(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2017 年 11 月 2 日 (02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/185675 A1

(51) 国际专利分类号:
G01K 7/02 (2006.01) *C04B 35/50* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/102463

(22) 国际申请日: 2016 年 10 月 18 日 (18.10.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610272878.X 2016年4月27日 (27.04.2016) CN

(71) 申请人: 西 安 交 通 大 学 (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。

(72) 发明人: 史鹏 (SHI, Peng); 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。 任巍 (REN, Wei); 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。 刘丹 (LIU, Dan); 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。 刘明 (LIU, Ming); 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。 田边 (TIAN, Bian); 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。 蒋庄德 (JIANG, Zhuangde); 中国陕西省西安市咸宁西路28号, Shaanxi 710049 (CN)。

(74) 代理人: 西 安 通 大 专 利 代 理 有 限 责 任 公 司 (XI'AN TONG DA PATENT AGENCY CO., LTD.); 中 国 陕 西 省 西 安 市 咸 宁 西 路 28 号, Shaanxi 710049 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) **Title:** LANTHANUM CHROMATE-DOPED THIN FILM TYPE THERMOCOUPLE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶及其制备方法

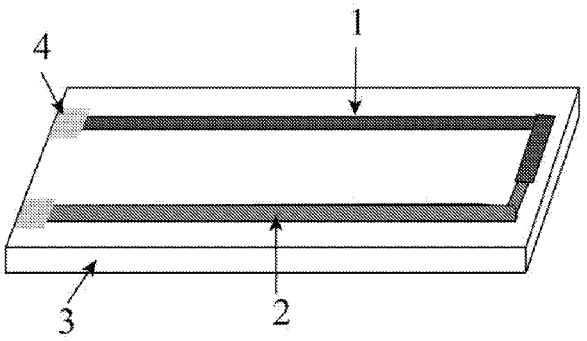


图 1

(57) **Abstract:** A lanthanum chromate-doped thin film type thermocouple, comprising two thermodes (1, 2) provided on a ceramic substrate (3), the two thermodes (1, 2) being overlapped with each other. Lanthanum chromate thin films are used as the material for the two thermodes (1, 2), the lanthanum chromate thin films being doped with one or more doping elements of Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Cu, Sm, Fe, Ni and V. The lanthanum chromate films used for the two thermodes (1, 2) are doped with different doping elements, or are doped with different contents of same doping element. Further disclosed is a method for preparing a lanthanum chromate-doped thin film type thermocouple.

(57) 摘要: 一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶, 包括设置在陶瓷基片 (3) 上的两个热电极 (1, 2), 两个热电极 (1, 2) 相互搭接, 两个热电极 (1, 2) 的材料均采用铬酸镧薄膜, 铬酸镧薄膜中掺杂有Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Cu、Sm、Fe、Ni和V中的一种或几种掺杂元素, ,两个热电极 (1, 2) 采用的铬酸镧薄膜中掺杂有不同种掺杂元素, 或者掺杂有含量不同的同种掺杂元素。还公开了一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶的制备方法。

WO 2017/185675 A1

[见续页]

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶及其制备方法

技术领域

本发明涉及传感器制备技术及高温温度测量技术领域，具体涉及一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶及其制备方法。

背景技术

在航空发动机设计及验证实验中，为了验证发动机的燃烧效率以及冷却系统的设计，需要准确测试发动机涡轮叶片表面、燃烧室内壁等部位的温度。与传统的线形和块形热电偶相比，高温陶瓷型薄膜热电偶具有热容量小、体积小、响应速度快等特点，能够捕捉瞬时温度变化，同时薄膜热电偶可直接沉积在被测对象的表面，不破坏被测部件结构，而且对被测部件工作环境影响小。因此更适合用于表面瞬态温度测量。通过薄膜热电偶可准确了解热端部件表面温度分布状况，可以优化传热、冷却方案设计，进而保证发动机工作在最优工作状态、提高发动机效率，为新一代战斗机和民航客机的设计提供可靠依据。

目前对 NiCr/NiSi 薄膜热电偶的研究，已经相对成熟，但是其测试温度范围低，只适应与中低温度测试场合。在高温测试领域，通常采用铂、铑等贵金属为薄膜材料，但是由于其存在成本高、误差大、恶劣环境易氧化等问题。迫切需要研制一种耐高温、性能稳定的新型陶瓷薄膜热电偶。现有的研究中，薄膜型的 ITO 和 In_2O_3 材料有望成为高温测量的核心首选材料。但是进一步的研究发现，ITO 系列薄膜热电偶由于在大于 1000°C 的高温区域会出现非常剧烈的热挥发，从而造成其高温测量的不稳定以及最高温度的限制。这一点严重制约着 ITO 薄膜在高温热流道等高温测量领域的应用。

