

Адгезія розплавів та паяння металів

УДК 66.063.5:669.531.6-033.61.7:669.017.1 <https://doi.org/10.15407/materials2024.08-09.006>

Змочування ZnO-кераміки сплавами системи срібло—олово у вакуумі

О. В. Дуров*, В. В. Полуянська, Т. В. Стецюк, А. І. Євтушенко

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

*E-mail: avdu@ukr.net

Досліджено змочування ZnO-кераміки металевими розплавами системи срібло—олово у вакуумі. Змочування ZnO-кераміки розплавом покращується з підвищенням концентрації олова. За відносно низьких концентрацій олова, коли крайовий кут змочування більший 90°, спостерігається утворення перехідного шару на міжфазній границі, за більших концентрацій, коли досягається змочування (крайовий кут менший 90°), металевий розплав просочується по порах вглиб кераміки.

Ключові слова: оксид цинку, змочування металами, контактна взаємодія, мікроструктура, перехідний шар.

Вступ

На сьогоднішній день оксид цинку (ZnO) викликає щоразу більше зацікавлення як перспективний матеріал для застосування в різних галузях промисловості. Оксид цинку є широкозонним напівпровідником з унікальними властивостями, завдяки чому він може бути перспективним для створення УФ-випромінювачів, спін-функціональних приладів, газових сенсорів, елементів „прозорої” електроніки, каталізаторів, електродів, транзисторів, варисторів тощо [1, 2]. У цих застосуваннях виникає потреба металізації матеріалів на основі ZnO, а також їх з’єднання, для чого ефективним методом є паяння розплавленим металевим припоєм. При використанні кераміки на основі ZnO для вирішення ряду практичних задач потрібен надійний контакт, отримання якого найбільш перспективно методом паяння.

Незважаючи на нагальні потреби у з’єднанні матеріалів на основі ZnO, існує лише декілька поодиноких робіт, в яких досліджуються питання щодо саме змочування та адгезії металічних розплавів на поверхні оксиду цинку або сполук на його основі. У роботі [3] вивчалось змочування ZnO сріблом. Також розглянутий контакт оксиду цинку з рідким літєм [4—6]. Було досліджено змочування і контактна взаємодія ZnO з алюмінієм [7—9].

Для розробки технологій металізації та паяння потрібно дослідити змочування матеріалів на основі ZnO металевими розплавами та

взаємодію на міжфазних границях. Вивчено змочування кераміки на основі ZnO чистими металами [10] та сплавами системи срібло—мідь [11]. З огляду на це досить важливим є також дослідження змочування ZnO розплавами, що містять срібло та його сплави з оловом, та контактної взаємодії в цих системах.

Матеріали та методи дослідження

Досліджували спечену кераміку з чистого ZnO без добавок пористістю 15%, для змочування якої використовували срібло та олово високої чистоти. Поверхня ZnO-кераміки була відполірована алмазною пастою дисперсністю 0,7—0,3 мкм. Сплави срібло—олово готували попереднім переплавленням у вакуумі при температурі 1000 °C у графітових тиглях.

Досліди по змочуванню проводили за методом лежачої краплі у вакуумі не нижче 10^{-3} Па, застосовувалося швидке нагрівання до температури 1000 °C.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено фотографії крапель Ag—Sn на поверхні ZnO з різними концентраціями олова. На рис. 2 представлено залежність змочування ZnO розплавами системи Ag—Sn від концентрації олова. Видно, що додавання олова до срібла може дуже суттєво покращувати змочування ZnO розплавом, простежується чітка концентраційна залежність. Краплі з концентраціями олова 20% (ат.) і вище відколювалися від поверхні кераміки внаслідок утворення розвинутого рихлого шару з продуктів взаємодії на межі розділу фаз. Краплі з меншими концентраціями олова тримались на поверхні достатньо міцно, з них були виготовлені шліфи. Мікрофотографії шліфів представлені на рис. 3 для краплі складу Ag—5Sn та на рис. 4 —для краплі складу Ag—10Sn.

