

Академік НАН України Ю. В. Найдіч, Т. В. Сидоренко

## Процеси змочування перовськітової ВаТіО<sub>3</sub>-кераміки металічними розплавами

*The complex research of the contact interaction and wetting of BaTiO<sub>3</sub> — perovskite ceramics by metal melts is carried out. Two states of barium titanate were studied:*

*1. semiconducting BaTiO<sub>3-x</sub> — with oxygen defect. The experiments in vacuum for 13 pure metals and for Ti-containing alloys Cu–Sn–Ti, Cu–Ga–Ti and Ag–Cu–Ti are executed. The majority of metals do not wet barium titanate. The addition of Ti sharply increases capillary properties and adhesion;*

*2. ferroelectric stoichiometric BaTiO<sub>3</sub>. The studies of alloys Ag–Cu–O in air are carried out. Oxygen dissolved in alloy Ag–Cu works as a strong adhesive element. Compositions of capillary active alloys and modes of brazing and metallization of barium titanate with high strength of a contact are recommended.*

Технічна кераміка з особливими електрофізичними властивостями стає все більш важливою для сучасного приладобудування. Чільне місце в електротехніці та електроніці займають керамічні матеріали, до складу яких входять сполуки зі структурою перовськіту типу титанату барію (ВаТіО<sub>3</sub>). Вони мають широку сферу застосування, наприклад як керамічні електрофільтри, у багатошарових керамічних конденсаторах, датчиках електричного поля, варикондах, у багатьох п'єзо- та сегнетоелектричних пристроях (сенсорах, приводах тощо) [1].

При нагріванні у високому вакуумі при досить високих температурах (~ 1000–1100 °С) ВаТіО<sub>3</sub>-кераміка втрачає кисень, що призводить до перетворення діелектричного сегнетоелектрика у напівпровідник [2] (питомий опір 300 Ом · см). Напівпровідниковий ВаТіО<sub>3</sub> характеризується надвисоким значенням позитивного температурного коефіцієнта електроопору особливо при температурах, близьких до температури Кюрі (електроопір різко зростає на кілька порядків).

Ступінь змочування перовськітової кераміки рідкими металами та інтенсивність взаємодії між розплавленим металом та твердою фазою визначають також і електричні властивості контакту [3].

З наукової точки зору, дослідження адгезії та капілярних властивостей ВаТіО<sub>3</sub>-сполуки з різним типом та зарядом катіонів також представляє значний інтерес. Змочування розплавами металів “класичних” оксидних матеріалів (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>) вивчали досить детально, зокрема в роботах [4, 5]. Але лише до одиничних робіт останнього часу належать дослідження контактних властивостей деяких металів відносно до перовськітової кераміки, зокрема ВаТіО<sub>3</sub> [6–8]. Однак закономірності процесу формування адгезійно міцного контакту залишаються невивченими. Саме тому ми приділяємо велику увагу детальному вивченню явищ змочування, адгезії та інтенсивності взаємодії ВаТіО<sub>3</sub> перовськітової кераміки з металічними розплавами. При цьому досліди планувалося проводити в двох напрямках: для сегнетоелектричного та напівпровідникового типів ВаТіО<sub>3</sub>-кераміки.

Загалом високий ступінь змочування твердих тіл розплавленими металами забезпечується досить інтенсивною хімічною реакцією, що проходить на міжфазовій межі. Для класичних оксидів реакція металу з киснем оксиду є визначальною. Це зумовлено тим, що

