

Cu₂S 相变过程中热扩散系数的精确测量和解析

陈弘毅^{1,2,3}, 史迅^{1,2}, 陈立东^{1,2}, 仇鹏飞^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049; 3. 上海科技大学, 上海 201210)

摘要: 材料发生相变时, 其结构和物理性能可能会发生剧烈的变化。采用激光闪射法测量热扩散系数时, 激光照射样品可能会伴随有光吸收/发射现象以及温度的显著升高, 导致其测量值偏离真实值。本工作以 Cu₂S 为研究对象, 发现激光照射样品后, 光吸收/发射的影响很小可以忽略, 但样品温度的升高则会明显影响热扩散系数的测量。通过构建具有不同石墨层厚度的石墨/Cu₂S 双层结构, 利用石墨层减弱激光照射时 Cu₂S 样品的温度增加幅度, 成功使热扩散系数出现显著降低的起始温度接近采用 DSC 测量材料发生相变的起始温度。本研究进一步建立了石墨/Cu₂S 双层结构样品的热流运输模型, 从石墨/Cu₂S 双层结构样品的实验测试热扩散系数中解析出了 Cu₂S 在相变区间的本征热扩散系数。本工作对于理解和精确表征具有相变特征的离子导体热电材料、光敏、热敏材料的热扩散系数具有重要的意义。

关键词: 热扩散系数; Cu₂S; 相变

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Measurement and Analysis of Cu₂S Thermal Diffusivity during Phase Transition

CHEN Hong-Yi^{1,2,3}, SHI Xun^{1,2}, CHEN Li-Dong^{1,2}, QIU Peng-Fei^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: Thermal diffusivity can be measured by the laser flash method. Previous study showed that Cu₂S has extremely low thermal diffusivity during the first-order phase transition. However, when laser is applied on the measured sample, both the absorption/emission of light and the increase of temperature on the measured sample will occur. Their effects on the measurement accuracy of the thermal diffusivity during the phase transition have not been investigated yet. In this study, it is found that the absorption/emission of light has neglectable influence on the thermal diffusivity measurement of Cu₂S. However, the increase of temperature can significantly influence the measurement results and shift the temperature when the thermal diffusivity of Cu₂S starts to decrease below the starting temperature of the phase transition determined by DSC. This can be solved by building a Cu₂S/graphite double-layer structure *via* using the graphite to absorb part of the laser's energy. Furthermore, a thermal transport model is developed to extract the real thermal diffusivity from the measured thermal diffusivity of the Cu₂S/graphite double-layer structure. This work is meaningful for accurate characterization and understanding of the thermal diffusivity of phase transition materials, photosensitive materials, and heat sensitive materials.

Key words: thermal diffusivity; Cu₂S; phase transition

收稿日期: 2019-01-15; 收到修改稿日期: 2019-03-14

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51625205); 中国科学院科学出版基金(一等)择优支持

National Natural Science Foundation of China (51625205); Chinese Academy of Sciences Published Scientific Foundation

作者简介: 陈弘毅(1992-), 男, 博士研究生. E-mail: aaappphc@126.com

通讯作者: 仇鹏飞, 副研究员. E-mail: qiupf@mail.sic.ac.cn

热电材料可以实现电能和热能的直接相互转换,在工业余热和汽车尾气废热的回收利用、空间技术、军事装备、IT 技术等高新技术领域具有广泛的应用前景^[1-2]。热电转换技术研究的重点之一是寻找及实现具有高热电性能的材料,包括新材料体系的探索和现有材料体系的性能优化^[3-5]。2012 年, Liu 等^[6]提出了“声子液体-电子晶体”概念,引发了国际上对离子导体热电材料的研究热潮,众多具有极低晶格热导率和高热电优值的离子导体热电材料体系被相继报道,如 Cu_2Se ^[6-7]、 Cu_2S ^[8-9]、 CuAgSe ^[10-11]、 CuCrSe_2 ^[12-13]、 Cu_8GeSe_6 ^[14-15]等。其中部分离子导体热电材料热电优值可达 2.0,与传统热电材料相当。

