

团体标准

T/CSTM 00591—2022

石墨烯-铜薄膜材料电导率测量 范德堡法

Measurement of the conductivity of graphene-copper film materials
—Van der Pauw method

2022-01-10 发布

2022-04-10 实施

中关村材料试验技术联盟

发布

目 次

前 言.....	II
引 言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	1
5 仪器设备.....	1
6 样品及样品准备.....	2
7 测试过程.....	2
8 不确定度评定.....	5
9 报告.....	6
附录 A（资料性）石墨烯-铜薄膜样品测试示例.....	7
附录 B（资料性）测试报告格式.....	10
附录 C（资料性）起草单位和主要起草人.....	11
参考文献.....	12

前 言

本文件参照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》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容有可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）提出。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会基础与共性技术领域委员会（CSTM/FC00）归口。

全 国 标 准 发 布 使 用
CSTM 标准发布使用

引 言

石墨烯-铜薄膜材料是一种铜基复合材料，具有优越的导电性能，可广泛应用于电机、变压器、新能源汽车、电力电缆等工业驱动领域，也可应用于通讯芯片、工控芯片、电力电子、电路等高端装备，其生产和应用已经逐步迈进产业化阶段。石墨烯-铜薄膜材料常规电阻率 $< 1.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，精确测定其电阻率非常困难，且没有形成统一、规范的标准。因此，制定一种准确、规范的石墨烯-铜薄膜材料电导率测量方法，精确测定石墨烯-铜薄膜材料电导率，为生产企业、用户及质量监督检查单位提供准确可靠的测试标准，对提高石墨烯-铜薄膜材料的产品质量，促进行业的健康发展具有重大意义。

本文件给出了采用范德堡法测量石墨烯-铜薄膜材料整体电导率的方法，操作简单、测量信号强、测量重复性好，测量不确定度较低，可以为石墨烯-铜薄膜材料的研究、生产和应用提供可靠的数据。

全 国 标 准 发 布 使 用

石墨烯-铜薄膜材料电导率测量 范德堡法

1 范围

本文件规定了范德堡法测量石墨烯-铜薄膜材料电导率的术语和定义、原理、仪器设备、样品及样品准备、测量过程、不确定度评定和报告。

本文件适用于石墨烯-铜复合材料制成的薄膜样品体积电阻率、电导率的测量。所提供的方法适合测量体积电阻率大于 $1 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 且样品平均厚度在0.1 mm~3 mm范围内的薄膜或者薄片状样品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 351 金属材料电阻率测量方法

GB/T 32791 铜及铜合金导电率涡流测量方法

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1516 非铁磁金属电导率样（块）校准规范

T/CSTM 00166.1 石墨烯材料表征 第1部分 拉曼光谱法

T/CSTM 00166.2 石墨烯材料表征 第2部分 X射线衍射法

T/CSTM 00166.3 石墨烯材料表征 第3部分 透射电子显微镜法

3 术语和定义

GB/T 351、GB/T 32791、JJF 1059.1、JJF 1516、T/CSTM 00166.1、T/CSTM 00166.2和T/CSTM 00166.3中界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石墨烯-铜薄膜材料 graphene-copper film materials

厚度介于微米到毫米的薄片状石墨烯增强铜基金属复合材料。

4 原理

本文件的测量方法基于范德堡(Van der Pauw)法，该方法是一种常用的测量样品电阻率的方法，能够精确测量任意形状的无孔二维样品（即样品的厚度远小于样品的长和宽）。测量时，围绕样品周围放置四点探针，相邻两点探针加电流，另外两点探针测量电压，再通过数学公式计算得到体积电阻率的值。

5 仪器设备

5.1 设备构成及连接方式

仪器设备应包含：恒流源、标准采样电阻、数字多用表、纳伏表和样品夹具等。其连接方式如图1所示。其中，恒流电源接电流端，提供测量需要的电流。标准采样电阻和数字多用表用于确定电流大小。

