

飞秒激光抽运探测方法测量液体热导率

孙方远^{①②}, 祝捷^{①*}, 唐大伟^①

① 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190;

② 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: zhujie@iet.cn

2014-11-28 收稿, 2014-12-24 接受, 2015-03-17 网络版发表

国家自然科学基金(51336009, 51206167)和国家重点基础研究发展计划(2012CB933200)资助

摘要 基于双色飞秒激光抽运探测方法, 本文提出一种能够快速测量液体热导率的实验方法, 具有测量便捷、精度高, 液体用量少等优点. 该方法测量过程中液体温升小, 液体自身热物性不发生变化, 液体内部自然对流传热微弱, 对液体热导率测量的干扰可以忽略. 对测量过程中样品内部的热输运过程进行了分析, 建立了用于分析测量数据的双向热输运模型, 并利用该模型对可能影响测量精度的物理参数进行了敏感度分析, 包括玻璃基底的热导率、铝传感层的厚度以及抽运激光的调制频率, 敏感度分析可以对被测量样品的结构设计和实验条件的选取起到指导作用. 利用该实验方法对水和十六烷2种液体的热导率进行了测量, 测量结果分别约为0.6和0.14 W/(m K), 测量误差分别为2%和10%, 与文献报道值吻合程度较高, 验证了该实验方法的有效性. 另外, 该方法还适用于熔点较低的固体热导率的测量(如石蜡等), 以及固-液界面热导的测量等.

关键词

飞秒激光抽运探测
液体热导率
双向热输运

飞秒激光抽运探测方法是一种广泛应用于热输运研究的实验手段, 例如, 电子声子耦合过程^[1,2]、体材料和薄膜热导率^[3,4]、固-固界面热导^[5,6]以及固-液界面热导^[7-9]的测量等. 飞秒激光抽运探测方法首先利用一束超快脉冲激光加热被测量样品, 引起样品反射率或者透射率等光学性质的变化, 然后利用另一束延迟时间可调的脉冲激光测量这些光学性质的变化. 将实验中采集到的数据与理论模型计算获得的数据进行对比, 通过调整理论模型中的未知参数使计算结果与实验数据的误差最小化, 最终得到待测量的未知热物性参数.

基于飞秒激光抽运探测方法, 本文提出一种能够快速测量液体热导率的实验方法. 实验所使用的样品由一片镀有厚度极薄的铝膜的玻璃片和被测量的液体构成, 玻璃片镀有铝膜的一侧朝上水平放置, 被测量的液体置于铝膜表面. 实验过程中, 抽运激光

和探测激光采用共轴的方式自下而上穿过玻璃片照射在铝膜的下表面, 铝膜吸收抽运激光的能量并将其转化为热能, 热量逐渐向玻璃和液体内部传递进而导致铝膜下表面的温度随时间逐渐下降, 铝膜温度的下降过程受到液体热导率和铝膜与液体之间界面热导的影响, 通过测量铝膜下表面的温度下降过程就可以计算出液体的热导率.

本文所使用的飞秒激光抽运探测方法测量液体热导率相比其他方法具有较为明显的优势. 首先, 飞秒激光抽运探测方法是一种非接触式的测量方法, 激光自身并没有穿过被测量的液体, 与瞬态光栅方法^[10]相比, 该测量方法并不会改变液体的物理性质, 因此获得的热导率结果更为准确; 另外, 与同样适用于液体热导率测量的瞬态热线方法^[11]相比, 该测量方法所需要的被测量液体的体积非常小, 通常情况下1 mL的液体便足以满足测量所需; 最后, 由于测

引用格式: 孙方远, 祝捷, 唐大伟. 飞秒激光抽运探测方法测量液体热导率. 科学通报, 2015, 60: 1320-1327

Sun F Y, Zhu J, Tang D W. Thermal conductivity measurement of liquids using femto-second laser pump-probe technique (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1320-1327, doi: 10.1360/N972014-01282

量过程中液体的温升较小, 通常小于15 K, 且液体的体积较小, 因此液体内部的自然对流传热可以忽略, 避免了自然对流对热导率测量结果的影响。

本文使用飞秒激光抽运探测方法对水和十六烷的热导率进行了测量, 测量结果分别为0.6和0.144 W/(m K), 与文献报道值相符。另外, 该实验方法同时也可以用于固-液界面热导的测量。