相变是离子导体热电材料普遍具有的特征,并可能显著影响热电性能。如 Liu 等^[16]和 Brown 等^[17]发现 Cu_2Se 在 400 K 附近的二级相变过程中,由于临界涨落对电子和声子的强烈散射,电导率和热导率出现显著降低,进而导致高热电优值。但对 Cu_2S 和 Ag_2S ,其电性能分别在 380 和 450 K 相变时不存在拐点,很平滑地从低温相变化至高温相,但它们的热扩散系数却出现了反常的拐点,在相变时显著低于低温相和高温相的数值。本课题组最近的研究发现:这种不一致性主要来自它们相变转化速率的影响。材料发生相变时,会和环境之间存在显著的能量交换,与热量的传递强烈耦合,从而影响材料热扩散系数的测量^[18]。该研究虽然揭示了 Cu_2S 和 Ag_2S 在相变过程中扩散系数反常降低的原因,但测试过程中仍然存在热扩散系数测量精度的问题。对于 Cu_2S 和 Ag_2S ,其热扩散系数下降的温度区间与相变的温度区间并不匹配,热扩散系数出现显著下降的起始温度(T_s)往往早于材料相变的起始温度。因此,相变过程中热扩散系数的研究需要进一步对热扩散系数进行精确测量和解析。

本工作基于德国耐驰热扩散系数测试仪(LFA457),以 Cu_2S 离子导体热电材料为研究对象,引入石墨、Cu 等阻挡层与 Cu_2S 构建双层结构,研究阻挡层对材料相变过程中光吸收/发射以及温度变化的影响,建立热传导模型,成功获得了 Cu_2S 在相变过程中的真实热扩散系数及其与温度的关系。本工作所提出的构建双层结构测量和解析热扩散系数的方法也可以应用于其它具有相变的离子导体热电材料、光敏、热敏材料热扩散系数的测量。

1 实验方法

1.1 Cu_{2-x}S 样品的制备

采用 Cu 粒(99.999%, Alfa Aesar)和 S 片(99.999%,

Alfa Aesar)制备 Cu_2S 。将 Cu 和 S 按化学计量比混合在一起,倒入石英管中真空封装。将石英管加热至 1100 °C 保温 10 h,淬火后在 560 °C 退火 5 d。使用玛瑙研钵将得到的样品磨成粉末,并通过 SPS (Sumitomo SPS 2040)烧结。烧结温度、压力和时间分别为 440 °C、60 MPa 和 10 min。

1.2 数据测量

热扩散系数使用激光闪射法测量(Netzsch, LFA427)。在相变区间内每 1 K 测量一个数据。为了保证测试过程中样品达到热力学平衡,使用 0.5 K/min 的升温速率。在每个测试温度点,等待温度稳定 10 min 后开始测试,以保证测试过程中样品温度波动小于 0.1 K/min。将石墨(铜片)和 Cu_2S 两种直径均为 10 mm 的圆片进行抛光处理,确保样品表面光滑平整。然后,在石墨(铜片)和 Cu_2S 两种材料上下表面喷涂石墨溶液(Kontakt Chemie Graphite 33),将两种材料粘结在一起。将粘结的石墨(铜片)和 Cu_2S 的双层结构在 60 °C 烘干 10 min,以完全除去石墨溶液中的有机溶剂,最终获得石墨(铜片)和 Cu_2S 的双层结构样品,激光闪射法测量时,石墨(铜片)层位于下方,接受激光照射。 Cu_2S 位于石墨上方,不直接接受激光照射。 Cu_2S 样品上表面的温度信号使用 Agilent 34970A 进行数据采集。信号采集速率为每个数据点 0.2 s。

2 结果与讨论

2.1 热扩散系数测试的误差分析

激光闪射法(LFA)是目前最常用的室温以上测量热扩散系数的方法。在测量过程中,激光照射在样品的下表面,所产生的热量由下表面向上表面传输,通过测量样品上表面的温度随时间的变化并进行校正,可获得样品的热扩散系数。激光照射样品的过程中,如果材料的带隙和激光的能量相近,可能伴随有光吸收和发射现象;另外,对具有很小热导率的材料如热电材料,激光产生的热量有可能还会引起样品温度的升高。这些均有可能影响热扩散系数的测量,特别是材料发生相变时,在小温度范围内其结构和物理性能有可能发生明显改变,从而放大上述效应,进而导致热扩散系数的测量偏差更大。例如,对于 Cu_2S 、 Ag_2S 和 Cu_2Se 等离子导体热电材料,研究发现 LFA 测试得到的热扩散系数出现显著下降的起始温度(T_s)往往早于材料相变的起始温度^[18]。如图 1 所示, DSC 测试表明 Cu_2S 单斜结构到六方结构的相变起始温度为 368 K,但是 LFA 测试表明 Cu_2S 的热扩散系数在 361 K 即出现显著下

