

文章编号 1004-924X(2014)07-1794-06

高阻值纳米薄膜材料的热电特性测量

蔡浩原*, 崔大付, 李亚亭, 张璐璐, 陈 兴

(中国科学院 电子学研究所 传感技术国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 为了实现高阻值纳米薄膜材料的热电系数测量, 搭建了一套塞贝克系数测量系统。研究了该系统的温控精度和温差生成机制并测量了高阻值条件下微弱电压。首先, 建立了高真空度和带有多重电磁屏蔽的真空测试环境; 然后, 设计了高稳定度温差控制平台, 以便为测试样品提供可控温差; 同时根据高阻条件下的微弱电压的检测要求, 消除了检测通道的漏电流和分布电容的影响。最后, 提出了一种循环温差的测量方法, 用于有效去除分布电容引起的塞贝克电压长期漂移。采用该方法对高阻值的有机半导体材料进行了塞贝克系数的测定, 结果显示: 阻值高达 $7 \times 10^{12} \Omega$ 的有机薄膜材料的塞贝克系数的测量精密精度 $< 2\%$, 温度控制精度为 $\pm 0.001 \text{ K}$ 。得到的结果表明, 该系统能够实现对样品阻值高达 $10^{12} \Omega$ 的纳米薄膜材料的塞贝克系数的测量。

关键词: 热电材料; 纳米薄膜材料; 塞贝克系数测量; 电压测量; 温度控制

中图分类号: O484.5; TB383 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142207.1794

Measurement of thermoelectric characteristics of high resistance nano films

CAI Hao-yuan*, CUI Da-fu, LI Ya-ting, ZHANG Lu-lu, CHEN Xing

(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

* Corresponding author, E-mail: hycail@mail.ie.ac.cn

Abstract: To measure the thermoelectric characteristics of a high resistance nano film, a Seebeck coefficient measurement apparatus was designed and built. The temperature control accuracy and temperature difference generation mechanism were investigated and the weak voltage signals under a high resistance condition were measured. Firstly, a vacuum environment with an ultra-high vacuum degree and an electric-magnetic shield was setup. Then, a temperature difference control stage was installed inside the vacuum chamber to generate the accurate temperature difference between the two ends of the test sample. Meanwhile, according to the weak voltage detection requirements under the condition of high resistance, the influences of channel leakage current and distributed capacitance were eliminated. Finally, a cyclic temperature gradient generation technique and a corresponding algorithm were proposed to eliminate the negative effects of the long term drift of Seebeck voltage and the Seebeck coefficients of high resistance organic semiconductor materials were measured. Experimental results on a high resistance nano film with resistance over $7 \times 10^{12} \Omega$ indicate that the measuring

收稿日期: 2013-12-20; 修订日期: 2014-02-01.

基金项目: 中国科学院研究资助项目 (No. KGCX-EW)

accuracy of the measurement apparatus is less than 2%, and temperature control accuracy is about ± 0.001 K. It means that the apparatus can measure the Seebeck coefficient of nano material with a resistance over $10^{12} \Omega$.

Key words: nano-film material; thermoelectric material; Seebeck coefficient measurement; voltage measurement; temperature control

1 引言

塞贝克(Seebeck)效应是当材料两端存在温差时,热端的载流子(空穴或者电子)向冷端扩散,从而在材料两端形成电压,该电压被称为塞贝克电压。塞贝克系数 S (Seebeck Coefficient)表征了单位温差条件下,在材料两端建立的塞贝克电压,是材料研究的关键参数。通过测量材料的塞贝克系数,可以了解材料中多数载流子的极性及其动态输运特性,例如 P 型半导体材料的 S 为正数,而 N 型半导体材料则为负数^[1]。

基于塞贝克效应的半导体热电器件具有尺寸小、质量轻、无机械可动部分、无噪声等普通机械制冷或发电手段不具备的优点,被广泛应用于一些空间受限、可靠性要求高、无需制冷剂等场合(如卫星、车载冰箱、激光器温控等)^[2]。热电材料的性能可由无量纲优值系数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ 来表征,其中, S 为塞贝克系数, σ 为电导率, T 为温度, κ 为热导率。它的直观意义是制冷吸收能量与耗能之比。优良的热电材料应该具有大的塞贝克系数,大的电导率和小的热导率。