1 实验系统

本课题组的飞秒激光抽运探测实验系统基于一台Ti:Sapphire脉冲激光器建立, 图1展示了双色光飞秒激光抽运探测实验系统光路示意图。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和水平偏振激光分别作为抽运激光和探测激光。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)频率加倍, 波长变为原始波长的1/2, 得到波长为400 nm的蓝光, 而使用红光滤光片(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, 本课题组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2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, 使用扩束器(beam expander)将激光光束的直径放大3.3倍。激光光束的发散角与光束的直径有关, 光束直径越大其发散角

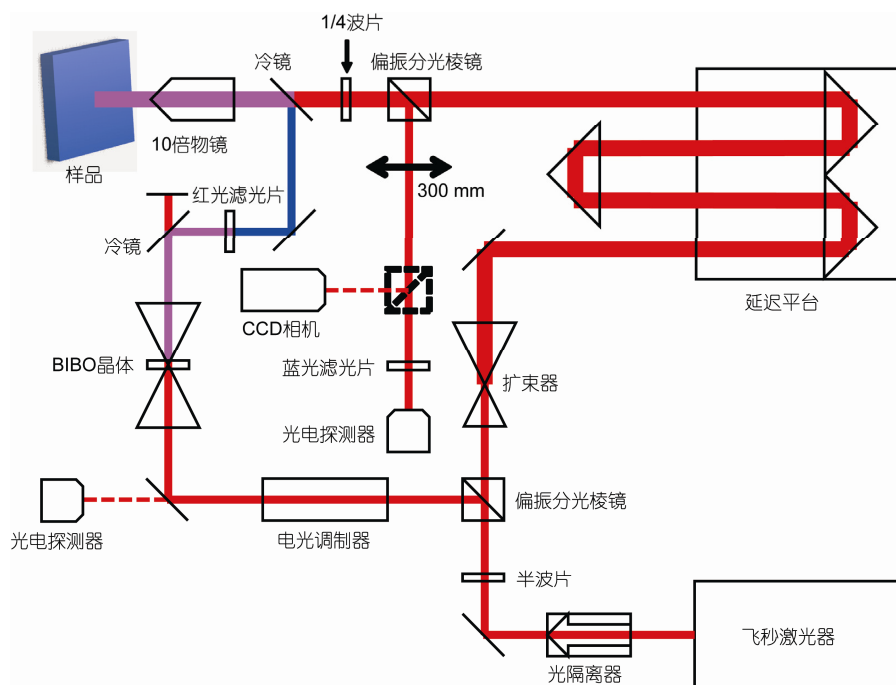


图1 (网络版彩色)双色光飞秒激光抽运探测实验系统光路示意图

Figure 1 (Color online) An optical path schematic of the two-color femto-second laser pump-probe experimental system

越小,通过扩束尽可能减小探测激光的发散角,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1/4波片(1/4 waveplate)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2次经过1/4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蓝光的滤除效率可以达到OD7级别,即蓝光的通过率小于 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,在光电探测器之前加入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展示了液体热导率测量所使用的样品结构示意图,样品自上而下依次为被测量液体、铝传感层和玻璃基底,抽运激光和探测激光采用共轴的方式自下而上穿过玻璃片照射在铝传感层的下表面.样品所使用的铝传感层厚度在50~100 nm之间,铝膜作为最常用的金属传感层具有以下优点:激光在铝内部的穿透深度较浅,因此可以降低金属传感层的厚度,提高热导率测量的灵敏度,以99%的激光吸收深度作为光穿透深度,400 nm波长激光在铝内部的穿透深度为31.1 nm,800 nm波长激光在铝内部的穿透深度为35.4 nm^[12].另外,铝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黏附性,可以容易地制备在玻璃等基底的表面.

