由界面注入声子谱决定的表观热导率

D. G. Jeong[1,2], Terumasa Tadano[3], 和 J. S. Lee[1,2,*]

[1]光州科学技术院（*GIST*）物理与光子科学系，韩国光州 *61005*

[2]韩国科学技术院（*KAIST*）物理系，韩国大田 *34141*

[3]日本国立材料科学研究所（*NIMS*）磁性与自旋电子材料研究中心，日本茨城县筑波市千现 *1-2-1*，邮编 *305-0047*

*通讯作者：jslee1@kaist.ac.kr

摘要：

时域热反射和频域热反射（时域热反射和 FDTR）等热反射技术，广泛用于测量块体材料、薄膜和界面的热导率。当声子平均自由程 Λ_ω 与热穿透深度相当时，傅里叶分析会得出偏离体材料值 κ_{bulk}的表观热导率 κ_{app}。近期研究强调了经换能器界面注入的声子谱所起的作用：由于频率依赖的透射，该声子谱通常处于非平衡状态；研究还表明，考虑这种非平衡分布可得到 $\kappa_{app}>\kappa_{bulk}$，而传统的抑制函数分析只能预测 $\kappa_{app}\leq\kappa_{bulk}$。然而，决定$\kappa_{app}$ 是升高还是降低的谱特征仍不清楚。在此，我们逐模解析了半无限硅的表面温度响应，并表明，短-Λ_ω-加权的注入会升高表面温度，而长-Λ_ω-加权的注入则会降低表面温度。这种行为取决于注入声子在与晶格热化之前传播的深度，而该深度由其平均自由程决定；还取决于

实际上，衬底通过其长平均自由程声子将注入能量传导出去，而这一过程受到这些声子的限制。对于 Al（70 nm）/Si 结构，不同界面传输谱下，对合成TDTR相位信号进行傅里叶拟合，得到的κ_{app} 硅的数值约为 93 至 360 W m^{-1} K^{-1} ，且κ_{app} 与传输声子的按热流加权的Λ_{ω} 相关。因此，通过热反射测得的κ_{app} 不仅反映衬底热性质，还反映跨越换能器界面注入的声子谱。

现代纳米电子和光子器件包含日益复杂的材料界面，且特征尺寸不断缩小，使高效散热面临越来越大的挑战 [1-3]。有源区域产生的热量通常要穿过薄膜和多个界面才能到达散热器，而相关长度尺度可能与声子平均自由程相当（Λ_ω）。在这些条件下，声子输运呈现准弹道特性，已无法仅用傅里叶定律所依据的扩散图景来充分描述 [4-6]。由于声子的Λ_ω范围很广，它们对热输运的贡献强烈依赖于相关的输运长度尺度 [7-9]。因此，定量理解这种依赖于Λ_ω的声子输运，对于预测薄膜异质结构和纳米尺度器件中的散热与热阻至关重要。

纳米尺度热输运通常通过时域热反射（TDTR）和频域热反射（FDTR）进行研究 [10,11]。然而，需要特别指出的是，从热反射测量中提取的表观热导率κ_{app} 可能在任一方向上偏离本征体热导率κ_{bulk}：它通常会降低[12-14], ，但当注入声子群体处于非热平衡状态时，也有研究预测并报告其会高于κ_{bulk} [15,16], ，这表明测得的热响应未必能够反映材料本征的扩散输运性质。热反射测量中的热探测深度通常用热穿透深度表征，即 $d_{\mathrm{th}} = \sqrt{\kappa_{\mathrm{bulk}}/\pi C_{\mathrm{bulk}} f_{\mathrm{th}}}$，其中 κ_{bulk}、C_{bulk}和f_{th}分别表示热导率、体积热容和加热频率。该长度尺度是周期性温度振荡向样品内部传播的特征距离。具有$\Lambda_\omega > d_{th}$ 的声子对测得的热响应贡献较小，因此傅里叶分析会得到 $\kappa_{app} < \kappa_{bulk}$ （图1(a)） [17]。这种降低通常通过声子抑制函数来描述，该函数基于Λ_ω 与d_{th}之比，并已被广泛用于根据热反射测量重建Λ_ω 谱 [18-20]。标准的抑制函数分析依赖于平衡热源假设 [17,19,21]。然而，在热反射测量中，声子通过换能器/衬底界面进行的频率相关的声子传输，会使注入声子偏离衬底温度下的平衡分布[6,22]。已有多项研究

考察了这种非平衡注入的影响。Wilson 和 Cahill 将κ_{app} 的部分偏差归因于受热界面附近声子模态之间的非平衡[6],，而 Hua 和 Minnich 证明，热源的谱分布会影响准弹道热耗散[23]。Hua 等进一步表明，保留此前被忽略的非均匀源项，可以使κ_{app} 超过κ_{bulk}，也可以低于[16],；并且，对于 Al/Si 而言，κ_{app} 与κ_{bulk} 之间表面上的一致性，是由 Al/Si 界面的透射谱所导致的巧合[22]。Chiloyan 等预测，在瞬态热光栅几何结构中，主要发射具有较长平均自由程的低频声子的热源能够产生超越体热传导的热输运 [15]。相比之下，在热反射中，注入谱由声子通过换能器/衬底界面的透射所决定，而一个重要问题仍未解决：该注入谱的哪种性质决定了κ_{app} 超出还是低于κ_{bulk}，以及超出或低于的程度。

在本研究中，我们采用声子玻尔兹曼输运方程（pBTE），针对表面热生成谱分布不同的情形，计算半无限硅中的温度深度分布。该表面热生成代表穿过换能器/衬底界面的注入声子谱，我们并考察这种分布如何影响 κ_{app}。与傅里叶预测相比，偏重较长-Λ_{ω} 声子的热生成谱会降低表面温度，并使温度分布向衬底深处延伸，对应更高的κ_{app}。相反，偏重较短-Λ_{ω} 声子的谱会升高表面温度，并使温度变化局限于更靠近表面的位置，从而导致较低的κ_{app}，如图 1(b)所示。这种行为源于两个物理上截然不同的贡献：注入声子在热化前携带能量所能到达的深度（取决于注入谱），以及衬底在热穿透深度范围内有效热导率的降低（这主要是衬底本身的属性）。此外，我们针对具有不同界面声子透射谱的Al/Si结构模拟时域热反射相位信号，并采用常规多层傅里叶模型进行拟合，其中 κ_{app} 作为自由参数之一。提取出的 κ_{app} 随透射进入Si衬底的声子谱而显著变化，

结果显示，它与这些声子的热流加权平均值Λ_ω呈正相关。这些结果表明，通过热反射测得的κ_{app}并非衬底单独具有的属性；它还取决于穿过换能器/衬底界面的注入声子谱。

我们提出一种形式体系，用以描述半无限固体中的温度分布如何受表面诱发的振荡体积热生成谱支配（图 2(a)）。控制方程遵循 Hua 及其同事提出的谱形 pBTE 公式 [22,24]。我们简要概述这些方程，并将分析扩展至广泛的声子 Λ_ω 和热生成谱。对于热振荡频率 f_{th} （角频率 $\eta = 2\pi f_{th}$）以及沿深度方向的空间角频率 ξ ，傅里叶变换后的 pBTE 给出的温升为

$$\Delta\tilde{T}(\xi,\eta)=\frac{\int_0^{\omega_m}\pi S_\omega v_\omega \frac{1+i\eta\tau_\omega}{(\Lambda_\omega\xi)^2}\log\left[1+\left(\frac{\Lambda_\omega\xi}{1+i\eta\tau_\omega}\right)^2\right]d\omega}{\int_0^{\omega_m}\frac{C_\omega}{\tau_\omega}\left[1-\frac{1}{\Lambda_\omega\xi}\tan^{-1}\left(\frac{\Lambda_\omega\xi}{1+i\eta\tau_\omega}\right)\right]d\omega},$$