近年来,有机导体热电材料因其塞贝克系数高、可大批量生产、可在柔性衬底上制备等成为热电材料研究的热点,是一种很有前途的材料^[3-5]。某些有机材料具有非常大的塞贝克系数(> 1 mV/K),且热导率较小。然而,目前为止,对于有机热电材料的塞贝克系数的精确测量仍是一个难题,原因在于有机热电材料的电阻率往往较高,可达到 $10^{13} \Omega/\text{cm}$ 。尽管最终要成为实用化的热电材料,可以通过掺杂等方式将电导率升高,但是能够精确测量纯的有机热电材料的热电特性是开展这一材料研究的关键。

目前尚无商品化的仪器能够测量这种高电阻率有机热电材料的特性,商用仪器 MMR Technologies 的 SB-100 型测试仪仅能实现 $10^6 \Omega$

阻值样品的 Seebeck 系数测试。针对这一特殊科研需求, M. Trakalo 等研制了一种高阻半导体薄膜的 Seebeck 系数测试设备,但仅实现了 $1 \times 10^{11} \Omega$ 样品的测试,不能实现 T Ω 级阻值样品的测试^[6]。Nakamura 等针对有机半导体薄膜材料研制了一种 Seebeck 测量仪器,对 $10^{12} \Omega$ 阻值材料的 Seebeck 系数测试结果几乎不能辨别^[7]。要达到 T Ω 级阻值样品的 Seebeck 系数测试,需要对仪器的真空系统、微弱信号采集电路以及信号处理软件等方面做出改进和提升。

为了实现高阻值纳米薄膜材料的热电系数测量,本文建立了一套塞贝克系数测量系统。对该系统的温控精度,温差生成机制和高阻值条件下微弱电压进行了实验测定和研究。并利用该系统,完成了多种高阻值有机薄膜材料塞贝克系数的测定。

2 实验装置设计

2.1 系统框架

图 1 所示为高阻值塞贝克系数测量系统框图。主要由真空腔室、真空子系统、高输入阻抗电压测量仪、温度控制仪和系统控制软件等组成。真空腔室采用柱形空腔设计,其中安装样品测试台。上半部分可以方便地掀开和闭合,方便样品的取放;下半部分包括功率真空接口和信号真空接口。真空子系统采用德国 PFEIFFER HiCUBE 分子泵,能够在 1 h 内达到 1×10^{-8} 真空度。温度控制仪采用美国 Cryocon 32 温控仪。高输入阻抗电压测量仪和系统控制软件为自行研制。

测量时,首先将待测样品固定在样品测试台上,然后开启真空系统,当真空度达到 1×10^{-7} 时开始测量。通过系统控制软件设定的实验流程,依次在待测样品两端形成可控温差,同时记录在样品两端产生的塞贝克电压。一个测量周期完毕

后,软件自动计算出样品在某个特定温度下的塞贝克系数。

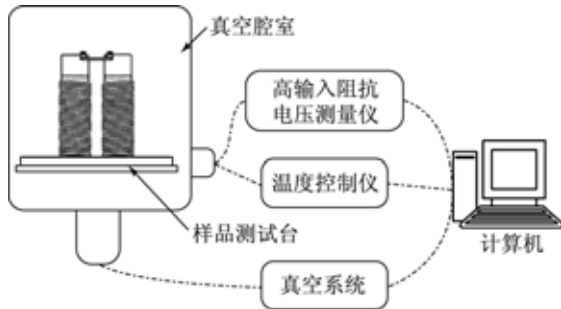


图 1 高阻值塞贝克测量系统框架图

Fig. 1 Framework diagram of high resistance Seebeck measurement system

2.2 样品测试台

样品测试台安装在真空腔室内,为系统测试提供恒定的工作温度 T_{base} 和可控的温差 ΔT 。它由 4 层结构组成,分别为恒温层、温差臂、蓝宝石绝缘层和样品夹持组件。

恒温层为样品测试提供稳定的基准温度 T_{base} ,该层包括 1 个用于提供冷源的半导体帕尔贴器件和 1 个用于提供热源的薄膜功率器件,以及 1 个 PT100 温度传感器。1 台 Cryocon 32 温控仪连接加热功率器件和温度传感器,形成温控反馈回路,实现对 T_{base} 的温度控制。

温差臂为样品提供在 $\pm 5^\circ$ 内精确可控的温差 ΔT 。它的下方与恒温层紧密连接,上方延伸出 2 个圆柱形的臂,分别定义为热端(Hot Side)和冷端(Cold Side),在圆形臂上紧密缠绕着电阻加热丝。另一台 Cryocon 32 温控仪连接这两个温差加热电阻丝,并且连接对应的温度传感器 T_{hot} 和 T_{cold} ,实现对温差的控制和测量。

在热端和冷端圆柱形温差臂的顶部,分别用导热胶固定了 2 个蓝宝石绝缘层,用于为实验测量提供高绝缘度的测试环境。

在蓝宝石绝缘层之上,分别固定了 2 个样品夹持组件。溅射或热蒸发制备的薄膜样品,可以安装在这两个样品夹持组件之间,并用固定装置紧密固定,确保电学接触良好。

2.3 塞贝克系数测量

从原理上来说,塞贝克系数的测量只需在样品两端建立一定的温差 ΔT ,然后测量出样品两

端对应的电压 V_s ,按照式(4)就可以计算出塞贝克系数。图 2 所示为塞贝克系数的测量原理:

$$T_{\text{sample}} = (T_{\text{hot}} + T_{\text{cold}})/2, \quad (1)$$

$$\Delta T = (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}), \quad (2)$$

$$V_s = V_{\text{cold}} - V_{\text{hot}}, \quad (3)$$

$$S = \frac{V_s}{\Delta T}. \quad (4)$$

然而,当涉及到高阻样品电压的测量时,需要特别注意以下几点^[8-9]:(1)电压信号采集电路的输入阻抗必须比样品阻值高得多,一般需高出 100 倍以上。对于 $10^{12} \Omega$ 样品而言,电路输入阻抗要达到 $10^{14} \Omega$ 以上。(2)电路接线要尽可能避免漏电流的产生和减小分布电容的影响。漏电流会降低整个等效电路的输入阻抗,在这种情况下,接线失误将会抵消高输入阻抗电路的效果。分布电容会增大系统的 RC 时间常数,极大地增加系统响应时间,因此在选用电缆线材和接头时需要特别注意。(3)避免振动、电磁和光辐射对信号测量的干扰。例如,对真空泵进行良好的隔振和固定;采用低摩擦系数的三同轴电缆,避免由于摩擦产生的静电电荷对电压测量的干扰。

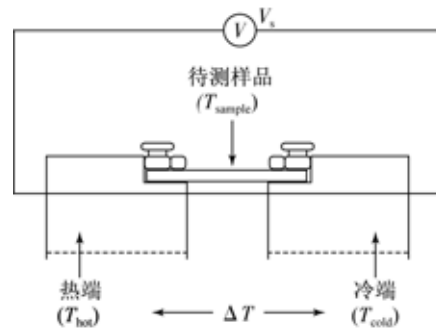


图 2 塞贝克系数的测量原理图

Fig. 2 Schematic of Seebeck measuring principle

3 实验结果

3.1 温度控制实验

高精度温度控制是精确测量塞贝克系数的基础。图 3 所示为在 2 h 内的温度控制精度实验结果。选择 310 K 作为温度设定点,恒温层的温度 T_{base} 在 5 min 内从室温升高到 310 K。在 2 h 内, T_{base} 的峰峰值不超过 ± 0.001 K。假设某样品的 S 为 1 mV/K,由于温度波动引起的 S 误差不超过 $\pm 1 \mu\text{V/K}$ 。

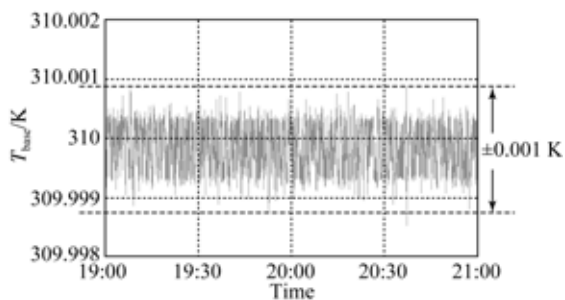


图 3 2 h 内的温度控制精度实验结果
Fig. 3 Temperature variance of thermostat layer (T_{base}) within two hours

此外,还对温差产生的精度进行了测定。通过温差控制回路,在温差臂 2 个加热丝上依次施加的加热功率差 ΔW 为 5, 2.5, 0, -2.5 和 -5 (W), 由此在温差臂两端产生的温差 ΔT 如图 4 所示。

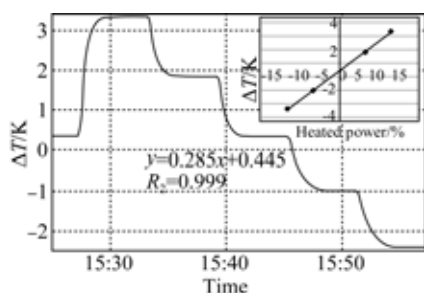


图 4 温差 ΔT 与加热功率差 ΔW 的线性关系曲线
Fig. 4 Linear relationship between temperature difference ΔT and heating power difference ΔW

3.2 高阻样品的塞贝克系数测量

为了验证该系统对高阻值样品的塞贝克系数的测试能力,分别对多种不同阻值的有机半导体材料薄膜样品进行了测量。

3.2.1 测量 $10^8 \Omega$ 样品

酞菁染料(Phthalocyanine)及其金属化合物是有机热电材料研究的典型材料。酞菁铜是其中常用的研究对象材料^[10]。

图 5 所示为对酞菁铜(doped copper (II) phthalocyanine ($C_{32}H_{16}CuN_8$))材料的塞贝克测试结果。采用台阶温差法,即在样品两端施加不同的加热功率,从而形成温度梯度。样品厚度约为 50 nm,阻值为 $1.4 \times 10^8 \Omega$ 。从图中可以看出, V_s (红线)和 ΔT (蓝线)的相关性非常好,通过计

算线性相关系数 R^2 为 0.999(彩图见期刊电子版)。

计算每一个温差梯度和塞贝克电压梯度的平均值,采用线性回归的方法,得到 V_s 和 ΔT 的线性关系的斜率,即要测量的塞贝克系数 S 。

从实验结果中可知,该样品的 S 为 $+65 \mu V/K$,与之前文献报道的结果非常吻合^[11]。 S 的符号为正,说明该材料的主要载流子为空穴。

与文献[7]中 $10^6 \Omega$ 样品的实验结果相比,对 $10^8 \Omega$ 样品的实验结果在温控精度和 Seebeck 电压的噪声幅度方面,都要远远优于文献[7]的结果。原因在于:(1)更加完备的双层电磁屏蔽结构,将所有功率器件(如温控加热子和温差加热子等)均放置在电磁屏蔽结构外,避免了由于功率切换对电压信号造成的冲击;(2)采用了高阻且导热优异的蓝宝石薄片作为绝缘导热层,在实现高精度温度控制的同时,确保了 $10^{14} \Omega$ 以上的绝缘度。

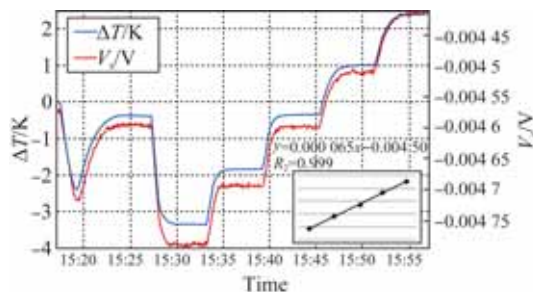


图 5 酞菁铜材料($C_{32}H_{16}CuN_8$)的塞贝克系数实验结果
Fig. 5 Seebeck measurement result of doped copper (II) phthalocyanine ($C_{32}H_{16}CuN_8$).

3.2.2 测量 $10^{12} \Omega$ 样品

当样品阻值达到 $10^{12} \Omega$ 的时候,由于分布电容的影响,测量电压存在很大的漂移,很难达到稳定的台阶,此时,台阶温差法不再适用。

图 6 显示了分布电容对于高阻样品电压测量的影响。电压信号在 1 h 内一直呈现指数衰减的趋势,最后的变化速率也超过了 $1 mV/min$ 。温差台阶引起的电压变化完全被电压漂移趋势所淹没。

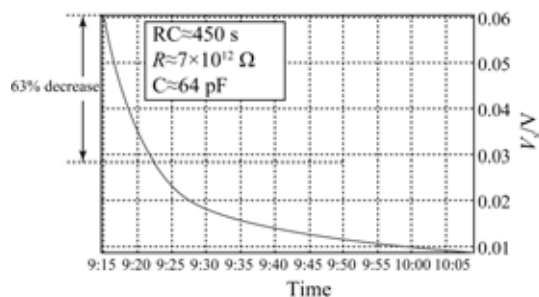
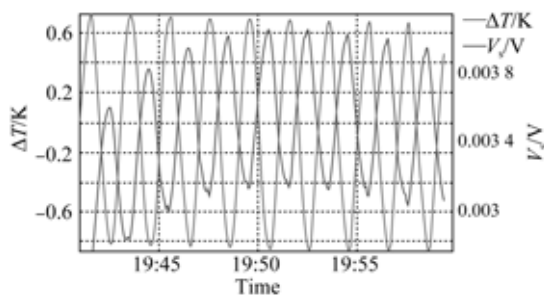


图 6 高阻($7 \times 10^{12} \Omega$)酞菁铁样品的 Seebeck 电压的指数性衰减曲线

Fig. 6 Seebeck voltage curve decreases exponentially when sample resistance is $7 \times 10^{12} \Omega$

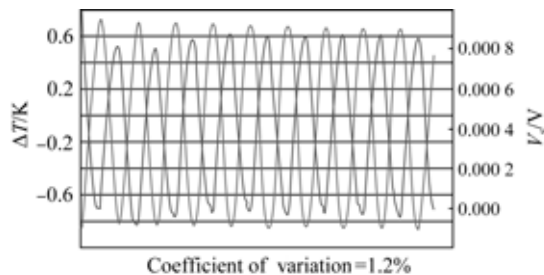
为了解决电压漂移造成的影响,提出了循环温差的测量方法,在样品两端施加周期性循环的温差,同时测量相应的塞贝克电压波动。然后,采用高通滤波等信号处理方法,把低频的电压漂移信号从中滤除,剩下的为由于循环温差引起的塞贝克电压信号,通过计算过零点时温差和电压斜率的比值,即可计算出对应的塞贝克系数。

图 7 显示了采用循环温差方法对酞菁铁样品($7 \times 10^{12} \Omega$)的测量结果。图 7(a)为原始的温差和电压曲线,利用软件进行去除基线漂移后,获得图 7(b)的结果,对比发现,经过处理后的曲线基本上不存在信号的漂移,每个循环之间具有很好的重复性。利用软件对每个循环的温差和电压的斜率进行计算,进而计算出每个循环对应的 $S = -606 \mu\text{V}/\text{K}$,精密度 $CV = 1.2\%$,说明测量结果的重复性良好。塞贝克系数为负号,表明该材料的主要载流子为电子,与之前的理论计算结果相符^[12]。



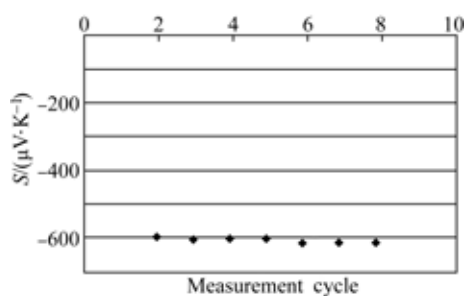
(a)原始温差和电压曲线

(a)Original curve of temperature difference and Seebeck voltage



(b)去除基线漂移后的温差和电压曲线

(b)Curve of temperature difference and Seebeck voltage after baseline drift



(c)每次温差循环测定的 Seebeck 系数

(c)Seebeck coefficients of every temperature cyclic intervals

图 7 酞菁铁材料($7 \times 10^{12} \Omega$)的塞贝克系数实验结果
Fig. 7 Seebeck measurement result of iron phtalocyanine($7 \times 10^{12} \Omega$).

4 结 论

本文针对热电材料研究的最新进展和需求,设计并搭建了适用于高阻值样品塞贝克系数的测量系统。针对测量中分布电容对测量电压的影响,提出了循环温差的测量方法。该方法能够有效地去除塞贝克电压的长时间漂移,实现对高阻值样品的塞贝克系数的测量。该系统可测量高达 $7 \times 10^{12} \Omega$ 样品的塞贝克系数,精密度 CV 为 1.2% ,温控精度达到 $\pm 0.001 \text{ K}$ 。该结果为文献报道的最高阻值样品的塞贝克系数测量结果。

5 致 谢

感谢中科院化学所朱道本院士课题组提供有机热电样品和有益讨论。

参考文献:

- [1] PERMSTICH K, RÖSSNER B, BATLOGG B. Field-effect-modulated Seebeck coefficient in organic semiconductors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7 (4): 321-325.
- [2] 贾磊, 胡芃, 陈则韶. 温差发电的热力过程研究及材料的塞贝克系数测定[J]. *中国工程科学*, 2005, 7 (12): 31-34.
- JIA L, HU P, CHEN ZH SH. Thermodynamic analysis of thermoelectric process and measurement for Seebeck coefficient of thermoelectric material [J]. *Engineering Science*, 2005, 7 (12): 31-34. (in Chinese)
- [3] YOSHINO H, PAPAVALASSIOLIOU G, MURATA K. Low-dimensional organic conductors as thermoelectric materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 92: 457-460.
- [4] HAAS S, TAKAHASHI Y, TAKIMIYA K, et al.. High-performance dinaphtho-thieno-thiophene single crystal field-effect transistors[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 022111- 3.
- [5] SUN J, YE H M L, JUNG B, et al.. Simultaneous increase in Seebeck coefficient and conductivity in a doped poly (alkylthiophene) blend with defined density of states [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 2897-2903.
- [6] TRAKALO M, MOORE C, LESLIE J, et al.. Apparatus for measuring Seebeck coefficients of high - resistance semiconducting films [J]. *Rev Sci Instrum*, 1984, 55: 754-760.
- [7] NAKAMURA M, HOSHI A, SAKAI M, et al.. Evaluation of thermopower of organic materials toward flexible thermoelectric power generators [C]. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2010, 1197, D09-07.
- [8] Keithley Instruments, Inc., *Low level measurements handbook* [M]. 6th Edition, 2004.
- [9] Texas Instruments, LMPT721, 3 femtoampere input bias current precision amplifier [EB/OL]. <http://www.ti.com/product/lmp7721>.
- [10] 何智兵, 黄勇刚, 张溪文, 等. 酞菁铜的性能和应用研究进展[J]. *材料导报*, 2000, 14(10): 51-55.
- HE ZH B, HUANG Y G, ZHANG X W, et al.. A review of properties and application of copper phthalocyanine [J]. *Materials Review*, 2000, 14 (10): 51-55. (in Chinese)
- [11] HAMANN C. Electric properties of copper phthalocyanine [J]. *Phys. Stat. sol.*, 1967, 20: 481.
- [12] FIELDING P E, GUTMAN F. Electrical properties of phthalocyanines [J]. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26: 411.

作者简介:



蔡浩原(1977—),男,广西桂平人,博士,副研究员,1998年于清华大学获得学士学位,2003年在中国科学院电子学研究所获得博士学位,主要从事微纳传感器及分析仪器方面的研究。
E-mail:hycai@mail.ie.ac.cn