

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ-СКАНДИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СКАНДИЯ

В.В. Жуков, Д.А. Щербаков, П.Б. Сорокин, Б.П. Сорокин

Владлен Вадимович Жуков *, Денис Алексеевич Щербаков, Павел Борисович Сорокин,
Борис Павлович Сорокин

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А,
Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9,
Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация, 141701

E-mail: zhukov.vv@phystech.edu*, scherbakov.da@phystech.edu, pbsorokin@tisnum.ru,

bpsorokin1953@yandex.ru

В работе изучены физические свойства твердого раствора пьезоэлектрика нитрида алюминия-скандия (ASN) в зависимости от концентрации скандия с помощью метода теории функционала электронной плотности и экспериментальными методами. Был продемонстрирован фазовый переход из фазы вюрцита в фазу каменной соли при концентрации Sc 43%. Были получены барьеры трансформации из фазы вюрцита в фазу каменной соли для различных концентраций Sc. Изучено поведение пьезоэлектрических констант e_{33} , e_{31} и e_{15} с увеличением концентрации Sc и показано резкое увеличение пьезоэлектрической постоянной d_{33} ASN по сравнению с нитридом алюминия AlN, показана связь между усилением пьезоэлектрического отклика ASN и смягчением решетки, сопровождаемым уменьшением главных упругих постоянных C_{11} , C_{33} , C_{44} и C_{66} , а также уменьшением соотношения c/a с ростом концентрации Sc. Экспериментально методом магнетронного напыления были получены плёнки ASN с преобладанием кристаллической ориентации (00·2). Структурные свойства плёнок были изучены методом рентгеновского дифракционного анализа. Сравнение экспериментально полученной зависимости отношения c/a от концентрации Sc с теоретическими значениями показало хорошее соответствие. Исследования физических свойств тонких пленок ASN выполняли с помощью СВЧ многообертоновых композитных резонаторов на алмазных подложках с продольной объемной акустической волной (OAB-резонатор) в качестве операционной моды в диапазоне 0,5 – 20 ГГц. Были получены частотные зависимости добротности OAB-резонаторов с различными пленками ASN, а также рассчитаны частотные зависимости квадрата модуля форм-фактора $|m|^2$. Были вычислены зависимости упругой постоянной C_{33} и пьезоэлектрической константы e_{33} для пленок ASN с различной концентрацией Sc. Расчетные и измеренные значения этих констант находятся в пределах ошибки эксперимента.

Ключевые слова: пьезоэлектричество, фазовая трансформация, нитрид алюминия-скандия, теория функционала электронной плотности, магнетронное осаждение, СВЧ акустический резонатор

DEPENDENCE OF PHYSICAL PROPERTIES OF PIEZOELECTRIC ALUMINUM-SCANDIUM NITRIDE ON SCANDIUM CONCENTRATION

V.V. Zhukov, D.A. Shcherbakov, P.B. Sorokin, B.P. Sorokin

Vladlen V. Zhukov*, Denis A. Shcherbakov, Pavel B. Sorokin, Boris P. Sorokin

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow,
108840, Russia

Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow region, 141700, Russia

E-mail: zhukov.vv@phystech.edu*, scherbakov.da@phystech.edu, pbsorokin@tisnum.ru, bpsorokin1953@yandex.ru

In this work the physical properties of the piezoelectric aluminum-scandium nitride (ASN) solid solution as a function of scandium concentration were studied using the density functional theory and experimental methods. The phase transition from the wurtzite phase to the rock salt phase at a Sc concentration of 43% was shown. The barriers of transformation from the wurtzite phase to the rock salt phase for various Sc concentrations were obtained. The behavior of the ASN piezoelectric constant d_{33} calculated by the piezoelectric constants e_{33} , e_{31} , and e_{15} shows a sharp increase with increasing Sc concentration compared to aluminum nitride AlN. The relationship between the increase in the piezoelectric response of ASN and the softening of the lattice, accompanied by a decrease in the main elastic constants C_{11} , C_{33} , C_{44} and C_{66} , as well as a decrease in the c/a ratio with increasing Sc concentration, is shown. ASN films with a predominance of the crystal orientation (00·2) were obtained experimentally by magnetron sputtering. The structural properties of the films were studied by X-ray diffraction analysis. A comparison of the experimentally obtained dependence of the c/a ratio on the Sc concentration with the theoretical values showed a good correspondence. Studies of the physical properties of ASN thin films were performed using microwave multi-overtone composite resonators on diamond substrates with a longitudinal bulk acoustic wave (BAW) as the operating mode in the range of 0.5 – 20 GHz. The frequency dependences of the Q -factor of BAW-resonators with different ASN films were obtained, and the frequency dependences of the square of the modulus of the form factor as $/m^2$ were calculated. The dependences of the elastic constant C_{33} and the piezoelectric constant e_{33} for the ASN films with different Sc concentrations were calculated. The calculated and measured values of these constants are agreed within the experimental error.