其中，ω_m 为声子频率谱的上限，v_ω、τ_ω 和 C_ω 分别为模式相关的群速度、弛豫时间和体积热容。体热导率和体积热容分别由 $\kappa_{\text{bulk}}=\int_0^{\omega_m}\frac{1}{3}C_\omega v_\omega\Lambda_\omega d\omega$ 和 $C_{\text{bulk}}=\int_0^{\omega_m}C_\omega d\omega$ 给出。量 S_ω 表征表面体积热生成的谱强度，由此得到谱热生成率 $\tilde{Q}_\omega(\eta,\mu,\xi)=\frac{1}{2}S_\omega v_\omega|\mu|$。对立体角积分，并令方向余弦为 μ，可得表面热流 $\pi S_\omega v_\omega$。采用标准逆变换 $\Delta T(z,\eta)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Delta\tilde{T}(\xi,\eta)e^{i\xi z}d\xi$，并将表示半无限衬底镜面表面的镜像源（系数为 2）纳入考虑后，深度相关的温度分布变为

$$\Delta T(z,\eta)=2\int_0^{\infty}\frac{\int_0^{\omega_m}S_\omega v_\omega\frac{1+i\eta\tau_\omega}{(\Lambda_\omega\xi)^2}\log\left[1+\left(\frac{\Lambda_\omega\xi}{1+i\eta\tau_\omega}\right)^2\right]d\omega}{\int_0^{\omega_m}\frac{C_\omega}{\tau_\omega}\left[1-\frac{1}{\Lambda_\omega\xi}\tan^{-1}\left(\frac{\Lambda_\omega\xi}{1+i\eta\tau_\omega}\right)\right]d\omega}\cos(\xi z)d\xi.$$

在纯扩散极限 $\tau_\omega\to 0$下，该表达式简化为经典的傅里叶定律解：

$$\Delta\tilde{T}^F(\xi,\eta) \simeq \frac{\int_0^{\omega_m} \pi S_\omega v_\omega d\omega}{i\eta C_{\text{bulk}} + \xi^2 \kappa_{\text{bulk}}}.$$

对于给定的 C_{bulk} 和 κ_{bulk}，傅里叶定律预测唯一的温度分布，其幅值随总热通量变化。相比之下，在相同条件下，谱声子玻尔兹曼输运方程允许出现不同的深度相关温度分布，具体取决于表面热生成的谱分布。因此，使用傅里叶定律解释由 pBTE 得出的此类温度分布，可能会得到一个与 κ_{bulk}不同的表观热导率 κ_{app}。这种差异源于傅里叶定律无法描述声子输运的非局域性，也无法描述 pBTE 中体积热生成项的谱依赖性 [16]。基于 Hua 及其同事的研究，我们探讨这些效应如何体现在深度相关的温度分布中，并最终影响从热反射测量中提取的 κ_{app}。

我们首先考察，在三种具有不同谱特征的代表性表面热生成谱下，半无限样品内部随深度变化的温度分布有何差异。如图 2(a)所示，在半无限硅的表面（z=0）施加频率为f_{th} 的振荡表面热生成$Q_\omega(z=0)$（=$S_\omega v_\omega$）。关于Q_ω的ω 依赖性，Profile #1偏重于相对较短-Λ_ω的高频声子，Profile #2代表中间分布，而Profile #3偏重于相对较长-Λ_ω的低频声子。三种谱均归一化为具有相同的积分强度（图 2(b)）。如图 2(c)所示，在f_{th} = 0.10 MHz下，短-Λ_ω 谱（Profile #1）使表面温度高于傅里叶预测（ΔT^F），而长-Λ_ω 谱（Profile #3）则使其降低。对于承受周期性表面热通量的半无限固体，傅里叶解给出的表面温度振幅与热扩散率成反比。在 C 固定为 C_{bulk}时，傅里叶解释因此得到 $\kappa_{app}/\kappa_{bulk} \approx (\Delta T^F_{z=0}/\Delta T_{z=0})^2$，，其中$\Delta T_{z=0}$ 和$\Delta T_{z=0}$ 分别为 pBTE 和傅里叶表面温度振幅。因此，表面温度高于傅里叶预测（Profile #1）对应于$\kappa_{app}<\kappa_{bulk}$，而低于傅里叶预测（Profile #3）则对应于$\kappa_{app}>\kappa_{bulk}$。这些结果表明，表面热生成谱 Q_ω 通过其 Λ_ω-依赖的声子激发决定温度深度分布，

因此，使用傅里叶定律分析该分布时，得到的表观衬底热导率可能低于或高于体材料值。

为更直接地捕捉对Λ_ω的依赖关系，我们考察单色振荡表面热生成下的温度分布。图3(a)上图展示了按Λ_ω递增顺序排列的单模、单位功率表面热生成谱，其中Λ_ω的范围很广，从 10 nm 到 100 μm。下图展示了Λ_ω与弛豫时间τ_ω之间的对应关系，该关系根据体硅中本征三声子散射的第一性原理计算得出[25]（计算细节见补充信息S3）。图3(b–d)展示了三个不同热振荡频率f_{th}下相应的深度相关温度分布，每条曲线的颜色均与图3(a)中相应的声子模式相对应。当f_{th} = 1 Hz 时，所有模态的温度分布均与傅里叶预测T^r重合，因为热穿透深度d_{th}大于所有声子模式的Λ_ω。因此，无论热生成谱如何，使用傅里叶定律拟合这些温度分布都会得到$\kappa_{app} = \kappa_{bulk}$。因此，在如此低频的激励下，热输运处于扩散极限。

随着热振荡频率升高，随深度变化的温度分布逐渐偏离傅里叶解。在f_{th} = 0.10 MHz时，d_{th}约为17 μm，大多数声子模态的Λ_ω短于d_{th}；而低频区域中的一些声子，其Λ_ω与d_{th}相当或更长。尽管由不同Λ_ω声子产生的温度深度分布之间差异相对较小，但仍可观察到系统性趋势。与ΔT^r相比，由短-Λ_ω声子产生的分布具有更高的表面温度，并倾向于在略浅的深度尺度上衰减，反映出表面附近更强的热积累。相反，由长-Λ_ω声子产生的分布具有更低的表面温度，并倾向于延伸至略深处，这与更深范围内的热输运一致（补充信息S1）。在f_{th} = 80.1 MHz时，d_{th}小至0.6μm，这些偏差进一步增强（图3(d)）。尤其是，短-Λ_ω声子与长-Λ_ω声子之间的差异更加明显，前者在近表面处表现出更强的热积累，而

后者表现出更深的热穿透。因此，对于相同的注入能量，短-Λ_ω模态产生的表面温度高于长-Λ_ω 模态；且热振荡频率越高，这一差异越明显。

值得注意的是，尽管振荡表面热生成被分配给单个声子模式，但由此产生的温度分布反映了 $\Delta T(z,\eta)$ 表达式中分子和分母的两种贡献，它们使表面温度朝相反方向变化。分子在确定空间温度响应时纳入了注入声子的谱加权。由于声子能够在与其平均自由程相关的距离上输运能量，平均自由程较长的模式会影响更深处的温度分布。与这一图景一致，对于具有 $\Lambda_\omega < d_{\mathrm{th}}$ 且处于中间 f_{th} 的模式，$|\nabla T|$ 的最大值深度随 Λ_ω 增大（补充信息 S2）。在输运局部呈扩散态的区域，热通量与温度梯度成正比；因此，尽管 $|\nabla T|$ 的最大值深度表明注入能量被输运到的特征深度，但能量实际释放到晶格中主要发生在更浅的深度处，此处的曲率 $\partial^2 T/\partial z^2$ 较大。与傅里叶预测相比，这会降低表面温度；注入谱越偏向长平均自由程声子，这种效应就越显著。分母描述衬底将能量从表面传导出去的效率。具有 $\Lambda_\omega > d_{\mathrm{th}}$ 的衬底声子几乎不发生碰撞便穿过近表面的陡峭温度梯度，对跨越该梯度的传导贡献很小；因此，在 d_{th} 范围内的有效热导率低于 κ_{bulk}。这使热量滞留在表面附近，并提高表面温度，且在很大程度上与注入的是哪些模式无关，类似于平衡源的 $\kappa_{\mathrm{app}} \le \kappa_{\mathrm{bulk}}$ [17,19] 所涉及的机制。对于平均自由程最短的模式，这种效应最显著；其能量沉积在表面附近，使表面温度高于傅里叶预测（图 3(e)）。两种贡献之间的平衡决定了 κ_{app} 高于还是低于 κ_{bulk}。

