

УДК 669.783

КВАРЦЕВЫЕ ТИГЛИ ДЛЯ РАСПЛАВА ГЕРМАНИЯ С КОМПОЗИТНЫМ ВНУТРЕННИМ СЛОЕМ, СОДЕРЖАЩИМ НИТРИД БОРА

© 2021 г. А. Ф. Шиманский¹, *, Е. Ю. Подшибякина¹, А. С. Самойло¹,
А. М. Жижаяев², А. Н. Городищева³, М. Н. Васильева¹

¹Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ
“Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”,
Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

³Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева,
пр. им. газеты “Красноярский рабочий”, 31, Красноярск, 660037 Россия

*e-mail: shimanaf@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

Разработан способ изготовления двухслойных керамических тиглей из кварца с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора в количестве 25 мас. %. Исследовано смачивание контейнерного материала расплавом германия в среде аргона при температуре 1000°C. Установлено, что краевой угол смачивания составляет 128° и на ~8° превышает угол смачивания кварцевой керамики, не содержащей добавку BN. Рассчитанная по углу смачивания величина работы адгезии составила 0.25 Дж/м².

Ключевые слова: германий, расплав, тигли, плавленный кварц, нитрид бора, керамика

DOI: 10.31857/S0002337X21020111

ВВЕДЕНИЕ

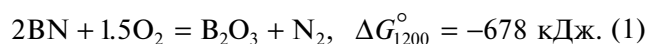
Область применения кристаллов полупроводникового германия, обязательным требованием к которым является низкое содержание дефектов и посторонних примесей, включает космическую фотовольтаику и электронную технику, полупроводниковые детекторы, инфракрасную аппаратуру и тепловизоры [1–4]. В технологии получения совершенных кристаллов германия высокой чистоты важную роль играет материал тигля для расплава. Традиционно в этом качестве используется графит. Вместе с тем при использовании графитовых тиглей эффективный коэффициент распределения ряда примесей в Ge, например Al, В, Ga, при низком содержании приближается к единице и, соответственно, очистка от них не осуществляется [5]. Одним из путей решения данной проблемы является применение новых контейнерных материалов. К их числу относятся нитрид бора, материалы на основе оксида кремния, сапфир, стеклоуглерод, нитрид алюминия. Наиболее часто в технологии германия используются кварцевые контейнеры, в том числе двухслойные тигли с ультрачистым внутренним слоем [4–10].

В работе [10] нами предложен способ изготовления двухслойных кварцевых тиглей по керамической технологии с использованием для их формования метода шликерного литья, получившего широкое распространение при производстве керамических изделий из кварца различного назначения. Суть способа состоит в том, что на внутреннюю поверхность кварцевого тигля, изготовленного по шликерной технологии, наносится, также методом шликерного литья, слой особо чистого синтетического SiO₂, который контактирует с расплавом в ходе выращивания кристалла.

Поскольку в процессе выращивания примеси, содержащиеся во внутреннем слое тигля, могут переходить в расплав, загрязняя его, важную роль играет фактор смачивания материала расплавом, так как он определяет кинетику его растворения. Помимо этого, от краевого угла смачивания зависят форма мениска расплава и, соответственно, адгезия материала тигля к германию, оказывающая влияние на его способность отделяться от контейнера при разгрузке [7].

Исследование смачивания твердых поверхностей расплавленным германием проведено в работах [7, 11–13], в которых установлено, что угол смачивания поверхности плавленного кварца мо-

жет изменяться в интервале от 100° до 150° в зависимости от содержания примесей в кварце, парциального давления кислорода в газовой среде, шероховатости поверхности и других факторов. Показано также, что из числа контейнерных материалов менее всего расплавом германия смачивается нитрид бора, для которого в аргоново-водородной смеси краевой угол смачивания составляет 173° [11–13]. Однако изготовление тиглей с внутренним слоем из нитрида бора, как и крупногабаритных контейнеров, полностью состоящих из нитрида бора, является сложной технической задачей, что обусловлено его высокой температурой плавления [14]. В связи с этим предлагается при изготовлении кварцевых тиглей для расплава германия использовать нитрид бора в качестве добавки для создания композитного внутреннего слоя, содержащего BN в комбинации с оксидом кремния [15]. Известен керамический материал на основе кварцевого стекла, включающий нитрид бора в количестве 0.5–1 мас. % [16]. Авторами работы [16] BN использовался для снижения температуры спекания материала на воздухе и повышения его механической прочности вследствие окисления нитрида бора с образованием легкоплавкого B₂O₃ по реакции



