

# 時間領域サーモリフレクタンス法を用いた 高配向グラファイトと金属薄膜の界面熱コンダクタンス計測\*

小宅 教文<sup>\*1</sup>, 塩見 淳一郎<sup>\*2,\*3</sup>

## Measurements of Thermal Boundary Conductance between a Highly Ordered Pyrolytic Graphite and Metal Thin Films Using Time Domain Thermorefectance Method

Takafumi OYAKE<sup>\*1</sup> and Junichiro SHIOMI

<sup>\*1</sup> Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

The thermal boundary conductance between the highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) and aluminum, nickel and cobalt metal thin films has been measured at room temperature. The work aims to gain fundamental understanding into the thermal boundary conductance through the metal/graphite layer interface, which is essential for thermal management of graphene-based electric devices. The thermal conductance was measured using the time domain thermorefectance (TDTR), a technique widely used to measure the thermal transport at the nanoscale. The measurements identify the dependence of the thermal boundary conductance on the metal kind. Furthermore, the trend was found to agree with that of the metal-graphene binding energy calculated by the density functional theory. The results suggest that the adhesion strength plays an important role in determining the thermal boundary conductance between metals and c-axis oriented HOPG.

**Key Words** : Thermal Boundary Conductance, Graphite, Thermorefectance, Interface, Thin Film

### 1. 緒 言

炭素原子 1 層のグラファイトシートである Graphene は様々な特異な性質を持ち、その物性について基礎研究が盛んに行われている<sup>(1)-(3)</sup>。それらの性質の中でも、特に高い電子移動度に注目が集まっており、既存の Si 系半導体の性能を上回る次世代エレクトロニクスデバイスへの応用が期待されている<sup>(4)-(6)</sup>。このようなデバイスを設計するにあたって、熱マネジメントは極めて重要な課題であり、とりわけ Graphene と固体物質間の熱輸送を理解する必要がある<sup>(7)-(9)</sup>。Graphene と固体間の熱輸送は先行研究でも測定されており、Chen らの測定<sup>(7)</sup>によると、Graphene/SiO<sub>2</sub> 界面の界面熱コンダクタンスは 83 MWm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> から 180 MWm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> の間の値を取り、Graphene の層数に依らないことが実験的に示されている<sup>(8)</sup>。また、界面熱コンダクタンスが Graphene の層数に依らないことから、Schmidt らは高配向熱分解黒鉛 (Highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) の表面に数種類の金属 (Ti, Al, Cr および Au) 薄膜を成膜し、Graphene/電極金属界面の熱コンダクタンスを実験的に測定した<sup>(9)</sup>。しかし、測定された界面熱コンダクタンスは、フォノンの分散関係のミスマッチを用いてモデル化した Diffuse Mismatch Model (DMM)<sup>(10),(11)</sup> によって得られる値と異なった傾向を示しており、熱輸送の機構を十分に理解するに至っていない。そこで、本研究では金属材料 (Al, Ni, Co) と Graphene の熱コンダクタンスを実験的に測定し、その熱輸送の解明を試みた。先行研究と同様に、HOPG 表面に金属薄膜を蒸着して Graphene/金属界面を模擬し、室温での金属/HOPG

\* 原稿受付 2013 年 5 月 17 日

<sup>\*1</sup> 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

<sup>\*2</sup> 正員, 東京大学大学院工学系研究科

<sup>\*3</sup> 科学技術振興機構 さきがけ

E-mail: shiomi@photon.t.u-tokyo.ac.jp



界面における熱コンダクタンスを、フェムト秒レーザーを用いた時間領域サーモリフレクタンス (Time domain thermoreflectance, TDTR) 法<sup>(12)-(15)</sup>によって測定した。さらに、測定された金属/HOPG 界面の熱コンダクタンスと第一原理により求められた Graphene/金属界面の結合エネルギーと比較し、Graphene/電極金属界面における熱コンダクタンスの決定因子を検証した。

## 2. 実験手法

### 2・1 測定試料

本研究では測定用HOPGにSPI Supplies社のSPI-1 Gradeを用いた。はじめにテープを用いてHOPGの結晶性の高い面を露出させ、その表面に抵抗真空蒸着法を用いてAl, NiおよびCoの薄膜を成膜した。作製した試料はHOPGに100 nm程度のAlを成膜したAl/HOPG試料と、Ni, CoをHOPGに5 nm蒸着し、その上にAlを100 nm程度蒸着したAl/Ni/HOPG試料、Al/Co/HOPG試料の3種類である。図1に作製したAl/HOPG試料表面の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 像を示す。図から分かる通り、所々大きな段差が存在するが、数十 $\mu\text{m}$ 以上に渡って表面が平滑な領域があり、計測にはその中央部を用いる。

