



材料科学技术著作丛书

微纳米材料和结构 热物理特性表征

唐大伟 王照亮 著



科学出版社

www.sciencep.com

材料科学技术著作丛书

微纳米材料和结构热物理 特性表征

唐大伟 王照亮 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书在微空间/时间尺度实验研究方面,系统介绍了 3ω 法测量原理、实验系统构建和不同测量条件下 3ω 加热器在频域内的温度波动规律以及该方法在基体表面单层纳米薄膜、单根碳纤维、单根碳纳米管、碳纳米管阵列以及纳米流体等微观尺度材料热物性实验表征方面的应用;详细讲述了 3ω 法、光热反射法、拓展的周期交流量热法在多层薄膜热导率、热扩散率重构方面的应用,并且详细介绍了基于扫描探针的各种扫描热显微镜系统在薄膜的面向热导率分布研究中的应用,基于光热反射技术的扫描热显微镜在探测表面下微/纳米尺度埋藏热结构信息方面的应用以及微时间尺度下超高时空分辨的皮秒/飞秒激光抽运-探测技术。在理论研究方面,重点介绍了声子输运理论、分子动力学模拟等方法在碳纳米管热导率预测中的应用,并且采用不同的非傅里叶导热模型对超快激光加热下金属薄膜内部的导热过程进行了数值模拟。

本书既可作为材料科学、能源、热物理专业的高年级大学生和研究生的教材,也可作为相关科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

微纳米材料和结构热物理特性表征/唐大伟,王照亮著. —北京:科学出版社,2010

(材料科学技术著作丛书)

ISBN 978-7-03-028361-0

I. ①微… II. ①唐…②王… III. ①纳米材料-热物理性质
IV. ①TB383.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 139882 号

责任编辑:王志欣 闫井夫 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:赵 博 / 封面设计:耕 者

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010年8月第一次印刷 印张:22 1/4

印数:1—2 500

字数:448 000

定价:65.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾 问 师昌绪 严东生 李恒德 柯 俊

颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主 编 黄伯云

编 委 (按姓氏笔画排序)

干 勇 才鸿年 王占国 卢 柯

白春礼 朱道本 江东亮 李元元

李光宪 张 泽 陈立泉 欧阳世翕

范守善 罗宏杰 周 廉 施尔畏

徐 坚 高瑞平 屠海令 韩雅芳

黎懋明 戴国强 魏炳波

前 言

本书是一部系统介绍微纳米材料和结构热物理特性表征的著作。书中详细论述了谐波法、激光抽运-探测技术和扫描热显微技术等微空间/微时间尺度实验测量技术的系统构建、技术难点和技巧以及在纳米尺度材料(纳米薄膜、碳纳米管、纳米管阵列、纳米流体等)热物性实验表征中的应用,并对碳纳米管的热导率进行了详细的理论表征。这些对于微/纳米尺度传热学的实验研究具有较实用的参考价值。

本书主要侧重在作者课题组研究比较多的 3ω 技术、激光光热反射扫描热探测技术、闪光法和超高时空分辨的皮秒/飞秒激光抽运-探测技术。全书结构安排如下:第1章为绪论。第2章重点介绍 3ω 法测量原理、实验系统构建以及在单层纳米薄膜、单根碳纤维、单根碳纳米管、碳纳米管阵列等的热物性实验表征方面的应用。第3章首先介绍 3ω 法、光热反射法、拓展的周期交流量热法在多层薄膜热导率和热扩散率重构方面的应用,然后介绍扫描热显微镜系统在薄膜面向热导率分布研究中的应用,最后介绍基于光热反射技术的扫描热显微镜在探测表面下埋藏热结构信息方面的应用。第4章介绍皮秒/飞秒激光抽运-探测技术,重点介绍系统搭建、实验关键点以及在超快激光加热下金属薄膜的热波传递规律研究中的应用。第5章首先介绍声子输运理论、分子动力学模拟等方法在碳纳米管热导率预测中的应用,然后采用非傅里叶导热模型对超快激光加热下金属薄膜内部的导热过程进行数值模拟。第6章介绍 3ω 线法和短线法进行纳米流体热导率的表征技术。本书第1章及第2、第3章部分内容由中国科学院工程热物理研究所唐大伟撰写,其他均由中国石油大学(华东)王照亮撰写,全书由唐大伟统一审核。