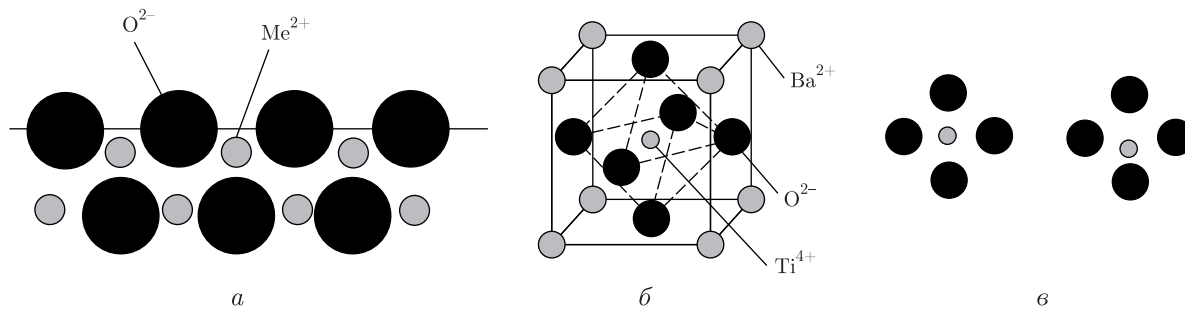


Рис. 1. Будова поверхневого шару тугоплавких оксидів, за Вейлем, (а), кубічної кристалічної ґратки  $BaTiO_3$  (б) та зміщення  $Ti^{4+}$  при поляризації (в)

розмір іонів кисню значно перевищує розмір металевого іона. Наприклад, для  $Al_2O_3$  радіус іона алюмінію ( $Al^{3+}$ ) дорівнює 0,05 нм, а для кисню  $O^{2-}$  — 0,14 нм. Стосовно до моделі Вейля (W. A. Weyl, 1953), великий розмір та відповідно більш високе значення поляризованості аніонів кисню у порівнянні з катіонами металу спричиняє реконструкцію оксидної поверхні після її утворення, і, внаслідок дії поля об'ємних сил міжатомного зв'язку, відбувається деформація аніонів і зміщення катіонів від поверхні углиб речовини (кераміки). Таким чином, іони кисню в основному формують поверхню бінарного оксиду, заряджену негативно (рис. 1, а). Метали Sn, Ag, Cu та багато інших не змочують такі оксиди. Необхідний ступінь змочування досягається легуванням означених металів елементами з високою спорідненістю до кисню. Це можуть бути перехідні метали типу Ti, Zr тощо. Звичайно, що ці технічні операції проводяться лише у високому вакуумі. Загальні закономірності повинні мати місце і для напівпровідникового нестехіометричного титанату барію у вакуумному середовищі.

Структура поверхні  $BaTiO_3$  з двома катіонами різних розмірів та валентностей потребує спеціального розгляду. Іони титану ( $r_{Ti^{4+}} = 0,068$  нм) розміщуються в октаедричних пустотах, утворених кисневими іонами, і мають досить значний простір для переміщення, зважаючи на розміри елементарної комірки  $BaTiO_3$  ( $a = 0,4011$  нм для кубічної ґратки), як це показано на рис. 1, б, в. Це і пояснює значну рухливість іонів титану, які ніби вільно “вісять” в октаедричному оточенні іонів кисню, що і визначає велику поляризаційну здатність титанату барію під дією електричного поля. З іншого боку, така підвищена рухливість  $Ti^{4+}$  призводить (за схемою Вейля) до ще більшого їх зміщення углиб кристалу після утворення поверхні. Тобто для  $BaTiO_3$  взаємодією металу розплавленої фази з катіоном  $Ti^{4+}$  можна знехтувати. Але на поверхні  $BaTiO_3$ , крім кисню, присутні також значного розміру іони барію, тобто ситуація більш складна. Однак, спираючись на розмір іона барію ( $r_{Ba^{2+}} = 0,135$  нм), іона кисню ( $r_{O^{2-}} = 0,140$  нм), а також на хімічну формулу та структуру кристалічної ґратки  $BaTiO_3$ , можна розрахувати, що для випадково орієнтованої поверхні  $BaTiO_3$ -фази, доля поверхні, що припадає на  $Ba^{2+}$ , відносно невелика і становить  $\sim 1/4$ , а кисню  $\sim 3/4$ , але атоми розплавленого металу можуть взаємодіяти також і з барієм.