我们通过表面温度 $\Delta T(z=0)$ 和温度衰减深度 d_z 来表征随深度变化的温度分布。后者定义为温度

降至其表面值的 1/e 时所对应的深度，为指数型温度衰减提供了一个特征长度尺度。图3(e)和图3(f)分别展示了在宽广的热振荡频率和声子平均自由程范围内，归一化表面温度 $\Delta T(z=0)/\Delta T^{F}(z=0)$ 和归一化温度衰减深度 d_e/d_{th}（详情见补充信息S1和S2）。两条灰色对角线表示图3(a)中针对 $f_{th}=0.10$ MHz 和50×80.1 MHz（≈4 GHz，即传统TDTR分析中纳入的最高谐波）所示的 Λ_ω–τ_ω 关系。在扩散极限下，所有声子模态均满足 $\Lambda_\omega/d_{th}<1$，且两个归一化量都等于1。随着部分模态进入 $\Lambda_\omega/d_{th}>1$ 区间，热输运转入准弹道区间；此时，短-Λ_ω 模态呈现出 $\Delta T(z=0)/\Delta T^{F}(z=0)>1$ 和 $d_e/d_{th}<1$，而长-Λ_ω 模态则呈现相反趋势。随着 f_{th} 增大，这些偏差愈发显著，并在弹道极限下达到极值，此时所有声子模态均满足 $\Lambda_\omega/d_{th}>1$ 和 $d_e/d_{th}<1$。对单个声子模式的分析表明，它们对温度分布的贡献取决于 Λ_ω 和热振荡频率 f_{th}。因此，即使在相同的 κ_{bulk} 和 C_{bulk} 下，不同模式偏离傅里叶预测的程度也各不相同。这种依赖模式的行为为将分析扩展至涉及广泛声子模态的实际表面热生成谱奠定了基础。

由于实际的表面热生成谱涵盖了宽广的声子频率范围，接下来我们考虑各个单模态贡献的加权组合。此处，加权函数 W 按 Λ_ω^{1}, Λ_ω^{0}, Λ_ω^{-1}变化，分别对应由长-Λ_ω 声子主导、所有模态贡献相同以及由短-Λ_ω 声子主导的谱（图 3(g)）。由于只有 $\Delta T(z,\eta)$ 的分子取决于谱热生成，因此 S_ω, $\Delta T(z,\eta)$ 对 S_ω 呈线性关系；每种加权谱对应的温度分布，都是图 3 中在相同 f_{th} 下计算的单模态温度响应按各自权重缩放后叠加而成。如图 3(h) 所示，无论Λ_ω 权重如何，加权后的归一化表面温度 $\Delta T(z=0)/\Delta T^{F}(z=0)$ 在低频极限下都趋于 1，这与傅里叶预测一致。然而，随着 f_{th} 增大，表面温度对Λ_ω 权重的依赖越来越明显；加权偏向

长-Λ_ω 声子的谱会导致较低的表面温度，而短-Λ_ω声子的贡献越大，表面温度越高。这些趋势与图 2 中观察到的行为一致。根据权重分布 W，$\Delta T(z=0)/\Delta T^{r}(z=0)$ 对 f_{th} 呈现不同的函数依赖关系。因此，$\Delta T(z=0)/\Delta T^{r}(z=0)$ 对 f_{th} 的依赖关系，以及通过傅里叶模型得到的相应 $\kappa_{app}/\kappa_{bulk}$，都反映了表面热生成的谱分布。

现在我们考虑一种实际的时域热反射几何结构：在硅衬底上覆盖一层厚度为70 nm的Al换能器。此处，穿过Al/Si界面的声子决定了硅表面的表面热生成谱（图4(a)）。我们考虑了几种具有不同谱特征的传输谱，其中包括图2所示的剖面#1、#2和#3对应的传输谱。对于每种透射谱，均使用Hua等人开发的模型计算表面温度，并纳入Al和硅的声子寿命、群速度和热容的第一性原理计算结果[22,25]（补充信息S4）。随后构建TDTR相位信号，并使用传统的多层傅里叶热传导模型进行拟合，将表观热边界电导G_{app} 和表观热导率 κ_{app} 均作为自由参数（补充信息S5）。这些透射谱的构建过程，以及提取的κ_{app} 随泵浦调制频率f_{mod} 变化的情况，详见补充信息S5。剖面#1、#2和#3对应的κ_{app} 值分别约为93、140和360 W m^{-1} K^{-1}。在时域热反射中，换能器表面的相位信号主要受界面电导G和衬底热扩散率影响。对于此处使用的调制频率（f_{mod} = 5.40–14.5 MHz），硅中的d_{th} 约为2.3 μm–84 nm（f_{th} = 5.40 MHz至≈4 GHz）。这一长度与承载相当一部分热量的硅声子平均自由程相当。在这一范围内，图3显示了不同模式相对于傅里叶预测的偏差，因此，预期图2和图3中的表面温度变化趋势也会反映在拟合得到的κ_{app}中。

重要的是，衬底 κ_{app} 往往会随着传输进入硅中的声子的热流加权平均值 Λ_ω 增加（图4(b)）。热流谱采用与生成 TDTR 相位信号相同的传输谱计算。我们考虑了总计 505 个谱，其对应的 f_{th} =

$|f_{\mathrm{mod}} \pm m f_{\mathrm{rep}}|$ 分别为 f_{mod} = 5.40、7.10、8.70、10.0、14.5 MHz、 $m = -50$、……、50，以及激光脉冲重复率 f_{rep} = 80.1 MHz。随后，将热流谱之和的绝对值用作权重因子，对各个模态的 Λ_ω进行加权求和。这里，$\langle \Lambda_\omega \rangle = \sum_\omega \Lambda_\omega |q_\omega| / \sum_\omega |q_\omega|$，其中 q_ω 是传输进入硅中的模态热流，对全部 505 个加热频率求和所得。当短-Λ_ω 模态主导传输热流时（曲线 #1），κ_{app} 低于硅的体热导率；而长-Λ_ω 模态贡献较大时（曲线 #3），则会导致$\kappa_{app} > \kappa_{bulk}$。其他几个传输谱（补充信息 S5）也呈现相同趋势。因此，$\kappa_{app}/\kappa_{bulk}$ 与传输声子的热流加权平均自由程 $\langle \Lambda_\omega \rangle$ 相关。此处考察的传输谱具有较低的高频传输，同时低频传输维持在详细平衡极限。因此，具有较大 $\langle \Lambda_\omega \rangle$ 的谱往往也具有较小的 G_{app} （补充信息图 S5(b)），这会降低相位信号对 κ_{app} 的敏感性，并增强双参数傅里叶拟合中 G_{app} 与 κ_{app} 之间的补偿；κ_{app} 的部分离散可能源于这种补偿。尽管如此，短-Λ_ω加权传输导致较低的 κ_{app} 、而长-Λ_ω加权传输带来较高的 κ_{app}，这一观察结果与图 2 和图 3 中半无限硅的表面温度响应一致。各个声子模态对不同热振荡频率 f_{th} 的响应各不相同，这使得我们能够探测界面声子传输的谱分布；拟合得到的 G_{app} 和 κ_{app} 确实会随 f_{mod} 以不同方式变化，具体取决于不同的传输谱（补充信息图 S5(b, c)）。这表明，在一系列 f_{mod} 下进行 TDTR测量，可以获得有关潜在界面传输谱的信息。

