

На правах рукописи

Пушкарев Александр Иванович

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНОГО ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ
НА ГАЗО-ФАЗНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ КРЕМНИЯ И
ВОЛЬФРАМА**

05.14.12 – техника высоких напряжений

01.04.08 – физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

ТОМСК – 2002

Работа выполнена в НИИ ВЫСОКИХ НАПРЯЖЕНИЙ при
Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор технических наук
Ремнев Геннадий Ефимович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор

Ю.Н. Новоселов

Доктор технических наук, профессор

А.А. Орлов

Ведущая организация:

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

Защита состоится 25 декабря 2002 г. на
заседании диссертационного совета К 212.269.02 НИИ
Высоких Напряжений при ТПУ, г. Томск, пр. Ленина 2а, к.312.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической
библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 22 ноября 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к. т. н., с. н. с.

М.А. Соловьев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Техническая революция середины XX века, охватившая электронику, энергетику, вычислительную технику и ряд других областей, почти не затронула основные производства, обеспечивающие цивилизацию металлом, энергоносителями, различными химическими полупродуктами, производимыми в больших объемах. Технологии, применяемые в настоящее время в металлургии, химии, в различных областях энергетики, сформировались на базе научных концепций начала XX столетия или даже конца XIX. Например, один из важнейших продуктов современной химической промышленности - полупроводниковый кремний высшего качества в настоящее время получают из моносилана. Наиболее чистый моносилан получают диспропорционированием трихлорсилана. Основы технологического процесса были разработаны десятки лет назад.

Дальнейшее развитие промышленной базы влечет за собой гигантское наращивание объема отдельных производств, неоправданные затраты ресурсов для создания оборудования, истощение полезных ископаемых, металлов и топлива.

Естественным выходом из сложившейся ситуации, очевидно, должен быть переход на новые технологические решения в металлургии, химии, энергетике и ряде других отраслей. Качественные изменения возможны при резком повышении удельной производительности оборудования, т. е. производительности на единицу объема реакционной зоны. Для этого необходимо значительное увеличение температуры в зоне реакции, так как любой химический или металлургический процесс в рамках классической кинетики при этом экспоненциально ускоряется в соответствии с известным законом Аррениуса. Нагрев зоны реакции и реагентов до такой температуры требует также экспоненциального увеличения расхода энергоносителей, поэтому необходимы новые пути увеличения производительности традиционных производств.

Этим требованиям отвечает совмещение реакционной зоны с газоразрядной, что позволяет локально нагревать реагенты до высоких температур без нагрева стенок реактора. Данные условия легко реализуются при возбуждении реагентной газовой смеси непрерывным электронным пучком, в дуговом разряде.

Следующий шаг по снижению энергозатрат на проведение химического процесса – использование неравновесных процессов, характеризующихся значительным превышением запаса энергии на внутренних степенях свободы молекул по сравнению с термодинамически равновесным состоянием. В этом случае температура газа не превышает 300-400K, что значительно облегчает решение проблемы закалки (стабилизации) продуктов химического процесса.

Кроме того, протекающие при импульсном воздействии плазмохимические процессы имеют ряд преимуществ, позволяющие при

их использовании в традиционных производствах увеличить производительность. К ним относятся организация плазмо-каталитических процессов, протекающих при возбуждении газо-фазных смесей импульсным источником плазмы. Кроме того, условия, реализуемые при импульсном возбуждении газовых смесей, благоприятны для организации цепных химических процессов. В этих условиях на получение требуемых продуктов расходуется энергия не только источника импульсного возбуждения, но и химическая энергия исходной реагентной смеси.

Большинство работ, посвященных исследованию разложения газо-фазных соединений в неравновесных плазмохимических процессах, было выполнено с целью решения экологических задач. Объектом исследования были топочные газы (оксиды азота, серы и др.), органические газо-фазные отходы (стирол, этан и др.), причем их концентрация в исследуемых смесях газов была незначительна. Внедрение неравновесных плазмохимических процессов в основные технологические процессы является очень важной задачей и позволит во многих случаях кардинально решить и проблемы экологии.

Основной целью представленной работы является исследование возможности использования импульсного электронного пучка (ЭП) в технологических переделах современного химического производства. В качестве объектов исследований были выбраны химические соединения, удовлетворяющие следующим требованиям:

- возможность переработки в газо-фазном или паро-фазном состоянии.
- большие объемы имеющегося сырья для переработки
- экологическая опасность исходного сырья
- актуальность снижения энергозатрат на переработку

Экспериментальные исследования выполнены на смеси тетрахлорида кремния (SiCl_4) с водородом и аргоном, а также смеси гексафторида вольфрама (WF_6) с азотом и аргоном при давлении реагентной смеси 100-760 Торр.

