

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15302

研究課題名（和文）Wurtzite型窒化物圧電体の熱力学的安定性と材料設計指針

研究課題名（英文）Thermodynamic stability and material design of piezoelectric nitride with wurtzite structure

研究代表者

平田 研二（Hirata, Kenji）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：40828282

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：高い圧電性を有するSc添加AlNでは、ウルツ鉱相の熱力学的安定性が重要な材料設計指針になる。本研究では第一原理計算とCALPHAD法を組み合わせ、Al-Sc-N 3元系の相平衡を計算する熱力学データベースを構築した。また実用材料は薄膜で作製され、バルクとは相平衡が異なる。そこで基板-薄膜間の歪エネルギーを考慮し、ウルツ鉱相におけるScの固溶挙動も評価した。その結果、基板と薄膜の間に生じる歪エネルギーがウルツ鉱相の二相分離を抑制することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Al-Sc-N 3元系の相平衡は不明な点が多く、これまでに熱力学データベースは構築されていなかった。そこで本研究では、第一原理計算やデバイグリュナイゼン近似をCALPHAD法に援用することで相平衡を計算することが可能となった。構築した熱力学データベースにより計算した状態図は実験報告をよく再現しており、信頼性が高いものと考えられる。また、基板と薄膜の間に生じる歪エネルギーにより、ウルツ鉱相の二相分離が抑制される新しい知見も得ることができた。

研究成果の概要（英文）：In Al-Sc-N ternary system, the phase stability of wurtzite phase is very important in designing highly functional piezoelectric material. In this study, we have assessed the thermodynamic parameters of Al-Sc-N ternary system by incorporating the results of first-principles calculation into the CALPHAD method. From the calculated phase diagram, it has been found that the (Al, Sc)N wurtzite phase exhibits phase separation. On the other hand, (Al, Sc)N solid solution with wurtzite phase can be formed in thin film which was fabricated by sputtering. This contradiction is thought to be derived from different phase equilibria between a thin film and a bulk sample. In this work, we evaluated the solid solution behavior of (Al, Sc)N wurtzite phase by considering the strain energy generated between the substrate and the thin film. It was found that the tendency of phase separation was suppressed with decreasing thickness of thin film.

研究分野：無機材料

キーワード：圧電材料 平衡状態図 第一原理計算 窒化物

1. 研究開始当初の背景

情報通信用の FBAR 高周波フィルタには圧電体の窒化アルミニウム (AlN) が使用され、今後の通信方式の進化に向けて圧電性能の向上は必要不可欠である。これまでに Sc 添加 AlN にて高い圧電性能が実現し (Fig. 1, M. Akiyama *et al.*, Appl. Phys. Lett., 2010), 第 5 世代移動通信システムの周波数フィルタとして実用化されている。圧電性能はウルツ鉱相において得られ、Sc の添加量が増加するほど、増大することが理論計算によりわかっている。したがって、ウルツ鉱相における Sc の固溶挙動は材料設計上、重要であるといえるが Al-Sc-N 3 元系の相平衡は実験報告が少なく、熱力学データベースも整備されていない。また実用材料は薄膜で作製され、バルクとは相平衡が異なると考えられるため、基板と薄膜の間に生じる歪エネルギーを考慮したウルツ鉱相における Sc の固溶挙動も重要である。

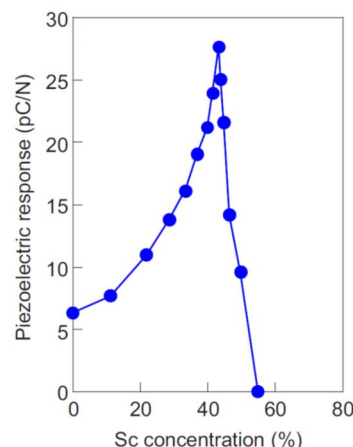


Fig. 1 Piezoelectric constant of Sc doped AlN.

