Холодная плазма

в сверхзвуковом потоке, поддерживаемая электронным пучком и ее приложения

ФГБУН Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

Новосибирск 2023

Краткое описание метода

Способы инициирования химических реакций

$$A + B \rightarrow AB$$

Согласно **традиционной химии** скорость химической реакции определяется концентрацией компонент N_A и N_B:

$$v_{A,B\rightarrow AB} = k_{A,B\rightarrow AB} \times N_A \times N_B \qquad (1)$$

Макроскопическая константа скорости $k_{A,B\rightarrow AB}$ зависит от давления и температуры газа и определяется эмпирически

Согласно **квантовой химии** скорость химической реакции между молекулами A и B с образованием продукта AB равна сумме скоростей химических реакций между частицами находящимися в отдельных квантовых состояниях:

$$v_{A,B\rightarrow AB} = \sum v_{A_iB_j\rightarrow AB_k} \qquad (2)$$

индексами i, j, k – обозначены квантовые состояния (вращательные, колебательные, электронные) взаимодействующих молекул A и B и продукта AB. В свою очередь микроскопические скорости химических реакций определяются соотношением:

$$v_{A_iB_j\rightarrow AB_k} = \upsilon \times \sigma_{A_iB_j\rightarrow AB_k} \times N_A^i \times N_B^j \qquad (3)$$

В котором: υ - скорость относительного движения частиц; σ – сечение реакции; N_A^i, N_B^j – заселенности соответствующих квантовых состояний.

Способы заселения:

Термический. Заселение квантовых уровней осуществляется передачей энергии от внешнего источника **через поступательные степени свободы частиц** путем их столкновения между собой. Распределение заселенностей уровней определяется согласно формуле Больцмана.

Фотонный. Заселение квантовых уровней осуществляется путем поглощения света. Начальное распределение заселенностей определяется поглощением фотонов.

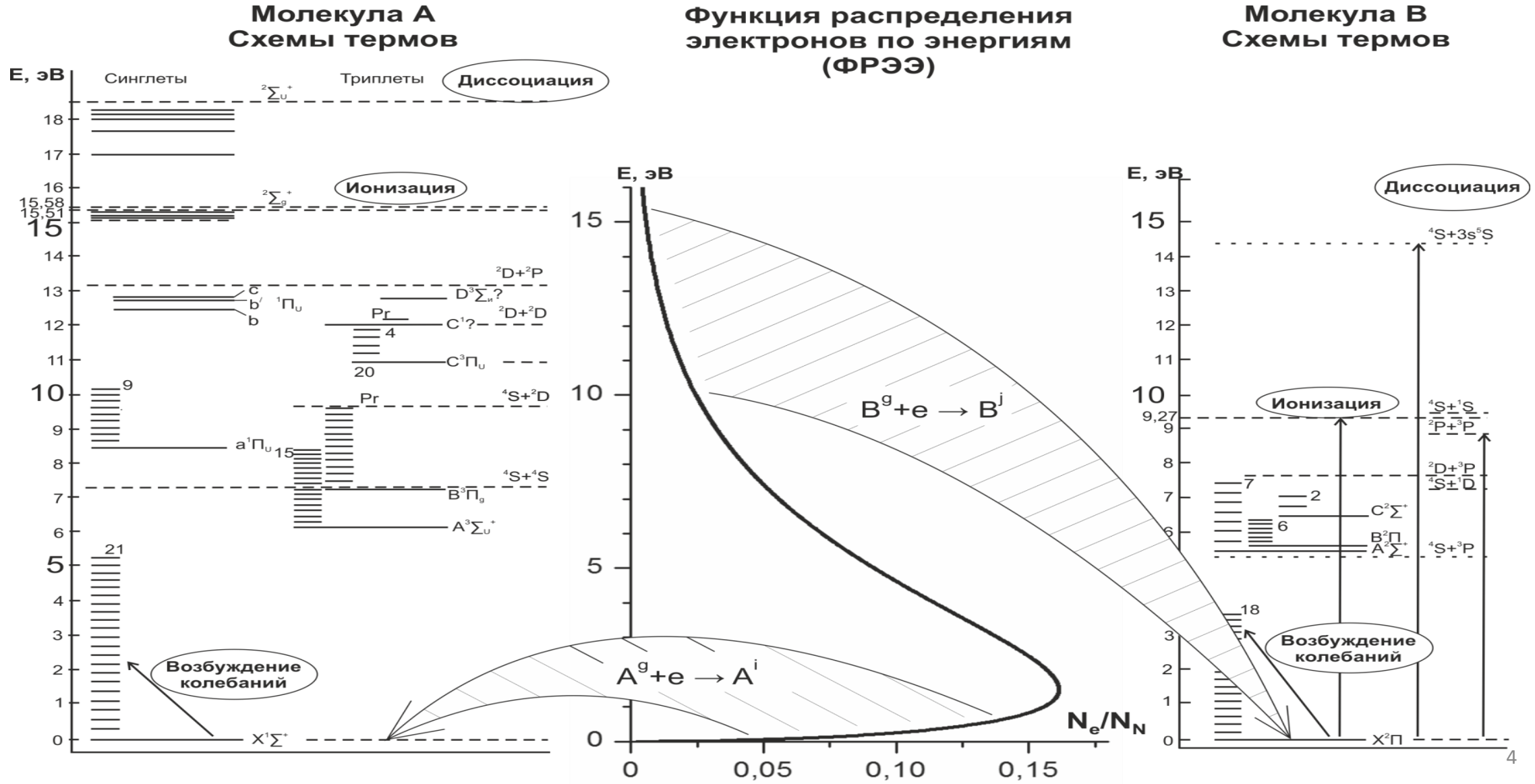
Электронный и ионный. Заселение квантовых уровней осуществляется путем столкновения электронов или ионов с частицами газа. Начальное распределение заселенностей уровней определяется сечением взаимодействия электронов с частицами газа.

В холодной плазме возбуждены (заселены) внутренние степени свободы атомов и молекул, но газ холодный, поступательные степени свободы имеют температуру, близкую к комнатной. Сами электроны напрямую практически не греют газ.
Поэтому обратные химические реакции заморожены.

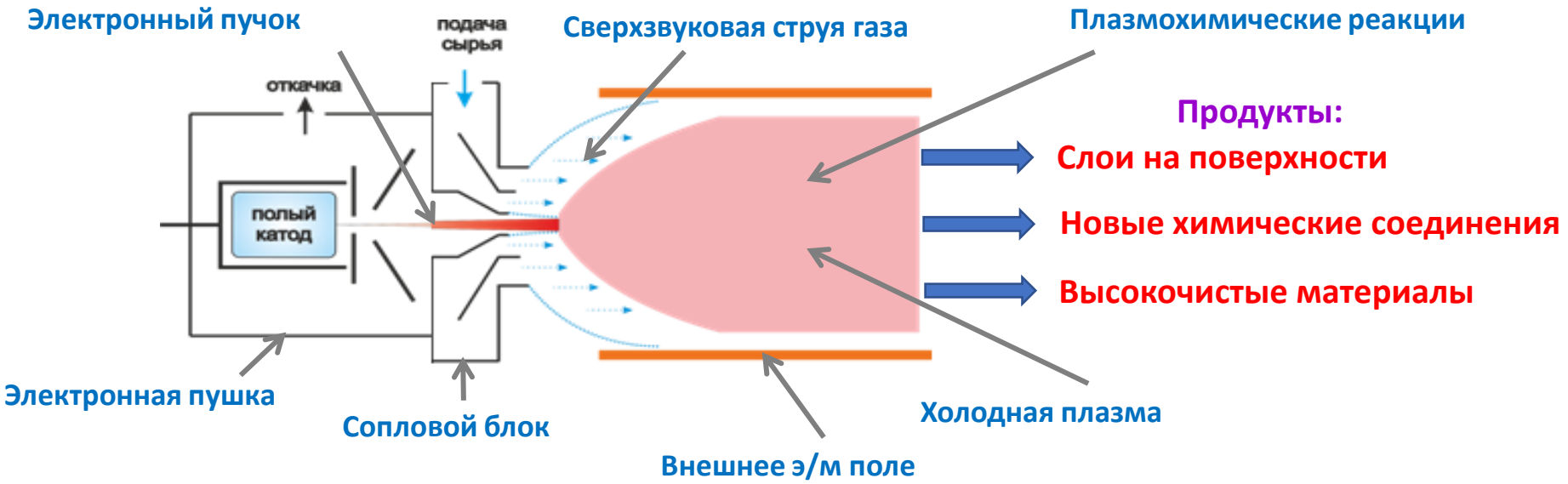
Базовые принципы неравновесной, управляемой, холодной плазмохимии

