

密级 _____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

飞秒激光抽运探测法固液界面热输运机理研究

作者姓名	<u>孙方远</u>
指导教师	<u>唐大伟 研究员</u> <u>中国科学院工程热物理研究所</u>
学位级别	<u>工学博士</u>
学科专业	<u>工程热物理</u>
授予单位	<u>中国科学院大学</u>
培养单位	<u>中国科学院工程热物理研究所</u>

2014 年 5 月

**STUDY ON THERMAL TRANSPORTATION MECHANISM OF
SOLID-LIQUID INTERFACES BY FEMTOSECOND LASER
PUMP AND PROBE METHOD**

**By
Fangyuan Sun**

**A Dissertation Submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Engineering**

**Institute of Engineering Thermophysics,
Chinese Academy of Science**

May, 2014

关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权益之问题，将可能承担法律责任。

.....

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解中国科学院工程热物理研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院工程热物理研究所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院工程热物理研究所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

(涉密的学位论文在解密后应遵守此规定)

作者签名：孙方远 导师签名：[Signature] 日期：2014.6.1

.....

关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

作者签名：孙方远 导师签名：[Signature] 日期：2014.6.1

摘要

本文对飞秒激光抽运探测实验系统进行了改进,实现了对宽温度范围、多物质状态纳米材料内部及界面热输运性质的研究。该实验系统使用波长为 800 nm 的飞秒脉冲激光作为探测激光,使用 BIBO 晶体倍频得到的波长为 400 nm 的激光作为抽运激光,该设计保证了 Al 传感层对探测光具有最高的光热反射系数,因此探测信号具有最高的温度灵敏度。同时,截止滤光片对抽运激光的滤出效率可以达到 OD7 以上,保证了将抽运激光对探测信号的影响降低到最小。另外,正弦调制信号和低通滤波器的使用降低了探测信号中的高频噪声,CCD 摄像机显微系统则保证了测量位置的精确选取。这些改进极大地提高了飞秒激光抽运探测实验系统的测量敏感度和精度,为我们进一步研究纳米材料中更复杂的热输运过程提供了基础。

利用该实验系统我们首先研究了多层薄膜纳米结构中的热输运过程,建立了用于飞秒激光抽运探测实验数据分析的理论模型,并对体材料及纳米薄膜材料的热导率、热容以及界面热导等热物性进行了测量。本文研究了纳米薄膜热物性的测量和数据处理方法,提出了用于获得纳米薄膜热物性的简化热输运模型,证明了热导率与界面热导的错误分离会导致薄膜热物性存在尺度效应的假象。另外,本文还提出了一种能够通过一组飞秒激光抽运探测实验数据同时获得体材料热导率和热容的数据处理方法。

本文在飞秒激光抽运探测实验系统基础上建立了真空低温保持系统,利用该系统对各向同性和各向异性材料热物性对温度的依赖性进行了测量。测量结果显示界面热导对温度的依赖性较小,而材料的热导率则随温度的升高逐渐降低,在高于室温的情况下,大多数材料的热导率与温度近似呈反比例关系,结果与德拜模型吻合。各向异性晶体材料结构致密的晶向热导率较高,各晶向的热导率随温度的升高逐渐接近,预计在高温导致晶体结构破坏的情况下,各晶向的热导率差别将不复存在。

本文在飞秒激光抽运探测实验系统基础上建立了用于测量液体热物性的实验平台以及用于数据处理的双向热输运模型,利用该平台对液体的热导率和固液

界面热输运性质进行了测量，并主要研究了固液界面热导的影响因素。本文通过在固体表面制备自组装单分子层（SAM）得到了不同性质的固液界面，测量结果显示固液界面热导同时受到固液界面浸润性和界面两侧材料分子振动态密度匹配程度的影响。本文通过实验观察到 SAM 在固液之间起到了“热桥”的作用，可以显著提高固液界面的热输运能力，分子动力学模拟显示了这种热输运能力的提高是由于 SAM 改善了界面两侧分子振动态密度的匹配程度，而分子振动态密度匹配程度对界面热输运的影响远超过固液界面浸润性的影响，这是国际上首次明确证实了分子振动态密度匹配对固液界面热输运性能的提升起到了至关重要的作用。

关键词：飞秒激光抽运探测，纳米材料，热导率，界面热导，温度依赖性，自组装单分子层，液体浸润性，分子振动态密度匹配

ABSTRACT

In this work, an improved two-color femto-second laser pump-probe time-domain thermoreflectance (TDTR) system is established for the study of thermal transport behavior within nano-scale materials and through interfaces from low temperature to high temperature and from solid materials to liquid materials. The experimental system employs an 800 nm femto-second laser pulses as the probe source and a 400 nm laser generated from a BIBO crystal as the pump source. This design ensures the system works at the most efficient wavelength due to the aluminum transducer has the highest thermoreflectance at 800 nm and thus the system has the highest temperature sensitivity. Meanwhile, the edgepass color filter can cut off the pump laser at OD 7 which means the impact of the pump laser is reduced as much as possible. Moreover, sine wave modulation and low-pass filter reduce the high frequency noises of the system, and a CCD camera microscopy is used to detect any specific location on the samples. These modifications improve the sensitivity and accuracy of the TDTR system, and make the study of the complicated thermal transport in nano-scale materials possible.

The system is first used to study the thermal transport in multi-layered nano-structures, and the theoretical model for data analysis is also built. Thermal properties such as thermal conductivities, heat capacities and interfacial thermal conductances of bulk and nano-scale materials are measured. The measuring and data processing method for nano-film structures is proposed, and three simplified heat transfer models are investigated. The result shows that a separation failure of the thermal resistance between nano-film and interfaces will lead to an apparent size effect of the thermal conductivity. Moreover, a single modulation frequency method is developed for simultaneous determination of thermal conductivity and heat capacity.

A cryostat system is built based on the TDTR system, which is then used to study the temperature dependence of the thermal conductivities of isotropic and anisotropic materials. The result shows the interfacial thermal conductance is nearly independent

to the temperature, while the thermal conductivity decreases with the raise of the temperature, and the temperature dependance shows an inverse proportion when above room temperature. For anisotropic material, the thermal conductivity is highest in the most compact crystal orientation, while the thermal conductivity difference between orientations decreases with the raise of the temperature, and it is expected that the difference will disappear as the temperature is high enough to break the crystal structure.

A platform for liquid thermal property determination is set up based on the TDTR system, and a bi-direction heat transfer model is also built for data processing. The thermal conductivities of liquids and hard-soft interfacial thermal conductances are measured, and then the study is focused on the thermal transport behavior through hard-soft interfaces. Self-assembled monolayers (SAMs) are fabricated on gold surface to modify the wettability and vibrational properties, and the result shows both wettability and vibrational mismatch (acoustic mismatch) will impact the interfacial thermal conductance. It is remarkable that SAMs can act as media to bridge the vibrational mismatch between gold and polymer and thus enable efficient resonance-like thermal transport. Such a strategy can be generalized to any hard-soft material interfaces to provide a design principle that can be used to synthesize nanocomposites for heat transfer applications.

Keywords: femto-second laser pump-probe technique, nano-scale materials, thermal conductivity, interfacial thermal conductance, temperature dependence, self-assembled monolayer, wettability, VDOS mismatch

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	V
图目录.....	IX
第 1 章 引言.....	1
1.1 课题的背景及意义.....	1
1.2 热导率的测量方法.....	2
1.2.1 稳态测量方法.....	2
1.2.2 瞬态测量方法.....	3
1.3 瞬态热反射法用于热输运研究.....	5
1.4 脉冲激光加热中的热输运.....	6
1.4.1 激光能量的吸收过程与载能粒子的非平衡过程.....	6
1.4.2 界面与基底中的热输运.....	8
1.5 研究目的与研究内容.....	10
1.5.1 研究目的.....	10
1.5.2 研究内容.....	10
第 2 章 飞秒激光抽运探测实验系统.....	13
2.1 实验系统概述.....	13
2.2 主要仪器及模块.....	16
2.2.1 Ti:Sapphire 脉冲激光器.....	16
2.2.2 光隔离器.....	17
2.2.3 电光调制器.....	17
2.2.4 BIBO 倍频晶体.....	18
2.2.5 锁相放大器.....	19
2.2.6 CCD 摄像机显微系统.....	20
2.2.7 放大光电探测器.....	22
2.2.8 低通滤波器.....	22

2.2.9 水平样品台.....	23
2.2.10 真空低温保持系统.....	24
2.3 系统调试及误差分析.....	24
2.3.1 激光器的稳定性.....	25
2.3.2 抽运激光的调制.....	25
2.3.3 探测激光的稳定性.....	26
2.3.4 背景噪声的消除.....	30
2.4 本章小结.....	30
第3章 飞秒激光抽运探测实验系统的理论模型.....	33
3.1 实验系统的信号处理.....	33
3.2 实验系统的累积效应.....	36
3.2.1 累积效应的示例.....	36
3.2.2 累积效应的判别.....	38
3.3 飞秒激光抽运探测系统的热输运模型.....	39
3.3.1 一维热输运模型.....	40
3.3.2 三维热输运模型.....	42
3.4 实验数据的拟合方法.....	44
3.4.1 相位差信号的拟合方法.....	45
3.4.2 复数信号的拟合方法.....	47
3.4.3 敏感度分析.....	49
3.5 本章小结.....	52
第4章 纳米结构样品的热物性测量.....	55
4.1 两层纳米结构样品.....	55
4.1.1 敏感度分析.....	55
4.1.2 热导率和界面热导的测量.....	58
4.1.3 热容的测量.....	61
4.1.4 小结.....	64
4.2 三层纳米结构样品.....	65
4.2.1 敏感度分析.....	65

4.2.2 简化热输运模型.....	67
4.2.3 热导率和界面热导的测量.....	73
4.2.4 小结.....	75
4.3 热导率的温度依赖性.....	75
4.3.1 各向同性材料.....	76
4.3.2 各向异性材料.....	77
4.4 本章小结.....	81
第 5 章 液体热导率及固液界面热导的测量.....	83
5.1 样品结构.....	83
5.2 双向热输运模型.....	83
5.3 敏感度分析.....	85
5.4 液体热导率和界面热导的测量.....	88
5.5 本章小结.....	91
第 6 章 界面热输运性质影响因素的研究.....	93
6.1 固液界面浸润性.....	93
6.1.1 样品的制备及表征.....	95
6.1.2 固液界面热导的测量及分析.....	97
6.2 分子振动态密度匹配程度.....	98
6.2.1 样品的制备及表征.....	99
6.2.2 固液界面热导的测量及数据处理.....	103
6.2.3 误差分析.....	108
6.2.4 固液界面热导的测量结果及分析.....	111
6.2.5 分子动力学模拟.....	112
6.3 本章小结.....	116
第 7 章 结论与展望.....	119
7.1 本文研究总结.....	119
7.2 创新点.....	120
7.3 未来工作展望.....	120
主要符号表.....	123

参考文献.....	125
攻读博士学位期间发表的论文与专利目录.....	141
期刊论文.....	141
学术会议.....	141
专利.....	142
致谢.....	143

图目录

图 1-1 常见材料的热导率	2
图 1-2 稳态方法测量热导率示意图	3
图 1-3 瞬态平面热源法使用的传感器	3
图 1-4 瞬态线热源法使用的传感器	4
图 1-5 激光闪光法测量热导率示意图	4
图 1-6 瞬态热反射法实验原理图	6
图 1-7 常见金属的光穿透深度	7
图 1-8 液氮与金属界面热阻的测量结果	9
图 2-1 双色光飞秒激光抽运探测实验系统光路示意图	15
图 2-2 双色光飞秒激光抽运探测实验系统照片	15
图 2-3 Tsunami 系列 Ti:Sapphire 激光器	16
图 2-4 Ti:Sapphire 激光器输出功率与波长的关系	16
图 2-5 I-7090C-M 光隔离器	17
图 2-6 Model 350-160 电光调制器和 Model 25A 驱动器	18
图 2-7 BIBO 晶体倍频模块	19
图 2-8 SR844 锁相放大器	20
图 2-9 IV-BWCAM2 黑白 CCD 摄像机	21
图 2-10 CCD 摄像机显微系统原理图	21
图 2-11 CCD 摄像机显微系统拍摄到的样品表面图像	21
图 2-12 PDA36A 放大光电探测器	22
图 2-13 BLP-30+低通滤波器	23
图 2-14 水平样品台示意图	23
图 2-15 ST-100 真空腔和 T-station 75 涡轮分子泵	24
图 2-16 抽运激光调制示意图	26
图 2-17 1 MHz 正弦信号调制得到的抽运激光脉冲串	26
图 2-18 激光扩束原理图	27
图 2-19 BP-104UV 双扫描狭缝光束质量分析仪	28

图 2-20	BP-104UV 双扫描狭缝光束质量分析仪控制软件	28
图 2-21	测量探测激光光斑位置随位移平台移动的稳定性	29
图 2-22	使用 BP-104UV 光束质量分析仪测量光斑尺寸	29
图 2-23	National Instruments 控制器.....	30
图 3-1	模拟计算得到的锁相放大器信号	38
图 3-2	模拟计算得到的锁相放大器信号	38
图 3-3	模拟计算得到的锁相放大器信号	39
图 3-4	单层平行结构中的一维热输运模型示意图	40
图 3-5	多层平行结构中的一维热输运模型示意图	41
图 3-6	模拟计算得到的锁相放大器虚部信号	46
图 3-7	模拟计算得到的锁相放大器幅值信号和相位差信号	48
图 3-8	复数拟合过程最小化的参数为复数信号 Z 的距离.....	49
图 3-9	Si 与 SiO ₂ 基底样品的锁相放大器幅值信号敏感度.....	50
图 3-10	Si 与 SiO ₂ 基底样品的锁相放大器相位差信号敏感度.....	51
图 3-11	Si 与 SiO ₂ 基底样品的锁相放大器复数信号敏感度.....	51
图 3-12	激光光斑直径的敏感度	52
图 4-1	热导率和界面热导的敏感度	56
图 4-2	厚度为 50 nm 的铝膜对于不同波长激光的透射率	56
图 4-3	热导率和界面热导的敏感度	57
图 4-4	相位修正前与修正后的锁相放大器虚部信号	58
图 4-5	硅基底样品的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线	59
图 4-6	两层结构样品的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线	60
图 4-7	六种材料热导率的测量值与文献值的对比	60
图 4-8	热导率和热容的敏感度	61
图 4-9	改变热导率和热容 20% 时的锁相放大器模拟信号	63
图 4-10	Si 基底样品热导率、热容以及界面热导的测量	64
图 4-11	基底材料热导率对中间层热导率以及界面热导敏感度的影响	66
图 4-12	中间层厚度对中间层热导率以及界面热导敏感度的影响	67
图 4-13	热输运模型示意图	68

图 4-14	两种三层结构样品的模拟锁相放大器信号	69
图 4-15	Al-SiO ₂ -Si 样品的模拟锁相放大器信号	72
图 4-16	Al-SiO ₂ -Si 样品的模拟锁相放大器信号和最佳拟合曲线	72
图 4-17	Al-SiO ₂ -Si 样品的最佳拟合曲线以及拟合决定系数	73
图 4-18	不同模型对三层结构样品实验数据的拟合结果	74
图 4-19	不同温度下 Si 和 Sapphire 热导率的测量以及拟合结果	77
图 4-20	β -Ga ₂ O ₃ 晶体结构示意图	78
图 4-21	β -Ga ₂ O ₃ 晶体晶面示意图	79
图 4-22	β -Ga ₂ O ₃ 晶体热导率以及界面热导的测量结果	79
图 4-23	β -Ga ₂ O ₃ 热容与温度的关系	80
图 5-1	液体热物性测量所使用的样品结构示意图	83
图 5-2	双向热输运示意图	84
图 5-3	窗口材料热导率对水热导率以及界面热导敏感度的影响	86
图 5-4	Al 传感层厚度对水热导率以及界面热导敏感度的影响	87
图 5-5	抽运激光调制频率对水热导率以及界面热导敏感度的影响	88
图 5-6	布里渊反向散射引起锁相放大器信号的震荡	89
图 5-7	基底的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线	89
图 5-8	液体热物性测量得到的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线	90
图 5-9	五种化学试剂及石蜡的热导率测量结果与文献值的对比	90
图 6-1	固体表面形成 SAM 的示意图	94
图 6-2	SAM 测试样品的结构示意图	94
图 6-3	透射电子显微镜图像	95
图 6-4	1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇和 1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇	96
图 6-5	十六烷在 SAM 表面的浸润特性	96
图 6-6	实验步骤以及热物性参数的测量顺序	97
图 6-7	锁相放大器信号以及最佳拟合曲线	98
图 6-8	1-己硫醇的分子结构示意图	100
图 6-9	原子力显微镜扫描图像	100
图 6-10	样品表面高度原子力显微镜扫描结果	101

图 6-11	X 射线光电子能谱学测量结果	102
图 6-12	十六烷在 Au 膜表面以及五种 SAM 表面的浸润性测量.....	103
图 6-13	接触角测量结果与文献值的对比	103
图 6-14	十六烷-硫醇 SAM 样品的锁相放大器信号	104
图 6-15	十六烷-硫醇 SAM 样品的锁相放大器相位差信号细节	105
图 6-16	相位差信号以及最佳拟合曲线	106
图 6-17	相位差信号以及最佳拟合曲线细节	107
图 6-18	抽运激光光斑直径误差对相位差信号的影响	108
图 6-19	基底与液体的热容误差对相位差信号的影响	109
图 6-20	金属层厚度误差对相位差信号的影响	110
图 6-21	金属膜厚度 0.2 nm 误差对固液界面热导测量结果的影响	111
图 6-22	十六烷和石蜡在不同样品表面的界面热导	112
图 6-23	不同固液界面热输运过程的分子动力学模拟	113
图 6-24	十六烷与不同样品的表面附着能	113
图 6-25	Au 原子、硫醇分子和十六烷分子的分子振动态密度	115
图 6-26	C 原子质量的变化对热输运的影响.....	116

第1章 引言

1.1 课题的背景及意义

随着科学技术的飞速发展,纳米材料在科学和工程领域得到了越来越广泛的应用。纳米材料的力学性质、电学性质以及热学性质均与宏观材料具有明显的差异,特别是纳米材料的特征尺寸往往与热输运载能粒子(例如光子、电子、声子、分子等)的平均自由程相当,在热输运过程中,尺度效应会逐渐显现,经典的热输运理论因此不再适用^[1-7]。另外,纳米材料表面积与体积的比值和材料的特征尺寸成反比,因此随着材料尺度的减小,界面对材料热输运性质的影响也变得越来越明显。然而,纳米材料内部的热输运机理现在有些还不明确,有些还需要进一步研究,有些物理量甚至需要重新定义。

纳米材料特殊的热物性在很多科学技术领域都发挥出了重要的作用^[3, 5, 7],其中一个重要的应用是在微电子领域。商用大规模集成电路的晶体管数量如今已达数十亿级别,而推动这种进步的动力则来自于半导体制造工艺的发展,近十年来,晶体管的导线宽度已经从微米级别跃升为目前的 22 纳米甚至更小,厚度从 2 纳米到几个原子的厚度。与此同时,半导体处理器的运行频率已高达 GHz 级别,这意味着载能粒子的输运时间将小于 1 纳秒,芯片自身发热所引起的高温成为影响其性能提升的最重要的制约因素^[8-10]。散热问题同样还制约了半导体激光器的性能^[9, 11, 12]。因此,对微纳尺度热输运机理的研究将对提高集成电路和激光器性能起到至关重要的作用^[13-15],然而,传统的傅里叶热输运模型(Fourier's law)不再适用于这些领域,传统的测量手段也不能有效地获取纳米材料的热物性。

另一个重要例子是热电转换效应,其基本现象是温差与电位差之间的相互转换。热电效应的其中一个现象被称为塞贝克效应(Seebeck effect),这种效应源于不同的金属导体或者半导体之间具有不同的自由电子密度,而这种密度差会引起自由电子的扩散,由于电子同时作为电和热的载体,于是电子的扩散会产生稳定的电位差。塞贝克效应可以用公式 $ZT = S^2 \sigma T / k$ 来描述,其中 S 、 σ 、 T 、 k 分别为塞贝克系数、电导率、温度和热导率^[16-18]。在其他参数保持不变的情况下,

热导率越低，塞贝克效应的热电转换效率就越高，而纳米材料由于尺度效应和界面效应恰恰可以具有比宏观材料低得多的热导率^[12, 19, 20]，因此纳米材料已经在热电转换领域展现出了重要的作用^[21-23]。因而，深入探究纳米材料内部的热输运机理以及准确测量纳米材料的热物性就显得尤为重要。

1.2 热导率的测量方法

宏观尺度下的热输运过程可以使用傅里叶定律描述

$$q = -k\nabla T \quad (1.1)$$

其中 q 为热流密度， k 为热导率， ∇T 为温度梯度。材料的热导率是最重要的热物性之一，它体现了材料输运热量能力，热导率越大材料输运热量的能力就越好，不同材料的热导率差别巨大，如图 1-1 所示（图片来自维基百科）。在不同的应用场景下，需要使用热导率不同的材料，因此对热物性的准确测量是十分必要的。热导率的测量方法主要分为稳态方法和瞬态方法两大类。

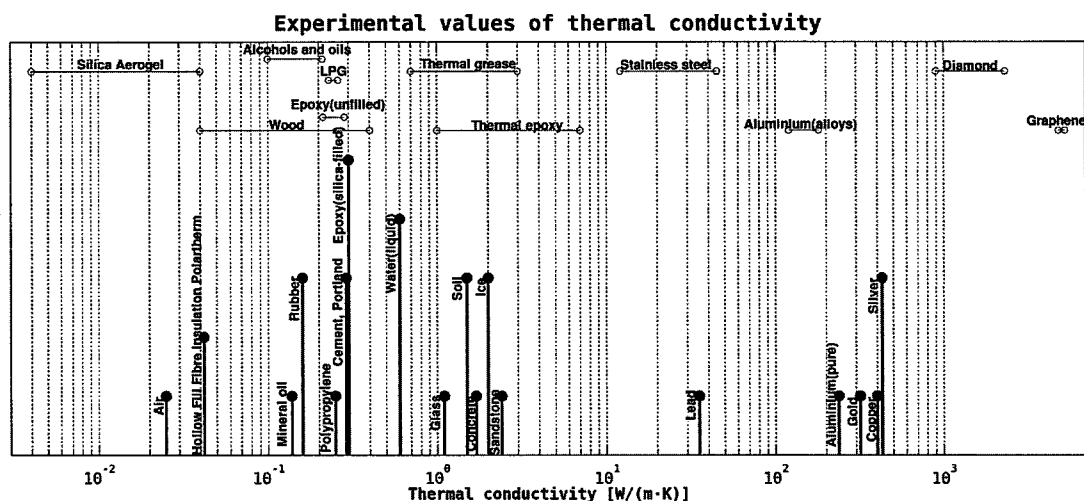


图 1-1 常见材料的热导率

1.2.1 稳态测量方法

热导率测量的稳态方法是指被测量的样品在测量过程中温度保持恒定。通常被测量的样品一端为热源，另一端为热沉，经过足够长的时间后，被测量的样品内部各点的温度将不再变化，通过测量出样品两端的温度和输出的热流，利用公

式(1.1)就可以计算出样品的热导率,如图 1-2 所示。

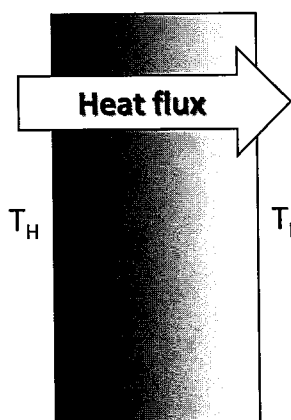


图 1-2 稳态方法测量热导率示意图

1.2.2 瞬态测量方法

热导率测量的瞬态方法是指被测量的样品在测量过程中温度持续变化,瞬态方法的优点是测量过程通常较快。在使用瞬态方法测量热导率的过程中,被测量样品的温度为时间的函数,使用合适的热输运模型拟合温度与时间的关系就可以得到样品的热导率。

(1) 瞬态平面热源法^[24-28]: 瞬态平面热源法是一种适用于体材料热导率测量的方法。该方法使用的传感器如图 1-3 所示,图中黑色部分是金属 Ni 制成的双螺旋结构, Ni 双螺旋结构被固定在两层聚酰亚胺薄膜之间。聚酰亚胺薄膜是一种绝缘材料,可以确保电流仅在 Ni 双螺旋结构中传输。在热导率测量过程中,探测器通常被夹紧于两块材料相同且表面平整的被测量样品之间,在 0 时刻 Ni 双螺旋结构开始通入直流电,根据焦耳定律可以计算出探测器产生的热功率,探测器同时记录自身温度随时间的变化,由此通过热输运模型便可以得出被测量样品的热导率。

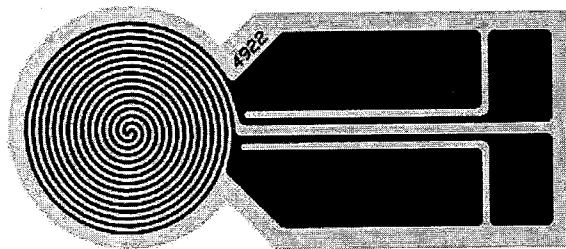


图 1-3 瞬态平面热源法使用的传感器

(2) 瞬态线热源法^[29-31]: 瞬态线热源法是一种适用于流体热导率测量的方法。该方法使用的传感器如图 1-4 所示。瞬态线热源法的测量原理与瞬态平面热源法类似, 利用一根很细的热源加热周围的流体, 热量近似于向垂直于探测器的径向传递, 使用一个或多个与热源距离固定的温度计记录温度随时间的变化, 由此通过热输运模型可以得出流体的热导率。

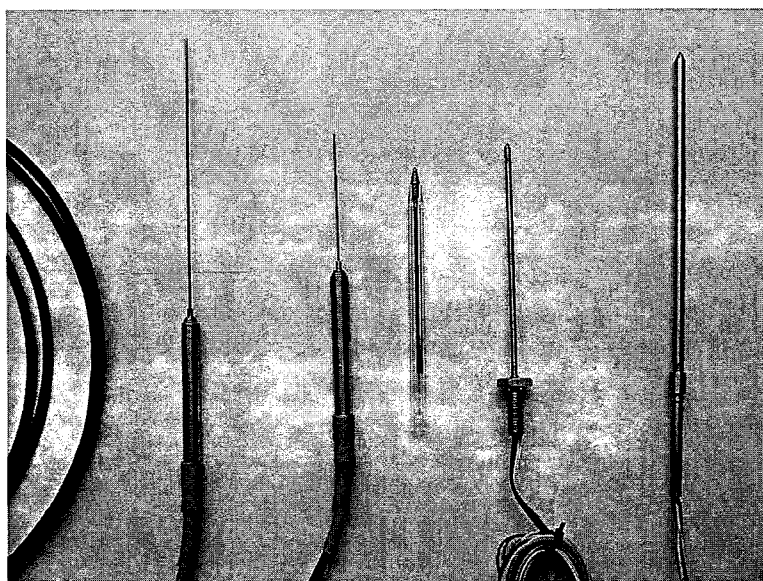


图 1-4 瞬态线热源法使用的传感器

(3) 激光闪光法^[32-36]: 激光闪光法的被测量样品通常为厚度较薄的材料, 使用一个激光脉冲照射样品的表面, 激光中的光子被样品吸收转化为热能向样品内部传递, 通过测量样品背面温度随时间的变化可以得出样品的热扩散率, 进而在样品体积热容已知的情况下可以进一步得出样品的热导率, 如图 1-5 所示。

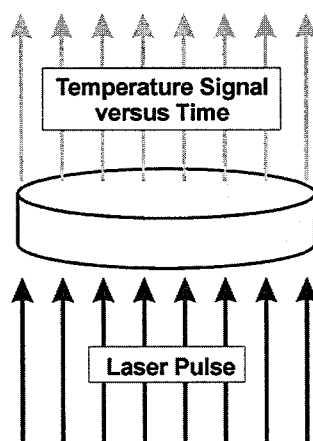


图 1-5 激光闪光法测量热导率示意图

(4) 3ω 方法^[37-41]: 3ω 方法通常需要在被测量样品的表面制备微尺度金属探测器, 类似于瞬态平面热源法, 3ω 方法的探测器将同时作为热源和温度传感器。在实验过程中, 探测器被通入频率为 ω 的交流电信号, 根据焦耳定律探测器会产生频率为 2ω 的热振荡信号, 探测器的温度也同样以 2ω 的频率变化, 金属的电阻率为温度的函数, 通过测量探测器两段电压的变化可以得出探测器的电阻率进而计算出样品表面的温度, 进而通过热输运模型可以得出样品的热导率。

(5) 瞬态热反射法^[42-44]: 瞬态热反射法是一种测量热物性的光学方法, 具有不同于其他测量方法的独特优点, 我们将在下一节中详细介绍瞬态热反射法。

1.3 瞬态热反射法用于热输运研究

随着激光技术的不断发展, 脉冲激光的脉宽已经从纳秒 (10^{-9} s) 级别缩短至飞秒 (10^{-15} s) 级别, 伴随着激光技术的进步, 以激光为依托的实验技术也得到了长足的发展, 利用这些崭新的实验技术, 科学家得以研究更小时间尺度和空间尺度内的物理现象。超短脉冲激光可以提高实验系统的时间分辨率, 进而提高系统的空间分辨率, 例如使用飞秒脉冲激光可以实现皮秒时间分辨率的抽运探测实验, 载能粒子在皮秒时间尺度的输运距离仅为几纳米, 这就意味着我们采集到的探测信号仅仅反映出样品在载能粒子当前输运距离内的物理性质。

最常用的光学测量方法是抽运探测方法, 这种方法分为两步: 第一步是使用一束脉冲激光照射被测量样品的表面, 通过将光能转换为热能加热样品, 这一步被称为抽运过程, 热能逐渐向样品内部传递, 受到材料热物性的影响不同样品的热输运过程不同, 导致样品内部的温度分布不同, 温度会影响样品的光学性质, 例如反射率、吸收率和透射率等; 第二步是使用另一束脉冲激光照射样品来观察样品光学性质的变化, 这一步被称为探测过程。如果实验中被测量的光学性质为样品表面反射率随时间变化, 那么这类实验被称为瞬态热反射法 (transient thermo-reflectance, TTR), 如图 1-6 所示。通过调节抽运脉冲与探测脉冲到达样品表面的时间差, 并观察样品在被加热后不同时间的光学性质, 这种瞬态热反射法也被称为时域热反射法 (Time Domain Thermoreflectance, TDTR), 探测脉冲到达样品的延迟时间由机械延迟平台控制, 延迟平台的移动精度可以达到微米级

别, 对应延迟时间的精度为飞秒级别, 通常小于脉冲激光的脉冲宽度, 因此限制瞬态热反射法时间分辨率的因素为脉冲宽度。

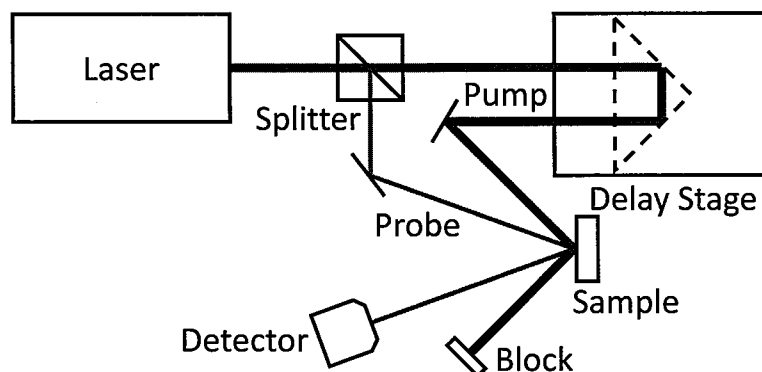


图 1-6 瞬态热反射法实验原理图

由于瞬态热反射法具有很高的时间分辨率, 因而特别适合研究材料在飞秒至纳秒时间尺度内的热输运规律。Paddock 和 Eesley 最早使用瞬态热反射法进行热输运研究^[42, 45], 随后 Maris 小组^[46-48]、Norris 小组^[49]以及 Cahill 小组^[50-54]等对瞬态热反射法进行了改进, Schmidt 等人提出了频域瞬态热反射法^[55-57]。瞬态热反射法被陆续应用在金属内的电声子耦合^[49, 58, 59], 电子扩散^[60-62]以及固体与液体内的相干声波^[63-65]等研究范围。

1.4 脉冲激光加热中的热输运

1.4.1 激光能量的吸收过程与载能粒子的非平衡过程

由于瞬态热反射法需要测量样品表面的反射光, 所以样品表面通常制备金属薄膜作为传感层, 一方面金属薄膜吸收抽运激光的能量并转化为热能, 另一方面金属薄膜反射探测激光并呈现反射率随时间的变化, Al 膜是一种最常用的传感层, Al 膜具有作为传感层的众多必要因素和优点: Al 的光穿透深度较浅, 以 99% 的激光吸收深度作为光穿透深度, 400 nm 波长激光在 Al 中的穿透深度为 31.1 nm, 800 nm 波长激光在 Al 中的穿透深度为 35.4 nm, 图 1-7 展示了 400 nm 和 800 nm 波长激光在常见金属中的穿透深度^[66-68], 可以看出 Al 具有最浅的穿透深度, 这意味着我们可以使用较薄的 Al 膜作为传感层而不必担心激光穿透传感层进入基底。另外 Al 具有较大的光热反射系数和压光系数, 并且与大多数材料具

有较好的粘附性，可以容易地制备在被测量样品的表面。

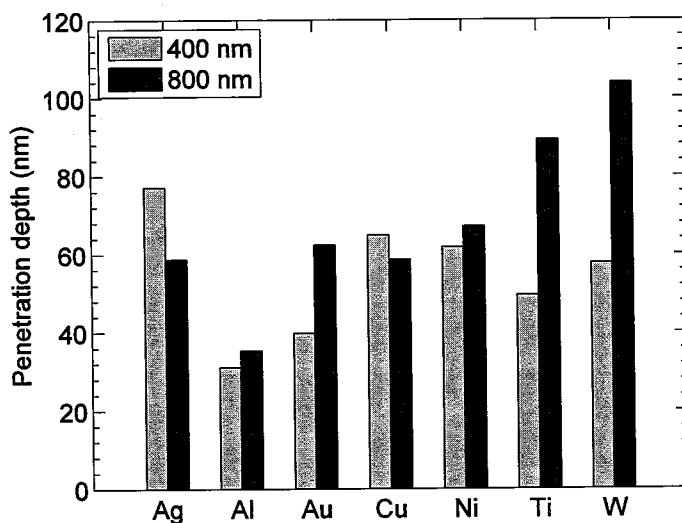


图 1-7 常见金属的光穿透深度

当抽运激光照射到 Al 传感层表面后，光能被转化为热能并在传感层内部传输，首先我们来介绍光能被转化为热能的过程。光子进入金属材料之后首先与自由电子交换能量，这些电子吸收能量之后可以被加速到费米速度 ($\sim 10^6$ m/s^[69])，这些高速电子主要通过两种途径将能量传递至其他电子：弹道输运和电子-电子散射^[69-71]。通常金属中电子的平均自由程为 50 – 100 nm^[72-74]，假设金属传感层厚度为 100 nm，高速电子在 100–200 fs 便可以通过弹道输运到达传感层以内的任何位置，500 fs 传感层内的电子温度将趋于一致^[69-71]。

由于电子热容非常小，电子在吸收光子的能量后可以被加热至数千开尔文的高温，高温电子通过电子-声子散射将能量传递至温度较低的晶格，晶格的振动可以用一种准粒子描述，这种准粒子服从波色-爱因斯坦分布，被称为声子^[72-74]。Anisimov 提出了一种双温度热输运模型来描述金属内的这种过程，这种模型认为电子和声子系统拥有各自的温度 T_e 和 T_p ，各自系统内部的热输运服从扩散方程，系统之间通过电子-声子耦合交换能量，交换能量的能力用电子-声子耦合系数表示^[75]。电子-声子耦合系数与金属的性质和制备工艺有关，Au 的电子-声子耦合系数约为 5×10^6 W/m³K，Al 的电子-声子耦合系数约为 20×10^6 W/m³K。对于厚度为 100 nm 的金属薄膜，在激光脉冲加热后的 500 fs 时间内主要是电子系

统内部的热输运, 500 fs 后电子系统内部达到热平衡, 热输运主要发生在电子系统与声子系统之间, 可以表示为

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} &= -G(T_e - T_p) \\ C_p \frac{dT_p}{dt} &= G(T_e - T_p) \end{aligned} \quad (1.2)$$

其中 C_e 和 C_p 分别为电子和声子的体积热容, T_e 和 T_p 分别为电子和声子的温度, G 为电子-声子耦合系数, 电子-声子温度的平衡时间可以使用以下公式估计

$$\tau^{-1} = G(C_e^{-1} + C_p^{-1}) \quad (1.3)$$

室温下电子的体积热容通常在 $1 \times 10^4 \text{ J/m}^3\text{K}$ 数量级, 在吸收了激光能量后可以上升 2–3 个数量级^[70, 75, 76], 而声子热容约为 $2 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$, 由此可以推算出电子-声子温度的平衡时间在 1–100 ps 之间。实验测量发现, 金属的电子-声子温度的平衡时间通常在几皮秒至数十皮秒之间^[58, 77, 78]。

瞬态热反射法通过测量样品表面反射光的强度来测量样品表面的温度。样品表面反射率随温度变化的系数称为热反射系数, 可以表示为 $d \ln R / dT$ 。光热反射系数越大, 相同温度变化对应的探测信号就越强, Al、Au、Cu 和 Ni 等常见金属的光热反射系数在 $10^{-4} - 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 数量级^[79-81]。实验中我们使用 800 nm 波长的激光作为探测光, Al 在 800 nm 波长具有最高的光热反射系数^[80]。

1.4.2 界面与基底中的热输运

金属传感层通过声子间相互作用将热量透过界面传递至基底材料, 对于导电的基底材料, 热输运过程还包括电子间相互作用^[82-84]。界面热输运可以近似表示为 $q = \Delta T / R = G \Delta T$, 其中 q 为穿过界面的热流密度, ΔT 为界面两侧的温度差, R 称为界面热阻, 其倒数 G 称为界面热导。

声失配模型 (acoustic mismatch model, AMM) 和扩散失配模型 (diffuse mismatch model, DMM) 是最常用的界面热导计算模型^[82, 85-87]。AMM 和 DMM 分

别假设了两种极端的界面条件，AMM 假设界面平整无缺陷，声子通过界面不发生散射，而 DMM 假设声子在界面全部发生散射，通常 AMM 得出的界面热阻为真实值的上限，DMM 得出的界面热阻为真实值的下限，实际的界面热阻值处在两者之间。图 1-8 展示了液氦与金属界面热阻的测量结果，图中纵坐标为界面热阻与温度三次方的乘积^[82]。材料温度越低内部的声子平均自由程越长，界面粗糙度相对平均自由程越小，界面热阻接近 AMM 的预测结果，反之则界面热阻接近 DMM 的预测结果。

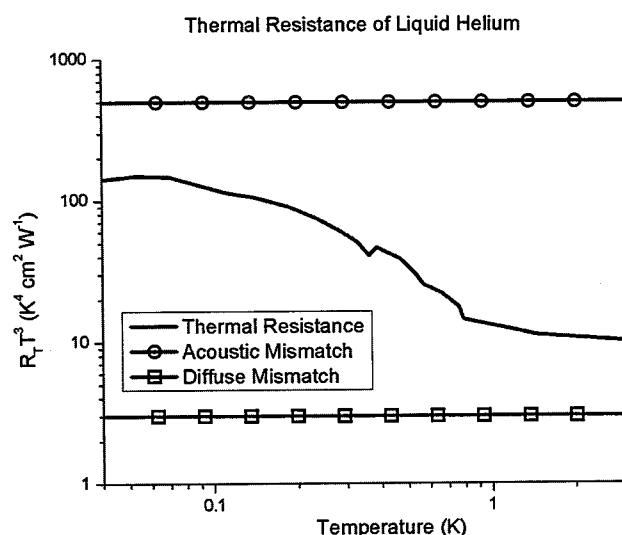


图 1-8 液氦与金属界面热阻的测量结果

真实界面的热输运不仅受界面两侧材料物理性质的影响，界面的粗糙度和制备工艺对界面热阻影响甚至会更大^[82, 83]。Stoner 等人^[47]对固体之间的界面热阻做了系统的研究，Cahill 等人研究了固体之间以及固液之间的界面热阻^[51-53, 88, 89]。通常界面热导的测量结果在 100 – 200 MW/m²K 之间，界面两侧材料性质差异巨大的界面热导可以低至 30 MW/m²K^[52]，而金属之间界面由于同时存在电子热输运，界面热导可以高达 400 MW/m²K^[53]。

绝缘基底材料中的热输运主要依靠声子之间的碰撞，导电基底材料中的热输运同时依靠声子之间和电子之间的碰撞。本文主要研究常温环境中，样品在激光加热 100 – 200 ps 之后的热输运过程，常见材料载能粒子的弛豫时间远小于 100 ps，因此在我们所研究的时间范围内，材料内部的热输运可以用傅里叶传热方程

描述。

1.5 研究目的与研究内容

1.5.1 研究目的

随着信息工业、生命科学与技术、航天技术、能源工程、材料工业、高集成度微电子器件、高功率短脉冲激光技术、微加工技术和微电子机械系统在工程上的应用,人工合成高精尖新材料、超导技术等都有惊人的进展。如超大规模集成电路的热设计和热控制,航天器内生活保障系统的传热过程,生命过程中的热现象,微结构内的流动传热传质,微尺度下物质的热物性及其测量以及工质临界状态下的分子聚合等,由于它们的特征尺度与载热体(分子、电子、声子、光子)等的平均自由程处于同一量级甚至更低,导热的傅里叶定律、流动的 N-S 方程已不再适用,微结构表面的辐射性质也出现奇特的变化,已经不能有效地用传统的传热传质理论及传统的实验方法加以解决。因此需要我们使用更先进的实验手段对微纳尺度的传热理论进行研究,对微纳尺度材料的热物性进行测量。

1.5.2 研究内容

本文使用飞秒激光抽运探测实验系统对多种材料的热物性和界面热导进行了测量,并希望能够解释微纳尺度热输运中独特的现象和性质。主要研究内容包括:

(1) 建立了适用于固体及液体的宽温度范围的双色光飞秒激光抽运探测实验系统,对双色光飞秒激光抽运探测实验系统进行了多项改进,包括:使用 BIBO 晶体提高抽运光能量,使用正弦调制代替方波调制降低高次谐波噪声,使用 CCD 摄像机显微系统精确调整光路及选取样品被测量点,使用放大光电探测器预放大探测信号,使用低通滤波器滤除激光高频噪声。另外,本文主要建立了固体与液体通用的测量平台以及真空低温保持系统,并提出了用于液体测量结果分析的热输运模型,极大地拓宽了原有实验系统的适用范围。

(2) 提出了使用飞秒激光抽运探测实验系统测量数据的复数分析方法, 并对固体材料热物性及界面热导进行了测量, 包括: 体材料的热导率以及体材料与 Al 的界面热导, 如 AlN、Silicon、Sapphire、Quartz、 SrTiO_3 以及 Fused silica; 体材料的热容, 如 Silicon、Sapphire、Quartz 以及 Fused silica; 体材料热导率对温度的依赖性, 如 Silicon、Sapphire、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。

(3) 对三层结构样品的热输运进行了分析, 提出了三种处理测量数据的简化热输运模型, 并对不同中间层厚度的 Al-SiO₂-Si 样品进行了测量。

(4) 提出了飞秒激光抽运探测实验系统用于液体热物性测量的方法以及热输运模型, 并对液体材料热导率及固液界面热导进行了测量, 包括: Acetone、Ethanol、Methanol、Propanol、Water、Hexadecane 以及 Paraffin wax。

(5) 使用飞秒激光抽运探测实验系统对固液界面热导的影响因素进行了研究, 包括固液界面浸润性对 Gold 与 Hexadecane 固液界面热导的影响以及界面两侧分子振动态密度匹配程度对 Gold 与 Hexadecane 和 Paraffin wax 固液界面热导的影响, 并使用分子动力学模拟对分子振动态密度匹配程度的影响进行了分析。

第2章 飞秒激光抽运探测实验系统

在第一章中,我们简要介绍了多种热物性的测量方法,不同的测量方法有其各自适用的范围,其中瞬态热反射实验技术是一种可以用于测量体材料和纳米薄膜材料热物性以及界面热导的方法。在本章中,我们将详细介绍飞秒激光抽运探测实验系统的建立和调试过程,并且对系统中误差的来源加以分析。

