 $k=2$ 。

$$U = ku_c = 2 \times 0.29 \text{ cm}^{-1} \approx 0.6 \text{ cm}^{-1} \quad (k = 2)$$

C.4 报告结果

由上述测量结果的计算和分析，可得标准硅片频移示值误差的不确定度为：
 $U=0.4 \text{ cm}^{-1} (k=2)$

附录 D

用原子谱线灯校准频移示值误差的测量不确定度评定示例

D.1 数学模型

用原子谱线灯对拉曼光谱仪的频移示值误差进行校准时，可建立如下数学模型：

$$\Delta_S = \bar{\nu}_S - \nu_S$$

其中： Δ_S —示值误差， cm^{-1} ；

$\bar{\nu}_S$ —测量结果的绝对波数平均值， cm^{-1} ；

ν_S —原子谱线的绝对波数值， cm^{-1} 。

各输入量的灵敏系数计算如下：

$$c(\bar{\nu}_S) = \frac{\partial(\Delta_S)}{\partial\bar{\nu}_S} = 1$$

$$c(\nu_S) = \frac{\partial(\Delta_S)}{\partial\nu_S} = -1$$

各输入量的标准不确定度为：

$$u_1 = |c(\bar{\nu}_S)|u(\bar{\nu}_S)$$

$$u_2 = |c(\nu_S)|u(\nu_S)$$

u_1 和 u_2 互不相关，因此有：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$$

D.2 测量不确定度来源

根据上述数学模型以及具体的测量过程，其不确定度来源主要包括以下几个方面：

(1) 测量重复性引入的标准不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由激光波长的波动、CCD 的探测噪声等随机因素引入，通过多次重复测量可以计算出这些误差引入的测量不确定度。

(2) 原子谱线灯引入的标准不确定度 u_2

原子谱线的绝对波数为自然基准，该项不确定度可通过查表获得。

D.3 测量不确定度评定

(1) 重复性引入的不确定度

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度, 以测量氪灯的 11878.7 cm^{-1} 谱线为例, 重复测量六次, 测量结果如下:

表 D.1 原子谱线灯测量结果

绝对波数 标准值 cm^{-1}	测量值/ cm^{-1}						平均值 cm^{-1}	示值误差 cm^{-1}
	1	2	3	4	5	6		
11878.7	11878.9	11878.6	11878.2	11878.3	11878.1	11878.7	11878.47	-0.23

11878.7 cm^{-1} 谱线单次测量结果标准差为 0.31 cm^{-1} 。因此, 测量重复性引入的标准不确定度为:

$$u_1 = 0.31 \text{ cm}^{-1} / \sqrt{6} \approx 0.13 \text{ cm}^{-1}$$

(2) 原子谱线引入的不确定度分量

u_2 是原子谱线的标准不确定度。原子谱线波长为自然基准, 波长误差小于 $\pm 10^{-4} \text{ nm}$, 当波长大于 300 nm 时转化为绝对波数后不确定度不大于 $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$:

$$u_2 = \frac{0.01 \text{ cm}^{-1}}{\sqrt{3}} \approx 0.006 \text{ cm}^{-1}$$

(3) 仪器分辨力引入的不确定度分量

仪器测量波数的分辨力为 0.1 cm^{-1} , 其引入的不确定度 u_3 为:

$$u_3 = \frac{0.1 \text{ cm}^{-1}}{2\sqrt{3}} \approx 0.03 \text{ cm}^{-1}$$

(4) 合成标准不确定度

以上各分量可近似不相关, 重复性和分辨力引入的不确定度只取其中较大值, 故频移示值误差的合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行合成计算:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.13^2 + 0.006^2} \approx 0.13 \text{ cm}^{-1}$$

(5) 扩展不确定度

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积, 在此取 $k=2$ 。

$$U = k u_c = 2 \times 0.13 \text{ cm}^{-1} \approx 0.3 \text{ cm}^{-1} \quad (k = 2)$$

D.4 报告结果

由上述测量结果的计算和分析, 可得频移测量结果示值误差的扩展不确定度为: $U = 0.26 \text{ cm}^{-1} (k=2)$ 。

附录 E

用标准聚苯乙烯校准频移示值误差的测量不确定度评定示例

E 用标准聚苯乙烯校准频移示值误差的测量不确定度评定

E.1 数学模型

用标准聚苯乙烯对拉曼光谱仪的频移示值误差进行校准时,可建立如下数学模型:

$$\Delta_S = \bar{v}_S - v_S$$

其中: Δ_S —示值误差, cm^{-1} ;

