УДК 51.73:532.54:536.24

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ В СВЧ-РАЗРЯДЕ

Гусев А.В., Корнев Р.А., Шапошников В.А.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия

АННОТАЦИЯ

В работе реализована методика моделирования СВЧ плазмохимического реактора с применением программного комплекса Ansys CFX, позволяющая проводить параметрические исследования и повысить информативность исследуемых процессов. Приведены результаты исследования гидродинамических и теплообменных процессов в задаче плазмохимической конверсии тетрахлорида кремния. Исследования проводились с использованием современных вычислительных технологий гидрогазодинамики, что дало возможность детализировать поля скоростей и температур, а также расходы газа в области плазмы и определить мощность, затрачиваемую на нагрев газа, температуру газа и время пребывания в реакционной зоне.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных методов конверсии тетрахлорида кремния является актуальной задачей [1]. Наиболее перспективны для этих целей – плазменные методы [2 – 5]. Использование СВЧ разряда в вышеуказанных методах позволяет получить высокие значения энергетической эффективности [6]. Следовательно, можно ожидать максимальную передачу энергии в химически активную плазму и более высокую степень конверсии тетрахлорида кремния. Разрабатывая плазменные методы необходимо исследовать теплообменные процессы в плазмохимическом реакторе, что позволяет получить данные о областях основного энерговклада, оценить температуру газа в плазме и предположить основные механизмы химических реакций [7,8].

Одним из способов исследования теплообменных процессов является их численное моделирование.

Цель данной работы – моделирование газодинамических и тепловых процессов, происходящих в условиях максимальной конверсии тетрахлорида кремния в кремний в водородной плазме сверхвысокочастотного разряда – определение температурных полей, распределения скоростей и характера течения газа, что позволяет провести оценку наиболее важных параметров технологического процесса: температуры газа в области плазмы и время пребывания реагентов в реакционной зоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования процесса плазмохимического восстановления тетрахлорида кремния проводили на установке, принципиальная схема которой подробно описана в [9]. Реактор (рисунок 1) располагался перпендикулярно широкой стенке прямоугольного волновода. Внутри реактора устанавливалось сопло для ввода реагентов. В реактор подавали предварительно подготовленную парогазовую смесь тетрахлорида кремния и водорода.

Мощность, подводимая в зону разряда составляла 900 Вт, частота СВЧ колебаний – 2,45ГГц. Измерение поглощенной разрядом мощности проводили калориметрическим методом по методике [10]. Исследовали состав продуктов реакции гидрирования $SiCl_4$ водородом в зависимости от энерговклада при давлении 6,65 кПа и соотношении $[H_2]:[SiCl_4] = 4,5$.

После проведения эксперимента на стенках реактора в непосредственной близости от

© Гусев А.В., Корнев Р.А., Шапошников В.А.

зоны разряда наблюдалось осаждение кремния. Ниже по длине реактора на стенках обнаружен осадок полисиланхлоридов. В криогенной ловушке обнаружен хлористый водород, гексахлордисилан и тетрахлорид кремния.

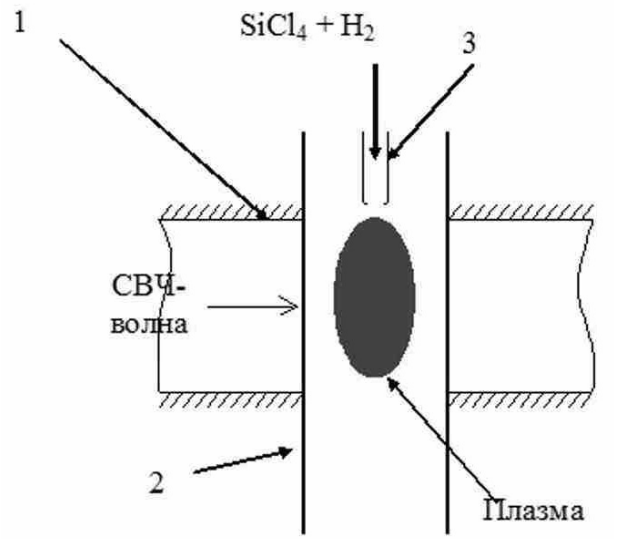

Рис.1 Схема СВЧ реактора: 1 – волновод, 2 – реактор, 3 – сопло для ввода реагентов.

