

并联模型研究双层热电薄膜热电性能*

杨士冠¹⁾ 林鑫²⁾ 何俊松¹⁾ 翟立军¹⁾ 程林¹⁾吕明豪¹⁾ 刘虹霞¹⁾ 张艳¹⁾ 孙志刚^{1)2)†}

1) (太原科技大学材料科学与工程学院, 磁电功能材料及其应用山西省重点实验室, 太原 030024)

2) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2023年8月2日收到; 2023年8月30日收到修改稿)

目前, 热电双层膜的电输运性能测量及预测一般采用并联模型理论, 然而并联模型使用条件缺乏理论和实验的支持和验证. 本文借助于 COMSOL Multiphysics 软件采用有限元理论模拟得到了 Cu/Si, Ag/Si 双层膜在施加温度差下的塞贝克系数, 并与并联模型进行比较. 研究双层膜两端是否镀金属 Pt 层、双层膜之间插入高阻/低阻/绝缘界面对双层膜的塞贝克系数测量结果的影响. 研究发现, 当冷热端无 Pt 时, 高阻和电绝缘界面时 Si 和 Cu 两侧电势分别沿温度梯度方向均匀分布, 测得其塞贝克系数分别与材料本身的值相同, 低阻界面时 Cu 侧热电势随着探针间距 L 均匀变化, Si 侧呈现非均匀变化. 有 Pt 时, Cu 和 Si 侧的热电势沿着温度梯度的方向分布均匀, 无论在绝缘/高阻/低阻界面中, Si 和 Cu 两侧测量值均与 Cu 塞贝克系数相同. 实验研究了 Si/Ag 和 Bi/Ag 双层膜, 无 Pt 时, Si/Ag 双层膜 Si 侧的塞贝克系数的绝对值随着温度的降低而降低, 但是 Ag 侧塞贝克系数的绝对值随着温度的降低而升高. 有 Pt 时, Bi/Ag 双层膜两侧的塞贝克系数相同.

关键词: 双层热电薄膜, 塞贝克系数, 双层膜并联模型, COMSOL Multiphysics**PACS:** 84.60.Rb, 06.60.Mr, 44.10.+i, 73.50.Fq**DOI:** 10.7498/aps.72.20231259

1 引言

能源问题是全世界面临的一个重大挑战, 随着经济的发展, 传统能源的短缺问题不但越来越严重, 而且利用率不高. 这就迫使人们寻求新的途径来解决能源问题. 我们在能源消耗中浪费的大部分能量是以热的形式存在的, 如果将浪费的热能再利用, 可以提高传统能源的利用率. 热电材料可以将热能直接转换为电能^[1-3], 其中薄膜热电材料在制冷设备和柔性热电发电机中有极大的应用前景, 从而引起越来越多的关注^[4-6]. 热电转换效率与材料本身的热电性能密切相关. 但研究表明, 薄膜基底/界面的性质对薄膜的热电输运性质也有重要影响^[7-9]. 在双层薄膜结构中, 薄膜之间的界面

可形成欧姆接触或者肖特基接触. 在双层膜的肖特基接触中, 界面会形成类似于 pn 节的单向导通性^[10-12]. 对于欧姆接触, 在界面接触处可等价于纯电阻. 不同的界面接触将会对薄膜的输运性质产生重要影响, 进而影响塞贝克 (Seebeck) 系数的测量^[11]. 对于多层膜结构, 科研人员常常采用并联模型来计算其热电性能. 比如 Hinterleitner 等^[9]通过磁控溅射在硅基板上制备了 $\text{Fe}_2\text{V}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{Al}$ 基 Heusler 合金薄膜^[5,13-15]. 测试结果发现, 薄膜的 Seebeck 系数和电阻的测量值与块体合金的测量值具有很大差异^[16,17]. 为了区别热电薄膜层、中间层和 Si 衬底的各自贡献, 作者采用多层膜的并联模型, 并引用了并联电阻模型 (1) 式以及 Seebeck 系数的模型 (2) 式, (2) 式是基于 Kohler 定律发展的 Nordheim-Gorter 定律^[18].

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174297, 12204342) 和山西省基础研究计划 (批准号: 202103021224283, 202203021212323) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sun_zg@whut.edu.cn

$$\frac{1}{R} = \sum_i \frac{1}{R_i}, \quad (1)$$

$$S_{\text{total}} = \frac{\sum_i S_i \sigma_i d_i}{\sum_i \sigma_i d_i}, \quad (2)$$

其中, R 是电阻, i 是指热电薄膜层、中间层和硅基板层. S_i 为各层薄膜的 Seebeck 系数, σ_i 指各层薄膜的电导率和 d_i 指板块的厚度. 研究发现, 不连续中间层、Si 基底层对热电薄膜层的影响可以忽略, 从而认为测量值主要由热电薄膜层所贡献. Hinterleitner 等^[9]所采用的并联模型, 是基于基希霍夫定律导出的. 这个模型也常用在 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{SrTiO}_3$ 薄膜^[7,19]、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\sigma}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜^[20,21]、Si-Ge 超晶格薄膜^[22] 和 YBCO-LCMO 超晶格薄膜^[23] 的热电性能分析.

然而, 目前并没有理论或实验去证实多层膜 Seebeck 系数并联模型的正确性^[24]. 考虑图 1(a) 所示的半导体/金属双层膜, 沿着膜面施加温度梯度, 在正面或反面进行 Seebeck 系数测量. 如果并联模型正确, 考虑到对称性, 那么从正面 (金属膜) 或反面 (半导体) 测试多层膜器件得到的 Seebeck 系数应该相同 (图 1(b)), 否则就说明并联模型不适用于多层膜结构. 采用磁控溅射法和涂覆法制备了 Ag/Si(n-Si 和自绝缘 Si(semi-insulating-Si, SI-Si))、Cu/Si(n-Si 和 SI-Si) 薄膜, 其中 Si 的厚度为 500 μm , Ag 和 Cu 薄膜的厚度分别为 50 μm 和 50 nm, 并分别测量其两面的 Seebeck 系数, 结果见表 1. n-Si 的正反面所测量得到的 Seebeck 系数分别为 -430 和 -416 $\mu\text{V}/\text{K}$, 与理论值 -450 $\mu\text{V}/\text{K}$ 接近, 表明本文自制测量装置的测量结果是可信的. 测量结果表明: 对于 Ag/Si(n-Si 和 SI-Si) 或者 Cu/Si(n-Si 和 SI-Si), 其两面的测量结果均不相同. 比如对于 Cu/n-Si 薄膜, Cu 侧得到的结果为 7.83 $\mu\text{V}/\text{K}$ (自制测量装置) 和 8.02 $\mu\text{V}/\text{K}$ (ZEM-3), 与金属 Cu 的 Seebeck 系数 3.33 $\mu\text{V}/\text{K}$ 接近. 而 Si 侧得到的结果为 401 $\mu\text{V}/\text{K}$ (自制测量装置) 和 415 $\mu\text{V}/\text{K}$ (ZEM-3), 与 Si 本身的测量值接近. 上述测量结果表明多层膜并联模型并不一定准确.

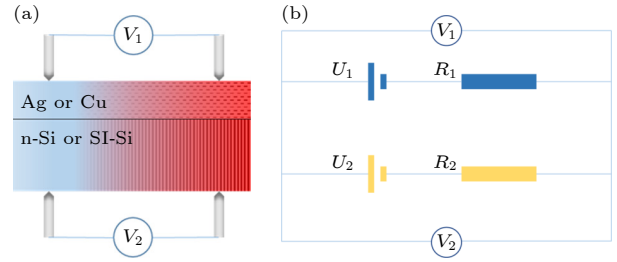


图 1 (a) 金属/半导体双层膜结构; (b) 根据并联模型给出的测试示意图

Fig. 1. (a) Bilayered thin film with metal/semiconductor structure; (b) measurement schematic given based on the parallel mode.

