

(様式第 5 号)

RF スパッタ法で作製した窒化物圧電薄膜の エックス線吸収微細構造解析

X-ray absorption fine structure analysis of Nitride-based piezoelectric thin films prepared
by radio-frequency sputtering

上原雅人・瀬戸山寛之・池本勇

Masato UEHARA, Hiroyuki SETOYAMA, and Yu Ikemoto

産業技術総合研究所・九州シンクロトロン光研究センター・九州大学
AIST, SAGA-LS, Kyushu Univ.

1. 概要

優れた圧電特性や強誘電性を示す $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜の機能発現を明らかにするには、Sc および Ga 原子周辺の局所構造の実態を評価する必要がある。本研究では、RF スパッタリング法で作製した、種々の Sc 濃度(x)の $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜について、Sc および Ga 周辺の局所構造を評価するために、10 K で XANES/EXAFS 測定を行った。Sc-K 端 XANES では、pre-edge の強度変化など、Sc 濃度によるスペクトル変化が明瞭に見られた。一方、Ga-K 端 XANES ではスペクトル変化はほぼ見られなかった。また、EXAFS でも同様の傾向が見られ、Sc 周辺と Ga 周辺の局所構造変化が異なることが明らかになった。

(English)

$\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nitride alloy has excellent piezoelectricity and ferroelectricity. To clarify the origin of these attractive properties, it is necessary to evaluate the actual state of the local structure around Sc and Ga atoms. In this study, XANES/EXAFS measurements were performed at 10 K to evaluate the local structure around Sc and Ga atoms for $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin films with various Sc concentrations (x) prepared by RF sputtering. In the Sc K-edge XANES, spectral changes due to Sc concentration, such as changes in pre-edge intensity, were clearly observed. On the other hand, in the Ga K-edge XANES, almost no spectral changes were observed. In addition, a similar tendency was also observed in EXAFS, revealing that the local structural changes around Sc and Ga are different.

2. 背景と目的

ワイドバンドギャップ半導体として知られるウルツ鉱型結晶の AlN や GaN は、c 軸方向に分極をもつので圧電性も示す。我々は Sc を添加することで圧電特性が飛躍的に増大することを見出した [1, 2]。ScAlN は現在、5 G 用高周波フィルタとして利用されている。この圧電特性増大の要因は、Sc 添加による格子軟化やひずみ応答性の増大であると第一原理計算による研究で考えられている [3]。また、最近 ScAlN や ScGaN は大きな残留分極をもつ強誘電体であることが報告された [4, 5]。従来、AlN や GaN は強誘電性を示さないと考えられてきたが、Sc 添加によって分極の反転障壁が低下し、いわゆる強誘電性が発現したと考えられている。

以上のような特性の変化は、Sc 原子周辺の局所構造が Al 原子や Ga 原子周辺と異なるためと考えられるが、実体を明らかにした例はない。これらを明らかにすることは、新しい応用展開を期待させる圧電体や強誘電体としてのウルツ鉱型窒化物の設計指針の確立に不可欠である。本研究では、上記

のような機能発現の起源を考察するために、硬 X 線吸収分光法を用いて ScGa_xN の局所構造評価を行う。まずは、極低温で配位構造を評価し、その知見を持って電界印加オペランド XAFS 計測を行うことで、元素のダイナミクスを考察し、圧電性・強誘電性の発現の起源を探る。今回は、極低温測定セルを用いて、10 K で XANES および EXAFS 測定を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

反応性スパッタリング法により Si 基板上に Sc を添加した GaN 薄膜を作製した。BL11 にて冷却セルを用いて XANES/EXAFS 測定を行った。解析には Athena を用いた。

- ・測定対象元素および吸収端のエネルギー：Sc K 端 (4.5 keV) および Ga K 端 (10.4 keV)
- ・測定法：蛍光収量法（シリコンドリフト検出器（7 素子 SDD）を使用）
- ・測定温度：10 K