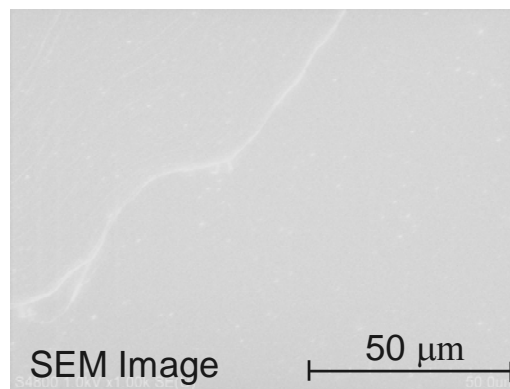


Fig. 1 An SEM image of HOPG coated by aluminum. The image shows the Al surface on c-axis oriented HOPG.

### 2・2 時間領域サーモリフレクタンス (TDTR) 法

本研究では、金属/HOPG界面の熱コンダクタンスを、TDTR法を用いて測定する。TDTR法は界面熱コンダクタンス測定に良く用いられる手法であり、パルスレーザーを用いて試料表面をインパルス加熱し、表面温度の時間応答をピコ秒の分解能で測定する手法である。これにより得られた熱緩和を、実験条件に適合した物理モデルと比較することで、試料の熱物性が測定できる。なお、本研究ではパルス幅が140 fs, パルス繰り返し周波数が80 MHzであるTi:Sapphireレーザーを用いた。このレーザーを加熱源である波長400 nm, 100 mW,  $1/e^2$ 半径10  $\mu\text{m}$ のポンプ光と測定用の波長800 nm, 20 mW,  $1/e^2$ 半径10  $\mu\text{m}$ のプローブ光に分割し、プローブ光の光路長を変化させる光学的ポンプ・プローブ法<sup>(16)</sup>を用いて温度応答の時間分解を行う。また、TDTR法において温度測定にはサーモリフレクタンスが用いられる。サーモリフレクタンスとは、式(1)に示す通り、物体の反射率変化が温度変化に比例する関係である。

$$\frac{\Delta S}{S} = k_{TR} \Delta T \quad (1)$$

ここで、 $S$ は物体の反射率、 $k_{TR}$ はサーモリフレクタンス係数、 $T$ は温度である。この関係を用いると、反射光強度変化を測定することで試料表面の温度変化の測定が可能になる。なお、サーモリフレクタンス係数 $k_{TR}$ は、波長800 nmの光に対する値が比較的大きなAlであっても、 $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 程度と非常に小さい<sup>(17)</sup>。そのため、本研究では試料表面に $k_{TR}$ が大きいAlを100 nm程度成膜するとともに、ポンプ光を変調させる手法を採用した<sup>(14)(15)</sup>。ポンプ光を変調することで、プローブ光の強度変化も試料表面の温度変化に対応して変調される。従って、プローブ光の強度変化を、ロックインアンプを用いて復調することで高いS/N比での測定が可能になる。これらの要件を満たすTDTR装置のダイアグラムを図2に示す。なお、測定試料の表面はカメラを用いて観察し、段差が無いスムーズな面 (図1) を選定して測定した。

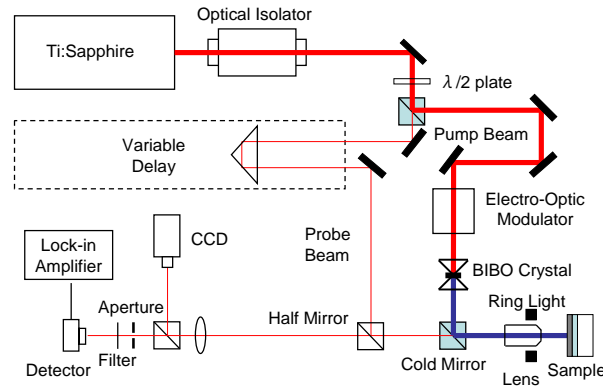


Fig. 2 A diagram of the time-domain thermoreflectance setup.

