

## Алгоритм термодинамического анализа соединения сапфира с металлами в устройствах плазменной электроники

С. В. Пучнина

*Разработан алгоритм анализа возможности протекания физико-химических реакций при пайке сапфира с металлами, построенный на известных уравнениях термодинамики. Приведены результаты термодинамического анализа основных способов получения соединений сапфира с использованием молибденовой и вольфрамовой металлизации, активной пайки титаном.*

*Ключевые слова:* газоразрядные лампы, сапфир, ковар, медь, спай, термодинамический анализ, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, металлизация, активная пайка.

**DOI:** 10.51368/2307-4469-2021-9-1-18-24

Сегодня одним из приоритетных направлений развития плазменной электроники является создание оптоэлектронных систем на основе источников инфракрасного излучения с разрядом в парах щелочных металлов, ограниченным системой из двух сапфировых (корундовых) оболочек (газоразрядные лампы) [1, 2]. Полученные результаты при конструировании данного типа импульсных ламп нашли широкое применение в целом классе новых плазменных устройств, таких как лампы накачки лазеров, рубидиевые ячейки стандартов частоты, разрядные источники УФ-излучения и т. д. [3]. Надежность перечисленных газоразрядных приборов во многом определяется герметичностью и механической прочностью соединений

сапфира, применяемого в качестве разрядной оболочки, и металлического токоввода [4]. Задача получения вакуумноплотного спая является многофакторной и ее решение требует значительного объема экспериментальных исследований. Поэтому для сужения области поиска оптимальной конструкции соединения сапфира с металлом предлагается метод термодинамического анализа. Рассмотрение термодинамики взаимодействия веществ в условиях пайки очень важно при определении возможности протекания той или иной химической реакции.

### Формирование алгоритма термодинамического анализа

Достоинство термодинамических расчетов заключается в том, что можно рассчитать тепловой баланс, используя справочные данные, а затем определить разрешимость того или иного процесса.

Известно из работы [5], что энергетической характеристикой, по величине ко-

---

Пучнина Светлана Викторовна, нач. лаб., к.т.н.  
E-mail: svetlanapuchnina@mail.ru  
ООО «НПП «Мелитта».  
Россия, 117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10.

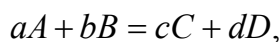
Статья поступила в редакцию 28 декабря 2020 г.

© Пучнина С. В., 2021

торой можно судить о вероятности взаимодействия (энергетической возможности, направлении химической реакции и устойчивости образующихся соединений), является изобарно-изотермический потенциал  $\Delta G_T^0$  (энергия Гиббса). При  $\Delta G_T^0 < 0$  химическое взаимодействие может протекать, при  $\Delta G_T^0 > 0$  – нет. В случае  $\Delta G_T^0 = 0$  система находится в состоянии химического равновесия.

В данной статье проведена оценка термодинамическим способом вероятности протекания химических реакций в контактных зонах сапфир – металлизированное покрытие – расплав припоя, происходящих при пайке корунда с металлами.

Возможность такого взаимодействия можно оценить по изменению изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_T^0$  и константы равновесия  $K_p$  химической реакции типа:



где  $A, B$  – исходные вещества, вступающие в реакцию;  $C, D$  – продукты реакции;  $a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты реакции. В случае рассмотрения реакции типа  $aA + bB = cC$  стехиометрический коэффициент  $d$  равен нулю.

Расчет энергии Гиббса проводится по уравнению [5]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

где  $\Delta G_T^0$  – изменение энергии Гиббса, Дж;  $\Delta H_{298}^0$  – изменение энтальпии исходных веществ и продуктов реакции в стандартном состоянии, Дж;  $\Delta S_{298}^0$  – изменение энтропии исходных веществ и продуктов реакции в стандартном состоянии, Дж/(моль К);  $T$  – температура процесса, К.