一方、AlN に添加する Sc は高価であるため代替元素が求められているが、圧電性を示すウルツ鉱相を安定に生成させることが困難な場合が多い。したがって、Sc とは異なる元素を AlN に添加した場合でも、ウルツ鉱相の薄膜を安定に作製できる条件を熱力学的に検討する必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は薄膜において、AlN への添加元素によるウルツ鉱相の自由エネルギーを評価し、計算科学的に相平衡を明らかにすることである。

添加元素を含有した AlN 固溶体の薄膜では、ウルツ鉱相の配向膜を作製するために成膜温度や組成、膜厚などの条件を最適化する必要がある。よって最適な作製条件を見出すには膨大な予備実験が必要となり、多くの時間とコストを要する。そこで、これらの条件を加味した相平衡を材料作製に先立って予測することが可能となれば、非常に強力なツールになる。本研究では薄膜の相平衡をシミュレートする熱力学データベースを構築する。これによりウルツ鉱相を安定に形成させ、添加元素の効果を引き出す高性能な圧電体の作製プロセスを考案する。

3. 研究の方法

Al-Sc-N 3 元系の相平衡は実験報告が少なく、これまでに熱力学データベースも整備されていない。CALPHAD 法では、実験値に基づき相の自由エネルギーを温度と組成の関数として決定する。しかし、実験データが少ない本系では、熱力学関数を実験値に基づいて決定することが困難であった。そこで本研究では、第一原理計算やデバユグリユナイゼン近似の結果を実験データとして CALPHAD 法に導入し熱力学的な情報の不足を補った。

また、実用材料は薄膜で作製され、バルクとは相平衡が異なると考えられる。そこで、基板と薄膜の間に生じる歪エネルギーを第一原理計算によって見積もり、バルクの自由エネルギーに反映させた。なお、今回は AlN の基板上に (Al, Sc)N の薄膜が形成した状態を仮定して、基板と薄膜の間の歪エネルギーを算出した。

4. 研究成果

Al-N および Al-Sc₂ 元系はすでに相平衡が明らかになっているが、Sc-N 2 元系では構成相の報告はあるものの相平衡は不明な状態である。そこで一次固溶体である、BCC、FCC および HCP 相

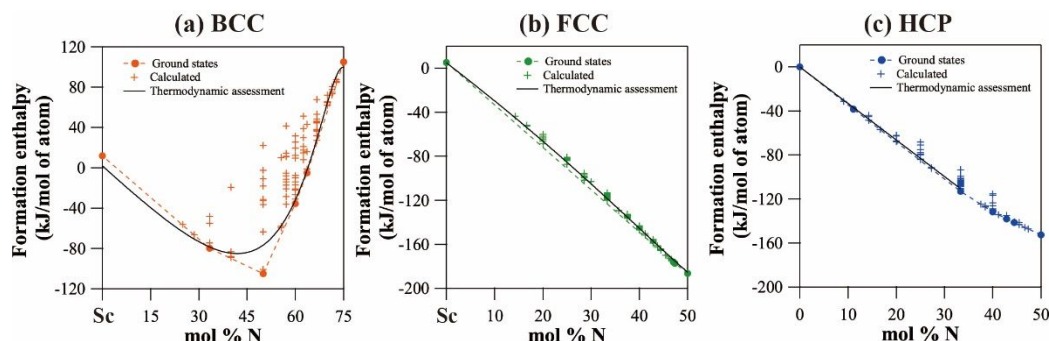


Fig. 2 Calculated formation enthalpies of BCC, FCC, and HCP solid solutions of the Sc-N system.