2 热输运模型

理论上锁相放大器采集得到的数据可以表示为^[13]

$$Z(\omega_0) = \frac{\beta Q_{\text{pump}} Q_{\text{probe}}}{T^2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + m\omega_s) e^{im\omega_s \tau}, \quad (1)$$

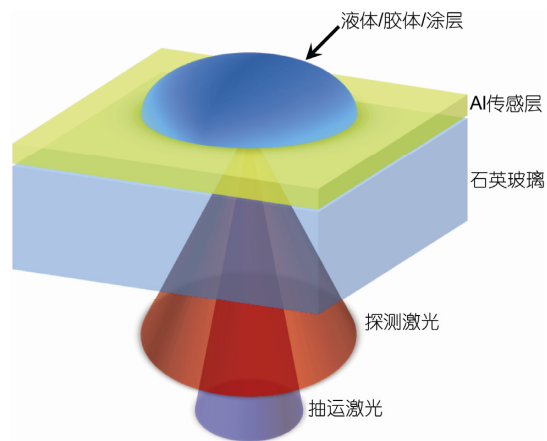


图2 (网络版彩色)液体热导率测量所使用的样品结构示意图

Figure 2 (Color online) A schematic of the sample structure used for liquid thermal conductivity measurement

其中, Q_{pump} 和 Q_{probe} 分别为抽运激光和探测激光的单个脉冲能量, T 为相邻脉冲之间的时间间隔, β 为光热反射系数, H 为样品在频域下的响应函数, ω_0 和 ω_s 分别为抽运激光的调制频率和重复频率, τ 为探测激光的延迟时间.

对于单向热输运的情况,样品表面温度在频域下的响应函数 H 可以表示为^[13]

$$H(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} k \left(-\frac{D}{C} \right) \exp \left(\frac{-k^2 (R_{\text{pump}}^2 + R_{\text{probe}}^2)}{8} \right) dk, \quad (2)$$

其中, R_{pump} 和 R_{probe} 分别为抽运激光和探测激光照射在铝传感层表面的光斑半径,而系数 $-D/C$ 可以通过传递矩阵方法计算得到.

传递矩阵方法用于计算具有多层平行结构的样品中的热输运过程,对于多层平行结构中的单层结构,其内部的三维热输运在频域下可以表示为^[14]

$$\begin{bmatrix} \theta_B \\ f_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(qd) & -\frac{\sinh(qd)}{\sigma_z q} \\ -\sigma_z q \sinh(qd) & \cosh(qd) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix}, \quad (3)$$

其中, θ 和 f 分别为单层结构表面的温度和热流,角标T和B分别表示结构的上表面和下表面, d 和 σ_z 分别为单层结构的厚度和法向热导率, q^2 可以表示为

$$q^2 = \frac{\sigma_r k^2 + \rho c i \omega}{\sigma_z}, \quad (4)$$

其中, σ_r 为面向热导率, ρ 和 c 分别为密度和比热容.公式(3)称为该层结构的传递公式,其中的二维矩阵称为传递矩阵.对于多层平行结构中层与层之间的

界面热阻, 同样可以表示为传递公式的形式:

$$\begin{bmatrix} \theta_B \\ f_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -R_i \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix}, \quad (5)$$

其中, R_i 为界面热阻. 对于多层平行结构的样品, 其上下表面的温度和热流的关系可以通过将每层结构和界面对应的传递公式相乘得到

$$\begin{bmatrix} \theta_B \\ f_B \end{bmatrix} = (M_n \cdots M_i) \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_T \\ f_T \end{bmatrix}, \quad (6)$$

其中, M_i 为第 i 层结构或界面的传递矩阵.

对于本实验中使用的被测样品, 铝传感层位于玻璃和液体之间, 铝传感层吸收的热能同时向玻璃和液体2个方向传递(图3). 样品内部的双向热输运可以视为2个多层平行结构中的相反方向一维热输运的叠加, 其中一个方向为热流穿过铝传感层与玻璃之间的界面进入玻璃内部, 另一个方向为热流穿过铝传感层以及铝传感层与液体之间的界面进入液体内部, 2个方向的温度和热流密度分别可以表示为如下的传递公式:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \theta_{B,1} \\ f_{B,1} \end{bmatrix} &= M_{\text{glass}} M_{I_1} \begin{bmatrix} \theta_{T,1} \\ f_{T,1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{T,1} \\ f_{T,1} \end{bmatrix}, \\ \begin{bmatrix} \theta_{B,2} \\ f_{B,2} \end{bmatrix} &= M_{\text{liquid}} M_{I_2} M_{Al} \begin{bmatrix} \theta_{T,2} \\ f_{T,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_2 & B_2 \\ C_2 & D_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{T,2} \\ f_{T,2} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (7)$$

由于玻璃和液体均可以视为半无限大结构, 因此公式(7)的边界条件为

$$\begin{cases} f_{B,1} = f_{B,2} = 0, \\ f_{T,1} + f_{T,2} = f, \\ \theta_{T,1} = \theta_{T,2}. \end{cases} \quad (8)$$