$LaCrO_3$ 作为一种典型的 p 型氧化物导电材料，具有熔点高（2400℃）和较好的导电能力，且在氧化和还原气氛中物理化学性质稳定等特点。通过掺杂不同价态的元素能够提高

$LaCrO_3$ 导电能力和高温稳定性，现在已被广泛应用于固体氧化物燃料电池（SOFC）的阳极和连接体材料。如果将两种不同导电特性的掺杂铬酸镧材料通过合理的组合，就有可能成为一种新的高温型薄膜热电偶。

发明内容

为了解决现有技术中的问题，本发明提出一种能够用于极端环境下的高温测量需求的掺杂铬酸镧薄膜型热电偶及其制备方法。

为了实现以上目的，本发明所采用的技术方案为：一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶，包括设置在陶瓷基片上的两个热电极，两个热电极相互搭接，两个热电极的材料均采用铬酸镧薄膜，铬酸镧薄膜中掺杂有 Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Cu、Sm、Fe、Ni 和 V 中的一种或几种掺杂元素，所述两个热电极采用的铬酸镧薄膜中掺杂有不同种掺杂元素，或者掺杂有含量不同的同种掺杂元素。

所述铬酸镧薄膜中掺杂元素的含量为 0-40%。

所述两个热电极沿陶瓷基片中心线呈镜像对称设置，两个热电极搭接形成 U 型结构或 V 型结构。

所述每个热电极的长度在 8-30 cm，宽度为 0.2-1.55 cm，厚度为 0.3-20 μm，两个热电极搭接重合区的长度为 0.5-3 cm。

所述陶瓷基片为氧化铝、莫来石或 SiC 的耐高温结构陶瓷。

一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶的制备方法，包括以下步骤：选择掺杂有不同种掺杂元素，或者掺杂有含量不同的同种掺杂元素的两个热电极材料，采用磁控溅射、丝网印刷、脉冲激光沉积或者化学溶液法，在陶瓷基片上沉积成薄膜型热电极，再经过高温热处理，即得到掺杂铬酸镧薄膜型热电偶。

所述高温热处理温度为 600-1200°C。

与现有技术相比，本发明的热电偶利用铬酸镧薄膜材料掺杂改性后所表现出来的优异的高塞贝克系数特性，采用两种不同导电特性的薄膜构成薄膜型热电偶，用于高温氧化气氛中的温度测量，能够在 1200°C-1600°C 高温下长期稳定工作，本发明的热电偶具有输出电压较高，从而在校准使用时灵敏度较高。本发明采用新型陶瓷热电偶材料，相比普通 K 型热电偶，具有测温范围更广，而且能够适应氧化和酸碱环境的优点；相比其他类型耐高温热电偶材料如铂铑等，在相同的温度测试范围内，其热电偶成本低；相比于传统 ITO 等陶瓷薄膜热电偶具有更高的使用温度和更长的高温服役时间，且适用于在航天航空等领域的极端环境温度测试。

与现有技术相比，本发明的方法选择掺杂有不同种掺杂元素，或者掺杂有含量不同的同种掺杂元素的两个热电极材料，通过磁控溅射、丝网印刷、脉冲激光沉积或者化学溶液法，在高温陶瓷基片上沉积制备出掺杂铬酸镧氧化物薄膜，再经过高温热处理最终获得能在高温下稳定输出信号的薄膜型热电偶，用于极端环境下的高温测量需求，制备方法过程简单可靠，制得的热电偶能够在 1200°C-1600°C 高温下长期稳定工作，相比普通 K 型热电偶，具有测温范围更广，而且能够适应氧化和酸碱环境的优点；相比其他类型耐高温热电偶材料如铂铑等，在相同的温度测试范围内，其热电偶成本低；相比于传统 ITO 等陶瓷薄膜热电偶具有更高的使用温度和更长的高温服役时间，且适用于在航天航空等领域的极端环境温度测试。

附图说明

图 1 为实施例 1 的 U 型结构 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$-$LaCrO_3$ 厚膜热电偶结构示意图，其中 1-$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ 热偶电极材料，2- $LaCrO_3$ 热偶电极材料，3-氧化铝陶瓷基板、4-电极；

