

表面强化及功能化

薄膜热电偶的研究进展

王伟超, 张军战, 张颖, 杨迪

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院 功能材料研究所, 西安 710055)

摘 要: 现代科学技术对各种场合下局域温度的准确测量提出了新的要求, 极大地促进了温度传感器的发展。薄膜热电偶因具有无源、响应时间短、精确度高以及对测试环境几乎无影响等优点, 在温度测量领域具有广阔的应用前景。对薄膜热电偶近年来的研究进展与热点进行了综述。首先简单介绍了以不同材料为基底时, 薄膜热电偶的结构。然后分别介绍了应用于航空发动机热端部件高温测量的金属合金类、陶瓷类和复合类薄膜热电偶及其常用的电极材料。讨论了薄膜厚度、退火处理、电极薄膜类型、气氛和掺杂等工艺对薄膜热电偶热电势、Seebeck 系数、耐高温能力和电极材料微观结构等方面的影响, 将近年来的典型研究成果进行了汇总, 并阐述了陶瓷类薄膜热电偶应用于航空发动机中温度监测的优势。此外, 分析讨论了应用于局域二维温度场测量的阵列型薄膜热电偶的发展、结构优化设计、制备工艺研究与改进以及实际测温场合中的布局。最后, 对薄膜热电偶在相关应用领域的研究和发展方向进行了展望。

关键词: 薄膜热电偶; 温度测量; 热电势; Seebeck 系数

中图分类号: TH811 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)10-0139-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.017

Research Progress of Thin Film Thermocouples

WANG Wei-chao, ZHANG Jun-zhan, ZHANG Ying, YANG Di

(Functional Materials Laboratory, School of Materials Science and Engineering,
Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

ABSTRACT: Modern science and technology put forward new requirements for accurate measurement of local temperature in various occasions, which greatly promotes the development of temperature sensor. Due to the advantages of passivity, short response time, high accuracy and little impact on the testing environment, thin film thermocouples have broad application prospects in the field of temperature measurement. The work summarized the research progress and hotspots of thin film thermocouples in recent years. Firstly, the structure of thin film thermocouples based on different materials was presented. Then, metal, ceramic and composite thin film thermocouples and common electrode materials used in high temperature measurement of aero-engine hot end components were introduced respectively. The effects of thickness of film, annealing treatment, type of electrode film, atmosphere and doping on thermoelectric potential, Seebeck coefficient, high temperature resistance and microstructure of electrode of thin film thermocouples were discussed. The typical research results in recent years were summarized, and the advantages of ceramic thin film thermocouples for temperature monitoring in aero-engine were described. In addition, the development course, structure optimization design, research and improvement of fabrication technology and the

收稿日期: 2019-03-14; 修订日期: 2019-07-17

Received: 2019-03-14; Revised: 2019-07-17

作者简介: 王伟超 (1993—), 男, 硕士, 主要研究方向为薄膜温度传感器。

Biography: WANG Wei-chao (1993—), Male, Master, Research focus: thin film temperature sensor.

通讯作者: 张军战 (1972—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为多孔陶瓷。邮箱: xajzzhang@xauat.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Jun-zhan (1972—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: porous ceramics. E-mail: xajzzhang@xauat.edu.cn

layout in real temperature measurement occasions of thin film thermocouples array applied to local two-dimensional temperature field measurement were analyzed and discussed. Finally, the research and development direction of the thin film thermocouples in related application fields are prospected.

KEY WORDS: thin film thermocouples; temperature measurement; thermoelectric power; Seebeck coefficient

近年来,随着测温要求的不断提高,准确测量如涡轮机叶片、燃烧室壁、飞行器表面、微纳电子器件以及切削加工等场合的瞬态温度越来越重要。薄膜热电偶作为一种直接沉积在被测物体表面,并进行实时温度测量的被动式温度传感器,具有典型的二维特征,热结点厚度一般在微纳米量级。与普通热电偶相比,薄膜热电偶具有热容小、响应快、灵敏度高以及便于集成等优点^[1-7]。

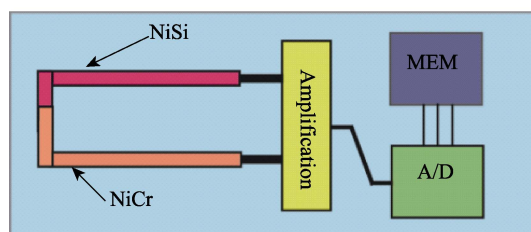
薄膜热电偶是随着薄膜技术的发展而出现的新型温度传感器,由德国人 Hackenann 在第二次世界大战期间率先提出并制备,他用 2 μm 厚的薄膜热电偶测量了子弹发射后,枪膛膛壁的温度^[8]。在随后的几十年里,国内外的研究人员对薄膜热电偶的组成材料、制备方法、结构及性能等进行了大量的研究,并取得了令人鼓舞的进展,使得薄膜热电偶在温度测量领域展现出广阔的应用前景^[9]。目前,针对薄膜热电偶的研究主要集中在航空发动机中热端部件的高温测量和局域二维温度场测量两大领域。对于高温测量,薄膜热电偶的热挥发性和结构稳定性受温度的影响较大,易使得薄膜的质量变差,从而导致传感器的热电响应不稳定,所以薄膜热电偶的高温稳定性是研究者面临的重大挑战之一。应用于局域二维温度场测量的微型薄膜热电偶阵列是由多对薄膜热电偶组成,

合理的阵列分布与热电偶结构设计决定了后续引线的数量和布局,因此是阵列型薄膜热电偶需要重点探究的因素之一。

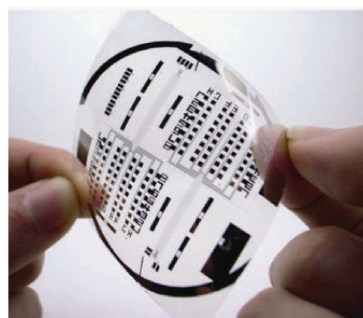
本文综述了国内外薄膜热电偶传感器的研究现状,首先简单介绍了薄膜热电偶的结构。然后,重点阐述了应用于航空发动机中温度测量的金属类、陶瓷类及复合类薄膜热电偶的最新研究成果,并讨论了阵列型薄膜热电偶在局域二维温度场测量的最新进展。最后,对薄膜热电偶的应用与研究方向进行了总结和展望。

