

基于双标样辐射修正的块体热电材料多参数稳态测量装置*

靳晔昕¹⁾²⁾ 李云帆¹⁾²⁾ 苗鑫³⁾ 李小波³⁾ 赵怀周²⁾ 朱航天^{2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

摘要

针对毫米级块体热电样品稳态测量中侧向辐射导致轴向热流不守恒的问题, 本文提出一种基于双标样辐射修正的热电材料多参数测量方法. 通过待测样上下两端的 Inconel 600 标样分别确定流入和流出样品的热流, 利用二者差值估计侧向热辐射损失, 进而修正样品中部的轴向热流; 在同一安装状态下, 可连续测量热导率、塞贝克系数和电阻率. 三维稳态传热模拟表明, 在本文边界条件下, 对于横截面为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 、长度为 $5\text{--}10\text{ mm}$ 、热导率为 $0.5\text{--}20\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 的样品, 算法相对误差小于 1%. Inconel 600 校核结果与文献值的偏差为 3.5%–4.6%; Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 和 PbTe 样品的测试结果与商用系统总体一致, 对于推荐的样品尺寸, 四项热电参数测量的最大相对偏差绝对值均低于 5%, 室温附近热导率测量的相对扩展不确定度约为 9.9% ($k=2$). 该方法适用于毫米级块体热电材料的快速、多参数表征.

关键词: 热电参数测量, 双标样法, 稳态热流法, 辐射修正

PACS: 84. 60. Rb, 43. 20. Ye, 74. 25. fg

基金: 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFB3803900)、国家自然科学基金 (批准号: U24A2066) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: htzhu@iphy.ac.cn

第一作者. E-mail: jinyexin23@mails.ucas.ac.cn

1 引言

热电 (thermoelectric, TE) 材料能够实现热能与电能直接相互转换, 其性能通常由无量纲优值

$$ZT = S^2 T / \rho_e \kappa \quad (1)$$

表征, 其中 S 、 ρ_e 和 κ 分别为塞贝克系数、电阻率和热导率. 近年来, 随着热电研究的快速发展, 热电材料的 ZT 已显著提高, 但材料性能评价仍依赖于 S 、 ρ_e 和 κ 的可靠测量^[1-3]. 对于块体热电样品, 若三个参数分别在不同样品方向、不同测量状态下获得, 材料的各向异性、接触状态和温度梯度差异会引入额外偏差. 因此, 发展面向同一块体样品、同一温区和边界条件的多参数测量方法, 对热电材料性能评价和快速筛选具有实际意义.

相比电输运测量, 热导率涉及的参数更多, 对测量条件也更敏感. 四端法可通过电流反向和几何校准降低接触电阻与热电势偏置的影响; 塞贝克系数测量的关键误差主要来自温差测量和寄生热电势; 而热导率通常需要在特定传热模型下由热流、温度梯度、瞬态温度响应或辅助热物性参数间接求得. 热电参数跨实验室测量结果表明, 即使对相同或相近材料体系, 不同测量之间仍可能产生可观差异^[4]. 因此, 在小尺寸块体热电样品上实现 S 、 ρ_e 和 κ 的同步测量仍具有挑战.

目前, 激光闪射法 (laser flash analysis, LFA) 是块体材料热扩散率测量的常用方法^[5, 6]. 该方法通过瞬态升温曲线获得热扩散率 α , 再结合质量密度 ρ_m 和比热容 c_p 计算得到热导率:

$$\kappa = \alpha \rho_m c_p \quad (2)$$

因此, LFA 所得 κ 不仅取决于热扩散率测试结果, 也受到密度、比热容、样品厚度、表面辐射修正等因素影响^[7]. 对于织构明显或层状热电材料, 测量方向、试样制备方式和各向异性也会进一步影响结果. 保护热板法属于绝对稳态法, 可提供较可靠的热导率, 但通常要求较大尺寸样品、平板状几何条件 (小长径比) 和严格的护热条件, 难以适配研究中常见的毫米级热电样品^[8, 9]. 3ω 法和时域热反射法具有较高空间分辨率, 适用于薄膜、微区或局域热输运研究, 也可用于块体材料测试, 但实验制备和模型分析较复杂^[10-13].

对于毫米级块体热电样品, 稳态比较法和热流计法提供了区别于 LFA 的另一类方案^[14, 15]. 比较法通常将待测样与已知热导率的参考材料串联, 通过参考材料中的温度梯度确定轴向热流, 并由

待测样温度梯度求得热导率。该类方法的核心问题是如何维持一维热流条件并抑制侧向热损失。传统方案通常采用护热结构或热流计标定以减小侧向热交换，但装置结构、温度控制和试样制备相对复杂。对于热电材料研究中常见的毫米级块体样品，若能在较简单结构中定量修正辐射热损失，并在同一实验状态下获得 S 、 ρ_e 和 κ ，将有助于提高测试效率和数据一致性。已有自制热电测量装置的研究表明，保持同一安装状态时连续测量电阻率、塞贝克系数和热导率具有实际可行性^[16-18]。

围绕稳态热导率测量中的侧向辐射问题，Galazka 等基于 Stefan-Boltzmann 定律，在假定规则形状样品具有线性轴向温度分布的条件下，建立了样品、加热结构与环境间辐射换热的解析修正方法^[19]。研究表明，忽略非零辐射热损失通常会使由加热功率和温差计算得到的热导率偏高；在已知样品几何尺寸、表面发射率和环境温度的情况下，定量扣除辐射热损失能够改善稳态法的测量准确性。Kraemer 和 Chen 提出了一种微分稳态热导率测量方法，通过改变样品两端温差，并由热流随温差变化关系的斜率确定热导率，从而降低温度传感器固定偏移和加热器寄生热损失对结果的影响^[20]。该研究指出，温度传感器的不确定度和寄生热损失是限制稳态热导率测量准确性的主要因素，较小的测量温差有利于减小辐射换热和材料热导率温度变化造成的影响。与此同时，即使采用真空环境和辐射罩，样品与周围结构之间的辐射换热仍可能改变内部温度分布及轴向热流，其相对影响与测试温度、样品表面积、传热长度、导热截面积和材料热导率有关。

总体而言，现有稳态热导率测量中对侧向辐射影响的处理主要包括两类思路：一类是在给定样品表面发射率、几何尺寸和温度分布假设的基础上建立辐射模型，并对测得热流进行事后修正；另一类则通过辐射罩、护热结构或采用微分稳态热导率测量，来控制热交换，使其尽可能较小，或在不同测量状态下近似不变，从而使得它不进入最终热导率计算。然而，对于毫米级块体样品，表面发射率容易受到表面粗糙度、加工状态等影响，同时实际热损失还可能包含弱残余气体导热和测温导线引热。此时，仅依据材料本征表面发射率对辐射热流进行修正，可能难以完整描述实际实验中的热损失。同时对于热交换的严格控制，在工程实现上较为困难。因此，如何利用实验中可直接获得的热流信息，原位估计待测范围内以辐射为主的等效侧向热损失，是在简化装置结构的同时提高稳态测量可靠性的关键问题。

基于上述问题，本文构建了一种面向小尺寸块体热电样品的双标样稳态测量方案。该方案在待

测样上下分别布置已知热导率的标样（材质为 Inconel 600），通过两段标样的温度分布分别确定流入和流出待测样的热流，并由二者差值估计待测样的侧向热损失。与传统比较法相比，本文重点不在于标样串联结构本身，而在于利用上下标样提供的热流不平衡信息对毫米级块体样品的辐射热损失进行估算并修正，省去了护热结构，并在同一安装状态下完成热导率、塞贝克系数和电阻率的测量。

需要说明的是，本文装置的目标并非替代标准热导率测量系统，而是为毫米级块体热电样品提供一种快速、多参数、内部一致的测试方法，同时针对核心物理问题：有限尺寸样品的热流估计和辐射热损失修正，提出一种可能的解决方法。本文围绕稳态热导率测量建立双标样辐射修正模型，分析样品尺寸、测温点间距、表面发射率和热导率对测试误差的影响，并搭建集成 S 、 ρ_e 和 κ 测量的实验平台。模型误差通过有限元模拟评估，实验部分采用 Inconel 600 校核样品和典型热电样品进行验证，并与商用设备测试结果进行比较。下文将自制装置与商用设备之间的相对偏差称为 H-C 偏差，其中 H（Homemade）表示自制装置，C（Commercial）表示商用测试设备。该偏差用于评价两套测试流程之间的一致性，并不等同于任一方法相对于真实值的绝对误差。

2 方法

2.1 实验装置与样品

实验装置结构如图 2 (a)所示。装置主体由紫铜辐射罩、下端恒温铜座、上下标样、待测样、氮化硅绝缘顶板和顶部加热器组成。待测样位于上下标样之间，两者接触界面处放置石墨纸以降低接触热阻。样品堆叠方向的法向压力由弹簧—螺母结构提供。由于本装置未配置原位压力传感器，本文将由弹簧压缩量和螺母旋入圈数限定的安装状态称为标称夹持条件。实验中，每次安装均保持相同的弹簧—螺母组合及旋入圈数，以提高安装条件的重复性。对同一样品进行重复安装测试，结果用于评估接触状态和装夹过程带来的重复性不确定度。

