

## Вивчення взаємодії інфрачервопрозорих матеріалів ZnSe, ZnS, Si, Ge з розплавами металів

Н. О. Красовська\*, В. П. Красовський

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Прицака, 3

\*E-mail: vitalkras@ipms.kiev.ua

*Методом лежачої краплі із застосуванням способу капілярного очищення розплаву краплі під час дослідження вивчено змочування інфрачервопрозорих матеріалів — селеніду і сульфїду цинку, германію і кремнію металевими розплавами у вакуумі в широкому інтервалі температур. Використано чисті метали In, Sn, Pb, Al, Fe, Ni, бінарні сплави Al—Si, Ge—Si, In—Cu та багатокомпонентні In—Sn—Cu—Ti. Змочування покращується з підвищенням температури. Селенід цинку змочується краще, ніж його сульфід, завдяки меншій термодинамічній стабільності. При взаємодії халькогенідів з багатокомпонентним сплавом адгезійно-активними компонентами є не тільки титан, а й мідь. Розроблено технологічні процеси паяння і отримано паяні з'єднання.*

**Ключові слова:** інфрачервопрозорі матеріали, полікристалічні селенід і сульфід цинку, монокристали германію і кремнію, змочування, паяння.

### Вступ

Вивчення поверхневих, капілярних та адгезійних явищ за високих температур за участю розплавів металів і для систем, де протікають міжфазні хімічні реакції, є складним завданням. Такі дослідження були відокремлені в самостійний науковий напрямок, що був названий високотемпературна капілярність. Високотемпературна капілярність є важливою у процесах формування нових матеріалів — спіканні, просоченні, паянні різнорідних матеріалів, одержанні мікро- та макрокомполітів, нанесенні адгезійних покриттів. Результати таких досліджень також важливі і в традиційних матеріалознавчих напрямках: металургії, кристалізації зливків та очищенні сталі від неметалевих включень, вирощуванні монокристалів. Водночас результати таких досліджень є по суті основою в новому матеріалознавчому напрямку — нанотехнології та наноматеріали, оскільки фізична причина специфічних властивостей наноб'єктів та сама, що й для поверхневих явищ взагалі — надлишкова енергія поверхневих атомів, обумовлена відсутністю частини сусідів на поверхні порівняно з атомами об'ємної фази. Проведення досліджень по змочуванню і контактній взаємодії бінарних та багатокомпонентних металевих розплавів зі сполуками з різним типом хімічного зв'язку: іонно-ковалентним, ковалентним, металевим, дозволить розвинути загальні засади фізико-хімічних процесів в таких системах, дасть можливість прогнозувати процеси змочування та взаємодії в недосліджених системах металевий розплав—тугоплавкий матеріал, а також отримувати важелі впливу та можливості керування процесами

змочування та розтікання в багатьох інших системах і поглиблювати загальні закономірності поверхневих явищ.

Вивчення капілярних та адгезійних властивостей металевих розплавів в контакт з інфрачервопрозорими матеріалами (ZnSe, ZnS, Si, Ge) має науковий і практичний інтерес. В літературі зустрічається небагато праць, в яких вивчали контактну взаємодію та змочування таких матеріалів металевими розплавами [1—7]. Найдіч Ю. В., Григоренко Н. Ф. досліджували змочування різних граней германію та кремнію власним розплавом у процесі зростання кристалів [1, 2]. Вони встановили, що змочуваність кристалографічно різних граней власним розплавом різна, тобто спостерігається анізотропія змочування, особливо добре виражена для кристалів германію. Кут змочування грані (111) становить  $30^\circ$ , грані (110) —  $17^\circ$ , грані (100) —  $9^\circ$ . Автори пов'язують це із структурою кристалу, структурою цієї грані. Найгірше змочуються своїм розплавом найбільш щільно запаковані грані вивчених кристалів, міжплощинні відстані між якими найбільші. Таку ж анізотропію змочування та контактної взаємодії спостерігав А. П. Вяткін [3] в процесі взаємодії германію з індієм. Ним було встановлено анізотропію змочування різних кристалографічних площин. У цьому випадку показано, що розтікання металу по поверхні, яка розчиняється, являє більш складний процес, ніж звичайне змочування рідиною поверхні твердого тіла. Величина крайового кута виявилася найменшою для поверхні (111):  $\theta_{(111)} < \theta_{(110)} < \theta_{(100)}$ . Було показано, що анізотропія змочування обумовлена різними значеннями поверхневої енергії межі розплав—підкладка, яка є мінімальною для грані (111). У роботах У. М. Куліша [4] вивчалася взаємодія металів Al, Ag, Au з підкладками кремнію в процесі контактного плавлення, коли рідина утворюється за температур нижче температур плавлення твердих взаємодіючих фаз. Добре змочування спостерігається за температур близьких до евтектичних під час утворення рідкої фази. У цьому випадку площа розтікання залежить від кристалографічної орієнтації підкладки. У наших ранніх роботах [7] вивчалось змочування селеніду та сульфїду цинку чистими легкоплавкими металевими розплавами. Змочування покращується з підвищенням температури. Селенід цинку змочується краще, ніж ZnS.

Інфрачервопрозорі матеріали полікристалічні селенід та сульфід цинку, монокристали германію та кремнію є речовинами з різним типом хімічного зв'язку. Хімічний зв'язок у кристалах сульфїду та селенїду цинку носить іонно-ковалентний характер з переважанням іонних зв'язків, а германій і кремній є ковалентними речовинами.

Селенід та сульфід цинку мають кристалічну структуру двох модифікацій: сфалериту (кубічну) та вюртциту (гексагональну) (рис. 1). Ці структури дуже близькі між собою. Ця подібність визначається однаковим числом атомів не тільки у першій, а й у другій координаційних сферах. Різниця між обома структурами полягає в розташуванні атомів третьої координаційної сфери — відстань до атомів у третій координаційній сфері у структурі вюртциту менша, ніж у структурі сфалериту. Для ZnSe і ZnS сфалерит є низькотемпературною модифікацією, а вюртцит —

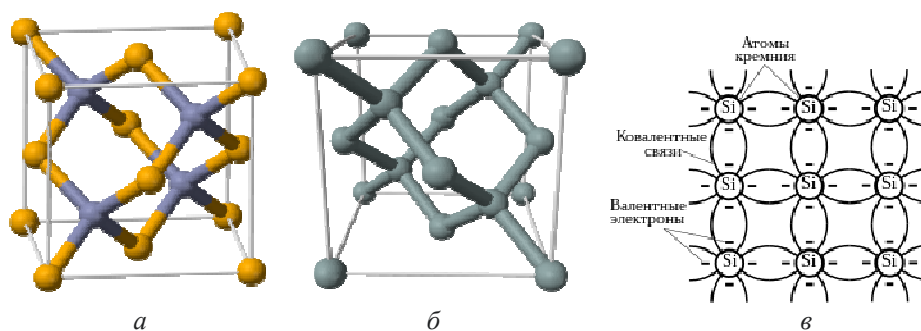


Рис. 1. Кристалічні структури селеніду цинку (а) та кремнію (б) і схема ковалентних зв'язків у кристалічному кремнії (в).

### Фізико-хімічні властивості ZnS, ZnSe, Ge, Si [8—13]

Сполука	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль	Різниця електро- негативностей	Густина $\rho \cdot 10^3$ (кг/м <sup>3</sup> ) при 25 °С
ZnS	1827 ± 20 при 10 <sup>6</sup> Па	-205,2 ± 25	1,0	6,0
ZnSe	1327 ± 15 при 10 <sup>6</sup> Па	-164,3 ± 4,2	0,8	7,14
Ge	938	—	—	5,33
Si	1420	—	—	2,33

високотемпературною [8—11]. Деякі фізико-хімічні властивості наведено у таблиці.