2.1 实验系统概述

世界上第一套用于薄膜材料热物性测量的瞬态热反射实验系统由 Paddock 和 Eesley 共同建立^[42],这套系统使用两台经过同步的脉冲染料激光器作为光源,抽运激光和探测激光的波长分别为 633 nm 和 595 nm,激光的脉冲宽度和重复频率分别为 6 ps 和 246 MHz。Capinski 和 Maris 对瞬态热反射实验系统进行了改进,改进后的系统使用一台波长为 632 nm 的脉冲染料激光器作为光源,激光的脉冲宽度和重复频率分别为 200 fs 和 76 MHz,这样的脉冲宽度使得实验系统可以同时用来研究热输运现象和声学现象。UIUC 的 Cahill 研究组使用 Ti:Sapphire 脉冲激光器建立了类似的瞬态热反射实验系统,Ti:Sapphire 脉冲激光器输出激光的波长为 790 nm,脉冲宽度和重复频率分别为 150 fs 和 80 MHz。MIT 的 Chen 研究组在基于 Ti:Sapphire 脉冲激光器的瞬态热反射实验系统的基础上,通过将抽运激光倍频建立了双色光抽运探测实验系统,该系统利用抽运激光与探测激光在波长上的区别,使用滤光片滤除抽运激光,将抽运激光对测量信号的影响降低到最低。

我们所建立的飞秒激光抽运探测实验系统类似于 MIT 的瞬态热反射实验系统,实验系统围绕一台 Ti:Sapphire 脉冲激光器建立,图 2-1 展示了双色光飞秒激光抽运探测实验系统光路示意图,图 2-2 展示了双色光飞秒激光抽运探测实验系统的照片。Ti:Sapphire 脉冲激光器输出的脉冲激光为波长 800 nm,脉冲宽度和重复频率分别为~100 fs 和 80 MHz 的水平线偏振光,激光首先通过光隔离器(Optical Isolator),之后通过一个 1/2 波片(1/2 Waveplate)和偏振分束器(Polarizing Beam Splitter)将激光分为抽运激光和探测激光,1/2 波片可以调节线偏振激光的

偏振方向，而偏振分束器可以分离激光中的水平偏振和竖直偏振部分，激光中的水平偏振部分可以完全通过偏振分束器而竖直偏振部分则被完全反射，我们使用竖直偏振激光作为抽运激光而使用水平偏振激光作为探测激光。抽运激光经过电光调制器（Electro-Optic Modulator），激光强度将被加载某种特定波形和频率的信号。电光调制器之后的反射镜反射效率约为 99.74%，因此会有~0.26%的抽运激光到达反射镜后的光电探测器（PIN Detector），通过该探测器我们可以实时监测抽运激光的调制情况。此后，抽运激光经过三硼酸铋晶体（BIBO Crystal）激光频率被加倍，即波长变为原始波长的一半，使用红光滤光片（Red Filter）可以完全滤除抽运激光中 800 nm 波长的红光，这种双色光系统可以尽可能地降低抽运激光对探测信号的影响。探测激光经过一个机械延迟平台（Delay Stage），该延迟平台可以控制抽运脉冲和探测脉冲到达样品表面的时间间隔，并以此提供实验系统在时域的分辨率，我们使用的延迟平台总行程为 600 mm，探测激光在延迟平台上折返两次，可以提供最长 8 ns 的延迟时间。随着延迟平台的移动，探测激光传播的光程会逐渐变化，由于激光在传播过程中会逐渐发散，因此样品表面的探测激光光斑尺寸会发生改变，为了降低探测激光光斑尺寸变化对测量信号的影响，在探测激光经过延迟平台之前，我们使用扩束装置（Beam Expander）将激光光束放大 3.3 倍。激光光束的发散角与光束尺寸有关，光束尺寸越大其发散角越小，通过扩束我们尽可能减小了探测激光的发散角，从而将延迟平台对光斑尺寸的影响降低到最小。抽运激光与探测激光通过冷光镜（Cold Mirror）合束，共同经过 10 倍光学物镜（10× Objective）聚焦在样品表面。探测激光光路上的偏振分束器和四分之一波片（1/4 Wave）可以将样品表面返回的探测激光从光路中分离出来，通过延迟平台后的探测激光为水平偏振方向，可以完全通过偏振分束器，探测激光在到达样品前后两次经过四分之一波片，其偏振方向由水平变为竖直，在返回至偏振分束器时被完全反射出来。被反射出来的探测激光经过焦距为 300 mm 的平凸透镜聚焦在另一个光电探测器的感应区内，该探测器与锁相放大器相连，用于采集实验信号。由于探测激光所携带的探测信号非常微弱，所以即使有少量的抽运激光到达光电探测器都会严重影响到测量信号，为了将探测激光的影响降低到最小，我们在光电探测器前放置了蓝光滤光片（Blue Filter），该滤光片对波长为 400 nm 蓝光的滤出效率可以达到 OD7 级别，即蓝光的通过率为

10^{-7} ，这种颜色滤光片对抽运激光的滤除效率远高于依靠激光偏振方向滤除抽运激光的滤除效率。另外在光电探测器之前我们加入了可以移除的铝膜反射镜，可以将光线反射至与计算机连接的 CCD 相机，通过 CCD 相机我们可以观察样品表面的质量以及抽运激光与探测激光的光斑重合程度。

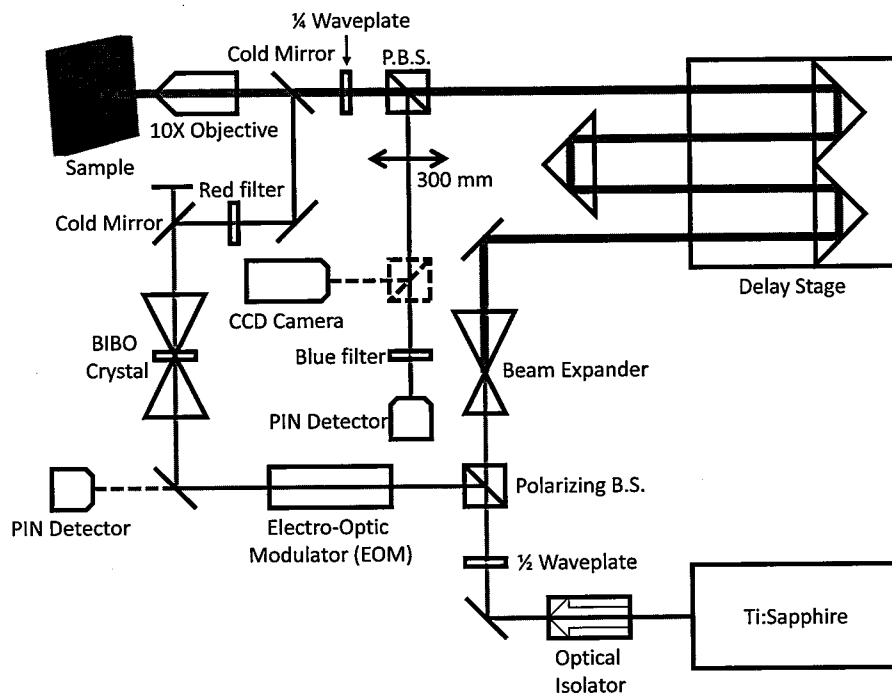


图 2-1 双色光飞秒激光抽运探测实验系统光路示意图

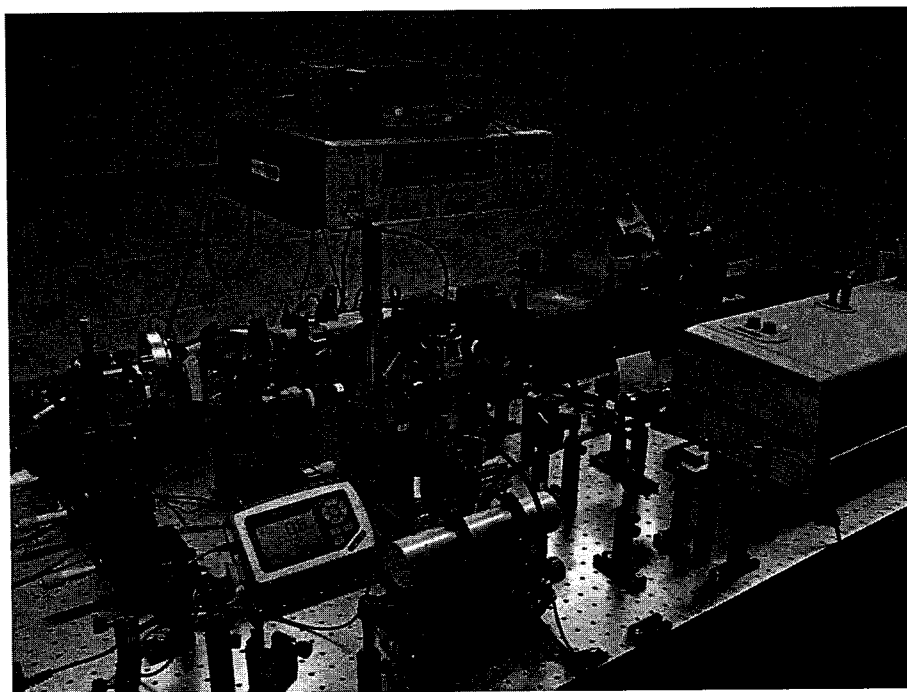


图 2-2 双色光飞秒激光抽运探测实验系统照片

2.2 主要仪器及模块

2.2.1 Ti:Sapphire 脉冲激光器

我们建立的飞秒激光抽运探测实验系统使用 Spectra-Physics 公司生产的 Tsunami 系列 Ti:Sapphire 超快速飞秒脉冲激光器^[90-92], 如图 2-3 所示。如图 2-4 所示, Tsunami 系列激光器在 800 nm 波长具有最高的输出功率, 同时 BIBO 晶体在 800 nm 波长具有最佳的倍频效率, 因此在我们建立的实验系统中将输出波长设定为 800 nm, 激光脉冲的脉宽为~100 fs, 重复频率为 80 MHz。

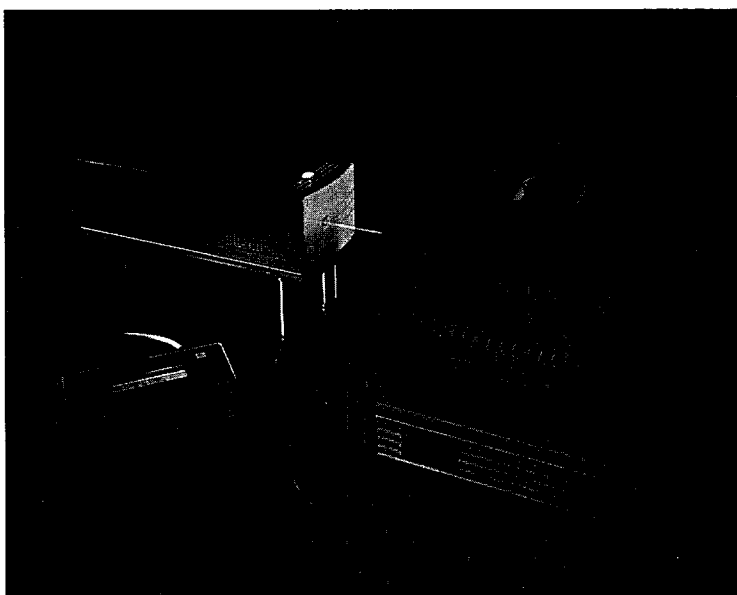


图 2-3 Spectra-Physics 公司生产的 Tsunami 系列 Ti:Sapphire 激光器

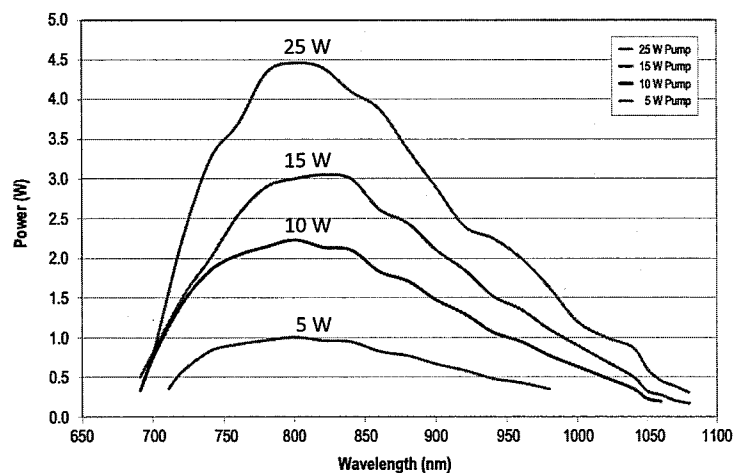


图 2-4 Tsunami 系列 Ti:Sapphire 激光器输出功率与波长的关系

2.2.2 光隔离器

光隔离器又被称为法拉第隔离器，是一种只在一个方向透过光线的装置。它能隔离光源使得其背反射不能透过。背反射经常导致系统的不稳定性，这将会带来很多问题。模式跳跃，振幅调制，频率漂移都是不稳定性可能带来的副作用。更严重的是，由背反射所导致的功率峰值可能会永久性地损伤激光和光学元件等设备。本文的飞秒激光抽运探测实验系统使用 ISOWAVE 公司生产的 I-7090C-M 光隔离器，对于 800 nm 波长激光正向透射率达到 89%，反向隔离率达到 40 dB，如图 2-5 所示。

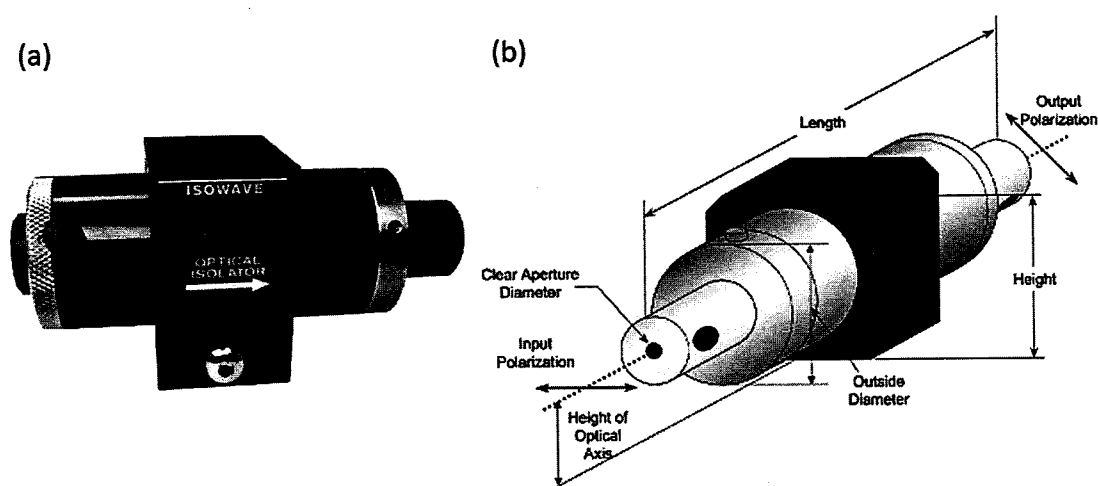


图 2-5 ISOWAVE 公司生产的 I-7090C-M 光隔离器，(a) 实物照片和 (b) 三维尺寸图

2.2.3 电光调制器

电光调制器 (Electro-optic modulator, EOM) 是一种利用电光效应将特定信号加载到被调制激光上的仪器^[93-95]，电光调制器可以调制激光的相位、频率、强度以及偏振等属性。电光调制器相比声光调制器 (Acousto-optic modulator, AOM) 可以将激光调制到更高的频率，通常声光调制器的调制频率低于 2 MHz 而电光调制器的调制频率可以高达数 GHz。热波在被测量样品内部的穿透深度与调制频率有关，调制频率越高热穿透深度越小，因此使用电光调制器可以实现更小的热穿透深度，从而实现对界面热输运性质的测量。本文建立的飞秒激光抽运探测实验系统使用 Conoptics 公司生产的 350-160 电光调制器，如图 2-6 (a) 所示，

与其他飞秒激光抽运探测实验系统不同的是，我们使用 25A 驱动器代替常用的 25D 驱动器，如图 2-6 (b) 所示。25D 驱动器为数字信号驱动器，可以将抽运激光调制为高质量的方波输出，然而锁相放大器仅提取光电探测器所采集信号中的一次基波频率对应的信号，方波信号中的其他高次谐波则作为噪声被锁相放大器滤除，这种方式需要占用锁相放大器较高的动态存储，因此锁相放大器在使用中需要设置在高噪声档 (High Noise)，导致信噪比下降，25A 驱动器为模拟信号驱动器，可以将抽运激光调制为高质量的正弦波输出，光电探测器所采集信号中的高次谐波噪声将大大降低，因此锁相放大器在使用中可以工作在低噪声档 (Low Noise)，提高采集信号的信噪比。

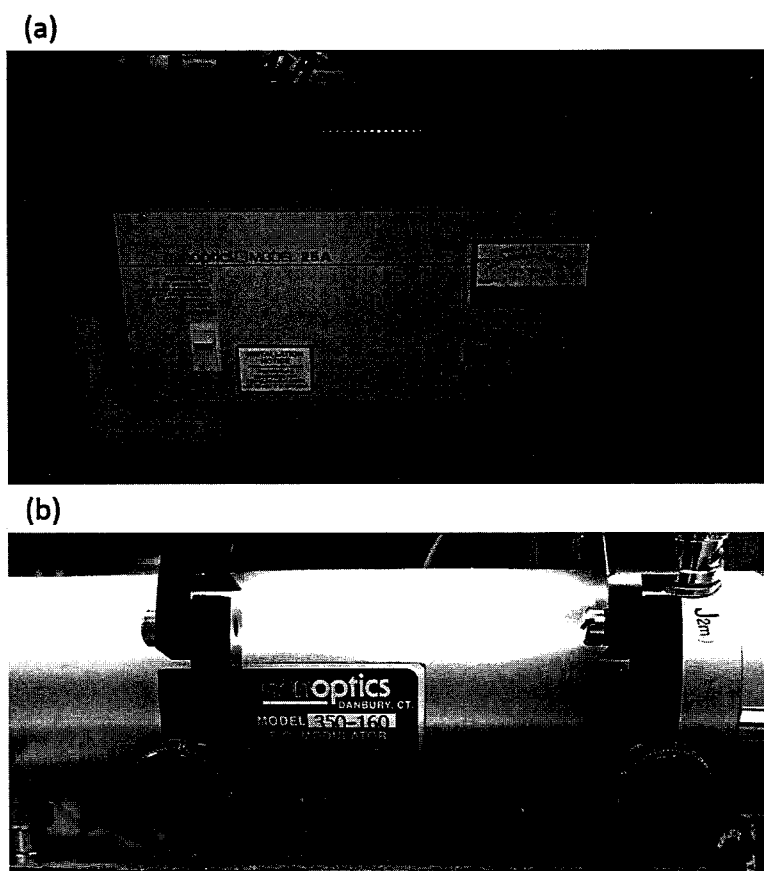


图 2-6 (a) Model 25A 驱动器, (b) Model 350-160 电光调制器

2.2.4 BIBO 倍频晶体

我们建立的飞秒激光抽运探测实验系统为双色光系统，波长为 800 nm 的抽运激光经过 BIBO 倍频晶体后^[96-98]，频率加倍波长减半至 400 nm，采用不同颜

色抽运激光和探测激光的目的是为了降低抽运激光对探测信号的影响,传统的单色光瞬态热反射实验系统利用抽运激光和探测激光偏振方向的不同来滤除抽运激光,这种方法的滤除效率通常为 OD3 ~ OD4,而截止滤光片可以达到 OD7 以上的滤除效率,我们使用 Thorlabs 公司生产的 FEL0600 蓝光滤光片和 FES0600 红光滤光片。BIBO 晶体的非线性光学系数大约为 LBO 晶体的 3.5 ~ 4 倍, BBO 晶体的 1.5 ~ 2 倍,因此我们选用 BIBO 晶体以提高倍频之后 400 nm 波长抽运激光的能量。BIBO 晶体的倍频效率与激光能量密度有关,能量密度越大倍频效率越高,为了达到更高的倍频效率,800 nm 波长的抽运激光经过焦距为 25.4 mm 的平凸透镜聚焦在 BIBO 晶体上,较短焦距的透镜可以得到更小的聚焦光斑尺寸和更高的能量密度,如图 2-7 所示。

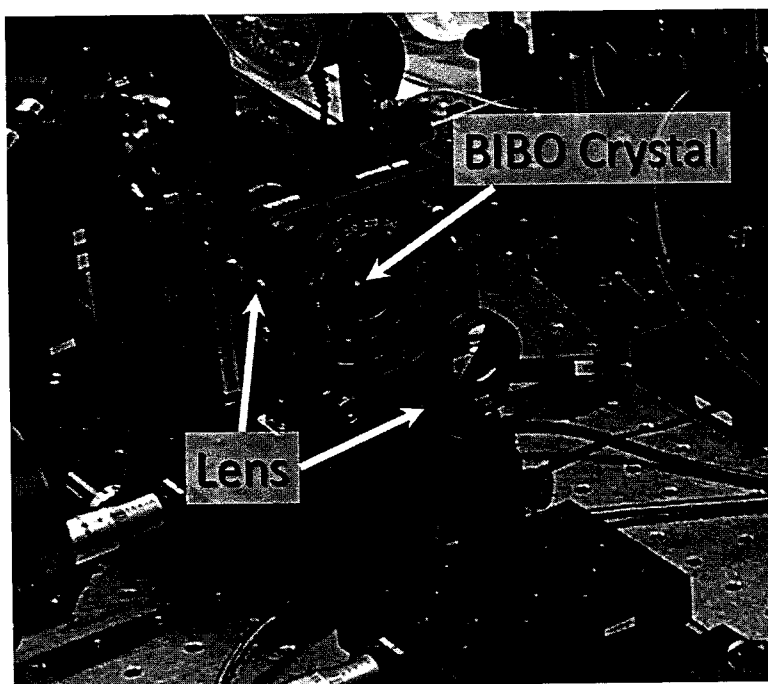


图 2-7 BIBO 晶体倍频模块,平凸透镜通过安装在二维手动位移平台与 BIBO 晶体对准

2.2.5 锁相放大器

我们建立的飞秒激光抽运探测实验系统使用 Stanford Research Systems 公司生产的 SR844 锁相放大器,如图 2-8 所示。锁相放大器是一种可以从信噪比极低的信号中分离出特定载波频率信号的放大器^[99,100]。锁相放大器具有极窄的带宽,可以提取出输入信号中在参考信号附近极窄带宽范围内的信号并将其放大输出。

锁相放大器是根据正弦函数的正交性原理工作的,首先锁相放大器将一定时间段(通常从几毫秒到几秒)内的输入信号与参考信号相乘,参考信号可以来自于锁相放大器内部的振荡器或者外部信号源,相乘后的信号为直流信号,其信号强度为输入信号中与参考信号频率相同部分的信号强度,输入信号中与参考信号频率不相同的部分被衰减滤除。输入信号中与参考信号频率相同但是相位相差 90° 的部分也同样被衰减滤除,因此锁相放大器是一种对相位敏感的探测器。

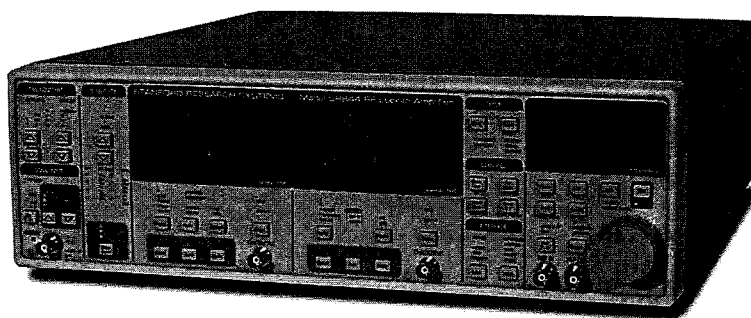


图 2-8 Stanford Research Systems 公司生产的 SR844 锁相放大器

2.2.6 CCD 摄像机显微系统

我们建立的 CCD 摄像机显微系统使用 Industrial Vision Source 公司生产的 IV-BWCAM2 黑白 CCD 摄像机,如图 2-9 所示,CCD 摄像机可以拍摄到样品表面的实时图像,帮助我们在样品表面精确选取被测量点,以及调节抽运激光与探测激光光斑在样品表面的重合度。CCD 摄像机显微系统的工作原理如图 2-10 所示,样品表面发出的光线通过 10 倍光学物镜和 300 mm 平凸透镜构成的显微系统并在 CCD 摄像机感光元件上成像,该显微系统的放大倍数为 $M = f_2/f_1 = 15$ 。CCD 感光元件的像素密度为 1280 ppi,因此该显微系统对于样品表面的观察分辨率约为 $1\text{ }\mu\text{m}$,这足以观察到样品表面的清晰图像,如图 2-11 所示,图 (a) 为质量较差的样品一角的 CCD 拍摄照片,样品表面的缺陷和污染在 CCD 图像上呈白色,表面清洁的高质量样品的 CCD 图像呈纯黑色,图 (b) 为探测激光照射在样品表面形成的光斑,同样我们也可以得到抽运激光的光斑,通过调节光路使探测激光与抽运激光光斑重合。

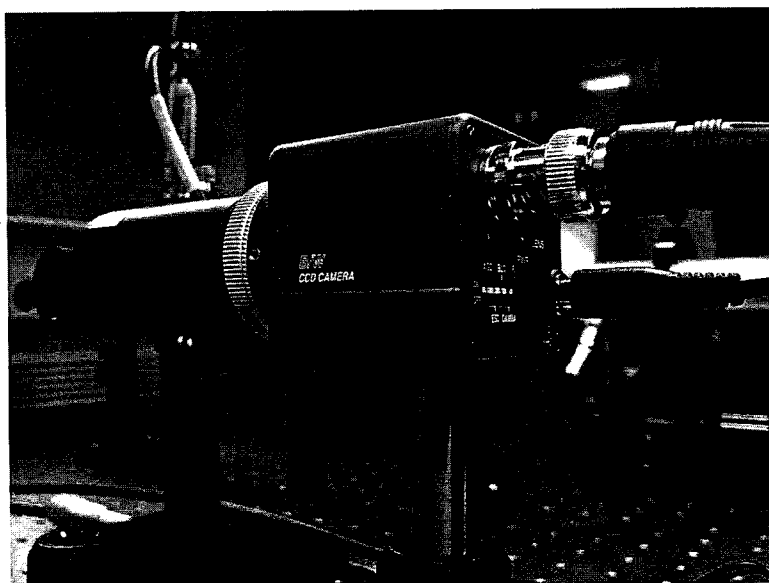


图 2-9 Industrial Vision Source 公司生产的 IV-BWCAM2 黑白 CCD 摄像机

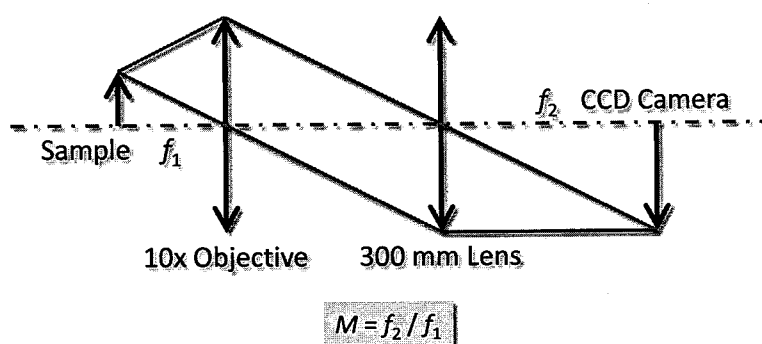


图 2-10 CCD 摄像机显微系统原理图

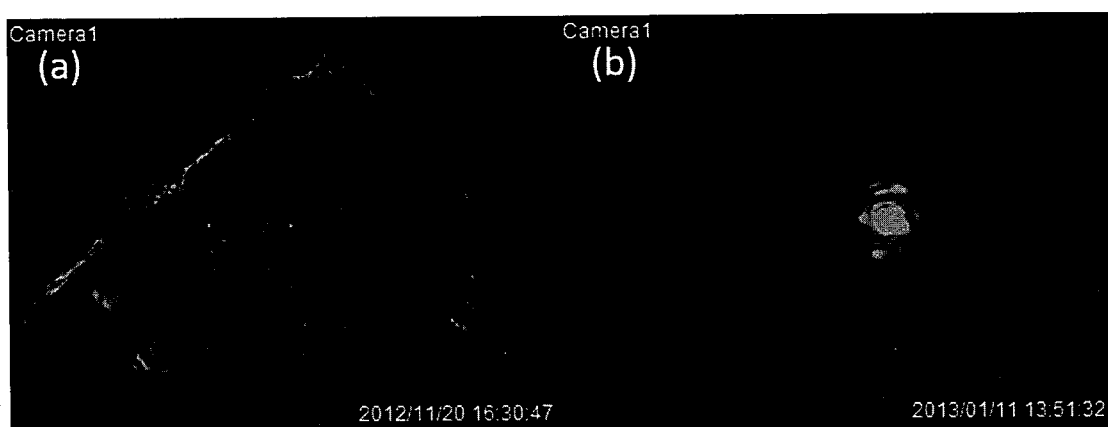


图 2-11 CCD 摄像机显微系统拍摄到的样品表面图像，(a) 表面质量较差的样品一角，(b) 探测激光照射在样品表面形成的光斑

2.2.7 放大光电探测器

我们建立的飞秒激光抽运探测实验系统使用 Thorlabs 公司生产的 PDA36A 放大光电探测器替代以往常用的 DET10A 偏压光电探测器，如图 2-12 所示，PDA36A 探测器内部自带了低噪声、宽带的增益可调的放大器，相比 DET10A 探测器灵敏度更高，可以为锁相放大器提供更优质的信号。PDA36A 探测器的波长敏感范围为 350–1100 nm，感光面积为 13 mm²，相比 DET10A 探测器的 0.8 mm² 可以大大降低对光路精准度的要求。PDA36A 探测器在 0 dB 增益档的频率带宽为 DC – 10 MHz，10 dB 增益档的频率带宽为 DC – 5.5 MHz。通常我们使用 5 MHz 正弦信号调制抽运激光，PDA36A 探测器增益设置为 10 dB。



图 2-12 Thorlabs 公司生产的 PDA36A 放大光电探测器

2.2.8 低通滤波器

我们建立的飞秒激光抽运探测实验系统使用 Mini-Circuits 公司生产的 BLP-30+低通滤波器，如图 2-13 所示。光电探测器采集到的探测信号信噪比通常非常低，噪声主要来源于探测激光自身的 80 MHz 重复频率和电光调制器调制波形中的高频谐波分量。BLP-30+低通滤波器允许通过的频率带宽为 DC – 32 MHz，而对频率为 80 MHz 的噪声信号衰减率高于 40 dB，因此光电探测器信号中与参考信号频率相同的部分可以完全通过滤波器，而高频噪声将被尽可能地滤除，极大

地提高了锁相放大器输入信号的信噪比，减小了锁相放大器对动态存储的需求。

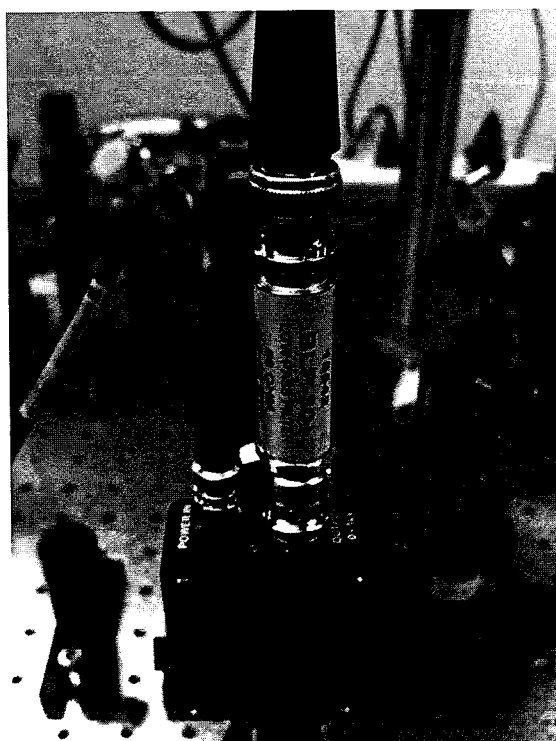


图 2-13 Mini-Circuits 公司生产的 BLP-30+低通滤波器

2.2.9 水平样品台

为了能够同时测量液体和固体等多种样品的热物性，我们设计了可以将被测量样品水平放置的样品台，如图 2-14 所示，样品台可以三维移动从而准确将样品放置于激光焦点处，同时配合 CCD 摄像机精确选取被测量点，样品台使用的反射镜为铝膜反射镜，对 400 nm 和 800 nm 激光的反射率分别为 89%和 71%。

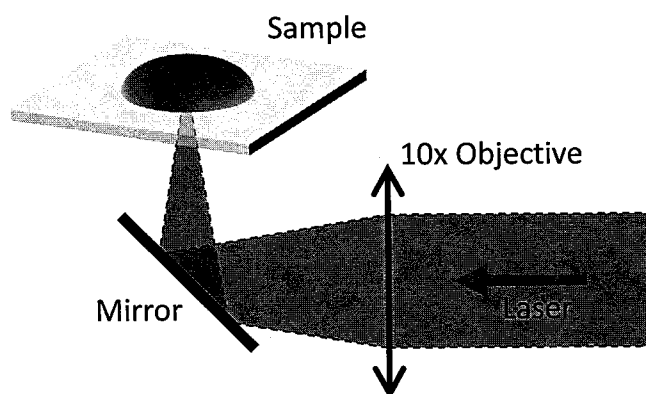


图 2-14 水平样品台示意图

2.2.10 真空低温保持系统

为了研究不同温度条件下的热输运规律，我们建立了真空低温保持系统，如图 2-15 所示，我们使用 Janis Research 公司生产的 ST-100 真空腔以及 Edwards 公司生产的 T-station 75 涡轮分子泵建立了真空低温保持系统。该系统可以达到的最低温度为液氮的沸点 4.2K，最高温度为 500 K。目前我们仅使用液氮作为系统的制冷剂，可以达到的最低温度为液氮的沸点 77.4 K。在低温条件下，系统需要较长时间达到热平衡，而且任何样品与制冷棒之间的热阻都会影响系统达到热平衡所需的时间，因此在真空低温保持系统使用中应尽可能减少不必要的界面热阻，真空腔内的样品台应选择铜等高热导率材料，并使用螺栓将样品台尽可能紧密地固定在制冷棒上。

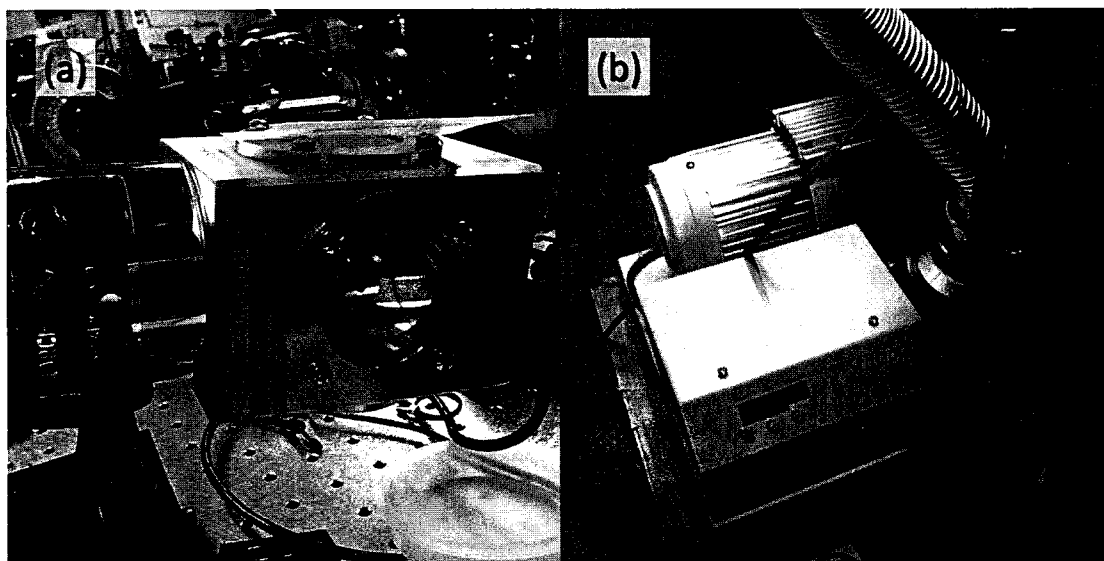


图 2-15 (a) Janis Research 公司生产的 ST-100 真空腔, (b) Edwards 公司生产的 T-station 75 涡轮分子泵

2.3 系统调试及误差分析

在飞秒激光抽运探测实验系统建立完成后，我们对系统进行了调试以验证系统整体的有效性，并且对系统误差的主要来源进行了分析。飞秒激光抽运探测实验系统测量的是极其微弱的光热反射信号，每个微小细节的精确程度都会影响系统的测量误差，下面我们将介绍系统调试过程中的较为重要的几个部分。

2.3.1 激光器的稳定性

Tsunami 系列 Ti:Sapphire 超快速脉冲激光器的输出波长范围可调, 由于激光器的输出功率和 BIBO 晶体倍频效率均在 800 nm 波长为最佳值, 因此光路的整体设计和光学元件的选取均以 800 nm 波长作为基准。但是 Ti:Sapphire 激光器的输出波长对环境温度的变化较为敏感, 随着实验的进行, 环境温度通常会逐渐升高, 此时激光器的输出波长会发生变化, 甚至会导致光路发生变化, 因此在实验过程中应尽可能保持环境温度的恒定, 每间隔一段时间要对激光器的输出波长进行监测。

2.3.2 抽运激光的调制

抽运激光作为系统中的信号来源, 其调制质量会极大地影响探测器测量信号的质量。抽运激光在被调制之前为单脉冲能量大致相同的脉冲串, 如图 2-16(a) 所示, 电光调制器将参考信号电压加载到调制器内部的 KDP 晶体上, 由于电光效应抽运激光的偏振方向将随加载电压发生偏转, 位于电光调制器末端的偏振分束器可以将激光的水平偏振部分和竖直偏振部分分离, 因此电光调制器的输出激光便携带有参考信号相同的波形。被调制过的抽运激光加热样品表面会引起样品表面温度和反射率的周期性变化, 这种周期性变化会被探测激光感应到并由光电探测器转变为电信号, 锁相放大器最终从探测器信号中提取与参考信号频率相同的部分, 锁相放大器信号的频率与抽运激光的调制频率相同, 幅度与抽运激光的调制幅度成正比, 因此抽运激光的调制幅度越大探测信号越强。探测激光可以被调至的最大幅度为激光的单脉冲能量值, 如图 2-16(b) 所示, 调制后的抽运激光单脉冲最小能量为 0, 最大能量为调制前的单脉冲能量。图 2-16(c) 和 (d) 展示了两种质量较差的调制, 两种调制情况具有相同的调制幅度但是电光调制器的输出功率不同, 电光调制器的输出功率从高至低为: (d) > (b) > (c), 因此不能单纯从输出功率的高低判断激光的调制质量。我们在电光调制器后放置了用于监测抽运激光调制质量的光电探测器, 该探测器为 Thorlabs 公司生产的 DET10A 高速光电探测器, 该探测器的上升时间为 1 ns, 可以检测到抽运激光的单个脉冲, 图 2-17 展示了 1 MHz 正弦信号调制得到的抽运激光脉冲串。

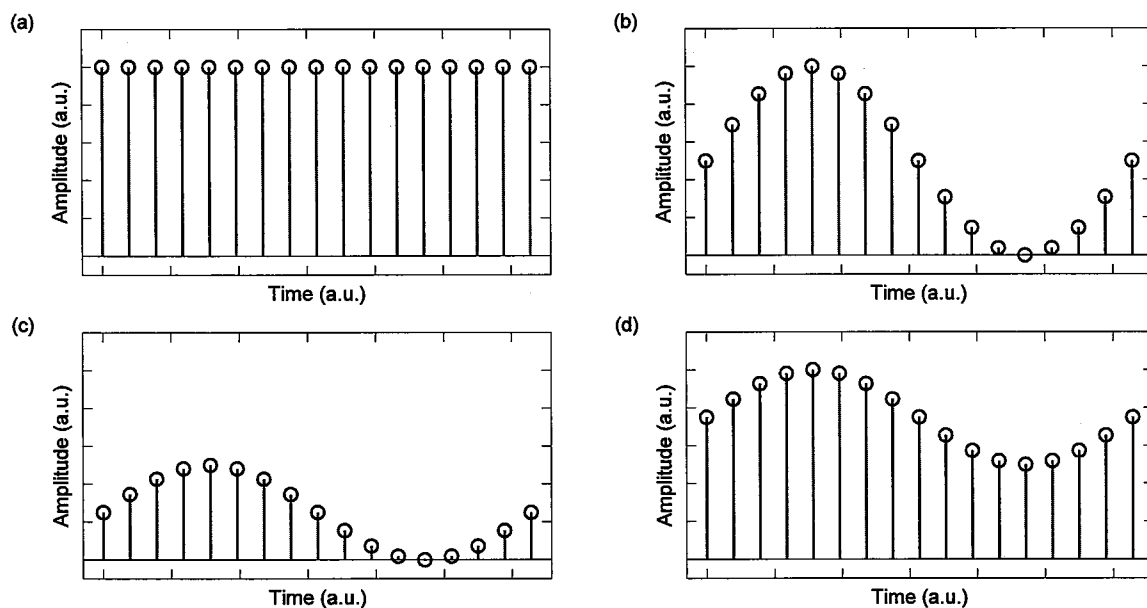


图 2-16 抽运激光调制示意图, (a) 未调制激光, (b) 最佳激光调制, (c)、(d) 较差的激光调制

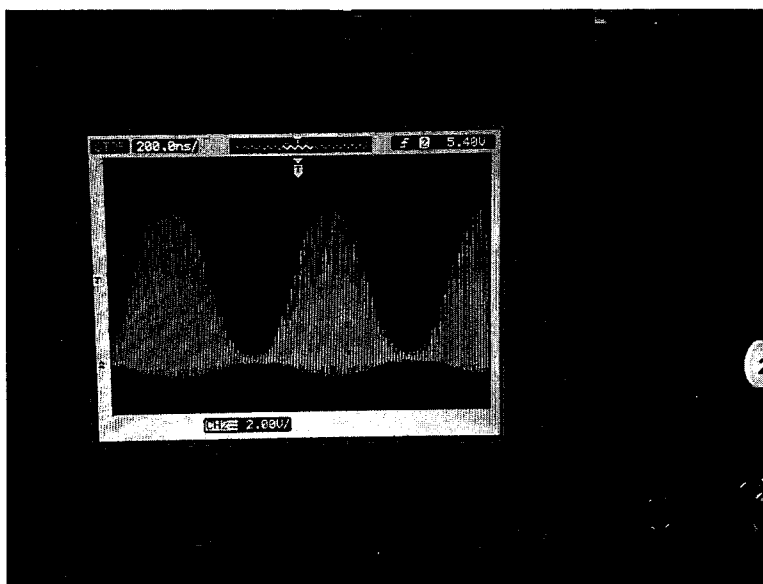


图 2-17 1 MHz 正弦信号调制得到的抽运激光脉冲串

2.3.3 探测激光的稳定性

飞秒激光抽运探测实验对光路的要求极其精密,任何光路的变化都会影响探测信号,光路中最难以保证稳定的部分就是探测激光,由于探测激光需要经过机械延迟平台,光程较抽运激光长很多,延迟平台的振动以及探测激光随延迟平台移动的变化等因素都影响探测激光的稳定性。Ti:Sapphire 激光器输出的飞秒激光近似为高斯光束,高斯光束的半径在光轴方向总大于一个最小值 w_0 ,这个最小值

被称为束腰。波长为 λ 的光束半径在 z 轴上的分布为

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (2.1)$$

这里将 $z=0$ 定义为束腰的位置，其中

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.2)$$

被称为瑞利距离。当 $z \gg z_R$ 时，光束半径 $w(z)$ 趋近于一条直线。这条直线与中央光轴的夹角的 2 倍被称为光束的发散角，它等于

$$\theta \approx \frac{2\lambda}{\pi w_0} \quad (2.3)$$

由公式(2.3)可知，光束发散角与光束半径成反比，光束半径越大其发散角越小。为了保持探测激光的准直，减小探测光束半径随延迟平台移动所产生的变化，我们在延迟平台之前加入了激光扩束模块，扩束原理如图 2-18 所示，焦距 f_1 为 -30 mm 的平凹透镜与焦距 f_2 为 100 mm 的平凸透镜共焦点放置，激光依次通过平凹透镜和平凸透镜后，光束半径将扩大 $M = -f_2/f_1 \approx 3.3$ 倍，发散角降低为原来的 30%。Ti:Sapphire 激光器输出激光的光束半径约为 2 mm，扩束后约为 7 mm。