总之，我们证明，通过对热反射数据进行傅里叶分析得到的表观热导率 κ_{app} strongly取决于穿过换能器/衬底界面的注入声子谱。由于界面上的声子透射强烈依赖频率，注入的声子群体通常会偏离衬底温度下的平衡分布。将这种非平衡分布作为谱热生成项纳入声子玻尔兹曼输运方程后可见，它可能导致 $\kappa_{app} > \kappa_{bulk}$。仅有非平衡

还不够：偏向注入短-Λ_ω 声子的注入方式会使表面温度高于傅里叶预测，并产生 $\kappa_{app}<\kappa_{bulk}$；而偏向注入长-$\Lambda_\omega$ 声子的注入方式则会使其降低，并产生 $\kappa_{app}>\kappa_{bulk}$。这种行为源于两者之间的平衡：注入声子将能量带到多深处取决于注入谱，而衬底在热穿透深度范围内有效热导率的降低则主要由衬底本身的性质决定。因此，对于同一衬底，即使界面传输的总热流相近，只要谱成分不同，预期也会得到不同的 κ_{app}。因此，κ_{app} 相对于κ_{bulk}的偏差，无论朝哪个方向，都不一定意味着存在测量伪影或样品质量较差；它也可能反映了换能器界面的声子谱选择性。由于不同加热频率对注入声子模态的权重不同，调制频率相关热反射数据可能包含有关界面传输谱 [22]的信息。这为探测并最终调控界面的声子谱透射提供了一条途径，可通过界面粗糙度、中间层或缺陷实现。

致谢

D.G.J. 和 J.S.L. 感谢韩国政府（MSIT）提供支持，项目编号为 RS-2026-25549743 和 RS-2026-25508298。

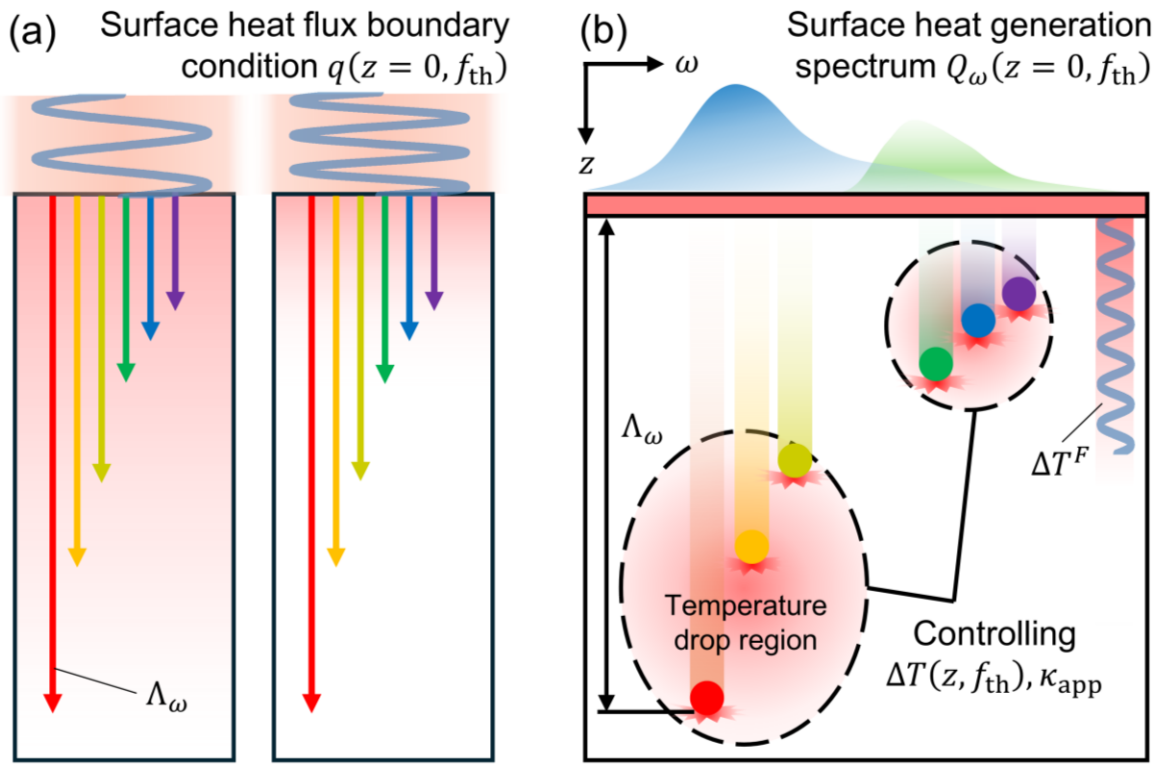


图 1。　振荡表面加热下热输运的示意图（ a)

半无限材料在振荡表面热流作用下的热输运。彩色箭头表示各个模式的声子平均自由程（Λ_ω），透明红色区域表示温度分布。随着热源振荡频率升高，热穿透深度减小，并变得与某些声子的 Λ_ω 相当或更短。（b）由按频谱分布的表面热生成驱动的热输运，该表面热生成在声子输运方程中以体积热生成项表示。在准弹道区间，每个模式的注入能量被输运至一个特征深度，该深度随 Λ_ω 增大，随后能量释放至晶格；对于 Λ_ω 短于热穿透深度的模式，温度梯度在该深度附近最大，从而导致结果偏离傅里叶定律的预测。