图 2 为实施例 1 丝网印刷用 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ 和 $LaCrO_3$ 粉体的 XRD 结果图；

图 3a 为实施例 1 丝网印刷用 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ 的粉体 SEM 图，图 3b 为 $LaCrO_3$ 的粉体 SEM 图；

图 4 为实施例 1 丝网印刷工艺制备得到的 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$-$LaCrO_3$ 厚膜热电偶的时间-温度-

电压曲线。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步的解释说明。

本发明的热电偶选取两种不同掺杂的铬酸镧薄膜作为薄膜热电偶的两组热电极材料，可以是同一元素掺杂，但是含量不同；也可以是不同组份元素的单一掺杂和共掺杂，掺杂元素主要为 Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Cu、Sm、Fe、Ni、V 等；然后按照设计好的掺杂组份，采用磁控溅射、丝网印刷或者化学旋涂工艺，在高温陶瓷基片上沉积制备可用于高温温度测量的氧化物薄膜热电偶，并采用图形化技术组成具有热电偶结构特征的器件结构，热电偶的图形化可以为 V 型或者 U 型，两个热电极之间通过部分重叠区域构成薄膜热电偶的热端重合区，重合区的长度为 0.5-3 cm 之间，薄膜热电偶中热电极的厚度在 0.3-20 微米范围内，热电极的长度在 8-30 cm 之间，每个热电极的宽度为 0.2-1.55 cm；最后，将制备得到的薄膜热电偶在 600-1200 °C 高温热处理 1-3 小时，提高薄膜的致密度；最终获得能够在高温氧化气氛下稳定工作的氧化物薄膜型热电偶。

按照化学计量法，各种元素掺杂后形成的化学式为：

Mg 部分取代 Cr：$LaCr_{1-x}Mg_xO_3$；

Ca 部分取代 La：$La_{1-x}Ca_xCrO_3$；

Sr 部分取代 La：$La_{1-x}Sr_xCrO_3$；

Ba 部分取代 La：$La_{1-x}Ba_xCrO_3$；

Fe 部分取代 Cr：$LaCr_{1-x}Fe_xO_3$；

Sm 部分取代 La：$La_{1-x}Sm_xCrO_3$；

Cu 部分取代 Cr：$LaCr_{1-x}Cu_xO_3$；

Co 部分取代 Cr：$LaCr_{1-x}Co_xO_3$；

Ni 部分取代 Cr：$LaCr_{1-x}Ni_xO_3$；

本发明的原理：塞贝克（Seebeck）效应，又称作第一热电效应，它是指由于两种不同电导体或半导体的温度差异而引起两种物质间的电压差的热电现象。而塞贝克系数 S 是基于温度的材质特性，知道一个材质的塞贝克系数 S(T)，从公式转化即可得知两个热电极间的电压差，从而可以间接得到冷热段的温度差。

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

从上面公式可以看出，随着温度的上升，费米分布函数中的能量也快速攀升，所以受热端的每电子平均能量较高，相应的，受热端的电子不断向冷段发散，直到形成一个电压差阻止其进一步发散。进一步通过数理推导可以得出赛贝克系数的表达式为：$S \approx \frac{\pi^2 k^2 T}{2eE_{F0}}$，其中，$E_{FO}$ 为 0K 时的费米能。从公式可以看出，塞贝克系数与材料本身的费米能有关，也和实际绝对温度值有关。那么，对于两组热电极材料，如果冷热端温度确定，它们之间的温差和电压差就是固定的。这正是作为高温型热电偶所必须的基本要求。同样，当两个热电极材料的赛贝克系数不一致时就会在两个热电极的冷锻形成可以感知的热电势差值。

$LaCrO_3$ 作为一种典型的 p 型氧化物导电材料，具有熔点高（2400℃）、导电能力好，且在氧化和还原气氛中物理化学性质稳定等特点。通过不同的掺杂能够提高 $LaCrO_3$ 导电能力和高温稳定性，由于掺杂后载流子散射机制变化而导致电学性能改变，材料的费米能级和本征赛贝克系数均发生改变。因此，我们选用两种不同掺杂的铬酸镧薄膜作为薄膜热电偶的两组热电极材料，就能够构成能够在高温下稳定工作的薄膜型热电偶。

实施例 1

选用的 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ 和 $LaCrO_3$ 粉体作为热电偶电极材料，采用丝网印刷工艺在厚度为 1mm 的氧化铝陶瓷基板 3 上沉积厚膜电极，用于丝网印刷的陶瓷浆料分别由 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ 和

