

УДК 544.14: 544.72: 539.216

ISSN 1729-4428

Л.Ю. Островська<sup>1</sup>, В.Г. Дейбук<sup>2</sup>, А.В. Возний<sup>3</sup>, М.М. Сльотов<sup>2</sup>, А.В. Васін<sup>4</sup>

## Дослідження змочуваності плівок $A^{III}N$ в залежності від ступеня йонності та полярності поверхні

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України, м. Київ 04074, Україна

<sup>2</sup>Чернівецький Національний Університет, м. Чернівці 58012, Україна

<sup>3</sup>Шербрукський Університет, м. Шербрук, Квебек J1K 2R1, Канада

<sup>4</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, м. Київ 03026, Україна

В роботі приведені результати теоретичних розрахунків коефіцієнту зарядової асиметрії, йонності, вільної поверхневої енергії, які співставлені з експериментальними дослідженнями змочування плівок  $A^{III}N$  (BN, AlN, GaN, InN) рідинами різної полярності. Показано, що хімічний зв'язок у нітридах елементів третьої групи є визначальним фактором поверхневої енергії, яка обумовлює змочуваність. Зокрема, зростання коефіцієнта зарядової асиметрії зв'язку приводить до збільшення поверхневої енергії відповідних сполук та підсилення змочуваності.

**Ключові слова:** нітриди  $A^{III}N$ , йонність, коефіцієнт зарядової асиметрії, вільна поверхнева енергія, кут змочування

*Стаття постуила до редакції 01.11.2005; прийнята до друку 15.11.2005.*

## Вступ

Сполуки  $A^{III}N$  на теперішній час є об'єктами інтенсивних досліджень. Цей інтерес визначається новими якостями приладів, які можуть бути реалізовані завдяки унікальним властивостям цих сполук. Це в першу чергу активні оптоелектронні прилади, які працюють в зеленій, блакитній та ультрафіолетовій областях спектру, а також високочастотні та високотемпературні електронні пристрої. Відкриваються нові перспективи використання плівок cBN в оптоелектроніці, оптиці, механіці та біоінженерії, пов'язані з їх високими механічними, термічними, електричними та оптичними властивостями [1-2]. Структури на основі сполук  $A^{III}N$  можуть бути одержані різними епітаксійними методами, зокрема. молекулярно-променевою епітаксією (MBE), газофазним хімічним осадженням з металоорганічних сполук (MOCVD), гібридною газофазною епітаксією (HVPE) та ін.

Важливими для пояснення та класифікації багатьох базових властивостей молекул, сполук та сплавів є такі фізико-хімічні величини як ефективний радіус, електронегативність, йонність. Вони безпосередньо пов'язані з характером хімічного зв'язку, що визначає всі властивості матеріалу, але їх досить важко, або навіть неможливо отримати експериментально. Хімічний зв'язок в напівпровідниках є об'єктом інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень. Незважаючи на напівемпіричний характер моделей,

що його описують, вдалося зрозуміти та пояснити різноманітні властивості багатьох речовин. В той же час, при розрахунках цих величин, які характеризують хімічний зв'язок, отримуються неоднозначності, які не мають чіткого теоретичного обґрунтування. Це стосується також питань формування хімічного зв'язку в нітридах третьої групи, як в об'ємному, так і в плівковому варіантах, які на сьогодні залишаються відкритими.

Важливим для прогнозування фізико-хімічних властивостей плівок  $A^{III}N$  є також отримання інформації щодо полярності поверхні. Так, при епітаксії на підкладках сапфіру  $Al_2O_3$  (0001) плівки GaN кристалізуються з утворенням гексагональної структури типу вюрциту [3]. Напрямок  $\langle 0001 \rangle$  GaN в кристалі вюрциту є полярний. Результатом цього є значна відмінність фізичних та хімічних властивостей для двох нееквівалентних полярних граней вюрциту: GaN (0001) - Ga-грань та GaN (000 $\bar{1}$ ) - N-грань.

Полярність поверхні плівки, яка росте, може бути визначена шляхом спостереження поверхневих структур, які характерні для Me- і N-граней, методом дифракції швидких електронів на відбиття (ДШЕВ) [3]. Однак, цей метод потребує дуже високої структурної та морфологічної досконалості поверхні для формування поверхневої структури та можливого її спостереження. В цьому сенсі будь-які методи, що дають додаткову інформацію про хімічний зв'язок та полярність поверхні в цих матеріалах, є цінними.