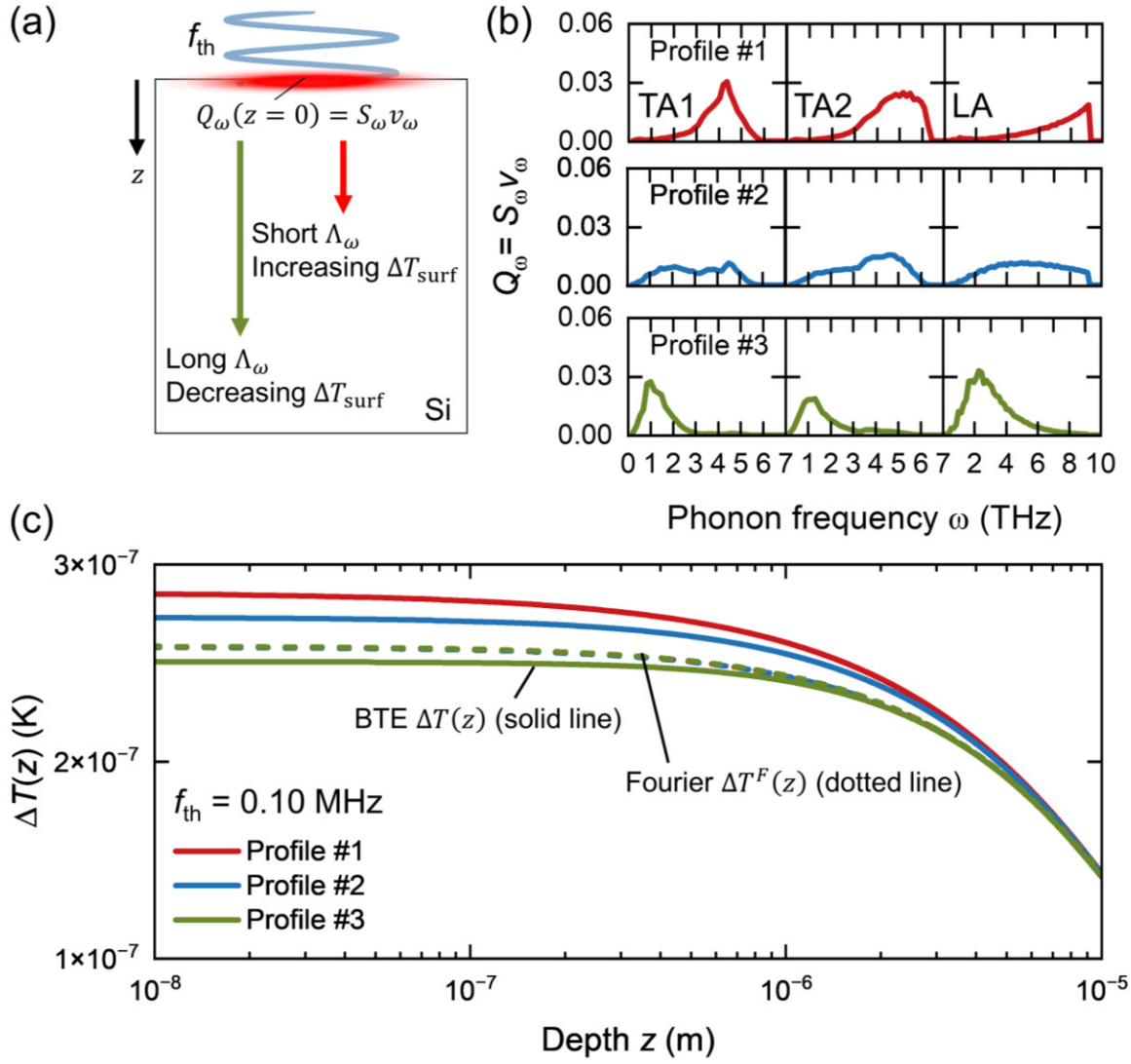


图 2. 使用声子玻尔兹曼方程模拟的随深度变化的温度分布

针对不同表面热生成谱的输运方程（pBTE）。（a）模拟几何结构示意图。在半无限硅域的表面施加振荡表面热生成 Q_ω。（b）三个具有代表性的表面热生成谱 Q_ω，标记为分布 #1–#3。（c）分布 #1–#3 对应的温度分布随深度的变化，热振荡频率为 f_{th} = 0.10 MHz。

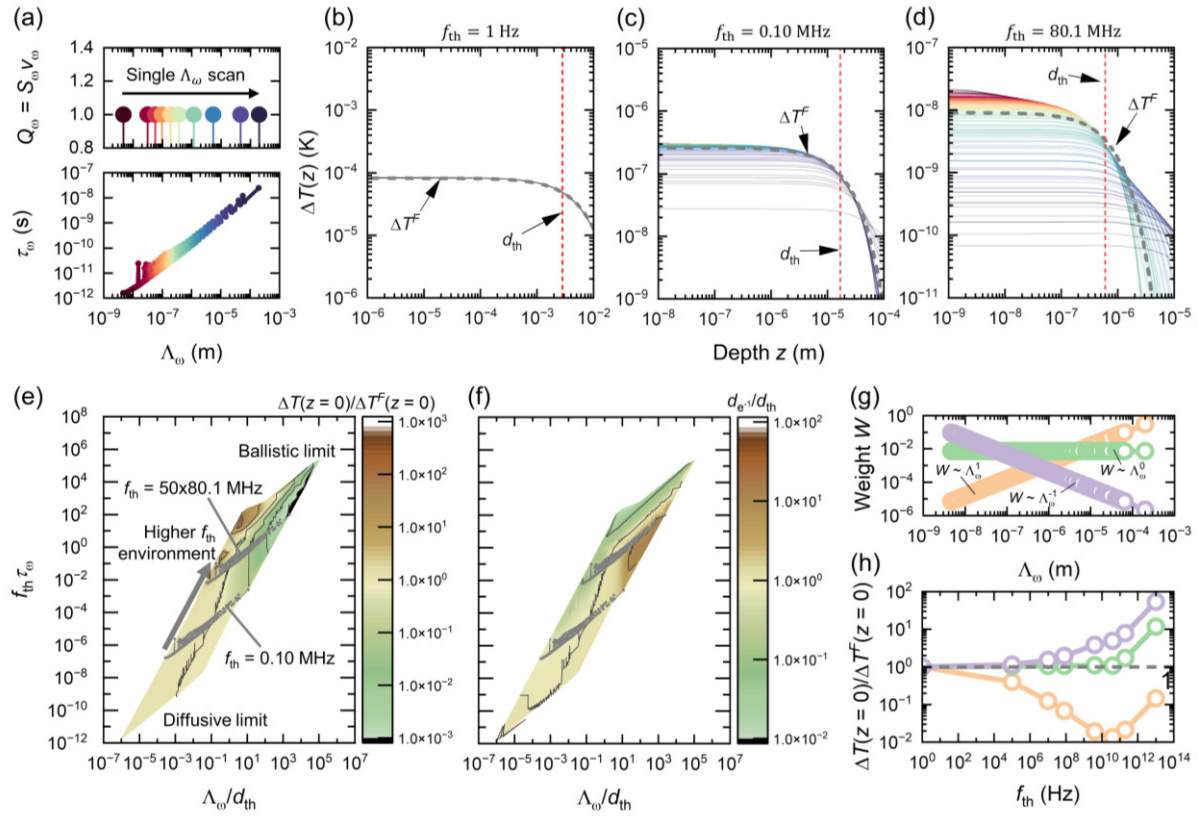


图 3. 温　度响应（单模振荡表面生热条件下）。（a）Me　　an

单个声子模式的自由程（Λ_ω）谱及其与弛豫时间的关系。（b–d）在频率分别为 f_{th} 1 Hz、0.10 MHz 和 80.1 MHz 的振荡表面热生成下，温度随深度的分布。红色竖直虚线表示根据傅里叶定律计算得到的热穿透深度 d_{th}。ΔT^F 表示由傅里叶定律预测的温度深度分布。（e）表面温度相对于傅里叶预测的归一化值随 $f_{th}\tau_\omega$ 和 Λ_ω/d_{th} 的变化图。（f）温度衰减深度 d_e 相对于傅里叶预测的归一化值随 $f_{th}\tau_\omega$ 和 Λ_ω/d_{th} 的变化图。（g）表面温度的谱加权函数随 Λ_ω 的变化。（h）将（g）中的谱加权函数应用于（e）所示的单模响应后得到的归一化表面温度。

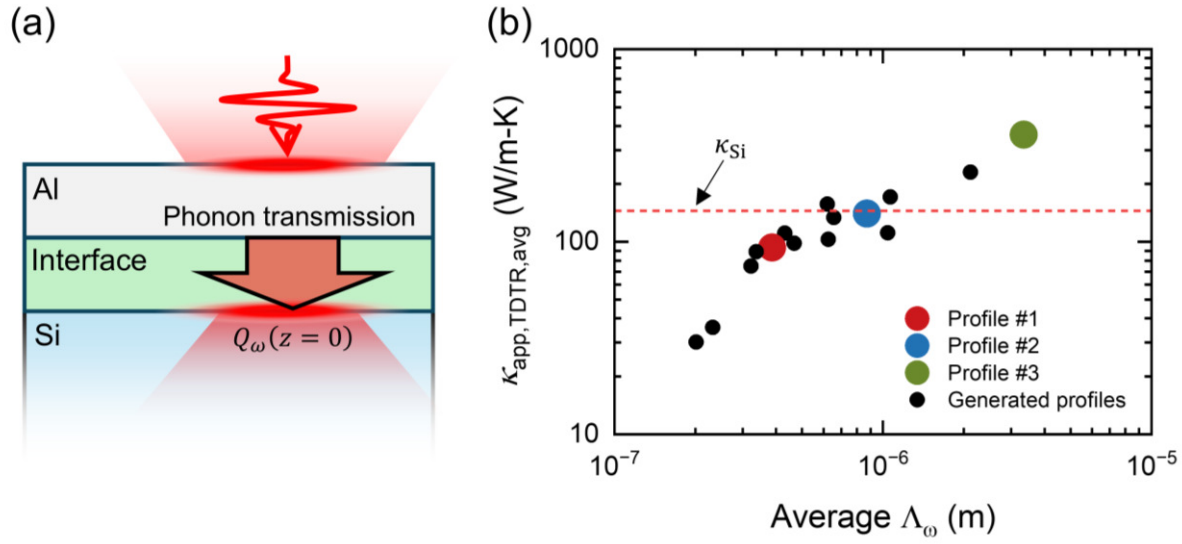


图 4. 根据所确定的表观衬底热导率之间的相关性

模拟的TDTR相位信号和平均声子平均自由程。 (a) TDTR模拟模型的几何结构：在硅衬底上覆盖一层厚度为70 nm的Al换能器。穿过Al/Si界面的声子定义了硅中的表面热生成谱。(b) 平均表观热导率与平均 Λ_ω之间的关系。通过使用傅里叶模型拟合pBTE生成的TDTR相位信号，得到表观衬底热导率；拟合所用的调制频率为f_{mod} = 5.40、7.10、8.70、10.0和14.5 MHz，所得数值再对这些频率取平均。

