

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2024.05.05

ITO-Pt 柔性薄膜热电偶的制备及其热电性能优化

黄明镜¹, 刘兆钧^{2*}, 李杨¹, 郭子隽², 张仲恺², 田边²

(1. 中国航发四川燃气涡轮研究院, 四川 绵阳 621000; 2. 西安交通大学 机械工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 为解决柔性薄膜温度传感器易变形损坏失效、测试灵敏度低等问题, 建立了传感器模型, 开展了柔性薄膜热电偶的热-电-力多场耦合仿真计算。根据结果优化传感器结构尺寸, 提出了热处理优化传感器灵敏度的工艺方法, 制备出基于柔性聚酰亚胺基底的高可靠性、高灵敏度的热电式氧化铟锡-铂薄膜温度传感器。经标定测试实验证明: 传感器灵敏度达 $40.10 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 能够有效满足人体穿戴设备、锂电池健康监测的温度测试需求。

关键词: 温度传感器; 柔性器件; 薄膜热电偶; 热处理; 灵敏度

中图分类号: TB942; TH39; TH9

文献标志码: A

文章编号: 1674-5795 (2024) 05-0039-09

Preparation of ITO-Pt flexible thin film thermocouples and optimization of their thermoelectric properties

HUANG Mingjing¹, LIU Zhaojun^{2*}, LI Yang¹, GUO Zijun², ZHANG Zhongkai², TIAN Bian²

(1. AECC Sichuan Gas Turbine Establishment, Mianyang 621000, China;

2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to solve the problems of deformation failure and low sensitivity of flexible thin-film thermocouples, a thermoelectric sensing model was established and thermal-electrical-force multi-field coupling simulations of flexible thin-film thermocouples were performed. Based on the results, the structural dimensions of the sensor were optimized, and a process method for optimizing the sensitivity by heat treatment was proposed, so as to prepare a thermoelectric Indium Tin Oxide-Platinum (ITO-Pt) thin-film temperature sensor based on polyimide substrate with high reliability and high sensitivity. The calibration test experiment proves that the sensor sensitivity reaches $40.10 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, which can effectively meet the temperature testing requirements of human wearable devices and lithium battery health monitoring.

Key words: temperature sensors; flexible devices; thin film thermocouples; heat treatment; sensitivity

0 引言

柔性化和小型化是传统温度检测领域的重要发展方向, 在各种柔性薄膜基底上沉积而成的热

电材料组合, 形成了质量轻、响应速度快、可靠性强的柔性薄膜温度传感器^[1], 包括柔性薄膜热电偶以及柔性薄膜热电阻。灵活的柔性特性使柔性薄膜热电偶可在应用中多次弯折和扭转, 且能够

收稿日期: 2024-10-01; 修回日期: 2024-10-15

基金项目: 中国航空发动机集团产学研合作项目(HFZL2023CXY011); 中国航发四川燃气涡轮研究院外委课题稳定支持项目(GJCZ-0203-2024-0004); 中国博士后创新人才支持计划项目(BX20240278)

引用格式: 黄明镜, 刘兆钧, 李杨, 等. ITO-Pt 柔性薄膜热电偶的制备及其热电性能优化[J]. 计测技术, 2024, 44(5): 39-47.

Citation: HUANG M J, LIU Z J, LI Y, et al. Preparation of ITO-Pt flexible thin film thermocouples and optimization of their thermoelectric properties[J]. Metrology & Measurement Technology, 2024, 44(5): 39-47.



随着运动部件反复形变而不丧失原本功能,也可以直接沉积在不同曲面上,特别适用于测量物体表面或狭小部位的温度^[2]。此外,柔性薄膜热电偶还具有稳定的特性,能够在一些恶劣工况下正常工作。基于以上优势,柔性薄膜热电偶在工业制造、医疗健康、航空航天等领域应用广泛^[3-4]。

薄膜热电偶的研究已有了一定的基础。早在2009年,来自Indian Institute of Technology Madras的KUMAR S R S等人^[5]提出了用锰元素掺杂氧化铟锡作为薄膜热电偶的负极热电极,热电偶在测温端625 K的条件下得到超过了20 mV的热电势输出。2012年,北京大学的LIU H等人^[6]利用尺寸效应对Seebeck系数的影响,在柔性PET基底上沉积了不同电极宽度的Ni薄膜(单一材料),传感器在0.49 mm²区域内设置8×8个测温点,Seebeck系数仅为1 μV/K。2017年,上海交通大学的ZHANG Y等人^[7]引入离子束溅射法在氧化铝基底上制备了Pt-ITO薄膜,在室温至1 200 °C下输出稳定,平均塞贝克系数达65.39 μV/°C。2019年,西安交通大学的SHI P等人^[8]通过磁控溅射法在聚酰亚胺薄膜上制备了In₂O₃/ITO薄膜热电偶,在施加0.796 8%的拉伸应变后,热电薄膜仍能保持良好的热响应,但传感器灵敏度仅为35.96 μV/°C。2021年,上海应用技术大学的邱零玄等人^[9]研发了一种通过光刻、蒸镀工艺制备的聚酰亚胺基Cu-Ni柔性薄膜热电偶,由于单一测温点灵敏度低,因此将电极首尾相连形成热电堆(78对),增加输出电势及灵敏度。2022年,上海市计量测试技术研究院的熊智淳^[10]等人通过磁控溅射法制备了一种T型柔性薄膜热电偶,用于-50~150 °C的温度测量,最大偏差仅为±0.3 °C。

