

Розглядаються плазмові технології та обладнання для отримання із моносилану через рідинну фазу гранул кремнію в одному апараті. Показано, що будь-які науково-технічні обмеження на практичну реалізацію технології відсутні. Отримані експериментальне підтвердження та адекватний математичний опис процесів плазмохімічного піролізу моносилану, конденсації пару кремнію в розплав, утворення гарнісажу та перехід плівкової течії в капелькове, що дозволяють здійснити інженерну розробку пілотної установки на продуктивність 100 кг/год

Ключові слова: плазмовий піроліз, кремній, реактор, плазмотрон, циклон, гарнісаж, моносилан, конденсація, розплав

Рассматриваются плазменные технологии и оборудование для получения из моносилана через жидкую фазу гранул кремния в одном аппарате. Показано, что какие-либо научно-технические ограничения на практическую реализацию технологии отсутствуют. Получены экспериментальное подтверждение и адекватное математическое описание процессов плазмохимического пиролиза моносилана, конденсации паров кремния в расплав, образование гарнисажа и переход пленочного течения в капельное, что позволяет осуществлять инженерную разработку пилотной установки на производительность 100 кг/час

Ключевые слова: плазменный пиролиз, кремний, реактор, плазмотрон, циклон, гарнисаж, моносилан, конденсація, расплав

РЕАКТОР ПЛАЗМЕННОГО ПИРОЛИЗА МОНОСИЛАНА

С. В. Петров

Доктор технических наук
Отдел плазменных технологий
Институт газа НАНУ
ул. Дегтяревская, 39, г. Киев,
Украина, 03113
E-mail: vizana@voliacable.com

1. Введение

В настоящее время идет активный поиск технологий, способных обеспечить крупнотоннажное производство дешевого кремния «солнечного» качества (SoG-Si). Автором развивается нетрадиционный подход непрерывного высокопроизводительного получения дешевого «солнечного» кремния плазменным пиролизом моносилана при температуре, превышающей температуру плавления кремния [1]. По оценке фирмы Schmid Silicon Technology GmbH это даст цену SoG-Si на уровне 16 евро/кг [2]. Такой её уровень является главной целью усилий фирм производителей высокочистого кремния при коммерческой реализации прогнозов развития «солнечной» энергетики.

Разработка концепции плазменного пиролиза моносилана исходит из выполнения следующих требований:

- высокая единичная производительность агрегата, более 100 кг/час SoG-Si;
- удельный расход электроэнергии не более 60 кВт·час/кг SoG-Si;
- качество кремния не хуже, чем полученное из того же исходного сырья по Siemens CVD технологии;
- полученный кремний должен иметь удобную для дальнейшей переработки форму;
- плазменный агрегат должен иметь низкую металлоёмкость, высокую степень автоматизации и ремонтпригодность;
- технология и оборудование должны быть конкурентно способны и оригинальны.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В последние годы в мире сформировалась новая отрасль, потребляющая полупроводниковый кремний – солнечная энергетика, поскольку этот материал имеет оптимальные свойства для промышленного изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) и на их основе солнечных батарей наземного и космического применения. В промышленно развитых странах уделяют большое внимание развитию систем на основе различных солнечных элементов [3]. Постоянный рост цен на углеводородные энергоносители, ужесточение экологического законодательства и ограничение строительства атомных электростанций во многих развитых странах способствуют росту популярности ФЭП и других возобновляемых источников энергии. В целом ряде стран приняты концептуальные решения о внедрении альтернативных источников энергии в ближайшие годы на уровне 20 % от мощности традиционных источников. Вследствие этого при постоянном увеличении потребления кремния для электроники потребление кремния для солнечной энергетики растёт опережающими темпами. Наиболее перспективными для преобразования солнечной энергии в электрическую являются фотоэлектрические станции с элементами на основе солнечного кремния, их КПД достигает 18 %. На мировом рынке производство кремния растёт в последнее время примерно на 30 % ежегодно, но сегодня этого уже недостаточно для обеспечения потребностей производителей фотоэлектрических и полупроводниковых приборов. Дефицит

кремния приводит к росту цен на него. Вместе с тем, фотоэлектрические станции сейчас дотируются, а рентабельными станут лишь при условии создания технологий и материалов, позволяющих снизить стоимость энергии в 2–3 раза. Главными препятствиями на этом пути в настоящее время являются высокая стоимость кремния и ограниченные возможности необходимых количеств его производства. Резервы поставок поликристаллического кремния солнечного качества в настоящее время исчерпаны.

