

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.20.-b, 72.15.Eb, 81.05.Bx, 81.05.Ea, 81.05.Zx

## Зонна структура нітриду Алюмінію та його твердих розчинів із Магнієм і Оксигеном

В. М. Уваров, М. П. Мельник, **Ю. В. Кудрявцев**, М. В. Уваров,  
Е. М. Руденко, М. В. Немошкаленко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

За допомогою зонних розрахунків в рамках повнопотенціального лінеаризованого методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW-методу) одержано інформацію про енергетичну зонну структуру  $E(\mathbf{k})$  нітриду Алюмінію та його твердих розчинів з Оксигеном і Магнієм. Встановлено, що енергетична зонна структура цих розчинів вказує на їхній металічний стан.

**Ключові слова:** зонні розрахунки, електронна будова, нітрид Алюмінію, тверді розчини.

Using the band-structure calculations within the FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave) method, information about the energy band structure  $E(\mathbf{k})$  of aluminium nitride and its solid solutions with oxygen and magnesium is obtained. As established, the energy band structure of these solutions indicates their metallic state.

**Key words:** band-structure calculations, electronic structure, aluminium nitride, solid solutions.

---

Corresponding author: Viktor Mykolayovych Uvarov  
E-mail: [uvarov@imp.kiev.ua](mailto:uvarov@imp.kiev.ua)

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. M. Uvarov, M. P. Mel'nyk, **Yu. V. Kudryavtsev**, M. V. Uvarov, E. M. Rudenko, and M. V. Nemoshkalenko, Band Structure of Aluminium Nitride and Its Solid Solutions with Magnesium and Oxygen, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **47**, No. 1: 1–7 (2025). DOI: [10.15407/mfint.47.01.0001](https://doi.org/10.15407/mfint.47.01.0001)

© Publisher PH “Akademperiodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

(Отримано 27 вересня 2024 р.; остаточн. варіант — 14 листопада 2024 р.)

## 1. ВСТУП

Унікальні властивості нітриду Алюмінію AlN зробили його достатньо перспективним для застосування у новітніх технологіях. Це — електронна кераміка, що характеризується значним електроопором [1], гарною діелектричною міцністю [2], значною твердістю [3] і коефіцієнтом теплового розширення (КТР), близьким до КТР кремнію [4]. Крім того, він є стійким щодо окиснення та зношування, має значну теплопровідність, порівнянну з теплопровідністю високотеплопровідних металів, таких як алюміній [5]. Ці властивості зберігаються у плівках AlN [6, 7]. Згадані характеристики роблять AlN ідеальним кандидатом для використання в підкладках для мікроелектроніки.

Нітрид Алюмінію є ізолятором з широкою забороненою зоною. У спектрах оптичного поглинання AlN-плівок мікронної товщини ідентифіковано кілька компонент [8], включаючи енергії 4,5 еВ і 4,8 еВ, а також пік з максимальною інтенсивністю при 6,2 еВ. Також зареєстровано низькоенергетичний пік при 2,8 еВ в одному з досліджень [9]. Низькоенергетичні особливості спектрів часто пов'язують з домішками, які пов'язані з киснем, тоді як компонента з максимальною інтенсивністю при 6,2 еВ приписується збудженню валентних електронів у зону провідності AlN (див. [8] і посилення там). Це значення в даний момент прийнято як експериментально визначена ширина забороненої зони нітриду Алюмінію.