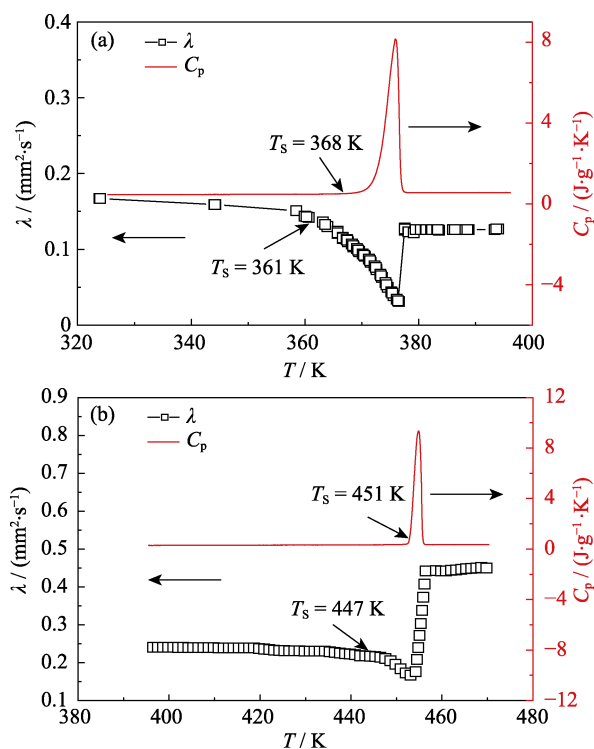


图 1 基于激光闪射法(LFA)和差示扫描量热法(DSC)分别获得的(a) Cu_2S 和(b) Ag_2S 的热扩散系数和热容随温度的变化曲线

Fig. 1 Temperature dependences of thermal diffusivity and heat capacity for (a) Cu_2S and (b) Ag_2S measured by LFA and DSC

降。同样, DSC 测试表明 Ag_2S 单斜结构到体心立方结构的相变起始温度为 451 K, 但是 LFA 测试表明 Ag_2S 的热扩散系数在 447 K 即出现显著下降。这些偏离材料真实相变特征的热扩散系数测试结果增加了解析材料真实热扩散系数的难度。另外, 激光照射样品会导致样品温度升高, 因此, 在指定温度测量得到的热扩散系数实质上是在某一较窄温度区间内样品的平均热扩散系数。对于一般的材料, 热扩散系数随温度变化通常比较平缓, 激光闪射法测量得到的热扩散系数与真实值偏差很小。但是, 对于相变材料, 如果相变在极窄的温度区间热扩散系数有急剧变化, 则会导致测量值产生很大的偏差。例如, 如图 1(a)所示, Cu_2S 热扩散系数从 360 K 的 $0.114 \text{ mm}^2/\text{s}$ 快速降低至 375 K 的 $0.04 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。即使测量温度未到相变温度, 但如果激光使样品温度增加幅度过高, 导致 Cu_2S 低温相发生相变, 测量的热扩散系数也会出现显著降低的假象。因此, 对于相变材料, 如何排除相变过程中光吸收/发射以及温度升高对热扩散系数测量的影响是获得准确测量数值的前提和关键。

2.2 热扩散系数测试过程中光照对测量的影响

Cu_2S 为窄带隙半导体, 其带隙约为 1.1 eV ^[19-20]。

热扩散系数测量的激光波长为 1064 nm , 因此在测量过程中 Cu_2S 样品可能会伴随有光吸收和发射现象。为了排除光照对 Cu_2S 的影响, 本课题组尝试构建铜片/ Cu_2S 双层结构来测量热扩散系数。如图 2(a), 0.1 mm 厚的铜片位于 0.88 mm 厚的 Cu_2S 下方, 中间通过石墨涂层连接以保证尽可能低的界面接触热阻。脉冲激光开启之后, 激光直接照射在铜片上, 铜片可将激光转化成热信号^[21], 避免激光直接作用于 Cu_2S 。测量结果如图 2(b)所示, 由于铜片厚度远小于 Cu_2S , 铜片对室温附近 Cu_2S 的热扩散系数的测量影响小于 7%, 这样就可以保证铜片/ Cu_2S 双层结构的测试结果真实反映 Cu_2S 相变过程中热扩散系数随温度的变化趋势。测试结果表明在相变过程中铜片/ Cu_2S 双层结构和 Cu_2S 的热扩散系数变化趋势基本一致。这说明光照对 Cu_2S 样品相变过程中热扩散系数的测量影响很小, 可以忽略不计。