将公式(8)代入公式(7)整理可得

$$\theta = \left(-\frac{D_1 D_2}{D_1 C_2 + D_2 C_1} \right) f, \quad (9)$$

公式(9)中括号内的分数与多层平行结构内单向热输运的公式(2)中的系数 $-D/C$ 类似, 因此通过替换可以得到双向热输运情况下样品表面温度的频率响应函数:

$$\begin{aligned} H(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} k \left(-\frac{D_1 D_2}{D_1 C_2 + D_2 C_1} \right) \exp \left(\frac{-k^2 (R_{\text{pump}}^2 + R_{\text{probe}}^2)}{8} \right) dk. \end{aligned} \quad (10)$$

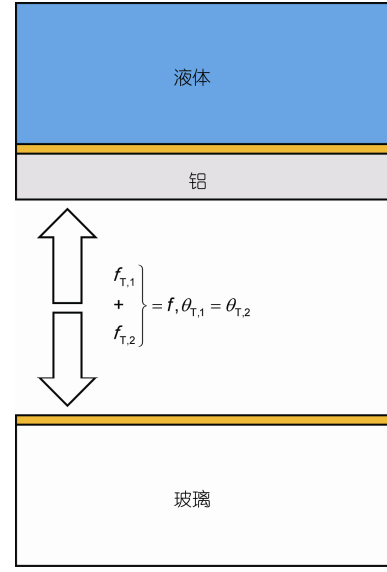


图3 (网络版彩色) 被测量样品中的双向热输运示意图

Figure 3 (Color online) Schematic of bi-direction heat transport in the sample

3 敏感度分析

数据处理过程中, 通过调整热输运模型中液体热导率的数值, 使用最小二乘法拟合理论结果与实验数据, 最终获得未知的液体热导率. 因此, 实验数据对液体热导率的敏感度将会影响拟合得到的液体热导率的精度, 液体热导率的敏感度越高则拟合结果的误差越小. 为了提高液体热导率的敏感度, 以水为例对实验过程中可能对敏感度产生影响的因素进行了分析, 并用于指导样品的制备和实验条件的选取.

图4(a)展示了玻璃热导率对水热导率测量敏感度的影响, 计算中玻璃的体积比热容为 $1.63 \text{ MJ}/(\text{m}^3 \text{ K})$, 铝传感层的厚度为 50 nm , 铝传感层与玻璃以及水之间的界面热导分别为 150 和 $60 \text{ MW}/(\text{m}^2 \text{ K})$, 这些界面热导数据来自于真实样品的测量结果. 如图4(a)所示, 玻璃热导率越高则水热导率的测量敏感度越低, 这是由于随着玻璃热导率的逐渐增大, 铝传感层吸收的热能中向玻璃方向输运的比例逐渐升高, 因此铝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. 通常可以选择的基底材料包括各种玻璃、蓝宝石及透明树脂等材料, 蓝宝石具有更好的光学性质而树脂材料往往具有更小的热导率, 本文最终选用石英玻璃作为基底材料是由于石英玻璃对于 400 和 800 nm 波长的激光都具有接近 100% 的透射率, 其热导率约为 $1.3 \text{ W}/(\text{m K})$, 远小