4. 実験結果と考察

図 1 に種々の Sc 濃度(x)の試料について測定した XANES スペクトルを示す。Sc-K 端では、図中の A に pre-edge peak が観測された。この強度は x の増加と共に低下する傾向にあった。また、x の増加と共に B 付近のピークが B' にシフトする傾向があった。第一原理計算によってスペクトル計算を行った結果、このスペクトルの変化は、Sc 周辺の配位構造がワルツ鉱型結晶の 4 配位構造から 5 配位構造への変化によることが分かった。さらに、x=0.42、0.46 では図中の C 付近の強度増加が見られた。計算スペクトルとの比較により、これは 6 配位構造の存在を示唆していることが分かった。

一方、Ga-K では明瞭なスペクトルの変化は見られなかった。5 配位構造や 6 配位構造が存在すると第一原理計算ではスペクトル変化が予測されており、今回の実験結果から、Sc 周辺は構造変化を生じている一方で、Ga 周辺は構造変化がほとんど起きていないことが分かった。

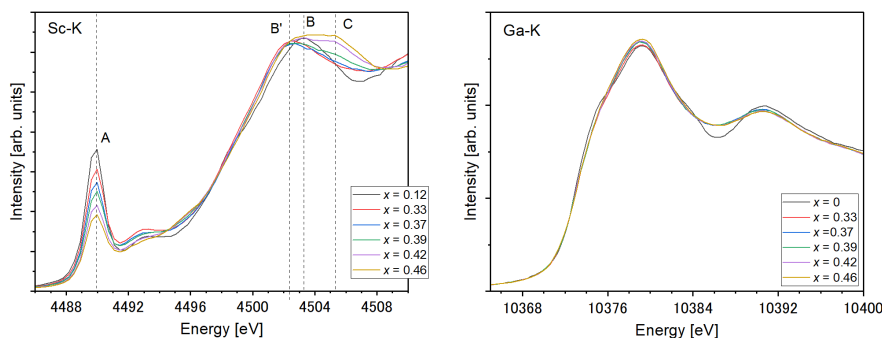


図 1 10K で測定した種々の Sc 濃度(x)の Sc_xGa_{1-x}N 薄膜の XANES スペクトル
(左：Sc-K 端、右：Ga-K 端)

図 2 に EXAFS の結果を示す。今回、高波数域での S/N を高めるために、これまでよりも SDD を近づけられるセルを用いた。Sc-K 端では、Sc 濃度(x)が多くなると振動が小さくなる傾向が見られ、配位構造の揺らぎが示唆された。一方、Ga-K 端では、高濃度でも振動が明瞭に認められた。これらの結果を、Gn-XAS を用いて解析し、第一原理計算で得た原子間距離と比較した結果、Sc 周辺では 4 配位から 5 配位構造へ構造遷移していることが明らかになった。また、一部に 6 配位構造が存在するも示唆された。また Ga 周辺は 4 配位構造を保ったままであることが分かった。これは XANES スペクトルの解析とほぼ一致しており、今回の測定で、Sc 周辺と Ga 周辺の構造変化が異なることが実験で初めて明らかになった。

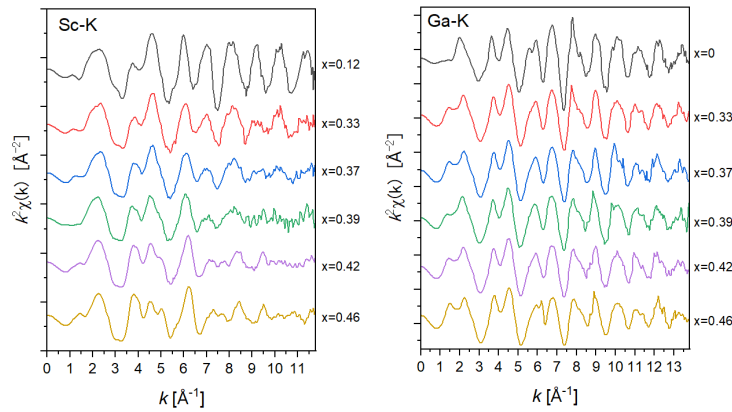


図2 10 K で測定した種々の Sc 濃度(x)の $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜の EXAFS スペクトル
(左 : Sc-K 端、右 : Ga-K 端)

5. 今後の課題

Sc 濃度が同等で圧電や強誘電性の異なる試料を測定し、性能と配位構造の関係を探る。また、電界印加オペランド測定に向け、電流リークの小さい試料の作製や、測定用試料デバイス構造やセル構造の検討を行う。

