



中华人民共和国工业和信息化部
有色金属计量技术规范

JJFZ（有色金属）011—2023

扫描电化学显微镜校准规范
(送审稿)

Calibration Specification for
Scanning Electrochemical Microscopes

202x-xx-xx 发布

202x-xx-xx 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

扫描电化学显微镜校准规范

Calibration Specification for
Scanning Electrochemical Microscopes

JJFZ (有色金属) 011-2023

归口单位：中国有色金属工业协会

主要起草单位：国标（北京）检验认证有限公司

参加起草单位：北京科技大学

有研工程技术研究院有限公司

中国船舶集团有限公司第七二五研究所

阿美特克商贸(上海)有限公司

有色金属技术经济研究院有限责任公司

天津艾隆科技开发有限公司

福建省闽发铝业股份有限公司

本规范委托有色金属行业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：张文梅（国标（北京）检验认证有限公司）

赖宇明（北京科技大学）

门阔（有研工程技术研究院有限公司）

曹梦圆（中国船舶集团有限公司第七二五研究所）

刘晓青（中国船舶集团有限公司第七二五研究所）

刘皓（有研工程技术研究院有限公司）

黄建书（阿美特克商贸（上海）有限公司）

闫艳楠（有色金属技术经济研究院有限责任公司）

纪红（国标（北京）检验认证有限公司）

余泉和（天津艾隆科技开发有限公司）

朱耀辉（福建省闽发铝业股份有限公司）

姜雪（国标（北京）检验认证有限公司）

钟赢葆（国标（北京）检验认证有限公司）

史宏伟（天津艾隆科技开发有限公司）

王晓宇（北京科技大学）

李文超（北京科技大学）

目 录

引 言	III
1 范围	1
2 引用文件	1
3 术语	1
3.1 工作电极	1
3.2 参比电极	1
3.3 辅助电极	1
3.4 金属探针	1
3.5 功函数	1
4 概述	1
5 计量特性	2
6 校准条件	2
6.1 环境条件	2
6.2 测量标准	2
7 校准项目和校准方法	3
7.1 电位示值误差	3
7.2 电流示值误差	3
7.3 测长示值误差	4
8 校准结果表达	5
9 复校时间间隔	6

附录 A	7
附录 B	8
附录 C	9
附录 D	10
附录 E	14

引 言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑校准规范制修订工作的基础性系列规范。

本规范参考了YY/T 1074—《外科植入物—不锈钢产品点蚀点位》、JJF 1910《电化学工作站校准规范》和JJF 1916《扫描电子显微镜校准规范》的技术内容。

本规范为首次发布。

扫描电化学显微镜校准规范

1 范围

本规范适用于分析物质微区电化学特性的，具有恒电位、循环伏安及扫描开尔文探针系统功能的扫描电化学显微镜的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

~~JJF 1059.1-2012—《测量不确定度评定与表示》—~~

~~NIM-ZY-NM-NM-031—《纳米台阶高度与水平结构样板校准方法》—~~

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，其最新版本适用于本规范。

3 术语

3.1 工作电极 working electrode

电化学体系中被研究和测量的电极。

3.2 参比电极 reference electrode

具有稳定重复电位值的电极，用它的电位值作为参考基准电位，可测量其他电极的电位值。

3.3 辅助电极 auxiliary electrode

为了使工作电极通电所用的另一电极。

3.4 金属探针 metal probe

金属探针的材料成分通常是导电金属，尺寸通常为 $10\mu\text{m}$ - $500\mu\text{m}$ 之间，可获得具有空间分辨的金属电位的探针。

3.5 功函数 work function

功函数是指把一个电子从金属表面激发到自由状态所需要的能量，即电子的费米能级与真空能级的差，单位为 eV 或 J。

4 概述

扫描电化学显微镜是以电化学原理为基础的一种多功能微区电化学分析系统，不仅能够获得工作电极微米区域内的电化学过程信息，而且能够准确定位该区域的位置。扫描电化学显微镜可以在相距一定距离的金属探针与工作电极之间通过系统回路实现连接，调节一个外加的前级电压可以测量出工作电极表面和扫描探针的参比针尖之间的功函差，控制