Останнім часом набуває поширення метод визначення властивостей поверхні твердого тіла за допомогою змочування рідкими середовищами [4-8]. Метод добре зарекомендував себе під час аналізу адсорбційних процесів, які відбуваються на твердій поверхні в контакт з різними газовими середовищами [5], при визначенні хімічної природи поверхневих функціональних груп в контакт з різними рідинами [6-8]. Відомо [9], що кут змочування  $\theta$  твердого тіла рідиною – такий параметр, що є чутливим відносно структурних та фізико-хімічних характеристик контактуючих фаз. На його використанні заснований ряд методів для оцінки поверхневої енергії алмазоподібних [9], алмазних [10] плівок – важливої характеристики матеріалу. Метод є структурно чутливим. Існування кореляції між енергетичними характеристиками поверхні, які визначаються її структурою, та величиною кута змочування, було встановлено в роботах [11-14], в яких при вивченні змочуваності неорганічних (Ge, Si,  $A^{III}B^V$ ) та органічних (тимол, салол, бензофенон та ін.) монокристалів було показано: чим вища густина обірваних зв'язків на одиницю поверхні твердого тіла, тим вища реакційна здатність поверхні та вища ступінь її змочуваності. Звідси випливає і встановлена анізотропія змочуваності (в тому числі, власним розплавом) різних кристалографічних площин одного і того ж монокристалу [13]: так, кут змочування власним розплавом грані (111) Ge дорівнює  $30^\circ$ , тоді як грані (100) Ge –  $9^\circ$  (відповідно, щільність обірваних зв'язків складає  $7,21 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  для граней (111) та  $12,48 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  для (100) [11].

При вивченні змочуваності різних вуглецевих матеріалів, які принципово відрізняються за структурою та характером хімічних зв'язків, а саме: алмазу ( $sp^3$ -гібридація атомів вуглецю), графіту ( $sp^2$ -гібридація атомів вуглецю) [15], алмазоподібних (із різним співвідношенням  $sp^2/sp^3$ ) [8], фулеренових  $C_{60}$  та метал-фулеренових Me- $C_{60}$  [16] плівок, було встановлено [15], що кут змочування є параметром також чутливим до характеру зв'язку: будь-які зміни в хімічних зв'язках між атомами (наприклад, графітизація алмазу, тобто, перетворення  $sp^3$ -зв'язків на  $sp^2$ ) викликають за собою зміни в куті змочування.

Зазначене вище дозволяє зробити припущення, що можливий також взаємозв'язок між ступенем йонності твердої фази, полярністю поверхні та ступенем її змочуваності. Дослідження впливу ступеня йонності плівок  $A^{III}N$  на їх змочуваність полярною (дистильована вода, дипольний момент  $\mu = 1,84 \text{ D}$ ) та неполярною (гліцерин,  $\mu = 0,28 \text{ D}$ ) рідинами і є метою даної роботи.

## I. Експериментальні методики та методи розрахунку.

Об'єктами досліджень були монокристалічні плівки нітридів алюмінію, галію та індію завтовшки

1-10 мкм на підкладці  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а також наноструктуровані плівки нітриду бору завтовшки 15-130 нм на кремнії. Досліджували також плівки сфалеритоподібної  $\text{BN}_{\text{сф}}$  та гексагональної  $\text{BN}_{\text{гекс}}$  модифікацій нітриду бору з різним вмістом кубічної фази: BN (70% cBN), BN (30% cBN) та BN (10% cBN).

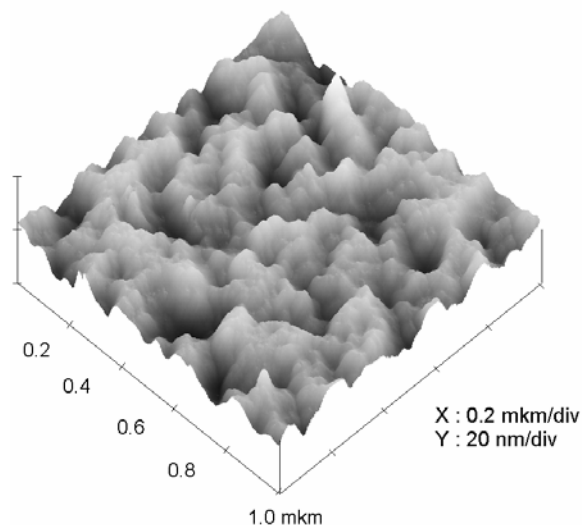
### 1.1. Отримання та характеристики досліджуваних зразків.