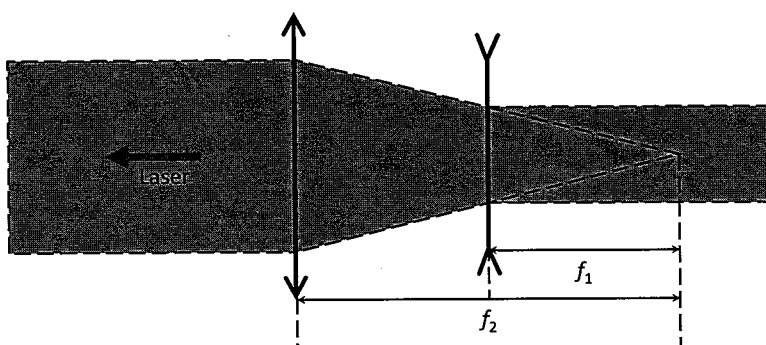


图 2-18 激光扩束原理图

扩束模块对平凹透镜和平凸透镜绝对共焦点，如果两透镜之间的距离小于共

焦点距离，扩束后的光束将逐渐发散，如果两透镜之间的大于共焦点距离，扩束后的光束将逐渐收缩，这样会极大地影响测量信号。为了确保两透镜共焦点，我们使用 Thorlabs 公司生产的 BP-104UV 双扫描狭缝光束质量分析仪观察光束半径随延迟平台移动的变化，如图 2-19 和图 2-20 所示，并逐渐调节两透镜之间的距离直至光束半径不再随延迟平台的移动发生变化。



图 2-19 Thorlabs 公司生产的 BP-104UV 双扫描狭缝光束质量分析仪

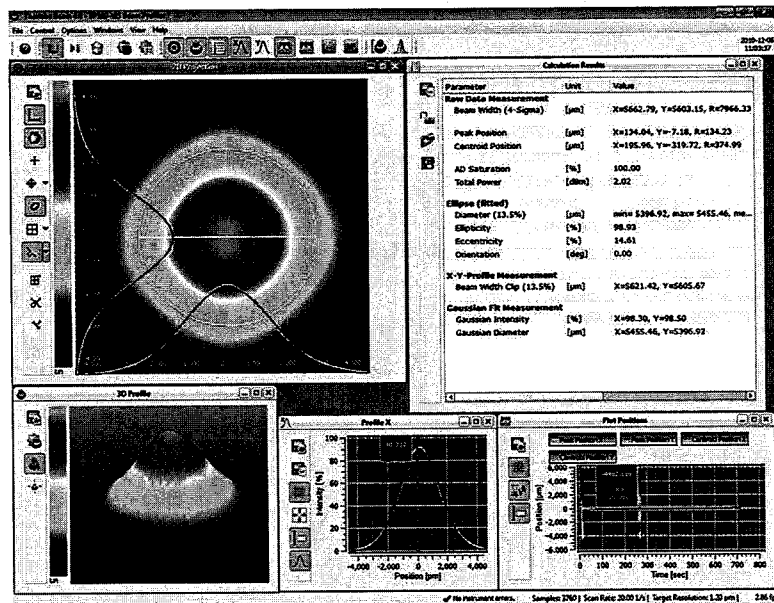


图 2-20 BP-104UV 双扫描狭缝光束质量分析仪控制软件

在飞秒激光抽运探测实验过程中，抽运激光和探测激光应始终保持重合，但

是探测激光的位置可能随延迟平台的移动而发生变化,这也是探测信号的重要误差来源之一。Thorlabs 公司生产的 BP-104UV 双扫描狭缝光束质量分析仪控制软件可以实时监测光斑位置坐标,实验前我们需要调整探测激光光路使位移平台在移动过程中探测激光位置不变,如图 2-21 所示。另外通过该调节过程还可以确保抽运激光与探测激光光斑重合在样品表面。

在飞秒激光抽运探测实验数据处理过程中,抽运激光和探测激光光斑的尺寸将作为输入参数代入热输运模型,因此光斑尺寸的准确性也会影响测量结果的准确性,刀口法是一种常用的测量光斑尺寸的测量方法,但是刀口法测量的过程复杂,并不适合每次实验进行测量。我们使用 BP-104UV 光束质量分析仪测量光斑尺寸,该方法操作简单迅速,适合每次实验前测量光斑尺寸,如图 2-22 所示。

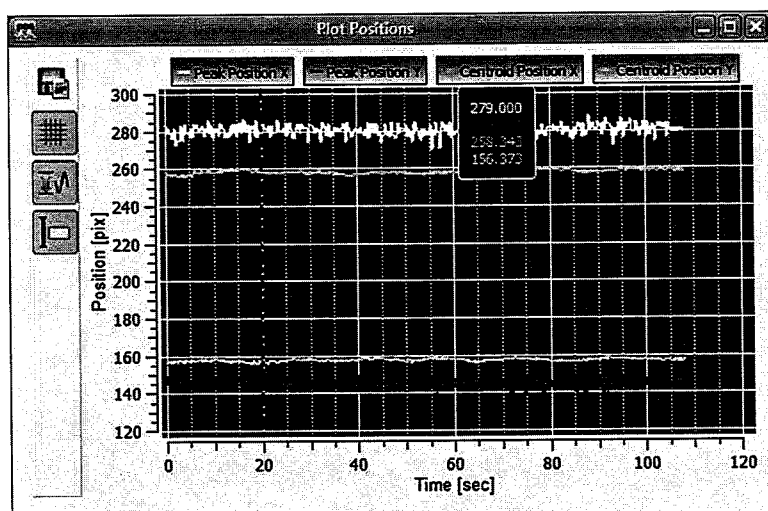


图 2-21 使用 BP-104UV 光束质量分析仪测量探测激光光斑位置随位移平台移动的稳定性

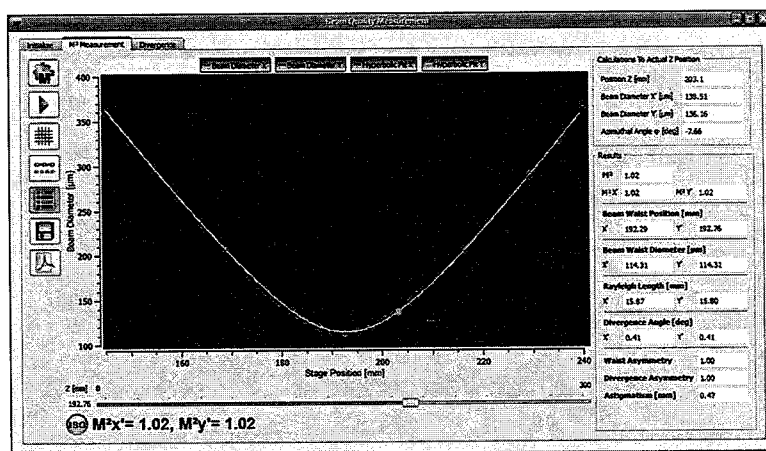


图 2-22 使用 BP-104UV 光束质量分析仪测量光斑尺寸

2.3.4 背景噪声的消除

在没有抽运激光照射样品表面时,锁相放大器仍然可以从探测器信号中提取到微弱的与参考信号频率相同的信号,我们称之为背景噪声,当实验测量信号信噪比较低或者信号本身强度与背景噪声可比时,测量结果受背景噪声的影响就会比较明显。为了得到正确的测量信号,需要从测量信号中消除背景噪声,我们使用 National Instruments 生产的控制器驱动一个马达,如图 2-23 所示,该马达可以带动一个遮光片在正式测量前阻断抽运激光测量背景噪声,并在正式测量过程中自动将背景噪声消除。



图 2-23 用于控制遮光片驱动器马达的 National Instruments 控制器

2.4 本章小结

本章介绍了飞秒激光抽运探测实验系统的整体设计方案,并对系统中的主要仪器和模块进行了详细介绍,最后介绍了系统的调试过程和误差分析,主要包括以下部分:

(1) 使用 25A 模拟信号驱动器,可以将抽运激光调制为高质量的正弦波输出,光电探测器所采集信号中的高次谐波噪声大大降低,因此锁相放大器在使用中可以工作在低噪声档 (Low Noise),提高采集信号的信噪比。

(2) 使用 BIBO 晶体建立双色光抽运探测实验系统, BIBO 具有较高的倍频效率。使用 400 nm 激光作为抽运光 800 nm 激光作为探测光, Al 传感层对于 800 nm 激光具有更高的光热反射系数, 采用不同颜色抽运激光和探测激光的目的是为了降低抽运激光对探测信号的影响, 传统的单色光瞬态热反射实验系统利用抽运激光和探测激光偏振方向不同来滤除抽运激光, 这种方法的滤除效率通常为 OD3 ~ OD4, 而截止滤光片可以达到 OD7 以上的滤出效率。

(3) 使用 CCD 摄像机显微系统可以观察到样品表面的实时图像, 帮助我们在样品表面精确选取被测量点, 以及调节抽运激光与探测激光光斑在样品表面的重合度。

(4) 使用 Janis Research 公司生产的 ST-100 真空腔以及 Edwards 公司生产的 T-station 75 涡轮分子泵建立了真空低温保持系统, 该系统可以达到的最低温度为液氮的沸点 4.2K, 最高温度为 500 K, 可以用来研究不同温度条件下的热输运规律。

(5) 使用平凹透镜与平凸透镜构成扩束模块, 可以将探测激光的发散角降低至原来的 30%, 减小光斑尺寸在延迟平台移动过程中所产生的变化对测量信号的影响。

(6) 使用低通滤波器降低测量信号中激光器自身重复频率和调制频率的高频分量, 提高锁相放大器输入信号的信噪比。

第3章 飞秒激光抽运探测实验系统的理论模型

飞秒激光抽运探测方法是通过最小化实验数据与理论模型之间误差的方式,拟合得到未知的热物性参数。数据的拟合过程总体分为两步:首先,在全部参数已知的情况下,理论模型可以计算出理想的飞秒激光抽运探测信号,这个过程称为正问题;然后,通过调整未知参数的取值,将理论模型计算出的理想信号与实验数据之间的误差最小化,就可以得到未知参数的真实结果,这个过程称为逆问题。飞秒激光抽运探测方法的理论模型可以分为相对独立的两部分:一部分是将光电探测器的输出信号转变为锁相放大器的输出信号,这部分称为信号处理;另一部分是被测量样品对抽运探测的热响应过程,这部分称为热输运模型。本章第一节将介绍飞秒激光抽运探测系统的信号处理,第二节将介绍飞秒激光抽运探测方法中的一个重要现象——“累积效应”,第三节将介绍飞秒激光抽运探测系统的热输运模型,第四节将介绍飞秒激光抽运探测实验数据的预处理及拟合方法。

3.1 实验系统的信号处理

本节将利用线性时不变系统理论对飞秒激光抽运探测系统的信号处理进行分析。线性时不变系统理论是一种被广泛应用于在电子工程领域的分析方法,尤其是在电路、信号处理和控制理论中^[101-103]。线性时不变系统同时满足线性和时不变性:线性是指系统的输入和输出之间同时满足齐次性和叠加性。若系统的输入为

$$x(t) = Ax_1(t) + Bx_2(t) \quad (3.1)$$

则系统的输出为

$$y(t) = Ay_1(t) + By_2(t) \quad (3.2)$$

对于任何 A 和 B 都成立。其中 $y_i(t)$ 是输入为 $x_i(t)$ 时系统的输出。时不变性是指如果将系统的输入信号延迟 τ 秒,那么得到的输出除了这 τ 秒延时以外是完全相同的,称这样的系统是“时不变”的。即若系统输入 $x(t)$, 对应的输出为 $y(t)$, 则

输入为 $x(t+\tau)$ 时系统的输出为 $y(t+\tau)$ 。

对于飞秒激光抽运探测系统, 如果系统的温度变化足够小, 则系统的热物性可以视为常数, 那么系统温度变化应该满足线性和时不变性, 因此可以使用线性时不变系统理论进行分析^[104-106]。利用线性时不变系统理论我们可以得出飞秒激光抽运探测系统的“传递函数”, 通过传递函数可以将系统的输入信号转变为输出信号。

$$z(t) = Z(\omega_0) e^{i\omega_0 t} = A e^{i(\omega_0 t + \phi)} \quad (3.3)$$

其中 ω_0 为系统的调制频率, $e^{i\omega_0 t}$ 为系统的输入信号, $Z(\omega_0)$ 为系统的传递函数, A 和 ϕ 分别为锁相放大器输出的振幅和相位信号。锁相放大器的输出信号是抽运光与探测光时间差和系统热物性的函数。

本文中的飞秒激光抽运探测实验系统使用 Ti 蓝宝石激光器作为光源, 其输出为重复频率 80 MHz 的脉冲激光串, 也就是说相邻激光脉冲到达被测量样品的时间间隔为 12.5 ns, 而单个激光脉冲的脉宽约为 200 fs。由于单个激光脉冲的脉宽远小于相邻激光脉冲的时间间隔, 因此单个激光脉冲可以简化为脉宽为 0 能量为 Q 的狄拉克 δ 函数。重复频率为 ω_s 的脉冲激光串经过电光调制器被频率为 ω_0 的正弦信号调制, 该调制正弦信号可以表示为

$$x(t) = e^{i\omega_0 t} \quad (3.4)$$

为了便于频域下的分析, 我们对公式(3.4)进行傅里叶变换得到

$$X(\omega) = 2\pi\delta(\omega - \omega_0) \quad (3.5)$$

使用采样定理^[102, 103, 107], 我们可以得到频域下抽运激光的表达式

$$Q(\omega) = \frac{2\pi Q_{\text{pump}}}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega_0 - k\omega_s) e^{-ik\omega_s T_0} \quad (3.6)$$

其中 Q_{pump} 为单个抽运激光脉冲的能量, T 为相邻激光脉冲的时间间隔, T_0 为任意

长度的延迟时间, ω_0 为电光调制器的调制频率, $\omega_s = 2\pi/T$ 为激光脉冲的重复频率。被测量样品表面的温度响应可以表示为

$$\Theta(\omega) = H(\omega)Q(\omega) = \frac{2\pi Q_{\text{pump}}}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega) \delta(\omega - \omega_0 - k\omega_s) e^{-ik\omega_s T_0} \quad (3.7)$$

其中 $H(\omega)$ 为频域下被测量样品对单位强度抽运激光的脉冲响应, 也就是热输运模型。类似于抽运激光, 探测激光同样可以表示为单个激光脉冲能量为 Q_{probe} , 重复频率为 ω_s 的 δ 函数, 但探测激光与抽运激光到达被测量样品表面存在时间差 τ 。通过对公式(3.7)使用采样定理, 可以得到频域下的探测激光信号

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= \frac{\beta Q_{\text{probe}}}{T} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Theta(\omega - l\omega_s) e^{-il\omega_s(T_0 + \tau)} \\ &= \frac{2\pi\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T^2} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega - l\omega_s) \delta(\omega - \omega_0 - (k+l)\omega_s) e^{-il\omega_s \tau} e^{-i(k+l)\omega_s T_0} \end{aligned} \quad (3.8)$$

其中 β 为被测量样品表面的光热反射系数。当 k 和 l 为任意整数时, δ 函数仅在 $\omega = \omega_0 + (k+l)\omega_s = \omega_0 + n\omega_s$ 情况下为非零值, 其中 $n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ 。锁相放大器仅提取参考频率 ω_0 附近非常窄的频率带宽范围内的信号, 由于 ω_s 远大于 ω_0 , 因此所有 $n \neq 0$ 的频率信号都会被锁相放大器滤除, 仅有 $\omega = \omega_0$ 的信号可以被锁相放大器提取, 此时 $l = -k$ 。将 $l = -k$ 带入公式(3.8)可以得到

$$Z(\omega) = \frac{2\pi\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + k\omega_s) e^{ik\omega_s \tau} \delta(\omega - \omega_0) \quad (3.9)$$

对公式(3.9)进行逆傅里叶变换可以得到

$$z(t) = \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T^2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + m\omega_s) e^{im\omega_s \tau} e^{i\omega_0 t} \quad (3.10)$$

对比公式(3.10)和公式(3.3)可以得出飞秒激光抽运探测系统的传递函数

$$Z(\omega_0) = \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T^2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + m\omega_s) e^{im\omega_s \tau} \quad (3.11)$$

公式(3.11)有另一个等价的表达形式

$$Z(\omega_0) = \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T} \sum_{n=0}^{\infty} h(nT + \tau) e^{-i\omega_0(nT + \tau)} \quad (3.12)$$

其中 $h(t)$ 是时域下被测量样品对抽运激光的脉冲响应。

3.2 实验系统的累积效应

由于相邻抽运激光脉冲的到达被测量样品表面的时间间隔为 12.5 ns，而在大多数实验条件下，被测量样品并不能在 12.5 ns 内从被加热状态恢复到加热前的平衡状态，因此被测量样品将在被加热的状态下继续吸收抽运激光的能量，抽运激光的能量将在被测量样品的内部累积，从而使测量到的实验信号有别于被测量样品对单个激光脉冲的响应。在飞秒激光抽运探测系统的信号处理推导过程中实际已经考虑了累积效应的影响，本节将详细讨论累积效应对实验测量的影响。

首先我们来分析激光脉冲的两种极端情况：激光脉冲时间间隔趋近于正无穷和趋近于零。当激光脉冲时间间隔趋近于正无穷时，公式(3.12)可以表示为

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Z(\omega_0) = \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T} h(\tau) e^{-i\omega_0 \tau} \quad (3.13)$$

当激光脉冲时间间隔趋近于零时，公式(3.12)可以表示为

$$\lim_{T \rightarrow 0} Z(\omega_0) = \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T^2} H(\omega_0) \quad (3.14)$$

脉冲时间间隔为零的脉冲激光等价于连续激光，因此公式(3.14)也是连续激光抽运探测系统的传递函数。

3.2.1 累积效应的示例

在激光脉冲时间间隔趋近于正无穷和激光脉冲时间间隔趋近于零两种极端情况下并不会出现累积效应，而对于大多数实际中的实验条件，飞秒激光抽运探

测系统的实验信号既包含公式(3.13)中的脉冲响应部分也包含公式(3.14)中的频率响应部分,也就是会出现累积效应。为了进一步分析累积效应对实验信号的影响,我们假设被测量样品表面温度对脉冲加热的响应是指数衰减的形式,在时域和频域上可以分别表示为

$$h(t) = e^{-at} \quad (3.15)$$

$$H(\omega) = \frac{1}{a + i\omega} \quad (3.16)$$

其中 a^{-1} 称为脉冲热响应的衰减系数。

在抽运激光的调制频率为 5 MHz, 脉冲激光时间间隔为 12.5 ns 的情况下, 我们分别研究了锁相放大器信号与对应脉冲响应信号和频率响应信号的对比。图 3-1 展示了三种具有不同衰减系数的锁相放大器幅值模拟信号与其对应脉冲响应信号的对比。衰减系数为 2 ns 的锁相放大器信号在下一个抽运激光脉冲到达样品表面之前已经趋近于零, 即样品已经恢复到加热前的状态, 而衰减系数为 5 ns 和 8 ns 的锁相放大器信号在 12.5 ns 处仍大于 0, 即样品并没有恢复到加热前的状态, 因此锁相放大器信号在零时刻(下一个抽运脉冲到达样品表面)之后的幅值大于 1, 累积效应开始出现。当样品在脉冲间隔时间内已经恢复到加热前的状态, 则考虑累积效应的锁相放大器信号与不考虑累积效应的公式(3.15)脉冲响应信号完全相同, 如图 3-1 中蓝色曲线所示。当样品在脉冲间隔时间内不能恢复到加热前的状态, 则考虑累积效应的锁相放大器信号和不考虑累积效应的脉冲响应信号不再相同, 如图 3-1 中绿色和红色曲线所示, 因此使用脉冲响应公式对实验信号进行拟合将得到错误的结果。图 3-2 展示了三种衰减系数的锁相放大器信号与其对应频率响应信号的对比。

从图 3-1 和图 3-2 可以看出, 被测量样品的脉冲热响应衰减速度对锁相放大器信号的影响非常明显, 当衰减系数远小于脉冲时间间隔时锁相放大器信号趋近于脉冲响应信号, 当衰减系数远大于脉冲时间间隔时锁相放大器信号趋近于频率响应信号, 而这种情况只存在于连续激光抽运探测系统中, 当衰减系数与脉冲时间间隔可比较时锁相放大器信号同时包含脉冲响应信号分量和频率响应信号分

量，此时累积效应不可忽略。

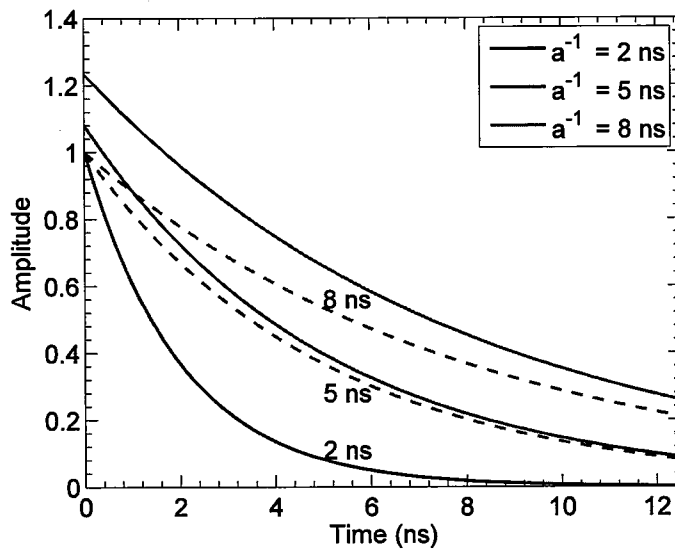


图 3-1 模拟计算得到的锁相放大器信号，激光脉冲的时间间隔为 12.5 ns，图中蓝色、绿色和红色实线分别是衰减系数为 2 ns、5 ns 和 8 ns 情况下的模拟信号，虚线为对应的脉冲响应信号

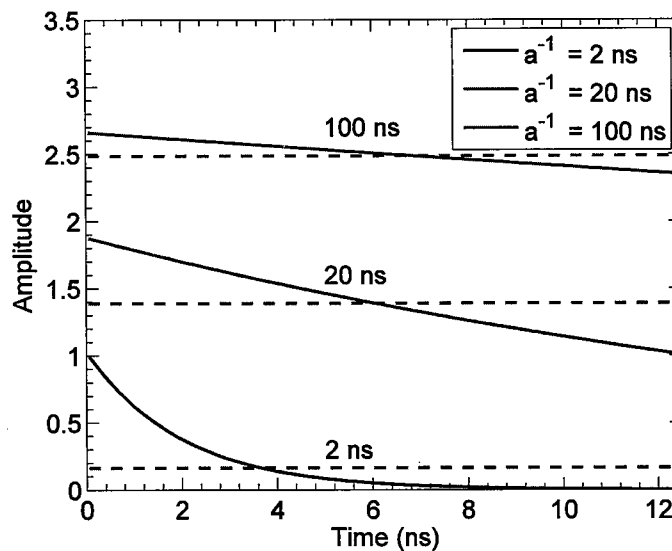


图 3-2 模拟计算得到的锁相放大器信号，激光脉冲的时间间隔为 12.5 ns，图中蓝色、绿色和红色实线分别是衰减系数为 2 ns、20 ns 和 100 ns 情况下的模拟信号，虚线为对应的频率响应信号

3.2.2 累积效应的判别

以上示例证明当累积效应存在时，如果不考虑累积效应，那么拟合结果将偏离正确的数值，所以判别累积效应是否存在是十分必要的。最简单的判别方法就

是查看锁相放大器在延迟时间零点之前的幅值信号是否为 0，如图 3-1 所示，如果锁相放大器在延迟时间零点之前，也就是图中延迟时间靠近 12.5 ns 附近，的幅值信号为 0（蓝色曲线），则说明累积效应不存在，反之（绿色和红色曲线）则说明累积效应不存在。

另一种判别累积效应是否存在的方法观察不同的抽运激光调制频率的锁相放大器信号是否相同，如果累积效应不存在则锁相放大器的幅值信号与调制频率无关，调制频率仅影响锁相放大器的相位信号，如公式(3.13)所示。图 3-3 展示了不同调制频率下三种具有不同衰减系数的锁相放大器信号与其对应脉冲响应信号的对比。当累积效应不存在时改变调制频率不影响锁相放大器的幅值信号，如图中蓝色曲线所示，当累积效应存在时改变调制频率将影响锁相放大器的幅值信号，如图中绿色和红色曲线所示，调制频率对锁相放大器信号的影响随延迟时间的增大而减小，因此可以通过观察延迟零时刻之后的幅值信号随调制频率的变化确定累积效应是否存在。

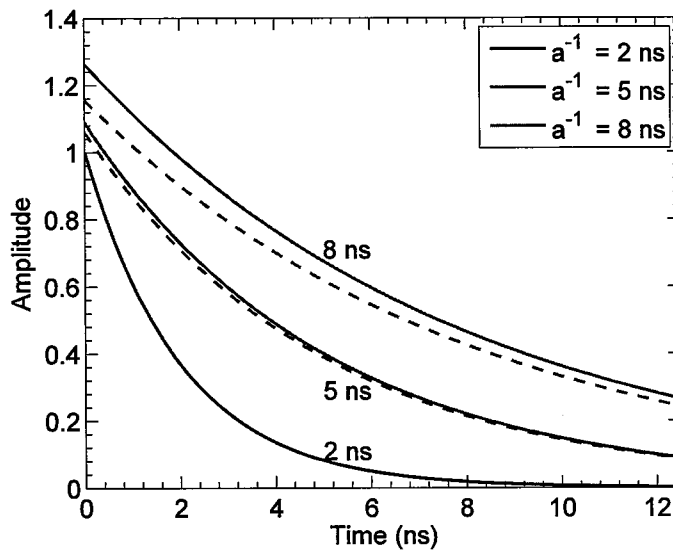


图 3-3 模拟计算得到的锁相放大器信号，激光脉冲的时间间隔为 12.5 ns，图中蓝色、绿色和红色曲线分别是衰减系数为 2 ns、20 ns 和 100 ns 情况下的模拟信号，实线和虚线分别为 1 MHz 和 10 MHz 调制频率的模拟信号

3.3 飞秒激光抽运探测系统的热输运模型

公式(3.11)和公式(3.12)给出了飞秒激光抽运探测系统传递函数的两种等价

形式, 其中 $H(\omega)$ 和 $h(t)$ 分别为频域和时域内被测量样品表面温度对脉冲加热的响应。在 3.2 节的示例中我们假设被测量样品表面温度对脉冲加热的响应是指数衰减的形式, 但对于真实的被测量样品, 其表面温度对脉冲加热的响应往往要复杂很多, 通过正确的热输运模型我们可以推导出被测量样品内部的热输运过程, 从而得到被测量样品表面温度对脉冲加热的响应。具有多层平行结构样品内的一维热输运模型由 Capinski 等人首次提出^[46], 此后 Cahill 将其推广到可以适用于各向异性材料的三维热输运模型^[50], 本节我们将详细的推导这一过程。

3.3.1 一维热输运模型

具有多层平行结构的各向同性样品中的一维热输运模型已经有大量文献进行过描述^[104, 108, 109], 在本文推导过程中将采用 Carslaw 和 Jaeger 书中^[104]的数学形式。图 3-4 为单层平板结构中的一维热输运模型示意图。平板的厚度为 d 且水平表面无穷大, 热输运方向为垂直于平板表面的方向, θ 和 f 分别为频域下的温度和热流密度, 角标 T 和 B 分别代表平板结构的上表面和下表面。在频域下, 样品上下表面的温度和热流密度的关系可以表示为

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \theta_B \\ f_B \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \cosh(qd) & -\frac{\sinh(qd)}{\sigma_z q} \\ -\sigma_z q \sinh(qd) & \cosh(qd) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix} \\ &= \cosh(qd) \begin{bmatrix} 1 & -\frac{\tanh(qd)}{\sigma_z q} \\ -\sigma_z q \tanh(qd) & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix} \\ &= aM \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.17)$$

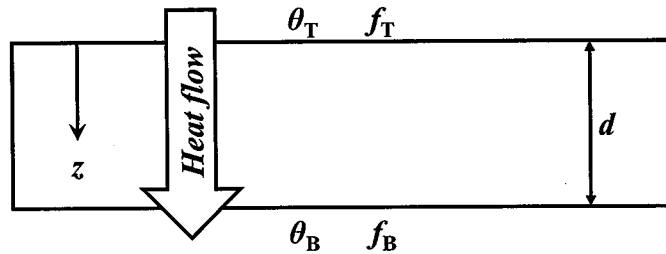


图 3-4 单层平行结构中的一维热输运模型示意图, θ 和 f 分别为频域下的温度和热流密度, 角标 T 和 B 分别代表结构的上下表面

其中 σ_z 是样品在 z 方向的热导率, $q^2 = i\omega/\alpha$ 其中 α 是样品的热扩散率。

图 3-5 为多层平行结构中的一维热输运模型示意图, 对于多层平行结构中的一维热输运可以将样品每层上下表面的温度和热流密度的关系相乘得到整个样品上下表面的温度和热流密度的关系

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \theta_B \\ f_B \end{bmatrix} &= (a_n \cdots a_1)(M_n \cdots M_1) \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix} \\ &= aM \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix} \\ &= a \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.18)$$

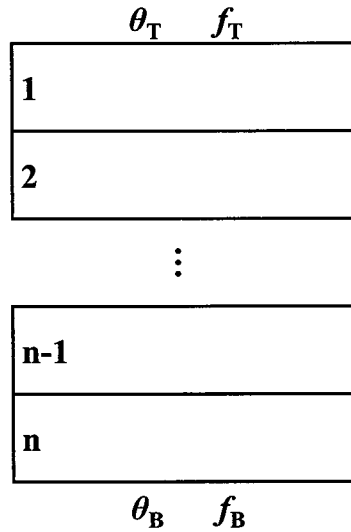


图 3-5 多层平行结构中的一维热输运模型示意图, θ 和 f 分别为频域下的温度和热流密度, 角标 T 和 B 分别代表整个样品的上表面和下表面

在大多数实验条件下, 样品的最底层结构为厚度足够大的基底, 因此整个样品下表面的热流密度可以忽略不计, 即 $C\theta_T + Df_T = f_B = 0$, 由此可以得出样品上表面温度与热流密度的关系为

$$\theta_T = -\frac{D}{C} f_T \quad (3.19)$$

在多层平行结构的相邻两层之间还存在界面热阻, 界面热阻的大小受界面的粗糙程度, 界面的质量以及界面两侧材料的性质等众多因素的影响。热输运模型

对界面热阻的常用处理方式是假定界面两侧具有相同的热流密度以及不同的温度，即温度在界面处发生突变，这种突变引起的温度差与热流密度的关系可以表示为

$$f = \frac{\theta_T - \theta_B}{R_i} \quad (3.20)$$

其中 f 是热流密度， $\theta_T - \theta_B$ 是界面两侧的温度差， R_i 是界面热阻。公式(3.20)也可以改写为矩阵的形式

$$\begin{bmatrix} \theta_B \\ f_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -R_i \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

于是界面热阻可以作为独立的一层结构带入公式(3.18)中。

3.3.2 三维热输运模型

如果累积效应不存在或者样品表面处的激光光斑直径足够大，多层平行结构样品内的热输运就可以认为是一维热输运，但是对于大多数实验条件，累积效应存在以及激光光斑直径大小并不满足一维热输运的条件，能量在向样品纵向输运的同时也向横向传递。由于激光光斑为高斯光斑，因此可以在圆柱坐标系下分析多层平行结构样品内部的热输运，圆柱坐标系下的傅里叶热输运方程为

$$\frac{\sigma_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \sigma_z \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3.22)$$

其中 σ_z 和 σ_r 分别为材料轴向和径向热导率， ρ 和 c 分别为材料的密度和比热。

对公式(3.22)进行汉克尔变换可以得到

$$-\sigma_r k^2 \bar{\theta} + \sigma_z \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} \quad (3.23)$$

其中 k 为汉克尔变换系数。对公式(3.23)进行傅里叶变换可以得到

$$-\sigma_r k^2 \bar{\theta}(\omega) + \sigma_z \frac{\partial^2 \bar{\theta}(\omega)}{\partial z^2} = \rho c i \omega \bar{\theta}(\omega) \quad (3.24)$$

公式(3.24)可以改写为

$$\frac{\partial^2 \bar{\theta}(\omega)}{\partial z^2} = q^2 \bar{\theta}(\omega) \quad (3.25)$$

其中

$$q^2 \equiv \frac{\sigma_r k^2 + \rho c i \omega}{\sigma_z} \quad (3.26)$$

当公式(3.26)中的 $\sigma_r = 0$ 时, 径向热输运将不存在, 公式(3.25)退化为一维热输运模型, $q^2 = i\omega/\alpha$ 与公式(3.17)中表达式的完全相同, 因此将公式(3.26)带入公式(3.17)就可以得到多层平行结构样品中的三维维热输运方程, 如果已知多层平行结构样品上表面的热流密度就可以推导出样品上表面的温度响应。样品上表面的热流密度来自于被调制过的抽运激光脉冲串, 单位强度抽运激光可以表示为

$$I(r) = \frac{2}{\pi R_{\text{pump}}^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{R_{\text{pump}}^2}\right) \quad (3.27)$$

其中 R_{pump} 为高斯光斑的 $1/e^2$ 半径, 对公式(3.27)进行汉克尔变换可以得到

$$I(k) = \frac{1}{2\pi} \exp\left(\frac{-k^2 R_{\text{pump}}^2}{8}\right) \quad (3.28)$$

将公式(3.28)带入公式(3.19)并进行逆汉克尔变换可以得到

$$\theta(r) = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi} k J_0(kr) \left(-\frac{D}{C}\right) \exp\left(\frac{-k^2 R_{\text{pump}}^2}{8}\right) dk \quad (3.29)$$

利用采样定理可以得到样品表面的温度响应

$$\begin{aligned}
 H(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} k \left(-\frac{D}{C} \right) \exp \left(\frac{-k^2 (R_{\text{pump}}^2 + R_{\text{probe}}^2)}{8} \right) dk \\
 &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{+\infty} \left(-\frac{D}{C} \right) \exp \left(\frac{-l (R_{\text{pump}}^2 + R_{\text{probe}}^2)}{8} \right) dl
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

至此，在全部样品参数已知的情况下，通过公式(3.30)和公式(3.11)所描述的热输运模型就可以计算出多层平行结构样品的锁相放大器信号，通过调整参数使模型计算所得信号与实验信号之间的误差最小化就可以得到未知的热物性参数。

3.4 实验数据的拟合方法

飞秒激光抽运探测方法通过调整未知热物性参数取值使理论模型计算所得信号与实验信号之间的误差最小化从而确定未知参数。锁相放大器采集的实验信号为一个包含幅值和相位差两个分量的复数信号 Z ，其中幅值分量 R 代表采集信号的强度，相位差分量 ϕ 代表采集信号与参考信号之间的相位差值。幅值和相位差信号中均包含被测量样品的全部热物性信息，因此我们可以通过拟合锁相放大器信号的任何一个分量得到未知热物性参数。常用的拟合信号包括幅值信号 R ，相位差信号 ϕ ，实部分量 X 和虚部分量 Y ，其中

$$\begin{aligned}
 X &= R \times \cos \phi \\
 Y &= R \times \sin \phi
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

由于幅值信号 R 、实部分量 X 和虚部分量 Y 的数值大小受到电子器件自身的增益和被测量样品表面的反射率温度系数等因素的影响，因此并不能通过理论模型计算得出真实的信号强度，可以将幅值信号 R 、实部分量 X 和虚部分量 Y 进行归一化以排除上述因素的影响。但是归一化会带来两个问题：首先在信号存在噪声的情况下，如果归一化点选取不当会造成信号整体偏大或偏小，这个问题可以通过对归一化点附近信号取平均解决，这种方法只能尽可能减小信号的整体偏移却不能将其完全消除；另外由于归一化点往往选取在延迟时间零点后较短时间内的一个时间点，而在延迟时间零点后较短时间内的实验信号对样品表层结构的热物性以及界面热阻性质较为敏感，归一化会降低信号对这些参数的敏感度。幅

值信号 R 、另外由于实部分量 X 和虚部分量 Y 对参数的敏感性不同, 选择不恰当的信号进行拟合同样可能会降低信号对拟合参数的敏感度。为了解决上述问题, 本文选择锁相放大器的相位差信号 ϕ 或者复数信号 Z 作为拟合信号。

3.4.1 相位差信号的拟合方法

拟合相位差信号 ϕ 具有以下优点: 首先拟合相位差信号 ϕ 的绝对数值可以通过理论模型计算得出, 因此不需要对信号做归一化处理, 可以提高信号对未知参数的敏感度; 另外激光器本身不稳定带来的噪声会同时影响信号的实部分量 X 和虚部分量 Y , 由于相位差信号 $\phi = \tan^{-1}(Y/X)$, 因此激光器的噪声可以被尽可能消除掉^[51]。但是由于电子器件自身也会引入相位差, 例如电光调制器、电光探测器和锁相放大器等, 所以锁相放大器实际采集到的相位差信号是被测量样品导致的相位差信号与仪器引入的相位差信号之和, 可以表示为 $\phi_{\text{lock-in}} = \phi + \phi_{\text{inst}}$, 因此锁相放大器信号并不能直接用于数据拟合。

为了得到可以用于拟合的相位差信号 ϕ , 我们需要找到仪器所引入的相位差信号 ϕ_{inst} 并将其从锁相放大器采集到的相位差信号 $\phi_{\text{lock-in}}$ 中消除。根据公式(3.12)我们可以得到被测量样品在延迟时间为 0 和 T 时刻的相位差信号

$$\begin{aligned} Z(\omega_0)|_{\tau=0} &= \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T} \sum_{n=0}^{\infty} h(nT) e^{-i\omega_0 nT} \\ Z(\omega_0)|_{\tau=T} &= \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T} \sum_{n=0}^{\infty} h((n+1)T) e^{-i\omega_0 (n+1)T} \end{aligned} \quad (3.32)$$

将公式(3.32)中的两个公式相减可以得到

$$Z(\omega_0)|_{\tau=0} = Z(\omega_0)|_{\tau=T} + \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T} \cdot h(0) \quad (3.33)$$

由于 $h(t)$ 始终为实数, 于是可以得到

$$\begin{aligned} \text{Re}(Z(\omega_0)|_{\tau=0}) &= \text{Re}(Z(\omega_0)|_{\tau=T}) + \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T} \cdot h(0) \\ \text{Im}(Z(\omega_0)|_{\tau=0}) &= \text{Im}(Z(\omega_0)|_{\tau=T}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

由公式(3.34)可知,被测量样品的真实锁相放大器信号 Z 的虚部分量 Y 在延迟时间零点前后相等。图 3-6 为 3.2.1 节中示例模型的虚部信号,如图所示无论累积效应是否存在虚部分量 Y 在延迟时间零点前后都保持连续。

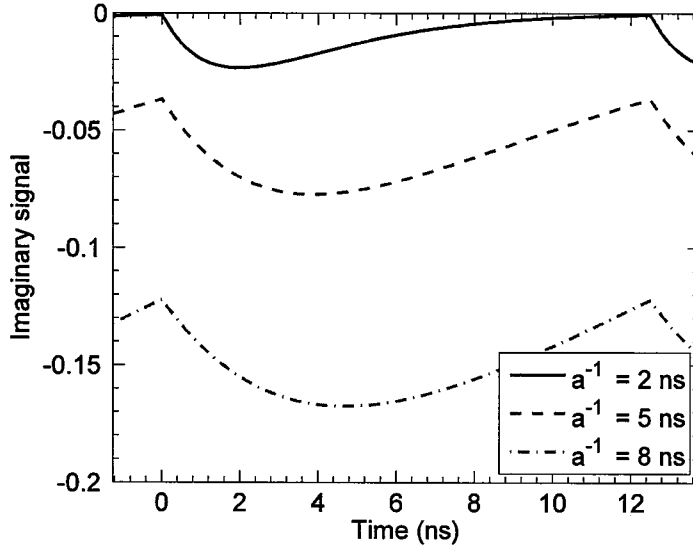


图 3-6 模拟计算得到的锁相放大器虚部信号,激光脉冲的时间间隔为 12.5 ns,图中蓝色实线、绿色虚线和红色点划线分别是衰减系数为 2 ns、5 ns 和 8 ns 情况下的模拟信号

利用这一现象我们可以对锁相放大器采集到的实验信号进行修正,消除仪器引入的相位差。假设锁相放大器采集到的延迟时间零点前的信号为 R_{0-} 和 ϕ_{0-} , 延迟时间零点后的信号为 R_{0+} 和 ϕ_{0+} , 根据虚部分量在延迟时间零点前后相等可得

$$R_{0-} \times \sin(\phi_{0-} - \Delta\phi) = R_{0+} \times \sin(\phi_{0+} - \Delta\phi) \quad (3.35)$$

其中 $\Delta\phi$ 为仪器引入的相位差,将公式(3.35)展开可以得到

$$Y_{0-} \cos \Delta\phi - X_{0-} \sin \Delta\phi = Y_{0+} \cos \Delta\phi - X_{0+} \sin \Delta\phi \quad (3.36)$$

其中 X_{0-} 和 Y_{0-} 分别为延迟时间零点前的实部和虚部信号, X_{0+} 和 Y_{0+} 别为延迟时间零点后的实部和虚部信号,公式(3.36)整理可得

$$\tan \Delta\phi = \frac{Y_{0+} - Y_{0-}}{X_{0+} - X_{0-}} = \frac{\Delta Y_0}{\Delta X_0} \quad (3.37)$$

于是可以得到仪器引入的相位差为

$$\Delta\phi = \tan^{-1} \frac{\Delta Y_0}{\Delta X_0} \quad (3.38)$$

修正后的锁相放大器信号为

$$\begin{aligned} R &= R_{\text{lock-in}} \\ \phi &= \phi_{\text{lock-in}} - \Delta\phi \\ X &= X_{\text{lock-in}} \cos \Delta\phi + Y_{\text{lock-in}} \sin \Delta\phi \\ Y &= Y_{\text{lock-in}} \cos \Delta\phi - X_{\text{lock-in}} \sin \Delta\phi \end{aligned} \quad (3.39)$$

至此我们已经得到修正后的锁相放大器信号,并可以通过使用热输运模型对修正后的锁相放大器相位差信号进行拟合提取出被测样品的未知热物性参数,即拟合公式(3.11)和公式(3.39)中的相位差信号。

3.4.2 复数信号的拟合方法

锁相放大器采集到的实验信号是一系列包含幅值和相位差的虚数,拟合相位差信号相对于幅值信号具有不需要对信号进行归一化和通常信噪比较高的优势。但是幅值信号和相位差信号均包含被测量样品的未知参数信息,不同信号对未知参数的敏感度不同,对于某些未知参数相位差信号的敏感度高于幅值信号,对于另一些未知参数则反之,因此不考虑敏感度因素而完全使用相位差信号进行拟合有时不能得到正确的未知参数或者得到的未知参数存在较大的误差。图 3-7 是另一组基于 3.2.1 节中热响应假设模拟得到的幅值信号(a)和相位差信号(b),图中蓝色、绿色和红色曲线分别对应衰减系数为 5 ns、1 ns 和 0.2 ns 的样品。如图 3-7 所示,不同衰减系数的幅值信号均具有明显的区别,衰减系数为 5 ns 的样品的相位差信号相对另外两种样品也具有较明显的区别,而衰减系数为 1 ns 和 0.2 ns 的样品的相位差信号却完全重合。曲线之间区别的明显程度代表该信号对参数的敏感度,对应于图 3-7 中的实例,幅值信号在三种情况下对衰减系数都具有较高的敏感度,而相位差信号仅在较大的衰减系数情况下具有较高的敏感度,在较小的衰减系数情况下敏感度几乎为零。这与 3.2 节的分析一致,当累积效应存在时幅

值信号和相位差信号都受到衰减系数的影响，而当累积效应不存在时相位差信号仅为延迟时间的函数与衰减系数无关，幅值信号依然受到衰减系数的影响。因此对于累积效应不存在或者不明显的实验条件，相位差信号对未知参数的敏感度会明显降低，依然拟合相位差信号将使结果存在较大误差。

