

Эффективность получения кремния из кварца в газоплазменном аргоновом потоке с добавкой водорода

© Ю.М. Гришин, Н.П. Козлов, А.С. Скрыбин

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Представлены результаты теоретического исследования и критерии эффективной реализации плазмохимического метода прямого получения кремния из кварца. Показана возможность производства кремния указанным методом с выходом до 90 %.

Ключевые слова: *теплофизические процессы, поликристаллический кремний, плазмотроны, оксиды кремния.*

Плазмохимический метод получения кремния является одним из перспективных [1–3]. Метод основан на образовании кремния непосредственно в процессе высокотемпературного плазменного пиролиза исходно-твердых частиц кварца и осуществлении газофазного процесса связывания выделяющегося при этом кислорода водородом в потоке плазмы инертного газа. При таком варианте реализации плазмохимического метода отсутствует необходимость предварительного получения исходных реагентов (как в методах [4]) и не требуется специального выделения стадий протекающих процессов переработки (как в методах [5]). Все процессы переработки происходят в одном газоплазменном потоке несущего инертного газа и естественным образом разделяются в соответствии с уровнем его температуры.

В данной работе приведены результаты теоретических исследований основных теплофизических процессов получения кремния плазмохимическим методом и выполнена оценка его эффективности.

Плазмохимический метод получения кремния в потоке аргоновой плазмы с добавкой водорода. Процесс преобразования исходно-твердых частиц кварца в поликристаллический кремний происходит в потоке плазмы инертного газа (аргона), создаваемым стационарным электродуговым или индукционным плазмотроном. Для интенсификации нагрева и испарения мелкодисперсных частиц SiO_2 их вводят одновременно с водородом непосредственно в дугу электродугового плазмотрона или в зону катушки индукционного плазмотрона. Далее вниз по течению сформированного потока в соответ-

ствии с уровнем значений его среднemasсовой температуры можно выделить три основные зоны (рис. 1), в которых протекают различные физико-химические процессы.

Первая из них — зона гомогенизации. Она включает газоразрядный канал плазмотрона и высокотемпературную часть плазменной струи, втекающей в газохимический реактор (ГХР) — цилиндрический канал, присоединенный непосредственно к соплу плазмотрона. В этой зоне происходит испарение твердых частиц SiO_2 с образованием паров кремния, атомов кислорода и водорода. Среднemasсовая температура потока плазмы здесь изменяется от максимального значения 10 000...13 000 К (в дуге разряда) до $\approx 6\,500$ К (в канале ГХР).

Во второй зоне — зоне газофазных химических превращений — должно происходить связывание атомов свободного кислорода с водородом (с образованием паров воды) при условии отсутствия молекул газообразного монооксида SiO . Данной зоной является часть ГХР, в которой среднemasсовая температура газового потока уменьшается с 6 500 до 2 000 К.