Современное состояние производства полупроводникового кремния можно оценить как критическое. Практически неограниченные сырьевые ресурсы и быстро возрастающая потребность в обеспечении кремнием электронной, электросиловой и солнечно-энергетической отраслей промышленности сдерживаются сравнительно низкой эффективностью технологии кремниевое производство. Основные методы получения полупроводникового кремния были разработаны и освоены в середине-конце прошлого века, они характеризуются такими негативными факторами, как многостадийность, значительная энергоёмкость, использование пожаровзрывоопасных и агрессивных продуктов, вызывающее усложнение аппаратурного оформления процессов, приводящее к экологической напряжённости при образовании разнообразных отходов. Вследствие сдерживающих факторов производство полупроводникового кремния носит относительный малотоннажный и территориально ограниченный характер. Кремниевое производство сосредоточено в немногочисленных, индустриально развитых странах, таких как США, Германия, Япония, Италия, Китай. Однако острый дефицит поликристаллического кремния на мировом рынке и потребность в развитии полупроводниковых отраслей промышленности стимулирует многие страны к созданию своего производства полупроводников. В настоящее время такие страны, как Норвегия, Казахстан, Киргизия, Беларусь, Россия, Украина и ряд других, рассматривают проекты по проведению научных изысканий и созданию производства полупроводникового кремния путём ввода в действие законсервированных предприятий и строительства новых заводов. При этом менеджеры данных проектов стоят перед дилеммой выбора способа производства кремния. С одной стороны, необходимость быстрого строительства полупроводниковых предприятий вынуждает использовать хорошо освоенные, но устаревшие способы получения кремния, с другой стороны, потребность в крупнотоннажном и высокоэффективном производстве требует применения новых методов получения полупроводникового кремния, которые ещё недостаточно изучены и нуждаются в предварительном проведении научных исследований [4–7].

Достигнутый к настоящему времени уровень развития плазменной техники позволяет рассчитывать на создание установки мощностью 1–2 МВт и производительностью до 300–400 кг/час, соответственно ~2000 т/год кремния солнечного качества. Таким образом, 3 агрегата плазменного пиролиза моносилана на заводе могут обеспечить технико-экономические аспекты мировых тенденций развития солнечной энергетики [8]. Единственным технически доступным сегодня способом нагрева больших объемов газа с расходом сотни м. куб./час до температур 3 000–10 000 °C

является плазменный электродуговой с помощью электро-дуговых генераторов плазмы – плазмотронов. В настоящее время ресурс работы плазмохимической установки в зависимости от типа используемого плазмотрона и вида плазмообразующего газа составляет 100–1000 часов. Однако этот недостаток не является принципиальным и сегодня видны пути повышения ресурса, что позволяет использовать их для непрерывного крупнотоннажного производства высококачественного кремния. Есть проблема загрязнения кремния продуктами эрозии плазмотрона и материала стенок реактора. Задача усложняется тем, что в плазмохимической установке для получения солнечного кремния плазмотрон должен работать практически без выноса продуктов эрозии электродов в рабочее пространство. Радикальным решением проблемы чистоты генерируемой плазмы с исключением влияния материала рабочих стенок плазмотрона и реактора на чистоту кремния является формирование на рабочих поверхностях кремниевого гарнисажа. То есть, все рабочие поверхности проточной части каналов должны быть гарнисажеобразующие [9].

3. Цель и задачи исследования

Целью исследования является создание процесса и оборудования для плазмохимического производства кремния применительно к солнечной энергетике, а, в конечном счете, плазменных агрегатов на ряд мощностей и производительностей. Для достижения указанной цели исследования необходимо было решение следующих задач:

- расчет электродугового реактора и гранулятора;
- разработка, изготовление и исследование лабораторного электродугового реактора мощностью 30 кВт;
- разработка и изготовление гранулятора для лабораторного электродугового реактора;
- испытания и исследования материалов рабочей поверхности электродугового реактора и гранулятора;
- оценка результатов эксперимента и их сравнение с расчетами.

4. Исследование гарнисажеобразования на рабочих поверхностях реактора

В работе [1] было показано, что какие-либо термодинамические и кинетические запреты и ограничения плазменного пиролиза моносилана (SiH_4) при температуре выше плавления кремния из газообразного состояния в жидкую фазу отсутствуют. Однако, есть проблема загрязнения кремния продуктами эрозии плазмотрона и материала стенок реактора. Задача усложняется тем, что в плазмохимической установке для получения солнечного кремния плазмотрон должен работать практически без выноса продуктов эрозии электродов в рабочее пространство. Среди множества схемных решений электродуговых плазмотронов наиболее подходящим для данной технологии является плазмотрон линейной схемы с вихревой газовой стабилизацией электрической дуги, горячей между и полым медным выходным анодом и

