Influence of Cu-Ni thickness on Peltier effect in submicron-sized Cu-Ni/Ru junctions

A. Sugihara^{*, **}, K. Yakushiji^{*}, A. Yamamoto^{*}, H. Kubota^{*}, S. Yuasa^{*}, K. Ando^{*},
K. Takanashi^{**}, and A. Fukushima^{*}

^{*}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan

^{**}Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

We have studied Peltier coefficients (Π) in Cu-Ni-based submicron-sized junctions with two different Cu-Ni layer thicknesses ($t_{\text{Cu-Ni}}$) and buffer materials. The junctions for both buffer materials, Ru and Ta, showed enhanced Π when $t_{\text{Cu-Ni}}$ was fixed at 100 nm. We obtained Π s of ~ 245 and ~ 480 mV for Ru and Ta-buffered junctions, respectively. These were more than 10 times larger than that estimated from the bulk Cu-Ni/Ru(or Au) contact (~ 11 mV). Concerning the $t_{\text{Cu-Ni}}$ dependence of Π for Ru-buffered junctions, they did not demonstrate any enhanced Π at $t_{\text{Cu-Ni}} = 30$ nm, which was only ~ 6.5 mV, while they showed large Π s at $t_{\text{Cu-Ni}} = 100$ nm as mentioned above. The results suggested that the enhanced Π acquired sufficient volume of each columnar grain in the Cu-Ni layer to induce the inner-grain inhomogeneity.

Key words: Peltier effect, thin film, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$

Cu-Ni/Ru 素子におけるペルチェ効果に対する Cu-Ni 膜厚の影響

杉原敦^{*, **}・薬師寺啓^{*}・山本淳^{*}・久保田均^{*}・湯浅新治^{*}・安藤功児^{*}・高梨弘毅^{**}・福島章雄^{*}

^{*}産業技術総合研究所, 茨城県つくば市梅園 1-1-1 (〒305-8568)

^{**}東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

1. はじめに

スピントロニクスデバイスにおいては、デバイス性能向上のために内部構造の微小化が進められ、デバイス内部におけるジュール発熱の増大による、素子性能への影響が無視できなくなっている。この発熱の影響を低減するためには、従来用いられてきたデバイス外部からの冷却方法よりも、デバイス内部の微小構造内にペルチェ冷却効果を生じる材料を組み込む方が、より効率的であると考えられる。スピントロニクスデバイスの積層膜構造内に、ペルチェ効果が発現する積層構造を組み込むことを想定すると、そのペルチェ積層部分は、デバイスの積層膜との整合性のよい「金属接合」である必要がある。しかしながら、既知の材料で大きな冷却効果を示すものは、半導体や半金属が主であった¹⁾⁴⁾。そこで我々は、金属接合のペルチェ効果向上を目的として研究を行い、これまでに、サブミクロンサイズの微小素子においてはペルチェ効果が、従来のバルク材料における場合よりも数倍程度に増大すること⁵⁾⁷⁾、さらに微小素子に Cu-Ni 合金を用いるとバルクの 40 倍に効果が増大する可能性を見出した⁸⁾。後者の冷却効果の増大は、Ta バッファ上に成膜した Cu-Ni 膜における相分離に起因すると考えられるが、これまでは比較素子が少なかったため、冷却効果とバッファ層材料や Cu-Ni 膜厚との関係については明らかではなかった。本研究では、Ru バッファ・Ru キャップを用いて Cu-Ni 合金ペルチェ素子を作製し、冷却効果の Cu-Ni 膜厚依存性や、前回の Ta バッファ・Au キャップを用いた素子との冷却効果の違いについて調べ、Cu-Ni 合金を用いた微小素