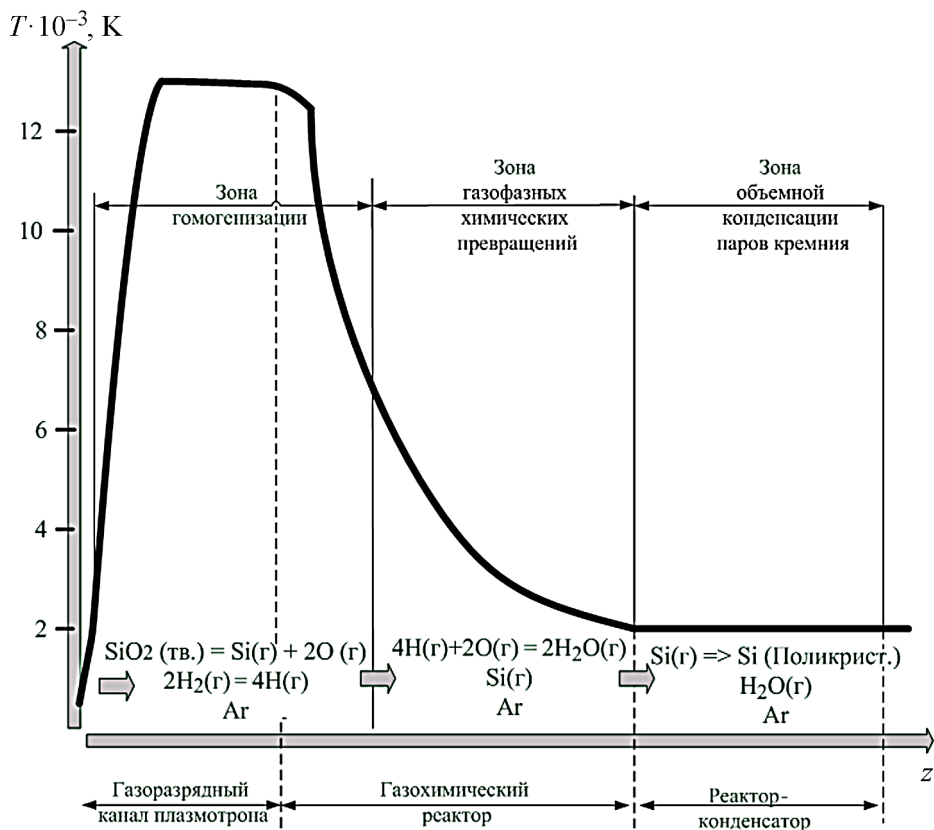


Рис. 1. Основные зоны высокотемпературного потока

И наконец, в третьей зоне — в теплоизолированном канале реактора-конденсатора, подсоединенном непосредственно к ГХР, где температура потока становится ниже 2 000 К, осуществляется конденсация паров кремния с образованием поликристаллического кремния.

Теоретический анализ теплофизических процессов в основных зонах. Теоретический анализ теплофизических процессов в основных зонах проведен для условий, реализованных в экспериментальных исследованиях [1], в которых в качестве источника аргоноводородной плазмы использован специальный электродуговой плазмотрон атмосферного давления с максимальной потребляемой электрической мощностью до 3 кВт (КПД равен 0,5) и расходом плазмообразующего газа до 0,06 г/с. Основной особенностью этого плазмотрона является то, что подача крупки кварца осуществляется непосредственно в дугу плазмотрона транспортирующим газом (аргоном) с расходом 0,02 г/с. К соплу плазмотрона подсоединен ГХР — водоохлаждаемая цилиндрическая труба (внутренний диаметр — 18 мм, длина — 140 мм), к которой далее примыкает реактор-конденсатор — теплоизолированный канал (площадь поперечного сечения — 1 134 мм², длина — 200 мм). Установка имеет вертикальную компоновку, и газоплазменный поток движется в направлении силы тяжести.

При расходе кварцевой крупки менее 0,3 г/мин в каналах установки реализуется режим течения газодисперсной смеси с малой объемной концентрацией твердой фазы. Таким образом, гидродинамика и тепломассообмен газодисперсного потока могут быть описаны в рамках математической модели разреженного дисперсного потока, включающей:

- систему уравнений, определяющую газодинамические параметры потока несущего газа;
- систему уравнений движения и теплообмена одиночной твердой частицы в потоке с известными газодинамическими параметрами.

Теплогидродинамика газоплазменного потока в каналах установки. Расчет газодинамических параметров стационарного дозвукового плазменного потока аргоноводородной смеси во всех каналах плазмохимической установки с учетом их реальной конфигурации проводился методом конечного объема с использованием пакета вычислительной гидродинамики ANSYS CFX 13.1.

Физико-математическая модель трехмерного ламинарного течения газоплазменного потока включала уравнения неразрывности, движения и энергии с учетом объемного энерговыделения в области газоразрядного канала. Термодинамические свойства газовой смеси как функции температуры рассчитывались с использованием про-

граммного комплекса «Терра» [6]. Транспортные свойства данной смеси определяли на основании известных экспериментальных данных [7].

В соответствии с полученными результатами расчетов плазменный поток в канале плазмотрона (диаметр — 2,7 мм, протяженность — 10 мм) движется с ускорением при повышении температуры плазмы, достигая при максимальной электрической мощности около 3 кВт и полном расходе плазмообразующего газа до 0,08 г/с значений температур $\approx 13\ 000$ К и скоростей порядка 200 м/с на выходе из сопла плазмотрона.

На начальном участке канала ГХР имеют место типичные для участков стабилизации процессы перестройки пространственных распределений полей температуры и скоростей потока. Участки гидродинамической и тепловой стабилизации заканчиваются при достижении среднемассовой температуры потока значений около 6 500 К (среднемассовая скорость потока примерно 3 м/с) и их протяженность составляет 80...100 мм (от четырех до пяти калибров). Далее вниз по течению имеет место установившееся ламинарное течение охлаждающегося газового потока вплоть до входа (на расстоянии 140 мм от плоскости сопла плазмотрона) в переходной конфузур, соединяющий ГХР с реактором-конденсатором. Характерное значение среднемассовой скорости потока при выходе из ГХР составляет около 1 м/с.

На входе в реактор-конденсатор с большим поперечным сечением канала наблюдается снижение температуры и скорости потока до значений соответственно 2 000 К и 0,5 м/с. Далее вниз по течению (в условиях частичной адиабатической изоляции канала) отмечаются охлаждение потока до температур 400...500 К и соответствующее снижение скорости до значений порядка 0,1 м/с в сечении, где происходит вывод газовой смеси из канала реактора-конденсатора.

