

文章编号: 0258-7025(2004)12-1478-05

利用瞬态热栅法测定固体材料的热扩散率

罗爱华¹, 赵超先^{1,2}, 张淑仪¹, 张仲宁¹, 水修基¹

(¹ 南京大学近代声学国家重点实验室, 江苏 南京 210093; ² 晓庄学院物理系, 江苏 南京 210017)

摘要 实验采用两束脉冲激光干涉形成瞬态热栅的方法, 测量了半导体、金属和合金等固体材料的热扩散率。将实验测定值、理论预计值及公认值进行了比较, 并对比较的结果进行了分析讨论, 说明瞬态热栅法是定征固体热学性质及结构的灵敏且有效的方法。此外, 在实验过程中还检测到固体材料表面附近空气中存在的界面波。

关键词 材料; 材料参量定征; 热扩散率; 瞬态热栅; 空气中的界面波

中图分类号 TN 249; O 551.3 **文献标识码** A

Measurement of the Thermal Diffusivity of Solids by Transient Thermal Gratings Method

LUO Ai-hua¹, ZHAO Chao-xian^{1,2},

ZHANG Shu-yi¹, ZHANG Zhong-ning¹, SHUI Xiu-ji¹

(¹Laboratory of Modern Acoustics, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)
(²Department of Physics, Xiaozhuang Institute, Nanjing, Jiangsu 210017, China)

Abstract In this paper, the principle and experiment of the transient thermal gratings method are introduced. To demonstrate the applicability of the method, the thermal diffusivities of semiconductors, metals, and alloys have been measured by transient reflection grating method. As a result, the measured thermal diffusivities agree well with the values of literatures. In addition, the thermal diffusivities of several alloy samples have been analyzed, which illustrate that different alloy structures have different thermal diffusivity mechanisms. Furthermore, interfacial acoustics wave in the air above the sample's surface has been observed in the experiments.

Key words material; parameter characterization of materials; thermal diffusivity; transient thermal grating; interfacial acoustics wave

1 引言

近十多年来, 利用光声光热技术测定固体热扩散率的方法引起了人们的很大重视^[1, 2]。其中瞬态热栅法由于光照射时间很短、照射面积很小等特点, 特别适用于尺寸小或薄层新材料的热扩散率的表征。

瞬态热栅法是由 Eichler 和 Pohl 等分别独立提出的^[3, 4]。Eichler 等^[3]应用该方法测量了有机液体和红宝石的热扩散率。Pohl 等^[4]则对 NaF 晶体中的第二声进行了研究, 研究结果表明该实验方法具有高灵敏度。此后, 瞬态热栅法还广泛应用于测量

薄膜的热扩散率, Marshall 等^[5]研究了不同温度下 MgO 基底上的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的各向异性热扩散率。在 Harata 等^[6, 7]的研究中, 基于瞬态热栅的方法具有高灵敏度的空间分辨率和时间分辨率, 还将其发展成为一种激光扫描显微成像系统, 用来研究离子注入后材料的结构分布情况以及不同结构区域的热扩散率。

根据材料光学性质的不同, 瞬态热栅法可分为透射法和反射法。Fishman 等^[8]介绍了这两种方法的实验装置。对于透明的样品, 两束脉冲激发光和检测光在样品表面入射, 两束激发光在样品中干涉而产生瞬态热栅, 而检测光由于样品中的热栅发生

收稿日期: 2003-07-25; 收到修改稿日期: 2003-11-24

作者简介: 罗爱华(1979—), 女, 南京大学声学所硕士研究生, 主要从事光声学研究。E-mail: luoaigua@nju.org.cn

衍射,在样品的背面接收透射衍射光,衍射光随时间衰减快慢即反映材料的热扩散特性。由于检测光穿过样品体内,此时得到的信号表征样品的体热扩散。而反射法适用于不透明材料,激发光在样品表面形成热栅,所检测的是样品表面或者样品-气体界面的反射衍射光,由于激发光和检测光在厚度方向的透入深度很浅,测量的是表面的热扩散率。与透射法相比,反射法对于表面特性具有更高的灵敏度。由于测量的是均匀不透明的体材料的热扩散率,因此采用了反射式瞬态热栅法。