Key words: piezoelectricity, phase transformation, aluminum-scandium nitride, density functional theory, magnetron deposition, resonators

Для цитирования:

Жуков В.В., Щербakov Д.А., Сорокин П.Б., Сорокин Б.П. Зависимость физических свойств пьезоэлектрика нитрида алюминия-скандия от концентрации скандия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 6. С. 95–103

For citation:

Zhukov V.V., Shcherbakov D.A., Sorokin P.B., Sorokin B.P. Dependence of physical properties of piezoelectric aluminum-scandium nitride on scandium concentration. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*, 2021. V. 64. N 6. P. 95–103

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование пьезоэлектрического эффекта в современных технологиях (в мобильных устройствах, компьютерах, датчиках, устройствах использующих объемные (ОАВ) и поверхностные (ПАВ) акустические волны [1-3] и т. д. побуждает научное сообщество искать новые материалы, в которых существенный пьезоэлектрический отклик сочетается с возможностью работы при высоких температурах. Поэтому фундаментальное понимание факторов, влияющих на пьезоэлектрические свойства материалов, имеет большое научное и технологическое значение.

Например, нитрид алюминия является важным материалом для микроэлектромеханических систем (МЭМС), таких как акустические резонаторы на ПАВ и ОАВ [4-5], генераторы на ПАВ и ОАВ [6], устройства утилизации энергии шумов и вибраций [7] и т.д. Преимущества использования AlN в МЭМС устройствах состоят в

совместимости с планарными технологиями микроэлектроники, высокой теплопроводностью и высокой температурной стабильностью (до 1150 °С). Однако значение пьезоэлектрических постоянных тонких пленок AlN ниже, чем у других широко используемых пьезоэлектрических материалов. Например, пьезоэлектрический модуль d_{33} составляет всего 5,5 пКл/Н, тогда как значение d_{33} для ZnO как минимум вдвое больше [8], а для пленок цирконата-титаната свинца – более 100 пКл/Н [9].

Тем не менее, легирование нитрида алюминия различными металлами (например, Sc) позволяет изменить данную ситуацию. Так, было обнаружено аномально большое увеличение пьезомодулей в нитриде алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$ (ASN) в фазе вюрцита при легировании Sc [10], и отмечено увеличение пьезомодуля d_{33} при $x = 0,43$ на 400% [11, 12]. Увеличение пьезоэлектричества является внутренним эффектом легирования, в отличие от микроструктурных эффектов или эффектов текстурирования [13, 14], что предполагает

возможность управления пьезоэлектрическим эффектом путем варьирования состава ASN. Ряд работ посвящен получению и применению пленок ASN в СВЧ акустоэлектронных устройствах [15-17], в том числе, в композитных многообертоновых акустических резонаторах с алмазной подложкой, имеющих высокую СВЧ добротность и операционные частоты до 20 ГГц [18]. Отметим также недавнюю работу [19], в которой авторы указывают на существование в ASN эффекта сегнетоэлектричества.

Однако микроскопическая природа изменения физических свойств – увеличения пьезоэлектрических и уменьшения упругих свойств в ASN с ростом концентрации Sc не вполне выяснена. Поэтому целью данной работы было изучение физических свойств нитрида алюминия-скандия в фазах вюрцита и каменной соли методами *ab initio* в сочетании с экспериментальными исследованиями.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчет атомной структуры, стабильности и электромеханических свойств $Al_{1-x}Sc_xN$ проводился с помощью метода теории функционала электронной плотности (DFT) [20] в рамках метода присоединенных плоских волн с применением периодических граничных условий и функционала метода обобщенного градиента (GGA) в параметризации Пердью, Бурке и Эрнзерхофа [21], реализованного в программном пакете VASP [22-24]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 400 эВ. Для обеспечения достаточной точности при оптимизации был выбран набор k -точек $6 \times 6 \times 2$ (64 атома) в первой зоне Бриллюэна согласно схеме Монхроста-Пака [25]. Критерий сходимости для полной энергии был выбран равным 10^{-3} эВ. Пьезоэлектрические постоянные были рассчитаны в рамках теории возмущений в методе функционала плотности в рамках метода фазы Бэрри [26]. Перед началом проведения расчета упругих и пьезоэлектрических постоянных проводилась оптимизация формы ячейки, ее объема и расположения атомов в ней для каждой концентрации атомов скандия.

Изготовление пьезоэлектрических слоистых структур (ПСС) $Al/ASN/Mo/(100)$ алмаз выполняли методом магнетронного напыления, широко применяемого для нанесения тонких пленок различного функционального назначения, с использованием установки магнетронного распыления AJA Ogiou 8 производства компании AJA International, при этом осуществляли как нанесение металлических электродных структур, так и поликристаллических пленок ASN со структурой

