



## ПАЙКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ И ЧИСТОМ КИСЛОРОДЕ

Академик НАН Украины **Ю. В. НАЙДИЧ**, **Т. В. СИДОРЕНКО**, инж., **А. В. ДУРОВ**, канд. хим. наук  
(Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины)

Для сегнетоэлектрической керамики на основе  $\text{BaTiO}_3$  разработаны технология пайки в воздушной среде и атмосфере технически чистого кислорода, а также способ нанесения покрытий с использованием металлических расплавов с высокой степенью смачиваемости керамики. Созданная технология позволяет значительно увеличить адгезионную прочность покрытий и паяных соединений, расширяет и открывает новые возможности создания различных приборов и устройств.

*Ключевые слова:* пайка, металлизация, сегнетоэлектрическая керамика, титанат бария, металл-кислородная технология

В современной электротехнике и электронике особое место занимают функциональные керамические материалы, в состав которых входят соединения со структурой перовскита, подобные титанату бария  $\text{BaTiO}_3$  (такая структура основана на соотношении трех атомов кислорода к каждым двум атомам металла). Эти материалы имеют достаточно широкую сферу применения, например, при создании многослойных конденсаторов с высокой емкостью, датчиков электрического поля, множества пьезо- и сегнетоэлектрических приборов (сенсоров, приводов), термисторов.

Металлические покрытия на поверхности керамики могут служить электродами для конденсаторов или промежуточным слоем для соединения керамики с металлом посредством пайки [1].

Перовскитная керамика на основе титаната бария существует в двух состояниях: сегнетоэлектрик (стехиометрическое соединение  $\text{BaTiO}_3$ ) и полупроводник (структура с дефектом по кислороду  $\text{BaTiO}_{3-x}$ , которая образуется, в частности, при отжиге сегнетоэлектрической керамики  $\text{BaTiO}_3$  в высоком вакууме) [2]. Полупроводниковую керамику применяют в электронике и электротехнике. Нами разработана технология вакуумной пайки перовскитной полупроводниковой керамики  $\text{BaTiO}_{3-x}$  с использованием припоев, которые содержат адгезионно активный компонент, например, титан [3]. Пайку выполняют в высоком вакууме при температуре 700...1000 °С, поэтому она не может быть применима для соединения сегнетоэлектрической керамики  $\text{BaTiO}_3$ .

Титанат бария стехиометрического состава, имеющий высокие сегнето- и пьезоэлектрические свойства, может нагреваться без изменений только в среде, содержащей кислород (воздух). Для

соединения таких материалов используют специальные припои и технологические процессы. Благоприятным обстоятельством является то, что кислород, растворенный в некоторых металлах, способствует значительному увеличению степени смачивания и адгезии этих металлов к керамике. Эффект влияния кислорода на смачиваемость, а также на поверхностное и межфазное натяжение металлических расплавов исследовали в работах [4–6]. Установлено, что кислород активно повышает адгезию меди, серебра, никеля и некоторых других металлов к ионным соединениям, например, к оксидам. Детально были изучены следующие системы:  $\text{Cu-O-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu-O-MgO}$ ,  $\text{Ni-O-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag-O-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag-Cu-O-Al}_2\text{O}_3$ . Особенно в этом плане интересна система  $\text{Ag-Cu-O}$ . Нами высказано предположение, что металл-кислородная технология применима и для соединения сегнетоэлектрического титаната бария.

Согласно [7] адгезионно активное действие кислорода объясняется тем, что добавка в жидкий металл какого-либо металлоида, имеющего достаточное сродство к электронам, оттягивает последние от атомов металла. Они превращаются в положительные ионы, которые связываются с анионами твердой фазы, что приводит к смачиваемости ионного кристалла металлическим расплавом.