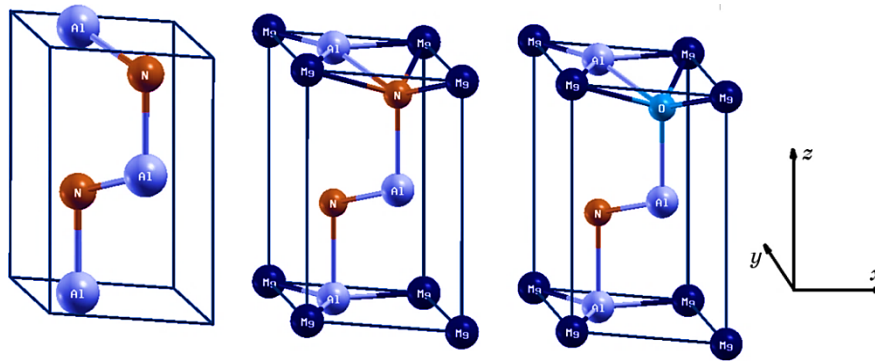
Залежно від використовуваних квантово-механічних методів розрахунку, енергії прямої забороненої зони для AlN варіюються від 2,35 еВ до 5,31 еВ [10–13]. В одному з досліджень [14] з використанням напівемпіричної методи сильного зв'язку для неї було одержано значення 6,2 еВ.

Зонна структура  $E(\mathbf{k})$  твердих розчинів нітриду Алюмінію з Оксигеном і Магнієм свідчить [15], що нітрид Алюмінію є ізолятором, тоді як більшість його оксидів представлено металами.

В даній роботі розраховується зонна структура твердих розчинів нітриду Алюмінію з Оксигеном і Магнієм з метою встановлення їхніх електропровідних властивостей.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ РОЗРАХУНКІВ

В роботі проведено зонні розрахунки електронної будови нітриду Алюмінію та його твердих розчинів — моделів з Оксигеном і Магнієм. Елементарні комірки досліджуваних сполук пронумеровано ве-



**Рис. 1.** Елементарні комірки нітриду Алюмінію ( $K = 1$ ) та його сполук із Магнієм ( $K = 2$ ), а також із Магнієм і Оксигеном ( $K = 3$ ). Система координат є однаковою для всіх комірок. Тут і далі на рисунках  $K$  позначає атомну конфігурацію.

**Fig. 1.** Conventional cells of aluminium nitride ( $K = 1$ ) and its compounds with magnesium ( $K = 2$ ), as well as with magnesium and oxygen ( $K = 3$ ). The coordinate system is the same for all cells. Here and further in the figures,  $K$  denotes the atomic configuration.

личинами  $K = 1-3$  ( $K$  — атомна конфігурація) і наведено на рис. 1. Структура  $K = 1$  базового нітриду Алюмінію належить до гексагональної сингонії з симетрією  $P63mc$  (просторова група № 186) [16]. Твердий розчин з додаванням Магнію на рис. 1 представлено елементарною коміркою  $K = 2$ , тоді як похідна від неї  $K = 3$  моделює розчин із заміщенням атомами Оксигену атомів у самому «тілі» AlN.

Зонні розрахунки виконані в LAPW-наближенні [17] з градієнтною апроксимацією електронної густини (GGA — generalized gradient approximation) в формі [18]. Для розрахунку характеристик електронної структури сполук використано скалярно-релятивістський варіант LAPW-методи [19].

**ТАБЛИЦЯ 1.** Положення атомів у структурі стопу  $Al_2N_2Mg$  в частках ребер елементарної комірки ( $K = 2$ ).

**TABLE 1.** The positions of atoms inside the  $Al_2N_2Mg$ -alloy structure in the fractions of the unit-cell edges ( $K = 2$ ).

	$x$	$y$	$z$
$Al_1$	1/3	2/3	0,0
$Al_2$	2/3	1/3	0,5
$N_1$	1/3	2/3	0,381
$N_2$	2/3	1/3	0,881
$Mg$	0,0	0,0	0,0

Положення компонентів атомів у структурі досліджуваних сполук задавалися з використанням операцій симетрії примітивної гексагональної ґратниці  $H$  і даних, наведених у табл. 1. Тут координати атомів Алюмінію та Нітрогену з індексами 1 і 2 відображають структуру  $AlN$ . Структура стопу з Оксигеном  $Al_2NO_{Mg}$  ( $K = 3$ ) моделювалася шляхом заміщення атомів Нітрогену  $N$  атомами Оксигену  $O$  в комірці  $K = 2$ .