Расчет процессов нагрева и испарения кварцевых частиц в плазменном потоке инертного газа. Изучение эффективности испарения частиц в первой высокотемпературной зоне выполнено для случая, когда поток аргоноводородной плазмы генерируется электродуговым плазмотроном [1].

При анализе предполагалось, что твердые частицы кварца, вводимые непосредственно в дугу разряда, имеют сферическую форму с начальным диаметром $d_{ч0} = 0,1...100$ мкм. При расчете движения частиц SiO_2 со скоростью $U_{ч}$ в газоплазменном потоке со скоростью U учитывались сила аэродинамического сопротивления $F_{а.с.}$:

$$F_{а.с.} = 3\pi\mu d_{ч}(U - U_{ч}),$$

сила тяжести (в направлении движения струи) F_T и сила присоединенных масс F_M :

$$F_M = \frac{\pi}{12} d_q^3 \rho_q \left(\frac{dU}{dt} - \frac{dU_q}{dt} \right).$$

При анализе теплообмена термической неоднородностью на масштабах размера частиц пренебрегали. Изменение температуры T_q одиночной частицы определялось межфазным теплообменом, обусловленным конвекцией q_k , излучением $q_{изл}$, и при температуре, превышающей температуру насыщения, — процессом сброса теплоты $q_{исп}$ вследствие испарения:

$$c_{pm} \frac{d(m_q T_q)}{dt} = (q_k - q_{изл} - q_{исп}) S_q,$$

где c_{pm} — теплоемкость кварца; S_q — площадь поверхности частицы.

Коэффициент теплоотдачи, определяющий величину q_k ,

$$\alpha = \frac{\lambda}{d_q} \left(2 + 0,6 Re_q^{0,5} Pr_q^{1/3} \right).$$

Здесь λ — теплопроводность газоплазменного потока; $Re_q = |U - U_q| d_q \rho / \mu$ — число Рейнольдса для частицы; Pr_q — число Прандтля газа при температуре частицы.

Для расчета потока излучения $q_{изл}$ с поверхности частицы использована модель серого тела при степени черноты $\epsilon_q = 0,8$.

Тепловой поток вследствие испарения:

$$q_{исп} = j \Omega,$$

где $\Omega \approx 10$ МДж/кг — теплота сублимации частицы; j — поток молекул с поверхности испаряющихся частиц, определяемый законом Герца — Кнудсена.

Установлено, что в канале электродного узла плазмотрона исходно-твердые частицы кварца нагреваются до уровня температур испарения порядка 2 500 К и выше. В этой зоне могут быть полностью испарены частицы кварца с начальной дисперсностью менее 1 мкм. После выхода из сопла плазмотрона траектории основной массы частиц проходят через осевую высокотемпературную область стабилизирующегося потока плазмы в ГХР. Именно на этом этапе в основном и осуществляется процесс их испарения, который практически заканчивается при охлаждении потока до температур порядка 5 000...6 000 К. При этом полностью испаряются частицы с начальным размером не более 10 мкм. Таким образом, на маломощной

установке [1] для обеспечения высокой эффективности испарения исходных концентратов должны быть использованы частицы кварца с начальным диаметром до 20 мкм.

Выполненные расчеты показали, что путем увеличения мощности и размеров плазмотрона можно существенно повысить эффективность испарения исходных концентратов. Так, при использовании электродугового плазмотрона мощностью 30 кВт (и соответствующем увеличении размеров канала плазмотрона, сопла и диаметра ГХР) могут быть полностью испарены частицы кварца с начальным диаметром до 30 мкм.

Моделирование процессов газофазной кинетики в газохимическом реакторе. Для изучения процессов газофазной кинетики в ГХР сформулирована кинетическая модель процессов в системе, исходно состоящей из атомов Ar, Si, O, H. Газофазные реакции, определяющие кинетику основных компонент газовой смеси, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные реакции в газовой смеси Ar, Si, O, H

№ п/п	Реакция	№ п/п	Реакция
1	$\text{Si} + \text{O} + \text{Ar} = \text{SiO} + \text{Ar}$	8	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$
2	$\text{Si} + \text{H} + \text{Ar} = \text{SiH} + \text{Ar}$	9	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$
3	$\text{O} + \text{O} + \text{Ar} = \text{O}_2 + \text{Ar}$	10	$\text{O} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2$
4	$\text{H} + \text{H} + \text{Ar} = \text{H}_2 + \text{Ar}$	11	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2$
5	$\text{OH} + \text{H} + \text{Ar} = \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$	12	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$
6	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{Ar} = \text{HO}_2 + \text{Ar}$	13	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$
7	$\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$	14	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$