Цель настоящей работы – получение двухслойных керамических кварцевых тиглей с внутренним слоем на основе оксида кремния с добавкой нитрида бора для уменьшения смачивания рабочей поверхности расплавом германия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные керамические тигли, а также образцы для исследований изготавливали методом шликерного литья в гипсовую форму. Приготовление водной суспензии, содержащей 70 мас. % твердой фазы, осуществляли по методике одностадийного мокрого помола плавленного кварца в шаровой мельнице при соотношении массы шаров и массы загрузки 3 : 1. Продолжительность помола составляла 48 ч. После естественной сушки тигля на его рабочую поверхность также методом шликерного литья наносили композитный слой, содержащий аморфный оксид кремния и нитрид бора, толщиной ~200 мкм. На заключительной стадии полученный полуфабрикат подвергали обжигу в атмосфере аргона при 1200°С в течение 2 ч [15]. Обжиг при более высокой температуре невозможен, так как выше 1200°С происходит кристаллизация аморфного оксида кремния с образованием кристобалита [10].

В качестве сырья использовали порошок плавленного кварца (ТУ-5726-017-00288679-2008) с кон-

центрацией примесей ~0.05 мас. % и нитрид бора гексагональный, массовая доля вторых фаз (B₂O₃ и B₂C) в котором, согласно ТУ 2-036-707-77, не превышала 1.7%.

Кинетику спекания и тепловое линейное расширение экспериментальных образцов изучали с помощью dilatометра DIL 402-C (Netzsch). Процесс усадки исследовали в ходе изотермической выдержки при температуре 1150°С, тепловое линейное расширение образцов определяли при непрерывном повышении температуры с постоянной скоростью 5°С/мин.

Эксперименты по определению краевого угла смачивания проводили на подложках в форме прямоугольной пластины 2 × 2 см с использованием установки “Капля” (ОАО Гиредмет) при температуре 1000°С в среде аргона (ГОСТ 10157-2016).

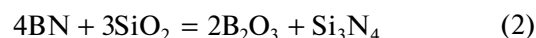
Концентрацию примесей в кварце определяли методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Solaar M6 (Thermo Electron Corp.).

Для исследования микроструктуры и определения размера микронеровностей на поверхности исследуемых образцов применяли сканирующий электронный микроскоп TM-3000 (Hitachi) и оптический микроскоп Axio Observer A1 (Carl Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Двухслойные кварцевые тигли для расплава Ge с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора, должны отвечать условиям термодинамической совместимости компонентов композита BN/SiO₂ и термомеханической совместимости внутреннего слоя с материалом основы.

Стандартное значение энергии Гиббса ΔG_{1223}° реакции



при температуре расплава германия в ходе выращивания кристалла, равной приблизительно 950°С (1223 К), составляет +320 кДж, что указывает на отсутствие взаимодействия между BN и SiO₂, т.е. на их термодинамическую совместимость. Наряду с этим, с учетом реакции (1) можно заключить, что для предотвращения окисления BN кислородом синтез и эксплуатацию контейнерного материала, содержащего нитрид бора, необходимо проводить в среде инертного газа или азота.

Для оценки термомеханической совместимости внутреннего слоя с поверхностью кварцевого тигля проведены сравнительные исследования теплового линейного расширения и линейной

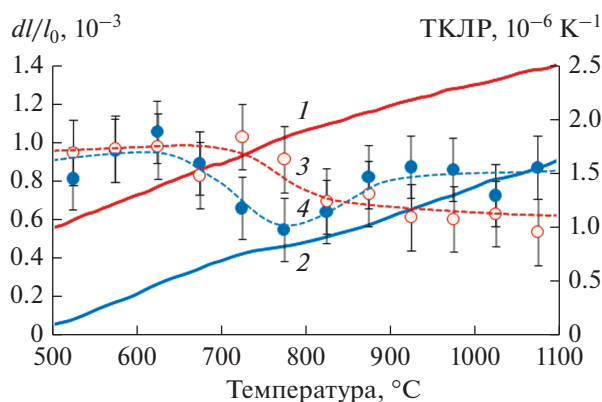


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения (1 и 2) и среднего ТКЛР (3 и 4) образцов кварцевой керамики (1 и 3) и композита BN/SiO₂ (2 и 4).