(на примере реакции A+B↔AB)

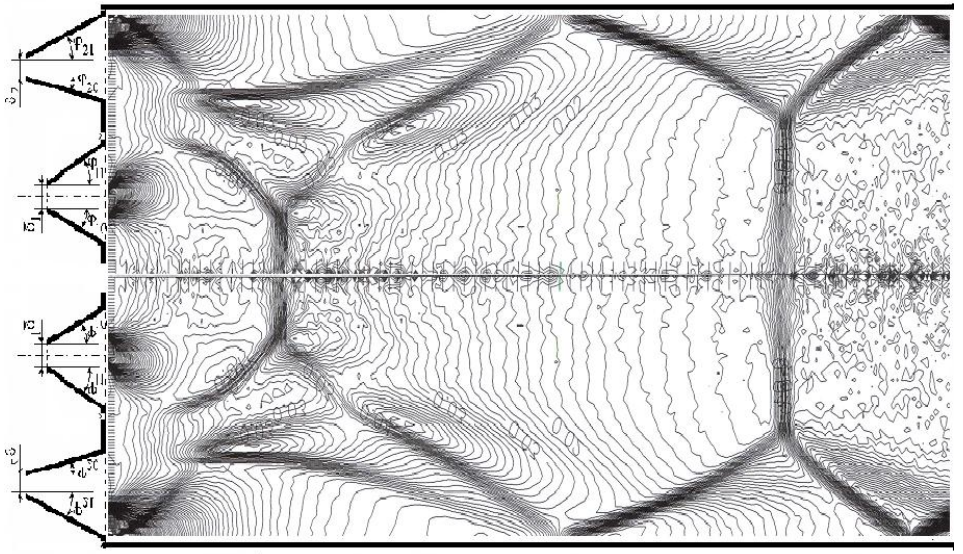
Как формируется химически активная холодная плазма



Управляемая плазмохимия



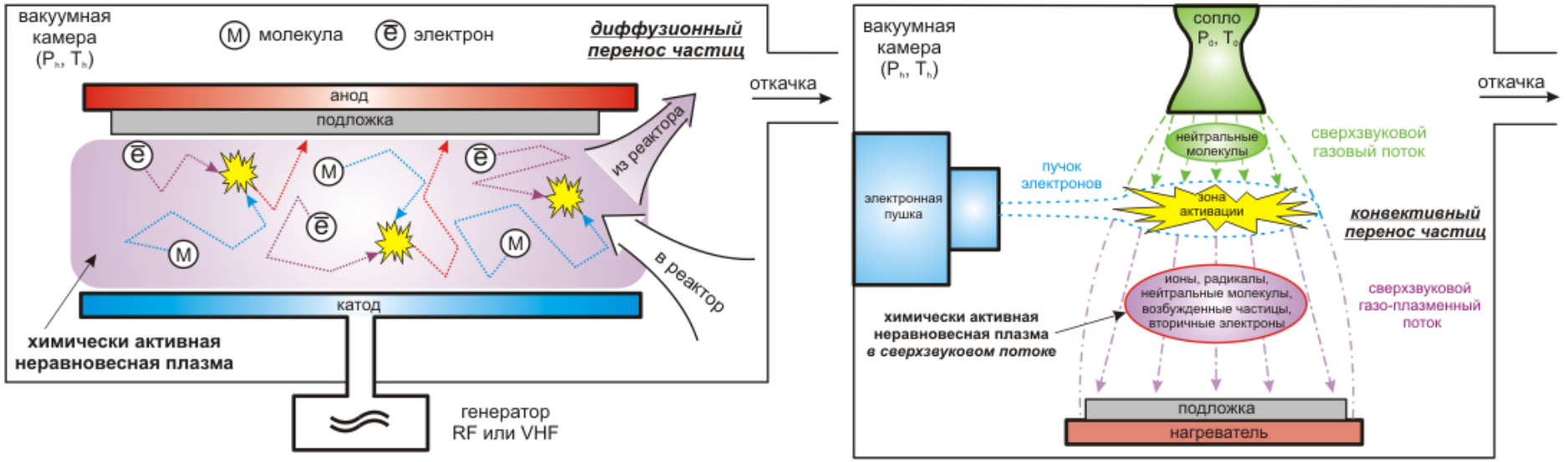
Поле плотности газа в реакторе



Особенности применения метода при осаждении функциональных слоев

Основы газоструйного плазмохимического метода осаждения пленок (GJ-EBP CVD)

в сравнении с RF PECVD



- ***Зона активации и область осаждения совмещены.***

Незначительные изменения в зоне активации сильно влияют на качество получаемых слоев.

- ***Доставка активированных частиц к подложке определяется процессами диффузии.***

Нежелательные столкновения в газовой фазе приводят к образованию высокодисперсного порошка.

Молекулы фонового газа влияют на процессы в области осаждения.

Это приводит к ограничению скоростей осаждения (не более 1-3 А/сек).

Как следствие **огромные габариты установок и высокие затраты на оборудование** .

Базовыми элементами метода являются:

- *Электронный пучок*
- *Сверхзвуковая струя*
- *Электронно-пучковая плазма в сверхзвуковом потоке*

Это обеспечивает

устойчивость, воспроизводимость и контролируемость процесса.

Время доставки частиц к подложке меньше на 3 порядка.

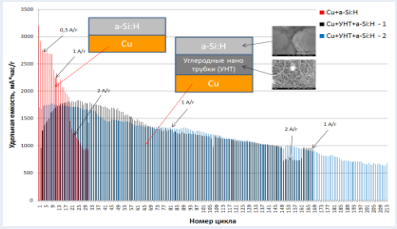
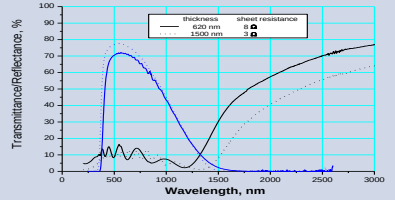
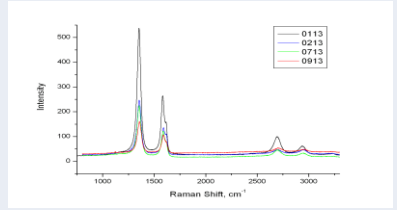
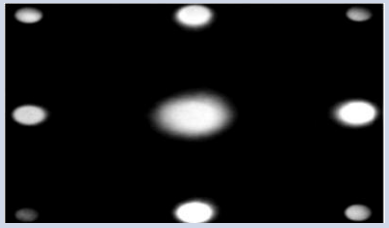
Струя защищает зону осаждения от молекул фонового газа.

