

金属纳米薄膜中稳态非傅里叶导热的实验

王海东^①, 刘锦辉^①, 过增元^{①*}, 高桥厚史^②^① 清华大学航天航空学院, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084;^② Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

* 联系人, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

2012-02-22 收稿, 2012-05-02 接受

国家自然科学基金(51076080, 51136001, 50730006)和清华大学自主科研计划资助

摘要 作为传热学理论的基本规律, 傅里叶定律对于常规条件下的导热都是适用的. 针对瞬态条件下的热波现象和非傅里叶导热已有不少理论和实验研究. 近年来, 热质理论指出在低温、极高热流密度的稳态条件下也会出现非傅里叶导热现象, 其物理本质是热质惯性力作用不可忽略的体现. 利用液氮制冷系统, 在低温环境中对大电流加热条件下金属纳米薄膜中的导热过程进行实验研究, 实验中可以产生高于 $1 \times 10^{10} \text{ W m}^{-2}$ 的热流密度. 通过对不同金属纳米薄膜样品的重复测量, 结果显示金属纳米薄膜平均温度明显高于傅里叶定律的预测值, 并且温差随着热流密度的增加、环境温度的减小而逐渐增加, 表明非傅里叶导热现象的存在, 同热质理论的预测规律一致.

关键词傅里叶定律
非傅里叶导热
热质理论
金属纳米薄膜

早在 1822 年, 法国数学、物理学家傅里叶总结了許多导热实验结果并提出著名的傅里叶导热定律, 指出热流同温度梯度之间具有线性关系^[1]. 之后傅里叶定律被证实在常规条件下的导热过程中都是适用的. 由于基于傅里叶定律的导热微分方程是抛物型的, 这将导致热扰动传播速度无穷大的结论, 这是违反物理学原理的. 为了消除这一悖论, 许多研究者提出了对傅里叶定律的各种修正模型, 例如 Cattaneo^[2] 和随后的 Vernotte^[3], Morse 和 Feshbach^[4] 等通过在傅里叶定律中加入弛豫时间项得到了 CV 模型和热量传递的波动方程:

$$\tau_0 \frac{\partial q}{\partial t} + q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1)$$

$$\tau_0 \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (2)$$

其中 τ_0 , λ 和 α 分别表示弛豫时间, 热导率和热扩散率. 从方程(1)中可以看到热量是以有限速度的波动形式传播的, 称为非傅里叶导热现象. 之后 Tzou^[5] 提出热流和温度两种弛豫时间对傅里叶定律进行修正, 得到了双相滞模型和热波方程:

$$q(x, t + \tau_q) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(x, t + \tau_T), \quad (3)$$

$$\tau_q \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \tau_T \alpha \frac{\partial^3 T}{\partial x^2 \partial t}, \quad (4)$$

其中 τ_q 和 τ_T 分别表示热流弛豫时间和温度弛豫时间. 可以通过调整不同的弛豫时间以适用于热波, 热扩散, 电子-声子两步导热等不同情况.

以上各种非傅里叶导热模型具有一个共同的特点, 即在稳态条件下都退化为傅里叶导热定律, 也就是说, 只是在瞬态条件下才会出现非傅里叶导热现象. 最近 Wang 等人^[6-8] 则基于爱因斯坦质能关系式提出了热质的概念, 热量是具有有限质量的可压缩流体, 因此可用牛顿力学框架下的流体力学分析方法描述热量的传递规律. 从热质质量守恒方程可以得到普适导热定律和普适导热方程:

$$\begin{aligned} \tau_h \frac{\partial q}{\partial t} - \frac{\lambda_1 q}{2\gamma p C^2 T^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\lambda_1 q}{2\gamma p^2 C^3 T^2} \frac{\partial q}{\partial x} \\ + \lambda_1 \left(1 - \frac{q^2}{2\gamma p^2 C^3 T^3} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + q = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\tau_h \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(1 - \frac{q^2}{2\gamma_h^2 \rho^2 C^3 T^3} \right) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{2\tau_h q}{\rho C T} \frac{\partial^2 T}{\partial t \partial x}, \quad (6)$$