В качестве стандартного состояния принята система при температуре 298 К, давлении 0,1 МПа и при отсутствии растворов, т. е. в свободном состоянии. Изменение энтальпии и энтропии для излучаемой химической реакции необходимо определять по следствию из закона Гесса, согласно которому изменение термодинамической функции равно разности сумм этих функций у конечных и начальных продуктов реакции [6]:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^k \Delta H_i - \sum_{j=1}^n \Delta H_j, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – изменение энтальпии реакции веществ в стандартном состоянии, Дж;  $\Delta H_i$  – функция энтальпии продуктов реакции, Дж;  $\Delta H_j$  – функция энтальпии начальных компонентов реакции, Дж;  $k, j$  – количество продуктов и исходных веществ соответственно;

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{i=1}^k \Delta S_i - \sum_{j=1}^n \Delta S_j, \quad (2)$$

где  $\Delta S_{298}^0$  – изменение энтропии реакции веществ в стандартном состоянии, Дж;  $\Delta S_i$  – функция энтропии продуктов реакции, Дж/(моль К);  $\Delta S_j$  – функция энтропии начальных компонентов реакции, Дж/(моль К);  $k, j$  – количество продуктов и исходных веществ соответственно.

Функцию теплоемкости системы удобнее всего представлять в виде полинома [7]:

$$C_p(T) = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-3}.$$

Для вычисления константы равновесия изучаемой химической реакции рекомендуется использование уравнения изотермы Вант-Гоффа [6]:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT},$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции;  $\Delta G_T^0$  – изменение энергии Гиббса, Дж;  $T$  – температура процесса, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);  $R = 8,31441$  Дж/(моль К).

Уравнения (1) и (2) характеризуют изменение энтальпии и энтропии при комнатной температуре. Зависимость стандартной энтальпии вещества от температуры можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p(T) dT. \quad (3)$$

Аналогичным образом рассчитывается зависимость стандартной энтропии вещества от температуры:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{c_p(T)}{T} dT. \quad (4)$$

Преимущество предложенного метода заключается в том, что для выполнения расчетов достаточно использовать стандартную программу «Microsoft Excel», в которой вычислительные операции осуществляли в соответствии с описанным выше алгоритмом. В ходе дальнейшего изложения величины стандартных термодинамических функций применялись из данных работы [7].

### Термодинамический анализ существующих конструктивных решений сплав сапфир – ковар

В настоящее время широкое распространение получил способ формирования спая сапфира с коваром, заключающийся в пайке расплавом меди по предварительно металлизированной поверхности корунда. В качестве металлизированных покрытий используются нанесенные вручную вольфрамовые или молибденовые пасты, подробный состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

#### Состав паст для металлизации сапфира в весовых процентах

Тип металлизированного покрытия	
Молибденовое [8, 9]	Вольфрамовое [10–12]
Mo 75 %, MoO <sub>3</sub> – 5 %, стекло Ст-1 – 20 % Состав стекла Ст-1: MnO 50 %, SiO <sub>2</sub> – 30 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 19 %, TiO <sub>2</sub> – 1 %	W – 95 %, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2 %

На рисунке 1 представлена рассчитанная по предложенному алгоритму температурная зависимость энергии Гиббса оксидов, соответствующих компонентам ковара, меди и основных компонентов молибденового и вольфрамового металлизированного покрытия [1, 4, 8–12]. Для проверки адекватности предложенного алгоритма термодинамического анализа выполним оценку возможности протекания реакций при пайке медью ковара с сапфиром по нанесенному на него вольфрамовому металлизированному покрытию.