торцевым вольфрамовым термокатодом. Наиболее теплонапряженные элементы плазмотрона – это катод и анод. Ситуация с их эрозией будет следующей: эрозия вольфрамового катода составит 10^{-4} г/час – это сегодня предел. Если разделить весь испарившийся вольфрам на производительность установки 50 кг/час [1], то возможно получить $2,5 \cdot 10^{-9}$ весовых частей вольфрам/кремний, допускается $< 5 \cdot 10^{-9}$. Эрозия медного сопла анода составит 10^{-1} г/час. Если разделить всю испарившуюся медь на производительность 50 кг/час, то получим $2,5 \cdot 10^{-6}$ весовых частей медь/кремний, допускается $< 5 \cdot 10^{-9}$. Аналогичная ситуация возникает с диффузионным массопереносом материала рабочих стенок реактора в жидкий кремний. Здесь появляется техническое ограничение по требованиям чистоты. Радикальным решением проблемы чистоты генерируемой плазмы с исключением влияния материала рабочих стенок плазмотрона и реактора на чистоту кремния является формирование на рабочих поверхностях кремниевого гарнисажа. То есть, все рабочие поверхности проточной части каналов выходного анода, пиролиза и конденсации должны быть гарнисажеобразующие. Настоящее исследование посвящено определению условий формирования кремниевого гарнисажа при плазменном пиролизе моносилана на всех рабочих поверхностях, контактирующих с жидким кремнием, а целью является достижение согласия расчетов с экспериментами на лабораторной установке для дальнейшего масштабирования. Прояснение этих вопросов обеспечивает выбор подходящих материалов деталей и элементов всей высокотемпературной зоны и реактора в целом. Для решения поставленной задачи доработаны блоки известных программ и разработаны новые с учетом реальных условий, а также выполнены расчеты на базе коммерческого программного комплекса COSMOSFLOW с использованием модели (рис. 1, а, б) и экспериментальная проверка на специально изготовленной лабораторной установке (рис. 1, в). Плазменный реактор представляет собой последовательно соединенные электродуговой плазмотрон с реактором пиролиза и реактором конденсации циклонного типа.

В указанном программном комплексе движение и теплообмен текучей среды (газ – аргон, водород, пары и расплав кремния) моделируются уравнениями Навье-Стокса, описывающими в нестационарной постановке законы сохранения массы, импульса и энергии текучей среды, а также, моделируется теплопередача в твердых телах с учетом многослойности стенок с различными тепловыми сопротивлениями. В результате численного решения математических уравнений, описывающих физические процессы в плазменном двухфазном потоке и в ограничивающих поверхностях с элементами конструкции с водяным охлаждением, получены распределения температурных полей в текучих средах, твердых телах (стенках плазменного реактора) и охлаждающей воды, а также поля скоростей и давлений. Примеры распределения температур и скоростей в газовой фазе, также температур в стенках реактора в разных сечениях приведены на рис. 2, а–в.

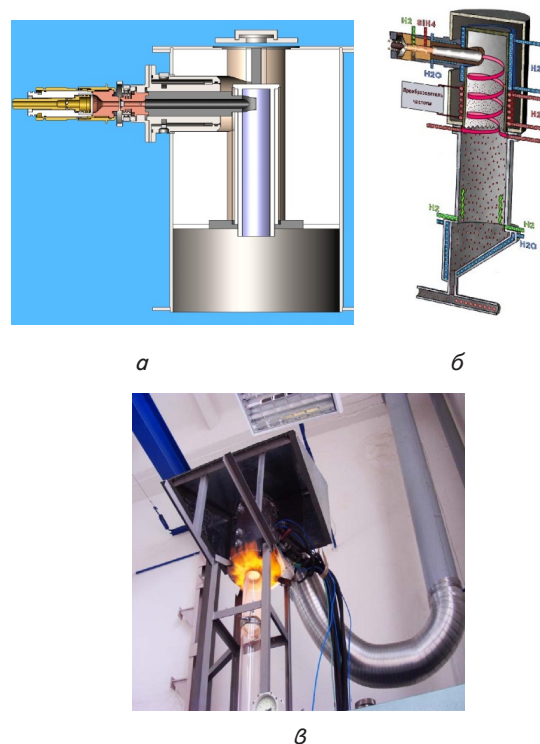


Рис. 1. Реактор плазменного пиролиза моносилана, а – модель реактора, б – модель реактора с гранулятором, в – лабораторная установка

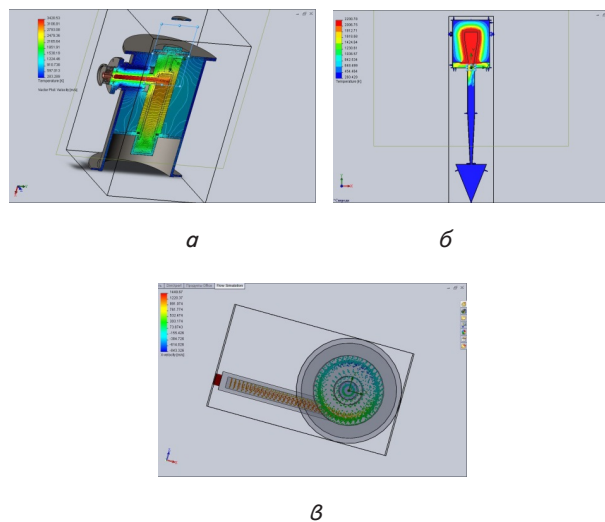


Рис. 2. Распределение температур (а, б) в газовой фазе и стенках реактора, а – вид 3D, б – сечение по оси реактора, в – распределение скоростей

Температурный режим анода, реактора пиролиза и конденсора определяются балансом подведенного и отведенного тепла с единицы поверхности. Вместе с тем температурный режим задан из условия поддержания гарнисажа кремния по всей рабочей поверхности, т. е. фактически градиентом температуры на слое кремния. Передача тепла в оптимизированном реакторе осуществляется от газового потока в рабочем объеме через слой кремния (задается толщина ~ 3 мм), рабочую стенку реактора из карбонитрида кремния

($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$ пористостью 15–25 %) толщиной 10 мм, термобарьерное покрытие из диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия ($\text{ZrO}_2 - 8\text{wt} \% \text{Y}_2\text{O}_3$) толщиной ~ 0,4 мм, слой засыпки из кварцевого песка и высокоглиноземистого корунда, металлический корпус из нержавеющей стали толщиной 3 мм и к охлаждающей воде. Ниже приведены расчетные зависимости изменения параметров в реакторе пиролиза и конденсоре для значения максимальной полезной мощности 150 кВт, полученной в [1].