Кристалічна гратка кремнію і германію кубічна гранецентрована типу алмазу (рис. 1). Однак через більшу довжину зв'язків, наприклад для кремнію, між атомами Si—Si порівняно з довжиною зв'язку C—C твердість кремнію значно менше, ніж алмазу. Подібно до атомів вуглецю, для атомів кремнію та германію є характерним стан  $sp^3$ -гібридизації орбіталей, тому чисті кристалічні Si і Ge утворюють алмазоподібну кубічну кристалічну гратку з координаційним числом 4, в якій вони чотиривалентні і пов'язані з сусідніми атомами ковалентними зв'язками (рис. 1). Германій та кремній є одними з небагатьох аномальних речовин, які збільшують густину під час плавлення (таблиця).

Монокристалічні германій і кремній, полікристалічні сульфід і селенід цинку — речовини, що достатньо широко застосовуються в сучасній промисловості: це і оптичне приладобудування, і електронна промисловість та інші. До останнього часу германій, а потім кремній були головним напівпровідниковим матеріалом електронної промисловості та використовувалися у виробництві транзисторів та діодів [14]. Нині германій використовують у НВЧ-електроніці, для створення гетероструктурних біполярних транзисторів (НВТ) в SiGe-техпроцесі, здатних працювати на субтерагерцових частотах [14]. Германій широко застосовується в ядерній фізиці як матеріал для детекторів гамма-випромінювання, а монокристалічний кремній — в сонячній енергетиці.

Однак особливо треба відзначити загальну для цих матеріалів властивість — прозорість в інфрачервоній області спектра. Завдяки цієї властивості зазначені матеріали використовуються для виготовлення оптичних елементів інфрачервоної оптики: лінз, призм, оптичних вікон датчиків [15, 16]. Зараз найбільш важливою сферою застосування, наприклад, германію є оптика тепловізійних камер, що працюють в діапазоні довжин хвиль від 8 до 14 мкм. Це діапазон для найпопулярніших інфрачервоних матриць на мікроболометрах, які працюють в системах пасивного теплобачення, військових системах інфрачервоного наведення, приладах нічного бачення, протипожежних системах. Германій також застосовується в ІЧ-спектроскопії в оптичних приладах, які використовують високочутливі ІЧ-датчики [16]. Він за пропускну здатністю світла в діапазоні 8—14 мкм програє тільки сульфід цинку [17]. Проте цей монокристал, на відміну від сульфід цинку, продовжує пропускати близько 25% інфрачервоного випромінювання до довжини хвилі 23 мкм, тому він є одним із основних матеріалів для довгохвильової інфрачервоної оптики, що зазвичай використовується у військових прицїлах [18]. Оптичні деталі з германію мають дуже високий показник заломлення (4,0) і обов'язково потребують використання покриттів, що просвітлюють. Селенід і сульфід цинку застосовуються для вікон-виводів інфрачервоного випромінювання в газових лазерах, а монокристалічний кремній — для дзеркал таких лазерів.

Метою дослідження є докладне вивчення змочування та контактної взаємодії металевих розплавів з інфрачервопрозорих матеріалів з металами для розробки технологічних процесів і припійних розплавів.

#### **Матеріали та методика досліджень**

Дослідження зі змочування проведено методом лежачої краплі при спільному нагріванні металу і твердого тіла у вакуумі  $1 \cdot 10^{-3}$  Па в інтервалі температур 300—1200 °С. Середня швидкість нагрівання до температури досліду складала 0,16 град·с<sup>-1</sup>. Однак використання цього способу для дослідження змочування твердих тіл легкоплавкими металами чи сплавами, зокрема алюмінієм, не дозволяє одержувати досить точні результати, що добре відтворюються. Це пов'язано з наявністю на поверхні металевого розплаву оксидної плівки, яка перешкоджає формуванню симетричної краплі за низьких температур. Для видалення такої плівки необхідно робити перегрів розплаву до температур більше за 1100 °С. Тому в роботі було використано також метод лежачої краплі з застосуванням способу капілярного очищення розплаву в процесі експерименту [19, 20]. Використання цього способу дозволяло проводити роздільне нагрівання краплі і підкладки, виконувати термовакуумне очищення підкладки, а проходження розплаву краплі через графітовий капіляр з отвором діаметром  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  м дозволяло здійснювати капілярне і термовакуумне очищення розплаву безпосередньо під час досліду.

Як рідку фазу обрано метали: In марки "000", Sn марки ОВЧ-000, Рb марки ОВЧ, Al марки А-995, монокристалічний Ge (чистотою  $\geq 99,995\%$ ), електролітичні V, Ni, Fe та Cu марки ВЗ (чистотою 99,995%),

Ag (чистотою 99,999%), а також йодидний титан. Метали Ag, Cu, Sn, In попередньо плавлять в графітових тиглях у вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па при 1100, а свинець — при 600 °С. Сплави з активними компонентами (In—Sn—Ti, In—Sn—Cu—Ti, Al—Si—V) плавлять у фторидних тиглях при 1200 °С [21]. Забруднення сплавів кальцієм при плавленні в контактi з фторидом кальцію при температурі 1250 °С та витримці впродовж однієї години було менш ніж 0,01% [21—23]. Контроль маси сплавів під час дослідження із змочування виконували зважуванням до та після досліду.

Твердою фазою були монокристали кремнію і германію, а також полікристалічні селенід і сульфід цинку, які полірували до шорсткості 0,01 мкм, промивали ацетоном і спиртом.

### Результати та їх обговорення

Результати дослідження змочування селеніду і сульфиду цинку легкоплавкими розплавами наведені на рис. 2. Сплави готували таким чином: з початку плавлять сплав (50% (ат.) In—50% (ат.) Sn), який є інертним до халькогенідів [7], а далі до нього додавали необхідну кількість міді та титану. Крайовий кут змочування зростає з підвищенням температури. Селенід цинку змочується краще, ніж його сульфід, це зумовлено меншою термодинамічною стабільністю селеніду (таблиця).

Величини кута при 550 °С для сплавів з Cu та Ti близько 55° для ZnSe (рис. 2, а, криві 2, 3), а за відсутності міді — більші 65° (рис. 2, а, крива 1). Це можна пояснити тим, що в системах, в яких присутня мідь, на змочування має вплив не лише взаємодія селену або сірки з титаном, а також взаємодія міді та цинку (в системі мідь—цинк утворюються тверді розчини міді та цинку і має місце розчинення міді в твердому цинку [24]). Цей висновок також підтверджує змочування підкладки розплавом In—Cu (рис. 2, а, крива 4). Значення крайового кута при 650 °С дорівнює 32°, що менше, ніж для розплаву In—Sn—Ti за такої ж температури (рис. 2, а, крива 1). Можна стверджувати, що для такої системи взаємодія цинку з

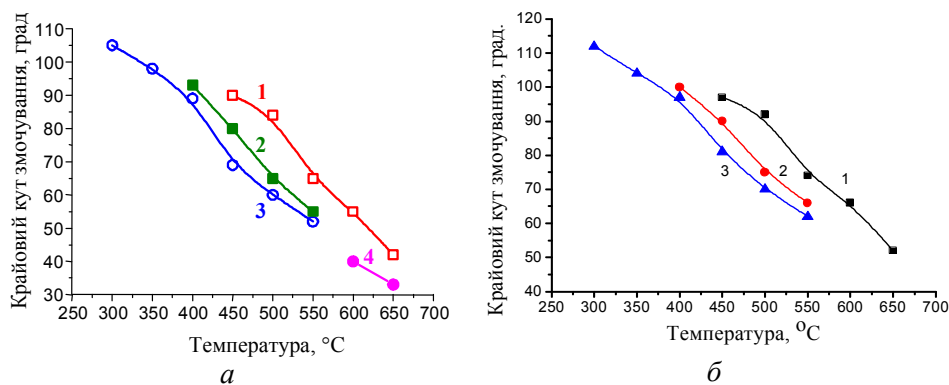


Рис. 2. Змочування селеніду (а) та сульфиду (б) цинку металевими розплавами (50% (ат.) In + 50% (ат.) Sn) + 2,5% (ат.) Ti (1), (50% (ат.) In + 50% (ат.) Sn) + 5% (ат.) Cu + 2,5% (ат.) Ti (2), (50% (ат.) In + 50% (ат.) Sn) + 5% (ат.) Cu + 5% (ат.) Ti (3), In + 15,8% (ат.) Cu (4).