\bar{v}_S —测量结果平均值, cm^{-1} ;

v_S —标准聚苯乙烯的标准值, cm^{-1} 。

各输入量的灵敏系数计算如下:

$$c(\bar{v}_S) = \frac{\partial(\Delta_S)}{\partial\bar{v}_S} = 1$$

$$c(v_S) = \frac{\partial(\Delta_S)}{\partial v_S} = -1$$

各输入量的标准不确定度为:

$$u_1 = |c(\bar{v}_S)|u(\bar{v}_S)$$

$$u_2 = |c(v_S)|u(v_S)$$

u_1 和 u_2 互不相关, 因此有:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$$

E.2 测量不确定度来源

根据数学模型及具体测量过程, 其不确定度来源主要包括以下几个方面:

(1) 测量重复性引入的不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由激光波长的波动、CCD 的探测噪声等随机因素引入, 通过多次重复测量可以计算出这些误差引入的测量不确定度。

(2) 标准聚苯乙烯引入的不确定度 u_2

该项不确定度主要来自标准硅片本身, 可从上一级的计量校准证书中得到。

E.3 测量不确定度评定

(1) 测量重复性引入的不确定度

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度，以 785 nm 激发波长下测量标准聚苯乙烯为例，重复测量六次，测量结果如下：

表 E.1 标准聚苯乙烯测量结果

频移标准值 cm^{-1}	测量值/ cm^{-1}						平均值 cm^{-1}	示值误差 cm^{-1}
	1	2	3	4	5	6		
1001	1001	1002	1001	1002	1003	1003	1002.0	0.75

根据贝塞尔公式计算得出六次测量结果的重复性标准差为 0.75 cm^{-1} ，平均值的标准差为：

$$u_1 = 0.75/\sqrt{6} \approx 0.31 \text{ cm}^{-1}$$

(2) 标准聚苯乙烯引入的不确定度分量

u_2 是标准聚苯乙烯本身引入的标准不确定度。该项可由标准聚苯乙烯的证书中得到，其扩展测量不确定度为 2 cm^{-1} ($k=2$)，取：

$$u_2 = 1 \text{ cm}^{-1}$$

(3) 仪器分辨力引入的不确定度分量

仪器测量波数的分辨力为 1 cm^{-1} ，其引入的不确定度 u_3 为：

$$u_3 = \frac{1 \text{ cm}^{-1}}{2\sqrt{3}} \approx 0.29 \text{ cm}^{-1}$$

(4) 合成标准不确定度

以上各分量可近似不相关，重复性和分辨力引入的不确定度只取其中较大值，故合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行合成计算：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.31^2 + 1^2} \approx 1.05 \text{ cm}^{-1}$$

(5) 扩展不确定度

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积，在此取 $k=2$ 。

$$U = k u_c = 2 \times 1.05 \text{ cm}^{-1} \approx 2.1 \text{ cm}^{-1} \quad (k = 2)$$

E.4 报告结果

由上述测量结果的计算和分析，可得标准聚苯乙烯频移示值误差的不确定度为： $U = 2.1 \text{ cm}^{-1}$ ($k=2$)

附录 F

横向距离误差测量不确定度评定示例

F.1 数学模型

用横向检测模体对拉曼光谱仪的横向距离误差进行校准时，可建立如下数学模型：

$$\Delta_W = \bar{W} - W_0$$

式中： Δ_W — 特征宽度测量误差， μm ；

\bar{W} — 特征宽度测量结果的平均值， μm ；

W_0 — 特征宽度的标准值， μm 。

各输入量的灵敏系数计算如下：

$$c(\bar{W}) = \frac{\partial(\Delta_W)}{\partial\bar{W}} = 1$$

$$c(W_0) = \frac{\partial(\Delta_W)}{\partial W_0} = -1$$

各输入量的标准不确定度为：

$$u_1 = |c(\bar{W})|u(\bar{W})$$

$$u_2 = |c(W_0)|u(W_0)$$

u_1 和 u_2 互不相关，因此有：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$$

F.2 测量不确定度来源

根据数学模型及具体测量过程，其不确定度来源主要包括以下几个方面：

(1) 位置测量重复性引入的不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由扫描测量过程中位移台的定位误差、拉曼信号强度测量噪声、机械振动等随机因素引入，通过重复测量可以计算出这些误差引入的测量不确定度。