金属探针扫描工作电极测量区域，最终得到工作电极微区功函数分布结果，反映工作电极微区的电化学特性及工作电极与环境间的电化学作用机理。扫描电化学显微镜依据不同的方法，可以检测微区电流、电位、阻抗等信号参数的变化。仪器通常主要由定位系统、压电单元、静电计、金属探针（探针尖端直径 $10\ \mu\text{m}$ ）、系统控制器、恒电位仪、锁相放大器等部分组成，扫描电化学显微镜示意图如图 1 所示。

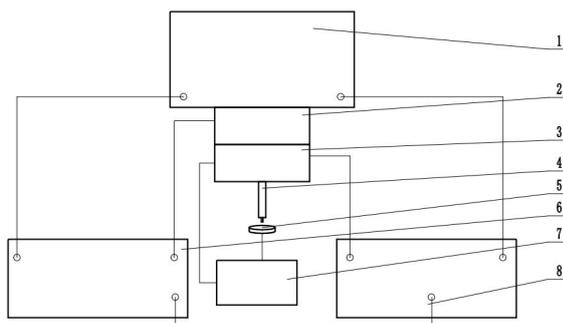


图 1 扫描电化学显微镜示意图

1—定位系统；2—压电单元；3—静电计；4—金属探针；5—工作电极（三维栅格）；6—系统控制器；7—恒电位仪；8—锁相放大器

5 计量特性

5.1 电位示值误差

电位示值的最大允许误差： $\pm 0.02\text{V}$ 。

5.2 电流示值误差

电流示值的最大允许误差： $\pm 5 \times 10^{-9}\text{A}$ 。

5.1.3 测长示值误差

测长示值的最大允许误差：不超过 $\pm 10\%$ 。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度： $(20 \pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.1.2 相对湿度：不超过 65% 。

6.1.3 供电电源：电压 $(220 \pm 22)\text{V}$ ，频率 $(50 \pm 1)\text{Hz}$ 。

6.1.4 附近无影响扫描电化学显微镜正常工作的电磁场及机械振动。

6.1.5 扫描电化学显微镜接地良好。

6.1.6 等温时间不少于 0.5h 。

6.2 测量标准

校准用测量标准见表 1。

表 1 测量标准

设备名称	技术指标	校准项目
数字万用表	测量直流电位范围 (0~10) V, 直流电位相对扩展不确定度 U 优于 0.01% ($k=2$)	电位示值误差
标准电阻	1000k Ω , 准确度优于 0.1 级	电流示值误差
二维栅格	10 μm , $U_{95}=0.4\mu\text{m}$	测长示值误差

7 校准项目和校准方法

7.1 电位示值误差

校准项目见表 1, 按图 2 接好线路, 选择恒电位模式, 然后依次将电位设置为 0.1 V、0.2 V、0.5V、1.0V、2.0V, 使用数字万用表采集数据, 每个电位重复测定 6 次, 按公式 (1) 计算各个电位的示值误差。

$$\Delta\varphi = \varphi - \overline{\varphi_s} \quad (1)$$

式中:

$\Delta\varphi$ ——电位示值误差, V;

φ ——恒电位仪电位设定值, V;