вюрцита и требуемой преимущественной ориентацией кристаллитов (00-2). Структуру пленок ASN исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа на установке Empyrean (Panalytic). Экспериментальные исследования физических свойств тонких пленок ASN выполняли с помощью многообертоновых композитных резонаторов на алмазных подложках (далее – OAB-резонатор) с продольной объемной акустической волной (OAB) в качестве операционной моды. Измерения проводили с помощью векторного анализатора цепей E5071C ENA и зондовой рабочей станции M 150 в диапазоне операционных частот 0,5-20 ГГц. Получали частотные зависимости импеданса Z_{11} , с помощью которых были определены частоты антирезонанса акустических обертонов, затем рассчитывались частотные промежутки между антирезонансами (Space between Parallel Resonance Frequencies, SPRF) и частотные зависимости нагруженной добротности Q .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичная зависимость $Q(f)$ для образца OAB-резонатора, в состав которого входила пленка ASN, и имевшего структуру $Al/Al_{0,625}Sc_{0,375}N/Mo/(100)$ алмаз, показана на рис. 1а. Здесь сэндвич-структура $Al/Al_{0,625}Sc_{0,375}N/Mo$ представляет собой тонкопленочный пьезоэлектрический преобразователь (ТПП). В OAB-резонаторах имеются особенности в поведении частотных характеристик ряда параметров (SPRF и добротности), обусловленные акустической нагрузкой на ТПП со стороны подложки и металлических электродов. Так, ТПП будет вести себя как ненагруженный резонатор в областях частот, где его толщина $h \approx (\lambda/4)n$ (λ – длина акустической волны в пленке; $n = 1, 3, \dots$). Точного равенства быть не может, поскольку ТПП состоит не только из пьезоэлектрической пленки, но и электродов, имеющих конечную толщину и отличные от пленки акустические параметры. При указанном условии излучение акустической волны в подложку минимально, и добротность OAB-резонатора также имеет минимальные значения. Напротив, максимумы добротности будут наблюдаться в окрестности частот, где выполняется соотношение $h \approx m(\lambda/2)$ ($m = 1, 2, \dots$). Отметим, что резонансное поведение ТПП можно установить, исследуя частотные зависимости т.н. форм-фактора m (ФФ), введенного авторами [27] для описания эффективности ТПП на звукопроводе. На рис. 1б показана частотная зависимость квадрата модуля ФФ $|m|^2$ для OAB-резонатора со структурой $Al/Al_{0,625}Sc_{0,375}N/$

Mo/(100) алмаз. Так, минимальные значения $|m|^2$ в рассматриваемой частотной области соответствовали точкам $\sim\lambda/4$ и $\sim 3/4\lambda$, а локальный максимум – $\sim\lambda/2$. Эти экстремумы сопоставлялись с обнаруженными минимумами и максимумом на экспериментальной кривой частотной зависимости $Q(f)$

(см. рис. 1а). Для расчета $|m|^2$ использовали программу MultiBAR v. 3.0, разработанную нами ранее. В данной программе применена модель ОАВ-резонатора в 1D приближении. Необходимые для расчета данные по параметрам пленок и алмазного звукопровода приведены в таблице.

Таблица

Параметры плёнок и алмазного звукопровода экспериментального образца ОАВ-резонатора со структурой Al/Al_{0,625}Sc_{0,375}N/Mo/(100) алмаз (Т_{комн})

Table. Parameters of films and a diamond acoustic conductor of an experimental sample of a BAW resonator with the Al/Al_{0,625}Sc_{0,375}N/Mo/(100) diamond structure (room temperature)

	Плотность, кг/м ³	Фазовая скорость продольной волны, м/с	Толщина, мкм	Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_{33}	Ссылки
Al _{0,625} Sc _{0,375} N	3440	-	1,022	20,4*	[28]
Al	2688,9	6300	0,085	-	[29]
Mo	9800	6400	0,140	-	
(100) алмаз Па типа	3516	17541,6	516	-	[30]

* Экстраполированное значение ϵ_{33} исходя из данных [29]

* Extrapolated ϵ_{33} value based on data from [29]

Варьируя значения упругого модуля C_{33} и пьезоэлектрической постоянной e_{33} , для данного примера наилучшее согласие частотной зависимости квадрата модуля ФФ с экспериментальными данными по экстремумам $Q(f)$ получили при значениях $C_{33} = 2,0 \pm 0,1$ ГПа и $e_{33} = 2,5 \pm 0,1$ Кл/м². Результаты для пленок ASN с другим содержанием Sc получали аналогичным образом.

Далее было проведено подробное исследование энергетической стабильности и атомной геометрии соединения ASN. Влияние легирования на структуру хорошо видно на изменении отношения параметров решетки c/a (рис. 2а), которое непрерывно уменьшается от 1,6 до 1,4 при увеличении концентрации Sc x от 0 до 0,5 и хорошо согласуется с экспериментальными данными (серые символы). Монотонное уменьшение c/a иллюстрирует тенденцию ASN к преобразованию в структуру каменной соли.

Энтальпия смешанных фаз H_{mix} как функция концентрации Sc при нулевом давлении была определена относительно нитрида алюминия AlN в фазе вюрцита и нитрида скандия ScN в фазе каменной соли:

$$H_{\text{mix}}(x) = E_{\text{ASN}}(x) - xE_{rs-\text{ScN}} - (1-x)E_{wz-\text{AlN}} \quad (1)$$

где E_{ASN} , $E_{rs-\text{ScN}}$ и $E_{wz-\text{AlN}}$ – полная энергия (на атом) соединения ASN, фаз каменной соли ($rs-\text{ScN}$) и вюрцита ($wz-\text{AlN}$), соответственно. Полученные точки были аппроксимированы полиномом 3-го порядка и представлены на рис. 2б. Получено, что фаза вюрцита выгодна вплоть до $x = 0,43$, после чего энергетически более выгодной становится

фаза каменной соли. Полученная точка фазового превращения отлично совпадает с литературными данными [10].