子における冷却効果の増大メカニズムについての考察を行った。

2. 実験方法

素子は、熱酸化膜付 Si 基板上にスパッタ成膜した Bottom-lead/Ru(5 nm)/Cu-Ni($t_{\text{Cu-Ni}}$)/Ru(10 nm) ($t_{\text{Cu-Ni}}$: Cu-Ni 膜厚)の積層膜から、微細加工により作製した。 $t_{\text{Cu-Ni}}$ は 30 nm および 100 nm とした。Bottom-lead は Ta/CuN/Ta とした。作製した Cu-Ni の組成は蛍光 X 線分析(XRF)により決定した。なお、今回用いた Cu-Ni 膜の組成は、Cu40at.%-Ni60at.%であった。積層膜の結晶配向は X 線回折(XRD)、微細構造は透過電子顕微鏡(TEM)により評価した。微細加工には電子ビームリソグラフィを用いた。素子形状は、直径 100 nm 程度の円形断面をもつピラー状とした。素子の上部電極には Cr(5 nm)/Ru(200 nm)二層膜を用いた。最終的な素子の構造を図 1 に模式的に示す。ピラー部には Cu-Ni/Ru, Ru/Cr, および Cr/Ru の三つの界面が含まれているが、Ru/Cr と Cr/Ru 界面における発熱および吸熱は相殺するため、Cu-Ni/Ru 界面のペルチェ効果の寄与のみを評価することができる。以下、この素子を Cu-Ni/Ru 素子と表記する。ペルチェ効果は、素子の抵抗-電流(R - I)曲線から評価した⁵⁾⁸⁾。抵抗の測定はロックインアンプとパルス直流電流源を用いた交流 4 端子法⁹⁾によって行った。測定時の電流方向は、下部電極から上部電極に向かう方向を正と定義した。

Fig. 1 Schematic structure of the fabricated Cu-Ni/Ru junctions. Figures in parentheses are thicknesses in nanometers.

3. 実験結果および考察

図 2(a)に、本研究において作製した Ru バッファを用いた $t_{\text{Cu-Ni}} = 30 \text{ nm}$ の積層膜（上部）ならびに文献 8 において作製した Ta バッファを用いた積層膜（下部）の XRD パターンを示す。これらの XRD パターンにおいては、両積層膜において、Cu-Ni に関して(111)ピークのみが観測されており、Cu-Ni が(111)方向に高い配向性を有していることが示されている。図 2(b)に上記 Ru バッファを用いた積層膜の断面 TEM 像を示す。これからは Cu-Ni がコラムナ状の結晶粒を形成していることが示されている。これは文献 8 において示されている巨大なペルチェ効果を示した素子と同様の結果である。これらの結果から、バッファ材料として Ru と Ta のどちらを用いても Cu-Ni 層が(111)配向したコラムナ状結晶粒から構成されていることが分かる。ただし、コラムナ状結晶粒のサイズにはバッファ材料による差異が見られる。図 2(b)から Ru バッファを用いた場合は直径 10 nm 程度であるのに対し、文献 8 の Ta バッファを用いた積層膜では直径 20-30nm であり、Ta バッファを用いた方が、コラムナ状結晶粒径が大きい。

図 3(a), (b)にそれぞれ $t_{\text{Cu-Ni}} = 30 \text{ nm}$, 100 nm とした Cu-Ni/Ru 素子の、室温において測定した R - I 曲線を示す。図 3(b)においては、測定レンジ外($I > 30 \text{ mA}$)の領域について二次関数を用いたフィッティングを併せて示した。電流の 2 乗に比例するジュール発熱が生じる場合、金属多層膜の R - I 曲線は、 $I = 0$ で線対称な下に凸な放物線となる。しかしながら、図 3 (a)(b)ともに R - I 曲線は $I = 0$ からプラス電流方向にシフトしており、これはジュール発熱以外の寄与が生じていることを示している。シフトの大きさには、図 3(a)と(b)の間に違いが見られ、数 mA 程度の(a) $t_{\text{Cu-Ni}} = 30 \text{ nm}$ のシフトと比較して、(b) $t_{\text{Cu-Ni}} = 100 \text{ nm}$ ではその 10 倍以上の大きなシフトが生じている。この R - I 曲線のシフトは、素子中で生じているペルチェ効果に起因しており、シフトの大きさがペルチェ効果の大きさを示している⁵⁾⁻⁸⁾。ペルチェ効果の大きさはペルチェ係数 Π によって決定される。物質 a, b が構成する界面における Π