Метод может обеспечивать очень высокие скорости осаждения (до 100 А/сек).

Как следствие **малогабаритные установки и небольшие затраты на оборудование** (меньшие в разы инвестиционные вложения).

Направления ведущихся разработок

плазмохимическое осаждение слоев в условиях пониженного давления

Задача	Основной экспериментальный результат	Иллюстрация результата
Осаждение слоёв кремния для тонкоплёночных солнечных элементов	Достигнуты рекордные скорости осаждения слоев собственного полупроводника на уровне 5 нм/сек, получены слои кремния с различной кристаллической структурой от аморфной до микрокристаллической.	
Осаждение слоёв кремния для анодов литий-ионных аккумуляторов	Достигнута удельная разрядная емкость на первом цикле 3200 мАч/г при теоретической емкости 4200 мАч/г. При использовании подложек из углеродных нанотрубок количество циклов заряд-разряд увеличилось в 8 раз.	
Осаждение прозрачного проводящего покрытия ZnO:Al	Получены проводящие пленки с удельным сопротивлением 5×10-3 Ом•см и с коэффициентом пропускания видимого света на уровне 80%.	
Осаждение слоёв углерода	Получены слои разупорядоченного графита с проводимостью на уровне 100 S/cm.	
Осаждение эпитаксиального кремния	Достигнуты скорости осаждения на уровне 15 нм/сек.	

Особенности применения метода при получении химических продуктов

(малотоннажная газохимия)

Пока большое производство запускается, оно уже морально и экономически устарело

Принцип струйной плазмохимической технологии получения химических продуктов

на примере получения метанола

В настоящее время технология переработки углеводородов включает в себя обязательную стадию переработки исходного сырья в синтез-газ и последующее производство из него необходимых продуктов.

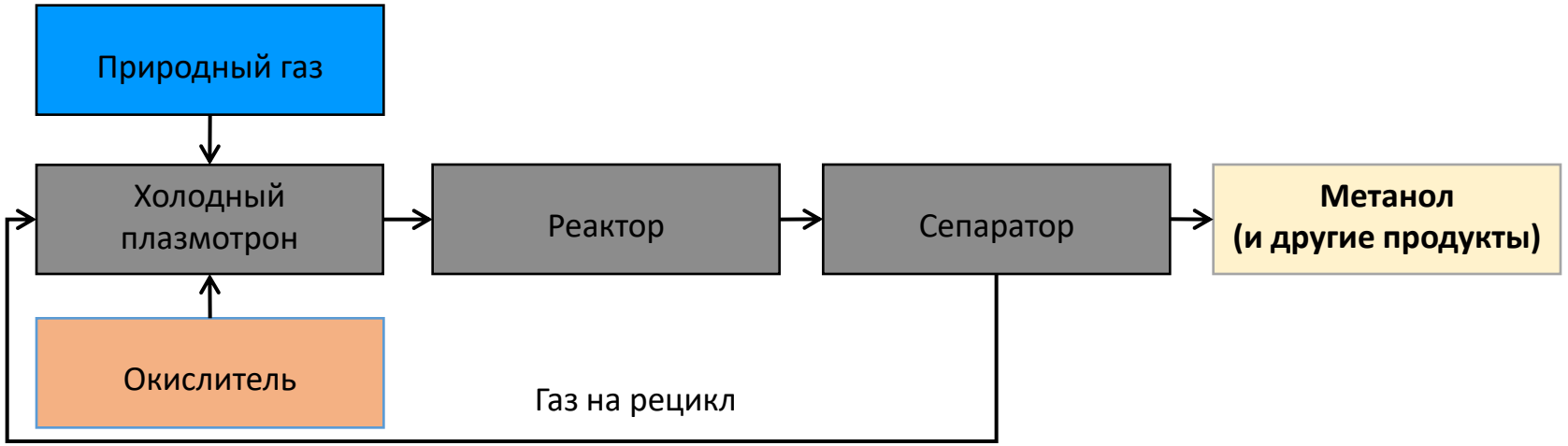
При этом стоимость установки по производству синтез-газа составляет порядка 60%* суммарной стоимости завода по конверсии природного газа в жидкое топливо.

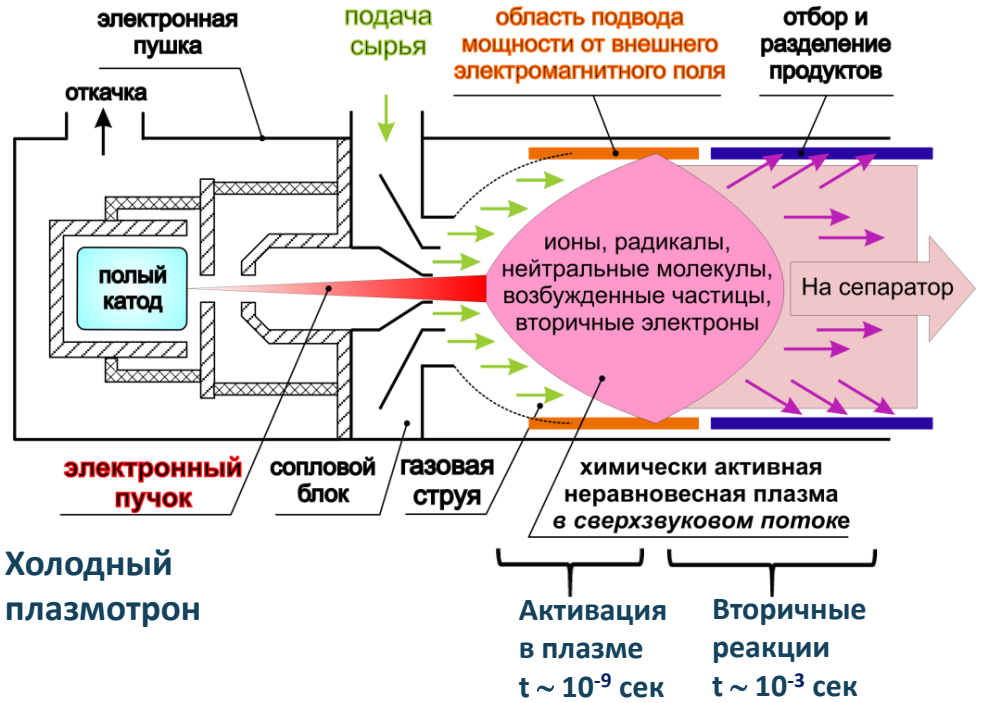
Основные направления модернизации современной технологии:

1.Прямая переработка природного и попутного газа в жидкие или газообразные товарные продукты *без стадии получения синтез-газа*.

2. Создание компактных модульных установок непосредственно на местах добычи и переработки сырья.

* Курбатов Н. И., Зайцев А. К. Конверсия природного газа в жидкое топливо. Журнал «Потенциал», 2002. №3, с. 27.





В качестве основных блоков струйного плазмохимического метода используется **холодный плазмотрон и реактор**.

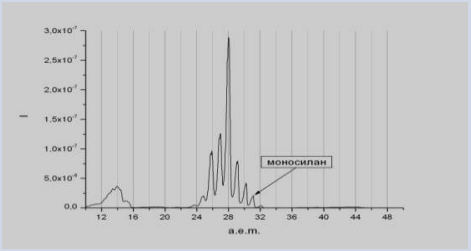
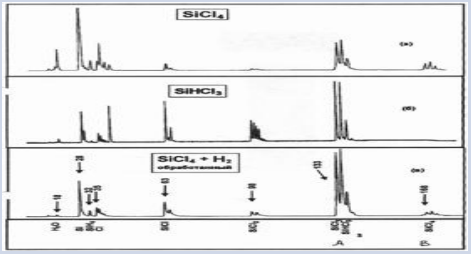
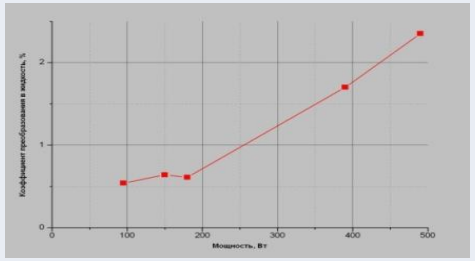
Сырье подаётся на переработку в виде **сверхзвуковой струи**, одновременно обеспечивая газовый затвор и быстрое удаление продуктов реакций.