柔性薄膜热电偶在可穿戴设备、健康监测等测温领域内都有着广泛的应用^[11-13],但综合现有研究结果,柔性薄膜热电偶普遍存在灵敏度低的问题,低灵敏度柔性薄膜热电偶在服役过程中难以识别微小温差。虽然经过超高温热处理后的ITO薄膜的Seebeck系数能够超过65 μV/°C^[6],但由于柔性基底的耐温限制,传感器实际最高热处理温度难以超过300 °C,针对上述问题,本研究以氧化铟锡(ITO)-铂(Pt)材料为热电敏感层,以聚酰亚胺材

料为柔性衬底,借助微纳制备技术中的磁控溅射技术实现敏感层的沉积。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、热电测试等表征方法,探究热处理工艺对ITO薄膜的热电性能影响规律,通过有效调控ITO薄膜的Seebeck系数,提升柔性薄膜热电偶灵敏度。

1 传感器工作原理及仿真设计

1.1 传感器工作原理

柔性薄膜热电偶基于塞贝克效应(Seebeck effect)工作,即当两种不同的导电材料连接在一起时,导体电路中会出现电磁效应^[14-16]。热电偶由两种不同材料的导体组成闭环,当冷热端之间存在温度梯度时,导体或半导体内携带的电荷以定向方式移动,最终在热电偶的两端形成热电势(Thermal Electromotive Force, TEMF)。通过测量热电偶两极冷端之间的电位差,可以推断热端的温度^[17]。

由珀耳帖效应(Peltier effect)可知,不同的材料具有不同的电子密度。因此,在柔性热电偶的两端,电子将从高密度端向低密度端移动。失去电子的导体带正电,而获得电子的导体带负电,两个导体之间的电位差称为接触电动势。在热电偶电路中,如果2个导体A和B在2个触点处的温度分别为 T 和 T_0 (T 为热端, T_0 为冷端),则接触电动势 $E_{AB}(T)$ 和 $E_{AB}(T_0)$ 分别为

$$E_{AB}(T) = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_A}{N_B} \quad (1)$$

$$E_{AB}(T_0) = \frac{kT_0}{e} \ln \frac{N_A}{N_B} \quad (2)$$

式中: k 为玻尔兹曼常数, e 为单电子电荷, N_A 和 N_B 分别为A、B导体的自由电子密度。则环路的总接触电动势 $E_{AB}(T, T_0)$ 为

$$\begin{aligned} E_{AB}(T, T_0) &= \frac{k}{e} (T - T_0) \ln \frac{N_A}{N_B} + \int_{T_0}^T (\sigma_A - \sigma_B) dT \\ &= \int_{T_0}^T S_{AB} dT \end{aligned} \quad (3)$$

式中: σ_A 、 σ_B 分别为导体A、B的汤姆森常数。

热电偶电路中的接触电动势与热电材料的性质和接触端的温度有关。如果热电偶中的两种材料相同,则回路中的接触电动势为零。当同一导体两端存在温度梯度时,自由电子会从温度较高

的一端向温度较低的一端扩散,在同一导体的两端之间产生电位差,这个电位差随温度的变化而变化。导体A和导体B不同温度端产生的热电势 $E_A(T, T_0)$ 和 $E_B(T, T_0)$ 分别为

$$E_A(T, T_0) = \int_{T_0}^T \sigma_A dT \quad (4)$$

$$E_B(T, T_0) = \int_{T_0}^T \sigma_B dT \quad (5)$$

热电偶电路中的温差引起的总电动势为

$$\begin{aligned} E_{AB}(T, T_0) &= \int_{T_0}^T \sigma_A dT - \int_{T_0}^T \sigma_B dT \\ &= \int_{T_0}^T (\sigma_A - \sigma_B) dT \end{aligned} \quad (6)$$

因此,在热电偶回路中,由于温差引起的电动势只与材料本身和两端的温度有关。如果导体两端没有温度梯度,则热电偶回路中的电动势为零,此时整个热电偶电路的热电势为

$$\begin{aligned} E_{AB}(T, T_0) &= \frac{k}{e} (T - T_0) \ln \frac{N_A}{N_B} + \int_{T_0}^T (\sigma_A - \sigma_B) dT \\ &= \int_{T_0}^T S_{AB} dT \end{aligned} \quad (7)$$

式中: S_{AB} 为热电偶的Seebeck系数。如果确定了热电偶电极材料,热电偶的热电电压只与热电偶接触端的温差有关。热电偶电路中的热电势为

$$E_{AB}(T, T_0) = S_{AB}(T - T_0) \quad (8)$$

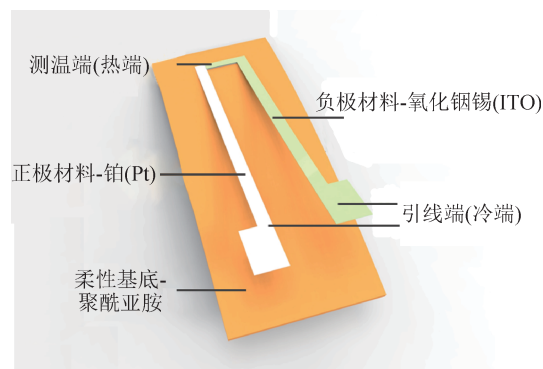
若 T_0 是一个常量,那么热电偶的热电势是热端温度的函数。由于热电偶热端的温度在计算过程中被转换成电压,测量热电偶的输出电压并将其与冷端的温度相结合,便能得到热端的温度。