$\overline{\varphi_s}$ ——6 次数字万用表测定电位的平均值, V。

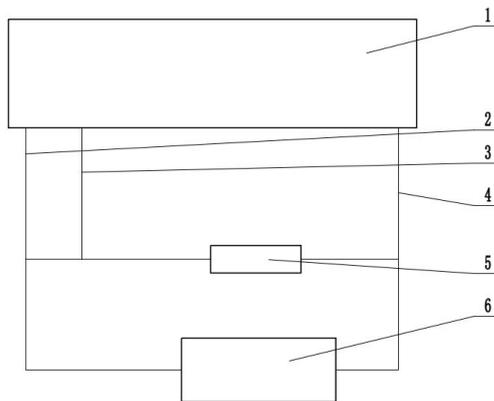


图 2 电位示值误差校准线路连接示意图

1—恒电位仪; 2—参比电极线; 3—辅助电极线; 4—工作电极线; 5—标准电阻; 6—数字万用表

7.2 电流示值误差

校准项目见表 1, 按图 3 接好线路, 选择恒电位模式, 然后依次将电位设置为 0.1 V、0.2 V、0.5V、1.0V、2.0V, 记录每个输出电位下 2min 内 6 次电流值。按公式 (2) 计算各个电流示值误差。

$$\Delta I = \bar{I} - \frac{\varphi - \Delta\varphi}{R} \quad (2)$$

式中:

ΔI —电流示值误差, A;

\bar{I} —恒电位仪测量的6个电流值的平均值, A;

φ —恒电位仪电位设定值, V;

$\Delta\varphi$ —该电位的示值误差, V;

R —标准电阻的阻值, Ω 。

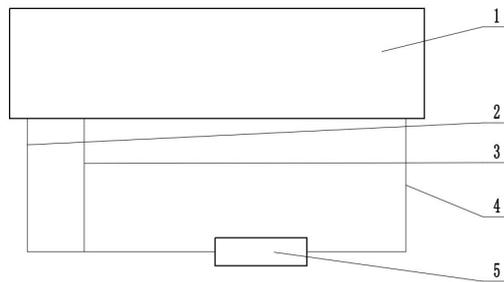


图3 电流示值误差校准线路连接示意图

1—恒电位仪; 2—参比电极线; 3—辅助电极线; 4—工作电极线; 5—标准电阻

7.3 测长示值误差

将二维栅格安装到样品台上, 用万向水平仪将二维栅格调平, 选择扫描开尔文探针模式, 按图4接好线路, 采用步进扫描的方式。

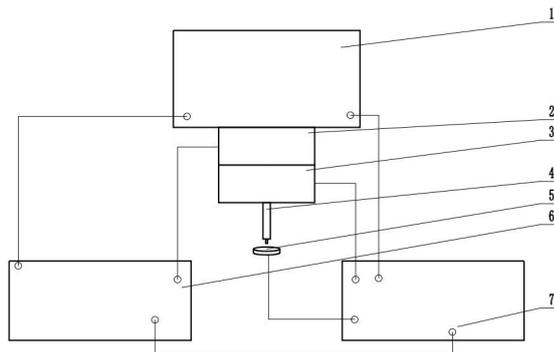


图4 扫描电化学显微镜示意图

1—XYZ 定位系统; 2—压电单元; 3—静电计; 4—金属探针; 5—工作电极 (二维栅格); 6—系统控制器; 7—锁

相放大器

7.3.1 X方向测长示值误差

先进行二维栅格表面X方向形貌扫描，设置扫描范围包含二维栅格图像上M ($M \geq 5$) 个栅格结构测量线条间距L (见图5)，扫描步长不大于10微米。将形貌扫描参数导入探针测试中，按照形貌扫描的参数重新扫描二维栅格的X方向同一区域，连续测量3次，取平均值，并记录数据。按公式 (3)计算X方向测长示值误差。