Степень конверсии тетрахлорида кремния и выход гексахлордисилана определяли газохроматографическим методом [11]. Предел обнаружения составлял 1%. Выход кремния и полисиланхлоридов определяли гравиметрическим методом с точностью 1·10-4г.

На рисунке 2 показана зависимость степени конверсии тетрахлорида кремния и процента выхода кремния, гексахлордисилана (Si_2Cl_6) и полисиланхлоридов от удельного энерговклада.

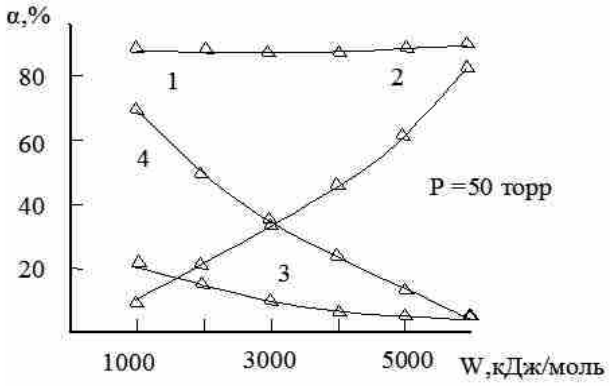

Рис.2 Зависимость степени конверсии $SiCl_4$ (1), выход кремния (2), полисиланхлоридов (3) и Si_2Cl_6 (4) от удельного энерговклада.

Видно, что степень конверсии тетрахлорида кремния составляет 95% и не меняется во всем диапазоне энерговклада. При увеличении энерговклада наблюдается увеличение выхода кремния до 90%. Выход гексахлордисилана (Si_2Cl_6) и полисиланхлоридов при увеличении энерговклада уменьшается.

ФИЗИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Реактор, геометрические параметры которого приведены на рисунке 3а, представляет собой кварцевую трубу длиной L = 0,5 м и диаметром D = 0,024 м. Для подачи реагентов непосредственно в зону плазмы, в реактор заведено центральное сопло диаметром d_o = 0,01 м и длиной l = 0,2 м. В верхней части реактора предусмотрен ввод для коаксиальной подачи газа, что обеспечивает предохранение стенок реактора от перегрева (l_o = 0,02 м). Визуально наблюдаемая область плазмы представляет собой эллипсоид, центральное сечение которого есть эллипс с большой осью m = 0,036 м и малой n = 0,022 м. Температура стенок реактора в близи плазменного образования составляла 1600-1700 К, а вблизи выхода *e-f* не превышала 300 К.

Для моделирования образующейся плазмы в реакторе создается источник энергии. Область выделения энергии – цилиндр в основании которого окружность с радиусом R = 0,010 м и высотой H = 0,03 м. Плотность выделения энергии задана формулой

$$q = \frac{1800}{\pi R^2 H} - \frac{1800}{\pi R^4 H} \cdot r^2 \qquad (1)$$

где r - радиус реактора.

Плотность выделения энергии задается так, чтобы суммарная величина в области выделения энергии соответствовала 900 Вт.

Математическая модель строилась в гомогенной постановке задачи и включала в себя четыре различные среды: H_2, $SiCl_4$, воздух – жидкости и твердая среда – кварц. Теплофизические и транспортные характеристики этих сред взяты из [12].