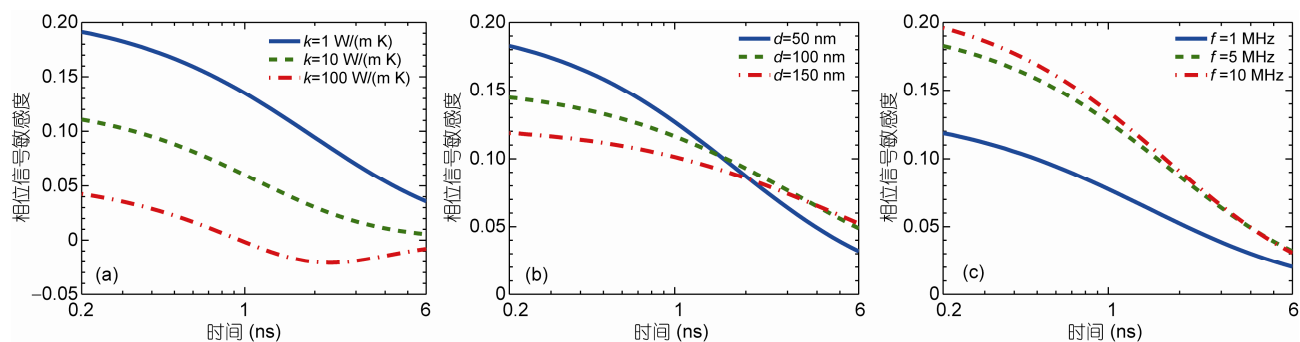


图4 (网络版彩色)物理参数对水热导率测量所得相位信号敏感度的影响. (a) 玻璃热导率的影响; (b) 铝传感层厚度的影响; (c) 抽运激光调制频率的影响

Figure 4 (Color online) Influence of physical properties on phase signal sensitivity in liquid thermal conductivity measurement. (a) Influence of glass thermal conductivity; (b) influence of aluminum transducer thickness; (c) influence of pump laser modulation frequency

于蓝宝石的 35 W/(m K) , 因此可以提高液体热导率的测量敏感度.

图4(b)展示了铝传感层厚度对水热导率测量敏感度的影响. 如图4(b)所示, 铝传感层厚度越大则水热导率的测量敏感度越低, 因此在保证抽运激光能量完全被铝传感层吸收的前提下, 应尽可能选择更薄的铝传感层以获得更高的液体热导率测量敏感度. 本文中十六烷热导率测量中样品的铝传感层厚度为 50 nm , 而水热导率测量中样品的铝传感层厚度为 100 nm . 这是由于在激光加热的条件下, 水极易与铝传感层发生化学反应并破坏铝传感层而使测量数据失效. 较厚的铝传感层可以降低由激光加热引起的温升, 从而减缓或防止铝传感层遭到破坏.

图4(c)展示了抽运激光调制频率对水热导率测量敏感度的影响. 飞秒激光抽运探测实验中抽运激光的调制频率范围通常为 $1 \sim 10 \text{ MHz}$, 如图4(c)所示, 调制频率从 1 MHz 提高至 5 MHz 时, 水热导率的测量敏感度显著上升, 而调制频率从 5 MHz 提高至 10 MHz 时, 水热导率的测量敏感度变化较小. 本文所使用的光电探测器在 5 MHz 具有最高的信号响应, 因此本文选择 5 MHz 作为抽运激光的调制频率.

4 测量结果

图5展示了液体热导率测量的实验数据与最佳拟合曲线, 图5(a)为水的实验数据, 图5(b)为十六烷的实验数据, 这是2种较为典型的不易挥发液体, 分别

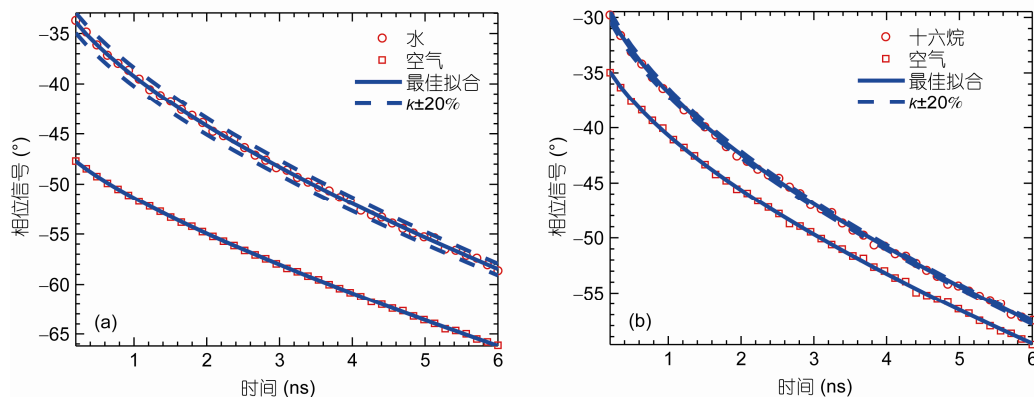


图5 (网络版彩色)液体热导率测量实验数据与最佳拟合曲线. (a) 水热导率测量; (b) 十六烷热导率测量. 图中方块为未加液体样品的实验数据, 圆圈为液体样品的实验数据, 实线为最佳拟合曲线, 虚线为液体热导率上下浮动 20% 的曲线

