

## 基于拉曼光谱法的电偏置悬空石墨烯器件热导率研究

崔子孺<sup>1,2</sup>, 周思宇<sup>1,2</sup>, 肖暘<sup>1</sup>, 张宇辰<sup>1</sup>, 郭楚才<sup>1,2</sup>, 刘肯<sup>1,2</sup>, 罗芳<sup>1,2\*</sup>, 朱梦剑<sup>1,2\*\*</sup><sup>1</sup>国防科技大学前沿交叉学科学院, 湖南长沙 410073;<sup>2</sup>新型纳米光电信息材料与器件湖南省重点实验室, 湖南长沙 410073

**摘要** 石墨烯是典型的二维原子晶体材料, 具有极高的热导率, 其以独特的电子-声子相互作用机制以及在微纳尺度热管理领域的应用潜力而备受瞩目。国内外针对石墨烯在不同温度下的热导率进行了大量的理论和实验研究, 但如何准确测量电偏置作用下悬空石墨烯器件的热导率仍需进一步深入研究。本课题组成功制备了高质量的悬空石墨烯场效应晶体管, 并基于拉曼光谱法研究了少层悬空石墨烯在不同电压下的热导率变化规律。实验结果显示: 当偏置电压从 0 V 增加至 1.5 V 时, 悬空石墨烯的最大温度变化范围为 300~779 K, 同时其热导率也发生了相应变化, 介于 2390~3000 W/(m·K) 之间。本实验结果为研究悬空石墨烯纳米电子器件在实际应用场景中的热传导特性提供了实验数据参考。

**关键词** 光学器件; 悬空石墨烯; 场效应晶体管; 热导率; 拉曼光谱

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221128

## 1 引言

随着半导体制备技术的快速发展以及新型二维材料的涌现, 半导体器件的尺寸不断缩小至微纳尺度, 器件的集成化越来越高, 但器件的产热也集中在更小的范围内, 热能密度成倍增大, 散热问题成为制约微纳器件尺寸进一步缩小的主要问题。因此, 微纳器件的热管理不容忽视。热导率作为材料的关键热特性参数之一, 对于优化微纳器件的热管理至关重要。热导率的确定通常需要测量样品的温度或热流量, 并结合公式或数值模型来完成。例如, 块体材料的热导率一般采用  $3\omega$  法进行测量, 而纳米材料的热导率通常采用拉曼光谱法、悬空热桥法以及时域热反射法测量<sup>[1-6]</sup>。在众多的新材料中, 石墨烯、硼烯<sup>[7]</sup>、二硫化钼<sup>[8-9]</sup>、二硫化钨<sup>[10]</sup>等二维层状材料具有原子级厚度以及优异的热导率, 很适合用于微纳尺度器件的热管理。其中, 石墨烯是由碳原子以  $sp^2$  杂化形成的以蜂窝状晶格排列而成的单原子层材料, 厚度仅为 0.34 nm, 是目前已知最薄的材料, 具有优异的电学、光学和热学性能<sup>[11-15]</sup>。2008 年, 加州大学河滨分校的 Balandin 课题组<sup>[11]</sup>利用拉曼光谱法对单层石墨烯的热导率进行了测量, 结果显示其热导率最高可达 5300 W/(m·K), 高于块体石墨与金刚石的热导率, 是目前所知材料中最高的, 引起了研究人员的广泛关注。石墨烯是一种良好的二维导热填

料, 在热界面材料中具有广阔的应用前景。在此应用背景下, 诸多学者研究了衬底、褶皱、应变及晶粒尺寸对石墨烯热导率的影响。2010 年, 得克萨斯大学的 Ruoff 课题组<sup>[6]</sup>测量了通过化学气相沉积 (CVD) 在铜衬底上生长的单层石墨烯在悬空与支撑状态下的热导率, 结果表明, 铜衬底与二氧化硅衬底上的单层石墨烯的热导率相近。2011 年, 新加坡国立大学的 Thong 课题组<sup>[16]</sup>采用悬空热桥法对悬空和衬底支撑的少层石墨烯在 77~350 K 温度范围内的热导率进行了测量, 验证了衬底的存在会降低石墨烯的热导率。2012 年, 厦门大学的蔡伟伟课题组<sup>[17]</sup>研究了 CVD 生长的悬空石墨烯的褶皱对热导率的影响, 他们对无褶皱和有褶皱石墨烯的热导率进行统计后发现, 无褶皱石墨烯热导率的平均值比有褶皱石墨烯的高 27%。2017 年, 中国科学院金属研究所的任文才课题组<sup>[18]</sup>通过一种分离-吸附化学气相沉积方法实现了铂 (Pt) 衬底上晶粒大小可控的单层石墨烯的生长, 并研究了晶粒尺寸在 200 nm~1  $\mu$ m 范围内的单层石墨烯热导率的变化规律, 结果发现石墨烯薄膜的热导率随着晶粒尺寸的减小而显著降低。2022 年, 大阪府立大学的 Arie 课题组<sup>[19]</sup>研究了石墨烯在施加双轴拉伸应变时热导率的变化, 他们在实验中采用拉曼光谱仪和原子力显微镜精确估计应变; 结果表明: 当应变为 0.1% 时, 石墨烯的热导率急剧降低了约 70%。总结前人关于悬空石墨烯热导率的研

收稿日期: 2022-08-10; 修回日期: 2022-10-22; 录用日期: 2022-11-11; 网络首发日期: 2022-11-21

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2020JJ3039)、湖南省湖湘青年英才项目 (2020RC3032)、纳智能材料器件教育部重点实验室开放课题基金资助项目 NJ2022002 (INMD-2022M05)