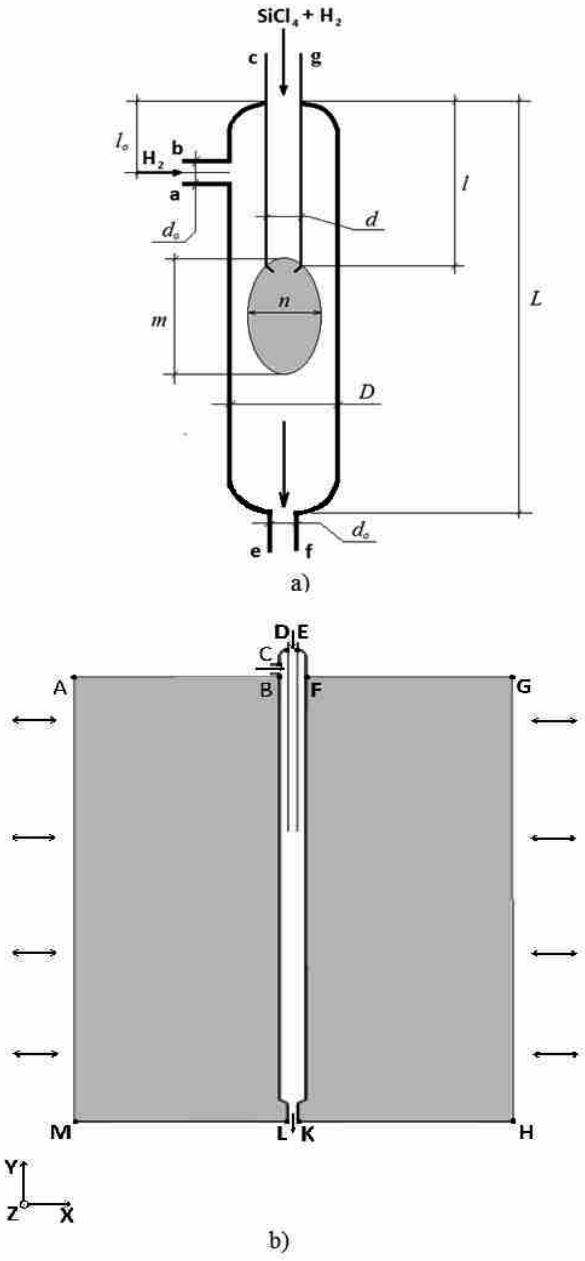

Рис.3 а – Геометрические параметры СВЧ реактора; б – граничные условия при его охлаждении внешними конвективными потоками воздуха.

Рассматривалась задача теплообмена в гидродинамическом потоке смеси идеальных газов. Режим движения газов – турбулентный. Взаимодействующая в потоке смесь рассматривается с учетом теплопередачи посредством конвекции и теплопроводности и описывается следующей системой дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{V}_i) = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial (\rho_i \cdot \vec{V}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{V}_i \otimes \vec{V}_i) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau_i, \tag{3}$$

$$\frac{\partial (\rho_i \cdot c_{pi} \cdot T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i c_{pi} T \cdot \vec{V}_i) = \nabla (\lambda_{ie} \nabla T) + \nabla \cdot (\vec{V}_i \cdot \tau_i) + \frac{\partial p}{\partial t} + \eta \cdot S_E, \tag{4}$$

где индекс i = 1 относится к H_2, i = 2 – к $SiCl_4$, i = 3, – к воздуху, i = 4 – к кварцу, p – абсолютное давление, T – абсолютная температура, ρ_i – плотность соответствующей среды, ρ_1,ρ_2 – вычисляются с помощью уравнения идеального газа, ρ_3 , ρ_4 – const, $\vec{V}_i$ – вектор скорости соответствующей среды, S_E – мощность индуцируемая разрядом, η – доля выделяемой мощности идущая на нагрев газа по средством теплопроводности и конвекции, τ_i – тензор напряжений, связанный со скоростями деформаций обобщенной гипотезой Ньютона

$$\tau_i = \mu_{ie}(\nabla \vec{V}_i + (\nabla \vec{V}_i)^T - \frac{2}{3}\delta \nabla \cdot \vec{V}_i)$$

μ_{ie}, λ_{ie} – эффективные вязкость и теплопроводность сред соответственно, $\mu_{ie} = \mu_i + \mu_{it}$, $\lambda_{ie} = \lambda_i + \lambda_{it}$, μ_i, λ_i – ламинарные вязкость и теплопроводность, μ_{it}, λ_{it} – турбулентные (вихревые) вязкость и теплопроводность, связанные между собой через турбулентное число Прандтля и определяемые по выбранной модели турбулентности [13].

Для кварцевых стенок реактора решается только уравнение энергии, сводящееся для твердых стенок к уравнению теплопроводности. Отметим, что газы в задаче считаются сжимаемыми жидкостями. Система уравнений (2)-(4) замыкается транспортной SST моделью турбулентности Ментера. Эта модель является комбинацией k-ω модели (более точное описание течений вблизи стенок) и k-ε модели (моделирование течений вдали от твердых границ).

Идентифицируемой величиной в системе (2)-(4) является коэффициент ($0<\eta<1$). Величину η варьировали таким образом, чтобы решение системы (2)-(4) максимально совпадало с экспериментально определенной температурой стенок реактора.