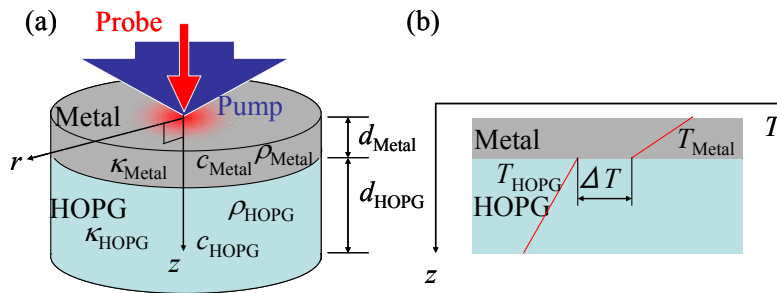


Fig. 3 Illustrations of the heat conduction model: (a) variables and parameters of the layered structure in cylindrical coordinates and (b) the thermal boundary model.

### 2・3 フィッティングモデル

この節では、実験値とフィッティングを行う物理モデルについて説明する。本研究で用いた物理モデルは Schmidtらのモデル<sup>(15)</sup>を参考に構築した。なお、基礎式は式(2)に示す円筒座標系熱伝導方程式である。この式を図3(a)に示す金属/HOPG系に適用する。

$$\frac{\kappa_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T(z, r, t)}{\partial r} \right) + \kappa_z \frac{\partial^2 T(z, r, t)}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial T(z, r, t)}{\partial t} \quad (2)$$

式(2)において  $T$  は軸方向  $z$ 、半径方向変位  $r$ 、時間  $t$  に依存する試料の温度、 $\kappa_r$  と  $\kappa_z$  はそれぞれ半径方向と軸方向の熱伝導率、 $\rho$  は密度、 $c$  は比熱である。始めに式(2)を  $r$  についてハンケル変換<sup>(18)</sup>し、さらに  $t$  についてフーリエ変換を行なって式(3)を得る。

$$\theta(z, k, \omega) = f^2 \frac{\partial^2 \theta(z, k, \omega)}{\partial z^2} \quad (3)$$

$$f^2 = \frac{\kappa_r k^2 + \rho c i \omega}{\kappa_z} \quad (4)$$

ここで  $k$  はハンケル変換によって生じる変数、 $\omega$  はフーリエ変換によって生じる変数である。厚さ  $d$  の薄膜の表面温度、底面温度をそれぞれ  $\theta_s$ 、 $\theta_b$  とし、熱流束  $q$  が一定の境界条件の下で式(3)を解くと式(5)が求まる。一方、界面で図 3(b)に示した温度ジャンプが発生する Kapitza の界面熱抵抗モデル<sup>(19)</sup>を仮定すると、金属薄膜と HOPG 温度を関連付ける式(6)が求まる。

$$\begin{Bmatrix} \theta_b \\ q \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(fd) & -\frac{1}{\kappa_z q} \sinh(fd) \\ -\kappa_z q \sinh(fd) & \cosh(fd) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_t \\ q \end{Bmatrix} = M \begin{Bmatrix} \theta_t \\ q \end{Bmatrix} \quad (5)$$

$$\begin{Bmatrix} \theta_{\text{HOPG}} \\ q \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{G} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_{\text{Metal}} \\ q \end{Bmatrix} = I \begin{Bmatrix} \theta_{\text{Metal}} \\ q \end{Bmatrix} \quad (6)$$

ここで、 $G$ は界面熱コンダクタンスである。式(5)と式(6)で定義した変換行列 $M$ 、 $I$ を用いることで、例えば図3(a)に示す2層試料の金属薄膜の表面温度 $\theta_t$ とHOPG底面温度 $\theta_b$ の関係は式(7)のように求まる。3層のAl/Ni/HOPG試料の場合は更に金属が1層追加されるため、行列部は $M_{\text{HOPG}}I_{\text{HOPG/Ni}}M_{\text{Ni}}I_{\text{Ni/Al}}M_{\text{Al}}$ となる。また、HOPGは十分に厚く、底面に到達するまでに熱が拡散することを仮定すると $q_b=0$ となり、式(8)が求まる。

$$\begin{Bmatrix} \theta_b \\ q_b \end{Bmatrix} = M_{\text{HOPG}} I_{\text{HOPG/Metal}} M_{\text{Metal}} \begin{Bmatrix} \theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_t \\ q_t \end{Bmatrix} \quad (7)$$

$$\theta_t = -\frac{D}{C} q_t \quad (8)$$

本研究において、試料表面へ与える熱流束 $q_t$ はポンプ光によって与えられるため、ポンプ光とプローブ光を $1/e^2$ 半径がそれぞれ $w_0, w_1$ であるガウシアンビームであると仮定すると、プローブ光で测温される試料表面温度のインパルス応答 $H(\omega)$ は式(9)のように表現できる。なお、 $B$ はポンプ光およびプローブ光の強度、サーモフレクタンス係数 $k_{\text{TR}}$ より定まる定数である。

$$H(\omega) = \frac{B}{2\pi} \int_0^\infty k \left( \frac{-D}{C} \right) \exp\left( \frac{-k^2(w_0^2 + w_1^2)}{8} \right) dk \quad (9)$$