其中 τ_h , ρ , C 和 q 分别表示热质运动特征时间、密度、比热和热流; λ_1 和 γ_h 分别表示本征热导率和材料的 Grüneisen 系数. 普适导热方程能描述超快速加热条件下的热波现象, 而在常规条件下忽略热质惯性力后又退化为傅里叶导热方程. 更有意义的是热质理论还揭示出在极高热流密度条件下稳态导热过程中也会出现非傅里叶导热现象. 方程(6)中忽略时间导数项后就可以得到一维稳态非傅里叶导热方程形式为

$$\lambda_1 \left(1 - \frac{q^2}{2\gamma_h^2 \rho^2 C^3 T^3} \right) \frac{dT}{dx} + q = 0, \quad (7)$$

$$\lambda_A = \lambda_1 \left(1 - \frac{q^2}{2\gamma_h^2 \rho^2 C^3 T^3} \right), \quad (8)$$

其中 λ_A 为包含热质惯性力作用的表观热导率. 方程(7)显示在低温、高热流密度条件下导热过程将偏离傅里叶导热定律, 并且热流越大、温度越低表观热导率就会越小. 因此, 非傅里叶导热的物理本质是热质惯性力不可忽略的表现.

目前非傅里叶导热的实验研究仅限于瞬态热波现象, 并且只有在极低温度^[9,10]或超快速激光加热条件下^[11]才较为明显. 例如 Chester^[12]和 Narayanamurti 等人^[13]将低温液氮超流体中的第二声现象推广到晶体中, 并且对热声速进行实验测量. Brorson 等人^[14]利用飞秒激光热反射实验系统测量了金属薄膜中的有限热量传递速度, 测量值接近于电子的费米速度. 本文则是在液氮低温环境中对通电

金属纳米薄膜的导热过程进行实验研究, 以揭示和证实在低温, 极高热流密度条件下的稳态导热过程中也会出现非傅里叶导热现象.

1 实验装置

根据一维稳态非傅里叶导热方程(7), 在低温、极高热流密度条件下将出现非傅里叶导热现象. 为了实现这些条件, 实验中采用液氮冷却系统提供最低 2.8 K 的低温环境. 在大电流加热条件下, 金属纳米薄膜中可以达到超过 10^{10} W m^{-2} 的热流密度. 日本九州大学采用电子束物理沉积的方法制备了高质量的 Au 纳米薄膜用于实验测量^[15,16], 制备好的纳米薄膜扫描电子显微镜照片如图 1 所示.

实验中制备了两个 Au 纳米薄膜样品, 具体几何参数见表 1.

为了保证测量结果的精确度并且实现很高的热流密度, 制备后的纳米薄膜都悬浮在硅基底之上, 防止热量向基底的扩散. 同时实验过程中采用机械泵和分子泵两级连续抽气, 可以实现低温条件下低于 10^{-4} Pa 的真空度, 从而可以忽略热对流的影响. 此外真空腔中还设计有热辐射屏蔽罩, 低温热辐射的影响也可以忽略. 实验中使用 Oxford 仪器设备公司的 ITC503 型低温控温仪. 在较高温度区间控温精度为 0.1 K, 在低温区 (低于 20 K) 控温精度为 0.01 K.

表 1 Au 纳米薄膜几何参数

样品编号	厚度(nm)	宽度(nm)	长度(μm)
A	76	302	10.10
B	76	308	9.59

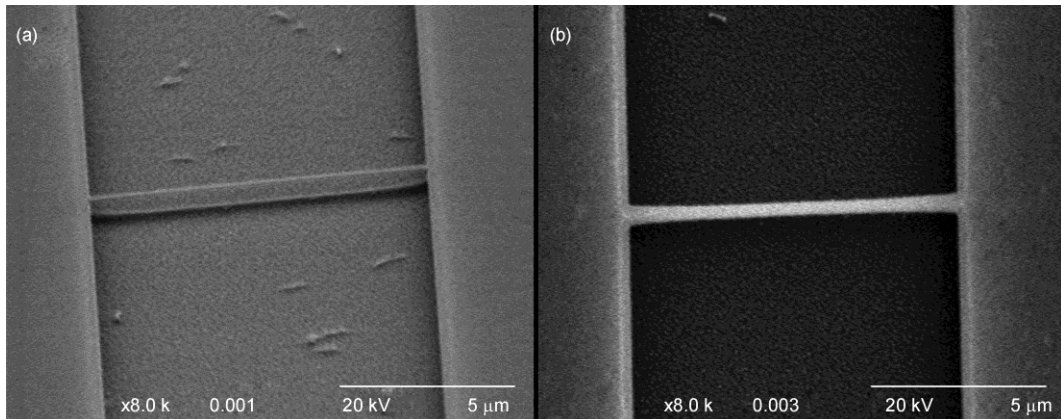


图 1 悬浮 Au 纳米薄膜的扫描电子显微镜照片

(a) 纳米薄膜侧视图; (b) 纳米薄膜俯视图

而为了准确测量纳米薄膜电阻, 实验中采用八位半高精度电压表 (Keithley 2002) 和精密直流电源 (Advantest R6243) 利用四线法进行电阻测量.