Анализ рис. 2, б, свидетельствует о наличии плоскопламенного течения горячего газа на выходе реактора конденсации, как результат вихревого течения парогазовой смеси в конденсоре, что полностью согласуется с экспериментом (рис. 1, в). Такой режим течения обеспечивает газодинамический затвор между потоком горячего газа из реактора конденсации и потоком холодного газа из гранулятора (рис. 1, б).

Была рассмотрена задача моделирования установившегося (стационарного) процесса охлаждения и конденсации паров кремния и капель расплавленного кремния, полученных в результате взаимодействия моносилана (SiH_4) с высокотемпературной плазменной струей, состоящей из аргона и водорода, взятых в различном соотношении. В качестве примера рассмотрим процессы в реакторе пиролиза. На рис. 3 дано схематическое изображение реактора пиролиза, в котором поток паров кремния с газом I, охлаждается потоком воды II.

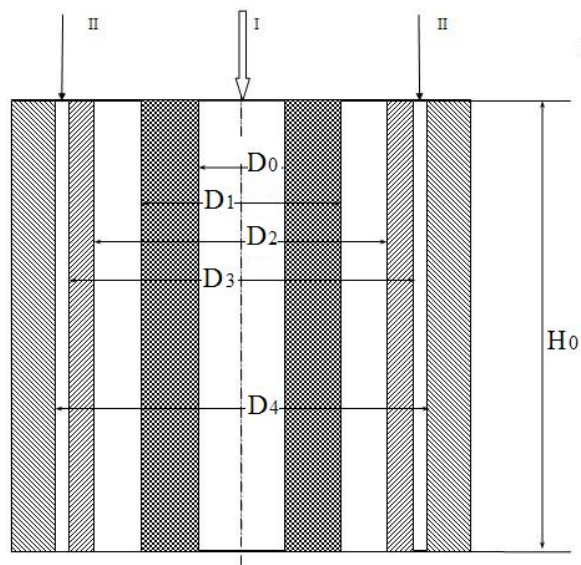


Рис. 3. Схема реактора пиролиза: H_0 — общая длина, м; D_0 — внутренний диаметр вставки из Si_3N_4 - канала для газовой смеси, м; D_1 — внутренний диаметр вставки из Al_2O_3 , м; D_2 — внутренний диаметр стальной вставки, м; D_3 — внутренний диаметр канала движения охлаждающей воды, м; D_4 — наружный диаметр канала движения охлаждающей воды, м

При разработке программного обеспечения были учтены следующие процессы тепло- и массообмена:

- отвод тепла через многослойную стенку, геометрические и теплофизические параметры которой можно задавать в процессе исследования;

- охлаждение газового потока и изменение размеров расплавленных частиц кремния, движущихся вместе с газовым потоком, в результате конденсации на них части паров кремния;
- образование потока расплавленного кремния на поверхности, движение гетерогенной смеси в результате конденсации части паров кремния и осаждение определенного количества расплавленных частиц кремния из газового потока;
- изменение температуры расплавленного потока кремния и температуры поверхности контакта этой смеси с твердой поверхностью;
- образование и изменение по длине канала реактора пиролиза толщины гарнисажа на поверхности канала;
- изменение состава газового потока общего количества расплавленных частиц, движущихся с газовым потоком.

Изменение условий теплообмена паро-газовой смеси вдоль канала, геометрических параметров позволяет также исследовать процесс осаждения кремния на аноде плазмотрона и в реакторе пиролиза и конденсации. Разработанное программное обеспечение, помимо изменения геометрических и теплофизических свойств используемых конструкционных материалов, позволяет исследовать влияние отдельных технологических параметров процесса — мощность плазмотрона, температура и расход охлаждающей воды, дополнительный подвод теплоты на отдельных участках.

Режим охлаждения определяется выбором параметров изоляции и расходом охлаждающей воды. Теплофизические свойства изолирующих материалов считаются заданными. Поскольку процесс охлаждения за счет отвода тепла через стенку является относительно медленным, то можно считать, что при любой температуре в газовом потоке имеет место термодинамическое равновесие между парами кремния и жидким кремнием, что позволяет рассматривать совокупность газовых потоков и потока расплавленных частиц как единую газовую фазу. Причиной изменения параметров единой газовой системы является совокупность взаимосвязанных массо- и теплообменных процессов, происходящих в результате отвода тепла и удаления из паро-газовой смеси кремния и расплавленных частиц кремния. При этом в самой газовой фазе происходят химические превращения в результате протекания описанных в [1] обратимых реакций. Принимается, что массообмен в процессе охлаждения смеси происходит между парами кремния и поверхностью жидких частиц, парами кремния и потоком жидкого кремния на стенке реакционного объема, а также в результате оседания определенного количества жидких частиц при их соударении с боковой поверхностью канала - поверхностью потока расплавленного кремния. Для проверки возможности существования гарнисажа определяется температура на границе жидкий кремний – твердая стенка. Если температура стенки меньше или равна температуре плавления кремния, то это свидетельствует о существовании гарнисажа в виде дополнительного изоляционного слоя между жидким кремнием и внутренней стенкой. На рабочих поверхностях реактора пиролиза и конденсора одновременно

идут процессы конденсации пара кремния в жидкую пленку и переход течения этой пленки в капельное.

В расчетах скорости осаждения частиц кремния из паровой фазы на жидкую пленку расплава, стекающего по рабочей поверхности реактора, учитываются основные факторы. Это адгезионная способность сталкивающихся с поверхностью частиц кремния, степень закрученности паро-газового потока – величина его тангенциальной составляющей скорости в поперечной плоскости реактора, общая степень турбулизации потока, масса жидких частиц, градиент давления в радиальном направлении, температура частиц и температура потока расплавленного кремния и т. п.

Реактор пиролиза имеет единую систему охлаждения (рис. 1, а). В этом заложено противоречивое требование к охлаждению его проточной части. Противоречие разрешается с использованием так называемой «термической линзы», когда термическое сопротивление между рабочей стенкой проточной части канала пиролиза и наружной водоохлаждаемой стенкой увеличивается к выходу канала. Это достигается за счет комбинирования материалов с разной теплопроводностью при одинаковой суммарной толщине стенки. Из реактора пиролиза двухфазный поток водорода с ультрадисперсными частицами (как результат гомогенной конденсации) кремния вводится в конденсор тангенциально, и, приобретая вращательное движение, опускается винтообразно вниз вдоль внутренних стенок конденсора. Выход реактора пиролиза является входным патрубком вихревого конденсора циклонного типа. Он представляет собой по существу инерционный уловитель, в котором выделение кремния из паров в жидкость на стенке происходит в основном под воздействием центробежной силы, возникающей при вращении газодисперсного потока в рабочем канале аппарата. Вследствие вращательного движения двухфазного потока с большой окружной скоростью 400–700 м/сек в центральной части циклона создается пониженное давление и здесь концентрируется легкий водород. Более тяжелые частицы кремния центробежными силами отжимаются к стенке. Трехмерное моделирование процесса сепарации в данных условиях (рис. 2, в) свидетельствует о теоретически возможном 100 % достижении всех частиц кремния поверхности циклона за время полета.

Ниже (рис. 4) приведены расчетные зависимости изменения параметров в реакторе пиролиза (а) и конденсоре (б) для полезной мощности 140 кВт.

Теплонапряженность рабочего объема реактора конденсации составляет 8–12 кВт/литр, а расчетная энергоёмкость процесса пиролиза моносилана ~ 2,5 кВтч/кг Si. Рост требуемой производительности сопровождается пропорциональным увеличением мощности плазменной установки и рабочего объема плазмохимического реактора. Параметры лабораторного реактора конденсации: рабочий объём ~ 1 литр, полезная мощность на входе реактора 5..15 кВт. В лабораторном плазмотроне моносилан вдувается до зоны привязки анодного опорного пятна дуги и дуга замыкается на самовосстанавливающийся из газовой фазы гарнисаж кремния, обусловленный термическим разложением моносилана [10]. Проверена принципиальная работоспособность такого плазмотрона с реактором. За счет турбулентной диффузии пар кремния осаждается как на холодной медной поверхности соп-

ла анода плазмотрона (рис. 5, а), так и в графитовом канале реактора пиролиза (рис. 5, б).

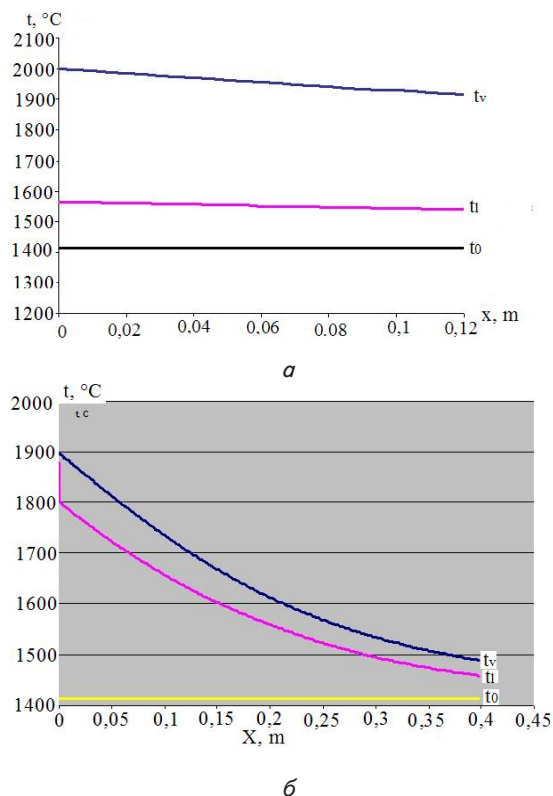
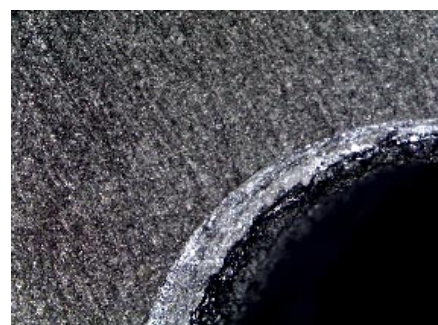


