

Использование трансформаторного плазмотрона для синтеза нанопорошка кремния

И.Ю. Тищенко^{1,*}, П.А. Кузема²

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, 01601 Киев, Украина

² Институт химии поверхности им. Чуйко, ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев, Украина

(Получено 17.09.2013; опубликовано online 31.01.2014)

В работе описывается процесс синтеза наноразмерного кремния. Приведены результаты термодинамического расчета процессов, имеющих место при предложенных процессах. Описывается суть и методика проведения экспериментов и результаты анализа полученного продукта. Итоговый продукт – порошок, содержащий частицы наноразмерного кремния. Цель данной работы исследовать эффективность использования трансформаторной плазмотронной системы для синтеза нанопорошков.

Ключевые слова: Трансформаторный плазмотрон, Нанопорошок кремния, Спектр ИК диффузионного отражения.

PACS numbers: 07.20. – n, 78.40.Fy, 81.07.Wx,
52.50.Sw

1. ВВЕДЕНИЕ

Сейчас наблюдается кризис на рынке солнечной энергетики из-за преобладания старых технологий и их высокой себестоимости. Есть большая потребность в новом методе получения SoG-Si. Предлагается новый метод, который использует плазмохимический синтез нанопорошка Si из порошковой смеси микронного SiO₂ и порошка источника углерода, с использованием трансформаторного плазмотрона. После плазмохимического синтеза получается порошок с размером частиц около 20 нм. Этот порошок потом нужно агломерировать и таблетировать с использованием связующего на основе фтора. Такие таблетки можно использовать в обычном процессе Чохральского для выращивания кремниевых слитков. Плазмохимический синтез подходит для получения и других типов нанопорошков. Трансформаторный плазмотрон не вносит загрязнений в отличие от обычных дуговых систем, и в то же время, такая система менее дорогая чем СВЧ генераторы плазмы.

Плазменный синтез нанопорошков привлекает все большее внимание в последние годы. Было разработано много новых процессов для получения нанопорошков металлов, сплавов и керамики. Для этого используется широкий спектр технологий, плазменный разряд, дуговой разряд, электровзрыв, самоподдерживающийся высокотемпературный синтез, синтез при сжигании, пиролиз распыления, золь-гель метод и механическое истирание. Плазменные системы могут развивать температуру 10,000 К, такой высокой температуры достаточно для проведения практически любой химической реакции.

Наилучшими для таких целей есть «Индуктивные» плазменные системы, разработанные Канадской компанией Tekna Plasma Systems, Inc. [1]. Они очень эффективные, если требуется низкий уровень содержания примесей. Другие плазменные системы дают дополнительные примеси из-за разрушения

электрода при работе. «Трансформаторная» система как и «индуктивная» не имеет электродов и потому не привносит дополнительных примесей, кроме того она работает на частоте значительно ниже (около 3 МГц для «индуктивной», и 10-100 кГц для «трансформаторной»), что позволяет использовать значительно менее дорогие источники питания.

В данной работе приведены результаты теоретических и экспериментальных работ, а также результаты анализа продукта, полученного при синтезе в плазменном реакторе с трансформаторной системой получения плазмы.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Были проведены два эксперимента. Первый – реакция разложения моносилана. Вторая с использованием смеси SiO₂ и углерода в качестве исходных реагентов. Перед смешиванием эти материалы были измельчены до размера 1 мкм при помощи резонансной вихревой мельницы. Они были смешаны в определенных пропорциях. Эта смесь дозированно подавалась в «трансформаторный» плазменный реактор. Доминирующие составляющие этой смеси были Si, C, O.

Схема карботермической реакции восстановления для SiO₂ с образованием кремния следующая:



Термодинамические расчеты (Изобарический потенциал $\Delta G < 0$) дают минимальную температуру протекания этой реакции около 1700 °С, рисунок 1.

Как можно увидеть из рисунка 2, есть два явных температурных диапазона в которых быстрая закалка даст максимальное количество целевого продукта (кремния): Первый в районе 3400-3500 °С, и второй около 8000 °С. Ясно, что для получения чистого кремния, в первом случае, закалка должна быть достаточной для того чтобы не получилось в продукте остаточного SiO (около 1600 °С).