міддю має дуже важливе значення, яке не поступається впливу на змочування взаємодії халькогенів з титаном.

Для розробки технології пайки інфрачервопрозорих вікон з германію та кремнію проводили дослідження змочування цих матеріалів металевими розплавами. Результати змочування наведено на рис. 3—5. Змочування підкладок покращується з підвищенням температури. Германій краще змочується оловом, ніж індієм та свинцем. Під час змочування підкладок кремнію розплавами заліза та нікелю відбувається контактне плавлення. Крайові кути змочування бінарними евтектичними сплавами, що утворюються, близькі до нуля за температур менше ніж температури плавлення заліза та нікелю. Контактне плавлення також має місце при змочуванні підкладок кремнію розплавами з алюмінієм (евтектика в системі Al—Si має температуру 577 °С [24]). Германій краще змочується оловом, ніж індієм та свинцем.

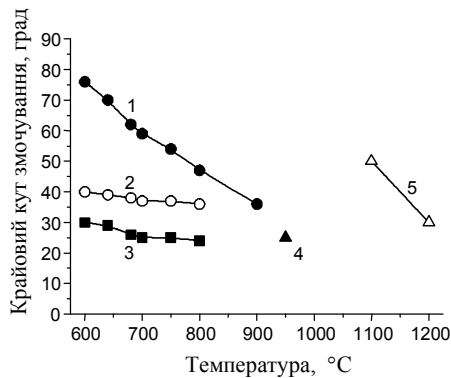


Рис. 3. Температурна залежність крайового кута змочування кремнію розплавами Al (1), Al—13% (мас.) Si (2), Al—5% (мас.) Si—1% (мас.) V (3), Ge (4), Ge—7% (мас.) Si (5).

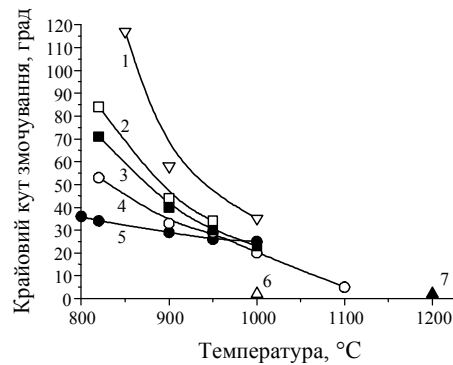


Рис. 4. Змочування підкладок кремнію розплавами Ag—4,5% (мас.) Si (1), Ag (2), Cu—5% (мас.) Si (3), Cu (4), Cu—72% (мас.) Ag (5), Ni (6) та Fe (7).

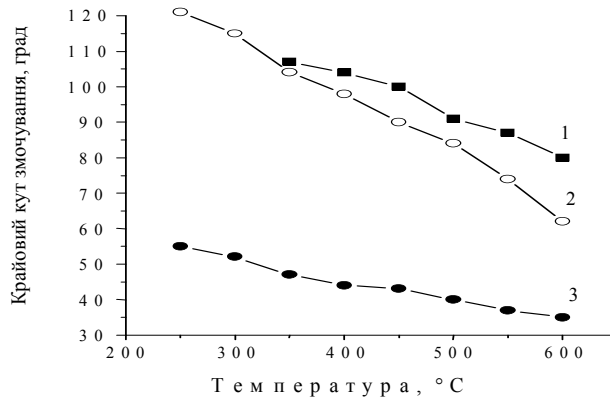


Рис. 5. Змочування підкладок германію розплавами легкоплавких металів Pb (1), In (2) та Sn (3).



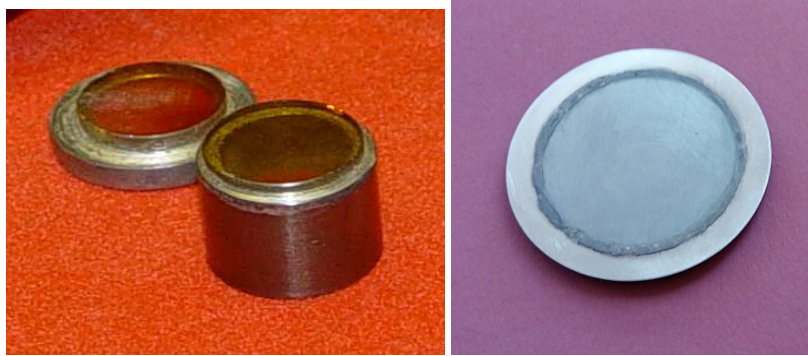


Рис. 6. Паяні з'єднання селеніду цинку (а) та германію (б).

Вивчення змочування селеніду цинку, кремнію та германію дозволило розробити технологію паяння інфрачервопрозорих матеріалів низькотемпературними припоями. З використанням результатів по змочуванню були розроблені технологія паяння, режими та припої для виготовлення паяних з'єднань кераміки з ZnSe зі сплавами нікелю (ковар та 42Н). Для паяння використали припої In—Sn—Cu—Ti. Розроблено спеціальну конструкцію спаю, яка дозволяла проводити паяння одночасно з декількох сторін. Паяння робили при 600 °С, час витримки 30 хв в індукційній вакуумній печі. Були отримані партія паяних вузлів вікон-виподів інфрачервоного випромінювання, а також з'єднання германію з металевою оправою (рис. 6).

#### Висновки і перспективи

При змочуванні халькогенідів цинку розплавами In—Sn—Cu—Ti селенід цинку змочується краще, ніж його сульфід. Це зумовлено тим, що селенід має меншу термодинамічну стабільність. В системах, де в розплавах присутня мідь, на змочування має вплив не тільки взаємодія селену або сірки з титаном, а також взаємодія міді та цинку (в системі мідь—цинк утворюються тверді розчини міді та цинку та має місце розчинення міді в твердому цинку). Цей висновок також підтверджує змочування підкладки розплавом In—Cu. Значення крайового кута при 650 °С дорівнює 32°, що менше, ніж для розплаву In—Sn—Ti за такої ж температури. Можна стверджувати, що для такої системи взаємодія цинку з міддю має дуже важливе значення, яке не поступається впливу на змочування взаємодії халькогенів з титаном.

Змочування монокристалів германію та кремнію металевими розплавами покращується з підвищенням температури. Залізо та нікель змочують кремній (крайові кути змочування близько нуля) за температури менше, ніж температури їх плавлення. Контактне плавлення також відбувається при змочуванні підкладок кремнію розплавами з алюмінієм (евтектика в системі Al—Si має температуру 577 °С). Германій краще змочується оловом, ніж індієм та свинцем.

Розроблено технологічні процеси паяння інфрачервопрозорих матеріалів з металами та отримано паяні з'єднання.