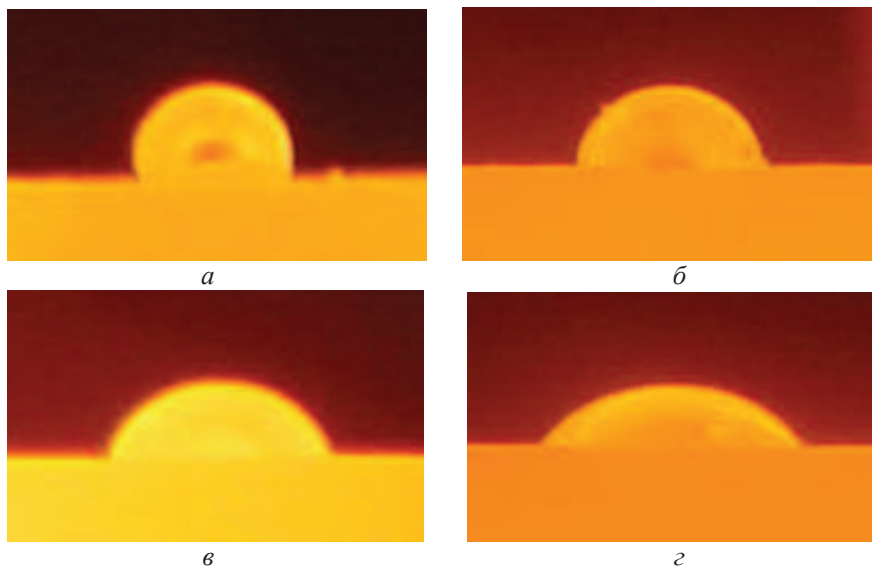


Рис. 1. Краплі розплавів Ag—Sn з різними концентраціями (% (ат.)) олова на поверхні ZnO-кераміки, 1000 °C, 15 хв, вакуум: а — Ag—5Sn; б — Ag—10Sn; в — Ag—20Sn; з — Ag—50Sn.

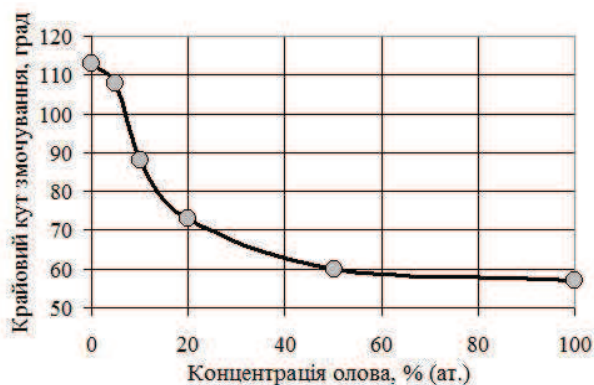


Рис. 2. Результати експериментів по змочуванню ZnO-кераміки розплавами системи Ag—Sn (вакуум, 1000 °С, витримка 15 хв).

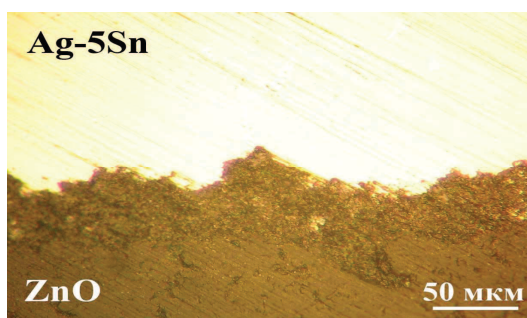


Рис. 3. Мікрофотографія шліфа з краплею Ag—5Sn, застиглою на поверхні ZnO-кераміки (×400).

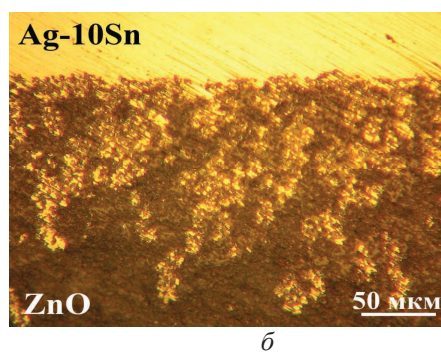
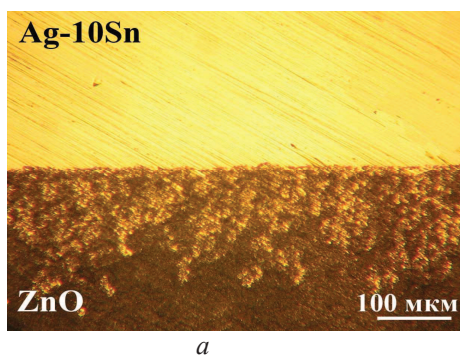


Рис. 4. Мікрофотографії шліфа з краплею Ag—10Sn, застиглою на поверхні ZnO-кераміки, з різними збільшеннями: *a* — ×200; *б* — ×400.

На рис. 3 між керамікою та металом спостерігається перехідний шар. Помітно, що обидві лінії розділу, і між ZnO-підкладкою та перехідним шаром, і між перехідним шаром та застиглою краплею, дуже нерівні. Отже, можна зробити висновок, що перехідний шар є не адсорбційним, а утворений внаслідок взаємодії Ag—5Sn з ZnO, зокрема нерівномірного розчинення компонентів підкладки, можливо утворення проміжної фази, що потребує подальших досліджень ZnO_x.

На рис. 4 чітко видно, що у кераміці під краплею розташована область, яка містить дві фази — темну та світлу (металеву). Ця двофазна область, очевидно, утворилася внаслідок просочення розплаву по порах у кераміці.

Різниця будови перехідних областей для сплавів Ag—5Sn та Ag—10Sn пояснюється тим, що розплав Ag—5Sn не змочував ZnO, тому взаємодія металу з твердим оксидом відбувалася на поверхні керамічного зразка, а розплав складу Ag—10Sn змочував кераміку, що забезпечило можливість просочення рідкого металу по порах у об'ємі кераміки.

Необхідною умовою просочення поруватого матеріалу рідиною є його змочування цією рідиною. Тобто крайові кути змочування повинні бути менше 90°. Проте справедливим є зауваження, що чим краще змочування, тим інтенсивніше відбувається просочення. У нашому випадку крайовий кут змочування складав близько 86°, тому просочення відбулося на невелику глибину, а саме не більше 150 мкм.

Висновки

Підвищення концентрації олова у розплавах Ag—Sn суттєво покращує змочування ZnO-кераміки цими системами, проте формування розвинутих перехідних шарів, а також інтенсивне просочення розплаву вглиб кераміки ускладнює використання даних сплавів для паяння або металізації матеріалів на основі ZnO.

Список літератури

1. Morkoc H., Ozgur U. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons, 2008. 488 p. doi: 10.1002/9783527623945
2. Ozgur U., Alivov Y.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, iss. 4 (041301). P. 1—103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666>
3. Николаева Н.С. Смачивание расплавом Ag керамик на основе ZnO. IX Российская ежегодная конф. молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов”. Сб. материалов. Москва: ИМЕТ РАН, 2012. 395 с.
4. Wang J., Wang H., Xie J., Yang A., Pei A., Wu C., Shi F., Liu Y., Lin D., Gong Y., Cui Y. Fundamental study on the wetting property of liquid lithium. *Energy Storage Mater.* 2018. No. 14. P. 345—350. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.021>
5. Wang C., Gong Y., Liu B., Fu K., Yao Y., Hitz E., Li Y., Dai J., Xu S., Luo W., Wachsmann E., Hu L. Conformal, nanoscale ZnO surface modification of garnet-based solid-state electrolyte for lithium metal anodes. *Nano. Lett.* 2017. Iss. 17. P. 565—571. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04695>
6. Liu Y., Lin D., Liang Z., Zhao J., Yan K., Cui Y. Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode. *Nat. Commun.* 2016. Iss. 7. P. 10992. <https://doi.org/10.1038/ncomms10992>
7. Wojewoda-Budka J., Sobczak N., Morgie J., Nowak R. Reactivity of molten aluminium with polycrystalline ZnO substrate. *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45, No. 16. P. 4291—4298. doi: 10.1007/s10853-010-4379-6
8. Wojewoda-Budka J., Sobczak N., Stan K., Nowak R. Microstructural characterization of the reaction product region formed due to the high temperature interaction of ZnO(0001) single crystal with liquid aluminium. *Arch. Metall. Mater.* 2013. Vol. 58, No. 2. P. 349—353. doi: 10.2478/v10172-012-0197-y
9. Wojewoda-Budka J., Stan K., Nowak R., Sobczak N. High-temperature reactivity and wetting characteristics of Al/ZnO system related to the zinc oxide single

crystal orientation. *J. Mater. Sci.* 2016. Iss. 51. P. 1692—1700. doi: 10.1007/s10853-015-9474-2

10. Григоренко М.Ф., Черніговцев Є.П., Дуров О.В., Полуянська В.В., Євтушенко А.І. Змочування та контактна взаємодія напівпровідникових оксидних матеріалів Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO з металічними розплавами у вакуумі. *Успіхи матеріалознавства*. 2023. № 7. С. 94—103. <https://doi.org/10.15407/materials2023.07.010>
11. Дуров О.В., Полуянська В.В., Стецюк Т.В. Змочування ZnO -кераміки сплавами системи срібло—мідь у вакуумі. *Успіхи матеріалознавства*. 2023. № 7. С. 77—83. <https://doi.org/10.15407/materials2023.07.008>

References

1. Morkoc, H., Ozgur, U. (2008). Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons., 488 p. doi: 10.1002/9783527623945
2. Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoc, H. A. (2005). Comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, iss. 4 (041301), pp. 1—103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666>
3. Nikolayeva, N. S. (2012). Ag melt wetting of ZnO based ceramics. IX Rossiyskaya yezhegodnaya konf. molodykh nauchnykh sotrudnikov i aspirantov “Fiziko-khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh materialov”. Sbornik materialov. Moskva: IMET RAN, 395 p. [in Russian].
4. Wang, J., Wang, H., Xie, J., Yang, A., Pei, A., Wu, C., Shi, F., Liu, Y., Lin, D., Gong, Y., Cui, Y. (2018). Fundamental study on the wetting property of liquid lithium. *Energy Storage Mater.*, No. 14, pp. 345—350. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.021>
5. Wang, C., Gong, Y., Liu, B., Fu, K., Yao, Y., Hitz, E., Li, Y., Dai, J., Xu, S., Luo, W., Wachsmann, E., Hu, L. (2017). Conformal, nanoscale ZnO surface modification of garnet-based solid-state electrolyte for lithium metal anodes. *Nano. Lett.*, Iss. 17, pp. 565—571. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04695>
6. Liu, Y., Lin, D., Liang, Z., Zhao, J., Yan, K., Cui, Y. (2016). Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode. *Nat. Commun.*, Iss. 7, p. 10992. <https://doi.org/10.1038/ncomms10992>
7. Wojewoda-Budka, J., Sobczak, N., Morgie, J., Nowak, R. (2010). Reactivity of molten aluminium with polycrystalline ZnO substrate. *J. Mater. Sci.*, Vol. 45, No. 16, pp. 4291—4298. doi: 10.1007/s10853-010-4379-6
8. Wojewoda-Budka, J., Sobczak, N., Stan, K., Nowak, R. (2013). Microstructural characterization of the reaction product region formed due to the high temperature interaction of $\text{ZnO}(0001)$ single crystal with liquid aluminium. *Arch. Metall. Mater.*, Vol. 58, No. 2, pp. 349—353. doi: 10.2478/v10172-012-0197-y
9. Wojewoda-Budka, J., Stan, K., Nowak, R., Sobczak, N. (2016). High-temperature reactivity and wetting characteristics of Al/ZnO system related to the zinc oxide single crystal orientation. *J. Mater. Sci.*, Iss. 51, pp. 1692—1700. doi: 10.1007/s10853-015-9474-2
10. Grigorenko, M. F., Chernigovtsev, E. P., Durov, O. V., Poluyanska, V. V., Yevtushenko, A. I. (2023). Wetting and contact interaction of semiconductor oxide materials Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO with metallic melts in vacuum. *Usp.*

materialozn., No. 7, pp. 94—103 [in Ukrainian].
<https://doi.org/10.15407/materials2023.07.010>

11. Durov, O. V., Poluyanska, V. V., Stetsyuk, T. B. (2023). Wetting of ZnO-ceramics with alloys of the silver-copper system in vacuum. Usp. materialozn., No. 7, pp. 77—83 [in Ukrainian].
<https://doi.org/10.15407/materials2023.07.008>

Wetting of ZnO-ceramic with alloys of the silver-tin system in vacuum

O. V. Durov*, V. V. Poluyanskaya, T. V. Stetsyuk, A. I. Ievtushenko

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

*E-mail: avdu@ukr.net

ZnO is interesting as a promising material for use in various industries; in these applications there it is a need for metallization of ZnO-based materials, as well as their joining. For these purposes the using of liquid metal fillers is effective. Despite this, there are only a few single works that investigate issues related to the wetting and adhesion of metallic melts on the surface of zinc oxide or materials based on it. Therefore, the wetting of zinc oxide was investigated by Ag—Sn melts. intered ceramics made of pure ZnO without additions with porosity of 15%, silver and tin high purity were studied. Silver-tin alloys were prepared by previous melting in a vacuum. The wetting experiments were performed by the sessile drop method in vacuum. Addition of tin to silver can very significantly improve the wetting of the ZnO melt; there is a clear concentration dependence. The smallest of the contact angle is 57°. For the concentration of tin 5% at., when wetting has not yet been reached, a transition layer is observed between ceramics and metal. It is noticeable that lines, both between the ZnO substrate and the transition layer, and between the transitional layer and the frozen drop, are very uneven. Therefore, it can be concluded that the transition layer was not appeared due to adsorption, but formed as a result of the interaction of Ag—5Sn with ZnO, in particular uneven dissolution of the components of the substrate, possibly with the formation of a non-stoichiometric zinc oxide. In the case of tin concentration 10% (at.), when the melt wet the substrate, there is a zone containing two phases, dark and light (metal) in the ceramics under the drop. This two-phase area is obviously formed as a result of the impregnation of the melt in the pores in ceramic. Therefore, increasing the concentration of tin in Ag—Sn melts significantly improves the wetting of ZnO-ceramic by these systems, but the formation of developed transitional layers, as well as intensive impregnation of the melt deep into the ceramics complicates the use of these alloys for brazing or metallization of materials based on ZnO.

Keywords: zinc oxide, wetting with metals, contact interaction, microstructure, transition layer.