为了进一步验证上述双层膜电运输的并联模型的正确性, 借助 COMSOL Multiphysics 软件模拟了 Cu/Si 双层膜在施加温度差下的热电势, 并与并联模型的理论结果进行比较. 研究双层膜两端是否镀金属 Pt 层对双层薄膜的 Seebeck 系数测量结果的影响, 研究了双层膜之间插入高阻界面/低阻界面/绝缘界面对双层薄膜的 Seebeck 系数测量结果的影响. 结果表明, 当冷热端无 Pt 时, 高阻和电绝缘界面会隔离 Si, Cu 两侧的电势, Si 和 Cu 两侧电势分别沿温度梯度方向均匀分布, 测得其 Seebeck 系数与材料本身的值相同. 有 Pt 时, 由于金属 Pt 的短路作用其测量探针的位置对测量的结果没有影响, Cu 和 Si 侧的热电势沿着温度梯度的方向分布均匀, 无论在绝缘/高阻/低阻界面中, Si 和 Cu 两侧测量值均与 Cu 自身 Seebeck 系数值相同. 本文研究表明, 研究双层膜电运输性质时必须考虑双层膜的双端是否有金属层/双层膜界面/测试电极位置等对测量结果的影响.

2 实验与理论模型计算

2.1 实验原理

本实验中的 Ag/Si, Bi/Ag 双层膜是采用磁控溅射技术分别在单晶 Si 衬底和 Bi 金属块表面镀金属 Ag 得到. 其中 Ag/Si 是基于东方晨景公司的低温电运输测量系统测量得到, 如图 2(a) 所示. 在测试过程中整个装置处于高真空的低温环境中.

表 1 室温下双层膜正面及反面 Seebeck 系数测量结果

Table 1. Measurement results of Seebeck coefficient on front and back of the bilayered thin films at room temperature.

	n-Si	Ag/n-Si	SI-Si	Ag/SI-Si	Cu/n-Si	Cu/n-Si
正面/ $(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	-430	-1.25	-3.33×10^4	-2.78×10^{-1}	-7.83	-8.02
反面/ $(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	-416	-218.75	-3.24×10^4	-3.89×10^4	-401	-415

所测试块体样品一端通过 STYCAST 2850 FT 导热环氧树脂密封剂将样品固定到铜制热沉上, 另一端提供热源, 通过 STYCAST 2850 FT 导热环氧树脂密封剂将加热电阻固定到样品上, 以此维持样品面温度的相对稳定. 在样品表面相邻距离为 L 的两点放置 E 型热电偶, 可测量两点的温差和电压差. 由测量原理可以看出, 由于 Ag/Si 两个端面都是由绝缘的导热环氧树脂固定的, 因此样品两端没有金属层. 测量 150—300 K 之间 Ag 侧和 Si 侧的 Seebeck 系数随温度的变化关系. Bi/Ag 是基于北京柯锐欧公司生产的 CTA-3 Seebeck 系数及电阻系数测定仪测量得到, 如图 2(b) 所示. 加热层将样品加热到设定的测试温度, 与此同时, 左电极内的温差加热体开始工作, 通过动态 PID 控温, 将左右电极 (Pt 层) 温差稳定在设定值. 两个热电偶探针测量温度 T_1 和 T_2 , 同时测量两接触点之间的电势差 dE , 实现 Seebeck 系数的测量. 由测量原理可以看出, Bi/Ag 两个端面都与电极 (Pt 层) 接触, 因此样品两端是有金属层的. 测量了不同 Ag 层厚度对 Ag 侧和 Bi 侧的 Seebeck 系数的影响.

2.2 模型建立

根据 Seebeck 系数的定义, $S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$, 材料的 Seebeck 系数是由材料两端的温差 ΔT 和对应温差所产生的电势差 ΔV 计算得到. 为研究双层膜两端是否镀金属 Pt 层对双层薄膜的 Seebeck 系数测量结果的影响, 建立了无 Pt 和有 Pt 双层膜

模型的 Seebeck 系数测量示意图, 如图 2 所示. L 为测试电极的距离, 测试电极分布在双层膜上下位于表面宽度方向的中线上 (如图 3 中黑点所示), 并对称分布. 图 3(b) 中双层膜两端橙色为镀金属 Pt 层, 材料冷热端的温度分别设置为 295 K 和 305 K.

进一步在双层膜中引入高阻、低阻和电绝缘界面来模拟不同的界面接触, 研究双层膜之间界面接触对双层薄膜的 Seebeck 系数测量结果的影响. 如图 4 所示, 建立 Cu/Si 双层膜模型, 包括 6 种模型界面, 无 Pt 高阻界面 (图 4(a))、无 Pt 低阻界面 (图 4(b))、无 Pt 电绝缘界面 (图 4(c))、有 Pt 高阻界面 (图 4(d)) 和有 Pt 低阻界面 (图 4(e))、有 Pt 电绝缘界面 (图 4(f)). 双层膜模型下层为 Si 衬底, 上层为 Cu 膜, L_1, W, H 为样品的长度、宽度、高度, $L_1 \times W \times H$ ($L_1 = 10$ mm, $W = 2$ mm, $H = 2$ mm), 其高温端的温度为 305 K, 低温端的温度为 295 K. 高阻界面电阻率设置为 $10^6 \Omega \cdot \text{m}^2$, 低阻界面电阻率设置为 $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}^2$.

2.3 理论计算

热电效应的热电耦合方程可用偏微分方程组^[24]来描述. 在建立的模型中, 单一的温度场瞬态传热方程如下:

$$\rho_m C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot ([\Pi] \cdot J - [\lambda] \cdot \nabla T) = -J \cdot \nabla V, \quad (3)$$

其中 t 是时间, Π 为帕尔贴系数, T 是温度, ρ_m 是密度, J 是电流密度, C 是比热容, λ 是热导率. 在

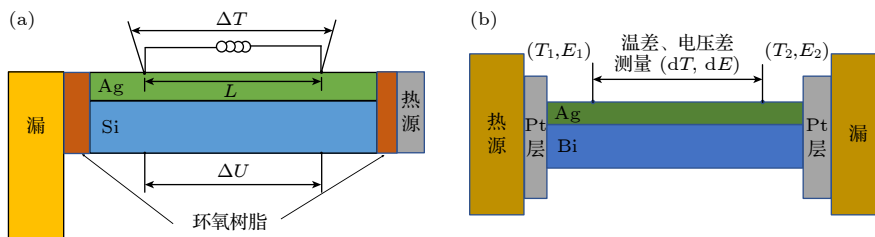


图 2 (a) 低温电输运测量原理示意图; (b) CTA-3 测量原理示意图

Fig. 2. (a) Schematic diagram of the measurement principle of low-temperature electrical transport; (b) schematic diagram of CTA-3 measurement principle.

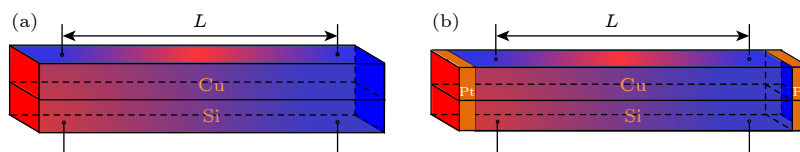


图 3 双层膜两端无镀 Pt(a) 和有镀 Pt(b) 的 Seebeck 系数测量示意图

Fig. 3. Measurement schematic of Seebeck coefficient without Pt (a) and with Pt (b) plated at both ends of bilayered thin films.