### Список літератури

1. Найдич Ю.В., Григоренко Н.Ф., Перевертайло В.М. Анизотропия плавления монокристаллов германия. *Журн. физ. химии*. 1977. Т. 51, № 11. С. 2984—2986.
2. Найдич Ю.В., Григоренко Н.Ф., Перевертайло В.М. Краевые углы смачивания собственным расплавом основных кристаллографических граней монокристаллов германия. *Журн. физ. химии*. 1979. Т. 53, № 4. С. 865—868.
3. Вяткин А.П. Исследование сплавных контактов полупроводников с металлами. Дис. ... канд. техн. наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1959. 154 с.
4. Кулиш У.М. Исследование высокотемпературных сплавных контактов полупроводников с металлами. Дис. ... канд. техн. наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1966. 211 с.
5. Гермогенов В.П. От сплавных контактов к эпитаксиальным гетероструктурам. *Вестник Томского гос. ун-та. Серия Физика*. 2005. № 285. С. 103—111.
6. Красовский В.П., Красовская Н.А. Контактное взаимодействие и смачивание поликристаллического кремния металлическими расплавами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2018. Вып. 51. С. 92—97.
7. Найдич Ю.В., Чувашов Ю.Н., Красовский В.П. Смачиваемость селенида и сульфида цинка металлическими расплавами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1986. Вып. 17. С. 40—44.
8. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. Москва: Наука, 1967. 176 с.
9. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Москва: Наука, 1975. 220 с.
10. Бовина Л.А. Физика соединений АПВVI / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. Москва: Наука, 1986. 319 с.
11. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Москва: Наука, 1971. 400 с.
12. Химическая энциклопедия. В 5 т. / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.). Москва: СЭ, 1988. Т. 1. С. 531. 623 с.
13. Химическая энциклопедия. В 5 т. / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.). Москва: СЭ, 1990. Т. 2. С. 500. 671 с.
14. Титце У., Шенк К. Полупроводниковая схемотехника. Москва: Мир, 1982. 512 с.
15. Rieke G.H. Infrared detector arrays for astronomy. *Annu. Rev. Astro. Astrophys.* 2007. Vol. 45. P. 77. doi: 10.1146/annurev.astro.44.051905.092436
16. Brown Jr., Robert D. Germanium. *U.S. Geological Survey*. 2000.
17. Crystran. Zinc sulphide multispectral (ZnS) optical material. [www.crystran.co.uk](http://www.crystran.co.uk).
18. Crystran. Germanium optical material. [www.crystran.co.uk](http://www.crystran.co.uk).
19. Naidich Yu.V., Chuvashov Yu.N., Ishchuk N.F., Krasovskyy V.P. Wetting of some nonmetallic materials by aluminum. *Sov. Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1983. Vol. 22, No. 6. P. 481—483.
20. Landry K., Kalogeropoulou K., Eustathopoulos N., Naidich Y.V., Krasovskyy V.P. Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system. *Scripta Mater.* 1996. Vol. 34, No. 6. P. 841—846.
21. Красовський В.П., Красовська Н.О. Галогенідні вогнетривкі тиглі багатозразового використання для плавлення, ізотермічної гомогенізації і високо-температурного синтезу хімічно агресивних сплавів на основі Ti, Zr, Nb, V. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2016. Вып. 49. С. 96—102.
22. Naidich Y.V., Krasovskyy V.P. The nonwettability behaviour of solid substrates in contact with chemical active reach Ti-, Zr-, Hf-liquid alloys. *J. Mater. Sci. Lett.* 1998. Vol. 17. P. 683—685.



23. Krasovskyy V.P. Interaction of single-crystalline metal fluorides with titanium-containing melts. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2019. Vol. 58, No. 5/6. P. 334—340.
24. Рохлин Л.Л., Банних О.А., Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: (Справ.). Москва: Машиностроение, 2000.

#### References

1. Naidych, Yu. V., Grigorenko, N. F., Perevertailo, V. M. (1977). Melting anisotropy of germanium single crystals. *Zhurn. fiz. himii*, T. 51, No. 11, pp. 2984—2986 [in Russian].
2. Naidych, Yu. V., Grigorenko, N. F., Perevertailo, V. M. (1979). The contact angles of wetting by the own melt of the main crystallographic faces of germanium single crystals. *Zhurn. fiz. himii*, T. 53, No. 4, pp. 865—868 [in Russian].
3. Viatkin, A. P. (1959). Investigation of alloyed contacts of semiconductors with metals. Dis. ... kand. techn. nauk, Tomsk: SFTI pri THU, 154 p. [in Russian].
4. Kulish, U. M. (1966). Investigation of high-temperature alloy contacts of semiconductors with metals. Dis. ... kand. techn. nauk, Tomsk: SFTI pri THU, 211 p. [in Russian].
5. Hermohenov, V. P. (2005). From alloy contacts to epitaxial heterostructures. *Vestnik Tomskoho gos. un-ta. Seriya Fizika*, No. 285, pp. 103—111 [in Russian].
6. Krasovskyy, V. P., Krasovskaya N. A. (2018). Contact interaction and wetting of polycrystalline silicon by metal melts. *Adgeziya rasplavov i paika materialov*, Vyp. 51, pp. 92—97 [in Russian].
7. Naidych, Yu. V., Chuvashov, Yu. N., Krasovskyy, V. P. (1986). Wetting of selenide and sulfide zinc by metak melts. *Adgeziya rasplavov i paika materialov*, Vyp. 17, pp. 40—44 [in Russian].
8. Abrikosov, N. Kh., Bankina, V. F., Poretskaya, L. V. (1967). Semiconductor compounds, their preparation and properties. Moscow: Nauka, 176 p. [in Russian].
9. Abrikosov, N. Kh., Bankina, V. F., Poretskaya, L. V. (1975). Semiconductor chalcogenides and alloys based on them. Moscow: Nauka, 220 p. [in Russian].
10. Bovina, L. A. (1986). Physics of AIBVI compounds / Pod red. A. N. Heorhobiani, M. K. Sheinkmana. Moscow: Nauka, 319 p. [in Russian].
11. Bokii, H. B. (1971). Crystal chemistry. Moscow: Nauka, 400 p. [in Russian].
12. Chemical encyclopedia. In 5 vol. (1988) / Redkol.: Knuniants I. L. (gol. red.). Moscow: Sov. Ien., T. 1. P. 531. 623 p. [in Russian].
13. Chemical encyclopedia. In 5 vol. (1990) / Redkol.: Knuniants I. L. (gol. red.). Moscow: Sov. Ien., T. 2, P. 500. 671 p. [in Russian].
14. Tittse, U., Shenk, K. (1982). Semiconductor circuitry. Moscow: Mir, 512 s. [in Russian].
15. Rieke, G. H. (2007). Infrared detector arrays for astronomy. *Annu. Rev. Astro. Astrophys.*, Vol. 45, P. 77.
16. Brown, Jr., Robert, D. (2000). Germanium. U.S. Geological Survey.
17. Crystran. Zinc sulphide multispectral (ZnS) optical material. [www.crystran.co.uk](http://www.crystran.co.uk)
18. Crystran. Germanium optical material. [www.crystran.co.uk](http://www.crystran.co.uk)
19. Naidich, Yu. V., Chuvashov, Yu. N., Ishchuk, N. F., Krasovskyy, V. P. (1983). Wetting of some nonmetallic materials by aluminum. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 22, No. 6, pp. 481—483.
20. Landry, K., Kalogeropoulou, K., Eustathopoulos, N., Naidich, Y. V., Krasovskyy, V. P. (1996). Characteristic contact angles in the aluminium/vitreous carbon system. *Scripta Materialia*, Vol. 34, No. 6, pp. 841—846.
21. Krasovskyy, V. P., Krasovska, N. A. (2016). Halide refractory crucibles for multiple use for melting, isothermal homogenization and high-temperature

- synthesis of chemically aggressive alloys based on Ti, Zr, Nb, V. Adgeziya rasplavov i paika materialov, Vyp. 49, pp. 96—102 [in Ukrainian].
22. Naidich, Y. V., Krasovskyy, V. P. (1998). The nonwettability behaviour of solid substrates in contact with chemical active reach Ti-, Zr-, Hf- liquid alloys. J. Mater. Sci. Lett., Vol. 17, pp. 683—685.
  23. Krasovskyy, V. P. (2019). Interaction of single-crystalline metal fluorides with titanium-containing melts. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 58, No. 5/6, pp. 334—340.
  24. Rokhlin, L. L., Bannikh, O. A., Liakishev, N. P. (2000). Diagrams of the state of double metal systems: (Directory). Moscow: Mashynostroenie [in Russian].