本书是作者承担的科研项目的成果总结,这些研究曾先后得到中国科学院“百人计划”、国家自然科学基金(50376066, 50876103)、山东省自然科学基金(Y2008F42)、山东省中青年科学家科研奖励基金(博士基金)(BS2009CL017)和中央高校基本科研业务费专项资金(27R0915029A)等项目的支持,在此一并表示感谢。本书引用了微/纳米尺度材料热物性研究领域众多学者的卓越工作,谨在此向本书直接或间接引用的著作的作者表示衷心的感谢。同时,本书的主要内容大量

引用了作者课题组在该领域的研究成果,包括毕业论文和在国内外发表的论文,借此感谢本课题组的博士生(布文峰、韩鹏、祝捷、张晓亮、郑兴华)、硕士生(李小波、李谦)等所做的大量有益的研究工作。

由于作者水平有限,书中难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

唐大伟 王照亮

2010年6月1日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 微空间尺度:微纳米材料、结构热物性表征	1
1.2 微时间尺度:微纳米材料热运输机理表征	3
第 2 章 微空间尺度材料热物性的实验表征	5
2.1 3ω 谐波探测技术	5
2.1.1 3ω 法背景	5
2.1.2 3ω 法原理	8
2.1.3 3ω 法实验系统	15
2.1.4 3ω 法传热模型分析	24
2.1.5 应用	35
2.1.6 3ω 法发展趋势	56
2.2 光热探测技术	58
2.2.1 闪光法	58
2.2.2 光热反射法	65
2.2.3 光热透射率法	75
2.3 光声法	78
2.4 其他方法	79
2.4.1 热导法测量纳米管热物性	80
2.4.2 短线法	84
参考文献	88
第 3 章 微空间尺度结构热物性实验表征	96
3.1 多层微纳米结构垂直面方向热物性重构	96
3.1.1 3ω 法测量多层薄膜热物理性质	96
3.1.2 周期加热法测量多层薄膜热物性	105
3.1.3 周期交流量热法测量多层薄膜的热扩散率	136
3.2 微纳米结构面方向热物性重构	139

3.2.1	基于扫描探针的扫描热显微镜	139
3.2.2	基于光热扫描的热成像	149
3.2.3	光热扫描的数值模拟分析	161
3.2.4	结论	165
	参考文献	166
第4章	微时间尺度热输运过程的实验表征	173
4.1	皮秒激光抽运-探测热反射系统	173
4.1.1	皮秒激光抽运-探测热反射测试系统描述	174
4.1.2	基体表面纳米薄膜热扩散率测量结果	175
4.2	飞秒激光抽运-探测热反射技术	177
4.2.1	实验原理	178
4.2.2	飞秒激光抽运-探测实验系统建立	183
4.2.3	实验过程中的关键问题	196
4.2.4	Au膜热输运过程实验测量	198
4.3	飞秒时间/纳米空间分辨抽运-探测系统	202
	参考文献	205
第5章	微/纳米尺度热输运特性的理论表征	209
5.1	概述	209
5.2	声子输运理论预测碳纳米管热导率尺度和温度效应	210
5.2.1	求解 BP 方程预测单壁碳纳米管热导率	211
5.2.2	波矢模型预测单壁碳纳米管热物性	214
5.2.3	基于连续模型预测多壁碳纳米管热物性	219
5.2.4	基于原子模型预测多壁碳纳米管热物性	224
5.3	分子动力学模拟单壁碳纳米管热物性	228
5.3.1	研究现状	228
5.3.2	理论基础	232
5.3.3	数值计算方法与程序设计	240
5.3.4	分子动力学模拟结果分析	250
5.3.5	单壁碳纳米管热导率的量子修正	258
5.3.6	碳纳米管-硅晶体间界面热导的分子动力学模拟	262
5.4	微时间尺度超常热输运过程	266

5.4.1 激光加热金属问题与理论模型	266
5.4.2 不同导热行为的数值模拟及分析	278
参考文献	300
第6章 纳米流体热物理参数实验和理论表征	304
6.1 3ω 法测量纳米流体热物性	304
6.1.1 测量原理	305
6.1.2 实验系统及条件分析	309
6.1.3 3ω 方法测量液体热参数的影响因素分析	312
6.1.4 实验结果与分析	316
6.2 短线法测量纳米流体热物性	323
6.2.1 测量原理	323
6.2.2 实验系统与实验结果	324
6.3 纳米流体热输运机理	326
参考文献	331
附录 平衡分子动力学模拟单壁碳纳米管热导率程序代码	335