$LaCrO_3$的粉体其粒度均为200nm左右，采用乙基纤维素和松油醇1：2的混合溶液作为有机溶剂，将陶瓷粉体按照1：1的比例加入到有机物中并进行强力搅拌混合，作为用于丝网印刷的陶瓷浆料。为了获得良好的图形化，选取热电极长度为12 cm，宽度为0.8cm的U型结构掩模板进行厚膜电极的丝网印刷制备，所用网版为200目。先在基板上印刷ITO厚膜，然后再印刷氧化铟厚膜，两种厚膜材料都沉积结束以后，将厚膜样品在马弗炉中700 °C热处理1小时，升温速度保持在5°C/min，最终制备出厚膜厚度为50微米的具有U型结构的$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$-$LaCrO_3$厚膜型热电偶。图1为U型结构$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$-$LaCrO_3$薄膜热电偶结构示意图，$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$热偶电极材料1和$LaCrO_3$热偶电极材料2搭接形成U型结构热电偶，热电偶两端连接电极4，图2丝网印刷用$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$和$LaCrO_3$粉体XRD结果，图3丝网印刷用$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$和$LaCrO_3$的SEM图，图4丝网印刷工艺制备得到的该结构的厚膜热电偶的时间-温度-电压曲线，表明该氧化物厚膜热电偶能够在1270°C下稳定工作。

实施例2

选用的$La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$和$LaCrO_3$粉体作为热电偶电极材料，采用丝网印刷工艺在厚度为3mm的氧化铝陶瓷基板上沉积厚膜电极，用于丝网印刷的陶瓷浆料分别由$La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$和$LaCrO_3$的粉体其粒度均为100nm左右，采用乙基纤维素和松油醇1：2的混合溶液作为有机溶剂，将陶瓷粉体按照2：3的比例加入到有机物中并进行强力搅拌混合，作为用于丝网印刷的陶瓷浆料。为了获得良好的图形化，选取热电极长度为25 cm，宽度为1.5cm的U型结构掩模板进行厚膜电极的丝网印刷制备。先在基板上印刷$LaCrO_3$厚膜，然后再印刷$La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$厚膜，两种厚膜材料都沉积结束以后，将厚膜样品在马弗炉中1200 °C热处理5小时，升温速度保持在3°C/min，最终制备出厚膜厚度为40微米的具有U型结构的$La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$- $LaCrO_3$厚膜型热电偶。

实施例3

选用的 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ 和 $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ 粉体作为热电偶电极材料，采用丝网印刷工艺在厚度为 10mm 的氧化铝陶瓷基板上沉积厚膜电极，用于丝网印刷的陶瓷浆料分别由 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ 和 $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ 的粉体其粒度均为 200nm 左右，采用乙基纤维素和松油醇 1：2 的混合溶液作为有机溶剂，将陶瓷粉体按照 1：1 的比例加入到有机物中并进行强力搅拌混合，作为用于丝网印刷的陶瓷浆料。为了获得良好的图形化，选取热电极长度为 20 cm，宽度为 1.0cm 的 U 型结构掩模板进行厚膜电极的丝网印刷制备，所用网版为 200 目。先在基板上印刷 ITO 厚膜，然后再印刷氧化铟厚膜，两种厚膜材料都沉积结束以后，将厚膜样品在马弗炉中 700 °C 热处理 3 小时，升温速度保持在 5°C/min，最终制备出厚膜厚度为 50 微米的具有 U 型结构的 $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$- $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ 厚膜型热电偶。

实施实例 4

选取 Ca 元素不同掺杂量的铬酸镧薄膜作为薄膜热电偶的两组热电极材料，掺杂浓度分别为 10%、30%，分别记作 LCC1 和 LCC3，采用磁控溅射技术在厚度为 2mm 的 99 氧化铝基片上进行薄膜的沉积和制备。首先，合成出与设计组份完全相同的氧化物陶瓷靶材用于薄膜的溅射。通过调整溅射工艺中的溅射气压（5 Pa）、氧氩比（1: 6）和溅射功率（120 w），溅射 8 小时获得厚度为 5 微米、热电极的长度为 20 cm，热电极的宽度为 0.6 cm，具有 U 型结构的 LCC1-LCC3 薄膜型热电偶，两个热电极之间热端重合区长度为 1.5 cm。最后，将制备得到的薄膜热电偶在 800 °C 热处理 3 小时，最终获得能够在高温氧化气氛下稳定工作的氧化物薄膜型热电偶。