### **Study of the interaction of infrared transparent ZnSe, ZnS, Si, Ge materials with metal melts**

N. O. Krasovskaya\*, V. P. Krasovskyy

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS  
of Ukraine, Kyiv

\*E-mail: vitalkras@ipms.kiev.ua

*Wetting of infrared-transparent materials — selenide and sulfide zinc, germanium, and silicon by metal melts in a vacuum in a wide temperature range was studied by the sessile drop method using the method of capillary purification of the drop melt during the experiment. Pure metals In, Sn, Pb, Al, Fe, Ni, binary Al—Si, Ge—Si, In—Cu and multicomponent In—Sn—Cu—Ti alloys were used. When zinc chalcogenides are wetted with In—Sn—Cu—Ti melts, zinc selenide is wetted better than zinc sulfide. This is due to the lower thermodynamic stability of selenide. In systems where copper is present in melts, wetting is affected not only by the interaction of selenium or sulfur with titanium, but also by the interaction of copper and zinc (in the copper-zinc system, solid solutions of copper and zinc are formed and copper dissolves in solid zinc). This conclusion also confirms the wetting of the substrate by the In—Cu melt. The values of the contact angle at 650 °C are equal to 32°, which is less than for the In—Sn—Ti melt at the same temperature. It can be said that for such a system, the interaction of zinc with copper is very important, which is not inferior to the wetting effect of the interaction of chalcogens with titanium. The wetting of single crystals of germanium and silicon by metal melts improves with increasing temperature. Iron and nickel wet silicon (contact angles close to zero) at temperatures lower than their melting point. Contact melting also occurs when silicon substrates are wetted with aluminum melts (the eutectic in the Al—Si system has a temperature of 577 °C). Germanium is better wetted by tin than by indium and lead. Technological processes of soldering infrared transparent materials with metals were developed and soldered joints were obtained.*

**Keywords:** *infrared transparent materials, polycrystalline zinc selenide and sulfide, single crystals of germanium and silicon, wetting, soldering.*

## **Змочування та контактна взаємодія напівпровідникових оксидних матеріалів Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO з металічними розплавами у вакуумі**

М. Ф. Григоренко\*, Є. П. Черніговцев, О. В. Дуров,  
В. В. Полуянська, А. І. Євтушенко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3  
\*E-mail: [superngrig@ukr.net](mailto:superngrig@ukr.net)

*Досліджено капілярні властивості у вакуумі оксидів галію, індію та цинку. Встановлено особливості їх змочування та міжфазової взаємодії під час контакту з чистими металами і деякими сплавами. Отримано часові та температурні залежності крайових кутів змочування. Встановлено, що для діоксиду цинку вплив температури експерименту та часу витримки є більш суттєвим, ніж це спостерігалось для оксидів галію та індію. Проаналізовано термодинамічний стан системи в процесі змочування. Вивчено мікроструктуру зони контакту кераміка—металічний розплав.*

**Ключові слова:** оксиди галію, індію, цинку, напівпровідник, змочування, контактна взаємодія, металічний розплав.

### **Вступ**

Такі напівпровідникові оксидні матеріали, як оксиди галію, індію, цинку та діоксид олова, у теперішній час є вельми перспективними багатфункціональними матеріалами для цілого ряду галузей техніки та створення широкого спектра електронних приладів.

Однією з актуальних проблем сучасної напівпровідникової техніки та енергетики є розробка та створення тонкоплівкових елементів, зокрема формування та вивчення напівпровідникових прозорих провідних шарів на основі оксиду індію та діоксиду олова. Так, оксид індію широко застосовується для отримання прозорих тепловідбивних покриттів, як гетеропереходи сонячних комірок, газові датчики, захисні покриття та прозорі електроди у пристроях оптоелектроніки тощо [1, 2]. Керамічний матеріал на основі оксиду цинку є перспективним для створення УФ-випромінювачів, спін-функціональних приладів, газових сенсорів, елементів “прозорої” електроніки тощо. До переваг цього матеріалу можна також віднести його низький енергетичний поріг оптичного нагнітання, радіаційну та біологічну стійкість. У сукупності ці властивості роблять оксид цинку ідеальним кандидатом для використання у різноманітних пристроях функціональної електроніки [3—5]. У силовій напівпровідниковій електроніці можливості кремнію, основного напівпровідникового матеріалу, виявились практично вичерпаними. Тому ведеться інтенсивний пошук нових матеріалів, де ключовим моментом є перехід до так званих широкозонних матеріалів. У теперішній час найбільшу увагу вчених

привертає оксид галію  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , напівпровідник  $n$ -типу провідності з високим питомим опором ( $p_o = 10^{13}$  Ом·см), шириною забороненої зони  $E_g = 4,9$  еВ, полем пробиття 8 МВ/см. Цей матеріал є перспективною альтернативою кремнію у приладах силової напівпровідникової електроніки великої потужності. Сюди відносяться високовольтні випрямлячі, зарядні системи електромобілів, вітроелектрогенератори і так далі. Окрім того, завдяки значній ширині забороненої зони оксид галію та прилади на його основі є більш стійкими до дії іонізуючих випромінювань, тобто перспективні у сфері ядерної та космічної електроніки [6].

Важливі експериментальні дослідження в плані розробки способів металізації, з'єднання подібних матеріалів, приєднання електроконтактів, наприклад, методом паяння вимагають вивчення змочування цих оксидних матеріалів металічними розплавами та контактної взаємодії на міжфазових границях. Останнім часом нами було проведено низку експериментальних робіт по дослідженню адгезійних і капілярних властивостей  $\text{SnO}_2$  [3, 5]. Дані щодо змочування оксидів галію, індію металами в літературі практично відсутні. Для оксиду цинку відомі дані стосуються змочування  $\text{ZnO}$  сріблом [3] та контакту оксиду цинку з рідким літєм [4].

Отже, метою представленої роботи є подальше вивчення та накопичення експериментальних даних щодо адгезії та ступеня змочування групи оксидних напівпровідникових матеріалів — оксидів галію, індію та цинку різними металами та сплавами за вакуумних умов, дослідження мікроструктури зони контакту та механізму процесів на міжфазних границях оксид—метал.

### Методика експерименту та матеріали

Експерименти по змочуванню оксидних напівпровідникових матеріалів — порошковатих підкладок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , полірованих підкладок  $\text{ZnO}$  — розплавами чистих металів та сплавів проводили за методом “лежачої краплі”, який був детально описаний в роботах [7, 8]. Досліди здійснювали у вакуумі  $\sim(2-4) \cdot 10^{-2}$  Па у вакуумній установці (рис. 1) з фіксацією процесу змочування за допомогою фото- та відеокамери.

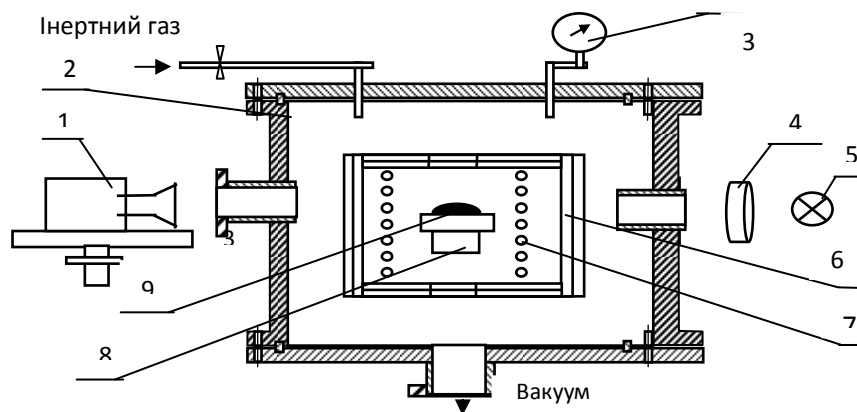


Рис. 1. Схема вакуумної установки для плавлення/синтезу металів: 1 — фото- або відеокамера; 2 — вакуумна камера; 3 — манометр; 4 — конденсор; 5 — освітлювальна лампа; 6 — екран; 7 — нагрівач; 8 — столик; 9 — підкладка (тигель) з краплею металу [8].