2 直接通电法实验原理

2.1 一维稳态导热模型

图 2 显示为一维含内热源稳态导热示意图, 其中金属纳米薄膜悬浮于两个电极热沉之间. 实线是普适导热定律的预测结果, 虚线是傅里叶定律的预测结果. 因为直流通电产生的焦耳热加热作用, 傅里叶定律预测在纳米薄膜上将出现抛物型的温度分布. 同时由于高热流条件下热质惯性力不可忽略, 导致普适导热定律预测的温度分布曲线将高于傅里叶定律预测的结果. 由于微纳米尺度下薄膜局部温度的测量极为困难, 所以实验中通过测量金属纳米薄膜的电阻, 通过电阻-温度线性关系得到薄膜样品的平均温度. 在大电流加热, 即高热流密度条件下, 如果测量得到的薄膜平均温度高于傅里叶定律预测结果, 则证实稳态非傅里叶导热现象的存在.

需要说明的是, 方程(7)是适用于介电体材料的普适导热方程, 而金属材料中自由电子是热量的主要载体, 电子气中热质的状态方程将不同于声子气的状态方程. 虽然电子和声子具有不同的热质状态方程, 但是在高热流密度条件下出现稳态非傅里叶导热现象的结论是不变的, 这一点将在之后的实验测量结果中得到证实.

2.2 金属纳米薄膜电导率和热导率的测量

为了准确给出金属纳米薄膜平均温度的理论预测值, 需要首先知道薄膜样品的电导率和热导率. 但是纳米薄膜材料具有很强的尺寸效应, 其电导率和热导率将明显小于体材料数值, 在大电流加热验证非傅里叶导热现象前需要采用直流通电

法先对物性参数进行测量. 测量过程中对纳米薄膜加热的电功率仅为微瓦量级, 产生的薄膜最大温升在 10 K 以内, 此时热质惯性力作用可以忽略, 傅里叶定律成立. 一维稳态导热模型给出的抛物型温度分布函数为^[15,16]

$$T(x) = T_0 + \frac{IU}{2w\delta\lambda_f}x - \frac{IU}{2w\delta l\lambda_f}x^2, \quad (9)$$

其中 x 为左端热沉起始的距离, U 和 I 分别为薄膜两侧通电的电压和电流, l , w 和 δ 分别为薄膜长度、宽度和厚度, λ_f 为待测的薄膜热导率. 从方程(9)中可以得到薄膜平均温度为

$$\Delta T = \frac{IUl}{12w\delta\lambda_f}. \quad (10)$$

同时金属材料满足电阻-温度线性关系^[17]:

$$R_f = R_0 + \beta_f R_f \Delta T_l = R_0 + \frac{\beta_f R_f}{\lambda_f} \frac{IUl}{12w\delta}, \quad (11)$$

其中 R_f , R_0 , R_r 分别为薄膜电阻, 环境温度 T_0 下的电阻和参考温度 T_r 下的电阻, β_f 是薄膜的阻温系数, 计算公式为

$$\beta_f = \frac{R_0 - R_r}{R_r (T_0 - T_r)}. \quad (12)$$

根据上面给出的电阻温度关系式可以由四线法测量得到的电阻计算纳米薄膜热导率 λ_f 为

$$\lambda_f = \frac{\beta_f R_r}{b} \frac{l}{12w\delta}, \quad (13)$$

其中 b 为电阻-功率曲线斜率. 利用零点电阻 R_0 可以计算电导率为

$$\sigma_f = \frac{l}{R_0 w \delta}, \quad (14)$$

直接通电法测量纳米薄膜热导率的误差公式为

$$\frac{\Delta\lambda_f}{\lambda_f} \approx \sqrt{3 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T_0}{T_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b} \right)^2 + \left(\frac{\Delta w}{w} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta}{\delta} \right)^2}. \quad (15)$$