は次のように表される。

$$\Pi = (S_b - S_a) T \quad (1)$$

ここで、 S_a (S_b)は物質 a(b)のゼーベック係数、 T は温度である。したがってペルチェ係数は、界面を構成する物質の組み合わせによって決まる。よって今回のように物質の組み合わせが同じ素子の間にはペルチェ係数に違いは観測されないはずである。

それぞれの素子におけるペルチェ係数を求める。 R - I 曲線における抵抗変化 ΔR ($= R - R_0$)は、電流により生じる素子中の温度変化を反映したものである。室温近傍において、金属の比抵抗の温度変化は線形であり、熱容量は一定であると近似すると次の関係が成り立つ。

$$\Delta R \propto Q = RI^2 - \Pi I \quad (2)$$

ここで、 Q は素子中で生じた正味の熱であり、右辺第一項はジュール効果、第二項はペルチェ効果を表している。式(2)より、ペルチェ効果の寄与により R - I 曲線にシフトが生じ、その大きさは Π により決定されていることが分かる。図 3の R - I 曲線においてこれを説明する。まず $I = 0$ から徐々に電流を増やしていくと、ペルチェ効果による吸熱により素子温度の低下が生じ R が減少する。素子

Fig. 2 (a) XRD profiles of samples with the Ru buffer (upper) and the Ta buffer (lower). (b) cross-sectional TEM image of the Ru-buffered film for $t_{\text{Cu-Ni}} = 30 \text{ nm}$.

Fig. 3 Typical R - I curves for (a) $t_{\text{Cu-Ni}} = 30$ nm and (b) $t_{\text{Cu-Ni}} = 100$ nm measured at RT.

の Π に応じた冷却能により R - I 極小点に相当する電流印加まで温度低下が続き、極小点以上の電流では、ジュール発熱による温度上昇が勝るため R が増加し始める。さらに電流を印加すると、ゼロ電流における R (つまり $\Delta R=0$) と同等の R となり、それ以上の電流では室温以上の温度となる。 $\Delta R=0$ の点では、吸熱と発熱の競合により、素子内の温度が室温相当で釣り合っていると考えられる。この釣り合い点における電流値を I_p とし、図 3 に矢印で示した。この式(2)より、以下の式で素子のペルチェ係数 Π が与えられる。

$$\Pi = R_0 I_p \quad (3)$$

式(3)より、Cu-Ni/Ru 素子における Π を見積ると、 $t_{\text{Cu-Ni}} = 30$ nm において $R_0 = 5.79 \Omega$ 、 $I_p = 1.1$ mA より $\Pi = 6.5$ mV、 $t_{\text{Cu-Ni}} = 100$ nm において $R_0 = 5.87 \Omega$ 、 $I_p = 41.8$ mA より $\Pi = 245$ mV となる。なお、バルク材料において Cu-Ni/Ru 接合を作製した場合のペルチェ係数の予測値(Π_{bulk})は、300 K における $S_{\text{Cu40Ni60}} \sim -37 \mu\text{V/K}$ 、 $S_{\text{Ru}} = -1.4 \mu\text{V/K}$ と式(1)より $\Pi_{\text{bulk}} \sim 11$ mV である。したがって、

Cu-Ni/Ru 素子における Π は $t_{\text{Cu-Ni}} = 30$ nm の場合はバルクと同程度であるのに対し、 $t_{\text{Cu-Ni}} = 100$ nm の場合にはバルクのおよそ 23 倍という巨大な値が得られた。以上の結果より、 $t_{\text{Cu-Ni}}$ が Π に対して大きな影響を与えることが示唆される。また、図 3(a)(b)間には R の電流依存性の大きさに違いがある。この原因としてはピラー部の R の温度依存性が異なることが考えられ、その起源は不明であるが、これは R - I 曲線の曲率に違いをもたらすのみであり、ピラー内部における熱の釣り合いの関係は変わらないので原理的に I_p の値 (Π の見積値)に影響しない。

