

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 дослідів 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 нанооб'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° , грані (110) — 17° , грані (100) — 9° . 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 —

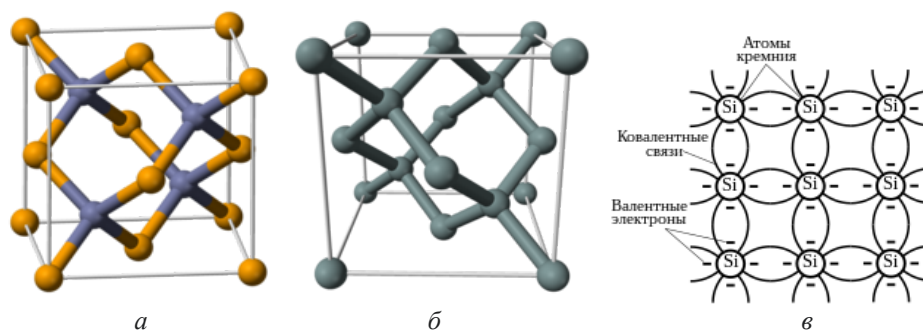


Рис. 1. Кристалічні структури селеніду цинку (а) та кремнію (б) і схема ковалентних зв'язків у кристалічному кремнії (в).

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

Сполука	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ΔH_{298}° , кДж/моль	Різниця електро- негативностей	Густина $\rho \cdot 10^3$ (кг/м ³) при 25 °С
ZnS	1827 ± 20 при 10 ⁶ Па	-205,2 ± 25	1,0	6,0
ZnSe	1327 ± 15 при 10 ⁶ 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 -гібридації 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 густина 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 прицілах [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⁻¹. 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, Pb марки ОВЧ, Al марки А-995, монокристалічний Ge (чистотою $\geq 99,995\%$), електrolітичні 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 контакт з фторидом кальцію при температурі 1250 °С та витримці впродовж однієї години було менше 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

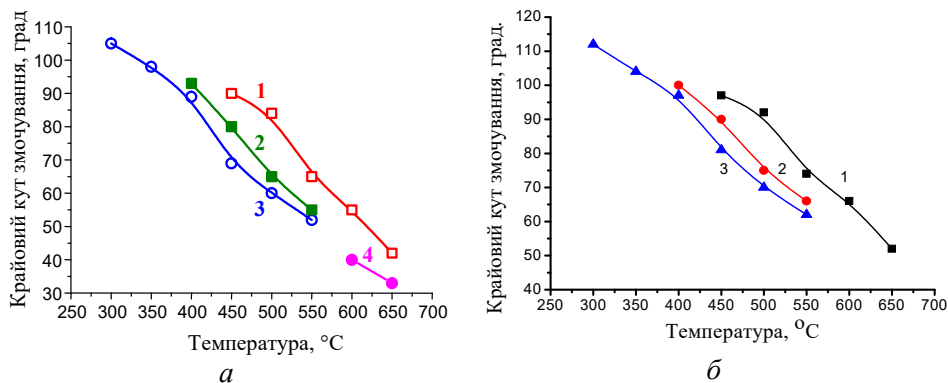


Рис. 2. Змочування селеніду (а) та сульфиду (б) цинку металевими розплавами (50% (ат.) In + 50% (ат.) Sn) + 2,5% (ат.) Ti (1), (50% (ат.) In + 50% (ат.) Sn) + 5% (ат.) Cu + 2,5% (ат.) Ti (2), (50% (ат.) In + 50% (ат.) Sn) + 5% (ат.) Cu + 5% (ат.) Ti (3), In + 15,8% (ат.) Cu (4).

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 °C [24]). Германій краще змочується оловом, ніж індієм та свинцем.