具体实验中高精度电压表产生的误差 $\Delta U/U = \Delta I/I \leq 0.01\%$; 温控仪产生的误差 $\Delta T_0/T_0 \leq 0.01\%$; 金属薄膜长度, 宽度误差 $\Delta l/l = \Delta w/w \leq 1\%$; 厚度误差 $\Delta \delta/\delta \leq 0.1\%$; 线性拟合误差 $\Delta b/b \leq 0.1\%$. 综合考虑后根据 (15) 式计算得到热导率误差 $\Delta\lambda/\lambda \leq 2\%$, 基于热导率计算的平均温度偏差为 ± 3 K. 阻温系数的误差公式为

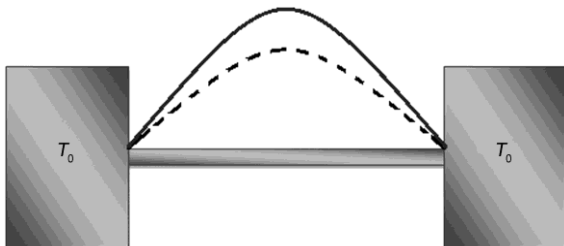


图 2 直流通电加热法测量示意图

$$\frac{\Delta\beta_f}{\beta_f} \approx \sqrt{4\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_0}{T_0}\right)^2}. \quad (16)$$

根据 (16) 式计算得到阻温系数误差 $\Delta\beta_f / \beta_f \leq 0.11\%$.

2.3 高热流密度条件下的导热实验

对制备的两个样品 A, B 分别在不同环境温度, 不同电加热功率条件下测量其平均温度, 并且同傅里叶定律的预测值进行对比. 从稳态非傅里叶导热方程(7)中可以预测在小功率加热条件下热质惯性力作用可以忽略, 则傅里叶定律成立; 之后随着加热功率的增加, 纳米薄膜中的热流密度不断增加, 热质惯性力作用也逐渐增强, 薄膜平均温度将逐渐偏离于傅里叶定律的预测值, 表明存在非傅里叶导热现象.

3 实验结果分析

在 2.8~300 K 的温度范围内 Au 纳米薄膜 A 和 B 的热导率和电导率测量结果如图 3 所示.

从测量结果中可以看到相同厚度, 不同宽度的 Au 纳米薄膜热导率和电导率十分接近, 证实了直接通电法测量结果的可靠性和可重复性. 另外实验样品在测量前都经过大电流加热处理, 热处理过程可以减少多晶薄膜中的晶格缺陷, 从而提高金属纳米薄膜测量结果的稳定性.

Au 纳米薄膜样品 A, B 的大电流导热测量结果如下. 图 4 和 5 分别给出了样品 A, B 的薄膜平均温度随电加热功率变化曲线, 其中圆圈标记实验测量值, 方框标记傅里叶定律预测值, w 是薄膜宽度, T_0 是环境温度. 插图是大功率加热条件的对比放大图. 值得

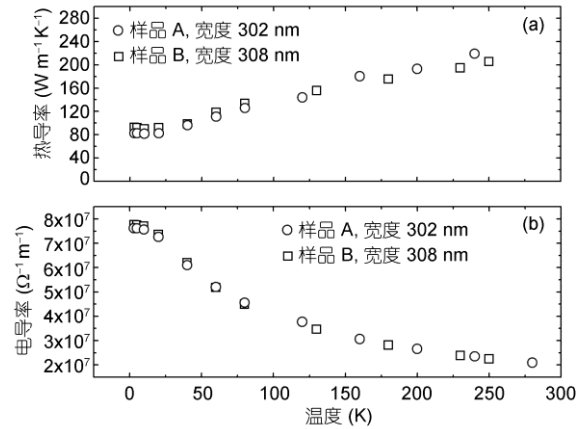


图 3 不同金属纳米薄膜样品的热导率和电导率测量值
(a) 热导率; (b) 电导率

注意的是, 在大电流加热条件下, 金属纳米薄膜中的热流密度将达到 10^{10} W m^{-2} 以上, 从而导致纳米薄膜冷端温度的升高. 将纳米薄膜热导率作为已知条件, 利用三维导热模型可以准确计算薄膜冷端的温升, 在图 4 和 5 的傅里叶定律计算当中已经考虑了冷端温升的影响. 为了定量对比实验值同傅里叶定律预测值之间的差别, 最大加热功率条件下详细的实验数据显示在表 2 中.