1 薄膜热电偶的结构

薄膜热电偶的测温原理与传统的热电偶相同,依据材料的热电效应实现温度的测量^[10]。薄膜热电偶作为一种需要载体的温度传感器,基底材料与功能薄膜之间需要绝缘,以实现电学隔离。对于不导电的陶瓷或聚酯塑料等基底,传感器层可以直接沉积在其表面,图 1a 所示为 Wang 等^[11]在印刷电路板上直接溅射的 K 型 (NiCr:NiSi) 薄膜热电偶。另外,利用薄膜材料具有“柔性”的特点,可在聚酰亚胺 (PI)、聚乙烯对苯二甲酸酯 (PET) 等高分子基底上制备薄膜热电偶阵列,从而极大地扩大薄膜热电偶的应用范围,并提高其实用化程度,如图 1b 所示^[12-13]。



a 印刷电路板上的薄膜热电偶



b PET上的薄膜热电偶^[13]

图 1 绝缘基底上的薄膜热电偶

Fig.1 Thin film thermocouples on insulating substrates: a) thin film thermocouples on printed circuit board; b) thin film thermocouples on PET^[13]

对于导电基底,传感器层、引线与基底之间的绝缘是不可忽视的,通常采用制备多层膜结构的方法来解决这一问题。张建国等^[14]在 Ni 基合金上制备了 R 型 (Pt:PtRh₁₃) 薄膜热电偶,结构如图 2a 所示。由于金属与陶瓷热膨胀系数差别较大,他们首先采用离子束溅射了 NiCrAl₂O₃ 粘结层,并对其进行热处理,生成一层不致密的 Al₂O₃ 层;随后再沉积致密的 Al₂O₃ 绝

缘层,通过应力的过渡使得陶瓷绝缘层和金属基底能够牢固结合。为了尽量降低基底表面粗糙度对薄膜热电偶性能的影响,Choi 等^[15]首先在单晶硅片上热生长了一层 Si₃N₄,作为基底与传感器的绝缘层,然后制备 Ti 过渡层和 Ni 种子层,再通过电镀在种子层上形成 250 μm 的 Ni 基底,最后通过湿法刻蚀去掉单晶硅片,并在 Si₃N₄ 层上溅射 NiCr:NiAl 热电偶电极,其

结构示意图如图 2b 所示。选择合适材料作为传感器与基底间的过渡层,除了能起到绝缘作用外,还能改善

电极薄膜与基底的结合力,所以对不导电的基底也可采取制备中间过渡层的方法来提高电极薄膜的粘附力。

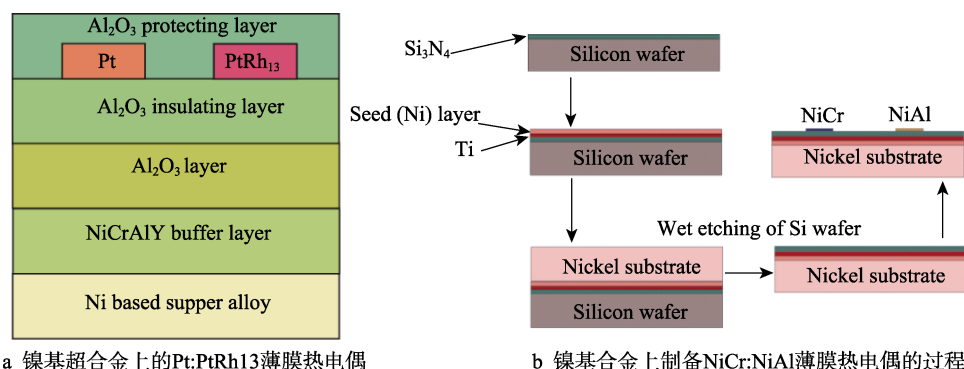


图 2 导电基底上的薄膜热电偶

Fig. 2 Thin film thermocouples on conductive substrates: a) Pt:PtRh₁₃ thin film thermocouples on Ni-based superalloy; b) process for preparing NiCr:NiAl thin film thermocouples on Ni-base alloy

在应用中,可在薄膜热电偶传感器层表面覆盖保护层,来抵抗周围腐蚀性环境介质的侵蚀或冲击。Tian 等^[16]探讨了烈焰冲击下保护层对 W:Re 薄膜热电偶稳定性的影响。结果表明,无保护层时,薄膜热电偶因受到烈焰冲击而造成断裂和剥落,而有 SiC 保护层的薄膜热电偶能在 900 K 下稳定工作。方钢等^[17]采用电子束蒸发,在车刀上制备了切削金属时测温用的 Ni:NiCr 薄膜热电偶,为了提高薄膜热电偶的质量和抗磨损性,在传感器层上覆盖了 HfO₂ 绝缘层及 3~5 μm 厚的 TiN 硬质保护层,所得薄膜热电偶能长期稳定工作,其 Seebeck 系数高达 40.1 μV/°C。

2 应用于航空发动机中高温测量的薄膜热电偶

在航空发动机的设计和验证试验中,需要准确测量涡轮叶片表面和燃烧室内壁等热端部件的温度及分布,以准确评估热端部件的冷效设计和热障涂层的效果^[18]。目前,涡轮进口温度已超过 1600 °C,虽然有些传统的铠装热电偶能满足如此高的温度测量,但其会破坏涡轮叶片的整体结构或者干扰燃烧室内的气流状态,而薄膜热电偶能够克服这些缺点^[19]。根据材质的不同,薄膜热电偶可分为金属合金类、陶瓷类及复合类。

2.1 金属及合金类

20 世纪 60 年代以来,美国 NASA 的格林研究中心和刘易斯研究中心一直致力于研发能够用于航空发动机涡轮叶片和燃烧室等高温、高压及高冲击的恶劣环境中的温度传感器。研究者们研发了 T (Cu:CuNi) 型、K 型、S 型 (Pt:PtRh₁₀) 和 R 型等一系列金属与合金类的薄膜热电偶,极大地推动了薄膜热电偶的发展^[20-24]。此外,其他非标准化的热电偶电极材料,如 Au、Pt、W、Re、Pd 等也得到广泛研究^[16,25-26]。Tougas 等^[27]在氧化铝和莫来石基底上分别沉积了 Pt:Pt 薄膜

热电偶,900 °C 时其热电输出比相同温度下 S 型丝型热电偶更大,但随着热循环的进行,薄膜中孔和晶粒的长大以及反润湿等微观结构的变化导致热电势下降,其热循环后的扫描电镜照片如图 3 所示,电极薄膜结构受到破坏后会导致薄膜热电偶失效。因此,在热循环过程中,电极薄膜结构的稳定性对于防止薄膜热电偶的失效具有重要的作用。

