

## ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО КРЕМНИЯ

Средний прирост производства солнечной электроэнергии в мире с 1990 г по 2001 г составил 22% в год. В ближайшие годы ожидаются более высокие темпы роста (Рис1) с соответствующим наращиванием производства высокочистого солнечного кремния - с 65000 тонн в 2001 г до 350000 тонн в 2010 г..

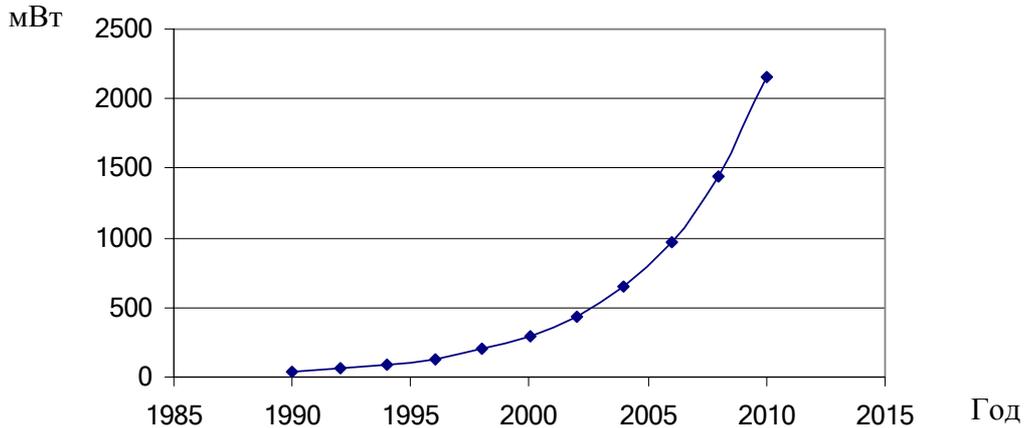


Рис.1 Рост производства солнечной электроэнергии

Цена кремния определяется его чистотой и сегодня эта зависимость выглядит следующим образом (Рис.2).

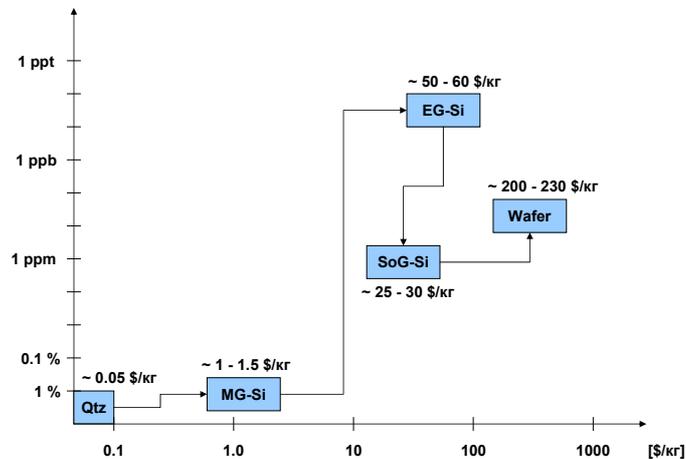


Рис.2 Зависимость цены кремния от чистоты

Приемлемой считается достижение рыночной цены около 10 Евро/кг солнечного кремния при производительности завода 5000 т/год. Для его получения может быть использован силан, химическое соединение с общей формулой  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , простейшим является  $\text{SiH}_4$ , аналог метана. При нагреве силан разлагается на кремний и водород. Основной химической реакцией, по которой происходит разложение силана является реакция:



$\Delta G$  реакции отрицательно (-25 : -40 ккал./моль) при температурах 100 - 2000 °С. В соответствии с термодинамическими расчетами силан должен полностью разлагаться на кремний и водород при температурах выше комнатной. Однако, экономически

целесообразное время достигается при температуре выше 600 °С. Основным путем многократного повышения скорости достижения термодинамического равновесия разложения силана является увеличение температуры до уровня выше температуры плавления кремния (1410 °С). Реакция пиролиза силана в этом случае описывается уравнением:



При практической реализации этой простой идеи должны быть найдены экономически эффективные и надежные способы: 1) нагрева до высоких температур, 2) перевода жидкого кремния в твердую форму, удобную для дальнейшего использования в установках роста монокристаллов, 3) предотвращения загрязнения образующегося кремния в процессе пиролиза при высоких температурах.

Протекание необходимых физико-химических процессов возможно в плазмоагрегате, включающем электродуговой плазмотрон, реактор и закалочное устройство. Здесь в процессе пиролиза силана кремний из паровой фазы превращается в частицы (Рис.3), которые осаждаются на стенки плазмохимического реактора и стекают в виде расплава.