Для моделирования охлаждения реактора внешними конвективными потоками воздуха согласно [14] выбраны следующие граничные условия (рис.3б): через границы AM, HG реа-

лизуются свободные потоки воздуха при температуре 293 К и давлении 1 атм. Контур AB, CD, EF, FG, HK, LM изолирует расчетную область от потоков массы и тепла.

В сечение BC поступает H_2 при объемном расходе в 3,4•10-7 м^3/с при температуре 293 К. В сечение DE поступают H_2 и $SiCl_4$ в соотношении 4,5 при температуре 293 К. Массовый расход смеси через сечение DE составляет 3,5•10-6 м^3/с. Давление в реакторе 6,65 кПа.

Численное решение задачи производилось с применением современных технологий вычислительной гидрогазодинамики.

Задача решалась на четырехпроцессорном вычислительном узле с 12 Гб оперативной памяти. Распараллеливание задачи производилось методом декомпозиции областей. При указанных условиях решение занимало 24 часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численное моделирование процесса нагревания потока газов в плазмохимическом реакторе производилось в диапазоне значений коэффициентов мощностей η = 0,05 – 0,5.

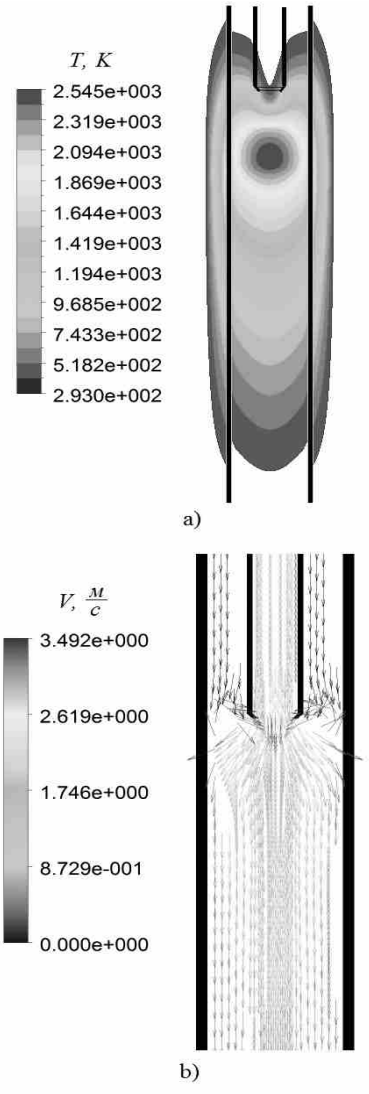

Рис.4 а – Поля температур и б – скоростей газового потока в СВЧ реакторе.

На рисунке 4 а,б приведены траектории, а так же поля температур и скоростей газового потока, полученные для значения η = 0,1.

Величина η = 0,1 соответствует 10% мощности идущей на нагрев газа посредством теплопроводности и конвекции. Значения температуры стенок реактора в близи плазменного образования и на выходе из реактора, полученных при η = 0,1 (рисунок 4а) соответствуют оценочным значениям температуры, полученным из экспериментальных данных. Поле температур является симметричным относительно продольной оси реактора и асимметричным относительно его поперечного сечения. Высокотемпературная область с T > 2000 К представляет собой эллипсоид с продольной и поперечной осями 23 и 20 мм соответственно. Наличие центрального сопла, расположенного в непосредственной близости к зоне СВЧ разряда, позволяет осуществлять подачу реакционной газовой смеси в область с T > 2000 К. При этом данная область разряда не контактирует со стенками реактора. Поток водорода, подаваемый коаксиально, засасывается основным потоком газовой смеси в высокотемпературную зону плазмы (рисунок 4б.), что свидетельствует о максимальном использовании плазмообразующего газа H_2 в химических реакциях.

На рисунке 5 а,б показаны радиальные распределения температуры и скорости в поперечном сечении, соответствующем максимальному значению температуры по центральной оси реактора. Распределение температуры (рисунок 5а) слабо меняется в зависимости от радиуса реактора, что можно объяснить высокой теплопроводностью водорода. Температурный интервал со значением 2r=20 мм, в который попадает >95% газовой смеси составляет 2000 – 2500 К. Распределение скорости (рисунок 5б) в интервале значений r=0 – 10 мм, соответствующем области 2000 – 2500 К, меняется

в пределах 0,8 – 1,5 м/с. При значениях r=11,5 – 12 мм происходит более резкое изменение скорости, связанное, по-видимому с эффектом приграничного слоя.