この $H(\omega)$ に対して変調の効果を考慮すると、遅れ時間 $\tau$ におけるシグナル $Z(\omega_0, \tau)$ が求まる<sup>(15)(20)</sup>。

$$Z(\omega_0, \tau) = A \sum_{m=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + m\omega_s) e^{im\omega_s\tau} \quad (10)$$

式(10)において、 $\omega_0$ はポンプ光の変調周波数、 $\omega_s$ はパルス繰り返し周波数であり、 $A$ はポンプ光強度やプローブ光強度、サーモフレクタンス係数によって決まる定数である。実際に実験から得られる情報は、ロックインアンプで復調されたシグナル $Z(\omega_0, t)$ の振幅と、参照波に対する位相遅れであるため、本研究ではこの2つのいずれかをフィッティングに用いる。なお振幅を用いる場合には、 $A$ の値を精度よく求めて実験値とフィッティングすることが困難であるため、本研究では200 psでの振幅を用いて実験波形と物理モデル波形を規格化し、200 ps以降の波形形状について未知数をパラメータとしてフィッティングを行なった。なお、200 psで規格化を行なった理由は以下のとおりである。加熱直後の金属薄膜はレーザーによって励起された電子がフォノンにエネルギーを受け渡し<sup>(21)</sup>、金属薄膜内で局所熱平衡に至っていないと考えられる。報告されている実験結果によると金属薄膜が局所熱平衡に達する時間は数十 ps であるため<sup>(22)-(24)</sup>、それに比べて十分に時間がたった後であるならば熱伝導方程式が適用できると考えた。同様に、位相遅れをフィッティングに用いる場合も200 ps以降の波形のみを実験値と比較する。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 感度計算

はじめに本研究で用いた物理モデルの感度計算を、Al/HOPGとAl/Ni/HOPG試料に対して行なった。感度 $S_x$ は式(11)から計算され、波形 $Z$ が変数 $x$ によって、どの程度変化するかを表した指標である。従って、求めたい未知数の感度が大きい場合のみフィッティングが可能である。本研究では、各パラメータを1%増加させた場合に、位相遅れへ与える影響 $S_x$ を求めた。Al(100 nm)/HOPG試料の位相遅れに対する感度を図4(a)に、Al(100 nm)/Ni(5nm)/

HOPG試料の感度を図4(b)に示す. なお, 感度計算にあたってはAl, Ni, CoおよびHOPGの物性値は表1に示す値を用い, 界面熱コンダクタンスはそれぞれ $G_{\text{Al/HOPG}} = 50 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ,  $G_{\text{Al/Ni}} = 300 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ,  $G_{\text{Ni/HOPG}} = 50 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ と仮定した.

$$S_x = \frac{d \ln Z}{d \ln x} \quad (11)$$

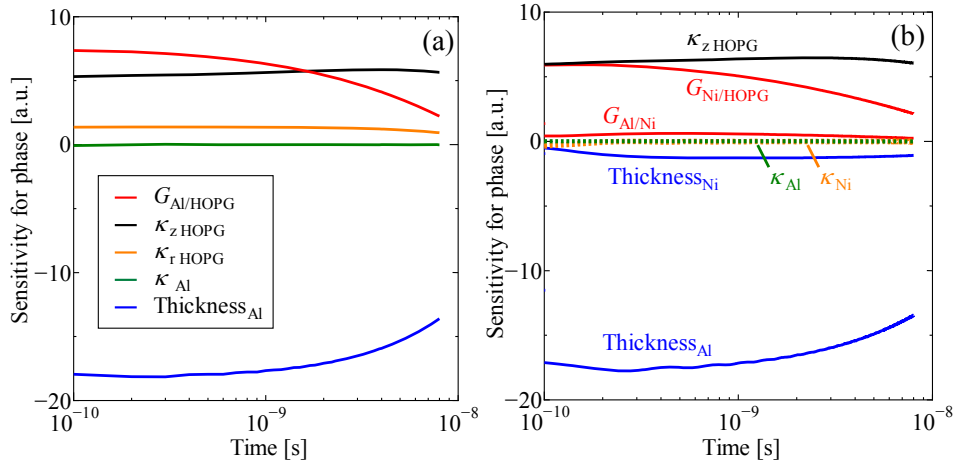


Fig. 4 Sensitivity for phase: (a) for an Al/HOPG sample and (b) for an Al/Ni/HOPG sample.