Константы скоростей прямых $k_q^+(T)$, где q — номер реакции, и обратных $k_q^-(T)$ реакций 3–14 определены на основании известных экспериментальных данных [8]. Константы скоростей реакций диссоциации SiO и SiH $k_q^-(T)$ (реакции 1 и 2) рассчитаны на основании модели одноквантового ступенчатого возбуждения [9], а константы скоростей прямых реакций $k_q^+(T)$ определены с использованием констант равновесия $K_{qn}(T)$ по формуле

$$k_q^+(T) = k_q^-(T)K_{qn}(T).$$

Найденные константы скоростей в температурном интервале от 2 000 до 6 500 К аппроксимированы зависимостью Аррениуса и приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Константы скоростей газофазных реакций 1–14 при $T = 2\,000 \dots 6\,500\text{ K}$
и атмосферном давлении, $\text{м}^3/\text{с}^*$**

Номер реакции	$k_q^+(T)$	$k_q^-(T)$
1	$8,5 \cdot 10^{-48} \exp(-1\,600/T)$	$2,9 \cdot 10^{-15} T^{0,5} \exp(-95\,000/T)$
2	$1,2 \cdot 10^{-45} \exp(-1\,000/T)$	$8,06 \cdot 10^{-15} T^{0,5} \exp(-33\,995/T)$
3	$2,73 \cdot 10^{-43} T^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-16} \exp(-54\,015/T)$
4	$1,75 \cdot 10^{-42} T^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-16} \exp(-48\,425/T)$
5	$3,89 \cdot 10^{-37} T^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-13} \exp(-57\,005/T)$
6	$1,68 \cdot 10^{-42} T^{-0,8}$	$3,5 \cdot 10^{-15} \exp(-23\,010/T)$
7	$2 \cdot 10^{-13} T^{-0,91} \exp(-8\,320/T)$	$3,0 \cdot 10^{-17}$
8	$2,6 \cdot 10^{-23} T^2 \exp(-3\,796/T)$	$1,1 \cdot 10^{-23} T^2 \exp(-2\,802/T)$
9	$2,52 \cdot 10^{-20} T^{1,14} \exp(-8\,710/T)$	$2,52 \cdot 10^{-21} T^{1,14}$
10	$3,3 \cdot 10^{-17}$	$1,24 \cdot 10^{-18} T^{0,5} \exp(-26\,000/T)$
11	$7,61 \cdot 10^{-22} T^{1,6} \exp(-9\,425/T)$	$1,66 \cdot 10^{-22} T^{1,6} \exp(-1\,703/T)$
12	$2,5 \cdot 10^{-16} \exp(-510/T)$	$4,96 \cdot 10^{-19} T^{0,5} \exp(-18\,005/T)$
13	$4,1 \cdot 10^{-17} \exp(-350/T)$	$3,72 \cdot 10^{-18} T^{0,5} \exp(-62\,010/T)$
14	$3,3 \cdot 10^{-17} \exp(-350/T)$	$3,5 \cdot 10^{-18} \exp(-34\,970/T)$

* Для реакций 1–6 константа $k_q^+(T)$ имеет размерность $\text{м}^6/\text{с}$.

Знание констант скоростей позволяет дать оценку масштабов времен образования отдельных компонентов химически реагирующей газовой смеси в указанных условиях. Масштаб времени наработки SiO определяется как

$$t_{[\text{SiO}]} \approx \left(k_1^+(T) n_{\text{Si}}(0) n_{\text{Ar}}(0) \right)^{-1},$$

где $n_{\text{Si}}(0)$, $n_{\text{Ar}}(0)$ — концентрации на входе в зону ГХР кремния и аргона соответственно. При атмосферном давлении смеси и исходной концентрации паров кремния $n_{\text{Si}}(0) \approx 0,1 n_{\text{Ar}}(0)$ значение $t_{[\text{SiO}]}$ примерно равно 1 с.

Характерный масштаб времени образования паров воды $t_{[\text{H}_2\text{O}]}$ определяется наиболее медленным процессом — рекомбинацией атомов водорода — и составляет $\approx 10^{-2}$ с. Существенное различие масштабов времени образования SiO и H₂O является основой для осуществления плазмохимического метода, а условие его эффективной реализации может быть записано в виде

$$t_{[\text{SiO}]} \gg t_x \geq t_{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (1)$$

где t_x — характерный масштаб времени пролета газовой смесью области ГХР протяженностью l с понижением температуры с $T_0 = 6\,500$ К до $T_k = 2\,000$ К.

При выполнении условия (1) реализуется ситуация, при которой реакция образования SiO , протекающая в неравновесных условиях, не успевает осуществиться, в то время как кислород в квазиравновесном процессе должен полностью связаться водородом с образованием паров воды. При отсутствии свободного кислорода и монооксида кремния SiO после охлаждения полученной смеси ниже $2\,000$ К основным процессом будет конденсация паров кремния.