第 1 章 绪 论

1.1 微空间尺度:微纳米材料、结构热物性表征

热物性是纳米材料的基础物性,微/纳米尺度下材料的热导率、热扩散率、比热容等参数的测量和表征是研究微观尺度热输运、声子运动和缺陷等的重要手段。随着薄膜材料厚度的减小以及纳米线/管直径和长度的变化,其热导率和热扩散率以及其他参数表现出明显的特异性,具有明显的尺度效应。比如,随厚度的减小,薄膜法向和面向的热导率不断下降并表现出各向异性;对于激光晶体或微型传感器表面的增透膜、高反膜等多层纳米厚度的薄膜系统,薄膜之间的界面接触热阻影响也逐渐增大。此外,材料的热导率等参数的变化与温度有很大的关系,特别是在 MEMS 器件的加工和工作过程中温度的变化与热导率之间存在一定的依存关系。对于热电材料,在实现能量的转换过程中,其电导率和塞贝克系数会随温度和尺度变化影响热电转换效率。沉积方法和工艺参数的不同将导致制备出的纳米材料的微观结构,如无定形程度、杂质原子的掺杂和缺陷的浓度等明显不同,这将影响热载流子的散射过程,进而引起热输运性质的变化。

随着合成、微加工和分析等技术的发展,人们逐渐能够表征尺度为几个微米至几个纳米的材料、结构和器件的特性。比如,半导体量子结和超晶格材料、纳米复合材料、纳米厚度多层涂层、微电子和光电子器件以及 MEMS 传感器等。目前动态随机存储器(DRAM)导线的半宽度已经接近或小于 100nm,场效应晶体管(FET)的隧道长度已经接近 100nm,很快就会达到 50nm。随着 CPU 或传感器电极长度的减小,及所需功能和容量的增大,会导致运行频率和消耗功率的增加,这些都对微器件的可靠性提出了新的挑战。在绝缘体上硅薄膜(SOI)器件中,硅薄膜热导率的尺度效应对散热具有重要影响。构成器件的多层薄膜厚度小于 100nm,横向导热受到声子-边界散射作用的阻碍。因此,绝缘体上硅薄膜器件的热管理和热设计需要准确了解组成绝缘体上硅薄膜器件的多层薄膜的热导率信息,但目前还比较缺乏纳米厚度薄膜热导率的数据。碳纳米管(CNT)和碳纤维(CF)具有出色的热物理性能,目前正成为微纳米器件设计和低维热物性研究的理想材料。但是由于单根碳纳米管和碳纤维的热导率比较大,再加上长度与截面积之比很小,热阻很大,直接测量单根碳纳米管和碳纤维的热导率十分困难。此外,目前对各向异性晶体热导率测试的报道还比较少。激光晶体表面的

增透膜属于典型的纳米多层薄膜系统。增透膜导热性能对于提高和改善激光的损伤阈值具有重要作用。由于多层增透膜堆中单层薄膜的厚度一般为几百纳米,采用比较准确的热参数对于预测各层的热应力以及膜层厚度的热设计都具有重要意义。

前述几种材料热导率的研究涉及基体表面微纳米薄膜、各向异性体材料、纳米流体以及单根微纳米线等微小材料热物理参数的测量与表征。目前应用于微/纳米尺度热测量的方法主要有接触式和非接触式两种。接触式测量方法的典型代表主要有周期加热法、 3ω 法、悬空热导法和短线法;非接触式测量方法的典型代表主要是基于激光光热技术的闪光法、光热反射法、光声法等。作为频域内的稳态测量方法, 3ω 法属于典型的接触式测量方法,利用微/纳米尺度膜、线状加热器在频域内的微弱温度波动特性, 3ω 法可以满足上述材料热导率和热容的直接测量要求。作为非接触式热测量技术的闪光法和光热反射法,还可以有效测量亚微米尺度薄膜垂直方向的热扩散率。目前在该领域的研究主要存在以下问题:

(1) 斜率- 3ω 法交流加热频率比较低,对于高频下的测量研究比较少,加大测量频率,可以进一步减小热作用深度,有可能用来测量厚度更小纳米薄膜的热导率,同时尽可能消除衬底的影响。

(2) 应用上述不同方法测量各向同性固体和单层薄膜的研究比较多,用于多层纳米薄膜结构的热导率测量比较少。需要进一步拓宽 3ω 法、闪光法和光热反射法在微/纳米尺度下材料的热物理性质的实验研究。