Зразки  $\text{In}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  пресували із порошків оксидів індію та галію марки “хімічно чистий” (хч) під тиском  $P = 500$  МПа на повітрі з використанням розчину метилнітроцелюлози в етилацетаті як біндера. Досліди проводили за температур від точки плавлення певного металу або сплаву до  $\sim 1073$  К. У випадку  $\text{ZnO}$  досліджувалася спечена кераміка з чистого оксиду без добавок поруватістю 15%. Поверхня  $\text{ZnO}$ -кераміки була відшліфована і потім відполірована алмазною пастою дисперсністю 0,7—0,3 мкм. Досліджувані метали мали чистоту не гірше 99,99%. Також застосовували промисловий сплав ПОС-61 (припій олов’яно-свинцевий, 61,9% (мас.) Sn), який зазвичай використовується як низькотемпературний припій.

### Результати експериментів та їх обговорення

Вивчали змочування та контактну взаємодію  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  та  $\text{In}_2\text{O}_3$  з чистими металами (Ga, In, Sn) та сплавами (припій ПОС-61) у вакуумі в діапазоні температур плавлення цих металів або сплавів. Особливість експериментів по змочуванню металевими розплавами субстрату з оксиду індію зумовлена тим, що через можливу сублимацію та розклад оксиду в вакуумі [9—13]

**Т а б л и ц я 1. Змочування оксидів галію та індію деякими чистими металами та сплавами у вакуумі**

Метал або сплав	Температура експерименту, К	Крайовий кут змочування металом поверхні оксиду, град	
		$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3$
Ga	373	138	138
	523	136	137
	623	136	130
	673	135	128
	1073	129	
In	423	123	
	473	123	141
	523	122	140
	573	122	138
	673	120	133
	723	120	130
Sn	1073	115	
	493	131	
	523	129	125
	573	128	123
	673	127	121
	723	126	119
ПОС-61 (61,9% (мас.) Sn)	1073	121	
	443	128	
	473	125	130
	523	125	127
	673	123	122
	773	122	120
	923	119	

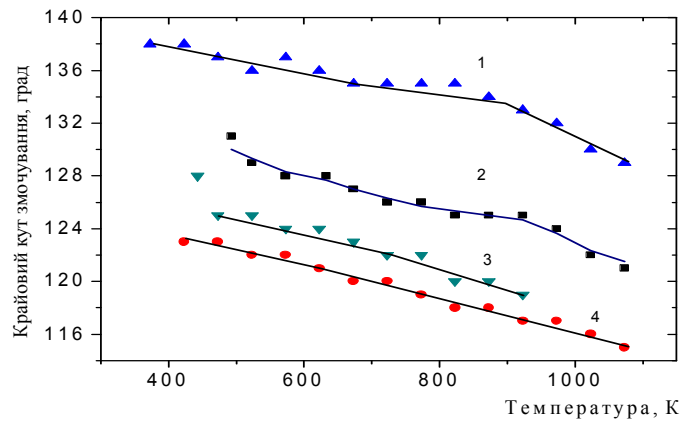


Рис. 2. Температурна залежність крайового кута змочування  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  розплавленими металами та сплавами у вакуумі: 1 — галій; 2 — олово; 3 — ПОС-61; 4 — індій.

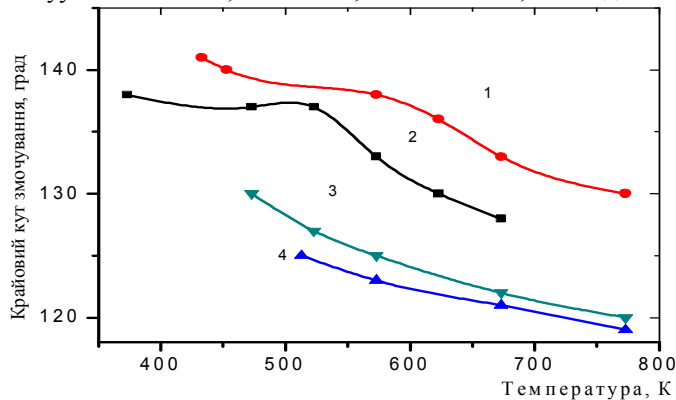


Рис. 3. Температурна залежність крайового кута змочування  $\text{In}_2\text{O}_3$  розплавленими металами та сплавами у вакуумі: 1 — індій; 2 — галій; 3 — ПОС-61; 4 — олово.

діапазон температур, а отже й спектр досліджуваних металів і сплавів, було суттєво обмежено. Досліди на поверхні  $\text{In}_2\text{O}_3$  проводили, починаючи від температури плавлення металу/сплаву до приблизно 773 К. Отримані значення крайових кутів змочування металічних розплавів на поверхні оксидів галію та індію за певних температур представлені у табл. 1 та на рис. 2—5.

Як свідчать дані експериментів у вакуумі, більшість досліджених чистих металів не змочують поверхню як оксиду галію, так і оксиду індію ( $\theta > 90^\circ$ ). Встановлено, що на поверхнях оксидів галію та індію крайові кути змочування для усіх вивчених металів змінюються з температурою у незначній мірі в досить вузькому інтервалі значень. Температурні залежності мають близький до лінійного характер (рис. 2, 3). Наприклад, у системі оксиду галію для змочування галієм крайові кути змінюються від  $138$  до  $129^\circ$ , для змочування індієм — від  $123$  до  $115^\circ$ , а у системі оксиду індію для змочування припоєм ПОС-61 крайові кути змінюються від  $130$  до  $120^\circ$ , демонструючи, в цілому, низький ступінь змочування порошковатих



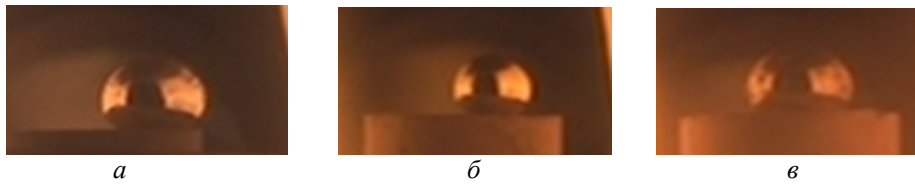


Рис. 4. Краплі розплавів олова (а), галію (б) та припою ПОС-61 (в) на поверхні підкладки оксиду галію при температурах 1023 (а, б) та 923 К (в) .

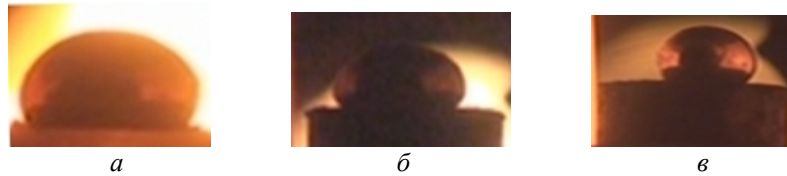


Рис. 5. Краплі розплавів олова (а), галію (б) та індію (в) на поверхні підкладки оксиду індію при температурах 673 (а, б) та 773 К (в).