Table 1 Physical properties of Al, Ni, Co, and HOPG used for the sensitivity study.

	Al	Ni	Co	HOPG
Thermal Conductivity [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]	238	91	100	6 (cross-plane), 1950 (in-plane)
Volumetric Heat Capacity [ $\text{MJm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ]	2.42	3.92	3.79	1.61

図4(a)に示される通り, Al膜厚が最も大きな感度を持つ. これより, HOPG上の金属薄膜の膜厚を正確に測定して物理モデルへ入力する必要があることがわかる. 本研究では測定点での膜厚を正確に測定するために, インパルス加熱によって発生する弾性波が界面で反射する周期から金属薄膜の膜厚を測定した<sup>(17)</sup>. 一方で, Al薄膜の熱伝導率の感度はどの時間においても極めて小さい. これは10 psほどでAl薄膜の温度が一様になり, 厚さ方向の温度分布が無視できるためである. このことは, 膜厚が100 nmのAlはバルク材料と異なった熱伝導率を示すが<sup>(13)</sup>, その効果を考慮する必要はないことを示唆している. 以上の理由により, 本研究ではフィッティングを行う際に, バルク金属の熱伝導率, 比熱, 及び密度を物理モデルへ入力した. また, HOPGの軸方向熱伝導率 $\kappa_z \text{HOPG}$ と面方向の熱伝導率 $\kappa_r \text{HOPG}$ に注目すると, それぞれの感度波形が近い形をしていることが分かる. これは, どちらのパラメーターを変化させても波形に対して同じ影響を及ぼすため, それら2つを同時にフィッティングパラメーターとすることができないことを意味する.

Al/HOPG試料と比較して, Al/Ni/HOPG及びAl/Co/HOPG試料は層数が多いため, 新たに加わるAl/Ni界面及びCo/Ni界面の熱コンダクタンスを考慮する必要がある. Cahillらの測定<sup>(25)</sup>によると, Al/Cu界面の熱コンダクタンスは $4 \text{ GWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ と非常に大きく, この値は金属/HOPGがより二桁程度大きい. この効果を考察したものが図4(b)であり,  $300 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ と低く見積もったAl/Ni界面の熱コンダクタンスの感度が他のパラメーターに比べて一桁小さい. 従って, 本研究では金属間の界面熱抵抗は無視できる程小さいと考え, 界面熱コンダクタンス $300 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ を用いてフィッティングを行う.

以上の理由より, まず始めにAl/HOPG試料より得られた波形に対して,  $G_{\text{Al/HOPG}}$ と $\kappa_z \text{HOPG}$ を未知パラメーターとしてフィッティングを行った. 測定したHOPGの熱伝導率 $\kappa_z \text{HOPG}$ が既報の値と一致して, 測定の妥当性を確認した後にAl/Ni/HOPG及びAl/Co/HOPG試料の界面熱コンダクタンスを求めた.

### 3・2 測定結果

はじめに室温におけるAl/HOPG界面の熱コンダクタンス $G_{\text{Al/HOPG}}$ を測定した。測定した波形と、 $G_{\text{Al/HOPG}}$ と $\kappa_{\text{HOPG}}$ を変数としてフィッティングを行なった結果を図5に示す。この測定より $\kappa_{\text{HOPG}}=6.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $G_{\text{Al/HOPG}}=33 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (標準偏差 $s=3.20 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )が得られた。測定された $\kappa_{\text{HOPG}}$ と $G_{\text{Al/HOPG}}$ はどちらの値もSchmidtら<sup>(9)</sup>の測定値に近い値を示しており、正しく実験が行われたと言える。

続いて、Al/Ni/HOPGとAl/Co/HOPG試料に対しても同様に測定を行なった。なお、フィッティングに用いる未知パラメータはNi/HOPGおよびCo/HOPGの界面熱コンダクタンスのみとし、HOPGの軸方向熱伝導率はAl/HOPG試料より求めた $6.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を用いた。実験波形とフィッティング曲線を図6に示す。これより、 $G_{\text{Ni/HOPG}}=52 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ( $s=3.56 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )、 $G_{\text{Co/HOPG}}=43 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ( $s=6.52 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ )が求めた。本研究で用いた材料のデバイ温度はそれぞれHOPG (402 K)<sup>(26)</sup>、Al (428 K)、Ni (450 K)およびCo (445 K)<sup>(27)</sup>であり、これらのミスマッチから界面熱抵抗が生じると考えると、実験結果と矛盾する。