При $t_x \geq t_{[\text{SiO}]}$ процессы газофазных превращений в ГХР происходят в равновесных условиях, так что на выходе из ГХР газовая смесь не содержит паров кремния, а состоит в основном из паров SiO , H_2O и H_2 . Термодинамически равновесное охлаждение такой смеси до нормальной температуры при учете гетерофазных процессов приводит к возвращению смеси в исходное состояние, в котором ее основными элементами являются Ar , H_2 и конденсированный SiO_2 .

Количественный анализ кинетики газофазных процессов выполнен для одномерного стационарного потока химически реагирующего газа, в котором отсутствует продольное диффузионное перемешивание компонентов при их полном поперечном перемешивании. При этом ограничились рассмотрением течения с относительно небольшим количеством химически реагирующих компонентов, так что можно пренебречь тепловыми эффектами химических реакций. Зависимость средней по сечению температуры потока от осевой координаты z (отсчитываемой от сечения ГХР с температурой $T_0 = 6\,500$ К) можно найти из условия охлаждения газового потока через стенку канала с заданной температурой $T_{\text{ст}}$:

$$T(z) - T_{\text{ст}} = (T_0 - T_{\text{ст}}) \exp\left(-\beta \frac{z}{l}\right).$$

Здесь l — длина зоны ГХР,

$$l = \frac{G \bar{c}_{pm}}{\pi d \alpha_l} \beta, \quad (2)$$

где G — массовый расход несущего газа; d — диаметр ГХР; \bar{c}_{pm} — средняя в температурном диапазоне от T_k до T_0 удельная массовая теплоемкость газовой смеси; α_l — средний по длине l коэффициент теплоотдачи; $\beta = \ln\left[\frac{(T_0 - T_{\text{ст}})}{(T_k - T_{\text{ст}})}\right]$.

Среднемассовая скорость потока изменяется по закону

$$w(z) = w_0 \exp\left(-\beta \frac{z}{l}\right),$$

где w_0 — скорость газа на входе в ГХР.

В рамках сделанных допущений система уравнений, определяющих изменение концентраций компонентов $n_i(\tilde{z})$ в зависимости от безразмерной координаты $\tilde{z} = z/l$, имеет вид

$$\frac{dn_i(\tilde{z})}{d\tilde{z}} = t_x \exp(\beta\tilde{z}) \sum_{q=1}^{14} (v_{iq}^+ - v_{iq}^-) \left[k_q^+(T) \prod_{i=1}^{10} n_i^{v_{iq}^+} - k_q^-(T) \prod_{i=1}^{10} n_i^{v_{iq}^-} \right]. \quad (3)$$

Здесь $t_x = l/W_0$ — время пролета газовой смесью области ГХР; v_{iq}^+ и v_{iq}^- — стехиометрические коэффициенты i -го компонента в q -й реакции.

В качестве начальных условий к (3) при $\tilde{z} = 0$ задавались концентрации атомарных компонентов на входе в реакционную зону: аргона — $n_{Ar}(0)$, кремния — $n_{Si}(0)$, водорода — $n_H(0)$ и кислорода $n_O(0) = 2n_{Si}(0)$. Концентрации всех молекулярных компонентов (см. табл. 1) равнялись нулю.

По результатам численного решения (3) установлено, что концентрации реагентов на выходе из ГХР существенно зависят от характерного времени пролета зоны газофазных реакций t_x , т. е. от степени неравновесности протекающих процессов.

Для анализа полученных результатов использована относительная концентрация элемента A в i -м веществе, %:

$$x_A^{(i)}(\tilde{z}) = n_i(\tilde{z}) \frac{\xi_{Ai}}{n_i(0)} \cdot 100,$$

где ξ_{Ai} — число атомов элемента A в i -м веществе.

На рис. 2 дана зависимость концентрации кремнийсодержащих (рис. 2, а) $x_{Si}^{(i)}(\tilde{z} = 1)$ и кислородсодержащих (рис. 2, б) $x_O^{(i)}(\tilde{z} = 1)$ соединений на выходе из ГХР от времени пролета t_x для $n_{Si}(0) = 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n_O(0) = 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $n_H(0) = 4,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Графики свидетельствуют о том, что относительные концентрации паробразного кремния на выходе из ГХР достигают максимальных значений (около $x_{Si}^{(Si)}(1) = 0,9$) при

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ с} \leq t_x \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}. \quad (4)$$

При этом свободный кислород на выходе ГХР практически отсутствует, а наблюдается максимум относительной концентрации кислорода, содержащегося в парах воды.