Ще в кінці 1950-х — на початку 1960-х років було показано, що кисень активно підвищує адгезію Cu, Ag, Ni та деяких інших металів до іонних сполук, зокрема оксидів. Детально вивчено системи Cu—O— $Al_2O_3$ , Cu—O—MgO, Ni—O— $Al_2O_3$ , Ag—O— $Al_2O_3$ , Cu—Ag—O— $Al_2O_3$ . При цьому був з'ясований механізм адгезійної дії кисню, точніше метал-кисневих комплексів, що утворюються у кисневмісних сплавах, створена теорія цих явищ (В. М. Єременко з співавторами, 1960). Особливо привабливою є система Ag—Cu—O, в якій фіксувалися найвищі капілярні властивості та адгезія до оксидних матеріалів. Змочування та паяння такими

сплавами іонних сполук, зокрема, оксидів, отримало назву “метал-киснева технологія”, яку розроблено в Інституті проблем матеріалознавства НАН України (1961 р.). Ми припускаємо, що ця технологія буде “працювати” і для сегнетоелектричного  $\text{BaTiO}_3$ . На жаль, авторам робіт [9, 10], що намагалися отримати досить щільний контакт перовськітових сполук за допомогою сплавів  $\text{Ag-Cu-O}$ , залишилися невідомими вище згадані дослідження.

**Матеріали та методика експериментів.** Для досліджень був обраний широкий спектр металів і сплавів, які мають значну сферу застосування в електрокерамічних пристроях: чисті метали ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ); титановмісні сплави  $\text{Cu-Sn-Ti}$ ,  $\text{Cu-Ga-Ti}$ ,  $\text{Ag-Cu-Ti}$  (для напівпровідникової сполуки  $\text{BaTiO}_{3-x}$ ), а також система  $\text{Ag-Cu-O}$  (для сегнетоелектричного титанату барію).

Металічні сплави виготовляли *in situ* при сплавленні. Керамічні диски  $\text{BaTiO}_3$  мали діаметр  $\sim 20$  мм. Поруватість зразків становила не більше 3,5%. Шорсткість поверхні становила  $R_a = 0,021$  мкм. Вивчення змочування  $\text{BaTiO}_3$ -кераміки чистими металами проводилося методом форми нерухокої “сидячої” краплі у вакуумі не нижче  $10^{-4}$  Па при температурі 600–1600 °С. Частину зразків сегнетоелектричного  $\text{BaTiO}_3$  відпалювали у вакуумі при  $\sim 1200$  °С. Досліджувалися як відпалені, так і невідпалені зразки перовськітового  $\text{BaTiO}_3$ .

**Результати та їх обговорення.** *Напівпровідниковий  $\text{BaTiO}_{3-x}$ .* Більшість металів не змочують поверхню  $\text{BaTiO}_3$ -кераміки. Найменший крайовий кут змочування ( $\theta$ ) 78° має алюміній. Деякі результати досліджень змочування  $\text{BaTiO}_3$  наведені в роботах [6, 7]. В цілому спостерігається певна відповідність отриманих даних. Наприклад, значення крайових кутів змочування для  $\text{Ag}$  та  $\text{Au}$  у роботі [6] відповідають нашим даним, хоча значення  $\theta = 102^\circ$  для  $\text{Cu}$  (на відміну від отриманих нами  $126^\circ$ ) вважаємо заниженими.

Адгезія металів до оксидів кількісно визначається конкурентною взаємодією з киснем металу твердофазового оксиду та металом рідкої фази [11]. Для одного й того самого оксиду твердої фази робота адгезії розплавлених металів збільшується з підвищенням хімічної спорідненості металу до кисню (тобто зі збільшенням вільної енергії утворення оксиду розплавленого металу). Для  $\text{BaTiO}_3$  при розрахунку адгезії слід просто додавати у відповідному співвідношенні ще одну складову адгезії (крім адгезії метал — кисень) — енергію утворення хімічних зв'язків метал — барій. Можна провести аналіз адгезійної взаємодії метал — барій таким чином. Вільна енергія (або теплота) утворення інтерметалідів (хімічних сполук двох металів), як правило, становить значно меншу величину (через меншу різницю електрохімічних факторів компонентів) порівняно зі сполуками метал — неметал (електронегативні елементи з високою спорідненістю до електрону — кисень, сірка, галогени тощо).