Инициация реакции производится посредством **электронно-пучковой плазмы с наложением внешних электромагнитных полей**.

В результате обеспечиваются **высокие скорости** протекания процесса в **компактной проточной системе**.

Направления ведущихся разработок

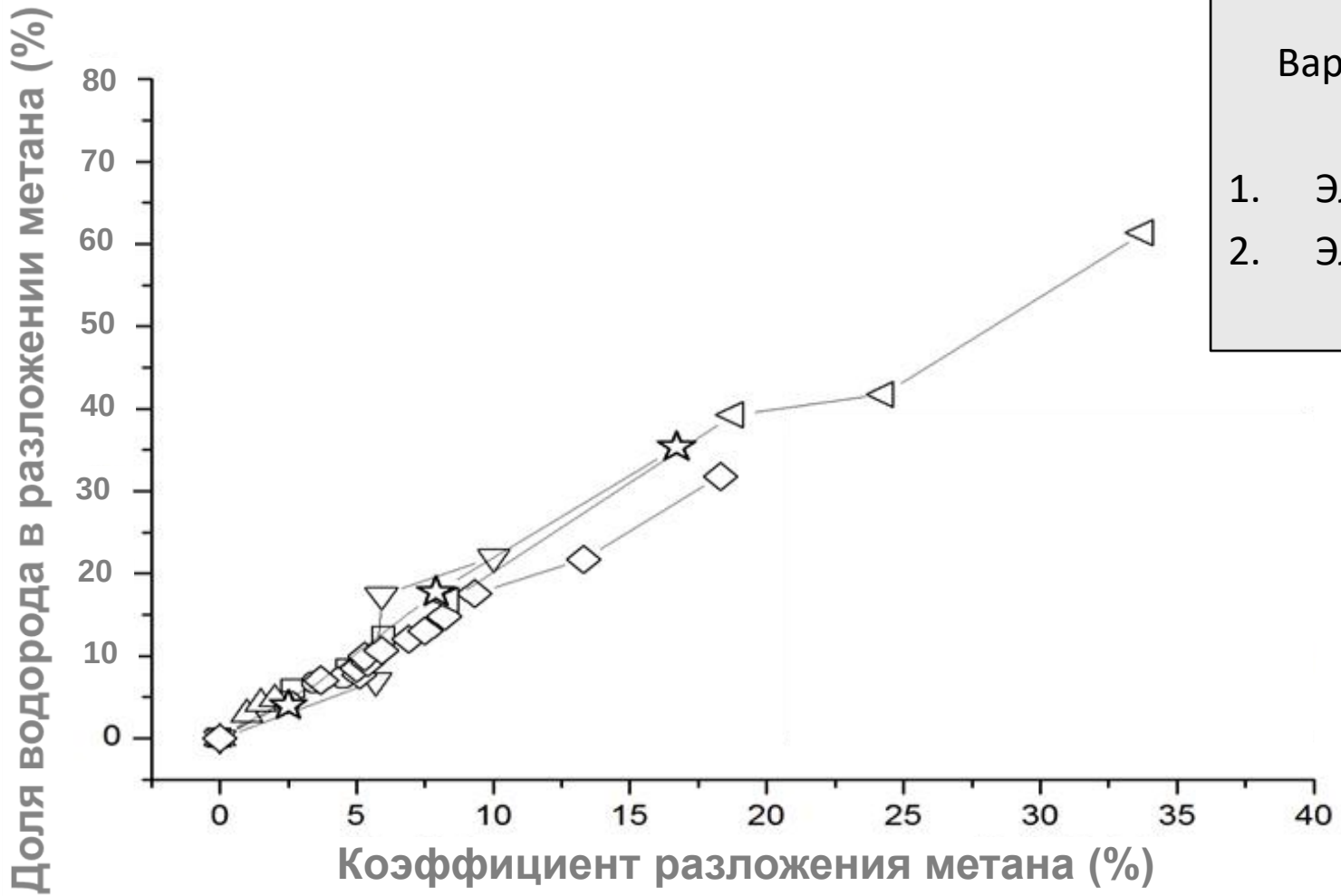
плазменная газохимия

Задача	Основной экспериментальный результат	Иллюстрация результата
Синтез силанов	Предложен способ прямого получения моносилана из металлургического кремния в плазме водорода и метана	
Получение поликристаллического кремния солнечного качества	Получен кремний солнечного качества с энергозатратами на уровне 50 кВт•ч/кг из моносилана, с коэффициентом переработки свыше 50%	
Конверсия тетрахлорида кремния ($SiCl_4$) в трихлорсилан ($SiHCl_3$)	Осуществлена плазмохимическая реакция с коэффициентом передела на уровне 30% в одиночном цикле	
Конверсия природного газа в жидкие углеводороды	Достигнута высокая селективность получения метанола (на уровне 80%) при окислительной конверсии природного газа	

Приложения

Особенности применения метода при получении химических продуктов (малотоннажная газохимия)