Основными задачами данной работы являются:

1. Исследование плазмохимических процессов диссоциации тетрахлорида кремния при воздействии импульсного электронного пучка.
2. Исследование процессов прямого восстановления вольфрама из гексафторида вольфрама при возбуждении импульсным электронным пучком.
3. Разработка методики оперативного контроля плазмохимического процесса при возбуждении импульсным источником энергии в условиях интенсивного кластерообразования и воздействия агрессивных веществ.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Разработана оригинальная радиационно-акустическая диагностика процессов, протекающих в замкнутом реакторе, которая позволяет оперативно и с высокой точностью одновременно измерять энергозатраты электронного пучка на инициирование плазмохимических процессов и степень конверсии исходной реагентной смеси в условиях образования агрессивных соединений, а также регистрировать образование кластеров.

2. Выполненные исследования процессов восстановления вольфрама при воздействии импульсного электронного пучка с параметрами: энергия электронов 250 кэВ, ток пучка в максимуме 8 кА, длительность импульса на полувысоте 60 нс, на газо-фазную смесь гексафторида вольфрама с азотом и аргоном впервые показали, что разложение WF_6 реализуется в цепном плазмохимическом процессе, в котором основной источник энергии - конденсация атомов восстановленного металла.

3. Впервые экспериментально показано, что при разложении тетрахлорида кремния импульсным электронным пучком источниками энергии процесса диссоциации молекул $SiCl_4$, кроме энергии электронов пучка, являются экзотермическая реакция продуктов диссоциации и энергия, выделяющаяся при конденсации атомов восстановленного кремния.

Практическая ценность работы заключается в том, что на основе выполненных исследований разработан способ разложения галогенидов вольфрама и кремния, который позволяет значительно снизить энергозатраты за счет организации цепного плазмохимического процесса. Разработанный способ позволяет повысить экономичность утилизации отходов химической промышленности. Продукты разложения - соединение галогена с водородом и ультрадисперсные порошки восстановленного металла представляют практическую ценность для применения в промышленности. Разработанная радиационно-акустическая методика позволяет оперативно контролировать ход плазмохимического процесса диссоциации галогенидов вольфрама и кремния импульсным электронным пучком.

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждается использованием независимых экспериментальных методик, сопоставлением результатов экспериментов и численных оценок. Полученные результаты не противоречат существующим представлениям о механизмах плазмохимических процессов и цепных реакциях в газо-фазных соединениях.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Оригинальная радиационно-акустическая диагностика процессов, протекающих в замкнутом реакторе, которая позволяет оперативно и с точностью до 10% одновременно измерять потери энергии электронного пучка на инициирование плазмохимических процессов, степень конверсии исходной реагентной смеси, а также регистрировать образование кластеров. Используемая диагностика применима в условиях образования агрессивных соединений.

2. Механизм цепного плазмохимического процесса восстановления вольфрама из гексафторида вольфрама и кремния из тетрахлорида кремния в смеси с восстановителем (водородом или азотом) при воздействии импульсного электронного пучка с параметрами: ток пучка в максимуме 8 кА, длительность импульса на полувывсоте 60 нс.

3. Основные источники энергии цепного плазмохимического процесса диссоциации галогенидов вольфрама и кремния, иницируемого импульсным электронным пучком - конденсация атомов восстановленного металла и кремния, а также экзотермические реакции продуктов разложения галогенида.

Апробация. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

10 Международная научная школа-семинар “Физика импульсных разрядов в конденсированных средах”, Украина, Николаев, август 2001;

Международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале», Улан-Удэ, 2001;

Восьмая международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах», Кемерово, 2001;

6 Russian-Korean International Symposium on science and technology, Russia, Novosibirsk, 2002.

III международная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», Томск, 2002;

VI Всероссийская (международная) конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», Москва, Томск, 2002;

Международная конференция «Кристаллизация в наносистемах», Иваново, 2002;

3 Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, Плес, 2002.

3rd International Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications (ISPP2002), China, 2002.

Публикации. По результатам исследований по теме диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых журналах, 10 докладов в материалах конференций, получен 1 патент РФ.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 148 стр., содержит 63 рис., 7 таблиц. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, дана краткая характеристика исследуемых проблем, сформулирована цель работы. Кратко изложено содержание, структура диссертации и перечислены основные результаты. Во введении также сформулированы выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приведен анализ различных способов инициирования газо-фазных химических реакций, использующихся в настоящее время. Показано, что колебательное возбуждение молекул является наиболее эффективным способом инициирования. В этом случае 80-90% энергии, запасенной на колебательных степенях свободы молекул, расходуется на диссоциацию возбужденных молекул. Рассмотрены различные физико-химические процессы, в которых формируется неравновесное распределение энергии возбужденной молекулы по степеням свободы при значительном превышении энергозапаса на колебательных уровнях энергии по сравнению с энергией поступательного движения молекулы (экзотермические реакции, газодинамическое расширение, возбуждение электронным ударом и др.). Обзор экспериментальных и теоретических работ показал высокую эффективность колебательного возбуждения молекул электронным ударом. При энергии набегающего электрона 1-2 эВ более 80% его энергии поступает на колебательные степени свободы молекулы.

Анализ экспериментальных работ, посвященных разложению различных соединений (NO , NO_2 , SO , CO , CS_2 и др.) импульсным электронным пучком показал, что во многих случаях энергозатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа ниже ее энергии диссоциации. Это указывает на протекание цепных плазмохимических процессов, иницируемых электронами пучка.