В настоящее время известна лишь одна работа [8], которая посвящена пайке перовскитного соединения  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$  сплавами системы  $\text{Ag-CuO}$ . Научные основы этого процесса пока не разработаны, а причины смачивающего действия кислорода не объяснены. К сожалению, авторам [8], очевидно, не известны наши работы 1960–1970-х годов [4–6], касающиеся оксидных материалов.

Целью настоящей работы стало изучение смачивания керамических сегнетоэлектрических материалов на основе  $\text{BaTiO}_3$  металлическим расплавом, разработка составов припоев и техноло-



гических режимов получения паяных соединений керамики  $\text{BaTiO}_3$  между собой и с металлами, а также создание адгезионнопрочного металлического покрытия на поверхности сегнетоэлектрической перовскитной керамики. В качестве основы припоев использовали сплавы системы  $\text{Ag-Cu-O}$ .

Образцы керамики на основе титаната бария специально изготовлены твердофазным синтезом в лаборатории (ИПМ им. И. Н. Францевича НАН Украины) М. Д. Глинчук. Используемые в экспериментах диски из керамики  $\text{BaTiO}_3$  имели диаметр 20 мм и толщину 3 мм. Пористость образцов составляла не более 3,5%. Подложки из керамики  $\text{BaTiO}_3$  шлифовали и полировали. Шероховатость поверхности составляла 0,02. Степень смачивания керамики  $\text{BaTiO}_3$  исследовали с помощью метода сидящей капли.

Эксперименты и технологические процессы осуществляли в воздушной среде (такие исследования до настоящего времени не проводили). Была создана специальная установка, в которой опыты выполняли в проточном кислороде при незначительном противодавлении. Температура эксперимента составляла 980, 1050, 1100 °С. Использовали технически чистый кислород. Предполагалось, что незначительные примеси азота и некоторых других элементов существенного влияния на результаты экспериментов не окажут.

Изменение краевого угла смачивания  $\theta$  керамики  $\text{BaTiO}_3$  в зависимости от содержания меди в расплаве представлено на рис. 1. При температуре 980 °С в условиях вакуума для чистого серебра краевой угол смачивания составлял около 130°, в воздухе — 96°, а в чистом кислороде — 75°. Добавка около 10 ат. % меди в серебро приводит к уменьшению краевого угла смачивания до 45...47° (в воздушной среде) и почти полного растекания сплава ( $\theta \approx 5...10^\circ$ ) в чистом кислороде.

Повышение температуры интенсифицирует процесс смачивания — краевой угол уменьшается до 25...30° в воздушной среде (при содержании 10 ат. %  $\text{Cu}$  в расплаве серебра) [9]. В случае использования чистого кислорода полное растекание может быть достигнуто уже при 6...7 ат. %  $\text{Cu}$ .

Причины большой капиллярной активности сплавов в чистом кислороде заключаются в значительной равновесной концентрации кислорода в расплаве при его большом парциальном давлении в окружающей среде (парциальное давление кислорода в воздухе составляет 21 кПа, чистого кислорода — 100 кПа). В соответствии с законом Сивертса концентрация кислорода, растворенного в расплаве серебра на воздухе, равна

$$[\text{O}]_{\text{воздух}}^{\text{Ag}} = k \sqrt{0,21},$$

а в чистом кислороде

$$[\text{O}]_{\text{чис. кислород}}^{\text{Ag}} = k \sqrt{1}.$$

Поскольку растворимость кислорода в серебре на воздухе при 980 °С составляет 10,5 см<sup>3</sup>/г, можно рассчитать, что в чистом кислороде она будет в 2,2 раза больше, т. е. около 22,9 см<sup>3</sup>/г.

Таким образом, пайка сегнетоэлектрической керамики  $\text{BaTiO}_3$  может осуществляться в воздушной среде, а лучше в чистом кислороде.

В сочетании керамика/керамика был использован припой состава  $\text{Ag} + 10...15$  ат. %  $\text{Cu}$  (в воздушной среде) и  $\text{Ag} + 3...5$  ат. %  $\text{Cu}$  (в чистом кислороде).