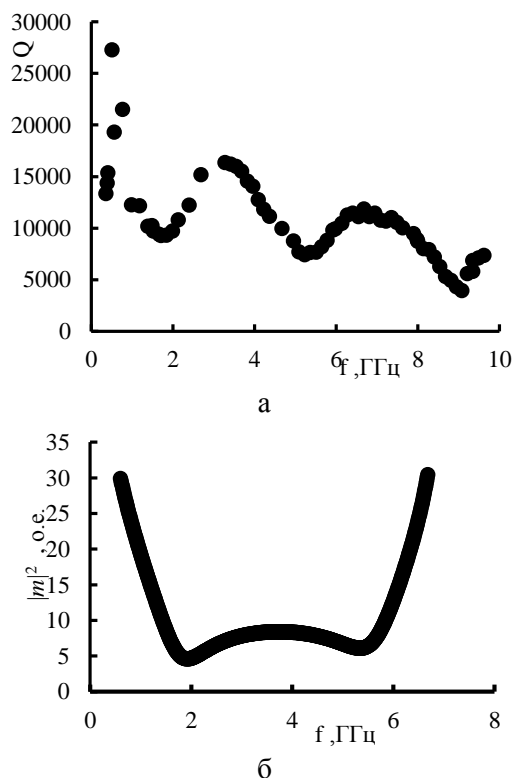


Рис. 1. Частотная зависимость (а) добротности и (б) квадрата модуля форм-фактора $|m|^2$ для ОАВ-резонатора со структурой Al/Al_{0,625}Sc_{0,375}N/Mo/(100) алмаз

Fig. 1. Frequency dependences of the quality factor (a) and the squared modulus of the form factor $|m|^2$ (b) for a BAW resonator with the Al/Al_{0,625}Sc_{0,375}N/Mo/(100) diamond structure

Было проведено исследование энергетики трансформации фаз. Мы оценили величину энергетического барьера для перехода от вюрцитной фазы к фазе каменной соли для разных концентраций Al и Sc в ячейке. Для определения возможного механизма, т. е. конкретного изменения положения атомов, и его практического расчета необходимо максимально уменьшить размерность гиперповерхности потенциальной энергии. Для этой цели было сделано предположение о сохранении периодичности в ходе трансформации, так что ее механизм может быть определен в терминах размера и симметрии повторяющейся единицы, соединяющей две фазы. Сохранение периодичности означает, что фазовая трансформация – это кооперативный процесс, включающий согласованное движение атомов без учета возможной роли дефектов. Был рассмотрен возможный механизм при изменении элементарной ячейки и положения атомов, приведенный на рис. 2в. Энергии были рассчитаны в 9-ти точках в предположении равномерного изменения параметров решетки a и

b . В каждой точке выполнялась оптимизация атомной геометрии с сохранением параметров решетки. Полученные зависимости энергии, отсчитанной от энергии фазы вюрцита для выбранных концентраций $x = 0, 0,22, 0,43, 0,69, 0,94, 1$, приведены на рис. 2г. Видно, что трансформация из wz -AlN в rs -ScN требует преодоления барьера 0,28 эВ/атом, что объясняет устойчивость вюрцитной фазы нитрида алюминия. С увеличением концентрации скандия высота барьера начинает падать, достигая 0,08 эВ/атом для точки перехода $x = 0,43$ в которой, тем не менее, барьер остается ненулевым, что позволяет предполагать некоторую устойчивость фазы вюрцита. Более того, дальнейшее увеличение концентрации скандия также не приводит к исчезновению барьера перехода. Так, для $x = 0,69$ и $0,94$ его величина составляет малые, но ненулевые значения 0,04 и 0,03 эВ/атом соответственно, и косвенно объясняет экспериментальные данные по сосуществованию обеих фаз при концентрациях Sc, больших критической.