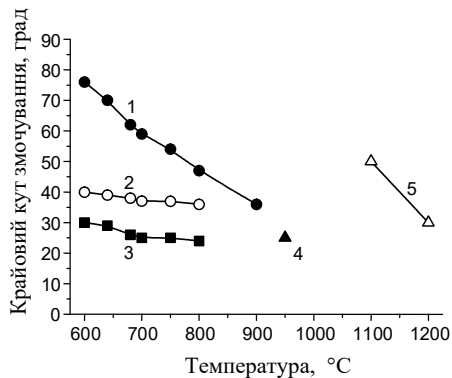


Рис. 3. Температурна залежність крайового кута змочування кремнію розплавами Al (1), Al—13% (мас.) Si (2), Al—5% (мас.) Si—1% (мас.) V (3), Ge (4), Ge—7% (мас.) Si (5).

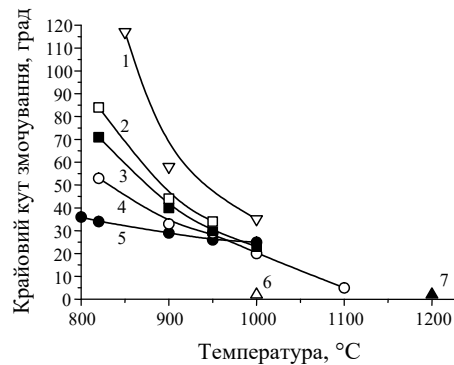


Рис. 4. Змочування підкладок кремнію розплавами Ag—4,5% (мас.) Si (1), Ag (2), Cu—5% (мас.) Si (3), Cu (4), Cu—72% (мас.) Ag (5), Ni (6) та Fe (7).

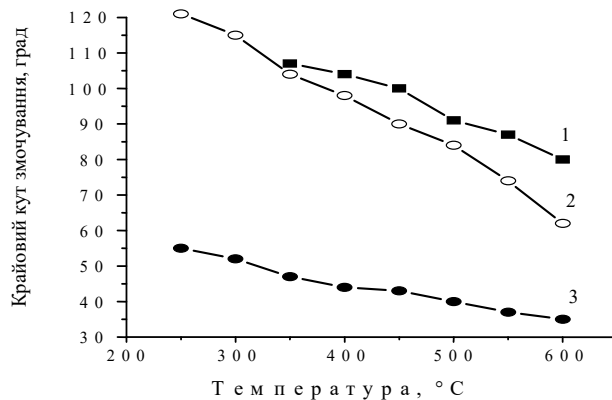


Рис. 5. Змочування підкладок германію розплавами легкоплавких металів Pb (1), In (2) та Sn (3).

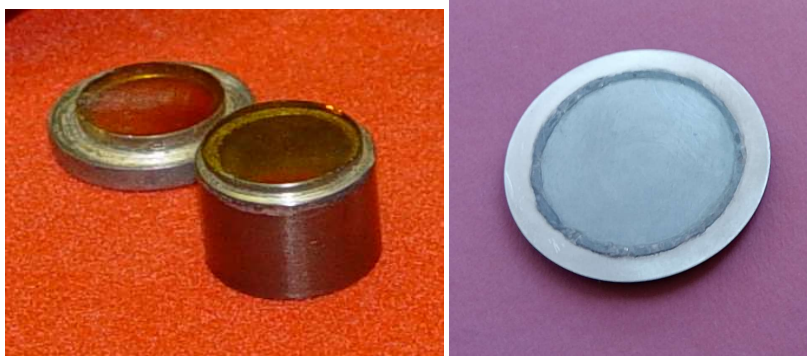


Рис. 6. Паяні з'єднання селеніду цинку (а) та германію (б).

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.
18. Crystran. Germanium optical material. 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 metal 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.: Knunians I. L. (gol. red.). Moscow: Sov. Ien., T. 1. P. 531. 623 p. [in Russian].
13. Chemical encyclopedia. In 5 vol. (1990) / Redkol.: Knunians 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
18. Crystran. Germanium optical material. 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.*