Шари нітридів алюмінію, галію та індію завтовшки 1-10 мкм одержувалися шляхом епітаксії з газової фази. При цьому використовувався хлоридно-гідридний метод [17, 18] та піроліз неорганічних комплексних аміачних сполук галогенідів Al, Ga та In [19]. В якості підкладок використовувалися монокристалічні пластини лейкосапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , орієнтовані в площині (0001). Безпосередньо перед епітаксією поверхня підкладок додатково оброблялась в потоці хлористого водню при  $\sim 1800 \text{ K}$ . Осадження шарів проводилося при температурах 1320-1400 K в зоні росту. У випадку вирощування хлоридно-гідридним методом в цю ж зону подавався аміак [17]. Відзначимо, що незалежно від вказаних способів вирощування оптимальним співвідношенням температур зони росту  $T_p$  та джерелом металів  $T_n$  є  $T_p:T_n \sim 3:1$  [17]. Монокристалічність структури підтверджується результатами електронно- та рентгенографії. Хімічний склад (відповідно, і стехіометричність) додатково контролювали за рентгеноспектральним аналізом на мікроаналізаторі JXA та із досліджень довгохвильового краю оптичного поглинання, який добре апроксимується відомим виразом для прямих міжзонних переходів.

Плівки нітриду бору одержувалися [20] методом йонно-стимульованого осадження (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) на поверхню (111) кремнію p-типу при температурі  $400^\circ\text{C}$  в середовищі аргону та азоту. Бор (чистота 99,7%) наносився з електронно-променевим випаровувача при тиску  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  (попередній вакуум  $10^{-5} \text{ Па}$ ). Одночасно підкладки бомбардувалися йонами азоту та аргону (за допомогою йонної гармати типу Кауфмана з широким діаметром пучка). Енергія йонів складала 480 eV. Співвідношення аргону та азоту контролювали за допомогою квадрупольного мас-спектрометра. Швидкість осадження бора контролювали за допомогою кварцового резонатора, розміщеного над електронно-променевим випаровувачем. Типова швидкість осадження бору складала 0,1 нм/сек. Температура підкладкоутримувача – близько  $200^\circ\text{C}$ . Шорсткість зразків нітриду бору була в межах 0,1 нм. Аналіз за допомогою атомно-силового мікроскопа (Nanoscop IIIa) показав наноструктурований характер поверхні (рис. 1).

### 1.2. Методика вимірювання змочуваності плівок $A^{III}N$ .

Вимірювання контактного кута змочування



**Рис. 1.** Зображення поверхні наноструктурованої плівки нітриду бору (30 % cBN) в атомно-силовому мікроскопі

плівок  $A^{III}N$  були проведені в залежності від їх ступеня йонності. Аналізували також вплив на змочуваність полярності поверхні. В якості рідини для змочування використовували полярну (дистильована вода, дипольний момент  $\mu = 1,84$  D) та неполярну (гліцерин,  $\mu = 0,28$  D) речовини. Для видалення різних забруднень з поверхні зразків їх знежирювали за допомогою спирту, а потім відпалювали у вакуумі  $1 \times 10^{-3}$  Па при  $400^\circ\text{C}$ . Після відпалювання зразки виймали з вакуумної комірки та вивчали кінетику розтікання рідини по поверхні твердих фаз. Контактний кут натікання в системі плівка–рідина вимірювали методом лежачої краплі [9] (діаметр краплі 0,8–1 мм) при температурі  $(20 \pm 2^\circ\text{C})$  на повітрі. Похибка вимірювання контактного кута складала  $\pm 2^\circ$ .

### 1.3. Оцінка вільної поверхневої енергії.

Для оцінки поверхневої енергії твердої фази використовували метод Фоукса [21], який дозволяє враховувати дисперсійні, водневі та диполь-дипольні взаємодії на міжфазній границі тверде тіло – рідина.

$$\cos \theta = -1 + 2 \left[ (\sigma_{\text{тг}}^{\text{d}} \cdot \sigma_{\text{жг}}^{\text{d}})^{1/2} + (\sigma_{\text{тг}}^{\text{p}} \cdot \sigma_{\text{жг}}^{\text{p}})^{1/2} \right] \sigma_{\text{жг}}^{-1}. \quad (1)$$

Тут  $\sigma^{\text{p}}$  означає складову повної поверхневої енергії, обумовлену водневими та диполь-дипольними взаємодіями, а  $\sigma^{\text{d}}$  – дисперсійними взаємодіями. Рівняння (1) має дві невідомі величини  $\sigma_{\text{тг}}^{\text{d}}$  та  $\sigma_{\text{тг}}^{\text{p}}$ , тобто для його практичного використання необхідні дані контактних кутів для двох різних рідин з відомими поверхневими натягами  $\sigma_{\text{жг}}^{\text{d}}$  та  $\sigma_{\text{жг}}^{\text{p}}$  (наприклад, для води та гліцерину).

### 1.4. Оцінка ступеня йонності за фактором асиметрії хвильових функцій вздовж зв'язку.

На наш погляд, найбільш логічно виправданим є підхід, що ґрунтується на врахуванні хвильових

функцій взаємодіючих атомів. Повна зарядова густина валентних електронів  $\rho(\vec{r})$  була розрахована з використанням схеми інтегрування по спеціальних точках [22], згідно

$$\rho(\vec{r}) = 2e \sum_{n,k}^{\text{occ}} \left| \psi_{n,k}(\vec{r}) \right|^2, \quad (2)$$

де  $\psi_{n,k}(\vec{r})$  – електронна хвильова функція, отримана з розв'язку секулярного рівняння,  $n$  – номер зони.

Згідно [23] зарядова густина може бути розділена на симетричну  $\rho_{\text{с}}(\vec{r})$  та антисиметричну  $\rho_{\text{а}}(\vec{r})$  складові:

$$\rho_{\text{с}}(\vec{r}) = \frac{1}{2} [\rho(\vec{r}) + \rho(-\vec{r})] \quad (3)$$

$$\rho_{\text{а}}(\vec{r}) = \frac{1}{2} [\rho(\vec{r}) - \rho(-\vec{r})]$$

Розкладаючи в ряд Фур'є зарядову густина

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}}, \quad (4)$$

сформуємо фур'є-компоненти  $\rho_{\text{с}}(\vec{G})$  та  $\rho_{\text{а}}(\vec{G})$ :

$$\rho_{\text{с}}(\vec{G}) = \frac{1}{2} [\rho(\vec{G}) + \rho^*(\vec{G})] \quad (5)$$

$$\rho_{\text{а}}(\vec{G}) = \frac{1}{2} [\rho(\vec{G}) - \rho^*(\vec{G})]$$

Коефіцієнт зарядової асиметрії

$$g_i = \sqrt{\frac{S_{\text{а}}}{S_{\text{с}}}}, \quad (6)$$

де

$$S_{\text{с}} = \sum_{\vec{G}} \left| \rho_{\text{с}}(\vec{G}) \right|^2 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \rho_{\text{с}}^2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (7)$$

$$S_{\text{а}} = \sum_{\vec{G}} \left| \rho_{\text{а}}(\vec{G}) \right|^2 = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \rho_{\text{а}}^2(\vec{r}) d\vec{r}$$

де  $\Omega$  – об'єм елементарної комірки.

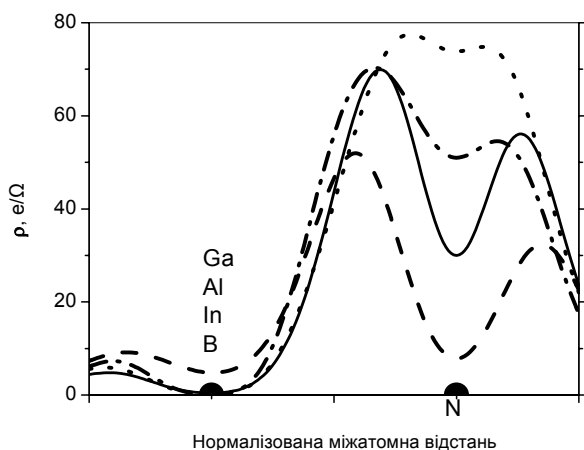
Полярність  $\alpha_{\text{p}}$  [24] відображає псевдопотенціальну асиметрію

$$\alpha_{\text{p}} = -\frac{V_3^{\text{а}}}{V_3^{\text{с}}} \quad (8)$$

де  $V_3^{\text{а}}$  та  $V_3^{\text{с}}$  – антисиметричний та симетричний

псевдопотенціальні формфактори при  $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$ , відповідно.

Розрахунок електронної зонної структури та густини заряду валентних електронів, проводився методом модельного емпіричного псевдопотенціалу [25, 26]. В розрахунках використовувалась функціональна форма псевдопотенціалу, яка є неперервною в оберненому просторі та залежною від локальної деформації, що описує перерозподіл густини заряду та екранування потенціалу при зміні локального атомного оточення [27]. Початкові параметри  $a_i$  знаходилися з апроксимації нормо-



**Рис.2.** Розподіл зарядової густини валентних електронів вздовж зв'язку [0001] у бінарних сполуках: BN – штрихова крива; AlN – суцільна крива; GaN – штрих-пунктирна крива; InN – пунктирна крива.

зберігаючи псевдопотенціали "з перших принципів" Хаммана, екранованих діелектричною функцією Левіна-Луї [28]. Потім параметри підбиралися так, щоб одержати потрібні значення енергій міжзонних переходів у високосиметричних точках зони Брілюена. У процедуру підбору параметрів включалася також величина об'ємного деформаційного потенціалу:

$$a_g = V \frac{\partial E_g}{\partial V}, \quad (9)$$

У даній роботі використовувалися рекомендовані значення деформаційних потенціалів з [29]:  $a_{gGaN} = -8,2$  eV,  $a_{gAlN} = -9$  eV,  $a_{gInN} = -4$  eV. Для розрахунків використовувався базис з 265 плоских хвиль, що відповідає відтинанню потенціалу при

## II. Результати та обговорення

Розрахований нами розподіл зарядової густини вздовж зв'язку для BN, AlN, GaN, InN наведений на рис. 2. Можна бачити, що максимум зарядової густини при збільшенні зарядового числа катіона зростає, зміщуючись до атома азоту. Коефіцієнт зарядової асиметрії  $g_i$  як міра асиметрії зарядової густини відносно центру зв'язку також зростає (табл. 1), що відображає посилення іонного характеру сполук даного ряду. Виняток становить GaN (0,52), де  $g_i$  зменшується, чого не спостерігається у зміні полярності  $\alpha_p$  та йонності  $f_i$ . Отримана особливість підтверджується експериментально вимірними значеннями тисків фазових переходів від чотири- до шести-координованих сполук [30, 25]. Ця ж аномалія підтверджується і при зміні повної поверхневої енергії ( $\gamma$ ) та її полярної складової ( $\gamma_p$ ) (табл. 2.). Результати наших розрахунків  $g_i$  дещо відрізняються від результатів інших робіт [23, 31], що пояснюється врахуванням нами лише валентних електронів у формуванні хімічного зв'язку та іншим базисом хвильових функцій. Проте якісно тенденція зміни  $g_i$  зі зростанням зарядового числа катіона зберігається.

В таблиці 2 представлені результати дослідження змочуваності дистильованою водою та гліцерином ряду нітридів  $A^{III}N$ . Наведені також розраховані з використанням вимірних кутів змочування значення повної поверхневої енергії ( $\gamma$ ), її полярної ( $\gamma^p$ ) та дисперсійної ( $\gamma^d$ ) складової. З наведених даних випливає чітка кореляція між йонністю та

**Таблиця 1**

Розрахунок йонності  $f_i$ , полярності  $\alpha_p$  та коефіцієнту зарядової асиметрії  $g_i$  плівок  $A^{III}N$

	$f_i$ Полінг [32]	$\alpha_p$ Харісон [24]	$f_i$ Філіпс [33]	$f_i$ Крістенсен- Горчік [30]	$g_i$			$\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup>
					Гарсія [23]	Бехштедт [31]	Наші дані	
BN	-	-	0,256	0,380	0,484	0,492	0,335	-
AlN	0,56	0,58	0,449	0,775	0,794	0,8	0,61	30,8
GaN	0,55	0,6	0,500	0,770	0,780	0,78	0,52	15,9
InN	0,5	0,69	0,578	0,859	0,853	-	0,64	31

