



石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

刘东静 王韶铭 杨平

**Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation**

Liu Dong-Jing Wang Shao-Ming Yang Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 187302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210613

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

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

尺寸效应对微通道内固液界面温度边界的影响

Size effect on boundary condition at solid-liquid interface in microchannel

物理学报. 2019, 68(2): 020201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181876>

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>

冲击加载下环三亚甲基三硝胺的初始动态响应及反应机理

Initial dynamic response and reaction mechanism of cyclotrimethylenetrinitramine under shock loading

物理学报. 2021, 70(15): 158202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201279>

GaN基微缩化发光二极管尺寸效应和阵列显示

GaN based micro-light-emitting diode size effect and array display

物理学报. 2020, 69(17): 177301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200305>

多空穴错位分布对石墨纳米带中热运输的影响

Influence of multi-cavity dislocation distribution on thermal conductance in graphene nanoribbons

物理学报. 2017, 66(12): 126302 <https://doi.org/10.7498/aps.66.126302>

非对称纳米通道内界面热阻的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interface thermal resistance in asymmetric nanochannel

物理学报. 2020, 69(22): 224701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200491>

# 石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的 分子动力学模拟\*

刘东静<sup>1)2)</sup> 王韶铭<sup>2)</sup> 杨平<sup>1)†</sup>

1) (江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

2) (桂林电子科技大学机电工程学院, 桂林 541004)

(2021年4月1日收到; 2021年4月26日收到修改稿)

为了调控石墨烯/碳化硅异质界面传热特性, 采用非平衡态分子动力学方法研究温度、尺寸、材料缺陷率对界面热导的影响, 通过声子态密度和声子参与率对界面热导变化的原因进行阐述分析. 研究表明: 两种界面作用力下界面热导均随温度升高而增大, 但共价键的异质界面热导要高于范德瓦耳斯作用力下的界面热导. 异质界面的界面热导随着碳化硅层数的增加而降低, 当层数从10层增加到20层时, 界面热导下降30.5%; 4层时异质结构界面热导最低, 分析认为中低频段更多的声子从局域进入离域模式. 空位缺陷的引入可以有效地提高界面热导, 随着碳化硅和石墨烯缺陷率的增加, 界面热导均先升高再降低. 300 K时当碳化硅和石墨烯缺陷率分别为20%和35%时界面热导达到最大值, 分析认为缺陷的引入会阻碍中频声子的热运输. 研究结果揭示可以通过尺寸效应和空位缺陷来进行异质界面的改性研究, 有利于第三代半导体微纳器件的设计和热管理.

**关键词:** 异质界面, 尺寸效应, 空位缺陷, 界面热导

**PACS:** 73.40.Lq, 65.80.Ck, 68.55.Ln, 02.70.Ns

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210613

## 1 引言

随着微电子器件不断向高密度、微型化、功能化方向发展, 器件内部的结构越来越复杂, 器件界面结构及非连续性结构越来越多. 功率器件在工作过程中经常会受到高温、高压、大电流、静电和强辐射等的冲击, 因此功率器件的可靠性已经成为影响集成电路整体性能的关键问题<sup>[1,2]</sup>. 随着集成电路单元中的逻辑器件尺寸达到纳米量级, 功率器件中界面的特性将对器件性能起到关键作用. 异质界面作为功率器件的薄弱环节, 由于两种材料的物理特性的差异, 使得界面处产生一定热应力, 热应力

的存在对界面结构及器件的正常工作造成极大的隐患. 因此, 对功率器件异质界面的热力学特性进行分析对于提高功率器件的互联可靠性具有实际价值.

石墨烯的优异性能使其在纳米元器件与复合材料等领域有着广阔的应用前景, 近年来对石墨烯和与之结构类似的二维纳米材料、半导体材料及聚合物等组成的异质界面进行大量的研究. 许多学者在制备石墨烯时采用对碳化硅进行热分解, 通过Si原子从单晶碳化硅衬底升华从而形成大面积的石墨烯薄膜, 碳化硅衬底上的表面原子能够促进石墨烯的均匀生成<sup>[3-7]</sup>. 不同石墨烯界面制备方法决定界面原子间的相互作用. 制备石墨烯时采用外延

\* 广西自然科学基金(批准号: 2018GXNSFBA281126)、广西科技基地和人才专项(批准号: 桂科AD18281031)、中国博士后科学基金(批准号: 2016M601729)和广西制造系统与先进制造技术重点实验室课题(批准号: 19-050-44-002Z)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangping1964@163.com

生长得到的界面由共价键结合. 而化学气相沉积法则是利用碳源气体与特定衬底发生化学反应, 合成石墨烯薄片, 其界面是由范德瓦耳斯力结合形成. 通过分子动力学的方法可以进一步研究界面的制备. Lai 等<sup>[8]</sup>用经典分子动力学模拟方法研究石墨烯在 6H-SiC(0001) 衬底上的外延生长, 在微尺度上对界面热运输的调控能够让器件更加可靠地进行散热. Yue 等<sup>[9]</sup>采用拉曼测温和焦耳加热相结合的方法, 研究外延石墨烯与 4H-SiC 之间的接触热阻. 石墨烯和碳化硅之间的温差越大, 界面热膨胀失配越大, 从而导致界面分离分层发生和高热阻的产生, 分析认为局部热膨胀失配引起的界面结构变化引起声子散射效应显著增强. Wang 等<sup>[5,6]</sup>研究 3C-SiC, 4H-SiC 和 6H-SiC 与石墨烯界面不同温度下的界面热阻, 发现 6H-SiC 与 4H-SiC 界面热阻的变化趋势接近, 而 3C-SiC 的界面热阻先增大, 在 400 K 温度左右达到最大值后开始减小; 此外还采用非平衡分子动力学方法研究 Si/3C-SiC/Graphene 复合薄膜的界面热阻, 研究发现温度为 100—700 K 时, Si/3C-SiC 和 3C-SiC/Graphene 界面热阻随温度升高而增大; 与 Si 相比, 3C-SiC 虽然与石墨烯的晶格失配较少, 但晶格失配的缺陷要多. Guo 等<sup>[10]</sup>用非平衡分子动力学方法研究 SiC 衬底对外延石墨烯纳米带导热性的影响, 发现石墨烯热导率在范德瓦耳斯作用下比共价键键合的高, 分析认为共价键破坏石墨烯纳米带的固有导热性, 同时发现边缘缺陷会显著降低. Li 和 Yue<sup>[11]</sup>采用非平衡分子动力学模拟研究温度、密度以及导热系数与尺寸的关系, 结果表明, 导热系数随着温度的升高而增大直到稳定, 分析认为随温度变化声子平均自由程在纳米薄膜的热运输过程中存在尺寸效应, 特征长度从 10 nm 增加到 50 nm 时其导热系数增加约 15%, 极小声子平均自由程是由非晶态固体的局域振荡决定, 而不是由整体几何参数决定. 目前有许多关于石墨烯材料热运输相关的研究<sup>[12–17]</sup>, 相关缺陷的文献也有报道. Nguyen 等<sup>[18]</sup>研究长宽比、边界条件和缺失原子缺陷对包括石墨烯、氮化硼和碳化硅在内的六方-平面纳米薄片模式行为的影响. 石墨烯的晶格缺陷主要发生在生产过程中, 而一个不可避免的额外无序来源是衬底和环境的相互作用<sup>[19,20]</sup>. Lin 等<sup>[21]</sup>通过对四种表面缺陷(点缺陷、单空穴缺陷、双空穴缺陷、多空穴缺陷)进行研究, 探讨激光产生的石墨烯与 4H-SiC