实施实例 5

选取 Sr、Ca 两种不同元素掺杂的铬酸镧薄膜作为薄膜热电偶的两组热电极材料，掺杂浓度分别为 40% 和 10%，分别记作 LSC4 和 LCC1，采用化学溶液沉积技术进行薄膜的沉积和制备。首先，分别合成出符合化学计量比的掺 Sr 和掺 Ca 的钛酸锶溶胶前驱体溶液（溶液浓度

为 0.4 mol/L），采用旋涂工艺进行薄膜的制备。先旋涂制备 LSC4 薄膜，然后再制备 LCC1 薄膜。设定薄膜的旋涂转速为 2500rpm，每次旋涂得到的湿膜先后在 400°C 干燥 5 分钟、650°C 热处理 10 分钟后再重复进行旋涂沉积，每个热电极均重复 15 次，获得厚度为 1 微米、热电极的长度为 20cm，热电极的宽度为 0.3 cm，具有 U 型结构的 LSC4- LCC1 薄膜型热电偶，两个热电极之间热端重合区长度为 1.2 cm。最后，将制备得到的薄膜热电偶在 900 °C 热处理 4 小时，最终获得能够在高温氧化气氛下稳定工作的氧化物薄膜型热电偶。

实施实例 6

选取 Sr、Ni 元素不同共掺杂量的铬酸镧薄膜作为薄膜热电偶的两组热电极材料，掺杂浓度分别为 10%、20%和 10%、40%，分别记作 LSCN2 和 LSCN4，采用磁控溅射技术在厚度为 2mm 的 99 氧化铝基片上进行薄膜的沉积和制备。首先，合成出与设计组份完全相同的氧化物陶瓷靶材用于薄膜的溅射。通过调整溅射工艺中的溅射气压（5 Pa）、氧氩比（1: 6）和溅射功率（120 w），溅射 8 小时获得厚度为 5 微米、热电极的长度为 20 cm，热电极的宽度为 0.6 cm，具有 U 型结构的 LSCN2- LSCN4 薄膜型热电偶，两个热电极之间热端重合区长度为 1.5 cm。最后，将制备得到的薄膜热电偶在 800 °C 热处理 3 小时，最终获得能够在高温氧化气氛下稳定工作的氧化物薄膜型热电偶。

权 利 要 求 书

1、一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶，其特征在于，包括设置在陶瓷基片上的两个热电极，两个热电极相互搭接，两个热电极的材料均采用铬酸镧薄膜，铬酸镧薄膜中掺杂有 Mg、Ca、Sr、Ba、Co、Cu、Sm、Fe、Ni 和 V 中的一种或几种掺杂元素，所述两个热电极采用的铬酸镧薄膜中掺杂有不同种掺杂元素，或者掺杂有含量不同的同种掺杂元素。

2、根据权利要求 1 所述的一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶，其特征在于，所述铬酸镧薄膜中掺杂元素的含量为 0-40%。

3、根据权利要求 1 所述的一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶，其特征在于，所述两个热电极沿陶瓷基片中心线呈镜像对称设置，两个热电极搭接形成 U 型结构或 V 型结构。

4、根据权利要求 3 所述的一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶，其特征在于，所述每个热电极的长度在 8-30 cm，宽度为 0.2-1.55 cm，厚度为 0.3-20μm，两个热电极搭接重合区的长度为 0.5-3 cm。

5、根据权利要求 1 所述的一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶，其特征在于，所述陶瓷基片为氧化铝、莫来石或 SiC 的耐高温结构陶瓷。

6、如权利要求 1-5 任一项所述的一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：选择掺杂有不同种掺杂元素，或者掺杂有含量不同的同种掺杂元素的两个热电极材料，采用磁控溅射、丝网印刷、脉冲激光沉积或者化学溶液法，在陶瓷基片上沉积成薄膜型热电极，再经过高温热处理，即得到掺杂铬酸镧薄膜型热电偶。