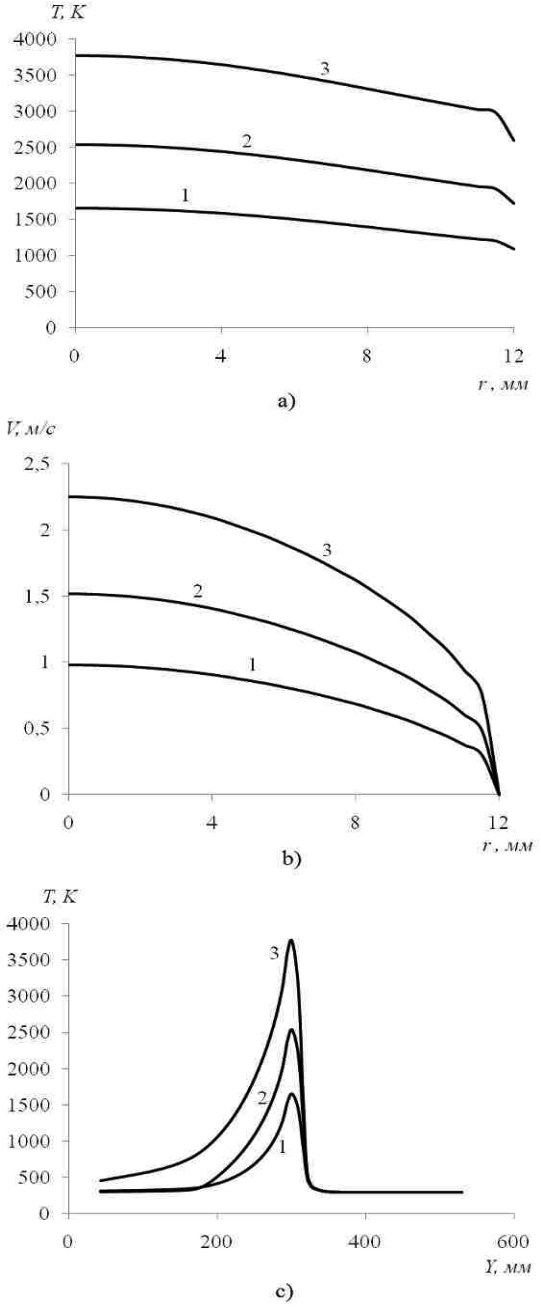

Рис.5 а – Радиальные распределения температуры и б – скорости в поперечном сечении, соответствующем максимальному значению температуры по центральной оси реактора; в – зависимость температуры газовой смеси по длине реактора, 1 – η = 0.05; 2 – η = 0.1; 3 – η = 0.2.

Согласно расчетам массовый расход $SiCl_4$ поступающего в высокотемпературную зону с T = 2000 – 2500 K равен 4,4·10-6 кг/с, а время нахождение вещества в указанной зоне составляет 6•10-3 с, что является характерным временем для протекания плазмохимических реакций [7].

Следует отметить, что согласно [15] в газовом разряде водорода при температуре свыше 2000 K происходит его атомизация, а в хлоридной плазме присутствуют частицы $SiCl_2$ и $SiCl_3$•. Зависимость температуры газовой смеси по длине реактора приведена на рисунке 5в. Из данной зависимости, а так же из зависимости, приведенной на рис. 5б следует, что скорость закалки продуктов реакции на выходе из высокотемпературной зоны с Tmin = 2000 K составляет 2,6•104 град/с. Согласно [16], относительно нашего процесса, можно говорить о идеальной закалке, при реализации которой радикалы переходят в продукты.

Полученные результаты позволяют высказать предположения об основных плазмохимических реакциях, которые проходят в зоне плазменного разряда.

Процесс образования кремния при высоких температурах поверхности, с участием атомарного водорода можно представить реакциями:

$H_2 \rightarrow 2H\bullet$

$SiCl_4 + H\bullet \rightarrow SiCl_3\bullet + HCl$

$SiCl_3\bullet + H\bullet \rightarrow SiCl_2 + HCl$ и т. д.