2.3 热扩散系数测试过程中样品上表面温度的原位测量

图 3(a)所示为改装后的德国耐驰热扩散系数测试仪(LFA457)的结构示意图。在 LFA457 炉腔内部引入一个 K 型热电偶, K 型热电偶头部用 In 浆粘附于样品上表面, K+和 K-分别与炉腔外部 Agilent 34970A 连接, 用于实时监测激光开启前后样品上表面的温度变化。以 Cu_2S 为例, 图 3(b)所示为温度测试点为

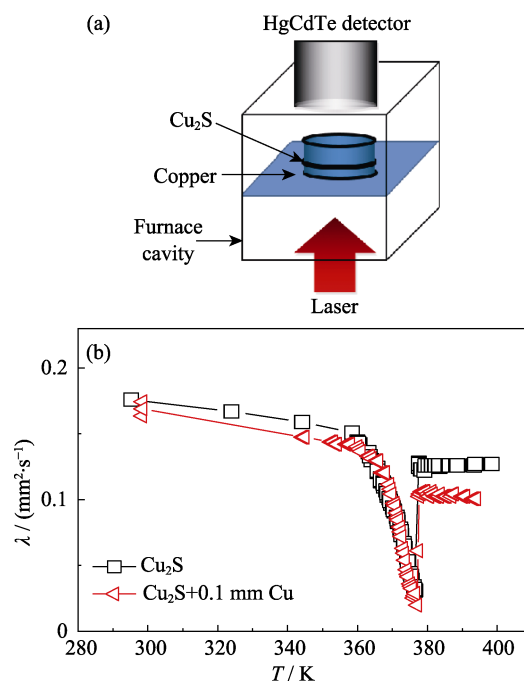


图 2 (a)铜片/ Cu_2S 双层结构热扩散系数测量的示意图, (b) 铜片/ Cu_2S 双层结构热扩散系数随温度的变化曲线

Fig. 2 (a) Schematic map of thermal diffusivity test for $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ double-layer structure, (b) measured temperature dependence of thermal diffusivity for $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ double-layer structure

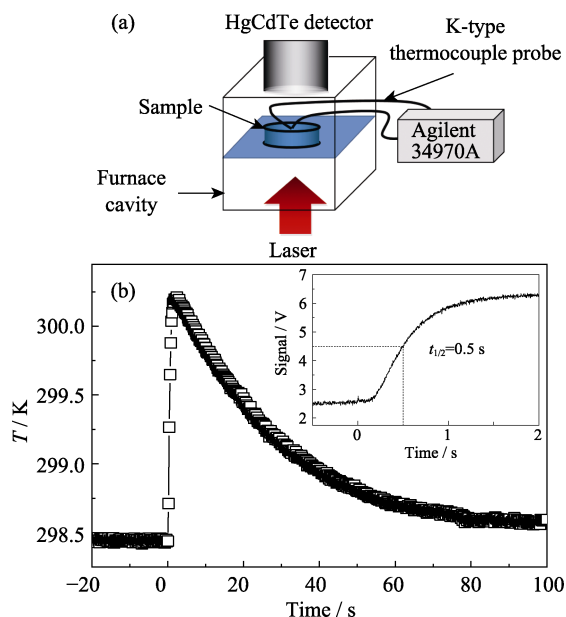


图 3 (a)改造后的德国耐驰热扩散系数测试仪(LFA457)的结构示意图, (b)激光开启前后样品上表面的温度随时间的变化曲线, (b)中插图所示为 298.4 K 时 HgCdTe 红外探测器在激光开启前后检测到的红外信号变化

Fig. 3 (a) Schematic map of the reformed LFA457 instrument for the *in-situ* temperature characterization during measurement, (b) time dependence of temperature on the upper surface of the measured sample during the measurement with inset showing the infrared signal detected by the HgCdTe detectors