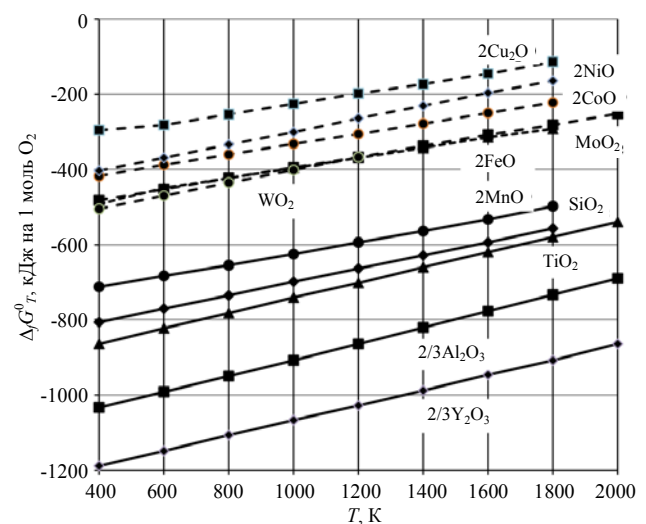


Рис. 1. Температурная зависимость энергии Гиббса оксидов, содержащихся в вольфрамовой и молибденовой пастах (сплошные линии) и оксидов компонентов ковара, меди и оксидов компонентов паст (пунктирные линии), в пересчете на 1 моль O<sub>2</sub>.

В качестве продуктов возможного окисления ковара, меди, молибдена, воль-

фрама взяты оксиды с низшей степенью окисления, так как они имеют меньшую энергию Гиббса в пересчете на моль  $O_2$ . Линии, соответствующие оксидам железа, вольфрама и молибдена настолько близки, что практически сливаются в одну (рис. 1). Из диаграммы видно, что разность энергий между стеклообразующими компонентами паст ( $MnO$ ,  $SiO_2$ ,  $Y_2O_3$  и т. д.), оксидами, соответствующим компонентам ковара и основным элементам ( $Mo$  и  $W$ ), составляет как минимум 200 кДж на 1 моль  $O_2$  практически во всем интервале температур. Данный факт делает практически невозможным химическое взаимодействие металлизированного покрытия с медью или

компонентами ковара. Исключение составляет оксид иттрия  $Y_2O_3$ . Его взаимодействие с медью должно проходить достаточно интенсивно так как разность энергий Гиббса достигает 1000 кДж на 1 моль  $O_2$ . Дополнительно, согласно приведенной на рис. 1 диаграмме, оксид иттрия, может слабо, но взаимодействовать с сапфиром  $Al_2O_3$ .

Для проверки полученных результатов нами был изготовлен шлиф токоввода (рис. 2) в газоразрядную лампу, в котором применяется соединение сапфира с коваром посредством пайки медью по вольфрамовой металлизации [1, 4, 9] состава, приведенного в табл. 1.

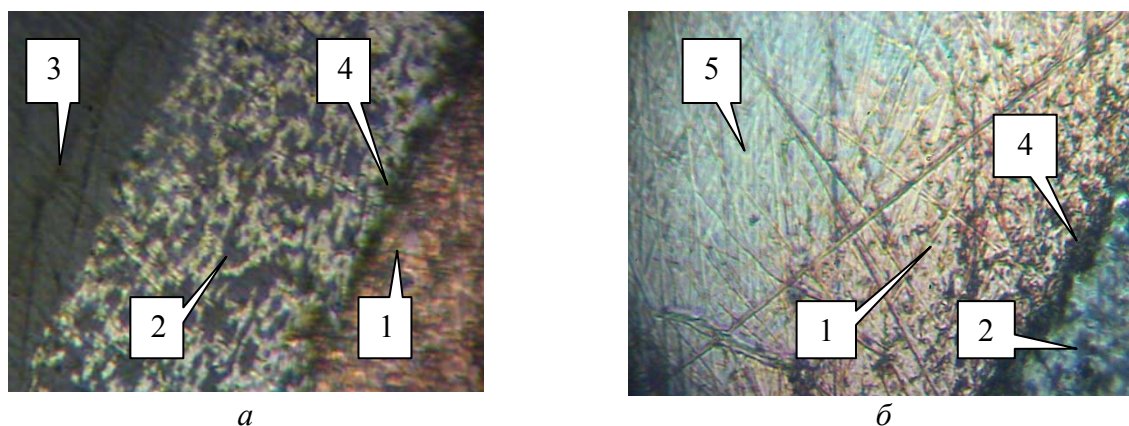


Рис. 2. Структура переходных слоев спая сапфира с коваром при увеличении 312× (а) и 700× (б).