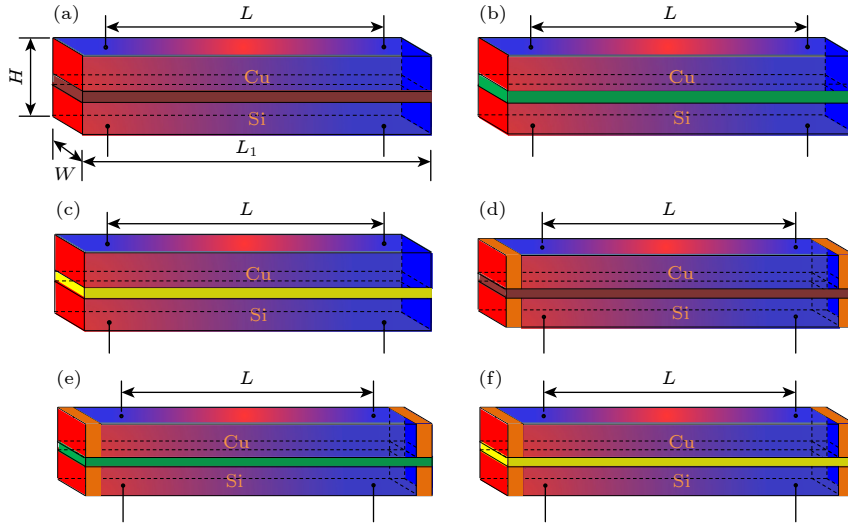


图 4 双层膜热电模型 (a) 无 Pt 高阻界面; (b) 无 Pt 低阻界面; (c) 无 Pt 电绝缘界面; (d) 有 Pt 高阻界面; (e) 有 Pt 低阻界面; (f) 有 Pt 电绝缘界面

Fig. 4. Two-layer thermoelectric model: (a) Without Pt high resistance interface; (b) Pt low resistance interface; (c) Pt electrical insulation interface; (d) Pt high resistance interface; (e) Pt low resistance interface; (f) Pt electrical insulation interface.

表 2 Si, Cu, Ag, Bi 的材料参数
Table 2. Material parameters of Si, Cu, Ag and Bi.

名称	Si	Cu	Ag	Bi
相对介电常数(1)	11.7	1	—	—
导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	131	400	—	—
密度/(kg·m ⁻³)	2329	8700	—	—
常压热容/(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	700	385	—	—
电导率/(S·m ⁻¹)	2.52×10 ⁻⁴	5.998×10 ⁷	1.01×10 ⁷	5.77×10 ⁵
Seebeck系数/(V·K ⁻¹)	-0.45×10 ⁻³	-3.33×10 ⁻⁶	5.81×10 ⁻⁶	-6.36×10 ⁻⁵

单一的电势场中, 电荷的连续性方程^[25]为

$$\nabla \cdot \left[J + \frac{\partial(\varepsilon \mathbf{E})}{\partial t} \right] = \nabla \cdot J + \nabla \cdot \left[\frac{\partial(\varepsilon \mathbf{E})}{\partial t} \right] = 0. \quad (4)$$

等式左边第 1 项为单位时间单位体积元流出的自由电荷的电量, 第 2 项代表单位时间单位体积元自由电荷的增量, E 为电场强度, ε 为电介质的介电常量.

若电势场和温度场同时存在, 可以通过 (6) 式耦合由电流引起的电势梯度以及温差电动势:

$$E = [\rho] J + [\alpha] \nabla T, \quad (5)$$

式中 ρ 和 α 分别是电阻率和 Seebeck 系数. 热电耦合的微分方程组样式如下:

$$\begin{aligned} \rho_m C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot ([\lambda] \cdot \nabla T) &= J \cdot ([\rho] J + [\alpha] \nabla T), \\ \nabla \cdot ([\varepsilon] \cdot \nabla \frac{\partial V}{\partial t}) + \nabla \cdot ([\sigma] \cdot [\alpha] \cdot \nabla T) \\ + \nabla \cdot ([\sigma] \cdot \nabla V) &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

在进行 Seebeck 系数测试研究时选择热电效

应模块, COMSOL 会引入传热接口, 电流接口以及相关的多物理场接口. 传热接口需自行设置冷端温度和热端温度. 多物理场接口又包含热电效应、电磁热源、边界电磁热源、边界热电效应和温度耦合接口, 其中热电效应接口耦合了电流接口和传热接口. 为简化模拟, 忽略了界面间的热阻, 并假设材料的输运特性为各向同性. 建立如图 2 和图 3 的双层膜模型. 在 COMSOL 中使用物理场控制的网格, 并将单元格大小设置为常规. 完整网格包含 2768 个域单元、1008 个边界单元和 164 个边单元, 最小单元格大小为 0.18 mm, 最大单元格大小为 1 mm. 表 2 列出了 Si, Cu, Ag, Bi 的材料参数.

3 结果与讨论

3.1 无 Pt、有 Pt 模型 Seebeck 系数测量与并联模型验证

图 5(a), (b) 分别为有 Pt 和无 Pt 时 Cu/Si

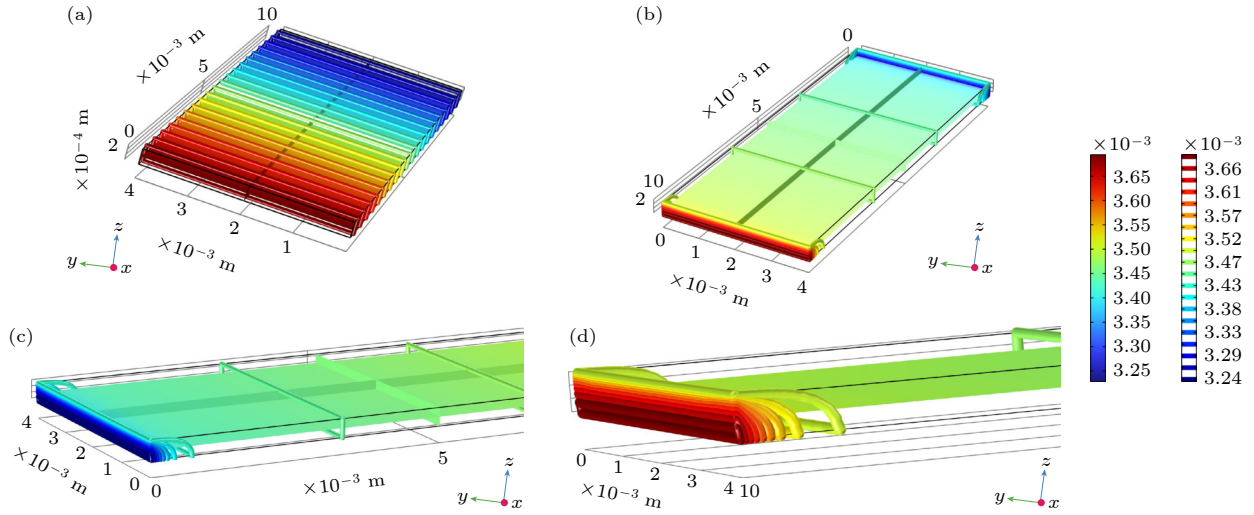


图 5 (a) 有 Pt 模型模型热电势分布图; (b) 无 Pt 模型模型热电势分布图; (c) 无 Pt 模型热端热电势分布图; (d) 无 Pt 模型冷端热电势分布图

Fig. 5. (a) Thermoelectric potential distribution diagram with Pt model; (b) thermoelectric potential distribution diagram without Pt model; (c) thermoelectric potential distribution diagram at the hot end of the Pt model; (d) thermoelectric potential distribution diagram of the cold end of the Pt-free model.

双层膜的热电势分布图, 图 5(c) 和图 5(d) 分别是无 Pt 时 Cu/Si 双层膜的热端和冷端的详细热电势分布图. 从图 5(a) 可以看到, 沿着样品长轴方向温度梯度均匀分布, 这时热电势也是均匀分布, Cu 侧和 Si 侧的热电势是一致的. 由于金属 Pt 层的存在, 冷热端 Cu 侧和 Si 侧成为等势面, 其冷热端的电势是一致的. 而从无 Pt 模型热电势分布图 (如图 5(b)—(d)) 可以看到, 沿着样品长轴方向 Cu 侧热电势随着温度梯度均匀分布, 而 Si 侧热电势在冷热两端都是沿着温度梯度迅速降低, 见图 5(c) 和图 5(d). 对于无 Pt 模型, 由于温度梯度的作用, Cu 侧和 Si 侧都建立了各自的热电势, 其中 Si 侧的热电势要远大于 Cu 侧的热电势. 但是由于 Cu 层的短路效应, 在冷热两端 Si 侧的电势迅速降低, 在中间其电势与 Cu 侧一致.