综上所述,根据柔性薄膜热电偶的基本测温原理与基本定律,在实际应用中,需选择两种Seebeck系数不同的导体材料组合,形成的传感器灵敏度即为两种材料的Seebeck系数之和,传感器输出的热电势大小仅与自身材料以及冷热端的温度差值有关。

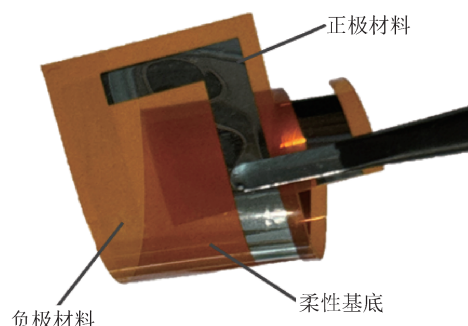
1.2 传感器仿真分析及设计

柔性薄膜热电偶结构示意图如图1(a)所示,传感器的ITO与Pt薄膜为敏感层材料依次沉积在柔性聚酰亚胺基底上;两材料重叠部分为测温端(热端),面积为 $3 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$;热电电极宽度均为

3 mm ,引线端(冷端)面积为 $7 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$,热电偶总长度为 67 mm ,传感器的样品图如图1(b)所示。



(a) 样品示意图
(a) Diagram of the samples



(b) 样品实物图
(b) The sample of the sensor

图1 样品图

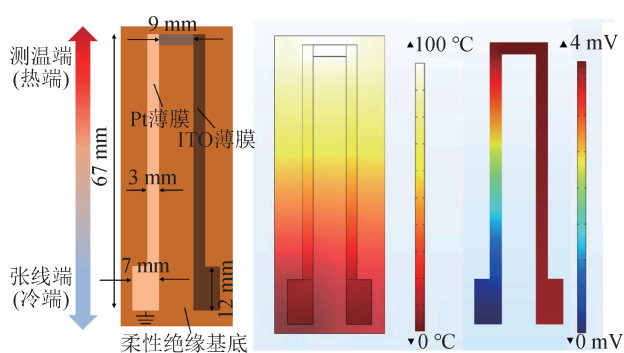
Fig.1 Diagram of samples

利用Comsol仿真软件对单测温端柔性薄膜热电偶进行热电效应仿真分析。在仿真分析中,设置热载荷作用于材料重叠部分,引线端设置为 0°C ,同时将负极热电材料ITO的冷端处设置接地。图2(a)为在热端载荷为 100°C 时,ITO-Pt柔性薄膜热电偶的温度分布场及热电动势分布场,由于热电效应的作用,在Pt的冷端能够获取到 4.0 mV 的电压值。

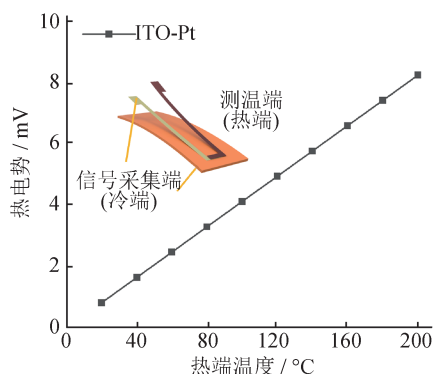
为了进一步对比敏感层薄膜材料热电动势输出,对测温端施加 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 温度,步长为 20°C 的参数化扫描命令温度载荷,如图2(b)所示。通过柔性薄膜热电偶的热电动势输出可以看出,测温端与冷端温度差值与输出电势值成正比,斜率为测试灵敏度值,故热电材料的选择和柔性薄膜热电偶的结构设计均是可行的。由于柔性薄膜热电偶在使用的过程中,薄膜会受到热膨胀,敏感层薄膜与基底的热膨胀系数差异将直接产生内应力,

存在传感器损坏的风险,本研究将系统地探究ITO薄膜厚度对柔性薄膜热电偶特性的影响规律。

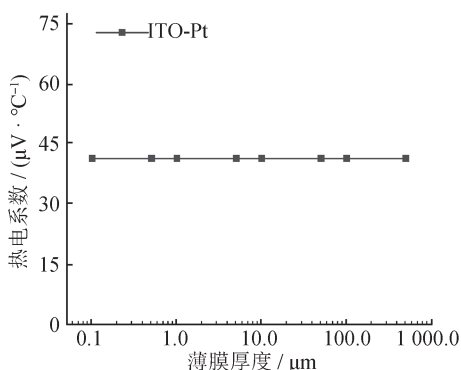
在保持其他参数相同的前提下,在ITO薄膜厚度为0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0、500.0 μm 的情况下进行仿真分析,并计算测温端与冷端温度差为100 $^{\circ}\text{C}$ 下的平均Seebeck系数值。由图2(c)可知,柔性薄膜热电偶的Seebeck系数不随薄膜厚度的变化而变化,始终为所选材料自身Seebeck系数组合,与理论公式保持一致。