2 实验方法

2.1 实验系统

瞬态热栅法实验系统是根据迈克尔逊(Michelson)干涉原理组建的,实验装置如图 1 所示。激发光为 Nd:YAG 脉冲激光,其波长为 532 nm,脉宽为 8 ns,重复频率为 10 Hz。迈克尔逊干涉光路由一个半透半反镜与两个反射镜组成。脉冲激发光通过迈克尔逊干涉光路分成两束后,以一定夹角倾斜入射到样品表面发生干涉。通过调节两束激发光的光程差以达到最大的干涉条纹对比度。由于样品吸收激光能量并无辐射地转变为热能,在样品表层形成了相应的空间周期性温度场——热栅。同时以波长为 633 nm 的连续 He-Ne 激光作为检测光,斜入射于瞬态热栅,其反射光发生衍射。一级衍射光通过小孔和干涉滤光片后,利用光电倍增管接收,经过前置放大器输入到数字示波器。

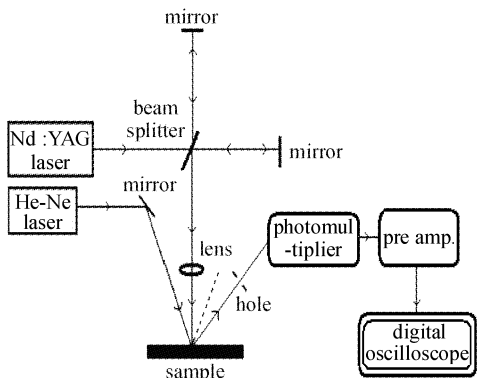


图 1 瞬态热栅法的实验装置图

Fig. 1 Experimental arrangement of the transient thermal grating method

2.2 实验原理

热栅模型如图 2 所示,其温度场分布 $T(x, z, t)$

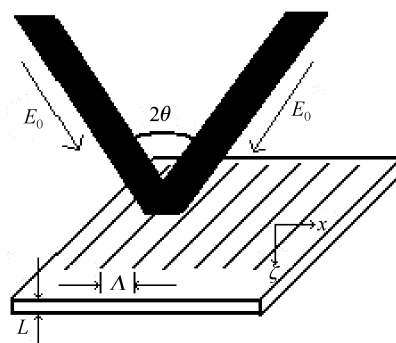


图 2 理论模型

Fig. 2 Theoretical model

可表示为^[9]

$$T(x, z, t) = T_1(z, t)[1 + e^{-q^2 D t} \cos(qx)] \quad (1)$$

式中 q 为热波波矢, $q = \frac{2\pi}{\Lambda}$, Λ 为热栅栅距, $\Lambda = \frac{\lambda_e}{2\sin\theta}$, λ_e 为激发光的波长, θ 为两束激发光夹角的半宽。 $T_1(z, t)$ 为样品厚度方向的温度分布, D 为样品的热扩散率。通过改变两个反射镜的倾角,从而改变两束激发光的夹角 2θ , 可得到不同的热栅栅距为 20 ~ 60 μm 。其中的一级衍射光强可表示为^[9]

$$I_1 = I_0 \left(\frac{4\pi u_0}{\lambda_p} \right)^2 \quad (2)$$

其中 I_0 为 0 级衍射光强, λ_p 为检测光的波长, u_0 是由于热膨胀效应引起的样品表面在 z 方向的位移。假设样品为半无限大,则 u_0 可表示为

$$u_0 = \frac{\alpha E_0}{\rho C} e^{-q^2 D t} \quad (3)$$

式中 α , ρ 和 C 分别为样品的线性热膨胀系数、密度和比热, E_0 为激发光的能量密度。

根据(2)和(3)式,一级衍射光强随时间成指数衰减,因此用以检测一级衍射光强的光电倍增管输出的电信号可以用 e 指数模拟

$$S(t) = \xi e^{-t/\tau} \quad (4)$$

其中 ξ 与检测光的强度、激发光的能量密度以及系统参数有关, τ 为检测信号的衰减常数。根据(2), (3)和(4)式,可以得到 τ 满足

$$\tau = 1/(2q^2 D) \quad (5)$$

利用(5)式即可求得测试样品的热扩散率值。

2.3 实验样品

为了提高样品表面的镜面反射程度,增强检测信号的信噪比,必须首先将样品表面磨平,然后进行抛光处理。同时利用扫描电镜 X 射线能谱仪对这些样品的成分进行了定量测定,分析结果如表 1 所