(3) 在微流动冷却系统等强化换热领域,纳米流体等功能流体已开始得到应用。目前对纳米流体热导率和热扩散率的有效测量技术比较少,不同测量方法的结果缺乏可比性,液体自然对流作用的影响难以消除。理论预测模型对于纳米流体内部的热运输机理的认识不统一。

(4) 由于试样的尺度限制,对单根碳纳米管或纳米线热物性参数的有效测量手段很少。虽然对单根多壁碳纳米管(MWNT)或单壁碳纳米管(SWNT)热导率随温度和直径的变化进行了研究,但是还缺乏对单根单壁碳纳米管热导率随长度变化的实验报道。

(5) 由于纳米材料包括纳米薄膜、纳米线/管等复杂的外形结构,特别是对于基体表面的纳米薄膜结构等材料,大部分测量技术的适用性都受到限制。

针对不同几何形状的微纳米材料和结构,根据具体测试参数的要求,接触式测量和非接触式测量方法各有千秋,不能盲目地断言究竟哪一种方法能成为未来微观尺度热测量实验技术的主流。对于微/纳米尺度的热测量实验,纳米结构内部和实验系统内部存在的接触热阻几乎是所有方法不可回避并且是难以解决的问题。由于实验技术的限制,本书的实验研究不涉及接触热阻的影响。

1.2 微时间尺度:微纳米材料热运输机理表征

自20世纪80年代,飞秒(fs, $1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$)激光已开始广泛应用于医学、超精细加工、高密度信息存储等领域。在上述应用中,飞秒激光与物质作用机理越来越受到人们的关注。

瞬态高强度光激发的微观能量吸收及传递过程是一个非平衡态的热过程,这种热过程中载流子(金属中为电子和声子)的非平衡相互作用特征时间为皮秒(ps, $1\text{ps}=10^{-12}\text{s}$)。深入研究金属、半导体和绝缘体材料的非平衡态热过程机理,对发展飞秒激光加工技术,及对微纳米器件内部的发热、传热、散热机制和热电效应的微观过程的认识都有着指导性的意义。

在半导体激光的激发、散射、俘获和复合等动力学过程中,激发光可在材料中产生激发的电子和空穴,发生载流子的动量和能量空间的重新分布;再经过载流子间相互作用,激发的电子和空穴达到新的费米-狄拉克分布;在更长的时间后,这些热载流子会与光学声子相互作用而失去多余的能量,这些过程的时间尺度在飞秒到皮秒量级。对于III-V族量子阱材料,由于其在超高速调制半导体激光器和接收器等光电子器件方面的重要应用前景,其载流子动力学即能量的转换和传递过程的研究引起了人们的极大关注。

磁性转变是物理学中的一个重要分支,对磁性转变特性和磁性转变机理的研究是其中的关键基础课题。磁性转变过程是典型的超快过程,以固体材料内部原子的运动时间为标度,磁性转变发生的时间范围在几十至几百飞秒。磁性材料(Fe、Co、Ni等及其合金)尤其是磁性薄膜材料在超高密度磁记录介质、薄膜磁头、传感器以及磁性随机存储器(MRAM)等方面具有广阔的应用前景,无论从理论还是实际应用方面,对磁性材料内部超快过程的研究都具有重要意义。

化学反应过渡态理论的提出,把化学动力学的研究深入到微观过程,而飞越过渡态的时间尺度是分子振动周期的量级。以对 I_2 解离过程的探测为例,即包含65fs的光激发 I_2 分子、离子碎裂的过渡态的动力学过程和240fs的中性 I_2 分子的解离过程。这两种过程都是超快的能量转换过程,对其深入的研究,有助于可控化学反应研究的发展。

光合作用中的天线系统主要是通过天线色素分子捕获光子并将能量以很短的时间(飞秒至皮秒量级)传递到反应中心,然后在反应中心实现电荷分离,进而驱动光化学反应的进行。对这些在生物体中存在的飞秒量级的能量传递、电荷转移等过程的研究,将有利于人们更有效地利用太阳光能、设计超快响应的分子生物器件以及未来的生物计算机。

