

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-Егтель¹

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 енергію 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 високоцілну 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.

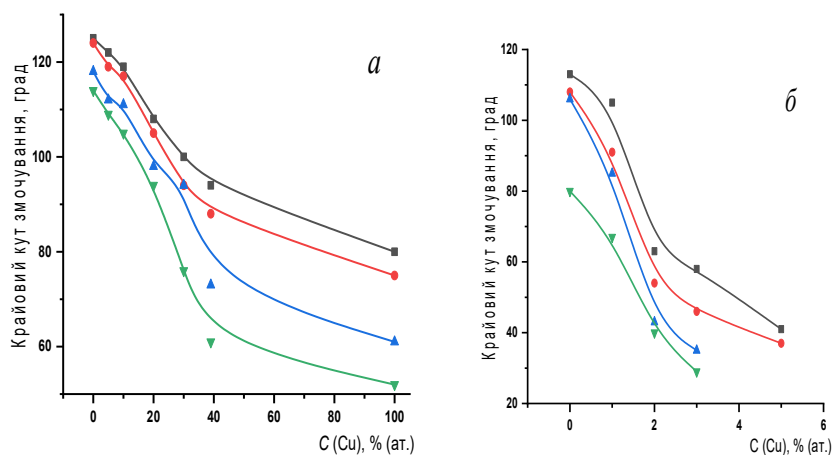


Рис. 1. Залежність крайового кута змочування кераміки SnO₂, що містить 5 (■), 10 (●), 20 (▲) та 40% (мас.) (◇) In₂O₃, від вмісту міді в розплаві срібла (а — вакуум, б — повітря; T = 1273 К).

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.) In₂O₃ 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 SnO₂-кераміки—In₂O₃ з отриманими нами раніше для зразків чистого SnO₂ та легованого оксидами міді та заліза (рис. 2), показало, що склад підкладки також суттєво впливає на змочування, яке покращується у ряду SnO₂ → SnO₂—Fe₂O₃ → SnO₂—CuO → SnO₂—In₂O₃. Отже, додавання оксидів заліза, міді, індію сприяло поліпшенню змочування керамічного SnO₂.

Крім того, слід зазначити, що з нагріванням у повітряному середовищі на підкладках SnO₂—In₂O₃ спостерігається більш швидке розтікання металевих розплавів у порівнянні, наприклад, з керамікою, що містить домішки оксиду заліза. Це може бути обумовлене тим, що Fe₂O₃ є термодинамічно більш стійкою сполукою, ніж In₂O₃, що сприяє більшій поляризації поверхні SnO₂-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)

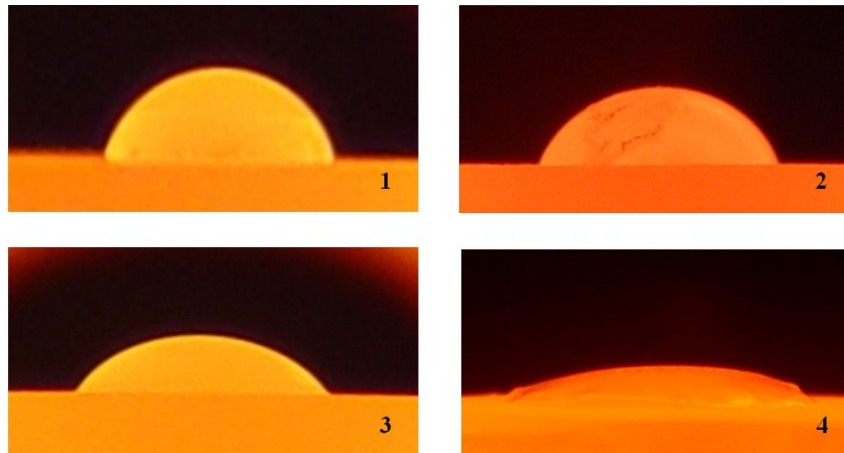


Рис. 2. Фотографії рідких крапель розплаву Ag—3Cu на поверхні SnO₂-кераміки, яка містить певні оксидні добавки: 1 — SnO₂; 2 — SnO₂—1% (мас.) Fe₂O₃; 3 — SnO₂—0,5% (мас.) CuO; 4 — SnO₂—20% (мас.) In₂O₃.

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 доекспериментального 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 доекспериментального 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

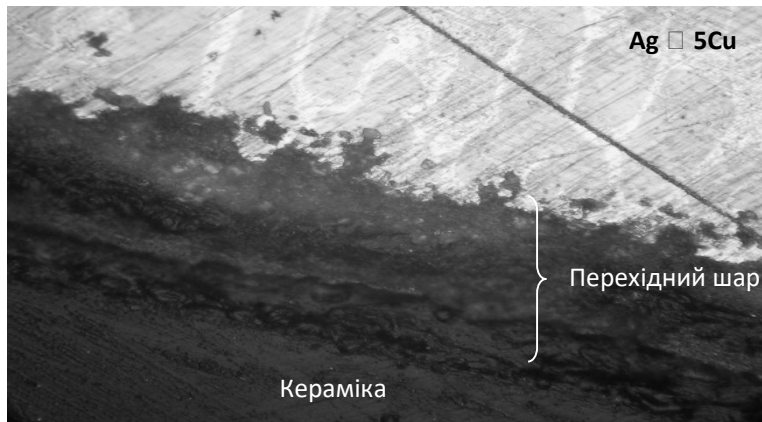


Рис. 3. Мікроструктура контактної зони в системі (Ag—5Cu)—SnO₂—20% (мас.) In₂O₃ (шліф отриманий після дослідження по змочуванню на повітрі, 1273 К), (×1000).

іон комплексу адсорбується на негативно зарядженій твердій поверхні іонної підкладки. Локалізація зовнішніх електронів металевго атома на кисні повинна послабити металевий зв'язок іона Me²⁺ з нейтральними атомами металу. Таким чином, зв'язок між іоном Me²⁺ 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 металевго іона (Me⁺ або Me²⁺). Роль кисню не є винятковою. Інші неметалеві елементи з високою спорідненістю до електрона, зокрема сірка, селен, галогени, а також складні аніони (SO₄²⁻, PO₄³⁻ тощо), можуть спричиняти подібний ефект, поліпшуючи змочування [21].

Висновки

Враховуючи отримані експериментальні дані, можна стверджувати, що добавки міді в розплав 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., Найдіч 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-controlled 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 ionic–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 equilibrium in 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. Advance in the theory of ceramic/liquid metal systems wettability. Peculiarity of contact processes for transition and 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. Ommen M., Klotz U.E., Fallheier I. Wetting phenomenon in 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 rutile TiO₂ 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