(a) Simulation structure, temperature and thermoelectric force distribution cloud diagrams



(b) Simulation curve of temperature-thermoelectric force



(c) Simulation curves of thermoelectric coefficient-thin film

图2 热电仿真

Fig.2 Thermoelectric simulation

柔性薄膜热电偶作为一种重要的温度传感器,需要面临具有温度梯度的工作环境,对其进行热应力仿真分析至关重要。通过热应力仿真分析,可以模拟和预测柔性薄膜热电偶在实际工作条件下的应力分布和变形情况,有助于评估其结构的稳定性和可靠性,确保其在实际工作环境中仍能准确、可靠地测量温度;同时,还可以优化热电偶的设计,使其在应用过程中更加耐用、稳定,延长其使用寿命。

由图3(a)的扫描化仿真结果可知,ITO敏感层薄膜内应力为正值,柔性基底厚度为125 μm 时,内应力随着温度增加而线性增加,说明其内应力为拉应力。由于柔性基底的热膨胀系数大于敏感层薄膜材料的热膨胀系数,当柔性薄膜热电偶测温时,柔性基底热变形量大于敏感层薄膜的热变形量,导致敏感层薄膜受拉应力。

受拉情况下,敏感层薄膜易开裂、脱落,导致柔性薄膜热电偶损坏失效。由图3(b)所示,随着敏感层薄膜厚度的提升,最大敏感层薄膜内应力值大幅下降,因此在实际利用MEMS技术制备柔性薄膜热电偶中的敏感层薄膜时,应在允许范围内尽可能增加薄膜厚度,使其更具韧性和稳定性,在受到热膨胀和机械应力的作用时不容易发生破裂或损坏,保障柔性薄膜热电偶的使用寿命和可靠性。然而,在选择敏感层薄膜厚度时,还需综合考虑其他因素,过于厚的敏感层薄膜可能会影响传感器的响应速度,因此需要在性能和可靠性之间进行平衡。

为进一步研究柔性基底厚度对薄膜热应力的影响,保持敏感层薄膜厚度为1 μm ,改变其柔性基底厚度,在不同温度载荷下得到相关仿真结果,如图3(c)、图3(d)所示。设模型长度为1.5 mm,柔性基底厚度取25、75、125、225、325、425、525 μm 。当柔性基底为25 μm 时,相较于其他厚度,敏感层薄膜具有较小热应力;随着柔性基底厚度的增加,热应力逐渐增大,且表现为拉应力;当柔性基底厚度超过125 μm 后,薄膜热应力受该因素影响较小。敏感层薄膜内部应力可以通过基底受热变形进行释放,因此敏感层薄膜内部应力最小。当热载荷温度为100 $^{\circ}\text{C}$,敏感层内应力大小