为了探索基底与薄膜热电偶之间因热膨胀系数失配造成的剥落等问题,Zhang 等^[26]对不同的薄膜、基底厚度等参数进行了热应力模拟优化。结果表明,随着 W:Re 薄膜厚度的增加,热应力减小,而基底厚度对薄膜热电偶基本无影响。除了对热应力影响显著,薄膜的厚度对薄膜热电偶的热电势影响也较大。当 K 型薄膜热电偶的电极薄膜由 0.5 μm 增加到 1 μm 时,其 Seebeck 系数达到最大值 33.8 μV/°C;但随着膜厚继续增加到 2 μm 时,薄膜热电偶的 Seebeck 系数和敏感系数(薄膜热电偶的热电势与相对应的丝型热电偶热电势的比值)都有所降低^[28]。关于电极薄膜厚度对金属合金类薄膜热电偶热电性能的影响,Scarioni 等人^[29]通过对 Fe:CuNi 薄膜热电偶的研究,得到了类似的结果。总之,对于薄膜厚度和基底厚度的优化,必须全面考虑热应力与热电性能的匹配。

薄膜热电偶的制备过程中,常采用退火工艺改善其热电性。Zhao 等^[30]研究发现,在空气气氛下经 900 °C 退火后的 PtRh₁₀ 和 PtRh₁₃ 薄膜中,由于 Rh 的偏析和 Rh₂O₃ 的形成,导致薄膜热电偶的热电势降低,但随着退火温度升高至 1000 °C 时,这种现象消失了。这是因为,实验获得 R 型薄膜热电偶的 Seebeck 系数为 11.5 μV/°C,较 S 型略高,且其可重复性好,更适用于发动机高温部件的温度测量。Chen 等^[31]在 Ni 基合金上制备了 S 型薄膜热电偶,真空退火后,薄膜热电偶的 Seebeck 系数和敏感系数均得到提高,其中 Seebeck 系数达到 8.30 μV/°C,200~1000 °C 的温度范围内的测试误差在 11 °C 以内。对于真空退火处理后的

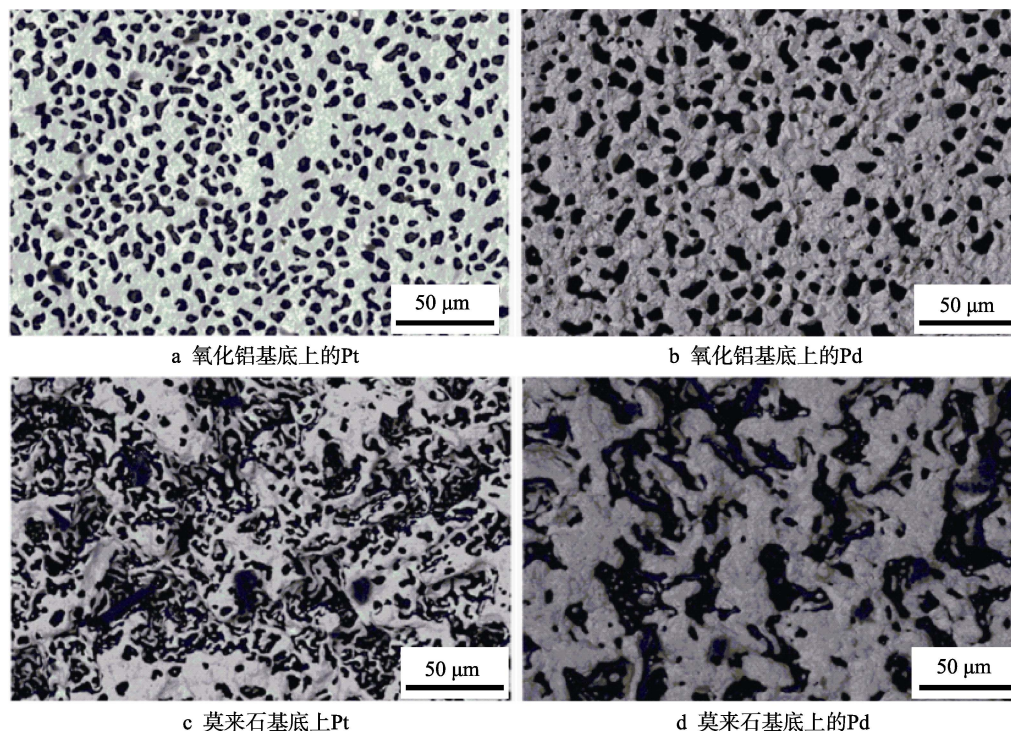
图 3 薄膜热电偶在高温循环之后的 SEM 显微照片^[27]

Fig.3 SEM micrographs of thin film thermocouples after high temperature cycling^[27]: a) platinum on alumina substrate; b) palladium on alumina substrate; c) platinum on mullite substrate; d) palladium on mullite substrate

K 型薄膜热电偶,其热电性和稳定性也得到相应改善^[32]。因此,通过退火热处理可提高电极薄膜的稳定性以及降低薄膜内的缺陷,从而改善金属合金类薄膜热电偶的性能。但是,对于不同类型的热电偶,为了得到最优的热电性能,还需要严格控制退火温度、时间以及气氛等退火条件。

2.2 陶瓷类

由于金属材质的薄膜热电偶在恶劣的高温环境中会出现氧化失效等问题,而陶瓷材料具有的抗氧化和耐高温等优点,使得陶瓷薄膜热电偶近年来备受研究者的青睐。

NASA 的工作人员从 TiC、TaC、HfC 与 CrSi₂、MoSi₂、WSi₂ 等一系列碳化物和硅化物陶瓷中优选出 TaC 和 CrSi₂, 制备成薄膜热电偶, 并进行了研究。结果表明, TaC 在真空环境或惰性气体中的工作温度可达 1080 °C, 热电输出稳定, 但处于氧化气氛时, 其在 455 °C 便失效了; 而 CrSi₂ 能在 670 °C 的氧化环境中稳定工作 180 h 以上, 其 Seebeck 系数为 102 μV/°C^[33-34]。此外, MoSi₂:TiSi₂ 薄膜热电偶能测试 1200 °C 的高温, 但是由于薄膜中 SiO₂ 的形成, 改变了传感器的化学组成, 从而导致薄膜热电偶稳定性变差^[35]。