При соединении сегнетоэлектрической керамики с металлом в качестве последнего, как показала практика, следует использовать платину, обеспечивающую получение прочных однородных паяных швов.

Разработан вариант нанесения серебряно-медного покрытия с последующим припайванием к нему платинового проводящего электрода, в качестве которого успешно использовали серебряную проволоку.

Прочность паяных соединений определяли на отрыв и сдвиг. Известно, что она зависит от прочности самой керамики. Прочность образцов полученных нами паяных соединений составляла от 20 до 50 МПа. Эти значения можно повысить, если использовать беспористую, хорошо спеченную керамику (прочность плотной керамики из оксида алюминия может составлять около 100 МПа). Отметим, что прочность паяных соединений часто не является критической характеристикой контакта перовскитная керамика/металлический расплав, поскольку при практическом применении устройств на основе сегнетоэлектрических материалов механические нагрузки бывают не столь значительными.

Важной задачей является нанесение тонкого металлического покрытия на сегнетоэлектрическую керамику (например, прослойки конденсато-

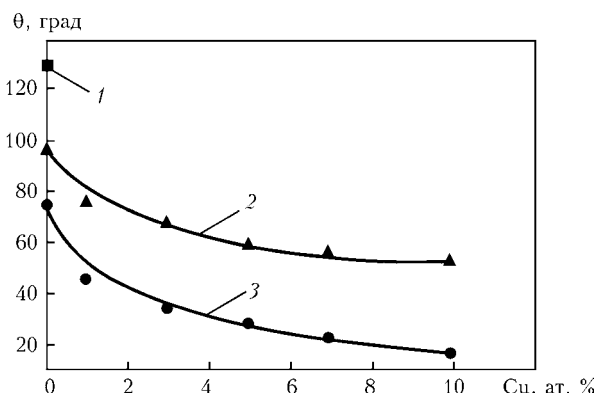


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  керамики  $\text{BaTiO}_3$  расплавами системы  $\text{Ag-Cu-O}$  от содержания в них меди при 980 °С: 1 — расплав чистого серебра в вакууме; 2, 3 — расплав системы  $\text{Ag-Cu}$  соответственно в воздушной среде и чистом кислороде

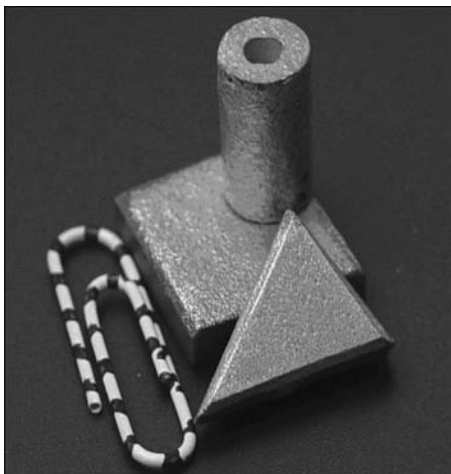


Рис. 2. Образцы сегнетоэлектрической керамики BaTiO<sub>3</sub>, металлизированные с использованием металл-кислородной технологии

ра). При этом требуется обеспечить высокое смачивание металлом поверхности керамики. Теоретически для получения непрерывной пленки из жидкого металла необходимо, чтобы коэффициент растекания имел положительное значение:

$$K = W_a - W_k,$$

где  $W_a$ ,  $W_k$  — работа соответственно адгезии и когезии.

Это может быть реализовано, если в качестве атмосферы использован чистый кислород. В случае воздушной среды применяли специальные способы: оксид меди CuO наносили на керамику в виде порошка и отжигали на воздухе для формирования сплошного слоя, а затем наносили смесь порошков серебра и платины и отжигали при 970 °С. При этом в системе присутствуют металлический расплав и твердый металл (платина) в высокодисперсном состоянии, благодаря чему сохраняется однородность покрытия. Образцы металлизированной сегнетоэлектрической керамики BaTiO<sub>3</sub> представлены на рис. 2.