Беручи до уваги ці фактори (розмірний — значно менша площа, зайнята  $\text{Ba}^{2+}$ , та хімічний, термодинамічний), треба віддати значну перевагу в адгезії металу до  $\text{BaTiO}_3$  утворенню хімічних зв'язків металу розплавленої фази саме з киснем поверхні (а не з барієм). Тому логічно зіставити ступінь змочування сполуки  $\text{BaTiO}_3$  розплавленим металом зі спорідненістю останнього до кисню. (Дані рис. 2 загалом підтверджують таку кореляцію).

Результати наших досліджень стосовно змочування  $\text{BaTiO}_3$ -кераміки титановмісними сплавами представлені на рис. 3, а. Для усіх вивчених систем зростання концентрації титану призводить до різкого зниження крайових кутів змочування і зростанні адгезії. Інактивна основа сплавів ( $\text{Cu} - 17,6$  Ga,  $\text{Ag} - 39,9$  Cu,  $\text{Cu} - 8,6$  Sn) не змочує поверхню  $\text{BaTiO}_3$ . Додавання титану зменшує крайові кути до 20–70° при атомній концентрації титану 25%. Враховуючи, що змочування поверхні  $\text{BaTiO}_3$  металами (див. рис. 2) в основному пов'язане зі взаємодією металу з киснем підкладки, адсорбційна дія  $\text{Ti}$  щодо  $\text{BaTiO}_3$  також поясню-

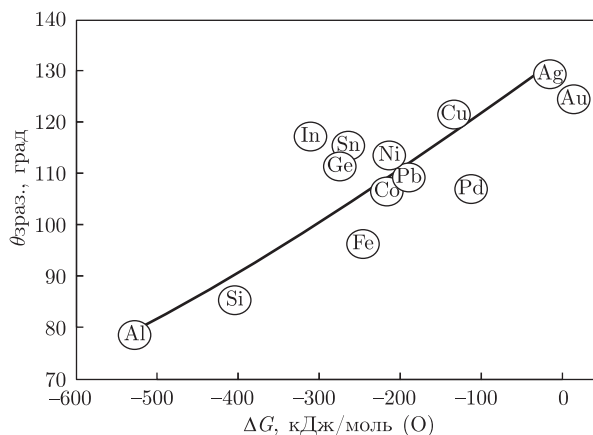


Рис. 2. Залежність крайового кута змочування ( $\theta$ )  $\text{BaTiO}_3$  чистими металами від вільної енергії утворення їх оксидів