7、根据权利要求 6 所述的一种掺杂铬酸镧薄膜型热电偶的制备方法，其特征在于，所述高温热处理温度为 600-1200°C。

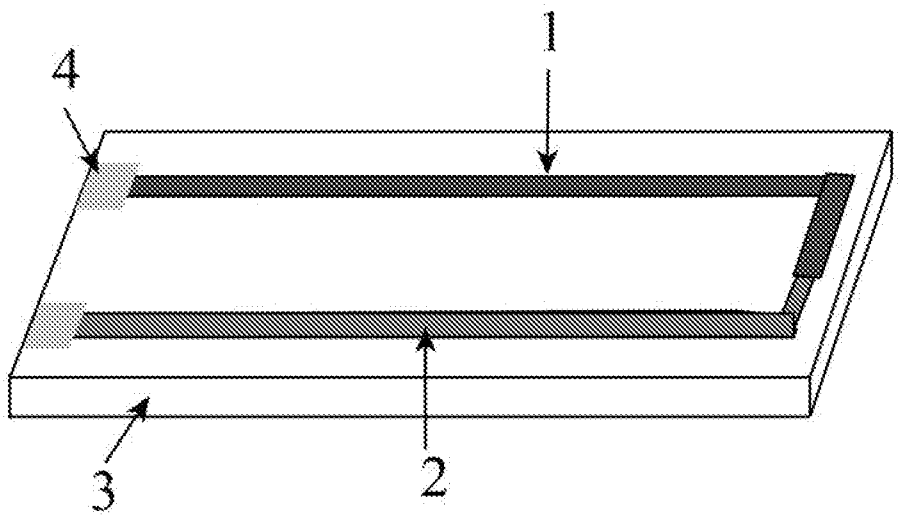


图 1

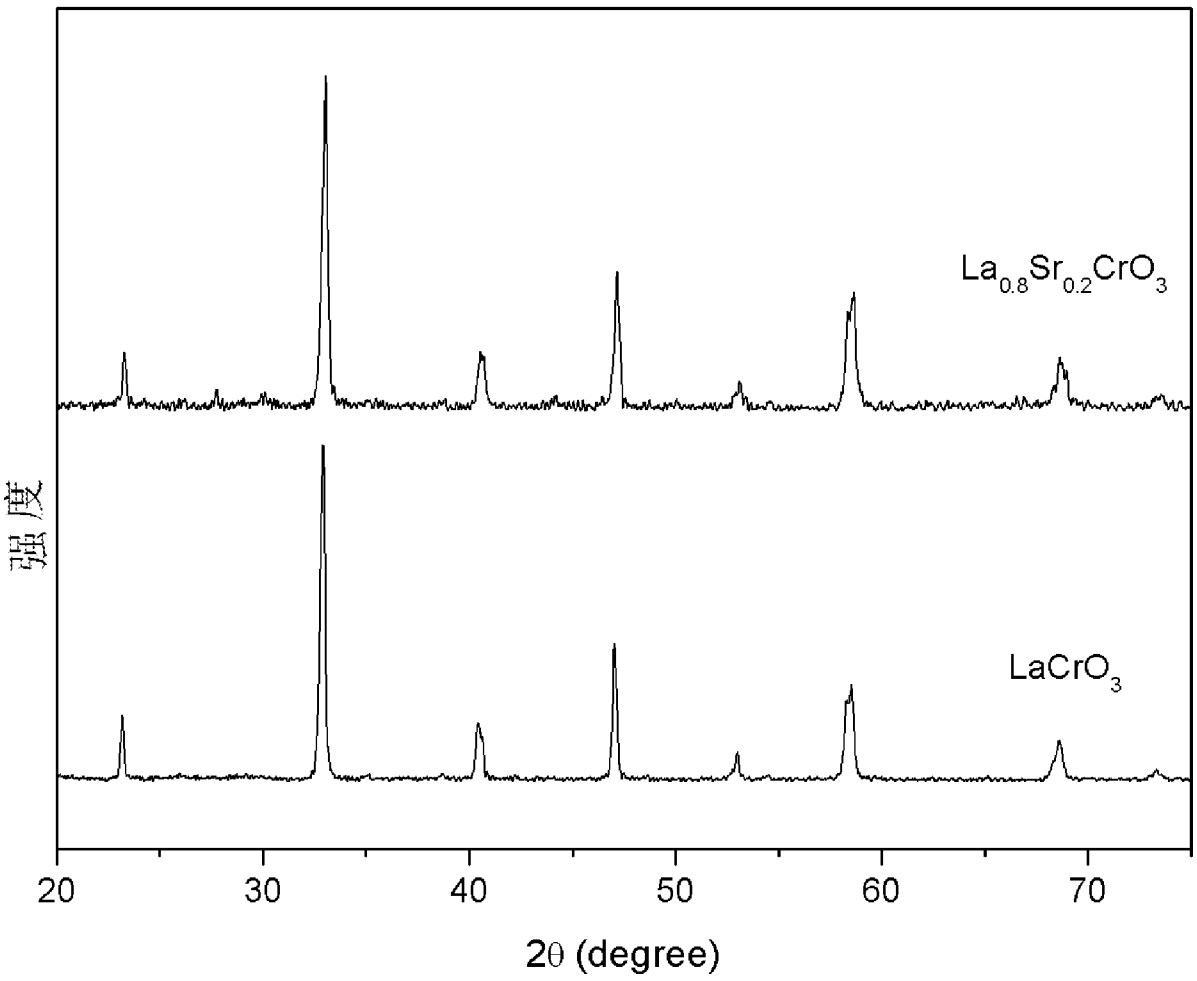


图 2

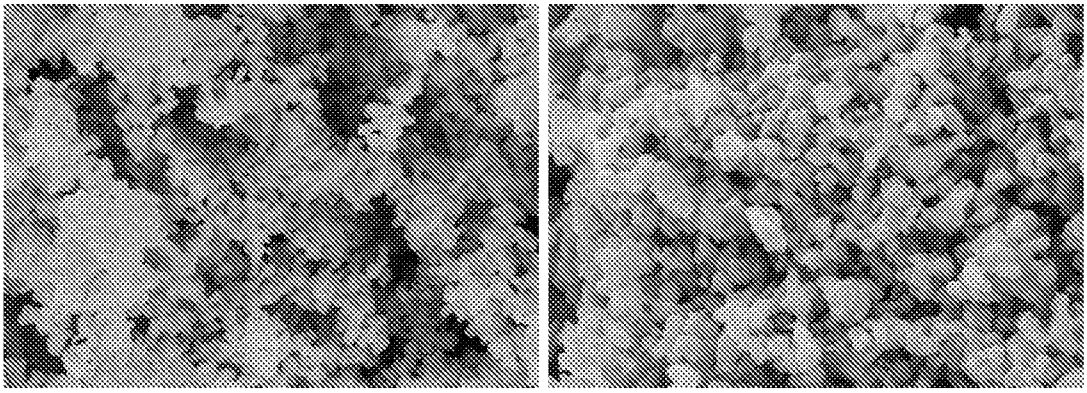


图 3a 图 3b

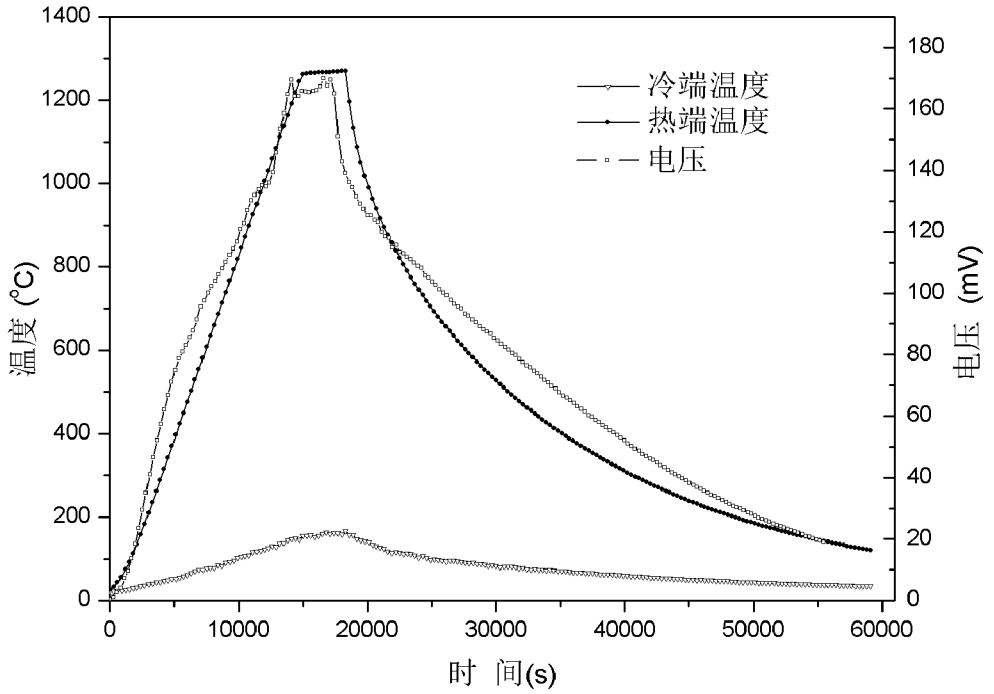

冷端温度
热端温度
电压
温度 (°C)
电压 (mV)
时 间(s)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/102463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01K 7/02(2006.01) i; C04B 35/50(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01K; C04B, H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; USTXT; EPTXT; WOTXT: electrode, lanthanum chromate, thermoelectric, couple, thermocouple, chromite?, lanthanum, thermoelement, pair, lacro