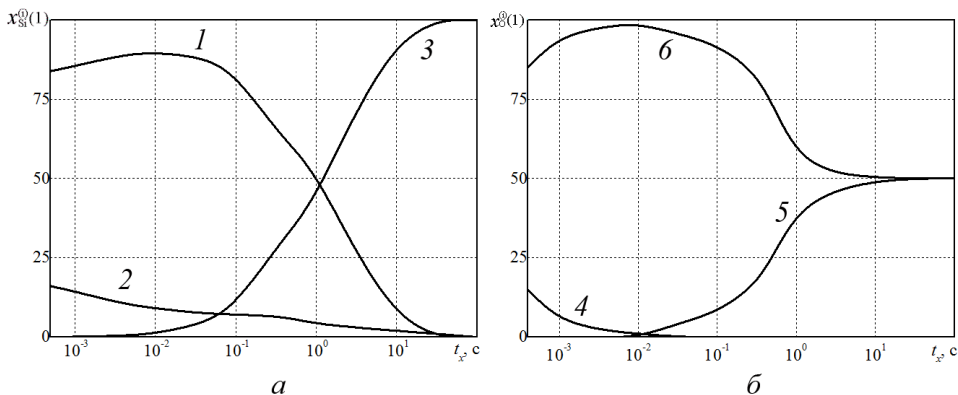


Рис. 2. Влияние времени пролета газовой смесью зоны газофазных превращений на химический состав кремнийсодержащих (а) и кислородсодержащих (б) продуктов реакции на выходе из ГХР при $n_{\text{Si}}(0) = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $n_{\text{H}}(0) = 4,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$:

1 — $x_{\text{Si}}^{(\text{Si})}$; 2 — $x_{\text{Si}}^{(\text{SiH})}$; 3 — $x_{\text{Si}}^{(\text{SiO})}$; 4 — $x_{\text{O}}^{(\text{O}_2)}$; 5 — $x_{\text{O}}^{(\text{SiO})}$; 6 — $x_{\text{O}}^{(\text{H}_2\text{O})}$

Рисунок 3 отражает влияние средней температуры потока и осевой координаты ГХР на безразмерную концентрацию $y_i(\tilde{z}) = n_i(\tilde{z})/n_{\text{Si}}(0)$ основных компонентов смеси при $n_{\text{Si}}(0) = 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $n_{\text{H}}(0) = 4,5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $t_x = 10^{-2} \text{ с}$. Видно, что при выполнении условия (4) концентрация кислорода на выходе из ГХР практически равна нулю. Основным продуктом переработки является вода. Уровень максимальной концентрации паров кремния ограничен процессом образования SiH и достигает 0,9.

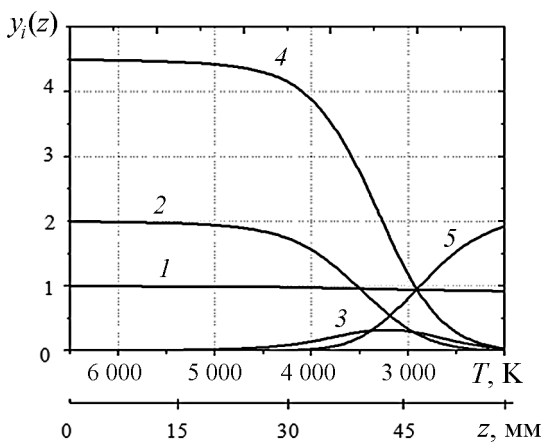


Рис. 3. Зависимость состава реагирующей смеси от средней температуры потока по сечению и осевой координаты ГХР при оптимальных режимных параметрах:

1 — Si; 2 — O; 3 — O₂; 4 — H; 5 — H₂O

При $t_x < 5 \cdot 10^{-3}$ с выход паробразного кремния уменьшается вследствие образования SiH (см. рис. 2, а). Кроме того, в этом диапазоне значений t_x становятся неравновесными и процессы образования воды, что обуславливает наличие на выходе из ГХР значительного количества свободного кислорода, который в области низкотемпературных гетерофазных процессов обеспечит повторное окисление кремния.

Увеличение времени пролета t_x до значений, превышающих $5 \cdot 10^{-2}$ с, приводит к квазиравновесному протеканию всех химических процессов. В таком режиме по мере охлаждения смеси активно идут процессы окисления Si с образованием SiO, воды и молекулярного водорода.

Соотношение (2), записанное (с учетом $t_x = l/w_0$) в виде

$$d \approx \frac{4\alpha t_x}{\beta \rho \bar{c}_{pm}}, \quad (5)$$

при установленном оптимальном диапазоне значений t_x (4) позволяет дать оценку оптимальных геометрических параметров канала ГХР. Так, его оптимальный диаметр должен составлять 2...8 см, протяженность канала $l_0 = w_0 t_x$ в характерных случаях ($w_0 \approx 5$ м/с) может быть равна $l_0 = 5 \dots 15$ см.

Анализ процессов объемной конденсации паров кремния. Как показали расчеты термогазодинамических параметров, на входе в реактор-конденсатор происходит достаточно быстрое снижение температуры потока примерно до 1 700 К, что не превышает температуру насыщения кремния $T_{\text{н}}$, которая изменяется от 2 465 К (при парциальном давлении пара кремния $p = 10$ кПа) до 1 908 К (при $p = 0,1$ кПа). Следовательно, в потоке аргона будет происходить объемная конденсация паров кремния.