Рис. 4. Изменение температуры газовой фазы – t_v , потока расплавленного кремния – t_l , по длине канала, а – реактора пиролиза, б – конденсора



а



б

Рис. 5. Гарнисаж: а – на медном аноде, б – в графитовом канале реактора пиролиза

Исследования взаимодействия расплавленного кремния с кремниевым гарнисажем как на графитовой основе, так и с упрочненным нитридом кремния в условиях реактора пиролиза выполнены на лабораторной плазменной установке мощностью 30 кВт. Стенка реактора пиролиза выполнена из высокоплотного графита. Закон падения интенсивности теплоотвода рассчитывался по математическим моделям и уточнялся в эксперименте. Суммарные потери тепла в канале лабораторного реактора пиролиза в рабочем режиме при производительности 7 кг/час кремния составляют 3,75 кВт. При полезной мощности 24,13 кВт мощность на входе конденсора $24,13 - 3,75 \text{ кВт} = 20,38 \text{ кВт}$. При этом температура на входе реактора пиролиза равна $2044 \text{ }^\circ\text{C}$, а на выходе (соответственно на входе конденсора) $1850 \text{ }^\circ\text{C}$. Средняя плотность теплового потока через стенки канала пиролиза равна 120 Вт/см^2 . Исходя из экспериментально – расчетного падения температуры в первом приближении – следует обеспечивать адекватное распределение параметров теплообмена вдоль канала реактора пиролиза на уровне $\sim 240 \text{ Вт/см}^2$ на входе с падением к выходу $\sim 60 \text{ Вт/см}^2$. При этом обеспечивается поддержание рабочей поверхности стенки канала из высокоплотного графита на уровне $\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ по всей длине. На входном участке канала теплоотдача от плазмы к стенке канала определяется в основном процессами турбулентного теплообмена. По мере продвижения вдоль канала вниз по потоку к турбулентному теплообмену добавляются процессы теплопереноса за счет конденсации паров кремния и течения жидкой пленки.

Для получения на рабочей поверхности композиционного слоя с нитридом кремния вначале включили на 10 минут подачу моносилана с аргон – водородной плазмой. В результате чего на внутренней стенке реактора пиролиза образовалось кремниевое покрытие толщиной 1 мм, затем водород замещали азотом на 10 минут, при этом формировалась композиционная структура из нитрида кремния на кремниевой основе. При формировании пленочного течения кремния по гарнисажу кремния в графитовом канале реактора пиролиза в атмосфере азотной плазмы на поверхности образуется плазмохимический нитрид кремния, состоящий из 24 % $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ – фазы и 76 % $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ – фазы. Это подтверждает рентгеноспектральный анализ, выполненный на ДРОН-УМ1 в излучении $\text{Cu K}\alpha$ с графитовым монохроматором при шаге сканирования $0,05^\circ$, время экспозиции в точке – 5 сек, $U = 5 \text{ кВ}$, $I = 25 \text{ мА}$.

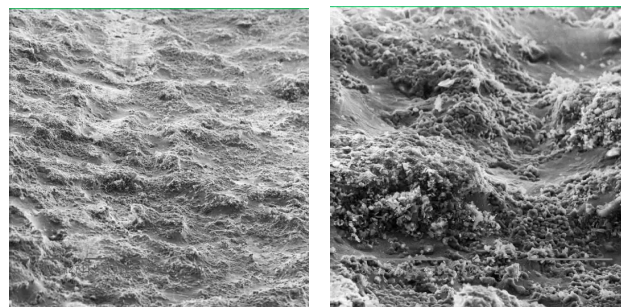
Каждый раз после 3 часов работы реактора он демонтировался. Графитовый канал разрезался и из него изготавливались шлифы на разных участках. Целью исследования шлифов и рабочей поверхности отработанного реактора пиролиза являлось изучения основных закономерностей взаимодействия расплавленного кремния с нитридом кремния и с высокоплотным графитом в условиях его конденсации из паровой фазы с образованием гарнисажа, а также течение кремния. Исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа СЭМ - 515 фирмы «Philips» (Голландия), оснащенного энергодисперсным спектрометром системы «Link».

