

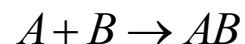
# **Холодная плазма в сверхзвуковом потоке, поддерживаемая электронным пучком и ее приложения**

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

**Новосибирск 2023**

# Краткое описание метода

# Способы инициирования химических реакций



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

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

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 А и В с образованием продукта АВ равна сумме скоростей химических реакций между частицами находящимися в отдельных квантовых состояниях:

$$v_{A,B \rightarrow AB} = \sum v_{A_i B_j \rightarrow AB_k} \quad (2)$$

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

$$v_{A_i B_j \rightarrow AB_k} = v \times \sigma_{A_i B_j \rightarrow AB_k} \times N_A^i \times N_B^j \quad (3)$$

В котором:  $v$  - скорость относительного движения частиц;  $\sigma$  – 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.

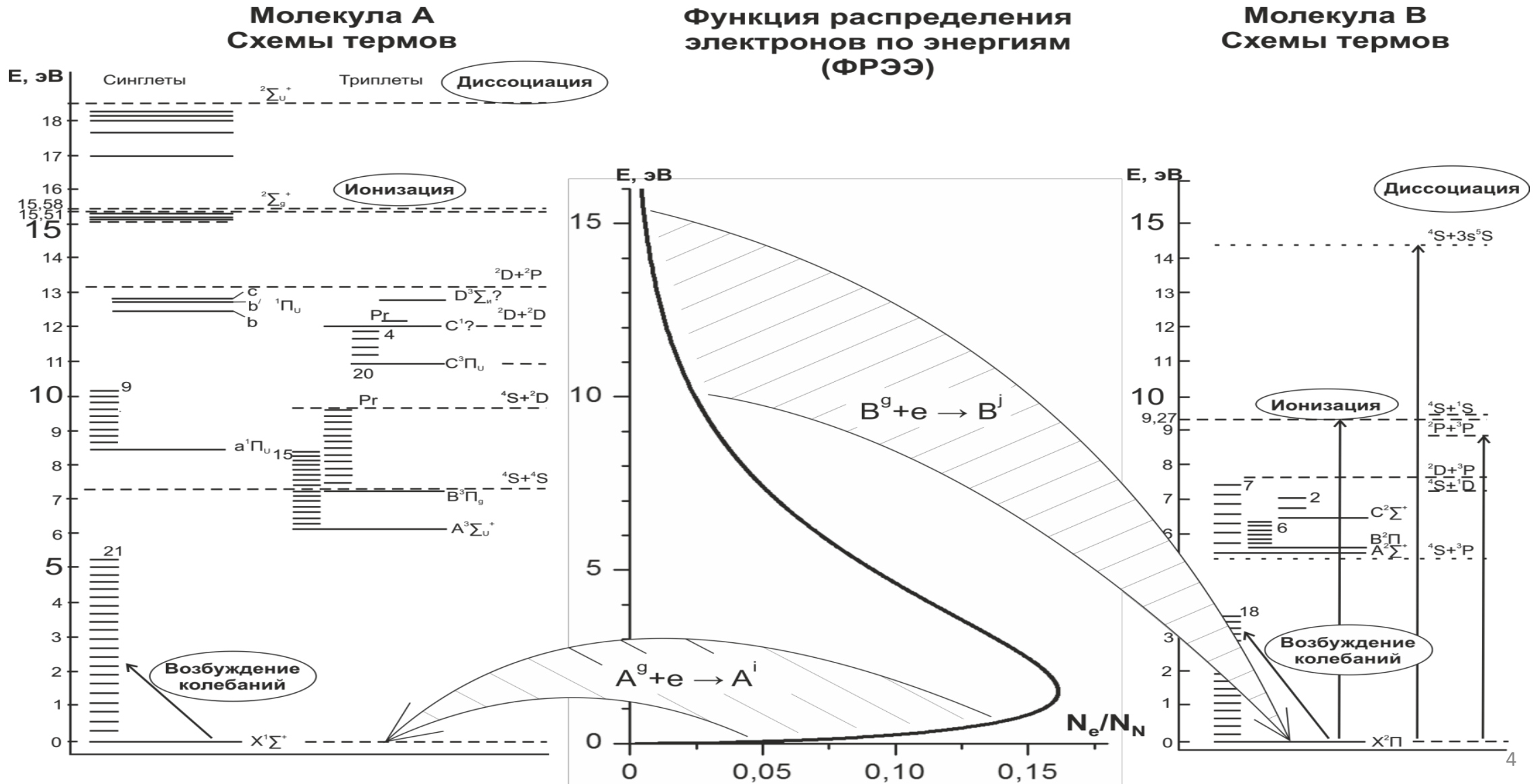
**Фотонный.** Заселение квантовых уровней осуществляется путем поглощения света. Начальное распределение заселенностей определяется поглощением фотонов.

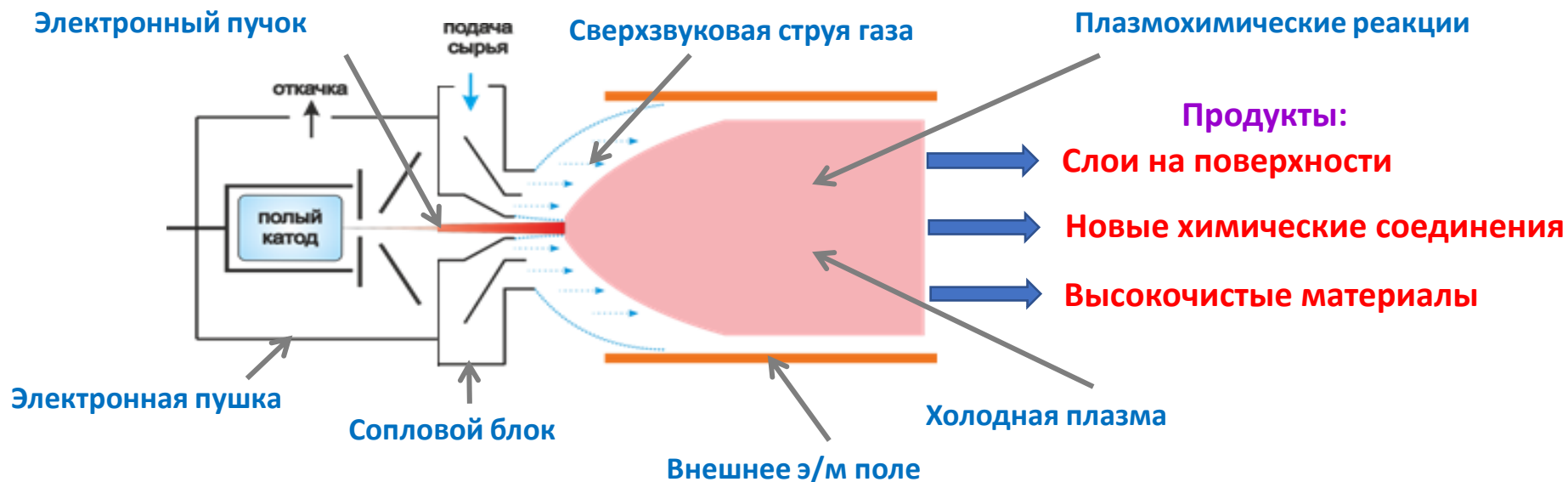
**Электронный и ионный.** Заселение квантовых уровней осуществляется путем столкновения электронов или ионов с частицами газа. Начальное распределение заселенностей уровней определяется сечением взаимодействия электронов с частицами газа.