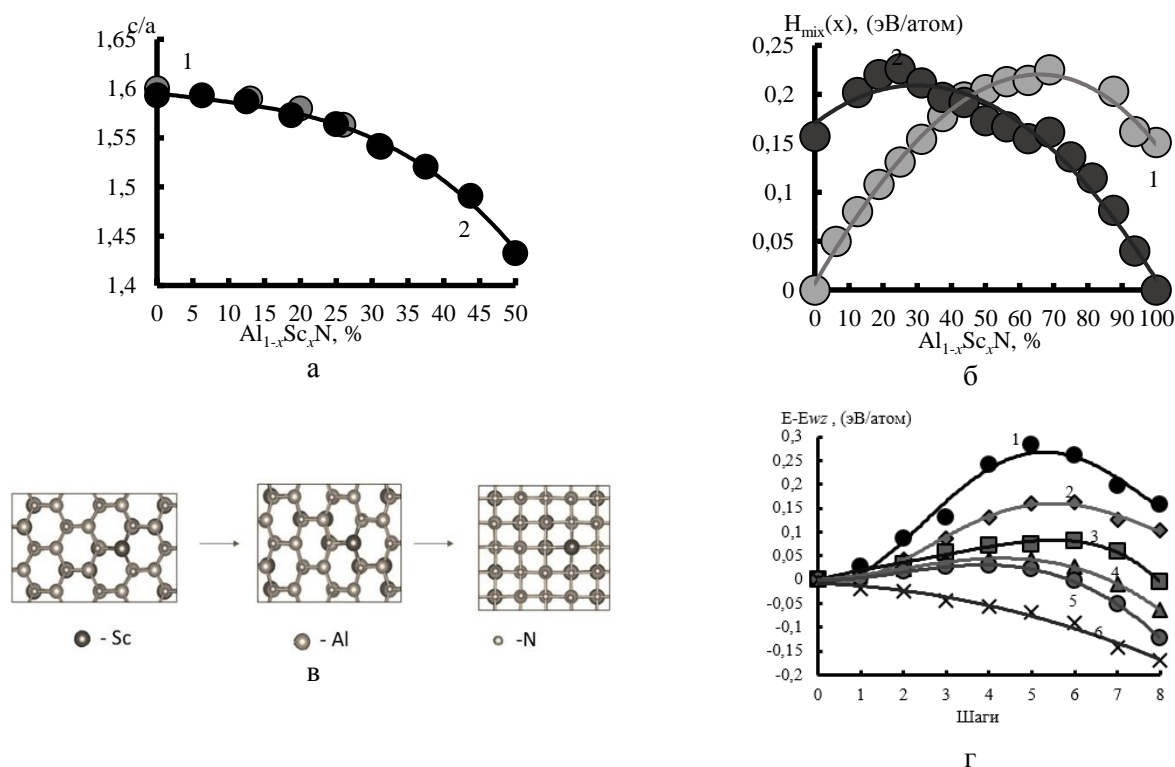


Рис. 2. (а) Изменение соотношения c/a с ростом концентрации Sc. Расчётные и экспериментальные данные отмечены черным и серым цветом соответственно. (б) Изменение энтальпии смешанных фаз вюрцита (серый цвет) и каменной соли (чёрный цвет) с изменением концентрации Sc. (в) Последовательная трансформация атомной структуры из фазы вюрцита в фазу каменной соли на примере $Al_{0,43}Sc_{0,57}N$. (г) Энергетический барьер фазового превращения, где $E - E_{wz}$ - разница между полной энергией соединения и полной энергией фазы вюрцита с той же концентрацией Sc

Fig. 2. (a) Changes in the c/a ratio with the Sc concentration increasing. The calculated and experimental data are marked in black and gray, respectively. (b) Change in the mixing enthalpy of wurtzite (gray) and rock salt (black) with the variation of Sc concentration. (c) Sequential transformation of the atomic structure from the wurtzite phase to the rock salt phase using as an example of $Al_{0,43}Sc_{0,57}N$. (d) The energy of transformation, where $E - E_{wz}$ is the difference between the total energy of the compound and total energy of the wurtzite phase with the same Sc concentration

Увеличение пьезоэлектрического отклика ASN с концентрацией легирующего элемента связано со смягчением структуры, сопровождаемым уменьшением упругих постоянных. Обычно для изучения изменения пьезоэлектрического модуля в зависимости от концентрации Sc используется приближенное соотношение связи, включающее только упругую константу C_{33} [13, 31], что дает только качественную оценку поведения d_{33} . Для полноты картины и возможности сравнения с экспериментальными данными по пьезоэлектрическому постоянному ASN мы использовали точное соотношение связи для структуры вюрцита $d_{33} = \frac{e_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2e_{31}C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}$, зависящее от всего набора упругих и пьезоэлектрических констант, представленных на рис. 3 и рис. 4, соответственно.

Нитрид алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$ становится механически более мягким с увеличением x , что подтверждают, как теоретические, так и экспериментальные данные по главным модулям упругости C_{11} , C_{33} , C_{44} и C_{66} (рис. 3). Эта тенденция связана со следующими факторами: (i) фактором возрастания отклонения от тетраэдрического окружения с увеличением концентрации Sc; (ii) стерическим фактором – происходит возрастание средней длины связи, при этом известна общая тенденция уменьшения объемного модуля упругости полупроводников со структурой вюрцита при удлинении связи [32]. Кроме того, следует учесть, что ионный радиус Sc больше, чем у Al, что приводит к большему искажению решетки [33]; (iii) возрастанием доли ионных связей с ростом концентрации Sc, поскольку соединение ScN имеет больше ионных связей, чем AlN [34].

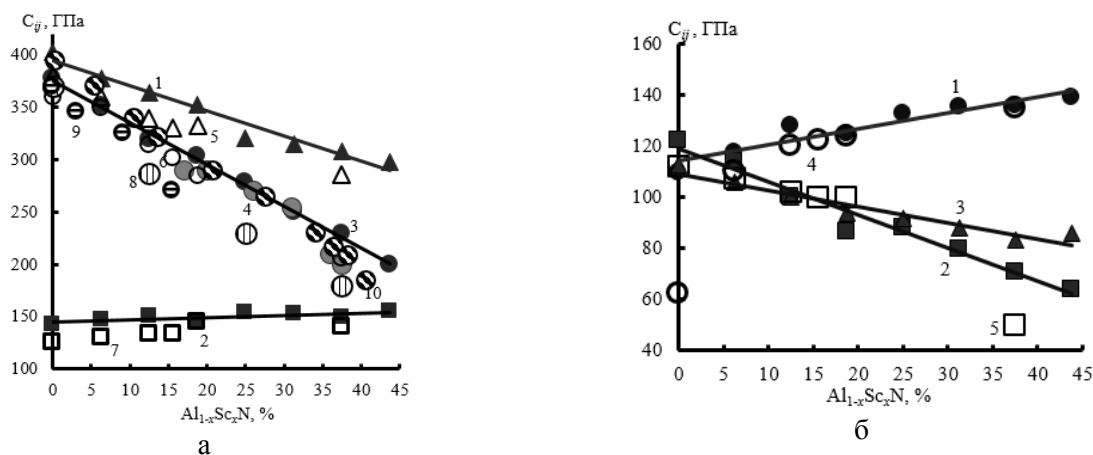


Рис. 3. Зависимость упругих постоянных AlScN от концентрации скандия. Закрашенными символами черного и серого цвета обозначены данные, полученные в результате квантово-химического расчета и экспериментальных измерений соответственно; пустыми символами, символами с горизонтальной, вертикальной и косой штриховкой обозначены данные работ [12, 29, 13, 36] соответственно
 Fig. 3. Dependence of the elastic constants AlScN on the scandium concentration. The shaded symbols in black and gray indicate the data obtained as a result of quantum-chemical calculations and experimental measurements, respectively. Open symbols, symbols filled with horizontal, vertical and diagonal lines denote data from Refs. [12, 29, 13, 36], respectively