усадки материала композита BN/SiO₂ и кварцевой керамики.

На рис. 1 приведены зависимости относительного удлинения и среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) материала BN/SiO₂, содержащего 25 мас. % нитрида бора, и кварцевой керамики в диапазоне температур от 500 до 1100 °С.

Как следует из сопоставления экспериментальных данных (рис. 1), в исследуемом интервале температур измеряемые значения ТКЛР экспериментальных образцов очень близки, величина ТКЛР изменяется от $\sim 1.0 \times 10^{-6}$ до $1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 2 представлены кинетические кривые спекания порошковых образцов из плавленного кварца и композита BN/SiO₂ в среде аргона в процессе изотермической выдержки при температуре 1150 °С.

Установлено, что значения относительной усадки dl/l_0 при температуре 1150 °С в течение 1 ч для керамического образца из плавленного кварца и композита BN/SiO₂ составляют ~ 1.1 и $\sim 1.2\%$ соответственно, т.е. практически совпадают, что свидетельствует о термомеханической совместимости материала контейнера и исследуемого композита BN/SiO₂.

Для формирования внутреннего слоя тигля на поверхность полуфабриката из плавленного кварца наносили шликер с составом BN/SiO₂, содержащий BN в количестве до 25 мас. %. Увеличение количества нитрида бора приводило к тому, что внутренний слой получался неоднородным и растрескивался либо в ходе сушки изделия, либо при обжиге.

Гранулометрический состав кварцевого порошка в шликере, используемом для изготовления тигля и формирования внутреннего слоя на его поверхности, представлен в табл. 1. Размер зе-

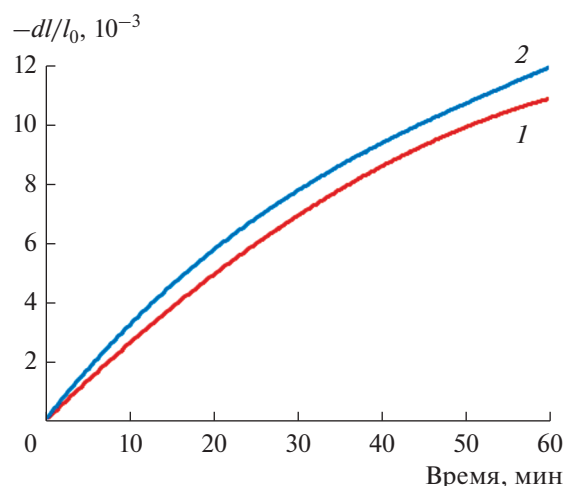


Рис. 2. Кинетические кривые спекания порошковых образцов SiO₂ (1) и BN/SiO₂ (2) при температуре 1150 °С.

рен в порошке изменяется от ~ 1 до ~ 50 мкм с преобладанием фракции от 3 до 10 мкм, доля которой составляет $\sim 70\%$.

На рис. 3 представлены микрофотографии внутреннего слоя BN/SiO₂ на границе раздела с кварцем (а) и вблизи поверхности (б), из которых следует, что размер зерен в поверхностном слое изменяется от ~ 5 до ~ 50 мкм, размер микронеровностей на поверхности составляет от 5 до 10 мкм. Установлено, что материал внутреннего слоя имеет плотность 1.8 г/см^3 и пористость 14.0% .

Проведены исследования смачивания шероховатой поверхности внутреннего слоя тигля расплавом германия. В качестве образцов сравнения использовали кварцевую керамику, не содержащую нитрид бора, имеющую такую же шероховатость, как в работе [7], и пластину из плавленного кварца с полированной поверхностью. Содержание примесей в материале пластины, так же как в плавленном кварце, предназначенном для приготовления шликера, составляло ~ 0.05 мас. %. В исследуемых образцах преобладали такие примеси, как Na, K, Al и Fe.