Динамика объемной конденсации пара может быть представлена как совокупность одновременно протекающих процессов зародышеобразования и конденсации на них паров. Как показали оценки по формулам [10], значение критического радиуса зародышей жидкой фазы кремния при парциальном давлении паров кремния $p \leq 10$ кПа составляет порядка десятка нанометров, а концентрация образующихся зародышей — центров конденсации $n_{\text{ц.к}}$ может изменяться в широких пределах — от 10^5 до 10^{12} см⁻³.

Оценка эффективности процесса конденсации кремния на образующихся зародышах проведена в предположении, что они образовались в системе одновременно и их концентрация $n_{\text{ц.к}}$ в дальнейшем постоянна. Динамика изменения радиуса одиночной капли r с учетом поправки Фукса описывается уравнением [11]

$$\frac{dr(t)}{dt} = A(T)[n_{\text{п}} - n_{\text{н}}(T)], \quad (6)$$

где $A(T) = 10^4 D m_{\text{Si}} / \rho_{\text{ж}} = 2,956 \cdot 10^{-33} \sqrt{T^3}$ ($D = 1,93 \cdot 10^{-8} \sqrt{T^3}$ — коэффициент диффузии паров кремния в аргоне; m_{Si} — масса молекулы кремния; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкого кремния); $n_{\text{п}}$ — текущая концентрация пара кремния в смеси; $n_{\text{н}}(T) = p_{\text{н}}(T)/(kT)$ — концентрация насыщенного пара кремния.

Уравнение, определяющее изменение концентрации пара $n_{\text{п}}$ от времени t в процессе роста капель, имеет вид

$$\left(\frac{dn_{\text{п}}}{dt} \right)_{\text{р.к}} = -n_{\text{ц.к}} \frac{4\pi r^2}{V_{\text{ж}}} \frac{dr}{dt} = -Br^2 \frac{dr}{dt}, \quad (7)$$

где $B = n_{\text{ц.к}} \cdot 6,867 \cdot 10^{29}$; $V_{\text{ж}} = m_{\text{Si}} / \rho_{\text{ж}}$ — эффективный объем молекулы кремния.

При известной зависимости температуры смеси T от времени t система уравнений (6) и (7) с начальными условиями $t = 0$, $r = r_{\text{кр}}$, $n_{\text{п}} \approx n_0$ определяет размер капли конденсата и концентрацию пара кремния на момент времени t . В случае, когда температура T в процессе течения по реактору-конденсатору изменяется незначительно, а критическим радиусом зародыша капли $r_{\text{кр}}$ и концентрацией насыщенного пара $n_{\text{н}}$ можно пренебречь, решение системы уравнений (6), (7) можно записать таким образом:

$$t = \frac{r_{\text{max}}}{An_0} \int_0^{r(t)/r_{\text{max}}} \frac{dy}{1-y^3}; \quad (8a)$$

$$n_{\text{п}}(t) = n_0 \left[1 - \left(\frac{r(t)}{r_{\text{max}}} \right)^3 \right], \quad (8б)$$

где $r_{\text{max}} = (3n_0 / B)^{1/3}$ — максимальный радиус образующейся капли.

Из (8a) следует, что за время, равное времени конденсации,

$$t = t_{\text{конд}} \approx 2r_{\text{max}} / (An_0) \quad (9)$$

радиус образующихся капель достигнет $0,99r_{\text{max}}$. При этом, как видно из (8б), относительная концентрация несконденсированных паров $n_{\text{п}}(t_{\text{конд}})/n_0$ будет меньше 3 %. Таким образом, чтобы эффективность процесса конденсации была не ниже 97 %, необходимо обеспечить время пребывания смеси в реакторе-конденсаторе не менее $t_{\text{конд}}$. На эффективное время конденсации $t_{\text{конд}}$, как видно, влияют начальная концентрация пара кремния n_0 , температура смеси T и концентрация

центров конденсации $n_{ц,к}$, причем величина $n_{ц,к}$ является наиболее неопределенной.

Учитывая технологическую необходимость получения частиц кремния с максимально возможным радиусом, время $t_{конд}$ оценим по формуле (9). В табл. 3 приведены значения максимального радиуса капель r_{max} и характерного времени конденсации $t_{конд}$ для разного числа образовавшихся центров конденсации при температуре $T = 1700$ К и начальной концентрации пара $n_0 = 3,37 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Таблица 3

Параметры процесса конденсации

$n_{ц,к}, \text{ м}^{-3}$	$r_{max}, \text{ мкм}$	$t_{конд}, \text{ с}$
$2 \cdot 10^5$	180	10
$2 \cdot 10^8$	18	1
$2 \cdot 10^{11}$	1,8	0,1
$2 \cdot 10^{14}$	0,18	0,01
$2 \cdot 10^{17}$	0,018	0,001

Из анализа приведенных данных следует, что для получения крупных капель характерное время пребывания смеси в реакторе-конденсаторе должно составлять 5...10 с. При масштабе среднemasовой скорости потока $5 \cdot 10^{-2}$ м/с длина реактора-конденсатора должна быть 25...50 см.