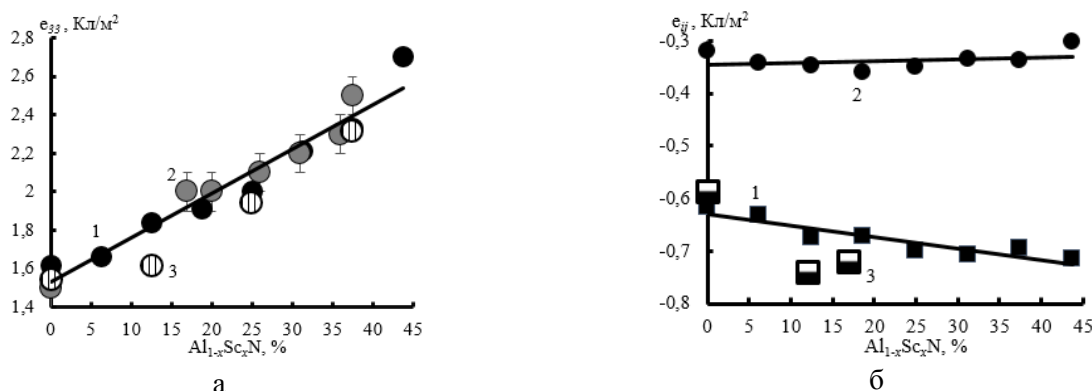


Рис. 4. Зависимость пьезоэлектрических постоянных ASN от концентрации скандия. Закрашенными символами черного и серого цвета обозначены данные, полученные нами в результате квантово-химического расчёта и экспериментальных измерений соответственно; символами с вертикальной штриховкой и горизонтально заполовинены обозначены литературные данные работ [13, 37], соответственно
 Fig. 4. Piezoelectric constants of ASN versus scandium concentration. The shaded symbols in black and gray indicate the data obtained by us as a result of quantum-chemical calculations and experimental measurements, respectively; symbols filled with vertical lines and horizontal half-filled symbols denote data from Refs. [13, 37], respectively

Была получена зависимость пьезоэлектрических констант e_{33} , e_{31} и e_{15} от концентрации Sc. В отличие от случая упругих постоянных, пьезоэлектрические постоянные демонстрируют разнонаправленные тенденции с возрастанием Sc. В то время как e_{15} практически не меняет свою величину, а e_{31} слабо убывает, пьезоэлектрическая константа e_{33} существенно возрастает с 1,6 до 2,7 Кл/м². Именно последнее вместе с общим уменьшением механической жёсткости твёрдого раствора ASN приводит к рекордному увеличению d_{33} (рис. 5). За пределами критической концентрации значение d_{33} пленок падает, что связано с изменением фазового состава пленки, в которой начинает превалировать centrosymmetric непьезоэлектрическая фаза каменной соли. Полученные зависимости хорошо соответствуют литературным данным.

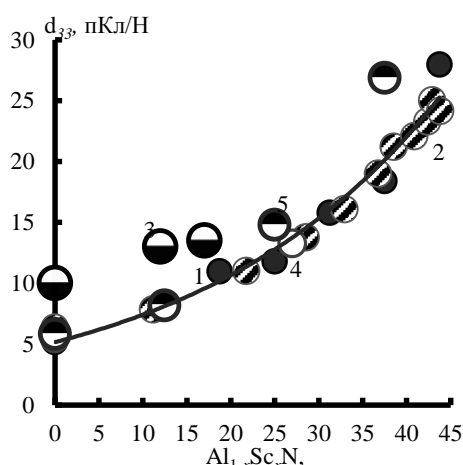


Рис. 5. Зависимость пьезоэлектрической постоянной d_{33} ASN от концентрации скандия. Закрашенными символами черного цвета обозначены данные, полученные нами в результате квантово-химического расчёта; символами с косой штриховкой, заполненные наполовину снизу, пустыми символами и символами заполненные наполовину сверху представлены литературными данными работ [38, 37, 12, 39] соответственно Fig. 5. The dependence of the piezoelectric constant d_{33} ASN on the scandium concentration. The shaded black symbols indicate our data obtained as a result of the quantum-chemical calculation; symbols filled with diagonal lines, half-filled bottom, empty symbols, half-filled top symbols denote data from [38, 37, 12, 39], respectively

ВЫВОДЫ

В представленной работе теоретическими и экспериментальными методами изучены зависимости физических свойств твёрдого раствора нитрида алюминия-скандия от концентрации Sc. Проведено подробное исследование энергетической стабильности и атомной геометрии соединения ASN. В частности, получено отличное согласие между теорией и экспериментом в поведении параметров решётки c/a иллюстрирующего тен-