Установлено, что углы смачивания θ расплавом германия поверхностей композитного слоя и кварцевой керамики составляют 128° и 120° соответственно. Таким образом, добавление нитрида

Таблица 1. Гранулометрический состав порошка плавленного кварца

Размер частиц, мкм	≤ 1.0	3–5	5–10	10–50
Содержание частиц, мас. %	5.0	30.0	40.0	25.0

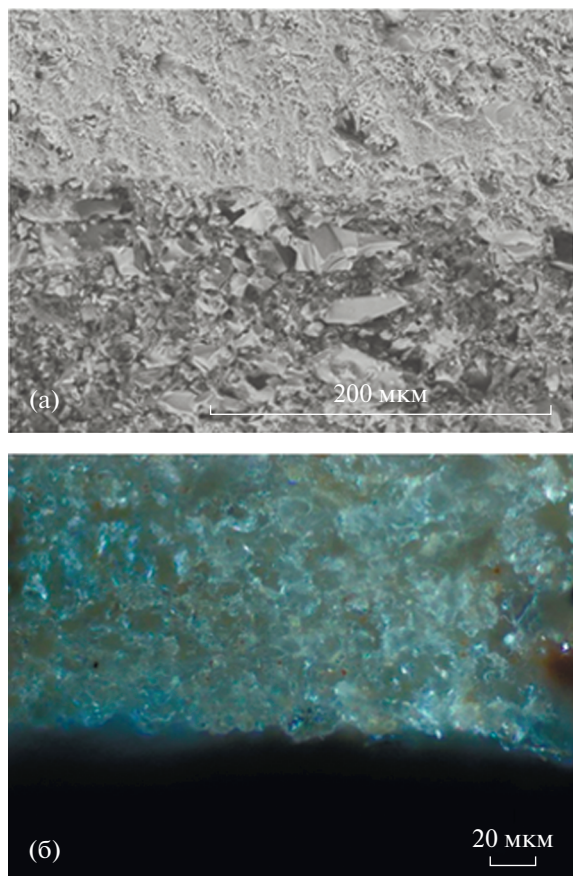


Рис. 3. Микроструктура внутреннего слоя BN/SiO₂ на границе раздела с кварцем (а) и вблизи поверхности (б).

бора в состав внутреннего слоя приводит к возрастанию краевого угла смачивания на 8°.

В данной работе продемонстрирована принципиальная возможность создания двухслойных керамических тиглей из кварца с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора, добавка которого в состав керамики уменьшает ее смачивание расплавом Ge. Для достижения более высокой чистоты контейнерного материала, необходимой в полупроводниковой технологии, в работах [7, 10] предложено использовать для формирования покрытия высокочистый аморфный SiO₂ с суммарной концентрацией примесей ~0.001 мас. %, синтезированный золь–гель–методом с использованием тетрахлорсилана (SiCl₄) квалификации “ос. ч.”.

Угол смачивания полированного кварцевого стекла расплавом германия, так же как в работе [7], составил ~100°. С учетом полученных данных можно заключить, что смачивание расплавом германия шероховатой поверхности образцов кварцевой керамики значительно ниже – в зависимости от состава на 20° и 28°, чем гладкой поверхности кварцевого стекла. Данную законо-

мерность можно объяснить на основе уравнения Венцеля–Дерягина

$$\cos \theta_{\text{ш}} = K \cos \theta_0, \quad (3)$$

где $\theta_{\text{ш}}$ – угол смачивания шероховатой поверхности расплавом; θ_0 – истинный краевой угол, или угол смачивания гладкой поверхности; K – коэффициент шероховатости ($K > 1$). Приведенное уравнение указывает на возрастание краевого угла с увеличением шероховатости в случае несмачиваемой поверхности.

Подстановкой полученных экспериментальных данных в уравнение Дюпре–Юнга

$$W = \sigma(1 + \cos \theta), \quad (4)$$

где σ – поверхностное натяжение расплава германия, θ – краевой угол смачивания, рассчитана работа адгезии W расплава германия к исследуемым материалам. Поверхностное натяжение расплава германия находили по формуле

$$\sigma = 591 - 0.08(T - T_{\text{пл}}) \times 10^{-3} \text{ Н/м}, \quad (5)$$

где T – температура измерения.