从以上实例可以看出,这些具体的能量转换与传递过程在微观层面都体现为

载能粒子间的相互作用,而这些相互作用的时间及空间尺度分别处于皮秒/飞秒和纳米(nm , $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)范围内。在上述过程中出现的非平衡加热现象用传统的傅里叶导热定律无法解释。应用飞秒时间纳米空间的探测技术,结合建立起的反射/透射光与载能粒子状态参量的关系,可以分辨并观测这些载能粒子间的相互作用过程,进而提供对微观能量转换与传递过程的观测及规律研究的实验手段。超高时空分辨的抽运-探测系统是揭示能量转换与传递微观过程规律的主要实验手段,这也是目前技术条件下观测载能粒子微观相互作用的唯一手段。

第 2 章 微空间尺度材料热物性的实验表征

在纳米技术应用领域,微/纳米尺度材料、器件等热参数的测量是目前面临的一个重要挑战。迄今为止,由于对微纳米材料热物理性质数据的需求,人们发展了多种测试方法。测试热导率和热扩散率的方法主要有接触式和非接触式测量法,如 Parker 等^[1]的闪光法、Hatta 等^[2]的交流热法、光声法^[3]、Kading 等^[4]的光热反射法、光热偏转法^[5]等。上述方法一般不能直接测试热导率而是直接测量热扩散率,然后导出热导率,测量结果的准确度与热容等的不确定度有关。此外,上述方法对于基体表面薄膜热参数的测量限制比较大,对碳纤维和碳纳米管的热性能表征无能为力。Lee 和 Cahill^[6]提出的 3ω 法是基于谐波探测技术的接触式热物性测量方法,过去十几年来国内外的实验研究已经证明该方法可有效用于微/纳米尺度热物性表征。国内王照亮等^[7~11]拓展了 3ω 法的测试功能,将 3ω 法用于单层/多层纳米薄膜、单根碳纤维、单根单壁碳纳米管,及纳米流体热导率和热扩散率的直接测量。

2.1 3ω 谐波探测技术

2.1.1 3ω 法背景

1910 年,Corbino 曾指出,利用交流电流在材料中产生的两种不同频率的电压可对材料的一些物理量进行测量,但由于由电阻振荡产生的交流电压很微弱,一直难于测量。电压中频率为 3ω 的交流成分很少,它只是由电阻的微小振荡引起,其大小相当于频率为 1ω 的交流电压的千分之一的量级,将频率为 3ω 的电压成分精确测量出来很困难。由于无法测量出频率为 3ω 的交流电压,在很长一段时间里, 3ω 方法无法得到应用。随着锁相放大技术的发展,利用锁相放大技术可以将频率为 1ω 和 3ω 的电压成分高精度地测量出来,使得 3ω 方法得到了发展。现在使用 3ω 方法进行的实验都是采用锁相放大技术进行。 3ω 法是在待测材料表面制备一定尺度和形状的金属膜,将该金属膜同时作为加热器和温度传感器使用,然后根据频率与温度变化的关系求得待测材料的热导率。

Holland 等^[12]对交流加热丝状材料内部产生的温度波动进行了理论分析,指出可以通过测量加热丝两端的三次谐波电压确定丝状试样的热参数。Sullivan 等^[13]的理论和实验结果说明可以采用交流加热产生的 2ω 温度波动信号测量物体

的热容,随后 Birge^[14]采用此原理测量了玻璃融体的比热容。1993年 Gusev等^[15]的研究说明,在交流加热作用下,热导率随温度变化的材料内部存在 2ω 温度波动,可用来研究材料的热参数。Cahill等^[16~18]首次系统提出测试体材料热导率的斜率- 3ω (slope- 3ω)法。Talor等^[19]把 3ω 法推荐为测试微孔热障涂层的三种有效方法(其他两种为闪光法和光热偏转法)之一。目前,该方法在碳纳米管等丝状材料^[20~24]、纳米孔隙新型材料或涂层^[25~29]、激光晶体 KDP^[30,31]和 KTP^[32]、微/纳米尺度薄膜^[33~45]和液体^[46~48]的热性能表征等方面逐渐得到应用。