相比上述碳化物和硅化物类陶瓷, 氧化物陶瓷构成的薄膜热电偶在高温稳定性和热电势输出方面更具优势。Jin 等^[36]对镀有 ZrO₂ 和 Al₂O₃ 双保护层的 In₂O₃:ITO 薄膜热电偶进行了 1600 K 高温标定, 整个测试过程中, 薄膜热电偶的热电响应与标准的 S 型热

电偶高度一致。Chen 等^[37]对 In₂O₃ 与不同 SnO₂ 含量的 ITO 组成的陶瓷薄膜热电偶, 在 1300 °C 的高温下进行了长达 50 h 的静态标定, 实验所得 In₂O₃:ITO (5% SnO₂) 和 In₂O₃:ITO (10% SnO₂) 的最高热电势分别为 179 mV 和 161 mV。薄膜热电偶热电势的大小表征着传感器的灵敏度, 因此在满足高温稳定性的条件下, 应尽量提高薄膜热电偶的热电输出。Liu 等^[38]基于不同类型半导体的导电特性, 首次将 P 型的 La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ 和 N 型 In₂O₃ 组合成薄膜热电偶, 在 1270 °C 时测得薄膜热电偶的热电势为 410 mV, Seebeck 系数为 341 μV/°C, 均高于之前文献报道的所有类型的薄膜热电偶; 而且薄膜热电偶在整个高温测试过程中展示出良好的稳定性, 如图 4 所示。因此, 将 P 型与 N 型半导体组合

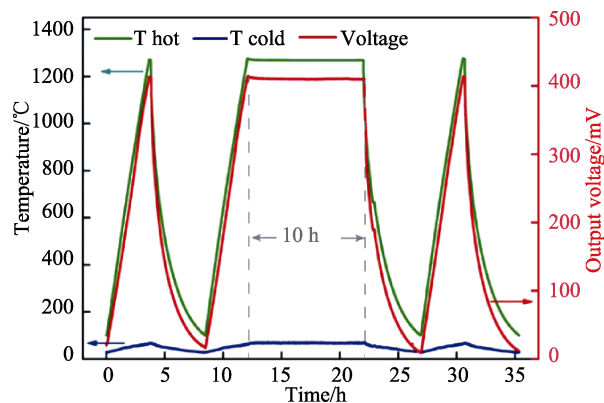
图 4 In₂O₃:La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ 薄膜热电偶的热电响应^[38]

Fig.4 Thermoelectric response of In₂O₃:La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ thin film thermocouples^[38]

的选材思路在提高薄膜热电偶的热电输出上或许会取得突破性的进展。

由于陶瓷类薄膜热电偶电极所具有的半导体特性,退火对其热电性的影响比较复杂,并且与金属类薄膜热电偶有很大的差别。Tougas 等^[39-40]利用磁控溅射在氮气和氩气的混合气氛下,制备了 InON:ITON 薄膜热电偶,发现在溅射过程中,InN 的形成使得薄膜热电偶的热电输出变小,因为 InN 中的线位错作为施主,导致薄膜中的电子浓度变大。通过进一步研究发现,真空退火之后,InN 分解转变成 In_2O_3 ,使得这一影响逐

渐消失;而在氮气中退火后,形成的氮氧化物使得薄膜热电偶表现出更好的高温稳定性,其线性度也较好,但热电输出较小。此外, Gregory 和 Zhao 等^[41-42]研究发现,在空气中退火后的 InON 薄膜出现了亚微米级的孔及致密的表面层,而 In_2O_3 中并没有这种现象,如图 5 所示。薄膜表面致密层的形成阻止了氧气的扩散,因此与 In_2O_3 相比, InON 具有更大的载流子浓度,最终导致 InON 薄膜的 Seebeck 系数较小。这些关于退火气氛对电极材料性质以及薄膜热电偶性能影响的研究,对于改善薄膜热电偶的热电性能提供了重要的参考。

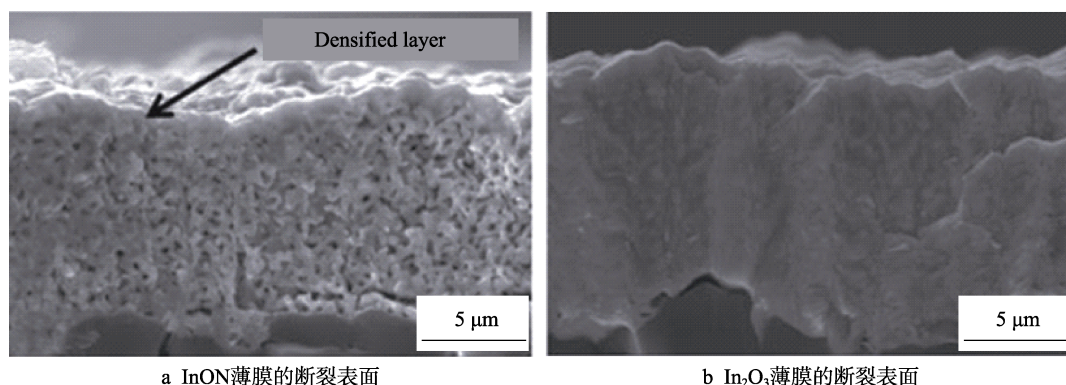


图 5 空气中退火后的 InON: In_2O_3 薄膜热电偶^[41]

Fig.5 InON: In_2O_3 thin film thermocouples after annealing in air^[41]: a) the fracture surface of InON thin film; b) the fracture surface of In_2O_3 thin film

2.3 复合类

Gregory 和 NASA 格林研究中心的 Fralick 合作^[43]研究了 ITO、 Al_2O_3 掺杂的 ZnO 以及 NiCrCoAlY/ Al_2O_3 复合材料的热电特性,并制备出 NiCrCoAlY/ Al_2O_3 复合材料与 ITO 组成的薄膜热电偶。在 1200 °C 时,得到峰值热电势为 146 mV, Seebeck 系数达到 324 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$,而且复合材料表面 Al_2O_3 保护层的形成使得薄膜热电偶具有良好的高温稳定性。

相比多元复合材料与陶瓷的组合,常见的复合类薄膜热电偶是由金属和陶瓷构成,并且主要是 Pt 和 ITO 这两种材料。Zhang 等^[44-45]利用离子束溅射技术制备了 Pt:ITO 薄膜热电偶,相比磁控溅射及电子束蒸发,此方法制备的 ITO 薄膜具有更好的结晶性;在 25~1200 °C 的升降温循环过程中,薄膜热电偶显示出良好的稳定性,如图 6 所示,其 Seebeck 系数最大为 82.5 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。除了采用不同的制备方法,薄膜结晶性的改善也可以采取退火的方式,从而提高薄膜热电偶的热电稳定性。研究表明,经过 500 °C 的氮气和 1000 °C 的空气退火后的 Pt:ITO 薄膜热电偶,其微观结构、热学及电学性质的一致性和均匀性均得到显著改善,能在 1273 °C 的高温下长时间稳定工作。此外,与 Pt: In_2O_3 相比,经过退火后的 Pt:ITO 拥有更好的稳定性^[37]。

