

# COHP 解析による Mg+X(X=Ti,Zr,Hf,Nb)添加 AlN の原子間結合性の評価

## Bonding analyses of Mg+X (X= Ti, Zr, Hf, Nb) doped AlN by the COHP method

産総研<sup>1</sup>, °平田 研二<sup>1</sup>, 山田 浩志<sup>1</sup>, Anggraini Sri Ayu<sup>1</sup>, 上原 雅人<sup>1</sup>, 秋山 守人<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>, °Kenji Hirata<sup>1</sup>, Hiroshi Yamada<sup>1</sup>, Sri Ayu Anggraini<sup>1</sup>, Masato Uehara<sup>1</sup>, Morito Akiyama<sup>1</sup>

E-mail: kenji.hirata@aist.go.jp

【緒言】近年、IoT 社会の実現に向けたセンサーの高性能化や、通信方式の高周波化のために圧電材料の性能向上が望まれており、不純物元素を添加した窒化アルミニウム(AlN)は有望な材料として注目を集めている。最近では AlN に Mg+X(X=Ti, Zr, Hf, Nb)を添加することで圧電特性の向上が報告されている<sup>[1-4]</sup>。しかし、圧電特性の向上に与える添加元素の影響については不明な点が多く、これらについて評価することは材料設計において重要である。本研究では Mg+X(X=Ti, Zr, Hf, Nb)を添加した AlN の圧電定数を第一原理計算で計算し、高い圧電特性が得られている Sc 添加 AlN<sup>[5]</sup>と比較した。さらに、原子間結合性の観点から圧電特性向上の起源について考察した。

【計算方法】ウルツ鉱型結晶構造のスーパーセルの大きさを  $2 \times 2 \times 2$  とし、第一原理計算で  $\text{Sc}_2\text{Al}_{14}\text{N}_{16}$  と  $\text{MgXAl}_{14}\text{N}_{16}$ (X=Ti, Zr, Hf, Nb)の構造を最適化した。圧電応力定数( $e_{33}$ )および弾性定数( $C_{33}$ )の計算にはそれぞれ、DFPT 法および Frozen Phonon 法を利用した。また、金属原子と窒素原子の結合性を Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP)により評価した。

【計算結果】 $\text{Sc}_2\text{Al}_{14}\text{N}_{16}$  および  $\text{MgTiAl}_{14}\text{N}_{16}$  の  $e_{33}$  と  $C_{33}$  の計算結果を表 1 に示す。  $\text{Sc}_2\text{Al}_{14}\text{N}_{16}$  と同様に、AlN と比較して  $\text{MgTiAl}_{14}\text{N}_{16}$  の  $e_{33}$  は高くなり、 $C_{33}$  は低下した。圧電定数  $d_{33}$  は  $d_{33}=e_{33}/C_{33}$  で定義され、実験で報告された  $\text{MgTiAl}_{14}\text{N}_{16}$  の圧電特性の向上<sup>[1]</sup>は、 $e_{33}$  の増大と  $C_{33}$  の低下に起因するものと考えられる。また、図 1 に  $\text{MgTiAl}_{14}\text{N}_{16}$  における COHP 解析の結果を示す。Mg-N の結合は広いエネルギー準位で Al-N よりも結合性が弱い傾向にあり、Ti-N の結合では反結合的な挙動が確認された。これまで、AlN への添加元素は結晶格子の軟化を引き起こし、 $C_{33}$  の低下に寄与すると考察されてきた。  $\text{MgTiAl}_{14}\text{N}_{16}$  においても  $C_{33}$  は低下しており結晶格子の軟化が示唆された。これには Mg-N や Ti-N の弱い結合性が寄与していると考えられる。当日の講演では、他の添加元素 Mg+X(X=Zr, Hf, Nb)の場合についても議論を予定している。

Table 1 The calculated  $e_{33}$  and  $C_{33}$  of AlN,  $\text{Sc}_2\text{Al}_{14}\text{N}_{16}$  and  $\text{MgTiAl}_{14}\text{N}_{16}$ .

Compounds	$e_{33}(\text{C}/\text{m}^2)$	$C_{33}(\text{GPa})$
AlN	1.46	357.7
$\text{Sc}_2\text{Al}_{14}\text{N}_{16}$	1.67	291.9
$\text{MgTiAl}_{14}\text{N}_{16}$	1.75	304.7

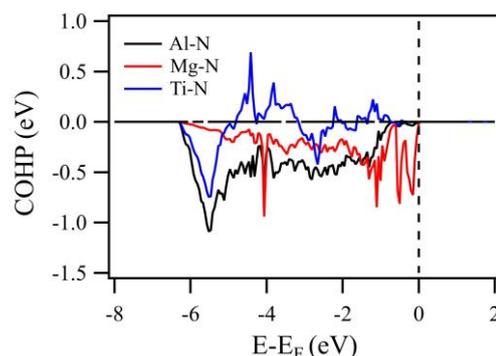


Figure 1 The COHP curves of various bonds in  $\text{MgTiAl}_{14}\text{N}_{16}$ .

【参考文献】[1] S. A. Anggraini et al., *Scr. Mat.* 159(2019)9. [2] T. Yokoyama et al., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 61(8)(2014)1322. [3] H. H. Nguyen et al., *ACS Comb. Sci.* 19(2017) 365. [4] M. Uehara et al., *Appl. Phys. Lett.* 111(2017) 112901. [5] M. Akiyama et al., *Adv. Mater.* 21(2009) 593.