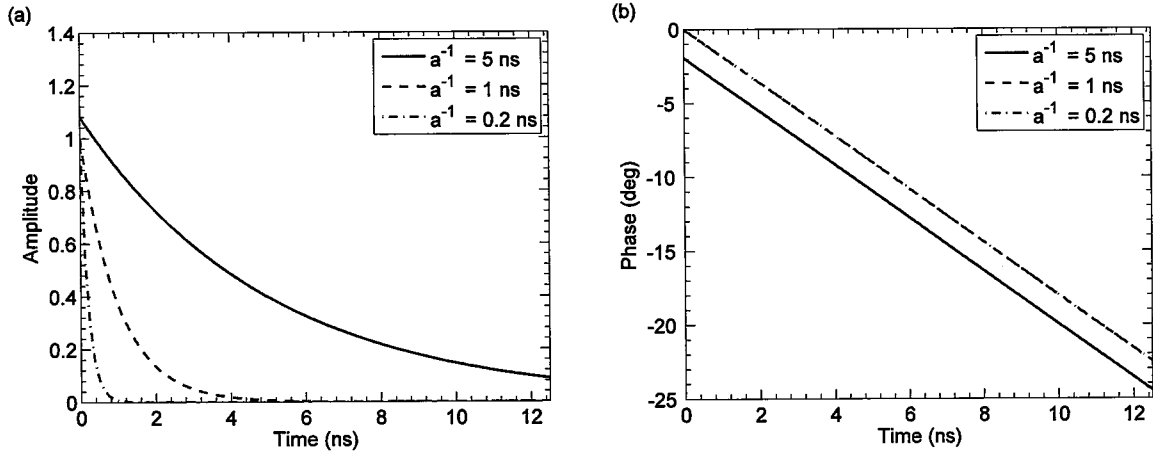


图 3-7 模拟计算得到的锁相放大器幅值信号(a)和相位差信号(b)，激光脉冲的时间间隔为 12.5 ns，图中蓝色实线、绿色虚线和红色点划线分别是衰减系数为 5 ns、1 ns 和 0.2 ns 情况下的模拟信号

累积效应对锁相放大器信号的影响只是众多影响因素的一种，对于结构更为复杂的样品，对相放大器信号产生影响的因素更多更复杂。为了避免不恰当的选择拟合信号对结果误差产生的影响，我们提出一种新的实验数据拟合方法——复数信号拟合方法，该方法将锁相放大器的复数信号 Z 作为拟合信号，包含了锁相放大器信号的全部信息。该方法相当于同时拟合幅值信号和相位差信号，因此可以避免单一选取某一组信号进行拟合可能引起的敏感度降低问题，该方法利用了未知参数对锁相放大器的全部影响，保证信号具有最高的敏感度级别。

图 3-8 为任意延迟时间下实验测量得到的复数信号与理论计算得到的复数信号示意图，图中 Z_1 和 Z_2 分别代表实验信号和理论信号。拟合过程就是最小化实验信号和理论信号差值的过程，例如拟合相位差信号和拟合幅值信号可以分别表示为

$$\begin{aligned} \min_x \left\| \phi_{\text{model}}(x, \tau) - \phi_{\text{data}}(\tau) \right\|^2 \\ \min_x \left\| R_{\text{model}}(x, \tau) - R_{\text{data}}(\tau) \right\|^2 \end{aligned} \quad (3.40)$$

其中 x 为需要拟合的未知参数, 由于锁相放大器信号为复数信号, 在复数信号拟合中, 我们选择实验信号与理论信号在复平面内的距离作为最小化参数, 可以表示为

$$\min_x \|Z_{\text{model}}(x, \tau) - Z_{\text{data}}(\tau)\|^2 \quad (3.41)$$

当 $R_{\text{model}} \equiv R_{\text{data}}$ 时, 公式(3.41)退化为近似于拟合相位差信号, 当 $\phi_{\text{model}} \equiv \phi_{\text{data}}$ 时, 公式(3.41)退化为近似于拟合幅值信号。在两种情况都不满足的条件下, 公式(3.41)可以同时最小化相位差和幅值误差。

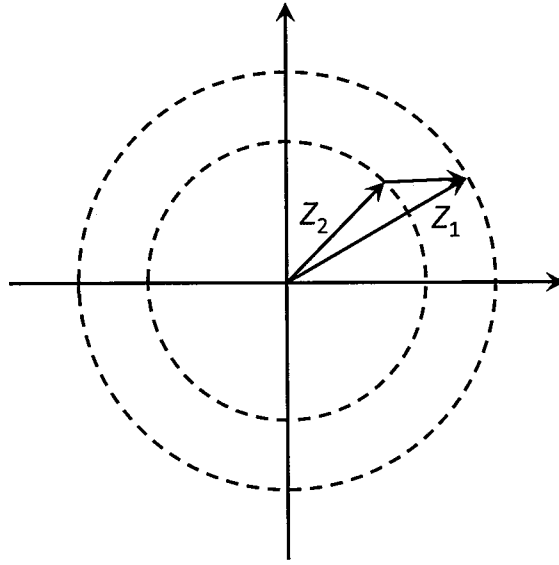


图 3-8 复数拟合过程最小化的参数为复数信号 Z 的距离, 最小化实验与理论的复数信号相当于同时最小化幅值信号和相位差信号

3.4.3 敏感度分析

被测量参数的敏感度对于任何一种实验测量手段都是非常重要的参数, 实验数据对被测量参数具有较高的敏感度可以使我们得到更精确的测量结果。在本文提到的飞秒激光抽运探测方法中, 被拟合的锁相放大器信号对被测量参数的敏感度决定了测量结果的精确程度, 本节我们将详细介绍敏感度的分析方法。本文采用 Gundrum 等人对于敏感度的定义

$$S_x = \frac{d \ln(Y)}{d \ln(x)} \quad (3.42)$$

其中 x 是被拟合的未知参数, Y 为锁相放大器信号, S_x 为锁相放大器信号对该未知参数 x 的敏感度, 使用对数形式的可以消除信号强度对敏感度的影响。在飞秒激光抽运探测实验中, 可以用来拟合的锁相放大器信号包括幅值信号 R , 相位差信号 ϕ 和复数信号 Z , 我们将分别对这三种信号的敏感度进行分析。

飞秒激光抽运探测实验中最常见一种样品是在被称为基底的某种体材料表面镀有厚度为 100 nm 左右的铝膜, 我们希望通过拟合得到基底材料的热导率和界面热导。以硅 Si 基底和熔融石英 SiO_2 基底样品为例, 图 3-9 展示了两种不同基底材料样品的锁相放大器幅值信号对热导率和界面热导的敏感度。敏感度计算中 Si 和 SiO_2 的热导率分别为 142 W/mK 和 1.3 W/mK, Al 与基底之间的界面热导为 150 MW/m²K, 抽运激光调制频率为 5 MHz。

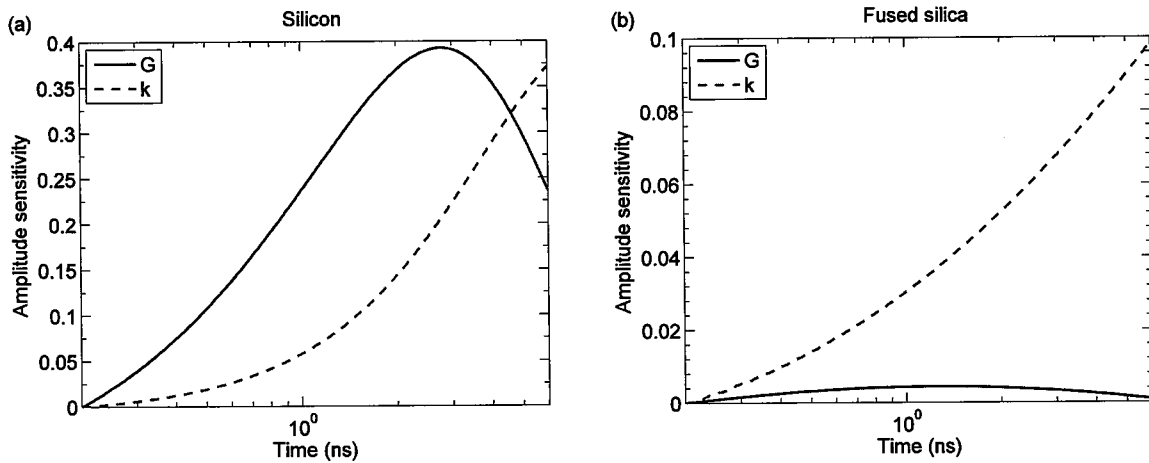


图 3-9 Si 与 SiO_2 基底样品的锁相放大器幅值信号敏感度, Si 和 SiO_2 的热导率分别为 142 W/mK 和 1.3 W/mK, Al 与基底之间的界面热导为 150 MW/m²K

从图 3-9 中可以看出, 基底热导率较高的样品的热物性敏感度要高于热导率较低的样品的热物性敏感度, 对于 Si 基底样品, 其热导率与界面热导的敏感度大致相等, 而对于 SiO_2 基底样品, 其热导率的敏感度远高于界面热导, 这是由于在热穿透深度内, 热阻越大的部分对锁相放大器信号的影响越大, 因此敏感度也越高。另外一个现象是界面热导的敏感度随时间先增大后减小, 而热导率的则随时间持续增大, 这是由于随着延迟时间的增大, 能量在样品内部的穿透深度越来越大, 当能量逐渐穿过界面进入基底后, 界面的敏感度将降低而基底的敏感度将逐渐增大。

图 3-10 展示了两种基底样品相位差信号的敏感度。图 3-10 的敏感度趋势与图 3-9 类似，不同的是热导率的相位差信号敏感度随延迟时间的增大而减小，这是由于相位差信号受累积效应的影响更明显，而累积效应在延迟时间零点后最为显著。

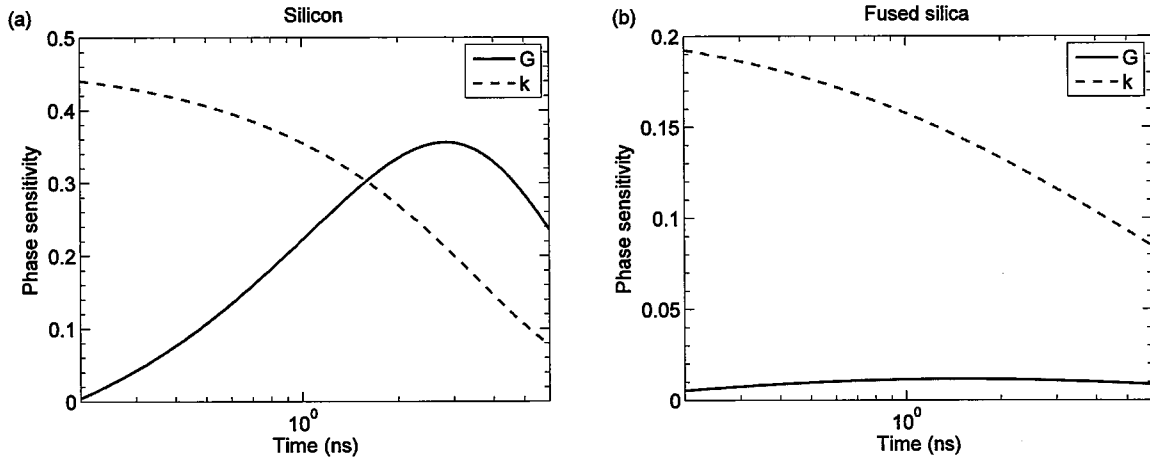


图 3-10 Si 与 SiO₂ 基底样品的锁相放大器相位差信号敏感度

图 3-11 展示了两种基底样品复数信号的敏感度。对于 Si 基底样品，复数信号敏感度类似于幅值信号敏感度，而对于 SiO₂ 基底样品，复数信号敏感度类似于相位差信号敏感度。从信号的敏感度可以看出，复数信号敏感度要高于幅值信号，在某些情况下高于相位差敏感度，因此在实验数据处理过程中应当首先进行敏感度分析，以选择合适的锁相放大器信号用于未知参数的拟合。

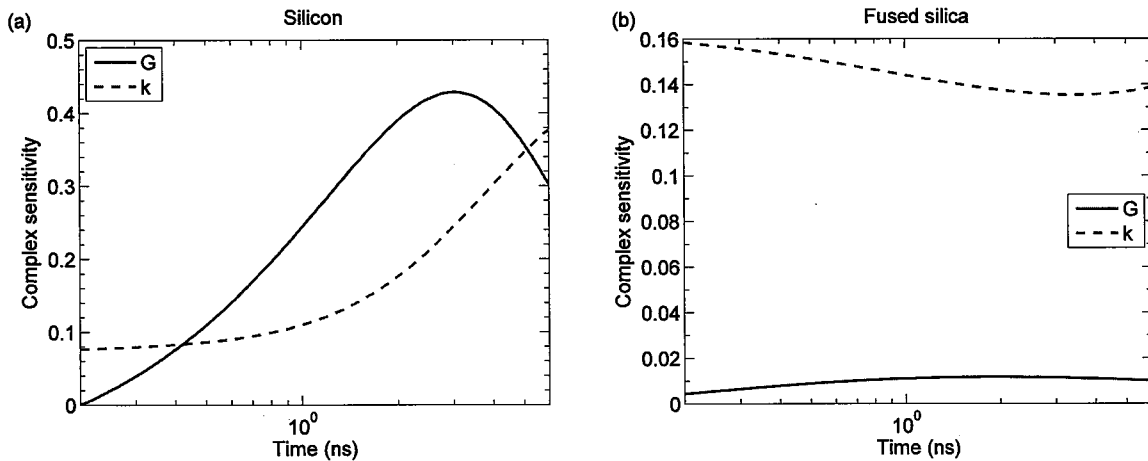


图 3-11 Si 与 SiO₂ 基底样品的锁相放大器复数信号敏感度

在飞秒激光抽运探测实验信号拟合过程中，样品表面的激光光斑尺寸是作为已知参数出现在热输运模型中，这要求我们精确地了解激光光斑尺寸。虽然我们

可以使用刀口法测量激光光斑大小,但是不同样品表面对激光的反射吸收性质不同会导致有效光斑直径不同,不同实验中采用的激光能量不同也会导致有效光斑直径不同,时间延迟位移平台移动过程中光斑直径也会发生变化,这些因素都会影响模型中光斑尺寸的精度,进而影响拟合得到的未知参数的精度,因此我们希望锁相放大器信号对光斑尺寸的敏感度尽可能低,从而降低光斑尺寸对未知参数测量精度的影响。图 3-12 展示了两种基底样品对不同抽运激光光斑直径的敏感度,图(a)为相位差信号敏感度,图(b)为幅值信号敏感度,抽运光斑直径分别取值为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 和 $20\text{ }\mu\text{m}$,探测光斑直径均为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。从图 3-12 可以看出,幅值信号对光斑直径的敏感度要小于相位差信号的敏感度,不同样品的光斑直径敏感度差别不大。最为重要的是,我们可以看出光斑直径越大其敏感度越低,抽运光斑直径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时的敏感度比径为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 时高一个数量级。这是由于在较大的光斑尺寸加热条件下,样品内的热输运更接近一维热输运,在完全的一维热输运中光斑直径的敏感度为零。在本文后面的实验中,通常将抽运激光光斑调整为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 左右以降低光斑尺寸的不确定度对测量结果准确性的影响。但如果希望同时测量各向异性样品的面向和法向热导率,则需要选取较小的光斑尺寸以提高面向热导率的敏感度。

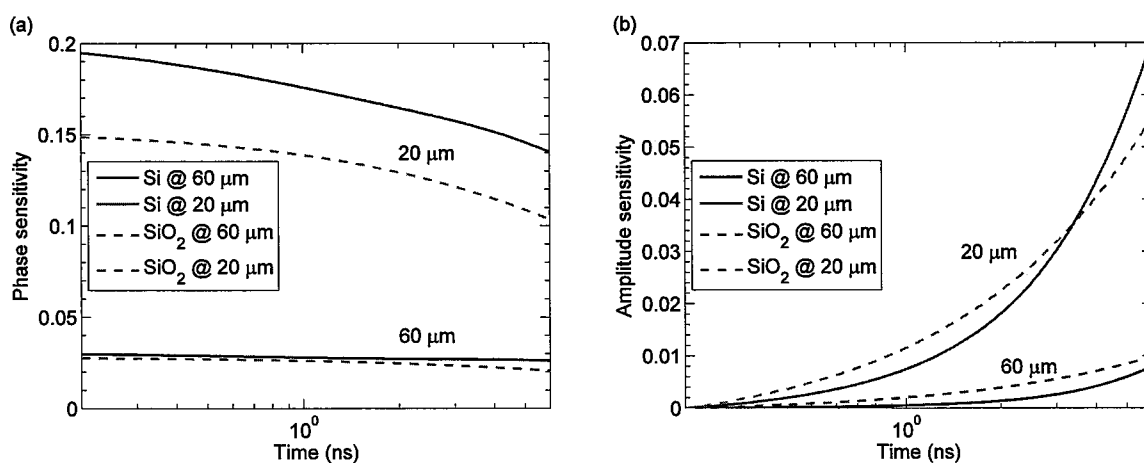


图 3-12 Si 与 SiO₂ 基底样品的锁相放大器信号对激光光斑直径的敏感度,图 (a) 为相位差信号敏感度,图 (b) 为幅值信号敏感度,抽运光斑直径分别取值 $60\text{ }\mu\text{m}$ 和 $20\text{ }\mu\text{m}$,探测光斑直径均为 $10\text{ }\mu\text{m}$

3.5 本章小结

本章首先通过数学推导得到了飞秒激光抽运探测实验方法锁相放大器信号

与样品热响应的关系,然后推导了多层平行结构中的一维热输运模型,并将该模型推广至三维热输运模型,通过该三维模型我们可以同时测量样品垂直于样品表面和平行于样品表面的热物性参数。

另外本章还介绍了飞秒激光抽运探测实验的数据处理方法,包括数据的相位修正和拟合方法,并详细分析了飞秒激光抽运探测实验中的累积效应和敏感度,由于累积效应的存在我们可以利用拟合相位差或者复数信号得到比幅值信号更高的敏感度,从而得到更准确的未知参数。

第4章 纳米结构样品的热物性测量

本章使用第二章描述的飞秒激光抽运探测系统对纳米结构的样品的热导率和界面热阻等热物性参数进行了测量,并使用第三章中描述的理论模型对实验数据进行了分析。被测量的样品包括两层结构样品和三层结构样品的热导率、热容以及界面热阻,另外对热导率的温度依赖性进行了研究。

4.1 两层纳米结构样品

两层结构样品是飞秒激光抽运探测系统中一种最常见的被测量样品,两层结构样品通常是在体材料基底表面通过蒸镀或者溅射等工艺制备一层厚度在几十纳米到几百纳米的金属薄膜。这层金属薄膜可以吸收抽运激光的能量,将能量传递至基底样品内部,由于金属薄膜的反射率与温度相关,因此金属薄膜同时作为温度传感器。最常用的金属薄膜是铝,这是因为铝的热导率较大,反射率与温度的相关系数高,并且与大多数材料的附着性能较好。

两层结构样品可以被用来研究金属内部的非平衡热输运过程^[110-112]或者测量基底材料的热物性以及金属薄膜与基底之间的界面热导^[82, 83, 86]等,本节主要研究两层结构样品基底材料热导率,热容以及界面热导的测量。

4.1.1 敏感度分析

为了测量基底材料的热导率和界面热阻,我们在制备样品和实验过程中应尽可能提高被测量热物性的敏感度。首先我们将分析铝膜厚度对热物性感度的影响,图4-1为覆盖不同厚度铝膜的Si和SiO₂基底样品的热导率和界面热导的敏感度。如图4-1所示,较薄的铝膜可以提高热导率和界面热导的敏感度,但在实际的实验中,由于铝膜作为抽运激光能量吸收层应尽可能完全吸收抽运激光的能量,过薄的铝膜可能会导致抽运激光到达基底材料,因此在使用较薄的铝膜的同时还应避免铝膜过薄导致激光泄露。图4-2展示了厚度为50 nm的铝膜对于不同波长激光的透射率,厚度为50 nm的铝膜对于400 nm和800 nm波长激光的透射率分别为0.06%和0.15%。这样低的透射率保证激光完全被铝膜吸收而不会进

入基底。在实际的实验中，我们通常采用厚度为 100 nm 的铝膜作为传感层以降低铝膜本身厚度的误差对测量结果的影响，仅在被测量热物性敏感度过低的情况下采用厚度为 50 nm 的铝膜作为传感层以提高被测量热物性敏感度。

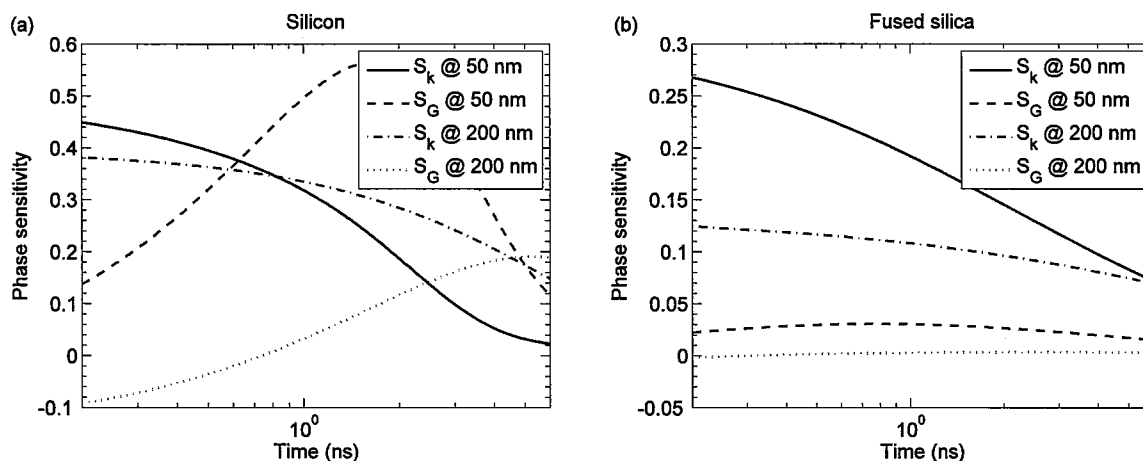


图 4-1 覆盖厚度为 50 nm 和 200 nm 铝膜的 Si 和 SiO₂ 基底样品的热导率和界面热导的敏感度

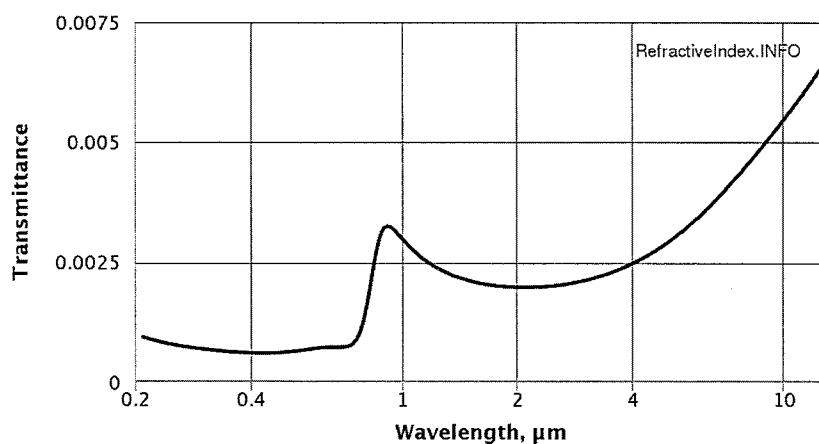


图 4-2 厚度为 50 nm 的铝膜对于不同波长激光的透射率

其次我们将分析抽运激光调制频率对热物性感度的影响，图 4-3 展示了 Si 和 SiO₂ 基底样品在 1 MHz、5 MHz 和 10 MHz 抽运激光调制频率下，热导率和界面热导的敏感度。由图 4-3 可以看出，对于 Si 基底样品调制频率对热物性感度的影响比较小，对于 SiO₂ 基底样品调制频率对热物性感度的影响相对较大。另外一个现象就是调制频率对热物性感度的影响并不单调，对于 Si 基底样品在 10 MHz 调制频率下热物性敏感度最小，对于 SiO₂ 基底样品在 10 MHz 调制频率下热导率敏感度最大，但是界面热导敏感度最小。通过对比可以发现，当

调制频率为 5 MHz 时热物性敏感度较为均衡，对于两种样品的热物性敏感度均较高。实际实验过程中，我们也发现 5 MHz 是一种比较理想的调制频率，同时该频率也位于我们实验中使用的光电探测器的最佳频率范围内，本文以后的实验均采用 5 MHz 的调制频率。

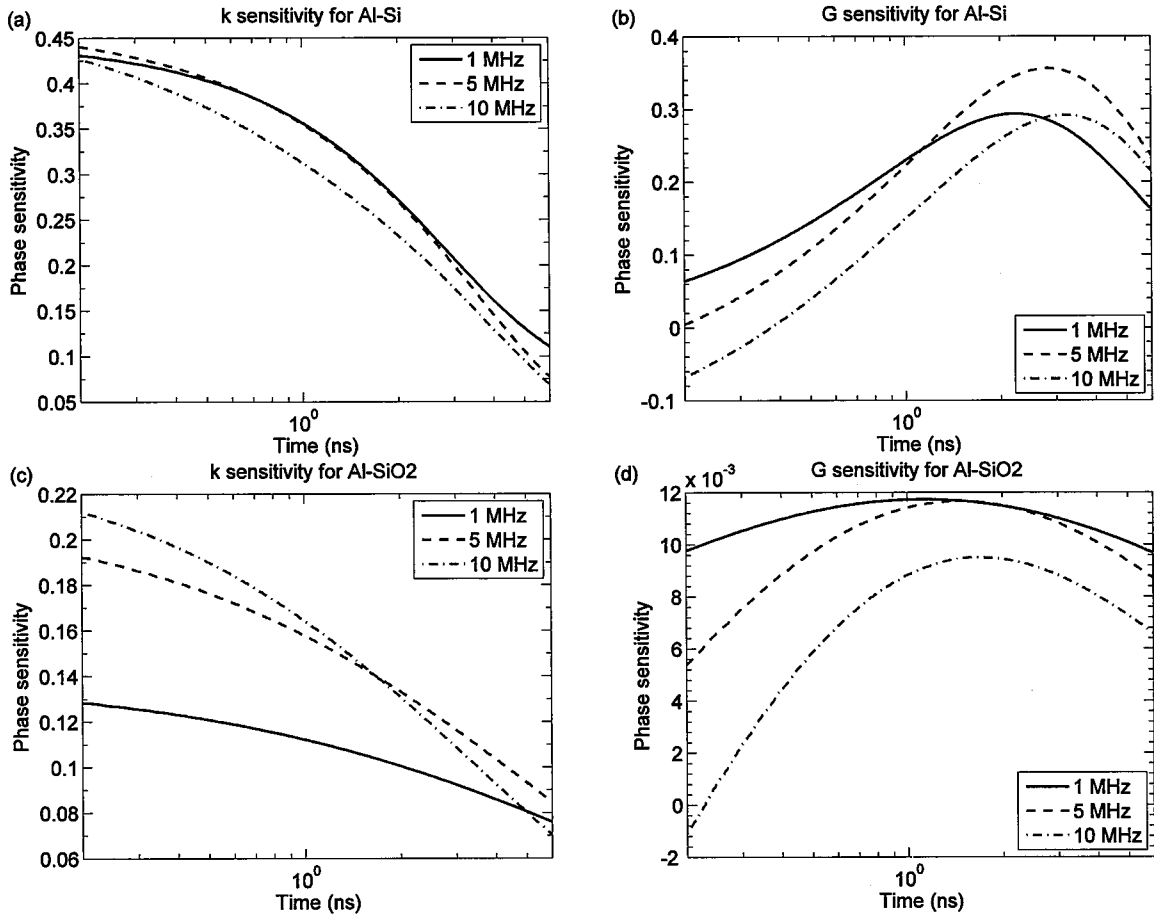


图 4-3 Si 和 SiO₂ 基底样品在不同抽运激光调制频率下，热导率和界面热导的敏感度

4.1.2 热导率和界面热导的测量

首先以 Si 基底表面蒸镀厚度为 100 nm 铝膜的样品为例介绍两层结构样品的实验数据处理方法。锁相放大器采集得到的信号首先要进行相位修正，相位修正的方法在 3.4.1 节已经做过详细的介绍。图 4-4 展示了修正前和修正后的锁相放大器虚部信号，经过相位修正锁相放大器虚部信号在延迟时间零点前后的跳跃被消除，相位修正消除了仪器引入的相位差信号。

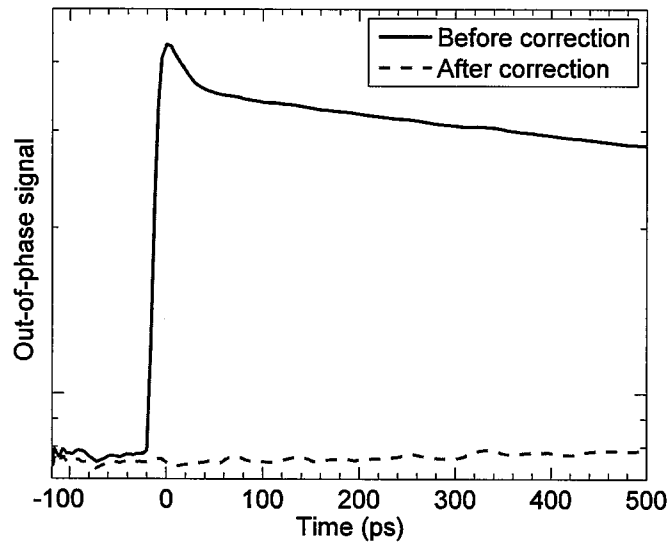


图 4-4 相位修正前与修正后的锁相放大器虚部信号，经过相位修正锁相放大器虚部信号在延迟时间零点前后的跳跃被基本消除，相位修正消除了仪器引入的相位差信号

本文中两层结构样品的实验测量中，抽运激光的调制频率均为 5 MHz，样品表面抽运激光和探测激光的直径分别为 60 μm 和 10 μm ，基底表面蒸镀铝膜的厚度均为 100 nm。图 4-5 展示了 Si 基底样品的锁相放大器信号以及拟合结果，拟合得到的硅热导率为 142.2 W/mK，界面热阻为 197.2 MW/m²K。从图 4-5 可以看出，本文使用的热输运模型可以正确的拟合实验信号，所得热物性参数与文献报道值一致。

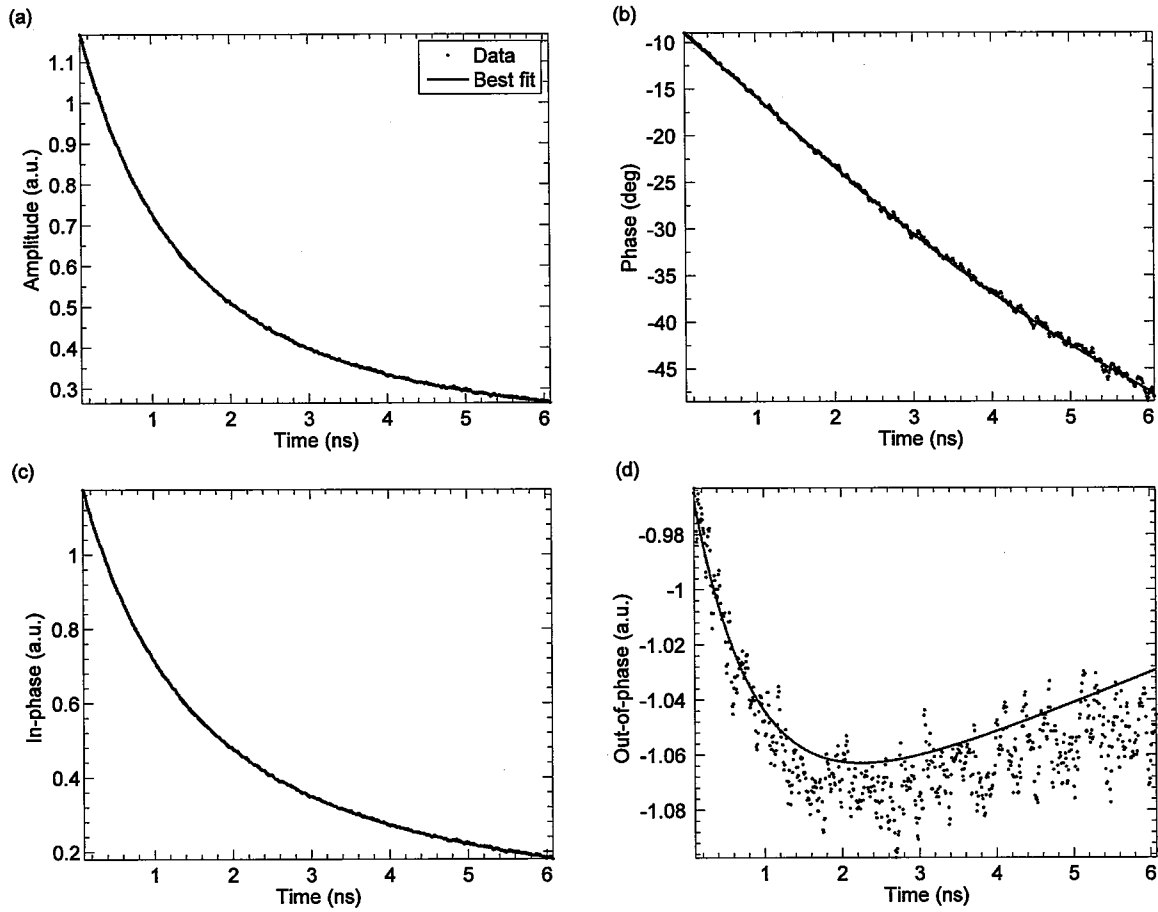


图 4-5 表面蒸镀厚度为 100 nm 铝膜的硅基底样品的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线。拟合得到的硅热导率为 142.2 W/mK，界面热阻为 197.2 MW/m²K

图 4-6 展示了四种常见基底材料以及 AlN 和 SrTiO₃ 基底材料的两层结构样品的相位差信号和幅值信号及最佳拟合曲线。四种常见基底材料与 Al 传感层之间的界面热导的数值分布在 140 – 200 MW/m²K 中，AlN 和 SrTiO₃ 基底与 Al 传感层之间的界面热导均接近 110 MW/m²K。图 4-7 展示了六种基底材料热导率的测量值与文献报道值的对比，除 AlN 热导率测量值 237 W/mK 与文献报道值 285 W/mK 误差为 17%外，其他材料热导率测量误差均小于 5%。从图 4-6 可以看出，热导率高的样品其相位差信号更接近 0 度且幅值信号更陡，这与本文第三章中的分析结论一致，即热导率更高的样品累积效应越小，因此相位差信号在延迟时间零点更接近 0 度，另外幅值信号的衰减速度更快更陡。

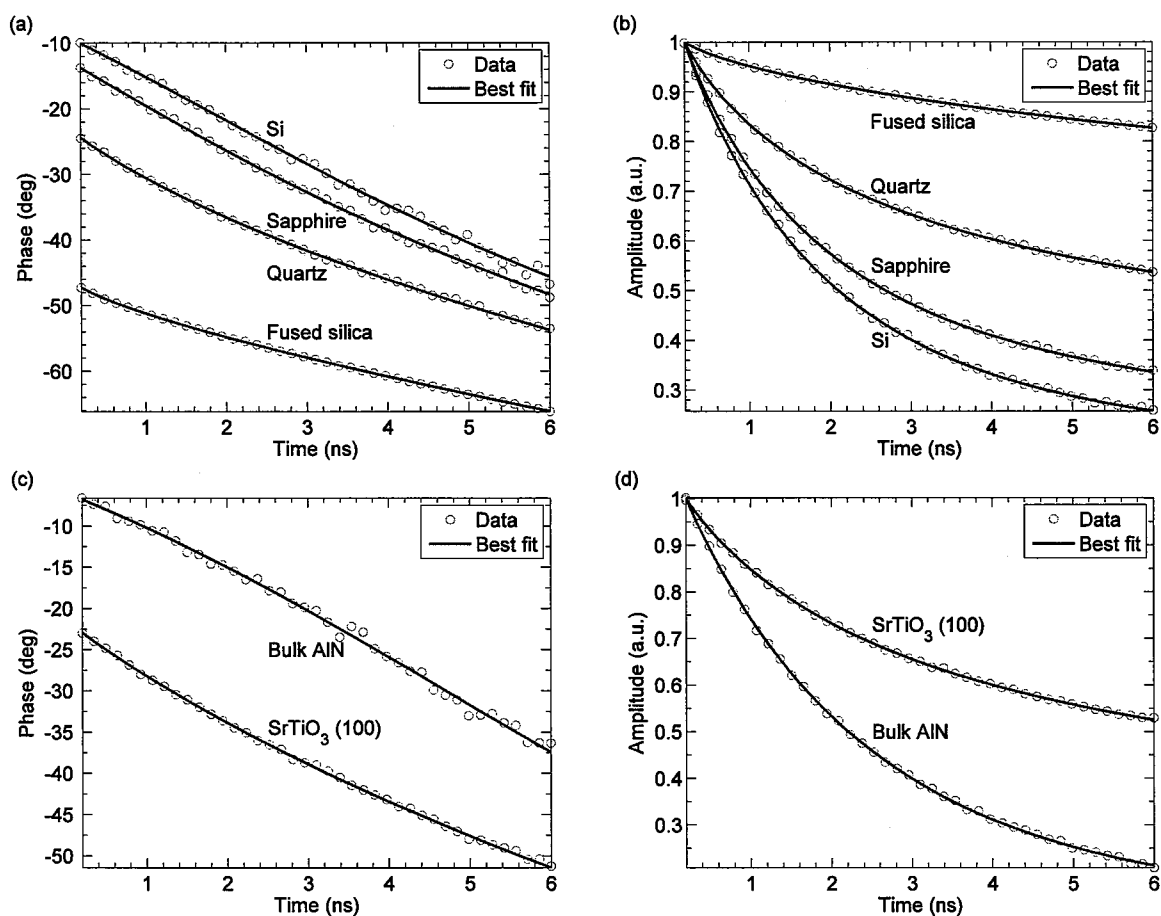


图 4-6 不同基底材料的两层结构样品的 (a) 相位差信号和 (b) 幅值信号及其拟合结果, 实验中抽运激光的调制频率为 5 MHz

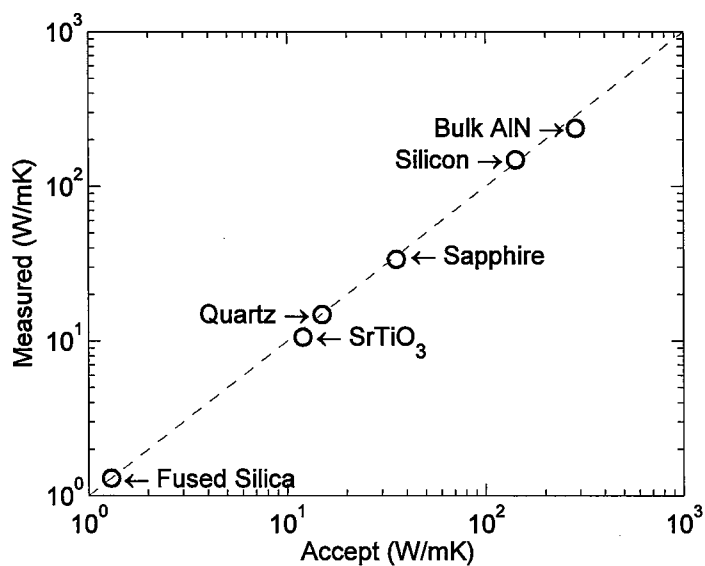


图 4-7 六种基底材料热导率的测量值与文献报道值的对比, 除 AlN 外其他材料热导率测量误差均不超过 5%

4.1.3 热容的测量

在很多未知基底样品的飞秒激光抽运探测实验中,基底材料的热容和热导率可能均未知,因此我们希望实验能够同时确定基底材料的热容和热导率。对于这类样品,需要确定的未知参数共有三个——基底材料的热导率、热容以及界面热导,最为直接的解决办法是同时拟合这三个未知参数。通常多参数(两个参数以上)的数据拟合要求各参数独立并具有不同的敏感度趋势,敏感度趋势差别越大说明参数之间独立性越高,同时拟合的可行性也越大。4.1.1 节中的敏感度分析说明基底热导率与界面热阻有着完全不同的敏感度趋势,因此可以通过多参数拟合同时获得。图 4-8 展示了 Si 和 SiO₂ 基底样品热导率和热容的敏感度,如图所示,基底热导率与热容具有完全相同的敏感度趋势,因此不能通过单一信号的多参数拟合同时获得。Schmidt 等人提出了一种频域瞬态热反射(FDTR)实验方法可以同时测量两层结构样品的热导率和热容, Liu 等人将该方法推广至适用于三层结构样品的热导率和热容测量。这种 FDTR 方法需要大范围的改变抽运激光的调制频率(从几十 kHz 到几十 MHz),而瞬态热反射实验方法的最佳调制频率往往在 0.1 – 10 MHz 之间甚至在更小的范围内。本文提出了一种单一频率下同时测量基底材料热导率和热容的方法。

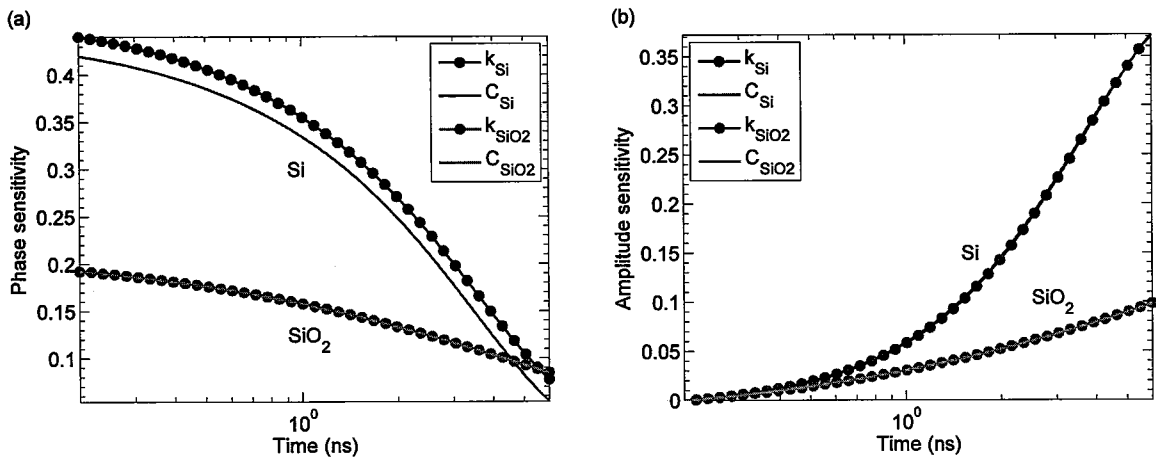


图 4-8 Si 和 SiO₂ 基底样品热导率和热容的敏感度, 抽运激光调制频率为 5 MHz

对于半无限大的各向同性基底材料,其在热输运模型中对应的传递矩阵可以由公式(3.17)和(3.26)得出

$$\begin{aligned}
 M_{\text{SUB}} &= \begin{bmatrix} 1 & -\frac{\tanh(qd)}{\sigma q} \\ -\sigma q \tanh(qd) & 1 \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{\sigma q} \\ -\sigma q & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

其中

$$\sigma q = \sqrt{\sigma^2 k^2 + \sigma \rho c i \omega} \tag{4.2}$$

通常情况下，公式(3.30)中的被积分项会随着 k 的增大而衰减，如果调制频率足够高使在 k 的取值较小时满足 $\sigma^2 k^2 \ll \sigma \rho c i \omega$ ，公式(4.2)可以近似简化为

$$\sigma q \approx \sqrt{\sigma \rho c i \omega} \tag{4.3}$$

其中 $\sqrt{\sigma \rho c}$ 被称为吸热系数 (thermal effusivity)，因此在热输运模型中，基底材料的热导率和热容往往以乘积——吸热系数的形式出现，此时热导率和热容具有完全相同的敏感度，例如图 4-8 中的 SiO_2 基底样品。如果调制频率不能满足公式(4.3)的假设，则热导率和热容具有相同的幅值信号敏感度和不同的相位差信号敏感度，例如图 4-8 中的 Si 基底样品的相位差信号敏感度。