Заключение. Теоретически исследованы основные физико-химические процессы, происходящие при получении поликристаллического кремния с использованием неравновесного плазмохимического метода.

Показано, что в условиях, реализованных в экспериментах [1–3], с максимальной эффективностью могут быть переработаны частицы кварца с начальным размером не более 10 мкм. При использовании плазмотронов мощностью 30 кВт могут быть полностью испарены частицы кварца с начальным диаметром до 30 мкм.

Установлены особенности неравновесных химических процессов в газовых смесях Ag, Si, O и H при пренебрежении тепловыми эффектами реакций. Определены оптимальные конструктивные и режимные параметры ГХР, при которых на выходе из него формируется несущий поток инертного газа, содержащий пары свободного кремния с максимальным выходом (до 90 %).

Даны рекомендации по выбору конструктивных и режимных параметров реактора-конденсатора, при которых можно получать частицы кремния размером до 200 мкм с максимальным выходом (не менее 95 %).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-31138) и Госзаказа № 7.3319.2011.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гришин Ю.М., Козлов Н.П., Скрыбин А.С. Экспериментальные исследования плазмохимического метода прямого получения кремния из кварца. *ТВТ*, 2012, № 50, с. 491–496.
- [2] Гришин Ю.М., Козлов Н.П., Скрыбин А.С. Плазмохимический метод прямого получения кремния из кварца. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. Спец. вып. Ионно-плазменные технологии*, 2011, с. 88–97.
- [3] Grishin Yu.M., Kozlov N.P., Skriabin A.S. and Sytschev A.E. Plasmochemical Production of Silicon from Quartz. *Int. Conf. on Nonisothermal Phenomena & Processes: From Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics Devoted to the 80th Birthday of Academician A.G. Merzhanov: Book of abstracts*. Chernogolovka, 2011, p. 57.
- [4] Колмогоров Ю.Г., Антонов А.Н., Афанасьев В.Д., Грибов Б.Г., Зиновьев К.В. *Способ получения кремния высокой чистоты*. Пат. № 2367600 Российская Федерация, 2012, бюл. № 22, с. 55–60.
- [5] Прохоров А.М., Петров Г.Н., Калужский Н.А., Баймаков А.Ю., Жирков М.С., Фадеев Л.Л. *Способ получения мульти- и монокристаллического кремния*. Пат. № 2173738 Российская Федерация, 2003, бюл. № 5, с. 38–43.
- [6] Трусов Б.Г. *Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (АСТРА-4/pc)*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994, 50 с.
- [7] Pateyron B., Elchinger M.-F., Delluc G. and Fauchais P. *Thermodynamic and Transport Properties of Ar-H₂ and Ar-He Plasma Gases Used for Spraying at Atmospheric Pressure. I: Properties of the Mixtures, Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1992, vol. 4, pp. 421–448.
- [8] Cohen N., Westberg K.R. Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Chemical Reactions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1983, no. 12, pp. 531–590.
- [9] Лосев С.А., Уманский С.Я., Якубов И.Т. *Физико-химические процессы в газовой динамике: Справочник*. Черный Г.Г., ред., Лосев С.А., ред. Москва, Изд-во МГУ, 1995, т. 1, 351 с.
- [10] Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. Ленинград, Наука, 1975, 592 с.
- [11] Фукс Н.А. *Испарение и рост капель*. Москва, Изд-во АН СССР, 1958, 94 с.

Статья поступила в редакцию 21.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Гришин Ю.М., Козлов Н.П., Скрыбин А.С. Эффективность получения кремния из кварца в газоплазменном аргоновом потоке с добавкой водорода. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 5.

URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/crigen/716.html>

Гришин Юрий Михайлович — д-р техн. наук, профессор кафедры «Теплофизика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов — теплофизика, физика и техника низкотемпературной плазмы, плазменные технологии. e-mail: ygrishin@power.bmstu.ru

Козлов Николай Павлович — д-р техн. наук, заведующий отделом ЭМ 4.3 НИИ ЭМ МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов — теплофизика, физика и техника низкотемпературной плазмы, плазменные технологии. e-mail: kozlov1929@mail.ru

Скрыбин Андрей Станиславович — канд. техн. наук, доцент кафедры «Теплофизика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов — теплофизика, физика и техника низкотемпературной плазмы, плазменные технологии. e-mail: terra107@yandex.ru