Figure 5 (Color online) Experimental data from liquid thermal conductivity measurement and the best-fitting curves. (a) Thermal conductivity measurement of water; (b) thermal conductivity measurement of hexadecane; in the figures, the squares are the experimental data of samples without liquid applied on. The circles are the experimental data of samples with liquid applied on, the solid lines are best-fitting curves, and the dash lines are the curves with liquid thermal conductivity manipulated by $\pm 20\%$

为热导率较高和较低液体的代表。图5中方块所代表的的数据为未添加液体情况下的测量数据,通过对未添加液体样品的测量可以获得玻璃基底的热导率约为 1.3 W/(m K) ,铝传感层与玻璃基底之间的界面热导约为 $150 \text{ MW/(m}^2 \text{ K)}$ 。之后分别在样品铝传感层表面加入2种被测量液体、水和十六烷,实验测量数据为图5中圆圈表示,通过拟合得到水和十六烷的热导率分别约为 0.6 和 0.14 W/(m K) ,该测量结果与文献报道值吻合较好,相对误差不超过 5% ,说明该实验系统可以准确地测量液体的热导率,且自然对流对测量结果的影响可以忽略。同时,图5中的虚线展示了液体热导率上下浮动 20% 对最佳拟合曲线的影响,曲线的变化越大说明液体热导率的敏感度越高,因此热导率的测量结果误差就越小。

5 误差分析

利用飞秒激光抽运探测方法测量液体热导率的误差主要来自于液体自然对流的影响和飞秒激光抽运探测方法的系统误差2个方面,液体的自然对流强度取决于液体内部的温度梯度,而飞秒激光抽运探测方法的系统误差主要取决于以下物理量的不确定度:照射在样品表面的激光光斑尺寸,玻璃基底的比热容以及铝膜的厚度。本节将详细分析以上因素对液体热导率测量误差的影响程度并对测量误差进行估算。

5.1 自然对流

为了衡量液体自然对流的强度,需要计算铝传感层相对于环境温度的温升,而铝传感层的温升主要来自于抽运激光对铝传感层的持续加热作用,用以下公式计算^[13]:

$$\Delta T_{\text{pump}} = \frac{A_{\text{pump}}}{2\sqrt{\pi}R_{\text{pump}}\sigma_z} \quad (11)$$

对于本文的实验系统, A_{pump} 约为 2 mW , R_{pump} 约为 $30 \text{ }\mu\text{m}$, σ_z 取玻璃的热导率 1.3 W/(m K) ,可以计算出抽运激光持续加热作用引起的温升约为 15 K 。该温升为不考虑液体导热的情况下,热量完全传递至玻璃内部引起的温升,实际实验条件下,由于液体的导热作用,固液界面处的温升会小于 15 K 。液体内部 15 K 的温差通常不足以引起明显的自然对流效应^[8],液体热导率测量结果与文献报道值的吻合也证实了这一结论。

5.2 光斑尺寸

本实验中使用扫描狭缝式光束质量分析仪(Thorlabs BP104-UV, 美国)对照射在样品表面的激光光斑尺寸进行测量,该光束质量分析仪的测量精度为 $1 \text{ }\mu\text{m}$,通过调节光路使抽运激光和探测激光的光斑直径分别为 60 和 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 。在相同的不确定度条件下,抽运激光的光斑直径不确定度对测量误差的影响远大于探测激光,因此,图6(a)展示了抽运激光的光斑直径上下浮动 $5 \text{ }\mu\text{m}$ (5倍仪器精度)对拟合曲线的影响。图6(a)中实线和虚线分别对应水和十六烷样品测量信号的最佳拟合曲线,圆圈和三角分别为抽运激光光斑直径上下浮动 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 对拟合曲线的影响,抽运激光光斑直径的误差对拟合曲线的影响非常微小,小于实验信号的噪声,因此可以忽略。

5.3 玻璃比热容

由于玻璃通常为混合物并且不同制作工艺生产的玻璃热物性会存在微小差别,而实验中使用的玻璃比热容为 SiO_2 纯净物的比热容,并首先利用该比热容计算出玻璃的热导率。图6(b)展示了玻璃比热容相对于 SiO_2 比热容上下浮动 5% 对拟合曲线的影响,图6(b)中实线和虚线分别对应水和十六烷样品测量信号的最佳拟合曲线,圆圈和三角分别为玻璃比热容相对于 SiO_2 比热容上下浮动 5% 对拟合曲线的影响,玻璃比热容的误差对拟合曲线的影响非常微小,小于实验信号的噪声,因此可以忽略。另外,本课题组发现当玻璃比热容相对于 SiO_2 比热容上下浮动 5% 时计算所得的玻璃热导率也相应发生变化,但热导率与比热容的比值几乎不变,即玻璃的热扩散率保持不变,这说明即使不清楚准确的比热容仍然可以测得较为准确的热扩散率。