С помощью металл-кислородной технологии получены паяные соединения сегнетоэлектрической керамики BaTiO<sub>3</sub> между собой и с металлическими электродами (рис. 3).

Таким образом, впервые исследовано смачивание керамики BaTiO<sub>3</sub> в чистом кислороде. Использование кислородной среды при давлении в 100 кПа интенсифицирует капиллярные свойства

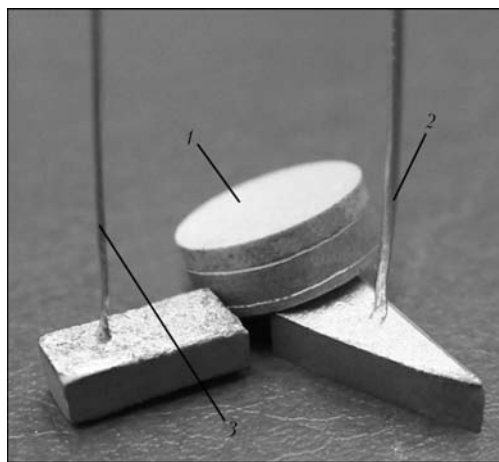


Рис. 3. Пайка и металлизация керамики BaTiO<sub>3</sub> с использованием металл-кислородной технологии: 1 — соединение керамика–керамика; 2 — платиновая проволока–керамика; 3 — серебряная проволока–керамика

расплавов системы Ag–Cu–O, уменьшает краевой угол смачивания вплоть до полного растекания при содержании 7...10 ат. % Cu в сплаве.

На основе полученных данных разработана металл-кислородная технология металлизации и пайки керамики BaTiO<sub>3</sub> на воздухе и в чистом кислороде.

1. *Термостойкие диэлектрики и их спаи с металлами в новой технике* / А. М. Рубашов, Г. И. Бердов, Н. В. Гаврилов и др. — М.: Атомиздат, 1980. — 246 с.
2. *Бурсиан Е. В. Нелинейный кристалл (титанат бария)*. — М.: Наука, 1974. — 296 с.
3. *Найдич Ю. В., Сидоренко Т. В., Дуров А. В.* Процессы металлизации и пайки перовскитной керамики на основе титаната бария // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. — 2007. — **40**. — С. 63–69.
4. *Еременко В. Н., Найдич Ю. В.* Смачивание поверхностей окислов растворами металл-кислород // *Электроника*. — 1959. — **4**. — С. 136.
5. *Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Носонович А. А.* Поверхностная активность кислорода в системе медь-кислород // *Журн. физ. химии*. — 1960. — **XXXIV**, № 5. — С. 1018.
6. *А. с. 149020 СССР, МКИ 49 Н 25.* Способ пайки керамических деталей / Ю. В. Найдич, В. Н. Еременко. — Оpubл. 05.08.62; Бюл. № 4.
7. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — Киев: Наук. думка, 1972. — 196 с.
8. *Erskine K. M., Meier A. M., Pilgrim S. M.* Brazing perovskite ceramics with silver/copper oxide braze alloys // *J. Mater. Sci.* — 2002. — **37**. — P. 1705.
9. *Найдич Ю. В., Сидоренко Т. В.* Процеси змочування перовскітової BaTiO<sub>3</sub>-кераміки металічними розплавами // *Доп. НАН України*. — 2008. — № 9. — С. 99–104.

The technology for brazing in air and in pure oxygen atmosphere, as well as the method for deposition of coatings by using metal melts with a high degree of wettability of ceramics have been developed for the BaTiO<sub>2</sub>-based ferroelectric ceramics. The technologies developed make it possible to substantially increase adhesion strength of the coatings and brazed seams, widen the existing possibilities and open up the new ones for the manufacture of different instruments and devices.

Поступила в редакцию 12.09.2008