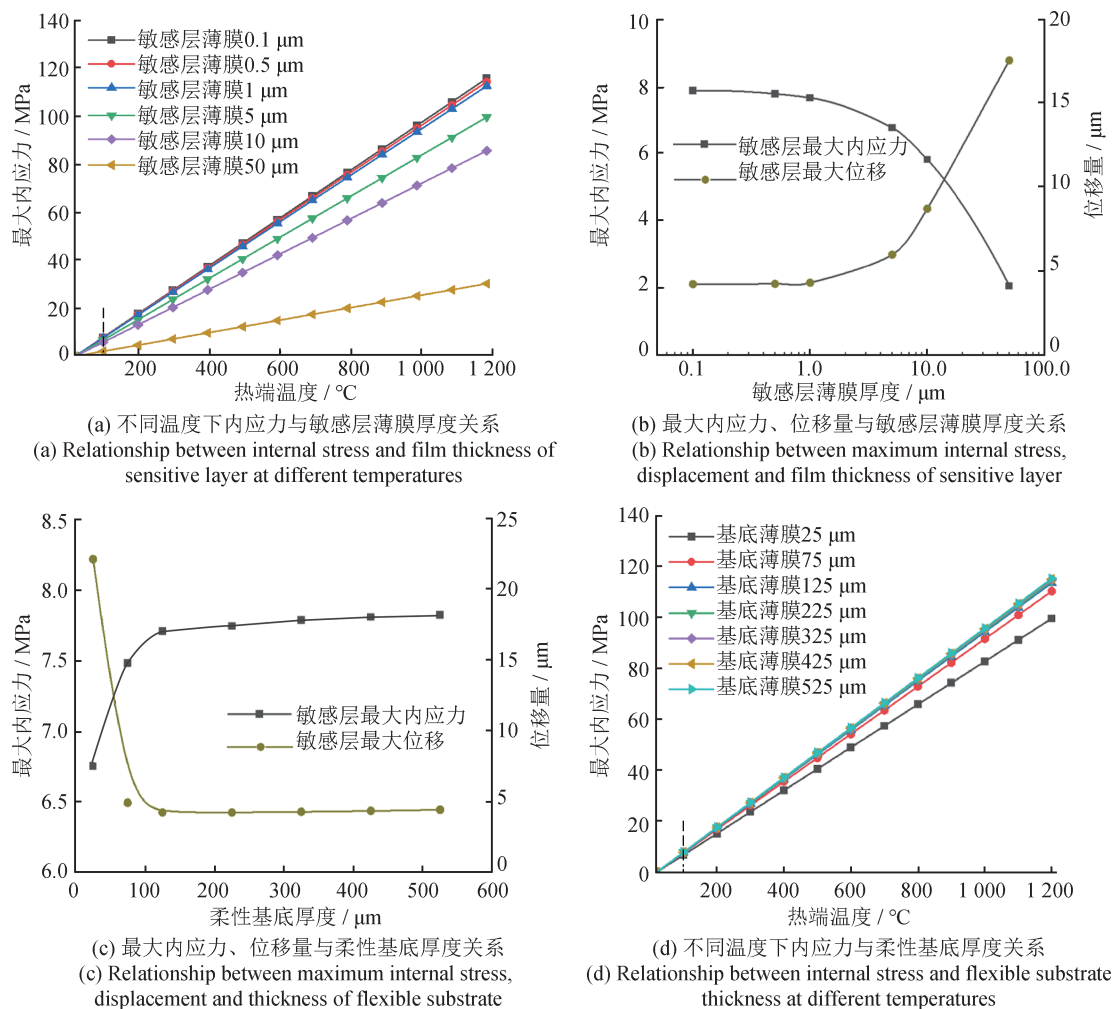


图3 热应力仿真

Fig.3 Thermal stress simulation

随柔性基底厚度的增加而快速增大,之后数值基本保持不变。

综上,根据仿真结果,在实际制备中选择厚度 $125\ \mu\text{m}$ 以上的柔性聚酰亚胺基底。在敏感层薄膜材料 ITO 与聚酰亚胺基底组合中的热-力场耦合宽温域有限元仿真中,敏感层薄膜与柔性基底热膨胀系数的差异导致传感器出现热应力^[17-19],敏感层薄膜的内应力随着厚度增加而减小,因此需制备尽可能厚的敏感层(超过 $1\ \mu\text{m}$)。

2 传感器制备

基于 MEMS 工艺的图形转移及薄膜沉积技术,设计了适合柔性基底的薄膜热电偶制备工艺流程。图 4 为柔性薄膜热电偶的制备工艺流程图,由图 4 可知,柔性薄膜热电偶的制备工艺流程包括基底

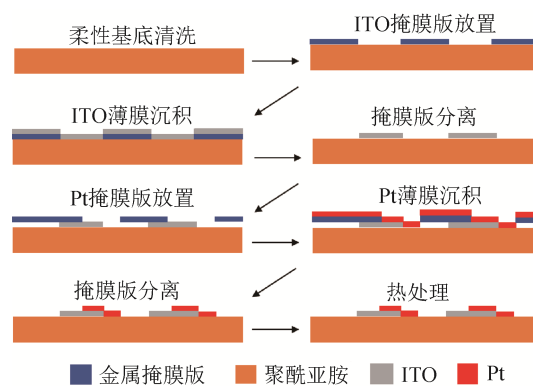


图4 柔性薄膜热电偶的制备工艺流程

Fig.4 Process for preparation of flexible thin film thermocouples

预处理(清洗与预处理)、基底固定、掩膜版固定、敏感薄膜层沉积及剥离等步骤。

柔性薄膜热电偶制备的第一步是对柔性基底

进行预处理。基底的表面状态将影响沉积的热电薄膜质量,若柔性基底表面存在较多杂质,将直接影响后续的溅射等步骤。因此首先将聚酰亚胺基底分别置于含有丙酮、无水乙醇的溶剂中,在温度为60℃的超声清洗机中清洗5~10 min;再用流动超净水冲洗基底,并置于去离子水中继续超声处理5~10 min,利用压缩空气将残余去离子水吹干;最后将清洗干净后的基底放在温度为50℃的热板上加热5 min,进一步去除基底表面的水渍。

实验中,采用线切割后的不锈钢片作为敏感电极图案化的掩膜版(正、负极不同)。首先将负极掩膜版紧密地放置于柔性基底表面,采用聚酰亚胺胶带以及机械夹具进行固定;随后,采用微纳制备技术中的射频磁控溅射技术(使用DENTON VACUUM EXPLORER 14型多靶材磁控溅射系统)沉积ITO薄膜材料(ITO靶材纯度99.99%,直径101.6 mm,ITO材料厚3 mm并带厚2 mm铜背靶),设置溅射功率为150 W,靶基距离10 cm,溅射时间为2 h;当取下负极掩膜版后,柔性基底表面留下设计好的ITO敏感薄膜图形;再重复前序步骤,放置正极掩膜版,采用直频磁控溅射技术(使用JS3X-100B型多靶材磁控溅射台)完成对Pt薄膜电极沉积(Pt靶材纯度99.99%,直径76.2 mm,厚度5 mm),厚度为300 nm;最后通过进行热处理激活传感器的热电特性。

对于刚性基底(常为氧化铝、碳化硅等)上由ITO薄膜组成的薄膜热电偶,常选用1 000~1 100℃的热处理温度对薄膜进行重结晶,进而激发其热电特性。但柔性聚酰亚胺基底属于高分子聚合物,其玻璃点软化温度约为386℃,因此最高退火温度需低于其玻璃点软化温度,经过400℃热处理后的传感器出现了损坏失效,经过300℃热处理后的传感器出现了大面积蜷曲。因此在温度为200℃(0~120 min)的空气氛围下对传感器进行热处理工艺探究。