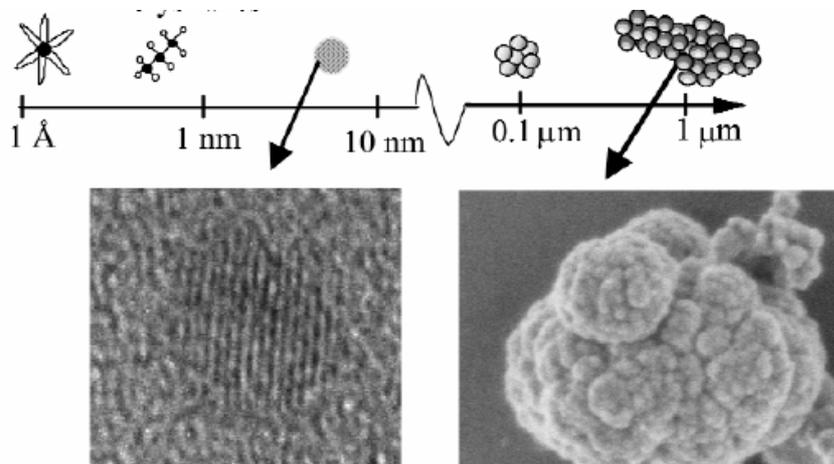


Рис.3. Схема, иллюстрирующая зарождение частиц кремния из пара в плазме

Количество кремния в конденсированной фазе может быть оценено из термодинамических расчетов. Доля кремния в конденсированной фазе > 90% во всем диапазоне технологически реализуемой степени разбавления силана инертным газом теплоносителем достигается при температурах в газовой фазе  $T = 2150-2350 \text{ K}$ . Среднемассовая температура плазменной струи составляет 3000 - 6000 K. Необходимо отметить небольшие габариты плазменного агрегата: размеры плазмотрона мощностью 200 кВт составляют - длина 25 см, диаметр 8 см.; плазмохимический реактор имеет длину 50 см, и диаметр 30 см. Данное устройство обеспечивает значительно более высокую в сравнении с химическими агрегатами производительность. Она определяется уровнем энергозатрат и мощностью. Требуемая энергия определяется температурой смеси и степенью разбавления моносилана газом теплоносителем. Род газа, которым разбавлен  $\text{SiH}_4$ , слабо влияет на энергозатраты. Так замена аргона на водород увеличивает их всего на 15-20%. Однако, учитывая большую разницу в молекулярном весе  $\text{H}_2$  и  $\text{Si}$ , предпочтительным является применение водорода. При оптимальном температурном режиме и степени разбавления  $\text{SiH}_4$  (1:2), а также учитывая КПД плазмотрона ( $\sim 0,7$ ) уровень энергозатрат составит 15-25 МДж (4-6 кВт час) на кг кремния. Производительность плазменного агрегата с плазмотроном мощностью 200 кВт составит 33 - 50 кг/час кремния. Это обеспечит при трехсменной работе и 220 рабочих днях в году  $\sim 200 \text{ т/год}$  кремния. Достигнутый к настоящему времени уровень развития плазменной техники позволят рассчитывать на создание установки мощностью 1-2

МВт и производительностью до 300-400 кг/час, соответственно ~ 2000 т/год кремния. Таким образом, 3 плазмаагрегата на заводе могут обеспечить техникоэкономические аспекты мировых тенденций развития солнечной энергетики.

Разрушение электродов плазмотрона под воздействием электрической дуги является основным фактором ограничения продолжительности его работы. Учитывая, что плазмохимический процесс получения кремния из силана циклический, то ресурс сменных электродов плазмотрона несколько сотен часов не является ограничением для организации промышленного производства. Степень загрязнения получаемого кремния продуктами эрозии электродов плазмотрона можно оценить следующим образом. При использовании водорода в качестве плазмообразующего газа плазмотрон содержит вольфрамовый катод и медный трубчатый водоохлаждаемый анод. Такая линейная схема плазмотрона с межэлектродными вставками для повышения рабочего напряжения является наиболее рациональной по ресурсу, надежности и стабильности работы. Реальный средний уровень эрозии вольфрамового катода и медного анода водородного плазмотрона в диапазоне силы тока 300 - 700 А (при котором реализуется мощность плазмотрона 200 - 1000 кВт) составляет  $10^{-9}$  -  $10^{-11}$  кг/Кл. При токе 400 А эрозия материала электродов составит  $\sim 10^{-4}$  кг/час. При использовании плазмотрона мощностью 200 кВт и производительности 40 кг/час загрязнение продуктами эрозии электродов образующегося кремния будет на уровне менее 1 ppm, что удовлетворяет требованию по чистоте (Рис.2).

Эффективная работа плазмохимического реактора, полное и целесообразное использование его объема при минимальных потерях сырья и энергии, достигается за счет быстрого и эффективного смешения сырья и теплоносителя. В плазмохимическом реакторе происходит смешение газов сильно отличающихся по температуре и плотности. Это различие сильно влияет на характер профилей концентраций, избыточных энтальпий и потока импульса. Как показали наши исследования, наиболее удачной является конструкция «адиабатического» реактора с горячими стенками, в котором сведены к минимуму тепловые потери. Оптимальные геометрические размеры и форма канала реактора определены с учетом конечного времени смешения сырья и теплоносителя и эволюции смеси во времени. Учитывая кинетику процесса плазмохимического пиролиза силана реактор с точки зрения химических превращений можно разделить на следующие зоны (Рис.4).

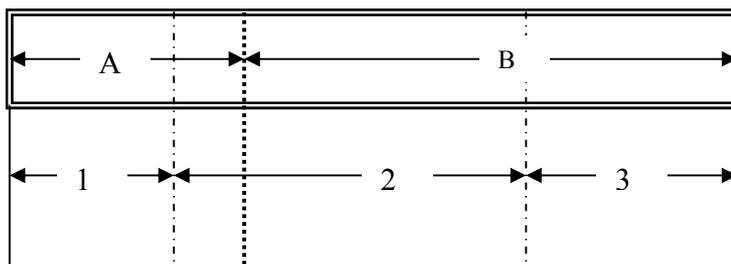


Рис.4. Разделение реактора плазмохимического пиролиза силана на зоны

Зона 1 - происходит быстрое разложение исходных и образование целевых продуктов, зона 2 - осуществляется «доводка» процесса до необходимых технологических показателей, и зона 3 - наблюдается уменьшение массовых выходов целевых продуктов за счет появления конденсированной фазы чистого металлического кремния. С точки зрения газодинамики - на реакционно-смесительную зону А, в которой химическим превращениям сопутствует смешение сырья и теплоносителя и собственно реакционную зону В. Соотношение между всеми этими зонами определяется начальными условиями проведения процесса - температурой, скоростью плазмы, соотношением теплоноситель/сырье, временем смешения и др.