**Т а б л и ц я 2. Змочування оксиду цинку деякими чистими металами у вакуумі**

Метал	Температура, К	Час витримки, хв	Крайовий кут змочування, град	Робота адгезії $W_a$ , мДж/моль
Ag	1233	0	131	343
		5	129	
	1273	0	127	560
		5	113	
Au	1303	0	130	496
		5	128	
	1373	1	124	
Sn	723		118	279
	773		115	302
	973		108	352
	1073		105	374
	1173	0	88	617
		5	76	
	1273	0	70	758
		5	57	
Ga	773	0	122	373
		2	117	
	973		112	419
	1073		110	438
	1173	0	74	1091
		5	55	
		10	49	
1273		Розтікання		
Ge	1273	0	42	1131
		5	Розтікання	1287
Cu	1373	2	25	2611

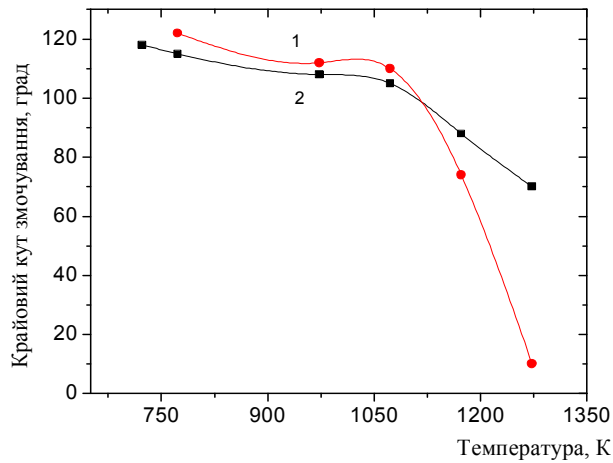


Рис. 6. Температурна залежність крайового кута змочування ZnO розплавленими металами у вакуумі: 1 — галій; 2 — олово.

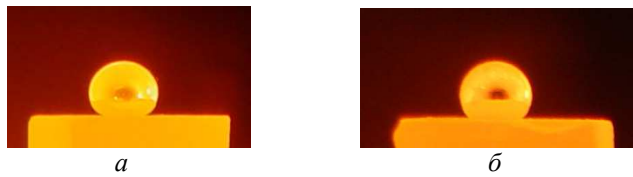


Рис. 7. Краплі розплавів золота (а) та срібла (б) на поверхні підкладки оксиду цинку при температурах 1373 (а) та 1273 К (б).

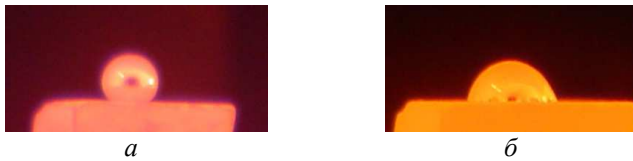


Рис. 8. Краплі розплавів галію на поверхні підкладки оксиду цинку при температурах 773 (а) та 1173 К (б).

пресованих підкладок оксидів галію та індію дослідженими металами та сплавами (рис. 4, 5).

Результати дослідження змочування оксиду цинку чистими металами у вакуумі представлені в табл. 2 та на рис. 6—9.

Робота адгезії для деяких металів розрахована за рівнянням [8]

$$W_a = \sigma_{pr} (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

де  $\sigma_{pr}$  — міжфазна енергія на границях поділу рідина—газ;  $\theta$  — крайовий кут змочування.

Значення поверхневого натягу взяті з роботи [14] з урахуванням умов проведення експериментів. Зокрема, температурна залежність поверхневого

Рис. 9. Крапля міді на поверхні ZnO-кераміки (1373 К, вакуум, 30 хв).



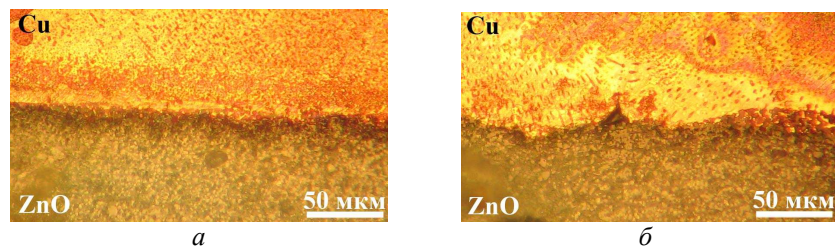


Рис. 10. Мікрофотографії міжфазової області, отримані зі шліфа, виготовленого з дослідного зразка після експерименту по змочуванню ZnO-кераміки чистою міддю у вакуумі (1373 К, 40 хв) ( $\times 400$ ): *a* — тонкий перехідний шар; *б* — ознаки розчинення ZnO, острівцеві нової фази.

натягу багатьох рідких металів включає різницю температур експерименту та в точці плавлення даного металу:

$$\sigma = \sigma_{пл} - (d\sigma/dt)(t - t_{пл}), \quad (2)$$

де  $\sigma$  — поверхневий натяг металу.

Як свідчать дані експериментальних досліджень у вакуумі, для оксиду цинку на значення крайових кутів змочування суттєвий вплив здійснює температура експерименту та час витримки. Так, за низьких температур чисті метали не змочують поверхню оксиду цинку ( $\theta > 90^\circ$ ). За високих температур (1173—1373 К) спостерігаємо змочування Sn, Ga, Ge, Cu поверхні ZnO-кераміки (табл. 2). Золото і срібло не змочують ZnO-кераміку (рис. 7).

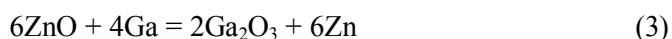
На рис. 9 представлено краплю міді на поверхні ZnO-кераміки, на рис. 10 — мікрофотографії перехідної області між застиглою міддю та ZnO-керамікою.

Мідь змочує ZnO найкраще, ніж усі металічні розплави, досліджені у цій роботі (рис. 9). Область контакту між міддю та ZnO має дуже неоднорідну, ймовірно острівцеву, структуру, де присутні ділянки з тонким перехідним шаром та прямою лінією контакту (рис. 10, *a*), а також з нерівною лінією контакту, що є ознакою розчинення підкладки у розплаві (рис. 10, *б*).

Як зазначено в роботі [15], в процесі високотемпературного нагрівання у вакуумі оксид цинку сублімується. Сублімація йде через механізм розкладання ZnO на Zn та O<sub>2</sub> в високотемпературній зоні. Так, для міді кисень з підкладки розчиняється в розплаві і діє як адгезійно-активна добавка, знижуючи її поверхневий натяг (з 1370 мДж/м<sup>2</sup> для чистої міді до 530 мДж/м<sup>2</sup> — для розплаву Cu, який містить 0,88% (мас.) кисню), що може зумовлювати значне зменшення крайового кута змочування [15].

Як видно на рис. 6, залежність крайового кута змочування в системах ZnO—Sn, ZnO—Ga є нелінійною, що може свідчити про хімічну взаємодію розплав—підкладка. Для цих металів при температурах 1173—1373 К спостерігаються крайові кути змочування  $< 90^\circ$ : для Sn —  $57^\circ$ , для Ga — від  $49^\circ$  та для Ge — від  $42^\circ$  до повного розтікання.

З урахуванням значень  $\Delta G$  реакцій, що можуть протікати на міжфазових границях при контакті оксиду цинку з даними металами, наприклад



подібні метали можуть бути використані як адгезійно-активні добавки до сплавів, що є основою припоїв (для реакції (3) при 1273 К  $\Delta G^\circ = -72,286$  кДж/моль) [16].

### Висновки

Зважаючи на актуальність і широкий спектр використання оксидних керамічних матеріалів на основі оксидів галію, індію та цинку у сучасній напівпровідниковій електроніці, проведено експериментальне дослідження змочування, адгезії та контактної взаємодії зазначених оксидів з рядом металічних розплавів у вакуумі. Виконано аналіз отриманих даних на основі термодинамічних розрахунків та вивчено мікроструктуру контактної зони кераміка—металічний розплав.