1 – медный припой; 2 – вольфрамовая металлизация; 3 – сапфир; 4 – переходной слой металлизация – медь; 5 – сплав 29 НК (ковар).

На приведенном рис. 2 наблюдаются следующие особенности:

- как предполагалось, оксид иттрия при взаимодействии с медью образует переходный слой (поз. 4 рис. 2), в то время на границе сапфира (поз. 3, рис. 2, а) и вольфрамовой металлизации такого явления не наблюдается даже при увеличении 700× (рис. 2, б не показано);

- проникновение меди (поз. 1) в объем коваровой детали (поз. 5) на рис. 2, б происходит по границам зерен сплава 29НК.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [4, 9, 12], в кото-

рых подробно изучен спай алюмооксидной керамики с коваром (сплав 29НК) с использованием вольфрамовой металлизации.

В настоящее время интенсивно развиваются технологии пайки керамики [12–14] и сапфира [4, 8, 15] с использованием активных металлов (титан, цирконий [12]). Рассмотрим реализацию предложенного алгоритма на примере предложенного нами способа комбинированной пайки сапфира [1, 4, 8], основанного на последовательном нанесении слоев титана и смеси медь-титан с последующей пайкой в вакууме ковара медным припоем. Учитывая

многообразии процессов, происходящих при такой пайке, ниже ограничимся только термодинамическим анализом процессов на границе сапфир – титановое покрытие.

Согласно диаграмме состояния титан с кислородом образует следующие устойчивые соединения:  $Ti_2O$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n$  от 4 до 10) и  $TiO_2$  [6]. Кроме того, установлено существование субоксидов  $Ti_3O$  и  $Ti_6O$ . Подробное рассмотрение всех возможных реакций, расчета тепло-

проводности компонентов и т.д. приведено в работе [15]. Используемые в расчетах термодинамические параметры алюминия, титана, их оксидов и кислорода представлены в табл. 2. Приведенные табличные данные будут полезны разработчикам, желающим применить предложенный алгоритм в оценке реакций активной пайки титаном других металлов и диэлектриков, включающих в свой состав оксид алюминия.

Таблица 2

Термодинамические свойства титана и кислорода

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль	$\Delta F_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta F_{1400}^0$ , кДж/моль
Al (т)	0	28,33	0	–
Al (ж)				
$Al_2O_3$	–1676	50,95	–1583	–1230
Ti	0	30,7	0	
$O_2$	0	205	0	
TiO	–526,3	34,8	–489,5	–387,3
$Ti_2O_3$	–1518	77,4	–1440	–1140
$Ti_3O_5$	–2458	127,2	–2316	–1845
$Ti_4O_7$	–3390	194,9	–3370	
$TiO_2$	–944,5	50,4	–889,3	–692,7

При расчетах для всех веществ мы использовали стандартные энергии Гиббса (т. е.  $p = 1$  атм.). В то время как процесс пайки сапфира с участием меди и титана [4, 8] проходит при давлениях  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мбар. Если пересчитать стандартные энергии Гиббса для вышеуказанных давлений, разница составит максимум несколько сотен джоулей на 1 моль кислорода, поэтому разностью давлений можно пренебречь.

Результаты расчета с использованием предлагаемого алгоритма реакций на границе сапфир – титан приведены на рис. 3.

Так как энергия Гиббса для реакций, приведенных на рис. 3, во всем интервале рабочих температур (298–1400 К) положительна, самопроизвольное протекание этих реакций невозможно. Эти реакции могут идти с поглощением теплоты, причем наиболее вероятно образование  $TiO$ . Кроме того, энергия Гиббса этих реакций мо-

жет быть снижена до отрицательных значений за счет энергии растворения алюминия в меди или титане и сплавления с образовавшимся оксидом титана.