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.

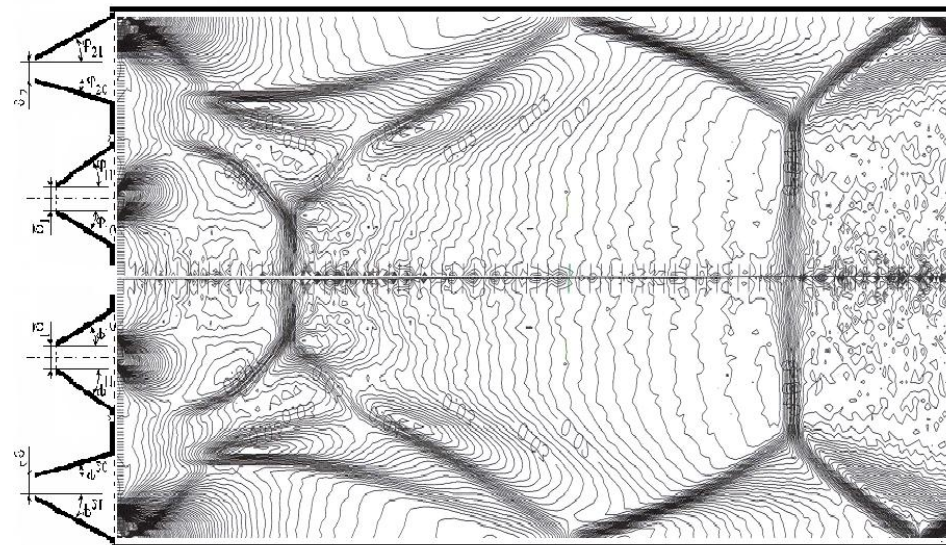
# Базовые принципы неравновесной, управляемой, холодной плазмохимии (на примере реакции $A+B \leftrightarrow AB$ )

## Как формируется химически активная холодная плазма

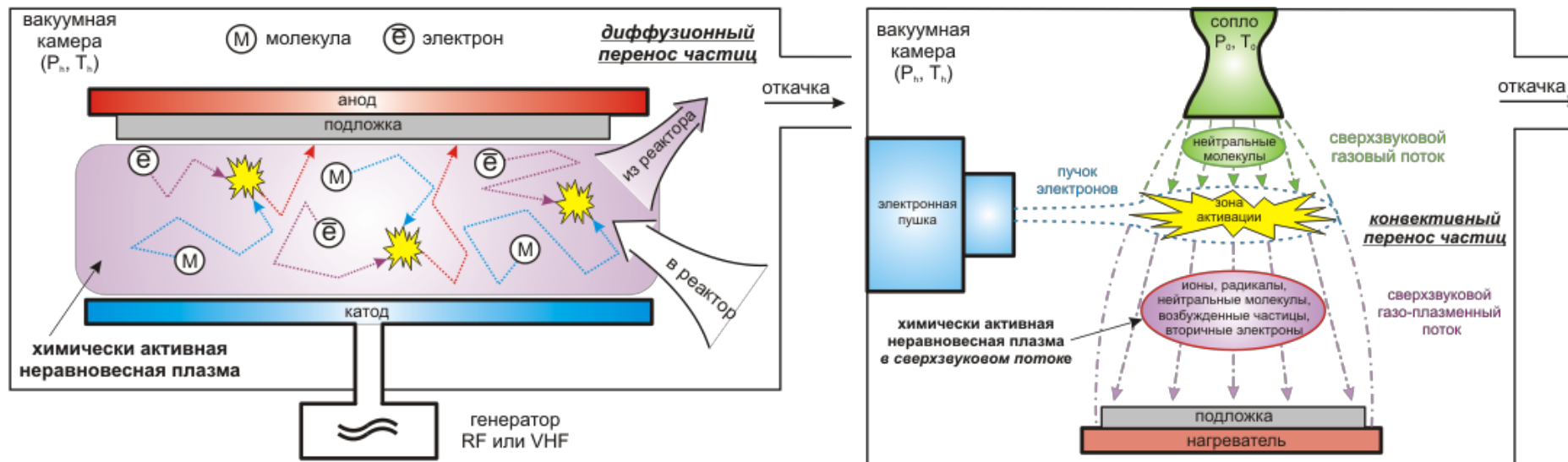




**Поле плотности газа в реакторе**



# **Особенности применения метода при осаждении функциональных слоев**



- **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.**


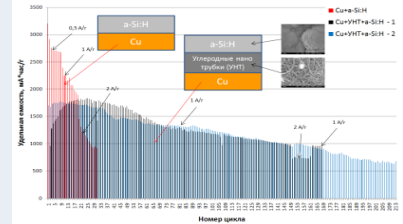
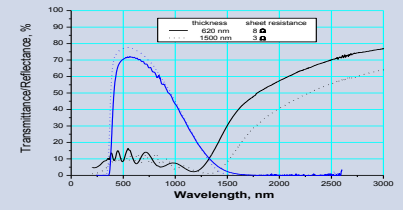
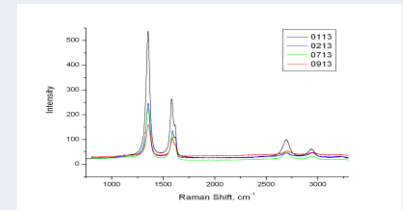
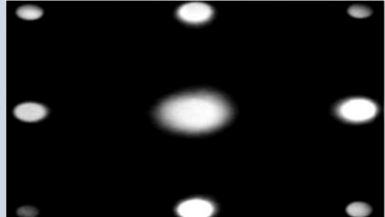
**Струя защищает зону осаждения от молекул фонового газа.**