示。

为了验证本测试系统和测试方法的有效性,首先对纯半导体硅和纯金属铜薄板样品进行了测量,

得到热扩散率值与公认值符合的结果。然后对黄铜、紫铜、铝合金、不锈钢等合金样品的热扩散率进行测量。

表 1 扫描电镜 X 射线能谱仪测定的样品成分构成比例

Table 1 Composition of the samples measured by X-ray energy spectrometer of SEM

Samples	Composition / wt.-%					
Pure silicon	Si: 99.99					
Pure copper	Cu: 99.81					
Brass	Cu: 56.72;		Zn: 43.28			
Copper	Cu: 87.31;	Fe: 2.16;	Cr: 0.94;	Si: 9.59		
Aluminum alloy	Al: 93.36;		Cu: 6.64			
Stainless steel	Fe: 64.25;	Ni: 10.59;	Cr: 16.58;	Ti: 0.13;	Si: 7.49;	Mn: 0.96

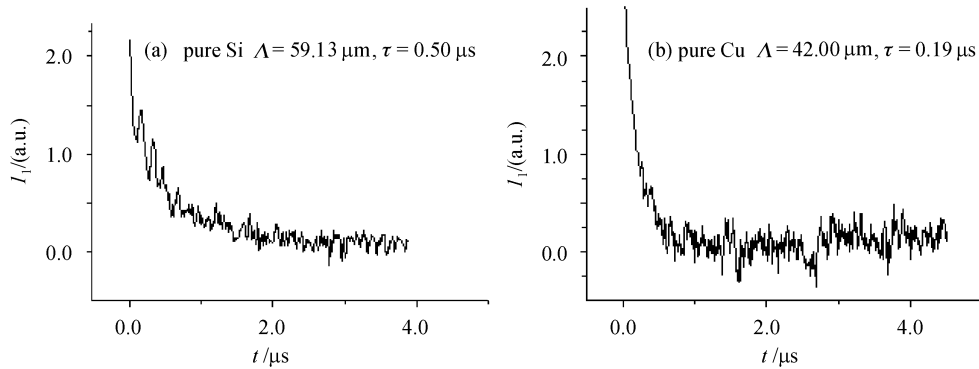


图 3 一级衍射光强随时间的衰减曲线

Fig. 3 First-order diffraction intensity versus time

3 实验结果及其分析

3.1 样品的热扩散率测量结果及分析

图 3 为纯硅和纯铜的一级衍射光强度随时间衰减的曲线。对曲线进行指数拟合,可以得到衰减常数。根据公式(5),求得纯硅和纯铜的热扩散率。

同理,可以测得黄铜、紫铜、铝合金及不锈钢的热扩散率。为了使实验结果更精确,在每一个样品的

表 2 样品热扩散率的实验值与理论预计值及公认值

Table 2 Experimental value, predicted value, and authorized value for the thermal diffusivity of the samples

Samples	Thermal diffusivity / (cm ² /s)		
	Experimental value	Predicted value	Authorized value
Pure silicon	0.87	0.89	0.89 ^[11]
Pure copper	1.17	1.17	1.17 ^[11]
Brass	0.84	0.88	—
Copper	1.12	1.06	—
Aluminum alloy	0.68	0.88	0.67 ^[12]
Stainless steel	0.12	0.26	—

实验过程中,采用了 4 个不同的栅距来测量样品的热扩散率(误差小于 5%),并取其平均值,结果如表 2 所示。

当温度高于德拜温度时,合金的比热可以表示为纯组元比热的线性叠加^[10],合金的密度也可以表示为纯组元密度的线性叠加,若假设合金的导热系数也是各组元与其相应的重量百分比的乘积之和,它们分别可按下列公式计算

$$C_s = \sum_{i=1}^n C_i \omega_i \tag{6}$$

$$\rho_s = \sum_{i=1}^n \rho_i \omega_i \tag{7}$$

$$k_s = \sum_{i=1}^n k_i \omega_i \tag{8}$$

其中 C_s, ρ_s 和 k_s 分别为合金的比热、密度及热导率; C_i, ρ_i 和 k_i 分别表示合金中第 i 种组元的比热、密度及热导率; ω_i 表示合金中第 i 种组元的重量百分比; n 表示合金中所含组元的种类总数。那么该合金的热扩散率 D_s 可以根据下述公式计算