**Таблиця 2**

Розрахунок за даними кутів змочування вільної поверхневої енергії  $\gamma$ , її полярної  $\gamma^p$  та дисперсійної  $\gamma^d$  складової для плівок  $A^{III}N$

Зразок	Йонність	Поверхня	$\theta$ , град. H <sub>2</sub> O	$\theta$ , град. гліцерин	$\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^d$ , мДж/м <sup>2</sup>
GaN (0001)	52	Ga-грань	96±2	93±2	15	9,1	5,9
GaN (1120)		(Ga+N)	74±2	74±2	30,3	24,9	5,4
AlN	61	(Al+N)	78±2	82±2	30,2	28,8	1,5
InN	64	In-грань	93±2	78 ±2	31	1,7	29,3

поверхневою енергією: із збільшенням йонності збільшується вільна поверхнева енергія відповідних сполук. Як показують результати, за оцінкою кута змочування можна прогнозувати полярність поверхні: кути змочування для поверхневого шару Ga-полярності (0001) вищі (на  $\sim 20^\circ$ ) ніж для площини (1120), в структурі якої поряд з атомами галію з'являються атоми азоту. Це обумовлено донорно-акцепторною взаємодією неподіленої пари електронів азоту та протонів  $H^+$  води.

В таблиці 3 наведені розрахунки вільної поверхневої енергії та її складових для наноструктурованих плівок BN в залежності від співвідношення hBN/cBN в структурі плівки. Із аналізу результатів випливає, що зростання ступеню йонності веде до зростання вільної поверхневої енергії та зменшення кутів змочування водою за рахунок диполь-дипольної взаємодії на міжфазній границі. Такі результати знаходяться у добрій відповідності із даними отриманими в [34]. Відносно великі абсолютні значення  $\gamma$  для плівок BN у порівнянні з даними для інших  $A^{III}N$  плівок можна пояснити тим, що, як відомо [35] поверхня нанокристалічного матеріалу, яким є досліджувані плівки BN, має підвищену вільну поверхневу енергію в порівнянні з полі- та монокристалічною поверхнею.

## Висновки

Отже, отримані експериментальні дані та

результати теоретичних розрахунків дозволяють стверджувати, що хімічний зв'язок у нітридах елементів третьої групи є визначальним фактором поверхневої енергії. Зокрема, зростання коефіцієнта зарядової асиметрії зв'язку призводить до збільшення поверхневої енергії відповідних сполук і зростання ступеня змочуваності матеріалу. Для GaN в ряді інших нітридів спостерігається аномальне значення  $g_i$  і величини поверхневої енергії, що пов'язане із особливостями хімічного зв'язку даної сполуки.

Метод змочування може бути використаний для якісної оцінки полярності поверхні плівок  $A^{III}N$  (A- , або N-поверхня) за даними кутів змочування. N-поверхня буде мати суттєво нижчі значення кутів змочування як водою, так і гліцерином.

**Островська Л.Ю.** – канд. хім. наук, ст.н.с відділу фізико-хімічних заснов синтезу надтвердих матеріалів,

**Дейбук В.Г.** – д. фіз.-мат. наук, професор кафедри комп'ютерних систем і мереж,

**Водний А.В.** – PhD, Шербрукський Університет,

**Сльотов М.М.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри оптоелектроніки,

**Васін А.В.** – канд. фіз.-мат. наук, ст.н.с відділу фізико-технічних проблем іонно-легованих напівпровідників.

Таблиця 3.

Розрахунок вільної поверхневої енергії  $\gamma$ , її полярної  $\gamma_p$  та дисперсійної  $\gamma_d$  складової для плівок BN із різним співвідношенням гексагональної hBN та кубічної cBN фаз

Зразок	Йонність (наші дані)	Йонність [32]	$\theta$ , град. $H_2O$	$\theta$ , град. гліцерин	$\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_d$ , мДж/м <sup>2</sup>
BN (10% cBN)	33,5*	24*	46 $\pm$ 2	48 $\pm$ 2	54,5	47,1	7,4
BN (30% cBN)			54 $\pm$ 2	45 $\pm$ 2	47	26	21
BN (50% cBN)		22**	56 $\pm$ 2	48 $\pm$ 2	45,1	25,1	19,3

\* - значення для hBN (100 %)

\*\* - значення для cBN (100 %)