3ω 法可有效测量基体表面薄膜的法向热导率。Lee和 Cahill^[6]首先提出了低频下测量基体表面单层纳米厚度薄膜热导率的斜率- 3ω 法原理。利用 3ω 法测试了 78~400K 温度范围内 20~300nm 厚度 SiO_2 和 SiN 膜的热导率,结果证明:当厚度大于 100nm 时,热导率与厚度关系不大;当厚度小于 50nm 时,热导率随厚度减小而降低。利用蒸镀工艺制备的 3ω 加热膜的主要参数为:2nmCr+300nmAu,膜宽度为 $8\mu\text{m}$,长度为 1mm,室温电阻为 10Ω 。加热膜和基体 Si 之间必须绝缘,这是因为实验测量是利用加热膜纯金属自加热作用产生的微小非线性电阻变化,加热膜和基体之间任何外部的非线性接触电阻都可能使实验失败。200nm 的 SiO_2 和 SiN 膜可以满足充分绝缘。

Harrisa等^[27]把 3ω 方法和光热偏转法相结合测试了多孔热障涂层(TBCs)的法向热扩散率。结果说明,对于基体表面热扩散率比较小的薄膜涂层, 3ω 法可更有效地测量其热扩散率。

Lee等^[30]的研究认为 3ω 金属膜的热容、长度和宽度等自身因素以及金属膜和测试材料之间的接触热阻等会影响测量时采用的频率范围,使得实际能够采用的频率范围减小,他们根据能量平衡方程得到了实际可行的频率范围并测试了激光晶体 KDP 和 TGS 的热导率和热容。

Yamane等^[37]利用 3ω 法测试了由不同制膜工艺制备的 SiO_2 膜的法向热导率。采用的频率范围为 10~200Hz。分别采用溅射、喷涂、蒸镀和化学沉积法在厚度为 0.5mm 的 Si 基体表面加工厚度为 100nm、500nm 和 1000nm 的 SiO_2 薄膜。采用的 3ω 加热膜为宽 $8\mu\text{m}$ 、长 1.4mm、厚 300nm 的铝或铜金属膜。

Moon等^[38]实现了 3ω 加热膜温度波动实部和虚部分量的同时测量,利用 3ω 谐波实部和虚部分别确定了 Si 薄膜的法向热导率,结果比较接近。

Ju等^[39]认为,低频区域内,加热膜的温度波动由薄膜和基体两部分的温升共同组成;高频区域内,温度波动特性可以忽略基体的作用,只与加热膜的热容和待测薄膜的热导率有关。所以,首先利用低频区域测试数据确定薄膜的热导率,然后结合高频区域的测试数据和 3ω 加热膜温度波动的解析解确定薄膜的热容。

利用 3ω 法可以比较容易地同时实现薄膜面向和法向热导率的测量。Borca-Tasiuc和 Chen^[25]采用两线- 3ω 法测试了厚度为 $60\mu\text{m}$ 的纳米孔铝模板的热导率,

考虑基体的有效厚度、加热膜热容、基体和加热膜的各向异性以及加热膜和最上层薄膜之间的接触热阻,研究了包括基体的多层结构的通用二维导热模型。研究表明,采用单个加热膜的实验数据也可以同时拟合出各向异性薄膜面向和法向的热导率。Tsui等^[26]的实验结果说明,对于纳米孔隙Si膜,由于孔隙的尺度限制,只能得到法向热导率。Borca-Tasciuc等^[28]采用两个宽度分别为 $2\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 的金属膜测试了Si/Ge超晶格晶体的各向异性热导率;采用归一化方法,针对有限厚度、各向异性、下表面绝热的情况,得到温度波动斜率的分析解并给出了斜率- 3ω 法的适用条件;对于宽度比较大的加热膜,其宽度远大于薄膜的厚度,测试信号主要包含薄膜法向的导热信息,对于宽度比较小的加热膜,其宽度与薄膜的厚度相当或小于薄膜厚度,温度波动反映了不同方向的综合导热信息。Ju等^[40]采用两线- 3ω 法测试了薄膜面向和法向的热导率,改变加热膜和试样的尺度比可以反映热导率的各向异性。

传统的斜率- 3ω 方法的测试频率一般小于几千赫兹,通常只能得到材料的热导率,加大测试频率可以提高薄膜法向的空间分辨率并能同时得到多层和多个热物性参数。Ahmed等^[33]把加热频率扩展到兆赫兹范围,使交流加热的热作用深度小于薄膜的厚度,此时基体的影响可以忽略,把单层金刚石薄膜沿厚度方向看作半无限大物体,可以直接拟合出薄膜的热导率;建立的实验系统采用高频下的运算放大器,并且采用小阻值电阻消除了加热器引线和焊盘电阻。但是在高频下测量时没有考虑加热器自身的热容、热阻和接触热阻。Olson等^[34]采用串联热阻抗的形式,同时测试热导率、比热容、各向异性热导率和多层薄膜结构的接触热阻;在高频测试段,加热元件很可能使表面的测试信号失真,在大部分的实验中由于采用的测试频率比较小,一般都可以观测到该现象,但是目前对加热元件对测试结果的影响报道很少。Raudzis等^[36]把测试范围扩大到 $5\text{Hz}\sim 200\text{kHz}$,由单个试样的测试信号可以同时确定膜的厚度和热导率、基体热导率和加热膜热容四个参数;由于热作用深度与试样整体厚度的关系、基体下表面热边界条件、薄膜与基体热导率的相对大小等因素使得温度和频率曲线呈现出复杂的特征。