$$D_s = k_s / (\rho_s C_s) \tag{9}$$

根据元素密度和比热的参考值^[11],由式(6)~(9)可

求得表 2 用于参照的理论预计值。

通过对表 2 的实验结果进行对照分析,对于纯半导体硅和纯金属铜,实验值和公认值符合很好,证实了该实验方法的可靠性和精确性。

由表 2 可知,黄铜和紫铜的实验值和理论预计值符合得较好,证明了上述假设成立,即合金的导热系数是各组元与其相应的重量百分比的乘积之和,是各种晶体同时分别作用的总和,即热的传递是独立地由每一种晶体进行的。说明表 2 所示的黄铜和紫铜合金只是不同种类晶体的物理混合,每一种组元仍然保持纯晶体结构^[12]。

对于所测的铝合金样品,由于在铝合金中,铜原子取代了晶格中的铝原子^[13],但铜原子的尺寸和价位都与铝不同,铜的引入引起了声子和电子的散射,导致导热系数的急剧下降。那么上述的假设不成立,即合金的导热系数不等于各组元导热系数的线性叠加。所以铝合金的实验值小于其理论预计值。但是从表 2 看出测量值与公认值符合得很好。

不锈钢的实验值与理论预计值也存在很大的偏差。导热系数和组份成非线性关系。这是由于不锈钢中的组元种类较复杂,各组元在混合过程中发生了一定的化学变化,晶格发生畸变,引起电子和声子散射所致,导致了热扩散率的显著下降^[12]。

3.2 空气中的界面波

图 4(a)为样品 Si 在 $\Lambda = 30.40 \mu\text{m}$ 时检测的信号衰减曲线,由该图可观察到在指数衰减的过程中伴随着微小的随时间衰减的周期性震荡。由于样品表层形成稳定的周期性热栅,热波除向样品内部传播外,还向空气中传播,在样品表面的空气层中建立了空间周期性的温度场。同时,部分热能转换为声波,成为空气中的界面波。由于热传导效应,样品表面的空气达到热平衡,导致了界面波的逐渐衰减,即表现为微小的随时间衰减的周期性震荡。此现象与 Zhang 等^[14]的实验结果相类似。

通过对信号进行快速傅里叶分析,得到如图 4(b)所示的信号功率谱。

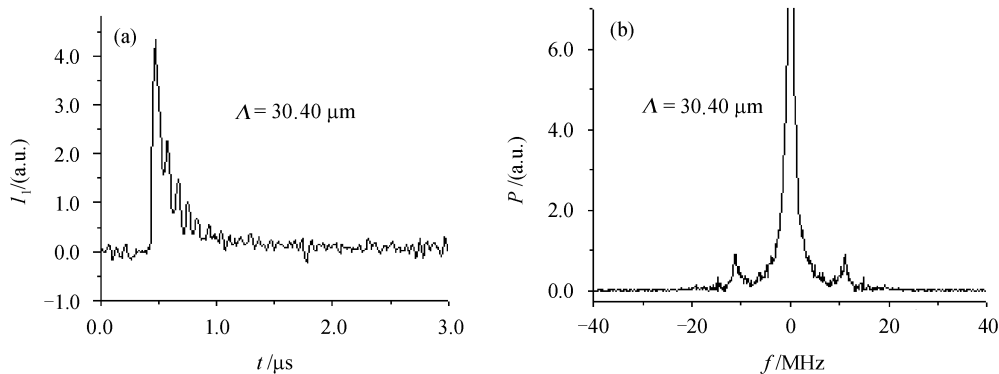


图 4 Si 的一级衍射光强度衰减曲线(a)及其相应的频谱曲线(b)

Fig. 4 Decay curve of the first-order diffraction intensity (a) and corresponding spectrum (b) for pure silicon

由此可以确定声波的震荡频率 f , 根据声速公式

$$v = \Lambda \times f$$

最后求得声波速度 v 为 337.00 m/s, 该速度近似于空气中的声速。所以可以证明伴随指数衰减的震荡信号是空气中的界面波。

4 结 论

利用瞬态热栅法对半导体硅、纯金属铜以及合金材料的热扩散率进行了测定。纯硅和纯铜热扩散率的实验值和公认值符合得很好,说明了该实验方法的可行性。同时将该方法应用于合金材料热扩散