$$\Delta L = L_i - L_s \quad (3)$$

式中：

ΔL ——测长示值误差， μm ；

L_i ——二维栅格的测量值， μm ；

L_s ——二维栅格的校准值， μm 。

7.3.2 Y方向测长示值误差

转换扫描方向到Y方向，并重复7.3.1步骤。

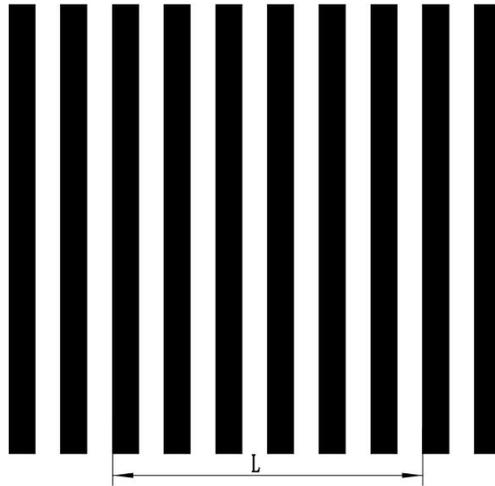


图5 测长示值误差 X方向校准示意图 (Y方向同理)

8 校准结果表达

经校准的扫描电化学显微镜出具校准证书，校准证书至少应包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室的名称和地址；
- c) 实施校准活动的地点，包括客户设施、实验室固定设施以外的地点；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和联络信息；
- f) 被校对象的描述和明确标识；

g) 进行校准活动的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期和证书发布日期；

h) 对校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；

i) 本次校准所用的测量标准和溯源性及有效性说明；

j) 校准环境的描述；

k) 校准结果及其测量不确定度的说明（给出整个测量范围校准结果测量不确定度的最大值）；

l) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识，以及签发日期；

m) 校准人和核验人签名；

n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；

o) 未经校准实验室书面批准，不得部分复制校准证书的声明。

校准原始记录参考格式见附录B，校准证书参考格式见附录C。

9 复校时间间隔

复校时间间隔的长短取决于其使用情况，使用单位可根据实际使用情况自主决定复校的时间，建议复校时间间隔为1年。

附录 A

扫描电化学显微镜校准用二维栅格要求

A.1 概述

扫描电化学显微镜校准项目所采用的二维栅格（见图 A.1）是等间距栅格标准样板，包含 5 个以上周期，符合 NIM-ZY-NM-NM-031 《纳米台阶高度与水平结构样板校准方法》要求，规格： $10\ \mu\text{m}$ ($U_{95}=0.4\ \mu\text{m}$)。

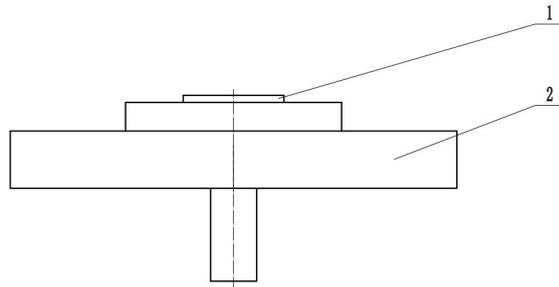


图 A.1 二维栅格组件示意图

1—二维栅格；2—底座

附录 B

扫描电化学显微镜校准记录参考格式

证书编号:
委托单位:

接收日期:

校准日期:
校准依据:

发布日期:

被校设备信息										
器具名称						出厂编号				
型号/规格						设备编号				
制造厂						环境条件	°C	%RH		
校准地点										
测量标准信息										
名称	型号	证书编号			编号	准确度等级/ 最大允许误差 /不确定度		有效期		
校准结果										
1 外观检查:										
2 电位示值误差/V										
电位设定值	电位测量值					平均值	示值误差	不确定度 U ($k=2$)		
0.1										
0.2										
0.5										
1.0										
2.0										
3 电流示值误差										
电位设定值	电流计算值 ($\times 10^{-6}A$)	测量值 ($\times 10^{-6}A$)					平均值 ($\times 10^{-6}A$)	示值误差 ($\times 10^{-6}A$)	不确定度 $U(k=2)$ (nA)	
0.1										
0.2										
0.5										
1.0										
2.0										
4 测长示值误差/ μm										
校准方向	标准值	实测值			平均值	示值误差	不确定度 U ($k=2$)			
X										
Y										