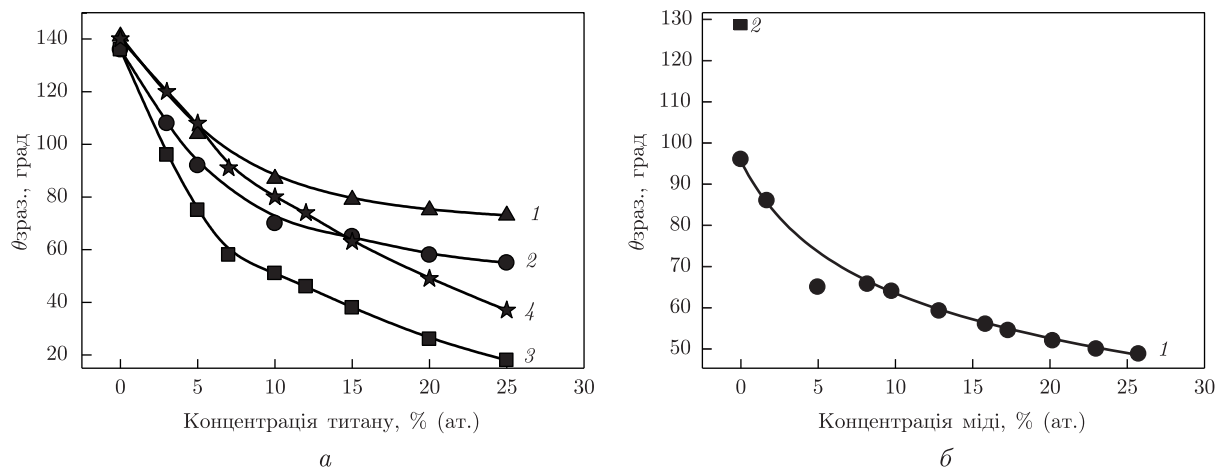


Рис. 3. Залежність крайового кута ( $\theta$ ) змочування  $\text{BaTiO}_3$  розплавами систем.  
*a*: 1 —  $\text{Cu-Ga-Ti}$  (в. зр.); 2 —  $\text{Ag-Cu-Ti}$  (в. зр.); 3 —  $\text{Cu-Sn-Ti}$  (в. зр.); 4 —  $\text{Cu-Sn-Ti}$  (н/в. зр.) від концентрації  $\text{Ti}$  при  $1000^\circ\text{C}$  (в. зр. — відпалені зразки  $\text{BaTiO}_3$ , н/в. зр. — невідпалені зразки  $\text{BaTiO}_3$ );  
*б*: 1 —  $\text{Ag-Cu-O}$  у повітряному середовищі при різних концентраціях  $\text{Cu}$  при  $980^\circ\text{C}$ ; 2 — крайовий кут змочування для чистого  $\text{Ag}$  у вакуумі

ється взаємодією титану з киснем твердої фази і утворенням на межі поділу оксидів титану низької валентності, як це має місце для систем з оксидними матеріалами.

Незважаючи на те, що загалом всі експерименти проводилися при високій температурі і обезкиснення  $\text{BaTiO}_3$  мало місце ще до розплавлення металічного сплаву під час нагріву, все ж деяка кількість кисню виділяється в процесі самого експерименту і окиснює металічний розплав (особливо це стосується хімічноактивного  $\text{Ti}$ ), знижуючи його адгезійні властивості (рис. 3, *a*).

Утворення в системі  $\text{BaTiO}_3$  — титановмісний сплав оксиду титану складу  $\text{TiO}$ , що має металеві властивості, і є причиною високої адгезії. Перехідний метал  $\text{Ti}$  відрізняється здатністю одночасно брати участь у хімічних зв'язках різного типу: іонних з поверхнею  $\text{BaTiO}_3$  та металевих з розплавленою металевною фазою. Тобто титан є містком, що з'єднує тверду фазу  $\text{BaTiO}_3$  з металічним розплавом. При цьому титан, що належить самій твердій

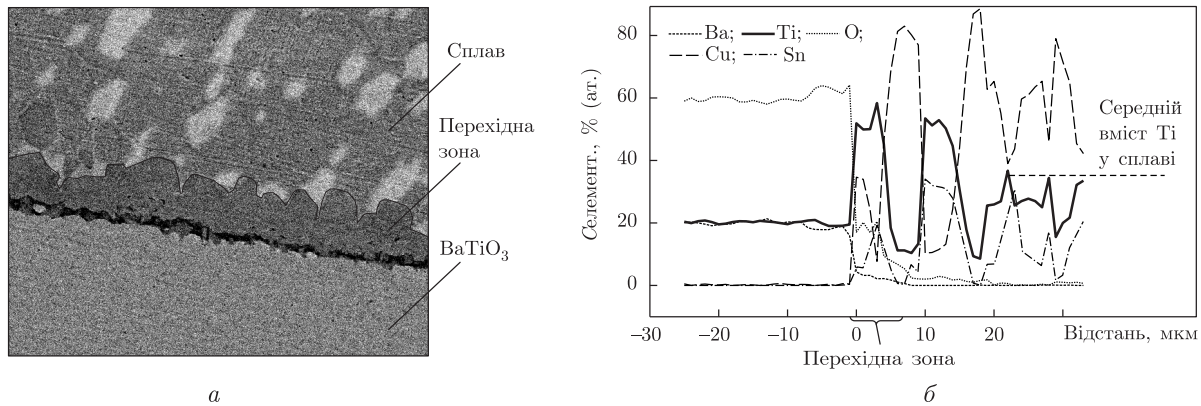


Рис. 4. Мікроструктура контактної межі (Cu 8,6 Sn)–Ti–BaTiO<sub>3</sub>:  
 а – зб. 2000; б – розподіл елементів на міжфазовій межі, % (ат.)