$CH_4 + e \rightarrow C + 2H_2$

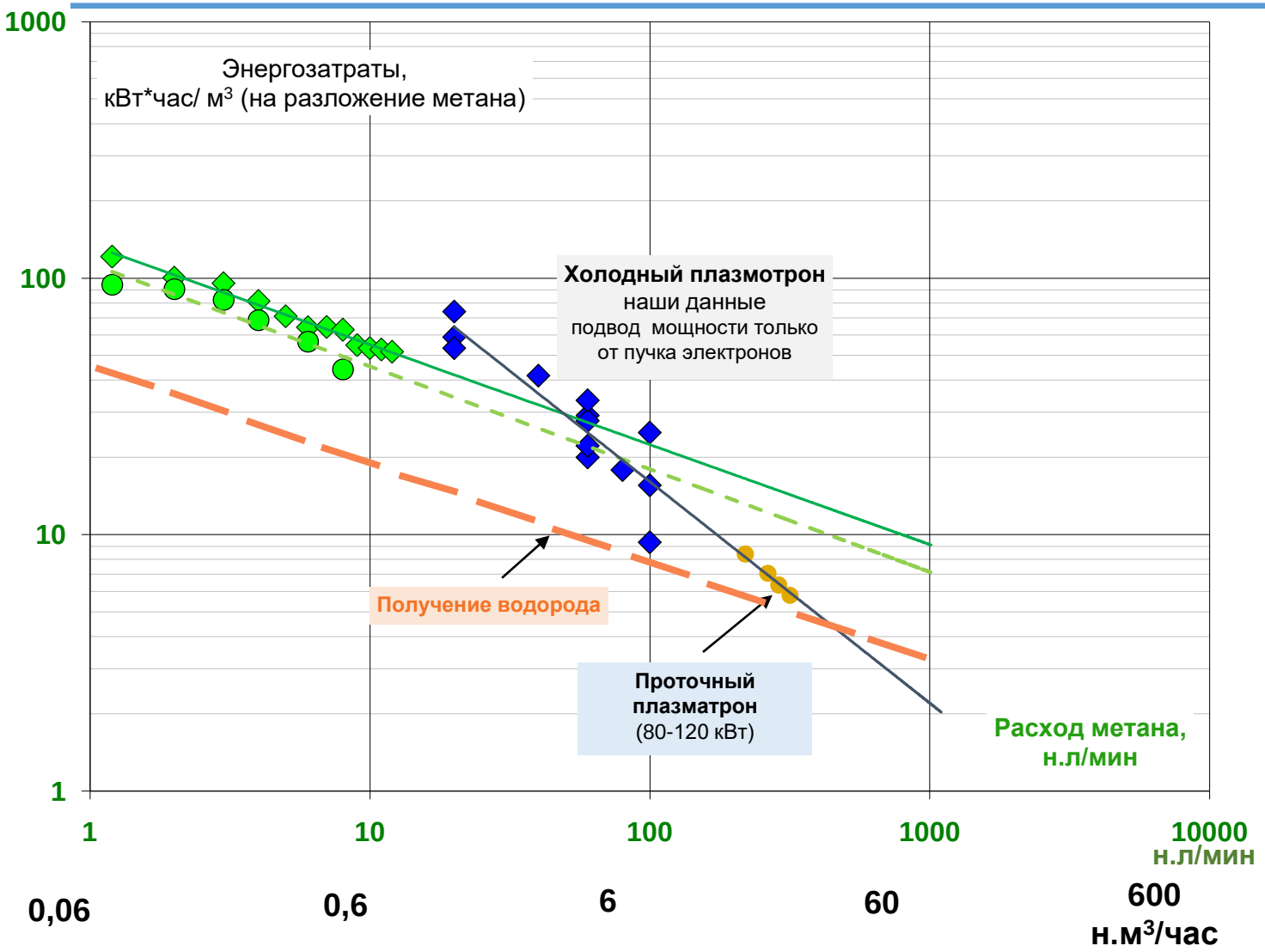


Варианты подводки внешней мощности:

1. Электронный пучок
2. Электронный пучок + поле

При бескислородной конверсии в холодной плазме молекулы метана распадаются на атомарный углерод и две молекулы водорода.

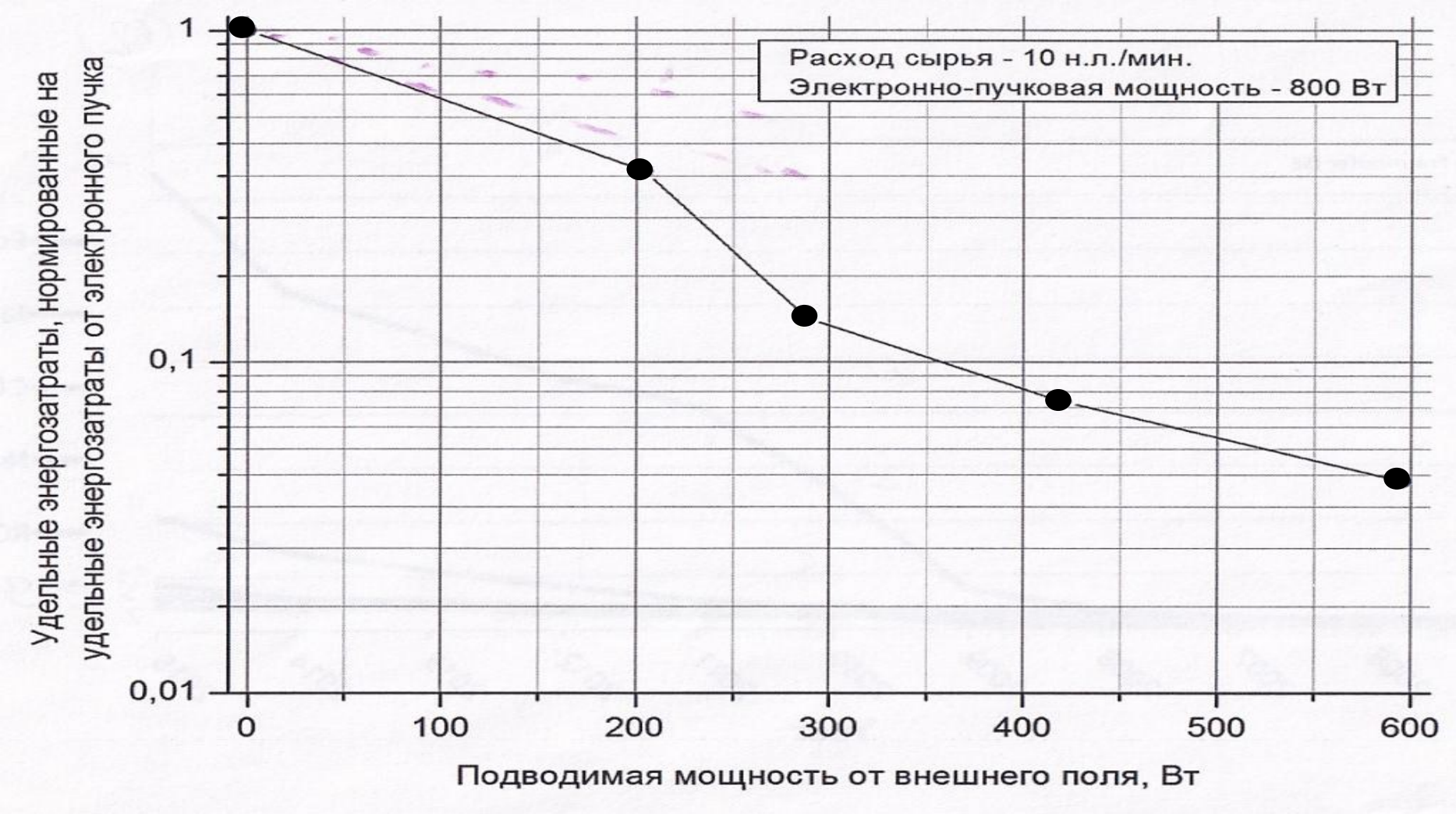
Зависимость удельных энергозатрат от расхода газа на разложение метана и получение водорода (электронно-пучковая мощность)



Способ получения водорода	Удельный расход теплоты на эндотермические реакции кДж на кг H_2	Удельный расход теплоты на эндотермические реакции кВт*ч на м3 H_2 при нормальных условиях
$CH_4+2H_2O \rightarrow CO_2+4H_2$ побочный продукт CO_2	34 987	0,87
$C+2H_2O \rightarrow CO_2+2H_2$ побочный продукт CO2	67 958	1,70
$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ побочный продукт C	18 922	0,47
$2H_2O \rightarrow H_2+0,5O_2+H_2O$ побочный продукт O_2	214 268,4	5,36
ЭЛЕКТРОЛИЗ (РОСАТОМ)	-	4,0-4,2