В первой главе также подробно рассмотрены различные механизмы цепных процессов, протекающих в газо-фазных реакциях (радикальный механизм, цепные процессы с энергетическим ветвлением и др.). Обзор работ показал важность в организации цепного процесса экзотермических реакций, избыточная энергия которых в основном поступает на колебательные уровни продуктов реакции и в дальнейшем может использоваться на разложение молекул исходной газо-фазной смеси.

Литературный обзор позволяет сделать следующие выводы:

1. На настоящий момент не изучена возможность организации цепных плазмохимических процессов под воздействием импульсного электронного пучка в широком классе химических соединений - галогенидах металлов. Продукты разложения галогенидов (атомарный

фтор, хлор и др.) могут вступать в экзотермические реакции с выделением больших количеств энергии, которая может использоваться на диссоциацию исходных молекул.

2. Не исследована возможность организации цепного процесса разложения газо-фазных соединений металлов при кластерообразовании атомов восстановленного металла. Не изучена возможность использования энергии, выделяющейся при конденсации (продуктов реакции или исходных молекул) на разложение молекул исходной реакгентной смеси.

3. Отсутствует методика прямого измерения энерговклада импульсного источника энергии в газо-фазную смесь при одновременном измерении степени конверсии в условиях интенсивного кластерообразования и формирования агрессивных продуктов реакции.

Во второй главе описана разработанная экспериментальная установка на базе ускорителя ТЕМП, переоборудованного в режим генерации электронного пучка. Параметры ускорителя: энергия электронов до 250 кэВ, выведенный ток пучка 8 кА (в максимуме), длительность импульса на полувысоте 60 нс, частота следования импульсов до 0.25 Гц. Катод диода выполнен из графита, его диаметр 60 мм. В качестве анода используется титановая фольга толщиной 50 мкм. Для диагностики полного тока электронного пучка, прошедшего в реактор, на выходе плазмохимического реактора (ПХР) устанавливался цилиндр Фарадея. Кроме цилиндра Фарадея использовали пояс Роговского, шунт обратного тока (контроль параметров тока пучка на входе в ПХР); калориметр (измерение полной энергии, переносимой электронным пучком); фольговый спектрометр (измерение энергетического спектра электронного пучка).

Представлены конструкции разработанных ПХР, которые обеспечивают возможность исследования плазмохимических процессов при давлении до 1000 Торр, в температурном диапазоне 20-200 °С и при использовании агрессивных газо-фазных соединений. Основная часть экспериментов выполнена на большом ПХР, представляющим собой цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 90 мм и длиной 300 мм.

Для определения состава исходной реакгентной смеси газов и продуктов плазмохимических процессов использовали масс-спектрометр МХ-7304 (диапазон массовых чисел 1-200). Масс-спектрометр использовался для определения состава исходной смеси газов и продуктов реакции при исследовании диссоциации тетрахлорида кремния и углеводородов. Гексафторид вольфрама имеет молекулярную массу больше, чем верхний предел масс МХ-7304 и поэтому эксперименты по разложению WF_6 проводили без использования масс-спектрометра. Для определения состава исходной реакгентной смеси газов и продуктов плазмохимических процессов использовали также газо-фазный хроматограф GCHF-18.3.

Одним из достаточно надежных методов определения состава газовых смесей является их вымораживание с последующим постепенным

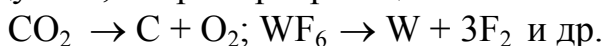
выпариванием и снятием при этом зависимости давления от температуры при постоянном объеме. В работе использовалось несколько устройств, использующих этот метод анализа газовых смесей.

В третьей главе работы представлена разработанная радиационно-акустическая диагностика процессов, протекающих в замкнутом реакторе. Анализ плазмохимических процессов, протекающих в газах при возбуждении импульсным электронным пучком, требует количественных измерений затрат энергии на проведение химических реакций, степени конверсии исходной реагентной смеси. В некоторых случаях - агрессивная реагентная среда, интенсивное образование твердых продуктов реакции (например, при восстановлении металлов из окислов или галогенидов), использование стандартного оборудования затруднено. Хлористый водород вызывает нарушение прозрачности оптических окон реактора, что значительно усложняет диагностику процессов с помощью спектроскопии. Кроме того, стандартные методики (масс-спектрометрия, анализ спектров излучения или поглощения) требуют сложного оборудования, времени для проведения замеров и обработки результатов анализа.

При диссипации энергии импульсного источника возбуждения (импульсный СВЧ-разряд, импульсный электронный пучок, газовый разряд и др.) в замкнутом плазмохимическом реакторе в результате радиационно-акустического эффекта образуются акустические колебания, обусловленные неоднородностью возбуждения (и соответственно нагрева) реагентных газов. Измерение параметров звуковых волн не требует сложного оборудования, но дает информацию о процессах, протекающих в плазмохимическом реакторе.