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105823569 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY), 03 August 2016 (03.08.2016), claims 1-7	1-7
Y	CN 105300544 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY), 03 February 2016 (03.02.2016), description, paragraphs 4, 6, 7, 12, 18 and30, and figure1	1-7
Y	CN 101281065 A (LUOYANG SIGMA INSTRUMENT MANUFACTURE CO., LTD.), 08 October 2008 (08.10.2008), claims 3 and 4, and description, page 4, paragraphs3 and 4	1-7
A	CN 1323074 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 21 November 2001 (21.11.2001), the whole document	1-7
A	CN 103017922 A (FORTY-EIGHTH RESEARCH INSTITUTE OF CHINA ELECTRONICS TECHNOLOGY GROUP CORPORATION), 03 April 2013 (03.04.2013), the whole document	1-7
A	US 2002108856 A1 (KIINIMOTO, A. et al.), 15 August 2002 (15.08.2002), the whole document	1-7
A	CN 103900728 A (DALIAN JIAOTONG UNIVERSITY), 02 July 2014 (02.07.2014), the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22November 2016 (22.11.2016)	**30November 2016 (30.11.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **WANG, Lei** Telephone No.:(86-10) **62085734**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/102463

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105823569 A	03 August 2016	None	
CN 105300544 A	03 February 2016	None	
CN 101281065 A	08 October 2008	CN 101281065 B	08 December 2010
CN 1323074 A	21 November 2001	CN 1126186 C	29 October 2003
CN 103017922 A	03 April 2013	None	
US 2002108856 A1	15 August 2002	US 6673223 B2	06 January 2004
		EP 1211508 A3	27 October 2004
		EP 1211508 A2	05 June 2002
		JP 2002236107 A	23 August 2002
		JP 2002162382 A	07 June 2002
		JP 2002162383 A	07 June 2002
		JP 2002195978 A	10 July 2002
CN 103900728 A	02 July 2014	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/102463

A. 主题的分类

G01K 7/02(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01K; C04B, H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS;CNTXT;CNKI;USTXT;EPTXT;WOTXT:热电偶，电极，搭，铬酸镧，thermoelectric，couple，thermocouple，chromite?，lanthanum，thermoelement，pair，lacro

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105823569 A (西安交通大学) 2016年 8月 3日 (2016-08-03) 权利要求1-7	1-7
Y	CN 105300544 A (西安交通大学) 2016年 2月 3日 (2016-02-03) 说明书第4、6、7、12、18、30段，附图1	1-7
Y	CN 101281065 A (洛阳市西格马仪器制造有限公司) 2008年 10月 8日 (2008-10-08) 权利要求3、4，说明书第4页第3、4段	1-7
A	CN 1323074 A (清华大学) 2001年 11月 21日 (2001-11-21) 全文	1-7
A	CN 103017922 A (中国电子科技集团公司第四十八研究所) 2013年 4月 3日 (2013-04-03) 全文	1-7
A	US 2002108856 A1 (KUNIMOTO A等) 2002年 8月 15日 (2002-08-15) 全文	1-7
A	CN 103900728 A (大连交通大学) 2014年 7月 2日 (2014-07-02) 全文	1-7

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2016年 11月 22日	2016年 11月 30日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王蕾 电话号码 (86-10)62085734

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/102463

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105823569	A	2016年 8月 3日	无			
CN	105300544	A	2016年 2月 3日	无			
CN	101281065	A	2008年 10月 8日	CN	101281065	B	2010年 12月 8日
CN	1323074	A	2001年 11月 21日	CN	1126186	C	2003年 10月 29日
CN	103017922	A	2013年 4月 3日	无			
US	2002108856	A1	2002年 8月 15日	US	6673223	B2	2004年 1月 6日
				EP	1211508	A3	2004年 10月 27日
				EP	1211508	A2	2002年 6月 5日
				JP	2002236107	A	2002年 8月 23日
				JP	2002162382	A	2002年 6月 7日
				JP	2002162383	A	2002年 6月 7日
				JP	2002195978	A	2002年 7月 10日
CN	103900728	A	2014年 7月 2日	无			