率的测定以及结构分析,进一步证明了瞬态热栅法是定征热学性质及材料结构的灵敏且有效的方法。实验还检测到固体材料表面附近空气中存在的界面波。在以后的研究中,将进一步完善实验系统和理论模型,应用该方法测定液体、多层薄膜以及磁性材料等样品的热扩散率。

参 考 文 献

- 1 Zhang Shuyi Ed. Progress in Natural Science [C]. 9th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Nanjing, China, 1996. 6 supplement
- 2 Wang Peiji, Fan Suhua. Laser photothema scattering technique to measure thermal diffusivity of opaque materials [J]. Chinese J. Lasers, 1998, A25(8):707~710
王培吉, 范素华. 激光光热散射技术测量不透明材料的热扩散

- 率[J]. 中国激光, 1998, **A25**(8):707~710
- 3 H. Eichler, G. Salje, H. Stahl. Thermal diffusion measurements using spatially periodic temperature distributions induced by laser light [J]. *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**(12): 5383~5388
 - 4 D. W. Pohl, S. E. Schwarz, V. Irniger. Forced Rayleigh scattering [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1973, **31**(1):32~35
 - 5 C. D. Marshall, I. M. Fishman, R. C. Dorfman *et al.*. Thermal diffusion, interfacial thermal barrier, and ultrasonic propagation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films: Surface-selective transient-grating experiments [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(17):10009~10021
 - 6 A. Harata, H. Nishimura, T. Tanaka *et al.*. Laser stimulated scattering microscope: A tool for investigating modified metallic surfaces [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, **64**(3):618~622
 - 7 A. Harata, T. Sawada. Evaluation and imaging of materials using picosecond laser-induced ultrasonics [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(Part 1, 5B):2188~2191
 - 8 I. M. Fishman, C. D. Marshall, J. S. Meth *et al.*. Surface selectivity in four-wave mixing: transient gratings as a theoretical and experimental example [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**(9):1880~1888
 - 9 Bufa Zhang. Optical Methods of Thermal Diffusivity Measurement [D]. Ph. D. Thesis of South Bank University, England, 1996
 - 10 Zhu Jusheng, Wang Bingzhou. Fundamental Theory of Metal [M]. Beijing: Yuhang Press, 1992. 40~43
祝菊生, 王炳洲. 金属理论基础[M]. 北京: 宇航出版社, 1992. 40~43
 - 11 D. P. Almond, P. M. Patel. Photothermal Science and Techniques [M]. London: Chapman & Hall, 1996. 16~17
 - 12 E. R. G. Eckert, R. M. Drake, Jr.. Analysis of Heat and Mass Transfer [M]. Beijing: Science Press, 1983. 34~68
E. R. G. 埃克特, R. M. 德雷克. 传热与传质分析[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 34~68
 - 13 Li Hangquan. Introduction of Material [M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2000. 160~162
励杭泉. 材料导论[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 160~162
 - 14 Bufa Zhang, R. E. Imhof. Thermally coupled interfacial acoustic waves observed in transient surface-grating measurements [C]. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 2000. 2781~2798

欢迎订阅 2005 年《硅酸盐学报》

《硅酸盐学报》是中国硅酸盐学会主办的有关无机非金属材料领域的综合性学术期刊。1957 年创刊, 国内外公开发行人。《硅酸盐学报》为 EI 核心期刊, CA, SA, PЖ 收录期刊。

《硅酸盐学报》的任务是报道水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料、人工晶体及非金属矿等各专业在科研、教学、生产、设计方面具有创新性的研究成果, 以促进国内外学术交流, 为我国四个现代化建设服务。读者对象主要是有关专业工作者及大专院校师生。

《硅酸盐学报》具有正式广告经营许可证。证号为: 京海工商广字 0583 号。承办上述专业有关的国内外广告、发布外商来华广告。包括单位介绍和新研究成果、新材料、新产品、新工艺介绍、科技简讯等。《硅酸盐学报》竭诚为各界服务。

《硅酸盐学报》为月刊, 国际标准大 16 开, 正文 128 页, 单价 25 元, 全年 12 期共 300 元。邮发代号 2-695。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与编辑部联系。

地址: 北京百万庄中国硅酸盐学会《硅酸盐学报》编辑室 邮编: 100831

电话: (010)88376444 传真: (010)68342016

E-mail: jccs@ceramsoc.com

Http://www.ceramsoc.com