以上で求めた界面熱コンダクタンスはいずれも同オーダーであり、本装置で別途測定したSiとAlの界面熱コンダクタンス $G_{\text{Al/Si}}=130 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ より小さな値である。これらの界面が熱輸送に与える影響を、Liangらの作製したFET<sup>(28)</sup>をモデルにして考察する。Grapheneは電極材料と厚さ20~50 nmの $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を有するSiによって挟まれており、Grapheneで発生した熱が十分に熱伝導率の高い金属電極およびSi基板に散逸する状況を考える。なお、ここでは厚さ20 nmの $\text{SiO}_2$ ( $\kappa_{\text{SiO}_2}=1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )と電極材料としてNiを想定した。電極へ熱が流れる場合の単位面積当たりの熱抵抗はGraphene/金属界面によって律速されるため $R_{\text{to Metal}}=1/G_{\text{Ni/HOPG}}=1.92 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ である。一方でSiへの熱抵抗は $R_{\text{to Si}}=1/G_{\text{Graphene/SiO}_2}+R_{\text{SiO}_2}=2.10 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ と計算できる。ただし、ここではChenらの測定値<sup>(7)</sup>を参考に $G_{\text{Graphene/SiO}_2}=150 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ を仮定し、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面はエピタキシャル成長によって作製された連続性の高い界面だと考えて $R_{\text{SiO}_2/\text{Si}}$ を無視した。ここで計算された2つの熱抵抗 $R_{\text{to Metal}}$ 、 $R_{\text{to Si}}$ を比較すると、その大きさは同程度であり、さらに絶縁膜が厚いFETでは、Grapheneで発生した熱が主に電極側へ流れると考えられる。つまりGraphene/電極界面の熱コンダクタンスはGrapheneを用いた電子デバイスの放熱を行うにあたって重要であり、界面熱コンダクタンスの高い金属を用いる必要があると言える。

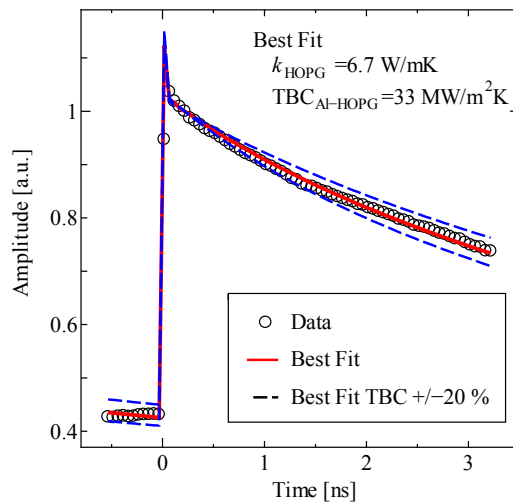


Fig. 5 A TDTR amplitude signal from the aluminum coated HOPG and the best-fit solution of the heat conduction model. The dashed lines indicate the parameter sensitivity of their fitting by varying the thermal boundary conductance between Al thin film and HOPG by -20% and +20%. The best-fit thermal conductivity of HOPG and thermal boundary conductance are  $6.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  and  $33 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , respectively.

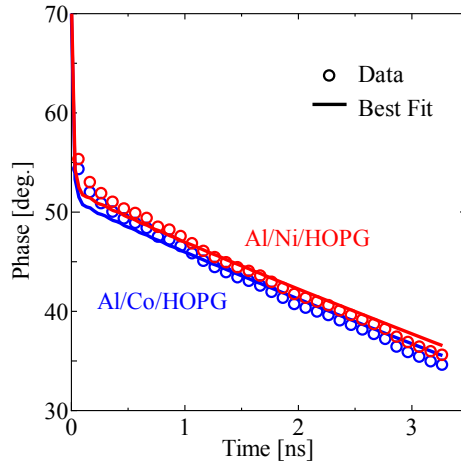


Fig. 6 TDTR phase signals from the Al/Ni/HOPG and Al/Co/HOPG samples and the best-fit solution of the heat conduction model.