298.4 K 时, 样品上表面温度在激光开启前后随时间的变化。其中横轴的 0 点代表激光开启点。 Cu_2S 上表面初始温度为 298.4 K。在脉冲激光开启 1 s 后, Cu_2S 上表面温度快速升高至最高值 300.2 K, 之后温度逐渐下降。30 s 后, Cu_2S 上表面温度逐渐下降至 299.3 K。图 3(b)中插图所示为 LFA457 仪器的 HgCdTe 红外探测器在激光开启前后检测得到的信号。样品上表面温度在激光开启后快速升高, 因此 HgCdTe 红外探测器检测得到的红外信号也随时间延长快速增强。 ~ 1 s 后, 电压信号达到极值, 此时对应的样品上表面温度为 300.2 K。理论上, 样品的热扩散系数可以通过 Cape-Lehmann 模型计算得到。Parker 等^[22]认为, 红外信号的半峰宽时间和热扩散系数满足以下关系:

$$t_{0.5} = 1.38d^2 / (\pi^2 \lambda) \quad (1)$$

其中 $t_{0.5}$ 为红外信号的半峰宽时间, d 为样品厚度。对于当前 Cu_2S 样品, 从图 3(b)可以看出其 $t_{0.5}$ 为 0.5 s。因此, 根据公式(1)计算得到的热扩散系数所反映的是 298.4~300.2 K 温度区间内 Cu_2S 样品的平均热扩散系数, 而非在 298.4 K 这一个温度点的热扩散系数。这也是导致如图 1(a)所示 Cu_2S 热扩散系数在低于其相变的起始温度时即出现显著下降的原因。

2.4 石墨/ Cu_2S 双层结构热扩散系数的测量

激光传递到样品上的高能量是导致样品温度显著提高的根本原因。为了减小样品上温度提高的幅度, 本工作构建石墨/ Cu_2S 双层结构并用于热扩散系数的测量。如图 4(a)所示, 石墨位于 Cu_2S 下方, 中间通过石墨涂层连接以保证尽可能低的界面接触热阻。脉冲激光开启之后, 能量经下层石墨传递到上层 Cu_2S 样品。由于石墨可以吸收一部分激光的能量, 导致传递到上层 Cu_2S 样品的能量小于激光的初始能量。因此, Cu_2S 样品上温度升高的幅度将会随石墨片厚度的增加而逐渐减弱。本工作中所选用的石墨层厚度分别为 0.13、0.30、0.64 和 1.34 mm。根据激光的能量、石墨和 Cu_2S 的热容, 可以计算得到使用不同厚度的石墨时样品上表面温度升高的理论最大幅度(ΔT_{\max})。所使用计算公式为

$$\Delta T_{\max} = Q / (C_{P,\text{Cu}_2\text{S}} V_{\text{Cu}_2\text{S}} + C_{P,\text{G}} V_{\text{G}}) \quad (2)$$

其中 $C_{P,\text{G}} = 1.58 \text{ J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ 为石墨的热容, $C_{P,\text{Cu}_2\text{S}} = 2.45 \text{ J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ 为 Cu_2S 的热容, $Q = 1.2 \text{ J}$ 为激光传递到样品上的能量, $V_{\text{Cu}_2\text{S}}$ 为 Cu_2S 的体积, V_{G} 为石墨的体积。 Cu_2S 和石墨都是直径为 10 mm 的圆片。 Cu_2S

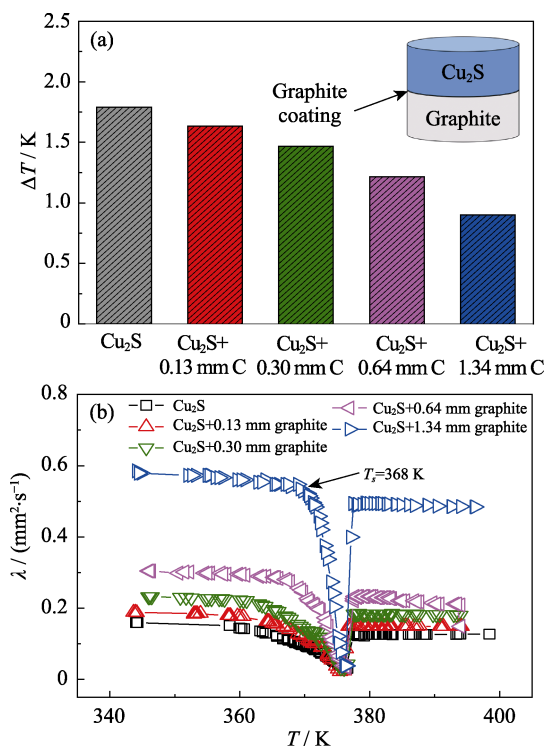


图 4 (a)激光开启后石墨/ Cu_2S 双层结构样品上表面理论温度增加幅度和(b)热扩散系数随温度的变化曲线

Fig. 4 (a) Theoretical maximum temperature increment on the upper surface of the measured sample during measurement and (b) measured temperature dependence of thermal diffusivity for a series of graphite/ Cu_2S double-layer structure samples. The thicknesses of the graphite layers are 0, 0.13, 0.30, 0.64, and 1.34 mm