纳伏表用于测量电压。

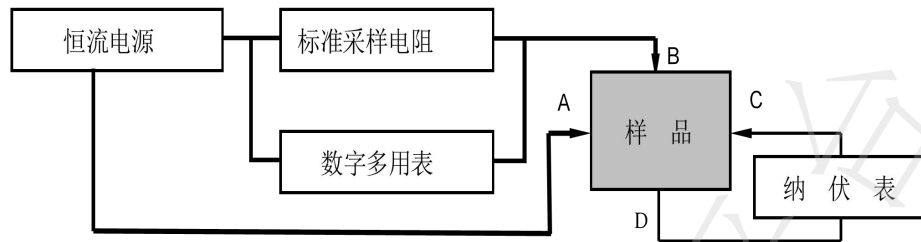


图 1 仪器设备连接方式

5.2 样品夹具

连接被测样品的夹具接触端应具有弹簧压紧功能，保证能与被测试样实现良好电接触，避免因接触不良导致的测量端电压为零或电压不稳定。触点与样品的接触面积应尽可能小。触头圆角半径应不大于 2 mm。

5.2 仪器和试剂

5.2.1 标准采样电阻：最大允许误差为 $\pm 0.1\%$ ；

5.2.2 恒流电源：直流电流输出范围 1 A~5 A，输出电流稳定度优于 0.01%；

5.2.3 数字多用表：直流电压测量范围不低于 10 V，最大允许误差为 $\pm 0.02\%$ ；

5.2.4 纳伏表：直流电压测量范围 1 nV~10 mV，最大允许误差为 $\pm (0.0025\% \times \text{读数} + 0.0020\% \times \text{量程})$ ；

5.2.5 长度测量仪器：最小分度值不大于 0.01 mm；

5.2.6 温度计：示值误差应不大于 0.1 °C；

5.2.7 精密天平：具有密度测量功能，质量测量最大允许误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$ ；

5.2.8 密度测量用试剂：蒸馏水或 75%浓度酒精，需要明确测量时的温度条件下的密度。

6 样品及样品准备

6.1 被测样品应表面平整，样品表面和四周应无锈迹或污点；

6.2 样品厚度均匀，最小厚度和最大厚度比值不超过 10%；

6.3 样品形状应为圆形或矩形；

6.4 样品直径或边长应在 20 mm~50 mm 之间；

6.5 样品厚度应在 0.1 mm~3 mm 之间；

6.6 在不破坏样品的情况下，使用金属抛光膏或其它清洁材料清除样品表面的锈迹或污点，然后用酒精将样品清洗干净并晾干待用。

7 测试过程

7.1 温度控制

环境温度应控制在 $(20 \pm 5) \text{ °C}$ 范围内。

7.2 样品平均厚度的测量

7.2.1 样品质量和密度的测量

样品的质量 m 和密度 ρ 使用 5.2.7 精密天平进行测量，质量直接由天平读取读数得到，样品的体积使用排水法进行测量，从而得到样品的密度。

测量前使用按照第 6 章的规定准备样品，然后天平安装好密度测量组件，倒入纯净水或酒精，输入纯净水或酒精的密度，之后将晾干的样品放入液体中，选择天平的密度测量功能，读取测量样品密度。密度的具体测量方法参见所用天平的说明书。

对于已知密度的样品，此步骤可以省略。

7.2.2 样品面积的测量

7.2.2.1 矩形样品面积测量

测量矩形样品的长度和宽度，在长度和宽度方向等距离选取 5 个点重复测量，取算术平均值。利用公式 (1) 计算样品面积。

$$A = L \cdot W \quad (1)$$

式中：

L - 样品长度平均值，单位为 m；

W - 样品宽度平均值，单位为 m；

A - 样品的表面积，单位为 m^2 。

7.2.2.2 圆形样品面积测量

测量圆形样品的直径，沿圆周长等距离选取 5 个点重复测量，取算术平均值。利用公式 (2) 计算样品面积。

$$A = \frac{\pi d^2}{4} \quad (2)$$

式中：

d - 样品直径平均值，单位为 m；

A - 圆形样品的面积，单位为 m^2 。

7.2.3 样品平均厚度的计算

样品的平均厚度的按照公式 (3) 计算得到。

$$h = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad (3)$$

式中：

h - 样品平均厚度，单位为 m；

m - 样品质量，单位为 kg；

ρ - 样品密度，单位为 kg/m^3 。

7.3 电导率的测量

7.3.1 放置样品

按照图 1 所示，将被测样品放置到样品夹具中，保证被测样品与四个触点良好电接触，触点位置在样品周围对称分布。

7.3.2 连接仪器

将 A、B 接触端与电流源连接，C、D 接触端与纳伏表 (5.2.4) 连接。

7.3.3 电流 I_{AB} 的确定

根据被测样品的厚度和测量电压信号的大小选取合适的电流值，推荐测量电流值范围为 1 A~5 A。电流太大虽然会提高电压信号，但是会导致样品发热从而引起电压信号不稳定。电流大小可参考表 1 进行设定。

表 1 不同厚度时测量电流的推荐值

样品平均厚度范围 (mm)	设定电流 (A)
$0.1 \leq h \leq 0.4$	1
$0.4 < h \leq 0.8$	2
$0.8 < h \leq 1.2$	3
$1.2 < h \leq 1.6$	4
$1.6 < h \leq 3.0$	5

7.3.4 D、C 端电压 U_{DC} 的测量

为了消除热电势的影响，应先后两次在同一组电流端子注入大小相等方向相反的电流。

首先按照 7.3.3 设置电流源的电流 I_{AB} ，电流稳定后读取纳伏表的读数 U_{DC1} ；然后将电流置零，将电流的输入端 A、B 交换，重新设置电流输出大小为 I_{AB} ，读取纳伏表的读数 U_{DC2} 。D、C 端电压 U_{DC} 按照公式 (4) 计算。

$$U_{DC} = \frac{U_{DC1} - U_{DC2}}{2} \quad (4)$$

7.3.5 A、D 端电压 U_{AD} 的测量

设置电流源的电流 I_{BC} 等于 I_{AB} ，电流稳定后读取纳伏表的读数 U_{AD1} ；然后将电流置零，将电流的输入端 B、C 交换，重新设置电流输出大小为 I_{BC} ，读取纳伏表的读数 U_{AD2} 。A、D 端电压 U_{AD} 按照公式 (5) 计算。

$$U_{AD} = \frac{U_{AD1} - U_{AD2}}{2} \quad (5)$$

7.3.6 电阻率 ρ 计算

电阻率按照公式 (6) 计算：

$$\rho = \frac{\pi h}{2 \ln 2} \left(\frac{U_{DC}}{I_{AB}} + \frac{U_{AD}}{I_{BC}} \right) f \quad (6)$$

式中：

ρ - 电阻率，单位为欧姆米 ($\Omega \cdot \text{m}$)；

U_{DC} - 接触端 D、C 之间的电压，单位为毫伏 (V)；

U_{AD} - 接触端 A、D 之间的电压，单位为毫伏 (V)；

I_{AB} - 接触端 A、B 之间的输入电流，单位为安培 (A)；

I_{BC} - 接触端 B、C 之间的输入电流，单位为安培 (A)。

f -修正系数。其大小可以按照公式（7）计算得到。

$$f = 1 - \left(\frac{R_{AB,DC} - R_{BC,AD}}{R_{AB,DC} + R_{BC,AD}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,DC} - R_{BC,AD}}{R_{AB,DC} + R_{BC,AD}} \right)^4 \left(\frac{(\ln 2)^2}{2} - \frac{(\ln 2)^3}{2} \right) \quad (7)$$

式中：

$$R_{AB,DC} = \frac{U_{DC}}{I_{AB}}$$

$$R_{BC,AD} = \frac{U_{AD}}{I_{BC}}$$

7.3.7 电导率 σ 计算

电导率是体积电阻率的倒数，按照公式（8）进行换算可以得到不同的单位量纲下的电导率值。样品的测试示例参见附录 A。

$$\sigma = 1 / \rho (\text{S/m}) = 1 / \rho * 100 / 58 * 1000000 \quad (\text{IACS}) \quad (8)$$

8 不确定度评定

8.1 不确定度的 A 类 u_A 评定

A 类不确定度 u_A 来源于测量重复性引入的不确定度，每个样品应至少重复测量 3 次 ($n \geq 3$)，则 A 类标准不确定度 u_A 按照公式（9）进行计算，A 类评定的详细流程可参考 JJF 1059.1 中 4.3.2 中规定。

$$u_A = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (9)$$

式中：

n ——重复测量总次数；

i ——测量次数序号， $i=1, 2, \dots, n$ ；

x_i ——第 i 次测量值；

\bar{x} —— n 个测量值的平均值。

8.2 不确定度的 B 类 u_B 评定

B 类评定的不确定度分量 u_B 包含样品的厚度测量引入的不确定度 u_1 、电流设置引入的不确定度 u_2 和电压测量引入的不确定度 u_3 。B 类不确定度按照公式（10）进行计算：

$$u_B = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \quad (10)$$

8.3 合成标准不确定度 u_c

合成标准不确定度 u_c ，按照公式（11）计算：

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (11)$$

8.4 扩展不确定度的评定

对于正态分布，置信水平为 95% 时，包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度 U 按照公式 (12) 计算：

$$U = k \times u_c \quad (12)$$

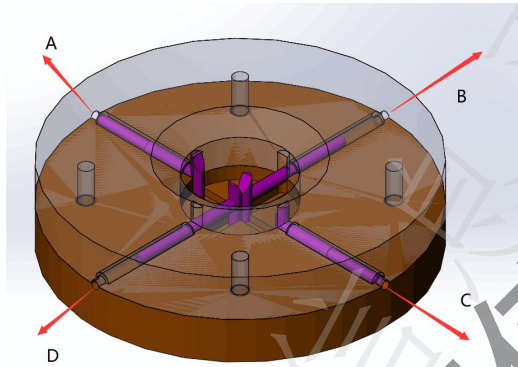
9 报告

报告包含但不限于以下信息（具体报告格式参见附录B）：

- a) 实验环境条件；
- b) 测定试样：样品名称、编号、规格、平均厚度、面积；
- c) 仪器设备：设备型号、规格、测量范围、溯源证书编号、计量有效期；
- d) 测试结果：
 - 设置电流的大小；
 - 电压端连接不同端子时测得的电压的数值；
 - 电阻率和电导率数值。
 - 使用方法标准的版本号；
 - 测试日期；
 - 测试单位及测试人等。

附录 A
(资料性)
石墨烯-铜薄膜样品测试示例

A.1 本示例选取了一个边长为30 mm，厚度为0.23 mm的石墨烯-铜薄膜样品，图A.1为样品夹具的示意图，测量过程如下：



图A.1 样品夹具示意图

A.1.1 读取温度计的读数，记录到原始记录中，同时记录测量的日期等相关信息。

A.1.2 使用金属抛光膏或其它清洁材料清除样品表面的锈迹或污点，然后用酒精将样品清洗干净并晾干待用。

A.1.3 使用游标卡尺测量样品的边长，两个方向等距离各测量5次，并计算5次的平均值。

A.1.4 使用精密天平（5.2.7）测量样品质量和密度，具体过程如下：

天平安装密度组件，在密度组件的容器中倒入纯净水，之后按照天平的说明和提示完成测量，同时可以得到质量和密度的读数。按照同样的方法，进行5次重复测量，并计算5次平均值。测量结果均记录到原始记录中。

A.1.5 按照公式（3）计算样品的平均厚度，并记录。

A.1.6 将样品放置到样品夹具中，并保证被测样品与四个触点良好接触，将A、B接触端与电流源连接，C、D接触端与纳伏表连接。

A.1.7 设置输出电流为1A，读取纳伏表读数为0.0148 mV，大于0.01 mV，因此确定后续测量采用1 A电流进行。

A.1.8 电压 U_{DC} 的测量

设置输出电流为1 A，电流稳定后读取纳伏表的读数 U_{DC1} ，并记录；然后将电流置零，将电流的输入端A、B交换，再设置电流输出大小为1 A，读取纳伏表的读数 U_{DC2} 并纪录，根据公式(4)计算出 U_{DC} ，并记录。

A.1.9 电压 U_{AD} 的测量

改变电压和电流的接线端子，将B、C接触端与电流源连接，A、D接触端与纳伏表连接，重新设置电流源的输出电流为1 A，同时读取纳伏表的读数 U_{AD1} 并纪录；然后将电流置零，将电流的输入端B、

C 交换,再设置电流输出大小为 1 A,读取纳伏表的读数 U_{AD2} 并纪录。同样按照公式 (5) 计算的到 U_{AD} 并记录。

A. 1. 10 将样品取出,重新放入夹具,重复A.1.8和A.1.9的操作。一共重复测量3次。

A. 1. 11 根据公式 (6) 和 (7) 计算各次测量的电阻率,并记录。

A. 1. 12 根据公式 (8) 计算出电导率,并记录。

A. 1. 13 根据不确定评定,评定测量结果的不确定度。

A. 2 测量示例的原始记录

测试日期: 2021年8月12日 环境温度 (°C): 26

1. 送检单位信息:

送检名称: / 联系人: /

联系地址: /

2. 测试仪器:

名称: 电阻率测量仪 型号规格: /

测量范围: 电阻率大于 $1 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$

3. 测试依据:

测试标准: 本标准

4. 测试样品:

样品名称: 石墨烯-铜薄膜 型号规格: 30 mm × 30 mm

生产厂商: / 样品编号: 3#

5. 样品参数记录 (参见样品参数记录表A.1)。

表 A. 1 样品参数记录表

测量次数	1	2	3	4	5	平均值
长度 L (mm)	30.10	30.09	30.08	30.08	30.09	30.09
宽度 W(mm)	30.07	30.07	30.08	30.06	30.07	30.07
质量 m (g)	1.84801	1.84801	1.84631	1.84798	1.84817	1.8477
密度 ρ (g/cm ³)	8.861	8.852	8.870	8.895	8.911	8.88
厚度 h (mm)	0.2300					

6. 数据记录 (参见数据记录表A.2)

表A.2数据记录表

测量次数	电流 (A)	U_{DC1} (mV)	U_{DC2} (mV)	U_{DC} (mV)	U_{AD1} (mV)	U_{AD2} (mV)	U_{AD} (mV)	电阻率 ρ ($\times 10^{-8}\Omega m$)
1	1.0001	0.01484	0.01437	0.01461	0.01511	0.01547	0.01529	1.558
2	1.0002	0.01472	0.01429	0.01451	0.01522	0.01541	0.01532	1.561
3	1.0001	0.01488	0.01432	0.01460	0.01531	0.01537	0.01534	1.563
平均值	/	/	/	/	/	/	/	1.561
电导率 IACS	110.5		电导率 (MS/m)		64.1	测量结果不确定度 $U_{rel} (k=2)$		1.34%