此外, 3ω 法可用来测试液体的热导率,可以通过增大测试频率减小对流作用对测试结果的影响。Chen等^[46]利用Pt丝测试了FC77的热导率和热容,同时测试了液体下部固体的热导率。Birge等^[48]采用沉积在容器底部的金属加热膜在 $0.01\sim 3000\text{Hz}$ 范围内测量了有机液体的比热容。

除了上述实验研究, 3ω 法测试过程的热分析也逐渐受到重视^[49~51]。Borca-Tasciuc等^[49]利用有限容积法,综合考虑了加热膜的几何形状、试样边界条件(绝热、恒温)以及加热器和试样的热物性,对温度分布和各个因素的影响进行了数值模拟;在低频率区域,可以忽略加热膜热容的影响,这是因为热作用深度远大于加热膜宽度,加热膜处于拟稳态传热状态;在高频区域,温度波动幅度不是加热膜热

导率的函数而是加热膜热容、几何尺度和频率的函数。Jacquot 等^[50]采用 3ω 法测试了体材料和薄膜的热导率并利用有限容积法模拟了试样内部的导热过程,说明四焊盘加热膜比两焊盘加热膜测试误差小。

2.1.2 3ω 法原理

3ω 测试技术是一种与热线法和热带法紧密相关的热导率测量技术。在这三种不同的测量方法中,都采用单独的元件同时用作加热器和温度传感器。热线法和热带法是采用加热器电阻变化的时域特性,而 3ω 法是采用加热器电阻变化的频域特性。 3ω 法把交流量热法和蒸镀在固体表面的宽度与热作用深度相当的微型金属加热器相结合,无论是测量原理还是测量方法,都表现出不同于其他测量方法之处。实际上,在 20 世纪初就发现在交流加热的金属材料的电压信号内包含极其微量的谐波成分,由于微弱信号探测技术的限制,这种方法一直没有得到应用。随着锁相放大技术的发展,Sullivan 等^[13]和 Birge^[14]借助于专门设计的复杂电路首次实现了谐波的分离和探测并用于热容和热导率的测量。Cahill 等^[16]首次提出斜率- 3ω 法原理并用于非导电固体热导率测量。

1. 交流加热谐波分析

3ω 法是在待测材料表面制备一定尺度和形状的微型金属膜,将该金属膜同时作为加热器和温度传感器,然后根据热波频率与温度变化的关系求得待测材料的热导率。在实验过程中,对金属膜施加角频率为 1ω 的具有直流偏移分量的交流电流,根据 Holland 等的分析^[12],考虑金属膜有一定的电阻,因焦耳效应产生的热量将以 2ω 的频率对金属膜和材料加热,金属膜和材料吸收热量后产生频率为 2ω 的温度波。对于纯金属,温度升高,电阻增大。增加电阻的变化频率也是 2ω ,与电流的直流分量和频率为 ω 的交流电流分量共同作用分别产生频率为 2ω 、 3ω 的电压。加热膜两端电压的三次谐波成分只与热作用有关,而基波是电和热信号的综合。

通常,加热器的电阻可以表示为

$$R(t) = R_0[1 + \alpha_{CR}\theta(t)] \quad (2.1.1)$$

可以证明,只要加热器的截面积不变,即使温度分布 $\theta(x)$ 沿加热器长度变化,式(2.1.1)仍然成立。金属膜微型加热器的电阻温度系数 α_{CR} 的表达式为

$$\alpha_{CR} = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (2.1.2)$$

加热器内部的温升必须足够小,这样电阻温度系数可以近似保持为常数。由于 $\alpha_{CR}\theta \ll 1$,加热功率可以近似表示为

$$Q(t) = I^2(t)R_0 \quad (2.1.3)$$