图 4-9 展示了保持 Si 的吸热系数不变，使热导率和热容向不同的方向改变 20% 时的锁相放大器模拟信号，抽运激光的调制频率为 1 MHz。从图 4-9 可以看出，如果保持 Si 的吸热系数不变而改变热导率和热容，锁相放大器的幅值信号几乎没有变化而相位差信号则发生了明显的变化，利用该现象我们便可以通过两步拟合方法获得基底材料的热导率和热容以及界面热导：首先，假定基底材料的热容已知（选取一个尽可能接近真实热容的数值），通过拟合幅值信号得到基底材料的热导率和界面热导，从而计算出基底材料的吸热系数；然后，将基底材料的吸热系数和界面热导固定为第一步拟合得到的结果，通过拟合相位差信号得到基底材料真实的热导率和热容。

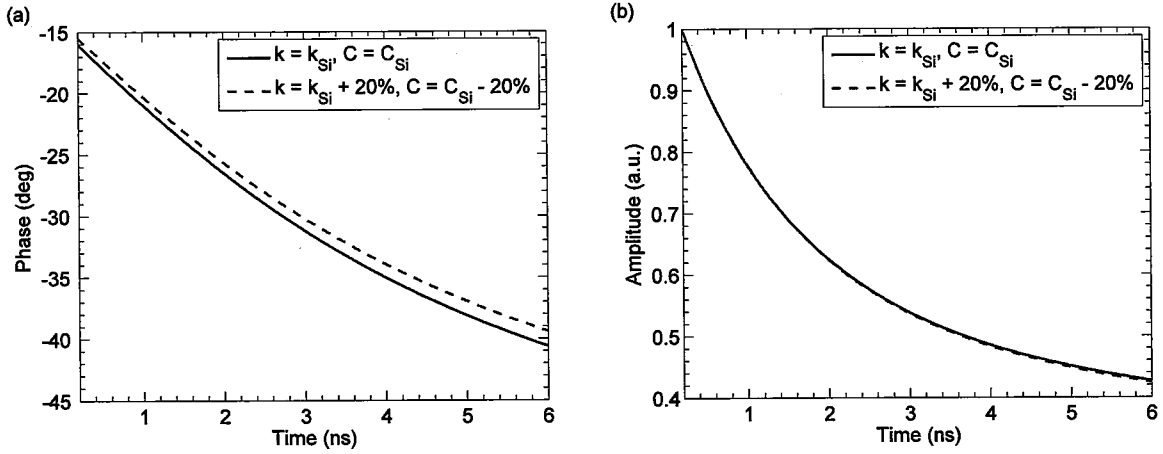


图 4-9 保持 Si 的吸热系数不变，改变热导率和热容 20%时的锁相放大器模拟信号，调制频率为 1 MHz

图 4-10 以 Si 基底样品为例展示单一调制频率的多参数两步拟合方法，抽运激光调制频率为 1 MHz，图中红色圆圈为实验数据，蓝色曲线为拟合曲线。在获得锁相放大器信号之后，首先假定基底材料的热容为 $2 \text{ MJ/m}^3\text{K}$ （热容数值的选取应尽可能接近真实值，Si 的实际热容为 $1.6 \text{ MJ/m}^3\text{K}$ ），如图（b）所示，通过拟合幅值信号得到基底材料的热导率为 115 W/mK ，界面热导为 $155 \text{ MW/m}^2\text{K}$ ，图（a）为测量得到的锁相放大器相位差信号和根据拟合得到的热物性计算得到的相位差信号，可以看出虽然幅值信号拟合残差较小，但是此时相位差信号的残差依然较大，这是由于我们最初选取的热容并非材料的真实热容。通过幅值信号的拟合，我们可以利用拟合得到的热导率和拟合时假定的热容计算出基底材料的吸热系数，然后保持吸热系数不变，如图（c）所示，通过拟合相位差信号可以得到基底材料的热导率为 142 W/mK ，热容为 $1.62 \text{ MJ/m}^3\text{K}$ ，该拟合结果与文献值吻合，图（d）为测量得到的锁相放大器幅值信号和根据拟合得到的热物性计算得到的幅值信号，可以看出此时实验得到的和拟合得到的相位差信号和幅值信号之间的残差都较小。通过单一频率下的实验数据的两次拟合，我们可以同时得到基底材料的热导率和热容以及界面热导。需要注意的是，在该实验方法的应用过程中，应尽可能使用较低的调制频率，这是由于该多参数拟合方法基于在吸热系数不变的情况下，改变热导率和热容不会改变幅值信号而仅改变相位差信号，这种现象在调制频率较低的时候更加明显。对于基底热导率较低的样品需要选择更低的调制频率，例如 SiO_2 基底样品需要在 0.1 MHz 的调制频率下才能够较好的分离热导率和热容。

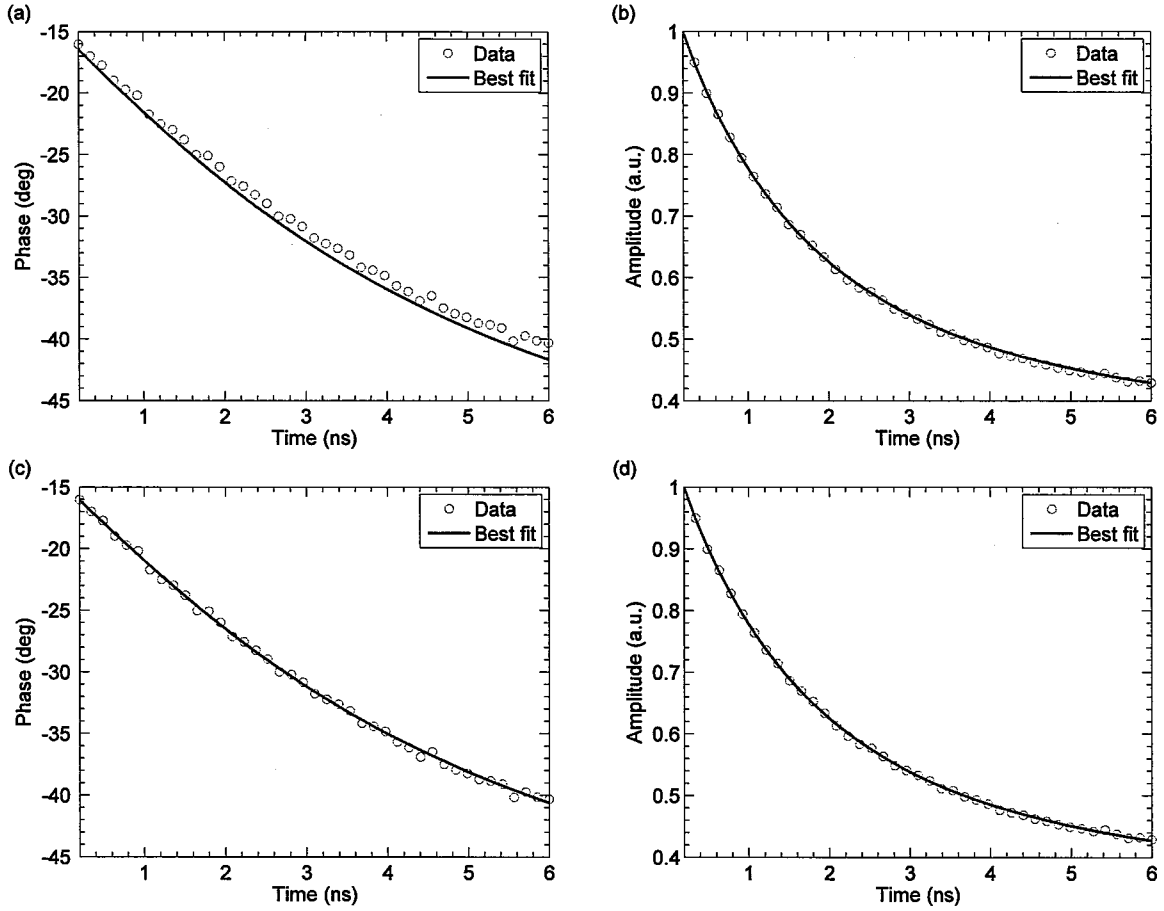


图 4-10 使用单一频率方法对 Si 基底样品热导率、热容以及界面热导的测量，抽运激光调制频率为 1 MHz

使用两步拟合方法，本文对 Si、Sapphire、Quartz 和 SiO₂ 基底样品的热导率和热容进行了测量。热导率测量结果：Si 为 142 W/mK，Sapphire 为 36.2 W/mK，Quartz 为 14.8 W/mK，SiO₂ 为 1.3 W/mK；热容测量结果：Si 为 1.62 MJ/m³K，Sapphire 为 3.02 MJ/m³K，Quartz 为 1.66 MJ/m³K，SiO₂ 为 1.63 MJ/m³K。

4.1.4 小结

飞秒激光抽运探测方法可以非常精确的测量两层结构样品的热物性参数。通过敏感度分析我们确定了表层的 Al 膜厚度在 50 – 100 nm 之间可以满足高敏感度和低透射率的条件，是较为理想的厚度范围；对于大多数样品，5 MHz 的抽运激光调制频率可以满足较高敏感度条件，是较为理想的调制频率。对于基底热容已知的两层结构样品，飞秒激光抽运探测方法给出的热导率和界面热导结果与文献报道值基本一致，样品热导率范围分布于几 W/mK 到一百多 W/mK，证明了

该实验方法具有广泛的适用性。对于基底热容未知的两层结构样品，可以选取较低的调制频率，通过两步拟合方法同时得到热导率、热容以及界面热导，该方法简洁实用，是一种有效的多参数测量手段。

4.2 三层纳米结构样品

4.1 节中描述的两层结构样品是飞秒激光抽运探测实验中最常用的样品，被测量的热物性为基底材料的热导率、热容以及界面热导等参数，而另一种重要的材料——纳米薄膜材料的热物性则无法通过两层结构样品进行测量。纳米薄膜热物性测量使用的是一种三层结构样品，样品表层为金属传感层，中间层为热物性未知的纳米薄膜，底层为热物性已知的基底材料。在这种三层结构样品中共有三个未知热物性参数：中间层热导率以及中间层与上下层之间的两个界面热导。

4.2.1 敏感度分析

类似于两层结构样品的敏感度分析，为了同时拟合得到多个未知参数，我们需要分析三层结构样品的敏感度。图 4-11 展示了基底材料热导率对三层结构样品中间层热导率以及界面热导的敏感度影响，计算中使用的示例样品表层和中间层分别为厚度为 100 nm 的 Al 和 SiO₂ 薄膜，基底热容固定为 1.6 MJ/m³K，热导率分别取值为 2、10、50 和 142 W/mK，中间层与 Al 膜和基底之间的界面热导分别为 150 和 50 MW/m²K。从图 4-11 可以看出，全部三个未知参数的敏感度随着基底热导率的增大而增加。这是符合物理规律的，在热穿透深度内热阻越大的部分对锁相放大器信号的影响越大敏感度也越高，更高的基底热导率意味着更小的基底热阻，在中间层热阻和界面热阻不变的情况下，更小的基底热阻使得中间层热阻和界面热阻在总热阻中的比例增大，因此敏感度更高。这意味着应尽可能选择热导率更高的材料作为三层结构样品中的基底，Si 是一种常用的基底材料，它具有较高的热导率和光滑的表面，这些都有利于得到更高质量的样品和锁相放大器信号，因此本文的三层结构样品热物性测量中均采用 Si 作为基底材料。另外从图 4-11 还可以看出，未知参数的敏感度从高至低依次为中间层热导率、下层界面热阻和上层界面热阻，这同样是由于中间层热阻在总热阻中所占比例最大

而上层界面热阻所占比例最小。

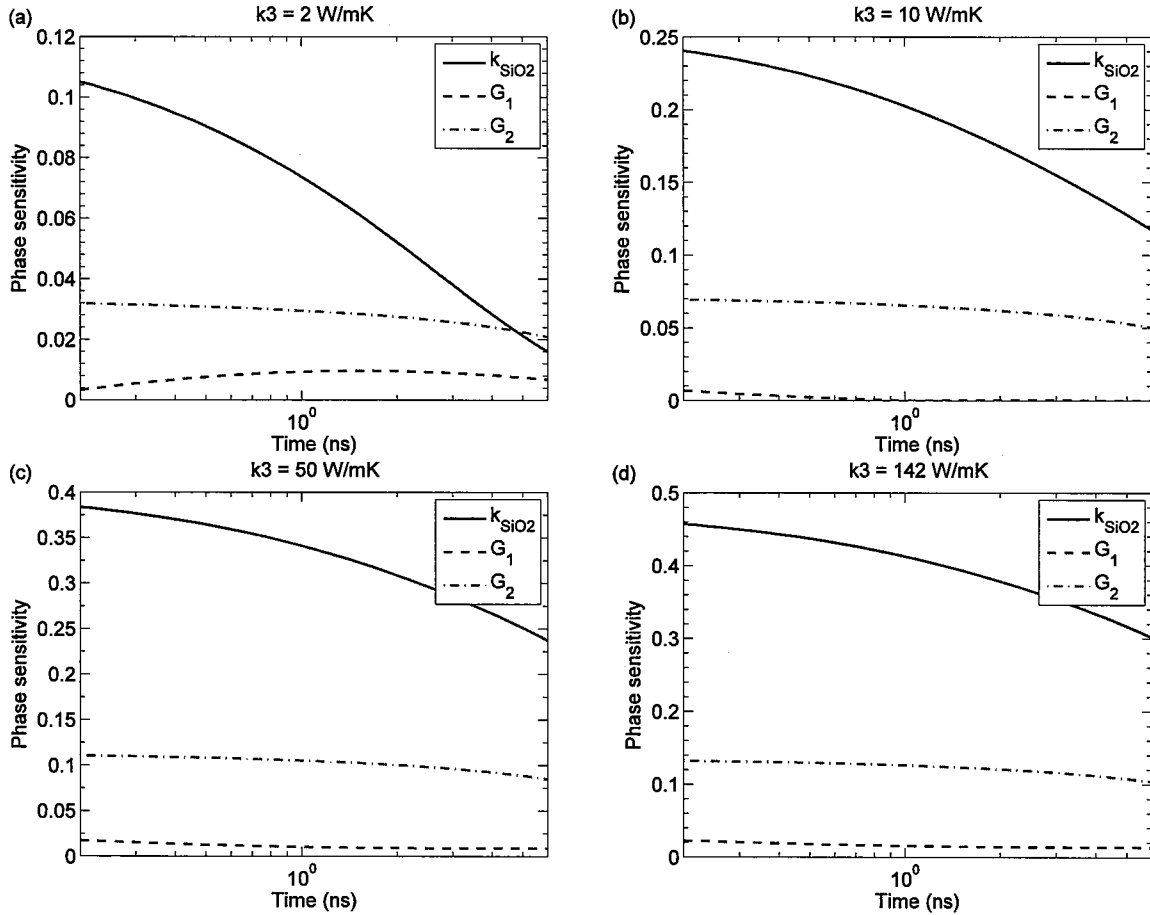


图 4-11 基底材料热导率对三层结构样品中间层热导率以及界面热导的敏感度影响，示例样品表层和中间层分别为厚度为 100 nm 的 Al 和 SiO₂ 薄膜，基底热容为 1.6 MJ/m³K，热导率分别为 2、10、50 和 142 W/mK，调制频率为 5 MHz

图 4-12 展示了具有不同厚度 SiO₂ 中间层的三层结构样品中间层热导率以及界面热导的敏感度，样品表层为 100 nm 厚 Al 膜，基底为 Si。从图 4-12 可以看出，随着中间层厚度的增加，界面热导的敏感度逐渐下降而中间层热导率的敏感度则先上升后下降。界面热导的敏感度的下降和中间层热导率的敏感度的上升是由于中间层厚度的增加导致总热阻的增大，因此界面热阻在总热阻中所占比例下降而中间层热阻所占比例增大，而中间层热导率的敏感度的下降是由于进一步增大的中间层厚度导致热穿透深度的降低，中间层厚度增加的极限情况则为表层为 Al 膜基底为 SiO₂ 的双层结构样品。另外我们还可以发现，三个未知参数的敏感度始终具有类似的趋势，这使得同时拟合得到三个未知参数变得非常困难。

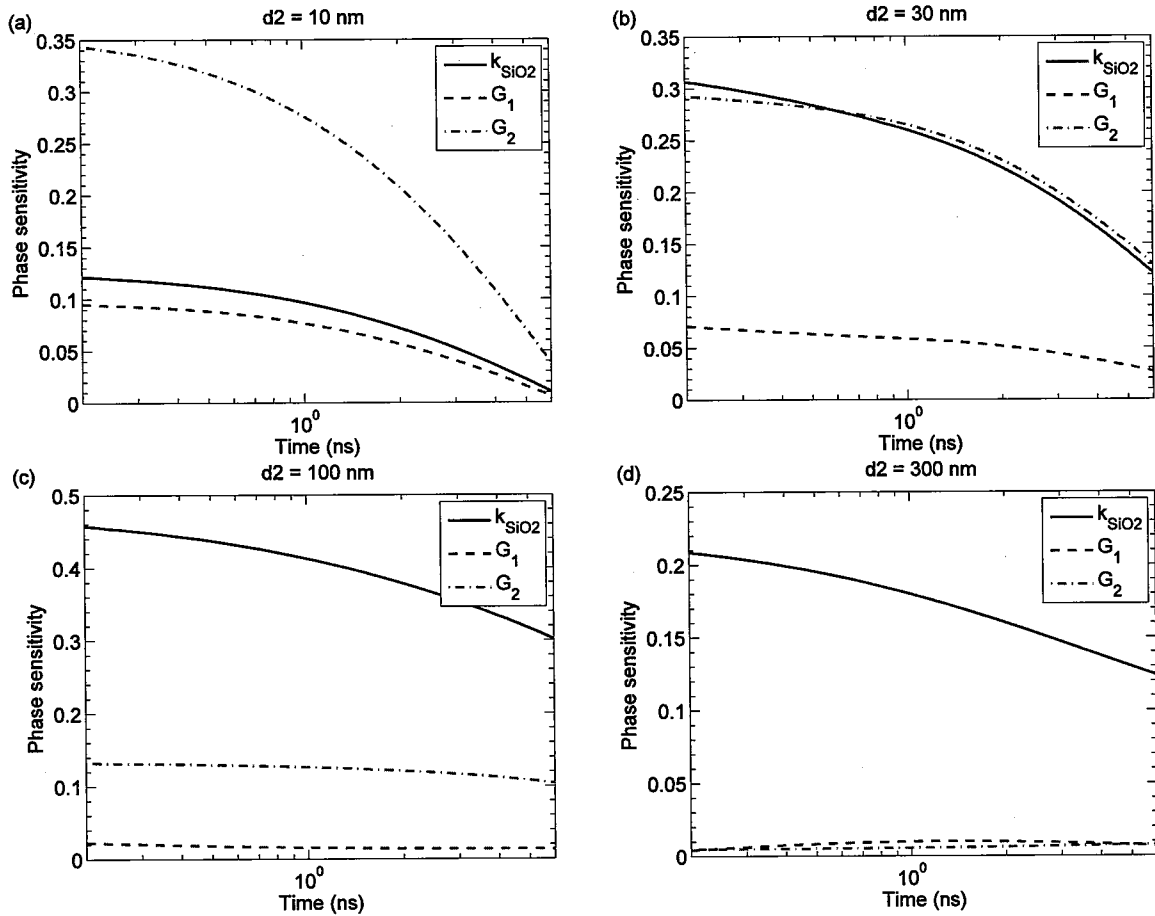


图 4-12 不同的中间层厚度对三层结构样品中间层热导率以及界面热导的敏感度影响。样品表层为 100 nm 厚 Al 膜，中间层为 SiO_2 薄膜，基底为 Si，中间层厚度分别为 10、30、100 和 300 nm，调制频率为 5 MHz

4.2.2 简化热输运模型

由于三层结构样品中的未知热物性参数具有类似的敏感度趋势，因此很难通过拟合同时确定，通常我们需要简化热输运模型以减少模型中的未知参数。例如对于非常薄的中间层，中间层往往被视为一层界面，这种情况常见于多层结构中的功能层，例如 1–2 nm 的 Ti 层经常被用来提高金属与其他材料之间的附着性；对于非常厚的中间层，中间层往往被视为基底材料，这种情况常见于当中间层的厚度大于热穿透深度时。在本文中我们将详细讨论三种简化的热输运模型：单界面两层结构模型（mono-interface bi-layer model -- MIBM）、单界面三层结构模型（mono-interface tri-layer model -- MITM）和无界面三层结构模型（non-interface tri-layer model -- NITM）。如图 4-13 所示，单界面两层结构模型（b）将中间层简

化为一层界面热阻并与其两侧的界面热阻合并,该模型中未知参数为两层结构之间的界面热导,单界面三层结构模型(c)将上层界面热阻合并至中间层,该模型中未知参数为中间层热导率和下层界面热导,无界面三层结构模型(d)将中间层两侧的界面热阻均合并至中间层,该模型中未知参数为中间层热导率。

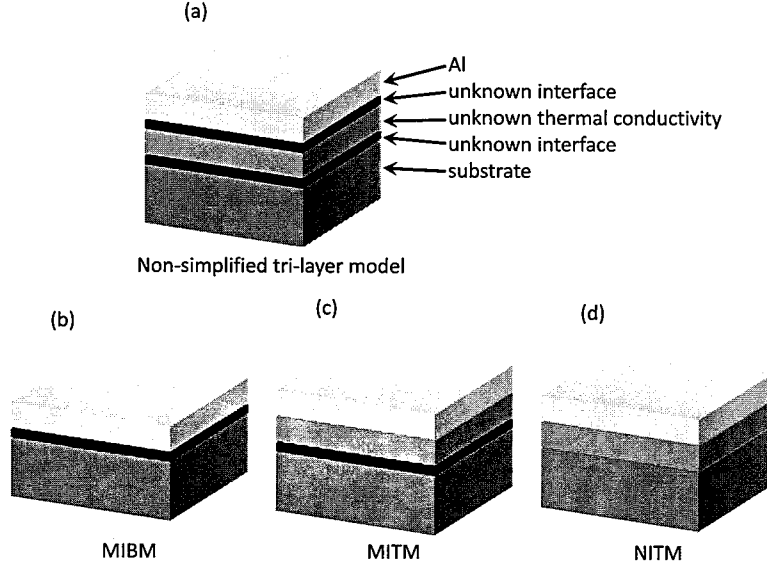


图 4-13 (a) 未简化热输运模型, (b) 单界面两层结构模型, (c) 单界面三层结构模型, (d) 无界面三层结构模型

从 3.3 节中的热输运模型可以知道多层结构样品中的每一层都具有各自独特的传递矩阵,我们提出的简化热输运模型会改变样品的传递矩阵,因此会使热物性测量结果产生误差,而这种误差可以通过分析简化热输运模型的传递矩阵与未简化热输运模型的区别得出。厚度为 d 的薄膜,其传递矩阵为

$$M_F = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{\tanh(qd)}{\sigma_z q} \\ -\sigma_z q \tanh(qd) & 1 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

当薄膜厚度足够薄时, $\tanh(qd) \approx qd$, 因此公式(4.4)简化为

$$\begin{aligned} M_F &\approx \begin{bmatrix} 1 & -d/\sigma_z \\ -\sigma_z q^2 d & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 & -d/\sigma_z \\ -(\sigma_r k^2 + \rho c_p i\omega)d & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.5)$$

通常飞秒激光抽运探测实验中采用的光斑直径在几十微米,而样品内的热穿透深度为几百纳米至几微米,光斑直径远大于样品内部的热穿透深度,因此样品内部的热输运近似于垂直样品表面的一维热输运,平行于样品表面的热输运可以忽略。于是,公式(4.5)可以简化为

$$M_F \approx \begin{bmatrix} 1 & -d/\sigma_z \\ -\rho c_p i \omega d & 1 \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & -R_F \\ -C_F & 1 \end{bmatrix}$$

其中 R_F 是薄膜的热阻, C_F 是与薄膜热容成正比的参数。公式(4.6)说明对于厚度很薄的薄膜结构,其传递矩阵仅受其热阻和热容的影响,因此我们猜测具有相同热阻和热容的薄膜应具有相同的传递矩阵和锁相放大器信号。图 4-14 展示了两种具有相同热阻和热容的中间层的三层结构样品的模拟锁相放大器信号,两种样品表层均为 100 nm 厚 Al 膜基底为 Si,图中实线对应样品的中间层为 10 nm 的 SiO_2 薄膜,图中红圈对应样品的中间层将 SiO_2 热导率上调 20%,中间层厚度增大 20%并且体积热容减小 20%,从而保证了中间层热阻和热容不变。从图 4-14 可以看出,两种样品的模拟锁相放大器信号几乎相同,证实了我们的猜想以及公式(4.6)的有效性。

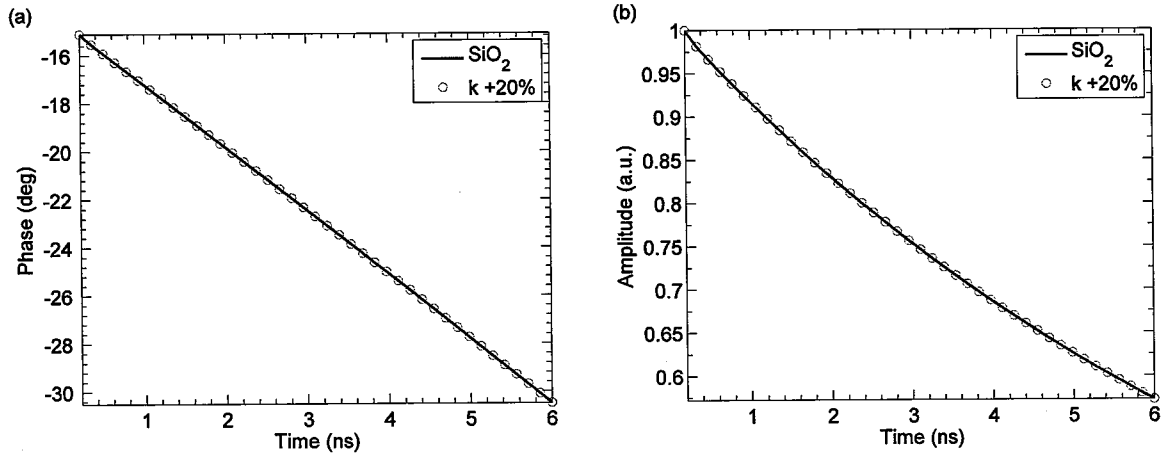


图 4-14 两种具有相同热阻和热容的中间层的三层结构样品的模拟锁相放大器信号,两种样品表层均为 100 nm 厚 Al 膜基底为 Si,图中实线对应样品的中间层为 10 nm 的 SiO_2 薄膜,图中红圈对应样品的中间层将 SiO_2 热导率上调 20%,中间层厚度增大 20%并且体积热容减小 20%,从而保证了中间层热阻和热容不变

多层结构热输运模型中，界面的传递矩阵为

$$M_I = \begin{bmatrix} 1 & -R_I \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

其中 R_I 是界面热阻，对比公式(4.6)和公式(4.7)可以看出，界面可以被视为具有热阻但是不具有热容的薄膜结构。单界面双层结构模型将中间层简化为一层界面，在这个过程中误差主要来自于忽略了中间层的热容，中间层的热容越大这种简化引起的误差就越大，在中间层材料确定的情况下，中间层的热容正比于厚度，即中间层厚度越大单界面双层结构模型的误差越大。

单界面三层结构模型和无界面三层结构模型避免了忽略中间层热容所引起的误差，通过观察 Al 膜与基底之间结构的传递矩阵可以分析得出两种三层结构模型的误差。未简化模型的中间层传递矩阵由上层界面、中间层和下层界面相乘得到

$$\begin{aligned} M_{\text{non-simplified}} &= M_{I2} M_F M_{I1} \\ &\approx \begin{bmatrix} 1 & -R_{I2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -R_F \\ -C_F & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -R_{I1} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 + R_{I2}C_F & R_{I1}R_{I2}C_F - (R_{I2} + R_F + R_{I1}) \\ -C_F & 1 + R_{I1}C_F \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.8)$$

单界面三层结构模型的中间层传递矩阵由中间层和下层界面相乘得到

$$\begin{aligned} M_{\text{MITM}} &= M_{I2} M_F^* \\ &\approx \begin{bmatrix} 1 & -R_{I2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -(R_F + R_{I1}) \\ -C_F & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 + R_{I2}C_F & -(R_{I2} + R_F + R_{I1}) \\ -C_F & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.9)$$

无界面三层结构模型的中间层传递矩阵为

$$M_{\text{NITM}} = \begin{bmatrix} 1 & -(R_{I2} + R_F + R_{I1}) \\ -C_F & 1 \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

单界面两层结构模型的中间层传递矩阵为

$$M_{\text{MIBM}} = \begin{bmatrix} 1 & -(R_{12} + R_F + R_{11}) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

从各模型的中间层传递矩阵可以看出,单界面三层结构模型与未简化模型最接近,其次为无界面三层结构模型,单界面两层结构模型与未简化模型的差距最大。另外模型之间的差异会随着中间层厚度的减小而减小,当中间层的热容足够小使得 $R_{12}C_F \ll 1$ 且 $R_{11}C_F \ll 1$, 此时公式(4.8)和公式(4.9)均可以简化为公式(4.10)的形式,当中间层厚度进一步减小,中间层的热容足够小使得 $C_F \rightarrow 0$, 此时公式(4.8)、公式(4.9)和公式(4.10)均可以简化为公式(4.11)的形式。因此我们可以猜测中间层厚度决定了各简化模型的误差。

图 4-15 展示了不同中间层厚度的 Al-SiO₂-Si 样品的模拟锁相放大器信号,蓝线为未简化的热输运模型,绿线为单界面两层结构模型,红线为单界面三层结构模型,青线为无界面三层结构模型。如图所示,如果中间层厚度非常薄,所有模型的锁相放大器信号几乎完全相同,也就是 $C_F \rightarrow 0$ 的情况,此时样品中的有效参数仅为公式(4.11)中的总热阻,这说明对于厚度非常小的功能层,将该功能层简化为一层界面是合理的。当中间层厚度逐渐增加,简化模型的锁相放大器信号与未简化模型逐渐分离,单界面两层结构模型的分离速度最大,而单界面三层结构模型和无界面三层结构模型始终与未简化模型较为接近,这说明在中间层厚度不能忽略的情况下,单界面两层结构模型将不再适用,而单界面三层结构模型和无界面三层结构模型依然可以用来拟合实验数据。

但是我们还需要解决两个问题,对于三层结构样品能否使用未简化模型得到全部未知参数?如果不能,应该如果选择合适的简化模型,以及简化模型会对拟合结果引起多大的误差?图 4-16 展示了 Al-SiO₂-Si 三层结构样品的模拟锁相放大器信号和两组拟合曲线,界面热导依次为 150 和 50 MW/m²K,在两组拟合中 SiO₂ 的热导率被增加了 5%,第一组仅拟合上层界面热导,拟合结果为 71.2 MW/m²K,与真实值误差超过 50%,第二组仅拟合下层界面热导,拟合结果为 43.7 MW/m²K,与真实值误差超过 10%。两组拟合结果的残差都非常小,甚至小

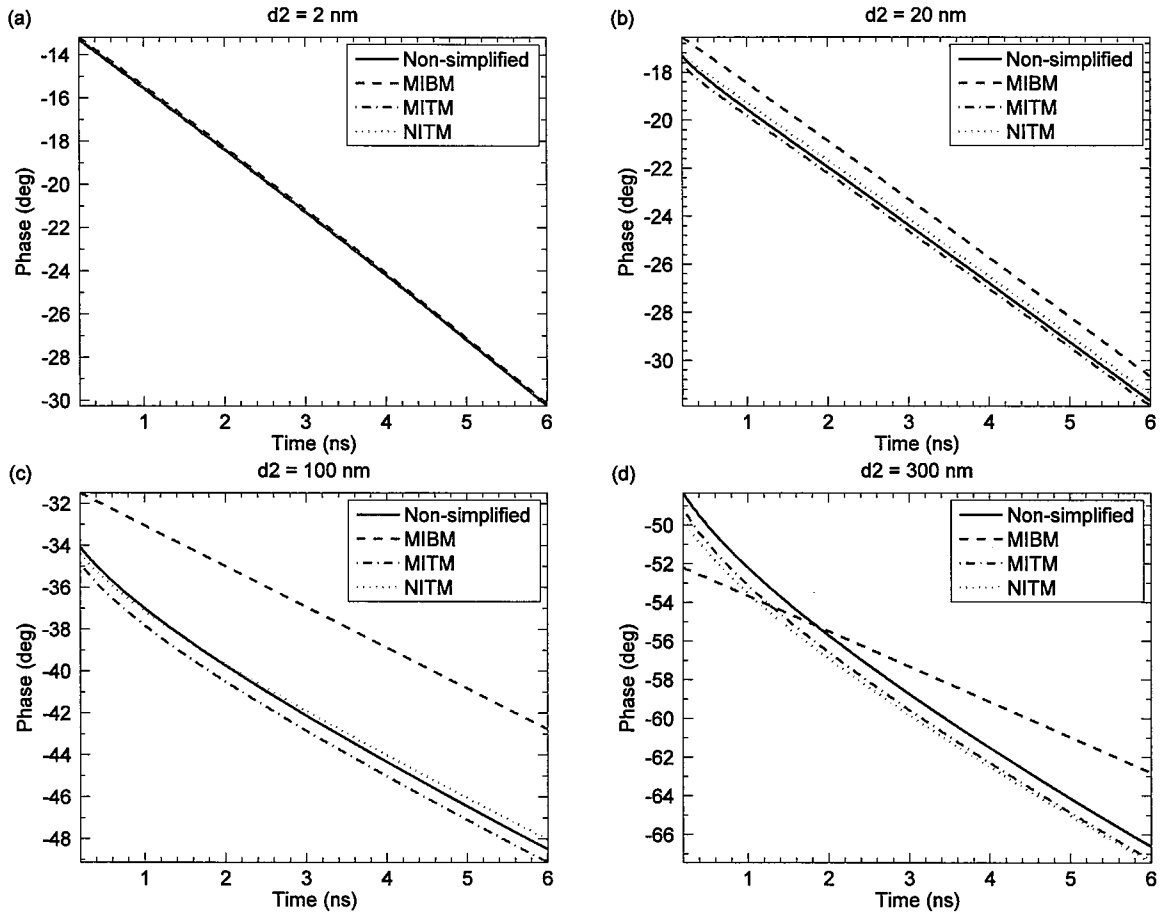


图 4-15 不同中间层厚度以及不同模型的 Al-SiO₂-Si 样品的模拟锁相放大器信号

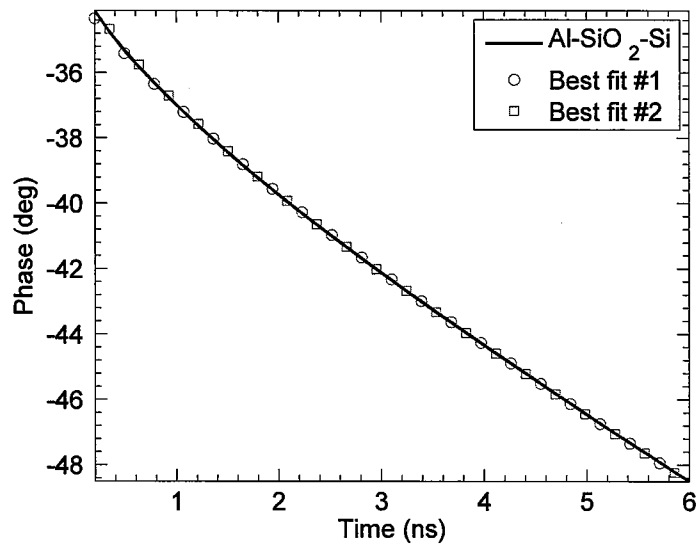


图 4-16 Al-SiO₂-Si 样品的模拟锁相放大器信号和两组拟合曲线, 在两组拟合中 SiO₂ 的热导率被增加了 5%, 第一组仅拟合上层界面热导, 拟合结果为 71.2 MW/m²K, 第二组仅拟合下层界面热导, 拟合结果为 43.7 MW/m²K

于实验信号噪声导致的拟合残差，而拟合结果却与真实值有较大偏差，这说明使用未简化模型并不能正确拟合得到三层结构样品中的未知热物性。

4.2.3 热导率和界面热导的测量

为了检验简化模型的适用范围以及拟合误差，我们使用飞秒激光抽运探测方法对四种不同中间层厚度的 Al-SiO₂-Si 三层结构样品进行了测量，样品的中间层厚度分别为 10、30、100 和 300 nm。图 4-16 (a) (b) (c) 展示了四种样品的锁相放大器信号及使用不同简化模型的拟合曲线，图 (d) 展示了不同简化模型的拟合结果的决定系数 (R^2)。决定系数越接近 1 说明模型与实验数据吻合程度越高，从图 4-17 可以看出，单界面两层模型仅在中间层厚度较薄时可以较好地与实验数据吻合，单界面三层模型和无界面三层模型在各种厚度条件下均可以较好地与实验数据吻合。

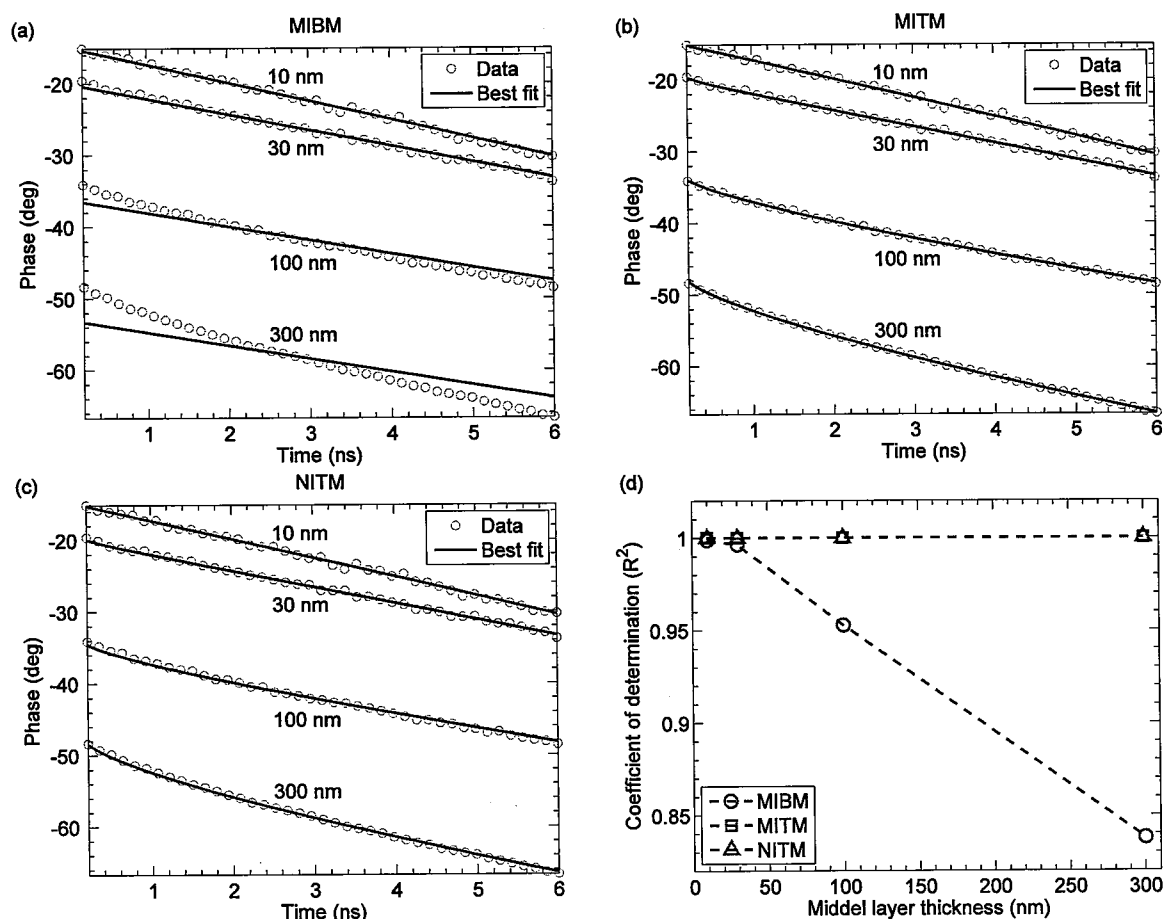


图 4-17 四种不同中间层厚度的 Al-SiO₂-Si 三层结构样品的锁相放大器测量信号及使用不同简化模型的拟合曲线及决定系数

图 4-18 展示了使用不同模型对三层结构样品实验数据的拟合结果, 图 (a) 为 Al 与 Si 之间的总热阻结果, 图 (b) 为中间层热导率结果, 单界面三层模型和无界面三层模型可以直接通过拟合得到热导率, 单界面两层模型只能拟合得到界面热阻, 其热导率结果是通过中间层厚度与界面热阻相除得到的有效热导率。另外通过 4.2.1 节中的敏感度分析可知, 当中间层厚度足够厚时, 未知参数的敏感度趋势不再相同, 因此可以通过拟合同时得到, 使用未简化模型我们可以拟合得到 300 nm 厚 SiO_2 中间层样品的热导率约为 1.3 W/mK。

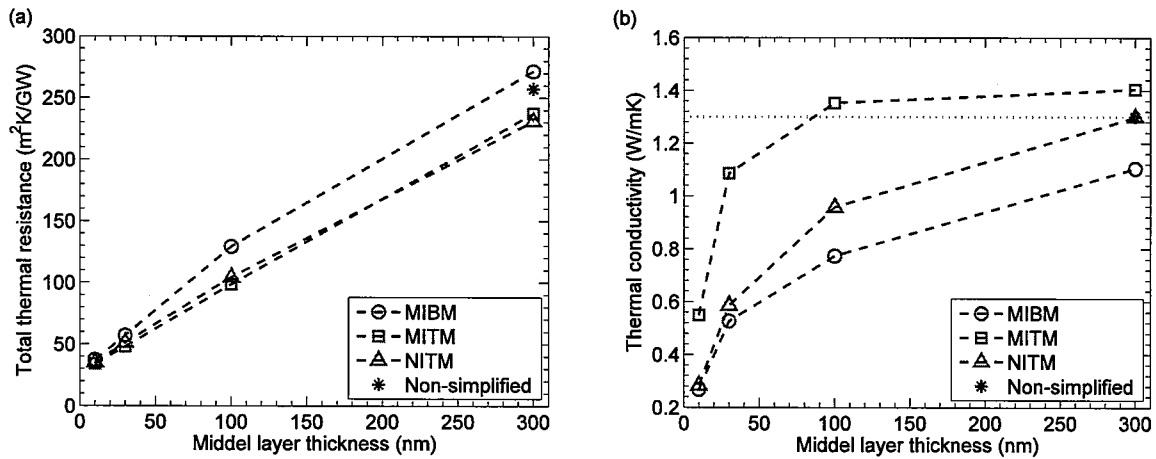


图 4-18 使用不同模型对三层结构样品实验数据的拟合结果, 图(a) 为 Al 与 Si 之间的总热阻, 图 (b) 为中间层热导率, 单界面三层模型和无界面三层模型的热导率结果是直接通过拟合得到, 单界面两层模型的热导率结果是通过中间层厚度与界面热阻相除得到的有效热导率

当中间层厚度小于等于 30 nm 时, 三种简化模型均得到了类似的总热阻结果, 当中间层厚度大于等于 100 nm 时, 两种三层模型得到了类似的总热阻结果而单界面两层模型结果偏离较大, 这可以从图 4-17 中的拟合曲线看出, 两种三层模型的决定系数始终接近于 1, 而当中间层厚度大于等于 100 nm 时, 单界面两层模型的决定系数迅速降低, 说明拟合质量下降此时该模型不再有效。两种三层模型得到的总热阻结果非常接近, 但单界面三层模型可以将热导率与界面热阻分离, 因此得到的热导率要高于无界面三层模型的热导率。另外一种重要现象是两种三层模型得到的总热阻结果与中间层厚度呈现出类似的线性关系, 这种线性关系说明中间层热导率不随厚度变化并且不同样品具有近似相同的总界面热阻, 通过对总热阻的线性拟合可以得到中间层热导率约为 1.43 W/mK, 与未简化模型

热导率结果误差约为 10%。

尽管中间层的热导率不随厚度发生变化,但是所有简化模型拟合得到的热导率均随中间层厚度的减小而减小,这种现象有时被错误的认为是薄膜热导率的尺度效应,而总热阻结果与中间层厚度的线性关系清楚的表明即使是 10 nm 厚的 SiO_2 薄膜,其热导率依然与体材料相同并且没有出现尺度效应。通常实验得到的薄膜热导率随厚度的变化是由于中间层热导率与界面热导具有类似的敏感度趋势,因此导致热输运模型不能正确的分离热物性所致。