5.4 铝膜厚度

本实验中使用透射电子显微镜(FEI Inc. Titan 80-300, 美国)对样品的铝膜厚度进行测量,该透射电子显微镜的测量精度为 0.2 nm 。图6(c)展示了铝膜厚度上下浮动 1 nm (5倍仪器精度)对拟合曲线的影响,图6(c)中实线和虚线分别对应水和十六烷样品测量信号的最佳拟合曲线,圆圈和三角分别为铝膜厚度上下浮动 1 nm 对拟合曲线的影响,铝膜厚度的误差对拟合曲线的影响明显大于光斑尺寸和玻璃比热容,是实验过程中最重要的误差来源。

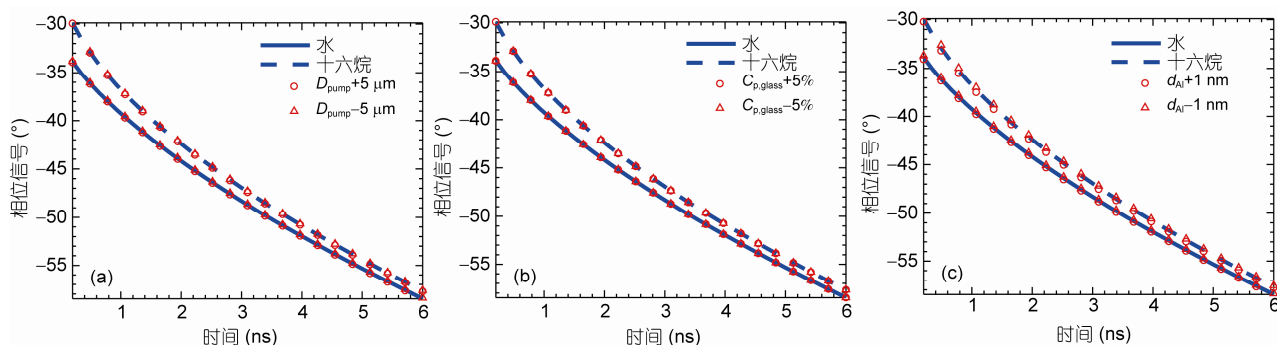


图6 (网络版彩色)物理参数变化对拟合曲线影响的显著程度. (a) 抽运激光光斑直径的影响; (b) 玻璃比热容的影响; (c) 铝传感层厚度的影响. 实线和虚线分别为水和十六烷样品测量数据的最佳拟合曲线, 圆圈和三角分别为物理参数变化对拟合曲线的影响

Figure 6 (Color online) Influence significance of physical properties on best-fitting curves. (a) Influence of pump spot diameter; (b) influence of glass specific heat; (c) influence of aluminum transducer thickness. The solid and dash lines are best-fitting curves of measurement data of water and hexadecane samples, respectively, and circles and triangles are the influence of physical properties on best-fitting curves

利用图5中表示误差的方法, 可以计算出水热导率 $\pm 2\%$ 、十六烷热导率 $\pm 10\%$ 对应的曲线可以将铝膜厚度 ± 1 nm对应的曲线包罗在内, 因此水和十六烷的热导率测量误差分别为2%和10%, 热导率较小的液体测量误差较大, 与敏感度分析结果一致.

6 结论

本文基于飞秒激光抽运探测方法建立了液体热

导率的测量平台, 扩展了飞秒激光抽运探测方法的适用范围. 该实验方法具有测量准确、便捷, 测量精度高, 液体用量少等优点. 本文利用该实验方法对2种液体、水和十六烷的热导率进行了测量, 测量结果与文献报道值吻合程度较高, 验证了实验方法的有效性. 该实验方法还能用于熔点较低的固体热导率的测量(如石蜡等), 以及固-液界面热导的测量等.

致谢 感谢中国石油大学田霞硕士对本文写作的帮助.