- [1] J. Szmidi. Electronic properties of nanocrystalline layers of wide -band-gap materials // *Chaos Solitons & Fractals*, **10**(12), pp. 2009-2152 (1999).
- [2] P.B. Mirkarimi, Mc.K.F. Carty, D.L. Medlin Review of advances in cubic boron nitride film synthesis // *Materials Science & Engineering R-Repots*, **21**(2), pp. 47-100 (1997).
- [3] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve et al. // *Appl. Phys Lett.*, **72**, P. 2114 (1998).
- [4] L.Yu. Ostrovskaya. Studies of diamond and diamond-like film surfaces using XAES, AFM and wetting // *Vacuum*, **68**, pp. 219-238 (2003).
- [5] О.Г. Таушканова, Е.П. Смирнов, А.А. Новоженец. Адсорбция и краевые углы смачивания водой углеродных материалов // *Журн. Физ. Химии*, **67**(4), сс. 742–747 (1993).
- [6] E.V. Gribova, A.N. Zhukov, I.E. Antonyuk et al. Effect of the acidity of aqueous solutions on the wettability of diamond, graphite and pyrocarbon surfaces // *Diamond Relat. Mater.*, **9**(1-6), pp. 1-6 (2000).
- [7] N.V. Novikov, S.I. Khandozhko, V.M. Perevertailo et al. The wettability of a-C:H films by solution of different physico-chemical composition // *Diamond Relat. Mater.*, **7**(9), pp. 1263-1266 (1998).
- [8] M. Grischke, A. Hieke, F. Morgenweck, H. Dimigen. Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen // *Diamond Relat. Mater.*, **7**(2-5), pp. 454-458 (1998).
- [9] А. Адамсон. *Физическая химия поверхностей*. Мир, М. 568 с. (1979).

- [10] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko et al. Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films // *Diamond Relat. Materials*, **11**, pp. 845-850 (2002).
- [11] Ю.В. Найдич, В.М. Перевертайло, Н.Ф. Григоренко. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Наук. думка, К. 98 с. (1983).
- [12] В.М. Перевертайло, И.К. Засимчук, Л.Ю. Островская и др. Кристаллизация германия из раствора-расплава // *Кристаллография*, **40**(5), сс. 924-928 (1995).
- [13] В.М. Перевертайло, Л.Ю. Островская, О.Б. Логинова. Анизотропия смачиваемости монокристаллов германия галлий-германиевыми расплавами // *Расплавы*, (4), сс. 71-73 (1992).
- [14] V.M. Perevertailo, L.Yu. Ostrovskaya, O.B. Loginova. Correlation between wettability and the structure of carbon phases // *Proc. 4-th Int. Symp. On Diamond Films and Related Materials*, Kharkov, Ukraine, Sept. 20-22, 1999. – Kharkov, pp. 197-200 (1999).
- [15] L.Yu Ostrovskaya, A.P. Dementiev, I.I. Kulakova, V.G. Ralchenko. Chemical state and wettability of ion-irradiated diamond surfaces // *Diamond Relat. Mater.*, **14**(3-7), pp. 486-490 (2004).
- [16] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, L. Matveeva. et al. Characterization by the wetting method of different carbon nanomaterials promising for biomedical and sensor applications // *Порошковая металлургия*, **1/2**, pp. 1-10 (2003).
- [17] Т.И. Берездецкий, Л.А. Косяченко, В.Н. Колосюк и др. Получение и оптико-физические свойства нитрида галлия // *Кристаллизация и свойства кристаллов*. Новочеркасск, **5** сс. 82-85 (1976).
- [18] R.J. Molnar, W. Götz, L.T. Romano, N.M. Johnson. Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy // *J.Cryst. Growth*, **178**, pp. 147-156 (1997).
- [19] А.В. Добрынин, М.М. Слётов, В.В. Смирнов Люминесцентные свойства нитрида галлия и галлия-алюминия // *Журнал прикладной спектроскопии*, **55**(5), сс. 861-863 (1991).
- [20] M.A. Djouadi, V. Mortet, S. Khandozhko et. al. Growth of cubic boron nitride films by ibad and triode sputtering: development of intrinsic stress // *Diamond Relat. Mater.*, **10**, pp. 2167-2175 (2001).
- [21] F.M. Fowkes. Chemistry and Physics of Interfaces // *J. Amer. Chem. Soc.*, Washington, **87**, pp. 1-12 (1965).
- [22] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Special points in the Brillouin zone // *Phys.Rev. B*, **8**(12), pp. 5747-5753 (1973).
- [23] A. Garcia Cohen, M. L. First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state // *Phys.Rev.B*, **47**(8), pp. 4215-4225 (1993).
- [24] У. Харрисон *Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи*, **1**. Мир, М. 381с. (1983).
- [25] O.V. Voznyu, V.G. Deibuk. Chemical bonding and optical bowing in III-N solid solutions // *SPQO*, **6**(2), pp. 115-120 (2003).
- [26] В.Г. Дейбук, А.В. Возний. Термодинамическая стабильность и перераспределение зарядов в тройных твердых растворах нитридов элементов III группы // *ФТП*, **39**(6), сс. 655-659 (2005).
- [27] A.J. Williamson, J. Kim, L.W. Wang, S.-H. Wei, A. Zunger Strain-dependent local empirical pseudopotentials for lattice mismatched III-V semiconductors, their alloys, heterostructures and nanostructures // *www.arXiv.org/cond-mat/9805051*, pp. 1-51 (1998).
- [28] G. Bohm, K. Unger. Selfconsistent calculation of disorder-induced corrections to the VCA band structures of  $Al_xGa_{1-x}As$  and  $Al_xGa_{1-x}P$  // *Phys. Stat. Sol(B)*, **216**(2), pp. 961-973 (1999).
- [29] I. Vurgaftman, J.R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductor // *J. Appl. Phys.*, **94**(6), pp. 3675-3696 (2003).
- [30] N.E. Christensen, I. Gorczyca. Optical and structural properties of III-V nitrides under preassure // *Phys. Rev. B*, **50** (7), pp. 4397-4415 (1994).
- [31] K. Karch, F. Bechstedt. Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces // *Phys. Rev. B*, **57**(12), pp. 7407-7415 (1997).
- [32] L. Pauling. *The nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca. 286 p. (1960).
- [33] J.C. Phillips. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals // *Rev. Mod. Phys.*, **42**(3), pp. 317-356 (1970).
- [34] В.М. Перевертайло, О.И. Каплуненко, Е.В. Ищенко и др. Влияние химического состояния поверхности диоксида циркония и нитрида бора на адгезию в контактной системе твердое тело-жидкость // *Сверхтвердые материалы*, (2), сс. 15-20 (2004).
- [35] J. Wang, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter // *Phil. Mag*, **73** A, pp. 517-584 (1996).