**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
<b>Осаждение слоёв кремния для тонкоплёночных солнечных элементов</b>	Достигнуты рекордные скорости осаждения слоев собственного полупроводника на уровне 5 нм/сек, получены слои кремния с различной кристаллической структурой от аморфной до микрокристаллической.	
<b>Осаждение слоёв кремния для анодов литий-ионных аккумуляторов</b>	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.	
<b>Осаждение прозрачного проводящего покрытия ZnO:Al</b>	Получены проводящие пленки с удельным сопротивлением $5 \times 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и с коэффициентом пропускания видимого света на уровне 80%.	
<b>Осаждение слоёв углерода</b>	Получены слои разупорядоченного графита с проводимостью на уровне 100 S/cm.	
<b>Осаждение эпитаксиального кремния</b>	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*

## 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.

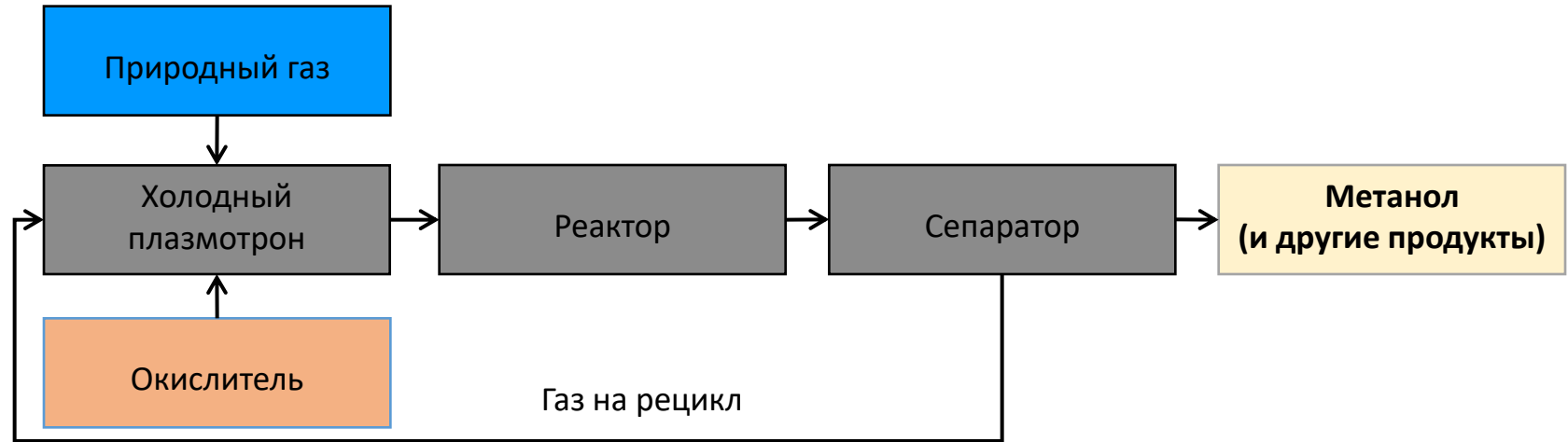
При этом стоимость установки по производству синтез-газа составляет порядка 60%\* суммарной стоимости завода по конверсии природного газа в жидкое топливо.

### 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 реакции.

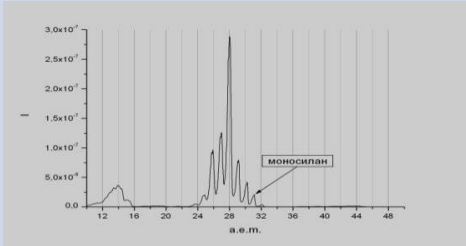

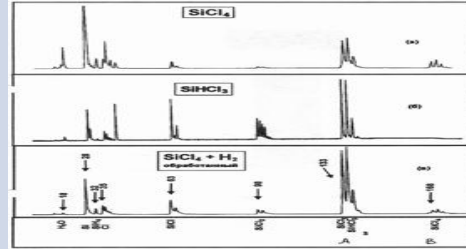
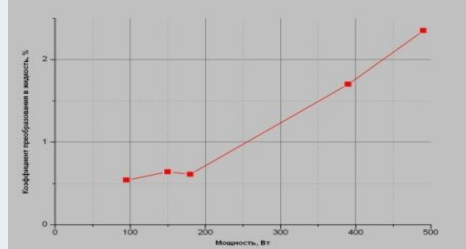
Инициация реакции производится посредством **электронно-пучковой плазмы с наложением внешних электромагнитных полей**.