* ihor.t@i.ua

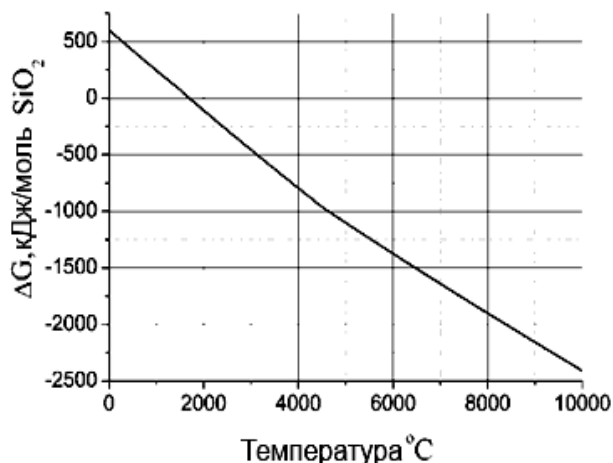


Рис. 1 – Изобарический потенциал реакции (1)

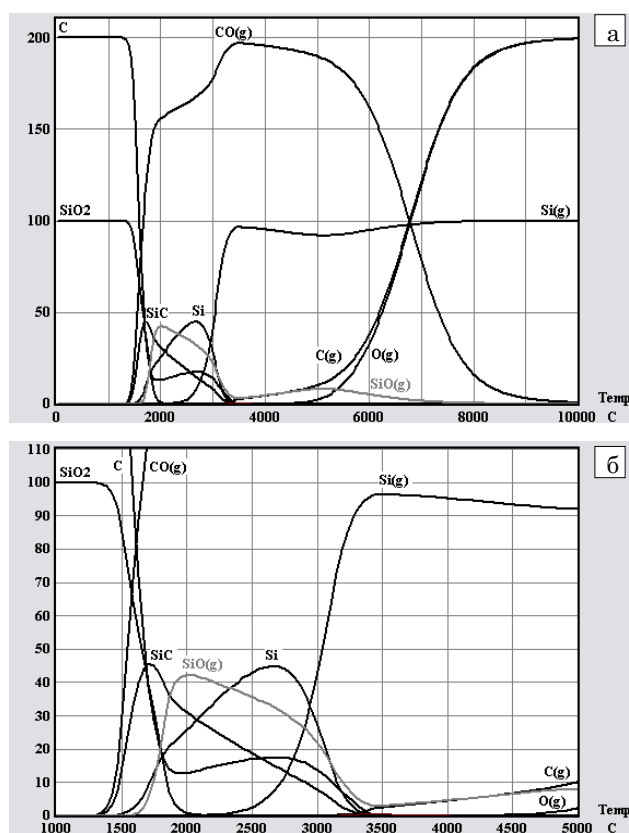


Рис. 2 – Равновесный состав в системе Si-O-C (молярное соотношение Si : O : C = 1 : 2 : 2) (а), увеличенный масштаб температурной области 1000 °С-5000 °С (б)

В плазменной струе материал может быть разогрет до 4000-5000 °С. Такой температуры достаточно для полного разложения исходной смеси на отдельные элементы. Использование быстрой закалки на выходе плазменного факела позволяет получить элементарный Si и газ $CxOy$, который легко отделяется от основного продукта. Весь этот процесс проходит в инертной атмосфере аргона. Продукт улавливается при помощи рукавного фильтра, который расположен после циклона на пути следования продуктов реакции. Продукт был получен в форме порошка.