(2) 横向检测模体引入的不确定度 u_2

该项不确定度主要来自模体本身，可从上一级的计量校准证书中得到。

(3) 样品方向误差引入的不确定度 u_3

扫描测量前应将硅和金属边界调节至与扫描方向垂直，方向误差会引入特征

宽度的测量误差。

F.3 测量不确定度评定

(1) 测量重复性引入的不确定度

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度，以 633 nm 激发波长下测量横向检测模体的特征宽度为例，重复测量三次，测量结果如下：

表 F.1 特征宽度测量结果

特征宽度 标准值 (μm)	位置 1 坐标 (μm)	位置 2 坐标 (μm)	特征宽度 测量值 (μm)	特征宽度 平均值 (μm)	示值 误差 (μm)
5.0	5.52	10.71	1.19	1.20	0.20
	5.61	10.85	1.24		
	5.55	10.72	1.17		

根据极差法计算重复性引入的不确定度：

$$s = \frac{R}{C} = \frac{0.07 \mu\text{m}}{1.69} \approx 0.041 \mu\text{m}$$

式中： R ——测量结果中最大值与最小值之差；

C ——极差系数。

重复性引入的不确定度 u_1 为：

$$u_1 = \frac{0.041 \mu\text{m}}{\sqrt{3}} \approx 0.024 \mu\text{m}$$

(2) 横向检测模体引入的不确定度分量

u_2 是横向检测模体本身引入的标准不确定度。该项可由横向检测模体的证书中得到，其特征宽度的扩展测量不确定度为 $0.5 \mu\text{m}$ ($k=2$)，取：

$$u_2 = 0.25 \mu\text{m}$$

(3) 方向误差引入的不确定度分量

测量拉曼光谱仪沿调节横向检测模体的硅和金属边界与扫描测量方向垂直，可借助显微镜视场下的光标线辅助调节对齐。

以短距离测量情况下（见图 8（a））为例进行计算。100 倍显微物镜为例进行估算，通过观察视场下的光标与硅-金属边界的对齐，可保证在 $100 \mu\text{m}$ 长度内的对齐误差不超过 $\pm 1 \mu\text{m}$ ，换算为角度误差为 $\pm 0.01 \text{rad}$ ，如图 F.1 所示。假设位置 1 和位置 2 之间的 y 坐标差值为 $10 \mu\text{m}$ ，方向误差引入的特征宽度测量误差不

大于角度误差与 $10\mu\text{m}$ 的乘积，即 $\pm 0.1\mu\text{m}$ 。按均匀分布估计，方向误差引入的不确定分量为：

$$u_3 = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} \approx 0.028 \mu\text{m}$$

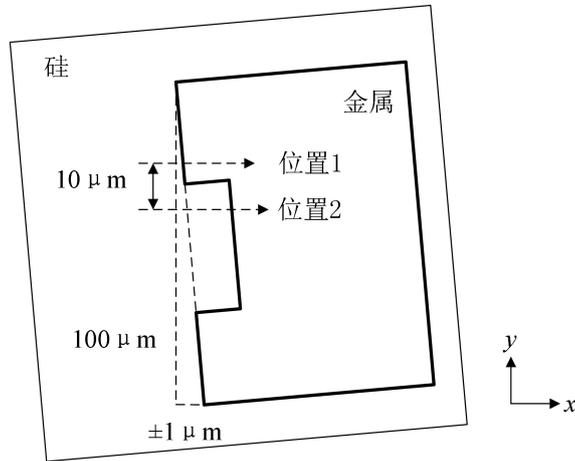


图 F.1 方向误差引入的横向距离不确定度分量示意图

在长距离测量情况下（见图 8（b））仅存在余弦误差分量，可忽略不计。

(4) 合成标准不确定度

以上各分量可近似不相关，重复性和分辨力引入的不确定度只取其中较大值，故合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行合成计算：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = \sqrt{0.024^2 + 0.25^2 + 0.028^2} \approx 0.25 \mu\text{m}$$

(5) 扩展不确定度

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积，在此取 $k=2$ 。

$$U = k u_c = 2 \times 0.25 = 0.5 \mu\text{m} \quad (k=2)$$

F.4 报告结果

由上述测量结果的计算和分析，可得横向距离误差的不确定度为： $U = 0.5 \mu\text{m}$ ($k=2$)