下端恒温铜座通过低温焊料与水冷板进行焊接来增强热接触，铜座温度通过水冷机进行控制，水冷机型号为 JULABO VALEGRO 801H，控温精度可达 0.2K。辐射罩与铜座通过螺纹连接，其温度由 K 型热电偶监测，热电偶同样用银胶固定在铜制辐射罩上，以保证测温点与辐射罩之间的良

好热接触。实验中辐射罩轴向温差小于 1K。系统置于真空腔内，测试时内部真空度小于 1Pa，以减小对流和残余气体导热。温度信号由直径 0.08mm 的 K 型热电偶采集。热电偶结点分别用银胶固定在待测样、上下标样和铜质辐射罩表面。银胶固定可提高热电偶结点与被测表面的热接触稳定性，但也可能引入局部热容、局部热扩散和电学旁路影响；因此实验中应控制银胶用量，并避免银胶在样品表面形成跨越电压探针的导电桥。热电偶温度与电动势关系采用美国国家标准与技术研究院（National Institute of Standards and Technology, NIST）发布的参考函数及美国材料与实验学会（ASTM International）标准表^[21-23]。稳态判据为连续 1min 内各测温点温度漂移小于 0.5Kmin^{-1} 。

石墨纸在本装置中作为标样与待测样品之间的柔性界面层使用，主要用于改善界面热接触和电接触。一方面，石墨纸可填充接触表面的微观不平整，降低标样与待测样品之间的界面接触热阻；另一方面，石墨纸具有较好的导电性，可提高样品堆叠方向上的电接触稳定性，使顶部和底部的电极能够在不重新拆卸样品的情况下用于电阻率测量。需要指出的是，石墨纸的厚度、压缩状态、热导率、电阻率和表面发射率均可能影响测试结果。其中，界面导热和导电性能与夹持压力及压缩状态有关^[24]，表面发射率则会影响暴露石墨表面的辐射换热。由于柔性石墨界面材料的热接触导热系数和电接触状态均会随压力变化，本文通过重复安装实验评估接触状态变化对测量重复性的影响。对于截面不匹配样品，界面附近还可能出现三维热流收缩效应，相关影响通过有限元模拟进行评估。

实验材料包括通过热挤压制备的 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、 $4\text{mm}\times 4\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、 $3\text{mm}\times 3\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的 Bi_2Te_3 和 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 样品，以及通过 SPS 热压制备的 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的 PbTe 样品。作为热导率测量的校核，本文还测试了与标样同材质的 Inconel 600 样品，并将其测量结果与文献热导率图线进行比较^[25]。商用对比测试中，塞贝克系数和电阻率由 Linseis 公司 LSR-3 测得，热扩散率由 Linseis 公司的 LFA1000 测得，并结合密度和比热容计算热导率。所有商用测试样品均沿与自制系统轴向热流相同的方向测试，以降低材料各向异性对方法比较的影响。

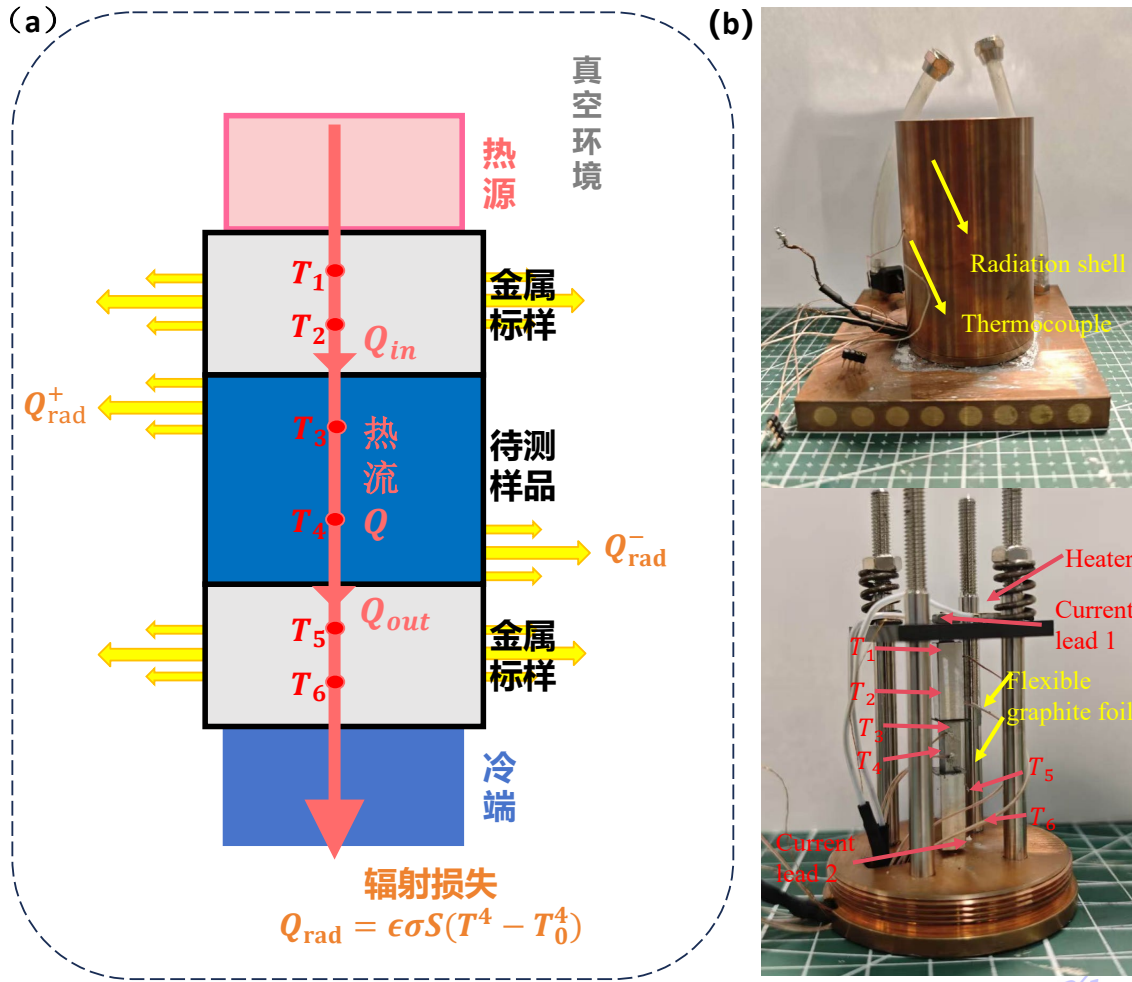


图 1: (a)实验原理示意图; (b)实验装置示意图.

Figure 1: Schematic diagram of (a) experimental principle; (b) experimental apparatus.

2.2 双标样辐射修正下的热导率测量

在理想一维稳态传热条件下，轴向热流在各截面保持不变，但对于存在侧向辐射的有限尺寸样品，热辐射损失会导致轴向热流发生改变，因此不能再以单一标样热流代表整个待测样的热流。本文采用上下双标样分别估计流入和流出待测样的热流，并利用二者的不平衡量估计待测样侧向热损失，从而进一步修正待测样中间截面的热流。具体步骤如下。

首先，如图 2(a)所示，根据上、下标样各自两个测温点的温度差和标样热导率 $\kappa_{ref}(T)$ ，计算对应测温区间的轴向热流。随后利用标样侧表面的辐射积分，将该热流外推至标样-待测样界面，从而得到流入待测样的热流 Q_{in} 和流出待测样的热流 Q_{out} 。标样热导率和表面发射率采用文献值或独立标定值，并在不确定度分析中计入。

在理想稳态条件下， $Q_{in} - Q_{out}$ 等于待测样测量区间内的总侧向热损失。本文将该热损失主要归

因于向辐射罩的侧向辐射，并在线性温度近似下计算待测样的等效发射率 ε_{eff} . 需要强调的是， ε_{eff} 是包含表面辐射、弱残余气体导热和微小旁路热流影响的等效参数，不等价于材料本征表面发射率.

设热流正方向由热端指向冷端，中间截面为 $x = 0$. 根据之前反推得到的 ε_{eff} ，分别计算待测样上半段和下半段的侧向热损失 Q_{rad}^+ 和 Q_{rad}^- . 中间截面热流取由上下两侧外推所得热流的平均值：

$$Q_0 = \frac{1}{2}[(Q_{\text{in}} - Q_{\text{rad}}^+) + (Q_{\text{out}} + Q_{\text{rad}}^-)] \quad (3)$$

式中所有 Q 均为热流，单位为 W. 待测样在中间截面处的有效热导率按

$$\kappa_s = \frac{Q_0 L_v}{A_s \Delta T_s} \quad (4)$$

计算，其中 L_v 为待测样两测温点间距， A_s 为待测样截面积， ΔT_s 为两测温点温差. 所得 κ_s 为两测温点的平均温度处热导率. 该计算的剩余系统误差主要来自温度分布线性近似、辐射修正误差、测温点定位误差、标样热导率标定误差和界面热接触误差，相关估计见第 3 节有限元模拟和附录 A.

2.3 塞贝克系数与电阻率测量

在热导率测量完成且系统达到稳态后，在不改变样品安装状态的条件下，利用固定在待测样两端的热电偶结点作为温度测点和电压测点，连续测量塞贝克系数和电阻率. 为避免电阻率测量中的焦耳热影响温度场，施加电流控制在 10mA 以下，并采用正反向电流法扣除热电势背景.