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

# Направления ведущихся разработок

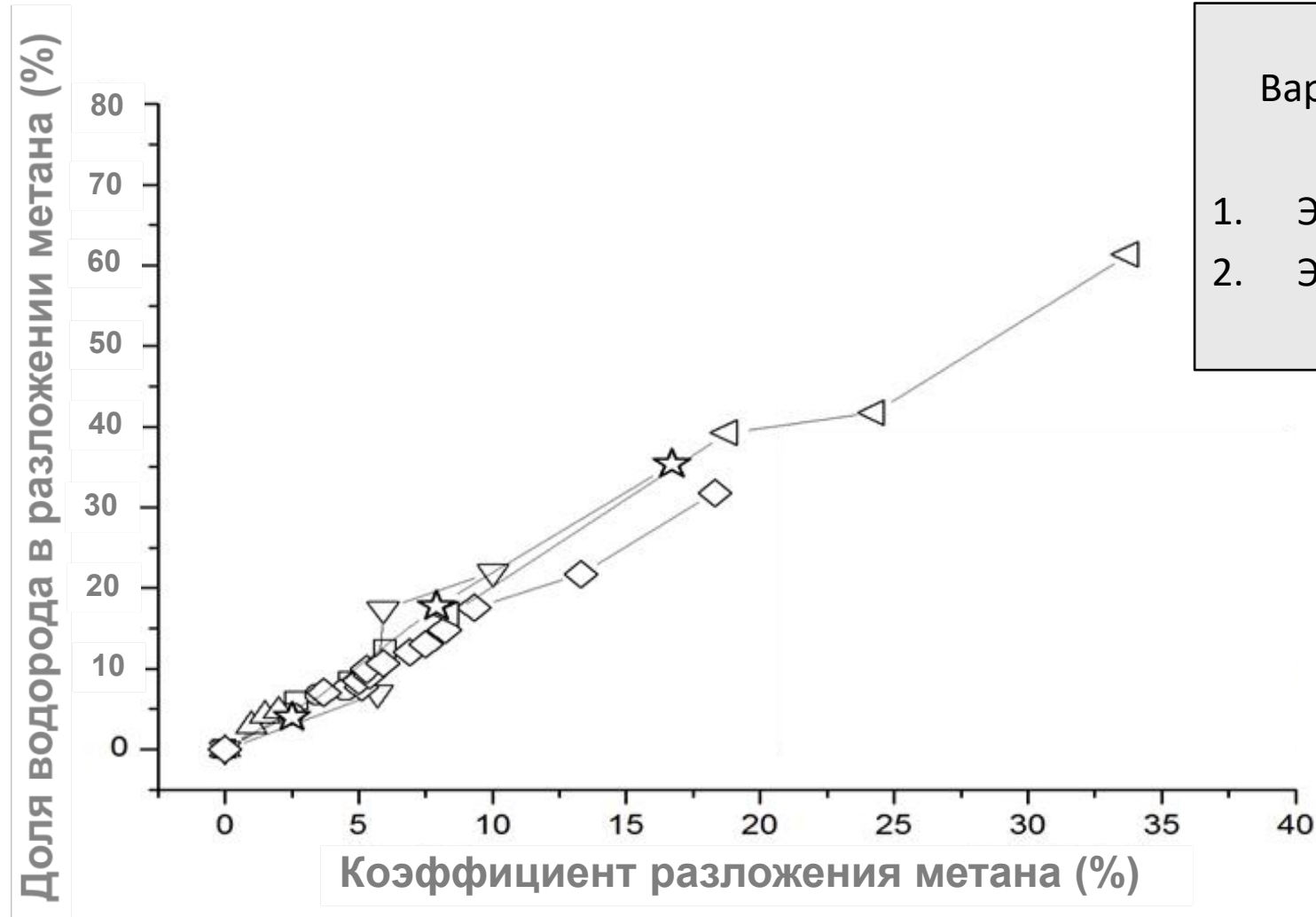
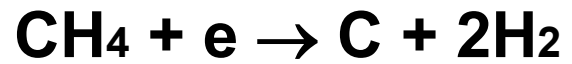
7

плазменная газохимия

Задача	Основной экспериментальный результат	Иллюстрация результата
<b>Синтез силанов</b>	Предложен способ прямого получения моносилана из металлургического кремния в плазме водорода и метана	
<b>Получение поликристаллического кремния солнечного качества</b>	Получен кремний солнечного качества с энергозатратами на уровне 50 кВт•ч/кг из моносилана, с коэффициентом переработки свыше 50%	
<b>Конверсия тетрахлорида кремния (SiCl<sub>4</sub>) в трихлорсилан (SiHCl<sub>3</sub>)</b>	Осуществлена плазмохимическая реакция с коэффициентом передела на уровне 30% в одиночном цикле	
<b>Конверсия природного газа в жидкие углеводороды</b>	Достигнута высокая селективность получения метанола (на уровне 80%) при окислительной конверсии природного газа	

# Приложения

Особенности применения метода при получении химических продуктов  
(малотоннажная газохимия)



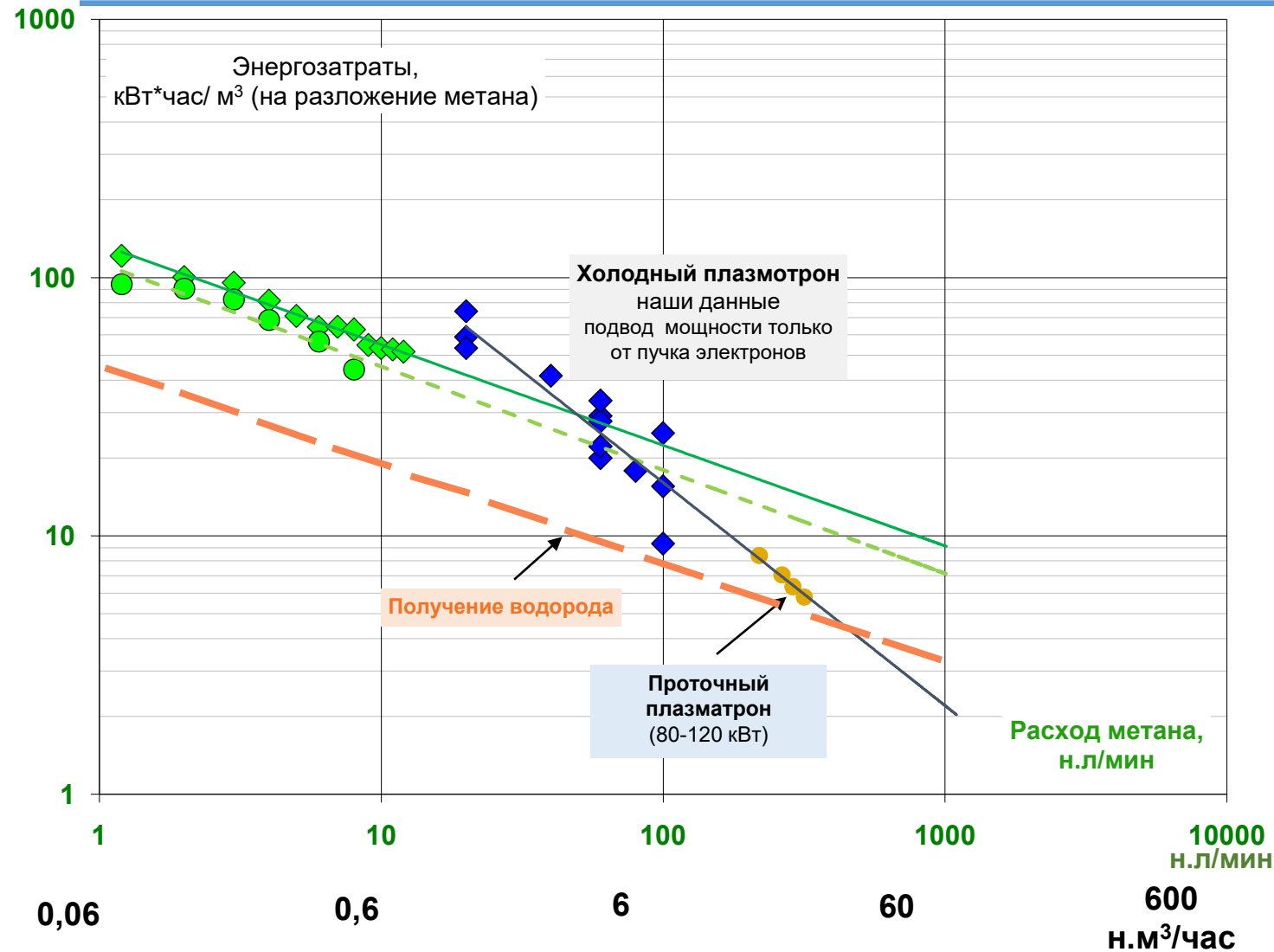
Варианты подводки внешней мощности:

1. Электронный пучок
2. Электронный пучок + поле

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

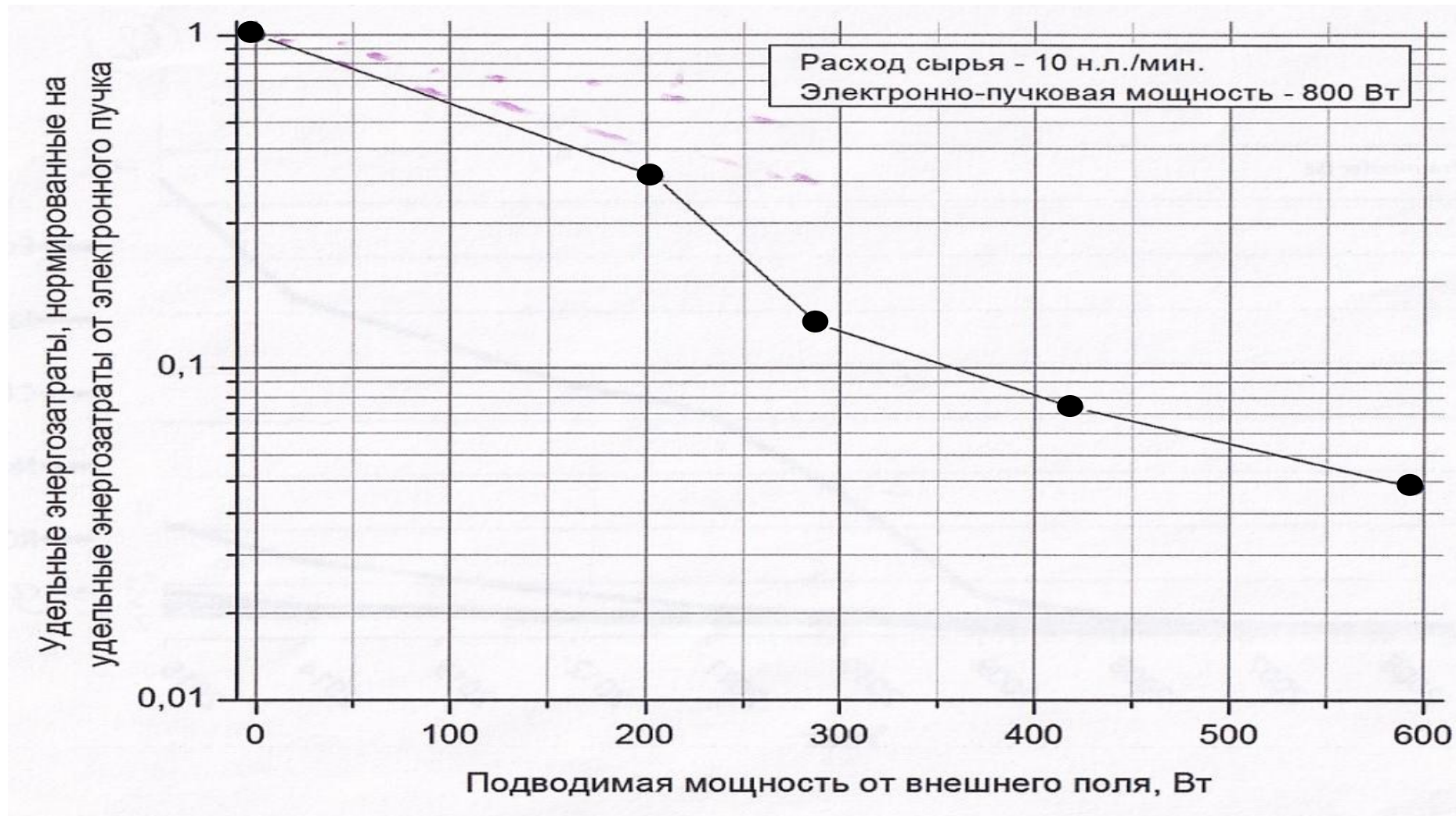
# Зависимость удельных энергозатрат от расхода газа на разложение метана и получение водорода (электронно-пучковая мощность)

Приложение 2:  
получение H<sub>2</sub>



Способ получения водорода	Удельный расход теплоты на эндотермические реакции кДж на кг H <sub>2</sub>	Удельный расход теплоты на эндотермические реакции кВт*ч на м <sup>3</sup> H <sub>2</sub> при нормальных условиях
CH <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> побочный продукт CO <sub>2</sub>	34 987	0,87
C+2H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> побочный продукт CO <sub>2</sub>	67 958	1,70
CH <sub>4</sub> → 2 H <sub>2</sub> + C побочный продукт C	18 922	0,47
2H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> +0,5O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O побочный продукт O <sub>2</sub>	214 268,4	5,36
ЭЛЕКТРОЛИЗ (РОСАТОМ)	-	4,0-4,2