については基底状態解析により生成エンタルピーを計算し、その結果を正則溶体モデルによる熱力学解析に利用した (Fig. 2)。また、岩塩相も同様に生成エンタルピーを第一原理計算で求め、デバイグリユナイゼン近似により定圧比熱を計算し有限温度の自由エネルギーを求めた。これらの計算結果と実験報告を利用し、熱力学関数を決定することで Sc-N 2 元系の計算状態図を作成した。

Al-Sc-N 3 元系では AlSc_3N 化合物の存在が実験により報告されており、この化合物についても先の Sc-N 2 元系の岩塩相と同様の手法で有限温度の自由エネルギーを計算した。また、ウルツ鉱相の固溶体の結晶構造モデルを SQS (Special Quasirandom structures) 法により作成し、第一原理計算によって 50mol%N における生成エンタルピーを計算した。同様に相安定性が競合する岩塩相についても計算を実施した。以上のようにして構築した熱力学データベースを利用して作成した計算状態図と、実験により報告されている状態図を比較したものが Fig. 3 である。Schuster らにより報告されている実験状態図と、本研究によって得られた計算状態図はよく整合していることが確認された。したがって、本研究で構築した熱力学データベースの信頼性は比較的高いものと考えられる。

また、50mol%N においてウルツ鉱相は高い温度と広い組成域にわたって、二相分離する傾向があることが判明した。この計算結果は、これまでの理論計算の報告と同様であるが、薄膜でウルツ鉱相の固溶体得られている実験事実とは矛盾していた。そこで、AIN の基板の上にウルツ鉱相の薄膜が形成した状態を仮定して、基板と薄膜の間の歪エネルギーを第一原理計算で見積り、ウルツ鉱相の熱力学パラメータに反映させた。歪エネルギーの計算結果は AIN から Sc 濃度が増加するにつれて増大した。これは基板 AIN と固溶体薄膜の、a 軸長のミスフィットが大きくなることに起因している。また、ウルツ鉱相の固溶体薄膜の膜厚が小さくなるほど、歪エネルギーは増大した。Fig. 4 のオレンジ、青および緑線はそれぞれ、ウルツ鉱相の固溶体薄膜の膜厚が 100nm、50nm、10nm である場合の二相分離領域を示している。薄膜の膜厚が薄くなるほど二相分離領域が縮小している。すなわち、薄膜と基板の間の歪エネルギーは、ウルツ鉱相の二相分離挙動を弱める作用があると示された。基板の選択によって (Al, Sc)N の Sc 固溶量が変化することが実験で報告されていることから、基板と薄膜の間の歪エネルギーは固溶状態を制御する一つの因子であると考えられる。しかし、実際の薄膜の厚さは $1\mu\text{m}$ 程度であるため、計算結果の膜厚とは定量的には整合していない。今回の計算で考慮していない表面エネルギーや転位のエネルギーなど、他の効果も含めて今後は考察する必要がある。

薄膜と基板の間の歪エネルギーを計算するには臨界膜厚の情報が必要だが、先の (Al, Sc)N の計算においては、先行研究の理論計算の結果を利用した。本研究では先行研究のように、臨界膜厚を第一原理計算で見積りすることも試みた。(Al, Sc)N の固溶体を対象に、Fischer による計算モデルで臨界膜厚を求めたところ、先行研究の結果との整合性を確認することができた。同様にして岩塩相についても計算することができ、基板の選択によって両相に作用する歪エネルギーの算出が可能になった。本研究ではさらに、圧電特性の向上が確認されている Yb 添加 AIN においても、臨界膜厚を見積りることができた。その計算結果を利用して求めた歪エネルギーを、ウルツ鉱相の混合エンタルピーに反映させることで、(Al, Sc)N と同様に二相分離傾向が抑制されることが判明した。今後は実験結果との整合性を確認しながら、他の元素を添加した AIN 系圧電体に展開する予定である。