通信作者: \*luofang@nudt.edu.cn; \*\*zhumengjian11@nudt.edu.cn

究发现,石墨烯中温度的变化多数来源于环境温度的变化(环境温度变化是由于将基底作为加热源,或者通过照射拉曼激光引入了热量)。鉴于此,本课题组结合拉曼光谱法,针对电偏置作用下的少层悬空石墨烯的热导率展开研究。石墨烯中的温度变化过程是一个连续变化的动态过程,是由外加偏置电压主导的,而非简单的环境温度变化。在这个过程中,热电子通过电子-声子耦合机制将热量传递给石墨烯晶格。以单层石墨烯为例,其总共有 6 支声子色散曲线,分别为 3 个光学支(面内纵向光学支  $iLO$ 、面内横向光学支  $iTO$  和面外横向光学支  $oTO$ ) 和三个声学支(面内纵向声学支  $iLA$ 、面内横向声学支  $iTA$  和面外横向声学支  $oTA$ ), 其中涉及石墨烯中的热电子与这些声子之间较为复杂的耦合机制与平衡状态。本课题组首先通过对不同温度下的少层悬空石墨烯(简称为“FLG”)进行变温拉曼光谱测试,计算出石墨烯拉曼特征峰的一阶温度系数,然后基于拉曼光谱法研究不同偏置电压作用下少层悬空石墨烯的温度及热导率变化。

## 2 结构与测量方法

悬空石墨烯器件的制作分为三步:1)制作电极;2)刻蚀沟道;3)转移石墨烯。第一步包括以下几个步骤:1)在硅片表面旋涂 AZ5214 光刻胶,并在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘烤 1 min,减小光刻胶的流动性,使之定型;2)使用紫外光刻进行曝光,显影定影后,得到所需的电极图

案;3)采用电子束热蒸镀工艺先后在曝光区域蒸镀厚度分别为 5 nm 的铬(Cr)层和 50 nm 的金(Au)层,通过剥离(lift-off)工艺得到所需的金属电极。第二步使用电感耦合等离子体刻蚀机(ICP)对电极之间的  $\text{SiO}_2$  层进行刻蚀,得到刻蚀沟道,沟道宽度为  $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ,深度为 300 nm。第三步所用的石墨烯是由高定向热解石墨薄片通过机械剥离得到的,石墨烯的转移采用的是基于聚二甲基硅氧烷和聚乙烯醇树脂薄膜(PDMS+PVA)的干法转移,即:加热转移载体,PDMS 反复释放 PVA,从而实现石墨烯从硅片到电极上方的转移,得到所需器件。

在热导率测量实验中,通过改变电极两端的偏置电压,在电流焦耳热作用下改变石墨烯的温度。固定偏置电压,改变拉曼光谱仪的激光功率,测量石墨烯的拉曼光谱,如图 1(a)所示。图 1(b)为悬空石墨烯器件的扫描电子显微镜图像,图 1(c)为后续加电测试的石墨烯拉曼单点光谱与器件的扫描电子显微镜照片。根据拉曼光谱可以判断石墨烯的层数为 4~5 层;扫描电子显微镜照片清晰地表明石墨烯悬空状态良好,没有塌陷与破损。值得注意的是,通过 PDMS+PVA 干法转移的石墨烯器件通常会存在不可避免的聚合物残留。使用探针台与 2636B 源表对器件进行电流退火,可以减少石墨烯上残留的 PVA,减少掺杂,显著提高器件的迁移率,同时保证后续测试过程的稳定性。图 1(d)是石墨烯器件经电流退火后在室温下测得的

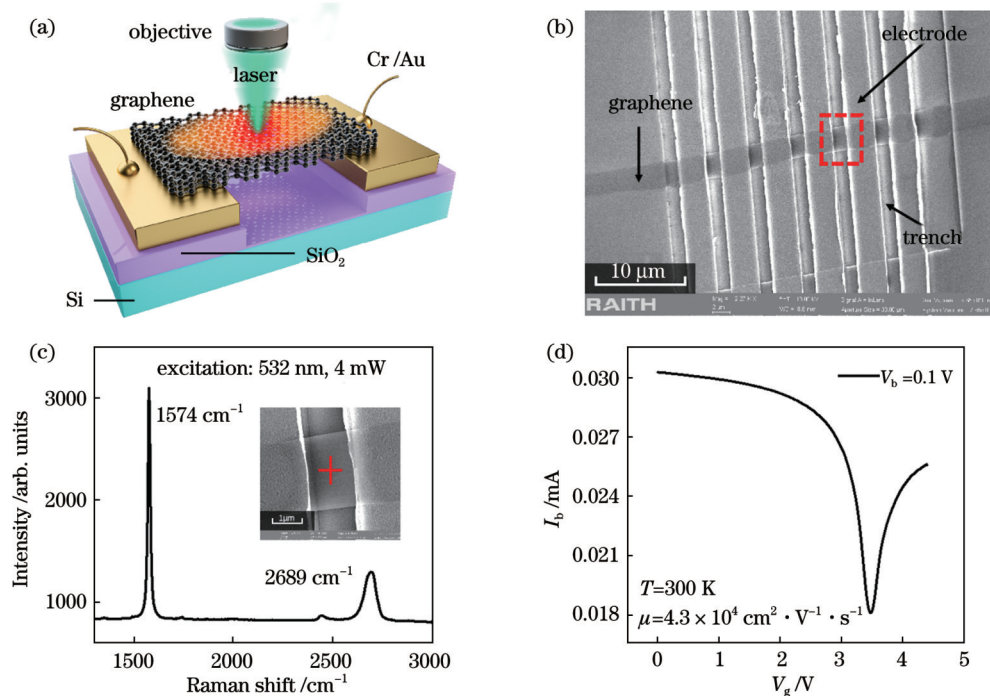


图 1 悬空石墨烯器件示意图及表征测试。(a)器件结构以及拉曼光谱仪测量热导率的实验示意图;(b)悬空石墨烯器件的扫描电子显微镜(SEM)照片;(c)少层悬空石墨烯的拉曼光谱;(d)少层悬空石墨烯晶体管的场效应转移曲线

Fig. 1 Schematic of suspended graphene device and characterization test. (a) Schematic of device structure and Raman spectrum measurement of thermal conductivity; (b) SEM image of suspended graphene device; (c) Raman spectrum of few layer suspended graphene (FLG); (d) field effect curve of FLG transistor



场效应转移曲线  $I - V_g$ , 石墨烯器件的电中性点  $V_D = 3.47 \text{ V}$ , 这表明石墨烯掺杂很少。迁移率  $\mu$  的计算公式为

$$\mu = \frac{dI_b}{dV_g} \cdot \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_g \cdot V_b}, \quad (1)$$

式中:  $I_b$  为偏置电流;  $V_g$  为栅极电压;  $L$  与  $W$  分别为悬空石墨烯的长度与宽度;  $V_b$  为偏置电压;  $C_g$  为介质电容,

对于悬空器件而言,  $C_g = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} = \frac{1 \times 8.85 \times 10^{-12}}{300 \times 10^{-9}} =$

$2.95 \times 10^{-5} \text{ F}$ 。通过计算可以得到少层悬空石墨烯的空穴迁移率为  $\mu_c = 4.3 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 电子迁移率为  $\mu_e = 3.2 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。可以看出, 室温下悬空

石墨烯器件的载流子迁移率较高, 接近文献报道的一维电极接触氮化硼包覆石墨烯器件的载流子迁移率, 表明了本次实验所用制备工艺的先进性。

材料的拉曼特性对外部环境变化具有很高的敏感性, 如应力、温度等外部因素发生改变时, 拉曼光谱的特征峰频率会发生相应变化<sup>[20-24]</sup>。采用拉曼光谱法测定二维材料的热导率通常分为两步:

1) 标定石墨烯的温度系数。通过改变环境温度, 获得不同温度下石墨烯的拉曼光谱, 确定温度与特征峰频率的关系, 得到一阶温度系数  $\chi$ 。

2) 固定偏置电压, 改变激光功率, 获得不同激光功率下石墨烯的拉曼光谱, 确定激光功率与特征峰频率的关系, 计算得到热导率  $\kappa$ 。

对于单层悬空石墨烯的热输运过程, 可以考虑两种极端情况<sup>[1]</sup>, 一种是热量从石墨烯的中心向边界扩散, 另一种是热量以平面波的形式以相反的方向向两侧沟道传播。前者适用于激光光斑远小于悬浮石墨烯尺寸的情况, 后者则适用于激光光斑大小与石墨烯宽度  $W$  相当的情况。基于两个不同激光功率 ( $P_1$  和  $P_2$ ) 下的器件中心点温度, 可以建立均匀径向热流方程, 得到关于热导率的表达式  $\kappa = \chi \left( \frac{1}{2\pi h} \right) \left( \frac{\Delta P}{\Delta T} \right)^{-1}$ , 其中  $h$  是单层石墨烯的厚度,  $\Delta T$  是两个激光功率下单层石墨烯的温度变化。

对于少层悬空石墨烯, 热导率可由热流方程<sup>[1]</sup>计算得出, 即

$$\kappa = \chi \left( \frac{L}{2hW} \right) \left( \frac{\delta\omega}{\delta P} \right)^{-1}, \quad (2)$$

其中,

$$\omega = \omega_0 + \chi T, \quad (3)$$

式中:  $L$ 、 $h$ 、 $W$  分别为刻蚀沟道上方少层悬空石墨烯的长度、厚度与宽度;  $\delta\omega$  为激光加热功率  $\delta P$  导致的特征峰峰值频率的位移;  $\chi$  为石墨烯拉曼特征峰的一阶温度系数, 需要单独进行计算;  $\omega_0$  为计算所得 0 K 下的拉曼特征峰频率。在一定温度范围内, 当温度发生变化时, 石墨烯的晶格结构也会随之发生变化, 导致拉曼特征峰发生变化, 即: 温度升高时, 拉曼特征峰红移; 温度

下降时, 拉曼特征峰蓝移。拉曼峰值处的频率随着样品温度变化近似呈线性变化, 如式(3)所示。此前使用拉曼光谱法测量石墨烯温度的研究也因此将石墨烯的 G 峰与 2D 峰作为温度计。该式也可以写成  $\Delta\omega = \chi\Delta T$ , 其中  $\Delta\omega$  是由温度变化引起的拉曼特征峰频率的变化,  $\Delta T$  为温度变化, 即通过变温拉曼光谱下石墨烯特征峰的频率变化可以计算得到材料拉曼特征峰的一阶温度系数。

### 3 分析与讨论

石墨烯吸收激光后温度升高, 导致其晶格结构发生改变, 因此, 激光光斑处的石墨烯的温度可由 G 峰或 2D 峰的频率偏移来估算。过去的大部分研究是针对硅基底上的石墨烯体系进行的, 除了热效应以外, 拉曼光谱还会受到应变(由基底与石墨烯热膨胀系数不同引起)的影响<sup>[1,18]</sup>。研究表明, 悬空石墨烯的中心远离电极, 热能耗散率低, 热量容易累积。本课题组在进行拉曼光谱测试时, 均将激光对准悬空石墨烯中心, 激光波长为 532 nm。

图 2(a) 为不同温度下测得的石墨烯的拉曼光谱, G 峰、2D 峰的峰位变化由黑色虚线标出, 可以看出: 当温度升高时, 石墨烯的 G 峰频率减小, 发生红移; 当温度降低时, G 峰频率增大, 发生蓝移。2D 峰也出现相同的趋势, 同时在温度升高时会发生展宽。图 2(b)、(c) 分别是从小层变温拉曼光谱中提取的 G 峰与 2D 峰的频率, 频率与温度之间的变化关系可以用  $\Delta\omega = \chi\Delta T$  描述。拟合后的结果表明, 石墨烯 G 峰的一阶温度系数  $\chi_G = -0.0158 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 2D 峰的一阶温度系数  $\chi_{2D} = -0.0368 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由之前的报道<sup>[25-27]</sup>可知, 石墨烯的 G 峰与 2D 峰都可以用来判断石墨烯的局部温度变化。对于单层石墨烯而言, 2D 峰表现出明显的对称性, 其频率可由单个洛伦兹峰拟合得到; 随着石墨烯层数增加, 2D 峰的对称性逐渐消失, 频率须由多个洛伦兹峰拟合得到。对于少层悬空石墨烯来说, 继续采用 2D 峰进行拟合将不再合适, 因此本文用 G 峰进行拟合, 同时采用对应的一阶温度系数  $\chi_G$  进行后续计算。

接下来采用光功率计确定少层悬空石墨烯上的拉曼激光功率。由图 3(a) 可以明显看出, 当偏置电压为零时, 随着激光功率由 0.5 mW 增大到 4.0 mW, 少层悬空石墨烯的 G 峰发生红移, 频率减小, 峰强明显增大。这表明少层悬空石墨烯中心位置的局部温度升高。图 3(b) 展示了少层悬空石墨烯的 G 峰频率与激光功率之间的关系, 通过线性拟合得到斜率  $\frac{\delta\omega}{\delta P} = -0.5698$ 。该样品的长度  $L = 1.0 \mu\text{m}$ , 宽度  $W = 2.8 \mu\text{m}$ , 厚度  $h = 1.7 \text{ nm}$ , 结合 G 峰一阶温度系数 ( $\chi_G = -0.0158 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 和式(2)可以计算得到热导率  $\kappa \approx 2895.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

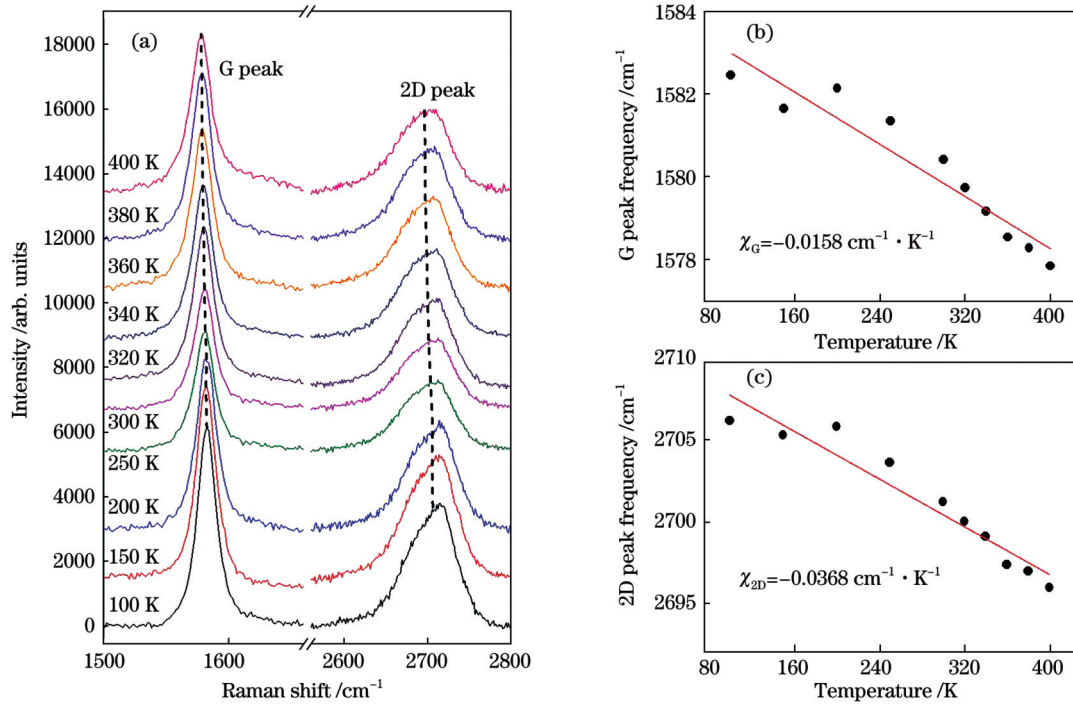


图 2 石墨烯变温拉曼光谱以及 G 峰、2D 峰的频率变化。(a) 100~400 K 范围内少层悬空石墨烯的变温拉曼光谱; (b) 不同温度下的石墨烯 G 峰频率以及计算得到的一阶温度系数  $\chi_G$ ; (c) 不同温度下的石墨烯 2D 峰频率以及计算得到的一阶温度系数  $\chi_{2D}$

Fig. 2 Variable temperature Raman spectra of graphene and frequency changes of G peak and 2D peak. (a) Variable temperature Raman spectra of FLG at 100–400 K; (b) graphene G peak frequency at different temperatures and calculated first-order temperature coefficient  $\chi_G$ ; (c) graphene 2D peak frequency at different temperatures and calculated first-order temperature coefficient  $\chi_{2D}$

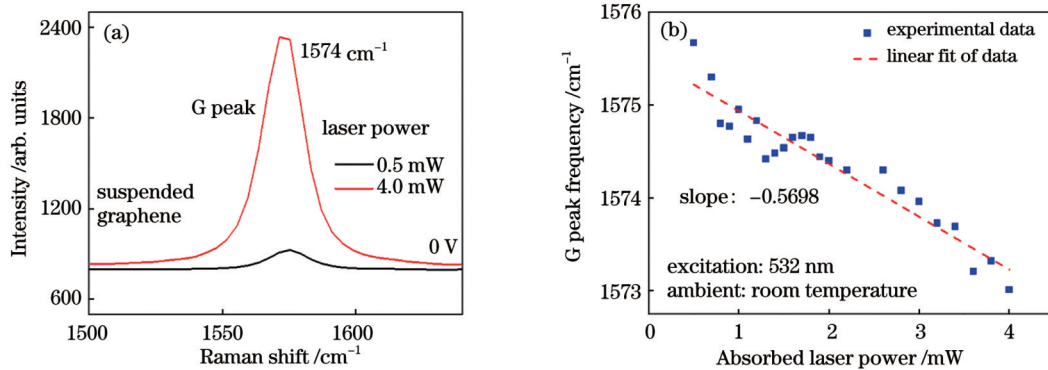


图 3 零偏置电压下少层悬空石墨烯的 G 峰拉曼光谱以及 G 峰频率随激光功率变化发生的偏移。(a) 两种不同激光功率下少层悬空石墨烯的 G 峰拉曼光谱; (b) 少层悬空石墨烯的 G 峰频率随激光功率的变化

Fig. 3 Raman spectrum of G peak of FLG at zero bias voltage and shift of G peak frequency with laser power. (a) Raman spectra of G peak of FLG at two laser powers; (b) change of G peak frequency of FLG with laser power

不同偏置电压下少层悬空石墨烯的 G 峰频率也有所不同。随着偏置电压增大,少层悬空石墨烯中的焦耳热增加,温度上升,G 峰频率减小,发生红移。图 4 为不同偏置电压下 G 峰频率与激光功率的关系,可见:在相同的激光功率下,随着偏置电压增大,G 峰频率整体呈减小的趋势。固定激光功率不变,改变外加偏置电压,结合 G 峰的一阶温度系数  $\chi_G = -0.0158 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  可以提取得到不同偏置电压下少层悬空石墨烯最中心位置处拉曼光谱的变化情况,从而计算出不同偏置电压下少层悬空石墨烯的 G 峰频率与外加偏置电压之间

的关系以及不同偏压下悬空石墨烯最中心位置处的温度变化。计算结果如表 1 和图 5(a) 所示。固定外加偏压不变,改变激光功率,可以计算出不同偏置电压(对应石墨烯中不同的温度)下的热导率,如图 5(b) 所示。激光的热效应对测量结果产生影响,因此实验中应尽可能采用较小的激光功率(0.5 mW)来探测偏置电压下少层悬空石墨烯的拉曼光谱。由图 5(a) 可以看出,增大偏置电压,少层悬空石墨烯的温度上升,当偏置电压  $V_b = 1.5 \text{ V}$  时,温度为 779 K。由图 5(b) 可以看出,热导率的变化范围为 2390~3000 W/(m·K)。

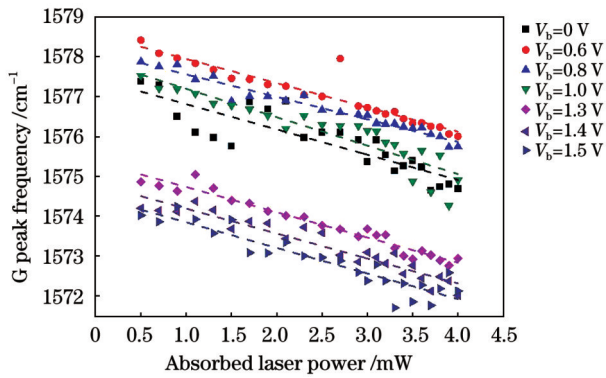


图 4 不同偏置电压下少层悬空石墨烯 G 峰频率与激光功率的关系

Fig. 4 Relationship between G peak frequency of FLG and laser power under different bias voltages

随着外加偏置电压增大,石墨烯中的温度升高,由于声子之间的散射作用,石墨烯的热导率表现为一定的下降趋势并趋于平稳。因为声子导热的机制与理想分子气体中粒子的导热机制不同,声子的动量在每次碰撞中并不都是守恒的。由三声子散射过程可以知道:当两个声子碰撞前的波矢之和处于第一布里渊区内时,倒格矢  $G=0$ ,合成的声子的运动方向不变,不会产生热阻,为 N 过程;当两个声子碰撞前的波矢之和超出第一布里渊区时,  $G \neq 0$ ,合成的声子的运动方向会发生较大改变,产生热阻,为 U 过程。当温度高于 100 K

表 1 根据拉曼 G 峰频率变化计算的不同偏置电压下少层悬空石墨烯的热导率及温度

Table 1 Calculated thermal conductivity and temperature of FLG under different bias voltages according to Raman G peak frequency variation

$V_b / V$	$\kappa / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta T / K$	$T / K$
0	2895.5	0	300
0.6	2798.4	211	511
0.8	3017.5	227	527
1.0	2390.0	321	621
1.3	2690.5	416	716
1.4	2722.3	463	763
1.5	2656.1	479	779

时,石墨烯的导热以 U 过程为主,且随着温度升高, U 过程的贡献逐渐增大,石墨烯的热导率随温度的升高而逐渐减小。实验结果表明,石墨烯的热导率随温度的变化呈现出波动变化的态势,与此前的报道不尽相同<sup>[5-6, 28-31]</sup>。室温下,热导率与温度之间基本符合  $\kappa \propto \frac{1}{T^a}$ ,但目前关于悬空石墨烯的热输运特性在理论和实验上都存在很大争议,且对于  $a$  的具体值尚没有统一结果。

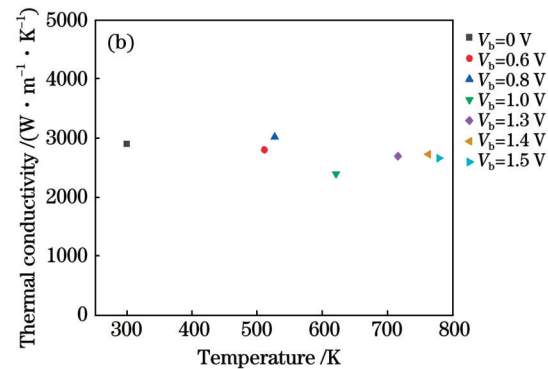
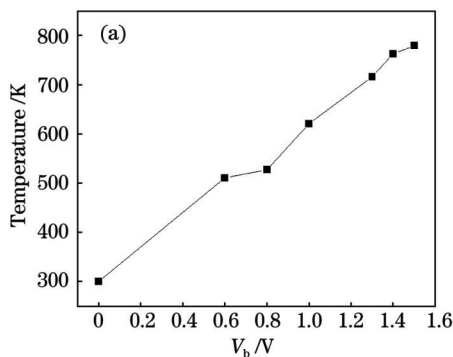


图 5 通过实验测量并计算得到的少层悬空石墨烯的温度与偏置电压、热导率的关系。

(a) 温度与外加偏置电压的关系; (b) 热导率与温度的关系

Fig. 5 Relationship between temperature of FLG and bias voltage or thermal conductivity obtained by experiment and calculation.

(a) Relationship between temperature and bias voltage; (b) relationship between thermal conductivity and temperature

前期,人们也从不同角度开展了相关研究,得出的石墨烯热导率值各不相同。表 2 列出了本课题组和前人对石墨烯热导率的研究结果。在室温条件下,悬空石墨烯的热导率在 1500~5000 W/(m·K) 之间<sup>[1, 29-30]</sup>变化。通过机械剥离和化学气相沉积法得到的单层石墨烯采用同样的拉曼光谱法测出的热导率值不相同<sup>[1, 6, 29-30, 32]</sup>,而通过相同的方法制备的石墨烯采用不同的测量方法测得的热导率值也存在差异<sup>[33-34]</sup>。本文的实验结果表明:石墨烯热导率在一定温度范围内也是波动变化的,少层悬空石墨烯在 300~779 K 温度范围

内的热导率介于 2390~3000 W/(m·K) 之间,并没有明显的上升或下降趋势,这与前人的研究结果也不尽相同。石墨烯低温晶格热传导的基本特征是石墨烯中的声子平均自由程不会超过系统尺寸,热导率随着系统尺寸的减小而趋于饱和,并且会受基底材料、温度、应力、结构等诸多因素的影响,例如小的缺陷(包括卷曲和褶皱)、石墨烯的层数、石墨烯的长宽等。究竟哪种因素对石墨烯热导率的影响占主导,目前并无定论。本次实验的研究对象是采用机械剥离法制备的 4~5 层石墨烯,偏置电流通过石墨烯时,石墨烯中的电阻损



表 2 石墨烯热导率值的对比  
Table 2 Comparison on thermal conductivity of graphene

Measurement method	Preparation method	Quantity of graphene layer	Thermal conductivity / ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
Raman spectroscopy	Mechanical exfoliation <sup>[1]</sup>	1	4840–5300
	Mechanical exfoliation <sup>[32]</sup>	1	3080–5150
	Mechanical exfoliation <sup>[29]</sup>	1	~1800
	Chemical vapor deposition <sup>[6]</sup>	1	1450–3600
	Chemical vapor deposition <sup>[30]</sup>	1	2600–3100
	Mechanical exfoliation (ours)	4–5	2390–3000 (electrical bias)
Thermal analysis method	Mechanical exfoliation and chemical vapor deposition <sup>[33]</sup>	1	~310 (electrical bias)
Microfabricated suspended heater devices method	Mechanical exfoliation <sup>[35]</sup>	2	~600
	Mechanical exfoliation <sup>[34]</sup>	1	1689–1813

耗会使注入的电能部分转化为热能。当传导电子通过碰撞的方式将能量传递给导体的晶格时,便会在微小尺度上产生焦耳热,导致石墨烯的温度升高。本次实验通过改变偏置电压来调控石墨烯的温度,从而研究石墨烯热导率的变化,其中涉及复杂的电-声相互作用机制。本文得出的石墨烯的热传导模型和机制与前人的研究结果存在一定差异,本文可为进一步深入系统地研究微观尺度下的热传输理论提供一些实验数据。

## 4 结 论

本课题组制备了高质量的悬空石墨烯场效应晶体管,该器件具有较高的载流子迁移率。通过测量电偏置作用下少层悬空石墨烯的变温拉曼光谱,确定了其拉曼特征峰的一阶温度系数。固定激光功率不变,改变外加偏置电压,结合 G 峰一阶温度系数  $\chi_G = -0.0158 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,提取到了不同电压下悬空石墨烯最中心位置拉曼光谱的变化情况,从而计算出了不同偏置电压下少层悬空石墨烯的 G 峰频率与外加偏置电压之间的关系,得到了不同偏置电压下悬空石墨烯最中心位置的温度变化。固定外加偏置电压不变,改变激光功率,结合热流方程,计算得到了不同偏置电压(对应着石墨烯的不同温度)下的热导率。当偏置电压从 0 V 增加到 1.5 V 时,石墨烯的温度从 300 K 升至 779 K,热导率介于 2390~3000  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  之间。

材料的热学特性在一定程度上影响着新型微电子器件工作的稳定性。随着电子器件微型化以及集成度的显著提高,功率密度急剧增大,电子器件中会产生大量的热量,若这些热量不能高效地耗散,就会在局部热流密度较大的位置出现温度较高的“热点”,进而对器件工作的稳定性和可靠性产生一定影响。这一问题将严重制约半导体行业的发展。近年来,纳米尺度热管理逐渐成为解决这一问题的重要手段,高热导率(热输运特性)和低界面热阻(界面热输运特性)材料为半导体工业的发展提供了保障。具有较高热导率的石墨烯

可为微纳器件的高效散热提供保障。本文对具有一定电功率输入的悬空石墨烯电子器件的热导率变化进行了深入研究,为石墨烯在纳米电子器件领域的应用提供了重要参考。

## 参 考 文 献

- [1] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [2] Shi L, Li D Y, Yu C, et al. Measuring thermal and thermoelectric properties of one-dimensional nanostructures using a microfabricated device[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2003, 125(5): 881-888.
- [3] Cahill D G, Katiyar M, Abelson J R. Thermal conductivity of a-Si: H thin films[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(9): 6077-6081.
- [4] Cahill D G. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004, 75(12): 5119-5122.
- [5] Faugeras C, Faugeras B, Orlita M, et al. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1889-1892.
- [6] Cai W W, Moore A L, Zhu Y W, et al. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1645-1651.
- [7] Zhou H Q, Zhu J X, Liu Z, et al. High thermal conductivity of suspended few-layer hexagonal boron nitride sheets[J]. *Nano Research*, 2014, 7(8): 1232-1240.
- [8] Sahoo S, Gaur A P S, Ahmadi M, et al. Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer  $\text{MoS}_2$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(17): 9042-9047.
- [9] Yan R S, Simpson J R, Bertolazzi S, et al. Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent Raman spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 986-993.
- [10] Peimyoo N, Shang J, Yang W, et al. Thermal conductivity determination of suspended mono- and bilayer  $\text{WS}_2$  by Raman spectroscopy[J]. *Nano Research*, 2015, 8(4): 1210-1221.
- [11] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109-162.
- [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [13] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic

- properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [14] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S. Graphene plasmonics[J]. Nature Photonics, 2012, 6(11): 749-758.
- [15] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures[J]. Science, 2016, 353(6298): aac9439.
- [16] Wang Z Q, Xie R G, Bui C T, et al. Thermal transport in suspended and supported few-layer graphene[J]. Nano Letters, 2011, 11(1): 113-118.
- [17] Chen S S, Li Q Y, Zhang Q M, et al. Thermal conductivity measurements of suspended graphene with and without wrinkles by micro-Raman mapping[J]. Nanotechnology, 2012, 23(36): 365701.
- [18] Ma T, Liu Z B, Wen J X, et al. Tailoring the thermal and electrical transport properties of graphene films by grain size engineering[J]. Nature Communications, 2017, 8: 14486.
- [19] Nakagawa K, Satoh K, Murakami S, et al. Controlling the thermal conductivity of multilayer graphene by strain[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 19533.
- [20] Yalon E, McClellan C J, Smithe K K H, et al. Energy dissipation in monolayer MoS<sub>2</sub> electronics[J]. Nano Letters, 2017, 17(6): 3429-3433.
- [21] Behranginia A, Hemmat Z, Majee A K, et al. Power dissipation of WSe<sub>2</sub> field-effect transistors probed by low-frequency Raman thermometry[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(29): 24892-24898.
- [22] Kim D, Kim H, Yun W S, et al. Energy dissipation mechanism revealed by spatially resolved Raman thermometry of graphene/hexagonal boron nitride heterostructure devices[J]. 2D Materials, 2018, 5(2): 025009.
- [23] Chen C C, Li Z, Shi L, et al. Thermal interface conductance across a graphene/hexagonal boron nitride heterojunction[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(8): 081908.
- [24] Sakata H, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, et al. Effect of uniaxial stress on the Raman spectra of graphite fibers[J]. Journal of Applied Physics, 1988, 63(8): 2769-2772.
- [25] Yalon E, Aslan Ö B, Smithe K K H, et al. Temperature-dependent thermal boundary conductance of monolayer MoS<sub>2</sub> by Raman thermometry[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(49): 43013-43020.
- [29] Lindsay L, Broido D A, Mingo N. Flexural phonons and thermal transport in graphene[J]. Physical Review B, 2010, 82(11): 115427.
- [27] Ghosh S, Bao W Z, Nika D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene[J]. Nature Materials, 2010, 9(7): 555-558.
- [28] Sadeghi M M, Jo I, Shi L. Phonon-interface scattering in multilayer graphene on an amorphous support[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(41): 16321-16326.
- [29] Lee J U, Yoon D, Kim H, et al. Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy[J]. Physical Review B, 2011, 83(8): 081419.
- [30] Chen S S, Moore A L, Cai W W, et al. Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments[J]. ACS Nano, 2011, 5(1): 321-328.
- [31] Chen S S, Wu Q Z, Mishra C, et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene[J]. Nature Materials, 2012, 11(3): 203-207.
- [32] Ghosh S, Calizo I, Teweldebrhan D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(15): 151911.
- [33] Dorgan V E, Behnam A, Conley H J, et al. High-field electrical and thermal transport in suspended graphene[J]. Nano Letters, 2013, 13(10): 4581-4586.
- [34] Pettes M T, Jo I, Yao Z, et al. Influence of polymeric residue on the thermal conductivity of suspended bilayer graphene[J]. Nano Letters, 2011, 11(3): 1195-1200.
- [35] Xu X F, Pereira L F C, Wang Y, et al. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3689.

## Thermal Conductivity of Electrically Biased Few-Layer Suspended Graphene Devices Measured by Raman Spectroscopy

Cui Ziru<sup>1,2</sup>, Zhou Siyu<sup>1,2</sup>, Xiao Yang<sup>1</sup>, Zhang Yucheng<sup>1</sup>, Guo Chucai<sup>1,2</sup>, Liu Ken<sup>1,2</sup>, Luo Fang<sup>1,2\*</sup>,  
Zhu Mengjian<sup>1,2\*\*</sup>

<sup>1</sup>College of Advanced Interdisciplinary Studies, National University of Defense Technology, Changsha 410073, Hunan, China;

<sup>2</sup>Hunan Provincial Key Laboratory of Novel Nano-Optoelectronic Information Materials and Devices, Changsha 410073, Hunan, China

### Abstract

**Objective** With the rapid development of semiconductor preparation technology and the discovery of new two-dimensional materials, the sizes of semiconductor devices continue to shrink to the micro-nano scale, and devices are being increasingly integrated. However, the heat generation of devices is concentrated in a smaller range, and the thermal energy density is doubled. The problem of heat dissipation restricts the further reduction in size of nanodevices, and the thermal management in nanodevices cannot be ignored. As a major thermal property of materials, thermal conductivity is critical in optimizing the thermal management of nanodevices. For example, for block materials, the  $3\omega$  method is generally used; whereas for nanomaterials, Raman spectroscopy, the suspended thermal bridge method, and the time-domain thermal reflection method are often used. As a typical low-dimensional material, graphene has a high thermal conductivity, unique electron-phonon interaction mechanism, and potential application in the field of thermal management at micro and nano scales. Graphene has thus attracted considerable attention from many researchers. Several studies have been conducted on the thermal conductivity of graphene at different temperatures using theoretical and

experimental methods. However, accurate measurements of the thermal conductivity of electrically biased suspended graphene are extremely challenging. In this study, the thermal conductivity of few-layer suspended graphene at different voltages is investigated using Raman spectroscopy.

**Methods** The device structure is shown in Fig. 1(a). The manufacturing process can be divided into three steps: 1) electrode production; 2) channel etching; 3) graphene transfer. The temperature of graphene changes with the bias voltage. In our study, the bias voltage was fixed, the laser power was changed, and the Raman spectrum of graphene was measured, with the absorption of the laser by graphene causing a local temperature rise and a change in the lattice structure of graphene. The temperature at the center of the device can be estimated from the frequency shift of the G or 2D peak. In our experiment, the laser was aimed at the center of the suspended graphene, where the laser wavelength was 532 nm, and a low laser power (0.5 mW) was used to avoid the thermal effect of the laser. Raman spectroscopy can be used to measure the thermal conductivity of few-layer suspended graphene in two steps: 1) vary the environmental temperature, determine the relationship between temperature and the Raman spectrum (Fig. 2), and obtain the first-order temperature coefficient; 2) fix the bias voltage, change the laser power, determine the relationship between the laser power and characteristic peak frequency (Fig. 4), and calculate the thermal conductivity using the heat flow equation.

**Results and Discussions** Analysis of the Raman spectrum of graphene measured at different temperatures (Fig. 2) reveals that when the temperature increases, the G peak frequency of graphene decreases. By contrast, when the temperature decreases, the G peak frequency increases. The 2D peak shows the same trend and widens when the temperature increases. The G peak frequency (Fig. 4) of the few-layer suspended graphene also differs under different bias voltages. With an increase in the bias voltage, the Joule heat of graphene increases, the temperature of suspended graphene increases, the frequency of the G peak decreases, and a red shift occurs. Consider a situation in which the laser power remains unchanged while the applied bias voltage is altered. Combined with the temperature coefficient of the G peak, the changes in the Raman spectrum at the central position of the suspended graphene under different voltages can be extracted. This allows us to determine the relationship between the G peak frequency of the suspended graphene under different applied bias voltages. The temperature at the central position of the suspended graphene under different bias voltages can then be calculated.

**Conclusions** Based on Raman spectroscopy, we study the changes in the thermal conductivity of few-layer suspended graphene under different bias voltages. The experimental study shows that when the bias voltage increases from 0 V to 1.5 V, the temperature range is 300–779 K, and the thermal conductivity changes correspondingly, ranging from 2390 to 3000 W/(m·K). This study provides a reference for the study of the heat conduction characteristics of suspended graphene in practical applications.

**Key words** optical devices; suspended graphene; field effect transistor; thermal conductivity; Raman spectrum