参考文献

[1] R. J. Warzoha等, 《电子封装杂志》**143**, 020804 (2021).[2] J. Chen, X. Xu, J. Zhou, and B. Li, 《现代物理评论》**94**, 025002 (2022).[3] A. L. Moore and L. Shi, 《今日材料》**17**, 163 (2014).[4] J. Ordonez-Miranda, R. Yang, S. Volz, and J. J. Alvarado-Gil, 《应用物理学杂志》**118**, 075103 (2015).[5] M. E. Siemens, Q. Li, R. Yang, K. A. Nelson, E. H. Anderson, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, 《自然·材料》**9**, 26 (2010).[6] R. B. Wilson and D. G. Cahill, 《自然·通讯》**5**, 5075 (2014).[7] A. J. Minnich, 《物理评论快报》**109**, 205901 (2012).[8] Y. Hu, L. Zeng, A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, and G. Chen, 《自然·纳米技术》**10**, 701 (2015).[9] K. Esfarjani, G. Chen, and H. T. Stokes, 《物理评论B》**84**, 085204 (2011).[10] D. G. Cahill, 《科学仪器评论》**75**, 5119 (2004).[11] A. J. Schmidt, R. Cheaito, and M. Chiesa, 《科学仪器评论》**80**, 094901 (2009).[12] Y. K. Koh and D. G. Cahill, 《物理评论B》**76**, 075207 (2007).

[13] A. J. Minnich, J. A. Johnson, A. J. Schmidt, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, K. A. Nelson 和 G. Chen, 《物理评论快报》**107**, 095901 (2011)。

[14] R. B. Wilson 和 D. G. Cahill, 《应用物理快报》**107**, 203112 (2015)。

[15] V. Chiloyan, S. Huberman, A. A. Maznev, K. A. Nelson 和 G. Chen, 《应用物理快报》**116**, 163102 (2020).[16] C. Hua, L. Lindsay, X. Chen 和 A. J. Minnich, 《物理评论B》**100**, 085203 (2019).[17] K. T. Regner, A. J. H. McGaughey 和 J. A. Malen, 《物理评论B》**90**, 064302 (2014).[18] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey 和 J. A. Malen, 《自然·通讯》**4**, 1640 (2013).[19] F. Yang 和 C. Dames, 《物理评论B》**91**, 165311 (2015).[20] A. A. Maznev, J. A. Johnson 和 K. A. Nelson, 《物理评论B》**84**, 195206 (2011).[21] B. Vermeersch, J. Carrete, N. Mingo 和 A. Shakouri, 《物理评论B》**91**, 085202 (2015).[22] C. Hua, X. Chen, N. K. Ravichandran 和 A. J. Minnich, 《物理评论B》**95**, 205423 (2017).

[23] C. Hua 和 A. J. Minnich，《物理评论B》**97**，014307（2018）。[24] C. Hua 和 A. J. Minnich，《物理评论B》**90**，214306（2014）。[25] T. Tadano、Y. Gohda 和 S. Tsuneyuki，《物理学杂志：凝聚态物质》**26**，225402（2014）。

补充信息

界面注入声子谱决定的表观热导率

D. G. Jeong[1,2], Terumasa Tadano[3], 和 J. S. Lee[1,2,*]

[1]光州科学技术院（*GIST*）物理与光子科学系，韩国光州 *61005*

[2]韩国科学技术院（*KAIST*）物理系，韩国大田 *34141*

[3]日本国立材料科学研究所（*NIMS*）磁性与自旋电子材料研究中心，日本茨城县筑波市千现 *1-2-1*，邮编 *305-0047*

*通讯作者：jslee1@kaist.ac.kr

目录

S1. 单模激发下归一化至表面温度的温度深度分布

S2. 不同f_{th}下单模深度分布的温度梯度

S3. 第一性原理声子计算的详细信息

S4. 生成TDTR相位数据并确定κ_{app}的工作流程

S5. 提取G_{app} 和κ_{app}后的声子透射系数

S1. 单模激发下归一化至表面温度的温度深度分布

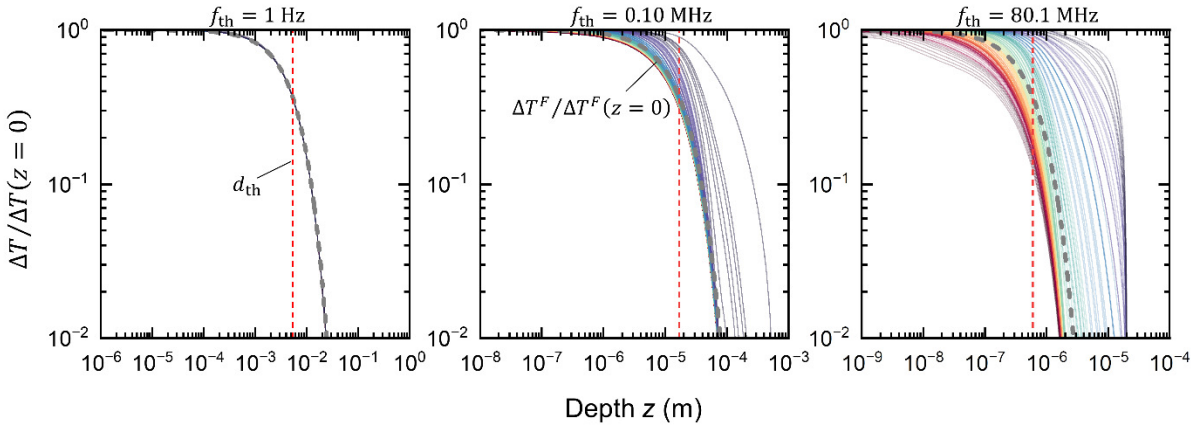


图 S1. 各模态的温度深度分布均以其表面温度归一化。垂直红色虚线表示根据傅里叶定律得到的热穿透深度。线条颜色与正文图3(a)中定义的声子模态对应。

图 S1 展示了将各模式的温度深度分布归一化至其表面温度后，各模式的温度衰减深度 d_e 与傅里叶预测的对比。当热振荡频率 f_{th} 趋近于零时，温度深度分布与傅里叶结果无法区分，对应于扩散极限。在准弹道区间的较高热振荡频率下，温度深度分布偏离傅里叶预测；短-Λ_ω 模式的温度衰减深度 d_e较短，而长-Λ_ω 模式的 d_e 则比傅里叶预测更长。