设待测样热端和冷端温度分别为 T_h 和 T_c ，开路条件下样品热电势 ΔV_s （下文中用脚标 s 表示样品，以区分样品和热电偶丝）满足

$$\Delta V_s = - \int_{T_c}^{T_h} S_s(T) dT \quad (5)$$

当 $\Delta T = T_h - T_c$ 较小且样品塞贝克系数 $S_s(T)$ 在该区间内近似常数时，可取

$$S_s \approx - \frac{\Delta V_s}{\Delta T} \quad (6)$$

并将结果归属于平均温度 $(T_h + T_c)/2$.

为修正热电偶材料自身热电势的影响，分别读取两种材质的热电偶丝之间的电压 (V_A 和 V_B).

下文将 K 型热电偶的两种热电偶丝材料记为 A 和 B；若电压采集端处于同一参考温度，并采用与

ΔV_s 相同的电压极性定义，则两次测得电压可写为

$$V_A = - \int_{T_c}^{T_h} [S_s(T) - S_A(T)] dT \quad (7)$$

$$V_B = - \int_{T_c}^{T_h} [S_s(T) - S_B(T)] dT \quad (8)$$

在小温差近似下，有

$$S_s \approx - \frac{V_A + V_B}{2\Delta T} + \frac{S_A + S_B}{2} \quad (9)$$

其中 S_A 和 S_B 为偶丝相对于相同参考体系的绝对 Seebeck 系数，应由标定或标准数据表获得^[20-22]。对于低 Seebeck 系数样品，该修正项 $(S_A + S_B)/2$ 不能忽略。若后续采用标准样品校准，可进一步引用 NIST 低温 Seebeck 标准样品^[26]。

电阻率采用四端法测量。电流由样品两端外侧电极注入，电压由待测样两热电偶结点之间测得。为扣除温度梯度下的热电势偏置，对每个温度点分别采集 $+I$ 和 $-I$ 下的电压，取

$$R = \frac{V(+I) - V(-I)}{2I}, \quad \rho_e = R \frac{A}{L} \quad (10)$$

其中 A 为样品截面积， L 为两电压探针间距。电阻通过 Keithley 6221/2182 源表和纳伏表组合的 Delta 模式测得，该模式可自动切换电流方向并采集对应电压进行电阻测量。测试电流设为 10mA 以减小焦耳热对样品温度场的扰动。

3 结果与讨论

3.1 有限元模拟结果

为定量评估热导率计算方法在理想输入条件下引入的误差，本文建立了三维稳态传热模型。模型包含上下标样、待测样和界面层（设定为厚度为 0.1mm 的石墨，采用理想热接触），其中辐射罩未独立建模，将其等效为恒定的环境温度边界。边界条件设置为：顶端固定输入热流密度 5200 W m^{-2} ，底面温度取值区间设定为 100K–400K，对每个底面温度，环境温度 T_e 分别取比底面温度低 5K。在有限元模拟中，以典型热电材料 Bi_2Te_3 作为虚拟待测样，输入已知 $\kappa(T)$ 与 ε （取 0.5），提取与实验热电偶位置一致的六个温度值；随后仅利用这六个温度值、标样参数与环境温度，按照上文所述实验数据处

理流程计算得到 $\kappa_{\text{cal}}(T)$. 算法误差定义为

$$E = \frac{\kappa_{\text{cal}} - \kappa}{\kappa} \quad (11)$$

需要强调, E 不包含温度测量误差、测温点定位误差、接触热阻、导线引热和仪器噪声等试验因素的影响, 因此只能反映算法在理想输入下的内在偏差, 可视为后续实验误差分析的算法误差下界, 附录 A 给出定性表达式有 $E \propto T_0^3 P \varepsilon \frac{\sigma_{\text{SB}} L^2}{A \kappa}$, 注意到除样品本征性质和测试温度外, 其几何尺寸对测试误差也会造成影响.

图 2 给出了样品几何尺寸、测温点间距和材料热导率对算法层误差的影响. 每组模拟仅改变图中所考察的参数、其余变量保持不变. 图 2(a)比较了截面积固定为 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 时样品不同高度的影响, 结果表明在固定热流和辐射边界条件下, 样品长度增加会增大侧向辐射面积和温度非线性, 从而增大计算误差. 图 2(b)考察了在样品高度固定为 10mm 的条件下, 样品截面积对测量误差的影响, 结果表明随着截面积减小, 热导率计算误差逐渐增大, 这是因为在热流边界条件不变的情况下. 截面积减小使得长径比增大, 单位导热截面积对应的侧向热辐射损失更强, 同时截面积减小会增强界面处三维热流收缩效应, 使一维热流模型描述产生偏差从而导致误差增大. 图 2(c)给出了固定样品尺寸为 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 时, 测温点间距 s 对测量误差的影响, $s=8\text{mm}$ 时测量误差随温度升高显著增大, 当 s 减小时误差有所降低, 当 $s=2\text{mm}$ 时误差很小不过在高温端时出现轻微负偏. 该趋势说明在存在侧向辐射的情况下, 样品轴向温度分布并非严格线性. 较大的测温点间距覆盖了更长的非线性温度区间, 因此由两点温差反推平均温度梯度时会引入更大的算法偏差. 需要注意在实际实验中 s 过小会使待测温差降低, 从而放大热电偶分辨率等测量误差的影响. 因此, 测温点间距不能只按算法误差最小化选择, 而应在远离界面扰动和保证足够温差信号之间折中. 图 2(d)展示了样品热导率对测试误差的影响, 对于几何尺寸控制在 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的 Bi_2Te_3 ($\kappa \approx 1.8\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)、 Ni-Cu ($\kappa \approx 45\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 和尼龙样品 ($\kappa \approx 0.26\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 分别进行计算, 发现低热导率的尼龙样品热导率误差显著高于另外两者, 这是因为尼龙的热导率太低, 在固定热流条件下待测样温差大, 温度分布非线性强导致平均温度梯度计算和热辐射计算误差大. 因此降低尼龙样品的高度重新进行计算后发现整体误差显著降低, 不过随着温度升高误差明显增加说明该算法对于极低热导率样品比较敏感. 综合来

看对于本文设定的标样尺寸、辐射罩温度和输入热流，当待测样热导率位于 $0.5\text{--}20\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 且样品横截面积为 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ ，长度为 $5\text{--}10\text{mm}$ 时，算法层热导率相对误差可控制在 1% 以内。该推荐尺寸仅适用于本文装置和边界条件，并非一般准则。

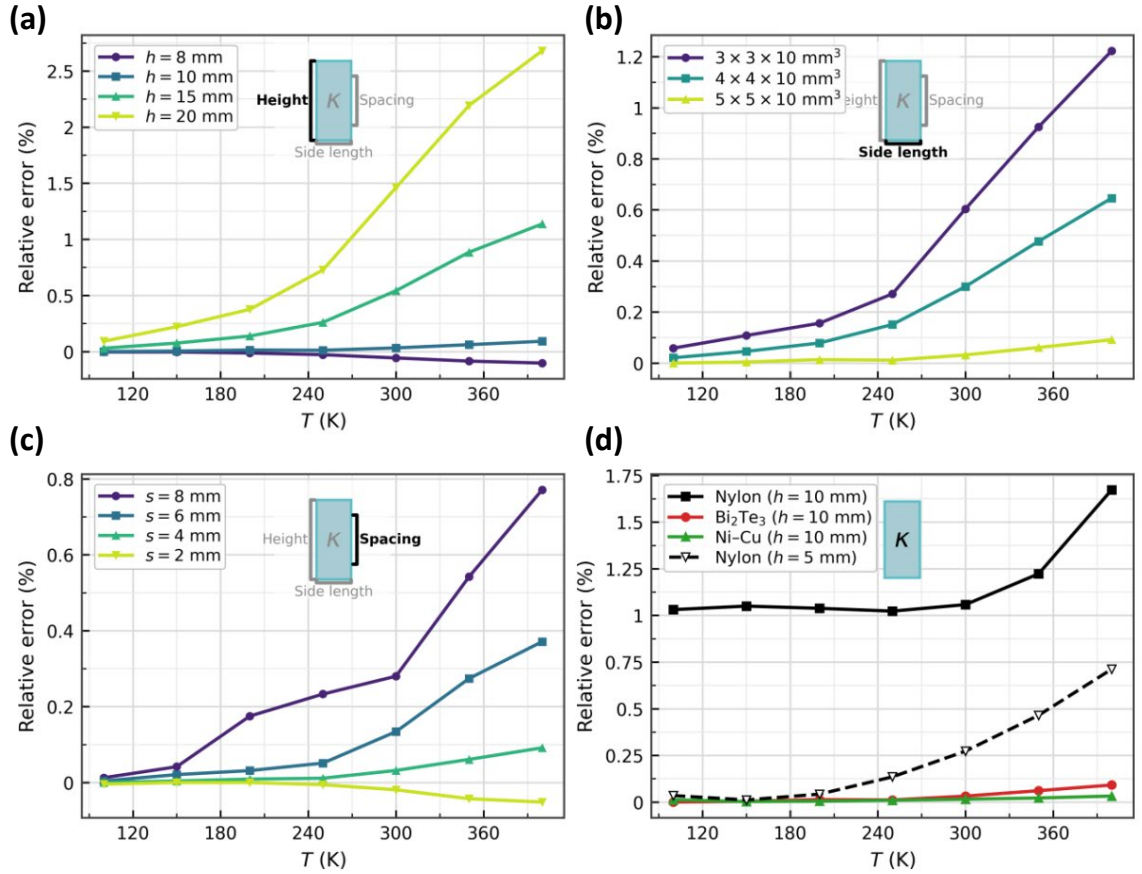


图 2：不同条件下算法层计算误差的扫描结果. (a)不同样品高度对误差的影响（底面积 $5\times 5\text{mm}^2$ ）；(b)不同底面积对误差的影响（高度控制 10mm ）；(c)不同测温点间距对误差的影响（试样 $5\times 5\times 10\text{mm}^3$ ）；(d)不同热导率材料（尼龙、碲化铋、Ni-Cu）误差对比。

Figure 2: Parameter sweep results of algorithm level calculation errors under different conditions. (a) Effect of sample height on the error with a fixed cross sectional area of $5\times 5\text{mm}^2$; (b) effect of cross sectional area on the error with the height fixed at 10mm ; (c) effect of thermocouple spacing on the error for a $5\times 5\times 10\text{mm}^3$ sample; (d) comparison of errors for materials with different thermal conductivities, including nylon, Bi_2Te_3 , and Ni-Cu.

3.2 Inconel 600 样品热导率测量结果校核

为检验自制系统热导率测量的可靠性，本文采用与标样同材质的 Inconel 600 样品进行校核，

并将测量结果与文献数据进行比较. 文献值取自 Blumm 等对 Inconel 600 热导率标准材料的热物性测量结果^[25]. 图 3(a)给出了 Inconel 600 样品热导率的测量结果与文献曲线. 可以看到, 实测数据与文献曲线具有相同的温度变化趋势. 图 3(b)给出了自制系统测量值相对于文献参考值的相对偏差. 在 296–313K 范围内, 相对偏差约为 3.5%–4.6%, 实测值整体高于文献参考值. 考虑到在实际测试中, 热电偶结点是通过银胶固定在样品上的, 银胶会扩大接触面积导致实际测温距离和测量得到的测温距离不匹配. 结合式(4)可知, 若其余物理量准确, 当测温间距有 $0.04 \times 9 = 0.36\text{mm}$ 的差异时 (9 为校核样品的测温点设定间距), 就会产生 4% 的偏差. 因此在本文的实验条件下, 可能是由于测量测温点间距时导致产生了系统性的低估.

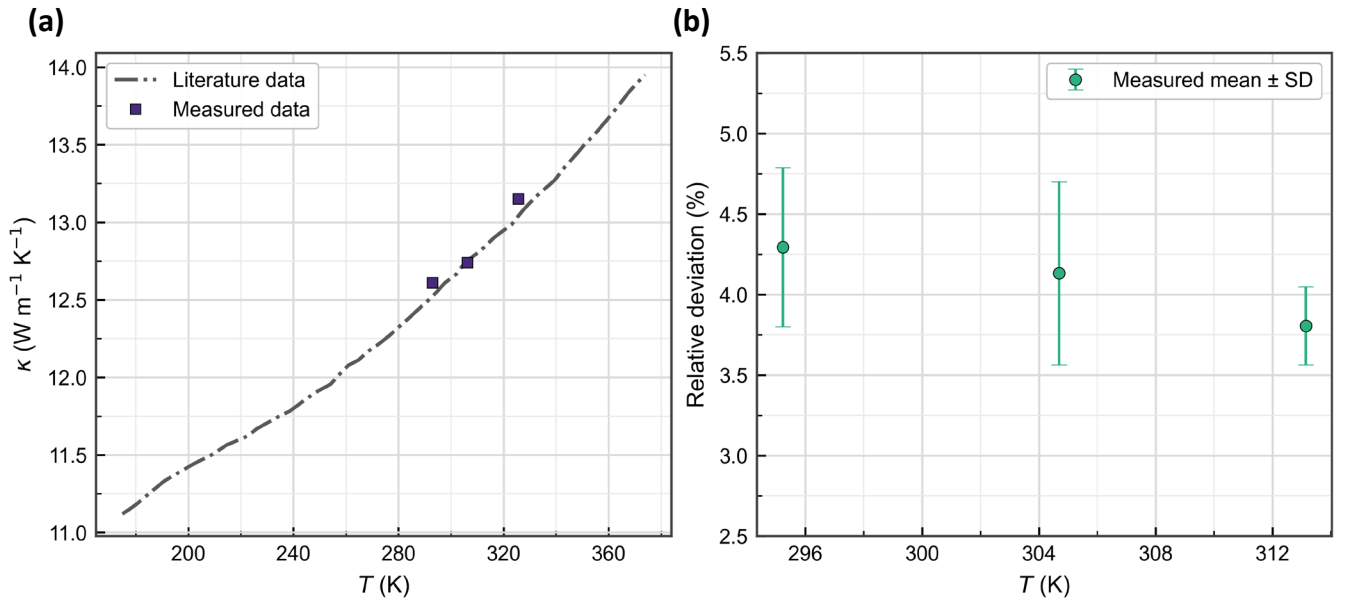


图 3: Inconel 600 样品对热导率测量系统的校核. (a)自制系统测得的 Inconel 600 热导率与文献值比较; (b)自制系统测量值相对于文献值的相对偏差.

Figure 3: Verification of the thermal conductivity measurement system using an Inconel 600 sample. (a) Comparison between the thermal conductivity of Inconel 600 measured by the self-developed system and the literature values; (b) relative deviation of the measured values from the literature values.

3.3 与商用系统的一致性分析

本节讨论的是自制系统 H 与商用设备 C 测试结果之间的一致性, 而非任一方法相对于真值的误差. 对于热导率测量, 两类测试方法的物理原理和不确定度来源并不相同: 自制系统 H 基于稳态热流和建立稳定的温度梯度进行测量; 商用系统 C 激光热导仪测量瞬态热扩散率 α , 再借助密

度 ρ_m 与比热容 c_p 通过式(2)计算热导率. 两者的不确定度来源不同: 稳态法主要受辐射散热、接触热阻、测温点定位和一维传热假设影响; LFA 方法主要受到样品厚度、表面吸收层、辐射修正以及比热容和密度测量值的影响. 本文所有商用设备测试均沿与自制系统相同方向进行, 以减小材料各向异性对方法比较的影响.

首先检验样品尺寸对自制系统测量结果的影响, 本文选取 $5\text{mm}\times5\text{mm}\times10\text{mm}$ 、 $4\text{mm}\times4\text{mm}\times10\text{mm}$ 、 $3\text{mm}\times3\text{mm}\times10\text{mm}$ 的 Bi_2Te_3 和 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 样品进行测试. 每种尺寸样品均在相同安装方式和测量流程下完成测试, 并将自制系统 H 与商用设备 C 的测量结果进行比较. 图 5 给出了不同尺寸样品在不同温度下各热电参数的相对偏差分布, 图中深灰色区域和浅灰色区域分别表示 $\pm 5\%$ 和 $\pm 10\%$ 的偏差范围, 数据点颜色从浅到深分别代表 297 K、306 K、315 K.

由图 4 可见, 电阻率和塞贝克系数对样品尺寸的敏感性相对较弱, 大部分数据点集中在 $\pm 5\%$ 范围内, 说明在实验中采用的界面接触、热电偶设置等安装条件下, 电阻率和热电势测量在不同横截面样品之间具有较好的重复性. 相比之下, 热导率 κ 的尺寸依赖更加明显, 尤其在 $4\text{mm}\times4\text{mm}$ 和 $3\text{mm}\times3\text{mm}$ 样品中, 部分数据点偏离零值更远. 这一现象与有限元模拟所得到的测量特点一致: 热导率不仅依赖样品两端温差和几何尺寸, 还受到标样和样品界面处的热流分布、侧向辐射散热、接触热阻以及测温点位置误差的共同影响. 当样品截面积减小时, 侧向热损失对轴向热流的相对贡献增强; 同时, 样品与标样横截面不完全匹配时, 界面附近的热流线会产生更明显的三维收缩或扩展, 使一维热流假设的适用性下降.

从整体偏差水平看, $5\text{mm}\times5\text{mm}$ 样品的热导率测量结果最为集中. 若对各温度点的绝对相对偏差进行综合统计, $5\text{mm}\times5\text{mm}$ 样品的热导率平均偏差约为 1.85%, 低于 $4\text{mm}\times4\text{mm}$ 和 $3\text{mm}\times3\text{mm}$ 样品. 这表明, 当样品横截面与标样横截面更接近时, 界面热流畸变和侧向热损失修正对结果的影响较小, 测量结果也更接近商用设备. 该结果与有限元模拟中样品横截面积对测量误差影响的趋势一致. 因此, 对于本文自制系统, $5\text{mm}\times5\text{mm}\times10\text{mm}$ 可作为较优的推荐样品尺寸; 对于更小尺寸样品, 虽然仍可用于材料性能的快速比较和趋势判断, 但应在分析中充分考虑侧向辐射、界面热流非一维分布和测温定位误差的影响.

为进一步评价自制系统与商用系统之间的整体一致性, 本文采用 Bland-Altman 方法^[27]对

Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 和 PbTe 三类块体样品的测量结果进行分析，样品几何尺寸均采用 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。该方法直接考察两种测量系统对同一样品所得结果的差值分布，如图 5 所示。横轴为两套系统测量结果的均值 $(H+C)/2$ ，表示该样品在对应参数上的测量水平；纵轴为差值 $D=H-C$ ，表示自制系统相对于商用系统的偏移；虚线为平均偏差 (bias) 点线为 95% 一致性限，即 $\text{bias} \pm 1.96s_D$ ，其中 s_D 为差值 D 的标准差。由于本文样本数量有限，Bland-Altman 分析主要用于观察两套测试流程之间是否存在明显系统性偏移，并给出差异分布范围。

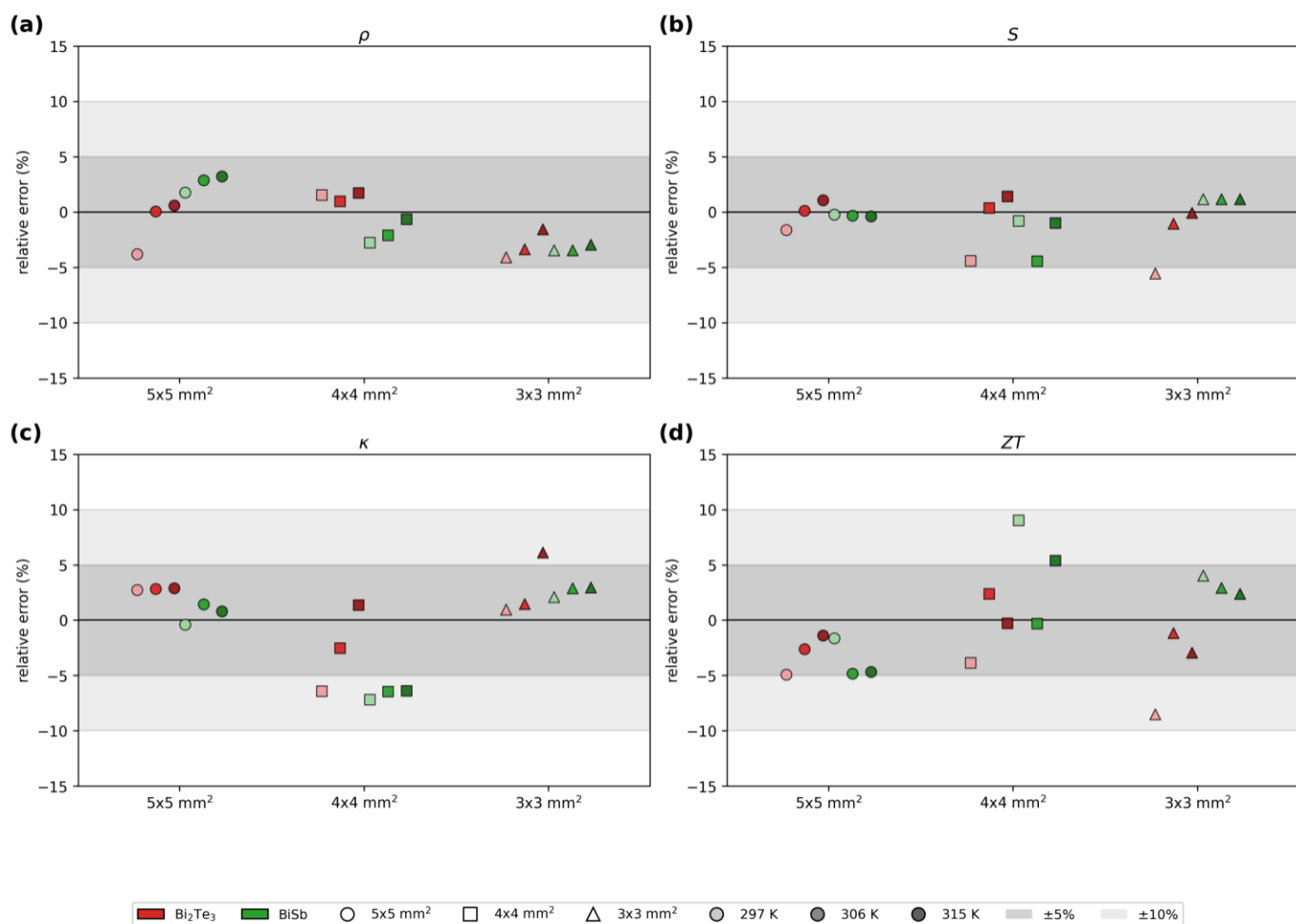


图 4: 不同尺寸的 Bi_2Te_3 和 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 样品热电参数测量相对偏差对比. (a)电阻率; (b)塞贝克系数; (c)热导率; (d) ZT 值.

Figure 4: Comparison of the relative deviations in thermoelectric parameters measured for Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ samples with different dimensions. (a) Electrical resistivity; (b) Seebeck coefficient; (c) thermal conductivity; (d) ZT value.

图 5(a) 显示电阻率的平均偏差为 $+0.031 \mu\Omega \text{m}$ ，说明自制系统测得的电阻率整体略高于商用系统，

但偏移量相对于不同材料间的电阻率差异较小. 各数据点未表现出随电阻率增大而系统增大或减小的趋势. 低电阻率样品中, 较小的电压信号会放大仪器分辨率、电压测点间距误差和电流分布不均匀等因素的相对影响, 因此该区域的相对差异更容易增大.

塞贝克系数的平均偏差为 $+0.126 \mu\text{VK}^{-1}$, 十分接近 0, 表明两套系统在塞贝克系数测试上整体不存在明显系统偏移. 但是对于部分数据如碲化铋的塞贝克系数, 可以看到其测量数据离散性较强, 这种离散性也会进一步传递至图 5(d)中碲化铋 ZT 的分布. 造成该现象的可能原因包括热电偶精度对 ΔT 测量的直接影响、样品与导线之间的热接触不稳定、测量回路中的寄生热电势以及实际温度梯度非线性. 因此, 后续可通过标准样品校准、正反温差测量和零温差背景电压扣除来进一步降低该项差异.

对于热导率, 图 5(c)显示自制系统结果整体略高于商用测试结果. 对于热导率较高或样品温差较小的情况, ΔT 测量误差、热电偶定位误差和标样热流计算误差的影响会被放大, 同时考虑到与电性能参数的测量相比, 热导率测量更容易受到热流模型和边界条件处理的影响, 对于自制系统的稳态法测试和商用系统的瞬态法测试, 两者的不确定度来源不同, 出现小幅测试结果偏移是可以理解的.

热电优值 ZT 的平均偏差为负数, 相对于 0 偏差线存在一定偏移, 考虑到 ZT 与热导率成反比, 其变化趋势与图 5(c)中自制系统 κ 略高的趋势相符. 此外, 考虑到 ZT 是复合参数, 其不确定度由 S 、 ρ_e 、 κ 和温度共同决定, 其中 S 的相对不确定度以二倍权重进入. 因此, ZT 的偏差和离散程度需要结合各参数的不确定度预算进行解释.

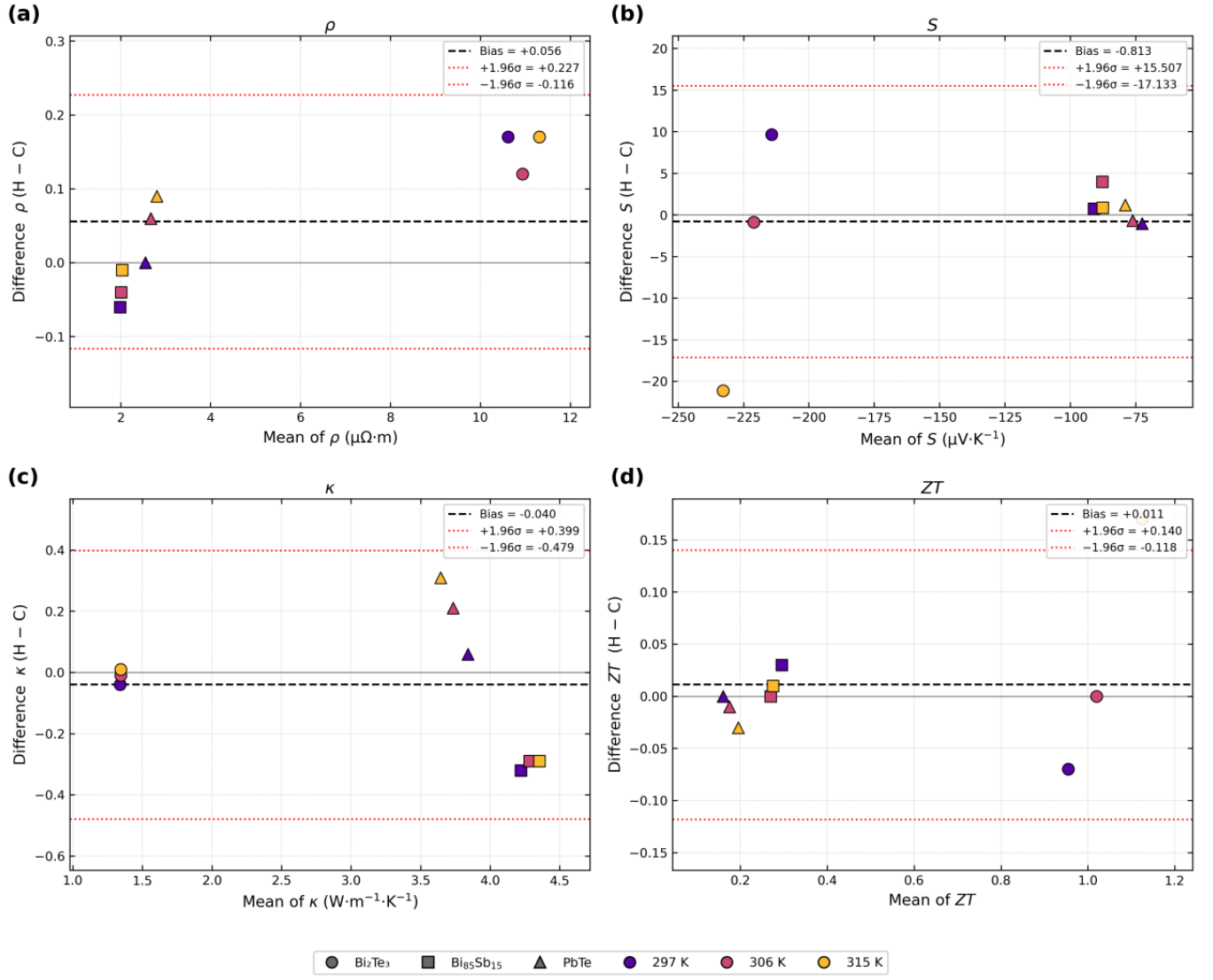


图 5: 三种热电材料 Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 和 PbTe 的 Bland-Altman 一致性分析. (a)电阻率; (b)塞贝克系数; (c)热导率; (d) ZT 值

Figure 5: Bland-Altman agreement analysis of three thermoelectric materials: Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, and PbTe .

(a) Electrical resistivity; (b) Seebeck coefficient; (c) thermal conductivity; (d) ZT value.

4 结论

本文构建了一种基于双标样辐射修正的块体热电材料多参数稳态测量装置, 并对其热导率计算模型、几何适用范围和实验一致性进行了分析. 主要结论如下: 基于准一维稳态传热模型, 分析了侧向辐射条件下采用平均热流和平均温度梯度计算热导率所引入的误差, 结果表明, 在本文模型假设下, 误差随样品表面发射率、测温点间距、尺寸长径比和温度升高而增大, 随样品热导率增大而减小, 说明毫米级块体样品的尺寸设计和测温点布置会直接影响稳态法热导率测量结果. 不考虑试验因素影响的有限元计算表明, 在本文设定的边界条件和推荐几何尺寸范围内, 热导率计算方法

本身的数值残差小于 1%。该结果说明数据处理流程在理想输入条件下具有较好的自洽性。进一步地，利用自制系统与商用系统分别对 Bi_2Te_3 、 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 和 PbTe 块体热电样品进行全套热电参数测量，两者数据未表现出明显的系统性偏移，整体具有较好一致性，说明该自制系统能够较可靠地用于块体热电材料的热电性能表征。

总体而言，本文装置的主要价值在于面向小尺寸块体热电样品，在同一安装状态下实现热导率、塞贝克系数和电阻率的综合测量，从而提高测试效率和数据可比性。后续工作应进一步开展热电偶相对校准、夹持压力标定与压力扫描、认证标准样品校准以及完整不确定度预算，以提高装置的绝对定量能力。

附录 A

双标样法的核心思想是：通过上下标样分别标定流入和流出待测样的热流，并利用辐射修正后的中间截面热流计算待测样热导率。为得到解析误差估计，考虑截面积为 A 、周长为 P 、表面发射率为 ε 、热导率为 κ 的长方体柱状样品。以下推导基于如下假设：样品各向同性； A 、 P 、 κ 和 ε 在测温区间内近似为常数；侧表面仅与等温辐射罩发生辐射换热；忽略对流、残余气体导热、导线引热、支撑结构旁路热流和界面接触热阻；热流主要沿轴向传输。

在上述假设下，稳态能量守恒方程为

$$\frac{d}{dx} \left(A\kappa \frac{dT}{dx} \right) + P\varepsilon\sigma_{\text{SB}}(T_e^4 - T^4) = 0 \quad (\text{A1})$$

其中 T_e 为辐射罩等效温度， $\sigma_{\text{SB}}=5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ 为斯特藩-玻尔兹曼常量。定义沿轴向的热流密度

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (\text{A2})$$

则式 (A1) 可写为

$$\frac{dq}{dx} = \left(\frac{P}{A} \right) \varepsilon\sigma_{\text{SB}}(T_e^4 - T^4) \quad (\text{A3})$$

1. 平均热流法的误差

一种直接的热导率计算方案是，取待测样中间截面两侧对称测温点处热流密度的算术平均值

q_{avg} 作为中间截面热流密度的估计，并利用两测温点间的平均温度梯度 $\langle \nabla T \rangle$ 计算热导率。设待测样中间截面为 $x = 0$ ，两测温点位于 $x = \pm L/2$ ，其中 L 为两测温点间距。将 $q(x)$ 在 $x = 0$ 处展开：

$$q(x) = q^0 + q'(0)x + \frac{1}{2} q''(0)x^2 + O(x^3) \quad (\text{A4})$$

由于两测温点关于中间截面对称，奇次项在求平均时抵消，因此

$$q_{\text{avg}} = \frac{1}{2} \left[q\left(\frac{L}{2}\right) + q\left(-\frac{L}{2}\right) \right] = q^0 + \left(\frac{1}{8}\right) q''(0)L^2 + O(L^3) \quad (\text{A5})$$

相应的相对误差为

$$E_q = \frac{(q_{\text{avg}} - q^0)}{q^0} = \frac{1}{8} \frac{q''(0)L^2}{q^0} + O(L^4) \quad (\text{A6})$$

类似地，两测温点间的平均温度梯度为

$$\langle \nabla T \rangle = \frac{\left[T\left(\frac{L}{2}\right) - T\left(-\frac{L}{2}\right) \right]}{L} = T'(0) + \left(\frac{1}{24}\right) T'''(0)L^2 + O(L^4) \quad (\text{A7})$$

因此温度梯度估计的相对误差为

$$E_{\nabla T} = \frac{(\langle \nabla T \rangle - T'(0))}{T'(0)} = \frac{1}{24} \frac{T'''(0)L^2}{T'(0)} + O(L^4) \quad (\text{A8})$$

由式 (A2) 可得 $q''(0) = -\kappa T''(0)$ 和 $q(0) = -\kappa T'(0)$ ，故

$$E_{\nabla T} = \frac{1}{24} \frac{q''(0)L^2}{q^0} + O(L^4) \quad (\text{A9})$$

将计算热导率 $\kappa_{\text{cal}} = q_{\text{cal}} / \langle \nabla T \rangle$ 与真实热导率 $\kappa_t = q_t / T'(0)$ 之比展开（利用 $(1+x)^{-1} \approx 1 - x$ ），可得热导率相对误差

$$E_{\kappa} = \frac{(\kappa_{\text{cal}} - \kappa_t)}{\kappa_t} \approx E_q - E_{\nabla T} = \frac{1}{12} \frac{q'''(0)L^2}{q^0} \quad (\text{A10})$$

进一步对式(A3)求导并代入式(A2)，在 κ 和 ε 为常数的条件下有

$$q'''(x) = \frac{(4 T^3 P \varepsilon \sigma_{\text{SB}})}{\kappa A} \cdot q(x) \quad (\text{A11})$$

将式(A11)代入式(A10)，得到平均热流–平均梯度直接算法的主导相对误差：

$$E_{\kappa} = \left(\frac{1}{3}\right) \cdot T_0^3 P \varepsilon \frac{\sigma_{SB} L^2}{A \kappa} \quad (A12)$$

其中 T_0 为中间截面处的温度, $A = a^2$ (正方形截面, 边长 a). 令长径比 $e = L/a$, 注意到正方形截面满足 $P/A = 4/a$, 则

$$E_{\kappa} = \frac{4}{3} T_0^3 \frac{\varepsilon \sigma_{SB} e^2 a}{\kappa} = \frac{4}{3} T_0^3 \frac{\varepsilon \sigma_{SB} e L}{\kappa} \quad (A13)$$

式(A12)和式(A13)表明: 低热导率材料、高表面发射率、高温以及较大的 P/A 比值 都会放大平均热流法的误差; 减小两测温点间距 L 可降低该项误差. 需要指出, 式(A12)是未进行辐射修正的直接平均热流法的主导截断误差, 且仅在一维稳态、常物性、小测温间距和高阶项可忽略的条件下成立. 若 $\kappa(T)$ 或 $\varepsilon(T)$ 在测温区间内变化显著, 或侧向散热导致温度分布强烈非线性, 则必须采用数值模拟或完整不确定度分析评估误差.

2. 双标样辐射修正算法误差

正文采用的双标样辐射修正算法在式 (A12) 的基础上, 通过 Q_{in} 和 Q_{out} 计算待测样侧向热损失, 并将热流外推至中间截面, 若在上述理想条件下, 且认为辐射积分计算完全准确, 则平均热流近似中误差表达式(A10)中的 E_q 项可被消除, 剩余误差由温度梯度近似引入:

$$E_{\kappa}' = -\frac{1}{2} E_{\kappa} = -\left(\frac{1}{6}\right) \cdot T_0^3 P \varepsilon \frac{\sigma_{SB} L^2}{A \kappa} \quad (A14)$$

然而在实际测量中, 等效发射率计算误差、标样热导率和发射率标定误差、测温点定位误差、界面热流收缩效应以及导线引热等因素都会产生影响. 具体误差大小通过第 3 节有限元计算进行评估.

3. 线性温度近似误差

在计算标样侧向辐射热损失时, 本文采用线性温度近似. 为估计该近似带来的误差, 设实际温度分布为

$$T(z) = T_1(z) + \delta T(z) \quad (A15)$$

其中 $T_1(z)$ 为线性温度分布, $\delta T(z)$ 为侧向辐射导致的偏离项. 在线性化近似下, 且假设 κ 和 ε 在测温区间内近似为常数, 有

$$\kappa \frac{d^2 \delta T}{dz^2} = \left(\frac{P}{A}\right) \varepsilon \sigma_{SB} (T_1^4 - T_e^4) \quad (A16)$$

进一步将 $T_1(z)$ 近似为空间平均温度 T_m ，并取两端扰动为零，即 $\delta T(0) = \delta T(L') = 0$ ，则中心处最大偏离量的数量级为

$$|\delta T_{\max}| = \left(\frac{P}{A}\right) \cdot \varepsilon \frac{\sigma_{\text{SB}}(T_m^4 - T_e^4)L'^2}{8\kappa} \quad (\text{A17})$$

以 Inconel 600 合金作为标样，取 $\kappa = 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\varepsilon = 0.2$ 、 $P = 20 \text{ mm}$ 、 $A = 25 \text{ mm}^2$ 、 $L' = 15 \text{ mm}$ 、 $T_m = 363 \text{ K}$ 、 $T_e = 355 \text{ K}$ 可得

$$|\delta T_{\max}| \approx 0.025 \text{ K}$$

该值远小于标样两测温点温差 5 K ，说明在该工况下使用线性温度分布计算标样侧向辐射损失是可接受的。

4. 线性温度分布下的辐射积分

设标样线性温度分布为

$$T_1(z) = T_b + A^0 z, \quad A^0 = \frac{T_{\text{top}} - T_{\text{bot}}}{L'} \quad (\text{A18})$$

则从 $z = 0$ 到 $z = L'/2$ 的辐射积分为

$$\int_0^{L'/2} [T_1^4(z) - T_e^4] dz = \frac{(T_b + A^0 L'/2)^5 - T_b^5}{5A^0} - T_e^4 \frac{L'}{2} \quad (\text{A19})$$

当 $A^0 \rightarrow 0$ 时，应采用极限形式

$$\int_0^{L'/2} [T_1^4(z) - T_e^4] dz = (T_b^4 - T_e^4) \frac{L'}{2} \quad (\text{A20})$$

侧向辐射热损失由上述积分乘以 $P\varepsilon\sigma_{\text{SB}}$ 得到。

附录 B 热导率测量不确定度分析

待测样热导率由式(5)给出：

$$\kappa_s = Q_0 L_v / (A_s \Delta T_s) \quad (\text{B1})$$

其中 κ_s 为待测样热导率， Q_0 为经辐射修正后的中间截面热流， L_v 为待测样两测温点间距， A_s 为待测样截面积， ΔT_s 为待测样两测温点温差。在忽略各不确定度来源相关性的近似下，热导率的相对合

成标准不确定度可写为^[28-30]

$$[u_c(\kappa_s)/\kappa_s]^2 = [u(Q_0)/Q_0]^2 + [u(L_v)/L_v]^2 + [u(A_s)/A_s]^2 + [u(\Delta T_s)/\Delta T_s]^2 + u_{\text{rep}}^2 + u_{\text{model}}^2 \quad (\text{B2})$$

这里 $u_c(\kappa_s)$ 为热导率合成标准不确定度， u_{rep} 为待测样安装可能引入的相对标准不确定度， u_{model} 为辐射修正、线性温度近似和三维热流收缩等模型误差对应的相对标准不确定度。

中间截面热流 Q_0 由上下标样热流及待测样上下半段辐射损失修正得到。若将辐射修正项的不确定度并入模型误差 u_{model} 中，则可将 Q_0 的不确定度转化为分析标样热流 Q_{ref} 的不确定度。标样热流可近似写为

$$Q_{\text{ref}} = \kappa_{\text{ref}} A_{\text{ref}} \Delta T_{\text{ref}} / L_{\text{ref}} \quad (\text{B3})$$

其中 κ_{ref} 为标样热导率， A_{ref} 为标样截面积， ΔT_{ref} 为标样两测温点温差， L_{ref} 为标样两测温点间距。相应地，标样热流的相对标准不确定度可写为

$$[u(Q_{\text{ref}})/Q_{\text{ref}}]^2 = [u(\kappa_{\text{ref}})/\kappa_{\text{ref}}]^2 + [u(A_{\text{ref}})/A_{\text{ref}}]^2 + [u(\Delta T_{\text{ref}})/\Delta T_{\text{ref}}]^2 + [u(L_{\text{ref}})/L_{\text{ref}}]^2 \quad (\text{B4})$$

将式(B2)和式(B4)中关于尺寸测量相关的不确定度合并为几何尺寸相对标准不确定度 u_{geom} ，整理可得

$$[u_c(\kappa_s)/\kappa_s]^2 = [u(\kappa_{\text{ref}})/\kappa_{\text{ref}}]^2 + [u(\Delta T_{\text{ref}})/\Delta T_{\text{ref}}]^2 + [u(\Delta T_s)/\Delta T_s]^2 + u_{\text{geom}}^2 + u_{\text{rep}}^2 + u_{\text{model}}^2 \quad (\text{B5})$$

本文采用 Inconel 600 作为标样材料。Blumm 等对英国国家物理实验室（National Physical Laboratory, NPL）认证的 Inconel 600 热导率标准材料进行了热物性测量，并给出了低温至高温范围内的热导率数据。该文指出，NPL 证书值的不确定度为 $\pm 4\%$ ，其工作中由密度、比热容和热扩散率计算得到的热导率测试不确定度约为 3.5%。由于本文室温附近的 κ_{ref} 主要取自该文低温/室温实测曲线，而非 NPL 证书的 50–500°C 认证区间，本文保守取

$$u(\kappa_{\text{ref}})/\kappa_{\text{ref}} = 3.5\%$$

待测样宽度和厚度分别 $w=5.02\text{mm}$ ， $t=5.12\text{mm}$ 。长度读数误差按 $\pm 0.10\text{mm}$ 估计，并按矩形分布处理，则单个长度量的标准不确定度为

$$u_l = 0.10/\sqrt{3} = 0.0577\text{mm}$$

由 $A_s = wt$ 可得

$$[u(A_s)/A_s]^2 = [u(w)/w]^2 + [u(t)/t]^2 = [u_1/w]^2 + [u_1/t]^2 \quad (B6)$$

代入 $w=5.02\text{mm}$ 、 $t=5.12\text{mm}$ 和 $u_1=0.0577\text{mm}$ ，可得

$$u(A_s)/A_s = 1.61\%$$

待测样两测温点间距为 $L_v = 5.11\text{mm}$ ，因此

$$u(L_v)/L_v = u_1/L_v = 0.0577/5.11 = 1.13\%$$

对于标样，截面尺寸按 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 计算，并采用相同的长度读数误差，则有

$$u(A_{\text{ref}})/A_{\text{ref}} = \sqrt{[(0.0577/5.00)^2 + (0.0577/5.00)^2]} = 1.63\%$$

标样两测温点间距为 $L_{\text{ref}} = 9\text{mm}$ ，因此

$$u(L_{\text{ref}})/L_{\text{ref}} = 0.0577/9 = 0.64\%$$

综合待测样和标样的几何尺寸项，可得几何尺寸相关的相对标准不确定度

$$u_{\text{geom}} = \sqrt{[(1.61\%)^2 + (1.13\%)^2 + (1.63\%)^2 + (0.64\%)^2]} = 2.64\%$$

对于温差测量，热电偶读数仪器给出的绝对测温误差约为 0.4 K ，但热导率分析中直接进入计算的是不同测温点之间的温差，而非所有热电偶共同偏移导致的绝对温度。因此，本文采用热电偶通道间相对温差不确定度评价 ΔT_s 和 ΔT_{ref} 的不确定度。根据等温条件下的相对校准结果，取 $u(\Delta T) = 0.05\text{K}$ ，待测样两测点平均温差为 $\Delta T_s = 5.65\text{ K}$ ，因此

$$u(\Delta T_s)/\Delta T_s = 0.05/5.65 = 0.885\%$$

标样两测点温差为 $\Delta T_{\text{ref}} = 2.8\text{ K}$ ，因此

$$u(\Delta T_{\text{ref}})/\Delta T_{\text{ref}} = 0.05/2.8 = 1.79\%$$

在待测样品的安装方面，对 Bi_2Te_3 样品在 320K 附近进行三次重复测量，得到热导率分别 1.326 、 1.334 、 $1.319\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。三次测量的平均值为 $\bar{\kappa} = 1.326\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，样本标准差为 $s = 0.0075\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，相对标准偏差为 $s/\bar{\kappa} = 0.57\%$ 。若将这三次测量视为独立重复装夹结果，则可取 $u_{\text{rep}} = 0.57\%$ 。将几何尺寸、温差测量、重复装夹和标样热导率文献值不确定度合成，同时将有限元给出的算法误差小于 1% 当作一个保守模型项加入，可得

$$\frac{u_c(\kappa_s)}{\kappa_s} = \sqrt{[(2.64\%)^2 + (0.885\%)^2 + (1.79\%)^2 + (0.57\%)^2 + (3.5\%)^2 + (1\%)^2]} = 4.95\% \quad (B7)$$

取覆盖因子 $k = 2$ ，则热导率测量的相对扩展不确定度为

$$U_r(\kappa_s) = k u_c(\kappa_s) / \kappa_s = 9.9\%$$

以 320K 附近 Bi_2Te_3 样品为例，其平均热导率为 $1.326 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，因此对应的绝对扩展不确定度为

$$U(\kappa_s) = 1.326 \times 9.9\% = 0.131 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

因此，该样品热导率可表示为

$$\kappa_s = 1.326 \pm 0.131 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}, k = 2$$

此外，Inconel 600 校核实验中，自制系统测得的热导率相对于文献图线存在约 3.5%–4.6% 的偏高。该偏差与式(B7)得到的相对合成标准不确定度 4.95% 处于同一量级，说明当前不确定度估计具有合理性。由于 Inconel 600 校核偏差本身已经包含几何尺寸、温差测量、参考热导率、界面热接触和辐射修正等综合影响，本文不再将该偏差作为独立项重复加入合成不确定度中。

综上，在当前实验条件下，本文装置室温附近热导率测量的相对扩展不确定度约为 9.9% ($k = 2$)。该结果表明，当前装置适用于块体热电材料的快速筛选和工程定量比较，但尚不宜定位为标准级绝对热导率测量设备，后续可通过标准样品校准和相关误差标定进一步完善不确定度计算。

参考文献

- [1] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D, Muto A, Vashae D, Chen X, Liu J, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z 2008 *Science* **320** 634
- [2] Biswas K, He J, Blum I D, Wu C I, Hogan T P, Seidman D N, Dravid V P, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **489** 414
- [3] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 373
- [4] Wang H, Porter W D, Böttner H, König J, Chen L, Bai S, Tritt T M, Mayolet A, Senawiratne J, Smith C, Harris F, Gilbert P, Sharp J W, Lo J, Kleinke H, Kiss L 2013 *J. Electron. Mater.* **42** 654
- [5] Parker W J, Jenkins R J, Butler C P, Abbott G L 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 1679
- [6] ASTM International 2022 ASTM E1461-13(2022) *Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method* (West Conshohocken, PA: ASTM International)
- [7] Hay B, Filtz J R, Hameury J, Rongione L 2005 *Int. J. Thermophys.* **26** 1883
- [8] ASTM International 2019 ASTM C177-19e1 *Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus* (West Conshohocken, PA: ASTM International)
- [9] Zarr R R 2010 *J. Test. Eval.* **38** 151
- [10] Cahill D G 1990 *Rev. Sci. Instrum.* **61** 802
- [11] Cahill D G 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 5119

- [12] Zhao D, Qian X, Gu X, Jajja S A, Yang R 2016 *J. Electron. Packag.* **138** 040802
- [13] Wu X S, Tang W T, Xu X F 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 196602 (in Chinese) [吴祥水, 汤雯婷, 徐象繁 2020 物理学报 **69** 196602]
- [14] ASTM International 2020 ASTM E1225-20 *Standard Test Method for Thermal Conductivity of Solids Using the Guarded-Comparative-Longitudinal Heat Flow Technique* (West Conshohocken, PA: ASTM International)
- [15] ASTM International 2019 ASTM E1530-19 *Standard Test Method for Evaluating the Resistance to Thermal Transmission by the Guarded Heat Flow Meter Technique* (West Conshohocken, PA: ASTM International)
- [16] Martin J 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 065101
- [17] Martin J, Nolas G S 2016 *Rev. Sci. Instrum.* **87** 015105
- [18] Zhou Z, Uher C 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 023901
- [19] Burns G W, Scroger M G, Strouse G F, Croarkin M C, Guthrie W F 1993 *Temperature-Electromotive Force Reference Functions and Tables for the Letter-Designated Thermocouple Types Based on the ITS-90* NIST Monograph 175 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology)
- [20] Kraemer D, Chen G 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 025108
- [21] Gałazka K, Populoh S, Xie W, Hulliger J, Weidenkaff A 2016 *Measurement* **90** 187
- [22] Ripple D C 1999 NIST 60. NIST ITS-90 Thermocouple Database <https://www.nist.gov/publications/nist-60-nist-its-90-thermocouple-database> [2026-7-29]
- [23] ASTM International 2017 ASTM E230/E230M-17 *Standard Specification for Temperature-Electromotive Force (emf) Tables for Standardized Thermocouples* (West Conshohocken, PA: ASTM International)
- [24] Sabau A S 2022 *Review of Thermal Contact Resistance of Flexible Graphite Materials for Thermal Interfaces in High Heat Flux Applications* Technical Report No. ORNL/TM-2022/2564 (Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory)
- [25] Blumm J, Lindemann A, Niedrig B 2003 *High Temp.-High Press.* **35(36)** 621
- [26] Lowhorn N D, Wong-Ng W, Lu Z Q, Martin J, Green M L, Bonevich J E, Thomas E L, Dilley N R, Sharp J 2011 *J. Mater. Res.* **26** 1983
- [27] Bland J M, Altman D G 1986 *Lancet* **1** 307
- [28] Joint Committee for Guides in Metrology 2009 *Evaluation of Measurement Data—An Introduction to the “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” and Related Documents* JCGM 104:2009 (Sèvres: Bureau International des Poids et Mesures)
- [29] Taylor B N, Kuyatt C E 1994 *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results* NIST Technical Note 1297 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology)
- [30] Zhang J, Ge Y X, Huang M H, Qin X H, Xin C, Wang L H, Du W F, Lu T B, Zhao H Z, Liang W J, Cao Y J, Li G D 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 056304

A Steady State Multi Parameter Measurement Apparatus for Bulk Thermoelectric Materials with Dual Reference Radiative Heat Loss Correction^{*}

JIN Yexin^{1) 2) #} LI Yunfan^{1) 2)} MIAO Xin³⁾

LI Xiaobo³⁾ ZHAO Huaizhou²⁾ ZHU Hangtian^{2) †}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,*

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology,*

Wuhan 430074, China)

Abstract

Reliable evaluation of bulk thermoelectric materials requires the Seebeck coefficient, electrical resistivity, and thermal conductivity to be measured under mutually comparable conditions. For millimeter scale specimens, measurements using different instruments or mounting states are susceptible to deviations caused by anisotropy, contact conditions, and temperature gradient differences. In steady state thermal conductivity measurements, lateral radiative heat loss also makes the axial heat flow position dependent. To address these issues, a steady state multiparameter apparatus using a dual reference configuration and radiative heat loss correction is developed.

The test specimen is placed between two Inconel 600 reference specimens of known thermal conductivity. The heat flows entering and leaving the specimen are determined independently from the temperature gradients in the upper and lower references. Their imbalance is used to estimate the radiation dominated effective lateral heat loss and to correct the axial heat flow at the specimen mid plane. Thermal conductivity is calculated from the corrected heat flow, specimen geometry, and temperature difference. Without changing the mounting configuration, the Seebeck coefficient and electrical resistivity are subsequently measured, allowing the dimensionless figure of merit ZT to be evaluated for the same specimen under comparable thermal boundary conditions. A three dimensional steady state finite

element model is established, and the simulated temperatures at the thermocouple positions are processed using the same data reduction procedure as in the experiment.

The simulation shows that lateral radiation produces a nonlinear axial temperature distribution. The intrinsic algorithmic error increases with temperature, surface emissivity, specimen aspect ratio, and thermocouple spacing, and is more pronounced for low thermal conductivity materials. Under the geometry and thermal boundary conditions of the present apparatus, this error remains below 1% for specimens with a thermal conductivity of 0.5–20 Wm⁻¹K⁻¹, a cross section of 5 mm×5 mm, and a length of 5–10 mm. This value describes the data reduction error under ideal inputs and does not include experimental uncertainties.

An Inconel 600 specimen is used to assess the thermal conductivity measurement. Between 296 and 313K, the measured values reproduce the literature temperature dependence but are 3.5%–4.6% higher. Bulk Bi₂Te₃, Bi₈₅Sb₁₅, and PbTe specimens are then measured and compared with commercial systems. For the recommended specimen geometry of 5 mm×5 mm×10 mm over 296–315 K, the maximum absolute relative deviations in thermal conductivity, Seebeck coefficient, electrical resistivity, and ZT are all below 5%. Repeated mounting of a Bi₂Te₃ specimen near 320 K gives a relative standard deviation of 0.57% in thermal conductivity. The relative expanded uncertainty of the room temperature thermal conductivity measurement is estimated to be 9.9% at a coverage factor of $k = 2$.

The apparatus enables rapid and internally consistent characterization of millimeter scale bulk thermoelectric materials. Its present uncertainty level is appropriate for material screening, trend evaluation, and engineering comparison rather than primary standard thermal conductivity metrology.

Keywords: Thermoelectric parameter measurement, Dual reference sample

method, Steady state heat flow method, Radiative heat loss correction

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFB3803900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U24A2066).

† Corresponding author. E-mail: htzhu@iphy.ac.cn

The first author. E-mail: jinyexin23@mails.ucas.ac.cn

录用稿件，非最终出版稿