Разработанная оригинальная методика позволяет оперативно и с высокой точностью одновременно измерять энергозатраты электронного пучка на инициирование плазмохимических процессов и степень конверсии исходной реагентной смеси. Показано, что данная методика позволяет регистрировать образование ультрадисперсных частиц в объеме реактора.

Измерение частоты звуковых колебаний, генерируемых при диссипации энергии импульсного источника возбуждения, позволяет контролировать ход плазмохимической реакции при образовании твердых продуктов, например в реакции



При этом минимальная степень конверсии исходного газа, которая может быть зарегистрирована по изменению частоты, не превышает 2% при достигнутой точности измерения частоты. Слабое затухание звуковых волн позволяет измерять частоту колебаний с точностью до 0.5%. Зависимость частоты звуковых колебаний в ПХР от отношения показателя адиабаты к молярной массе для исследованных однокомпонентных газов (Ar, N₂, O₂, CH₄) показана на рис. 1 для реакторов длиной 11.5 и 30 см. Точки соответствуют экспериментальным данным, прямые линии – расчет по полученной формуле (1) при $l = 11.5$ см (1) и 30 см (2).

$$f_n = \frac{1}{2 \cdot l} \sqrt{\frac{\gamma R T}{\mu}}, \quad (1)$$

где l – длина реактора, γ – показатель адиабаты, R – универсальная газовая постоянная, T и μ – температура и молярная масса газа в реакторе.

Из рисунка видно, что в исследуемом диапазоне частот звуковые колебания хорошо описываются соотношением для идеальных газов.

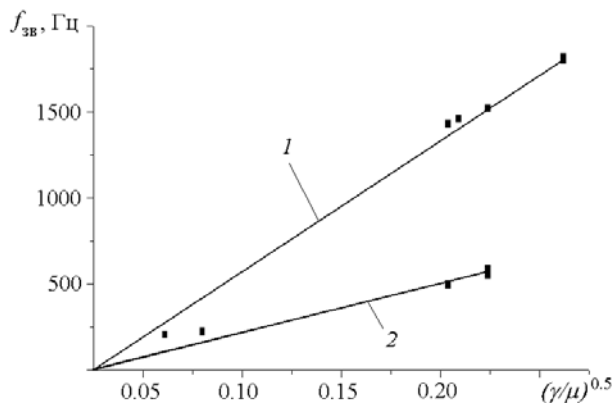


Рис. 1 - Зависимость частоты звуковых колебаний в ПХР длиной 11,5 (1) и 30 см (2) от отношения показателя адиабаты к молярной массе однокомпонентных газов.

В реальных плазмо-химических реакциях используются многокомпонентные газовые смеси, и продукты реакции также составляют смесь газов. При расчете частоты звуковых колебаний нужно учитывать

весовой коэффициент каждой компоненты газовой смеси и расчет вести по полученной формуле (2):

$$f_{zv} = \frac{\sqrt{RT} \sqrt{\sum_i \gamma_i P_i}}{2l \sqrt{\sum_i \mu_i P_i}}, \quad (2)$$

где γ_i , μ_i - соответственно показатель адиабаты и молярная масса i -й компоненты, P_i – ее парциальное давление.

Выполненные измерения частоты звуковых колебаний, возникающих в ПХР при инъекции ЭП в двух- и трехкомпонентные смеси, показали, что при расчете по формуле (2) расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 10%, а на частотах ниже 400 Гц – менее 5%. Зависимость частоты звуковых колебаний, возникающих в ПХР при инъекции электронного пучка в двух- и трехкомпонентные смеси от параметра φ :

$$\varphi = \frac{\sqrt{\sum_i \gamma_i P_i}}{\sqrt{\sum_i \mu_i P_i}},$$

показана на рисунке 2. Точки соответствуют экспериментальным значениям, линия – расчету по формуле (2).

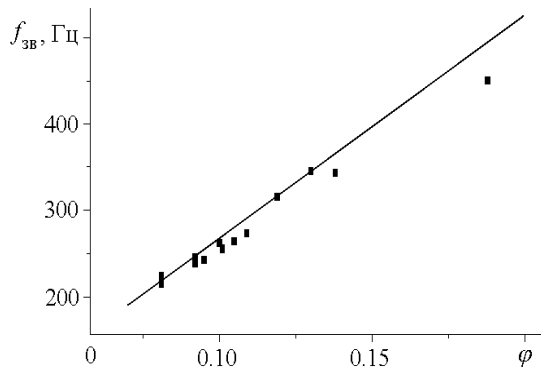


Рис. 2 - Зависимость частоты звуковых колебаний в ПХР длиной 30 см от параметра ϕ для смеси газов.

Путем несложных выкладок можно показать, что для химической реакции, у которой исходная смесь реагентов и конечная после реакции смесь представляют собой газ и сумма показателей адиабаты исходной реагентной смеси равна сумме показателей адиабаты продуктов реакции, после реакции частота звуковых колебаний равна частоте колебаний в исходной смеси. Но если в результате реакции образуются твердые или жидкие продукты, то частота звуковых волн будет меняться.