附录 G

纵向距离误差的测量不确定度评定示例

G.1 数学模型

用横向检测模体对拉曼光谱仪的横向距离误差进行校准时，可建立如下数学模型：

$$\Delta_D = \bar{D} - D_0$$

式中： Δ_D — 特征深度测量误差， μm

\bar{D} — 特征深度测量结果的平均值， μm ；

D_0 — 特征深度的标准值， μm 。

各输入量的灵敏系数计算如下：

$$c(\bar{D}) = \frac{\partial(\Delta_D)}{\partial\bar{D}} = 1$$

$$c(D_0) = \frac{\partial(\Delta_D)}{\partial D_0} = -1$$

各输入量的标准不确定度为：

$$u_1 = |c(\bar{D})|u(\bar{D})$$

$$u_2 = |c(D_0)|u(D_0)$$

u_1 和 u_2 互不相关，因此有：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$$

G.2 测量不确定度来源

根据数学模型及具体测量过程，其不确定度来源主要包括以下几个方面：

(1) 位置测量重复性引入的不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由扫描测量过程中位移台的定位误差、拉曼信号强度测量噪声、机械振动等随机因素引入，通过重复测量可以计算出这些误差引入的测量不确定度。

(2) 纵向检测模体引入的不确定度 u_2

该项不确定度主要来自模体本身，可从上一级的计量校准证书中得到。

(3) 样品方向误差引入的不确定度 u_3

扫描测量时，若模体的表面与扫描测量方向不完全垂直，可能引入竖直方向

上的距离误差。但由于采用补偿测量方法，通过三个位置的测量，可抵消该测量误差，如图 G.1 所示。因此，该项误差引入的不确定度可忽略不计。

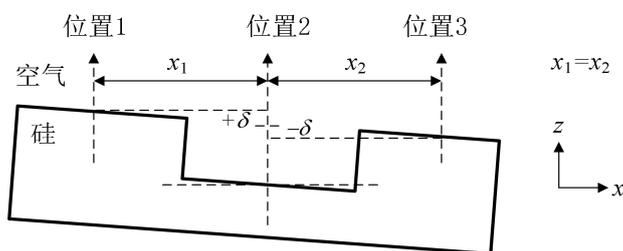


图 G.1 方向误差引入的纵向距离不确定度分量示意图

G.3 测量不确定度评定

(1) 测量重复性引入的不确定度

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度，以 633 nm 激发波长下测量横向检测模体的特征宽度为例，重复测量三次，测量结果如下：

表 G.1 特征深度测量结果

特征深度 标准值 (μm)	位置 1 坐标 (μm)	位置 2 坐标 (μm)	位置 3 坐标 (μm)	特征深度 测量值 (μm)	特征深度 平均值 (μm)	示值 误差 (μm)
5.0	2.08	7.52	2.25	1.36	1.26	0.26
	2.29	7.57	2.48	1.19		
	2.35	7.68	2.56	1.23		

根据极差法计算重复性引入的不确定度：

$$s = \frac{R}{C} = \frac{0.13 \mu\text{m}}{1.69} \approx 0.077 \mu\text{m}$$

式中： R ——测量结果中最大值与最小值之差；

C ——极差系数。

重复性引入的不确定度 u_1 为：

$$u_1 = \frac{0.077 \mu\text{m}}{\sqrt{3}} \approx 0.044 \mu\text{m}$$

(2) 纵向检测模体引入的不确定度分量

u_3 是横向检测模体本身引入的标准不确定度。该项可由横向检测模体的证书中得到，其特征宽度的扩展测量不确定度为 $0.5 \mu\text{m}$ ($k=2$)，取：

$$u_2 = 0.25 \mu\text{m}$$

(4) 合成标准不确定度

以上各分量可近似不相关, 重复性和分辨力引入的不确定度只取其中较大值, 故合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行合成计算:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.044^2 + 0.25^2} \approx 0.25 \mu\text{m}$$

(5) 扩展不确定度

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积, 在此取 $k=2$ 。

$$U = k u_c = 2 \times 0.25 = 0.5 \mu\text{m} (k=2)$$

G.4 报告结果

由上述测量结果的计算和分析, 可得纵向距离误差的不确定度为: $U = 0.5 \mu\text{m}$ ($k=2$)。