S2. 不同f_{th}下单模深度分布的温度梯度

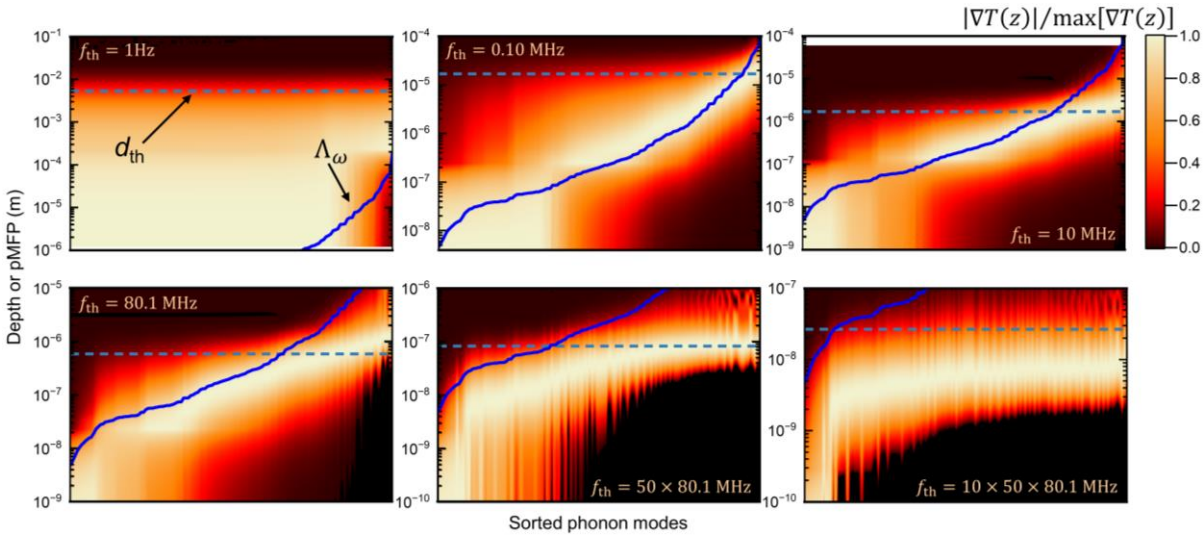


图 S2. 不同热振荡频率f_{th}下单模温度深度分布的归一化温度梯度 $|\nabla T(z)|/\max|\nabla T(z)|$；每个声子模式（列）均按其沿深度方向的最大值归一化，并按从短到长排序 Λ_ω。蓝线表示每个模式的Λ_ω，水平虚线表示根据傅里叶定律确定的热穿透深度 $d_{th} = \sqrt{\kappa_{bulk}/\pi C_{bulk} f_{th}}$。对于在中等$f_{th}$下满足$\Lambda_\omega < d_{th}$ 的模式，最大梯度位于Λ_ω附近或略浅处；对于满足$\Lambda_\omega > d_{th}$的模式，最大梯度仍位于d_{th}附近或更浅处。

图 S2 比较了各模式在不同热振荡频率 f_{th} 下最大温度梯度 $|T|$ 所在的深度与其平均自由程 Λ_ω。在 f_{th} = 1 Hz 时，在正文所述的扩散极限下，Λ_ω 对所有模式均小于 d_{th}，且梯度剖面较宽，各模式的情况相似，与傅里叶预测一致。在 f_{th} = 0.10 MHz 及以上时，部分声子模式的 Λ_ω 大于 d_{th}，热输运呈现准弹道特征。在 f_{th} = 0.10 MHz 和 10 MHz 时，对于 $\Lambda_\omega < d_{th}$ 的模式，最大 $|T|$ 所在深度随 Λ_ω 增大，并接近或略浅于 Λ_ω；而对于 $\Lambda_\omega > d_{th}$ 的模式，该深度则仍接近 d_{th}。在 f_{th} = 80.1 MHz 时，最大值明显浅于 Λ_ω；在 GHz 频率下，它几乎不再依赖于 Λ_ω。因此，短-Λ_ω 模式

只将能量传递到较浅的深度，而长-Λ_{ω} 模式则将能量传递得更深，最深可达约 d_{th}。在热输运局部呈扩散特征的区域，热通量与 $|\nabla T|$ 成正比，因此，$|\nabla T|$ 的最大值标示了大部分注入能量所传递到的深度；能量在更浅的深度处释放到晶格中，此处剖面的曲率较大。这种深度依赖性是正文所讨论的 $\Delta T(z,\eta)$ 表达式中的分子项。

S3. 第一性原理声子计算的详细信息

本研究所采用的铝和硅的声子性质，即声子色散关系、模态热容、群速度和本征三声子弛豫时间，均使用 ALAMODE 软件包 [1]基于第一性原理获得。谐性和三阶原子间力常数（IFC）在 3×3×3 常规超胞中计算得到（硅为216个原子，铝为108个原子）。谐性IFC由单个位移 0.01 Å所产生的密度泛函理论（DFT）力获得，并采用普通最小二乘法进行拟合。对于非谐性IFC，根据谐性频率和极化矢量生成了300 K下的20个随机位移构型，并通过自适应LASSO（使用ALAMODE的NBODY=2 3 3 2 2 ）提取硅（铝）第五（第四）近邻壳层以内最高六阶的IFC。随后，在致密的q点网格上计算三声子散射率（硅为100×100×100 ，铝为 135×135×135 ）。在单模弛豫时间近似（RTA）下，所得室温晶格热导率分别为硅149 W $m^{-1} K^{-1}$ ，与实验值（~157 W $m^{-1} K^{-1}$，文献[2]）吻合良好；铝为13.4 W $m^{-1} K^{-1}$ 。所有DFT计算均使用维也纳从头算模拟程序包（VASP） [3] ，采用投影缀加波（PAW）方法、 [4,5], 推荐的PAW势集、局域密度近似（LDA）以及500 eV的平面波截断能。全程采用LDA优化后的晶格常数（硅为5.425 Å，铝为3.985 Å）。原胞计算中的布里渊区积分采用宽度为0.05 eV的高斯展宽，并对硅使用14×14×14 k点；对铝则采用宽度为0.2 eV的Methfessel–Paxton展宽，并使用18×18×18 k点。

S4. 生成 TDTR 相位数据并确定 κ_{app} 的工作流程

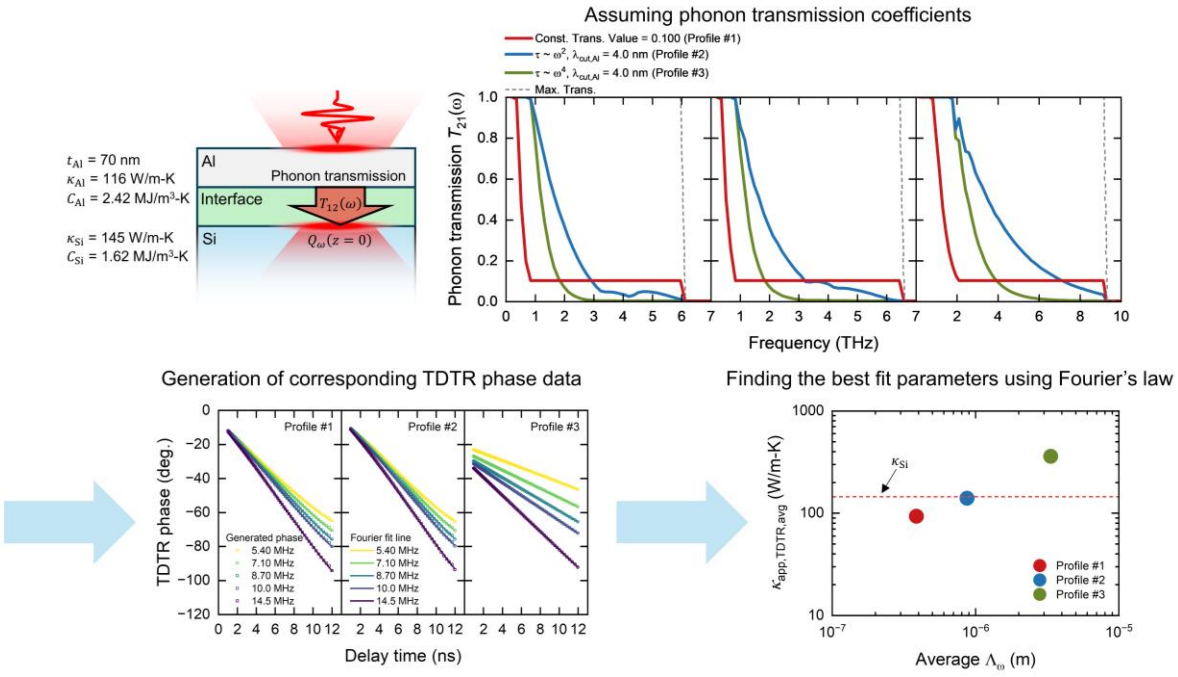


图 S4. 根据声子透射系数生成合成 TDTR 相位数据，并据此确定表观衬底热导率。

TDTR测量的模型结构由硅衬底上的70 nm厚铝膜组成。铝层作为换能器，将入射激光能量转换为热量。在TDTR实验中，重复频率为f_{rep} = 80.1 MHz的脉冲激光通过电光调制器（EOM）以频率f_{mod}进行调制，使热源以频率 $f_{th} = |f_{mod} \pm mf_{rep}|$振荡，其中 $m = -\infty \ldots \infty$。穿过铝/硅界面的声子在硅衬底顶部产生振荡表面热生成。根据主导的界面散射机制确定声子透射系数（详情见补充材料第S5节和图S5）。对于每个透射谱，计算TDTR相位信号随泵浦-探测延迟时间的变化。随后，使用多层傅里叶热传导模型对所得合成相位数据进行拟合；对于每个调制频率f_{mod} = 5.40、7.10、8.70、10.0和14.5 MHz，采用两个可调参数——表观热边界电导G_{app} 和表观衬底热导率κ_{app} ——进行拟合。最后，平均κ_{app} 取所有f_{mod}的平均值

