

低维纳米材料热电性能测试方法研究

魏江涛 杨亮亮 秦源浩 宋培帅 张明亮 杨富华 王晓东

Methodology of testing thermoelectric properties of low-dimensional nanomaterials

Wei Jiang-Tao Yang Liang-Liang Qin Yuan-Hao Song Pei-Shuai Zhang Ming-Liang Yang Fu-Hua
Wang Xiao-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 047301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201175

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201175>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

β -Ga₂O₃ 纳米材料的尺寸调控与光致发光特性

Size Regulation and Photoluminescence Properties of β -Ga₂O₃ Nanomaterials

物理学报. 2020, 69(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200158>

纳米材料及HfO₂基存储器件的原位电子显微学研究

In situ transmission electron microscopy studies on nanomaterials and HfO₂-based storage nanodevices

物理学报. 2018, 67(12): 126802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180731>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

基于分子动力学的石墨炔纳米带空位缺陷的导热特性

Based on the molecular dynamics characteristic research of heat conduction of graphyne nanoribbons with vacancy defects

物理学报. 2017, 66(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.136801>

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>

表面低配位原子对声子的散射机制

Mechanism of phonon scattering by under-coordinated atoms on surface

物理学报. 2019, 68(8): 086501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190194>

综述

低维纳米材料热电性能测试方法研究*

魏江涛¹⁾ 杨亮亮¹⁾²⁾ 秦源浩²⁾ 宋培帅¹⁾张明亮¹⁾²⁾ 杨富华¹⁾²⁾ 王晓东^{1)2)3)4)†}

1) (中国科学院半导体研究所半导体集成技术工程研究中心, 北京 100083)

2) (中国科学院大学微电子学院及材料与光电研究中心, 北京 100049)

3) (北京量子信息科学研究院, 北京 100193)

4) (北京市半导体微纳集成工程技术研究中心, 北京 100083)

(2020 年 7 月 23 日收到; 2020 年 9 月 23 日收到修改稿)

通过近几十年的研究, 人们对于块体及薄膜材料的热电性能已经有了较全面的认识, 热电优值 ZT 的提高取得了飞速的进展, 比如碲化铋相关材料、硒化亚铜相关材料、硒化锡相关材料的最大 ZT 值都突破了 2. 但是, 这些体材料的热电优值距离大规模实用仍然有较大的差距. 通过理论计算得知, 当块体热电材料被制作成低维纳米结构材料时, 比如二维纳米薄膜、一维纳米线, 热电性能会得到显著的改善, 具有微纳米结构材料的热电性能研究引起了科研人员的极大兴趣. 当块体硅被制作成硅纳米线时, 热电优值改善了将近 100 倍. 然而, 微纳米材料的热电参数测量极具挑战, 因为块体材料的热电参数测量方法和测试平台已经不再适用于低维材料, 需要开发出新的测量方法和测试平台用来研究低维材料的热导率、电导率和塞贝克系数. 本文综述了几种用于精确测量微纳米材料热电参数的微机电结构, 包括双悬空岛、单悬空岛、悬空四探针结构, 详细介绍了每一种微机电结构的制备方法、测量原理以及对微纳米材料热电性能测试表征的实例.

关键词: 热电效应, 纳米材料, 微机电结构, 热导率**PACS:** 73.50.Lw, 74.78.-w, 85.85.+j, 74.25.fc**DOI:** 10.7498/aps.70.20201175

1 引言

人们在享受化石能源, 电能和太阳能带来的便利的同时, 也在不可避免地浪费着热能^[1-3]. 这部分热能经常被忽略, 但可能会产生一些负面影响^[4]. 例如, 热量的积累会导致逻辑计算设备和数据存储设备的故障. 热电材料具有将热能直接转换为电能的能力, 也可以通以电流用来对指定区域制冷^[5-12]. 热电制冷器件具有很多独特的优点, 例如无噪声、无振动、可靠性高、能够长期稳定工作、尺寸灵活^[13-15]. 它们已经在激光器、X 射线探测器、

电子控制元件、动力电池等领域被应用. 热电材料的性能一直限制着它的使用, 热电性能通常由无量纲的热电优值 ZT 来描述, $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, 其中 S , σ , κ 和 T 分别为塞贝克系数、电导率、热导率和绝对温度^[16,17]. 优质的热电材料应具有较高的功率因数 ($S^2\sigma$) 和较低的热导率^[18,19]. 根据目前的研究表明, 大多数体热电材料的 ZT 值都在 1 附近, 相应的能量转化效率约为 10% 或更低^[20,21]. 理论计算表明, ZT 值达到 3, 才可以进行大规模的热电应用; ZT 值达到 4, 则热电之间的能量转换效率将达到 30%^[22-24].

在体材料中不能单一地改变某个参数来提高

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFB1503602, 2018YFB1107502)、中国科学院先导 B 项目 (批准号: XDB43020500) 和中国科学院科研仪器设备研制项目 (批准号: GJJSTD20200006) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xdwang@semi.ac.cn

ZT 值, 因为它们之间不是独立的, 而是紧密联系的 [25–28]. 突破性的是, 1993 年 Hicks 等 [29] 通过理论计算表明, 低维纳米结构材料的热电性能显著的优于同种块体材料. 经过理论计算, 在 4 nm 厚的二维 Bi_2Te_3 量子阱中, 其 ZT 值比三维 Bi_2Te_3 材料提高了 2 倍. 如果 Bi_2Te_3 材料的维度进一步降低为直径 0.5 nm 的纳米线, 则其 ZT 值可高达 14 [30]. 由此, 微纳米结构热电材料开始被广泛研究 [31]. 但是在实际测量热电参数时, 传统的测量方式已经不适用于低维纳米结构材料, 具有巨大的挑战. 经过不断的发展, 微机电 (micro-electromechanical system, MEMS) 微悬空结构被开发出来 [32–35], 这些悬空结构避免了寄生热损失, 提高了测量的精度和准确性, 在碳纳米管、纳米线、纳米带和薄膜等低维材料的热电参数测量方面得到广泛的应用和认可. 本综述详细介绍了几种 MEMS 微悬空结构的制备方法, 测量原理以及它们的应用实例.

2 热电性能测试理论基础

热电效应的基本理论包括: 塞贝克 (Seebeck) 效应、帕尔帖 (Peltier) 效应和汤姆逊 (Thomson) 效应 [36]. 1821 年德国科学家塞贝克首先报道了 Seebeck 效应. 所谓 Seebeck 效应就是两个不同的导体 a 和 b 两端相接, 接头处具有不同的温度, 在端口处会产生电动势 V , V 称为温差电动势, 亦称 Seebeck 电动势, 其数值一般与两个接头处的温度和材料的性质有关, p 型半导体的 Seebeck 系数为正, n 型半导体的 Seebeck 系数为负. 如果温差很小, 由 ΔT 产生的电动势为 ΔV , Seebeck 系数定义为 S , $S = \Delta V / \Delta T$. 1834 年法国科学家珀尔帖发现了热电制冷或放热现象-珀尔帖效应. 当两种不同类型的半导体 a 和 b 连接后通以电流, 在接头处有吸热和放热的现象. 式 (2)–(4) 中 T_H 为高温端温度, T_C 为低温端温度, ZT_C 代表 Peltier 制冷器的 ZT 值.

1) Seebeck 效应

① 当材料两端存在温差时, 就会在两端产生电势差;

② Seebeck 系数:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}; \quad (1)$$

③ 温差发电效率:

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_H/T_C}, \quad (2)$$

式中 T_H 和 T_C 分别表示热端和冷端温度.

2) Peltier 效应

① 当电流通过两种不同材料的接点时, 接点处会产生吸热或者放热的现象;

② 性能系数:

$$\text{COP} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + ZT} - T_H/T_C}{\sqrt{1 + ZT} + 1}; \quad (3)$$

③ 最大温差:

$$\Delta T = \frac{ZT_C^2}{2}. \quad (4)$$

3) Thomson 效应

1850 年, 汤姆逊发现并建立了 Seebeck 效应和 Peltier 效应之间的关系, 并预言了第三种热电现象-汤姆逊效应的存在. 当存在温度梯度的单一均匀导体通有电流时, 导体中除了产生和电阻有关的焦耳热, 还要吸收或放出热量. Thomson 效应的起因与 Peltier 效应类似, 不同之处在于 Peltier 效应中, 载流子的能量差异是由构成回路的两种导体的载流子势能不同引起的, 在汤姆逊效应中, 载流子的能量差异是由温度梯度引起的.

为了定量分析材料的热电性能, 需要测量出材料的电导率、热导率和 Seebeck 系数. 测量块体材料的热电性能, 通常要求样品尺寸范围在毫米量级, 且必须有一个维度需要大于 10 mm. 块体材料的热电性能测量原理如图 1 所示, 样品的一端通过恒定的功率用来加热, 假设通过样品的热流为 P_0 ; 另外一端固定在恒温器上保持恒定的温度 T_0 . 在样品上取两个位置通过温度传感器来测量样品间的温度差 ΔT . 当预测样品上温度分布达到稳定时, 记录 ΔT , 并通过方程 (5) 来计算热导率:

$$k = \frac{P_0 L}{A \Delta T} = \frac{P_0 L}{A (T_H - T_C)}, \quad (5)$$

其中, A 是样品的横截面积, L 是两个温度传感器测量位置的距离. Seebeck 系数的测量与热导率测量相似, 在样品上取两个位置通过温度传感器来测量样品间的温度差 ΔT , 之后在相同位置通过电压表测量样品的电压差 ΔV , 此时可以得到 Seebeck 系数 S :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (6)$$

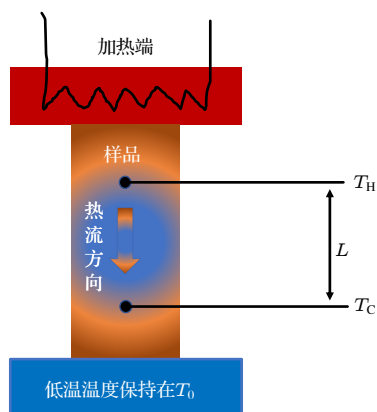


图 1 块体材料的测量原理图

Fig. 1. Measurement schematic diagram of bulk materials.

块体样品电导率的测量方法比较简单多样, 可以通过四探针法去测量样品的电阻率 ρ , 电导率和电阻率成反比, 可以得到电导率 σ :

$$\sigma = 1/\rho. \quad (7)$$

在上述块体材料热电参数测试方法中, 热电偶探头及电压测量探针都是毫米级尺寸, 为了准确测量温度差和电压降, 一般要求测量维度上样品长度在 20 mm 左右. 因此, 成熟的块体材料测试设备已经不再适用于微纳米尺度材料的热电性能测量. 研究人员针对微纳结构材料开发出了新的测量手段, 这些方法主要有 MEMS 微悬空结构法、 3ω 法、拉曼热成像稳态法、热反射法等等. 各种方法都有其优点和不足, 2016 年 Liu 等 [37] 已经详细描述了这些测量方法的优缺点. 其中, MEMS 微悬空结构法应用范围更广, 应用更加普遍, 主要由于 MEMS 微悬空结构法在测量微纳结构材料热电性能时具有很多其他方法不可比拟的优点, 主要包括: MEMS 微悬空结构法可以对同一样品进行电导率、热导率和 Seebeck 系数的测量, 避免了由于更换样品造成的误差; 对样品几何尺寸、温度、电流及电压的测量精度很高. 通过四探针对样品电阻和加热铂 (Pt) 电阻进行了测量, 测量过程中可以消除寄生压降, 提高电阻的测量精度, 由样品电阻和 Pt 电阻的变化可以得到样品的电导和样品两端的温度改变 ΔT . 由于 MEMS 微悬空结构在测量过程中与衬底分离, 隔离了众多热传输通道, 提高了样品热导率的测量准确性.

3 MEMS 微悬空结构

经过最近几十年的发展, MEMS 微悬空结构

多种多样, 不同悬空结构的使用范围、加工工艺难易程度、测量原理和测量手段也各不相同. 根据: 1) 热端和冷端是否全部悬空; 2) 测量手段和测量原理, 把 MEMS 微悬空结构分成了以下 5 类, 并详细的描述了每一类悬空结构的测量原理、制备方法、和应用实例.

3.1 经典双悬空岛结构一

3.1.1 测量原理

热电参数的测量原理如图 2(a) 所示, MEMS 微结构由两个相邻的悬空低应力 SiN_x 岛状结构组成, 每个悬空岛由 6 条低应力 SiN_x 支撑臂连接到衬底上, 上面分布有 Pt 蛇形电阻. Pt 蛇形电阻有两方面的作用, 一是作为加热电阻, 提供测试时需要的温差, 二是作为温度传感器, 通过探测 Pt 蛇形电阻的变化换算成温度的改变. 样品与相邻两个悬空岛结构相连, 如图 2(b) 所示, 悬空测量减少了衬底寄生热损失, 提高了测量的灵敏度. 通过四探针进行电测量, 测量过程中可以消除寄生压降及接触电阻, 提高电阻的测量精度.

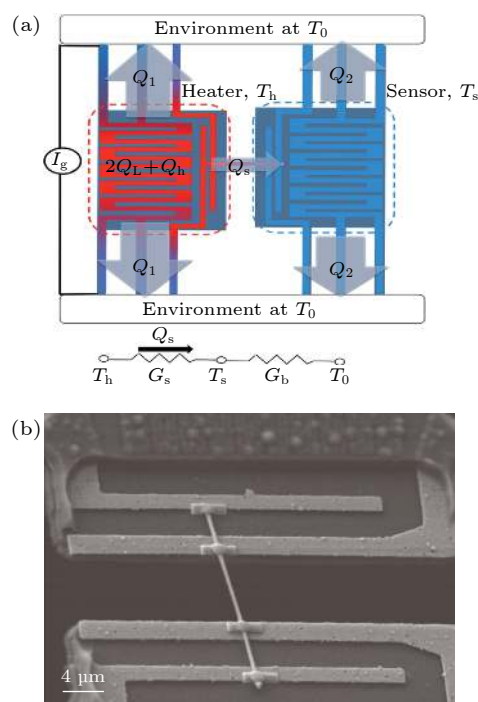


图 2 (a) MEMS 悬空岛结构热电参数测量原理图 [37]; (b) 固定在微悬空结构上的 ITO 纳米线 [38]

Fig. 2. (a) Schematic diagram of thermal and electrical parameters measurement of MEMS suspended island structure [37]; (b) ITO nanowires fixed on the suspended structure [38].

