

(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 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

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

優れた圧電特性や強誘電性を示す ScGa₂N 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 ScGa₂N 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～900 K で XANES/EXAFS 測定を行った。Sc および Ga の K 端のいずれも、10 K と 100 K でスペクトル構造に大きな変化は認められなかった。300 K 以上では、測定温度が高いほど、EXAFS 振動の振幅は小さくなる傾向が観察された。

(English)

ScGa₂N has excellent piezoelectric and ferroelectric properties. The origin is thought to be related to local structures. However, the actual structure has not yet been measured experimentally. In this study, the XANES/EXAFS spectra on the K edges of both Sc and Ga from 10 K to 900 K were measured to evaluate the actual local structures around Sc and Ga on thin films. No significant change was observed in the spectra of the K-edges of Sc and Ga between 10K and 100K. However, for EXAFS from 300 to 900 K, the vibration amplitude tended to decrease with increasing temperature.

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。我々のグループでは、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、5G 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 ScGa₂N 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 ScGa₂N の局所構造評価を試みた。

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にて冷却セルおよび加温セルを用いて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, 100 K, 300 K, 500 K, 700 K, 900 K

4. 実験結果と考察

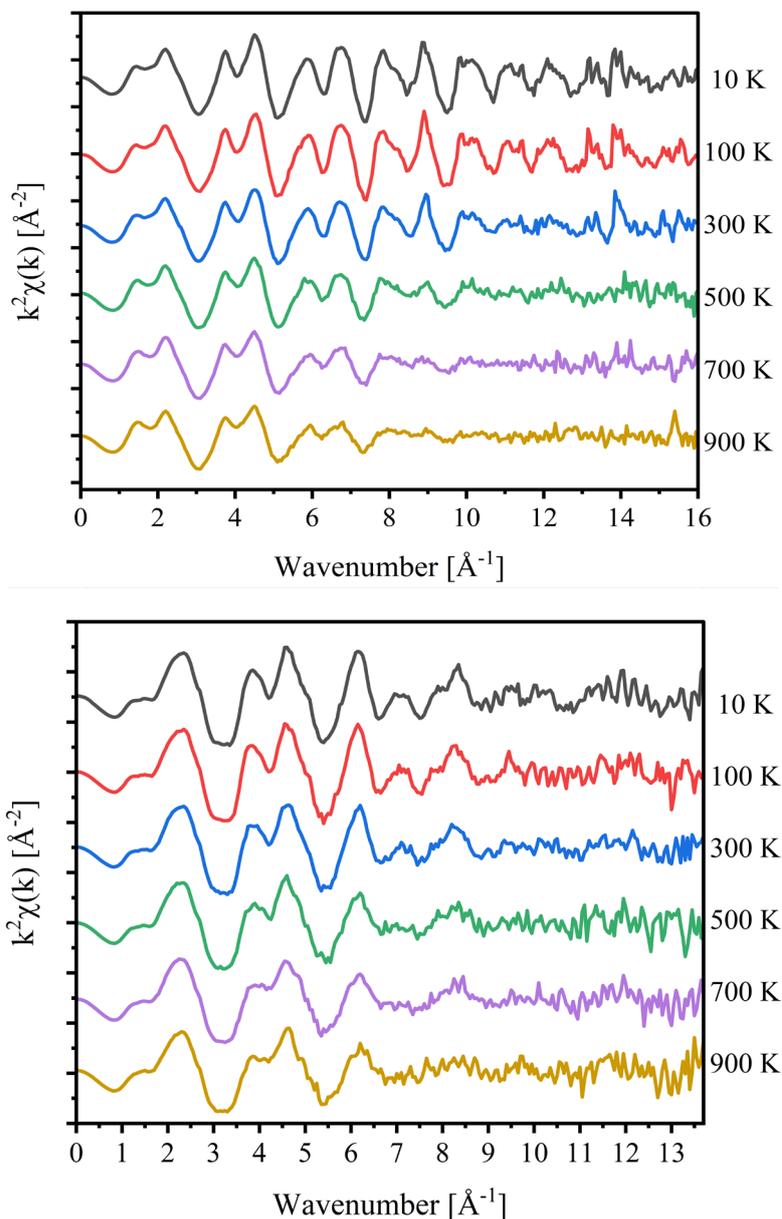


図1 ScGaNのEXAFS振動 (上: Ga K端, 下: Sc K端)

図1に種々の温度で測定したEXAFS振動を示す. Ga K端とSc K端のいずれも10 Kと100 Kで取得したスペクトルの間に大きな違いは認められなかった. 一方, 300 K以上になると, 測定温度が高いほど, 振幅が小さくなる傾向にあった. 特に 8\AA^{-1} 以上の高波数域で顕著であった. また, Sc K端の振幅はGa K端よりも高波数域の振幅が小さく, Sc周辺の局所構造がGa周辺よりも乱れていることが推察された.

5. 今後の課題

詳細な局所構造を評価するには、上の図の高波数域での S/N を高める必要がある。次回の実験では、高エネルギー領域での測定回数を増やすなどの工夫が必要である。抽出した動径分布構造関数に対し、構造モデルを規定したカーブフィティング (FEFF による理論計算) により、Sc 原子周辺の局所構造の変化を明らかとし、機能発現の起源を考察する。

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 ScxA11-xN 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, 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 = 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ください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31

日) となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2023年3月）