参考文献

- 1 Fujimoto J G, Liu J M, Ippen E P, et al. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures. *Phys Rev Lett*, 1984, 53: 1837–1840
- 2 Qiu T Q, Tien C L. Heat transfer mechanisms during short-pulse laser heating of metals. *J Heat Trans-T ASME*, 1993, 115: 835–841
- 3 Capinski W S, Maris H J, Ruf T, et al. Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique. *Phys Rev B*, 1999, 59: 8105–8113
- 4 Cahill D G, Goodson K, Majumdar A. Thermometry and thermal transport in micro/nanoscale solid-state devices and structures. *J Heat Trans-T ASME*, 2002, 124: 223–241
- 5 Stoner R J, Maris H J. Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K. *Phys Rev B*, 1993, 48: 16373–16387
- 6 Losego M D, Grady M E, Sottos N R, et al. Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces. *Nat Mater*, 2012, 11: 502–506
- 7 Ge Z, Cahill D G, Braun P V. Thermal conductance of hydrophilic and hydrophobic interfaces. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 186101
- 8 Schmidt A, Chiesa M, Chen X, et al. An optical pump-probe technique for measuring the thermal conductivity of liquids. *Rev Sci Instrum*, 2008, 79: 064902
- 9 Sun F Y, Zhang T, Jobbins M M, et al. Molecular bridge enables anomalous enhancement in thermal transport across hard-soft material interfaces. *Adv Mater*, 2014, 26: 6093–6099
- 10 Eichler H J. Laser-induced grating phenomena. *J Mod Opt*, 1977, 24: 631–642

- 11 Nagasaka Y, Nagashima A. Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hot-wire method. *J Phys E Sci Instrum*, 1981, 14: 1435–1440
- 12 Rakic A D, Djurišić A B, Elazar J M, et al. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl Opt*, 1998, 37: 5271–5283
- 13 Cahill D G. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance. *Rev Sci Instrum*, 2004, 75: 5119–5122
- 14 Carslaw H S, Jaeger J C. *Heat in Solids*. Oxford: Clarendon Press, 1959

Thermal conductivity measurement of liquids using femto-second laser pump-probe technique

SUN FangYuan^{1,2}, ZHU Jie¹ & TANG DaWei¹

¹ *Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

² *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

The ultra-fast laser pump-probe technique, which is also known as transient thermo-reflectance technique, is a non-contact experimental method widely used for measurements of thermal properties and heat transfer processes. Based on a special two-color femto-second laser pump-probe technique, a rapid experimental method for thermal conductivity measurements of liquids is described in this paper, which has many advantages such as operational convenience, high accuracy, and small liquid sample requirements. During thermal conductivity measurements, pump and probe lasers are co-axial and focused on the interface between the aluminum transducer layer and the glass substrate by a 10× objective lens. The temperature of the aluminum surface will rise immediately following illumination by the laser pulse and fall within the time interval before the next pump pulse. The surface reflectivity of aluminum is a function of temperature and is recorded by a photoelectric detector from the intensity of the reflected probe pulses. The temperature rise caused by the laser energy is small enough that the thermal properties of liquids are stable; the convection inside the liquids is also so weak that it can be ignored. In our study, the heat transfer within the sample during the measurement was analyzed using a bi-direction heat transfer model, which is described. The parameter dependences of the physical properties which may influence the measurement accuracy, including thermal conductivity of the glass substrate, the thickness of the aluminum transducer layer and the modulation frequency of the pump laser, are also analyzed using this model. The analysis shows a lower substrate thermal conductivity, a thinner aluminum transducer layer and a higher modulation frequency can increase the sensitivity of liquid thermal conductivity and reduce measurement error. This analysis will aid in designing sample structures and choosing experimental conditions. In the study, thermal conductivities of two kinds of liquid, water and hexadecane, are measured using this method, and the results are approximately 0.6 and 0.14 W/(m K), respectively, which match the accepted values and verify the effectiveness of this experimental method. The largest measurement error comes from the uncertainty of the aluminum transducer layer thickness. Furthermore, the 1-nm uncertainty in the aluminum transducer layer thickness leads to a 2% and 10% relative error for the measured thermal conductivities of water and hexadecane, respectively. Additionally, this method is also valid for similar measurements of solids with low melting point such as paraffin wax, and the interfacial thermal conductance measurement of solid-liquid interfaces.

femto-second laser pump-probe technique, liquid thermal conductivity, bi-direction heat transport

doi: 10.1360/N972014-01282