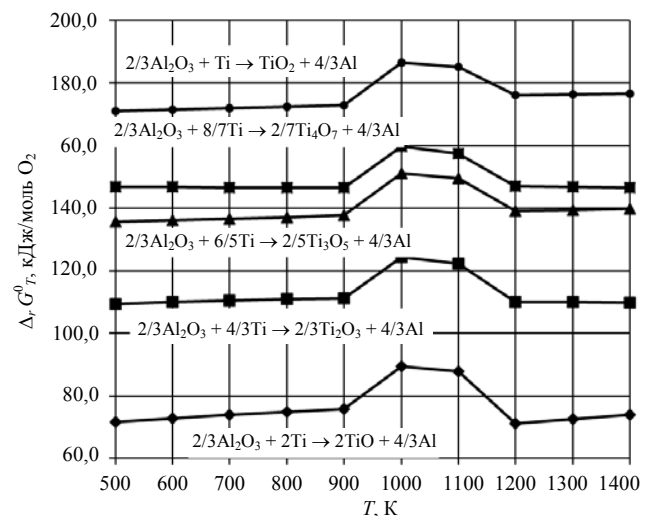


Рис. 3. Зависимость стандартной энергии Гиббса (в пересчете на 1 моль  $O_2$ ) от температуры для реакций восстановления оксида алюминия титаном.

Таким образом, широко распространенная пайка посредством активных металлов построена не на химических реакциях между сапфиром и титаном, а на основе других механизмов взаимодействия. Например, в работе [14] в качестве продуктов взаимодействия титана с сапфиром указывается образование твердых растворов кислорода в титане и алюминия в титане. Энергии растворения кислорода в титане хватает для восстановления сапфира до алюминия, поэтому, скорее всего, в этой системе не удалось идентифицировать оксид титана в качестве продукта взаимодействия сапфира с титаном. А вот растворение титана в алюминии (или даже образование интерметаллида  $TiAl$  [11]) должно помогать сдвинуть равновесие реакций взаимодействия титана с оксидом алюминия вправо. Также, при температурах выше  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  возможно неполное восстановление алюминия, так как при этих температурах устойчив оксид  $Al_2O_3$ . Наиболее вероятным продуктом этой реакции будет  $TiO$ , а при температурах ниже  $1100\text{ }^\circ\text{C}$   $Al_2O_3$ , будет проходить реакция диспропорционирования с образованием  $Al$  и  $Al_2O_3$ .

### Заключение

В данной работе предложен алгоритм термодинамического анализа возможности протекания химических реакций при пайке различных материалов. В качестве примера, рассматривается самый сложный вариант получения соединения с металлами одного из самых химически стойких материалов – сапфира. Применение других материалов оболочек газоразрядных ламп, в частности, кварцевого стекла позволяет

получить силициды титана при использовании способа активной пайки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гавриш С. В., Логинов В. В., Пучнина С. В. // Успехи прикладной физики. 2018. Т. 6. № 4. С. 333.
2. Логинов В. В. // Прикладная физика. 2019. № 4. С. 24.
3. Гавриш С. В. // Прикладная физика. 2011. № 4. С. 42.
4. Гавриш С. В., Логинов В. В., Пугачев Д. Ю., Пучнина С. В. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 5. С. 480.
5. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988.
6. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986.
7. Архаров В. И. Окисление металлов при высоких температурах. – М.: Металлургия, 1945.
8. Пучнина С. В. // Электронные информационные системы. 2019. № 4 (23). С. 41.
9. Климишина Н. М., Красовская А. К., Суровцева О. К. // Электронная техника. Сер. Технология, организация производства и оборудование. 1977. № 2. С. 36.
10. Решетников А. М., Парилова Г. А., Пиколо Н. К. // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1989. № 9. С. 65.
11. Решетников А. М., Самохина Р. А., Парилова Г. А., Трифонов А. С. // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1974. № 9. С. 70.
12. Батыгин В. Н., Метелкин И. И., Решетников А. М. Вакуумно-плотная керамика и ее спай с металлами. – М.: Энергия, 1973.
13. Балясный Л. М., Гордиенко Ю. Н., Грузевич Ю. К., Недосека Н. М. и др. // Прикладная физика. 2018. № 6. С. 104.
14. Жмудь Е. С., Шмелев А. Е., Метелкин И. И. // Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 10. С. 1798.
15. Пучнина С. В. Исследование и разработка технологии пайки сапфира с металлами для газоразрядных источников излучения оптико-электронных систем: Дис. канд. техн. наук. – Москва, 2018. – 198 с.