表 2 中 T_0 为环境温度, $W_{\max}$ 为最大电加热功率, $q_{\max}$ 为最大热流密度, $T_{\max-E}$ 为最大实验测量温度, $T_{\max-F}$ 为傅里叶定律预测温度, $\Delta T_{\max}$ 为实验值同傅里叶定律预测值之间的最大温差. 由实验结果可以得到以下几点结论:

(1) 在小功率条件下傅里叶定律预测温度同实验值相符合, 此时的热质惯性力可以被忽略, 傅里叶

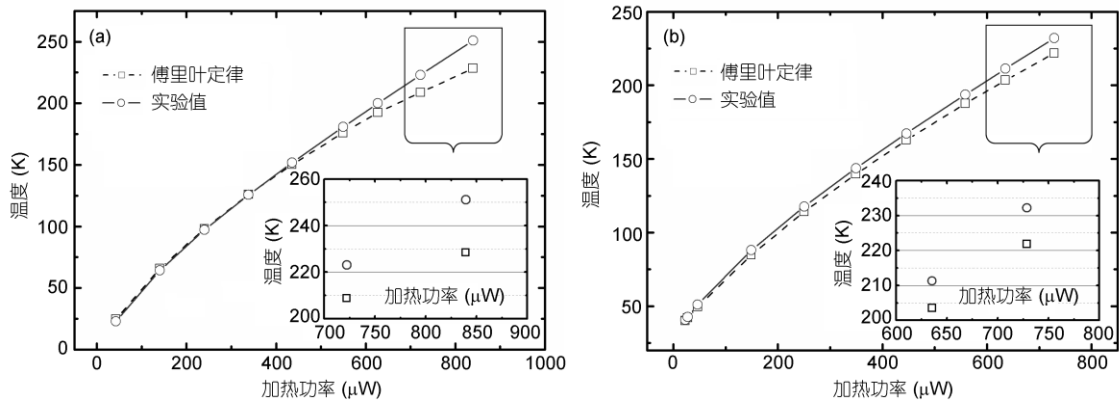


图 4 Au 纳米薄膜样品 A 在不同环境温度下的测量结果

(a) 环境温度 3 K; (b) 环境温度 30 K

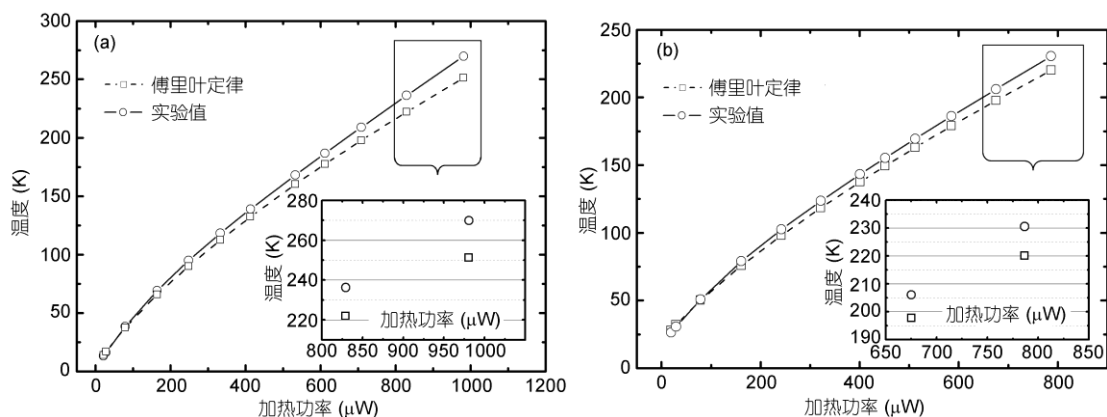


图 5 Au 纳米薄膜样品 B 在不同环境温度下的测量结果
(a) 环境温度 5 K; (b) 环境温度 20 K

表 2 不同样品最大电流加热条件下的实验结果

样品	T_0 (K)	$W_{\max}$ (μW)	$q_{\max}$ ($W m^{-2}$)	$T_{\max-E}$ (K)	$T_{\max-F}$ (K)	$\Delta T_{\max}$ (K)
A	3.0	839.457	$1.83e10$	251.098	228.399	22.699
A	3.0	722.412	$1.57e10$	223.097	208.758	14.339*
A	30.0	728.758	$1.59e10$	232.222	221.803	10.419*
B	5.0	980.864	$2.10e10$	269.830	251.255	18.575
B	5.0	829.274	$1.77e10$	236.224	221.971	14.253*
B	20.0	786.732	$1.68e10$	230.525	220.042	10.483*