Существует широкая область режимов, при которых реализуется устойчивое равновесие, при котором количество кремния, осажденного из пара на поверх-

ность канала плазматрона и реактора, равняется количеству уносимого кремния в виде капель. Таким образом, реализуется устойчивое течение расплавленного кремния по кремниевому гарнисажу. Толщина пленки гарнисажа остается постоянной. Например, при исходном диаметре графитового канала реактора пиролиза 11 мм толщина гарнисажа составляет примерно 1 мм, т. е. реальный рабочий диаметр канала становится равным $\sim 9 \text{ мм}$. Значение \sim потому, что поверхность канала становится волнистой в результате турбулентного течения расплавленного кремния.

В канале реактора пиролиза в зависимости от плотности теплового потока, температуры поверхности и динамического напора в пограничном слое формируются различные режимы течения жидкого кремния и структура пленки гарнисажа. Расплав кремния, стекающий по стенке канала реактора пиролиза при его работе делится на две части. Первая стекает в виде пленки, вторая часть составляет капли, образованные при течения пленки, сдуваемые плазмой. Такой же режим течения в конденсоре. Капли в виде гранул движутся по стенке, отрываются от неё и падают вниз под действием силы тяжести. Это обстоятельство позволяет создать новую концепцию конденсора – гранулятора, когда реактор конденсации совмещается с гранулятором (рис.1, б).

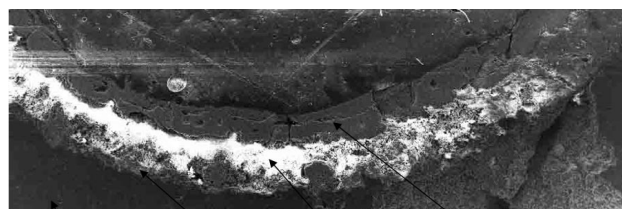
На рис. 6 приведена пленка гарнисажа, сформированная на графитовой основе с наиболее типичным турбулентным течением жидкого кремния при различных увеличениях, на рис. 7 микршлиф поперечного разреза рабочей поверхности канала реактора пиролиза с гарнисажем.



а

б

Рис. 6. Панорама канала реактора пиролиза с турбулентным течением жидкого кремния: а – увеличение $\times 100$, б – увеличение $\times 600$



Графитовая основа кремний покрытия нитрид кремния кремниевый гарнисаж

Рис. 7. Микршлиф поперечного разреза рабочей поверхности канала реактора пиролиза (увеличение $\times 20$)

Анализ шлифов из зоны течения жидкого кремния на гарнисажной рабочей поверхности реактора пиролиза позволяет сделать важные выводы:

1. Плазмохимический нитрид кремния при контакте с расплавом кремния в аргон водородной плазме не образует плотных соединений. Между нитридной пленкой и кремнием всегда существует полость. Жидкий кремний не смачивает поверхность из нитрида кремния и при турбулентном течении расплава всегда будут появляться локальные разрывы в пленке гарнисажного кремния, что приведет к прямому контакту нитрида кремния с высокотемпературной газовой атмосферой в объеме реактора. Поскольку температура газа в объеме реактора ожидается до 1800 °С, а максимальная эксплуатационная рабочая температура нитрида кремния составляет 1300–1500 °С, то использование нитрида кремния в качестве материала рабочей поверхности реактора под гарнисаж становится проблематичным.
2. Жидкий кремний удерживается на поверхности из нитрида кремния за счет сил механического сцепления с шероховатостями.
3. При плазмохимическом формировании композиционного слоя на рабочей стенке реактора пиролиза в структуре покрытия отсутствует видимая линия раздела между волокнами нитрида кремния и кремнием. Соединение материалов плотное, в нем отсутствуют какие-либо дефекты, несплошности, поры, разрывы и т. д.
4. Плазмохимический нитрид кремния на этапе его формирования в азотной плазме с расплавом кремния во всех случаях образуют химические соединения с плотным прилеганием различных фаз.
5. Высокоплотный графит в данных условиях не образует карбидной пленки с кремнием. Между кремнием и графитом всегда есть линия раздела (щель), хотя она может быть очень маленькой.

Из начальных условий процесса следует, что гарнисажная пленка кремния должна быть сплошной с регулярной структурой, которая не будет изменяться во времени. Исходя из этого, прорисовывается технология получения гарнисажа на внутренней стенке реактора с необходимыми свойствами. Это два этапа в одном процессе. Первый – получение композиционной внутренней структуры. Второй – плавный переход от композиционной структуры (нитрид кремния с кремнием) к чистому поверхностному кремнию.

Очевидно, что гарнисажный слой должен быть плотным и не иметь щелей, которые внесут неопределенность в теплопроводность материала, соответственно в распределение тепловых потоков и как следствие в устойчивость поверхности раздела жидкость/твердое вещество. Основное требование при проведении конструктивных расчетов состоит в таком выборе совокупности параметров, при котором по всей длине движения рабочей смеси на границе ее контакта с рабочей поверхностью (поверхностью гарнисажа) в установившемся режиме температура равняется температуре плавления кремния. Выпол-

нение данного требования приводит к разделению общей задачи расчета на две самостоятельные составляющие:

- расчет распределения количества теплоты (интенсивности теплоотвода), которое необходимо отводить для обеспечения постоянства температуры на границе потока и стенки канала на заданном уровне – температуре плавления;
- выбор номенклатуры изолирующих составляющих и распределение толщины изолирующих слоев стенок аппарата для обеспечения расчетной интенсивности теплоотвода.