### 3・3 結合エネルギーとの比較

本実験より求めた HOPG とそれぞれの金属の界面熱コンダクタンスを、大きいものから並べると  $G_{\text{Ni/HOPG}}=52 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ,  $G_{\text{Co/HOPG}}=43 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ,  $G_{\text{Al/HOPG}}=33 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  の順であった。これらの値と先行研究の第一原理より求められた Graphene/金属間の結合エネルギー  $E$  を比較する。Hu らの計算結果<sup>(29)</sup>では、Graphene の六員環中央部に吸着した Ni 原子および Co 原子の結合エネルギーは、それぞれ  $E_{\text{Graphene/Ni}} = 1.256 \text{ eV}$  および  $E_{\text{Graphene/Co}} = 1.002 \text{ eV}$  であり、Graphene/Ni 界面の結合エネルギーが Graphene/Co 界面の値より大きい。この関係は界面熱コンダクタンスの関係と一致し、結合エネルギーが大きい界面ほど高い熱コンダクタンスを持つと考えられる。一方で、同一の計算条件ではないため、結合エネルギーの絶対値を比較することはできないが、Khomyakov ら<sup>(30)</sup>によると Al と Graphene の結合エネルギーは Ni, Co のそれより小さい。従って、この傾向も上述の結合エネルギーと界面コンダクタンスとの正の相関と一致する。この結果は、界面熱コンダクタンスには、金属と HOPG の格子振動の状態密度や群速度の違いによって生じるインピーダンス差だけでなく、界面での金属と HOPG の結合の強さが影響することを示唆している。

## 4. 結 語

本研究では、HOPG 基板上に Al, Ni, Co を蒸着し、高配向熱分解黒鉛 (HOPG) とそれぞれの金属薄膜との界面熱コンダクタンスを時間領域サーモリフレクタンス法によって測定した。また、物理モデルの感度計算を行なって、それぞれの界面熱コンダクタンスが同定可能か確認した。測定された界面熱コンダクタンスはそれぞれ  $G_{\text{Al/HOPG}}=33 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ,  $G_{\text{Ni/HOPG}}=52 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ,  $G_{\text{Co/HOPG}}=43 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  であり、 $G_{\text{Al/HOPG}}$  に関しては既報値に近い値が得られた。これらの界面熱コンダクタンスと第一原理系計算より求められた Graphene/金属原子の結合エネルギーの比較を行ない、Graphene/金属間の結合エネルギーが大きい界面の熱コンダクタンスが高いことから、それらに相関があると考えられる。

## 謝 辞

本研究の一部は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 (さきがけ)、および科学研究費補助金(23760178, 22226006) の補助によって行われた。また、University of Illinois at Urbana-Champaign の David G. Cahill 教授並びに Massachusetts Institute of Technology の Gang Chen 教授から実験装置の構築について有益な助言を頂いた。ここに記して謝意を表する。