附录 C

扫描电化学显微镜校准证书内页参考格式

证书编号:

校准结果				
1 外观检查:				
2 电位示值误差/V				
电位设定值	测量平均值	示值误差	不确定度 $U(k=2)$	
0.1				
0.2				
0.5				
1.0				
2.0				
3 电流示值误差				
电流计算值 ($\times 10^{-6}A$)	电流平均值 ($\times 10^{-6}A$)	示值误差 ($\times 10^{-6}A$)	不确定度 $U(k=2)$ (nA)	
0.1				
0.2				
0.5				
1.0				
2.0				
4 测长示值误差/ μm				
校准方向	标准值	实测值	示值误差	不确定度 $U(k=2)$
备注:				

附录 D

扫描电化学显微镜

电位和电流示值误差的测量不确定度评定示例

D.1 概述

本次评定是对扫描扫描电化学显微镜电位和电流示值误差的测量不确定度的评定，本评定方法遵循 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》。

D.1.1 评定依据

本规范。

D.1.2 环境条件

温度：(20±5)℃，相对湿度：不超过 65%。

D.1.3 测量标准

数字万用表 DA23S-AA102859，直流电压 100mV~10V， $U=0.0006\text{mV}\sim 0.00004\text{V}$ ， $k=2$ 。

标准电阻 DA24S-BJ100011，电阻 1MΩ， $U=0.0006\text{M}\Omega$ ， $k=2$ 。

D.1.4 被测对象

扫描电化学显微镜

D.1.5 测量方法

电位示值误差的测量见本规范 7.1。

电流示值误差的测量见本规范 7.2。

D.2 测量模型

D.2.1 扫描电化学显微镜电位示值误差测量模型

电位示值误差测量模型见公式D.1。

$$\Delta\varphi = \varphi - \overline{\varphi_s} \quad (\text{D.1})$$

式中：

$\Delta\varphi$ —电位示值误差，V；

φ —恒电位仪电位设定值，V；

$\overline{\varphi_s}$ —10次数字万用表测定电位的平均值，V。

根据不确定度传播定律，引起测量结果不确定度的各分量彼此独立，电位测量的灵敏系数绝对值均为1。

D.2.2 扫描电化学显微镜电流示值误差测量模型

电流示值误差测量模型见公式 D.2。

$$\Delta I = \bar{I} - \frac{\varphi - \Delta\varphi}{R} \quad (\text{D.2})$$

式中：

ΔI —电流示值误差，A；

\bar{I} —恒电位仪测量的10个电流值的平均值，A；

φ —恒电位仪电位设定值，V；

$\Delta\varphi$ —该电位的示值误差，V；

R —标准电阻的阻值， Ω 。

根据不确定度传播定律，引起测量结果不确定度的各分量彼此独立，各分量灵敏度系数分别为 $c_1(\bar{I})=1$ ， $c_2(\Delta\varphi)=10^{-6}\Omega^{-1}$ ， $c_3(R)=9.72\times 10^{-14}\text{V}\cdot\Omega^{-2}$ 。

D.3 测量不确定度的来源

D.3.1 扫描电化学显微镜电位示值误差不确定度来源

- (1) 电位测量重复性引入的不确定度 u_{11} ；
- (2) 数字万用表引入的不确定度 u_{12} 。

D.3.2 扫描电化学显微镜电流示值误差不确定度来源

- (1) 电流测量重复性引入的不确定度 u_{21} ；
- (2) 电位测量示值误差不确定度 u_{22} ；
- (3) 标准电阻引入的不确定度 u_{23} 。

D.4 测量不确定评定

D.4.1 扫描电化学显微镜电位示值误差不确定度

D.4.1.1 测量重复性引入的标准不确定度 u_{11}

使用扫描电化学显微镜，用数字多用表测量0.1V电位10次，测得的实验数据 φ_s 的测量列为：

表D.1 0.1V电位下电位测量列

电位	测量值 (V)									
0.1	0.0972	0.0998	0.0955	0.0968	0.0981	0.0994	0.0965	0.0956	0.0943	0.0983