## The thermodynamical analysis algorithm at sapphire-metal soldering design in plasma electronics devices

S. V. Puchnina

Scientific and Production Enterprise "Melitta", Ltd, Moscow  
16/10 Miklukho-Maklaya st., Moscow, 117997, Russia

Received December 28, 2020

***This project is devoted to the design of algorithm of the possibility analysis of physical-chemical reaction course at sapphire-metal soldering, based on the known equations of thermodynamics. There are stated the results of the thermodynamical analysis of the general methods of sapphire compounds obtaining with usage of molybdenum and wolfram metallization, and active soldering with titanium.***

**Keywords:** gas-discharge lamps, sapphire, kovar, copper, spike, thermodynamic analysis, Gibbs energy, enthalpy, entropy, metallization, active soldering.

### REFERENCES

1. S. V. Gavrish, V. V. Loginov, and S. V. Puchnina, *Usp. Prikl. Fiz.* **6** (4), 333 (2018).
2. V. V. Loginov, *Applied physics*, No. 4, 24 (2019) [in Russian].
3. S. V. Gavrish, *Applied physics*, No. 4, 42 (2011) [in Russian].
4. S. V. Gavrish, V. V. Loginov, D. Yu. Pugachev, and S. V. Puchnina, *Usp. Prikl. Fiz.* **7** (5), 480 (2019).
5. A. G. Stromberg and D. P. Semchenko, *Physical Chemistry*. (High School, Moscow, 1988).
6. V. I. Babushkin, G. M. Matveev, and O. P. Mchdlov-Petrosyan, *Thermodynamics of silicates*. (Stroyizdat, Moscow, 1986).
7. V. I. Arkharov, *Oxidation of metals at high temperatures*. (Metallurgy, Moscow, 1945).
8. S. V. Puchnina, *Electronic information systems*, No. 4 (23), 41 (2019).
9. N. M. Klimshina, A. K. Krasovskaya, and O. K. Surovtseva, *Electronic equipment. Ser. Technology, production organization and equipment*, No. 2, 36 (1977).
10. A. M. Reshetnikov, G. A. Parilova, and N. K. Pikulo, *Electronic equipment. Ser. Microwave Electronics*, No. 9, 65 (1989).
11. A. M. Reshetnikov, R. A. Samokhina, G. A. Parilova, and A. S. Trifonov, *Electronic equipment. Ser. Microwave electronics*, No. 9, 70 (1974).
12. V. N. Batygin, I. I. Metelkin, and A. M. Reshetnikov, *Vacuum-dense ceramics and its junctions with metals*. (Energiya, Moscow, 1973).
13. L. M. Balyasny, Yu. N. Gordienko, Yu. K. Gruzovich, N. M. Nedoseka, et al., *Applied Physics*, No. 6, 104 (2018) [in Russian].
14. E. S. Zhmud, A. E. Shmelev, and I. I. Metelkin, *Inorganic materials* **9** (10), 1798 (1973).
15. S. V. Puchnina, *Research and development of sapphire-metals soldering technology for gas-discharge radiation sources of optoelectronic systems: Dissertation of PhD*. (Moscow, 2018), p. 198.