денцию вюрцитной фазы ASN к преобразованию в структуру каменной соли. Энтальпия смешанных фаз как функция концентрации Sc позволила определить граничное значение концентраций после которой энергетически более выгодной становится фаза каменной соли. Тем не менее, ненулевая величина энергетического барьера для перехода от вюрцитной фазы к фазе каменной соли при граничной концентрации Sc позволяет предполагать некоторую устойчивость фазы вюрцита. Изучено поведение пьезоэлектрических констант с увеличением концентрации легирующего элемента, показана связь между увеличением пьезоэлектрического отклика ASN с концентрацией легирующего элемента и смягчением структуры, сопровождаемым уменьшением упругих постоянных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвёрдых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИС-НУМ). Квантово-механические расчёты выполнялись с использованием ресурсов межведомственного суперкомпьютерного центра РАН. Авторы благодарят сотрудников отдела информационных технологий Московского физико-технического института и выражают признательность группе центра обработки данных за помощь в проведении расчетов.

Experimental studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use "Research of nanostructured, carbon and superhard materials" (Center for Collective Use FGBNU TISNUM). Quantum-mechanical calculations were performed using the resources of the interdepartmental supercomputer center of the Russian Academy of Sciences. The authors are grateful to the staff of the information technology department of the Moscow Institute of Physics and Technology and are grateful to the group of the data processing center for their help in carrying out the calculations.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Piazza G., Felmetger V., Murali P., Olsson R.H. III, Ruby R.** Piezoelectric aluminum nitride thin films for microelectromechanical systems. *MRS Bull.* 2012. V. 37. N 11. P. 1051–1061. DOI: 10.1557/mrs.2012.268.
2. **Zhang Y., Zhu W., Zhou D., Yang Y., Yang C.** Effects of sputtering atmosphere on the properties of C-plane ScAlN thin films prepared on sapphire substrate. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015. V. 26. N 1. P. 472–478. DOI: 10.1007/s10854-014-2423-z.

3. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Novoselov A.S., Bormashov V.S., Golovanov A.V., Burkov S.I., Blank V.D. Excitation of hypersonic acoustic waves in diamond-based piezoelectric layered structure on the microwave frequencies up to 20 GHz. *Ultrasonics*. 2017. V. 78. P. 162–165. DOI: 10.1016/j.ultras.2017.01.014.
4. Fu Y.Q., Luo J.K., Nguyen N.T., Walton A.J., Flewitt A.J., Zu X.T., Li Y., McHale G., Matthews A., Iborra E., Du H., Milne W.I. Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and Lab-on-Chip applications. *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 89. P. 31–91. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.006.
5. Loebel H.P., Klee M., Metzmacher C., Brand W., Milsom R., Lok P. Piezoelectric thin AlN Films for bulk acoustic wave (BAW) resonators. *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 79. N 2–3. P. 143–146. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00252-3.
6. Zuo C., Van der Spiegel J., Piazza G. 1.05-GHz CMOS oscillator based on lateral-field-excited piezoelectric AlN contour-mode MEMS resonators. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 2010. 57. N 1. P. 82–87. DOI: 10.1109/TUFFC.1382.
7. Elfrink R., Kamel T. M., Goedbloed M., Matova S., Hohlfeld D., van Andel Y., van Schaijk R. Vibration energy harvesting with aluminum nitride-based piezoelectric devices. *J. Micromechanics Microengineering*. 2009. V. 19. N 9. P. 094005. DOI: 10.1088/0960-1317/19/9/094005.
8. Kang X., Shetty S., Garten L., Ihlefeld J. F., Trolier-McKinstry S., Maria J.-P. Enhanced dielectric and piezoelectric responses in Zn1-xMgxO thin films near the phase separation boundary. *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 110. N 4. P. 042903. DOI: 10.1063/1.4973756.
9. Muralt P. Recent progress in materials issues for piezoelectric MEMS. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. N 5. P. 1385–1396. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02421.x.
10. Akiyama M., Kamohara T., Kano K., Teshigahara A., Takeuchi Y., Kawahara N. Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. N 5. P. 593–596. DOI: 10.1002/adma.200802611.
11. Akiyama M., Tabaru T., Nishikubo K., Teshigahara A., Kano K. Preparation of scandium aluminum nitride thin films by using scandium aluminum alloy sputtering target and design of experiments. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2010. V. 118. N 1384. P. 1166–1169. DOI: 10.2109/jcersj2.118.1166.
12. Mayrhofer P. M., Euchner H., Bittner A., Schmid U. Circular test structure for the determination of piezoelectric constants of Sc_xAl_{1-x}N thin films applying laser doppler vibrometry and FEM simulations. *Sens. Actuators Phys.* 2015. V. 222. P. 301–308. DOI: 10.1016/j.sna.2014.10.024.
13. Tasnádi F., Alling B., Höglund C., Wingqvist G., Birch J., Hultman L., Abrikosov I.A. Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite Sc_xAl_{1-x}N alloys. *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. N 13. P. 137601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.137601.
14. Caro M.A., Zhang S., Yililammi M., Riekkinen T., Moram M.A., Lopez-Acevedo O., Molarius J., Laurila T. Piezoelectric coefficients and spontaneous polarization of ScAlN. *J. Phys. Condens. Matter*. 2015. V. 27. N 24. P. 245901. DOI: 10.1088/0953-8984/27/24/245901.
15. Wang W., Mayrhofer P.M., He X., Gillingner M., Ye Z., Wang X., Bittner A., Schmid U., Luo J.K. High performance AlScN thin film based surface acoustic wave devices with large electromechanical coupling coefficient. *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. N 13. P. 133502. DOI: 10.1063/1.4896853.
16. Matloub R., Artieda A., Sandu C., Milyutin E., Muralt P. Electromechanical properties of Al_{0.9}Sc_{0.1}N thin films evaluated at 2.5 GHz film bulk acoustic resonators. *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. N 9. P. 092903. DOI: 10.1063/1.3629773.
17. Лупарев Н.В., Сорокин Б.П., Аксененков В.В. Получение и исследование тонких пленок нитрида алюминия-скандия в составе пьезоэлектрических слоистых структур с подложками из синтетического монокристалла алмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 77–84.
Лупарев Н.В., Сорокин Б.П., Аксененков В.В. Synthesis and research of aluminum-scandium nitride thin films as a part of piezoelectric layered structures based on synthetic diamond single crystalline substrates. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 12. P. 77–84 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6312.
18. Sorokin B.P., Novoselov A.S., Kvashnin G.M., Luparev N.V., Asafiev N.O., Shipilov A.B., Akseenkov V.V. Development and study of composite acoustic resonators with Al/(Al, Sc)N/Mo/diamond structure with a high Q factor in the UHF range. *Acoust. Phys.* 2019. V. 65. N 3. P. 263–268. DOI: 10.1134/S1063771019030072.
19. Fichtner S., Wolff N., Lofink F., Kienle L., Wagner B. AlScN: A III-V semiconductor based ferroelectric. *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. N 11. P. 114103. DOI: 10.1063/1.5084945.
20. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev.* 1964. V. 136. N 3B. P. B864–B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
21. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 18. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
22. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 16. P. 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
23. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. N 1. P. 15–50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
24. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. N 20. P. 14251–14269. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
25. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. N 12. P. 5188–5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
26. King-Smith R.D., Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. N 3. P. 1651–1654. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.1651.
27. Dieulesaint E., Royer D. Elastic waves in solids: Applications to signal processing. New York: Wiley. 1980. 511 p.