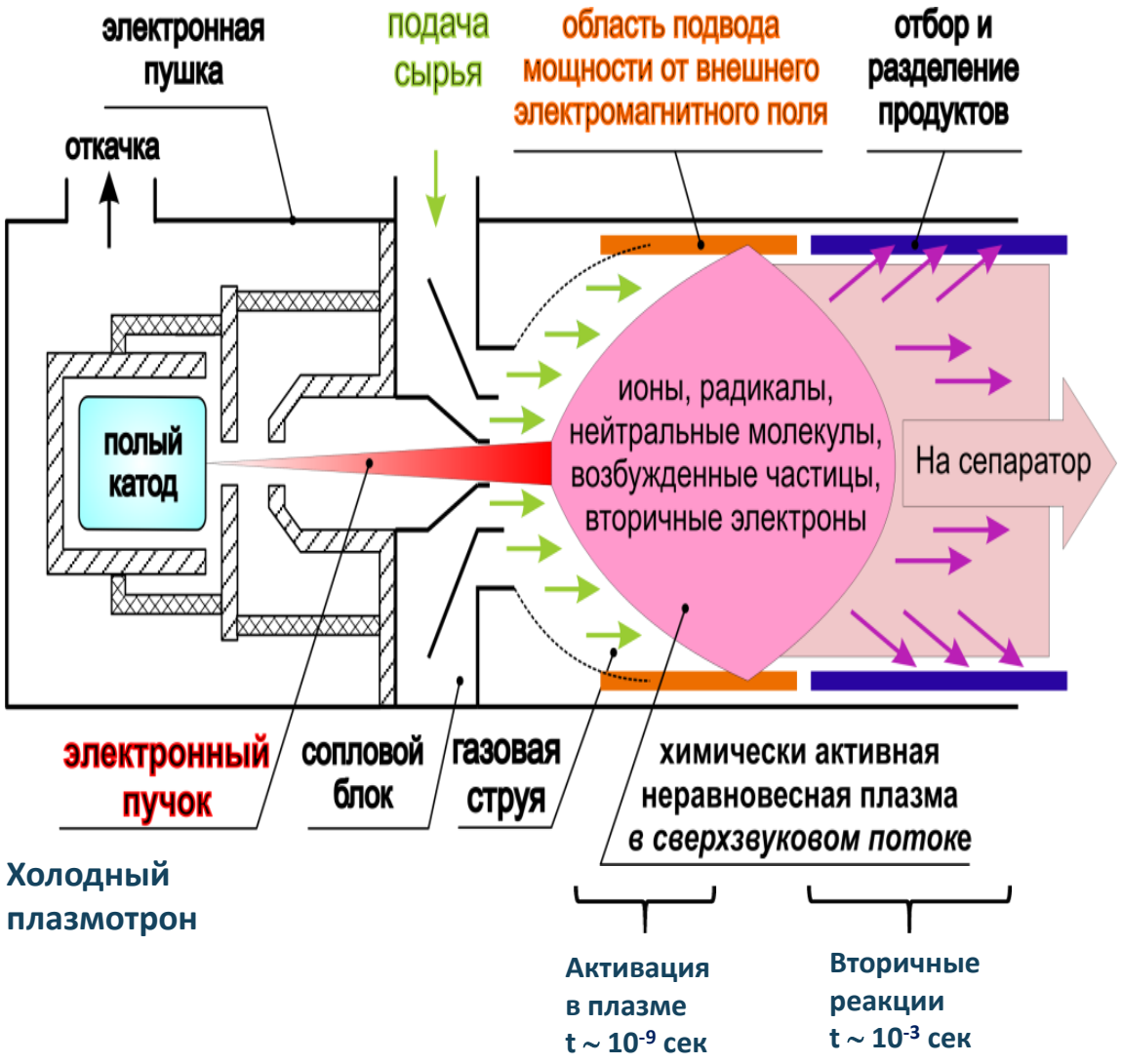
При увеличении расхода газа удельные энергозатраты резко уменьшаются, приближаясь к промышленно приемлемому уровню.

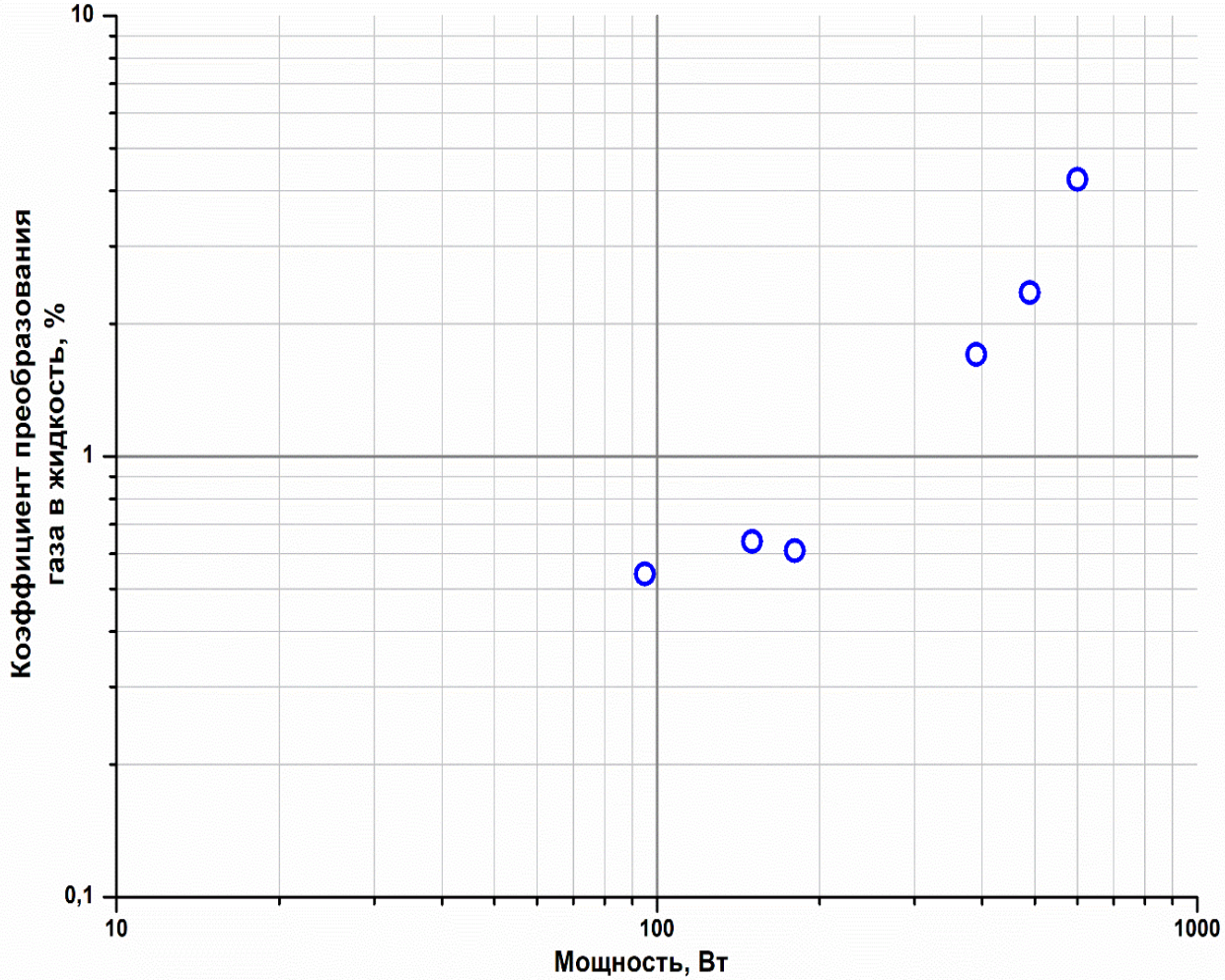
Снижение удельных энергозатрат при плазмохимической конверсии метана путем подвода внешней мощности



Приложение внешнего поля к электронно-пучковой плазме приводит к существенному снижению энергозатрат на процесс