图 6(a) 为有 Pt 与无 Pt 模型沿着中间线的热电势分布曲线. “x”表示热电势对应的位置, “L”表示两者之间的距离. 以样品的几何中心为原点, 并在原点左右 $L/2$ 的距离对应的热电势差除以 L , 即为图中 L 点对应的 Seebeck 系数. 有 Pt 时, 测量得到 Cu, Si 侧的热电势相同且随着温度梯度均匀减小. 无 Pt 时, 测量得到 Cu 侧的热电势随着温度梯度也是均匀减小, 但 Si 侧的热电势随着温度梯度不均匀减小, 且越靠近两端, 与 Cu 侧的热电势偏差越大. 根据图 6(a), 可以计算得到无 Pt 和有 Pt 时的 Seebeck 系数随着测量电极位置的变化 (图 6(b)).

研究发现, 在有 Pt 时 Si, Cu 两侧的 Seebeck 系数测量值均为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 与 Cu 的 Seebeck 系数真实值相同. 无 Pt 时, 测量探针间距 L 从 10 mm 减小到 2 mm 时, Cu 侧的 Seebeck 系数测量值仍然为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$. 而对于 Si 侧, 探针间距 L 为 10 mm 时, Seebeck 系数测量值为 $-23.27 \mu\text{V}/\text{K}$, 随着 L 减小, Seebeck 系数绝对值减小. 当 L 减小到 8 mm 时, Seebeck 系数测量值为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 直到 L 减小到 2 mm, Seebeck 系数测量值均为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 之后 L 进一步减小, 其 Seebeck 系数测量值不变.

根据双层膜电运输的并联模型 ((2) 式) 以及表 2 的数据和膜厚 d , 可以得到 Cu/Si 双层膜的 Seebeck 系数理论值为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, $d_{\text{Cu}} = 50 \text{ nm}$, $d_{\text{Si}} = 500 \mu\text{m}$, $S_{\text{Cu}} = -3.33 \times 10^{-6}$, $S_{\text{Si}} = -0.45 \times 10^{-3}$, $\sigma_{\text{Si}} = 2.52 \times 10^4$, $\sigma_{\text{Cu}} = 5.998 \times 10^7$. 由于 Cu 具有很高的电导率, 所以双层膜的 Seebeck 系数由 Cu 来主导. 其中有 Pt 模型 Cu/Si 两侧以及无 Pt 模型 Cu 侧的 Seebeck 系数测量值均为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 而无 Pt 模型中 Si 侧的 Seebeck 系数在 $L = 2-8 \text{ mm}$ 之间的测量值为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 但是在冷热两端处 ($L = 0-2 \text{ mm}$ 和 $L = 8-10 \text{ mm}$) 的 Seebeck 测量值从 -23.27 变到 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$. Cu/Si 双层膜的 Seebeck 系数理论值就是 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 可看到其与 Cu 的 Seebeck 系数真实值相同. 从图 6(b) 可知当有 Pt 时, Si 和 Cu 两侧的 Seebeck 系数测量

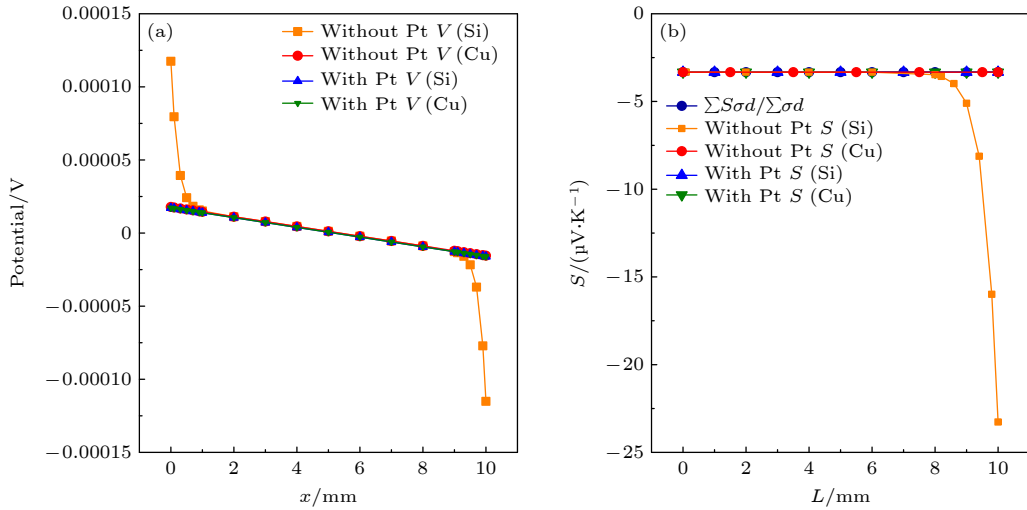


图 6 (a) 有 Pt 模型与无 Pt 模型热电势分布曲线; (b) 有 Pt 模型和无 Pt 模型 Si 和 Cu 侧不同位置测量的 Seebeck 系数及根据并联模型验证公式得到的 Cu/Si 双层膜的 Seebeck 系数理论值

Fig. 6. (a) Thermoelectric potential distribution curves with and without Pt model; (b) Seebeck coefficients measured at different positions on Si and Cu side with and without Pt model and their parallel verification formulas.

值均为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 与理论值一致. 无 Pt 时, Cu 侧的 Seebeck 系数测量值为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 与理论值一致. 然而, 其 Si 侧的 Seebeck 系数测量值随着测量位置变化, 在 $0-8 \text{ mm}$ 的测量值与理论值差别不大, 而当 L 值很大时, 其与理论值有很大的偏离.

根据图 5(a) 的热电势分布图, 可以得出由于 Pt 层的存在, 冷热两端 Cu 侧和 Si 侧的电势是一致的, Cu/Si 双层膜的两个端面强制成为同一等势面, 所以 Cu 与 Si 侧的电势随着温度变化均匀变化. 根据图 5(b)—(d) 的热电势分布图, 可以得出无 Pt 模型时, 冷热两个端面的 Si 侧和 Cu 侧电势不在同一等势面. 由于 Cu 具有很强烈的短路效应, Si 侧的电势测量值随位置变化而变化, 特别是冷热两端的位置. 这导致冷热两端处 ($L = 0-2 \text{ mm}$ 和 $L = 8-10 \text{ mm}$) Si 侧的热电势分布与并联模型的理论值有很大的偏离. 越靠近冷热两端热电势偏离越大, 所以热电势随着温度的变化而不均匀变化. 当 L 在 $2-8 \text{ mm}$ 之间时, Si 侧的 Seebeck 测量值与理论值相同 (图 6(b)).

3.2 双层热电模型中界面的作用

进一步研究了双层膜之间插入高阻界面/低阻界面/绝缘界面对双层薄膜的 Seebeck 系数测量结果的影响. 图 7(a) 和图 7(b) 分别给出了无 Pt 时高阻或电绝缘界面和低阻界面双层热电模型热电势分布图. 由图 7(a) 可知, 对高阻或电绝缘界面而

言, 由于 Cu 和 Si 两侧被界面隔离, 沿着样品长轴方向热电势随着温度梯度, Cu 和 Si 两侧的热电势各自分布均匀. 由图 7(b) 可以看出, 低阻界面的热电势分布与之前所讨论的 Cu/Si 双层模型相同, Cu 侧的热电势随着温度梯度均匀分布, Si 侧热电势沿着温度梯度迅速降低, 这时由 Cu 的短路效应所决定的.