4.2.4 小结

飞秒激光抽运探测方法的另一个重要应用是纳米薄膜材料结构样品的热物性测量,其中最常用的样品为一种三层结构的样品,表层和基底热物性均已知,中间层为热物性未知的纳米薄膜材料。这种三层结构样品中含有三个未知热物性参数,并且这些参数具有类似的敏感度趋势,因此很难通过拟合同时得到。简化的热输运模型可以减少要拟合的参数,通过简化模型的传递矩阵分析并对四种具有不同中间层厚度的三层结构样品的测量,我们得出结论当中间层厚度较小(通常小于 10 nm)时中间层对锁相放大器信号的作用与界面类似,此时可以使用单界面两层模型对实验数据进行拟合,当中间层厚度不可忽略(通常大于 10 nm)时使用单界面三层模型和无界面三层模型可以拟合得到较为准确且类似的总热阻结果,但由于简化模型均不能正确的分离薄膜热导率与界面热阻,简化模型得到的薄膜热导率均呈现出尺度效应。为了正确得到薄膜材料的热导率,可以测量具有不同中间层厚度的三层结构样品,通过总热阻与薄膜厚度的关系计算出较为准确的薄膜热导率。

4.3 热导率的温度依赖性

一般来讲,固体中的热输运过程是动能较高的载能粒子将能量传递给动能较低的载能粒子的过程,固体中的载能粒子可以是电子也可以是原子或者分子,金属中的载能粒子主要是电子,这种热输运过程称为电子导热,绝缘体和一般半导体中的载能粒子主要是原子或者分子,这种热输运过程称为晶格导热。晶格热运

动可以视为材料内部声子气体的热运动，热导率与气体类似

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v c l \quad (4.12)$$

其中 c 为声速， l 为平均自由程。平均声子数 $\bar{n}$ 由温度决定

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1} \quad (4.13)$$

当系统温度远高于德拜温度时，即 $T \gg \Theta_D$ ，平均声子数近似正比于温度

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_q} \quad (4.14)$$

平均声子数越多，声子之间相互碰撞的几率越大，自由程减小。此时声子平均自由程 λ 与温度 T 成反比。在高温情况下，声子的比热 c_v 遵从杜隆-珀蒂定律与温度无关，而声速 c 也近似与温度无关，因此

$$\kappa \propto \frac{1}{T} \quad (4.15)$$

即在高温条件下，热导率与温度成反比关系。

4.3.1 各向同性材料

我们对 4.1 节中 Si 和 sapphire 样品热导率与温度的关系进行了测量，温度范围为 200–500 K，测量结果如图 4-19 所示。我们使用公式(4.15)对 350 K 以上的热导率数据进行了拟合，得到

$$\begin{aligned} k_{\text{Si}} &= \frac{53010}{T} - 37.848 \\ k_{\text{Sapphire}} &= \frac{12931}{T} - 3.3189 \end{aligned} \quad (4.16)$$

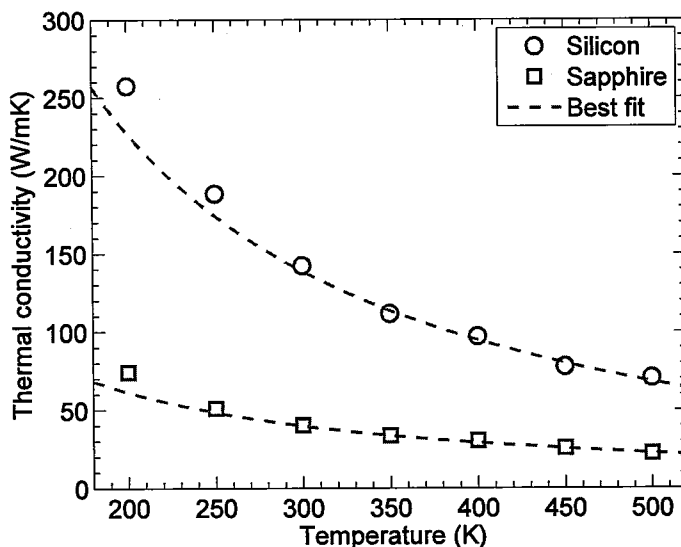


图 4-19 不同温度下 Si 和 Sapphire 热导率的测量以及拟合结果

从测量结果可以看出, Si 和 Sapphire 的热导率均随温度的升高而降低, 在高温段 Sapphire 的热导率与反比例公式吻合较好, 公式(4.15)的前提是材料温度远高于德拜温度, 实验条件并不满足该假设, Si 和 Sapphire 的德拜温度分别为 645 和 1024 K, 但我们依然得到了类似的反比例关系。

4.3.2 各向异性材料

为了确保稳定的能源供应, 未来有两方面的技术需要得到发展: 其一是广泛使用替代化石燃料的革命性技术; 其二是更多采用能耗更低的产品, 同时减少温室气体的排放。实现上述第二个目标的渠道之一就是使用效率更高的功率电子器件, 由于宽禁带半导体材料相比硅材料具有更优异的性能, 例如更高的击穿电压以及更低的功率损耗, 所以有必要使用宽禁带半导体材料替代传统电子器件中的硅材料。在功率电子器件中广泛使用的最成熟且最有前景的两种材料是 GaN 和 SiC, 但是它们在大规模量产时都面临着巨大的障碍。在理想情况下, 化合物半导体器件都需要使用廉价同质衬底, 但对 GaN 和 SiC 来说, 并没有简单廉价的方法来生产同质衬底。目前, GaN 衬底材料的生产技术距离功率电子器件的商业化应用还有较大距离, 而 SiC 也面临着生产成本高和材料质量不稳定的问题。Ga₂O₃ 是一种具有广阔发展前景的宽禁带半导体替代材料, 由于 Ga₂O₃ 的带隙比 SiC 和 GaN 更大, 因此基于 Ga₂O₃ 的电子器件的击穿电压和效率都会更高。而

且, Ga_2O_3 单晶衬底的生产工艺与非常成熟的蓝宝石衬底的生产工艺相同, 适合于低成本的大批量生产^[113-115]。

限制半导体材料在功率电子器件中应用的重要因素是散热问题, Ga_2O_3 也不例外, 为了了解 Ga_2O_3 在功率电子器件应用中的热学性能, 我们对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的热导率随温度的变化关系进行了表征。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体是 Ga_2O_3 最常见最稳定的一种同分异构体, 其晶体结构如图 4-20 所示。

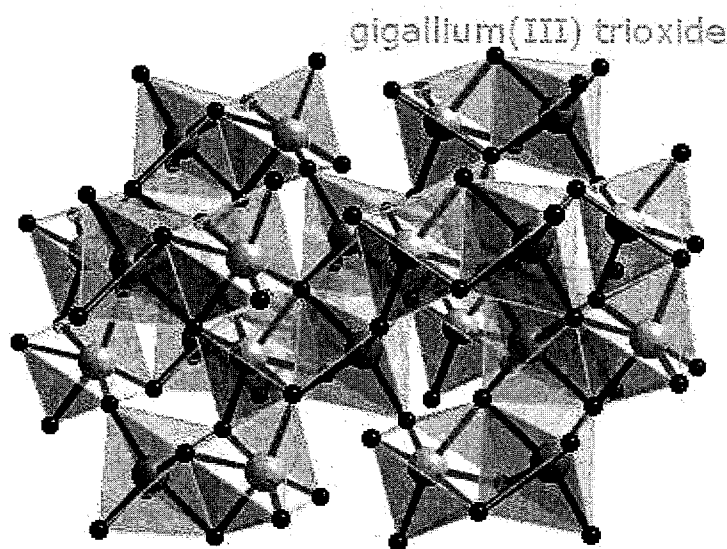


图 4-20 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶体结构示意图, 图中黄色小球为镓原子, 红色小球为氧原子

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体也是一种各向异性材料, 在不同晶向上其原子之间的作用力也不相同, 通常来讲材料在原子之间作用力更大的晶向上具有更高的热导率。我们使用飞秒激光抽运探测方法对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在四个不同晶向上的热导率进行了测量, 分别垂直于晶面 (-201) 、 (010) 、 (001) 和 (100) 。图 4-21 展示了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 四个晶面的示意图, 如图所示, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在垂直于 (010) 晶面方向结构最致密, 化学键数量高于其他方向, 说明 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在垂直于 (010) 晶面方向原子间作用力更大。

在实验过程中我们采用了较大的光斑尺寸以减小其他晶向热导率对测量晶向热导率的影响, 图 4-22 展示了不同晶向热导率和界面热导的测量结果。同样我们使用公式(4.15)对热导率结果进行了拟合, 得到如下经验公式

$$\begin{aligned}
 k_{\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(-201)} &= \frac{3055}{T} + 0.6013 \\
 k_{\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(010)} &= \frac{11093}{T} - 11.3405 \\
 k_{\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(001)} &= \frac{4137}{T} - 0.7147 \\
 k_{\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(100)} &= \frac{3659}{T} - 1.5050
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

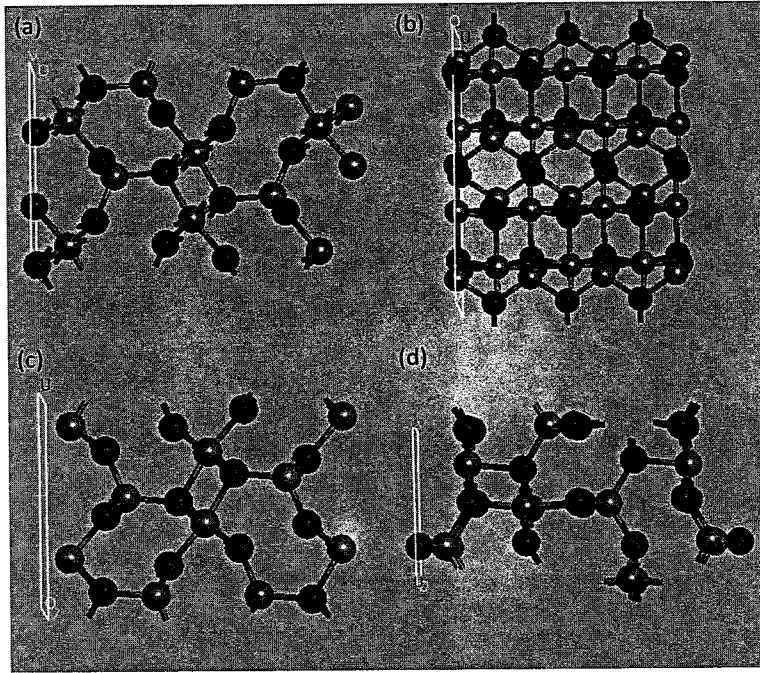


图 4-21 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 四个晶面的示意图, (a) (b) (c) (d) 对应的晶面分别为(-201)、(010)、(001)和(100)

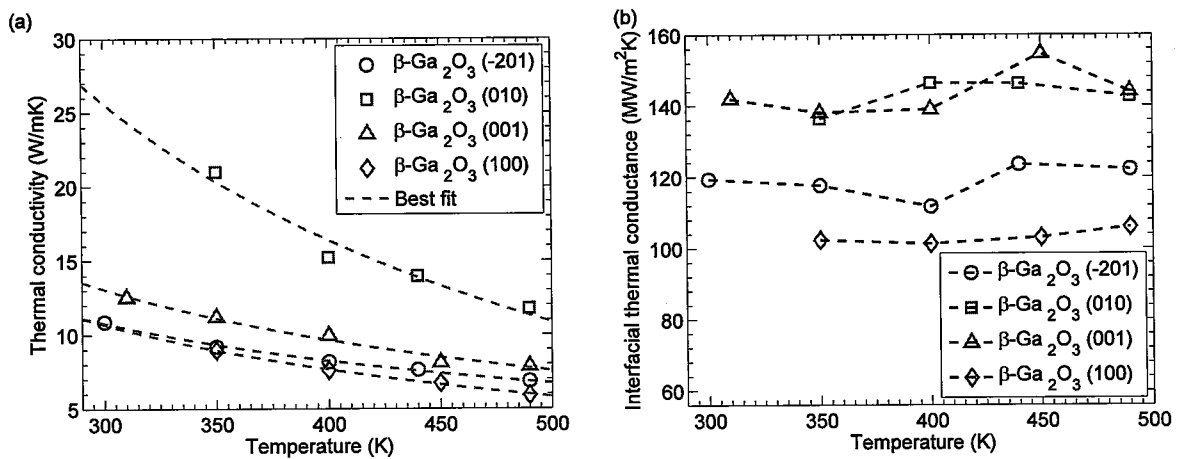


图 4-22 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体在不同晶向上的热导率及与 Al 膜之间界面热导的测量结果。热导率测量结果使用反比例关系进行拟合

图 4-22 (a) 的测量热导率测量结果表明, 在高于室温的情况下, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 各

晶向的热导率均与温度大致呈反比例关系，在垂直于(010)晶面方向上具有最大的热导率，而在其他方向上热导率大致相同且小于垂直于(010)晶面的方向，这与图 4-21 中观察到的晶格致密程度一致。从热导率随温度变化的趋势，可以发现垂直于(010)晶面方向的热导率随温度下降的趋势大于其他方向，因此在更高的温度范围内 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在各个晶向上的热导率差距将逐渐减小。图 4-22 (b) 的测量结果表明， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 Al 膜之间的界面热导并不随温度发生变化，界面热导反应材料与 Al 膜之间的作用力，(010)和(001)晶面方向与 Al 膜之间界面热导最大，(100)晶面方向与 Al 膜之间界面热导最小。实验中我们发现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体很容易在(100)晶面方向发生断层，同样说明 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体在垂直于(100)晶面方向原子间作用力较弱，导致垂直于(100)晶面方向具有较小的热导率和界面热导。

在实验数据拟合过程中，材料的热容需要作为已知参数带入热输运模型，拟合结果的准确性依赖于材料热容的准确程度。材料的热容通常是温度的函数，为了准确的测量 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的热导率，我们对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的热容与温度的依赖关系进行了测量，如图 4-23 所示。

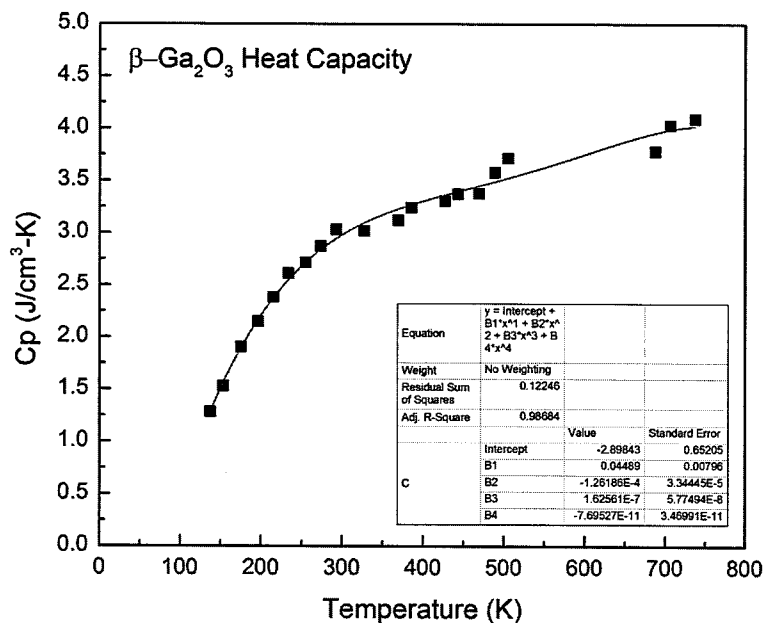


图 4-23 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 热容与温度的关系，在 300 – 500 K 温度范围内热容随温度的变化较小

使用多项式拟合对热容测量结果进行了拟合，得到以下经验公式

$$\begin{aligned}
C_{\text{Ga}_2\text{O}_3} &= a_0 + a_1 \times T + a_2 \times T^2 + a_3 \times T^3 + a_4 \times T^4 \\
a_0 &= -2.89843 \\
a_1 &= 0.04489 \\
a_2 &= -1.26186 \times 10^{-4} \\
a_3 &= 1.6256 \times 10^{-7} \\
a_4 &= -7.6953 \times 10^{-11}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

4.4 本章小结

本章应用已建立的飞秒激光抽运探测实验系统对多种材料的热物性进行了测量，同时提出了新的拟合方法和简化模型。包括：

(1) 对 Si、Sapphire、Quartz 和 Fused silica 体材料热导率的测量以及体材料与 Al 膜界面热导的测量，通过与文献报道值的对比，证实了我们建立的飞秒激光抽运探测实验系统以及使用的热输运模型可以准确的测量体材料的热导率以及界面热导。

(2) 利用体材料热导率和热容对锁相放大器幅值和相位信号影响的不同趋势，我们提出了一种单一频率下同时获得体材料热导率和热容的拟合方法，并使用该方法对 Si、Sapphire、Quartz 和 Fused silica 体材料的热导率和热容进行了测量，通过与文献报道值的对比，证实了该拟合方法可以得到准确的体材料热导率和热容。

(3) 分析了三层结构样品热物性的敏感度，证明不能通过未简化的热输运模型同时得到全部未知参数，我们分析了三种常用的简化热输运模型的误差，我们得到结论当中间层薄膜厚度足够薄时可以视为一层界面从而使用单界面两层结构模型，当中间层厚度较大时单界面三层模型和无界面三层结构模型均可以得到较为准确的热阻结果。通过对 Al-SiO₂-Si 三层结构样品的测量证实了我们的分析结果，另外未简化的热输运模型不能用于厚度中间层较薄的三层结构样品的数据处理，简化的热输运模型得到的薄膜热导率并不准确，呈现出随薄膜厚度的减小为降低的趋势，这种趋势有时会被误认为是材料热导率的尺度效应。通过不同厚度中间层的三层结构样品总热阻的测量我们发现，厚度大于 10 nm 的 SiO₂ 薄

膜热导率并没有出现尺度效应。

(4) 对 Si 和 Sapphire 各向同性体材料和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 各向异性晶体的热导率对温度的依赖性进行了测量, 实验证明在高温区域, 材料的热导率与温度近似呈反比例关系, 另外我们证实了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体在原子间作用力强的晶向上具有较大的热导率, 热导率约为其他晶向的两倍。体材料与 Al 膜之间的界面热导受温度的影响较小。

第5章 液体热导率及固液界面热导的测量

在第四章中我们介绍了如何使用飞秒激光抽运探测实验系统测量体材料和纳米薄膜材料的热物性,本章将进一步扩展飞秒激光抽运探测实验系统的应用范围,实现液体或类似液体的热导率测量,以及固液界面热导的测量。

5.1 样品结构

图 5-1 展示了液体热物性测量所使用的样品结构示意图,样品的基底为单侧镀有 Al 传感层的熔融石英玻璃,被测量的液体等放置在 Al 传感层的另一侧,抽运激光和探测激光透过熔融石英玻璃照射在 Al 传感层上,熔融石英玻璃对于 400 和 800 nm 波长的激光具有近似 100% 的透射率,因此熔融石英玻璃对抽运激光的吸收可以忽略。该方法还可以用于胶体、涂层或者熔点远低于 Al 和 SiO_2 等固体热导率的测量。

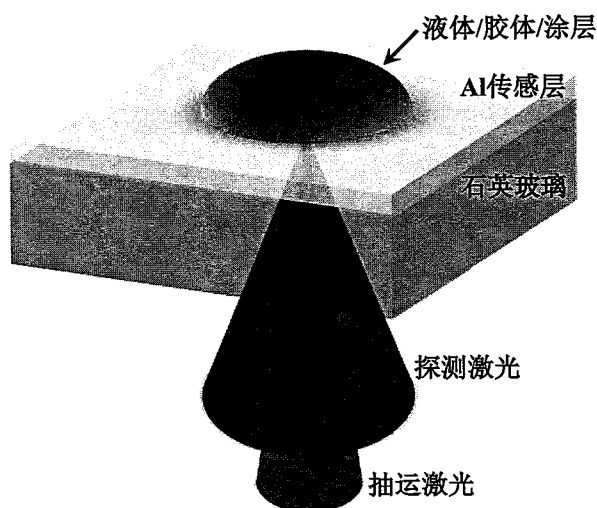


图 5-1 液体热物性测量所使用的样品结构示意图,样品基底单侧镀有 Al 传感层,被测量的液体等放置在 Al 传感层的另一侧,抽运激光和探测激光透过熔融石英玻璃照射在 Al 传感层上

5.2 双向热输运模型

在第三章中我们得到了多层平行结构样品中的热输运模型,样品表面温度在频率下的响应可以使用公式(3.30)进行预测,公式(3.30)的推导过程中假设热流从

样品表面单向传递至样品内部，在本节中我们将公式(3.30)的适用范围推广至图 5-1 所示的情况。假定抽运激光的能量完全由 Al 传感层靠近熔融石英玻璃一侧的表层吸收，热流同时向熔融石英玻璃和液体方向传递，如图 5-2 所示。

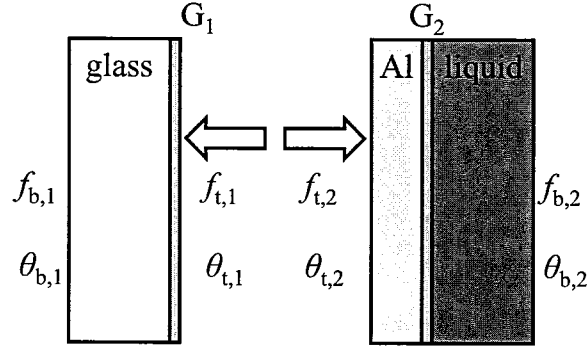


图 5-2 样品中双向热输运示意图，Al 传感层表面吸收的能量一部分向熔融石英玻璃内部传递，另一部分穿过 Al 传感层向液体内部传递

样品内部的双向热输运可以视为两个多层平行结构中的相反方向一维热输运的叠加，其中一个方向为热量穿过 Al 传感层与熔融石英玻璃之间的界面热阻进入熔融石英玻璃内部，另一个方向为热量穿过 Al 传感层以及 Al 传感层与液体之间的界面热阻进入液体内部，两个方向的温度和热流密度可以表示为矩阵的形式

$$\begin{bmatrix} \theta_{b,1} \\ f_{b,1} \end{bmatrix} = M_{glass} M_{G_1} \begin{bmatrix} \theta_{t,1} \\ f_{t,1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{t,1} \\ f_{t,1} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \theta_{b,2} \\ f_{b,2} \end{bmatrix} = M_{liquid} M_{G_2} M_{Al} \begin{bmatrix} \theta_{t,2} \\ f_{t,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_2 & B_2 \\ C_2 & D_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{t,2} \\ f_{t,2} \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

由于熔融石英玻璃和液体均可以视为半无限大材料，因此 $f_{b,1} = f_{b,2} = 0$ ，于是公式(5.1)可以化简为

$$\begin{aligned} C_1 \theta_{t,1} + D_1 f_{t,1} &= 0 \\ C_2 \theta_{t,2} + D_2 f_{t,2} &= 0 \end{aligned} \quad (5.2)$$

两个多层平行结构的表层相邻，因此具有相同的温度，总热流密度为抽运激光的热流密度，即

$$\begin{aligned}\theta &= \theta_{t,1} = \theta_{t,2} \\ f &= f_{t,1} + f_{t,2}\end{aligned}\quad (5.3)$$

将公式(5.3)带入公式(5.2)整理可得 Al 传感层表面温度与热流密度的关系为

$$\theta = \left(-\frac{D_1 D_2}{D_1 C_2 + D_2 C_1} \right) f \quad (5.4)$$

公式(5.4)与多层平行结构内一维热运输的公式(3.19)类似, 因此将公式(3.30)中的 $-D/C$ 替换为公式(5.4)中的形式可以得到双向热运输模型的表面温度响应

$$\begin{aligned}H(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} k \left(-\frac{D_1 D_2}{D_1 C_2 + D_2 C_1} \right) \exp \left(\frac{-k^2 (R_{\text{pump}}^2 + R_{\text{probe}}^2)}{8} \right) dk \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{+\infty} \left(-\frac{D_1 D_2}{D_1 C_2 + D_2 C_1} \right) \exp \left(\frac{-l (R_{\text{pump}}^2 + R_{\text{probe}}^2)}{8} \right) dl\end{aligned}\quad (5.5)$$

5.3 敏感度分析

类似于第四章中体材料和薄膜材料样品的热物性测量, 我们在液体热物性测量的样品设计过程中应尽可能提高液体热物性的敏感度, 通常是液体热导率和界面热导的敏感度。首先, 我们来讨论窗口材料热导率对敏感度的影响, 图 5-1 展示的样品结构中熔融石英玻璃并不是我们关心的材料, 它仅起到使激光透过并照射到 Al 传感层的作用, 因此可以视为一种窗口材料。图 5-3 展示了窗口材料热导率对水热导率以及界面热导测量敏感度的影响, 计算中窗口材料的体积热容设定为 $1.63 \text{ MJ/m}^3\text{K}$, Al 传感层的厚度为 50 nm , Al 传感层与窗口材料以及水之间的界面热导分别设定为 150 和 $60 \text{ MW/m}^2\text{K}$, 这些界面热导数据来自于我们对真实样品的测量结果。从图 5-3 可以看出, 随着窗口材料热导率的增大, 水热导率的敏感度明显下降而 Al 传感层与水之间界面热导的敏感度略有上升。这是由于随着窗口材料热导率的逐渐增大, 抽运激光的能量中向窗口材料方向传递的比例将逐渐升高, 因此 Al 传感层温度受液体热导率的影响逐渐减小, 液体热导率的敏感度逐渐降低。通常可以作为窗口的材料有各种玻璃、蓝宝石及透明树脂等材

料，蓝宝石具有更好的光学性质而数值材料往往具有更小的热导率，我们最终选用熔融石英玻璃作为窗口材料是由于熔融石英玻璃对于 400 和 800 nm 波长的激光都具有近似 100% 的透射率，其热导率在 1 W/mK 左右，远小于蓝宝石的 35 W/mK，因此可以得到更高的液体热导率敏感度。

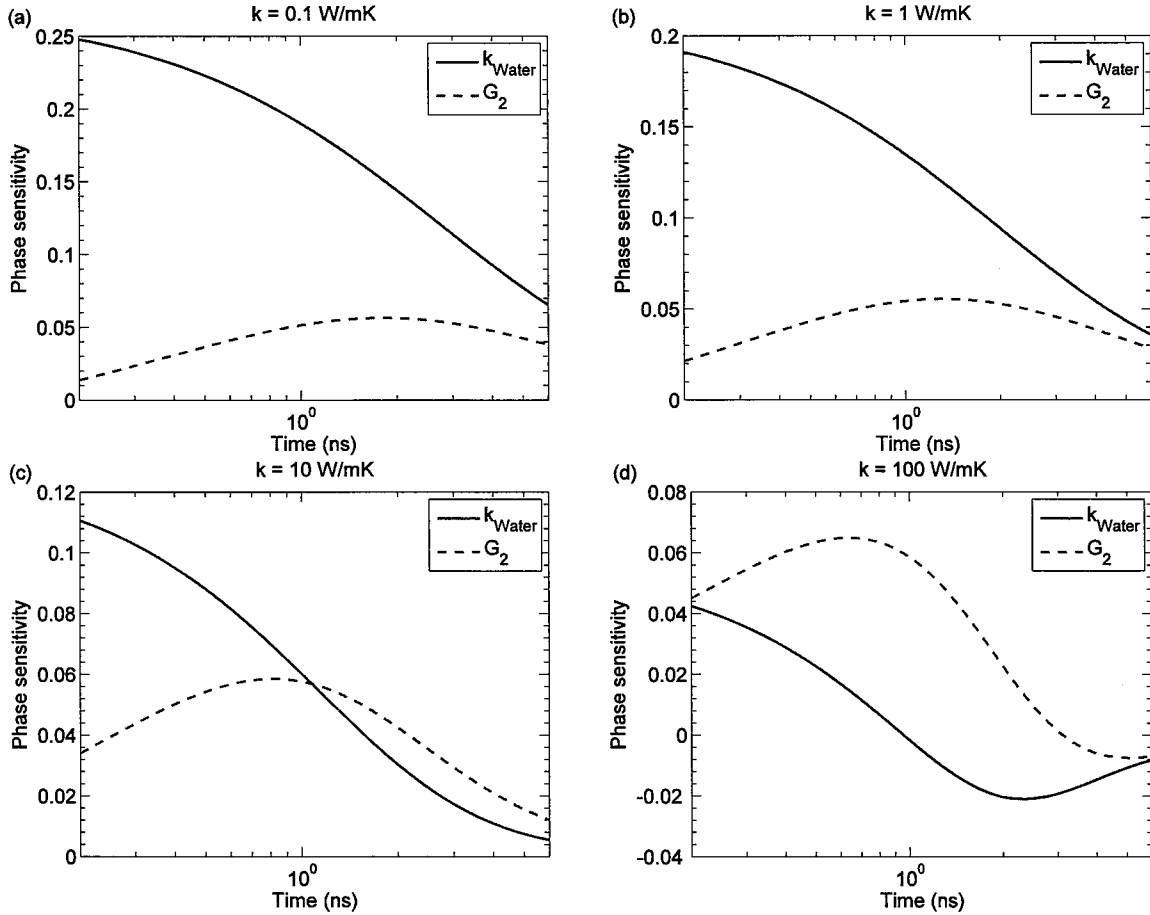


图 5-3 窗口材料热导率对水热导率以及界面热导测量敏感度的影响，计算中窗口材料的体积热容设定为 $1.63 \text{ MJ/m}^3\text{K}$ ，Al 传感层的厚度为 50 nm，Al 传感层与窗口材料以及水之间的界面热导分别设定为 150 和 60 $\text{MW/m}^2\text{K}$

图 5-4 展示了 Al 传感层厚度对水热导率以及界面热导测量敏感度的影响，计算中窗口材料为熔融石英玻璃，Al 传感层与窗口材料以及水之间的界面热导分别设定为 150 和 60 $\text{MW/m}^2\text{K}$ 。从图 5-4 可以看出，随着 Al 传感层厚度的增加液体热导率和界面热导的敏感度均显著下降，这与体材料测量中 Al 传感层厚度对敏感度的影响一致，在抽运激光能量不变的条件下，更薄的 Al 传感层会有更高的温升，热量可以更快的传递至被测量液体内部。在保证抽运激光能量完全被 Al 传感层吸收的前提下，我们通常选择更薄的 Al 传感层以获得更高的热物性敏

感度。本文中大部分液体的测量实验通常选择厚度为 50 nm 的 Al 传感层，对于水的热导率测量选择厚度为 100 nm 的 Al 传感层。由于在激光加热的条件下，水极易与 Al 传感层发生化学反应并破坏 Al 传感层而使测量数据失效。较厚的 Al 传感层可以降低由激光照射引起的温升，从而减缓或防止 Al 传感层遭到破坏。

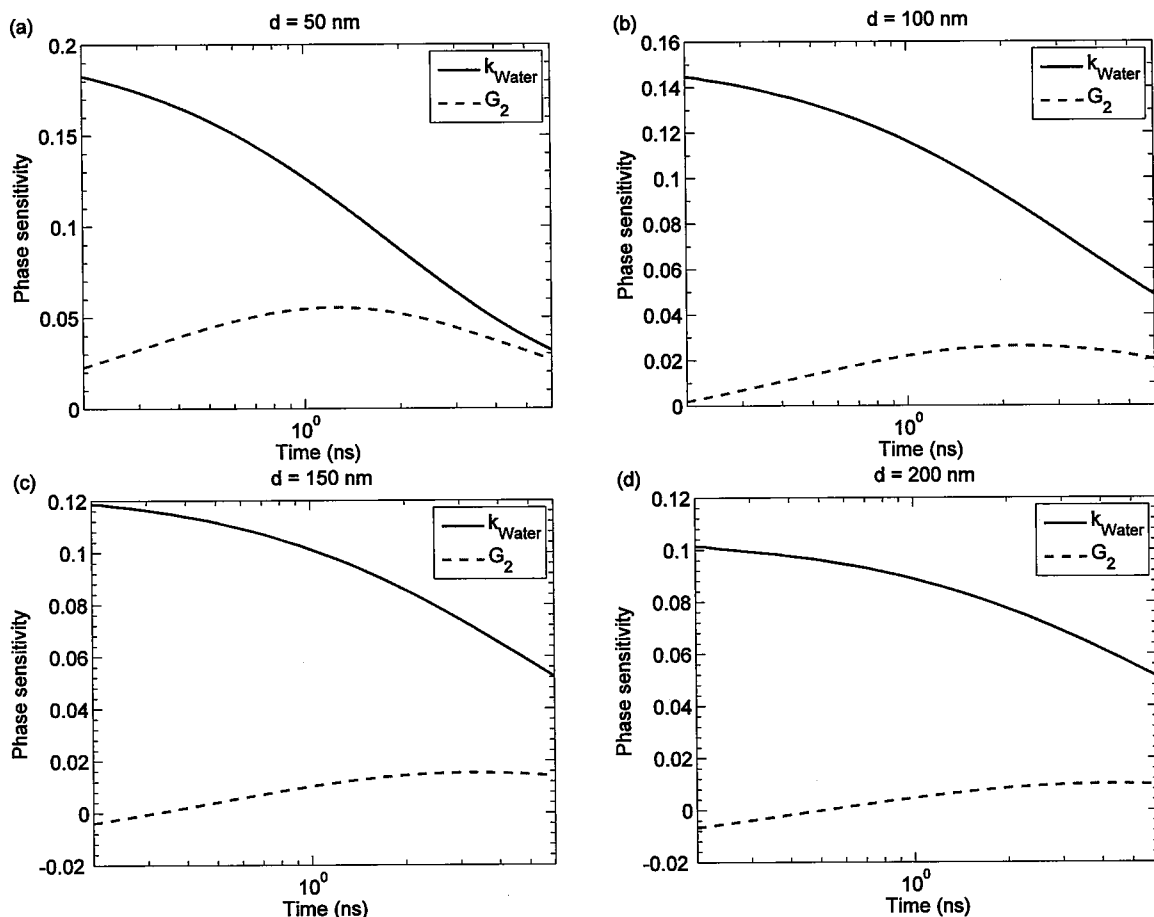


图 5-4 Al 传感层厚度对水热导率以及界面热导测量敏感度的影响，计算中窗口材料为熔融石英玻璃，Al 传感层与窗口材料以及水之间的界面热导分别设定为 150 和 60 $\text{MW/m}^2\text{K}$

图 5-5 展示了抽运激光调制频率对水热导率以及界面热导测量敏感度的影响，计算中窗口材料为熔融石英玻璃，Al 传感层的厚度为 50 nm，Al 传感层与窗口材料以及水之间的界面热导分别设定为 150 和 60 $\text{MW/m}^2\text{K}$ 。从图 5-5 可以看出，在调制频率小于 5 MHz 时，液体热导率和界面热导的敏感度随着调制频率的增大均显著上升，在调制频率大于 5 MHz 时，调制频率的变化对敏感度的影响变得非常微弱。在其他液体热物性的测量中，调制频率对敏感度的影响与图 5-5 类似，因此通常我们选择 5 MHz 作为抽运激光的调制频率。

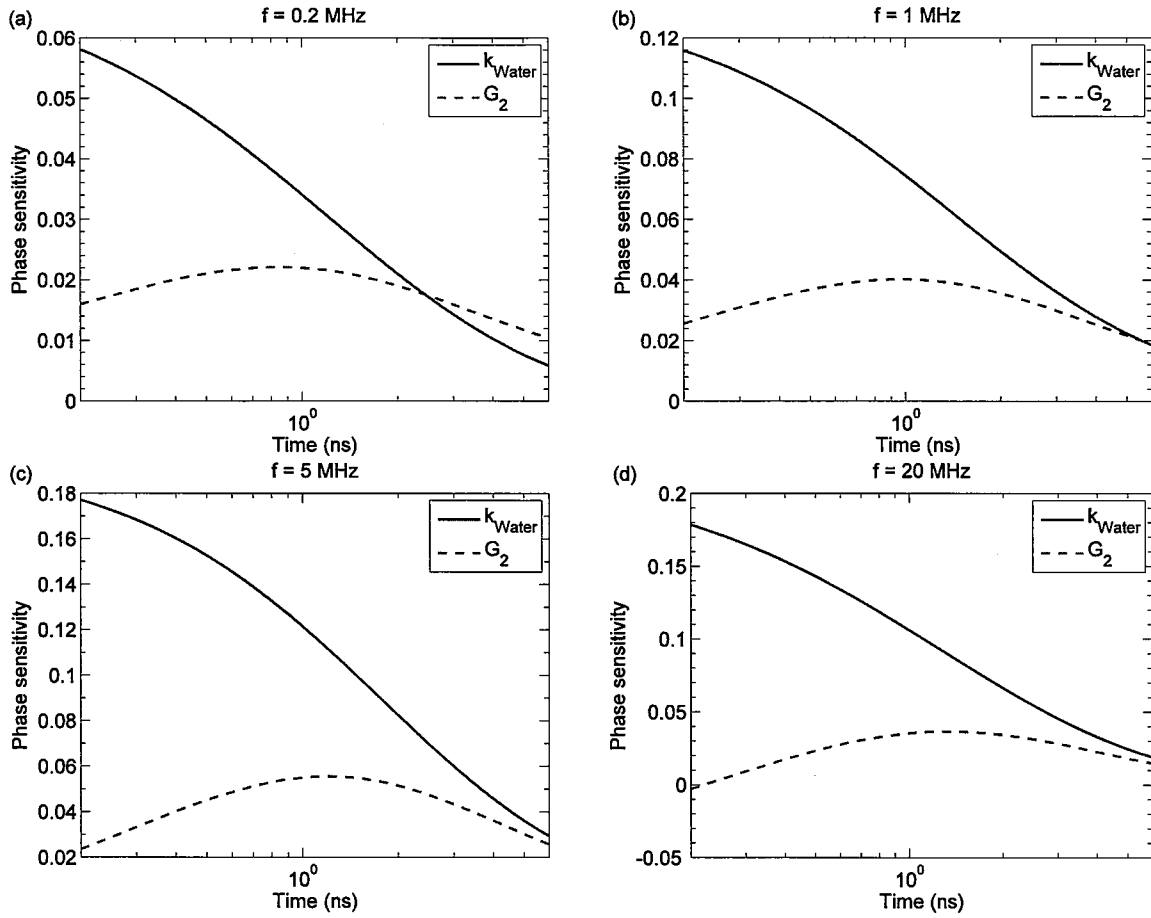


图 5-5 抽运激光调制频率对水热导率以及界面热导测量敏感度的影响, 计算中窗口材料为熔融石英玻璃, Al 传感层的厚度为 50 nm, Al 传感层与窗口材料以及水之间的界面热导分别设定为 150 和 60 $\text{MW/m}^2\text{K}$

5.4 液体热导率和界面热导的测量

液体热物性测量的锁相放大器信号与体材料类似, 图 5-6 展示了液体热物性测量得到的 0.8 ns 之前的锁相放大器信号, 如图所示我们可以看出液体热物性测量的锁相放大器信号是在一个逐渐衰减的信号上叠加了一种周期固定的震荡, 这种震荡的振幅逐渐减小约在 1 ns 之后完全消失。这种震荡会在激光穿过窗口材料照射在 Al 传感层表面时出现, 与窗口材料与被测量液体的种类无关。这种震荡被称为布里渊反向散射 (Brillouin back-scattering) [72, 116-118], 其本质是激光脉冲在 Al 传感层中激起了声波并传入了窗口材料, 窗口材料的声波到达 Al 传感层并与探测激光的波长发生相互作用, 振荡频率与窗口材料的声速、折射率和探测激光的波长的有关, 可以表示为

$$f_{ac} = \frac{2nc}{\lambda} \quad (5.6)$$

其中 n 和 c 分别为 Al 的折射率和声速, λ 为探测激光的波长。我们所使用的熔融石英玻璃折射率为 1.4533, 根据测量得到的振荡频率 20.8 GHz 可以计算出熔融石英玻璃的声速约为 5700 m/s。

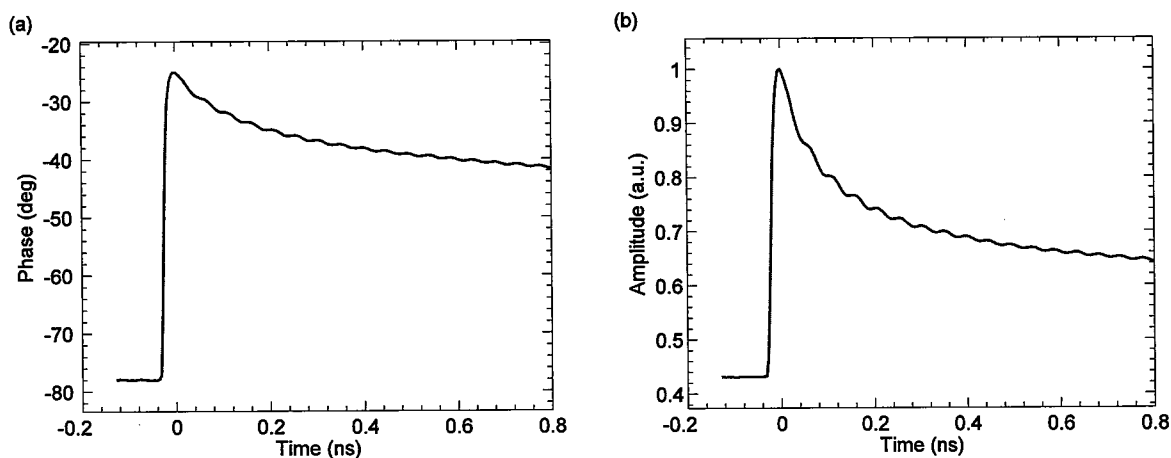


图 5-6 布里渊反向散射引起锁相放大器信号的震荡

为了准确拟合得到液体的热物性参数需要准确的确定熔融石英玻璃的热导率以及熔融石英玻璃与 Al 传感层之间的界面热导, 利用 4.1 节中的方法我们对镀有厚度为 50 和 100 nm 的 Al 传感层的样品热物性进行了测量, 图 5-7 展示了两种样品的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线。两种样品得出了近似的结果, 熔融石英玻璃的热导率约为 1.2 W/mK, 界面热导约为 160 MW/m²K。

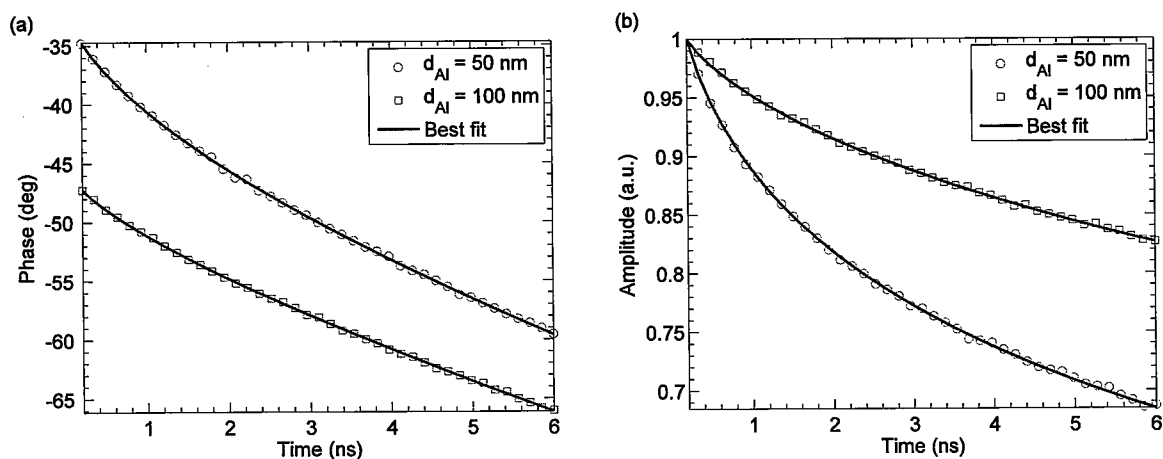


图 5-7 镀有 50 和 100 nm 厚 Al 传感层的熔融石英玻璃的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线

图 5-8 展示了液体热物性测量得到的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线，在水的热物性测量中使用的样品 A1 传感层厚度为 100 nm，其他测量中使用的样品 A1 传感层厚度为 50 nm。石蜡在常温下为固体，熔点在 60 °C 左右，实验前我们将石蜡加热至熔点以上并滴在 A1 传感层表面，然后使石蜡自然冷却至凝固用于测量。对于无液体的样品，我们将熔融石英玻璃的热导率和界面热导作为未知参数进行拟合得到了图 5-7 中拟合结果类似的热物性参数。我们还测量了五种常见的化学试剂的热导率，图 5-9 展示了全部液体热导率的测量结果与文献报道值的对比，最大误差不超过 10%。界面热导的测量结果介于 40–100 MW/m²K 之间。为了防止化学试剂在实验过程中挥发，我们使用盖玻片将试剂与空气隔绝。