的厚度 $d_{\text{Cu}_2\text{S}}=0.88$ mm。如图 4(a)所示, 计算结果表明随着石墨厚度(d_G)的增加, Cu₂S 样品上表面的 ΔT_{max} 逐渐降低。当石墨层的厚度为 1.34 mm 时, Cu₂S 样品上表面的 ΔT_{max} 为 0.9 K, 为 Cu₂S 单一材料时的一半。

图 4(b)所示为不同石墨层厚度的石墨/Cu₂S 双层结构样品的热扩散系数测试结果。当石墨层厚度 $d_G=0$ 时, 即测试样品仅为 Cu₂S 时, 热扩散系数出现显著下降的起始温度 T_s 为 361 K。随 d_G 增大, T_s 逐渐升高。当 $d_G=1.34$ mm 时, T_s 移动到 367 K。这一数值与 DSC 测试得到的 Cu₂S 相变的起始温度相当。该结果表明, 通过构建石墨/Cu₂S 双层结构以抑制激光导致的样品温度的升高, 可以使测试结果更为真实地反映 Cu₂S 相变过程中热扩散系数随温度的变化趋势。但是, 图 4(b)所示热扩散系数的数值随 d_G 增大而逐渐增大。当 $d_G=1.34$ mm 时, 室温下石墨/Cu₂S 双层结构样品热扩散系数测试值为 $0.66 \text{ mm}^2/\text{s}$, 约是当 $d_G=0$ 时热扩散系数的 5 倍, 这主要是由于石墨超高的热扩散系数拉高了整个双层结构的测量值。因此, 虽然构建石墨/Cu₂S 双层结构可以真实地反映出 Cu₂S 相变过程中热扩散系数随温度的变化趋势, 但是其测试数值显著偏离 Cu₂S 材料的本征热扩散系数。

2.5 石墨/Cu₂S 双层结构热扩散系数的解析

解析 Cu₂S 本征的热扩散系数需要从图 4(b)所示石墨/Cu₂S 双层结构样品热扩散系数中扣除石墨的贡献。石墨/Cu₂S 双层结构样品的热传导过程如图 5(a)所示, 这里仅考虑平行于激光照射方向(x 轴)的热输运过程。设石墨下表面的 x 轴坐标为 0, 在 Cu₂S 材料中的热传导方程可以写成^[23]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\text{Cu}_2\text{S}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (d_G < x < d_G + d_{\text{Cu}_2\text{S}}) \quad (3)$$

在石墨中的热传导方程可以写成:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_G \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (0 < x < d_G) \quad (4)$$

简化公式(4)可以得到:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\text{Cu}_2\text{S}} \frac{\partial^2 T}{\partial \left(\sqrt{\frac{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\lambda_G} x} \right)^2} \quad \left(0 < \sqrt{\frac{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\lambda_G} x} < \sqrt{\frac{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\lambda_G} d_G} \right) \quad (5)$$

如果忽略界面效应, 厚度为 d_G 的石墨的热传导方程, 可以近似成厚度为 $d_G \times \sqrt{\frac{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\lambda_G}}$ 的 Cu₂S 的热传

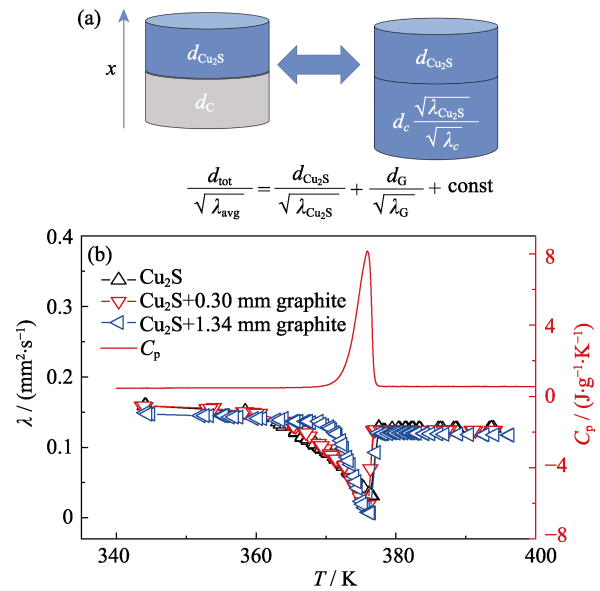


图 5 (a)石墨/Cu₂S 双层结构样品热输运模型,(b)从石墨/Cu₂S 双层结构样品热扩散系数测试结果中解析得到的 Cu₂S 的本征热扩散系数

Fig. 5 (a) Model for thermal diffusivity analysis in a graphite/Cu₂S double-layer structure, (b) intrinsic thermal diffusivity of Cu₂S analyzed from the measured thermal diffusivity of the graphite/Cu₂S double-layer structure samples.