фазі BaTiO<sub>3</sub>, можливо, не бере участі в міжатомному зв'язку розплавлений метал — керамічна поверхня. Проміжні фази низької валентності (TiO або Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) були неодноразово ідентифіковані на контактній межі титановмісний розплав — оксид алюмінію [11].

Наші SEM дослідження контактної зони BaTiO<sub>3</sub>/титановмісний сплав (рис. 4, а) зазначили наявність перехідної зони товщиною 5–7 мкм, яка є, вочевидь, продуктом міжфазової реакції і утворюється з боку металевого розплаву. Мікрорентгеноспектральний аналіз міжфазової зони BaTiO<sub>3</sub>/металевий розплав показав розподіл елементів у напрямі, перпендикулярному міжфазовій межі (див. рис. 4, б).

Дифузійного проникнення будь-якого металу з розплаву в товщу кераміки не спостерігається. Концентрація барію в міжфазовій зоні невелика, тобто взаємодія металів (Cu, Sn) з барієм якщо і має місце, то лише у вигляді моноатомної адсорбції цих металів на поверхні BaTiO<sub>3</sub>. Інша ситуація спостерігається для міжфазової зони щодо вмісту титану, кисню та міді. Так, атомна концентрація титану у проміжній фазі збільшується від 20 до ~ 50–60% у контактній зоні, а кисню в цій зоні становить ~ 18%.

У металохімічних дослідженнях ще в 60-х роках (Невітт, 1962) знайдено, що кисень стабілізує інтерметалічні сполуки типу Ti<sub>2</sub>Ni та Ti<sub>2</sub>Cu та для сплавів з міддю було ідентифіковано фазу Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O [12].

Порівнявши хімічний склад проміжної фази в наших дослідженнях та сполуки Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O можна стверджувати, що вони близькі, тобто на межі поділу BaTiO<sub>3</sub> — (Cu — 8,6% (ат.) Sn — 25% (ат.)) Ti формується сполука Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O. Фізичні властивості такої фази не вивчено, однак можна вважати, що вона має металоподібний характер, що крім хімічного, енергетичного ефекту утворення сполуки, який приводить до підвищення адгезії, також сприятливе для високого рівня змочування неметалевого матеріалу розплавленим металом. Окремі піки концентрації Ti та Cu у товщі металевого розплаву (див. рис. 4, б) можна пояснити утворенням і кристалізацією при охолодженні сплаву високотемпературних інтерметалідів у системі Cu–Sn–Ti. Світлі плями на рис. 4, а та їх мікроаналіз підтверджують ці висновки. Різний (хоча й подібний) змочуючий ефект титану в усіх вивчених системах можна пояснити кількома причинами, зокрема різною термодинамічною активністю Ti у сплавах. Але такі дані для більшості сплавів відсутні в літературі.

Деякі особливості в змочуванні мають сплави Ag–Cu–Ti, через розшарування в рідкій фазі потрійної системи. В евтектичній системі, що містить близько 60% (ат.) Ag при 1000 °C

розчиняється до 2% (ат.) Ті. Збільшення вмісту титану призводить до появи другої рівноважної з нею фази, що містить, % (ат.): 64 Cu, 28 Ті й 8 Ag (В. М. Єременко, 1969). Деталі такого міжфазового процесу в складній системі  $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti})_{\text{фаза I}} - (\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti})_{\text{фаза II}}$  потребують спеціального окремого розгляду; зараз же можна лише відзначити, що це важливо для поліпшення адгезійного зв'язку  $\text{BaTiO}_3$  — метал.

*Сегнетоелектричний  $\text{BaTiO}_3$ .* Було досліджено змочування діелектричного сегнетоелектричного  $\text{BaTiO}_3$  у повітряному середовищі чистим сріблом, а також сплавами  $\text{Ag}-\text{Cu}$ . Припускалося, що кисень з повітря розчиняється у рідкому металі до рівноважної концентрації. Розчинність кисню у чистому сріблі становить  $\sim 11 \text{ см}^3/\text{г Ag}$ . Збільшення вмісту міді в розплаві повинне спричинити підвищення концентрації кисню в сплаві.