Zhao 等^[46]研究了 Pt 与氮掺杂的 ITO 组成的薄膜热电偶的热电性能。在 1000 °C 时, Pt:ITON 的 Seebeck 系数达 75.0 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$,远大于丝型 S 型热电偶 (8.00 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$),

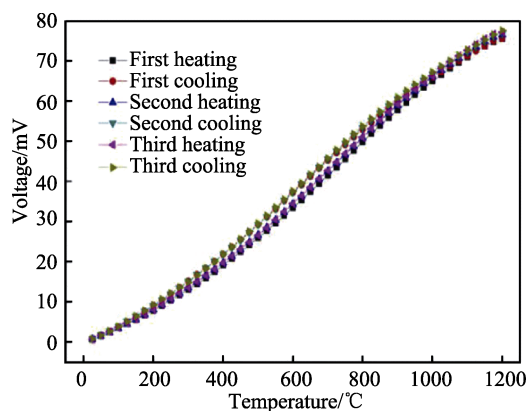


图 6 升降温过程中的热电输出^[44]

Fig.6 Thermoelectric output during heating and cooling process^[44]

但其线性度略差。电极薄膜材料的掺杂并不仅仅限于制备或退火过程中对气氛的控制, Liu^[47]等在丝网印刷 ITO 电极时掺入了 8% 玻璃粉,其致密性在烧结过程中得到很大的改善,并且 Pt:ITO 薄膜热电偶的热电势也有所提高。因此,利用丝网印刷这种简单的制备方法并结合电极材料的掺杂改性,可以高效开发新的薄膜热电偶材料体系。

综上所述,科研工作者在研发应用于航空发动机中高温测量的薄膜热电偶中已取得了巨大进展,特别是对薄膜热电偶电极材料的研究,其中, NASA 和 Gregory 等研究小组所取得的成果极大地促进了薄膜热电偶的发展。一般而言,金属合金类薄膜热电偶拥

有较好的热电响应,但是耐高温性能有限,陶瓷类薄膜热电偶的 Seebeck 系数相比金属类较大,复合类介于二者之间。在高温稳定性方面,陶瓷类也比金属和

复合类好,所以陶瓷类薄膜热电偶在应用于航空发动机热端部件测温中更具潜力。表 1 汇总了近年来薄膜热电偶的一些典型研究成果。

表 1 薄膜热电偶的典型研究成果
Tab.1 Representative research results of thin film thermocouples

	Materials	Testing temperature/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Average Seebeck coefficient/ $(\mu\text{V}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$	Thermoelectric voltage/mV	Researchers
Metals	Pt:Pt	900	—	9	Tougas ^[27]
	Pt:PtRh ₁₀	1000	10.1	—	Zhao ^[30]
	Pt:PtRh ₁₃	1000	11.5	—	
Ceramics	MoSi ₂ :TiSi ₂	1200	20.8	—	Kreider ^[48]
	In ₂ O ₃ :ITO	1250	170.0	161	Chen ^[37]
	In ₂ O ₃ :ITO	1327	91.0	—	Jin ^[36]
	In ₂ O ₃ :ITO	1200	162.0	—	Gregory ^[41]
	InON:ITON	1200	81.4	—	Tougas ^[39]
	LaCrO ₃ :La _{0.8} Sr _{0.2} CrO ₃	1550	108.0	—	Liu ^[49]
	La _{0.8} Sr _{0.2} CrO ₃ :In ₂ O ₃	1270	341.0	410	Liu ^[38]
Composites	NiCrAlY/Al ₂ O ₃ :ITO	1200	324.0	146	Gregory ^[43]
	Pt:ITON	1000	75.0	—	Zhao ^[46]
	Pt:ITO	1315	78.0	81	Chen ^[37]
	Pt:ITO	1200	65.4	—	Zhang ^[44]

Note: The content of SnO₂ in ITO and ITON is 10%

3 阵列型薄膜热电偶

随着现代电子器件的微纳化,局域热耗散以及不一致的热分布等问题导致器件的性能降低愈发严重,因此失效分析和有效的温控管理尤为关键。现代制造技术能够制备厚度和结点大小均为纳米量级的薄膜热电偶,实现精致的热偶阵列图形,从而达到更高的空间分辨率和测量范围,使局域二维温度场测量成为可能,为故障分析或优化热管理方案提供了途径^[50]。

Serio^[51]最早提出了薄膜热电偶阵列用于器件二维温度分布的测量,并率先用其表征了激光束腰光斑辐照的二维热分布。此后, Park 等^[52]做了进一步的研究,他们在沉积有 AlN 绝缘层的硅基底上制备了 10×10 的 Cu:CuNi 薄膜热电偶阵列,并在一维稳态热传导条件下对其进行了标定,通过实验测得的二维温度场分布与有限元模拟的结果有良好的一致性。

在薄膜热电偶阵列的结构设计上, Long 等^[53]做出了奠基性的工作。他们提出了双金属薄膜热电偶阵列的设计概念,极大地减少了冷端或参考端的结点数,其结构如图 7 所示。通过在玻璃基底上制备 Ni:Cr 薄膜热电偶阵列,并进行实验验证,结果显示,在 20~160 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,薄膜热电偶的响应速率与热敏电阻基本相同,而且在最高温度点时的测温误差小于 1 $^{\circ}\text{C}$ 。通常,结构简化设计并不会增加加热结点的数量,即温度测量点个数基本不变。Mutyal 等^[54]

通过转移制备技术在柔性基底上构建了多层的薄膜热电偶阵列,其制备过程如图 8 所示。通过层层叠加的方式,就可实现微小区域热结点的密集阵列。Huo 等^[55]采用电子束光刻工艺制备了厚度仅为 90 nm 由单金属 Pd 构成的薄膜热电偶阵列,当两电极宽度分别为 30 μm 和 0.8 μm 时,其 Seebeck 系数最大,为 2.01 $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$; 并且发现,两电极宽度差值越大,薄膜热电偶的热电输出越大,如图 9 所示。目前,阵列型薄膜热电偶在二维温度场测量中取得了一定进展,但需要将结构设计和制备方法二者结合考虑,以进一步提高温度测试的空间分辨率。