The heat capacity data for Cu₂S around the phase transition range is plotted for comparison in (b)

导方程。所以石墨/Cu₂S 双层材料的热传导方程可

以近似成为厚度为 $d_{\text{Cu}_2\text{S}} + d_G \times \sqrt{\frac{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\lambda_G}}$ 的 Cu₂S 材料的热传导方程。同理, 厚度为 $d_{\text{tot}} = d_{\text{Cu}_2\text{S}} + d_G$ 、热扩散系数为 λ_{avg} 的石墨/Cu₂S 双层结构样品, 可以将其看成厚度为 $d_{\text{tot}} \times \sqrt{\frac{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\lambda_G}}$ 的 Cu₂S 材料, 因此, $d_{\text{tot}} \times \sqrt{\frac{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\lambda_{\text{avg}}}}$

需要等于 $d_{\text{Cu}_2\text{S}} + d_G \times \sqrt{\frac{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\lambda_G}}$ 。 $\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}$, λ_G , λ_{avg} 的关系为:

$$\frac{d_{\text{tot}}}{\sqrt{\lambda_{\text{avg}}}} = \frac{d_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\sqrt{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}} + \frac{d_G}{\sqrt{\lambda_G}} \quad (6)$$

如果考虑界面效应, 将界面看成厚度为 d_s 、热扩散系数为 λ_s 的 S 材料, 可以得到 $\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}$, λ_G , λ_{avg} , λ_s 的关系为

$$\frac{d_{\text{tot}}}{\sqrt{\lambda_{\text{avg}}}} = \frac{d_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\sqrt{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}} + \frac{d_G}{\sqrt{\lambda_G}} + \text{const} \quad (7)$$

其中 $\text{const} = \frac{d_s}{\sqrt{\lambda_s}}$ 。基于室温下具有不同石墨厚

度的石墨/Cu₂S 双层结构的热扩散系数, 根据公式(7)拟合得到石墨的热扩散系数为 $\lambda_G=5.8 \text{ mm}^2/\text{s}$, 与文献报道的石墨垂直面内的热扩散系数 $5.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 一

致^[24]。而界面效应的系数 $const=0.029$ S, 远小于公式(7)中的其他两项 $\frac{d_{\text{Cu}_2\text{S}}}{\sqrt{\lambda_{\text{Cu}_2\text{S}}}}$ 和 $\frac{d_{\text{G}}}{\sqrt{\lambda_{\text{G}}}}$, 这说明界面对

热扩散系数的影响可以忽略不计。通过求得的 λ_{G} 、 $const$, 可以从石墨/ Cu_2S 双层结构样品的热扩散系数测试值中解析得到 Cu_2S 的本征热扩散系数。如图 5(b)所示, 在相变发生前后, 对于不同厚度($d_{\text{G}}=0, 0.30$ mm, 1.34 mm)的石墨层, 计算得到的 Cu_2S 热扩散系数几乎完全重合, 其数值为 0.007 mm²/s。表明上述模型是一种有效的准确处理双层结构样品热扩散系数的方法。如图 5(b)所示, 根据石墨/ Cu_2S 双层结构样品的热输运模型解析得到 Cu_2S 的热扩散系数出现显著降低的起始温度仍然随石墨层厚度 d_{G} 增加而逐渐向高温移动。在 $d_{\text{G}}=1.34$ mm 时, T_{s} 与由 DSC 测量的材料相变的起始温度一致。这进一步证明利用石墨/ Cu_2S 双层结构以减弱激光导致的样品温度增加幅度, 可以有效提高热扩散系数测试的精确度。

3 结论

本工作在激光闪射法测试热扩散系数时, 通过 Cu_2S 样品上表面温度的原位测试, 证明了样品温度提高是导致 Cu_2S 热扩散系数显著下降的起始温度偏离其相变起始温度的根本原因。通过构建石墨/ Cu_2S 双层结构材料以抑制激光对 Cu_2S 材料造成的温度升高, 可以将热扩散系数显著下降的起始温度向高温移动。当石墨层厚度为 1.34 mm 时, Cu_2S 热扩散系数显著下降的起始温度与其相变起始温度相当。基于所构建的 Cu_2S /石墨双层结构样品的热输运模型, 成功从测量的石墨/ Cu_2S 双层结构材料热扩散系数中解析出 Cu_2S 本征的热扩散系数。在相变温度区间, Cu_2S 热扩散系数最低为 0.007 mm²/s。本工作所提出的双层结构样品的热扩散系数测量和解析方法, 也可以应用于其它具有相变特征的离子导体热电材料、光敏和热敏材料的热扩散系数测量。