6. 参考文献

- [1] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, and N. Kawahara, Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering, *Adv. Mater.* 21, 593 (2009).
- [2] M. Uehara, T. Mizuno, Y. Aida, H. Yamada, K. Umeda, and M. Akiyama, Increase in the Piezoelectric Response of Scandium-doped Gallium Nitride Thin Films Sputtered Using a Metal Interlayer for Piezo MEMS, *Appl. Phys. Lett.*, 114, 012902 (2019).
- [3] F. Tasnadi, B. Alling, C. Hoglund, G. Wingqvist, J. Birch, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys, *Phys. Rev. Lett.* 104, 137601 (2010).
- [4] S. Fichtner, N. Wolff, F. Lofink, L. Kienle, and B. Wagner, AlScN: A III-V semiconductor based ferroelectric, *J. Appl. Phys.* 125, 114103 (2019).
- [5] M. Uehara, R. Mizutani, S. Yasuoka, T. Shimizu, H. Yamada, M. Akiyama, and H. Funakubo, Lower ferroelectric coercive field of ScGaN with equivalent remanent polarization as ScAlN, *Appl. Phys. Express* 15, 081003 (2022).

7. 論文発表・特許 (注 : 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- M. Uehara, Y. Amano, T. Mizuno, Y. Aida, H. Yamada, K. Umeda, M. Akiyama, Lattice Distortion and Piezoelectricity Enhancement in GaN by Alloying with Group III and Rare - Earth Elements: A Comparative Experimental Study, *physica status solidi (RRL)*, 17, 2300087 (2023)
- M. Uehara, R. Mizutani, S. Yasuoka, T. Shimizu, H. Yamada, M. Akiyama, and H. Funakubo, Lower ferroelectric coercive field of ScGaN with equivalent remanent polarization as ScAlN, *Appl. Phys. Express* 15, 081003 (2022).
- M. Uehara, R. Mizutani, S. Yasuoka, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Yamada, M. Akiyama, and H. Funakubo, Demonstration of ferroelectricity in ScGaN thin film using sputtering method, *Appl. Phys. Lett.* 119, 172901 (2021).
- M. Uehara, Y. Amano, S. A. Anggraini, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, Preparation of YbAlN piezoelectric thin film by sputtering and influence of Yb concentration on properties and crystal structure, *Ceram. Int.* 47, 16029 (2021).
- S. A. Anggraini, M. Uehara, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, Polarity Inversion of Aluminum Nitride Thin Films by using Si and MgSi Dopants, *Sci. Rep.*, 10, 4369 (2020)
- S. Yasuoka, T. Shimizu, A. Tateyama, M. Uehara, H. Yamada, M. Akiyama, Y. Hiranaga, Y. Cho, and H. Funakubo, *J. Appl. Phys.* 128, 114103 (2020).

- M. Uehara, T. Mizuno, Y. Aida, H. Yamada, K. Umeda, and M. Akiyama, Increase in the Piezoelectric Response of Scandium-doped Gallium Nitride Thin Films Sputtered Using a Metal Interlayer for Piezo MEMS, Appl. Phys. Lett., 114, 012902 (2019)
- K. Hirata, H. Yamada, M. Uehara, S. A. Anggraini, and M. Akiyama, First-principles study of piezoelectric properties and bonding analysis in (Mg, X, Al)N solid solutions ($X = \text{Nb, Ti, Zr, Hf}$), ACS Omega, 4, 15081-15086 (2019)
- S. A. Anggraini, M. Uehara, H. Yamada, and M. Akiyama, Mg and Ti codoping effect on the piezoelectric response of aluminum nitride thin films, Scr. Mater., 159, 9-12 (2019)
- M. Uehara, H. Shigemoto, Y. Fujio, T. Nagase, Y. Aida, K. Umeda, and M. Akiyama, Giant increase in piezoelectric coefficient of AlN by Mg-Nb simultaneous addition and multiple chemical states of Nb, Appl. Phys. Lett., 111, 112901 (2017)

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

GaN, Sc, 圧電体, 強誘電体, 配位構造

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消していく）

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期：2024年12月）