3 敏感薄膜表征与测试

实验中,将同一批次制备好的薄膜样品放入退火炉中,在温度为200℃的空气氛围下分别退火5~120 min,并在管式炉内自然冷却。

图5是ITO薄膜沉积在聚酰亚胺薄膜上由无热处理至200℃下热处理5~120 min的表面形貌和横截面的扫描电子显微镜(型号为Hitachi SU8010)图像。在扫描电子显微镜50 000倍放大镜下,ITO敏感层薄膜的晶粒大小显示出随着处理时间的增加而增加的趋势,由初始的小且整齐密集的排列逐渐演化成大的团簇,但敏感层薄膜的微观结构在200℃热处理中随时间变化不明显。在图5的薄膜厚度测试中,分别测量该批次不同热处理时间下薄膜的厚度,其中所有ITO薄膜的厚度均在2.30~2.41 μm,薄膜厚度的微小变化是由磁控溅射沉积过程导致的,沉积的薄膜厚度存在一定的不均匀性。因此,在200℃的低温热处理下,ITO敏感层薄膜的厚度受影响较小,不会影响薄膜的使用稳定性和服役寿命。

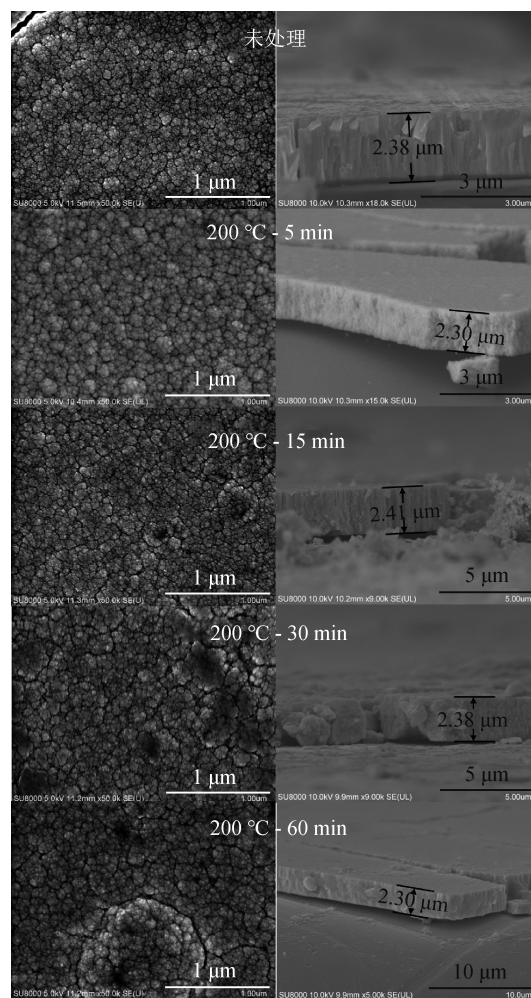


图5 在200℃下不同热处理时间的ITO薄膜SEM图
Fig.5 SEM images of ITO thin films with different heat treatment times at 200℃

搭建如图6所示的传感器静态测试平台,对ITO敏感薄膜层与金属Pt组合形成的热电偶进行测试,探究200℃温度下传感器灵敏度达到最大值的热处理时间。采用电路控制的陶瓷加热片作为温度载荷源,并采用标准K型热电偶进行温度监测;采用冷端控制台保证传感器的冷端保持0℃;利用多通道数据采集设备(型号为Keithley DMM6500)采集传感器的热电势以及测温端温度。

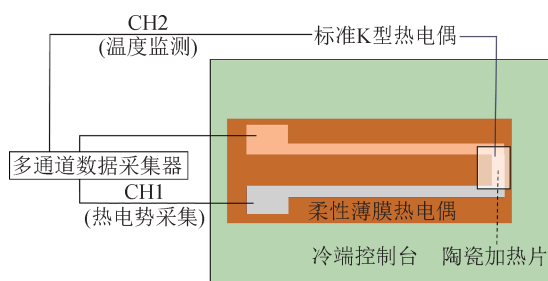


图6 静态测试系统

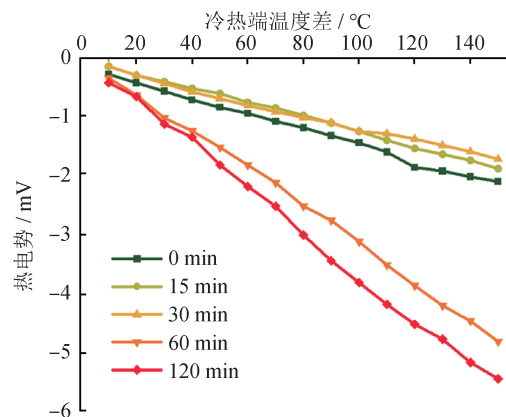
Fig6 Static test systems

ITO薄膜属于N型半导体,多数载流子为电子,因此当电压采集端正极接入标准热电极铂,负极接入ITO薄膜时,施加热载荷时热电偶输出信号值为负。图7(a)分别展示了ITO薄膜在冷热端温差为10~150℃的输出热电动势值。

