

Змочування та контактна взаємодія напівпровідникових оксидних матеріалів Ga₂O₃, In₂O₃, 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

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 Ga_2O_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 SnO_2 [3, 5]. Дані щодо змочування оксидів галію, індію металами в літературі практично відсутні. Для оксиду цинку відомі дані стосуються змочування 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 Ga_2O_3 , In_2O_3 , полірованих підкладок 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.

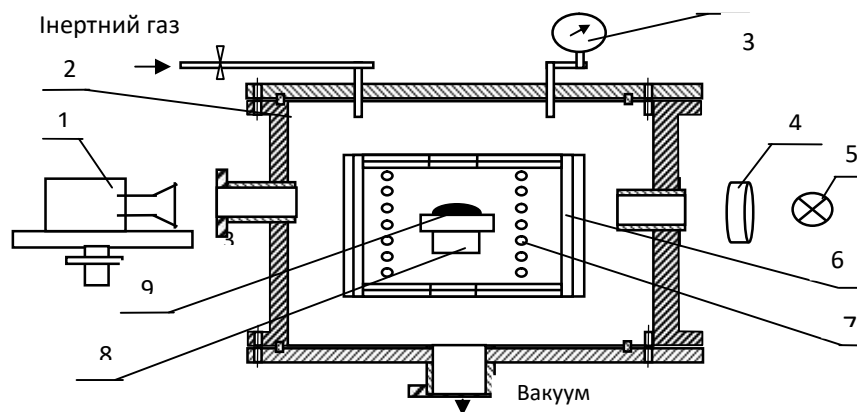


Рис. 1. Схема вакуумної установки для плавлення/синтезу металів: 1 — фото- або відеокамера; 2 — вакуумна камера; 3 — манометр; 4 — конденсор; 5 — освітлювальна лампа; 6 — екран; 7 — нагрівач; 8 — столик; 9 — підкладка (тигель) з краплею металу [8].

Зразки In_2O_3 та Ga_2O_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 ~ 1073 К. У випадку ZnO досліджувалася спечена кераміка з чистого оксиду без добавок поруватістю 15%. Поверхня 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 Ga_2O_3 та In_2O_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 сублімацію 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	
		Ga_2O_3	In_2O_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
ПОС-61 (61,9% (мас.) Sn)	723	126	119
	1073	121	
	443	128	
	473	125	130
	523	125	127
	673	123	122
773	122	120	
923	119		

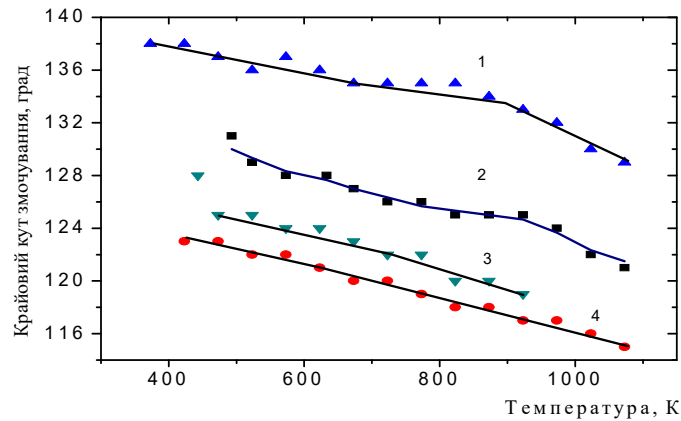


Рис. 2. Температурна залежність крайового кута змочування Ga_2O_3 розплавленими металами та сплавами у вакуумі: 1 — галій; 2 — олово; 3 — ПОС-61; 4 — індій.

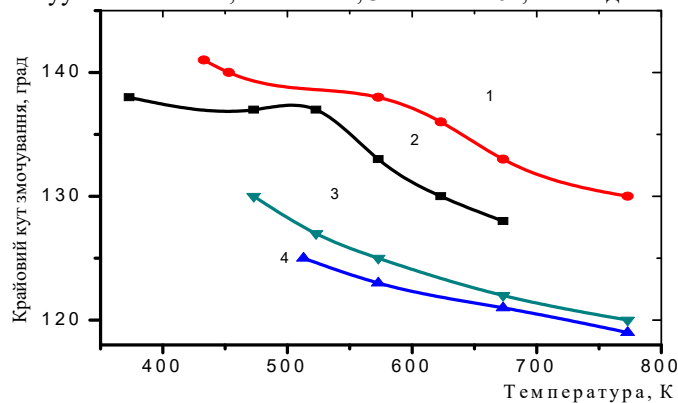


Рис. 3. Температурна залежність крайового кута змочування In_2O_3 розплавленими металами та сплавами у вакуумі: 1 — індій; 2 — галій; 3 — ПОС-61; 4 — олово.