图 8(a) 和图 8(b) 分别给出了无 Pt 时高阻或电绝缘界面和低阻界面双层热电模型热电势分布曲线图. 由图 8(a) 可知, 对于高阻或电绝缘界面, 由于 Cu 侧和 Si 侧之间是电隔离的, Si 侧和 Cu 侧热电势均随着探针间距 L 的变化而线性变化, 但是它们各自的斜率有很大差别. Si 侧的热电势的斜率为 $-450 \mu\text{V}/\text{K}$, 而 Cu 侧的热电势的斜率为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$. 对于低阻界面 (图 8(b)), Cu 侧热电势随着探针间距 L 的变化而均匀变化, 而 Si 侧热电势随着探针间距 L 的变化而呈现非均匀变化, 在冷热两端, 热电势均急剧减小, 在中间段 (当探针间距 L 在 $3-7 \text{ mm}$ 之间) Si 侧的热电势和 Cu 侧热电势一致. 这是因为低阻界面无法隔离 Cu 和 Si 两侧热电势的相互影响.

图 8(c) 和图 8(d) 给出了无 Pt 时高阻或电绝缘界面低阻界面双层热电模型不同位置的 Seebeck 系数曲线图. 由图 8(c) 可知, 对于高阻或电绝缘界面, Cu 侧所测量得到的 Seebeck 系数均为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, Si 侧和界面所测量得到的 Seebeck 系数均为 $-449.84 \mu\text{V}/\text{K}$. 说明高阻界面和电绝缘

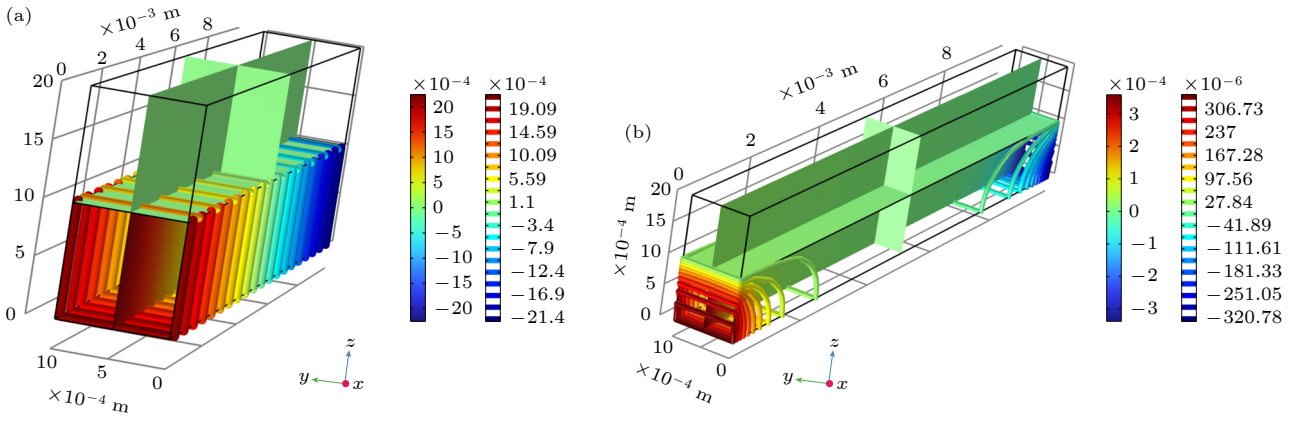


图 7 (a) 无 Pt 时高阻或电绝缘界面; (b) 无 Pt 低阻界面双层热电模型热电势分布图

Fig. 7. (a) High resistance or electrical insulation interface without Pt; (b) thermoelectric potential distribution diagram of double-layer thermoelectric model without Pt low resistance interface.

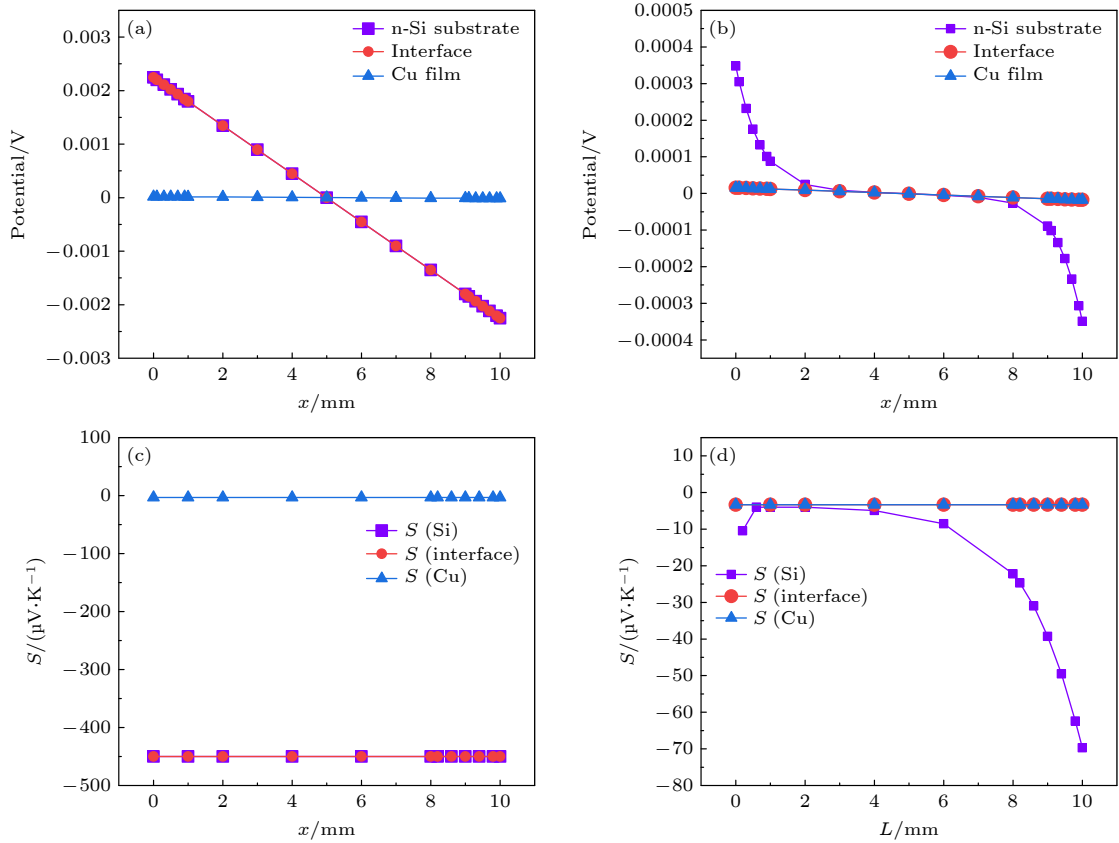


图 8 (a) 无 Pt 高阻或电绝缘界面热电势分布曲线; (b) 无 Pt 低阻界面的热电势分布曲线; (c) 无 Pt 高阻或电绝缘界面双层热电模型不同位置的 Seebeck 系数; (d) 无 Pt 低阻界面双层热电模型不同位置的 Seebeck 系数

Fig. 8. (a) Thermoelectric potential distribution curve at the interface without Pt high resistance or electrical insulation; (b) thermoelectric potential distribution curve without PT-low resistance interface; (c) Seebeck coefficients at different locations of double-layer thermoelectric models without Pt high resistance or electrically insulated interfaces; (d) Seebeck coefficients at different positions of a two-layer thermoelectric model without Pt low resistance interface.

界面都能将两层膜分隔开, 两边的热电势没有相互干扰. 由图 8(d) 可以看出, 在低阻界面的条件下, Cu 侧的 Seebeck 系数为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 与理论值保持一致. 但是, 因为 Si 侧的热电势偏差较大, 导致

Si 侧得到的 Seebeck 系数与 Si 的本征值 $-430.00 \mu\text{V}/\text{K}$ 和双层膜的理论值偏差较大, 当 $L = 10 \text{ mm}$ 时, Seebeck 系数测量值为 $-69.72 \mu\text{V}/\text{K}$, 而 $L = 1 \text{ mm}$ 时, Seebeck 系数测量值为 $-3.98 \mu\text{V}/\text{K}$.

图 9(a) 和图 9(b) 分别给出了有 Pt 时低阻或高阻界面/电绝缘界面双层热电模型热电势分布图. 由图 9(a) 和图 9(b) 可知, 相比于无 Pt 的双层

模型来说, 有 Pt 时无论是高阻/电绝缘界面还是低阻界面, 其 Cu 侧和 Si 侧的热电势分布均相同. 这与前文中有 Pt 模型模拟结果类似.

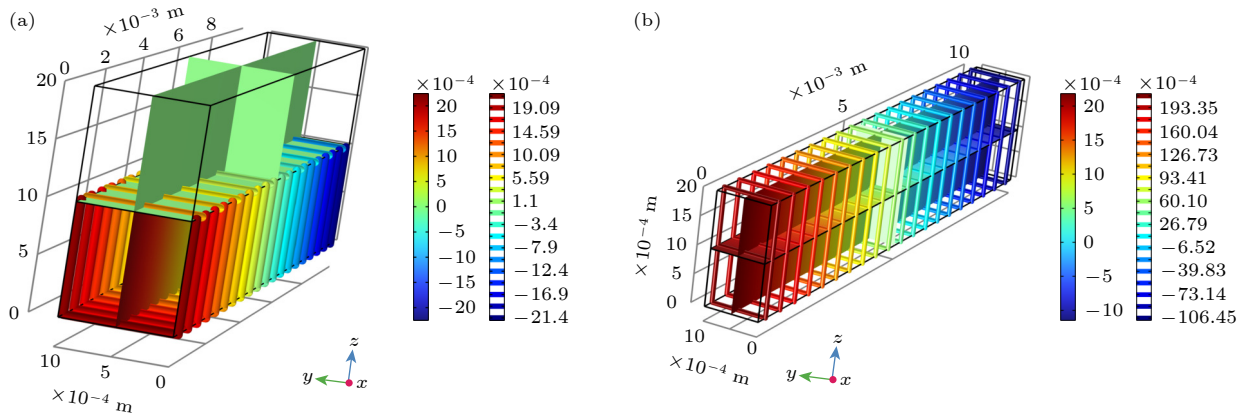


图 9 (a) 有 Pt 低阻或高阻界面; (b) 有 Pt 电绝缘界面双层热电模型热电势分布图

Fig. 9. (a) Interface with low or high Pt resistance; (b) thermoelectric potential distribution diagram of double-layer thermoelectric model with Pt electrical insulation interface.

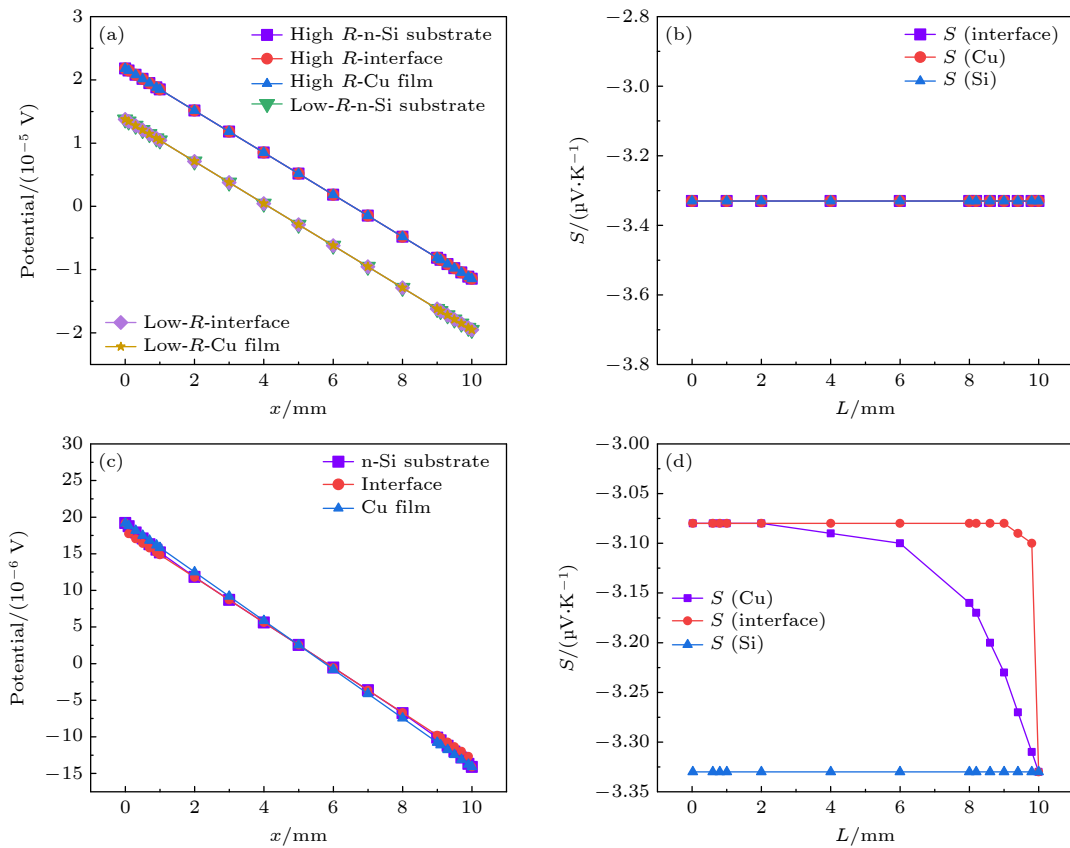


图 10 (a) 有 Pt 高阻、低阻界面双层热电模型 Si 侧、界面、Cu 侧热电势分布曲线; (b) 有 Pt 高阻或低阻界面双层热电模型不同位置的 Seebeck 系数; (c) 有 Pt 电绝缘界面双层热电模型 Si 侧、界面、Cu 侧热电势分布曲线; (d) 有 Pt 电绝缘界面不同位置的 Seebeck 系数

Fig. 10. (a) Thermoelectric potential distribution curves on Si side, interface and Cu side of the double-layer thermoelectric model with Pt high resistance and low resistance interface; (b) Seebeck coefficients at different locations of double-layer thermoelectric models with Pt high or low resistance interfaces; (c) thermoelectric potential distribution curves of Si side, interface and Cu side of double-layer thermoelectric model with Pt electrical insulation interface; (d) Seebeck coefficient with Pt electrical insulation interface at different positions.

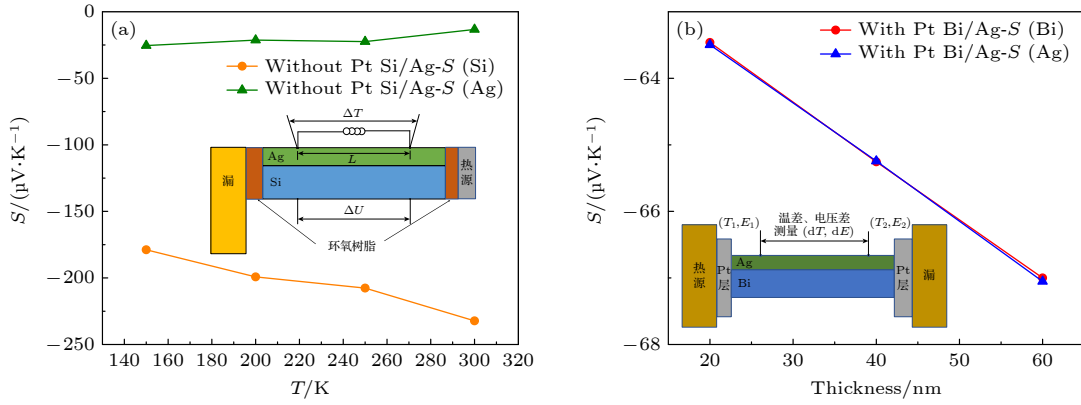


图 11 (a) 不同温度下 Si/Ag 双层膜 Si 侧、Ag 侧的 Seebeck 系数; (b) 300 K 有 Pt 不同镀银厚度下 Bi/Ag 双层膜 Bi 侧、Ag 侧的 Seebeck 系数

Fig. 11. (a) Seebeck coefficients of Si/Ag bilayer films on Si side and Ag side at different temperatures; (b) Seebeck coefficient of Bi/Ag bilayer film on Bi side and Ag side at different silver plating thickness of Pt at 300 K.

图 10(a) 给出了有 Pt 时高阻、低阻界面双层热电模型 Si 侧、界面、Cu 侧热电势分布曲线, 图 10(b) 给出了相应的 Seebeck 系数. 由图 10(a) 可知, 高阻界面和低阻界面的热电势均随着测量位置线性变化, 高阻界面时 Cu/Si 侧的热电势略微高于低阻界面时的热电势. 由图 10(b) 得知, 两种模型测量得到的 Seebeck 系数均与 Cu 的相同. 因为 Pt 起到了短路的作用, 将 Cu/Si 双层膜的两个端面强制成为同一等势面. 所以该模型中的界面以及 Si 对 Seebeck 系数对测量值没有影响.

由图 10(c) 和图 10(d) 可知, 有 Pt 时电绝缘界面的热电势均随着探针位置的变化而均匀变化. Cu 侧的 Seebeck 系数与界面保持一致, 但是 Si 衬底和界面处的 Seebeck 系数随位置而有所不同, 测量得到最大的 Seebeck 系数为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 最小值为 $-3.08 \mu\text{V}/\text{K}$, 可见两者数据偏差并不大. 这是因为电绝缘界面的电势隔离作用相比高阻界面更强.

为进一步验证模拟结果的准确性, 实验研究了 Si/Ag 双层膜和 Bi/Ag 双层膜两侧薄膜的 Seebeck 系数及其随温度的变化, 结果如图 11 所示. 根据双层膜电运输的并联模型 ((2) 式) 以及表 2 的数据和膜厚 d , 可以得到 Si/Ag 双层膜的 Seebeck 系数理论值为 $6.5 \mu\text{V}/\text{K}$. 其中 $d_{\text{Ag}} = 50 \text{ nm}$, $d_{\text{Si}} = 500 \mu\text{m}$, $S_{\text{Ag}} = 5.81 \times 10^{-6}$, $S_{\text{Si}} = -0.45 \times 10^{-3}$, $\sigma_{\text{Si}} = 2.52 \times 10^{-4}$, $\sigma_{\text{Ag}} = 1.01 \times 10^7$, 同理 Bi/Ag 双层膜在 Ag 厚度为 20, 40, 60 nm 时的 Seebeck 系数理论值分别为 -63.53 , -65.26 , $-67.09 \mu\text{V}/\text{K}$. 其中 $d_{\text{Ag}} = 20, 40, 60 \text{ nm}$, $d_{\text{Bi}} = 500 \mu\text{m}$,

$$S_{\text{Ag}} = 5.81 \times 10^{-6}, S_{\text{Bi}} = -6.36 \times 10^{-3}, \sigma_{\text{Bi}} = 5.77 \times 10^5, \sigma_{\text{Ag}} = 1.01 \times 10^7.$$

图 11(a) 给出了不同温度下 Si/Ag 双层膜的 Seebeck 系数, 随着温度的降低, Si 侧的 Seebeck 系数 S_{Si} 也逐渐降低, 从 300 K 时的 $-232.27 \mu\text{V}/\text{K}$ 降低到 150 K 时的 $-178.82 \mu\text{V}/\text{K}$, 而 Ag 侧的 Seebeck 系数 S_{Ag} 随着温度的降低在逐渐变大, 从 $-13.3 \mu\text{V}/\text{K}$ 增大到 $-25.43 \mu\text{V}/\text{K}$, Si 侧和 Ag 侧的 Seebeck 系数不相等, 同时也和理论值 $6.5 \mu\text{V}/\text{K}$ 不一致, 由此可见并联模型并不适用于多层膜结构. 图 11(b) 是采用 CTA 测量的不同镀银厚度 Bi/Ag 双层膜的 Seebeck 系数. Bi 侧的 Seebeck 系数 S_{Bi} 和 Ag 侧的 Seebeck 系数 S_{Ag} 相同, 并随着镀银厚度的增大而增大, 从镀银厚度为 20 nm 时的 $-63.50 \mu\text{V}/\text{K}$ 增大到 60 nm 时的 $-67.05 \mu\text{V}/\text{K}$, Bi, Ag 两侧的 Seebeck 系数相同并且与理论值一致, 这是因为在 CTA 测试时样品的上下两端有 Pt 电极, Pt 起到了短路的作用, 将 Bi/Ag 双层膜的两个端面强制成为同一等势面. 上述工作表面外在 Pt 电极对于测试结果起了很大的作用, 在研究测试结论时一定要考虑是否有金属层对测量结果的影响.

4 结论

本文通过 COMSOL Multiphysics 模拟软件研究了双层膜两端是否镀金属 Pt 层对双层薄膜的 Seebeck 系数测量结果的影响, 研究了双层膜之间插入高阻界面/低阻界面/绝缘界面对双层薄膜的 Seebeck 系数测量结果的影响. 主要结论如下:

1) 在双层膜模型中, 当冷热端有金属 Pt 时, Si 和 Cu 两侧的电势沿着温度梯度方向均匀分布, 测量得到的 Seebeck 系数均与 Cu 材料的 Seebeck 系数相同并且与探针的位置无关. 这主要是金属 Pt 层导致冷热端面的 Si 侧和 Cu 侧热电势为等势面. 若冷热端没有金属 Pt 层时, Si 侧的电势沿着温度梯度方向不均匀分布, 其 Seebeck 测量值随着位置变化. Si 侧测量值从 $-23.27 \mu\text{V}/\text{K}$ 下降到 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$. 测量得到的 Cu 侧的 Seebeck 系数与真实值相同, 并且与探针的位置无关.

2) 对于具有高阻、低阻或者电绝缘界面的热电双层膜模型. 若冷热端无 Pt 时, 高阻界面和电绝缘界面会隔离 Si, Cu 两侧的电势, Si, Cu 两侧的热电势随着温度梯度均匀分布, 测量得到的 Seebeck 系数分别与其自身的 Seebeck 系数相同. 低阻界面的 Si 侧电势不均匀分布, 测量得到的 Seebeck 系数最大为 $-69.72 \mu\text{V}/\text{K}$, 最小为 $-3.98 \mu\text{V}/\text{K}$. 若冷热端有金属 Pt 时, 测量得到的高阻和低阻界面的 Si 和 Cu 侧的 Seebeck 系数均与 Cu 的 Seebeck 系数相同. 金属 Pt 层使得模型中的具有高电阻率的 Si 层对测量得到的 Seebeck 系数没有影响. 当界面为电绝缘界面时, Cu 侧测量得到 Seebeck 系数与 Cu 自身的 Seebeck 系数相同. Si 侧 Seebeck 系数测量值最大为 $-3.33 \mu\text{V}/\text{K}$, 最小为 $-3.08 \mu\text{V}/\text{K}$. 偏差表明电绝缘界面的电势隔离作用相比高阻界面更强.

3) 实验研究了 Si/Ag 双层膜和 Bi/Ag 双层膜两侧薄膜的 Seebeck 系数及其随温度的变化, 进一步验证了模拟结果的准确性. Si/Ag 双层膜 Si 侧的 Seebeck 系数逐渐从 300 K 时的 $-232.27 \mu\text{V}/\text{K}$ 降低到 150 K 时的 $-178.82 \mu\text{V}/\text{K}$, 而 Ag 侧的 Seebeck 系数随着温度的降低在逐渐变大, 从 $-13.3 \mu\text{V}/\text{K}$ 增大到 $-25.43 \mu\text{V}/\text{K}$, Si 侧和 Ag 侧的 Seebeck 系数不相等, 同时也和理论值 $6.5 \mu\text{V}/\text{K}$ 不一致, 由此可见并联模型并不适用于多层膜结构. 不同镀银厚度 Bi/Ag 双层膜的 Seebeck 系数是采用 CTA 测量的. CTA 测试时样品的上下两端有 Pt 电极, Pt 起到了短路的作用, 将 Bi/Ag 双层膜的两个端面强制成为同一等势面. Bi, Ag 两侧的 Seebeck 系数相同并且与理论值一致, 这是上述工作表面外

在 Pt 电极对于测试结果起了很大的作用, 在研究测试结论时一定要考虑是否有金属层对测量结果的影响.

参考文献

- [1] Chen L D, Liu R H, Shi X 2017 *Thermoelectric Materials and Devices* (Beijing: Science Press) p1 (in Chinese) [陈立东, 刘睿恒, 史讯 2017 热电材料与器件 (北京: 科学出版社) 第 1 页]
- [2] Mizue M, Masashi M, Kimihiro O 2013 *J. Micromech. Microeng.* **23** 115016
- [3] Nouredine O, Alain P, Abdelkhalik K, Khalid H 2023 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **98** 29
- [4] Ihtesham C, Ravi P, Kelly L, Gregory C, Sridhar N, Ravi M, David K, Randall A, Rama V 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 235
- [5] Yang C, Souchay D, Knei M, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 16076
- [6] Pilaipon N, Rachsak S, Mati H, Aparporn S 2017 *J. Electron. Mater.* **4** 66444
- [7] Yordanov P, Wochner P, Ibrahimkuty S, Dietl C, Wrobel F, Felici R, Gregori G, Maier J, Keimer B, Habermeier H U 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 253101
- [8] Gromova D G, Shterna Y I, Rogacheva M S, Shulyat'eva A S, Kirilenkoa E P, Shterna M Y, Fedorov V A, Mikhailovaa M S 2016 *Inorg. Mater.* **52** 1132
- [9] Hinterleitner B, Knapp I, Ponedner M, et al. 2019 *Nature* **576** 85
- [10] Masaaki I, Hironori A, Daisuke T, Jiro K 2019 *Electr. Eng. Jpn.* **208** 10
- [11] Ju H, Kim J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35354
- [12] Liu S Y, Peng S J, Ma J, Li G J, Qin X S, Li M M, Wang Q 2017 *Superlattice. Microst.* **104** 282
- [13] Tani J I, Ishikawa H 2023 *Mater. Lett.* **331** 133460
- [14] Tian K, Tiwar A 2019 *Sci. Rep.* **9** 3133
- [15] Usop R, Hasnan M M I M, Mohamad M, Ahmad M K, Said S M, Salleh F 2022 *Micromachines. Basel.* **13** 2169
- [16] Stevens D L, Ortiz A, Cho C, Gamage G A, Ren Z F, Grunlan J C 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 151904
- [17] Sumino M, Harada K, Ikeda M, Tanaka S, Miyazaki K, Adachi C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **118** 093308
- [18] Nordheim V L, Gorter C J 1935 *Physics* **2** 383
- [19] Ho T L, Ding K, Lyapunov N, Suen C H, Wong L W, Zhao J, Yang M, Zhou X, Dai J Y 2022 *Nanomaterials. Basel.* **12** 2128
- [20] Hinterleitner B, Knapp I, Ponedner M, et al. 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 191911
- [21] Bhogra A, Masarrat A, Hasina D, Meena R, Kumar A, Som T, Dong C L, Chen C L, Kandasami A 2021 *Mater. Lett.* **282** 128880
- [22] Koga T, Cronin S B, Dresselhaus M S, Liu J L, Wang K L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1490
- [23] Heinze S, Habermeier H U, Cristiani G, Canosa S B, Tacon M L, Keimer B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 131603
- [24] Meng J H, Wu H C, Gao D Y, Zhang K, Gui L, Yan W M 2020 *Energy* **217** 119360
- [25] Chen L, Lee J 2015 *Appl. Energy.* **150** 138

Study of parallel models for thermoelectric properties of double-layer thermoelectric thin films*

Yang Shi-Guan¹⁾ Lin Xin²⁾ He Jun-Song¹⁾ Zhai Li-Jun¹⁾ Cheng Lin¹⁾
Lü Ming Hao¹⁾ Liu Hong-Xia¹⁾ Zhang Yan¹⁾ Sun Zhi-Gang^{1)2)†}

1) (*Shanxi Key Laboratory of Magnetoelectric Functional Materials and Their Applications, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*State Key Laboratory of New Materials Composite Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 2 August 2023; revised manuscript received 30 August 2023)

Abstract

Currently, the measurement and prediction of the electrical transport performance of thermoelectric double-layer membrane is often based on the theory of parallel model. However, the conditions under which the parallel model can be used lack theoretical and experimental support and validation. In this work, the Seebeck coefficients of Cu/Si and Ag/Si bilayers under applied temperature difference are obtained by using finite element theory simulations with the help of COMSOL Multiphysics software and compared with the results from the parallel model. Whether the ends of the bilayer plated with a metal Pt layer, and the insertion of a high-resistance/low-resistance/insulation interface between the bilayers affect the Seebeck coefficient measurements of the bilayer are investigated. It is found that when there is no Pt at the hot end or cold end, the potentials on the Si side and Cu side at the high-resistance and electrically insulating interfaces are uniformly distributed along the direction of the temperature gradient, respectively, and the measured Seebeck coefficients are the same as the values of the materials' own, respectively, and the thermal potential on the Cu side at the low-resistance interface varies uniformly with the probe spacing L , while the thermal potential on the Si side shows a non-uniform variation. With Pt, the thermal potentials on the Cu side and Si side are uniformly distributed along the direction of the temperature gradient, and the measured values on both Si side and Cu side are the same as the Cu Seebeck coefficients, regardless of the insulating/high-resistance/low-resistance interface. The Si/Ag and Bi/Ag bilayers are investigated experimentally. In the absence of Pt, the absolute value of the Seebeck coefficient on the Si side of Si/Ag bilayer decreases with temperature decreasing, but the absolute value of the Seebeck coefficient on the Ag side increases with temperature decreasing. In the presence of Pt, the Seebeck coefficients on both sides of the Bi/Ag bilayer membrane are equal.

Keywords: double-layer thermoelectric film, Seebeck coefficient, double layer parallel model, COMSOL Multiphysics

PACS: 84.60.Rb, 06.60.Mr, 44.10.+i, 73.50.Fq

DOI: 10.7498/aps.72.20231259

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174297, 12204342) and the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (Grant Nos. 202103021224283, 202203021212323).

† Corresponding author. E-mail: sun_zg@whut.edu.cn

并联模型研究双层热电薄膜热电性能

杨士冠 林鑫 何俊松 翟立军 程林 吕明豪 刘虹霞 张艳 孙志刚

Study of parallel models for thermoelectric properties of double-layer thermoelectric thin films

Yang Shi-Guan Lin Xin He Jun-Song Zhai Li-Jun Cheng Lin Lü Ming Hao Liu Hong-Xia Zhang Yan Sun Zhi-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 228401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231259

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231259>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

具有双峰特性的双层超网络模型

Double-layer hypernetwork model with bimodal peak characteristics

物理学报. 2021, 70(1): 018901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201065>

硒化亚铜薄膜热电性能研究进展

Research progress of Cu_2Se thin film thermoelectric properties

物理学报. 2021, 70(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201677>

双层螺旋环超表面复合吸波体等效电路模型及微波损耗机制

Equivalent circuit model and microwave reflection loss mechanism of double-layer spiral-ring metasurface embedded composite microwave absorber

物理学报. 2019, 68(9): 095201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181960>

层状 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 纳米薄膜的制备及其热电性能研究

Preparation and thermoelectric properties of layered $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ nanocrystalline films

物理学报. 2022, 71(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220834>

低维纳米材料热电性能测试方法研究

Methodology of testing thermoelectric properties of low-dimensional nanomaterials

物理学报. 2021, 70(4): 047301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201175>

基于耦合强度的双层网络数据传输能力

Data traffic capability of double-layer network based on coupling strength

物理学报. 2020, 69(18): 188901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200181>