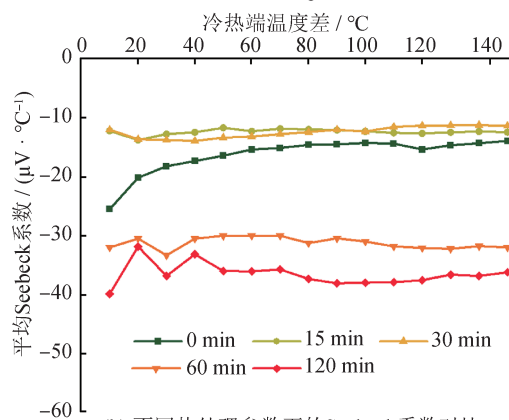
对两种敏感层薄膜的平均Seebeck系数进行计算,结果如图7(b)所示。根据静态测试结果可知,热处理极大影响了ITO薄膜的热电性能,材料的Seebeck系数均得到了大幅提升。经过120 min的热处理,当冷热端温差为150℃时,热处理后的柔性ITO-Pt薄膜热电偶,其最大热电动势值从-1.66 mV变为-5.66 mV,Seebeck系数从-11.07 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 变为-40.10 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$,同一批次样品在相同的测试条件下,输出信号值和测试灵敏度增加了3.41倍。这是因为随着200℃热处理进程的推进,ITO薄膜中的氧空位浓度大大降低,ITO薄膜的Seebeck系数的绝对值将随着载流子浓度的降低而增大。随着ITO薄膜热处理时间的增加,空气中的部分氧气进入薄膜,使原来用磁控溅射沉积的ITO薄膜中的氧空位缺陷大幅减少。在低浓度的掺杂下,导电氧化物中的电荷载流子通常归因于氧空位缺陷^[17, 20-21]。其中,1个氧空位可以贡献2个电子,当额外的氧气进入ITO薄膜并填充氧空位缺陷时,将大幅降低

其载流子浓度。因此,ITO薄膜的Seebeck系数在热处理后得到了大幅提升。

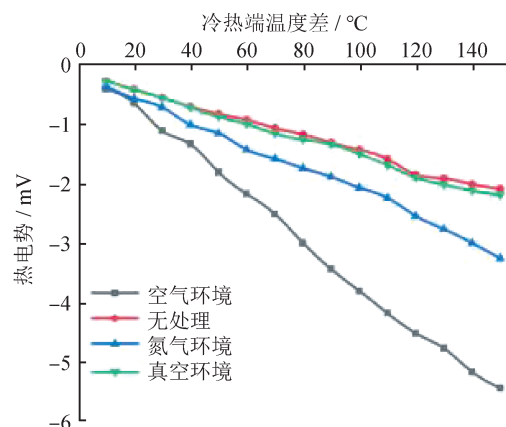
将ITO薄膜样品放置于管式炉中,分别进行同条件下的真空、氮气氛围(温度:200℃,时间:120 min)的热处理工艺探究,结果如图7(c)所示。由于真空环境下没有氧原子进行薄膜空位缺陷填



(a) 不同热处理参数下的输出热电动势对比
(a) Comparison of output thermoelectric potential with different heat treatment parameters



(b) 不同热处理参数下的Seebeck系数对比
(b) Comparison of Seebeck coefficients for different heat treatment parameters



(c) 200℃下不同环境热处理2 h下的传感器输出对比
(c) Comparison of sensor outputs under different ambient heat treatments at 200℃ for 2 hours

图7 传感器热处理优化结果

Fig7 Optimized results of heat treatment of sensors

补, ITO薄膜的热电输出特性基本保持不变, 传感器平均灵敏度仍保持约为 $-10 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。在氮气氛围环境下, 热处理后传感器样品的灵敏度得到了小幅度提升。

4 结论

本文通过热-电、热-力仿真及热电基础理论, 优化了柔性薄膜热电偶的结构参数。敏感层厚度对传感器的灵敏度不产生影响; 随着敏感层厚度的提升、柔性基底的厚度减小, 敏感层薄膜的最大内应力值呈下降趋势。

根据仿真结果, 实际制备中选用 $125 \mu\text{m}$ 厚的柔性基底, 并沉积厚度较大($\approx 2.4 \mu\text{m}$)的ITO薄膜, 减少温度带来的内应力值。采用射频磁控溅射工艺制备出系列ITO薄膜, 通过对比实验法系统地探究了热处理参数对敏感层薄膜的微观结构、热电特性的影响规律。揭示了改善氧空位缺陷引起材料多子载流子的浓度变化、提升柔性薄膜热电偶灵敏度的优化机理。

通过自搭建的静态测试平台对系列传感器开展了标定测试, 测试结果表明: 随着热处理的推进, ITO薄膜氧空位浓度逐渐降低, 传感器灵敏度可达 $-40.10 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 相比热处理前的传感器提升了2.62倍, 优化后灵敏度最高达 $40.1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 能够有效满足人体穿戴设备、锂电池健康监测的温度测试需求, 实现微小温变识别。