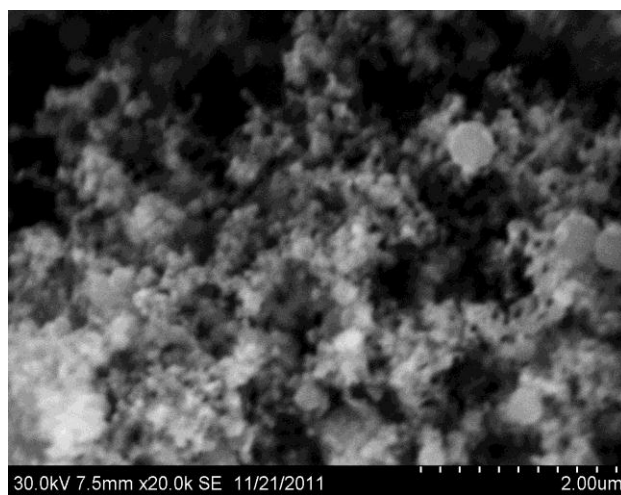


Рис. 3 – Микрофотография, полученного порошка

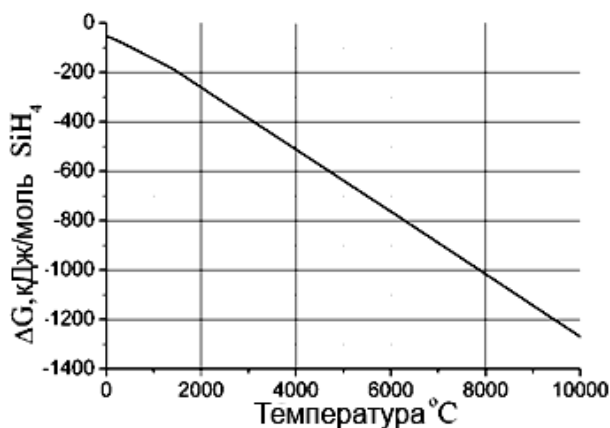
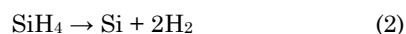


Рис. 4 – Изобарический потенциал реакции (2)

Собранный материал в герметичном сосуде транспортируется в рукавный шкаф. Рукавный шкаф был под атмосферой аргона. Наноразмерный порошок кремния таблетировался в инертной атмосфере с использованием связующего вещества, которое содержит фтор. Такие таблетки не боятся окисления, в отличие от нанопорошка кремния, который на воздухе немедленно приобретает коричневый цвет. После этого, таблетки использовались как сырье для печи Чохральского. Для плавления использовался кварцевый тигель. Полученный слиток кремния имел металлический серый цвет и не имел видимых загрязнений.

Дальнейшие работы в этом направлении будут направлены на получение монокристаллического слитка и определение электрофизических параметров пластин из такого слитка.

Была также проведена экспериментальная работа по термическому у разложению моносилана SiH_4 в «трансформаторной» плазменной системе. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Реакция проходила при атмосферном давлении, закалка не использовалась. Циклон и рукавный фильтр использовались для сбора порошка. Реакция проходила по следующей схеме:



Исходная чистота моносилана была достаточной для предотвращения прохождения дополнительных реакций. Реакция разложения моносилана термодинамически выгодна (изобарический потенциал $\Delta G < 0$) во всем температурном диапазоне от комнатной температуры до 10,000 °С, рисунок 5. Тем не менее, некоторое количество энергии необходимо для разрыва связей Si-H. Разложение SiH_4 начинается при 450 °С. Для нагрева 10 граммов SiH_4 до этой температуры нужно менее 5.4 кДж энергии, это достаточно малое количество. На рисунке 6 показан равновесный состав системы Si-H, при молярном соотношении Si : H = 1 : 4 (для моносилана). Расчеты показывают, что с точки зрения чистоты итогового кремния, минимальная температура должна быть не менее 8000 °С, так как при более низкой температуре будут оставаться гидриды кремния, которые и будут загрязнять продукт.

Полученный материал был собран и с ним были проведены операции как и в предыдущем случае, его вид проиллюстрирован на рисунке 3.

Кроме того, связующий материал на основе фтора, используемый для таблетирования кремния, способствует дополнительной очистке кремния при плавлении. Фтор очень активный элемент, который реагирует со многими примесями и продукты таких реакций в форме газов удаляются вакуумной системой печи.