28. **Moreira M., Bjurström J., Katardjev I., Yantchev V.** Aluminum scandium nitride thin-film bulk acoustic resonators for wide band applications. *Vacuum*. 2011.V. 86. N 1. P. 23–26. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.03.026.
29. **Mansfeld G.D., Alekseev S.G., Kotelyansky I.M.** HBAR spectroscopy of metal (W, Ti, Mo, Al) thin films. In: Proc. IEEE Int. Ultrason. Symp. Atlanta. USA. 2001. P. 415–418.
30. **Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Теличко А.В., Кузнецов М.С., Гордеев Г.И.** Упругие свойства монокристалла синтетического алмаза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 50–52.
Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Telichko A.V., Kuznetsov M.S., Gordeev G.I. Elastic properties of a synthetic single-crystal diamond. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 7. P. 50–52 (in Russian).
31. **Manna S., Talley K. R., Gorai P., Mangum J., Zakutayev A., Brennecke G.L., Stevanović V., Ciobanu C.V.** Enhanced piezoelectric response of AlN via CrN alloying. *Phys. Rev. Appl.* 2018. V 9. N 3. P. 034026. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.034026.
32. **Tan J., Li Y., Ji G.** Elastic constants and bulk modulus of semiconductors: performance of plane-wave pseudopotential and local-density-approximation density functional theory. *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 58. P. 243–247. DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.01.013.
33. **Shannon R.D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*. 1976. V. 32. N 5. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
34. **Zhang S., Fu W.Y., Holec D., Humphreys C.J., Moram M.A.** Elastic constants and critical thicknesses of ScGaN and ScAlN. *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. N 24. P. 243516. DOI: 10.1063/1.4848036.
35. **Yanagitani T., Suzuki M.** Electromechanical coupling and gigahertz elastic properties of ScAlN films near phase boundary. *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. N 12. P. 122907. DOI: 10.1063/1.4896262.
36. **Matloub R., Hadad M., Mazzalai A., Chidambaram N., Moulard G., Sandu C.S., Metzger T., Murali P.** Piezoelectric Al_{1-x}Sc_xN thin films: a semiconductor compatible solution for mechanical energy harvesting and sensors. *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. N 15. P. 152903. DOI: 10.1063/1.4800231.
37. **Teshigahara A., Hashimoto K., Akiyama M.** Scandium aluminum nitride: highly piezoelectric thin film for RF SAW devices in multi GHz Range. In: Proc. 2012 IEEE Int. Ultrasonics Symp. Dresden. Germany. 2012. P. 1–5. DOI: 10.1109/ULTSYM.2012.0481.
38. **Umeda K., Kawai H., Honda A., Akiyama M., Kato T., Fukura T.** Piezoelectric properties of ScAlN thin films for piezo-MEMS devices. In: Proc. 2013 IEEE 26th Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). Taipei. Taiwan. 2013. P. 733–736. DOI: 10.1109/MEMSYS.2013.6474347.

*Поступила в редакцию 15.02.2021
Принята к опубликованию 19.03.2021*

*Received 15.02.2021
Accepted 19.03.2021*