Кроме исследования фазовых переходов в объеме реактора при инжекции электронного пучка в реагентную смесь, разработанная радиационно-акустическая диагностика позволяет регистрировать образование аэрозоля. Наличие в газе частиц, размеры которых значительно больше размеров молекул газа, вызывает увеличение затухания звуковых волн, распространяющихся в газе. Для контроля процесса образования частиц в объеме реактора можно измерять затухание акустических колебаний, но для этого необходимо оценивать затухание звука в реакторе в случае отсутствия микрочастиц или аэрозоля.

Для звуковой волны, распространяющейся в замкнутой с обеих сторон трубе, получено соотношение для коэффициента поглощения с учетом поглощения звука при распространении в неограниченном газе, поглощения из-за отражения от боковых стенок трубы при распространении вдоль трубы, поглощения при отражении на торцах трубы и поглощения из-за трения о стенки трубы:

$$\alpha = \left(\frac{K_1}{r_0} + \frac{K_2}{l} \right) \sqrt{\frac{f_{zb}}{P}} \quad , \quad (3)$$

где r_0 и l – радиус и длина реактора в см, f_{zb} – частота звуковых волн в Гц, P – давление газа в Торр.

Значения коэффициентов K_1 и K_2 для исследованных газов рассчитаны по формулам, приведенным в диссертации и сведены в таблицу. Для азота,

аргона и кислорода расхождение расчетных и экспериментальных значений коэффициента поглощения не превышает 30%. Для звуковых волн, генерируемых при диссипации импульсного электронного пучка в парофазном WF_6 экспериментально определенные значения коэффициента поглощения значительно превышают (в 14-15 раз) рассчитанные по формуле (3). Это может быть обусловлено образованием кластеров в реакторе при инжекции электронного пучка. Наличие крупных частиц в объеме газа ведет к увеличению поглощения звуковых волн. При инжекции ЭП в WF_6 происходит прямое восстановление вольфрама в виде наноразмерных частиц, вызывающее не только рост частоты звуковых волн, но и значительное увеличение поглощения энергии звуковых колебаний.

Широкое применение импульсных электронных пучков для накачки газовых лазеров, инициирования неравновесных плазмохимических процессов потребовало разработки простых и надежных методов измерения энерговклада электронного пучка в газ. Для измерения энерговклада обычно используют калориметр, установленный в конце реактора. Но выполненные нами исследования показали, что при давлении газа в реакторе выше 200 Торр искажаются показания калориметра нагреваемым газом. В ряде работ для замкнутых реакторов предложено оценивать энерговклад по изменению давления. Но значительная инерционность использованных датчиков (более 0.1 сек.) вносит существенную погрешность, так как при большой энергонапряженности и небольших габаритах реактора за время около 0.1 сек. после импульсной накачки давление в реакторе снижается более чем на 10% из-за охлаждения газа на стенках. Для измерения диссипации энергии электронного пучка в газе нами использовалась экспериментальная установка с малоинерционным датчиком давления (постоянная времени менее 0.3 мс.). Используемый датчик давления также регистрировал звуковые волны в объеме реактора, по амплитуде которых оценивалась их энергия. Для азота и аргона в широком диапазоне давлений (и соответственно энерговклада пучка в газ) получена хорошая корреляция энергии звуковых колебаний с энерговкладом электронного пучка в газ (измеренного по скачку давления), что позволяет по амплитуде звуковых волн оценивать энерговклад пучка в газ. Энергия звуковых волн составила около 0.2% энергии электронного пучка, поглощенной в газе.

В отличие от способа измерения энерговклада электронного пучка в газ по скачку давления в замкнутом реакторе, измерение энерговклада по энергии звуковых волн имеет определенные преимущества. Как показали проведенные исследования, в случае протекания в объеме реактора экзотермических реакций изменение давления обусловлено нагревом газа из-за поглощения энергии электронного пучка и нагревом из-за выделения энергии экзотермических реакций. Но энергия звуковых волн при этом составляла 0.2% энергии электронного пучка, поглощенной в газе. Поэтому по энергии звуковых волн мы можем оценивать энерговклад

электронного пучка в газ при протекании в объеме реактора экзотермических реакций.

На радиационно-акустическую диагностику фазовых превращений в газовой смеси и способ измерения энергии импульсного электронного пучка, поглощенной газом, по энергии звуковых волн, поданы заявки на патент РФ, которые прошли формальную экспертизу.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования разложения тетрахлорида кремния (в смеси с разными газами) импульсным электронным пучком, выполненные на разработанной установке. В настоящее время и на ближайшую перспективу полупроводниковый кремний остается основным исходным материалом для изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем предприятиями электронных отраслей промышленности. На его основе изготавливается 95% всех видов электронных устройств и компонент для целого спектра областей человеческой деятельности, начиная от бытовой и компьютерной техники до промышленной электроники, медицинского оборудования и систем солнечной энергетики. В связи со стремительным развитием данного сектора мировой экономики, снижение затрат на низших, менее рентабельных, технологических переделах получения полупроводникового кремния, остается актуальной задачей у предприятий, производящих кремниевую продукцию. Учитывая, что возможности существующих технологий, основанных на использовании традиционных процессов, в значительной мере исчерпаны, все это стимулирует производителей на поиск и внедрение новых нестандартных решений в технологию получения поликристаллического кремния.

Приведены результаты исследования диссоциации смеси тетрахлорида кремния с водородом и аргоном (двухкомпонентные и трехкомпонентные смеси) при разных парциальных давлениях компонент. Исследования выполнены в широком диапазоне давлений (100-1000 Торр), температур (20-200 °C) и при наложении ведущего магнитного поля. Получены оптимальные режимы разложения SiCl_4 под воздействием электронного пучка. Показано, что реакция разложения SiCl_4 под действием электронного пучка происходит достаточно эффективно (до 60% - убыль). Продукты реакции связываются водородом до образования HCl , а при напуске воздуха в реактор - кислородом и парами воды до образования порошка SiO_x ($x = 1 \div 2$). Дополнительные продукты реакций с массой более 200 на основе силанов в данных экспериментах не могли фиксироваться. Вместе с этим наблюдается (по измерениям методом выпаривания) образование SiH_4 .

Используемая экспериментальная установка позволяла одновременно измерить количество энергии, затрачиваемой электронами пучка на возбуждение газовой смеси и количество SiCl_4 , диссоциированного в ходе плазмохимического процесса. Энергию электронного пучка, поглощенную газовой смесью, мы оценивали по скачку давления в реакторе и по энергии

звуковых волн. При облучении смеси 30 Торр SiCl_4 + 120 Торр H_2 + 300 Торр Ar энергия ЭП, поглощенная газом, составляла 70 Дж за выстрел и равнялась энергии, поглощаемой в реакторе, наполненном аргоном или азотом до давления более 600 Торр. Допуская, что электроны пучка взаимодействуют только с тетрахлоридом кремния, получили, что энергозатраты ЭП на диссоциацию одной молекулы SiCl_4 составляли не более 1.9 эВ (оценка сверху).

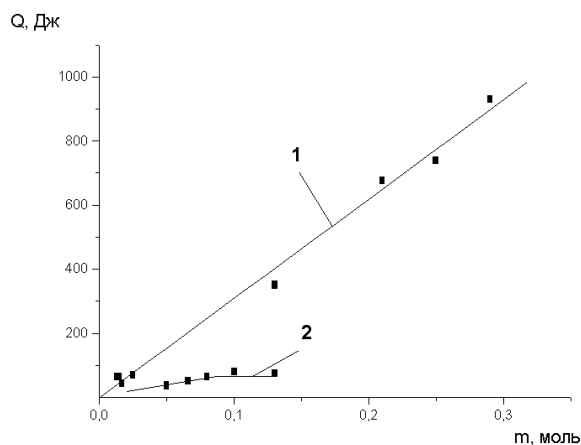


Рис.3. Зависимость энергии, затраченной на нагрев газа в реакторе при инъекции электронного пучка, от массы SiCl_4 (1) и аргона, азота (2).

Расчет значений энергии, затраченной на нагрев тетрахлорида кремния и его смеси с другими газами при инъекции электронного пучка

(кривая 1 рис.3) по показаниям датчика давления показал, что в этом случае выделение энергии на порядок превышает полную энергию пучка и не может быть объяснено диссипацией электронного пучка в газе. Кроме того, ход зависимости 1 в исследуемом диапазоне давлений (и масс газа) отличается от кривой 2 рис.3, что также свидетельствует о другом источнике нагрева SiCl_4 , кроме нагрева газа при инъекции электронного пучка.

Проведенный анализ показал, что причиной низких энергозатрат (существенно меньших энтальпии образования тетрахлорида кремния, равной 6.6 эВ) при воздействии электронного пучка и значительный нагрев газа является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе. Выполненный анализ возможных механизмов организации цепной реакции разложения тетрахлорида кремния (радикальный, плазмокаталитический и ионно-кластерный) показал, что наиболее вероятно совместное действие ионно-кластерного механизма цепной реакции и диссоциации колебательно-возбужденных молекул с участием продуктов разложения в экзотермической реакции. Другие механизмы организации цепного процесса в нашем случае не могут обеспечить баланс энергии между затратами энергии на прямое восстановление кремния и необходимыми затратами энергии с учетом числа диссоциированных молекул SiCl_4 и энергии диссоциации тетрахлорида кремния.

Проведенные исследования разложения тетрахлорида кремния импульсным пучком электронов показали, что разработанная экспериментальная установка позволяет значительно снизить

энергозатраты на проведение процесса и сократить число технологических переделов получения кремния из тетрахлорида кремния

В пятой главе изложены результаты экспериментального исследования воздействия электронного пучка на гексафторид вольфрама на разработанной установке. Все ядерные технологии, связанные с применением урана, основаны на использовании U-235, содержание которого в природном уране составляет 0.7204%, а содержание изотопа U-238 – 99.2739%. Поэтому основная часть урана, извлеченного из руд, находится на отвальных полях разделительных заводов в виде отвального гексафторида урана (ОГФУ). Накопление отвального урана продолжается в США и в Европе с 50-х годов, и с тех пор на отвальных полях накопились миллионы тонн UF_6 . В настоящее время радиоактивные отходы производства атомной энергетики - отвальный гексафторид урана складывают и хранят в специальных емкостях. ОГФУ при небольшом нагревании (температура кипения $56.5^{\circ}C$) легко переходит в газообразное состояние. Проблема переработки и утилизации этих отходов обостряется с каждым годом, так как увеличиваются объемы хранилищ, и понижается их надежность, обусловленная старением емкостей. Кроме того, аккумулируемый в ОГФУ фтор является основным сырьем фторидных технологий. Поэтому решение задачи комплексной переработки ОГФУ с получением твердых устойчивых соединений урана и безводного фтористого водорода (или молекулярного фтора) имеет важное экологическое и экономическое значение.

В связи с опасностью радиоактивного заражения при работе с гексафторидом урана, на стадии отработки технологии переработки UF_6 мы использовали гексафторид вольфрама. По многим своим химико-физическим свойствам гексафторид вольфрама аналогичен гексафториду урана.

При инъекции электронного пучка в плазмохимический реактор, наполненный смесью $WF_6 + N_2 + Ar$, зафиксировано образование пленки синего цвета на стенках реактора после напуска воздуха. Рентгенофазовый анализ вещества пленки показал, что это $W_{20}O_{58}$, следовательно, при напуске воздуха в реактор происходит окисление осажденного вольфрама до $W_{20}O_{58}$. Исследования подложки из нитрида бора, помещенной в реактор, методом вторичной ионной масс-спектрометрии показали, что вольфрам проникает на глубину до 1 микрона, т.е. данным методом возможно создание покрытий с хорошей адгезией к подложке.

Для смеси 120Торр WF_6 +120Торр N_2 +360Торр Ar измерена масса осажденного вольфрама после 28 импульсов. Убыль WF_6 из рабочей смеси, определенная радиационно-акустическим методом, составила 1.2 г за 28 выстрелов, что соответствует разложению $2.4 \cdot 10^{21}$ молекул гексафторида вольфрама. Затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы WF_6 тогда составляют в наших условиях 0.24 эВ. Эти расчеты выполнены при условии, что разложение гексафторида вольфрама

происходит в течение каждой из 28 инъекции электронного пучка в газ. Но, как видно из рис. 4, изменение частоты (и соответственно разложение WF_6) произошло только за 2 выстрела. В этом случае затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы гексафторида вольфрама еще меньше и составляют 0.017 эВ.

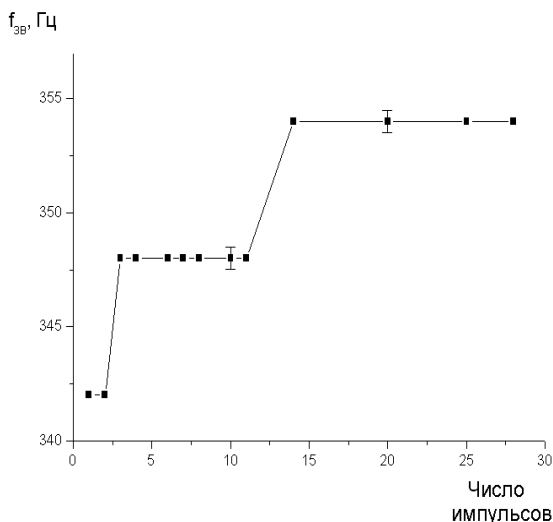


Рис.4. Зависимость частоты звуковых колебаний (f), возникающих в реакторе, от числа импульсов

Причиной anomalно низких энергозатрат (существенно меньших энтальпии образования гексафторида вольфрама – 17.8 эВ) на восстановление вольфрама из WF_6 при воздействии электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе. Выполненный анализ возможных механизмов организации цепной реакции разложения гексафторида вольфрама (радикальный, плазмокаталитический и ионно-кластерный) показал, что наиболее существенный вклад в разложение гексафторида вольфрама вносит ионно-кластерный механизм цепной реакции. Другие механизмы организации цепного процесса в нашем случае не могут обеспечить баланс энергии между затратами энергии на прямое восстановление вольфрама и необходимыми затратами энергии. При воздействии импульсного электронного пучка возможно совместное протекание рассмотренных механизмов.

Исследование затухания звуковых волн, формируемых в реакторе при инъекции электронного пучка, показало, что коэффициент поглощения звуковых волн при вводе электронного пучка в паро-фазный гексафторид вольфрама в 14-15 раз выше, чем расчетное значение по формуле (3), учитывающей затухание гармонических колебаний в замкнутом цилиндрическом реакторе. Значительное увеличение коэффициента поглощения при этом может быть обусловлено образованием кластеров в реакторе при инъекции электронного пучка.

В заключении приведены основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. На базе ускорителя ТЕМП создан оригинальный экспериментальный стенд для исследования процессов разложения газо-фазных соединений импульсным электронным пучком (250 кэВ, 8 кА, 60 нс), который позволяет проводить исследования в широком диапазоне давлений реактентной смеси газов (10-1000 Торр), широком спектре компонент и парциальных давлений.

2. Разработана оригинальная радиационно-акустическая диагностика процессов, протекающих в замкнутом реакторе при воздействии импульсного источника энергии, которая позволяет оперативно и с высокой точностью одновременно измерять энергозатраты электронного пучка на инициирование плазмохимических процессов и степень конверсии исходной реактентной смеси. Используемая диагностика применима в условиях интенсивного образования агрессивных соединений.

3. Разработана радиационно-акустическая диагностика, которая позволяет регистрировать формирование кластеров или аэрозоля в объеме реактора при воздействии импульсного источника энергии.

4. Выполнены экспериментальные исследования по разложению тетраглорид кремния импульсным электронным пучком, которые показали высокую эффективность плазмохимического процесса. Анализ баланса энергии и механизмов диссоциации показал, что электроны пучка иницируют цепной плазмохимический процесс. Установлено, что основными источниками энергии при разложении SiCl_4 в исследуемых условиях являются экзотермические реакции продуктов реакции и процессы конденсации атомов восстановленного кремния.

5. Проведены экспериментальные исследования воздействия импульсного электронного пучка на газо-фазную смесь гексафторида вольфрама с азотом и аргоном. Установлено, что электронный пучок вызывает восстановление вольфрама с образованием ультрадисперсных частиц или пленочного покрытия в зависимости от парциального давления буферного газа. Обнаружено, что энергозатраты электронов пучка на разложение одной молекулы WF_6 значительно ниже ее энергии диссоциации. Показано, что основной источник энергии реализуемого цепного плазмохимического процесса - конденсация атомов восстановленного металла.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ремнев Г.Е, Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Красильников В.А., Гузеева Т.И. Контроль изменения химического состава газов в плазмохимическом реакторе по частоте звуковых волн при конденсации продуктов реакции // Известия вузов. Физика, 2001, №5, с.33.
2. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л., Суслов А.И. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // Известия вузов. Физика, 2001, №7, с.93.
3. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акустический журнал, 2002, том 48, №2, с. 260.
4. Pushkarev A.I., Pushkarev M.A., Remnev G.E. Sound waves generated due to the absorption of a pulsed electron beam in gas // Acoustic Physics, v.48, N 2, 2002, p.p. 220-224.
5. Ремнев Г.Е, Пушкарев А.И., Пушкарев М.А, Жуков Л.Л. Диагностика неравновесных плазмохимических процессов малоинерционным дифференциальным датчиком давления // 10 Международная Научная школа-семинар “Физика импульсных разрядов в конденсированных средах”, Тезисы докладов. Украина, Николаев, август 2001, с.53.
6. Ремнев Г. Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л. Восстановление химических элементов в неравновесных плазмохимических процессах, инициируемых мощным импульсным электронным пучком // Международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале», Материалы конференции, Улан-Удэ, 2001.
7. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. Контроль образования наночастиц в гексафториде вольфрама по звуковым волнам при инжекции сильноточного импульсного электронного пучка // Физико-химические процессы в неорганических материалах: Тезисы докладов Восьмой международной конференции: В 3 т. Т. 2. -Кемерово: Кузбассвуиздат, 2001. – с. 303-304.
8. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Pushkarev M. A. Chain reactions of halogenides recovery by pulsed high-current electron beam // The 6 Russian-Korean International Symposium on science and technology, Russia, Novosibirsk, 2002, p. 315-319.
9. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. Радиационно-стимулированное разложение галогенидов под воздействием импульсного сильноточного электронного пучка // ТРУДЫ III международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» Томск, 2002, с. 371-372.

10. Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А. Образование ультрадисперсных порошков в цепных плазмохимических процессах, инициируемых импульсным электронным пучком // В кн. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы VI Всероссийской (международной) конференции. М : МИФИ 2002 428 с.
11. Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А. Влияние кластерообразования вольфрама на цепной характер диссоциации гексафторида вольфрама при воздействии импульсного электронного пучка // Материалы международной конференции «Кристаллизация в наносистемах», Иваново, 2002, с.140.
12. Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А. Исследование восстановления галогенидов импульсным сильноточным электронным пучком // Материалы 3 Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Плес, 2002 (электронный вариант).
13. Kondratev N.A., Pushkarev A.I., Remnev G.E., Pushkarev M.A. Investigation of interaction pulse power electron beams with vapor hexafluoride tungsten // Proceedings of 3rd International Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications (ISPP2002), China, 2002, p.152-155.
14. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Pushkarev M.A., Kuznetsov F. A., Reznitchenko M.F. High-current pulsed electron beam application for silicon reduction // Proceedings of 3rd International Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications (ISPP2002), China, 2002, p. 326-331.
15. Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Кондратьев Н.А., Телин А.Г., Свирский Д.С., Исмагилов Т.А., Шадымухамедов С.А. Гелеобразующий полимерный материал для выравнивания профиля приемистости и водоизоляции скважин и способ и установка для его получения. Патент РФ № 2180393, опубл. 10. 03. 2002 г.