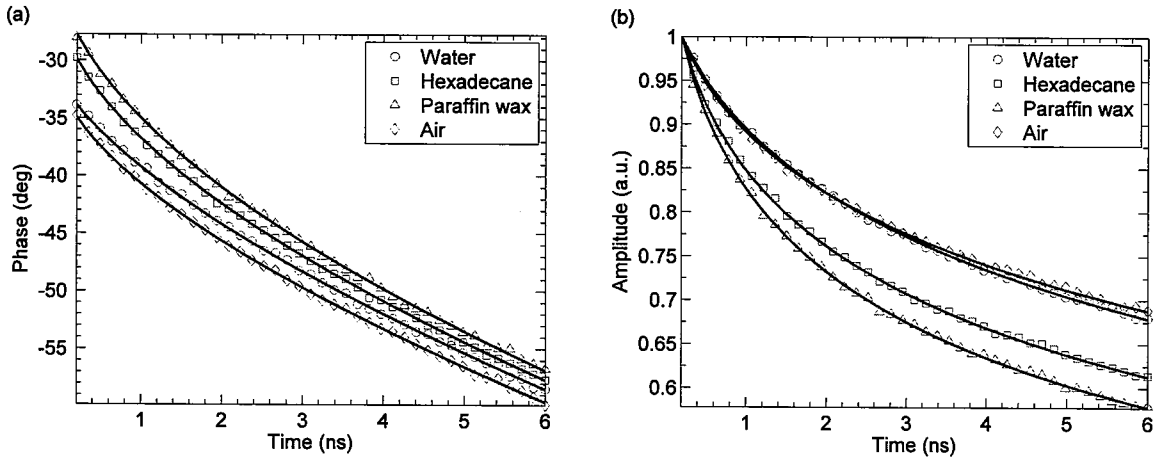


图 5-8 液体热物性测量得到的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线

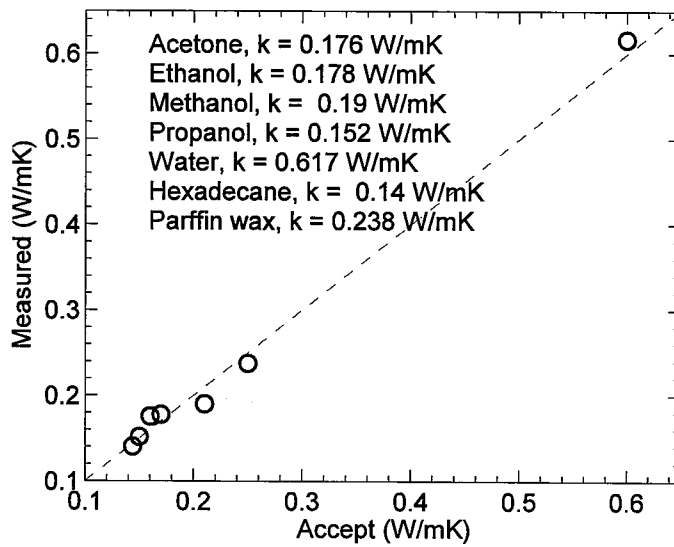


图 5-9 五种常见化学试剂及石蜡的热导率测量结果与文献报道值的对比

5.5 本章小结

本章将常用于固体热物性测量的飞秒激光抽运探测实验方法拓展至液体热导率及固液界面热导的测量。该方法仅需要 1 mL 的液体便可以测量得到准确的液体热导率，相比其他液体热导率的测量方法具有液体用量小的优势。该方法还适用于熔点较低的固体热导率测量，仅需要将固体融化并且凝固在 A1 传感层表面。我们使用该方法对多种液体以及石蜡的热导率进行了测量，结果与文献报道值吻合度较好，验证了该方法的有效性。

第6章 界面热输运性质影响因素的研究

固液界面热输运性质在复合高分子材料^[119, 120], 电子器件热管理^[26, 106], 纳米流体^[26, 99, 106]以及纳米微粒辅助治疗^[26, 99, 106, 118]中都扮演了重要的角色。在第五章中我们建立了用于液体热导率以及固液界面热导的测量平台, 并利用该平台对多种液体热导率以及固液界面热导进行了测量, 测量中我们发现表面质量相同的铝传感层与不同液体之间的界面热导存在较大的差异, 在本章中我们将讨论界面热导的影响因素以及如何人为控制界面热导。

6.1 固液界面浸润性

固液界面浸润性是液体与固体分子之间作用力强弱的体现, 当液体与固体接触时会在接触处形成一个液体薄层, 称为附着层, 附着层内部的液体分子同时受到固体分子和其他液体分子的吸引。如果固体分子对液体分子的引力大于液体分子之间的引力, 那么附着层的分子密度将会大于液体的分子密度, 此时附着层内的分子相互作用表现为斥力, 液面呈现扩散的趋势, 便形成了浸润现象^[121-123]。如果固体分子对液体分子的引力小于液体分子之间的引力, 那么附着层的分子密度将会小于液体的分子密度, 此时附着层内的分子相互作用表现为引力, 液面呈现收缩的趋势, 便形成了不浸润现象^[124-130]。固液原子或分子之间的相互作用力强弱会显著影响固液之间的界面热输运性质, 相互作用力强意味着固体原子可以更快速的通过碰撞将能量传递至液体分子, 因此界面热导更大^[88, 131-135]。

固液界面浸润性通常由固体和液体的物理性质以及固体表面的处理方法决定, 为了研究浸润性对同样固液界面热导的影响, 我们使用自组装单分子层(Self-Assembled Monolayer, SAM)^[136, 137]改变固液界面的浸润性。自组装是指基本结构单元(如分子、纳米材料、微米或更大尺度的物质)自发的形成有序结构的一种技术。在自组装的过程中, 基本结构单元在基于非共价键的相互作用下自发的组织或聚集为一个稳定、具有一定规则几何外观的结构。SAM 是利用自组装技术在固体表面形成规则排列的单分子层, 如图 6-1 所示(图片来自互联网)。这种自组装分子通常由两部分结构组成: 可以与固体表面原子形成共价键的头部结

构，如图 6-1 中的黄色原子；具有某种特定功能的尾部结构，如图 6-1 中的连接在黄色原子上的分子链。形成共价键的原子之间作用力非常强，因此 SAM 与固体表面之间的界面热阻可以忽略^[138-140]。

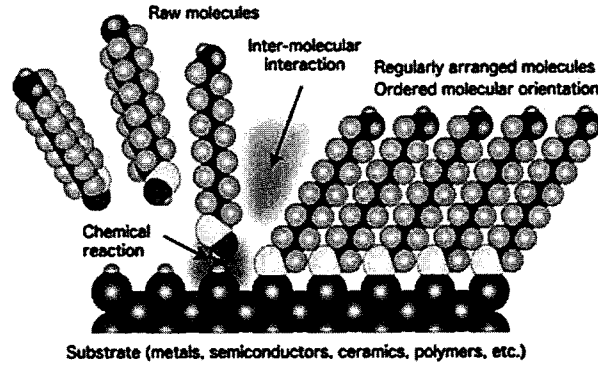


图 6-1 固体表面形成 SAM 的示意图，自组装分子由可以与固体表面形成共价键的头部结构（黄色原子）和具有特定功能的尾部结构（连接在黄色原子上的分子链）构成

目前使用最为广泛的一种 SAM 是利用 S 原子与 Au 原子组成共价键结构，将头部结构为硫醇的分子组装在 Au 原子表面。图 6-2 为我们实验中所使用的样品结构示意图，样品的基本结构与第五章中液体热导率测量所使用的样品类似，不同的是我们在 Al 传感层表面额外镀了厚度约为 2 nm 的 Ti 薄膜和厚度约为 10 nm 的 Au 薄膜。Au 膜的作用是提供 SAM 制备所需要的 Au 原子表面，Ti 层的作用是提供 Au 与 Al 之间的附着性，降低界面热阻。

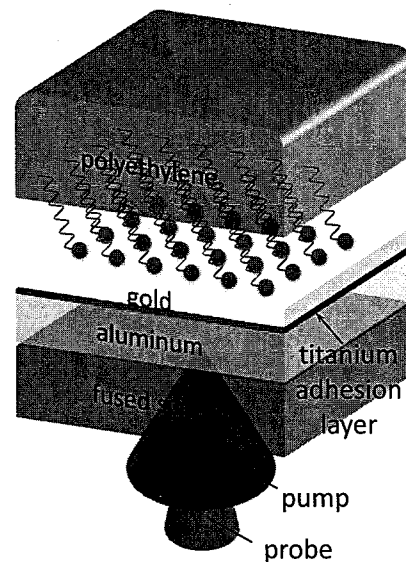


图 6-2 SAM 测试样品的结构示意图，Al 传感层厚度为 50 nm，Ti 粘附层厚度为~2 nm，Au 膜厚度为 10 nm

6.1.1 样品的制备及表征

样品的制备过程分为基底的制备和 SAM 的制备。基底的制备：首先使用电子束物理气相沉积方法在熔融石英玻璃依次蒸镀厚度为 50 nm 的 Al 传感层、厚度为 2 nm 的 Ti 粘附层以及厚度为 10 nm 的 Au 薄膜。图 6-3 展示了透射电子显微镜（Transmission Electron Microscope, TEM）拍摄得到的蒸镀金属层之后的熔融石英玻璃的图像，图像证实了金属层的厚度与预期一致。由于熔融石英玻璃表面的质量会影响金属层的蒸镀质量，进而影响 Au 表面 SAM 的制备质量，因此在蒸镀金属层之前需要仔细地按照以下步骤对熔融石英玻璃表面进行清洗：（1）在浓度为 99.5% 的乙醇中使用超声波清洗 10 分钟；（2）使用去离子水清洗表面残留的乙醇；（3）在温度为 120 °C 的王水（由浓硝酸和浓盐酸按 1:3（体积比）混合而成）中浸泡 1 小时；（4）使用去离子水清洗表面残留的王水；（5）使用压缩氮气吹干表面。

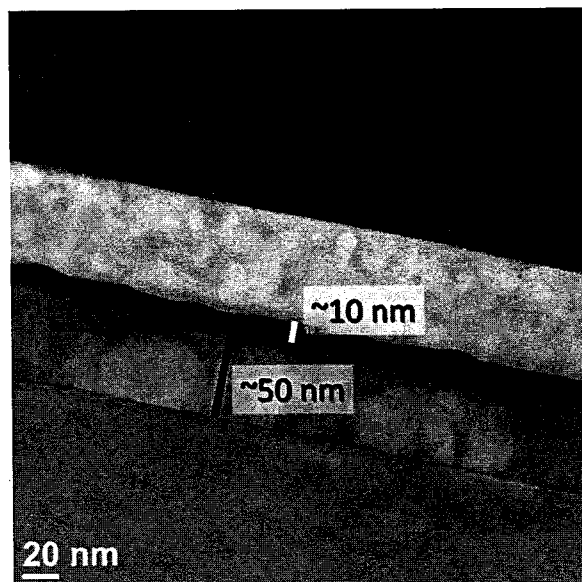


图 6-3 蒸镀金属层之后的熔融石英玻璃在透射电子显微镜下的图像，Al 传感层厚度约为 50 nm，Ti 粘附层厚度不足以被观察到，Au 薄膜的厚度约为 10 nm

SAM 的制备：首先使用使用氢气火焰煅烧 Au 膜表面约 4 分钟以清除可能附着在 Au 膜表面的杂质，然后使用 Deering 等人^[141]描述的气相沉积方法在 Au 膜表面制备 SAM，并在飞秒激光抽运探测实验前再次使用乙醇清洗 SAM 表面，自组装分子为 Sigma-Aldrich 公司生产。在研究液体浸润性对固液界面热导的影

响实验中,我们在 Au 膜表面制备了两种硫醇 SAM, 分别为: 1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇 (1,1',4',1''-Terphenyl-4-thiol) 和 1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇 (1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanethiol), 其分子式如图 6-4 所示。

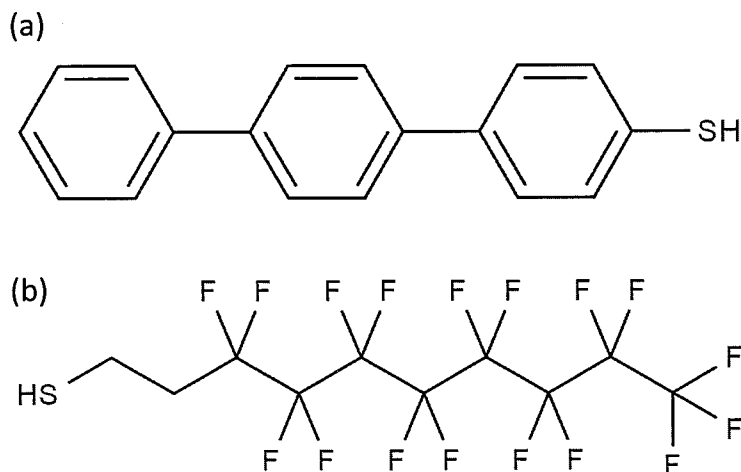


图 6-4 (a) 1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇, (b) 1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇

图 6-5 展示了十六烷在制备有两种不同 SAM 的 Au 膜表面的浸润特性, 图 (a) 为 1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇, 图 (b) 为 1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇。浸润性测量结果显示, 十六烷在 1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇表面的接触角小于 10° 为浸润表面, 十六烷在 1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇表面的接触角约为 71° 为不浸润表面, 说明十六烷与 1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇分子之间的相互作用力远大于其与 1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇分子之间的相互作用力。至此, 通过 SAM 我们成功调节了十六烷在 Au 表面的浸润特性, 得到了亲十六烷表面和疏十六烷表面。

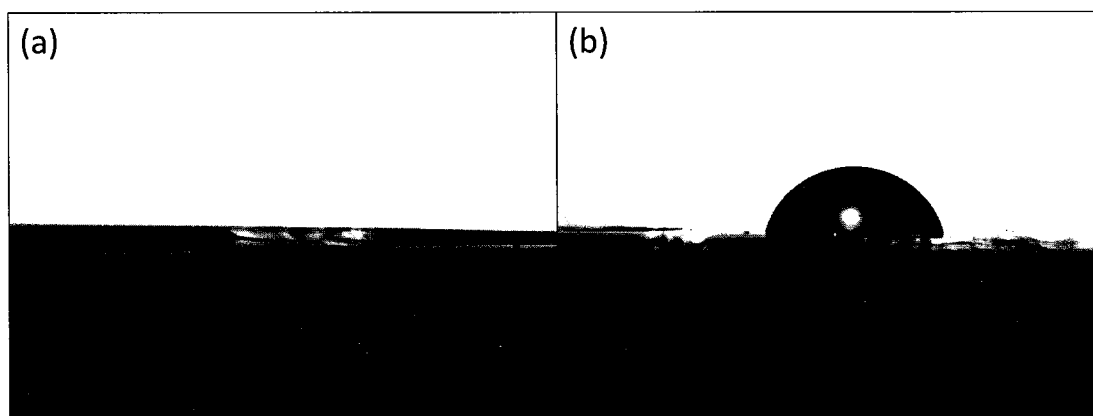


图 6-5 十六烷在制备有 SAM 的 Au 膜表面的浸润特性, (a) 为 1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇, (b) 为 1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇

6.1.2 固液界面热导的测量及分析

如图 6-2 所示, 用于飞秒激光抽运探测实验的 SAM 样品共有六层独立的平行结构, 为了测量十六烷与固体之间的界面热导我们需要首先准确确定结构中的其他热物性参数, 本文 4.2 节的分析显示飞秒激光抽运探测方法很难同时确定多层纳米结构中三个或三个以上的未知参数, 所以将测量过程拆分为四个步骤, 依次确定样品中的未知热物性参数: (1) 使用本文 4.1 节中介绍的方法, 利用 Al-SiO₂ 样品确定熔融石英玻璃的热导率 k_{FS} ; (2) 使用本文第五章中介绍的方法, 利用 SiO₂-Al-Hexadecane 样品确定十六烷的热导率 k_{HD} ; (3) 根据本文 4.2 节中的分析, 厚度约为 2 nm 的 Ti 粘附层可以视为 Al 传感层与 Au 薄膜之间的界面热阻, 利用 SiO₂-Al-Ti-Au 样品确定 Al 传感层与熔融石英玻璃以及 Au 薄膜之间的界面热阻 G_{Al-FS} 和 G_{Au-Al} ; (4) 厚度小于~1 nm 的 SAM 可以视为 Au 膜与十六烷之间的界面热阻, 由于 S 与 Au 原子之间作用力非常强, 因此 SAM 与 Au 膜之间的界面热阻可以忽略, 另外 SAM 分子内的热输运近似于弹道输运, 因此其热阻也可以忽略, 于是 Au 膜与十六烷之间的界面热阻近似等于 SAM 与十六烷的界面热阻, 利用 SiO₂-Al-Ti-Au-SAM-Hexadecane 样品可以确定 SAM 与十六烷的界面热导 G_{SAM-HD} 。实验步骤及热物性参数的测量顺序如图 6-6 所示。

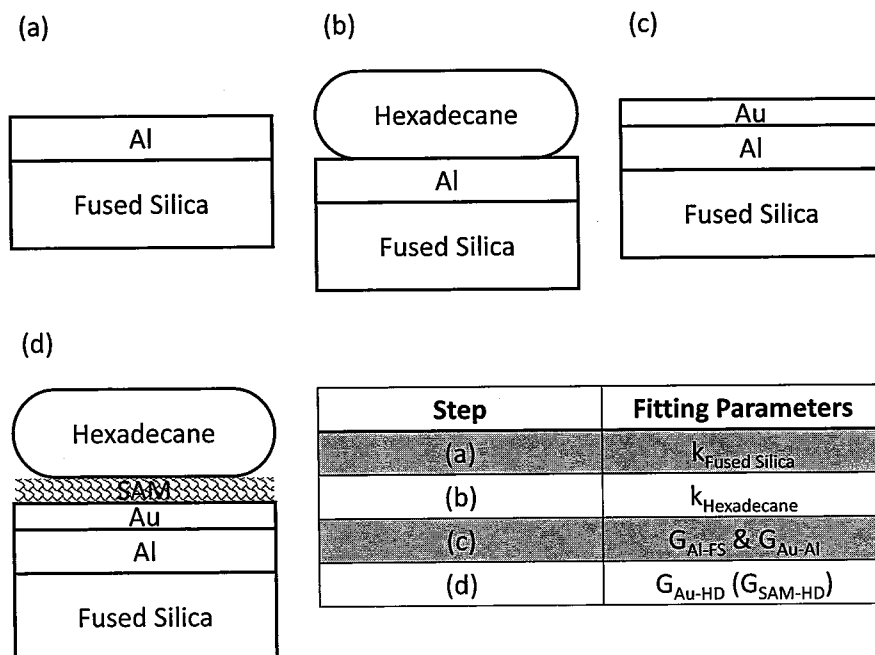


图 6-6 固液界面浸润性对界面热导影响的实验步骤以及热物性参数的测量顺序

图 6-7 展示了制备有浸润与不浸润 SAM 样品的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线。Air 表示没有十六烷放置在样品表面，由于 SAM 的厚度非常小，对表面没有放置十六烷的 SAM 样品的锁相放大器信号几乎没有影响，因此图 6-7 中只展示了其中一种样品的 Air 信号。放置十六烷的样品相比没有放置十六烷的样品可以更快地将热量从 Al 传感层输运至样品内部，因此其 Al 传感层表面温度下降更快，累积效应越小，对应于图 6-7 中的幅值信号衰减更快而相位差信号更靠近 0 度。测量得到的 1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇样品固液界面热导为 $220 \pm 30\%$ MW/m²K，1H,1H,2H,2H-全氟癸硫醇样品固液界面热导为 $40 \pm 10\%$ MW/m²K，图 6-7 (b) 中也可看出 1,1',4',1''-三联苯-4-硫醇样品幅值信号衰减更快。测量结果表明通过改变固液界面浸润性质可以显著的改变固液界面热导。

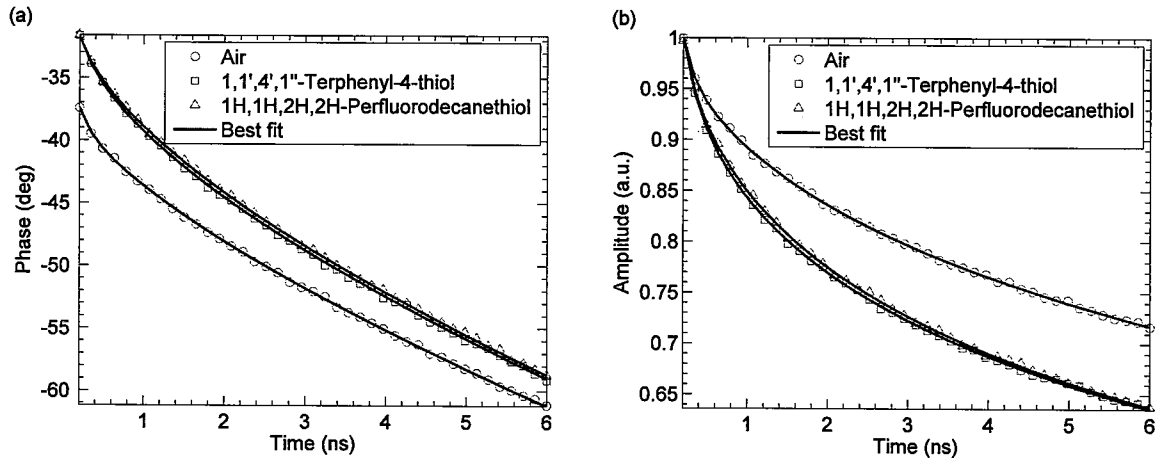


图 6-7 制备有浸润与不浸润 SAM 样品的锁相放大器信号以及最佳拟合曲线

6.2 分子振动态密度匹配程度

在 6.1 节中，我们研究了固液界面浸润性对界面热导的影响，实验结果证明浸润界面相比不浸润界面具有更大的界面热导，其原因是浸润界面两侧固体与液体分子之间的相互作用力更大，固体可以更快的通过粒子间碰撞将能量传递给液体分子。除了界面两侧原子或分子之间的相互作用力，界面热导还受到另一种重要因素的影响——界面两侧材料的分子振动态密度之间的匹配程度，也称为分子振动谱匹配或声学匹配^[82]。我们知道形成共价键的原子之间的热阻小到可以忽略，但是固体与液体的接触通常为物理接触，原子或分子之间并不会形成共价键，

而且由于固液界面两侧原子或分子的物理性质差异通常较大,因此分子振动态密度的匹配程度较低。固体与液体之间较弱的范德瓦耳斯力(van der Waals' force)和较低的分子振动态密度匹配程度最终导致固液界面热输运性能较差。

在固体表面制备具有特定化学结构的 SAM 可以改变固液界面的浸润性,增强固体与液体之间的范德瓦耳斯力,进而起到提高固液界面热输运性能,增大界面热导的作用。Ge 等人^[88]通过实验证明 SAM 可以增强水在金属表面的浸润性,并将固液界面热导提高 3 倍,本文 6.1 节的实验同样证明了 SAM 可以通过改变液态烷烃在金属表面的浸润性调节固液之间界面热导,Shenogina 等人^[142]利用分子动力学模拟的方法也发现了固液界面浸润性可以影响固液界面热导,Harikrishna 等人^[133]通过实验证明了对于浸润性不同的固液界面,界面热导与固液分子之间的相互作用力呈线性关系。通过增强固体界面两侧原子或分子间的相互作用力也可以提高固体之间的界面热输运性能^[143,144]。O'Brien 等人^[135]通过实验证明纳米单分子层可以同时与金属和非金属材料形成共价键,在金属与非金属界面之间起到热输运桥梁的作用,可以显著地提高界面热输运能力,他们还提出纳米单分子层与界面两侧分子振动态密度匹配程度也在某种程度上增强了界面热导,但是界面间相互作用力与分子振动态密度匹配程度对界面热导增强的贡献程度并不明确。Kuang 等人^[145,146]通过模拟发现纳米单分子层可以增强 Au 与有机溶剂界面热输运性能,但机理同样并不明确。目前为止还没有实验观察到分子振动态密度的匹配程度对固液界面热输运性质的影响,本节我们将通过在 Au 表面制备一系列 SAM 来研究这一现象。

6.2.1 样品的制备及表征

我们在 Au 膜表面制备了五种具有类似结构的 SAM,分别为:乙硫醇(Ethanethiol)、1-己硫醇(1-Hexanethiol)、1-辛硫醇(1-Octanethiol)、1-十二硫醇(1-dodecanethiol)和 1-十八硫醇(1-Octadecanethiol),制备过程与 6.1 节类似。从分子结构上看,这些硫醇分子均为巯基替换对应的单链烷烃分子中与最末端 C 原子连接的 H 原子得到,不同硫醇的区别为 C 原子链长度不同,图 6-8 展示了 1-己硫醇的分子结构示意图,其中灰色小球代表 C 原子,白色小球代表 H 原子,

黄色小球代表 S 原子。这些硫醇分子中的 S 原子可以与 Au 原子形成共价键，从而实现自组装。

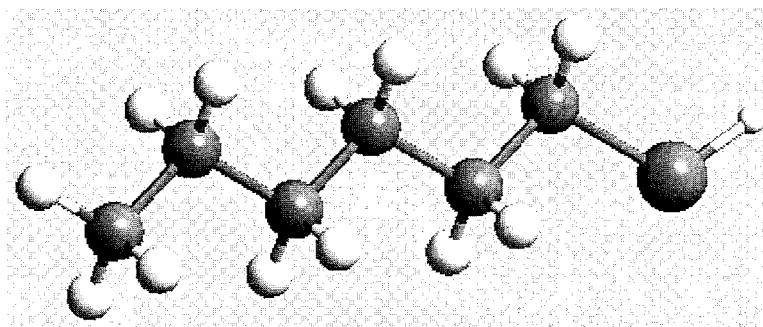


图 6-8 1-己硫醇的分子结构示意图，灰色小球代表 C 原子，小球代表 H 原子，黄色小球代表 S 原子

图 6-9 展示了 Au 表面制备 1-己硫醇 SAM 后的样品表面高度原子力显微镜扫描图像，其中左图的扫描范围为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ，右图为 $1.5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$ 。图 6-10 展示了 Au 表面在制备 1-己硫醇 SAM 前后的原子力显微镜扫描处理结果，扫描范围为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ，1-己硫醇制备前后样品表面的粗糙度 R_q 分别为 $1.4077\ \text{nm}$ 和 $2.0586\ \text{nm}$ ，虽然 1-己硫醇制备后样品表面粗糙度略微升高，但仍处于可以接受的粗糙度范围内，足以保证样品表面与十六烷及石蜡液体良好接触。另外由于飞秒激光抽运探测实验系统的激光光斑尺寸在十微米至几十微米之间，因此样品表面相对与激光光斑的尺寸来讲是相当平整的。

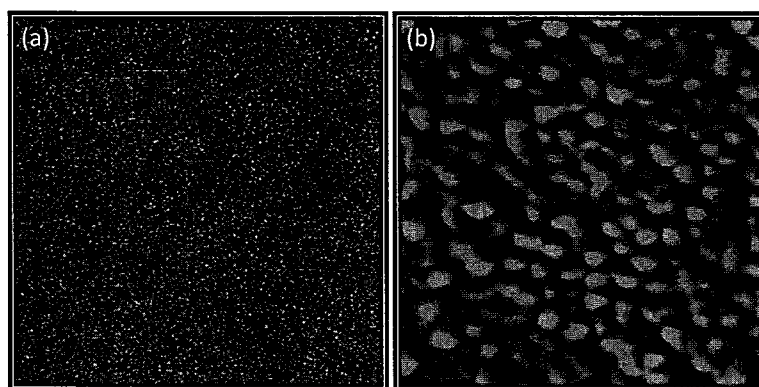


图 6-9 Au 表面制备 1-己硫醇 SAM 后的样品表面高度原子力显微镜扫描图像，图 (a) 的扫描范围为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ，图 (b) 为 $1.5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$

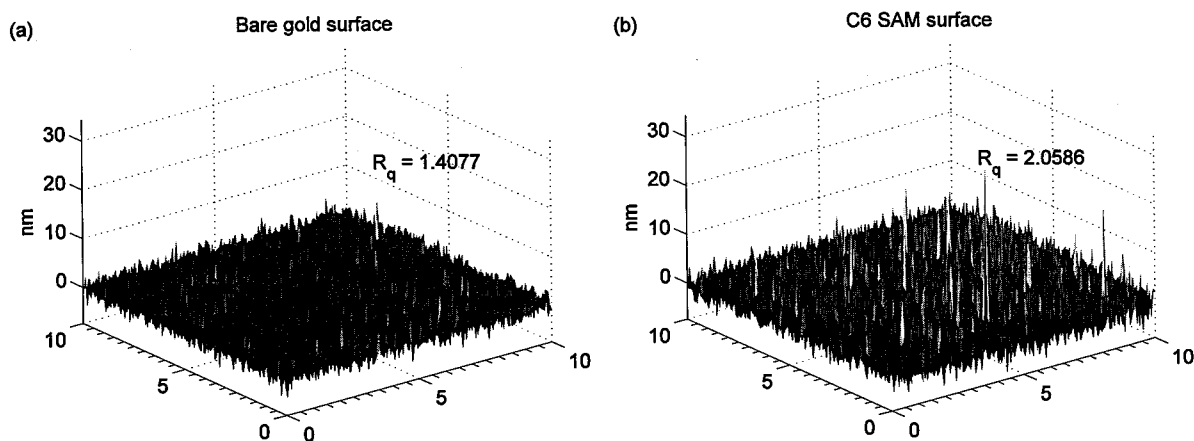


图 6-10 Au 表面制备 1-己硫醇 SAM 前后的样品表面高度原子力显微镜扫描结果, 扫描范围为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, 图 (a) 为制备前, 图 (b) 为制备后, 1-己硫醇制备前后样品表面的粗糙度 R_q 分别为 $1.4077\ \text{nm}$ 和 $2.0586\ \text{nm}$

为了进一步了解 SAM 在 Au 表面的制备质量, 我们对样品表面进行了 X 射线光电电子能谱学 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 测量, 测量结果如图 6-11 所示, 其中图 (a) 为 S 2p 能谱, 图 (b) 为 C 1s 能谱, 图 (c) 为 O 1s 能谱。图 (a) 中存在两个主要峰值, 分别为 $161.7\ \text{eV}$ 和 $167.4\ \text{eV}$, 其中 $161.7\ \text{eV}$ 对应 S-Au 共价键而 $167.4\ \text{eV}$ 对应 S-O 共价键, 另外 S-Au 能谱峰值由两个距离很近的较小峰值组成, 分别对应 S $2p_{1/2}$ 和 S $2p_{3/2}$ 能谱^[147]。S-O 能谱峰值越大说明样品表面 SAM 的氧化越严重, 而 S-Au 能谱峰值分裂越显著说明 SAM 中 S 原子的均一性越好, 根据以上两点我们可以看出乙硫醇和 1-辛硫醇样品 SAM 氧化较严重, 质量较差, 而其他样品质量较好。图 (b) 中的 C 1s 峰值大小代表 SAM 表面 C 原子的数量, 但由于样品表面可能吸附空气中的碳氢化合物分子, 而碳氢化合物与 SAM 具有相同的 C 1s 峰值, 因此乙硫醇过高的 C 1s 峰值可能由样品被污染所致。图 (c) 中的 O 1s 峰值存在两种可能的来源: Au 原子的氧化或者样品表面的污染, O 1s 峰值越小 SAM 质量越好, 从图 (c) 同样可以看出乙硫醇和 1-辛硫醇 SAM 样品质量较差。最后我们还通过 XPS S 2p 能谱的测量结果计算得出了样品表面 SAM 的覆盖率, 计算中以乙硫醇样品 SAM 的覆盖率为基准, 结果如图 (d) 所示, 乙硫醇 SAM 的覆盖率远低于其他 SAM, 这与十六烷浸润性的测量结果吻合, 1-辛硫醇 SAM 可能由于污染导致覆盖率略低, 而 1-己硫醇、1-十二硫醇和 1-十八硫醇 SAM 具有相对较高的覆盖率。

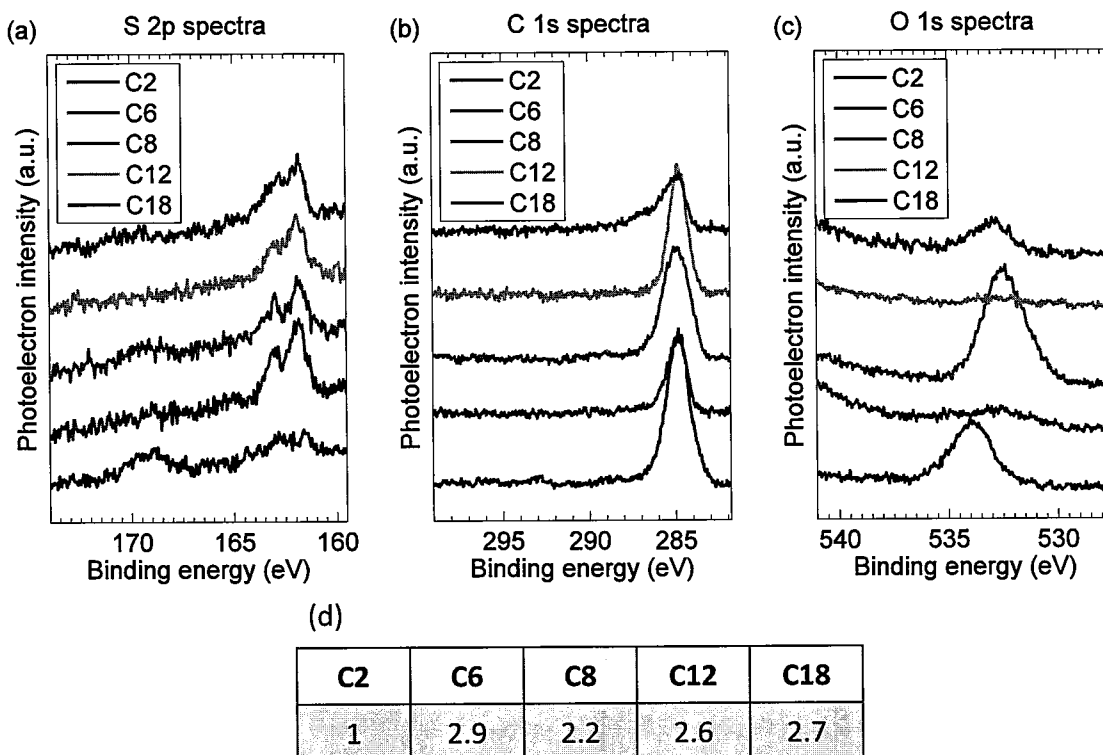


图 6-11 SAM 制备完成后, 样品表面 X 射线光电子能谱学测量结果, 图 (a) 为 S 2p 能谱, 图 (b) 为 C 1s 能谱, 图 (c) 为 O 1s 能谱。图 (d) 为 SAM 覆盖率, 以乙硫醇覆盖率为 1 计算

我们还测量了十六烷在 Au 和五种硫醇 SAM 表面的浸润性, 如图 6-12 所示, 接触角测量结果如图 6-13 所示, 测量结果与文献报道值相符^[147, 148]。在图 6-13 中, 除了熔融石英玻璃基底样品, 我们还测量了十六烷在云母基底上直接镀 Au 表面的浸润性, 通常云母表面的粗糙度更小 ($R_q \sim 0.03 - 0.05 \text{ nm}$), 因此云母基底样品表面制备的 SAM 质量更好^[149]。从浸润性测量结果可以看出, 十六烷在 Au 表面浸润性远好于在硫醇 SAM 表面, 说明十六烷分子与 Au 原子之间相互作用非常强, 而与硫醇分子之间相互作用相对较弱。这个现象也可以从另一个角度理解, 十六烷在 Au 表面极好的浸润性说明十六烷分子与 Au 原子之间的相互作用强于十六烷分子之间的相互作用, 而硫醇与十六烷具有类似的分子结构, 因此可以推断出十六烷与硫醇 SAM 的相互作用弱于 Au 原子。十六烷在两种基底上的乙硫醇 SAM 表面的浸润性差异较大, 云母基底五种硫醇表面的浸润性基本相同, 而熔融石英玻璃基底乙硫醇表面的浸润性与 Au 表面较为接近。这个结果与 XPS 的测量结果吻合, 由于熔融石英玻璃基底粗糙度偏高导致乙硫醇在样品表面的覆盖率较低, 因此表面浸润性与 Au 原子表面类似。

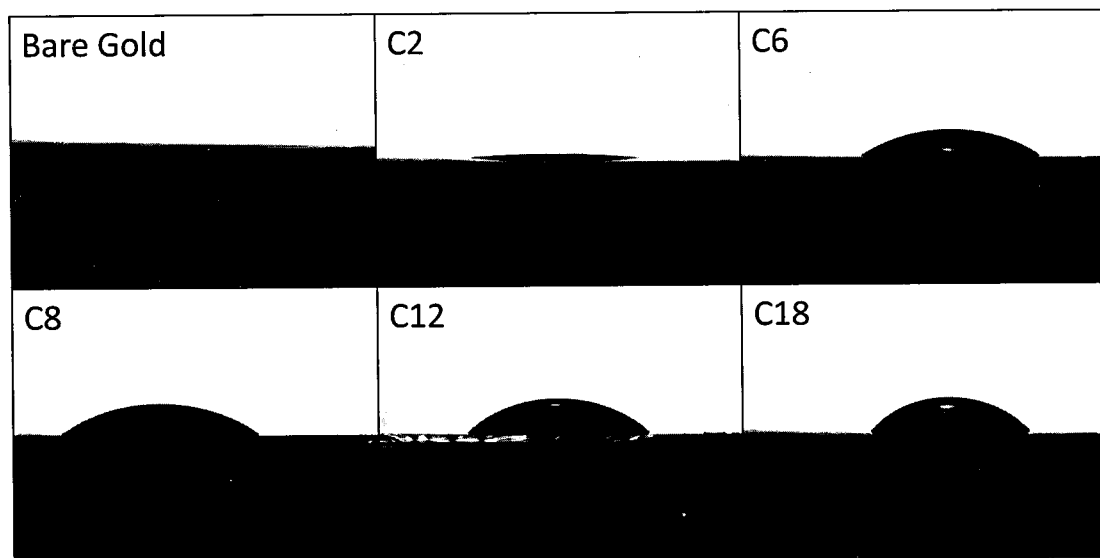


图 6-12 十六烷在 Au 膜表面以及五种 SAM 表面的浸润性测量

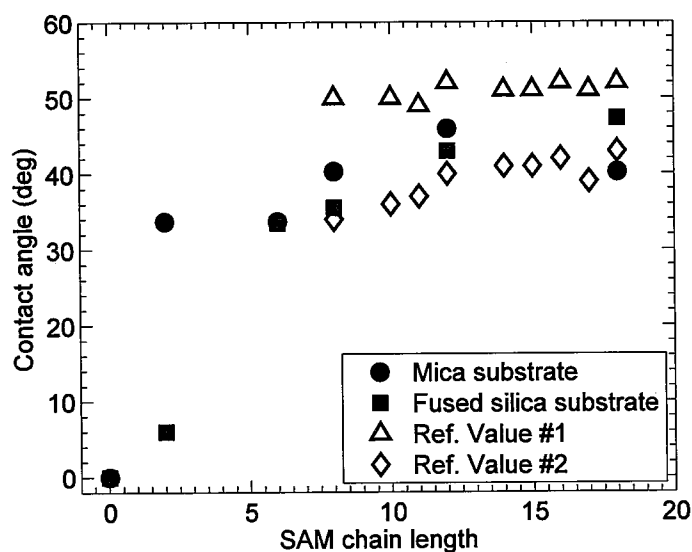


图 6-13 十六烷在 Au 及五种硫醇 SAM 表面的接触角测量结果与文献报道值的对比

6.2.2 固液界面热导的测量及数据处理

基于样品质量的表征结果，我们对 Au 表面无硫醇 SAM 样品和四种有硫醇 SAM 样品的固液界面热导进行了测量，1-辛硫醇 SAM 样品由于质量原因并没有得到有效的测量结果，乙硫醇 SAM 样品则作为一种 SAM 覆盖率不高的样品与无硫醇 SAM 样品结果进行了对比。图 6-14 为十六烷-硫醇 SAM 样品的锁相放大器信号，其中图 (a) 为幅值信号，图 (b) 为相位差信号。从图 6-14 可以看出，

不同样品幅值信号之间的差别非常小而相位差信号差别略大,这说明幅值信号对固液界面热导并不敏感,因此我们选择相位差信号作为获得固液界面热导结果的拟合数据。图 6-15 (a) 为锁相放大器相位差信号在 2.5 – 3.5 ns 延迟时间段内的细节,可以看出相位差信号大致分为两个群体,Au 和乙硫醇 SAM 样品的相位差信号接近,其他三种硫醇 SAM 样品的信号接近。虽然相位差信号对固液界面热导的敏感度高于幅值信号,但其敏感度绝对值仍然较低,通常来讲在延迟时间大于 1 ns 的范围内,相位差信号越靠近 0° 固液界面热导越小,反之固液界面热导越大。这似乎与我们之前得到的结论相反,通常来讲相位差信号越靠近 0° 说明累积效应越弱,即样品将能量从 A1 传感层表面输运至样品内部的能力越强,界面热导应该越大。实际上这与我们的相位差测量结果并不矛盾,从图 6-14 (b) 可以看出,在延迟时间小于 1 ns 的时间段内,随着延迟时间的减小所有样品的相位差信号逐渐接近,在延迟时间小于 200 ps 的时间段内,依然符合相位差信号越靠近 0° 热输运性能越好的基本规律。由于不同硫醇 SAM 样品的相位差信号差别很小,信号的整体偏移通常被噪声所掩盖,虽然图 6-15 (a) 中的相位差信号为 9 次测量信号的平均结果,信号的整体偏移依然不明显,我们对 2.5 – 3.5 ns 延迟时间段内的相位差信号进行了平均,结果如图 6-15 (b) 所示,这种平均最大限度的消除了噪声对整体信号偏移的掩盖,可以看出无硫醇 SAM 样品的固液界面热导最小,1-己硫醇、1-十二硫醇和 1-十八硫醇 SAM 样品的固液界面热导相比无硫醇 SAM 样品有明显提升,乙硫醇 SAM 样品由于质量较差,其固液界面热导的提升十分有限。

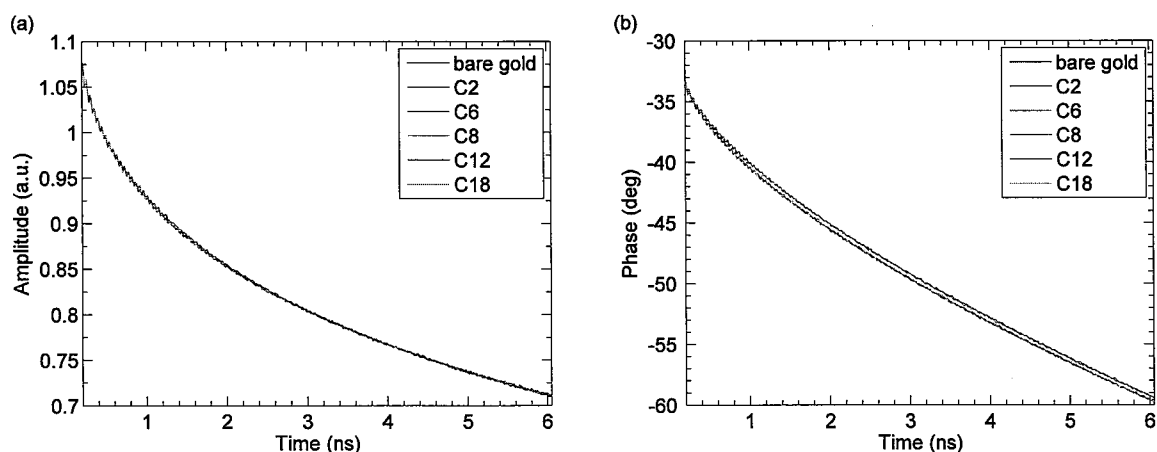


图 6-14 十六烷-硫醇 SAM 样品的锁相放大器 (a) 幅值信号与 (b) 相位差信号

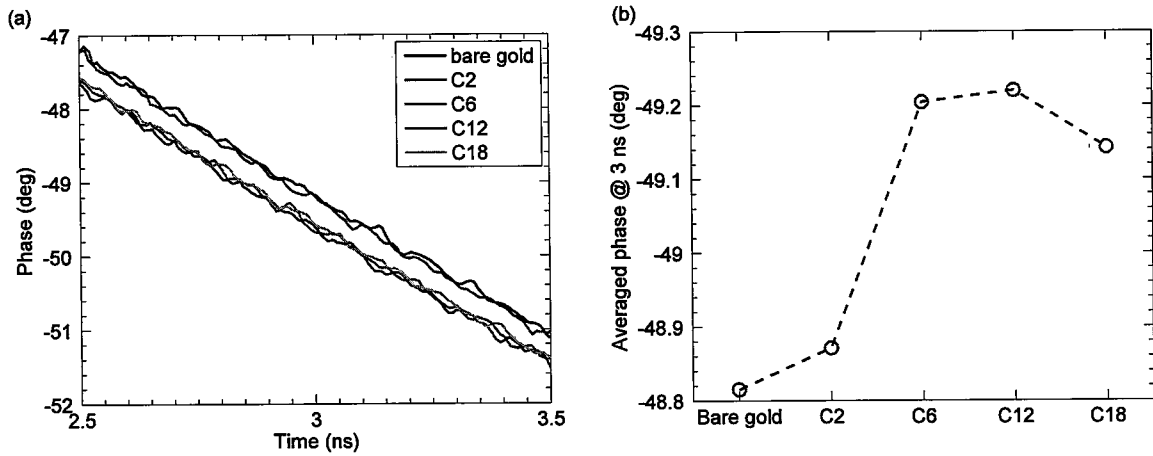


图 6-15 十六烷-硫醇 SAM 样品的锁相放大器相位差信号, (a) 信号在 2.5 – 3.5 ns 时间段内细节, (b) 信号在 2.5 – 3.5 ns 时间段内平均值