L.Yu. Ostrovskaya<sup>1</sup>, V.G. Deibuk<sup>2</sup>, O.V. Voznyy<sup>3</sup>, M.M. Sletov<sup>2</sup>, A.V. Vasin<sup>4</sup>

## Study the Wettability of III-N Thin Films in Dependence from the Degree of Bond Ionicity and Surface Layers Polarity

<sup>1</sup>*V.Bakul Institute for Superhard Materials, NAS of Ukraine (Kyiv),*

<sup>2</sup>*Chernivtsi National University (Chernivtsi),*

<sup>3</sup>*University de Sherbrooke (Sherbrooke, Canada),*

<sup>4</sup>*V.E.Lashkarev Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine (Kyiv)*

For the 0,5 to 2  $\mu m$  thick GaN, AlN, InN films deposited on  $\alpha-Al_2O_3$  substrates and for BN films on Si with the different fraction of cBN (from 10 to 70%) the effect of bond ionicity on the wettability and surface energy of III-nitrides (from BN to InN) have been studied. The analysis of chemical bonding is made in different models (Phillips' ionicity, Vog's polarity and Garcia-Cohen's charge asymmetry coefficient). The pseudopotential calculations of electronic charge distributions along the bonds and the charge asymmetry coefficients (BN – 0,35; GaN – 0,52; AlN – 0,61; InN – 0,64) allow us explain the wettability features of III-nitrides. The surface energy was calculated by Fowke's equation using wetting angle measurements. Obtained data allow us confirm that chemical bonding in III-nitrides is the surface energy determining factor. Increase in the bonding charge asymmetry coefficient leads to increasing of the surface energy of these compounds. The higher the film bond ionicity, the lower wetting angle values both for water and glycerin. N-containing face of the film wetted better than Me-face due to acid-base interaction between N atoms electrons and water protons. Anomalous change of  $\gamma$  value in GaN was observed in the GaN surface energy too.