Радіуси МТ (muffin-tin) атомних сфер вибиралися з міркувань мінімізації розмірів міжсферної області  $\Pi$  в модифікації  $K = 1$ , яка має найменший об'єм елементарної комірки. Для всіх просторових конфігурацій і всіх атомів ці радіуси склали 1,69 Бора (1 Бор =  $5,2918 \cdot 10^{-11}$  м). Під час розрахунків характеристик електронної будови всіх сполук використовувалося 168 точок у незвідних частинах їхніх Бріллюєнових зон. Добуток радіуса МТ-сфери ( $R_{mt}$ ) і максимального значення хвильового вектора плоских хвиль ( $K_{max}$ ) вибрано рівним сімом, а максимальне значення квантового числа —  $l = 10$  для парціальних хвиль всередині сфер і  $l = 4$  в обчисленнях non-muffin-tin-матричних елементів.

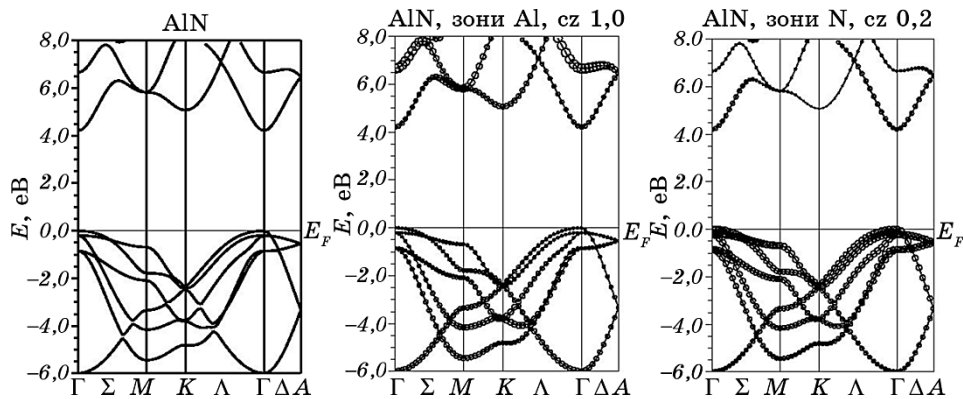
Оскільки в літературі відсутня інформація про значення параметрів гексагональних ґратниць, які належать до твердих розчинів нітриду Алюмінію, то їх було розраховано з використанням процедури мінімізації просторової структури [19].

### 3. ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Структури енергетичних зон  $E(\mathbf{k})$  нітриду Алюмінію  $AlN$  наведено на рис. 2. Видно, що сам нітрид Алюмінію ( $K = 1$ ) представлений ізолятором. Заборонена зона енергій ( $E_{Gap}$ ) у структурі нітриду Алюмінію становить 4,2 еВ, є прямою та зосередженою в точці  $\Gamma$  Бріллюєнкової зони. Одержане значення  $E_{Gap}$  виявилось помітно меншим за експериментально визначене 6,2 еВ і відображає загальну тенденцію занижених її величин, яких одержано в зонних розрахунках (див. Вступ). Однією з можливих причин цього можна вказати на той факт, що більшість зонних розрахунків не описують коректно збуджені кінцеві стани електронів, які проявляються в експериментах.

Внески електронних станів атомів у загальну структуру  $E(\mathbf{k})$  для верхніх валентних і нижніх вакантних зон виявляються в значній мірі різними. В стелі валентної зони (точка  $\Gamma$ ) переважають електронні стани атомів Нітрогену. Їхня симетрія пов'язана з  $N2p$ -електронами. Дно смуги провідності нітриду Алюмінію у точці  $\Gamma$  сформовано гібридизованими станами як атомів Нітрогену, так і атомами Алюмінію. Симетрію цих станів в основному зумовлено  $s$ -електронами атомів обох сортів.