参考文献

- [1] 程亮, 于浩, 林兴梅, 等. 薄膜热电偶热电特性研究[J]. 计测技术, 2017, 37(增刊1): 145-152.
CHENG L, YU H, LIN X M, et al. Research on thermoelectric property of thin film thermocouple[J]. Metrology & Measurement Technology, 2017, 37(Supplement 1): 145-152. (in Chinese)
- [2] 张瑶, 丁桂甫, 王强, 等. 陶瓷薄膜热电偶研究进展[J]. 传感器与微系统, 2017, 36(9): 1-4, 12.
ZHANG Y, DING G F, WANG Q, et al. Research progress of ceramic thin film thermocouple[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2017, 36(9): 1-4, 12. (in Chinese)
- [3] LIU Z, TIAN B, ZHANG B, et al. A thin-film temperature sensor based on a flexible electrode and substrate[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2021, 7(42): 1-14.
- [4] LIU Z, TIAN B, LI Y, et al. A large-area bionic skin for high-temperature energy harvesting applications[J]. Nano Research, 2023, 16(7): 10245-10255.
- [5] KUMAR S R S, KASIVISWANATHAN S. Transparent ITO-Mn: ITO thin-film thermocouples[J]. IEEE Sensors Journal, 2009, 9(7): 809-813.
- [6] LIU H, SUN W, CHEN Q, et al. Thin-film thermocouple array for time-resolved local temperature mapping[J]. IEEE Electron Device Letters, 2011, 32(11): 1606-1608.
- [7] ZHANG Y, CHENG P, YU K, et al. ITO film prepared by ion beam sputtering and its application in high-temperature thermocouple[J]. Vacuum, 2017, 146: 31-34.
- [8] SHI P, WANG W, LIU D, et al. Structural and electrical properties of flexible ITO/ In_2O_3 thermocouples on PI substrates under tensile stretching[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2019, 1(7): 1105-1111.
- [9] 邱霖玄, 王佩英, 王欢, 等. 基于聚酰亚胺薄膜的柔性Cu-Ni热电堆的制备与性能[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(11): 1030-1034, 1045.
QIU J X, WANG P Y, WANG H, et al. Preparation and performance of flexible Cu-Ni thermopile based on the polyimide film[J]. Micronanoelectronic Technology, 2021, 58(11): 1030-1034, 1045. (in Chinese)
- [10] 熊智淳, 张哲娟, 凌彦萃. 磁控溅射法制备T型柔性薄膜热电偶[J]. 中国表面工程, 2022, 35(1): 231-236.
XIONG Z C, ZHANG Z J, LING Y C. Preparation of T-type flexible thin film thermocouple by magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(1): 231-236. (in Chinese)
- [11] 张文琦, 沈统, 王林斌, 等. 基于磁控溅射的Pt/PtRh高温薄膜热电偶传感器集成工艺[J]. 材料工程, 2024(9): 27-33.
ZHANG W Q, SHEN T, WANG L B, et al. Integration technique of Pt/PtRh high-temperature thin film thermocouple sensors fabricated via magnetron sputtering[J]. Journal of Materials Engineering, 2024(9): 27-33. (in Chinese)
- [12] NENAROKOMOV A V, ALIFANOV O M, BUDNIK S A, et al. Research and development of heat flux sensor for ablative thermal protection of spacecrafts[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2016(97): 990-1000.
- [13] HOU B, HE Y, CUI R, et al. Crack monitoring method

- based on cu coating sensor and electrical potential technique for metal structure[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2015(3): 932-938.
- [14] DANIEL, ASSUMPCAO, SHAILABH, et al. High-performance flexible metal-on-silicon thermocouple[J]. Scientific Reports, 2018, 8(13725): 1-10.
- [15] LIU Z, TIAN B, JIANG Z, et al. Flexible temperature sensor with high sensitivity ranging from liquid nitrogen temperature to 1 200 °C[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2023, 5(1): 355-366.
- [16] MALLICK M, FRANKE L, RSCH A, et al. High-sensitivity flexible thermocouple sensor arrays via printing and photonic curing[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 34(20). DOI:10.1002/adfm.202301681.
- [17] LIU Z, TIAN B, FAN X, et al. A temperature sensor based on flexible substrate with ultra-high sensitivity for low temperature measurement[J]. Sensors and Actuators A Physical, 2020, 315(9). DOI:10.1016/j.sna.2020.112341
- [18] ZHANG Z, LIU Z, LEI J, et al. Flexible thin film thermocouples: from structure, material, fabrication to application [J]. Iscience, 2023, 26(8). DOI: 10.1016/J.ISCI.2023.107303.
- [19] ZHANG Z, LI S, TIAN B, et al. Simulation, fabrication, and characteristics of high-temperature, quick-response tungsten-rhenium thin-film thermocouples probe sensor [J]. Measurement Science & Technology, 2022, 33(10). DOI:10.1088/1361-6501/ac750d.
- [20] TIAN B, LIU Y, ZHANG Z, et al. Effect of annealing on the thermoelectricity properties of the $WRe_{26}-In_2O_3$ thin film thermocouples [J]. Micromachines, 2020, 11(7): 664-676.
- [21] ELLMER K, MIENTUS R. Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: the influence of grain barriers and boundaries [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(17): 5829-5835.

(本文编辑: 刘宇轩)



第一作者: 黄明镜(1965—), 男, 研究员、院测试/计量专项总师, 长期从事航空发动机、燃气轮机等动力产品的试验、测试与计量技术的原理、理论方法和工程应用技术研究。



通信作者: 刘兆钧(1996—), 男, 助理教授, 长期从事柔性电子、温度传感器等研究。