A.3 不确定度评定

A.3.1 测量不确定度 A 类评定

根据表 A.2 的测量结果，按照公式 (9) 计算 3 次重复测量的标准偏差为 0.132%，则 A 类标准不确定度的 $u_A=0.132\%$ 。

A.3.2 测量不确定度 B 类评定

B 类评定的不确定度分量 u_B 包含样品的厚度测量引入的不确定度 u_1 、电流设置引入的不确定度 u_2 和电压测量引入的不确定度 u_3 ，分别计算如下：

A.3.2.1 厚度测量引入的不确定度 u_1

厚度测量不确定度包含了质量测量、密度测量和面积测量引入的不确定度，合成后得到样品厚度的测量标准不确定度 $u_1=0.602\%$ 。

A.3.2.2 电流设定测量引入的不确定度 u_2

电流的大小是通过数字多用表测量标准电阻两端的电压来确定的，因此电流设定的不确定度包含电压表的不确定度和标准电阻的不确定度两部分，经计算得到电流的测量不确定度 $u_2=0.005\%$ 。

A.3.2.3 电压测量引入的不确定度 u_3

电压是通过纳伏表测量得到的，因此测量不确定度来源于纳伏表，根据纳伏表的技术指标计算其测量不确定度 $u_3=0.135\%$ 。

按照公式 (10)，可计算得到 $u_B=0.660\%$ 。

A.3.3 合成标准不确定度

将以上结果，按照公式 (11) 进行计算，得到合成标准不确定度 $u_c=0.67\%$ 。

A.3.4 扩展不确定度

按照公式 (12) 计算得到扩展不确定度 $U_{rel}=1.34\% (k=2)$ 。

附录 B
(资料性)
测试报告格式

测试日期: _____ 环境温度 (°C): _____

1 送检单位信息

单位名称: _____ 联系人: _____

联系地址: _____

2 测试仪器

名称: _____ 型号规格: _____

测量范围: _____

3 测试依据标准: _____

4 测试样品

样品名称: _____ 型号规格: _____

生产厂商: _____ 样品编号: _____

5 样品参数记录 (参见样品参数记录表 A.1 中)

表 A.1 样品参数记录表

测量次数	1	2	3	4	5	平均值
长度 L (mm)						
宽度 W (mm)						
质量 m (g)						
密度 ρ (g/cm ³)						
平均厚度 h (mm)						

6 数据记录 (参见数据记录表 A.2)

表 A.2 数据记录表

测量次数	电流 (A)	U_{DC1} (mV)	U_{DC2} (mV)	U_{DC} (mV)	U_{AD1} (mV)	U_{AD2} (mV)	U_{AD} (mV)	电阻率 ρ ($\times 10^{-8} \Omega m$)
1								
2								
3								
平均值								
电导率 IACS			电导率 (S/m)				测量结果不确定度 U_{rel} ($k=2$)	

测试人:

复核人:

测试日期:

附录 C
(资料性)
起草单位和主要起草人

本文件起草单位：中车工业研究院有限公司、中国计量科学研究院、上海交通大学、江南石墨烯研究院、中国科学院宁波材料技术与工程研究所

本文件主要起草人：章潇慧、侯瑞芬、杨为三、李硕、熊定邦、郭国标、汪伟

全 国 标 准 发 布 使 用

参 考 文 献

- [1] IEC 60404-13 Methods of measurement of density, resistivity and stacking factor of electrical steel and strip, July 2018.
- [2] GB/T 19289-2019 电工钢带（片）的电阻率、密度和叠装系数的测量方法，国家市场监督管理总局和中国国家标准化管理委员会，2020:5.
- [3] Pauw I J V D. “A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient of Lamellae of Arbitrary Shape”. Review of Scientific Instruments, 1958, 108(10):121101-224.
- [4] Hou R, Sievert J, He J, et al. Comparison of resistivity measurements on electrical steel plates and strips using the traditional 4-terminal method and the van-der-Pauw (VDP) method. International Journal of Applied Electromagnetics & Mechanics, 2017:1-6.

全 国 标 准 发 布 使 用