Внесення в кристалічну ґратницю нітриду Алюмінію  $AlN$  атомів

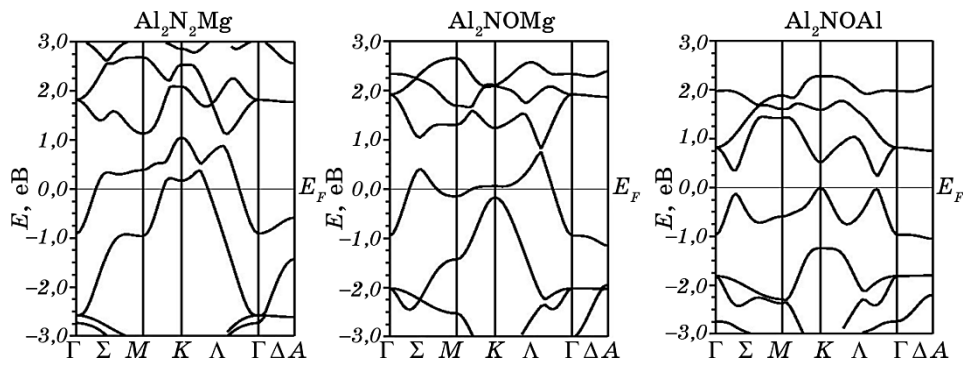


**Рис. 2.** Енергетична зонна структура  $E(\mathbf{k})$  нітриду Алюмінію AlN. Радіуси кружків пропорційні внескам електронних станів атомів у загальну структуру  $E(\mathbf{k})$ . Обрані параметри припасування circle size (cz) уможливили побудувати наочно-порівняльну картину розподілів енергій у оберненому просторі  $\mathbf{k}$ -векторів. У реальності за однакових значень cz радіуси кружків у спектрі станів атомів Нітрогену мають бути збільшені в 5 разів. Тут і на рис. 3  $E_F$  — положення Фермі-рівня.

**Fig. 2.** The energy band structure  $E(\mathbf{k})$  of aluminium nitride AlN. The radii of the circles are proportional to the contributions of the electron states of atoms to the overall structure  $E(\mathbf{k})$ . The selected fitting parameters for circle size (cz) allowed for the construction of a visually comparable depiction of energy distributions in the reciprocal space of  $\mathbf{k}$ -vectors. In reality, at identical values of cz, the radii of the circles in the spectrum of nitrogen-atom states should be increased by a factor of 5. Here and in Fig. 3,  $E_F$  denotes the Fermi-level position.

Магнію й Оксигену приводить до істотних змін у структурах  $E(\mathbf{k})$  (рис. 3). Це проявляється у відсутності в їхньому складі заборонених енергетичних зон, які відокремлюють валентні та вакантні електронні стани. Остання обставина явно вказує на те, що твердий розчин нітриду Алюмінію з Магнієм  $\text{Al}_2\text{N}_2\text{Mg}$  і його окиснена форма  $\text{Al}_2\text{NOMg}$  є металічними.

Проте, пряма енергетична щілина, локалізована в інтервалі  $\Lambda$ - $\Gamma$  Бріллюєнової зони, присутня в спектрі  $E(\mathbf{k})$  оксиду  $\text{Al}_2\text{NOAl}$  (рис. 3). Її значення визначається як  $E_{\text{Gap1}} = 0,25$  eV. Щілина меншої величини  $E_{\text{Gap2}} = 0,23$  eV є непрямою, що відповідає електронним переходам між точками Бріллюєнової зони  $K \rightarrow \Lambda$ - $\Gamma$  за участю фононів. У випадку практичної реалізації оксиду, що обговорюється, з алюмінієм малі значення цих щілин можуть вказувати на напівпровідникові властивості обговорюваного оксиду з алюмінієм за рахунок підвищеної ймовірності збудження валентних електронів у смугу провідності.



**Рис. 3.** Енергетична зонна структура твердих розчинів нітриду Алюмінію з Магнієм  $\text{Al}_2\text{N}_2\text{Mg}$  (структура  $K = 2$ ), Оксигеном і Магнієм  $\text{Al}_2\text{NOMg}$  ( $K = 3$ ), Оксигеном і Алюмінієм  $\text{Al}_2\text{NOAl}$  [15] (аналог  $K = 3$  на рис. 1).