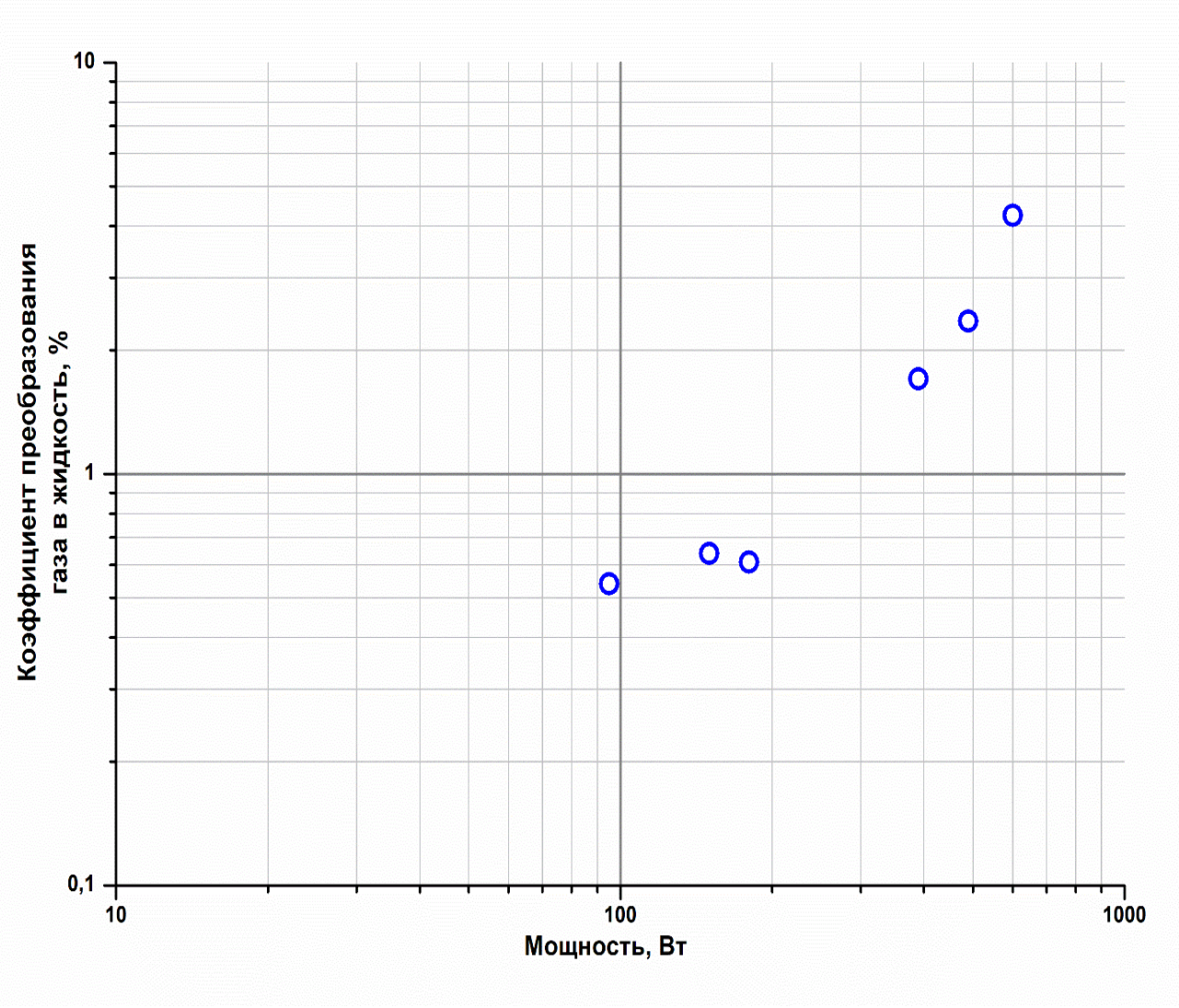
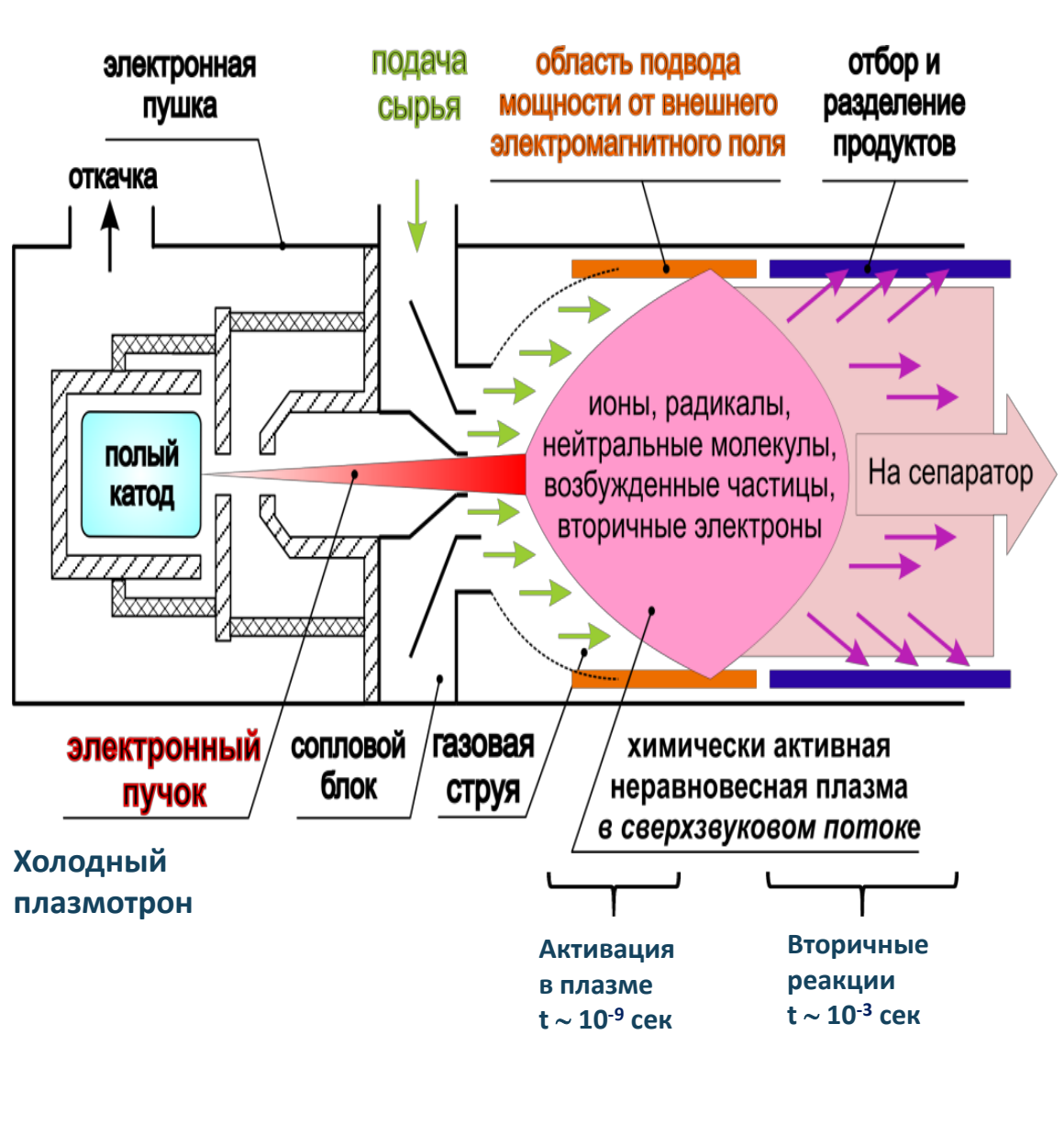
**При увеличении расхода газа удельные энергозатраты резко уменьшаются, приближаясь к промышленно приемлемому уровню.**