По результатам расчетов выявлено, что работа адгезии расплава Ge к поверхности слоя BN/SiO₂ составляет 0.25 Дж/м², для кварцевой керамики и гладкой поверхности стекла она равна 0.30 и 0.55 Дж/м² соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В технологии полупроводникового германия целесообразно использовать изготовленные по керамической технологии кварцевые тигли для расплава Ge с композитным внутренним слоем BN/SiO₂, так как добавка нитрида бора в состав керамики уменьшает ее смачивание расплавом Ge.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, проект FSRZ-2020-0013, с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimroth F., Kurtz S. High-Efficiency Multijunction Solar Cells // MRS Bull. 2007. V. 32. № 3. P. 230–235. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.27>
2. Taishi T., Ise H., Murao Y. Czochralski-Growth of Germanium Crystals Containing High Concentrations of Oxygen Impurities // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. № 19. P. 2783–2787. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.05.045>
3. Luque A., Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Chichester: Wiley, 2003. 1168 p.

4. *Claeys L., Simoen E.* Germanium-Based Technologies: from Materials to Devices. Oxford: Elsevier, 2007. 449 p.
5. *Hubbard G.S., Haller E.E., Hansen W.L.* Zone Refining High-Purity Germanium // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1978. V. 25. № 1. P. 362–370.
<https://doi.org/10.1109/TNS.1978.4329333>
6. *Depuydt B., Theuwis A., Romandic I.* Germanium: from the First Application of Czochralski Crystal Growth to Large Diameter Dislocation-Free Wafers // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2006. V. 9. № 4. P. 437–443.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.08.002>
7. *Подкопаев О.И., Шиманский А.Ф., Кулаковская Т.В., Городищева А.Н., Голубовская Н.О.* Контейнеры из аморфного диоксида кремния для глубокой очистки германия методом зонной плавки // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1163–1167.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16100122>
8. *Rajput R.K.* Basic Electrical and Electronics Engineering. New Delhi: Laxmi Publications, 2005. 788 p.
9. Heraeus Conamic – backbone of the information age [Электронный ресурс] / Heraeus Holding GmbH. – Режим доступа: https://www.heraeus.com/en/hqs/fused_silica/home_hqs.aspx
10. *Шиманский А.Ф., Пивинский Ю.Е., Савченко Н.С., Подкопаев О.И.* Способ получения кварцевых тиглей: Патент РФ, № 2333900. 20.09.2008.
11. *Kaiser N., Cröll A., Szofran F.R., Cobb S.D., Benz K.W.* Wetting Angle and Surface Tension of Germanium Melts on Different Substrate Materials // J. Cryst. Growth. 2001. V. 231. № 4. P. 448–457.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01480-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01480-4)
12. *Cröll A., Salk N., Szofran F.R., Cobb S.D., Volz M.P.* Wetting Angles and Surface Tension of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Melts on Different Substrate Materials // J. Cryst. Growth. 2002. V. 242. P. 45–54.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01347-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01347-7)
13. *Cröll A., Lantzsch R., Kitanov S., Salk N., Szofran F.R., Tegetmeier A.* Melt-Crucible Wetting Behavior in Semiconductor Melt Growth Systems // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. P. 669–675.
<https://doi.org/10.1002/crat.200310081>
14. *Malmqvist J., Tegman R.* Boron Nitride Coated Ceramic Crucible with a Hole in the Bottom – a New Device Replacing Expensive Crucibles for the Preparation of Fusion Bead Samples for X-ray Fluorescence Analysis // Anal. Commun. 1997. V. 34. P. 343–350.
<https://doi.org/10.1039/A706796H>
15. *Шиманский А.Ф., Подшибякина Е.Ю., Васильева М.Н., Кулаковская Т.В., Павлюк Т.О.* Способ получения кварцевых тиглей: Патент РФ, № 2688705. 22.05.2019.
16. *Суздальцев В.И., Бородай Ф.Я.* Керамический материал: А. св. СССР, № 501052. 30.01.1976.