定律成立。当热流密度随着电加热功率的增加而增加时，由于热质惯性力不能被忽略，导致实验测量温度明显高于傅里叶定律的预测值，表明出现了非傅里叶导热现象。

(2) 不同纳米薄膜样品，不同环境温度的重复测量结果都显示在低温，高热流密度条件下将出现明显的非傅里叶导热现象。表 2 中带星号的 $\Delta T_{\max}$ 数据为热流密度相当时，不同环境温度条件下的实验值同傅里叶定律预测值之间的温差。 $\Delta T_{\max}$ 越大说明热质惯性作用越强，对比结果表明热流密度一定的条件下，热质惯性力将随着环境温度的减小而增强。这一点同非傅里叶导热方程(7)的预测是一致的。

4 结论

(1) 已有的非傅里叶导热的理论和实验研究都局限于瞬态条件下的热波传递现象，而基于爱因斯坦

质能关系提出的热质理论预测在低温，极高热流密度条件下的稳态导热过程中也将出现非傅里叶导热现象，但需要有实验验证。

(2) 为了实验证实稳态非傅里叶导热现象的存在，需要首先测量金属纳米薄膜的热导率。实验中利用直流通电法同时测量了纳米薄膜的电导率和热导率，相同厚度、不同宽度的纳米薄膜物性测量结果十分接近，证明直流通电法具有较好的重复性和稳定性。

(3) 为了达到极高的热流密度，实验中在低温环境下对金属纳米薄膜进行大电流加热。在不同环境温度条件下对不同金属纳米薄膜样品进行重复测量，其测量结果显示纳米薄膜的平均温度高于傅里叶定律预测值，表明稳态非傅里叶导热现象的存在。其温差随着热流密度的增加，环境温度的减小而增加，符合热质理论的预测规律。

参考文献

1 Fourier J. Analytical Theory of Heat. New York: Dover Publishers, 1955. 84–86
2 Cattaneo C. Sulla conduzione del calore. Atti Sem Mat Fis Univ Modena, 1948, 3: 83–101

- 3 Vernotte P C R. Les paradoxes de la théorie continue de l'équation de la chaleur. *Acad Sci*, 1958, 246: 3154–3155
- 4 Morse P M, Feshbach H. *Methods of Theoretical Physics*. New York: McGraw-Hill, 1953. 165–166
- 5 Tzou D Y. The generalized lagging response in small-scale and high-rate heating. *Int J Heat Mass Transfer*, 1995, 38: 3231–3240
- 6 Wang H D, Cao B Y, Guo Z Y. Heat flow choking in carbon nanotubes. *Int J Heat Mass Transfer*, 2010, 53: 1796–1800
- 7 Cao B Y, Guo Z Y. Equation of motion of a phonon gas and non-Fourier heat conduction. *J Appl Phys*, 2007, 102: 053503
- 8 过增元, 曹炳阳, 朱宏晔, 等. 声子气的状态方程和声子气运动的守恒方程. *物理学报*, 2007, 56: 3306–3312
- 9 Peshkov V. “Second sound” in helium II. *J Physics-USSR*, 1944, 8: 381
- 10 Landau L. Theory of the superfluidity of helium II. *Phys Rev*, 1941, 60: 356–358
- 11 王海东, 马维刚, 张兴, 等. 飞秒激光热反射系统测量金属薄膜中的热波. *物理学报*, 2010, 59: 130–136
- 12 Chester M. Second sound in solids. *Phys Rev*, 1963, 131: 2013–2015
- 13 Narayana V, Dynes R C. Observation of second sound in bismuth. *Phys Rev Lett*, 1972, 28: 1461–1465
- 14 Brorson S D, Fujimoto J G, Ippen E P. Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold-films. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 1962–1965
- 15 Wang H D, Liu J H, Zhang X, et al. Experimental study on the influences of grain boundary scattering on the charge and heat transport in gold and platinum nanofilms. *Heat Mass Transfer*, 2011, 47: 893–898
- 16 Zhang Q G, Cao B Y, Zhang X, et al. Size effects on the thermal conductivity of polycrystalline platinum nanofilms. *J Phys: Condens Matter*, 2006, 18: 7937–7950
- 17 Ma W G, Wang H D, Zhang X, et al. Different effects of grain boundary scattering on charge and heat transport in polycrystalline platinum and gold nanofilms. *Chin Phys B*, 2009, 18: 2035–2040