$nSiCl_2 \rightarrow SinCl_{(2n+2)}$

$SinCl_{(2n+2)} + (2n+2)H\bullet \rightarrow nSi + (2n+2)HCl.$

Атомарный водород при пониженном давлении отрывает атомы хлора от молекул хлорсилана с образованием радикалов $SiCl_3$• и $SiCl_2$.

Можно предполагать, что образование гексахлордисилана происходит при рекомбинации радикалов $SiCl_3$•.

$SiCl_4 + H\bullet \rightarrow SiCl_3\bullet + HCl$

$2SiCl_3\bullet \rightarrow Si_2Cl_6$

Образование полисиланхлоридов происходит с участием радикалов $SiCl_2$ с дальнейшей адсорбцией на холодной поверхности:

$SiCl_2 + SiCl_2 \rightarrow Si2Cl_{4адс.} \rightarrow$……(Si2Cl2)..

Образование кремния, гексахлордисилана и полисиланхлоридов по вышеуказанным механизмам, основанным на результатах моделирования согласуются с экспериментальными данными (рисунке 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно заключить, что основными продуктами в процессе плазмохимического гидрирования тетрахлорида кремния в СВЧ разряде при давлении 50 торр являются кремний, гексахлордисилан и полисиланхлориды. Определены условия, в которых степень конверсии $SiCl_4$ составляет более 95%, а выход кремния достигает 90%. С помощью численного моделирования теплообменных процессов в плазмохимическом реакторе определена доля подводимой мощности, расходуемая на нагрев газа, а также температура газа в плазме, время пребывания в высокотемпературной зоне и скорость закалки продуктов реакции. На основе полученных данных предложен механизм образования кремния с участием атомарного водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гранков И.В Производство полупроводникового кремния за рубежом / Гранков И.В., Захаров–Черенков В.К., Иванов Л.С., Сивошинская Т.И.–М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983, –38 с. Grankov I.V., Zakharov – Cherenkov V.K., Ivanov L.S., Sivoshinskaya T.I. (1983), *Proizvodstvo poluprovodnikovogo kremniya za rubezhom* [Production of silicon semiconductor abroad], TSNIItsvetmet ekonomiki i informatsii, Moscow, Russia.
2. Франк Д.А. Плазма – четвертое состояние вещества / Франк Д.А. –М.: Атомиздат, 1975, –159 с. Frank D.A. (1975), *Plazma – chetvertoe sostoyanie veshchestva* [Plasma - fourth state of matter], Atomizdat, Moscow, Russia.
3. Карпов А.П. Термодинамический анализ процессов восстановления хлоридов / Карпов А.П., Сурис А.Л., Шорин С.Н. // «II Симпозиум по плазмохимии Тезисы докладов Т.2» Рига. – 1975. –С.178–181. Karpov A.P., Suris A.L., Shorin S.N. (1975), *"Thermodynamic analysis of the processes of recovery of chlorides"*. Proceedings of the 2th International Symposium on Plasma Chemistry Volume 2, Riga, 1975, pp. 178-181.
4. Sarma K.R., Chanley C.S. Способ гидрирования тетрахлорида кремния. Патент 4542004 США, 1985. Sarma K.R., Rice jr. M.J. (1985) *Sposob gidrirovaniya tetrakhlorida kremniya* [Process for the hydrogenation of silicon tetrachloride], United States Patent 4542004.
5. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Райзер Ю.П.– М.: Наука, 1987, – 592 с. Rayzer YU.P. (1987) *Fizika gazovogo razryada* [Physics of gas discharge], Nauka, Moscow, Russia.
6. Русанов В.Д. Физика химически активной плазмы / Русанов В.Д., Фридман А.А. – М.: Наука, 1984, – 415 с. Rusanov V.D., Fridman A.A. (1984), *Fizika khimicheski aktivnoi plazmi* [Physics of chemically active plasma], Nauka, Moscow, Russia.
7. Пархоменко В.Д. Расчет некоторых характеристик плазменных струй в сносящем потоке газа / Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Ганз С.Н. // Теоретические основы химической технологии. – 1974. –Том 8. – №1. – С. 60 – 65. – Библиогр.: С.8. Parkhomenko V.D., Soroka V.I., Ganz S.N. (1975), «Estimation of some characteristics of plasma jets blasting out in the gas stream», *Teoreticheskie Osnovi Khimicheskoi Tekhnologii*, Vol. 8 No. 1, pp. 60 – 65.
8. Пархоменко В.Д. К расчету характеристик плазменных струй в сносящем потоке газа / Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Ганз С.Н. // Теоретические основы химической технологии. – 1974. – Том 8. – №2. – С. 307 – 311. – Библиогр.: С.10. Parkhomenko V.D., Soroka V.I., Ganz S.N. (1974), «Calculation of characteristics of the plasma jets smashing into the gas stream», *Teoreticheskie Osnovi Khimicheskoi Tekhnologii*, Vol. 8 No. 2, pp. 307 - 311.
9. Гусев А.В. Исследование процесса водородного восстановления тетрахлорида кремния в СВЧ-разряде / Гусев А.В., Корнев Р.А., Суханов А.Ю.// Химия высоких энергий. – 2013. – Том 47. – №5. – С. 403 – 405. – Библиогр.: С.9. Gusev A.V., Kornev R.A., Sukhanov A.YU. (2013), «Investigation of the process of hydrogen reduction of silicon tetrachloride in microwave discharge», *Khimiya Visokikh Energii*, Vol. 47 No. 5, pp. 403 – 405.