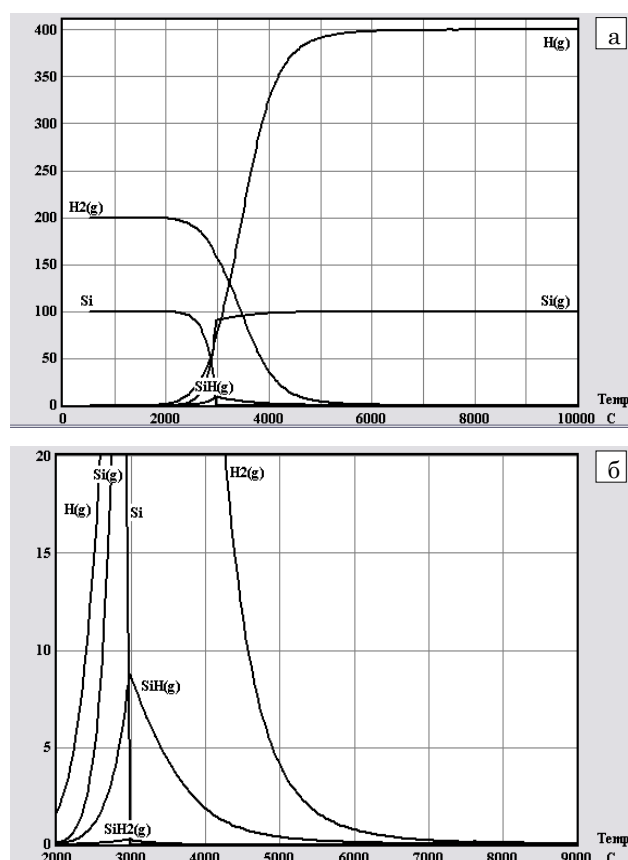


Рис. 4 – Равновесный состав системы Si-H (молярное соотношение Si : H = 1 : 4) (а), увеличенный масштаб температурной области 2000 °С-9000 °С (б)

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Был проведен анализ ИК спектров полученных порошков (рисунок 5).

На рисунке 5а, отражение при волновом числе 470 cm^{-1} и 1050 cm^{-1} отвечает связям Si-O-Si, 881 cm^{-1} наиболее вероятно отвечает колебаниям связей Si-OH или Si-O [1-3]. Колебания в области 560 cm^{-1} отвечают связям Si-O. Широкий пик в области 3000 cm^{-1} -3600 cm^{-1} и пик в области 1600-1645 cm^{-1} связаны с продольными и поперечными колебаниями O-H соответственно [4]. Пик в области 2256 cm^{-1} отвечает деформационным колебаниям Si-O-Si [5], волновое число 2094 cm^{-1} отвечает колебаниям Si-H_x [6]. Слабые пики в области 2852 cm^{-1} и 2921 cm^{-1} отвечают колебаниям C-CH_x.

На рисунке 5б присутствует такая же как и на рисунке 5а широкая зона в области 3000 cm^{-1} -3600 cm^{-1} и 1650 cm^{-1} , которые отвечают продольным и поперечным колебаниям O-H соответственно. Слобо выраженные колебания в области 2256 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям Si-O-Si, 2100 cm^{-1} -2200 cm^{-1} – валентные колебания Si-H₂. Область 500 cm^{-1} -1250 cm^{-1} спектр достаточно искажен, в этой области могут находиться колебания O-Si-O, Si-O-Si, O-Si-H [6]. К сожалению, несколько значений точно определить не вышло, в частности для волновых числа 1868 cm^{-1} .