Главным условием поддержания заданной толщины слоя гарнисажа является плотность теплового потока, которая задает распределение температур по глубине от рабочей поверхности до воды, протекающей в полости корпуса реактора. Регулирование распределения термического сопротивления от газовой фазы до воды осуществляется конструктивно путем набора слоев с заданной толщиной и теплопроводностью. В установившемся режиме работы реактора стабилизация толщины гарнисажа осуществляется автоматически, если правильно назначено его тепловое состояние.

При реализации композиционной структуры стенки реактора ее температурный режим работы выглядит следующим образом. Вначале стенки реактора пиролиза и конденсации прогревается аргон водородной плазмой до температуры на поверхности в пределах 1300–1350 °С. После этого часть плазмообразующего водорода замещается моносиланом в таких соотношениях, чтобы среднemasсовая температура на входе реактора пиролиза оставалась примерно на том же уровне в пределах 1600–1800 °С. На этом температурном уровне согласно термодинамическим расчетам реализуется максимальный выход кремния. Начинается конденсация паров кремния на поверхности реакторов пиролиза и конденсации с выделением тепла конденсации. Это приводит к разогреву поверхности и увеличению ее температуры. Тепловой режим работы реактора выбирается таким образом, чтобы добавка тепла от конденсации в общем балансе приводила к подъему температуры поверхности до уровня температуры плавления кремния 1410 °С. Таким образом, граница раздела твердый – жидкий кремний остается неизменной, а её температура приближается к температуре плавления кремния, но не достигает её. Вместе с тем температура в зоне нитрида кремния остается в допустимом диапазоне (1300–1500 °С). Кремний, сконденсировавшийся из пара, осажается на поверхности, увлекается спутным вихревым течением двухфазного потока и под действием сил тяжести выносится к выходу реактора конденсации в виде жидких капель.

5. Выводы

1. Выполнено комплексное математическое и натурное моделирование оборудования и процессов получения и конденсации паров кремния на горячей стенке из различных материалов с образованием гарнисажа, течения жидкого кремния, получения капель кремния.

2. В результате выполненных исследований показано, что какие-либо научно-технические запреты на практическую реализацию технологии непрерывного получения гранулированного кремния в аппарате плазменного пиролиза отсутствуют.

3. Получено адекватное математическое описание процесса и оборудования с различной степенью точности, что позволяет осуществлять инженерную разработку установки на производительность до 100 кг/час.

4. Рассматриваемая концепция непрерывного получения из моносилана через жидкую фазу гранул кремния в одном аппарате основывается на большом многообразии взаимосвязанных сложных физических процессов, поэтому полученные результаты следует рассматривать, как предварительные. Для вывода процесса на максимальную эффективность потребуются уточнения и оптимизация элементов установки и режимных параметров.

Литература

1. Петров, С. В. Плазменный процесс получения «солнечного» кремния [Текст] / С. В. Петров // Современная электрометаллургия. – 2013. – № 3. – С. 37–44.
2. Polysilicon Production based on Monosilane Technology [Text] / Schmid Silicon Technology GmbH, 2011. – 37 p.
3. Иванов, В. М. Современные тенденции развития промышленности поликристаллического полупроводникового кремния [Текст] / В. М. Иванов, Ю. В. Трубицын // Науковий вісник КУЕІТУ. Нові технології. – 2009. – № 1 (23). – С. 30–35.
4. Нагорный, С. Л. Основные требования к технологическим схемам получения кремния солнечного качества [Текст]: наук. пр. / С. Л. Нагорный, Т. В. Критская, Л. Я. Шварцман // Металургія. Запорізька державна інженерна академія. – 2009. – Вип. 19. – С. 72–81.
5. Абдюханов, И. М. Разработка основ технологии производства металлургического кремния повышенной чистоты для наземной фотоэнергетики [Текст] / И. М. Абдюханов // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV, № 5-6. – С. 107–111.
6. Яркин, В. Н. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития. [Текст] / В. Н. Яркин, О. А. Кисарин, Ю. В. Реков, И. Ф. Червоний // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 1-2. – С. 114–126.
7. Ove Odde, Jan Comparison of the energy consumption in different production processes for solar grade silicon. [Text] / Jan Ove Odde, G. Halvorsen, H. Rong, R. Glockner. – Silicon for the Chemical and Solar Industry IX Oslo, Norway. – 2008. – 16 p.
8. Петров, С. В. Плазменные технологии в воспроизводимых источниках энергии [Текст] / С. В. Петров, С. Г. Бондаренко, Е. Г. Дидык // Энергетика та електрифікація. – 2010. – № 1. – С. 53–59.
9. Петров, С. В. Плазменная технология получения солнечного кремния [Текст] / С. В. Петров, В. А. Жовтянский // Энергоэффективность. – 2013. – С. 82–85.
10. Hogness, T. R. The thermal decomposition of silane [Text] / T. R. Hogness, Th. L. Wilson, W. C. Johnson // J. American Chem. Soc. – 1996. – № 38. – P. 108–112.