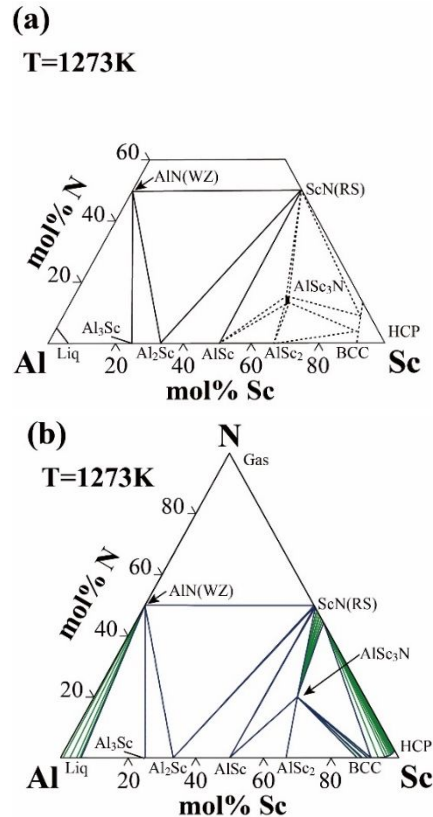


Fig. 3 Isothermal phase diagram section of the Al-Sc-N ternary system at 1273 K. (a) Experimental phase diagram reported by Schuster et al. (b) Calculated phase diagram in this work.

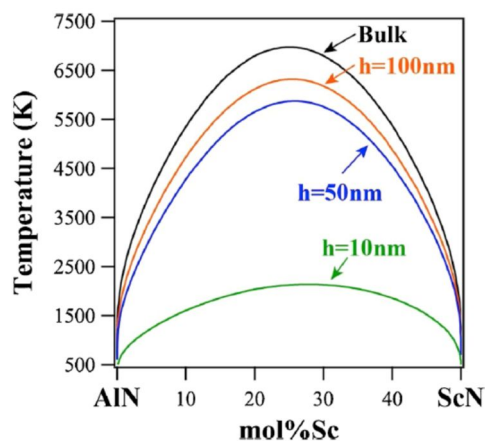


Fig. 4 Region of phase separation of the wurtzite phase for the bulk and thin films.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hirata Kenji, Shobu Kazuhisa, Yamada Hiroshi, Uehara Masato, Anggraini Sri Ayu, Akiyama Morito	4. 巻 40
2. 論文標題 Thermodynamic assessment of the Al-Sc-N ternary system and phase-separated region of the strained wurtzite phase	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 5410 ~ 5422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirata Kenji, Mori Yuto, Yamada Hiroshi, Uehara Masato, Anggraini Sri Ayu, Akiyama Morito	4. 巻 14
2. 論文標題 Significant Enhancement of Piezoelectric Response in AlN by Yb Addition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 309 ~ 309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14020309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hirata Kenji, Yamada Hiroshi, Uehara Masato, Anggraini Sri Ayu, Akiyama Morito	4. 巻 152
2. 論文標題 Enhancement of piezoelectric property in MgTMAIN (TM = Cr, Mo, W): First-principles study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 109913 ~ 109913
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpccs.2020.109913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirata Kenji, Yamada Hiroshi, Uehara Masato, Anggraini Sri Ayu, Akiyama Morito	4. 巻 4
2. 論文標題 First-Principles Study of Piezoelectric Properties and Bonding Analysis in (Mg, X, Al)N Solid Solutions (X = Nb, Ti, Zr, Hf)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 15081 ~ 15086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b01912	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 平田 研二、森雄登、山田 浩志、上原 雅人、Anggraini Sri Ayu、秋山 守人
2. 発表標題 YbAlNiにおけるウルツ鉱相の相安定性と圧電特性に関する第一原理計算
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平田 研二、菫蒲 一久、山田 浩志、上原 雅人、Anggraini Sri Ayu、秋山 守人
2. 発表標題 Thermodynamic Assessment of Al-Sc-N Ternary System
3. 学会等名 CALPHAD XLVIII（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田 研二、菫蒲 一久、山田 浩志、上原 雅人、Anggraini Sri Ayu、秋山 守人
2. 発表標題 Al-Sc-N 3元系状態図の熱力学的解析
3. 学会等名 2019年日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田 研二、菫蒲 一久、山田 浩志、上原 雅人、Anggraini Sri Ayu、秋山 守人
2. 発表標題 Al-Sc-N 3元系計算状態図と歪みを導入したウルツ鉱相におけるScの固溶挙動
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------