测量重复性引入的标准不确定度分量：

$$u_{11} = s(\varphi) / \sqrt{n} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\varphi_i - \bar{\varphi})^2}{(n-1)n}} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ V}$$

D.4.1.2 数字万用表引入的标准不确定度 u_{12}

数字万用表引入的标准不确定度 u_{12} ，可以根据数字万用表校准证书得到，万用表0.1V电压， $U=0.0012\text{mV}$ ， $k=2$ 。

$$u_{12} = \frac{a}{k} = \frac{0.0012 * 10^{-3}}{2} = 6 \times 10^{-7} \text{V}$$

D.4.1.3 不确定度分量汇总

不确定度分量汇总表见表D.2。

表D.2 扫描电化学显微镜校准结果不确定度分量汇总表

标准不确定度分量	不确定度来源	灵敏系数绝对值	标准不确定度
u_{11}	测量重复性引入的不确定度	1	$5.6 \times 10^{-4} \text{V}$
u_{12}	数字万用表引入的不确定度	1	$6 \times 10^{-7} \text{V}$

D.4.1.4 标准不确定度合成

数字万用表引入的不确定度 u_{12} 与电位测量重复性引入的不确定度 u_{11} 之间不相关，因此合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta\varphi) = u_c(\overline{\varphi_s}) = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2} = \sqrt{(5.6 \times 10^{-4})^2 + (6 \times 10^{-7})^2} = 0.00056 \text{V}$$

D.4.1.5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扫描电化学显微镜测量0.1V时，电位示值误差的扩展不确定度为：

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 0.00056 = 0.001 \text{V}$$

D.4.2 扫描电化学显微镜电流示值误差不确定度

D.4.2.1 测量重复性引入的标准不确定度 u_{21} ，用A类方法评定

使用扫描电化学显微镜，用数字多用表和标准电阻在0.1V电位下测量电流10次，测得的实验数据I的测量列为：

表D.3 0.1V电位下电流测量列

电流	测量值 (μA)									
0.1	0.0972	0.0998	0.0955	0.0968	0.0981	0.0994	0.0965	0.0956	0.0943	0.0983

$$u_{21} = s / \sqrt{n} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{(n-1) n}} = 5.6 \times 10^{-10} \text{A}$$

D.4.2.2 电位测量示值误差 uncertainty $u(\Delta\varphi)$ 为 u_{22} 见 D.4.1.3

$$u_{22} = 0.00056 \text{ V}$$

D.4.2.3 标准电阻引入的 uncertainty u_{23}

标准电阻引入的标准 uncertainty u_{23} ，可以根据证书得到，标准电阻 $1 \text{ M}\Omega$ ， $U = 0.0006 \text{ M}\Omega$ ， $k=2$ 。

$$u_{23} = \frac{a}{k} = \frac{600}{2} = 300 \Omega$$

D.4.2.4 不确定度分量汇总

不确定度分量汇总表见表 D.4。

表 D.4 扫描电化学显微镜校准结果 uncertainty 分量汇总表

标准 uncertainty 分量	uncertainty 来源	灵敏系数绝对值	标准 uncertainty
u_{21}	测量重复性引入的 uncertainty	1	$5.6 \times 10^{-10} \text{ A}$
u_{22}	电位测量示值误差引入的 uncertainty	$10^{-6} \Omega^{-1}$	0.00056 V
u_{23}	标准电阻引入的 uncertainty	$9.72 \times 10^{-14} \text{ V} \cdot \Omega^{-2}$	300 Ω