图 6-16 展示了十六烷-硫醇 SAM 样品的锁相放大器相位差信号与最佳拟合曲线, 图 6-17 为同样的相位差信号与最佳拟合曲线在 2.9 – 3.1 ns 延迟时间段内的细节, 图 6-17 中同时还标出了固液界面热导变化对相位差信号的影响, 其中无硫醇 SAM 样品和乙硫醇样品固液界面热导上下浮动 15%, 其他硫醇 SAM 样品固液界面热导上下浮动 30%, 可以看出大部分实验数据落在两条浮动曲线以内, 因此可以认为测量结果的误差分别是 15% 和 30%, 这也与下文的误差分析结果吻合。

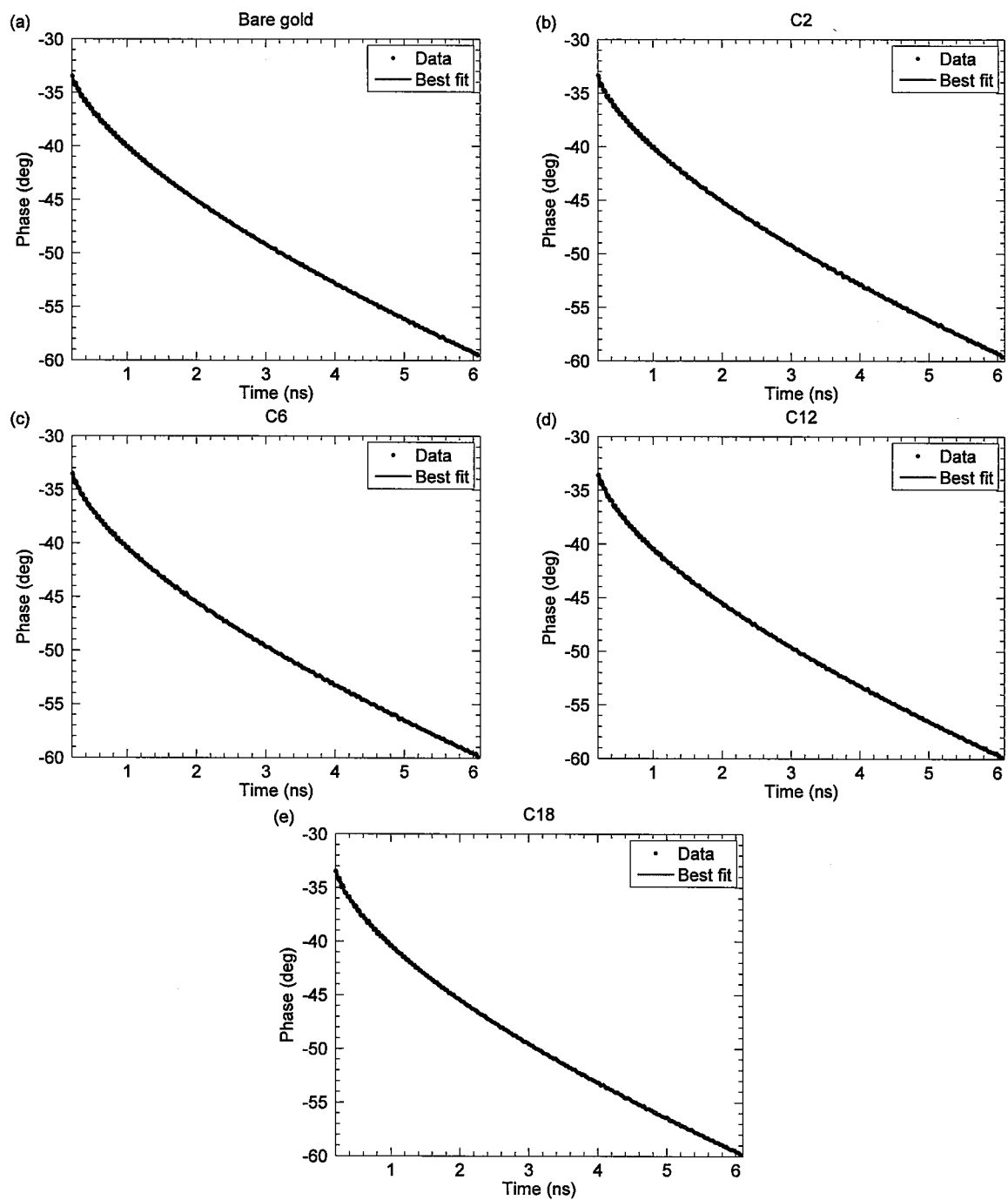


图 6-16 十六烷-硫醇 SAM 样品的锁相放大器相位差信号与最佳拟合曲线

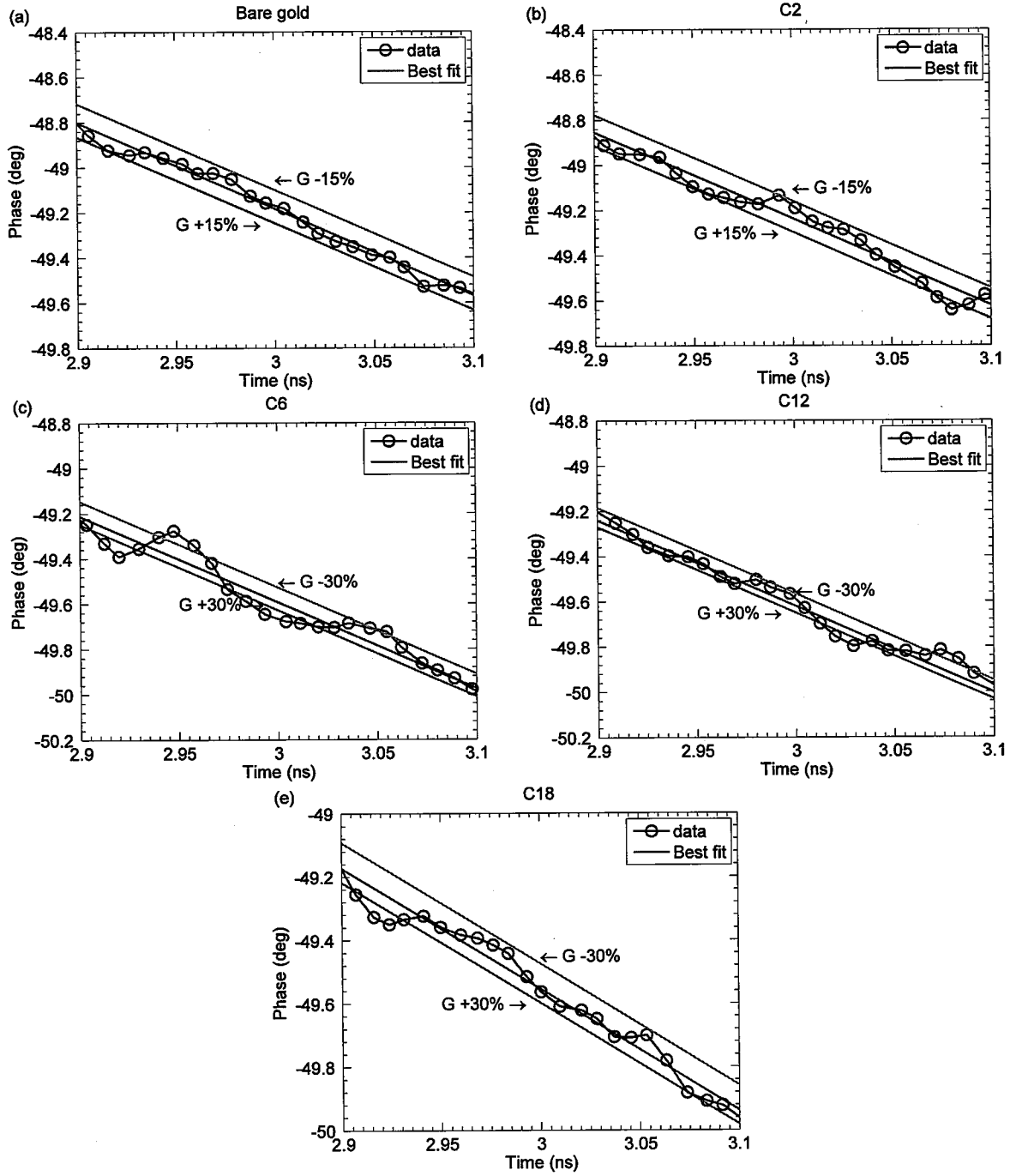


图 6-17 十六烷-硫醇 SAM 样品的锁相放大器相位差信号与最佳拟合曲线在 2.9–3.1 ns 延迟时间段的细节

6.2.3 误差分析

由于实验采集的相位差信号对被测量的固液界面热导敏感度较低,因此实验系统中任何不确定因素都可能会对测量结果产生较大的影响,导致测量结果误差增大。本节将对实验过程中的主要不确定因素进行分析,包括光斑尺寸、金属层的厚度以及基底和十六烷的热容,进而确定测量结果的误差范围。

(1) 光斑尺寸

图 6-18 展示了抽运激光光斑直径误差对相位差信号的影响,图中绿线为光斑直径为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 对应的模拟相位差信号, $60\text{ }\mu\text{m}$ 为我们使用光束质量分析仪测量得到的真实抽运光斑直径,蓝色圆圈和红色十字分别为光斑直径 $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ 对应的模拟相位差信号,光束质量分析仪的实际测量精度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。在计算过程中,样品结构设定为 $\text{SiO}_2\text{-Al-Au-HD}$,其中 Al 和 Au 的厚度分别为 50 nm 和 10 nm , SiO_2 和 HD 为体材料。从图 6-18 可以看出,光斑直径变化 $5\text{ }\mu\text{m}$ 对相位差信号的影响非常小,因此光斑直径的不确定度并不是本实验的主要误差来源。

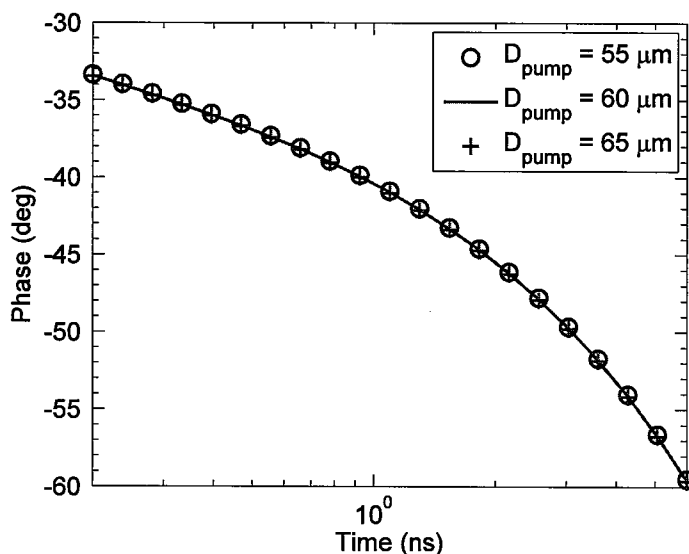


图 6-18 抽运激光光斑直径误差对相位差信号的影响

(2) 基底与液体的热容

实验中部分热物性参数使用了文献中的报道值,这些热物性可能与我们所使

用样品的真实热物性有偏差,这种偏差也可能是测量结果的误差来源之一。真是样品的金属层热导率和热容与文献值的偏差通常较小,这已经经过多种标准样品测量的检验,另外金属热导率通常仅对 100 ps 延迟时间以内的锁相放大器信号产生影响,而我们用于固液界面热导测量的实验数据通常延迟时间大于 200 ps,此时金属热导率对信号的影响十分微弱。另外两个来自文献值的热物性参数为熔融石英玻璃和十六烷的热容,这两个参数对相位差信号影响较大。

图 6-19 展示了基底与液体的热容误差对相位差信号的影响,图中蓝色实线为热容和热物性均采用文献值计算得出的相位差信号。图(a)中绿色圆圈和红色十字的相位差信号为熔融石英玻璃基底和十六烷热容相对于文献值下调 5% 计算所得,可以看出 5% 的热容误差会对相位差信号产生影响,由于固液界面热导敏感度较低,因此热容的误差会严重影响固液界面热导测量的准确性。但是在真实的实验过程中,熔融石英玻璃基底和十六烷的热导率并没有采用文献值而是通过实验测量得出,类似于本文 4.1.3 节中的分析,尽管实际样品的热容与文献值的偏差会导致不准确的热导率测量结果,但吸热系数的测量结果仍然是可靠的。图(b)中绿色圆圈和红色十字的相位差信号同样为材料热容相对于文献值下调 5% 计算所得,但与图(a)不同的是,图(b)的计算中保持材料的吸热系数不变,即热容下调 5% 同时热导率上调 5.26%,保证热容与热导率乘积与文献值相同,这种假设与真实的实验过程中得到热导率的过程一致,可以看出在吸热系数不变的情况下,热容的误差并不会对相位差信号产生影响,因此即使热容取值存在误差,使用本文的测量过程依然可以测量得到正确的固液界面热导。

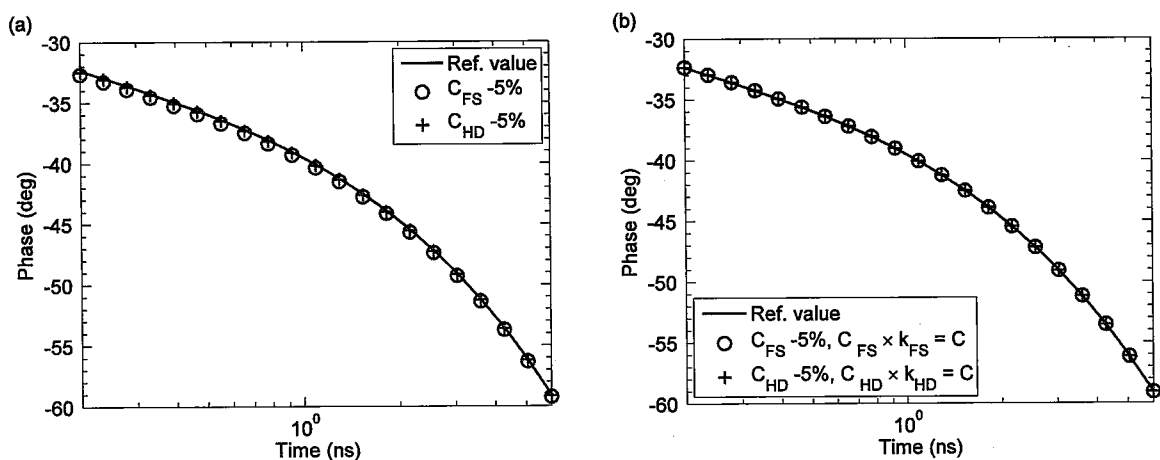


图 6-19 基底与液体的热容误差对相位差信号的影响

(3) 金属层的厚度

通过 TEM 我们确定了样品金属层的厚度, Al 膜厚度为 50 nm, Au 膜厚度为 10 nm, TEM 的测量精度约为 0.19 nm。图 6-20 中绿色圆圈和红色十字的相位差信号分别为 Al 膜厚度和 Au 膜厚度上调 1 nm 计算所得, 通过与图 6-18 对比可以看出, 金属层厚度 1 nm 误差所引起的相位差信号变化比光斑直径 5 μm 误差引起的相位差信号要大得多。因此, 通过误差分析我们认为测量结果中最大的误差来源为金属层厚度的不确定度。

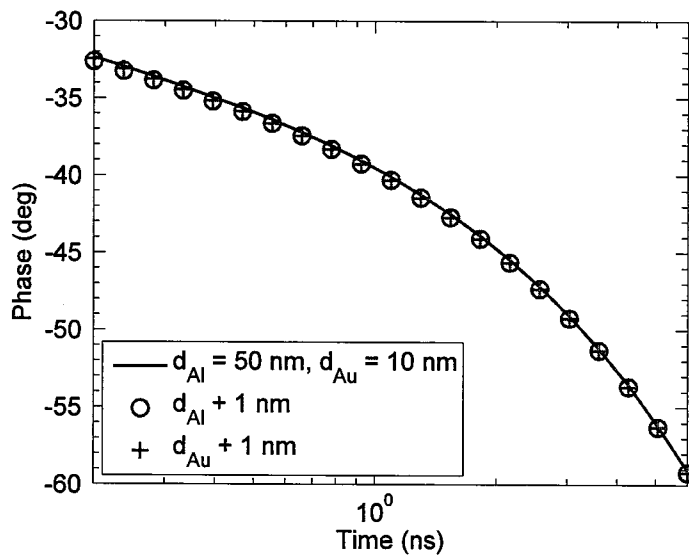


图 6-20 金属层厚度误差对相位差信号的影响

图 6-21 展示了金属膜厚度 ± 0.2 nm 误差对固液界面热导测量结果造成的误差, 如图所示, 金属膜不确定度引起的固液界面热导测量误差会随着界面热导的增大而迅速增大, 这也与图 6-17 中的敏感度分析类似, 对于无硫醇 SAM 样品和乙硫醇样品, 由于固液界面热导较小, 因此测量数据点基本分布在固液界面热导 $\pm 15\%$ 的曲线内, 说明拟合误差相对较小, 而对于其他硫醇 SAM 样品, 由于固液界面热导较大, 因此测量数据点基本分布在固液界面热导 $\pm 30\%$ 的曲线内, 说明拟合误差相对较大。测量得到的固液界面热导最大约为 $170 \text{ MW/m}^2\text{K}$, 从图 6-21 我们得出固液界面热导测量的最大误差大约不超过 30%, 对于固液界面热导较小的样品测量误差会更小, 为了保险起见, 我们以 30%作为固液界面热导测量的最终误差范围。

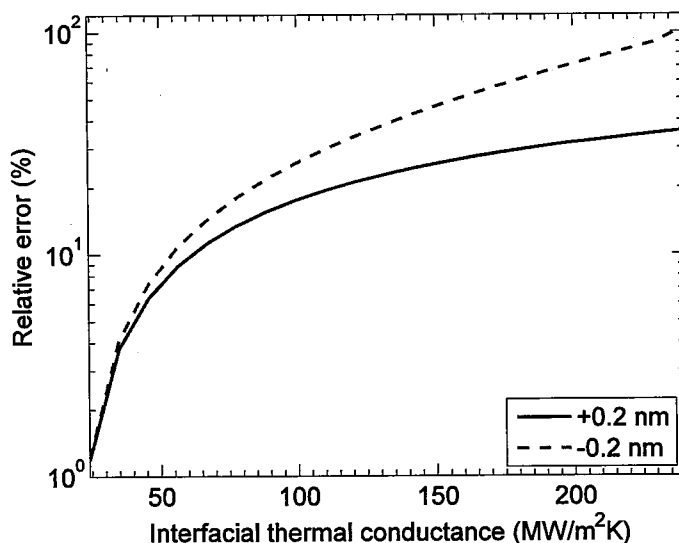


图 6-21 金属膜厚度 0.2 nm 误差对固液界面热导测量结果的影响

6.2.4 固液界面热导的测量结果及分析

图 6-22 展示了固液界面热导的实验测量结果以及分子动力学模拟得到的结果，图中蓝色和绿色条形图为十六烷与两组有无硫醇 SAM 样品之间的固液界面热导测量结果。除了十六烷在固体表面的样品，我们还测量了固体石蜡与相同硫醇 SAM 样品之间的界面热阻，石蜡具有十六烷类似的分子结构，石蜡是一种高级烷烃的混合物，其中烷烃的 C 链长度通常在 20 – 40 之间，在常温下为固态。石蜡样品的制备过程与十六烷直接放置于样品表面不同，首先需要将固态石蜡放置于样品表面，之后共同加热至 60 °C 使石蜡融化并与样品表面良好接触，之后样品在空气重冷却至室温，石蜡重新凝固为固态，至此我们得到了可以用于界面热导测量的样品。图 6-22 中红色条形图为石蜡与 Au 以及硫醇 SAM 之间的界面热阻测量结果，方块虚线图为十六烷与 Au 以及硫醇 SAM 之间的界面热阻的分子动力学模拟结果，分子动力学模拟的详细方法将在 6.2.5 节中介绍。

除乙硫醇 SAM 样品的测量结果外，实验测量结果和分子动力学模拟结果均显示十六烷与硫醇 SAM 之间的界面热导大于十六烷与 Au 之间的界面热导，通过在 Au 表面制备硫醇 SAM，我们将固液界面热导从 28 MW/m²K 提升至最高 169 MW/m²K，固固界面热导从 25 MW/m²K 提升至最高 165 MW/m²K。然而这个结果与本文 6.1 节实验测量所得到的趋势相反，通常固液界面浸润性越好，界

面两侧分子间作用力越强，界面热导越大，而实验结果显示分子间作用力较强的 Au-HD 界面热导较小，分之间作用力较弱的 Au-SAM 界面热导反而较大，虽然我们并不能测量石蜡在样品表面的浸润性，但根据石蜡与十六烷具有类似的分子结构可以推测，高级烷烃分子与 Au 原子之间的相互作用力大于与硫醇分子之间的相互作用力。通过实验我们得到了一个重要结论，虽然 SAM 降低了界面两侧分子间的相互作用力，但却提高了界面热输运性能，这说明除了原子间相互作用力以外，还有更重要的因素在影响界面热输运性质，下面我们将通过分子动力学模拟解释这种反常现象背后更深层次的热输运机理。

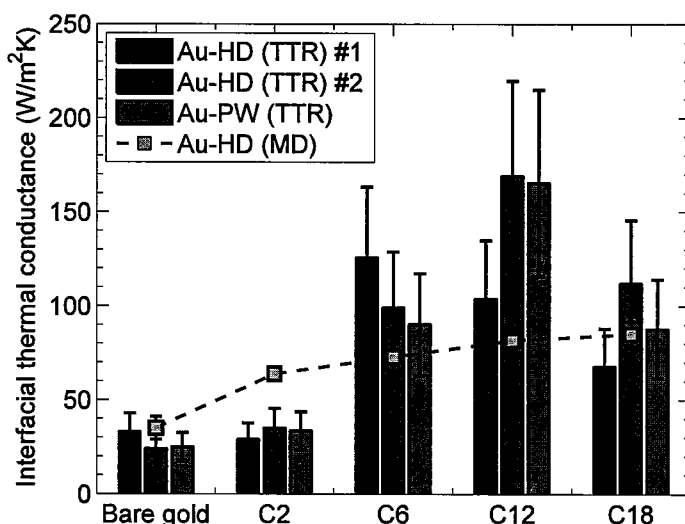


图 6-22 十六烷和石蜡在不同样品表面的界面热导，蓝色和绿色条形图分别为两组十六烷样品测量结果，红色条形图为石蜡样品测量结果，方块虚线图为十六烷样品的分子动力学模拟结果

6.2.5 分子动力学模拟

为了研究界面热导与界面间相互作用力的反常关系，我们使用分子动力学模拟 (Molecular dynamics, MD) 对固液界面热输运的过程进行了计算。图 6-23 (a) 展示了分子动力学模拟所使用的样品结构，计算结果与实验结果共同显示在图 6-22 中。从图 6-22 可以看出，分子动力学模拟与实验测量得到了相同的趋势，即硫醇 SAM 提高了固液界面的热输运性能。界面热导的分子动力学模拟计算结果基本上落在实验测量结果的误差范围内，由于分子动力学模拟中使用的势函数与真实的物理模型存在偏差，因此模拟结果与测量结果的偏差是可以接受的。例

如, Au 原子模拟中使用的莫尔斯势函数 (Morse potential) 使 Au 原子的振动频率比真实值高大约 30% 左右, 这导致模拟中 Au 原子与十六烷的分子振动态密度在低频段的匹配程度比真实情况要好, 进而导致固液界面热导计算结果偏大。另外, 模拟得到的乙硫醇 SAM 界面热导结果比测量值大, 这是由于在分子动力学模拟中 Au 原子表面的乙硫醇 SAM 覆盖率很高, 而实际样品的覆盖率则较低。图 6-24 展示了分子动力学模拟得出的十六烷与不同样品的表面附着能, 计算结果与浸润性测量结果一致, 十六烷与 Au 原子的附着能高于硫醇分子, 再次证实了 SAM 并不是通过提高界面两侧相互作用力来提高界面热导。

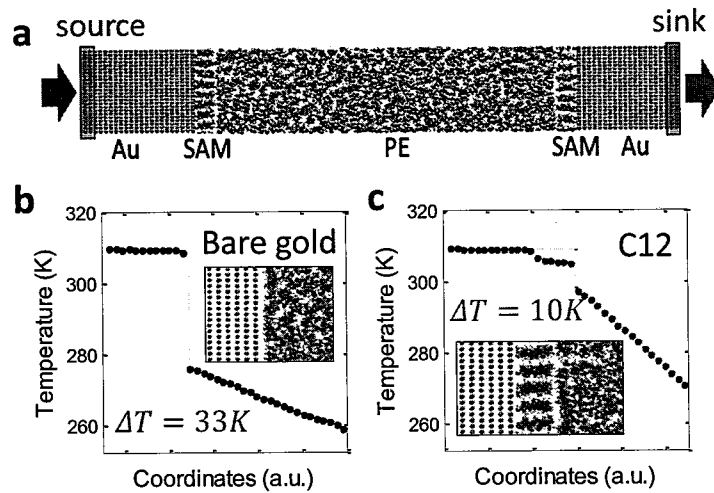


图 6-23 不同固液界面热输运过程的分子动力学模拟, (a) 分子动力学模拟所使用的样品示意图, (b) 和 (c) 有无硫醇 SAM 的固液界面温度分布

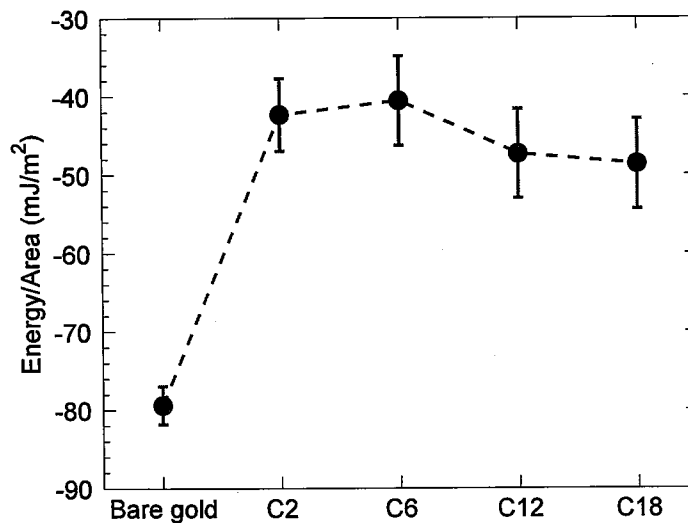


图 6-24 十六烷与不同样品的表面附着能

制备有硫醇 SAM 的固液界面相比没有 SAM 的界面结构更加复杂, 对于无 SAM 的样品, 十六烷与 Au 原子之间仅存在一层界面热阻, 而对于有 SAM 的样品, 十六烷与 Au 原子之间存在 Au-SAM 和 SAM-HD 两层界面热阻以及 SAM 自身的热阻, 既然实验测量和分子动力学模拟结果均显示 SAM 的引入会提高固液界面热导, 那么说明有 SAM 的样品两层界面热阻与 SAM 热阻的总和应该小于十六烷与 Au 原子之间的界面热阻。图 6-23 (b) 和 (c) 分别展示了分子动力学模拟得到的有无硫醇 SAM 的固液界面温度分布, 如图所示, 有 SAM 的样品界面两侧温差确实小于没有 SAM 的样品。分子动力学模拟过程中热源与热沉的温度分别设置为 310 K 和 210 K, 有 SAM 的样品相比无 SAM 样品十六烷内部温度梯度更大, 说明有 SAM 的样品中的热流密度更大, 结构的总热阻更小, 由于有无 SAM 的样品中 Au 与十六烷部分的热阻相同, 因此有 SAM 的样品界面总热阻 (Au 与十六烷之间的热阻) 更小。另外从图 6-23 (c) 我们可以看出, SAM 两侧温差非常小, 相比两个界面温差可以忽略, 这是由于 SAM 中的热输运为准一维热输运, 声子散射几率非常小, 热导率非常大^[150-152]。从图 6-23 (c) 我们还可以看出, Au 原子与 SAM 之间的界面热阻小于 SAM 与十六烷之间的界面热阻, 这是由于硫醇 SAM 中的 S 原子与 Au 原子形成了相互作用力非常强的共价键, 这种共价键之间的界面热导可以高达 $200-400 \text{ MW/m}^2\text{K}$ ^[152-154], 因此 Au 原子与 SAM 之间的热输运效率非常高。对于 SAM 样品, Au 原子与十六烷之间的热阻主要来自于 SAM 与十六烷之间的界面热阻, 这是由于硫醇分子和十六烷分子之间的相互作用力为较弱的范德瓦耳斯力, 通过这种范德瓦耳斯力的热输运远不如 Au-SAM 界面的共价键以及 SAM 内部的准一维热输运那么高效, 但是, 由于硫醇分子与十六烷分子具有类似的分子结构, 因此两种分子的分子振动态密度应该更接近, 匹配程度更高。

图 6-25 展示了分子动力学模拟得到的 Au 原子、硫醇分子和十六烷分子的分子振动态密度, 图 (b) 为图 (a) 分子振动态密度在低频段的放大图。由于低频分子振动对界面热输运的贡献更大, 因此如图 (b) 所示, Au 原子的分子振动态密度分布与十六烷分子存在较大的差异, 这也是 Au 原子与十六烷分子相互作用力强但热输运效率较低的根本原因, 而相比之下硫醇分子的振动态密度分布则与十六烷分子较为接近, 随着硫醇分子中 C 链长度的增加, 硫醇分子的振动态密

度逐渐接近十六烷，对于 C 链长度大于 6 的硫醇分子，高重合度的分子振动态密度说明硫醇分子与十六烷分子中的分子振动可以达到共振状态，此时热输运效率将显著提升。由于这种分子振动态密度匹配程度对界面热导的影响大于原子作用力对界面热导的影响，因此界面热导呈现了与浸润特性相反的趋势。至此，我们通过改变界面两侧分子振动态密度的匹配程度极大地提升了界面热输运性能，而 SAM 在界面热输运过程中起到了桥梁的作用。

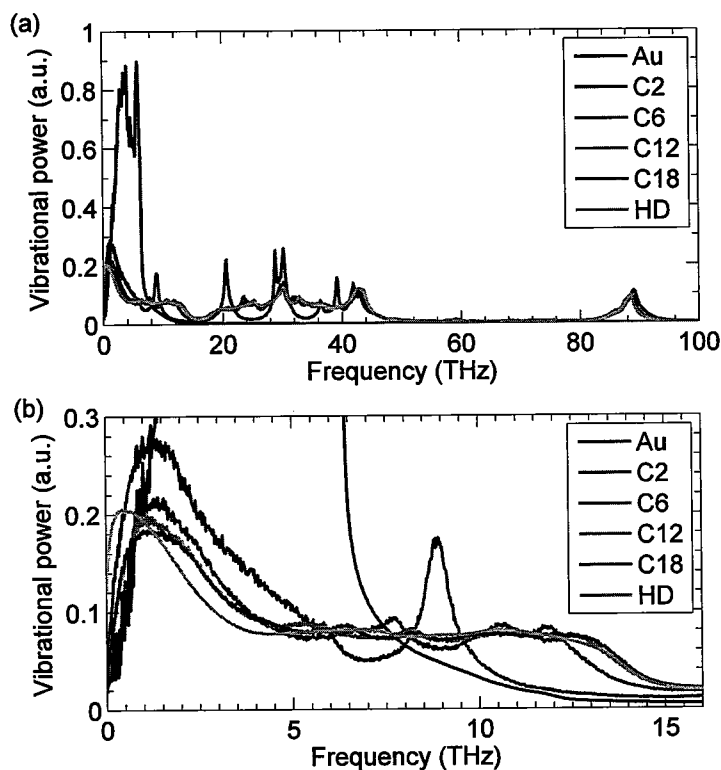


图 6-25 分子动力学模拟得到的 Au 原子、硫醇分子和十六烷分子的分子振动态密度，图 (b) 为图 (a) 分子振动态密度在低频段的放大图

为了进一步研究分子振动态密度匹配程度对界面热输运的影响，我们人为地将分子动力学模拟中 1-己硫醇分子中的 C 原子质量分别调整为真实值的 2 倍和 4 倍。图 6-26 展示了 1-己硫醇分子中 C 原子质量对界面热输运的影响，图 (a) 为 C 原子质量对界面热导的影响，可以看出随着 C 原子质量的增大，界面热导呈线性下降趋势。分子振动频率近似于 $\sqrt{k/m}$ 成正比，其中 k 为力常数， m 为原子质量，质量更大的 C 原子会导致 1-己硫醇分子的振动频率下降，从而降低 1-己硫醇分子与十六烷分子的匹配程度。图 (b) 展示了 C 原子质量对分子振动态密度的影响，可以看出真实的 1-己硫醇分子的振动态密度与十六烷重合度

非常高，而在增大 C 原子质量后，1-己硫醇分子的振动态密度发生严重偏离导致分子振动态密度的匹配程度下降，并最终表现为界面热导的减小。

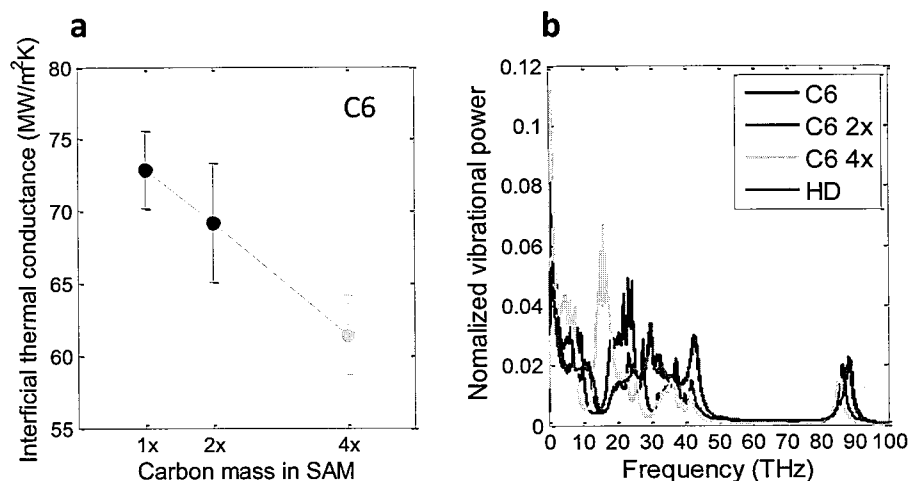


图 6-26 C 原子质量的变化对热输运的影响，(a) C 原子质量对 1-己硫醇与十六烷之间界面热导的影响，(b) C 原子质量对 1-己硫醇与十六烷分子振动态密度的影响

另外，实验测量发现 1-十八硫醇样品的界面热导相比 1-十二硫醇样品略微降低，这种现象却并没有在分子动力学模拟中出现。图 6-11 (c) 的 XPS 结果显示，1-十八硫醇样品可能受到了某些污染，不过两组十六烷样品以及石蜡样品测量结果均显示出 1-十八硫醇样品的界面热导下降似乎排除了这种可能性。我们猜测由于真实样品中 1-十八硫醇 SAM 在 Au 表面的覆盖率并没有分子动力学模拟那样高，因此过长的 C 链可能导致 1-十八硫醇分子发生弯曲，从而破坏 SAM 层内的准一维热输运过程，增加 SAM 的热阻。但是，由于高界面热导样品测量结果误差可能高达 30%，因此从目前的测量结果还不能完全确定 1-十八硫醇样品界面热导下降是必然趋势。

6.3 本章小结

本章通过在 Au 膜样品表面制备不同种类的 SAM，改变了固液界面的热输运性质。首先我们证实了固液表面的浸润性会影响界面热导，通过在 Au 膜表面制备两种亲十六烷和疏十六烷的 SAM，我们成功改变了固体表面的浸润性和界面热导，实验证明界面两侧分子间相互作用力越大，界面热输运效率越高。然后

我们证实了界面两侧分子振动态密度的匹配程度也会影响界面热导，通过在 Au 表面制备不同 C 链长度的硫醇 SAM，我们成功改变了界面两侧的分子振动态密度的匹配程度，实验证明分子振动态密度的匹配程度越高，界面热输运效率越高，分子振动态密度匹配程度对界面热导的影响甚至可以远超过浸润性的影响。分子动力学模拟同样证实了 SAM 对界面热输运性能的提高并不是通过增强界面分子间作用力而是通过与 Au 原子形成共价键并与十六烷分子达到振动态密度匹配实现的。

第7章 结论与展望

本文主要工作为建立并改进了双色光飞秒激光抽运探测实验系统,扩展了飞秒激光抽运探测实验系统的适用范围,对不同温度下固体热导率、热容及固体界面热导进行了测量,对液体热导率及固液之间界面热导进行了测量,通过改变固液界面性质调节了界面热输运性质。

7.1 本文研究总结

(1) 本文建立并改进了双色光飞秒激光抽运探测实验系统:使用倍频效率更高的 BIBO 晶体将 800 nm 抽运激光倍频至 400 nm,利用截止滤光片将抽运激光对测量信号的干扰降低到最小;使用正弦信号调制抽运激光,将高频谐波分量对测量信号的干扰降低到最小;在锁相放大器前使用低通滤波器,将激光自身重复频率对测量信号的干扰降低到最小;建立了 CCD 摄像机显微系统,可以精确对准抽运和探测光斑,并选取样品最佳测量点。

(2) 测量了多种体材料的热导率,测量结果与文献值吻合,验证了我们建立的飞秒激光抽运探测实验系统的有效性,并提出了在单一调制频率下同时测量体材料热导率和热容的方法。提出并分析了用于三层薄膜结构样品测量的简化模型,并使用简化模型得到了不同厚度纳米薄膜的热导率和界面热导,结果证实很难将薄膜热导率与界面热导分离,错误的分离结果会造成薄膜热导率存在尺度效应的假象,而通过多厚度薄膜样品才可以拟合出较为准确的热导率。

(3) 建立了真空低温保持系统,使用该系统测量了多种体材料的热导率对温度的依赖性,结果证实高温区材料热导率与温度近似呈反比例关系,与理论预测相符。我们还测量了各向异性材料热导率的温度依赖性,证实晶格结构致密的方向具有较大的热导率,随着温度的提高,各晶向热导率的差别逐渐减小,预计在某个更高的温度点,各晶向热导率趋于相同,此时晶格结构应该被破坏。

(4) 建立了水平样品台系统,使用该系统测量了多种液体的热导率以及固液之间的界面热导,测量结果与文献值吻合,验证了液体热导率测量系统的有效

性。

(5) 利用 SAM 对固液界面的多种性质进行了调节,从而调节了固液界面的热输运性质。实验证实了可以通过改变固液界面浸润性也就是改变固液分子之间的相互作用力影响界面热输运性质,固液界面浸润性越好说明固液分子之间的相互作用力越强,界面热导往往越大。而改变固液界面分子振动态密度匹配程度可以对界面热输运性质产生更加显著的影响,实验证实如果固液界面分子振动态密度匹配程度较高即使界面不浸润,其界面热导依然高于浸润界面但分子振动态密度匹配程度较低的固液界面。

7.2 创新点

(1) 使用 400 nm 波长激光作为抽运光,800 nm 波长激光作为探测光,由于 Al 传感层对 800 nm 波长激光具有最高的光热反射系数,这种设计极大的提高了飞秒激光抽运探测实验系统的信号质量和测量精度。

(2) 对飞秒激光抽运探测实验系统进行了多项改进,降低了激光自身、调制信号以及激光对准等多种极易对测量信号和测量结果产生影响的因素,由于飞秒激光抽运探测实验系统是极为精密的测量系统,这些改进极大的提高了测量信号的强度和信噪比,为将实验系统应用于弱信号样品的测量奠定了基础。

(3) 实现了固体热导率和热容的同时测量,实现了宽温度范围热物性的测量,实现了液体热导率和界面热导的测量。

(4) 研究了固液界面热输运性质的规律,通过在固体界面制备 SAM 从而改变固液热输运界面性质,证实了浸润性和分子振动态密度匹配程度都会显著的影响固液界面热输运性质。

7.3 未来工作展望

(1) 目前所建立的飞秒激光抽运探测实验系统主要用于材料法向热导率的测量,下一步可以将实验系统扩展至对材料面向热导率的测量,可以使用的方法

有采用更高倍率的物镜将激光的光斑聚焦至更小,这样的系统设计可以同时获得材料的法向和面向热导率,并且系统还可以用于单根纤维材料热导率的测量,另一种方法是使用激光自相干在样品表面形成干涉条纹,这样的系统设计可以测量厚度非常薄的薄膜面向热导率,例如石墨烯的热导率。

(2) 目前建立的真空低温保持系统内部存在较大热阻,严重阻碍了系统所能达到的最低温度范围,下一步可能对低温保持系统进行改进,使系统可以实现更低的温度保持范围,用于研究低温下的热输运现象,例如热超导以及弹道热输运等。

(3) 建立近场光学飞秒激光抽运探测系统,近场光学系统具有以下优点:可以提高抽运激光与探测激光的重合度,另外更易于实现热物性的扫面,可以突破远场光学的衍射极限,衍射极限限制了利用现有实验系统进行热物性扫描时的最小分辨尺寸和最小标记尺寸。

(4) 进一步对固液界面热输运性质进行深入的研究,固液之间的热输运应用极其广泛,微尺度流动换热、热尺度相变换热、纳米流体热输运以及纳米颗粒医疗等等,这些领域都需要我们对固液界面热输运有更深层次的理解,通过对固液界面热输运的研究最终指导我们调节固液界面性质,实现我们需要的热输运方式,另外这种思路也同样可以用于固体界面热输运性质的调节。

主要符号表

q	热流密度 W/m	τ	延迟时间 s
k	热导率 W/mK	θ	频率下温度 K
∇T	为温度梯度 K	f	频域下热流密度 W/m
C_e	电子体积热容 J/m ³ K	d	样品厚度 m
C_p	声子体积热容 J/m ³ K	σ_z	法向热导率 W/mK
T_e	电子温度 K	σ_r	面向热导率 W/mK
T_p	声子温度 K	ρ	密度 kg/m ³
G	电子-声子耦合系数 W/m ³ K	c	体积热容 J/m ³
w	高斯光束半径 m	R_1	界面热阻 m ² K/W
w_0	高斯光束束腰 m	G	界面热导 W/m ² K
λ	激光波长 m	R_{pump}	抽运激光光斑半径 m
ω_0	系统调制频率 Hz	R_{probe}	探测激光光斑半径 m
ω_s	激光脉冲重复频率 Hz	ϕ_{inst}	仪器引入相位信号 V
A	锁相放大器幅值信号 V	$\phi_{\text{lock-in}}$	真实锁相放大器相位信号 V
ϕ	锁相放大器相位信号 rad	S_x	信号敏感度
X	锁相放大器同相信号 V	l	平均自由程 m
Y	锁相放大器反向信号 V	$\bar{n}$	平均声子数
Q_{pump}	抽运激光单脉冲能量 J	Θ_D	德拜温度 K
Q_{probe}	探测激光单脉冲能量 J	n	折射率
β	样品表面光热反射系数 K ⁻¹		