

Вивчення змочування $\text{SnO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$ -кераміки розплавами срібло—мідь

В. В. Полуянська^{1*}, Т. В. Сидоренко², О. В. Дуров¹,
Н. Б. Кьоніг-Еттель¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Прицака, 3

*E-mail: valpol13@ukr.net

²Апарат Президії Національної академії наук України
Україна, 01601, Київ, вул. Володимирська, 54

Вивчено змочування та контактна взаємодія металевих розплавів системи срібло—мідь з низкою керамічних матеріалів на основі діоксиду олова, що легований оксидом індію. Отримано концентраційні залежності крайових кутів змочування поверхні $\text{SnO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$ -кераміки розплавами Ag—Cu у вакуумі та повітряному середовищі. Досліджено мікроструктуру зони контакту кераміка—металевий розплав.

Ключові слова: діоксид олова, оксид індію, напівпровідник, змочування, контактна взаємодія, металевий розплав.

Вступ

Сучасний рівень розвитку науки та техніки вимагає створення все більш нових матеріалів, зокрема керамічних, які мають широкий спектр специфічних властивостей. Додавання до складу оксидної кераміки певної кількості домішок часто змінює характеристики кераміки і потребує нової технології її з'єднання для подальшого використання.

У попередніх наших дослідженнях вивчено вплив добавок різної кількості оксидів міді (CuO) та заліза (Fe_2O_3) до SnO_2 -кераміки на змочування її металевими розплавами [1].

Досить цікавою і перспективною з практичної точки зору є система $\text{SnO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$. Зараз ця система є найоптимальнішим матеріалом для шарів так званих TCO (transparent conductive oxide — прозорих провідних оксидів) [2].

Прозорі провідні оксиди можуть використовуватися як електроди в сонячних елементах, плоских дисплеях та інших пристроях. Хоча TCO, як зазначається у роботі [3], зазвичай застосовуються у вигляді плівки, вивчення фізичних та фізико-хімічних властивостей на об'ємних матеріалах є корисним для розуміння різноманітних властивостей подібних матеріалів і дає можливість керувати перебігом процесів, що відбуваються при їх використанні. Матеріали на основі діоксиду олова з добавками оксиду індію ($\text{SnO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$) використовуються, зокрема, в газових сенсорах [4, 5], в оптиці як просвітлюючі покриття [6, 7], в сонячних елементах [8, 9] тощо.

Оскільки вартість металевого індію та сполук на його основі продовжує зростати, а нові технології активно розвиваються, то виникає потреба у пошуку альтернативних TCO, які б мали менший вміст In_2O_3 .

Саме тому нами були досліджені системи, що містять SnO_2 як основний компонент системи, який легований невеликою кількістю оксиду індію.

Раніше було показано, що для покращення змочування металами кераміки з іонним або іонно-ковалентним типом зв'язку, крім традиційних добавок (Ti, Zr, Nb та ін.), які мають високу хімічну спорідненість до атомів твердої фази, можна використовувати й альтернативні активні добавки, здатні впливати на ступінь змочування. Зокрема, це стосується неметалевих електронегативних елементів VIa—VIIa груп періодичної системи (O, S, Se, F, Cl, Br), що мають високу спорідненість до електрону [10]. Такі добавки, розчинені в металі, здатні зменшити поверхневу та міжфазну енергії на границях рідина/газ, рідина/тверде тіло.

Слід зазначити, що система Ag—Cu особливо цікава. Припої на її основі часто використовують для з'єднання оксидних матеріалів між собою або з іншими керамічними, а також металевими матеріалами. За даними роботи [11], розчинність кисню в рідкому сріблі при 1253 K становить близько $11 \text{ см}^3/\text{г Ag}$. Розчинність кисню в чистій міді незначна (порядку 0,02—0,16% (ат.)) [12]. При цьому спостерігається суттєвий вплив добавок третього компонента на активність кисню в рідкому металі, що спричиняє підвищення вмісту кисню безпосередньо в розплаві.

У цій роботі вивчено змочування та контактна взаємодія металевих розплавів системи срібло—мідь з низкою керамічних матеріалів на основі діоксиду олова, що легований оксидом індію, у вакуумі та повітряному середовищі.

Методика експерименту та матеріали

Для експериментів по змочуванню вибрано спеціально синтезовану високощільну кераміку на основі діоксиду олова з додаванням певної кількості домішок іншого оксиду. Отже, в даному випадку використовували суміші порошків SnO_2 (марки “чистий для аналізу” (чда)) та In_2O_3 (чда) з розрахунку вмісту 5, 10, 20 або 40% (мас.) In_2O_3 , які відпресовували під тиском 40 МПа, а потім спікали у повітрі при температурі 1573 K протягом 3 годин. За даними роботи [3], за таких умов в системі SnO_2 — In_2O_3 спостерігається дві проміжні сполуки — $\text{Sn}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$ та SnIn_2O_5 . Обидві сполуки стабільні за високих температур і евтектоїдно розкладаються при температурах 1598 та 1848 K відповідно [13]. Керамічні зразки діаметром 20 мм і товщиною 3 мм були заздалегідь відшліфовані та відполіровані (шорсткість поверхні складала 0,1 мкм).

Експерименти по змочуванню кераміки на основі діоксиду олова з різним вмістом оксиду індію розплавами системи Ag—Cu проводилися у вакуумі та повітряному середовищі методом “лежачої краплі” [14—16].

Результати експериментів та їх обговорення

Змочування кераміки SnO_2 — In_2O_3 з різним вмістом оксиду індію розплавами системи срібло—мідь досліджено за різних температур у вакуумі. На рис. 1, а представлено концентраційну залежність крайових кутів змочування досліджуваної кераміки від вмісту міді в розплаві срібла. Отримані експериментальні дані свідчать, що мідь, додана у розплав срібла, суттєво покращує змочування на усіх типах керамічних підкладок.

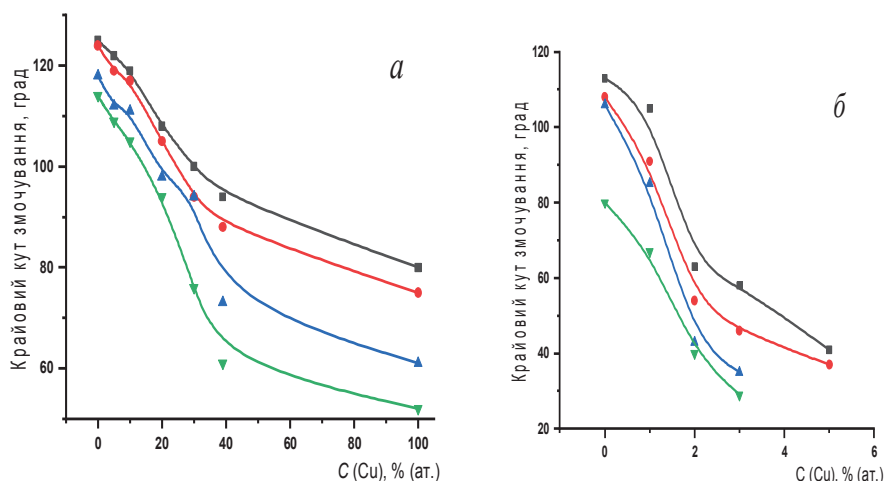


Рис. 1. Залежність крайового кута змочування кераміки SnO_2 , що містить 5 (■), 10 (●), 20 (▲) та 40% (мас.) In_2O_3 , від вмісту міді в розплаві срібла (*a* — вакуум, *б* — повітря; $T = 1273 \text{ K}$).

Крім того, показано, що у вакуумі найбільш ефективно розплав Ag—Cu діє на кераміці, яка містить найбільшу кількість оксиду індію (40% (мас.)). У цьому випадку покращення змочування такої кераміки відбувається найбільш стрімко.

Результати експериментів по змочуванню керамічних матеріалів на основі діоксиду олова з вмістом 5, 10, 20 та 40% (мас.) In_2O_3 розплавом Ag—Cu з різною кількістю міді у повітряному середовищі представлені на рис. 1, б. Отримані експериментальні дані добре узгоджуються з відомими у літературі результатами, зокрема з роботи [17].

Порівняння результатів змочування на повітрі SnO_2 -кераміки— In_2O_3 з отриманими нами раніше для зразків чистого SnO_2 та легованого оксидами міді та заліза (рис. 2), показало, що склад підкладки також суттєво впливає на змочування, яке покращується у ряду $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SnO}_2\text{—CuO} \rightarrow \text{SnO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$. Отже, додавання оксидів заліза, міді, індію сприяло поліпшенню змочування керамічного SnO_2 .

Крім того, слід зазначити, що з нагріванням у повітряному середовищі на підкладках $\text{SnO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$ спостерігається більш швидке розтікання металевих розплавів у порівнянні, наприклад, з керамікою, що містить домішки оксиду заліза. Це може бути обумовлене тим, що Fe_2O_3 є термодинамічно більш стійкою сполукою, ніж In_2O_3 , що сприяє більшій поляризації поверхні SnO_2 -кераміки, котра містить оксид індію. Результати досліджень підтверджують факт, що кисень з повітря, розчиняючись в розплаві й окиснюючи мідь, суттєво поліпшує ступінь змочування іонних (іонно-ковалентних) сполук, зокрема діоксиду олова та твердих розчинів на його основі.

Отже, як свідчать результати експериментів, введення до складу твердої фази додатково оксидів деяких металів (зокрема, оксиду індію)

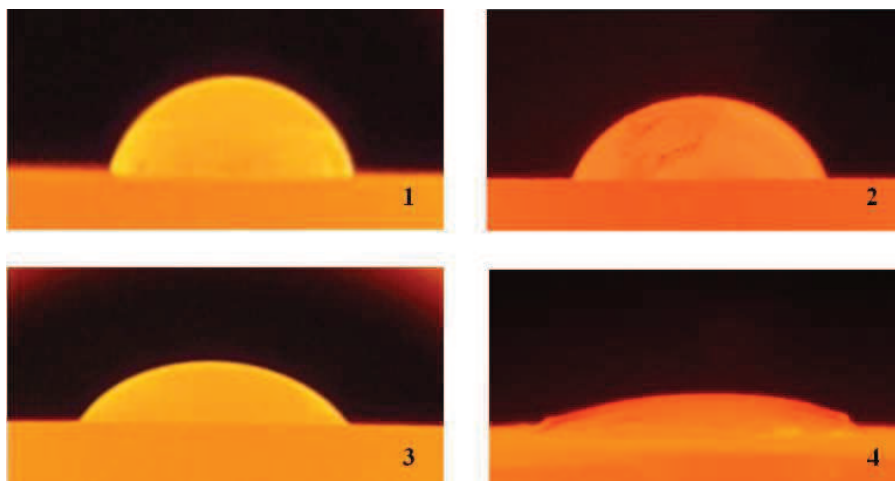


Рис. 2. Фотографії рідких крапель розплаву Ag—3Cu на поверхні SnO₂-кераміки, яка містить певні оксидні добавки: 1 — SnO₂; 2 — SnO₂—1% (мас.) Fe₂O₃; 3 — SnO₂—0,5% (мас.) CuO; 4 — SnO₂—20% (мас.) In₂O₃.

сприяє поліпшенню змочування в системі кераміка—металевий розплав. Тобто можна припустити, що відбувається додаткове легування SnO₂, за рахунок чого збільшується електронегативність поверхневого шару твердої підкладки. У роботі [3] зазначається, що система SnO₂—In₂O₃ характеризується наявністю двох проміжних фаз, які є стійкими за високих температур та значною розчинністю оксиду олова в оксиді індію.

Після охолодження краплі до експериментального складу Ag—3Cu або Ag—5Cu на поверхні SnO₂ під краплею візуально спостерігається потемніння кераміки. Це явище, ймовірно, зумовлено взаємодією, яка відбувається на межі поділу кераміка—металевий розплав. Мідь, яка має певну спорідненість до кисню підкладки, може сприяти утворенню кисневих вакансій в діоксиді олова, що утримують вільні електрони. Подібну ситуацію фіксували автори робіт [18] для ZrO₂, [19] — для TiO₂, [16] — для перовскітних матеріалів. Дифузія окисненої міді вглиб кераміки також мала місце у роботах [10, 16, 18]. Відповідно до даних роботи [20] це може сприяти виникненню бар'єрів і збільшенню роботи виходу. Тобто для розробки припійних композицій і режимів паяння подібних матеріалів дуже важливо враховувати цей факт і контролювати вміст міді.

На рис. 3 представлено мікроструктуру зони контакту кераміка—металевий розплав після змочування краплею до експериментального складу Ag—5Cu. На міжфазній межі формується щільний перехідний шар товщиною ~10 мкм, який містить велику кількість міді. Подібне явище спостерігалось й на міжфазній межі інших оксидних матеріалів. Для того щоб зрозуміти природу та причини такої дії електронегативних елементів потрібно починати розгляд з найбільш вивчених систем, що містять кисневмісний сплав у контакті з оксидною поверхнею.

Механізми поверхневої та міжфазної активності кисню детально розглянуті в роботах [16, 21]. Суть його полягає у наступному: у рідкому (розплавленому) металі кисень існує у формі близької до іону O²⁻ і може утворювати металоокисневий комплекс (Me²⁺—O²⁻). Позитивний металевий

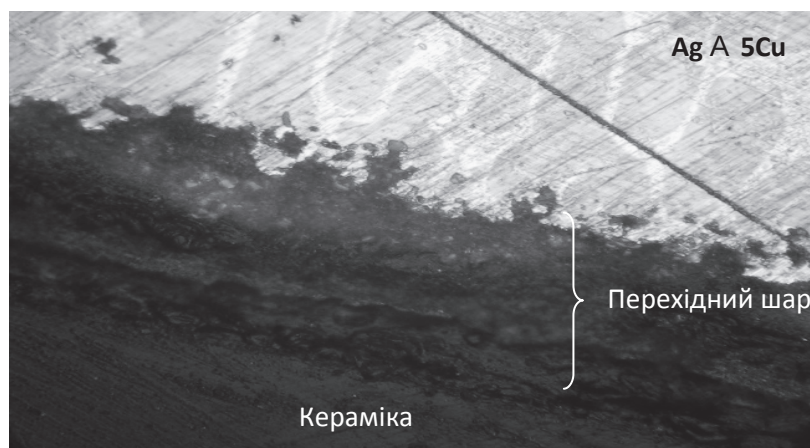


Рис. 3. Мікроструктура контактної зони в системі (Ag—5Cu)—SnO₂—20% (мас.) In₂O₃ (шліф отриманий після дослідів по змочуванню на повітрі, 1273 К), ($\times 1000$).

іон комплексу адсорбується на негативно зарядженій твердій поверхні іонної підкладки. Локалізація зовнішніх електронів металевих атомів на кисні повинна послабити металевий зв'язок іона Me^{2+} з нейтральними атомами металу. Таким чином, зв'язок між іоном Me^{2+} металкисневого комплексу та іншими металевими атомами повинен бути більш слабким, ніж металевий зв'язок атомів один з одним: енергія зв'язку комплекс— Me менша за енергію зв'язку $Me—Me$. Це є термодинамічною умовою поверхневої активності для комплексу метал—кисень. Частки рідини (атоми, молекули), що слабо пов'язані з іншими частками, рухаються з об'єму на поверхню рідини. Адсорбція позитивних металевих іонів на негативно зарядженій поверхні оксиду й спричиняє високу адгезію.

З цих причин кисневмісний сплав добре змочує поверхні твердих оксидів та інших іонних сполук. Роль електронегативних елементів у механізмі поліпшення змочування полягає у втраті валентних електронів металевим атомом і в утворенні металевих іонів (Me^+ або Me^{2+}). Роль кисню не є винятковою. Інші неметалеві елементи з високою спорідненістю до електрона, зокрема сірка, селен, галогени, а також складні аніони (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} тощо), можуть спричиняти подібний ефект, поліпшуючи змочування [21].

Висновки

Враховуючи отримані експериментальні дані, можна стверджувати, що добавки міді в розплави срібла є досить ефективними для підвищення ступеня змочування в системах, які містять діоксид олова. Це відбувається за рахунок того, що подібні добавки значно збільшують вміст кисню в розплаві, який є адгезійно- та поверхнево-активною речовиною. Але велика кількість міді в розплаві впливає на фізико-хімічні властивості поверхневого шару кераміки, погіршуючи їх. Додавання до складу керамічного матеріалу оксиду індію значно інтенсифікує процес змочування, що дозволяє зменшити вміст міді під час використання розплавів Ag—Cu для з'єднання (паяння) подібних матеріалів.

Список літератури

1. Сидоренко Т.В., Полуянська В.В., Найдич Ю.В. Вплив парціального тиску кисню на процеси змочування та контактної взаємодії в системах, що містять металічні розплави та кераміку на основі діоксиду олова. *Адгезія расплавов и пайка материалов*. 2018. Вып. 51. С. 3—13. http://nbuv.gov.ua/UJRN/aripm_2018_51_3
2. Granqvist C.G., Hultaker A. Transparent and conducting ITO films: new development and applications. *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 411, iss. 1. P. 1—5. doi:10.1016/S0040-6090(02)00163-3
3. Jantzen T., Hack K., Yazhenskikh E., Müller M. Thermodynamic assessment of oxide system In_2O_3 , SnO_2 , ZnO . *Chimica Techno Acta*. 2018. Vol. 5, No. 4. P. 166—188. doi: 10.15826/chimtech.2018.5.4.02
4. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. Москва: Научный мир, 2000. 420 с. https://www.studmed.ru/kattrall-robert-v-himicheskie-sensory_f8874880a59.html#google_vignette
5. Vuong D.D., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. Preparation of grainsize-controlledt in oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensorapplication. *Sens. Actuators B*. 2004. Vol. 103. P. 386—391. doi: 10.1016/j.snb.2004.04.122
6. Колтун М.М. Сективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии. Москва: Наука, 1976. 148 с.
7. Геришер Х. Преобразование солнечной энергии. *Вопросы физики твердого тела*. Москва: Энергоиздат, 1982. С. 106—189.
8. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent conductors—A status review. *Thin Sol. Films*. 1983. Vol. 102, No. 1. P. 1—46. doi: 10.1016/0040-6090(83)90256-0
9. Kostlin H., Jost R., Lems W. Optical and electrical properties of doped In_2O_3 films. *Phys. Stat. Solid. A*. 1975. Vol. 29, iss. 1. P. 87—93. doi: 10.1002/PSSA.2210290110
10. Naidich Yu.V., Krasovskyy V.P., Durov O.V., Sydorenko T.V. Wettability and brazing of iono-ionocovalent ceramic materials by metal alloys containing electronegative elements. *Proc. of 6th Int. Brazing and Soldering conf.* Long Beach, CA, USA. 2015. P. 40—48. <https://www.researchgate.net/publication/296486401>
11. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Москва: Химия, 1973. Т. 2. 688 с.
12. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. Москва: Металлургия, 1980. 712 с. <https://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/69292>
13. Heward W.J., Swenson D.J. Phase equilibriain the pseudo-binary In_2O_3 — SnO_2 system. *J. Mater. Sci*. 2007. Vol. 42. P. 7135—7140. doi: 10.1007/s10853-007-1569-y
14. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. думка. 1972. 196 с.
15. Naidich Y.V. Advancein the theory of ceramic/liquid metal systems wettability. Peculiarity of contact processes for transitionand non-transition metals. *Адгезія расплавов и пайка материалов*. 2013. Вып. 46. С. 3—62. <http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0000492142>
16. Найдич Ю.В., Сидоренко Т.В. Адгезия и контактное взаимодействие металлических расплавов с титанатом бария и другими перовскитными материалами. Киев: Наук. думка, 2003. 156 с.
17. Ommer M., Klotz U.E., Fallheier I. Wetting phenomenain Ag-based contact materials . *VI Int. conf. High Temperature Capillarity*, Athens, 2009. P. 158.
18. Дуров А.В. Смачивание и контактное взаимодействие материалов на основе диоксида циркония с металлическими расплавами. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев, 2004. 26 с.

19. Shen P., Fujii H., Nogi K. Wettability of polycrystal linerutile TiO_2 by molten Al in different atmospheres. *Acta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 1559—1569. doi: 10.1016/j.actamat.2005.11.024
20. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл (титанат бария). Москва: Наука, 1974. 295 с.
21. Naidich Yu.V. The wettability of solids by liquid metals. Progress in surface membrane science. New York: Academic Press, Inc. 1981. P. 353—484. doi: 10.1016/B978-0-12-571814-1.50011-7

References

1. Sydorenko, T. V., Poluyanskaya, V. V., Naidich, Yu. V. (2018). The effect of oxygen partial pressure on the processes of wetting and contact interaction in systems containing metal melts and ceramics based on tin dioxide. *Adgeziya rasplavov i paika materialov*, Iss. 51, pp. 3—13 [in Ukrainian].
2. Granqvist, C. G., Hultaker, A. (2002). Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin Solid Films*, Vol. 411, iss. 1, pp. 1—5.
3. Jantzen, T., Hack, K., Yazhenskikh, E., Müller M. (2018). Thermodynamic assessment of oxide system In_2O_3 , SnO_2 , ZnO . *Chimica Techno Acta*, Vol. 5, No. 4, pp. 166—188.
4. Kitral, R. V. (2000). *Chemicalsensors*. Moskva: Nauchnyy mir, 420 p. [in Russian].
5. Vuong, D. D., Sakai, G., Shimanoe, K., Yamazoe, N. (2004). Preparation of grainsize-controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application. *Sens. Actuators B*, Vol. 103, pp. 386—391.
6. Koltun, M. M. (1976). *Sective optical surfaces of solar energy converters*. Moskva: Nauka, 148 p. [in Russian].
7. Gerisher, X. (1982). Solar energy conversion. *Voprosy fiziki tverdogo tela*, Moskva: Energoizdat, pp.106—189 [in Russian].
8. Chopra, K. L., Major, S., Pandya, D. K. (1983). Transparent conductors—A status review. *Thin Sol. Films*, Vol. 102, No. 1, pp. 1—46.
9. Kostlin, H., Jost, R., Lems, W. (1975). Optical and electrical properties of doped In_2O_3 films. *Phys. Stat. Solid. A*, Vol. 29, iss. 1, pp. 87—93.
10. Naidich, Yu. V., Krasovskyy, V. P., Durov, O. V., Sydorenko, T. V. (2015). Wettability and brazing of iono-ionocovalent ceramic materials by metal alloys containing electronegativeelements. *Proc. of 6th Int. Brazing and Soldering conf.* Long Beach, CA, USA, pp. 40—48.
11. Nekrasov, B. V. (1973). *Basics of general chemistry*. Moskva: Chimiya, Vol. 2, 688 p. [in Russian].
12. Fromm, E., Gerbhardt E. (1980). *Gases and carbon in metals*. Moskva: Metallurgiya, 712 p. [in Russian]. <https://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/69292>
13. Heward, W. J., Swenson, D. J. (2007). Phase equilibriain the pseudo-binary In_2O_3 — SnO_2 system. *J. Mater. Sci.*, Vol. 42, pp. 7135—7140.
14. Naidich, Yu. V. (1972). *Contact phenomena in metal melts*. Kiyv: Nauk. dumka, 196 p. [in Russian].
15. Naidich, Y. V. (2013). Advancein the theory of ceramic/liquid metal systems wettability. Peculiarity of contact processes for transition and non-transitionmetals. *Adgeziya rasplavov s paika materialov*, Iss. 46, pp. 3—62 [in Ukrainian].
16. Naidich, Yu. V., Sydorenko, T. V. (2003). Adhesion and contact interaction of metal melts with barium titanate and other perovsictic materials. Kiyv: Nauk. dumka, 156 p. [in Russian].
17. Ommer, M., Klotz, U. E., Fallheier I. (2009). Wetting phenomena in Ag-based contact materials. *VI Int. conf. High Temperature Capillarity*, Athens, 158 p.

18. Durov, O. V. (2004). Wetting and contact interaction of materials based on zirconium oxide with metal melts: Avtoreferat dissertatsyyi na soiskanie stepeny kandidata chimicheskix nauk, Kyiv, 26 p. [in Russian].
19. Shen, P., Fujii, H., Nogi, K. (2006). Wettability of polycrystalline rutile TiO_2 by molten Al in different atmospheres. *Acta Mater.*, Vol. 54, pp. 1559—1569.
20. Bursian, E. V. (1974). Nonlinear crystal (barium titanate). Moskva: Nauka, 295 p. [in Russian].
21. Naidich, Yu. V. (1981). The wettability of solids by liquid metals. *Progressin Surface and Membrane Science*, New York: Academic Press, Inc., pp. 353—484.

Study of wetting of SnO_2 — In_2O_3 -ceramics with copper-silver melts

V. V. Poluyanskaya^{1*}, T. V. Sydorenko², O. V. Durov¹, N. V. Konih-Ettel¹

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kyiv

*E-mail: valpoll3@ukr.net

²Preisidium of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv

To improve the wetting of oxide ceramic with metals in addition to traditional dopands (Ti, Zr, Nb, etc.), which have a high chemical affinity to solid phase atoms, alternative active additions can also be used. In particular, it relates to non-metallic electronegative elements VIa—VIIa groups of the periodic system (O, S, Se, F, Cl, Br), which have a high affinity to electron. Such additives are able to reduce free surface energy at the liquid/gas and liquid/solid interfaces and in such a way improve the wetting. The SnO_2 — In_2O_3 system is the most optimal material for the layers of the so-called TCO (Transparent Conductive Oxide). Since the cost of metal indium and its compounds continues to grow and new technologies are actively developing, there is a need to find alternative TCO that would have less In_2O_3 content. That is why systems containing SnO_2 , doped by relatively small amounts of In_2O_3 were explored. Ag—Cu based fillers is often used to joint oxide materials. In this case, there is a significant effect of the additives of the third component on the activity of oxygen in liquid metal, which causes an increase in oxygen content directly in the melt. Specially synthesized high-dense ceramics based on SnO_2 , which was received by adding 5, 10, 20 or 40% (mass.) of In_2O_3 with subsequent sintering, were used for wetting experiments. The experimental data indicate that in vacuum and air copper, added to the silver melt, significantly improves wetting on all types of the studied ceramic substrates, as well as the wetting is improved with increasing of the In_2O_3 content in the substrate. A dense transition layer of about 10 μm , which contains a large amount of copper, is formed on the interfacial border. A similar phenomenon was observed at the inter-phase boundary of other oxide materials. The improvement of wetting is explained by an increase in the solubility of oxygen in the melt, which acts as an adhesive-active element, with the addition of copper and increased electronegativity of the substrate with increasing content of In_2O_3 .

Keywords: tin dioxide, indium oxide, semiconductor, wetting, contact interaction, metal melt.