D.4.2.5 标准 uncertainty 合成

扫描电化学显微镜电流测量重复性引入的 uncertainty u_{21} ，电位测量示值误差 uncertainty u_{22} ($u(\Delta\varphi)$) 与标准电阻引入的 uncertainty u_{23} ($u(R)$) 之间不相关，所以标准 uncertainty 可按下式计算得到：

$$u_c(\Delta I) = \sqrt{u^2(\bar{I}) + \left(\frac{1}{R}\right)^2 u^2(\Delta\varphi) + \left(\frac{\varphi - \Delta\varphi}{R^2}\right)^2 u^2(R)} = 7.92 \times 10^{-10} \text{ A}$$

D.4.2.6 扩展 uncertainty

取 $k=2$ ，则电化学工作站测量 $0.1 \mu\text{A}$ 时，电流示值误差的扩展 uncertainty 为：

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 7.92 \times 10^{-10} = 0.002 \mu\text{A}$$

附录 E

扫描电化学显微镜

测长示值误差的测量不确定度评定示例

E.1 概述

本次评定是对扫描扫描电化学显微镜测长示值误差的测量不确定度的评定，本评定方法遵循 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》。

E.1.1 评定依据

本规范。

E.1.2 测量标准

10 μm 二维栅格， $U_{95}=0.4\mu\text{m}$ ， $k=2.03$ 。

E.1.3 被测对象

扫描电化学显微镜。

E.1.4 测量方法

测长示值误差的测量见本规范 7.3。

E.2 测量模型

根据测量方法，用二维栅格对扫描电化学显微镜进行校准时，测量结果可表示为

$$\Delta L = L_i - L_s \quad (\text{E.1})$$

式中：

ΔL —测长示值误差， μm ；

L_i —二维栅格的测量值， μm ；

L_s —二维栅格校准值， μm 。

根据不确定度传播定律，引起测量结果不确定度的各分量彼此独立，测长的灵敏系数绝对值均为 1。

E.3 测量不确定度的来源

测量不确定度来源包括以下两项：

(1) 测量仪器引入的不确定度 $u(L_i)$ ；

(2) 二维栅格引入的不确定 $u(L_s)$ ；

由于所列的各项标准不确定度互不相关，故合成标准不确定度为：

$$\mu_c = \sqrt{\mu(L_i)^2 + \mu(L_s)^2} \quad (\text{E.2})$$

E.4 测量不确定度评定

E.4.1 测量仪器引入的不确定度 $u(L_i)$

扫描电化学显微镜对二维栅格上M (M=6) 个栅格结构进行10次独立重复测量, 测量数据如表E.1所示。

表E.1 栅格长度测量列

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值 (μm)	9.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

根据贝塞尔公式, 单次测量标准偏差为:

$$s(L) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (L_i - \bar{L})^2}{(n-1)}} = 0.16 \mu\text{m}$$

根据7.3可知, 每次校准均对测长进行3次测量, 则

$$u_1 = \frac{s(L)}{\sqrt{n}} = 0.09 \mu\text{m}$$

E.4.2 二维栅格引入的不确定 $u(L_s)$

二维栅格 $10\mu\text{m}$, $U_{95}=0.4\mu\text{m}(k=2.03)$

则:

$$u_2 = \frac{a}{k} = \frac{0.4}{2.03} = 0.20 \mu\text{m}$$

E.5 合成标准不确定度

E.5.1 不确定度分量汇总

汇总表见表E.2。

表E.2 扫描电化学显微镜校准结果不确定度分量汇总表

标准不确定度分量	不确定度来源	灵敏系数绝对值	标准不确定度
u_1	测量仪器引入的不确定度	1	$0.09 \mu\text{m}$
u_2	二维栅格引入的不确定	1	$0.20 \mu\text{m}$

E.5.2 合成标准不确定度

扫描电化学显微镜测长测量结果的各项影响因素互不相关, 因此其合成标准不确定度为:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 0.22 \mu\text{m}$$

E.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度为：

$$U_{rel} = k \times u_c \div 10 = 2 \times 0.22 \div 10 = 4\% \quad (k=2)$$