діапазон температур, а отже й спектр досліджуваних металів і сплавів, було суттєво обмежено. Досліди на поверхні In_2O_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° , для змочування індієм — від 123 до 115° , а у системі оксиду індію для змочування припоєм ПОС-61 крайові кути змінюються від 130 до 120° , демонструючи, в цілому, низький ступінь змочування порошковатих

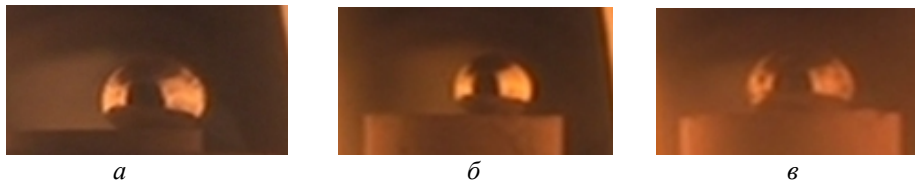


Рис. 4. Краплі розплавів олова (а), галію (б) та припою ПОС-61 (в) на поверхні підкладки оксиду галію при температурах 1023 (а, б) та 923 К (в) .



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

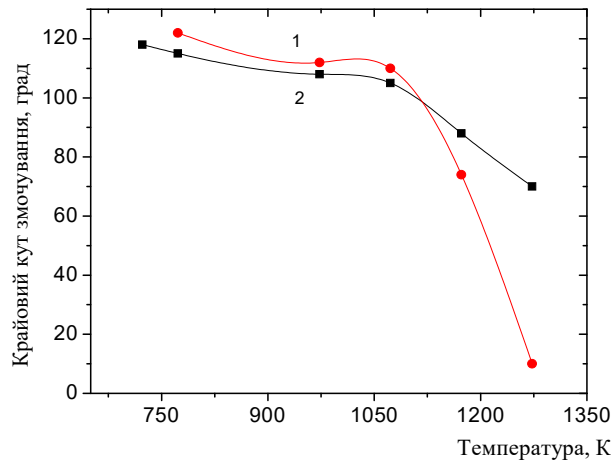


Рис. 6. Температурна залежність крайового кута змочування ZnO розплавленими металами у вакуумі: 1 — галій; 2 — олово.

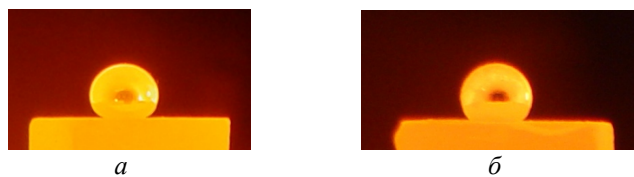


Рис. 7. Краплі розплавів золота (а) та срібла (б) на поверхні підкладки оксиду цинку при температурах 1373 (а) та 1273 К (б).



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 σ_{pr} — міжфазна енергія на границях поділу рідина—газ; θ — 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).



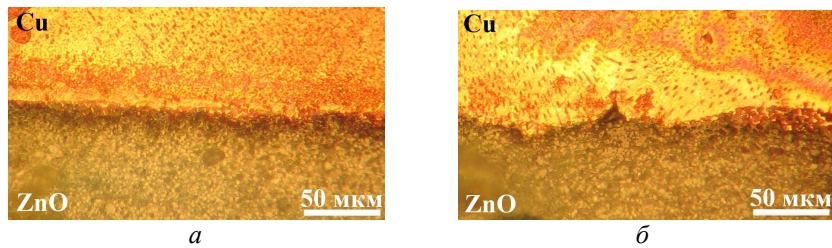


Рис. 10. Мікрофотографії міжфазової області, отримані зі шліфа, виготовленого з дослідного зразка після експерименту по змочуванню ZnO-кераміки чистою міддю у вакуумі (1373 К, 40 хв) ($\times 400$): *a* — тонкий перехідний шар; *б* — ознаки розчинення ZnO, острівцеві нової фази.

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

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

де σ — 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).

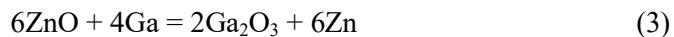
На рис. 9 представлено краплю міді на поверхні ZnO-кераміки, на рис. 10 — мікрофотографії перехідної області між застиглою міддю та ZnO-керамікою.

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 O₂ 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/м² для чистої міді до 530 мДж/м² — 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° , для Ga — від 49° та для Ge — від 42° до повного розтікання.

З урахуванням значень ΔG 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 Ga_2O_3 та In_2O_3 ($\theta > 90^\circ$) у вакуумі. Температурні залежності мають лінійний характер. Крайові кути варіюють з температурою у незначних межах, наприклад для системи Ga_2O_3 крайові кути змочування Ga змінюються від 138 до 129° 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° — 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 Ga₂O₃, In₂O₃, ZnO with metallic melts in vacuum

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

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

*E-mail: 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 Ga₂O₃, In₂O₃ 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.*