Як свідчить дані рис. 3, б, кисень збільшує змочуваність  $\text{BaTiO}_3$ -кераміки. Введена в розплав срібла мідь (26% (ат.)) підсилює дію кисню, що приводить до зменшення крайового кута змочування. Адгезійно активна дія кисню пояснюється тим, що додавання у рідкий метал будь-якого металоїду, який має достатню спорідненість до електрона, відтягує електрони від атомів металу. Останні перетворюються на позитивні іони, які зв'язуються з аніонами поверхні твердої фази, що поліпшує змочування іонного кристала металічним розплавом.

Характеристики метал-керамічних міжфазових меж відіграють важливу роль у різних сферах застосування. Нами досліджено процеси змочування в системах метал —  $\text{BaTiO}_3$ -перовськітова кераміка сегнетоелектричного та напівпровідникового типу. Вивчено 13 чистих металів, сплави з титаном (досліди проведені у високому вакуумі) та сплави  $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{O}$  (експерименти у повітрі). Змочування напівпровідникової форми сполуки визначається взаємодією металу розплавленої фази з киснем твердої поверхні; метали з більшою хімічною спорідненістю до кисню краще змочують поверхню. Найбільш адгезійно активною домішкою до сплаву є, зокрема, титан. Для стехіометричного  $\text{BaTiO}_3$  адгезійно активними є елементи з високою спорідненістю до електрона — електронегативні елементи, зокрема кисень. Вивчено сплави системи  $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{O}$  і дано пояснення адгезійної дії кисню (утворення позитивних іонів у розплавленому металі та їх кулонівська взаємодія з негативно зарядженою поверхнею  $\text{BaTiO}_3$ ).

Титановмісні сплави та сплави  $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{O}$  можуть бути рекомендовані для паяння та металізації відповідно напівпровідникового та сегнетоелектричного титанату барію.

1. *Bhattacharya K., Ravichandran G.* Ferroelectric perovskites for electromechanical actuation // *Acta Mater.* — 2003. — **51**. — P. 5941–5960.
2. *Бурсиан Е. В.* Нелинейный кристалл (титанат бария). — Москва: Наука, 1974. — 295 с.
3. *Brillson L. J.* Metal-semiconductor interface // *Surf. Sci.* — 1994. — 299/300. — P. 909–927.
4. *Найдич Ю. В., Журавлев В. С., Фрумина Н. И.* Исследование адгезионных свойств  $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Ti}$  припойных расплавов в процессе пайки сапфира с титаном // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 1978. — **3**. — С. 99–101.
5. *Fujii H., Nakae H.* Equilibrium contact angle in the magnesium oxide / Aluminum System // *Acta Mater.* — 1996. — **44**. — P. 3567–3573.
6. *Wang S.-F., Yang T. C. K., Lee S.-C.* Wettability of electrode metals on barium titanate substrate // *J. Mater. Sci.* — 2001. — **36**. — P. 825–829.
7. *Cann D. P., Maria J.-P., Randall C. A.* Relationship between wetting and electrical contact properties of pure metals and alloys on semiconducting barium titanate ceramics // *Ibid.* — 2001. — **36**. — P. 4969–4976.
8. *Lee C. Y., Dupoux M., Tuan W. H.* Adhesion strength of  $\text{Ag}/\text{BaTiO}_3$  interface // *Scripta Mater.* — 2006. — **54**, No 3. — P. 453–457.
9. *Erskine K. M., Meier A. M., Pilgrim S. M.* Brazing perovskite ceramics with silver / copper oxide braze alloys // *J. Mater. Sci.* — 2002. — **37**. — P. 1705–1709.

10. *Scott W. K., Kim J. Y., Hardy J. S.* Interfacial analysis of  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  substrates wetted by Ag–Cu–O // *Ibid.* – 2005. – **40**. – P. 2341–2348.
11. *Naidich Yu. V.* The wettability of solids by liquid metals, in “Progress in Surface and Membrane Science”. – 1981. – **14**. – P. 353–484.
12. *Kelkar G. P., Carim A. H.* Synthesis, properties, and ternary phase stability of  $\text{M}_6\text{X}$  compounds in the TiCuO system // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2005. – **76**. – P. 1815.

*Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 28.03.2008*