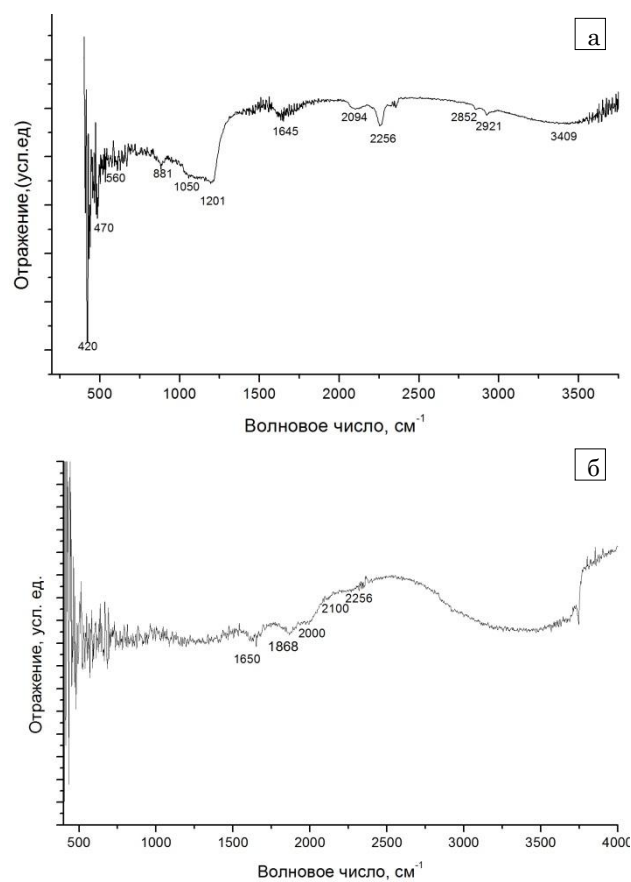


Рис. 5 – ИК Спектр диффузионного отражения для порошка, полученного при разложении моносилана в плазме (а), и порошка, полученного при реакции оксида кремния с углеродом (б)

4. ВЫВОДЫ

Проведены экспериментальные работы по получению нанопорошка кремния при помощи трансформаторного плазмотрона. Разработанная установка может быть успешно использована для получения других нанопорошковых материалов. Полученный порошок при соответствующей подготовке пригоден для получения слитков по технологии, аналогичной с методом DSS для мультикристаллических слитков кремния. Спектры ИК диффузного отражения показали наличие типичных для кремния связей с молекулами воды и кислородом. При условиях хранения

полученного порошка не в изолированной инертной атмосфере, ввиду его высокой реакционной способности и происходит его реакция с веществами, находящимися в воздухе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы статьи выражают свою благодарность за содействие, а также соболезнования по поводу преждевременного ухода от нас Кузнецова Геннадия Васильевича, а также его родным и коллегам. Искренне верю, что в памяти знающих его людей есть только светлые и радостные моменты.

Використання трансформаторного плазмотрона для синтезу нанопорошку кремнію

І.Ю. Тищенко¹, П.О. Кузема²

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01601 Київ, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. Чуйка, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна

В роботі описаний метод отримання кремнію, який можна використовувати в сонячній енергетиці. Розглядається використання трансформаторної плазмотронної системи для отримання нанопорошків, наприклад, кремнію. Наведені основні термодинамічні розрахунки реакцій отримання кремнію в плазмовому потоці і наведені деякі результати проведених експериментів. Мета роботи – довести ефективність застосування трансформаторної плазми для отримання нанопорошків, в тому числі кремнію.

Ключеві слова: Трансформаторний плазмотрон, Нанопорошок кремнію, Спектр ІК дифузійного відбиття.

Usage of Transformer Plasma System for Si Nanopowder Synthesis

I.Y. Tishchenko¹, P.A. Kuzema²

¹ Kyiv National University, 64, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

² Chuiko Institute of Surface Chemistry, 17, Naumova Str., 03164 Kyiv, Ukraine

This article describes the new method for silicon production; such silicon is suitable for use in solar cell manufacturing. Transformer plasma system is described as a source of nanopowders, for example, Si. Some thermodynamic results for chemical reactions in plasma jet and some experimental results are given in the text. The aim of this work is to prove the efficiency of using the transformer plasma system for nanopowder production, including silicon.

Keywords: Transformer plasma system, Silicon nanopowder, Spectrum of FTIR diffuse reflectance.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. R. Al-Oweini, H. El-Rassy, *J. Mol. Struct.* **919**, 140 (2009).
2. K. Chen, Z.H. Bao, D. Liu, X.R. Zhu, Z.H. Zhang, B. Zhou, *Acta Phys-Chim. Sin.* **27**, 2719 (2011).
3. Y.H. Ogatha, T. Tsuboi, T. Sakka, S. Naito, *J. Porous Mater.* **7**, 63 (2000).
4. R. Hofman, J.G.F. Westheim, I. Pouwel, T. Fransen, P.J. Gellings, *Surf. Interface Anal.* **24**, 1 (1996)
5. D.L. Olynick, B. Cord, A. Schipotinin, D.F. Ogletree, P.J. Schuck, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, 581 (2010).
6. R. Bywalez, H. Karacuban, H. Nienhaus, C. Schulz, H. Wiggers, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 76 (2012).