Встановлено, що чисті метали (Ga, In, Sn, ПОС-61) не змочують досліджені порошковаті оксиди  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  та  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\theta > 90^\circ$ ) у вакуумі. Температурні залежності мають лінійний характер. Крайові кути варіюють з температурою у незначних межах, наприклад для системи  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  крайові кути змочування Ga змінюються від  $138$  до  $129^\circ$  в температурному інтервалі  $373$ — $1073$  К.

Для оксиду цинку на значення крайових кутів змочування суттєвий вплив здійснює температура експерименту та час витримки зразків. Якщо за низьких температур чисті метали не змочують поверхню ZnO ( $\theta > 90^\circ$ ), то при температурах  $1173$ — $1373$  К крайові кути змочування для Sn, Ga, Ge складають, відповідно,  $57$ ,  $49$  та  $42^\circ$  — до повного розтікання. Це може бути обумовлене тим, що за більш високих температур змінюється стабільність оксидів і перебіг хімічних процесів на міжфазовій границі відбувається більш інтенсивно. Останні метали можуть бути використані як адгезійно-активні добавки до сплавів, що є основою припоїв.

### Список літератури

1. Сидоренко Т.В., Полуянська В.В. Діоксид олова: будова, властивості, застосування та перспективи подальшого дослідження його капілярних властивостей (огляд). *Адгезія расплавов и пайка материалов*. 2015. Вып. 48. С. 15—48.
2. Григоренко М.Ф., Черніговцев Є.П. Властивості, структура, способи одержання матеріалів на основі оксиду індію та їх практичне застосування у технологіях напівпровідникової та електронної техніки (огляд). *Адгезія расплавов и пайка материалов*. 2019. Вып. 52. С. 45—61.
3. Bian J.M., Li X.M., Gao X.D. Deposition and electrical properties of N—In co doped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84, No. 4. P. 541—543. <https://doi.org/10.1063/1.1644331>

4. Николаева Н.С. Электрические и поверхностные свойства допированных керамик на основе ZnO. *Материалы XX Международного молодежного форума “Ломоносов-2013”*. Москва: МАКС Пресс, 2013. 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
5. Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98, I. 4. P. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
6. Электронный ресурс: <https://semiengineering.com/manufacturing-bits-sept-3>
7. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. думка, 1972. 196 с.
8. Naidich Yu.V. Progress in surface membrane science. New York: Academic Press, Inc., 1981. P. 353—484.
9. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 2. Москва: Большая советская энциклопедия, 1990. 671 с.
10. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. Москва: Химия, 2000. 480 с.
11. Никольский Б.П. Справочник химика. 2-е изд. Москва—Ленинград: Химия, 1966. Т. 1. 1072 с.
12. Никольский Б.П. Справочник химика. 3-е изд. Ленинград: Химия, 1971. Т. 2. 1168 с.
13. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. Москва: Мир, 1971. Т. 1. 561 с.
14. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Москва: Металлургия, 1981. 208 с.
15. Donald F., Alan W. Searcy. Sublimation and thermodynamic properties of zinc oxide. *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68 (8). P. 2335—2342. <https://doi.org/10.1021/j100790a052>
16. Электронный ресурс: <https://www.crct.polymtl.ca/fact./documentation/SGnucl/O-Sn>.

#### References

1. Sydorenko, T. V., Poluyanskaya, V. V. (2015). The dioxide: structure, properties, applications and perspective of further study of capillary properties (review). *Adgeziya rasplavov i paika materialov*, Vyp. 48, pp. 15—48 [in Ukrainian].
2. Grigorenko, M., Chernigovtsev, E. (2019). Properties, structure, methods of obtaining of the indium oxide based materials and their practical use in the semiconductor and electronic technique (review). *Adgeziya rasplavov i paika materialov*, Vyp. 52, pp. 45—61 [in Ukrainian].
3. Bian, J. M., Li, X. M., Gao, X. D. (2004). Deposition and electrical properties of N—In co doped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 4, pp. 541—543. <https://doi.org/10.1063/1.1644331>
4. Nikolayeva, N. S. (2013). Electrical and surface properties of doped ceramics based on ZnO. *Materialy XX Mezhdunarodnogo molodezhnogo foruma “Ломоносов-2013”*. Moskva: MAKS Press, 1 elektron. opt. disk (DVD-ROM) [in Russian].
5. Ozgur, U., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoc, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, I. 4, pp. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
6. Elektronnyy resurs: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
7. Naidich, Yu. V. (1972). Contact phenomena in metal melts. Kiyv: Nauk. dumka, 196 p. [in Ukrainian].
8. Naidich, Yu. V. (1981). Progress in surface membrane science. New York: Academic Press, Inc., pp. 353—484.

9. Chemical encyclopedia: In 5 vol. (1990). Vol. 2. Moskva: Great Soviet Encyclopedia, 671 p. [in Russian].
10. Lidin, P. A. (2000). Chemical properties of inorganic substances: Textbook manual for universities. 3 ed. Moskva: Chemical, 480 p. [in Russian].
11. Nikolsky, B. P. (1966). Chemist's Handbook. 2 ed. Moskva—Leningrad: Chemical, Vol. 1, 1072 p. [in Russian].
12. Nikolsky, B. P. (1971). Chemist's Handbook. 3 ed. Leningrad: Chemical, Vol. 2, 1168 p. [in Russian].
13. Ripan, R., Chetyanu, I. (1971). Inorganic chemistry. Chemistry of metals. Moskva: Mir, Vol. 1, 561 p. [in Russian].
14. Nizhenko, V. I., Floka, L. I. (1981). Surface tension of liquid metals and alloys. Moskva: Metallurgiya, 208 p. [in Russian].
15. Donald, F., Alan, W. Searcy. (1964). Sublimation and thermodynamic properties of zinc oxide. J. Phys. Chem., Vol. 68 (8), pp. 2335—2342. <https://doi.org/10.1021/j100790a052>
16. Elektronnyy resurs: <https://www.crct.polymtl.ca/fact./documentation/SGnucl/O-Sn>.

### **Wetting and contact interaction of semiconductor oxide materials Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO with metallic melts in vacuum**

M. Grigorenko\*, E. Chernigovtsev, O. Durov, V. Poluyanska, A. Ievtushenko

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS  
of Ukraine, Kyiv

\*E-mail: [superngrig@ukr.net](mailto:superngrig@ukr.net)

*Semiconductor oxide materials such as gallium, indium and zinc oxides play an important role in a development and production of a variety of electronic devices. Experimental studies of these materials allow to define, for example energetic or other physical parameters of the devices created and also to improve existing technologies of their production, metallization and joining of electrocontacts by way of brazing which require additional wetting studies. It should be noted that data on wetting of mentioned oxides by metals are practically absent in literature. Thus a detailed experimental study of the interfacial interaction, adhesion and wetting of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO oxide materials with some pure metal melts (Ga, In, Sn, Au, Ge, Ag, Cu) in vacuum was performed by the sessile drop method using photo- and video- fixing including temporal and temperature dependencies of contact angles. It was found that pure metals don't wet powdery pressed specimens of Ga and In oxides in the temperature range studied and vary in a rather narrow range. For ZnO system the significant effect of experiment temperature and hold-up time on the values of contact angles for some metals (Ga, Ge, Sn, Cu) is observed. For example wetting angles for Ga change from above 90 degrees at low temperatures up to 49 and full spreading at 1173—1373 K. This effect may be attributed to the activation of chemical reactions, change of oxide stabilities at high temperatures at the interface. Last metals can be used as adhesive-active additions to base brazing alloy.*

**Keywords:** *gallium, indium, zinc oxides, semiconductor, wetting, contact interaction, metal melt.*