10. Крашенинников Е.Г. Диссоциация сероводорода в ВЧ разряде / Крашенинников Е.Г., Русанов В.Д., Санюк С.В., Фридман А.А. // ЖТФ. – 1986. – Том 56. – №3. – С. 32 – 38. – Библиогр.: С.5. Krashenkov E.G., Rusanov V.D., Sanyuk S.V., Fridman A.A, «Dissociation hydrogen sulfide in RF discharge», *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki,* Vol. 56.
11. Крылов В.А. Высокочувствительное газохроматографическое определение примесей углерод- и водородсо- держащих веществ в тетрахлориде кремния / Крылов В.А., Салганский Ю.М., Чернова О.Ю. // ЖАХ. – 2001. – Том 56. – №9. – С. 956–961. – Библиогр.: С.18. Krilov V.A., Salganskii YU.M., Chernova O.YU. (2001) , «Highly sensitive gas chromatographic determination of impurities of carbon-and hydrogen-containing substances in silicon tetrachloride', *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, Vol. 56 No. 9, pp. 956 – 961.
12. Фурман А.А. Неорганические хлориды / Фурман А.А. – М.: Химия,1980, – 416 с. Furman A.A. *Neorganicheskie khloridy* [Inorganic chlorides], Khimiya, Moscow, Russia.
13. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред / Нигматулин Р.И. – М.: Наука, 1987, – 464 с. Nigmatulin, R.I. (1987), *Dinamika mnogofaznykh sred* [Dynamics of polyphase mediums], Nauka, Moscow, Russia.
14. Гусев А.В. Конверсия тетрахлорида кремния в микроволновой плазме / Гусев А.В., Корнев Р.А., Суханов А.Ю., Шапошников В.А.// «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы Тезисы докладов» , Казань. – 2012. – С. 236 – 237. Gusev A.V., Kornev. R.A., Sukhanov A.YU., Shaposhnikov V.A. (2012), «Conversion silicon tetrachloride in microwave plasma»,*"Plasma technology research, modify and retrieve materials of different physical nature"*, Kazan, 2012, pp. 236 – 237.
15. Нестер С.А. Кинетико-статическое моделирование химических реакций в газовом разряде / Нестер С.А., Потапкин Б.В., Левицкий А. А., Русанов В.Д., Трусов Б.Г., Фридман А.А. – М.: ЦНИИ атоминформ, 1988, – 353 С. Nester S.A., Potapkin B.V., Levitskii A.A., Rusanov V.D., Trusov B.G., Fridman. A.A. (1988), *Kinetiko-staticheskoe modelirovanie khimicheskikh reaktsii v gasovom rasryade* [Kinetic-static simulation of chemical reactions in gas discharge], TSNII atominform, Moscow, Russia.
16. Полак Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. –М.: Наука, 1975, – 304 с. Polak L.S., Ovsyannifov A.A., Slovetskii D.I., Vurzel F.B. (1975), Teoreticheskaya i prikladnaya plazmokhimiya [Theoretical and applied plasma chemistry], Nauka, Moscow, Russia.

© Гусев А.В., Корнев Р.А., Шапошников В.А.