## 文 献

- (1) Geim, A.K. and Novoselov, A.S., “The rise of graphene”, *Nature Materials*, Vol. 6, (2007), pp. 183-191.
- (2) Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., and Lau, C.N., “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene”, *Nano Letters*, Vol. 8, No. 3, (2008), pp. 902-907.
- (3) Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., and Ferrari, A.C., “Graphene photonics and optoelectronics” *Nature Photonics*, Vol. 4, (2010), pp. 611-622.
- (4) Meric, I., Han, M.Y., Young, A.F., Ozyilmaz, B., Kim, P., and Shepard, K.L., “Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors” *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, (2008), pp. 654-659.
- (5) Lin, Y.M., Dimitrakopoulos, C., Jenkins, Farmer, D.B., Chiu, H.Y., Grill, A., and Avouris, P., “100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene”, *Science*, Vol. 327, No. 59666856, (2010), pp. 662.
- (6) Lin, Y.M., Garcia, A.V., Han, S.J., Farmer, D.B., Meric, I., Sun, Y., Wu, S. Dimitrakopoulos, C, Grill, A., Avouris, P., and Jenins, K.A, “Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit”, *Science*, Vol. 332, No. 6035, (2011), pp. 1294-1297.
- (7) Chen, Z., Jang, W., Bao, W., Lau, C.N. and Dames, C., “Thermal contact resistance between graphene and silicon dioxide” *Applied Physics Letters*, Vol. 95, No.16, (2009), pp. 161910 1-3.
- (8) Koh, Y.K., Bae, M.H., Cahill, D.G and Pop, E., “Heat Conduction across Monolayer and Few-Layer Graphenes” *Nano Letters*, Vol. 10, No. 11, (2010), pp. 4363-6368.
- (9) Schmidt, A.J., Collins, K.C., Minnich, A.J., and Chen, G., “Thermal conductance and phonon transmissivity of metal-graphite interfaces” *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, No. 10, (2010), pp. 104907 1-5.
- (10) Swartz, E.T., Pohl R.O., “Thermal boundary resistance” *Reviews of Modern Physics*, Vol. 61, No. 3, (1989), pp. 605-167.
- (11) Reddy, P., Castelino, K., Majumdar, A., “Diffuse mismatch model of thermal boundary conductance using exact phonon dispersion” *Applied Physics Letters*, Vol. 87, No. 211908, (2005), pp. 211908 1-3.
- (12) Paddock, C.A., Eesley, G.L., “Transient thermoreflectance from thin metal films” *Journal of Applied Physics*, Vol. 60, No. 1, (1986), pp. 285-290.
- (13) Taketoshi, N., Baba, T., and Ono, A., “Development of a thermal diffusivity measurement system for metal thin films using a picosecond thermoreflectance technique” *Measurement Science and Technology*, Vol. 12, No. 12, (2001), pp. 2064-2073.
- (14) Cahill, D.G., “Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance” *Review of Scientific Instruments*, Vol. 75, No. 12, (2004), pp. 5119-5122.
- (15) Schmidt, A.J., Chen, X., Chen, G., “Pulse accumulation, radial heat conduction, and anisotropic thermal conductivity in pump-probe transient thermoreflectance” *Review of Scientific Instruments*, Vol. 79, No. 11, (2008), pp. 114902 1-9.
- (16) Haran, G., Sun, W.D., Wynne, K., Hochstrasser, R.M., “Femtosecond far-infrared pump-probe spectroscopy: a new tool for studying low-frequency vibrational dynamics in molecular condensed phases” *Chemical Physics Letters*, Vol. 274, No. 4, (1997), pp. 365-371.
- (17) Wilson, R.B., Apgar, B.A., Martin, L.W., and Cahill, D.G., “Thermoreflectance of metal transducers for optical pump-probe studies of thermal properties” *Optics Express*, Vol. 20, No. 27, (2012), pp. 28829-28838.
- (18) Schmidt, A., Chiesa, M., Chen, X., and Chen, G., “An optical pump-probe technique for measuring the thermal conductivity of liquids” *Review of Scientific Instruments*, Vol. 79, No. 6, (2008), pp. 064902 1-5.
- (19) Pollack, G.L., “Kapitza Resistance” *Reviews of Modern Physics*, Vol. 41, No. 1, (1969), pp. 48-81.
- (20) Zhu, J., Tang, D., Wang, W., Liu, J., Holub, K.W., and Yang, R., “Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance of thin films” *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, No. 9, (2010), pp. 094315 1-8.
- (21) Schoenlein, R.W., Lin, W.Z., Fujimoto, J.G., and Eesley, G.L., “Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals” *Physical Review Letters*, Vol. 58, No. 16, (1987), pp. 1962-1965.
- (22) Brorson, S.D., Kazeroonian, A., Moodera, J.S., Face, D.W., Cheng, T.K., Ippen, E.P., Dresselhaus, M.S., and Dresselhaus, G., “Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling  $g$  in metallic superconductors” *Physical Review Letters*, Vol. 64, No. 18, (1990), pp. 2172-2175.



- (23) Fujimoto, F.G., Liu, J.M., Ippen, E.P., and Bloembergen, N., "Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures" *Physical Review Letters*, Vol. 53, No. 19, (1984), pp. 1837-1840.
  - (24) Elsayed-Ali, H.E., Norris, T.B., Pessot, M.A., and Mourou, G.A., "Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper" *Physical Review Letters*, Vol. 53, No. 19, (1984), pp. 1837-1840.
  - (25) Gundrum, B.C., Cahill, D.G., and Averbach, R.S., "Thermal conductance of metal-metal interfaces" *Physical Review B*, Vol. 72, No. 14, (2005), pp. 245626 1-5.
  - (26) Tohei, T., Kuwabata, F., Oba, F., and Tanaka, I., "Thermal conductance of metal-metal interfaces" *Physical Review B*, Vol. 72, No. 14, (2005), pp. 245626 1-5.
  - (27) Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics" EIGHTH EDITION, Wiley, New York, (2005).
  - (28) Liang, X., Fu, Z., Chou, S.Y., "Graphene Transistors Fabricated via Transfer-Printing In Device Active-Areas on Large Wafer" *Nano Letters*, Vol. 7, No. 12, (2007), pp. 3840-3844.
  - (29) Hu, L., Wu, X., Du, C., Dai, Y., and Deng, J., "Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene" *Physica B*, Vol. 405, No. 15. (2010), pp. 3337-3341.
  - (30) Khomyakov, P.A., Giovannetti, G., Rusu, P.C., Brocks, G., van den Brink, J., and Kelly, P.J., "First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals" *Physical Review B*, Vol. 79, No. 19, (2009), pp. 195425 1-12.
-