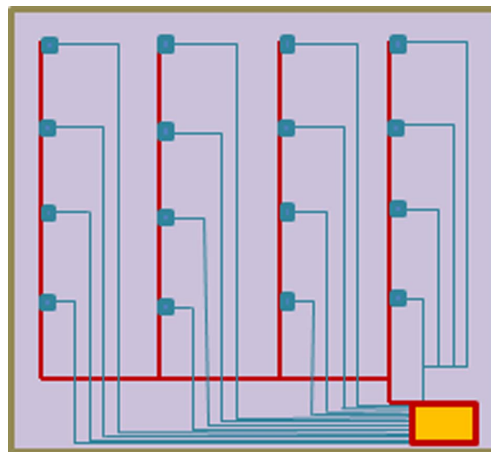
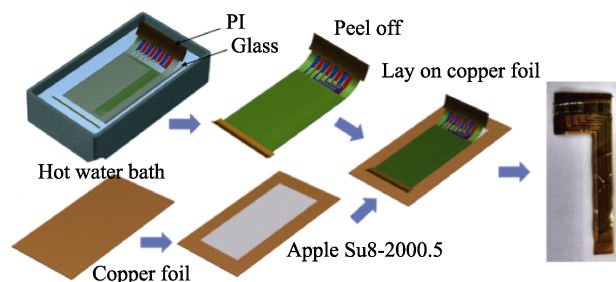
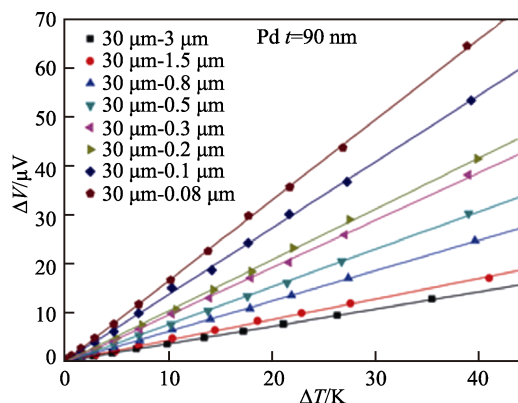
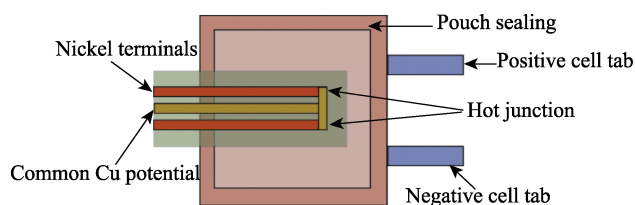


图 7 4×4 薄膜热电偶阵列^[53]
Fig.7 4×4 thin film thermocouples array^[53]

图 8 多层薄膜热电偶阵列的制备工艺^[54]Fig.8 Preparation of multilayer thin film thermocouples array^[54]图 9 电极宽度对薄膜热电偶热电势的影响^[55]Fig.9 Effect of electrode width on thermoelectric potential of thin film thermocouples^[55]

薄膜热电偶阵列结构也可以根据不同的测温场合进行布局设计。Martiny 等^[56]以锂离子电池的温度测量为背景,在 Kapton 基底上制备了 Cu:Ni 薄膜热电偶阵列,并以 Cu 薄膜为公共电位,其结构如图 10 所示。在测温过程中,将薄膜热电偶嵌入到锂离子电池中,用 Kapton 作为绝缘介质,对薄膜热电偶进行封装,以解决传感器与电解液间的电学隔离问题。研究表明,传感器对电池的性能几乎没有影响,但薄膜热电偶与 Kapton 覆盖层间的粘附力问题需要更好的工艺进行解决。Werschmoeller 等^[57]为了探究立方氮化硼刀具切削过程中的热机制,采用扩散接合的方法,将 W:Re 薄膜热电偶阵列嵌入到刀具中,测得 20~125 °C 范围内,薄膜热电偶的 Seebeck 系数为 8.87 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$,脉冲激光动态标定的热响应时间约为 0.15 μs ,并用此薄膜热电偶阵列成功测试了不同切削速度和进给量时,铝合金切削过程的温度。Li 等^[58]用 4×8 的 Cr:Pt 薄膜热电偶阵列实现了实时动态二维温度映射,这种方案比

图 10 锂离子电池上薄膜热电偶示意图^[56]Fig.10 Schematic diagram of thin film thermocouples on lithium ion battery^[56]

较适合测量集成电路芯片、柔性电子器件和微流体器件等局部温度变化较缓慢的区域。

4 总结与展望

薄膜热电偶温度传感器以其体积小、精度高、响应迅速以及便于集成等特性,非常适合对物体表面、微纳区域等场合的瞬时温度进行测量,具有广阔的应用前景。对于航空发动机中热端部件的温度监测,陶瓷类薄膜热电偶的优点使其更具应用潜力,热处理、气氛以及掺杂等工艺对各类薄膜热电偶性能的影响以及与电极材料的作用机理都得到了深入的研究。但是,随着航空发动机推重比不断提高,测温范围更广、灵敏度更高和稳定性更强的薄膜热电偶有待研发;另外,薄膜热电偶在热冲击环境中使用时,因热膨胀系数失配,会造成薄膜翘曲、剥落等问题。因此,薄膜热电偶与基底间的热应力需要做进一步研究改善。

阵列型薄膜热电偶在结构设计以及制备方法上取得了重大进展,测试中能准确反映测温场合的二维温度场分布。若要实现更广泛的应用,其技术还有待进一步完善。首先,随着电极薄膜尺寸的减小,薄膜热电偶的标定将面临越来越大的挑战;其次,动态特性是反映薄膜热电偶快速测温能力的重要性质,对于不同的系统,研究者采用不同的动态测试方法,实验得出的动态特性参数存在较大差异。因此,统一化、标准化的动态标定方案急需建立。

参考文献:

- [1] YANG Y J, CAI J, ZHANG X C, et al. Study of TFTC dynamic character calibration technique[J]. International journal of thermophysics, 2011, 32(7-8): 1479-1484.
- [2] HUO X Y, WANG Z Y, FU M Q, et al. A sub-200 nanometer wide 3D stacking thin film temperature sensor[J]. RSC advances, 2016, 6(46): 40185-40191.
- [3] 杨遂军, 郭云晨明, 于方舟, 等. 基于电子印刷工艺的薄膜热电偶研制[J]. 传感器与微系统, 2014, 33(1): 85-88. YANG Sui-jun, WU Yun-chen-ming, YU Fang-zhou, et al. Research and fabrication of thin film thermocouple based on electronic printing technology[J]. Transducer and microsystem technologies, 2014, 33(1): 85-88.
- [4] SATISH T N, RAKESH K P, UMA G, et al. Functional validation of k-type (nir-nimn) thin film thermocouple on low pressure turbine nozzle guide vane (LPT NGV) of gas turbine engine[J]. Experimental techniques, 2016, 41(2): 1-8.
- [5] KUMAR S R S, KASIVISWANATHAN S. Transparent ITO-Mn: ITO thin-film thermocouples[J]. IEEE sensors journal, 2009, 9(7): 809-813.
- [6] LEI J F, WILL H A. Thin-film thermocouples and strain-gauge technologies for engine applications[J]. Sensors &

- actuators a physical, 1998, 65(2-3): 187-193.
- [7] CHOI H, DATTA A, CHENG X, et al. Microfabrication and characterization of metal-embedded thin-film thermomechanical microsensors for applications in hostile manufacturing environments[J]. Journal of microelectromechanical systems, 2006, 15(2): 322-329.
- [8] BENDERSKY D. A Special thermocouple for measuring transient temperatures[J]. Mechanical engineering mech eng, 1953, 75(2): 117-121.
- [9] 黄春峰, 蒋明夫, 毛茂华. 国外航空发动机薄膜热电偶技术发展研究[J]. 航空发动机, 2011, 37(6): 53-57.
HUANG Chun-feng, JIANG Ming-fu, MAO Mao-hua. Development on thin film thermocouples technology for foreign aeroengine[J]. Aeroengine, 2011, 37(6): 53-57.
- [10] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2011: 350-354.
LIU En-ke, ZHU Bing-sheng, LUO Jin-sheng. 7th edition, semiconductor physics[M]. Beijing: Electronic Industry Press. 2011. 350-354.
- [11] WANG W L, ZHANG H, DU X J, et al. PCB-integrated thin film thermocouples for transient temperature measurement[J]. Electronics letters, 2016, 52(13): 1140-1141.
- [12] 邓元, 张义政, 王瑶, 等. 柔性热电薄膜器件的研究进展[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2733-2746.
DENG Yuan, ZHANG Yi-zheng, WANG Yao, et al. Research progress on the flexible thin film thermoelectric devices[J]. Acta aeronautica et astronautica sinica, 2014, 35(10): 2733-2746.
- [13] LIU H X, SUN W Q, XU S Y. An extremely simple thermocouple made of a single layer of metal[J]. Advanced materials, 2012, 24(24): 3275-3279.
- [14] 张建国, 颜秀文. 热处理对 Pt-PtRh₁₃ 薄膜热电偶绝缘层性能的影响及机理分析[J]. 航空发动机, 2015, 41(4): 84-87.
ZHANG Jian-guo, YANG Xiu-wen. Effects of heat treatment on performance of Pt-PtRh₁₃ thin film thermocouple insulating layer and its mechanism analyzing[J]. Aeroengine, 2015, 41(4): 84-87.
- [15] CHOI H, LI X. Fabrication and application of micro thin film thermocouples for transient temperature measurement in nanosecond pulsed laser micromachining of nickel[J]. Sensors & actuators a physical, 2007, 136(1): 118-124.
- [16] TIAN B, ZHANG Z K, SHI P, et al. Tungsten-rhenium thin film thermocouples for sic based ceramic matrix composites[J]. Review of scientific instruments, 2017, 88(1): 015007-015011.
- [17] 方钢, 陈曦. 一种金属切削测温用薄膜热电偶及其制备方法: 中国, CN2013105290222[P]. 2013-10-30.
FANG Gang, CHEN Xi. A fabrication method of thin film thermocouple for temperature measurement during metal cutting: China, CN2013105290222[P]. 2013-10-30.
- [18] 李杨, 李志敏, 熊兵, 等. 航空发动机涡轮叶片温度测量技术现状与发展[C]// 航空发动机设计、制造与应用技术研讨会. 贵阳: 中国科学技术协会, 2013.
- LI Yang, LI Zhi-min, XIONG Bing, et al. Status and development of aeroengine turbine blade temperature measurement technology[C]// Symposium on the design, manufacture and application of aero engine. Guiyang: China Association for Science and Technology, 2013.
- [19] 李磊, 段力, 秦格华, 等. 应用于航空发动机涡轮叶片的热障涂层材料研究[J]. 功能材料, 2017, 48(2): 2084-2090.
LI Lei, DUAN Li, QING Ge-hua, et al. Reduced thermal conductivity for possible thermal buffer coating application in aero engine turbine blade[J]. Functional materials, 2017, 48(2): 2084-2090.
- [20] 杨丽红, 陈皓帆, 王景良. T 型薄膜热电偶灵敏度与薄膜电阻率的关系[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(9): 45-49.
YANG Li-hong, CHENG Hao-fan, WANG Jing-liang. Study on relationship between the sensitivity of the T-type thin film thermocouple and resistivities of films[J]. Electronic components and materials, 2014, 33(9): 45-49.
- [21] MARTIN L C, FRALICK G C, TAYLOR K F. Advances in thin film thermocouple durability under high temperature and pressure testing conditions[R]. Cleveland: Lewis Research Center, 1999.
- [22] WRBANEK J D, FRALICK G C, BLAHA C, et al. A multi-layered thin film insulator for harsh environments[R]. Cleveland: Glenn Research Center, 2002.
- [23] WRBANEK J D, FRALICK G C. Thin film physical sensor instrumentation research and development at NASA glenn research center[R]. Cleveland: Glenn Research Center, 2006.
- [24] WRBANEK J D, FRALICK G C, GONZALEZ J M, et al. Thin film ceramic strain sensor development for high temperature environments[R]. Cleveland: Glenn Research Center, 2008.
- [25] DING J, CHEN R, WANG J, et al. Static characteristics calibration of Pt/Au thin-film thermocouple by means of laser heating and temperature extrapolation method[J]. Sensors & actuators a physical, 2018, 279: 178-190.
- [26] ZHANG Z K, TIAN B, YU Q Y, et al. Range analysis of thermal stress and optimal design for tungsten-rhenium thin film thermocouples based on ceramic substrates[J]. Sensors, 2017, 17(4): 857-869.
- [27] TOUGAS I M, GREGEROY O J. Thin film platinum-palladium thermocouples for gas turbine engine applications[J]. Thin solid films, 2013, 539(5): 345-349.
- [28] CHEN Y Z, JIANG H C, ZHANG W L, et al. Film thickness influences on the thermoelectric properties of NiCr/NiSi thin film thermocouples[J]. Modern physics letters B, 2013, 27(14): 1350103-1350108.
- [29] SCARIONI L, CASTRO E M. Thermoelectric power in thin film Fe-CuNi alloy (type-J) couples[J]. Journal of applied physics, 2000, 87(9): 4337-4339.
- [30] ZHAO X H, LIANG X G, JIANG S W, et al. Microstructure evolution and thermoelectric property of