参考文献:

- [1] GOLDSMID H. Thermoelectric Refrigeration. Berlin: Springer, 2013.
- [2] SALES B C. Smaller is cooler. *Science*, 2002, **295**(5558): 1248–1249.
- [3] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex Thermoelectric Materials. materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group, 2011, 101–110.
- [4] SHI X, CHEN L, UHER C. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials. *International Materials Reviews*, 2016, **61**(6): 379–415.
- [5] ZHAO D, TAN G. A review of thermoelectric cooling: materials, modeling and applications. *Applied Thermal Engineering*, 2014, **66**(1/2): 15–24.
- [6] LIU H, SHI X, XU F, *et al.* Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Materials*, 2012, **11**(5): 422.
- [7] BALLIKAYA S, CHI H, SALVADOR J R, *et al.* Thermoelectric properties of Ag-doped Cu_2Se and Cu_2Te . *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(40): 12478–12484.
- [8] HE Y, DAY T, ZHANG T, *et al.* High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide. *Advanced Materials*, 2014, **26**(23): 3974–3978.
- [9] HE Y, LU P, SHI X, *et al.* Ultrahigh thermoelectric performance in mosaic crystals. *Advanced Materials*, 2015, **27**(24): 3639–3644.
- [10] ISHIWATA S, SHIOMI Y, LEE J S, *et al.* Extremely high electron mobility in a phonon-glass semimetal. *Nature Materials*, 2013, **12**(6): 512.
- [11] WANG X, QIU P, ZHANG T, *et al.* Compound defects and thermoelectric properties in ternary CuAgSe -based materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(26): 13662–13670.
- [12] TEWARI G C, TRIPATHI T S, RASTOGI A K. Thermoelectric properties of layer-antiferromagnet CuCrS_2 . *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(8): 1133–1139.
- [13] BHATTACHARYA S, BASU R, BHATT R, *et al.* CuCrSe_2 : a high performance phonon glass and electron crystal thermoelectric material. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(37): 11289–11294.
- [14] JIANG B, QIU P, EIKELAND E, *et al.* Cu_8GeSe_6 -based thermoelectric materials with an argyrodite structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(4): 943–952.
- [15] LI W, LIN S, GE B, *et al.* Low sound velocity contributing to the high thermoelectric performance of Ag_8SnSe_6 . *Advanced Science*, 2016, **3**(11): 1600196.
- [16] LIU H, YUAN X, LU P, *et al.* Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$. *Advanced Materials*, 2013, **25**(45): 6607–6612.
- [17] BROWN D R, DAY T, BORUP K A, *et al.* Phase transition enhanced thermoelectric figure-of-merit in copper chalcogenides. *APL Materials*, 2013, **1**(5): 052107.
- [18] CHEN H Y, YUE Z M, REN D D, *et al.* Thermal conductivity during phase transitions. *Advanced Materials*, 2018, **1**: 1806518.
- [19] DUCHEMIN S, GUASTAVINO F, RAISIN C. Etude experimentale du seuil d'émission photoélectrique du Cu_2S massif. *Solid State Communications*, 1978, **26**(3): 187–189.
- [20] NAKAYAMA N. Electrical and optical properties of Cu_{2-x}S ($0 \leq x \leq 0.2$). *Journal of the Physical Society of Japan*, 1968, **25**(1): 290–291.
- [21] AXELEVITCH A, GORENSTEIN B, GOLAN G. Investigation of optical transmission in thin metal films. *Physics Procedia*, 2012, **32**: 1–13.
- [22] PARKER W J, JENKINS R J, BUTLER C P, *et al.* Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**(9): 1679–1684.
- [23] FRANK P I, DAVID P D, THEODORE L B. Fundamentals of Heat and Mass Transfer J. New York: Wiley, 2002.
- [24] NULL M R, LOZIER W W, MOORE A W. Thermal diffusivity and thermal conductivity of pyrolytic graphite from 300 to 2700 K. *Carbon*, 1973, **11**(2): 81–87.