今回得られた結果と前回論文⁸⁾の結果の一部をまとめると表 1 の通りとなる。本研究では、キャップ層の材料として Ru および Au を用いたが、両キャップ層材料ともにゼーベック係数はほぼ 0 であり、Cu-Ni と比較して無視できるほど小さい。したがってキャップ層材料の違いによる、 Π への影響は無いと考えられる。表 1 の Type(2)と Type(3)を比較すると、両者は Cu-Ni 膜厚が 100 nm である点が共通である一方でバッファ材料が異なる。これらの Π の大きさは Π_{bulk} と比較して、両者とも 10 倍以上大きい。したがって、Cu-Ni 膜厚を 100 nm とした場合に、バッファ層が Ru であっても Ta であっても、 Π が大きく増大することが明らかとなった。他方、Type(3)におけるこれまでの構造解析では、Cu-Ni 層内の相分離によって Π 増大が得られていることが示唆されている⁸⁾。これらのことより、Type(2)の Cu-Ni 層内においても相分離が生じており、これにより Π が大きく増大している可能性がある。また、Type(2)と Type(3)の Π には 2 倍程度の差異があるが、これはバッファ材料が異なることによって形成される相分離の形態が異なることに起因している可能性が考えられる。相分離はコラムナー成長した粒内で生じており⁸⁾、コラムナー粒の面内径が異なると相分離形態に差が生じ得る。結晶粒サイズの大きい Type(3)ではより相分離が進んだことで、Type(2)と比較して 2 倍程度大きい Π をもたらしたと考えられる。相分離とペルチェ係数増大の関係は現在までのところ明らかではないが、定性的なメカニズムのひとつの可能性として、低次元構造中において量子閉じ込め効果によりゼーベック係数が大幅に増大することが挙げられる¹⁰⁾。これまでに、半金属、金属をナノワイヤ化させたり、ナノ粒子状相分離化させたりした場合に、低次元化による量子閉じ込め効果に起因して、ゼーベック係数が数桁増大することが実験的に報告されている²⁻⁴⁾。本研究の構造においても、コラムナー粒内の相分離による非磁性金属リッチなナノチャネルが形成されていることから⁸⁾、量子閉じ込め効果による、ゼーベック効果の増大が生じている可能性がある。定量性を含めたメカニズム解明のためには、さらなる系統的な実験と理論考察が必要である。

Table 1 Buffer layer material, $t_{\text{Cu-Ni}}$ and Π of three different types of junctions.

Type	Junction	Buffer layer material	$t_{\text{Cu-Ni}}$ (nm)	Π (mV)
(1)	Cu-Ni/Ru	Ru	30	6.5 ± 1
(2)	Cu-Ni/Ru	Ru	100	245 ± 20
(3)	Cu-Ni/Au ⁸⁾	Ta	100	~ 480

次に、Type(1)とType(2)を比較する。この両者ではバッファ材料がRuで共通であり、Cu-Ni膜厚が異なる。上述の通り、Cu-Ni膜厚が100 nmのType(2)では Π の増大が得られており、これはCu-Ni層内における相分離に起因することが示唆されている。しかしながら、Cu-Ni膜厚を薄くしたType(1)($t_{\text{Cu-Ni}} = 30 \text{ nm}$)における Π は6.5 mVと、バルク同等程度に留まることがわかった。これまでの研究で、Type(1)と同じ積層構造および同じCu-Ni組成をもつ多層膜については、Cu-Ni層内で相分離が生じていないことが構造解析より明らかとなっており⁸⁾、今回のType(1)の結果はそれと整合する。Cu-Ni膜厚を薄くした場合に相分離が抑制される理由についての一つの可能性は、相分離が、コラムナー粒の面内径だけでなく、粒体積にも依存することである。従って、今回の結果は、 Π 増大のためにはCu-Niコラムナー粒の面内径と膜厚の制御が重要であることを示唆するものである。