- Pt-PtRh thin film thermocouples[J]. Crystals, 2017, 7(4): 96-104.
- [31] CHEN Y Z, JIANG H C, ZHAO W Y, et al. Fabrication and calibration of Pt-10%RhPt thin film thermocouples[J]. Measurement, 2014, 48(1): 248-251.
- [32] ZHAO X H, WANG Y R, CHEN Y Z, et al. Enhanced thermoelectric property and stability of NiCr-NiSi thin film thermocouple on super alloy substrate[J]. Rare metals, 2017, 36(6): 512-516.
- [33] WRBANEK J D, FRALICK G C, FAMARMER S C. Development of thin film ceramic thermocouples for high temperature environments[C]// Proceedings of the 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Florida: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2004.
- [34] VEDULA R, DESU S B, FRALICK G C. Thin film TiC/TaC thermocouples[J]. Thin solid films, 1999, 342(1-2): 214-220.
- [35] KREIDER K. Thin film high temperature silicide thermocouples: US, 5474619[P]. 1995-12-12.
- [36] JIN X H, MA B H, QIU T, et al. ITO thin film thermocouple for transient high temperature measurement in scramjet combustor[C]// International Conference on Solid State Sensors. New York: IEEE, 2017.
- [37] CHEN X M, GREGORY O J, AMANI M. Thin film thermocouples based on the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [J]. Journal of the american ceramic society, 2012, 95(2): 705-710.
- [38] LIU D, SHI P, REN W, et al. A new kind of thermocouple made of p-type and n-type semi-conductive oxides with giant thermoelectric voltage for high temperature sensing[J]. Journal of materials chemistry C, 2018, 6(13): 1-5.
- [39] TOUGAS I M, AMANI M, GREGORY O J. Metallic and ceramic thin film thermocouples for gas turbine engines[J]. Sensors, 2013, 13(11): 15324-15347.
- [40] MILLER N, AGER J W, JONES R E, et al. Electrical and electrothermal transport in InN: The roles of defects[J]. Physica B physics of condensed matter, 2009, 404(23): 4862-4865.
- [41] GREGORY O J, AMANI M, TOUGAS I M, et al. Stability and microstructure of indium tin oxynitride thin films[J]. Journal of the american ceramic society, 2012, 95(2): 705-710.
- [42] ZHAO X H, LI H T, JIANG S W, et al. Effect of nitrogen doping on the thermoelectric properties of ITO- In_2O_3 thin film thermocouples[J]. Thin solid films, 2017, 629: 1-5.
- [43] GREGORY O J, BUSCH E, FRALICK G C, et al. Preparation and characterization of ceramic thin film thermocouples[J]. Thin solid films, 2010, 518(5): 6093-6098.
- [44] ZHANG Y, CHENG P, YU K Q, et al. ITO film prepared by ion beam sputtering and its application in high temperature thermocouple[J]. Vacuum, 2017, 146: 31-34.
- [45] SUN P, HU M, ZHANG F, et al. Effects of the ion-beam voltage on the properties of the diamond like carbon thin film prepared by ion-beam sputtering deposition[J]. Chinese physics B, 2015, 24(6): 581-585.
- [46] ZHAO X H, YANG K, WANG Y R, et al. Stability and thermoelectric properties of ITON: Pt thin film thermocouples[J]. Journal of materials science materials in electronics, 2016, 27(2): 1725-1729.
- [47] LIU Y T, REN W, SHI P, et al. A Highly thermostable In_2O_3 /ITO thin film thermocouple prepared via screen printing for high temperature measurements[J]. Sensors, 2018, 18(4): 959-966.
- [48] KREIDER K G. High temperature silicide thin film thermocouples[J]. MRS proceedings, 1993, 322: 285-290.
- [49] LIU D, SHI P, REN W, et al. Facile high performance film thermocouple made of strontium lanthanum chromate for temperature sensing in air[J]. Journal of the American ceramic society, 2018, 101: 4880-4886.
- [50] 刘海啸. 基于薄膜热电偶及其阵列的新型局域热测量方法[D]. 北京: 北京大学, 2013.
- LIU Hai-xiao. Novel methods for local thermometry based on single or arrayed thin film thermocouples[D]. Beijing: Peking University, 2013.
- [51] SERIO B, NIKA P, PRENEL J P. Static and dynamic calibration of thin film thermocouples by means of a laser modulation technique[J]. Review of scientific instruments, 2000, 71(11): 4306-4313.
- [52] PARK J J, TAYA M. Design of micro-temperature sensor array with thin film thermocouples[J]. Journal of electronic packaging, 2005, 127(3): 286-289.
- [53] LONG J Y, KLOCK A G, ZHOU C L, et al. IOTA: Towards an integrated on-chip thermocouple array[C]// Proceedings of the international workshop on thermal investigations of ICS and systems. New York: IEEE, 2010.
- [54] MUTYALA M S K, ZHAO J, LI J, et al. In-situ, temperature measurement in lithium ion battery by transferable flexible thin film thermocouples[J]. Journal of power sources, 2014, 260: 43-49.
- [55] HUO X Y, LIU H X, LIANG Y R, et al. A nano-stripe based sensor for temperature measurement at the submicrometer and nano scales[J]. Small, 2014, 10(19): 3869-3875.
- [56] MARTINY N, RHEINFELD A, GEDER J, et al. Development of an all kapton-based thin film thermocouple matrix for in situ temperature measurement in a lithium ion pouch cell[J]. Sensors journal IEEE, 2014, 14(10): 3377-3384.
- [57] WERSCHMOELLER D, LI X C. Measurement of tool internal temperatures in the tool-chip contact region by embedded micro thin film thermocouples[J]. Journal of manufacturing processes, 2011, 13(2): 147-152.
- [58] LI G, WANG Z H, MAO X Y, et al. Real-time two-dimensional mapping of relative local surface temperatures with a thin film sensor array[J]. Sensors, 2016, 16(7): 977-983.