**Fig. 3.** The energy band structure of solid solutions of aluminium nitride with magnesium  $\text{Al}_2\text{N}_2\text{Mg}$  (structure  $K = 2$ ), with oxygen and magnesium  $\text{Al}_2\text{NOMg}$  ( $K = 3$ ), and with oxygen and aluminium  $\text{Al}_2\text{NOAl}$  [15] (analogous to  $K = 3$  in Fig. 1).

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Нітрид Алюмінію є ізолятором із розрахованою прямою енергетичною щілиною величиною у 4,2 еВ, розташованою в точці  $\Gamma$  Бріллюєнової зони. В стелі валентної зони переважають електронні стани атомів Нітрогену, пов'язані з  $\text{N}2p$ -електронами. Дно смуги провідності нітриду Алюмінію сформовано переважно гібридизованими  $s$ -станами атомів обох сортів.

2. Внесення в кристалічну ґратницю нітриду Алюмінію  $\text{AlN}$  атомів Магнію й Оксигену приводить до відсутності в структурі  $E(\mathbf{k})$  заборонених енергетичних зон, що відокремлюють валентні та вакантні електронні стани. Остання обставина вказує на те, що твердий розчин нітриду Алюмінію з Магнієм  $\text{Al}_2\text{N}_2\text{Mg}$  та його окиснена форма  $\text{Al}_2\text{NOMg}$  є металічними.

3. У спектрі  $E(\mathbf{k})$  оксиду  $\text{Al}_2\text{NOAl}$  є пряма енергетична щілина величиною  $E_{\text{Gap}1} = 0,25$  еВ, локалізована в інтервалі  $\Lambda$ - $\Gamma$  Бріллюєнової зони. Щілина меншої величини  $E_{\text{Gap}2} = 0,23$  еВ є непрямою та відповідає електронним переходам між точками Бріллюєнової зони  $K \rightarrow \Lambda$ - $\Gamma$  за участю фононів. У випадку практичної синтези оксиду  $\text{Al}_2\text{NOAl}$  малі значення цих щілин можуть вказувати на його напівпровідникові властивості за рахунок підвищеної ймовірності збудження валентних електронів у смугу провідності.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. W. Weimer, G. A. Cochran, G. A. Eisman, J. P. Henley, B. D. Hook, L. K. Mills, T. A. Guiton, A. K. Knudsen, N. R. Nicholas, J. E. Volmering, and W. G. Moore, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, Iss. 1: 3 (1994).
2. A. V. Virkar, T. B. Jackson, and R. A. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**: 2031 (1989).
3. T. J. Mroz Jr., *Ceram. Bull.*, **71**: 782 (1992).
4. P. T. B. Shaffer and T. J. Mroz Jr., *Aluminum Nitride* (Advanced Refractory Technology: 1991).
5. A. Glen, R. A. Slack, R. Tanzilli, O. Pohl, and J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**: 141 (1987).
6. O. Ye. Pogorelov, O. V. Filatov, E. M. Rudenko, I. V. Korotash, and M. V. Dyakin, *Progress in Physics of Metals*, **24**, No. 2: 239 (2023).
7. E. M. Rudenko, A. A. Krakovnyi, M. V. Dyakin, I. V. Korotash, D. Yu. Polotskiy, and M. A. Skoryk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 8: 989 (2022) (in Ukrainian).
8. S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**: 1237 (1992).
9. W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert, *J. Appl. Phys.*, **44**: 292 (1973).
10. B. Hejda, *phys. status solidi (b)*, **32**, Iss. 1: 407 (1969).
11. S. Bloom, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**: 2027 (1971).
12. D. Jones and A. H. Lettington, *Solid State Commun.*, **11**: 701 (1972).
13. W. Y. Ching and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B*, **34**: 5305 (1986).
14. A. Kobayashi, O. Sankey, S. M. Yolz, and J. D. Dow, *Phys. Rev. B*, **28**: 935 (1983).
15. V. M. Uvarov, E. M. Rudenko, Yu. V. Kudryavtsev, M. V. Uvarov, I. V. Korotash, and M. V. Dyakin, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 3: 199 (2024).
16. C. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **46**: 10086 (1992).
17. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
18. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Techn. Universität: 2001).