最後に、本研究において Π の見積りに用いたモデルと、他の研究において与えられているモデルの比較を行う。本研究においてはピラー内部—ピラー外部間における熱の流入は考慮せず、ジュール発熱とペルチェ吸熱の緩和がピラー内部のみで生じるという断熱的モデルを用いている。そのため、式(3)により得られる Π が実際のペルチェ係数(Π_a)と一致するが、熱の流入の寄与が無視できない場合には Π が Π_a からずれる。特に、ピラー内部からのジュール熱の流出は Π を Π_a よりも見たと大きくするので過剰見積りの可能性に注意する必要がある。ピラー内部で生じたジュール熱の流出が顕著である場合(非断熱的モデル)においては、式(3)は Π_a の2倍の Π を与えると指摘されている¹¹⁾。これはジュール熱の半分がピラー外部に流出すると考えているためである。本研究の結果において非断熱的モデルを仮定して Π_a を求めると、 $\Pi = 245/2 = 122.5 \text{ mV}$ となるが、これは $\Pi_{\text{bulk}}(\sim 11 \text{ mV})$ と比較して一桁高く、依然として巨大な値であることに変わりはない。実際には $I = I_p$ において、ピラー外部は常に室温である一方で、ペルチェ冷却が生じているCu-Ni/Ru界面の温度は室温よりも低いため、ピラー内部で生じたジュール熱は外部に流出するよりも、Cu-Ni/Ru界面に吸収される割合が高いと考えられる。したがって本研究の素子においては断熱的モデルに近い状況になっていると考えている。

4. まとめ

本研究では、Cu-Ni合金を用いたペルチェ微小素子において、Cu-Ni膜厚やバッファ層材料の違いがペルチェ係数(Π)へ与える影響について調べた。その結果、Cu-Ni膜厚を100 nmとした場合には、バッファ層がRuとTaとで異なる場合でも、Cu-Ni膜がコラムナー成長し、そのコラムナー粒内が相分離することによって、バルク材料から期待される値よりも10倍以上の Π 増大をもたらすことがわかった。一方、バッファ層をRuとし、Cu-Ni膜を30 nmに薄くした場合には、Cu-Ni膜のコラムナー粒内で相分離が生じていないため Π は全く増大を示さなかった。以上の結果は、相分離が、コラムナー粒の面内径だけでなく、粒体積にも依存することを示唆している。

謝辞 この研究はNEDO「スピントロニクス不揮発性機能技術プロジェクト」の援助を受けた。

References

- 1) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn: *Nature*, **413**, 597 (2001).
- 2) J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, and M. -C. Wu: *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 216801 (2002).
- 3) J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, and M. -C. Wu: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 070864 (2003).
- 4) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge: *Science*, **297**, 2229 (2002).
- 5) A. Fukushima, K. Yagami, A. A. Tulapurkar, Y. Suzuki, H. Kubota, A. Yamamoto, and S. Yuasa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L12 (2005).
- 6) A. Fukushima, H. Kubota, A. Yamamoto, Y. Suzuki, and S. Yuasa: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 2571 (2005).
- 7) A. Fukushima, H. Kubota, A. Yamamoto, Y. Suzuki, and S. Yuasa: *J. Appl. Phys.*, **99**, 08H706 (2006).
- 8) A. Sugihara, M. Kodzuka, K. Yakushiji, H. Kubota, S. Yuasa, A. Yamamoto, K. Ando, K. Takanashi, T. Ohkubo, K. Hono, and A. Fukushima: *Appl. Phys. Express*, **3**, 065204 (2010).
- 9) K. Yagami, A. A. Tulapurkar, A. Fukushima, and Y. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5634 (2004).
- 10) J. P. Heremans: *Acta Physica Polonica*, **108**, 609 (2005).
- 11) M. Hatami, G. E. W. Bauer, Q. Zhang, and P. J. Kelly: *Phys. Rev. B*, **79**, 174426 (2009).

2010年10月22日受理, 2010年3月24日採録