在进行理论分析时,有3个假设条件:1)薄膜温度是均匀的,即高温薄膜为同一温度 T_h ,低温薄膜为同一温度 T_s ;2)衬底与环境的温度相同,为 T_0 ;3)由于是在 1×10^{-4} Pa 真空下进行的测量,就忽略了热对流和热辐射的影响.高温薄膜上 Pt 电阻丝的阻值为 R_h ,每个支撑臂上 Pt 电阻丝的阻值均为 R_L ,低温薄膜上 Pt 电阻丝的阻值为 R_s .在高温端给 Pt 电阻通以直流 $I(5\text{--}10\text{ }\mu\text{A})$,薄膜上 Pt 电阻丝产生的热功率为 $Q_h = I^2 R_h$,支撑臂上 Pt 电阻丝产生的热功率 $2Q_L = 2I^2 R_L$.根据能量守恒定律,产生的热功率等于耗散的热功率.热功率的耗散途径有两个,一部分热功率通过样品从高温薄膜传输到低温薄膜,最终通过低温薄膜的6根支撑臂传输到外界环境中,这部分热功率用 Q_2 表示;其余部分热功率,即 $Q_h + 2Q_L - Q_2$,通过加热薄膜的6根支撑臂传输到外界环境中.设6根支撑臂的总热导为 G_b :

$$G_b = 6K_L A/L, \quad (8)$$

式中, K_L 是单根支撑臂的热导率, A 是单根支撑臂的横截面积, L 是单根支撑臂的长度.由高温薄膜传输到低温薄膜的热功率设为 Q_2 :

$$Q_2 = G_b (T_s - T_0) = G_s (T_h - T_s), \quad (9)$$

其中 G_s 是样品热导,包括样品自身的热导 G_n 和接触热导 G_c ,可以表达为

$$G_s = (G_n^{-1} + G_c^{-1})^{-1}, \quad (10)$$

$$G_n = \frac{K_n A_n}{L_n}, \quad (11)$$

式中, K_n 是样品热导率, A_n 是样品横截面积, L_n 是样品长度.因为高温端温差 $T_h - T_0$ 较小, G_s , G_b , G_c 被认为是常数.

通过高温薄膜上施加电流的两根支撑臂传递到环境中的热功率为

$$Q_{h,2} = 2 \left[\frac{G_b (T_h - T_0)}{6} + \frac{Q_L}{2} \right], \quad (12)$$

通过高温薄膜上不施加电流的4根支撑臂传递到环境中的热功率为

$$Q_{h,4} = \frac{4G_b (T_h - T_0)}{6}, \quad (13)$$

通过低温薄膜上6根支撑臂传递到环境中的热功率为

$$Q_{s,6} = G_b (T_s - T_0), \quad (14)$$

由能量守恒定律可得:

$$Q_{h,2} + Q_{h,4} + Q_{s,6} = Q_h + 2Q_L, \quad (15)$$

将式(12)—(14)代入式(15)中,经推导可得:

$$G_b = \frac{Q_h + Q_L}{(T_h - T_s) + (T_s - T_0)}, \quad (16)$$

通过式(9)可得:

$$G_s = G_b \frac{T_s - T_0}{T_h - T_s}. \quad (17)$$

已知薄膜上 Pt 电阻丝的阻值 R_h ,支撑臂上 Pt 电阻丝的阻值 R_L ,电流 I ,通过焦耳定律可以计算出 Q_h 和 Q_L .另外,高温端和低温端同时通过一个较小的交流电约 $0.5\text{ }\mu\text{A}$,用来测量四探针电阻,由 Pt 蛇形电阻和温度的关系得到高温端的温度 T_h 和低温端的温度 T_s ,由式(16)和(17)可以计算出支撑臂的热导 G_b 和样品热导 G_s .测量温差电动势 V ,可得 Seebeck 系数 S :

$$S = \frac{V}{T_h - T_s}. \quad (18)$$

利用四线法测量可以得到样品的电阻 R .至此,与热电优值相关的3个参数均已得到,根据式(19)可以得到样品的热电优值 ZT :

$$ZT = \frac{S^2 T}{R G_s}, \quad (19)$$

在测量过程中需要注意的是加热端所加电流不易过大,一般为 $0.1\text{--}10\text{ }\mu\text{A}$.一般高温膜与测量环境的温差需要小于 7 K ,即 $T_h - T_0 < 7\text{ K}$ ^[39],如果温差太大会增大测量的不准确性.

该方法的实验误差主要有两个来源:1)相邻两个岛状结构之间由热辐射和空气传热产生的热量传递;2)纳米材料与电极之间的接触热阻.2003年 Shi 等^[40]通过制备无纳米带/纳米线连结的两个悬空岛微器件,测量了不同温度下由于空气传导和辐射而产生的热导率.计算的辐射热导值在 30 K 和 300 K 时分别为 8×10^{-14} 和 $7 \times 10^{-11}\text{ W/K}$;计算的空气热导值在 300 K 时为 $2 \times 10^{-12}\text{ W/K}$,这些数值低于测量的灵敏度,所以在加热端温度升高时,传感端的金属温度计无法检测到高于噪声水平的信号.测量结果证实了空气传导和辐射在测量中没有引入明显的误差.2009年 Sultan 等^[41]通过同样的方法证实了显著地减小器件加热区域的面积可以最大程度的减小辐射的影响.当加热区域的面积减小到一定程度时,辐射给器件温度测量带的

影响可以不予考虑.

该方法的热导测量灵敏度约为 1 nW/K ^[40]. 研究人员为了改善测量灵敏度做了很多努力, 包括估计接触热阻和测量误差. 2011 年 Wingert 等^[42] 采用惠斯通电桥电路测量了低温端 Pt 电阻随温度的变化, 将热导的测试灵敏度提高到 10 pW/K , 具体的测量原理和测量结果如图 3 所示. 温度和热导测量灵敏度之间的关系可以通过以上分析得出, 即:

$$G_{\min} = G_s = G_b \frac{T_s - T_0}{T_h - T_s} = G_b \frac{\Delta T_{\min}}{T_h - T_s}. \quad (20)$$

为了进一步降低 $G_{\min}$, 需提高低温端的测温灵敏度 (允许测量更小的 $\Delta T_{\min}$). 采用惠斯通电桥电路进行 R_s 测量的新装置如图 3(a) 所示. 在该装置中, 使用位于 R_s 附近的附加片上对电阻器 ($R_{s,p}$), 其名义上具有与 R_s 相同的电阻. R_s 和 $R_{s,p}$ 都位于低温恒温室中, 可以消除低温恒温器环境温度的任何波动. $R_{s,p}$ 位于距 R_s 和 R_p 几毫米的位置, 并且与基材具有良好的热接触, 因此在加热端加热时的测量过程中, 其温度被假定为不变. 桥接电路中的其他两个电阻包括高精度电阻 (R_0) 和电位计 (R_p), 它们均位于低温恒温器腔室的外部 (约 300 K). 在测量之前, 通过调节 R_p 使电桥平衡 ($V_D = 0$). 对于每一个全局温度, 由于电桥的对称性以及低温端电阻和对电阻增大了几乎相同的电阻, 电桥变得自平衡. 当加热端 (T_h) 被加热时, 沿样品传导的热通量将提高低温端的温度 (T_s), 从而增加 R_s 并导致 V_D 的变化, 该变化由锁相放大器测量. 低温端的

Pt 电阻 R_s 与测量的 V_D 关系如下:

$$R_s = R_0 \left(\frac{V_D}{V_0} + \frac{R_p}{R_p + R_{s,p}} \right)^{-1} - R_0, \quad (21)$$

其中, V_0 是电桥电路的固定电源电压. 使用新装置重新测得 ΔT_h 和 ΔT_s , 如图 3(b) 所示. 从图可以看出该装置能以约 1 mK 的灵敏度测量 ΔT_s , 根据方程 (20) 可知, 热导的测量灵敏度可以达到 10 pW/K .

3.1.2 制备方法

起始材料为 SOI 晶片, 在制作之前可以通过湿法氧化和 HF 腐蚀把顶层硅减薄到所需厚度. 图 4 显示了微器件在 4 个制作阶段的示意图^[43]. 第一步先通过光刻定义了顶层硅微带的长度和宽度, 之后通过深反应离子刻蚀技术 (deep reactive ion etching, DRIE) 把顶层硅刻蚀成硅微带与两个方块相连接形状, 每个方块的尺寸为 $30 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, 如图 4(a) 所示. 第二步先在顶层硅上生长约 300 nm 厚的低应力氮化硅, 沉积完成后的氮化硅均匀地覆盖在顶层硅结构和暴露出的埋氧层上, 利用反应离子刻蚀 (reactive ion etching, RIE) 和 HF 刻蚀将顶层硅微带暴露出来, 并将氮化硅刻蚀出岛和支撑臂的图形, 如图 4(b) 所示. 第三步要在氮化硅岛上通过溅射 Cr/Pt ($2/30 \text{ nm}$) 各自制备一个 Pt 电阻温度计 (platinum resistance thermometer, PTR); 通过电子束蒸发 Cr/Pt ($2/40 \text{ nm}$) 制备与硅微带的接触电极, 之后通过快速热退火 ($630 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s) 与硅微带形成欧姆接触, 如图 4(c) 所示. 第

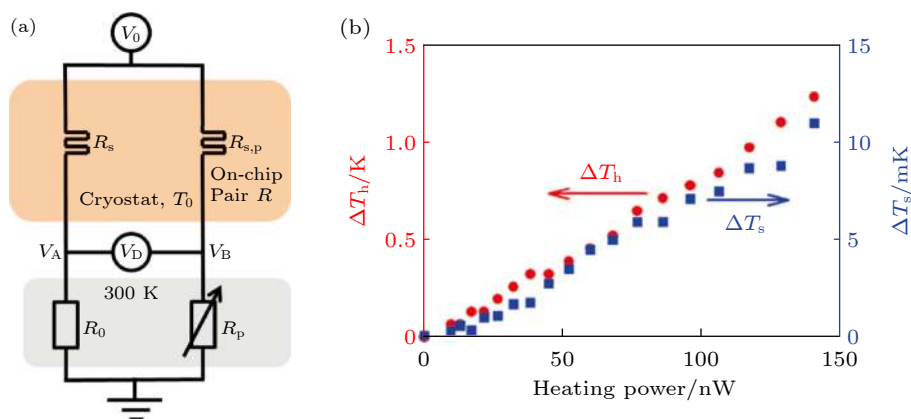


图 3 (a) 用于测量低温端电阻 R_s 的惠斯通电桥装置^[42]; (b) 加热端和低温端测得的温升与功率的函数关系; 电桥法的 T_s 灵敏度为 1 mK , 热导的测量灵敏度可以达到 10 pW/K ^[42]

Fig. 3. (a) Wheatstone bridge device for measuring resistance R_s at low temperature end^[42]; (b) the temperature rise measured at the heating end and the low temperature end as a function of power. T_s sensitivity of bridge method is 1 mK , thermal conductance sensitivity is 10 pW/K ^[42].

四步先通过光刻定义背部刻蚀窗口, 再使用 RIE 刻蚀掉 SiN_x 打开刻蚀窗口. 再在背部涂上厚光刻胶 (SPR-220) 作为深刻蚀掩模版, 并通过光刻重新打开刻蚀窗口. 为了之后的晶圆片深刻蚀, 4 in (1 in = 2.54 cm) 晶圆片被切成 8 mm × 8 mm 尺寸的小片. 在深刻蚀之前, 需要在正面进行保护, 通过旋涂光刻胶 (g-line) 来保护正面的硅微带. 之后晶片背部朝上, 通过 DRIE 把支撑层的硅全部刻蚀掉直到埋氧层. 为了把器件完全悬空, 通过具有高刻蚀选择性 ($\text{SiO}_2:\text{Si} > 30:1$) 的基于 CHF_3 化合物的干法刻蚀把埋氧刻蚀掉, 其中 SiO_2 的刻蚀速率低至 20 nm/min. 最后把正面的保护光刻胶剥离, 并在二氧化碳临界点干燥仪中干燥, 完全悬空的器件被成功的制造出来, 如图 4(c) 所示.

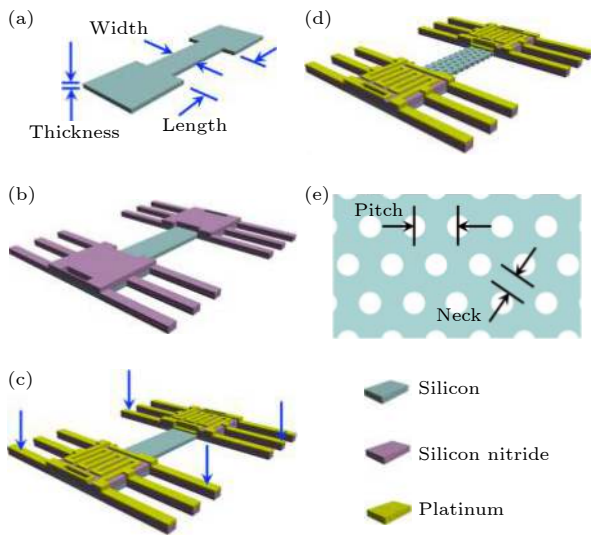


图 4 集成微器件示意图^[43] (a) 硅微带连接两个悬空岛 ($30\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$), 用于与低应力 SiN_x 薄膜进行热接触. 定义了硅带的长度, 宽度和厚度; (b) 每个悬空岛有 6 条低应力 SiN_x 悬臂相连, 用来支撑微悬浮器件; (c) 通过四探针进行电测量; ($\text{Cr}/\text{Pt} = 2/30\ \text{nm}$, 由蓝色箭头标记). 其余的悬臂用来测量两个蛇形电阻; (d) 多孔硅微带悬空器件. 纳米孔是通过 BCP 光刻制造的; (e) 多孔硅微带中孔间距和孔颈的定义示意图

Fig. 4. Schematic of the integrated microdevice^[43]: (a) Silicon micro-ribbon connects two suspended islands ($30\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$) for thermal contact with low stress SiN_x films, length, width and thickness of silicon tape are defined; (b) each suspended island is connected by six low stress SiN_x cantilevers to support micro suspended device; (c) electrical measurements are made with four probes ($\text{Cr}/\text{Pt} = 2/30\ \text{nm}$, marked by the blue arrows), the rest of the cantilevers are used to measure two serpentine resistances; (d) porous silicon micro-ribbon suspended device, nanoholes are made by BCP lithography; (e) definition of pitch and neck in porous silicon micro-ribbon.

为了得到多孔硅微带悬空器件, 开发了一种基于嵌段共聚物 (block copolymer, BCP) 组装的可扩展纳米光刻工艺, 如图 5 所示. 首先, poly(styrene-block-2-vinylpyridine) (PS-b-P2VP) 共聚物被旋涂在 300 nm 厚的 SiO_2 衬底上, 然后进行气相甲苯退火约 3 h, 以增强胶束排列的横向顺序. 之后将有序的膜在乙醇中浸泡 30 min, 通过重构 P2VP 区域生成纳米级的孔隙. 在 75° 倾角下, 通过电子束蒸发在重构的 BCP 膜上沉积一层 Cr 薄膜, 通过这种方法, Cr 不能阻挡 BCP 图案的孔, 因此制成了 Cr 孔掩模. 为了将 Cr 孔掩模转移到预制备的微器件上, 首先用另一层 BCP 膜保护 Cr 多孔掩模, 然后将其缓慢浸入稀 HF (< 3%) 浴中. 当 300 nm 厚的 SiO_2 被快速蚀刻掉时, 受保护的 Cr 多孔掩模由于其疏水性而浮在水浴表面上. 之后冲洗漂浮的 Cr 多孔掩模并转移到预制备的微器件上, 通过氧等离子体去除 BCP 膜, 只留下多孔的 Cr 掩模, 用于 DRIE 制备多孔硅微带, 制备之后, 将器件浸入商用的 Cr 刻蚀剂 CR-7 中 1 min, 用来除去 Cr 多孔掩模, 之后使用与悬空硅微带相同的步骤和释放工艺来制备悬空的多孔硅微带器件, 如图 4(d) 所示.

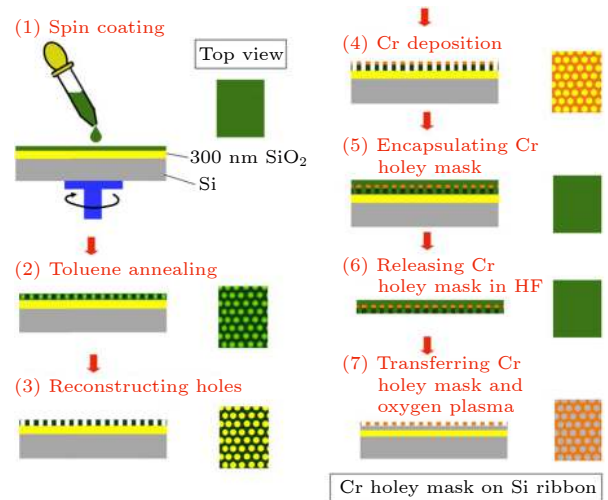


图 5 基于嵌段共聚物纳米光刻的 7 个步骤的工艺流程图^[43]

Fig. 5. Process flow diagram illustrating the 7 steps of the block copolymer based nanolithography^[43].

3.1.3 应用实例

这种双悬空岛 MEMS 结构被广泛应用于微纳米材料的热电性能研究, 硅、砷化镓及其他材料的各种微纳结构的热电性能已经被报道, 分析总结

如下.

1) Si 微纳结构

2008 年 Boukai 等^[44]制备了相似的测量悬空结构用来测量 Si 纳米线阵列的热电性能. 不同之处在于 Si 纳米线阵列是依附在二氧化硅层上的, 测量过程中要考虑二氧化硅层带来的影响. 实验中获得 Si 纳米线阵列的横截尺寸分别为 $10\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, 长度为几微米, 通过改变纳米线阵列的尺寸和杂质掺杂水平, ZT 值相比体硅有将近 100 倍的改善. 对于横截尺寸为 $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, 掺杂浓度为 $7 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 的纳米线阵列, 在 200 K 时的 ZT 值约为 1. 随着 Si 纳米线直径的增大, ZT 值减小, 2008 年 Hochbaum 等^[45]通过电化学合成直径为 20—300 nm 的粗糙 Si 纳米线. 实验发现直径为约 50 nm 的 Si 纳米线的热导率在室温下减小到约 $1.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, ZT 值达到了 0.6. 通过在 Si 纳米线上进一步制备声子晶体, 可以显著减小材料的热导率. 2017 年 Zhao 等^[46]成功的测量了直径约 5 nm 的多孔硅纳米线 (孔隙率为 43%) 的热导率, 室温下测得的热导率值低至 $0.33\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 2018 年 Ferrando-Villalba 等^[47]对金属辅助化学刻蚀制备的各向异性多孔硅纳米线的热电性能进行了研究, 实验发现, 对于直径为 90 nm 的多孔硅纳米线 (孔隙率为 35%—45%), 热导率值低至 $0.87\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Si 微纳米带材料在厚度方向具有纳米尺度, 热导率值相比体材料有显著的降低, 但是略大于纳米线材料. 2014 年 Ferrando-Villalba 等^[48]测量了厚度为 17.5 nm 的单晶 Si 层, 在室温下测得的热导率值为 $19\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 之后通过 FIB 把 Si 层切成 500 nm 宽, 10 μm 长的纳米带, 由于 FIB 的作用, 单晶 Si 结构被破坏变成了无定形状, 热导率减小到 $1.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 通过激光退火再结晶, 在室温下热导率值增大到 $9.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

声子对热导率的贡献为 $\kappa_p = 1/3 C_v \nu L_p$, 其中 ν 为声子速度, C_v 为单位体积的定容热容量, L_p 为声子的平均自由程. 可以通过在纳米带上制备声子晶体进一步减小热导率值, 2010 年 Tang 等^[49]对多孔硅微带进行了热电研究, 当孔间距固定在 60 nm, 孔颈在 16—34 nm 之间变化, 当掺杂浓度在 3.1×10^{18} — $6.5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 之间时, 热电性能表现出明显的颈尺寸依赖性. 在室温下, 当颈的尺寸从 34 nm 减小到 16 nm 时, 多孔硅微带的热导

率从 7.2 ± 0.7 降低到 $1.8 \pm 0.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 对于低 ($3.1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$), 中 ($2.0 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) 和高掺杂 ($6.5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) 的多孔硅微带, Seebeck 系数分别为 470 ± 32 , 270 ± 22 和 $197 \pm 14\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$, 数值和相对应掺杂的硅微带近似; 但是多孔结构的引入对电导率产生了不利的影响, 导致功率因数比较低; 由于热导率的降低幅度比较大, 当掺杂浓度为 $2.0 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, 颈的尺寸为 24 nm 时, 多孔硅微带的 ZT 值达到了 0.05, 是相应硅微带的 5 倍. 但是该 ZT 值低于先前报道的多孔硅微带 ($ZT = 0.4$, 300 K).

声子晶体的形式各种各样, 如图 6 所示. 2017 年 Park 等^[50]测量了如图 6(a) 和 6(b) 所示的厚度为 80 nm 的硅纳米带和蛇形硅纳米带. 实验测得的热导率从约 $47\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (硅纳米束) 降低到约 $31\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (蛇形硅纳米束). 2018 年, Park 课题组^[51]又通过相似微悬浮结构研究了如图 6(c) 和 6(d) 所示的厚度为 75 nm 的硅纳米带的热电性能, 其中硅纳米带具有梯状结构, 图中矩形孔的宽度和长度分别为约 830 nm 和 130 nm. 实验测得的热导率随着矩形孔间距的减小和数量的增多, 其值从约 $45\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 减小到约 $31\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

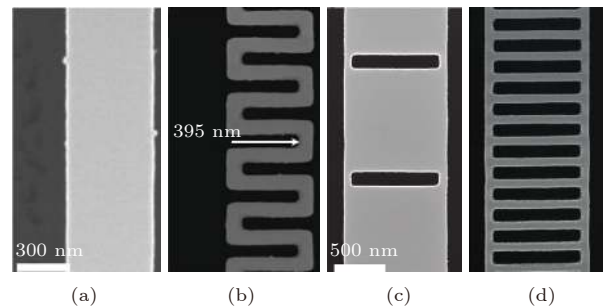


图 6 扫描电子显微镜 (SEM) 图像 (a) 纳米带 (470 nm 宽, 80 nm 厚)^[50] (b) 蛇形纳米带 (470 nm 宽, 80 nm 厚, 狭缝长 395 nm)^[50]; (c) 梯状结构纳米带, 矩形孔间距为 970 nm^[51]; (d) 梯状结构纳米带, 矩形孔间距为 70 nm^[51]

Fig. 6. Scanning electron microscopy (SEM) images: (a) Nanoribbon (470 nm wide, 80 nm thick)^[50]; (b) serpentine nanoribbon (470 nm wide, 80 nm thick, 395 nm long slit)^[50]; (c) ladder-structured nanoribbon with rectangular hole of 970 nm^[51]; (d) ladder-structured nanoribbon with rectangular hole of 70 nm^[51].

由于合金散射, 超晶格结构纳米线材料的 ZT 值会进一步被优化. 在 2003 年, Li 等^[52]在 20—320 K 的温度范围内测量了直径分别为 58 和 83 nm 的单晶 Si/SiGe 超晶格纳米线的热导率. 发现这

些 Si/SiGe 超晶格纳米线的热导率比相应尺寸的 Si 纳米线的热导率低的多. 而且 2012 年 Lee 等^[53] 对气液固 (vapor-liquid-solid, VLS) 方法生成的 SiGe 纳米线进行了热电性能测量, 发现在 450 K 时, SiGe 纳米线的热导率低至 $1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, ZT 值达到了 0.46; 经过理论计算在 800 K 时, ZT 值会超过 2. 2017 年 Li 等^[54] 研究了基于应变工程卷曲和压缩技术制造的径向和平面 Si/SiO_x 杂化纳米膜超晶格的热电性能, 其中单晶硅与界面明确的非晶 SiO_x 交替出现, Si 和 SiO_x 的厚度分别为约 20 nm 和约 2 nm. 实验发现, 对于卷曲 1 圈的 Si/SiO_x 纳米薄膜, 其厚度约为 24 nm, 在室温下的热导率值为 $7.64 \pm 0.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 卷曲 2 圈的 Si/SiO_x 纳米薄膜在 300 K 时的热导率为 $6.2 \pm 1.08 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 当卷曲 5 圈时, 热导率降低到 $3.28 \pm 0.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 在室温下, 测得的平面 5 层 Si/SiO_x 杂化纳米膜超晶格的面内热导率值为 $5.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 热导率的大幅降低主要由于受到非晶 SiO_x 层中声子过程的强烈影响.

除了以上所述因素, 还可以通过后续处理减小材料的热导率. 比如, 2019 年 Choe 等^[55] 研究了离子束照射对 Si 纳米薄膜 (2 μm 宽, 厚 120 nm, 长 20 μm) 热导率的影响. 实验发现, 原始 Si 纳米薄膜的热导率值在室温下为 $65 \pm 5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 当进行 2×10^{15} 和 1×10^{18} 离子/ cm^2 的照射后, 热导率变为 $30 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

2) InAs 微纳结构

2007 年 Mavrokefalos 等^[56] 通过电子束光刻和深反应离子刻蚀技术制备了宽度不同, 厚度为 40 nm 的 InAs 膜, 并通过 Zyvyex S100 纳米操纵器系统, 将蚀刻的 InAs 纳米膜从基板转移到双悬空岛 MEMS 结构微器件上. 实验测得的 InAs 纳米膜在 300 K 的 ZT 值为约 0.008.

2014 年 Karg 等^[57] 在 Si 晶片为起始材料的基础上制备了相似的微悬浮结构, 并对选择性区域外延生长的 InAs 纳米线进行了热电特性表征. 实验测得长度为 2.75 μm , 直径为 125 nm 的 InAs 纳米线在 300 K 时的 ZT 值仅为 5.4×10^{-4} , 这主要由功率因数 ($4.6 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, 300 K) 过小而导致的, 功率因数较小的原因是由于表面电荷和表面缺陷限制了电子迁移率.

3) 其他材料微纳结构

该结构除了测量传统 Si 微纳米材料的热电参

数, 还可以测量柔性复合材料, 石墨烯等材料. 该结构还可以用来研究相干声子边界散射现象. 代表性结果按照柔性复合材料, 纳米线/纳米带材料, 石墨烯材料排列.

柔性复合薄膜热电材料在可穿戴设备领域应用前景广阔, 2019 年 Jin 等^[58] 利用相似微悬浮结构研究了 Bi₂Te₃-SWCNT 柔性薄膜复合材料的热电性能. 实验发现, 该材料在室温下的功率因数为 $1600 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, 当温度上升到 473 K 时, 功率因数减小到 $1100 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, 面内晶格热导率为 $0.26 \pm 0.03 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 最大 ZT 值在室温下为 0.89.

一维纳米线材料增加了声子的边界散射, 显著的降低了材料的热导率值. 2016 年 Xu 等^[59] 研究了通过蒸气传输生长的 PbSnTe 纳米线的热电性能. 实验发现, PbSnTe 纳米线 (宽 459 nm, 厚 170 nm) 的晶格热导率在室温时为约 $0.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 低于体材料 (约 $1.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), ZT 值为约 0.035, 比体材料高一个数量级.

2016 年 Ko 等^[60] 研究了 Sb₂Se₃ 纳米线和纳米束的热电性能. 实验发现, 直径为 680 nm 的单个 Sb₂Se₃ 纳米线具有 $0.037 \pm 0.002 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 热导率值, 相比体材料热导率 ($0.36\text{—}1.9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 低一个数量级, 并且在 300 K 时得到的 ZT 值为 1.55×10^{-6} .

2018 年 Wang 等^[61] 研究了通过溶液处理生长技术合成的单晶 CH₃NH₃PbBr₃, CsPbBr₃ 和 CH₃NH₃PbI₃ 纳米线的热电性能. 实验发现在室温下, CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃PbBr₃ 和 CsPbBr₃ 的热导率分别为 0.22, 0.32 和 $0.36 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

2010 年 Roh 等^[62] 测量了通过自发生长方法生长的单晶 Bi 纳米线室温下的热导率, 当 Bi 纳米线的直径为 98 nm 时, 热导率值从块体 Bi 的 $8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 减小到 $1.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

2015 年 Liu 等^[63] 通过相似微悬浮结构对黑磷纳米带的各向异性面内热导率进行了研究. 实验发现, 当温度高于 100 K 时, ZZ(zigzag) 方向纳米带的热导率高于 AC (armchair) 方向纳米带, 两者之差高达约 $7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 当温度为 300 K 时, 沿 ZZ 和 AC 方向的热导率比值达到了 2. 实验还发现热导率沿 ZZ 和 AC 方向都显示出明显的厚度依赖性, 随着厚度从约 300 nm 减小到约 50 nm, ZZ 纳米带的热导率从约 27 减小到约 $12 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, AC 纳米带的热导率从约 15 减小到约 $5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

该 MEMS 微结构也可以用来研究具有高热导率的碳纳米管和石墨烯等材料的热传输特性, 2014 年 Wu 等 [64] 成功的测量了直径为 50 nm 的碳纳米管在室温下的热导率值, 约为 137 W/(m·K). 2014 年 Xu 等 [65] 研究了悬浮单层石墨烯中长度和热导率的关系. 实验发现, 在室温下与体材料相反, 即使样品长度远大于平均声子自由程, 热传导率也会持续增大, 并与样品长度保持对数发散, 这主要是由于单层石墨烯中声子二维性质的影响.

通过降维的方式, 可以研究热传输过程中相干声子边界散射现象. 比如, Alaie 等 [66] 通过相似微悬浮结构在测量具有两条热流通路的样品热电参数时, 通过 FIB 对样品进行切割, 破坏一条热流通路, 成功的测量出了样品的热阻和接触热阻. 此外, 对同一 SiN_x 样品进行多次表征, 发现触点热阻的改变小至 0.2 K/ μW . 2015 年 Alaie 等 [67] 又通过同样的微悬浮结构, 对通过 FIB(Ga 离子) 制备的声子晶体进行了研究. 在室温下, 通过在最小特征尺寸 > 100 nm 的多孔硅中观察到了相干声子边界散射现象.

3.2 经典双悬空岛结构二

3.2.1 测试原理

在测量过程中为了减小热对流损失, 测量是在真空中完成的, 测量的原理如图 7(a) 所示. 首先给悬空岛中间的蛇形电阻加电压或者电流, 用来产生热量, 假设产生的热量为 Q :

$$Q = P_H = V_H \cdot I_H, \quad (22)$$

其中, P_H 为焦耳功率, V_H 为热端蛇形电阻所加电压, I_H 是流过蛇形电阻的电流. 假设悬空薄膜上加热端产生的热量均匀的流向薄膜的两端, 流向每端的热量为 $Q/2$, 通过测量得到传感器端的 Pt 的电阻值, 由于 Pt 金属的电阻值和温度呈线性关系, 可以得到传感器端的温度, 为 T_S , 同样测量加热端的蛇形电阻的电阻值, 转化成温度为 T_H , 温差为 ΔT :

$$\Delta T = T_H - T_S, \quad (23)$$

ΔT 和 P_H 的关系如图 7(b) 所示.

薄膜的热导率 κ 可以表示为

$$\kappa = G_m \frac{L}{W \cdot t}, \quad (24)$$

其中, G_m 为薄膜的热导, L , W 和 t 分别为顶层硅薄膜的长度、宽度和厚度. 在测量过程中, 由温差 ΔT 找到相对应的 P_H , 由公式 $Q/2 = P_H/2 = G_m(T_H - T_S)$ 可以得到热导 G_m 的值. 将 G_m 代入热导率公式 (24) 中可以得到薄膜的热导率.

3.2.2 制备方法

起始材料为 SOI 晶片, 顶层硅的厚度为 70 nm. 第一步首先通过高分辨率的光刻定义了声子晶体图案, 之后使用氯为基的 RIE 在顶层硅上刻蚀出多孔, 得到声子晶体的孔直径为 20 nm, 孔间距为 60 nm, 非常均匀且没有缺陷, 如图 8(a) 所示. 第二步先在制备的多孔顶层硅上面生长 12 nm 厚的热氧化物 (SiO_2) 作为刻蚀停止层, 再在 SiO_2 层上通过 LPCVD 技术沉积一层 100 nm 厚的低应力

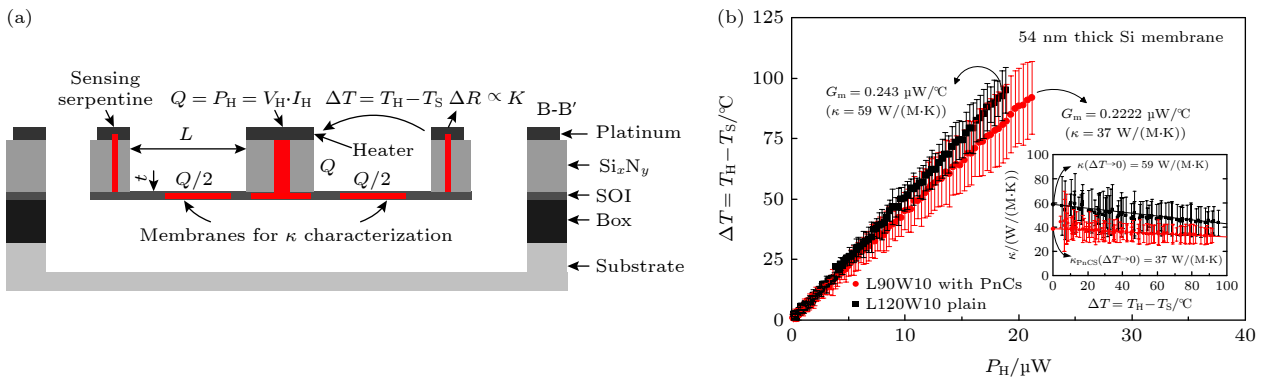


图 7 (a) MEMS 悬空结构热电参数测量原理图 [68]; (b) 普通薄膜和声子晶体薄膜低温端和高温端温度差和加热功率的关系, 其中插图为声子晶体热导率与温差 ΔT 的关系 [68]

Fig. 7. (a) Schematic diagram of MEMS suspended structure thermoelectric parameter measurement [68]; (b) the relation between the temperature difference and heating power between the low temperature end and the high temperature end of the plain film and the phononic crystal film is shown in the figure. Inset plot presents the relation between κ of the phononic crystal and the temperature difference ΔT [68].

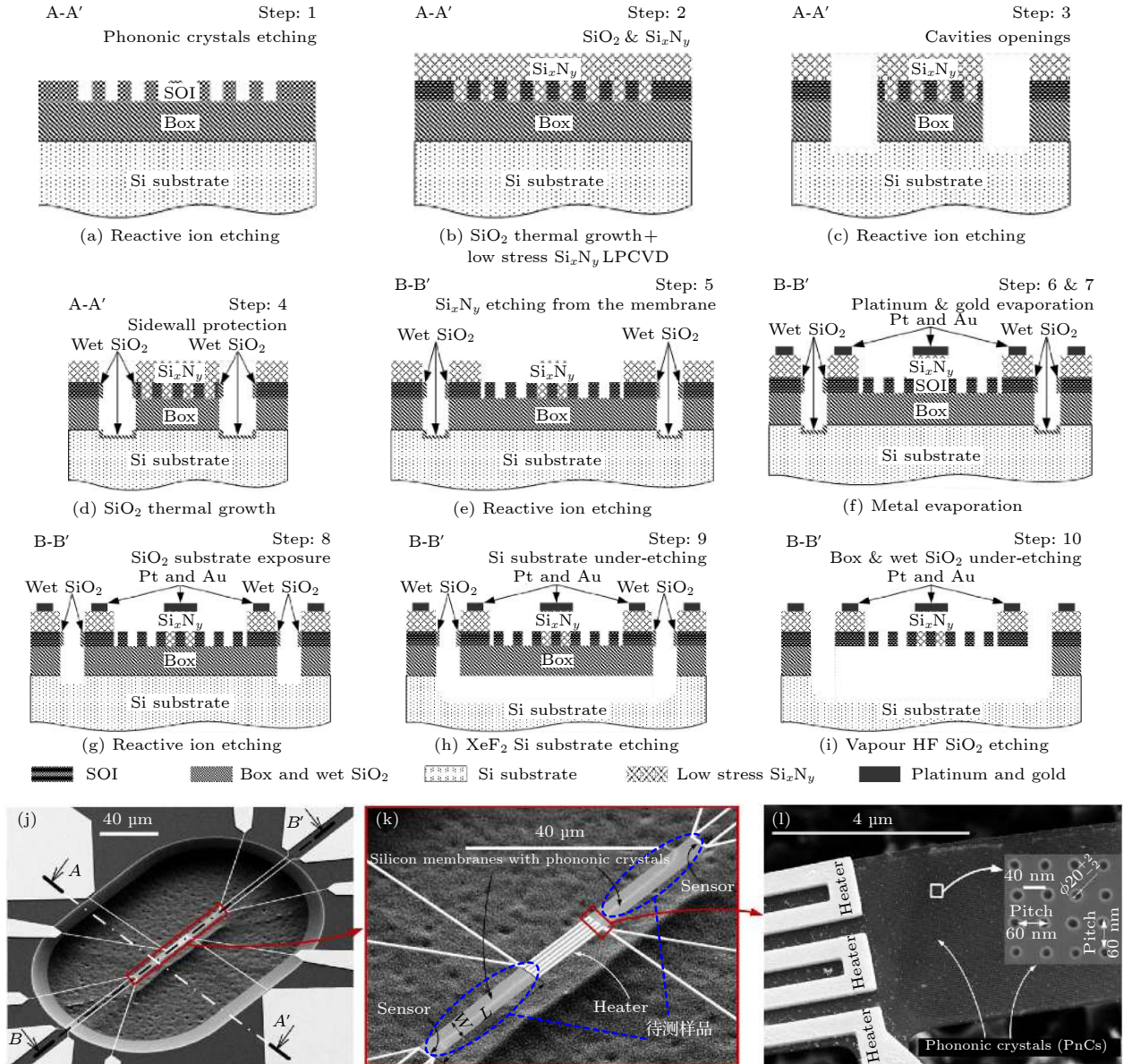


图 8 集成声子晶体悬浮硅薄膜热导率测量平台的制作顺序. 在加工的每个步骤之后, 均使用照片中沿 A-A' 和 B-B' 切割线的横截面图显示了工艺流程. 最左边的 SEM 图显示了整个微悬空设备, 中间的 SEM 图显示了放大的薄膜, 最右边的 SEM 图显示了声子晶体, 并突出了它们的维度^[68].

Fig. 8. Manufacturing sequence of thermal conductivity measurement platform of suspended thin-film silicon with integrated phononic crystals. Process flow showed after each step of fabrication using cross-sectional view along A-A' and B-B' cutlines presented in the photo. The leftmost SEM image showed the entire micro-suspension device, the middle SEM image showed the enlarged film, the rightmost SEM image showed the phononic crystals and highlighted their dimensions^[68].

氮化硅 (Si_3N_4), 如图 8(b) 所示. 第三步在 SF_6/Ar 气氛下, 使用 RIE 刻蚀到 Si 衬底层打开两个开口, 如图 8(c) 所示. 第四步通过湿法氧化生成 SiO_2 用来保护顶层硅的侧壁, 如图 8(d) 所示. 第五步使用 SF_6/Ar 为基的 RIE 有选择的刻蚀掉部分 Si_3N_4 覆盖层, 刻蚀到埋氧层停止, 以避免寄生热传导, 如图 8(e) 所示. 第六步和第七步是金属化过程, 首先生长 30 nm 厚的 Pt 层, 用来作为加热器和传感器; 之后再生长 250 nm 厚的 Au 层, 用来作为测

量垫, 如图 8(f) 所示. 第八步为了使 Si 衬底暴露出来, 使用 CH_4 , N_2 , O_2 为基的 RIE 有选择的除去第四步生长在 Si 衬底上的 SiO_2 层, 如图 8(g) 所示. 第九步和第十步是为了让膜完全悬空, 与衬底分离, 首先在 XeF_2 气相中对衬底硅进行欠刻蚀, 之后通过气态 HF 刻蚀掉埋氧层得到悬空器件, 悬空器件由一个悬空岛和 12 条悬臂组成, 如图 8(h) 和 8(i) 所示. 图 8(j)—8(l) 所示为最终制备成功的器件图^[68].

成功制备出来的悬空器件可以精确的测量带有声子晶体的薄膜硅膜的热导率. 测量结果表明, 当 Si 薄膜的厚度为 54 nm 时, 普通 Si 薄膜的热导率值为 $59 \pm 10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 与体 Si 相比减小了两倍还多; 当 Si 薄膜上具有声子晶体时, 热导率进一步减小, 其值减小到 $34.5 \pm 7.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

3.3 激光反射测温单悬空岛结构

为了限定热传导的通道, 双悬空岛是将热端和冷端都悬空起来. 针对传热的瞬态过程, 单悬空岛仅仅悬空热端或者冷端, 显著降低了工艺的复杂性. 该结构同样可以用于热电性能的测试.

3.3.1 测试原理

单悬空岛结构采用时域热反射测量法 (time-domain thermoreflectance, TDTR) 在 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 真空下测试了热导率, 真空条件是为了最小化热对流, 提高测量精度. TDTR 技术首先通过一束调制的脉冲激光对金属 Al 垫进行加热, 之后用连续波二极管激光同样照射金属 Al 垫, 连续波激光束的反射由直接连接到示波器的光电探测器监控^[69,70]. 图 9(a) 表示了 3 种不同宽度 (152 nm, 92 nm, 60 nm) 纳米线的 TDTR 信号随时间的变化, 其中纳米线的长度和高度分别为 $15 \mu\text{m}$ 和 145 nm . 散射点是实验测量数据, 线是 Al 垫温度随时间演变的模拟数据. 在最初被短激光脉冲加热后, 表面温度突然升高, 然后缓慢冷却, 通过与合适的理论模型比较, 从中提取样品的热特性. 该测量给出了由于加热脉冲引起的温度变化 (ΔT) 和样品反射率变化 (ΔF) 之间的关系, 可以描述为

$$\Delta F/F = C_{\text{tr}} \Delta T, \quad (25)$$

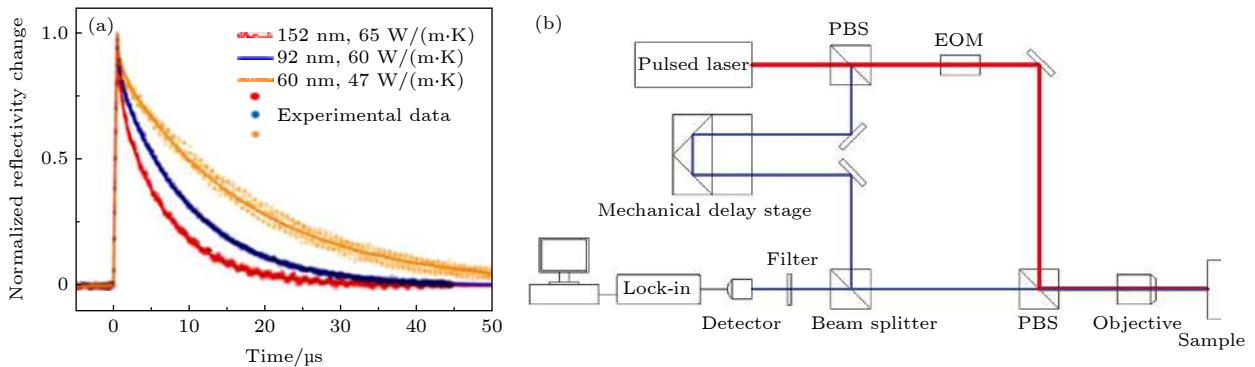


图 9 (a) 不同宽度的纳米线的实验 (散点) 和模拟拟合 (线)^[71]; (b) 基于超快脉冲激光系统的 TDTR 实验装置示意图^[72]

Fig. 9. (a) Experimental (scattered points) and simulation fitting (lines) for three nanowires of different width^[71]; (b) sketch of the TDTR experimental setup based on an ultrafast-pulsed-laser system^[72].

其中 C_{tr} 是热反射系数. 通过实验获得的 TDTR 信号和理论模型的比较, 获得样品的热导率.

3.3.2 单悬空岛制备方法

起始材料为 SOI 晶片, 顶层硅的厚度为 145 nm , 埋氧层厚度为 $1 \mu\text{m}$. 第一步通过电子束光刻技术定义了金属垫的形状和位置. 第二步在第一步的基础上通过电子束物理气相沉积技术生长了厚度为 125 nm 的 Al 层, 然后进行剥离, 剥离之后在顶层硅层上留下了 Al 金属垫的阵列. 第三步又一次通过与第一步对准的电子束光刻技术定义了金属垫周围的纳米结构. 第四步在反应离子蚀刻/感应耦合等离子体系统中, 以 SF_6/O_2 气体作为蚀刻剂, 蚀刻顶层硅层. 最后使用氢氟酸去除埋氧层形成完全悬空结构, 如图 10 所示^[71].

单悬空岛结构成功的测量了硅纳米线和一维声子晶体纳米结构的热导率. 测试表明当 Si 纳米线长度固定为 $15 \mu\text{m}$ 时, 宽度为 152, 122, 92, 80, 67 和 60 nm 时, 对应的热导率分别为 65, 63, 60, 57, 53 和 $47 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 纳米线的宽度减小使表面散射增大, 导致纳米线的热导率降低. 当纳米线的宽度比纳米线的厚度小时, 热导率的减小非常显著. 一维声子晶体纳米结构的颈部尺寸为 89 nm , 最大宽度尺寸为 300 nm , 周期为 300 nm . 通过对宽度为 89 nm 的纳米线进行仿真, 得到了一维声子晶体纳米结构热导率的最佳拟合, 热导率值约为 $58 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比相应尺寸纳米线的热导率低的多, 主要原因可能是除了存在于纳米线中的散射效应之外, 还有一些其他的效应在降低导热系数中发挥作用, 例如由于一维声子晶体纳米结构的大的部分导致的反向散射.

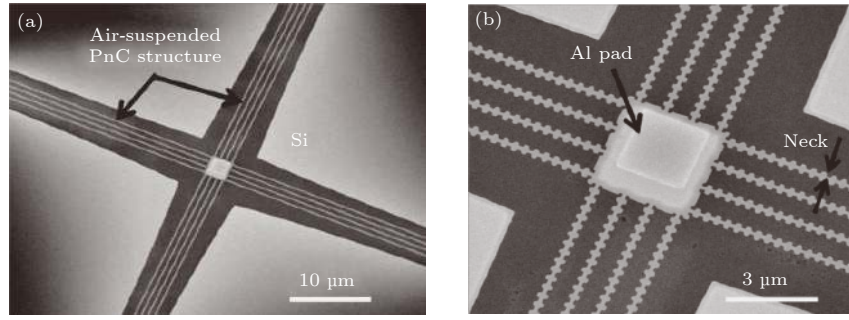


图 10 Si 声子晶体纳米结构的 SEM 照片 (a) 悬浮结构的全局图像^[71]; (b) 放大的器件结构图, 显示了中心金属垫和鱼骨形状的晶体, 其中颈部尺寸为 89 nm^[71]

Fig. 10. SEM images of Si phononic crystal nanostructure: (a) Global image of suspended structure^[71]; (b) enlarged device structure diagram showing the central metal pad and fishbone shaped crystal, where in the neck size is 89 nm^[71].

表 1 测量的悬浮 h-BN 样品的尺寸
Table 1. Measurement of the size of suspended h-BN samples.

	原子层数	宽度/μm	悬浮的长度/μm
h-BN1	12 ± 1	9.0	3.0
h-BN2	12	6.7	5.0
h-BN3	11	6.5	7.5
h-BN4	5	6.6	7.5

3.4 悬浮六方氮化硼悬空结构

3.4.1 测试原理

将微结构放置在真空低温恒温器中, 对 4 种不同尺寸的样品进行了测量, 样品尺寸如表 1 所示.

测量的热阻原理图如图 12(h) 所示, 其中, T_1 , T_2 , T_3 , T_4 分别表示 4 条 Cr/Pt 金属线的温度; R_m 为层状 h-BN 和下面两根 SiN_x 条的等效热阻, R_b 是 h-BN 样品两端的 4 个 Cr/Pt/ SiN_x 悬臂中每个悬臂的热阻, R_0 和 R'_0 是连接 U 形 Cr/Pt 线和相邻的 Cr/Pt 直线之间的 SiN_x 的热阻. 在测量过程中, 给其中一条 U 形 Cr/Pt 金属线进行电加热, 测量了 4 条金属线中每条的电阻, 以确定每条金属线的平均温升 ($\Delta \bar{T}_j$, $j = 1, 2, 3, 4$). 对于另外一条 U 形和两条直线金属线而言, 金属线的中点处的温升是平均温升的两倍, 即 $\Delta T_j = T_j - T_0 = 2\Delta \bar{T}_j$, $j = 2, 3, 4$, 其中 T_0 是衬底的温度. 另外, U 形加热金属线中点处的温度升高为 $\Delta T_1 = 3/2\Delta \bar{T}_1 - 1/2(\Delta \bar{T}_2 + \Delta \bar{T}_3 + \Delta \bar{T}_4)$. 4 条 Cr/Pt/ SiN_x 悬臂的热阻值 (R_b) 设计完全相同, 结合图 11 (h) 中的热阻电路, 可以从加热 U 形金属线的热传导分析得出, $R_b = 2(\Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3 + \Delta T_4)/Q$, 其中 Q 是 U 形金属线的电加热速率. 通过相似的分析

可以得到悬浮的 h-BN 和下面两根 SiN_x 条的等效热阻 R_m , $R_m = R_b(\Delta T_2 - \Delta T_3)/(\Delta T_3 + \Delta T_4)$. 悬浮的 h-BN 和下面两根 SiN_x 条的相应热导为 $G_m = 1/R_m$. 当设备上没有 h-BN 时, 使用相同的程序测量了两个 SiN_x 条的热导 (G_n). 之后, 得到悬浮的 h-BN 的热导和热阻分别为 $G_s = G_m - G_n$ 和 $R_s = 1/G_s$. 得到的 h-BN 样品的热阻包括扩散热阻 (R_d) 和接触热阻 (R_c), 即 $R_s = R_d + R_c$, 其中 $R_d = L/(\kappa tW)$, κ , L , t , W 分别为悬浮的 h-BN 的热导率、长度、厚度和宽度, 如图 11(a) 所示. 可以通过透射电子显微镜和扫描电子显微镜测量 h-BN 样品的层数和横向尺寸, 可以通过原子力显微镜和从悬浮 h-BN 样品折叠边缘处的 (0002) 晶格条纹两种方式获得样品的厚度. 图 11(b) 展示了带有样品的微悬浮结构的 SEM 图.

3.4.2 制备方法

根据图 12(a)—12(d) 所示的步骤, 将多层六方氮化硼 (h-BN) 样品转移并悬浮在由 SiN_x 悬臂制成的矩形框架上. 第一步, 将层状 h-BN 从 h-BN 粉末晶体上剥离到覆盖有大约 290 nm 厚热氧化物的硅衬底上, 如图 12(a) 所示. 第二步, 将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 层旋涂在样品层上并使用电子束光刻技术进行图形化后, 通过 CF_4/O_2 等离子刻蚀除掉暴露区域的层状 h-BN, 以形成矩形的 h-BN 带. 随后, 通过电子束光刻和金属剥离工艺在图形化的 h-BN 周围沉积 Au 对准标记, 如图 12(b) 所示. 第三步, 将大约 1.5 μm 厚的 PMMA 薄膜层旋涂到热氧化物层上. 之后将其置 1% 的氢氟酸溶液中, 用于除去热氧化层, 以使 PMMA 层分离出来. 层状 h-BN 样品和金对准标记附着到在 PMMA

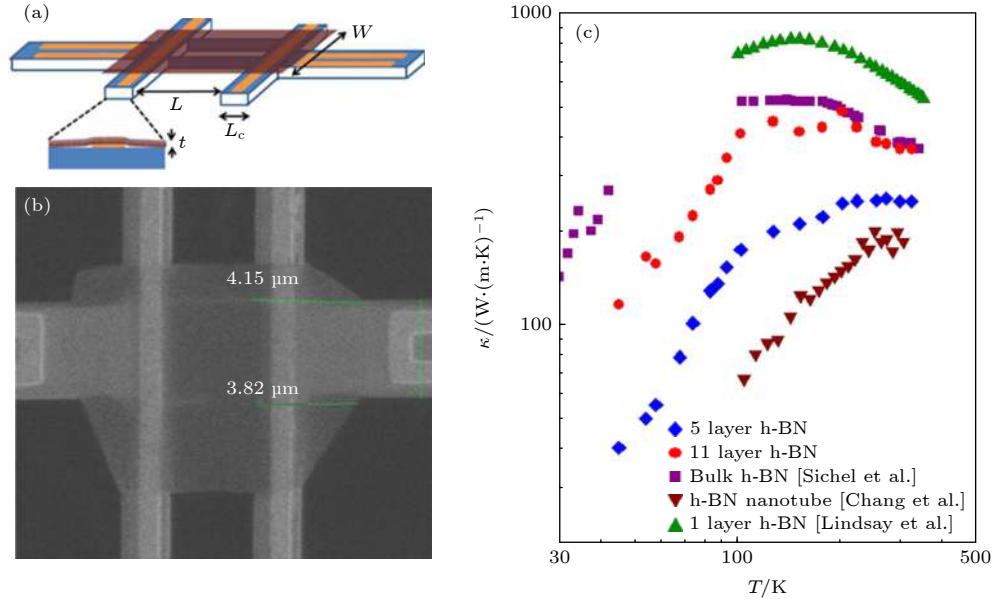


图 11 (a) 悬挂在微桥装置中央框架上的 h-BN 样品的相关尺寸的示意图^[73]; (b) 微悬浮结构的 SEM 图, 悬浮结构上的样品为 h-BN^[73]; (c) 两个 $7.5 \mu\text{m}$ 长, 11 层和 5 层厚悬浮 h-BN 样品的导热系数随温度的变化关系, 并与其他人的实验结果进行了对比^[73]

Fig. 11. (a) Schematic diagram of the relevant dimensions of the h-BN sample suspended on the central frame of the microbridge device^[73]; (b) SEM image of micro-suspension structure, the sample on suspension structure was h-BN^[73]; (c) the relationship between the thermal conductivity of two samples of $7.5 \mu\text{m}$ long, 11 layer and 5 layer thick suspension h-BN and the temperature is studied and compared with the experimental results of others^[73].

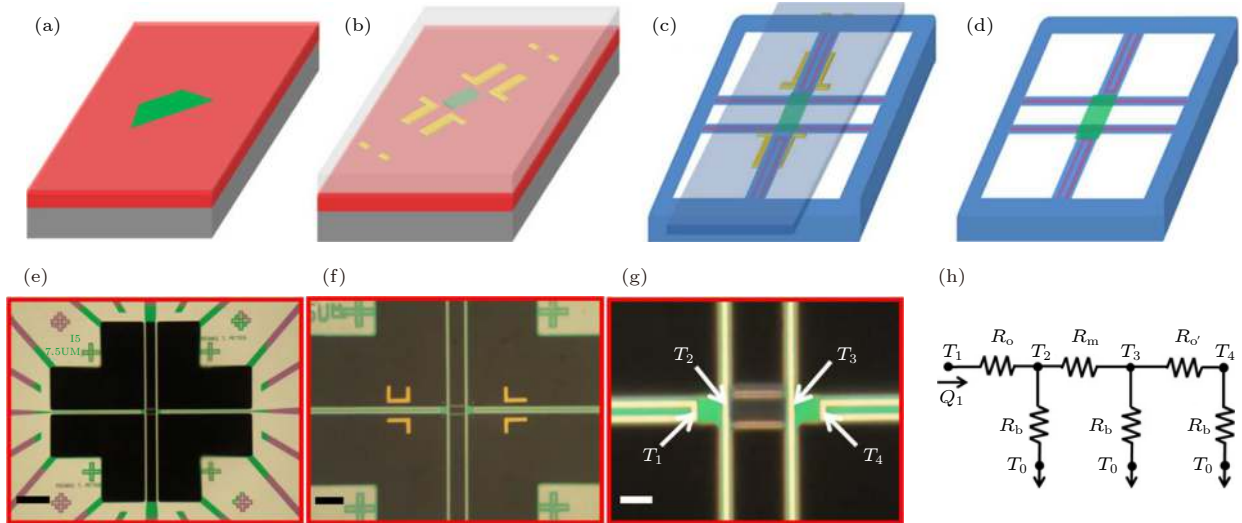


图 12 样品 h-BN 的转移和器件图^[73] (a) 在被热氧化物 (红色) 覆盖的硅衬底 (灰色) 顶部剥落的几层 h-BN 薄片 (绿色); (b) 基底上的金标记 (金色) 和覆盖有图案的几层 h-BN 带的 PMMA 层 (半透明); (c) 转移到微桥设备顶部的 PMMA 载体层 (蓝色); (d) PMMA 层溶解后, 少量 h-BN 层悬浮在微器件的中心 SiN_x 框架上; (e) 微桥设备; (f) 在设备上对齐 PMMA 层; (g) 溶解 PMMA 层后悬浮在装置上的 11 层 h-BN 样品; (h) 测量装置的等效热电路, (e)–(g) 部分中刻度条分别代表 25 , 10 和 $5 \mu\text{m}$

Fig. 12. The h-BN sample transfer and device diagram^[73]: (a) A few-layer h-BN flake (green) exfoliated on top of a Si substrate (gray) covered by thermal oxide (red); (b) Au marks (golden) on the substrate and a PMMA layer (semitransparent) covering the patterned few-layer h-BN ribbon; (c) PMMA carrier layer transferred on top of the microbridge device (blue); (d) few-layer h-BN suspended on the central SiN_x frame of the microdevice after the dissolution of the PMMA layer; (e) microbridge device; (f) PMMA layer aligned on the device; (g) an 11-layer h-BN sample suspended on the device after dissolving of the PMMA layer; (h) equivalent thermal circuit of the measurement device, the scale bars in the (e)–(g) section represent 25 , 10 and $5 \mu\text{m}$, respectively.

膜上, 漂浮在溶液顶部. 之后用去离子水全面彻底的冲洗后, 将湿的 PMMA 薄膜在光学显微镜下

手动对准微悬浮设备, 如图 12(c) 和 12(f) 所示. 悬浮微结构由 500 nm 厚的图形化的 SiN_x 膜和 4 条

图形化的 10/70 nm 厚的 Cr/Pt 金属线组成, 如图 12(e) 所示. 第四步, 当去离子水蒸发后, 将器件在 150 °C 的真空中进行退火处理, 这可以增加层状 h-BN 和微悬浮结构之间的粘附力. 随后将 PMMA 薄膜溶解在加热约 60 °C 的丙酮溶液中, 然后干燥. 图 12(g) 显示了一个完整的设备, 该设备由悬浮的 11 层 h-BN 样品组成 [73].

通过该悬浮结构成功的测量了 h-BN 样品的热导率, 如图 11(c) 所示. 在设备制备过程中发现样品表面上存在聚合物残留层, 这些聚合物残余物会在低温下抑制 h-BN 样品的热导率, 主要由于聚合物残余会使 h-BN 样品中低频声子的散射增加, 使 5 层 h-BN 样品的热导率在室温下降低到约 250 W/(m·K), 然而 11 层 h-BN 样品在室温时的热导率约为 360 W/(m·K), 接近报道的块体 h-BN 的基面值. 2010 年 Seol 等 [74] 利用该结构成功测量了悬浮单层石墨烯样品的热参数, 发现在室温下, 悬浮单层石墨烯的热导率值高达 600 W/(m·K).

3.5 悬空四探针结构

制备好的纳米线, 可以通过微操作, 焊接到双悬空岛或单悬空岛上, 研究其热电性能, 还可以通过悬空四探针结构测试其热电性能.

3.5.1 测试原理

通过四探针测试方法成功的获得了单个纳米线的固有热导和接触热阻. 测量装置的热阻等效电路如图 13(c) 所示. 在测量过程中, 第 i 条 Pt/SiN_x 线通以直流电流 (I) 被加热, 用来产生热量, 期间并用四探针测量获得压降 V 和电流 I 的比值直接得到电阻 $R_{e,i}$, 第 j 条 Pt/SiN_x 线的平均温升 ($\bar{\theta}_{j,i}$) 可以通过使用四探针法测量电阻的变化来获得, 测量时通以 1 μ A 的正弦激励电流. 因为 Pt 电阻和温度的变化呈现直线关系, 电阻的改变可以转化成温度的变化. 当 i 和 j 在 1—4 范围内发生变化时, 总共可以获得 4×4 个测量数据, 这些数据是关于 $\bar{\theta}_{j,i}/(IV)_i$ 的, 其中 V 和 $(IV)_i$ 分别为第 i 条线的压降和焦耳加热速率. 首先, 当第 i 条温度计线被电加热时, 可以从测量的 $\bar{\theta}_{j,i}$ 获得第 j 条温度计线在与纳米线的接触点处的温度升高 ($\theta_{c,j,i}$). 因为硅衬底的热扩散电阻比悬着的温度计线的热扩散电阻低两个数量级, 因此在每个悬挂式温度计线的两端的温升 (θ_0) 可以忽略不计. 另外, 测量是在高真空

下进行的, 用来消除气体分子的表面热损失; 悬臂表面的辐射热损失与悬臂内部的热传导的比可以通过 $\alpha = \cosh \beta L - 1$ 获得, 其中 $\beta = \sqrt{4\varepsilon\sigma T^3 P/kA}$, κ , L , P , A 分别为悬臂的热导率、长度、截面周长、截面面积, T 是系统的平均温度和, ε 是表面辐射率. 对于温度计线, 该比值小于 1.5×10^{-3} , 对于测量的硅纳米线, 该比值小于 1×10^{-6} . 因此, 辐射损失可以忽略不计. 因此, 如果第 j 条温度计线不是第 i 条加热线, 则第 j 条线中的温度分布是线性的, 如图 13(b) 所示, 因此可得:

$$\theta_{c,j,i} = 2\bar{\theta}_{j,i}, j \neq i. \quad (26)$$

此外, 从图 13(c) 的热阻电路可以得到从每条温度计线进入纳米结构的热流:

$$Q_{j,i} = -\theta_{c,j,i}/R_{b,j}, j \neq i, \quad (27)$$

$$Q_{i,i} = -\sum_{j,j \neq i} Q_{j,i}, \quad (28)$$

其中, 4 条温度计线中每条的热阻为

$$R_{b,j} = \frac{L_j}{2\kappa_j A_j} \left[1 - \left(\frac{d_j}{L_j} \right)^2 \right], \quad (29)$$

其中, κ_j , A_j 和 $2L_j$ 分别为第 j 条悬浮温度计线的有效热导率、横截面积和长度, 而 d_j 是第 j 条直线的中心点到纳米线样品的偏离, 如图 13(b) 所示. 由式 (28) 给出的第 i 条线上的焦耳加热和接触点处的热流边界条件, 热传导方程的解得到如下抛物线温度分布曲线, 它是离中心的距离 (x) 的函数:

$$\theta_{i,i}(x) = \frac{(IV)_i}{4\kappa_i A_i L_i} (L_i^2 - x^2) + \frac{d_i + (-1)^{H(d_i-x)} L_i}{2\kappa_i A_i L_i} \times [x - (-1)^{H(d_i-x)} L_i] Q_{i,i}, \quad (30)$$

其中, 对于 $\chi < 0$ 和 $\chi \geq 0$, Heaviside 阶跃函数 $H(\chi)$ 分别取值为 0 和 1. 获得的温度分布可用于计算第 i 条加热线的平均温升

$$\bar{\theta}_{i,i} = \frac{1}{2L_i} \int_{-L_i}^{L_i} \theta_{i,i}(x) dx, \quad (31)$$

可以进行积分以获得以下关系:

$$\sum_{j=1}^4 \frac{\bar{\theta}_{j,i}/(IV)_i}{R_{b,j}} = \frac{1}{3 \left[1 - (d_i/L_i)^2 \right]}, i = 1, 2, 3, 4, \quad (32)$$

这 4 个方程组写成矩阵形式, 用于获得 4 个温度计线的热阻, $R_{b,1}$, $R_{b,2}$, $R_{b,3}$, $R_{b,4}$ 基于 16 组 $\bar{\theta}_{j,i}/(IV)_i$ 测量数据, 这些数据是一个可逆的 4×4 矩阵的元素.

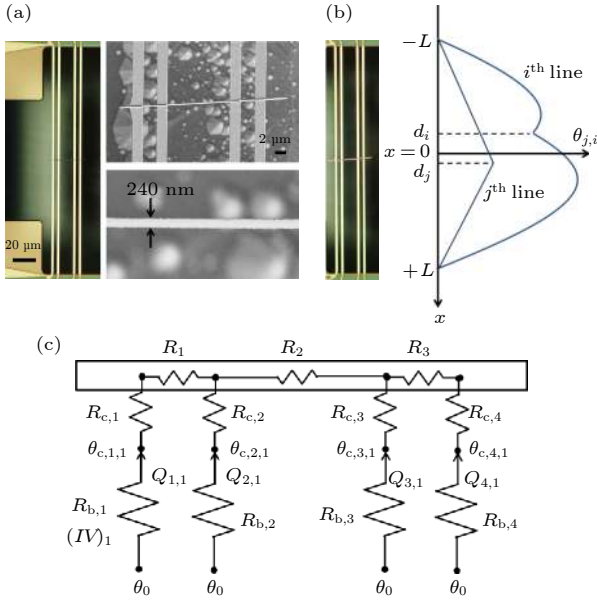


图 13 器件的结构图和等效热阻图^[75] (a) 240 nm 宽, 220 nm 厚的硅纳米线样品的光学显微照片 (左边) 和 SEM 照片 (右边), 如顶部 SEM 所示, 在从左侧开始的第一条温度计线的中心形成一个小 V 形突起, 以帮助测量每个温度计线的中心和纳米结构的接触点之间的偏差 (d_i 和 d_j); (b) 740 nm 宽, 220 nm 厚的硅纳米线样品的光学显微照片, 装配在 4 条悬浮的 Pt/SiN_x 线上, 以及沿着 Pt/SiN_x 加热线 (第 i 条线) 和一条 Pt/SiN_x 电阻温度计线 (第 j 条线, $j \neq i$) 的温度分布示意图; (c) 当第一条 Pt/SiN_x 线以 $(IV)_1$ 的速率电加热时, 测量装置的热阻电路图

Fig. 13. Structure diagram and equivalent thermal resistance diagram of the device^[75]: (a) Optical micrographs (left) and SEM images (right) of a 240 nm wide, 220 nm thick silicon nanowire sample, as shown in the top SEM, a small V-shape protrusion is patterned at the center of the first thermometer line from the left to assist in the measurement of the deviation (d_i and d_j) between the center of each thermometer line and the contact point to the nanostructure; (b) optical micrograph of 740 nm wide and 220 nm thick silicon nanowire samples, assembled on four suspended Pt/SiN_x lines, and schematic diagram of temperature distribution along the Pt/SiN_x heating line (i^{th} line) and one Pt/SiN_x resistance thermometer line (j^{th} line, $j \neq i$); (c) thermal resistance circuit of the measurement device when the first Pt/SiN_x line is electrically heated at a rate of $(IV)_1$.

利用获得的 4 个 $R_{b,j}$ 值, 可以根据式 (30) 计算出加热器线的接触点温升为

$$\theta_{c,i,i} \equiv \theta_{i,i} (x = d_i) = R_{b,i} \left[\frac{(IV)_i}{2} - 2 \left(\sum_{j=1}^4 \frac{\bar{\theta}_{j,i}}{R_{b,j}} - \frac{\bar{\theta}_{i,i}}{R_{b,i}} \right) \right]. \quad (33)$$

通过方程 (26), (27) 和 (33) 可以得到 16 对 $\theta_{c,j,i}/(IV)_i$ 和 $Q_{j,i}/(IV)_i$ 数据, i 和 j 的范围为 1—4. 这 16 对数据可以用来获得图 13(c) 中电路中的 5 个热阻,

其中 R_1 , R_2 和 R_3 分别是纳米结构的左、中、右悬浮段的固有热阻, $R_{c,1}$, $R_{c,2}$, $R_{c,3}$ 和 $R_{c,4}$ 为纳米结构与温度计线之间 4 个接触点处的接触热阻. 基于图 13(c) 的热阻电路:

$$\theta_{c,2,i} - \theta_{c,3,i} = Q_{2,i} R_{c,2} + (Q_{1,i} + Q_{2,i}) R_2 - Q_{3,i} R_{c,3}, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (34)$$

在这 4 个方程组中, 3 个方程彼此独立, 并且可以根据测得的 $\theta_{c,j,i}/(IV)_i$ 和 $Q_{j,i}/(IV)_i$ 数据来获得 3 个未知的热阻 R_2 , $R_{c,2}$ 和 $R_{c,3}$.

此外, 热阻电路还可用来获得以下信息:

$$\theta_{c,1,i} - \theta_{c,2,i} = Q_{1,i} (R_1 + R_{c,1}) - Q_{2,i} R_{c,2}, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (35)$$

4 个方程中的一个可以用来获得一个未知热阻 ($R_1 + R_{c,1}$), 这基于上文获得的 $R_{c,2}$ 和测量的 $\theta_{c,j,i}/(IV)_i$ 和 $Q_{j,i}/(IV)_i$ 数据, 而其他 3 个方程是多余的. 同理, ($R_3 + R_{c,4}$) 可以从热阻电路得出的以下 4 个方程之一获得:

$$\theta_{c,4,i} - \theta_{c,3,i} = Q_{4,i} (R_3 + R_{c,4}) - Q_{3,i} R_{c,3}, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (36)$$

通过使用线性方程组和 16 个测量的 $\bar{\theta}_{j,i}/(IV)_i$ 数据, 能够获得 $R_{b,1}$, $R_{b,2}$, $R_{b,3}$, $R_{b,4}$, $R_{c,1}$, R_2 , $R_{c,3}$, $R_1 + R_{c,1}$ 和 $R_3 + R_{c,4}$ 的热阻值. 通过方程 $\kappa = L/R_2 A$, 可以得到中间段纳米线的热导率, 其中 L 和 A 分别为中间段纳米线的长度和横截面积.

3.5.2 悬空四探针制备方法

起始材料为 SOI 晶圆片, 顶层硅厚度为 220 nm, B 掺杂浓度为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 埋氧层厚度为 3 μm . 通过电子束光刻和深反应离子刻蚀在顶层硅上得到相应的纳米线, 之后在稀释的氢氟酸溶液中腐蚀掉纳米线下面的 SiO₂, 得到悬浮的 Si 纳米线, Si 纳米线的横截面尺寸分别为 240 nm $\times$ 220 nm 和 740 nm $\times$ 220 nm. 之后将悬浮的 Si 纳米线样品转移到另一个涂有聚乙烯醇 (PVA) 层的晶片上, 然后在 Si 纳米线和 PVA 层的顶部旋涂 PMMA 层. 将 PVA 层溶解在去离子水中后, 将 Si 纳米线与 PMMA 载体层一起从晶圆上分离下来, 然后将其转移并对准在另一个 Si 晶圆上制造的 4 个悬挂的 Pt/SiN_x 温度计线上. 之后在氩气和氢气流体的低压管式炉中, 将温度加热至 350 $^{\circ}\text{C}$, 用来达到去除 PMMA 载体层的目的, 最后得到 Si 纳米线悬浮在 4 条 Pt/SiN_x 悬臂上的热测量设备^[75]. 四探针热测

量设备由四根悬挂的 Pt/SiN_x 电阻温度计线 (RT₁, RT₂, RT₃ 和 RT₄) 组成, 如图 13(a) 和 13(b) 所示. 其中 4 条 Pt/SiN_x 悬臂的详细组成为: SiN_x 的厚度为 300 nm, SiN_x 上面长有 10 nm 的 Cr 附着层, Cr 层上面沉积了 60 nm 厚的 Pt 金属层. 每条 Pt/SiN_x 悬臂的长度为 200 μm, 宽度为 2 μm, 宽度受到光刻工艺的限制, 使用电子束光刻可以进一步减小悬臂宽度. 要注意的是当 Pt/SiN_x 悬臂的宽度比纳米结构样品的中间悬浮段的长度小得多, 并且 Pt/SiN_x 线的长度比纳米结构的宽度长得多时, 温度计线和纳米结构之间的接触可以准确地近似为一个点. 为了测量比 Si 纳米线更宽的样品 (例如石墨烯薄片), 可以将 4 根温度计线的长度增大到比样品宽度大得多, 以便将接触面积视为点接触. 图 13(c) 为测量装置的热阻等效电路.

通过悬空四探针结构对制备的横截面尺寸分别为 240 nm × 220 nm 和 740 nm × 220 nm 的两种规格的纳米线进行了热电性能的研究, 成功的获得了单个纳米线的固有热导和接触热阻. 对于这两种样品, 两个接触热阻 $R_{c,2}$ 和 $R_{c,3}$ 远小于样品中间悬浮段的固有热阻 R_2 . 该方法能够测量热阻高达 1×10^4 K/μW 的样品, 可实现与蛇形的 Pt 电阻温度计设备相当的性能, 也可以实现接触热阻小至 1×10^{-3} K/μW 的测量. 2017 年 Smith 等^[76] 对 55.6 nm 厚的黑磷样品进行了热导率的测量, 样品在 ZZ 方向的热导率为 142 ± 41 W/(m·K) (80 K), 当温度为 300 K 时, 热导率减小到 65 ± 16 W/(m·K).

4 分 析

为了能够精确测量微纳米材料的热电性能, 需要准确测量出材料的热导率、电导率和 Seebeck 系数. 其中, 微纳米材料的电导率和 Seebeck 系数的测量手段已经非常成熟, 而且具有很高的测量精度, 但是, 微纳米材料热导率参数的测量仍然面临着巨大的挑战. 以上所综述的测量方法都能够准确测量出微纳米材料的热导率, 但是都有其优点和不足. 这些悬空结构避免了与衬底接触, 减少了热流通道, 使需要测量的微纳米材料上有足够的温差以促进测量的精度; 当温度发生变化时, 这些悬空器件能在几秒钟内实现热稳定.

其中经典双悬空岛结构可以同时测量同一微

纳米材料的热导率、电导率和 Seebeck 系数, 避免了由于更换样品造成的误差. 但是双悬空岛的制备工艺极其复杂, 微纳米材料的准确放置也需要特殊的仪器, 比如纳米操纵器或 FIB; 还要考虑接触热阻带来的误差. 激光反射测温单悬空岛结构制备工艺和器件结构相比双悬空岛要简单不少, 也不需要额外操作去放置微纳米材料. 但是该结构只能用来单一的测量微纳米材料的热导率, 并且整套的光电测试设备昂贵且复杂. 悬浮六方氮化硼悬空结构制备工艺有一定难度, 能够准确测量层状样品的热导率, 比如层状氮化硼、层状石墨烯. 待测样品需要在光学显微镜下手动对准, 样品转移及固定引起的粘污, 界面热阻的影响, 都限制了该测试方法的应用. 悬空四探针结构制备工艺比较简单, 可以用光刻法和简单的蚀刻工艺轻易地制作出来, 且能够同时测量出微纳米材料的固有热导率和接触热阻. 为了确保待测样品和 4 条悬臂的接触为点接触, 要保证悬臂的宽度比待测样品的中间悬浮段的长度小得多, 且悬臂的长度比待测样品的宽度长得多.

以上所有 MEMS 微悬空结构在微纳米材料热电参数测量过程中都会有一些误差无法消除, 只能通过一些措施把误差降到最低, 其中接触电阻、接触热阻以及测量过程中各种噪声是测量中误差的主要来源. 在测量过程中可以通过四探针法比较容易的消除接触电阻.

减小接触热阻的方法之一是在纳米材料与电极的接触部位沉积一层 Pt 或者 W 薄膜, 或者利用 SEM 在电极附近区域沉积一层无定型碳膜^[45,77], 如图 14(a) 和 14(b) 所示. 第二次 Pt—C 键合接触面积是第一次 Pt—C 键合的两倍, 在每次 Pt—C 键合之测量微纳米材料的热导率, 发现两次测量的热导率值是相同的, 这表明通过 Pt—C 键合可以最大程度减少微纳米材料-键合-膜界面的接触热阻. 此外还可以通过一体集成的方法同时在 SOI 顶层硅上制备出待测微纳米材料和悬空岛结构, 这样就避免了待测微纳米材料样品的转移, 也不需要沉积额外的 Pt, C 或者 W 薄膜键合, 这种设计巧妙消除了接触电阻, 并且可以基于高分辨率电子束光刻 (electron beam lithography, EBL) 技术精确控制待测微纳米材料样品的宽度和长度^[78]. 最后还可以通过选取待测微纳米材料的几何形状以增大微纳米材料样品本身的热阻最小化接触热阻的影响.

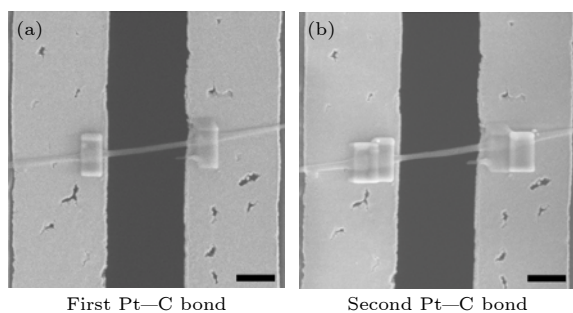


图 14 (a) 第一次 Pt—C 键合之后的 SEM 图^[45]; (b) 第二次 Pt—C 键合之后的 SEM 图^[45]

Fig. 14. (a) SEM image after the first Pt—C bonding^[45]; (b) SEM image after the second Pt—C bonding^[45].

在微纳米材料热电参数测量过程中也会受到噪声的影响,为了最小化这些不利因素的影响,可以采取一些特殊的处理措施.测试设备和回路引线应远离噪声,为了减少信号的干扰,所有的连接导线均应采用屏蔽线.在测量过程中由于低温端电阻变化导致的电压变化仅仅是微伏量级,如此小的电压改变常常淹没在噪声里,需要使用高灵敏度、强噪声抑制能力的锁相放大器来测量,可以采用 SR 830 锁相放大器测量低温端的电阻变化.微纳米材料样品产生的热电势是直流低电压信号,仅为微伏甚至百纳伏量级,因此也需要使用具有强抑制噪声能力的纳伏级直流低电压测试仪表.为了减少器件和环境之间的辐射热传递,使用了辐射隔热罩^[79,80].

5 结 论

随着电子元器件不断地微型化,微纳米尺度的热管理显得愈发重要, MEMS 微悬空结构可以精确全面地对微纳米尺度材料的热电参数进行测量和表征.本综述主要详细地介绍了几种重要的 MEMS 微悬空结构的制备方法,测量原理以及一些应用实例.在三维体材料中, ZT 值是综合测量的表现,当变成二维薄膜或者一维纳米线时,才能够单一地研究某种参数对 ZT 值造成的影响.比如,当体硅被制备成纳米线/纳米带/纳米薄膜时,能够使热导率值大幅降低,从约 $150 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (体硅)降低到约 $1.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (纳米线,直径约 50 nm),而 Seebeck 系数和电阻率值与掺杂的块体硅相同, ZT 值相比体硅增长了将近 60 倍,从 0.01(体硅)增大到 0.6,当进一步在硅纳米线上制备声子晶体时(多孔硅纳米线,直径约 5 nm ,孔隙率 43%),测得的室温下

热导率值低至 $0.33 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 主要由于多孔的引入进一步增加了声子的散射作用. MEMS 微悬空结构可在微纳米尺度上研究热电材料中的热输运和声子散射现象,对将来 ZT 值的进一步改善提供了理论指导和发展方向,加快热电材料和器件的商用化进程. MEMS 微悬空结构将朝着制备过程更加简单,测量原理更加完善,误差分析更加全面和测量精度不断提高的方向发展.

参考文献

- [1] Wei J, Yang L, Ma Z, Song P, Zhang M, Ma J, Yang F, Wang X 2020 *J. Mater. Sci.* **55** 12642
- [2] Deng Y, Zhang Y Z, Wang Y, Gao H L 2014 *Acta Aeronaut. Astronaut. Sin.* **35** 2733 (in Chinese) [邓元, 张义政, 王瑶, 高洪利 2014 *航空学报* **35** 2733]
- [3] Zhou Y, Zhao L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702676
- [4] Li P, Nie X, Tian Y, Fang W, Zhao W 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 679
- [5] DiSalvo F J 1999 *Science* **285** 703
- [6] Liu W, Jie Q, Kim H S, Ren Z 2015 *Acta Mater.* **87** 357
- [7] He W, Zhang G, Zhang X, Ji J, Li G, Zhao X 2015 *Appl. Energy* **143** 1
- [8] Chowdhury I, Prasher R, Lofgreen K, Chrysler G, Narasimhan S, Mahajan R, Koester D, Alley R, Venkatasubramanian R 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 235
- [9] Wang T, Chen H Y, Qiu P F, Shi X, Chen L D 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 090201 (in Chinese) [王拓, 陈弘毅, 仇鹏飞, 史迅, 陈立东 2019 *物理学报* **68** 090201]
- [10] Qin D D, Li C H, Cai W, Sui J H 2020 *J. Funct. Mater.* **51** 4023 (in Chinese) [秦丹丹, 李春鹤, 蔡伟, 隋解和 2020 *功能材料* **51** 4023]
- [11] Wang T, Huo T, Wang H, Wang C 2020 *Sci. China-Mater.* **63** 8
- [12] Wang L, Meng Q, Fan W 2012 *J. Semicond.* **33** 113004
- [13] Zhou Y, Guo Z, He J 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 043904
- [14] Yuan G C, Chen X, Huang Y Y, Mao J X, Yu J Q, Lei X B, Zhang Q Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 117201 (in Chinese) [袁国才, 陈曦, 黄雨阳, 毛俊西, 禹劲秋, 雷晓波, 张勤勇 2019 *物理学报* **68** 117201]
- [15] Qiu X X, Zhou X Y, Wang L J, Jiang G 2020 *J. Synthetic. Cryst.* **49** 920 (in Chinese) [邱小小, 周细应, 王连军, 江莞 2020 *人工晶体学报* **49** 920]
- [16] Zou P, Lü D, Xu G Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 057201 (in Chinese) [邹平, 吕丹, 徐桂英 2020 *物理学报* **69** 057201]
- [17] Ma R, Li Y Y, Liu G H, Li J T, Han Y M, Zhou M, Li L F 2017 *J. Ceram.* **38** 466 (in Chinese) [马瑞, 李宇洋, 刘光华, 李江涛, 韩叶茂, 周敏, 李来风 2017 *陶瓷学报* **38** 466]
- [18] Wu Z H, Xie H Q, Zeng Q F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097301 (in Chinese) [吴子华, 谢华清, 曾庆峰 2013 *物理学报* **62** 097301]
- [19] Huang Z C, Yao Y, Pei J, Dong J F, Zhang B P, Li J F, Shang P P 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 321 (in Chinese) [黄志成, 姚瑶, 裴俊, 董金峰, 张波萍, 李敬锋, 尚鹏鹏 2019 *无机材料学报* **34** 321]

- [20] Vining C B 2009 *Nat. Mater.* **8** 83
- [21] Shen J J, Fang T, Fu T Z, Xin J Z, Zhao X B, Zhu T J 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 30 (in Chinese) [沈家骏, 方腾, 傅铁铮, 忻佳展, 赵新兵, 朱铁军 2019 *无机材料学报* **34** 30]
- [22] Sales B C, Mandrus D, Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
- [23] Kim H S, Liu W, Chen G, Chu C W, Ren Z 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **112** 8205
- [24] Goldsmid H J, Douglas R W 1954 *Br. J. Appl. Phys.* **5** 386
- [25] Tao Y, Qi N, Wang B, Chen Z Q, Tang X F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197201 (in Chinese) [陶颖, 祁宁, 王波, 陈志权, 唐新峰 2018 *物理学报* **67** 197201]
- [26] Chen L D, Xiong Z, Bai S Q 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 3 (in Chinese) [陈立东, 熊震, 柏胜强 2010 *无机材料学报* **25** 3]
- [27] Hu H S, Yang J Y, Xin J W, Li S H, Jiang Q H 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 315 (in Chinese) [胡慧珊, 杨君友, 辛集武, 李思慧, 姜庆辉 2019 *无机材料学报* **34** 315]
- [28] Chen L N, Liu Y F, Zhang J Y, Yang J, Xing J J, Luo J, Zhang W Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 167201 (in Chinese) [陈梦娜, 刘叶烽, 张继业, 杨炯, 邢娟娟, 骆军, 张文清 2017 *物理学报* **66** 167201]
- [29] Hicks L, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [30] Hicks L, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 16631
- [31] Yang L, Wei J, Ma Z, Song P, Ma J, Zhao Y, Huang Z, Zhang M, Yang F, Wang X 2019 *Nanomaterials* **9** 1789
- [32] Shrestha R, Luan Y, Shin S, Zhang T, Luo X, Lundh J S, Gong W, Bockstaller M R, Choi S, Luo T, Chen R, Hippalgaonkar K, Shen S 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax3777
- [33] Choe H S, Li J, Zheng W, Lee J, Suh J, Allen F I, Liu H, Choi H J, Walukiewicz W, Zheng H, Wu J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 152101
- [34] Liu H, Yang C, Wei B, Jin L, Alatas A, Said A, Tongay S, Yang F, Javey A, Hong J, Wu J 2020 *Adv. Sci.* **7** 1902071
- [35] Huo J Q, Feng F, Wang W R, Ge X H, Li T, Wang Y L 2012 *Transd. Microsyst. Technol.* **31** 59 (in Chinese) [霍建琴, 冯飞, 王文荣, 戈肖鸿, 李铁, 王跃林 2012 *传感器与微系统* **31** 59]
- [36] Zhang H, Yang J Y, Zhang J S, Wu J, Chen H 2011 *Mater. Rev.* **25** 32 (in Chinese) [张晖, 杨君友, 张建生, 吴进, 陈辉 2011 *材料导报* **25** 32]
- [37] Liu Y, Zhang M, Ji A, Yang F, Wang X 2016 *RSC Adv.* **6** 48933
- [38] Hernandez J A, Carpena-Nunez J, Fonseca L F, Pettes M T, Yacamán M J, Benitez A 2018 *Nanotechnology* **29** 364001
- [39] Rodriguez-Viejo J, Licea Jimenez L, Perez Garcia S A, Alvarez-Quintana J 2015 *J. Adv. Therm. Sci. Res.* **2** 1
- [40] Shi L, Li D Y, Yu C H, Jang W Y, Kim D, Yao Z, Kim P, Majumdar A 2003 *J. Heat Transf. Trans. ASME* **125** 881
- [41] Sultan R, Avery A D, Stiehl G, Zink B L 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043501
- [42] Wingert M C, Chen Z C Y, Dechaumphai E, Moon J, Kim J H, Xiang J, Chen A R 2011 *Nano Lett.* **11** 5507
- [43] Lim J, Wang H T, Tang J, Andrews S C, So H, Lee J, Lee D H, Russell T P, Yang P 2016 *ACS Nano* **10** 124
- [44] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J K, Goddard W A, Heath J R 2008 *Nature* **451** 168
- [45] Hochbaum A I, Chen R, Delgado R D, Liang W, Garnett E C, Najarian M, Majumdar A, Yang P 2008 *Nature* **451** 163
- [46] Zhao Y, Yang L, Kong L, Nai M H, Liu D, Wu J, Liu Y, Chiam S Y, Chim W K, Lim C T, Li B, Thong J T L, Hippalgaonkar K 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1702824
- [47] Ferrando-Villalba P, D'Ortenzi L, Dalkiranis G G, Cara E, Lopeandia A F, Abad L, Rurali R, Cartoixa X, De Leo N, Saghi Z, Jacob M, Gambacorti N, Boarino L, Rodriguez Viejo J 2018 *Sci. Rep.* **8** 12796
- [48] Ferrando-Villalba P, Lopeandia A F, Abad L, Llobet J, Molina Ruiz M, Garcia G, Gerboles M, Alvarez F X, Goni A R, Munoz Pascual F J, Rodriguez Viejo J 2014 *Nanotechnology* **25** 185402
- [49] Tang J, Wang H T, Lee D H, Fardy M, Huo Z, Russell T P, Yang P 2010 *Nano Lett.* **10** 4279
- [50] Park W, Romano G, Ahn E C, Kodama T, Park J, Barako M T, Sohn J, Kim S J, Cho J, Marconnet A M, Asheghi M, Kolpak A M, Goodson K E 2017 *Sci. Rep.* **7** 6233
- [51] Park W, Sohn J, Romano G, Kodama T, Sood A, Katz J S, Kim B S Y, So H, Ahn E C, Asheghi M, Kolpak A M, Goodson K E 2018 *Nanoscale* **10** 11117
- [52] Li D, Wu Y, Fan R, Yang P, Majumdar A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3186
- [53] Lee E K, Yin L, Lee Y, Lee J W, Lee S J, Lee J, Cha S N, Whang D, Hwang G S, Hippalgaonkar K, Majumdar A, Yu C, Choi B L, Kim J M, Kim K 2012 *Nano Lett.* **12** 2918
- [54] Li G, Yarali M, Cocemasov A, Baunack S, Nika D L, Fomin V M, Singh S, Gemming T, Zhu F, Mavrokefalos A, Schmidt O G 2017 *ACS Nano* **11** 8215
- [55] Choe H S, Prabhakar R, Wehmeyer G, Allen F I, Lee W, Jin L, Li Y, Yang P, Qiu C W, Dames C, Scott M, Minor A, Bahk J H, Wu J 2019 *Nano Lett.* **19** 3830
- [56] Mavrokefalos A, Pettes M T, Zhou F, Shi L 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 034901
- [57] Karg S F, Troncale V, Drechsler U, Mensch P, Das Kanungo P, Schmid H, Schmidt V, Gignac L, Riel H, Gotsmann B 2014 *Nanotechnology* **25** 305702
- [58] Jin Q, Jiang S, Zhao Y, Wang D, Qiu J, Tang D M, Tan J, Sun D M, Hou P X, Chen X Q, Tai K, Gao N, Liu C, Cheng H M, Jiang X 2019 *Nat. Mater.* **18** 62
- [59] Xu E, Li Z, Acosta J A, Li N, Swartzentruber B, Zheng S, Sinitsyn N, Htoon H, Wang J, Zhang S 2016 *Nano Res.* **9** 820
- [60] Ko T Y, Shellaiah M, Sun K W 2016 *Sci. Rep.* **6** 35086
- [61] Wang Y, Lin R, Zhu P, Zheng Q, Wang Q, Li D, Zhu J 2018 *Nano Lett.* **18** 2772
- [62] Roh J, Hippalgaonkar K, Kang J, Lee S, Ham J, Chen R, Majumdar A, Kim W, Lee W 2010 *IEEE* **633**
- [63] Liu N, Zhu T, Rosul M G, Peters J, Bowers J E, Zebarjadi M 2020 *Mater. Today Phys.* **14** 100224
- [64] Wu J 2014 *M.D. Dissertation* (Nanjing: Southeast University) (in Chinese) [吴健 2014 硕士学位论文 (南京: 东南大学)]
- [65] Xu X, Pereira L F C, Wang Y, Wu J, Zhang K, Zhao X, Bae S, Tinh Bui C, Xie R, Thong J T L, Hong B H, Loh K P, Donadio D, Li B, Ozyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 3689
- [66] Alaie S, Goettler D F, Abbas K, Su M F, Reinke C M, El-Kady I, Leseman Z C 2013 *Rev. Sci. Instrum.* **84** 105003
- [67] Alaie S, Goettler D F, Su M, Leseman Z C, Reinke C M, El-Kady I 2015 *Nat. Commun.* **6** 7228
- [68] Haras M, Lacatena V, Bah T M, Didenko S, Robillard J-F, Monfray S, Skotnicki T, Dubois E 2016 *IEEE Electron Device Lett.* **37** 1358
- [69] Ma W G, Wang H D, Zhang X, Wang W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 421 (in Chinese) [马维刚, 王海东, 张兴, 王玮 2011 *物理学报* **60** 421]

- [70] Zhu L D 2012 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [朱丽丹 2012 博士学位论文 (北京: 中国科学院工程热物理研究所)]
- [71] Maire J, Nomura M 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 06je09 06JE09
- [72] Wang H, Chu W, Chen G 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900167
- [73] Jo I, Pettes M T, Kim J, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Z, Shi L 2013 *Nano Lett.* **13** 550
- [74] Seol J H, Jo I, Moore A L, Lindsay L, Aitken Z H, Pettes M T, Li X, Yao Z, Huang R, Broido D, Mingo N, Ruoff R S, Shi L 2010 *Science* **328** 213
- [75] Kim J, Ou E, Sellan D P, Shi L 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 044901
- [76] Smith B, Vermeersch B, Carrete J, Ou E, Kim J, Mingo N, Akinwande D, Shi L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603756
- [77] Li D, Wu Y, Kim P, Shi L, Yang P, Majumdar A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2934
- [78] Hippalgaonkar K, Huang B, Chen R, Sawyer K, Ercius P, Majumdar A 2010 *Nano Lett.* **10** 4341
- [79] Zhu L, Zhao Y, Yang J K 2015 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **35** 1352 (in Chinese) [朱林, 赵扬, 杨决宽 2015 *真空科学与技术学报* **35** 1352]
- [80] Zhu L 2016 *M. D. Dissertation* (Nanjing: Southeast University) (in Chinese) [朱林 2016 硕士学位论文 (南京: 东南大学)]

REVIEW

Methodology of testing thermoelectric properties of low-dimensional nanomaterials*

Wei Jiang-Tao¹⁾ Yang Liang-Liang¹⁾²⁾ Qin Yuan-Hao²⁾ Song Pei-Shuai¹⁾

Zhang Ming-Liang¹⁾²⁾ Yang Fu-Hua¹⁾²⁾ Wang Xiao-Dong^{1)2)3)4)†}

1) (*Engineering Research Center for Semiconductor Integrated Technology, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*College of Microelectronics and Research Center of Materials and Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Beijing Institute of Quantum Information Science, Beijing 100193, China*)

4) (*Beijing Semiconductor Micro/Nano Integrated Engineering Technology Research Center, Beijing 100083, China*)

(Received 23 July 2020; revised manuscript received 23 September 2020)

Abstract

Through the research in recent decades, one has a comprehensive understanding of the thermoelectric properties of bulk and thin film materials, and made rapid progress of improving the thermoelectric figure of merit ZT , for instance, the maximum ZT values of bismuth telluride related materials, cuprous selenide related materials and tin selenide related materials all exceed 2. However, these bulk materials are still far from the requirements for their practical applications on a large scale. The theoretical calculations show that when bulk thermoelectric materials are made a low-dimensional nanostructured materials, such as two-dimensional nano-films and one-dimensional nanowires, their thermoelectric properties will be significantly improved. Taking silicon for example, when the bulk silicon is made silicon nanowires, the ZT value increases nearly a hundredfold. Hence, researches of the thermoelectric performances of materials with micro-nano structures have received great attention. However, the measurement of thermoelectric parameters of low-dimensional materials has brought challenges to researchers, for the traditional measurement methods or test platforms designed for bulk materials are no longer suitable for measuring thermoelectric parameters (thermal conductivity, electrical conductivity and Seebeck coefficient) of low-dimensional materials. Therefore, new measurement methods and test platforms need developing. In this case, micro-electromechanical system micro-suspended structure came into being. In this approach used are the separated samples and substrates, and isolated heat transfer channels, with which the thermal parameters of micro/nano materials can be accurately measured, and the sensitivity of thermal conductance can reach 10 PW/K. In this review, the structures of several micro-electromechanical systems used to measure the thermoelectric properties of low-dimensional nanostructures are introduced, including double suspended islands, single suspended islands and suspended four-probe structures. Meanwhile, the fabrication methods and measurement principles of these MEMS structures and thermoelectric properties of micro-nano structure materials are described in detail.

Keywords: thermoelectric effects, nanomaterials, micro-electromechanical system structure, thermal conductivity

PACS: 73.50.Lw, 74.78.-w, 85.85.+j, 74.25.fc

DOI: 10.7498/aps.70.20201175

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2019YFB1503602, 2018YFB1107502), the Pilot B Program of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB43020500), and Development Program of Scientific Research Instruments and Equipment of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. GJJSTD20200006).

† Corresponding author. E-mail: xdwang@semi.ac.cn