**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)

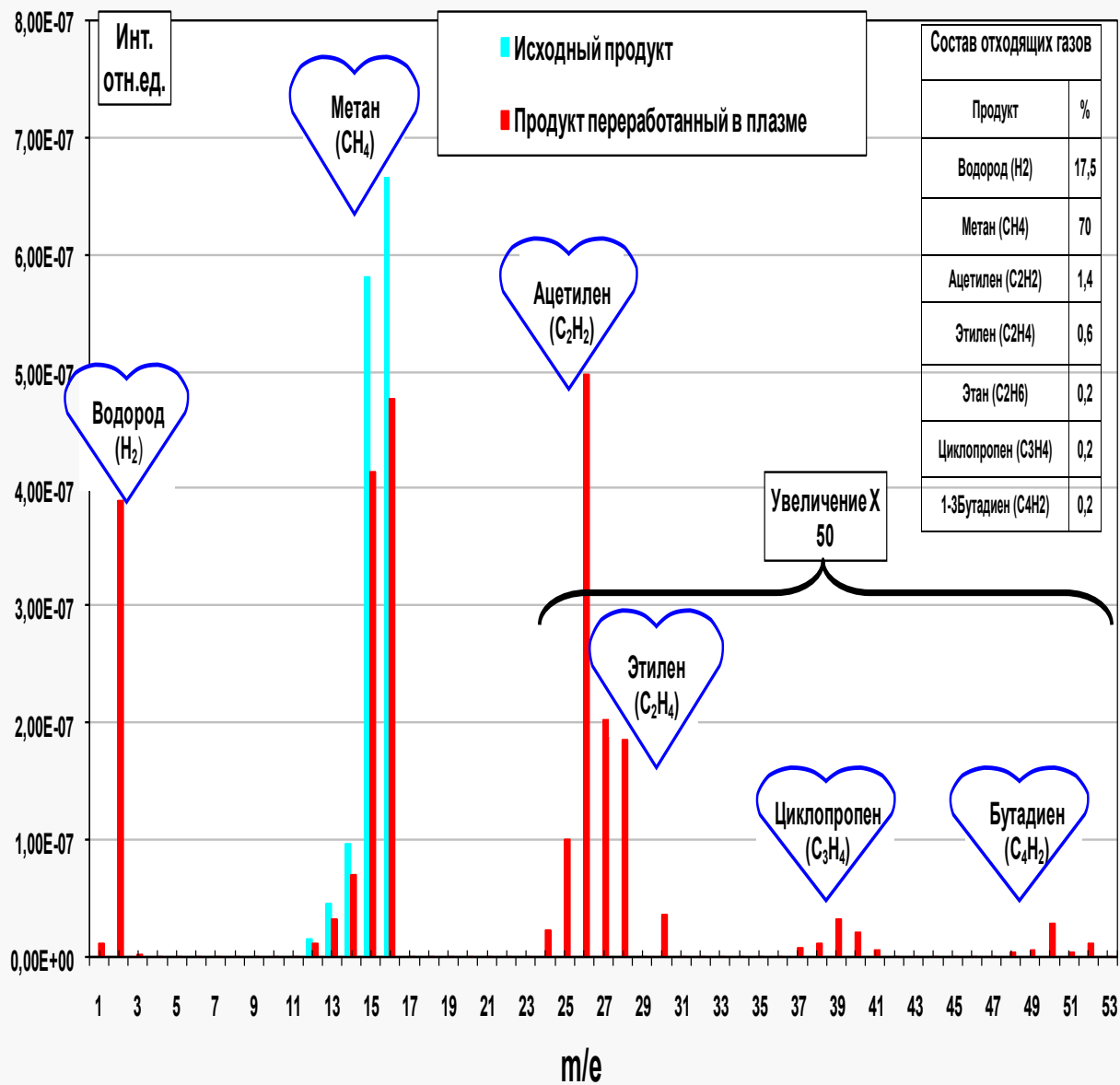
Приложение 4:  
получение жидкости в плазме