结果，并使用从 $m=-50$ 到50的五个不同f_{mod}下共计505个频率来评估热通量加权平均自由程$\langle\Lambda_{\omega}\rangle$。

S5. 提取的 G_{app} 和 κ_{app}对应的声子透射系数

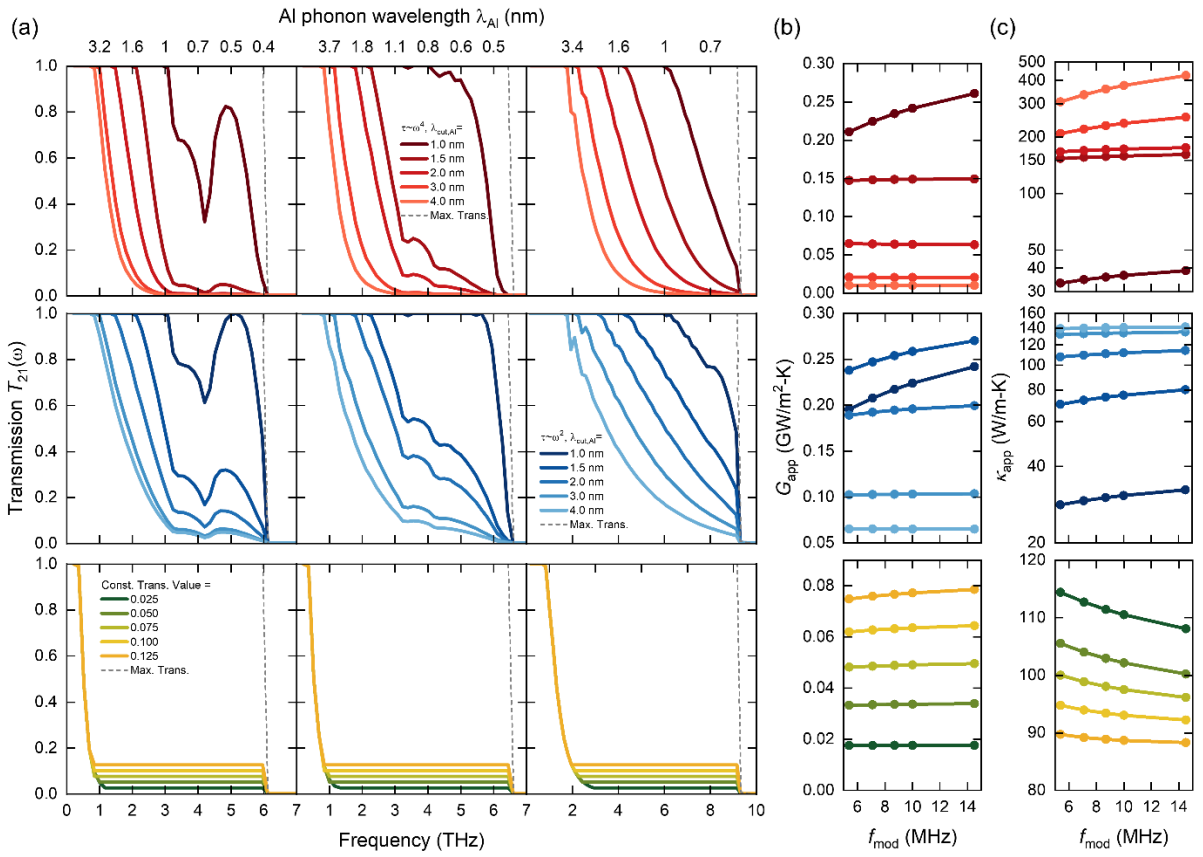


图 S5. (a) 用于生成 TDTR 相位数据的声子透射系数 $T_{21}(\omega)$，以及 er

以及提取出的相应值：(b) 表观热边界电导G_{app} 和(c) 表观衬底热导率κ_{app} 随泵浦调制频率f_{mod}的变化。自上而下各行分别对应文本中所述的声子散射率ω^n/v^{n-1}、$n=4$ 和$n=2$，以及恒定透射率族。(a)中的点线是由详细平衡确定的最大透射率线。

图 S5(a) 中将硅的声子透射系数绘制为 $T_{21}(\omega)$，因此低频值达到由硅的详细平衡所确定的最大透射线；这两个系数通过详细平衡关系 $C_{1\omega}v_{1\omega}T_{12} = C_{2\omega}v_{2\omega}T_{21}$ 保持关联，其中介质 1 为铝，介质 2 为硅。为得到声子透射系数，我们采用一个解析关系，将 T_{12} 与两个介质（分别标记为 1（铝）和 2（硅））之间的界面散射率 $1/\tau_{12}$ 关联起来 [6,7],

$$T_{12} = \frac{\frac{\tau_{12}}{L_z}}{\frac{3}{4v_1} + \frac{1}{2}(1+\beta)\frac{\tau_{12}}{L_z}}.$$

该公式源自一种几何结构，其中重复散射体间隔 L_z排列。这里我们不为 L_z单独指定一个值，而是将比值 τ_{12}/L_z 作为构造 T_{12}时使用的自由参数。因子 $\beta = C_1 v_1 / C_2 v_2$ 根据与 pBTE 相同的第一性原理输入，逐个模式进行计算。我们采用散射率 ω^n/Ψ^{-1}。其中，$n = 2$ 和 $n = 4$ 分别对应线缺陷散射和点缺陷散射，而 $n = 0$ 表示插入界面的宽带模式转换层，例如石墨烯。此外，我们还引入一个起始频率；随着铝声子波长系统性变化，透射系数 T_{21} 从 1 开始下降。这描述了实际情况下界面厚度的变化。图 S5(b、c) 显示了表观热边界电导 G_{app} 和表观衬底热导率 κ_{app}。对于每种声子透射系数情况，它们在f_{mod} 变化时呈现不同的函数形式和值。我们将这一行为归因于：使用仅含两个自由参数 G_{app} 和 κ_{app}的多层傅里叶热传导模型，对整个铝/硅结构中的实际温度深度分布进行拟合。因此，在 TDTR测量中，G_{app} 和κ_{app} 随f_{mod} 的变化可能包含有关声子透射系数的谱信息。

参考文献

[1] T . Tadano , Y. Gohda , 和 S . Tsuneyuki , J. Phys.： 凝聚态. 物质 **26** , 225402（2014）.[2] R. K. Kremer、K. Graf、M. Cardona、G. G. Devyatykh、A. V. Gusev、A. M. Gibin、A. V. Inyushkin、A. N. Taldenkov 和 H.-J. Pohl, 《固体通信》**131**，499（2004）。[3] G. Kresse 和 J. Furthmüller, 《物理评论B》**54**，11169（1996）。[4] P. E. Blöchl, 《物理评论B》**50**，17953（1994）。[5] G. Kresse 和 D. Joubert, 《物理评论B》**59**，1758（1999）。[6] C. Dames 和 G. Chen, 《应用物理学杂志》**95**，682（2004）。[7] R. Hanus、R. Gurunathan、L. Lindsay、M. T. Agne、J. Shi、S. Graham 和 G. J. Snyder, 《应用物理评论》**8**，031311（2021）。