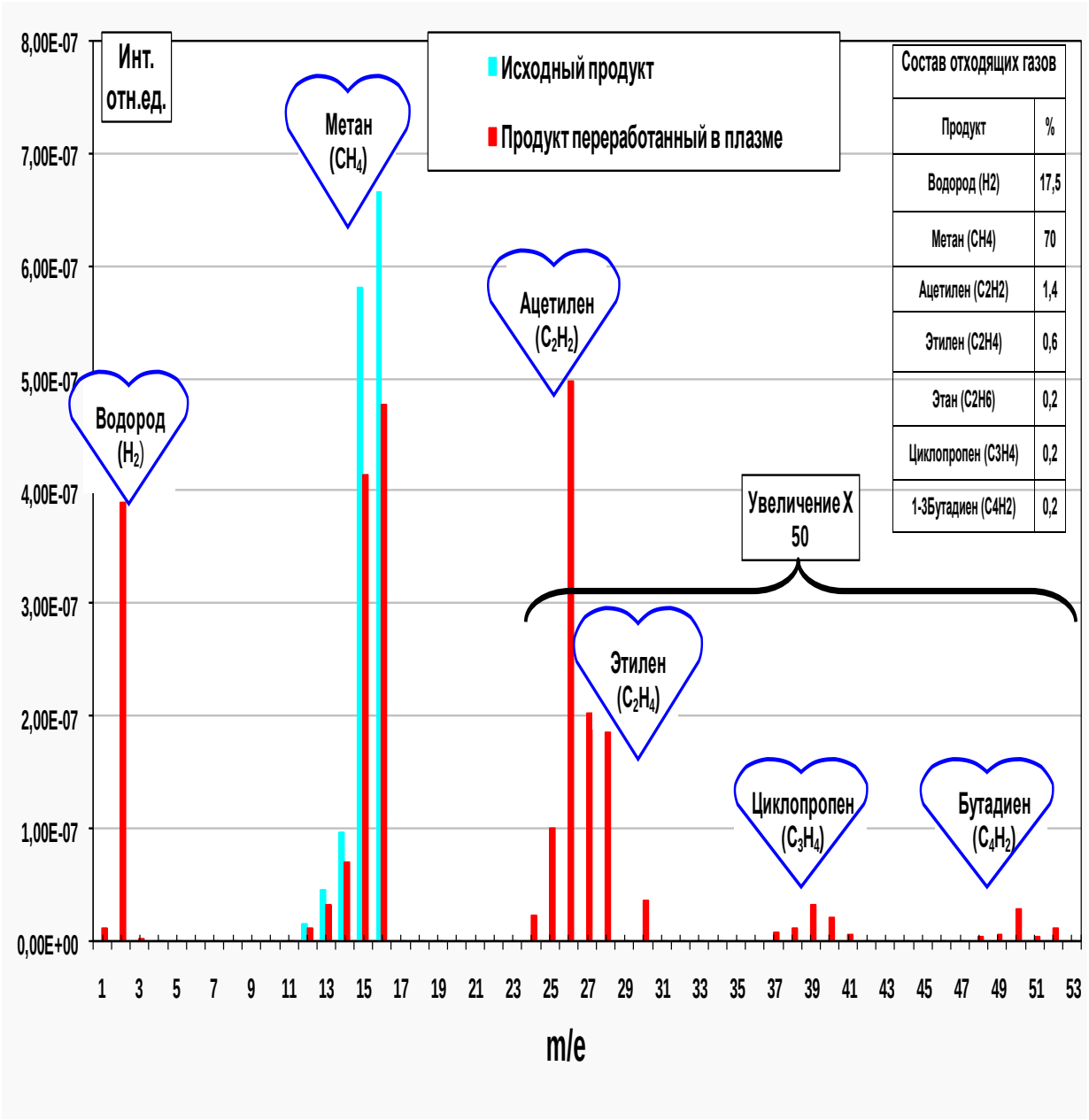
Принцип струйной плазмохимической технологии получения химических продуктов (на примере получения метанола)





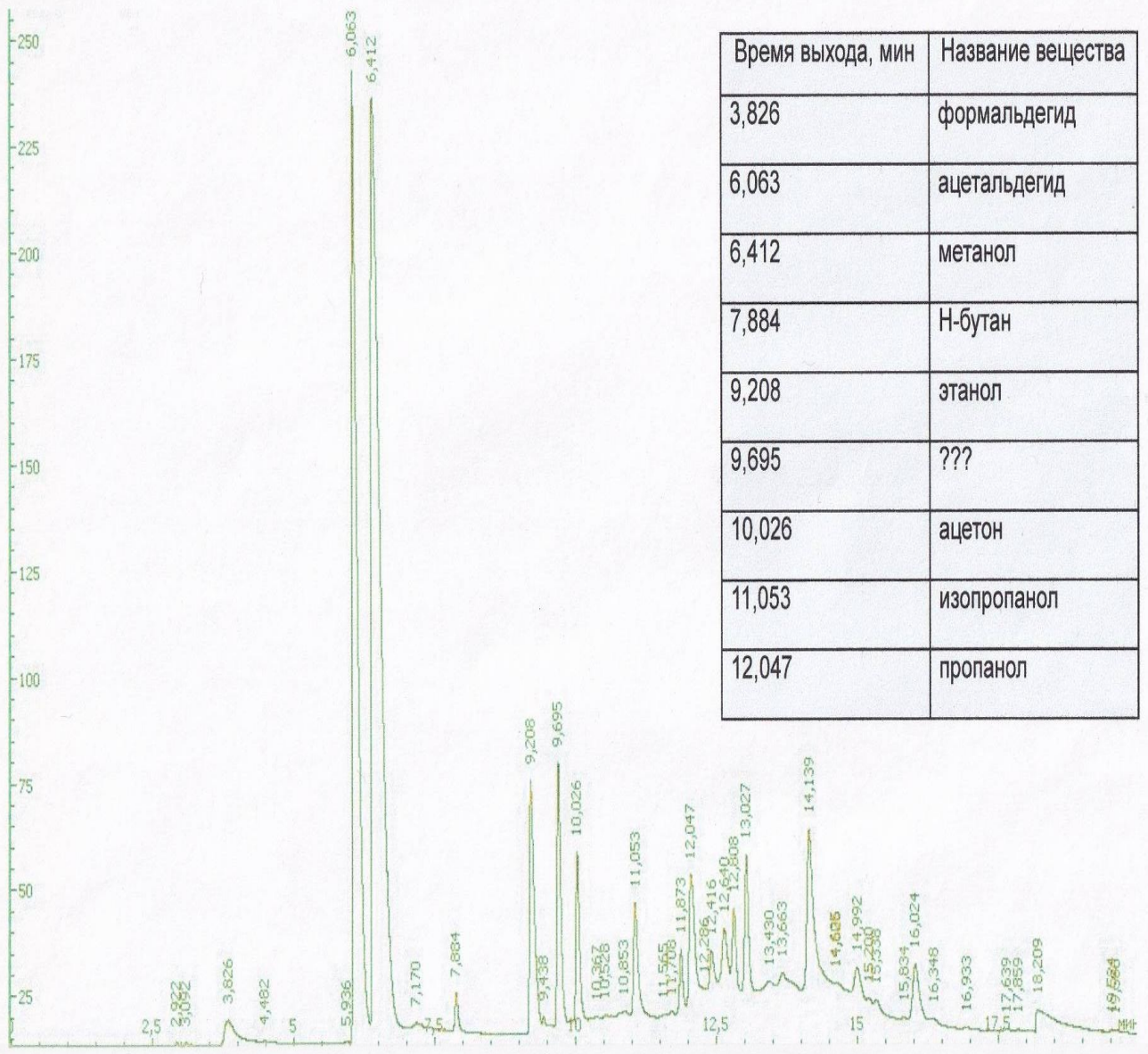
Коэффициент преобразования в жидкость растет с увеличением подводимой мощности

Воздействие плазмы на природный газ
(безокислительная конверсия)



Состав отходящих газов	
Продукт	%
Водород (H2)	17,5
Метан (CH4)	70
Ацетилен (C2H2)	1,4
Этилен (C2H4)	0,6
Этан (C2H6)	0,2
Циклопропен (C3H4)	0,2
1-3Бутадиен (C4H2)	0,2