Коэффициент преобразования в жидкость растет с увеличением подводимой мощности

# Воздействие плазмы на природный газ

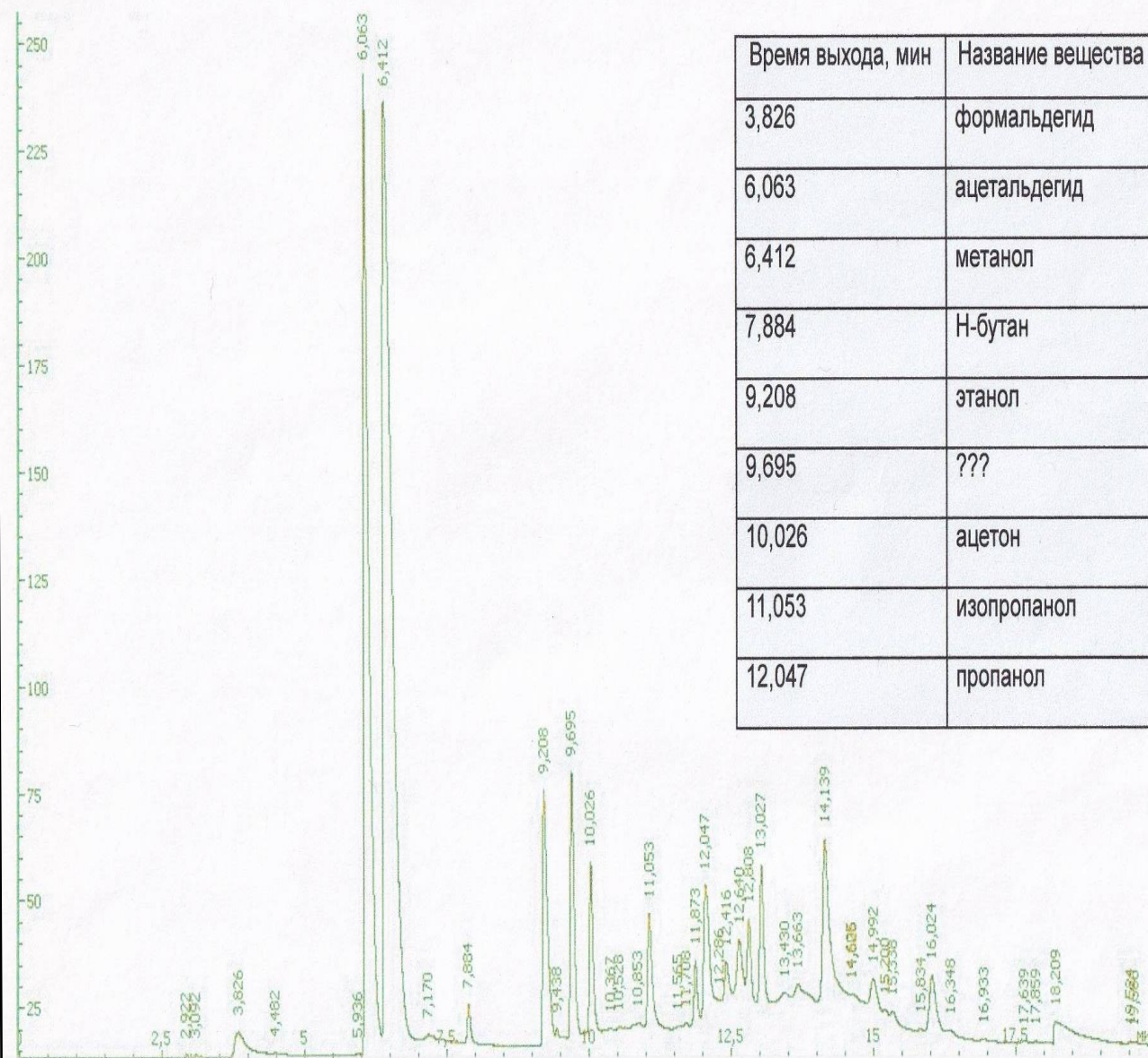
(безокислительная конверсия)



# Окислительная конверсия

пример хроматограммы

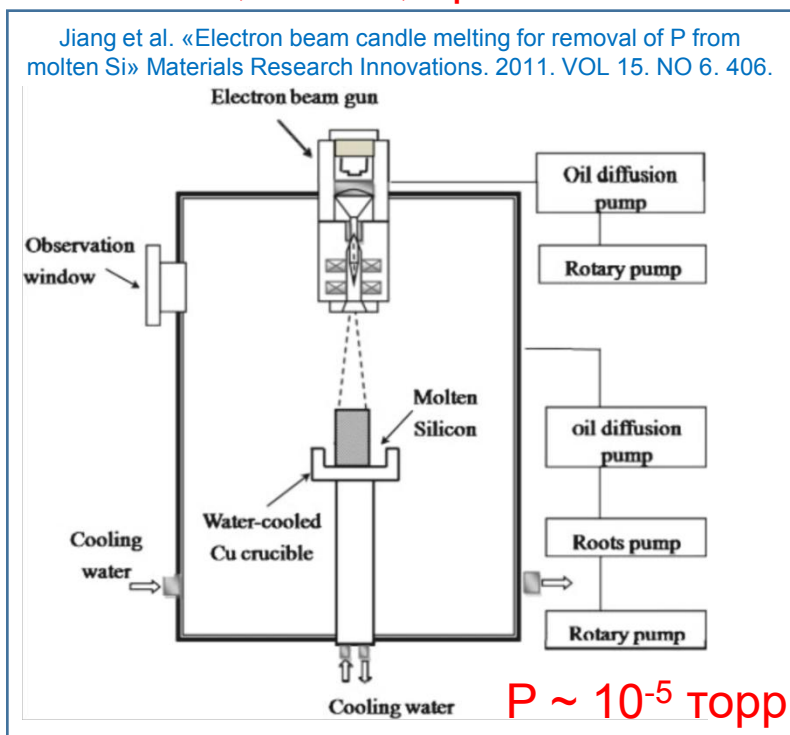
Приложение 5



Воздействие плазмы приводит к появлению разнообразных продуктов реакции.



# **Особенности применения метода при рафинировании материалов**

Si – 99,9995%, Цена – 15 \$/кг.



## 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.<sup>19</sup>

Задача	Основной экспериментальный результат	Иллюстрация результата
<b>Очистка металлов</b>	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%.	
<b>Получение поликристаллического кремния солнечного качества из металлургического</b>	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

## Газоструйный плазмохимический метод

### Получение химических продуктов

Большие расходы рабочих газов  
 $\approx 1000 \text{ м}^3/\text{час}$  (10 000 л/мин)

Моносилан.  $\text{Si H}_4$ , 5N

Ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$

Этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$

Водород ( $\text{H}_2$ ), 9 N

### Осаждение слоев и обработка поверхностей

Малые расходы рабочих газов  
 $\approx 10 \text{ л/мин}$

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  
 $\approx 50 \text{ л/мин}$  (P~ 1 торр)

Металлический алюминий (Al, 7N)

Высокоочистый 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»**

1. Получение  $\text{SiH}_4$  по реакции:  
 $\text{SiO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{CO}_2$  ( $\text{SiO}_2$  аэросил чистый Росатома).  
( $\text{Si}_m, \text{SiCl}_4$ )

Взамен:  
 $\text{SiO}_2 + \text{кокс} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$  (громадные печи – Шелехов, Россия).

Лейтмотив:

1. Удобство в применении.
2. Дешевизна.

2. Передел  $\text{SiH}_4$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на Al через окисление Al ( $\text{O}_2$  или  $\text{NO}_2$ ))

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](mailto:gorshkov@itp.nsc.ru)

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