之间的界面输运特性. Yang 等<sup>[22]</sup>采用非平衡态分子动力学方法研究扶手形石墨烯纳米带空位缺陷对热导率的影响, 发现当空位缺陷位置从冷浴向热浴移动过程中热导率先下降后上升, 原因在于结构中声子平均自由程和声子移动速度随着空位缺陷位置的改变发生明显变化.

通过研究发现: 目前对于石墨烯/碳化硅界面的热输运研究还不够充分, 大多数研究仅仅研究单个材料的性能, 而对异质界面特性的研究相对较少. 随着碳化硅制备石墨烯方法的研究, 使得异质界面结构越来越容易得到, 因此有望在未来功率器件中大量使用异质界面结构. 在实际应用中, 功率器件中大多数热量直接通过衬底散失, 这意味着界面间的热输运性能愈加重要. 因此, 本文旨在探讨分析石墨烯/碳化硅异质界面在不同尺寸和缺陷下热学特性.

## 2 模型构建与模拟过程

### 2.1 模型构建

利用商用分子模拟软件 Material Studio (MS) 建立不同长度和厚度的三明治石墨烯/碳化硅异质界面模型, 其中碳化硅晶格和石墨烯晶格均为 ABAB 形式堆积的双层结构. 单个石墨烯纳米带的原始结构为  $11 \times 7 \times 1$  个单元; 碳化硅的原始结构为  $1 \times 5 \times 3$  个单元. 模型建立过程中定义石墨烯与碳化硅的晶格匹配程度  $S = (l_{\text{GE}} - l_{\text{SiC}})/l_{\text{SiC}}$ , 经过计算异质结构在石墨烯  $X$  方向和  $Y$  方向晶格的匹配程度  $S$  分别为 1.53% 和 1.05%, 界面尺寸分别是 2.70 nm 与 2.98 nm. 建立最小界面结构后, 对其进行  $Z$  方向的扩胞, 可以得到不同尺寸的石墨烯/碳化硅异质结构模型. 在界面模型的构建中, 界面作用力为共价键时距离设为 2.60 Å, 而范德瓦耳斯力作用下的距离设为 3.85 Å. 两者的平衡距离是通过前期一些模拟测试验证得到.

在模型构建过程中石墨烯纳米带位于多层碳化硅的中间, 模型结构为三明治结构. 本文研究不同尺寸下异质结构石墨烯/碳化硅界面热导的变化. 模型构建过程中分别建立 2—8 层单层石墨烯, 通过在  $Z$  方向上施加传热进行特性分析; 接着固定石墨烯层数为 3 层, 建立不同层数 (5—25 层) 碳化硅, 研究异质结构的界面热导变化; 最后通过在石墨烯模型中间位置添加缺陷, 研究温度

(300—800 K) 和缺陷率 (0%—40%) 对界面热导的影响. 通过声子态密度 (phonon density of states, PDOS) 和声子参与率 (phonon participation ratio, PPR) 对界面热导的变化进行阐述分析. 本文所构建的 3 层石墨烯和 10 层碳化硅异质结构界面模型如图 1 所示.

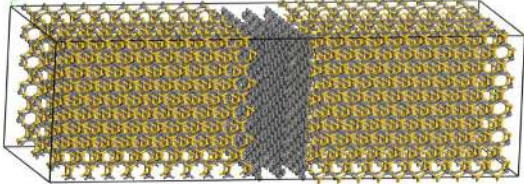


图 1 3 层石墨烯与 10 层碳化硅构筑的异质界面模型  
Fig. 1. Heterostructure interface model constructed with 3-layer graphene and 10-layer SiC.

## 2.2 模拟过程

分子动力学研究是在大规模原子/分子并行模拟器 (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS) 上进行的, 其源代码可以根据用户的需要进行修改. 本文石墨烯原子之间采用 AIREBO<sup>[23]</sup> 势函数, 碳化硅与石墨烯之间以及碳化硅原子采用 Tersoff<sup>[24]</sup> 势函数进行描述. 文献 [25, 26] 分别对 LAMMPS 中的存储与后处理和积分算法提出优化方法. 本文模拟的 3 个方向均采用周期性模型, 所以不存在声子-边界散射效应. 在热传导方向的两端固定原子, 设置热源和冷源, 时间步长设置为 0.25 fs. 模拟之前首先进行静力学平衡, 采用共轭梯度法对模型进行能量最小化; 接着系统在正则系综下并通过设置好的平衡温度进行动力学优化; 随后切换系统为微正则系综, 采用 Langevin 热浴进行 300 万步的弛豫. Langevin 热浴对每个粒子引入耗散力和与之相对的随机力, 这两项相互平衡以实现恒温的模拟. Li 等<sup>[27]</sup> 研究发现在非平衡态分子动力学模拟中, Langevin 恒温方法比 Nosé-Hoover 恒温方法更好地控制局部温度. 通过 Langevin 热浴, 每个粒子与局域的热浴耦合, 避免粒子被限制在一个局域模式里. 弛豫完成后继续在 Langevin 热浴下运行 300 万步以收集能量与温度梯度并计算界面热导. 在热传导方向上将模型分为多段来统计温度, 模拟每 1000 步记录一次原子温度, 采用 1000 步中每 10 步取一次值 (即 100 个值) 计算平均温度作为 1000 步时的温度

值. 界面热导在同一次模拟中多次测量计算并取平均值. 通过改变模拟中随机数进行多次计算, 以保证模拟结果的准确性. 得到所有温度值后用线性拟合法得到温度梯度, 由下式可以计算热流密度:

$$J = \frac{dE}{AdT}, \quad (1)$$

其中  $J$  代表热流密度,  $A$  代表异质界面的面积,  $dT$  和  $dE$  分别代表体系中原子交换能量的时间和所有原子交换的总能量. 界面热导可由下式计算:

$$G = \frac{J(t)}{\Delta t}, \quad (2)$$

其中  $G$  代表界面热导,  $\Delta t$  为界面温度差. 原子的速度自相关函数 (velocity autocorrelation function, VACF) 可由下式计算, PDOS 通过对 VACF 进行傅里叶变换计算:

$$\text{VACF}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i(0)v_i(t) \rangle, \quad (3)$$

$$\text{PDOS}(w) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iwt} \text{VACF}(t) dt, \quad (4)$$

其中  $v_i(t)$  代表粒子  $i$  在时间  $t$  的速度,  $N$  是系统的原子数,  $w$  为频率. 由于 VACF 是归一化和无量纲化, 因此 PDOS 的单位是  $\text{THz}^{-1}$ . 在界面模型中, 撞击界面的所有声子都被弹性散射一次, 然后到相邻的物质中, 概率与各自物质中的声子态密度成正比. PDOS 中的重叠可以用来估计以弹性散射方式通过界面的声子传输. 在两个 PDOS 图中, 重叠面积因子  $S$  被定义为

$$S = 2 \int_0^{\infty} \min \{ P_{\text{SiC}}(w), P_{\text{Gr}}(w) \} dw, \quad (5)$$

其中  $P_{\text{SiC}}$  和  $P_{\text{Gr}}$  分别为碳化硅和石墨烯的 PDOS.

PPR 是分析声子运动特别是声子局域化现象的一种有效方法, 原子缺陷、界面、表面和结构变化都会引起声子局域化. 它可以作为研究声子局域化程度及其对界面热导影响的判据. 声子参与率可由晶格动力学和分子动力学计算得到, 在本文中声子参与率由分子动力学方法得到, 可以包含其中非谐波散射的相关信息, 具体由下式计算:

$$\text{PPR}(w) = \frac{1}{N} \frac{\left( \sum_i \text{PDOS}_i(w)^2 \right)^2}{\sum_i \text{PDOS}_i(w)^4}, \quad (6)$$

其中  $\text{PDOS}_i(w)$  为对应频率下原子的 PDOS.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 温度对石墨烯/碳化硅异质界面热导的影响分析

经典分子动力学模拟中可以根据玻尔兹曼能量均分原理获得温度, 考虑到模拟结构中石墨烯和碳化硅的德拜温度分别为 322 K 和 1200 K. 当系统温度低于碳化硅的德拜温度时, 大量的声子模式没有被完全的激发出来, 此时的量子效应不可忽略. 因此必须利用量子修正来计算异质结构的界面热导. 量子修正方法同前期研究文献 [23] 过程所述. 通过构建石墨烯/碳化硅三明治结构研究不同温度对异质界面热导的影响. 异质结构中石墨烯和碳化硅的层数分别为 3 层和 10 层. 界面的作用力考虑范德瓦耳斯力和共价键两种情况, 界面热导的模拟结果如图 2 所示, 发现界面热导均随着温度的增加而增加.

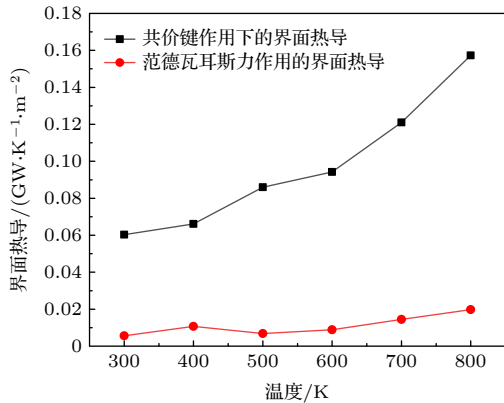


图 2 范德瓦耳斯力与共价键作用下界面热导与温度的关系

Fig. 2. Temperature dependence of interface thermal conductance under the van der Waals force and the covalent bond.

许多学者 [24,28,29] 对石墨烯/碳化硅异质结构模型进行了研究. Li 等 [24] 通过分子动力学计算石墨烯/4H-SiC 界面在共价键作用下的界面热导为 0.65 GW/(K·m<sup>2</sup>), 而在范德瓦耳斯力作用下的界面热导为 0.017 GW/(K·m<sup>2</sup>). Mao 等 [28] 采用第一性原理得到石墨烯/SiC 界面热导为 0.028 GW/(K·m<sup>2</sup>), 与本文的结果较为接近. Wang 等 [29] 采用分子动力学方法计算 6H-SiC/石墨烯的界面热导为 0.1 GW/(K·m<sup>2</sup>). 分析认为碳化硅结构的不同造成界面热导的差异, 在结构相同时各种方法得到的

界面热导基本在同一数量级. 在本文中当界面作用力为共价键时, 研究发现温度为 300 K 时界面热导为 0.06 GW/(K·m<sup>2</sup>), 而在 700 K 时界面热导为 0.12 GW/(K·m<sup>2</sup>). 分析认为随着温度的升高晶格振动加剧, 使得参与热运输的声子增加从而提高界面的热导. 可以看出异质结构在共价键作用下的界面热导约为范德瓦耳斯力作用下界面热导的 10 倍. 为了阐述解释界面热导的变化, 根据 (4) 式计算不同温度下石墨烯和碳化硅的 PDOS 和重叠因子如图 3 所示, 其中, 计算面内方向声子 (XY) 和面外 (Z) 方向的态密度后, 发现界面热导主要受面外 (Z) 方向声子态密度所影响, 因此在后面研究中主要针对 Z 方向的声子态密度进行分析.

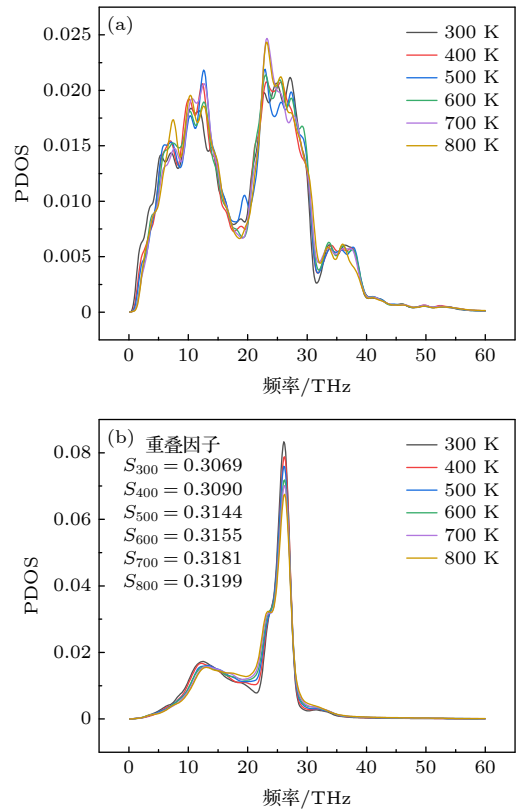


图 3 共价键作用下 PDOS 随温度的变化 (a) 石墨烯; (b) 碳化硅

Fig. 3. Temperature dependence of PDOS under covalent bond: (a) Graphene; (b) SiC.

由图 3 可以看出: 在低频区 (0—10 THz) 随着温度增加, PDOS 变化不明显, 在 0—15 THz 范围, 随着温度的升高, 态密度反而有小幅降低; 而在中低频 (10—30 THz) 随着温度的升高石墨烯态密度呈现明显升高; 而碳化硅的态密度在低频区 (10—20 THz) 随着温度上升有小幅的增大, 而在

中频区 (20—30 THz) 温度的升高使得态密度有所降低. 由于碳化硅中频处态密度相对石墨烯依然很大, 因此温度升高虽然使得碳化硅态密度有所降低, 但界面中频声子态密度重合度升高, 重叠因子增大, 进而使得界面热导升高. 图 4 给出了当界面作用力为范德瓦耳斯力时 PDOS 和重叠因子随着温度的变化, 可以发现石墨烯主要由低频声子进行热运输, 而由于 10—20 THz 范围石墨烯态密度随着温度的升高而增大, 因此界面热导随着温度的升高整体呈现上升的趋势.

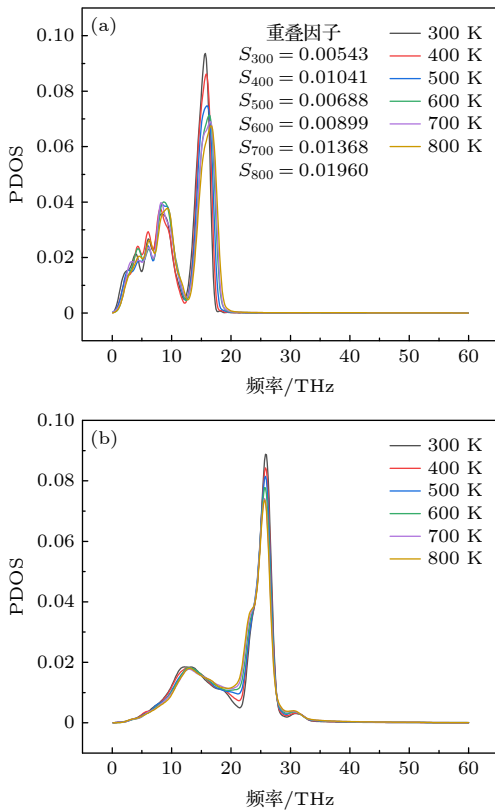


图 4 范德瓦耳斯力作用下 PDOS 随温度的变化 (a) 石墨烯; (b) 碳化硅  
Fig. 4. Temperature dependence of PDOS under van der Waals force: (a) Graphene; (b) SiC.

### 3.2 尺寸对石墨烯/碳化硅异质界面热导的影响分析

通过建立不同层数的石墨烯/碳化硅三明治结构研究厚度对异质界面热导的影响. 当考虑石墨烯层数为 2 层时石墨烯的厚度小于原子势的截止距离, 引起两边碳化硅材料之间存在直接声子耦合效应的问题, 与 3 层及以上石墨烯层数的原子作用不同, 因此仅仅计算 2 层时界面热导值作为参考. 图 5

所示为石墨烯和碳化硅异质结构尺寸变化对界面热导的影响. 微纳尺度效应主要由声子波长和声子平均自由程所影响. 当系统的特征尺寸与声子平均自由程接近时, 需要考虑经典的尺寸效应 (声子弹道输运), 而当系统的特征尺寸与声子平均自由程进一步接近时, 需要考虑声子的波动性质. 而对于有限模型中的声子散射由本征散射和边界散射组成, 这两个散射可以看作是相互独立的事件. 声子平均自由程随温度的升高而显著降低, 在低温区有明显的尺寸效应, 这是因为声子平均自由程变得更接近计算域的特征长度. 因此当石墨烯层数为 3 层时, 分析认为声子平均自由程的减少是界面热导降低的原因.

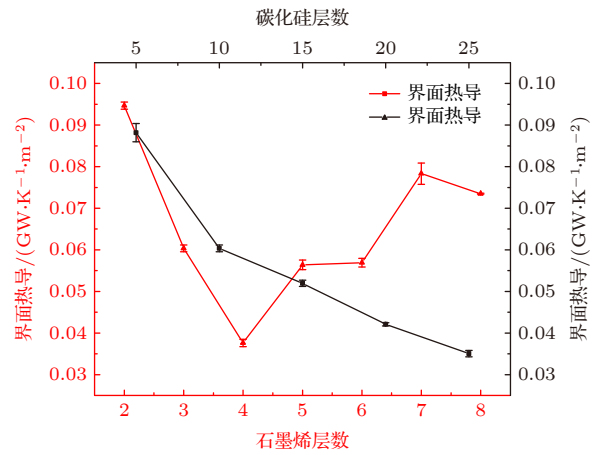


图 5 界面热导随着材料层数 (厚度) 的变化

Fig. 5. Relationship between the interfacial thermal conductance and the number of layers (thickness) of the material.

在改变碳化硅层数时, 石墨烯层数固定为 3 层, 随着碳化硅层数的增加, 异质界面的界面热导降低, 并且降低的速度随着层数增加逐渐平缓. 分析计算得到的石墨烯与碳化硅的 PDOS 如图 6(a) 所示, 石墨烯的 PDOS 在整个频率上变化并不明显, 而随着碳化硅层数的增加, 碳化硅中频段 (20—30 THz) 的态密度大幅度增加. 在 26 THz 处, 当碳化硅层数由 5 层增加至 10 层时, 碳化硅的态密度由 0.05 增大到 0.082, 但在中频处由于石墨烯的态密度只有 0.02 左右, 因此碳化硅中频态密度的增加并没有对态密度的重合度造成影响. 除中频段外, 碳化硅其余频率的态密度均随着层数的增加有所降低, 这就造成随着碳化硅层数的增加, 声子重叠率降低, 进而导致界面热导减小.

在研究石墨烯层数对界面热导的影响时, 碳化硅的层数为 10 层固定值, 发现界面热导随着石墨烯层数的增加先降低再升高, 在石墨烯层数为 4 层时界面热导最低. 其 PDOS 和重叠因子如图 6(b) 所示, 在石墨烯层数变化时, 碳化硅的 PDOS 是完全一致的, 在整个频率上没有变化. 而在低频段 0—10 THz, 由于此时碳化硅的 PDOS 较低只有 0.01 左右, 并且碳化硅的态密度总是小于石墨烯的态密度, 因此石墨烯低频声子 PDOS 的改变并没

有影响重合度的大小. 而在中频段 10—40 THz, 发现在态密度的波谷, 随着石墨烯层数的增加, 态密度逐渐减小, 而在波峰的情况正好相反. 在计算其重叠因子后, 发现虽然 4 层石墨烯的重叠因子较小, 但并没有像温度影响下呈现出重叠因子与界面热导清晰的对应关系.

因此, 根据 (6) 式进一步计算 3—5 层时石墨烯与碳化硅的 PPR 如图 7 所示. 可以看出, 声子有两种模式, 分别是局域和离域, 其中对热传输的

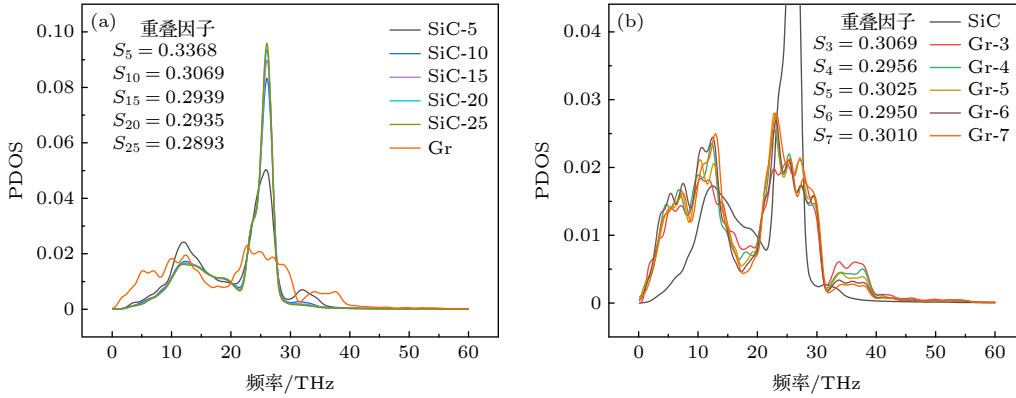


图 6 (a) 碳化硅层数对 PDOS 的影响; (b) 石墨烯层数对 PDOS 的影响

Fig. 6. (a) Effect of SiC layers on PDOS; (b) effect of graphene layers on PDOS.

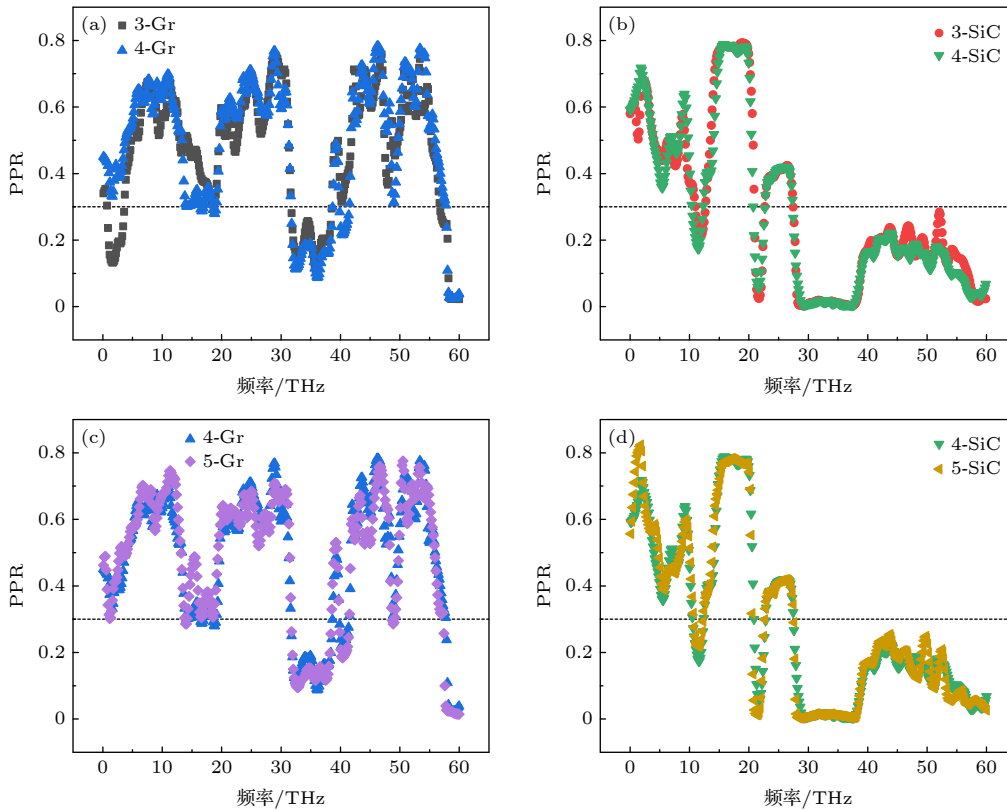


图 7 石墨烯层数为 3 和 4 层时 (a) 石墨烯、(b) 碳化硅的 PPR; 石墨烯层数为 4 和 5 层时 (c) 石墨烯和 (d) 碳化硅的 PPR

Fig. 7. PPR of (a) graphene and (b) SiC under the condition of 3 and 4 layers of graphene; PPR of (c) graphene and (d) SiC under the condition of 4 and 5 layers of graphene.

贡献主要来自于离域. 以 0.3 作为大多数声子离域与局域的分界线, 对比不同层数时石墨烯和碳化硅的 PPR 可以发现, 碳化硅的 PPR 仅在高频处有所变化, 由于高频时声子态密度很低, 因此对界面热导影响较小. 而相比于 3 层和 5 层, 碳化硅层数为 4 时石墨烯的 PPR 在中低频段 (10—20 和 30—40 THz) 有更多的声子从局域进入离域模式, 声子局部化程度增大, 界面声子热输运受阻, 这就造成界面热导的降低.

### 3.3 缺陷对石墨烯/碳化硅异质界面热导的影响分析

目前 SiC 材料在制备过程中存在密度缺陷、外延层厚度等问题, 因此研究空位缺陷率对石墨烯/碳化硅异质界面热导的影响. 模拟计算过程中分别对石墨烯和碳化硅材料添加一定百分比的缺陷, 结果表明加入一定量的随机空位缺陷可以有效地提高界面的界面热导. 首先, 单独给碳化硅添加一定的随机空位缺陷, 而石墨烯为理想结构, 碳化硅缺陷率对界面热导的影响和对应的 PDOS 如图 8 所示, 当碳化硅添加 20% 缺陷率时, 界面热导由初始理想结构的  $0.06116 \text{ GW}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$  增加到  $0.08422 \text{ GW}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$ . 缺陷的引入使得石墨烯态密度在中频段 (0—40 THz) 略有减小, 而在低频 10 THz 处则有所增大, 石墨烯态密度在整个频率上变化幅度不大, 因此在图 8 中仅给出一条石墨烯的 PDOS 曲线. 而碳化硅缺陷的引入极大地改变碳化硅的 PDOS, 使得碳化硅中低频段 (15—30 THz) 频率的 PDOS 急剧减小. 当缺陷率从 0 增加到 10% 时, 中频 PDOS 的最大值已经从 0.08 减小到 0.04, 并且随着缺陷率的增加进一步降低. 而其余部分的 PDOS 均随着缺陷的引入有小幅增加. 因此, 缺陷的引入会阻碍中频声子的热输运, 并且阻碍效果会随着缺陷率的增加而增加, 当缺陷率从 0 增加至 20% 左右, 此时虽然碳化硅中频 PDOS 降低, 但仍然比石墨烯的 PDOS 高, 而其余部分 PDOS 的增加增大了石墨烯/碳化硅的界面热导. 而随着缺陷率的进一步增加, 碳化硅中频部分 PDOS 的急剧减小使得中频部分的重叠度迅速减小, 从而使得界面热导急剧减小. 当缺陷率达到 40% 时, 界面热导仅仅为缺陷率 10% 时的 1/3.

单独对石墨烯添加随机空位缺陷时界面热导的变化情况和 300 K 温度时对应的 PDOS 如图 9(a)

与图 9(b) 所示, 考虑到温度可能会影响缺陷石墨烯的界面热导, 因此图中给出 300, 600 和 900 K 温度下石墨烯缺陷率对界面热导的影响. 其中, 由于碳化硅的 PDOS 图在温度不变时不随石墨烯缺陷率的增加发生变化, 因此仅在图中给出一条曲线.

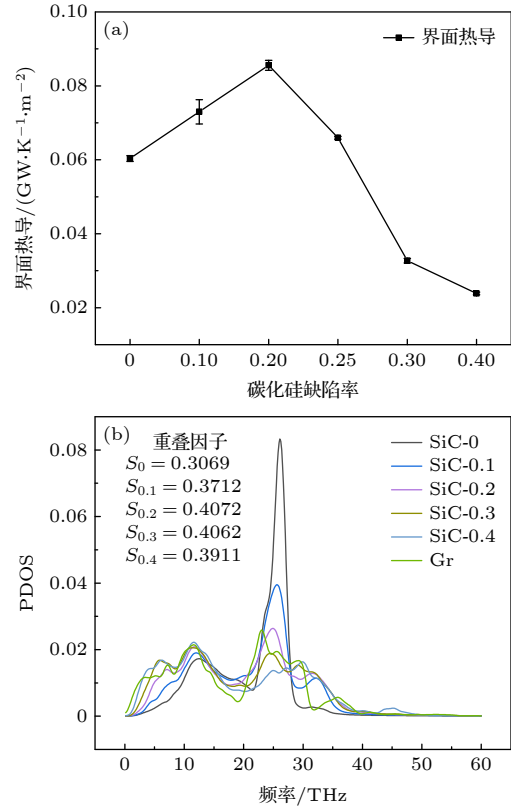


图 8 (a) 碳化硅缺陷率对界面热导的影响; (b) 不同缺陷率下对应的 PDOS 的变化情况

Fig. 8. (a) Effect of defect rate of SiC on interfacial thermal conductance; (b) change of PDOS corresponding to different defect rates.

如图 9(a) 所示, 在三种温度条件下界面热导均随着缺陷率的增加首先急剧增大, 然后慢慢减缓, 在缺陷率达到 30%—40% 时界面热导会逐渐下降. 石墨烯点缺陷造成部分  $\text{sp}^2$  共价键断裂, 结构刚性下降, 导致其声子态密度的低频分量增加, 增强与碳化硅间的低频声子耦合, 进而提高界面热导. 温度为 300 K 时, 在缺陷率为 35% 时界面热导达到最大值  $0.5732 \text{ GW}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$ . 而在温度为 900 K、缺陷率为 30% 时界面热导达到最大值  $1.0242 \text{ GW}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$ . 温度为 900 K 时得到的界面热导误差较大, 因此以误差线的形式在图上给出. 比较三种温度下界面热导的变化可看出, 界面热导



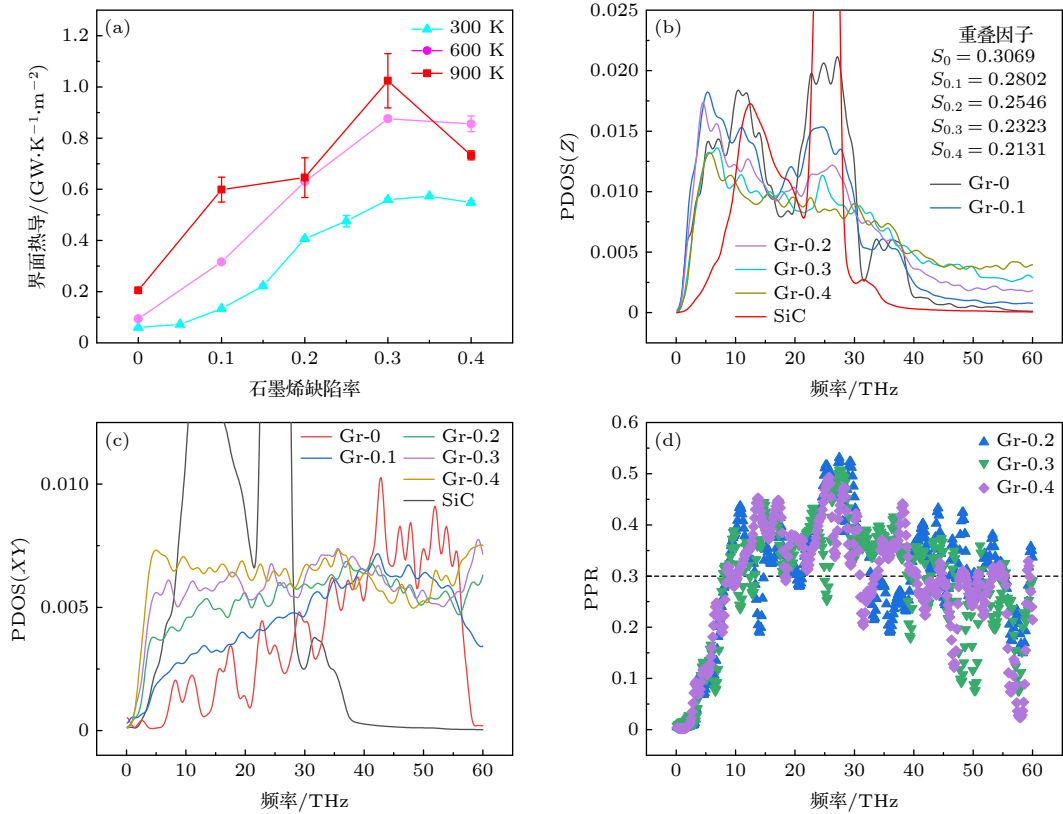


图 9 (a) 不同温度下石墨烯缺陷对界面热导的影响; (b) 不同石墨烯缺陷率下对应的面外方向 ( $Z$ ) PDOS 的变化情况 (温度为 300 K); (c) 不同石墨烯缺陷率下对应的面内方向 ( $XY$ ) PDOS 的变化情况 (温度为 300 K); (d) 缺陷率分别为 20%—40% 时石墨烯 PPR 的变化情况

Fig. 9. (a) Effect of graphene defects on the thermal conductance of the interface at different temperatures; (b) the change of PDOS in the out of plane direction ( $Z$ ) under different graphene defects rates at the temperature of 300 K; (c) the change of PDOS in the in-plane direction ( $XY$ ) under different graphene defects rates at the temperature of 300 K; (d) the change of PPR of graphene with defect rate of 20%–40%.

达到最大值时对应的缺陷率和达到最大值后界面热导减小的程度均与温度有关. 温度越高, 界面热导达到最大值所需的缺陷率越小, 并且界面热导随缺陷率的变化程度越大. 研究 300 K 时 PDOS 的变化发现和以往的结果相反, 如图 9(b) 所示, 界面热导随着缺陷率的增加而增大时, 石墨烯面外 ( $Z$ ) 方向的 PDOS 却在逐渐减小, 这一点在重叠因子上也可以看出, 而 600 和 900 K 时石墨烯的 PDOS 的变化也和 300 K 时类似. 此时, 面外 ( $Z$ ) 方向的 PDOS 并不能很好地解释界面热导的变化.

因此进一步给出石墨烯面内 ( $XY$ ) 方向的 PDOS, 如图 9(c) 所示, 此时温度为 300 K. 发现面内 PDOS 呈现出的变化趋势与界面热导一致, 随着缺陷率增加而增大. 但面内 PDOS 的值整体较小, 并且在以往的研究中, 已经证明面内 PDOS 在声子耦合中起次要作用, 因此面内声子并不能很好地解释界面热导的变化情况. 图 9(d) 给出 300 K

时石墨烯缺陷率为 20%—40% 时 PPR 的变化情况, 可以看出在中低频段, 缺陷率较小时在 10—40 THz 频率范围内有更多声子从局域进入到离域模式. 考虑到 PPR 与温度无关, 完全离域声子模式的 PPR 介于  $O(1)$  和完全局域声子模式的  $O(1/N)$  之间, 因此推测界面热导的变化是由石墨烯和碳化硅的本征声子模失配所造成的. 比较石墨烯和碳化硅缺陷率对界面热导影响的结果可以看出, 在石墨烯存在缺陷时, 缺陷会极大地改变石墨烯材料整个频率段的 PDOS, 石墨烯中缺陷率的变化对异质界面热导的影响更大.

## 4 结 论

多层异质结构的热输运特性对纳米器件的应用至关重要. 本文采用非平衡态分子动力学方法研究温度、尺寸、缺陷率对石墨烯/碳化硅异质界面

热导的影响, 并通过声子态密度和声子参与率对界面热导变化的原因进行分析. 得到以下三方面的结论:

1) 不论是共价键合还是范德瓦耳斯力作用的界面, 界面热导均随着温度升高而显著提升, 其主要原因是 10—30 THz 范围石墨烯态密度随温度升高显著增加, 并且在同一温度下, 共价键合的异质界面的界面热导比范德瓦耳斯相互作用时提升一个数量级左右;

2) 界面热导随着碳化硅层数的增加而降低, 当石墨烯层数从 2 层增加到 8 层时, 界面热导先减小再逐渐增加; 在 4 层界面热导最低, 其原因在于在中低频段有更多的声子从局域进入到离域模式;

3) 材料的缺陷对界面热导有着显著的影响, 界面热导随着碳化硅缺陷的增加先增加后减小, 在缺陷率为 20% 左右时界面热导达到最大值, 碳化硅缺陷的引入会阻碍中频声子的热输运. 不同温度下界面热导均随着石墨烯缺陷的增加先增加后减小, 并且界面热导达到最大值时对应的缺陷率和达到最大值后界面热导减小的程度均与温度有关. 温度为 300 K 时在缺陷率达到 35% 时界面热导最大, 而在温度为 900 K 时缺陷率为 30% 左右界面热导达到最大值.

研究表明通过尺寸效应和空位缺陷可以对异质界面的热学特性进行调控, 有利于以碳化硅为基础的微纳器件热设计.

## 参考文献

- [1] Nguyen M H, Kwak S 2020 *Electronics* **9** 2068
- [2] Tsunenobu K, Heiji W 2020 *Appl. Phys. Exp.* **13** 120101
- [3] So T, Takahiro Y, Jun N, Takahisa O, Chioko K, Asuka H, Satoshi I 2018 *Phys. Rev. B* **97** 125411
- [4] Inoue M, Kageshima H, Kangawa Y, Kakimoto K 2012 *Phys. Rev. B* **86** 085417
- [5] Wang Z, Bi K, Guan H W, Wang J 2014 *J. Mater.* **2014** 479808
- [6] Wang Z, Guan H W 2014 *Appl. Mech. Mater.* **2943** 63
- [7] Wang Y W, Guo X N, Dong L L, Jin G Q, Wang Y Y, Guo X Y 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 12733
- [8] Lai S K, Arifin R, Jakse N 2011 *Condens. Matter Phys.* **14** 43802
- [9] Yue Y N, Zhang J C, Wang X W 2011 *Small* **7** 3324
- [10] Guo Z X, Ding J W, Gong X G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235429
- [11] Li M, Yue Y N 2014 *RSC. Adv.* **4** 23010
- [12] Liang T, Zhang P, Yuan P, Zhai S P, Yang D G 2019 *Nano Futures.* **3** 15004
- [13] Liang T, Zhou M, Zhang P, Yuan P, Yang D G 2020 *Int. J. Heat Mass Transfer* **151** 119395
- [14] Wang Y C, Zhu Y B, He Z Z, Wu H A 2020 *Ceram. Int.* **46** 29101
- [15] Gao Y, Xu B X 2018 *ASC Nano* **12** 11254
- [16] Gao Y, Xu B X 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 14221
- [17] Cui L, Wei G S, Li Z, Du X Z 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **165** 120685
- [18] Nguyen D T, Le M Q, Bui T L, Bui H L 2017 *Acta Mech. Sin.* **33** 132
- [19] Hu X L, Lee J, Berman D, Martini A 2018 *Carbon* **137** 118
- [20] Adrien A, Jiahao K, Kaustav B, Andras K 2015 *Nat. Mater.* **14** 1195
- [21] Lin Z Y, Ji L F, Yan T Y, Xu Y B, Sun Z Y 2020 *J. Mater. Res. Technol.* **9** 5934
- [22] Yang P, Wang X L, Li P, Wang H, Zhang L Q, Xie F W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 076501 (in Chinese) [杨平, 王晓亮, 李培, 王欢, 张立强, 谢方伟 2012 *物理学报* **61** 076501]
- [23] Liu D J 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126077
- [24] Li M, Zhang J C, Hu X J, Yue Y N 2015 *Appl. Phys. A* **119** 415
- [25] Guénolé J, Nöhring W G, Vaid A, Houllé F, Xie Z C, Prakash A, Bitzek E 2020 *Comput. Mater. Sci.* **175** 109584
- [26] Hammond K D 2020 *Comput. Phys. Commun.* **247** 106862
- [27] Li Z, Xiong S Y, Sievers C, Hu Y, Fan Z Y, Wei N, Bao H, Chen S D, Donadio D, Ala-Nissila T 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 234105
- [28] Mao R, Kong B D, Kim K W, Jayasekera T, Calzolari A, Buongiorno M, Nardelli 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 113111
- [29] Wang H, Gong J, Pei Y, Xu Z 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 2599

# Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation\*

Liu Dong-Jing<sup>1)2)</sup> Wang Shao-Ming<sup>2)</sup> Yang Ping<sup>1)†</sup>

1) (*School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

2) (*School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China*)

( Received 1 April 2021; revised manuscript received 26 April 2021 )

## Abstract

In order to regulate thermal transfer characteristics of graphene/silicon carbide heterogeneous interface, the influence of temperature, size and material defect rate on thermal conductance of heterogeneous interface are studied by the non-equilibrium molecular dynamics method. The sandwich model of graphene/silicon carbide heterostructures with different lengths and thickness is built by Material Studio. The reasons for the change of thermal conductance are analyzed from the two aspects of phonon density of states and phonon participation rate. When the system temperature is below the Debye temperature of silicon carbide and graphene, the quantum corrections is used to calculate the thermal conductance of heterostructure in the paper. The results show that the thermal conductance increases with the increase of temperature under both interfacial forces, but the thermal conductance of heterogeneous interface under covalent bond is higher than under van der Waals force. The main reason is that the density of states of graphene in a range of 10—30 THz increases significantly with the increase of temperature. The thermal conductance of heterogeneous interface decreases with the increase of silicon carbide layers, and decreases by 30.5% when the number of silicon carbide layers increases from 10 to 20. The thermal conductance of heterostructure is the lowest in the thermal conductances of 4 layers, it is considered that more phonons are transferred from local to delocalized mode in the middle and low frequency band. The introduction of vacancy defects can effectively improve the interface thermal conductance. At different temperatures, the interfacial thermal conductance first increases and then decreases with the increase of graphene defects, and the defect rate when the interfacial thermal conductance reaches the maximum value and the degree of interfacial thermal conductance decrease after reaching the maximum value is related to temperature. When the defect rate of silicon carbide and graphene are 20% and 35% respectively at 300 K, the interface thermal conductance reaches a maximum value. When the temperature is 900 K, the thermal conductance of graphene/silicon carbide heterogeneous interface reaches a maximum value when the defect rate is 30%. It is considered that the introduction of defects will hinder the medium frequency phonons from realizing the heat transport. The results show that the size effect and vacancy defect can be utilized to modify the heterogeneous interface, which is beneficial to the design and thermal management of the third-generation semiconductor micro-nano devices.

**Keywords:** heterogeneous interface, size effect, vacancy defect, thermal conductance

**PACS:** 73.40.Lq, 65.80.Ck, 68.55.Ln, 02.70.Ns

**DOI:** [10.7498/aps.70.20210613](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613)

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangxi, China (Grant No. 2018GXNSFBA281126), the Special Project for Science and Technology Bases and Talents of Guangxi, China (Grant No. AD18281031), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2016M601729), and the Project of Guangxi Key Laboratory of Manufacturing System & Advanced Manufacturing Technology, China (Grant No. 19-050-44-002Z).

† Corresponding author. E-mail: [yangping1964@163.com](mailto:yangping1964@163.com)