Окислительная конверсия
пример хроматограммы



Время выхода, мин	Название вещества
3,826	формальдегид
6,063	ацетальдегид
6,412	метанол
7,884	Н-бутан
9,208	этанол
9,695	???
10,026	ацетон
11,053	изопропанол
12,047	пропанол

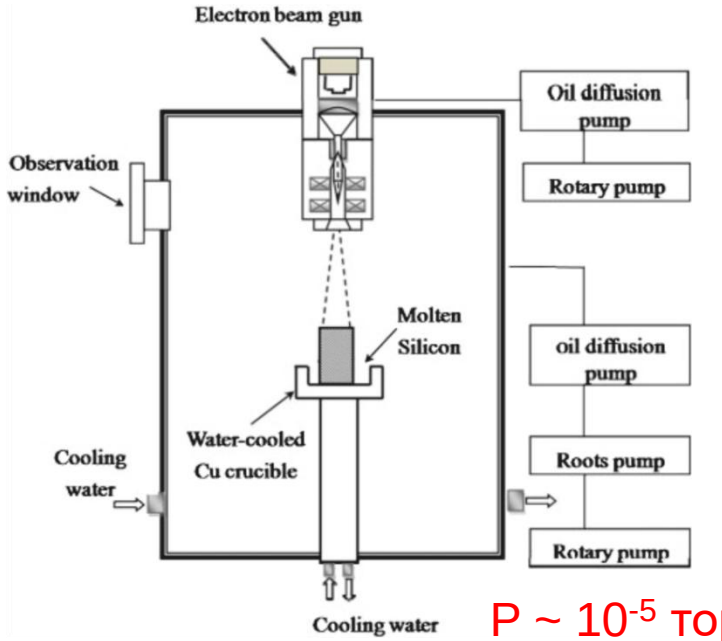
Воздействие плазмы приводит к появлению разнообразных продуктов реакций.

Особенности применения метода при рафинировании материалов

Рафинирование материалов. Сравнение с ближайшим аналогом

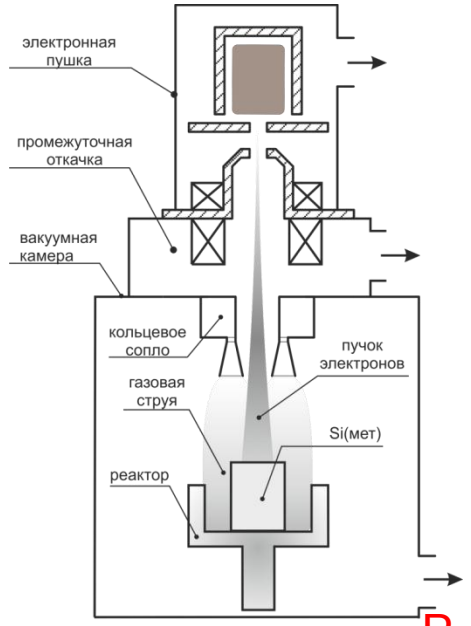
Si – 99,9995%, Цена – 15 $/кг.

Jiang et al. «Electron beam candle melting for removal of P from molten Si» Materials Research Innovations. 2011. VOL 15. NO 6. 406.



P ~ 10^{-5} торр

Газоструйный плазмохимический метод



P ~ 1 торр

Основные преимущества нашего метода:

- Менее глубокий уровень вакуума в реакционной камере, связанный с использованием газового затвора, что существенно сокращает как затраты на откачное вакуумное оборудование, так и требования к конструкционным материалам самой установки;
- Возможность управления, контроля и модификации процесса рафинирования за счет проведения плазмохимических реакций, путем введения необходимых веществ в процесс в виде струи, помимо испарения и переплавки материала электронным пучком;
- Выполнение полного комплекса очистки кремния с использованием однотипного электронно-пучкового оборудования.

Направления ведущихся разработок

плазменная газохимия

Задача	Основной экспериментальный результат	Иллюстрация результата
Очистка металлов	На лабораторно-экспериментальной установке проведен ряд экспериментов по рафинированию различных веществ. Например, при рафинировании модельной смеси (Cu – 96,7 %, Ag – 2,6 %, Zn – 0,7 %) чистота конечного продукта по меди составила 99,996%.	
Получение поликристаллического кремния солнечного качества из металлургического	С использованием электронно-пучкового рафинирования, плазменного окисления и направленной перекристаллизации, поддерживаемой электронном пучков удалось существенно снизить концентрации примесей в металлургическом кремнии.	

Резюме

Проекты на базе холодной плазмы

Проекты по микроэлектронике на базе холодной плазмы

Газоструйный плазмохимический метод

Получение химических продуктов

Большие расходы рабочих газов
≈ 1000 м^3/час (10 000 л/мин)

- Моносилан. Si H_4, 5N
- Ацетилен C_2H_2
- Этилен C_2H_4
- Водород (H_2), 9 N

Осаждение слоев и обработка поверхностей

Малые расходы рабочих газов
≈ 10 л/мин

- Кремний солнечного и электронного качества из моносилана
- Осаждение металлических слоев
- Травление кремния
- Осаждение нитрида кремния
- Плазмохимическое осаждение барьерного диэлектрического слоя

Рафинирование и обогащение материалов

Средние расходы удаляемых газов
≈ 50 л/мин (P~ 1 торр)

- Металлический алюминий (Al, 7N)
- Высокочистый цинк (Zn, 7N)
- Поликристаллический кремний солнечного качества из металлургического Si

Конечные результаты: **Технологии и модульное оборудование**

Практические результаты: **Контракты с компаниями ГК РОСАТОМ: «ФГУП ГХК», АО «ТВЭЛ», ПАО «НЗХК»**

Проекты на базе холодной плазмы

1. Получение SiH_4 по реакции:
$SiO_2+CH_4 \rightarrow SiH_4+CO2$ (SiO_2 аэросил чистый Росатома).
($Si_м$,$SiCl_4$)

Взамен:

SiO_2+кокс$\rightarrow Si+CO_2$ (громадные печи – Шелехов, Россия).

Лейтмотив:
1. Удобство в применении.
2. Дешевизна.

2. Передел SiH_4 в Si солнечного и электронного качества

3. Рафинирование Si металлургического в Si солнечного качества:
3.а. Через испарение;
3.б. Переплав в тигле.

4. Осаждение слоев P-I-N структуры тонкопленочных солнечных элементов на гибкой подложке

5. Аноды (а возможно, катоды Al_2O_3 на Al через окисление Al (O_2 или NO_2)

Проекты по солнечной энергетике на базе холодной плазмы

В современном мире, в котором хорошо развита инфраструктура и навыки претворения знаний в технологии, действует правило:

«Пока большое производство запускается, оно уже морально и экономически устарело».

В борьбе с этими жестокими реалиями, в технологиях основанных на физико-химических превращениях необходимо резкое увеличение скоростей химических реакций.

Эту возможность обеспечивает холодная, неравновесная плазма.

Активация в плазме резко увеличивает скорости химических реакций.
Одним из вариантов реализации плазмохимии является газоструйный плазмохимический метод.

Материалы подготовлены:
Шарафутдиновым Р.Г., Щукиным В.Г., Константиновым В.О.

Контакты:
Главный научный сотрудник, научный руководитель направления
д.ф.-м.н. Шарафутдинов Равель Газизович
+7 953 766 45 79

Руководитель Проектного офиса Центра трансфера технологий
Горшков Евгений Валерьевич
+7 913 722 48 89
gorshkov@itp.nsc.ru

ФГБУН Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН