

## **Abschlussbericht**

zu dem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt

# **Innovatives Herstellungsverfahren für Solarsilizium**

mit dem Aktenzeichen 28408/02

Antragsteller:	JPM Silicon GmbH, Braunschweig
Projektleiter:	Dipl.-Ing. Jan-Philipp Mai
Verfasser:	Dipl.-Ing. Jan-Philipp Mai, Priv.-Doz. Dr.-Ing. Gabriele Raabe
Projektpartner:	TU Braunschweig, Institut für Thermodynamik Sindlhauser Materials GmbH, Kempten

**Braunschweig, August 2017**

---

## Inhalt

Exposé .....	1
1 Einleitung.....	1
2 Zielsetzung und Aufgabenstellung .....	2
3 Die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen.....	3
3.1 Funktion, Aufbau und Betrieb des Mikrowellenofens .....	4
3.1.1 Grundlagen der Mikrowellenerwärmung.....	4
3.1.2 Aufbau und Funktion des Mikrowellenofens und seiner Komponenten .....	5
3.1.3 Versuchsaufbau .....	8
3.2 Reaktionsbedingungen der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen.....	8
3.2.1 Thermodynamischen Reaktionsbedingungen .....	9
3.2.2 Der Keramiktiegel als Reaktionsraum .....	9
3.2.3 Einflussfaktoren auf die Siliziumqualität .....	10
3.2.4 Rohstoffe .....	10
3.2.5 Werkstoffe.....	11
3.3 Veredelung von Silizium über Filtration .....	12
4 Experimentelle Untersuchung.....	13
4.1 Reaktionsbedingungen im Mikrowellenofen und ihr Einfluss auf die Siliziumausbeute .....	13
4.1.1 Grundlagen der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen.....	13
4.1.2 Pellets zur Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen .....	17
4.2 Einfluss auf die Siliziumqualität.....	19
4.2.1 Rohstoffe .....	19
4.2.2 Werkstoffe.....	22
4.3 Filtration von Silizium .....	23
5 Simulationen.....	26
5.1 Molekulare Simulationen mit ReaxFF zum Kondensationsverhalten von SiO .....	26
5.2 Simulationen mit COMSOL Multiphysics® .....	30
5.2.1 Die elektromagnetische Feldverteilung im Mikrowellenresonator .....	32
5.2.2 Die Temperaturverteilung.....	35
5.2.3 Erwärmung von Pellets.....	36
5.3 Systemsimulation .....	38
6 Diskussion.....	39
6.1 Experimentelle Ergebnisse .....	39
6.2 Technische Machbarkeit .....	40
6.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	41

---

---

7	Zusammenfassung und Ausblick .....	42
8	Literaturverzeichnis.....	43

---

## Exposé

Das abgeschlossene Vorhaben zielt auf die Bereitstellung von kostengünstigem Solarsilizium für weniger als 10 €/kg. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit dem entwickelten Mikrowellenprozess solarfähiges Silizium darstellen lässt, wobei die notwendige Reinheit erst nach einer gerichteten Erstarrung erreicht wird. Derzeit besitzt das so erzeugte Silizium eine Reinheit von > 99,99% vor der Kristallisation. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt einzig von den Rohstoffkosten ab, so dass mit der Erprobung nachwachsender Rohstoffe begonnen wurde, was einen vielversprechenden Ansatz für die weitere Kostenreduktion darstellt. In dem Projekt konnte Silizium aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Damit ist das gesteckte Kostenziel erreichbar. Die technische Machbarkeit des Verfahrens setzt jedoch Werkstoffe voraus, die den Reaktionsbedingungen standhalten und die eingesetzten Rohstoffe bzw. das gewonnene Silizium nicht verunreinigen. Bisher erfüllt lediglich Bornitrid die Anforderungen durch die Reaktionsbedingungen und den Mikrowellenprozess, wobei das Silizium durch Bor verunreinigt wird. Durch die Aufbringung einer geeigneten Trennschicht zwischen dem eingesetzten Bornitrid und den Rohstoffen soll der Eintrag von Verunreinigungen minimiert werden. Sinnvolle und in der Siliziumgewinnung genutzt Werkstoffe wie Siliziumcarbid lassen sich jedoch noch nicht in der ausreichenden Schichtdicke aufbringen. Die durchgeführten Simulationen auf Komponenten und Systemebene mit COMSOL Multiphysics® sowie auf molekularer Ebene mit ReaxFF belegen erneut die Bedeutung von Siliziummonoxid als Zwischenprodukt in der Siliziumgewinnung. Dies kann auch in den durchgeführten Experimenten nachgewiesen werden. Die erprobte Filtration zur Veredlung von Silizium eignet sich zur Reinigung von Siliziumschmelzen, so dass aus dem Projekt eine wirtschaftlich und technisch machbare Möglichkeit zur Verwertung, der in der Solarindustrie anfallenden Siliziumabfälle entstanden ist. Mit der Umsetzung der Technologie in der Industrie wurde bereits begonnen. Somit können die heute anfallenden 144.000 Tonnen Solarsiliziumabfall, was rund der Hälfte des heute produzierten Solarsiliziums entspricht, wieder in den Silizium-Rohstoffkreislauf zurückgeführt werden.

## 1 Einleitung

Ausgangsmaterial aller Verfahren zur Herstellung von Solarsilizium (engl. *solar grade silicon* (sog-Si)) ist metallurgisches Silizium (mg-Si), das konventionell im Lichtbogenofen gewonnen wird. Bei einem Energieaufwand von 10-11 kWh/kg entsteht metallurgisches Silizium mit einer Reinheit von rund 98,5% [CL12]. Es folgt eine aufwendige Reinigung mit einem Energieaufwand von ca. 100 kWh/kg, um die für die Weiterverarbeitung gewünschte Reinheit von mehr als 99,9999 % zu erhalten. Anstelle der Veredelung des metallurgischen Siliziums über die Gasphase bei der klassischen Route wird bei der Produktion des so genannten *upgraded metallurgical grade silicon* (UMG-Silizium) das metallurgische Silizium durch Schmelz- und Extraktionsprozesses gereinigt. Eine weitere alternative Technologie zur Gewinnung von solarfähigem Silizium ist die Direktreduktion, bei der bereits die eingesetzten Rohstoffe veredelt werden.

Im abgeschlossenen Forschungsprojekt wurde ein Mikrowellenverfahren zur Gewinnung von Silizium hinsichtlich seines Potenzials in der alternativen Route zur Herstellung von Solarsilizium durch Direktreduktion analysiert. Hierfür wurden konventionelle, hochreine Ausgangsstoffe in Form von Quarzmehl und Carbon Black (Ruß) genutzt. Aufgrund der feinen Körnung können die Rohstoffe nicht direkt verwendet werden, sondern kommen in der Form von Pellets zum Einsatz. Anhand der Analyse der Prozesskette wurde ermittelt, mit welchen Kosten sich im Mikrowellenofen solarfähiges Silizium durch die Direktreduktion gewinnen lässt. Die Grundlagen für die Direktreduktion im Mikrowellenofen,

---

die Aufbereitung der Rohstoffe und die Auswahl geeigneter Werkstoffe werde in Kapitel 3 beschrieben.

Um eine möglichst hohe Reinheit des Siliziums im Mikrowellenprozess erreichen zu können, ist es erforderlich, den Eintrag von Verunreinigungen aus dem Reaktionstiegel bzw. Wandung der Reaktionskammer zu minimieren. Daher wurden mikrowellengeeigneten Keramiken oder Beschichtungen für den Reaktionsraum erprobt. In Zusammenarbeit mit dem Keramikspezialisten, der Sindlhauser Materials GmbH, wurden geeignete Verbundkeramiken und Beschichtungen für den Mikrowellenprozess getestet. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 4 dargestellt.

Die unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften der Rohstoffe erfordern abhängig vom Ausgangsmaterial eine Anpassung der Prozessführung im Mikrowellenofen, um eine energieeffiziente Umsetzung mit optimaler Ausbeute realisieren zu können. Mit COMSOL Multiphysics® Simulationen [Zie13, Pie14] konnten bereits vielversprechende Ergebnisse zur Vorausberechnung des aus der elektromagnetischen Feldverteilung resultierenden Temperaturprofils im Reaktionsraum erzielt werden. Das Simulationsmodell wurde daher für die Beschreibung von Pellets verschiedener Größe, Form und Zusammensetzung getestet und erweitert. Ergänzend wurden theoretische Untersuchungen mittels reaktiver Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, um mögliche chemische Reaktionen identifizieren zu können. Die durchgeführten Simulationen werden in Kapitel 5 beschrieben.

## 2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Gegenstand des Projekts ist die Gewinnung von solarfähigem Silizium durch die Direktreduktion aus hochreinen Ausgangsstoffen. Aus diesen unterschiedlichen Rohstoffen wurde im Mikrowellenofen Silizium erzeugt und durch das Fraunhofer Centrum für Silizium-Photovoltaik chemische analysiert.

Neben der Untersuchung zum Einfluss der eingesetzten Rohstoffe auf die Qualität des Siliziums lag ein Schwerpunkt des Projekts auch auf der Identifizierung und Erprobung von geeigneten keramischen Verbundsystemen oder Beschichtungsmaterialien für die Wandung des Reaktionsraums sowie von Filtermaterialien, um den potenziellen Eintrag von Verunreinigungen aus dem Tiegel- oder Ofenmaterial zu verhindern.

Abhängig von den ausgewählten Ausgangsmaterialien wurde auch die Prozessführung, d.h. die Temperaturverteilung und die Mikrowellenfeldstärke optimiert, um einen energieeffizienten Prozess mit bestmöglicher Ausbeute und Qualität des gewonnenen Siliziums zu gewährleisten. Dafür wurden bestehende Multiphysics-Simulationsmodelle weiterentwickeln, um Temperaturverteilung, Wärmeverluste und mögliche Reaktionsmechanismen bei der Direktreduktion von Pellets abbilden zu können.

In dem abgeschlossenen Forschungsprojekt wurden die folgenden Aufgaben und Zielsetzungen bearbeitet:

- **Direktreduktion im Mikrowellenofen:**
  - Untersuchungen zum Einfluss der eingesetzten Pelletarten und -zusammensetzungen auf die Qualität des Siliziums.
  - Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter Temperatur und Mikrowellenfeldstärke auf die Ausbeute und Qualität des gewonnenen Siliziums.
  - Bewertung der Materialeignung für die Herstellung von Solarzellen/Solarsilizium über die chemische Analyse mittels ICP-MS.

- 
- **Entwicklung und Erprobung von Werkstoffen für den Mikrowellenprozess:**
    - Identifizierung von mikrowellengeeigneten, inerten Keramiken, Beschichtungen und Filtermaterialien für den Temperaturbereich des Mikrowellenprozesses.
    - Entwicklung und Erprobung eines geeigneten keramischen Verbundsystems zur Vermeidung von potenziellen Verunreinigungsquellen.
    - Entwicklung und Erprobung eines geeigneten Filterwerkstoffs zur kontaminationsfreien Entnahme des Siliziums.
  
  - **Multiphysics-Simulationen zur Abbildung und Optimierung des Prozesses**
    - Erweiterung eines COMSOL-Multiphysics-Modells zur Abbildung des Mikrowellenprozesses abhängig von den eingesetzten Rohstoffen (Pellets) und Werkstoffen der Reaktionszone.
    - Theoretische Untersuchungen zu möglichen Reaktionen im Mikrowellenprozess mittels reaktiver ReaxFF-MD-Simulationen.
    - Gesamtsystemsimulation mit einer Kopplung der Simulationsumgebungen Dymola® Modelica® und COMSOL® über den TISC®-Co-Simulationsumgebung.

Letztendlich wurde durch die **Projektergebnisse** die Quantifizierung

- der **Produktkosten** für die Gewinnung von solarfähigem Silizium durch die **Direktreduktion** im Mikrowellenofen (Kostenziel von < 10 EUR/kg)
- der **Produktqualität** und des **Energieverbrauchs**

möglich. Abweichung von der Antragstellung war eine Umsetzung des Siliziums zu Kristallen und letztlich Wafern nicht möglich. Die für die Kristallisation nötigen Mengen konnten nicht erzeugt werden und das Silizium ist weiterhin stark durch Bor aus dem direkten Kontakt mit Bornitrid verunreinigt. Erst ein geeignetes Keramiksystem schafft die hierfür nötigen Voraussetzungen.

### 3 Die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen

Die grundlegenden Untersuchungen werden an einem Labormikrowellenofen mit einer Frequenz von 2,455 GHz und einer Mikrowellenleistung von 6 kW durchgeführt. Die Anlage wird dabei unter Schutzgas betrieben, so dass eine sauerstoffarme Atmosphäre vorliegt. Der Mikrowellenofen ist derart ausgeführt, dass die erzeugten Mikrowellen aufgeteilt werden und die Wellen von zwei gegenüberliegenden Seiten in die Mikrowellenkammer eingespeist werden [RMK13]. Hierdurch entsteht ein definiertes, hochenergetisches Mikrowellenfeld. Im weiteren Projektverlauf wurden zwei weitere Mikrowellenkammern gebaut und getestet, die in Abbildung 1 dargestellt werden.



Abbildung 1: Größere Mikrowellenkammer (links) und Hohlleiterkammer (rechts) zur Erprobung

Die in Abbildung 1 gezeigte größere Mikrowellenkammer erlaubt es dabei mehrere hundert Gramm Rohstoff zu Silizium umzusetzen, so dass die für die Kristallisation benötigten Mengen an Silizium erzeugt werden können. Die Skalierung der Versuchsmengen ist jedoch erst möglich, wenn geeignete Keramiken zum Einsatz kommen können. Dies war bisher nicht möglich. Daher wurde für die weitere Erprobung ein kleinerer Resonator entwickelt (siehe Hohlleiterkammer in Abbildung 1) mit dem Ziel einen möglichst hohen und effizienten Leistungseintrag zu realisieren. Dadurch können spätere Skalierungsrisiken minimiert werden. Durch die Vereinfachung der Kammer können die Herstellungskosten gesenkt und der Betrieb vereinfacht werden. Das Konzept bildet den ersten Grundstein für die industrielle Anwendung.

### 3.1 Funktion, Aufbau und Betrieb des Mikrowellenofens

Als Mikrowellen werden elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz von 1 bis 300 GHz bezeichnet, wobei die heute in der Industrie, Wissenschaft und Medizin genutzten Frequenzen durch die ISM-Bänder (*eng. Industrial, Science and Medicine*) geregelt werden [Bun]. Die heute in der Mikrowellenerwärmung genutzte Frequenz von 2,455 GHz geht dabei neben der gesetzlichen Regelung der ISM-Bänder auf technische und wirtschaftliche Randbedingungen zurück, so dass sich diese Frequenz als Standard für Mikrowellenerwärmungsprozesse durchgesetzt hat. Auch die hier genutzten Mikrowellenöfen arbeiten bei der angegebenen Frequenz, welche somit den Rahmen für die technischen Konzepte dieser Arbeit bildet.

#### 3.1.1 Grundlagen der Mikrowellenerwärmung

Die Mikrowellenerwärmung beschreibt den makroskopischen Erwärmungseffekt, der durch die Polarisierung eines Stoffes durch Mikrowellen hervorgerufen wird. Dabei folgen die polarisierbaren Teilchen dem hochfrequenten Wechselfeld. Die Bewegung der Teilchen führt letztlich zu Reibungsverlusten und Erwärmung des Stoffes. Ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Stoffes ist die Permittivität  $\epsilon$ . Dabei kommt es zu einer Phasenverschiebung des Mikrowellenfeldes im Material, sodass die relative Permittivität komplexwertig wird:

$$\epsilon = \epsilon' + i \cdot \epsilon'' \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Der aus der Phasenverschiebung resultierende Verlustwinkel  $\tan(\delta)$  entspricht dabei dem in Wärme dissipierten Anteil des Mikrowellenfeldes:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Da die Permittivität eines beliebigen Stoffes stets größer ist als die Permittivität des Vakuums  $\varepsilon_0$  wird die Permittivität eines Stoffes über die relative Permittivität  $\varepsilon_r$  als ein Vielfaches der elektrischen Feldkonstante ausgedrückt:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die durch die Mikrowellen hervorgerufene volumetrische Leistungsdichte in  $W/m^3$  lässt sich letztlich vereinfacht berechnen aus der Frequenz  $f$ , dem Verlustwinkel  $\tan \delta$  und der elektrischen Feldstärke  $E$  [Gar84]:

$$P = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tan(\delta) \cdot E^2 \cdot V \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Neben den unveränderlichen Stoffeigenschaften und der gesetzten Frequenz stellt die elektrische Feldstärke  $E$  aus Anwendungssicht den wohl wichtigsten Parameter für die Mikrowellenerwärmung dar.

Die Heizleistungsdichte ist dabei eine Funktion der Eindringtiefe  $ET$  des Mikrowellenfeldes in ein Material. Die Eindringtiefe ist definiert als die Strecke, gemessen von der Materialoberfläche, nach der die Leistungsdichte auf den  $1/e$ -ten Teil abgenommen hat, da die elektrische Feldstärke entlang einer Strecke  $z$  gemäß einer e-Funktion ab:

$$E = E_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Die Eindringtiefe ist über das Dämpfungsmaß  $\alpha$  definiert als:

$$ET = \frac{1}{2\alpha} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Bei einem hinreichend kleinen Verlustwinkel lässt sich die Eindringtiefe vereinfacht berechnen zu:

$$ET = \frac{\lambda_0}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\varepsilon_r'} \cdot \tan \delta} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Bei hinreichender Probengröße stellt sich schließlich durch die Wärmeverluste ein inverses Temperaturprofil ein. Die Mikrowellenerwärmung führt somit dazu, dass das Material von innen nach außen erwärmt wird.

### 3.1.2 Aufbau und Funktion des Mikrowellenofens und seiner Komponenten

Während die Haushaltsmikrowelle im Wesentlichen aus dem eigentlichen Garraum, dem Mikrowellenresonator, und der Mikrowellenquelle, Magnetron, besteht, werden in Mikrowellenanlagen für technisch komplexe Anwendungen noch weitere Komponenten verbaut. Neben dem Magnetron und dem Resonator sind dies ein Zirkulator mit angeschlossener Wasserlast und ein 3-Stub-Tuner. Den schematischen Aufbau zeigt Abbildung 2.



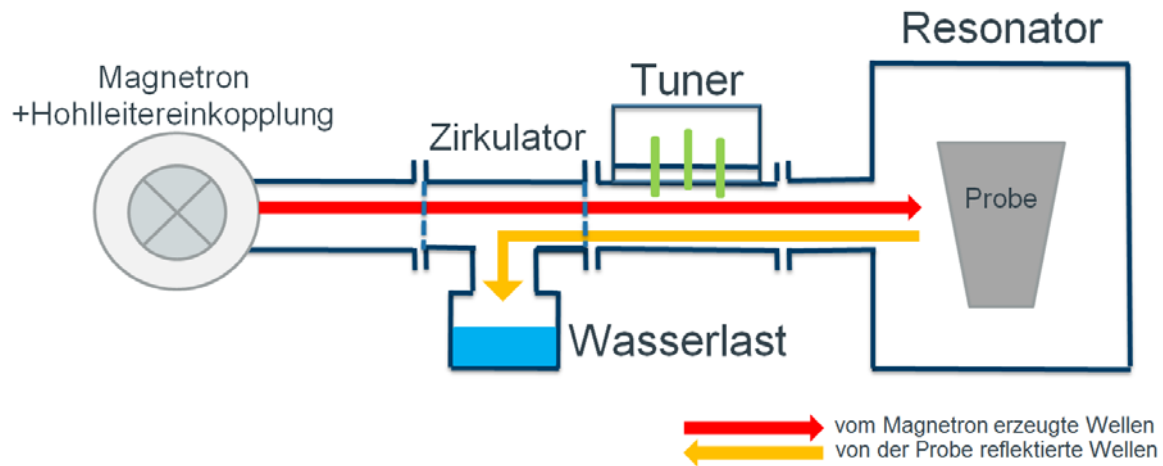


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der genutzten Mikrowellenanlage [Chu16]

Der Weg zwischen der Mikrowellenquelle und dem Resonator kann beliebig gestaltet werden, wobei die Mikrowellen über Hohlleiter, runde oder eckige Hohlprofile, geleitet werden.

### 3.1.2.1 Die Mikrowellenquelle

Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,455 GHz werden über ein Magnetron erzeugt. Durch Anlegen einer Heizspannung an der Kathode werden Elektronen emittiert, die durch die anliegende Hochspannung beschleunigt und durch ein Magnetfeld abgelenkt werden. Die dabei emittierte elektromagnetische Strahlung wird über eine Antenne ausgekoppelt. Das resultierende Mikrowellenfeld kann letztlich zur Erwärmung genutzt werden. Während Magnetrone mit einer Mikrowellenleistung von 2 kW luftgekühlt sind werden für höhere Leistungen wassergekühlte Magnetrone verwendet.

Um das Magnetron bei hohen Leistungen und sensiblen Prozessen vor Beschädigungen zu schützen wird ein Zirkulator mit Wasserlast, zusammen auch als Isolator bezeichnet, eingebaut. Der Isolator stellt eine Einbahnstraße für die ausgesandte Mikrowellenstrahlung dar. Reflektierte Mikrowellen werden durch den Zirkulator in die angeschlossene Wasserlast umgeleitet und absorbiert. Die Mikrowellenquelle wird vor der rücklaufenden Welle geschützt. Gerade bei einer sich verändernden Last und hohen Leistungen kann eine plötzliche Änderung der Leistungsaufnahme zu hohen, reflektierten Leistungen führen. In diesem Moment findet die emittierte Mikrowellenleistung keinen Abnehmer mehr, so dass es zu Entladungen, Überschlügen und Überhitzung des Magnetrons und in der Folge zu einer Beschädigung oder Zerstörung desselben kommen kann. Insbesondere bei den hier entwickelten Prozessen bei hohen Temperaturen und hohen Leistungen stellt dies im Betrieb ein Problem dar.

### 3.1.2.2 3-Stub-Tuner

Ein 3-Stub-Tuner ermöglicht die Impedanzanpassung zwischen der Mikrowellenquelle  $z_0$  und der Last  $z_L$ . Dabei handelt es sich um einen Rechteckhohlleiter mit drei Kupferstäben, deren Position sich im Hohlleiter verändern lässt. Damit stellt der Tuner eine zusätzliche Transformationsimpedanz  $z_T$  dar. Eine Fehlanpassung mit  $z_0 \neq z_L$  kann dabei auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden, wie einer ungünstigen Anordnung der Probe im Resonator oder der generellen Gestaltung der Mikrowellenkammer. Doch selbst in einem anfänglich angepassten System kann es durch sich ändernde Stoffeigenschaften des Erwärmungsguts zu einer Fehlanpassung kommen. Unter der

Annahme, dass die eingesetzte Transformationsimpedanz einem Leiter mit einer Viertelwellenlänge entspricht gilt:

$$z_T = \sqrt{z_0 \cdot z_L} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Technisch erfolgt die Anpassung über die Messung der Eingangsleistung  $P_{ein}$  und der reflektierten Leistung  $P_{refl}$ , die über den Streuparameter  $s_{11}$  ausgedrückt wird mit:

$$s_{11} = \frac{P_{refl}}{P_{ein}} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Dabei gilt für den Zusammenhang zwischen der Eingangsimpedanz und der Last:

$$z_L = z_0 \cdot \frac{1 - |s_{11}|}{1 + |s_{11}|} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Die Eingangs- und die reflektierte Leistung können dabei über einen Richtkoppler gemessen und zur Anpassung der Anlage genutzt werden, wobei die reflektierte Leistung minimiert wird.

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Lastanpassung kann sowohl manuell, als auch automatisch erfolgen. Dabei wird anstelle eines manuellen 3-Stub-Tuners eine automatische Abstimmeinheit verwendet. Die Stäbe werden durch Schrittmotoren verändert, so dass kontinuierlich eine optimale Anpassung erzielt wird. In Abhängigkeit der Feldverteilung und Güte der Last kann es jedoch weiterhin zu Fehlanpassungen kommen, so dass die Leistungsübertragung nicht auf die Probe, sondern auf Bauteile wie Dichtungen erfolgt. Durch eine geeignete Probengeometrie, d.h. das Verhältnis von Probenvolumen zur Kammergröße, kann dieser Effekt jedoch weitestgehend verhindert werden. Den größeren Einfluss besitzt das sich verändernde Frequenzband des Magnetrons. Dieses verändert sich je nach Leistungsbereich, Betriebstemperatur oder Alterungseffekte.

### 3.1.2.3 Resonator

Gemäß Gleichung 3.4 ist die elektrische Feldstärke maßgeblich für die in Wärme dissipierte Mikrowellenenergie. Das sich im Mikrowellenresonator ausbreitende Mikrowellenfeld ist somit entscheidend für die Heizleistungsdichte. Dabei ist die Verteilung abhängig von der Geometrie des Resonators, wobei man zwischen zwei Konzepten unterscheidet. Diese Unterscheidung beruht auf den Moden der Mikrowellen. Diese kennzeichnen die unter den geometrisch gegebenen Randbedingungen und im betrachteten Frequenzband ausbreitungsfähigen Schwingungsmoden. Moden sind dabei die ganzzahligen Lösungen  $m$ ,  $n$  und  $l$  der Maxwell-Gleichungen in die drei Raumrichtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$ .

Während in einem mono-moden Resonator nur eine Schwingungsmoden ausbreitungsfähig ist, steigt die Zahl der Moden mit zunehmender Größe des Resonators rasch an, so dass man von einem multi-moden Resonator spricht. Für die Erwärmung bedeutet dies allgemein, dass in multi-moden Mikrowellenöfen eine gleichmäßigere Erwärmung möglich ist, demgegenüber aber deutlich niedrigere Energiedichten als bei einem mono-moden Mikrowellenofen realisierbar sind, wobei gleichzeitig eine bessere Reproduzierbarkeit gegeben ist. Zudem bietet die mono-mode Mikrowellenkammer die für die Siliziumgewinnung notwendigen hohen Leistungsdichten und entsprechende fokussierte Feldverteilung.

Die einfachste Form eines mono-moden Mikrowellen-Resonators bildet der Hohlleiter, wobei die Geometrie des Hohlleiters nur die Ausbreitung spezieller Frequenzen zulässt. Die Übertragung der Energie findet somit durch eine ausbreitungsfähige  $TE_{01}$ -Mode statt. Durch die Einbringung von Material in das Maximum des elektrischen Feldes kann somit eine konstante, hohe Mikrowellenleistungsdichte erreicht werden. Die Reaktionsbedingungen im Lichtbogenofen werden

durch den um die Elektroden brennenden Lichtbogen beschrieben, sodass sich ein radiales Temperaturprofil ausbreiten kann. Ein solches Temperaturprofil ist daher in einem Mikrowellenofen nur in einem mono-moden Resonator zu erzielen.

Während für einfache Geometrien eine analytische Lösung der Maxwell-Gleichungen möglich ist, sind bei komplexen Geometrien oder Resonatoren, deren Abmessungen deutlich über der Wellenlänge liegen, nur über Finite-Elemente-Methoden lösbar. Die Visualisierung und Berechnung des Mikrowellenfeldes werden daher mithilfe der Simulations-Software COMSOL® Multiphysics durchgeführt.

### 3.1.3 Versuchsaufbau

In der Reaktionskammer, dem Mikrowellenresonator der Anlage, bildet sich ein für die Geometrie eigenes elektrisches Feld aus. Dieses führt schließlich zur Erwärmung der Probe im Tiegel. Die Kammer ist ein geschlossener Stahlzylinder mit Schauglas mit einer Pyrometeraufnahme. In der Mitte der Reaktionskammer wird der Tiegel durch Isolationsmaterial auf die geeignete Position gebracht. Eine Skizze des Aufbaus zeigt Abbildung 3.

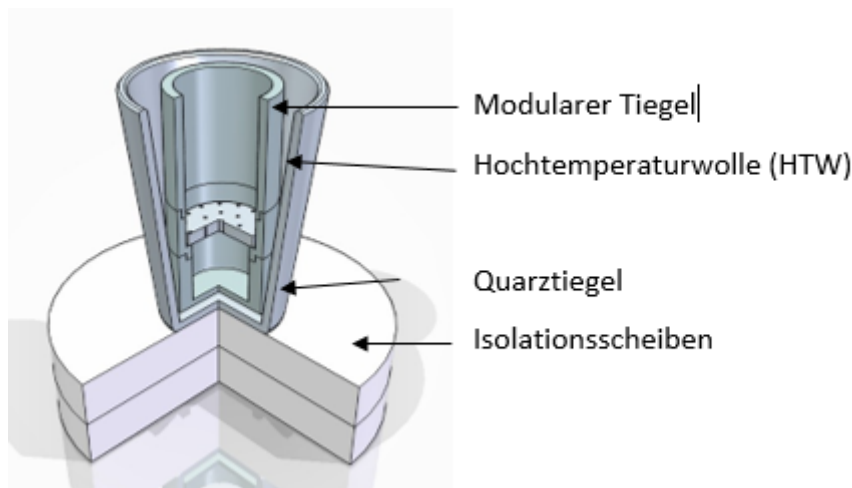


Abbildung 3: Skizze des Versuchsaufbaus.

Die Kammer wird während des Versuchs mit Argon gespült, um unerwünschte Reaktionen zwischen den Edukten und Luft zu verhindern. Als Tiegel werden konische oder mehrteilige zylindrische Tiegel eingesetzt und in einem Stütztiegel aus Quarz positioniert. Zur Wärmeisolation wird eine geeignete Hochtemperaturwolle eingesetzt.

## 3.2 Reaktionsbedingungen der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen

Die Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen erfordert zunächst die Bereitstellung der geeigneten thermodynamischen Randbedingungen. Neben der stofflichen Zusammensetzung ist dies insbesondere die Wärmeverteilung, die das Reaktionssystem beeinflusst. Diese ergibt sich aus der Wärmeentwicklung im System durch das eingestrahlte Mikrowellenfeld und die herrschenden Wärmeverluste. Das Erwärmungsverhalten resultiert letztlich aus der Stärke des elektromagnetischen Felds und der Fähigkeit der Stoffe dieses in Wärme umzuwandeln, ausgedrückt durch den Verlustwinkel  $\tan \delta$ . Die so beschriebene Wärmequelle steht den Wärmeverlusten des Systems gegenüber. Erst wenn die Mikrowellenerwärmung die notwendigen Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Reaktionstemperaturen und des Temperaturprofils ermöglicht, kann Silizium entstehen.

### 3.2.1 Thermodynamischen Reaktionsbedingungen

Unter isothermen Bedingung lässt sich aus Quarz und Kohle kein Silizium darstellen [Sel82]. Damit muss auch im Mikrowellenofen ein Temperaturgradient darstellbar sein, der den Reaktionsbedingungen im Lichtbogenofen entspricht. Die Reaktion findet in einem keramischen Tiegel statt, der selbst für Mikrowellen durchlässig ist, so dass sich das im Inneren befindliche Reaktionsgemisch durch Mikrowellen erwärmt werden kann. Dies bedeutet, dass es auch hier eine Hochtemperaturzone geben muss, in der die Siliziumgewinnungsreaktionen ablaufen können, sowie eine Kondensationszone zur Rückgewinnung des SiO [Sel82, Sch67].

Die Bildung von Silizium ist als Funktion des SiO-Partialdrucks darstellbar. Dafür muss sich im Reaktionsgemisch eine Kaverne, wie die Kaverne um die Elektroden spitze im elektrischen Lichtbogenofen, bilden. Neben der Rückgewinnung des Siliziummonoxids über die Kondensationsreaktion



führt die Reaktion zur Bildung einer weitestgehend gasundurchlässigen Schicht. Das sich aufgrund der Kondensationsreaktion bildende Kondensat führt zu einer zähen, glasartigen Schicht, die den Innenraum verschließt. Ohne diese Schicht ist eine Gewinnung von Silizium nicht möglich. Dieser Effekt wurde zudem von Kelly ausführlich untersucht und experimentell nachgewiesen [Sel82]. Ein Verschließen des Tiegels führt nicht zum gewünschten Effekt, da sowohl die fehlende Rückgewinnung des SiO, als auch die sich einstellende Atmosphäre nicht den notwendigen Reaktionsbedingungen entspricht. Da die Reaktionsatmosphäre aus der Reaktionstemperatur folgt, ist die Temperaturverteilung im Tiegel wesentlich für die Gewinnung von Silizium. Im Mikrowellenofen folgt die Temperaturverteilung direkt aus der elektromagnetischen Feldverteilung.

### 3.2.2 Der Keramiktiegel als Reaktionsraum

Der Mikrowellenprozess sowie die Siliziumgewinnung stellen hohe Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe. Dies gilt insbesondere für die Tiegelmateriale, die im direkten Kontakt mit dem Reaktionsgemisch und dem entstanden Silizium stehen. Das eingesetzte Tiegelmateriale muss dabei:

- Temperaturen von 2.000°C standhalten,
- chemisch inert gegenüber dem Reaktionssystem Si-O-C und
- mikrowellentransparent sein.

Die Unterteilung von Keramiken kann grob in Oxid- und Nicht-Oxid-Keramiken sowie Silikat-Keramiken erfolgen. Für die Schaffung eines hochreinen Reaktionsraums scheiden jedoch Silikat-Keramiken, die im Wesentlichen natürlichen Ursprungs sind, aus. Durch das reaktive Stoffsystem mit seinen stark reduzierenden Eigenschaften sind Oxid-Keramiken zudem ebenfalls nicht nutzbar. Dies geht aus der Betrachtung der chemischen Bindungsstärke hervor. Nitride, Carbide und Graphite sind hingegen in der Lage dem Reaktionssystem unter bestimmten Bedingungen standzuhalten.

Im Gegensatz zu den in der industriellen Siliziumgewinnung genutzten Werkstoffen aus Siliziumcarbid und Graphit sind diese Werkstoffe im Mikrowellenofen jedoch nur begrenzt nutzbar. So besitzen die kohlenstoffbasierten Werkstoffe zumeist eine gute Mikrowellenabsorptionsfähigkeit oder weisen wie Graphit elektrische Eigenschaften auf, was wiederum zu einer verstärkten Mikrowellenreflexion führt. Abhilfe kann jedoch der Einsatz sehr dünner Beschichtungen auf einem geeigneten Trägermaterial bringen.

---

### 3.2.3 Einflussfaktoren auf die Siliziumqualität

Insbesondere die Rohstoffe sind maßgeblich für den späteren Gehalt an Verunreinigungen im Silizium. Für die grundlegenden Untersuchungen werden daher konventionelle Rohstoffe, Holzkohle und Quarzkies, verwendet, während für die spätere Untersuchung hochreine Rohstoffe, Carbon Black und Quarzmehl, verwendet werden. Da die zu erwartenden Kosten für die hochreinen Rohstoffe jedoch einem wirtschaftlichen Verfahren entgegenstehen, wurde mit der Suche nach Alternativen begonnen. Dies sind nach aktuellem Stand Saccharose (Zucker) als Kohlenstoffquelle [Bo14] und die Asche von Getreidespreu als Siliziumdioxidquelle.

### 3.2.4 Rohstoffe

Die Reinheit des Siliziums ist von der Reinheit der Edukte abhängig, da sich bei der carbothermischen Reduktion die Verunreinigungen im Silizium akkumulieren. Innerhalb des Spektrums der Verunreinigungen nehmen Bor und Phosphor eine Sonderrolle ein, da diese die Eigenschaften der späteren Solarzellen stark beeinflussen, gleichzeitig aber nur schwer durch Reinigungsverfahren entfernt werden können [PF13].

**Quarz** wird als natürlich vorkommendes Mineral in großen Mengen gewonnen. Hierbei existieren allerdings qualitative Unterschiede bezogen auf die Reinheit der Quelle. Dabei kommen die Quarze sowohl in geringen Reinheitsqualitäten (zum Beispiel als Schüttung im Straßenbau) und auch in hohen Qualitäten (zum Beispiel zur Glasherstellung) zur Anwendung. Auch wenn für einige Versuche der JPM Silicon GmbH minderwertige Quarze für generelle Funktionstests zum Einsatz kommen, wird für diese Arbeit ein natürlicher Quarz mit besonders hoher Reinheit verwendet. Der verwendete Quarz wird von den Bremthaler Quarzitwerken bezogen, die ihren Quarz im Tagebau durch Brechen des Minerals gewinnen. Die verwendete Qualität Sipur A entspricht einer Reinheit von 99,98%. Der Quarz wird als Split mit einer Korngröße von bis zu 8 mm angeliefert und klassiert.

Zur Herstellung von Silizium wird Kohlenstoff als Reduktionsmittel genutzt. Hierfür werden als Kompromiss zwischen Reinheit und Kosten kohlenstoffreiche Verbindungen wie Holzkohle oder Steinkohle genutzt. Innerhalb von Holzkohle können noch 0,09 Massen-% Phosphor nachgewiesen werden. Ein solch hoher Phosphorwert ist mit Blick auf die Solarindustrie nicht gewünscht. Die verwendete **Holzkohle** ist das Ergebnis einer Versuchsreihe, bei der verschiedene verfügbare Rohstoffe, von Braunkohle bis hin zu Hochofenkoks, evaluiert und getestet wurden. Aufgrund dieser Tests stellt Holzkohle das derzeit favorisierte Reduktionsmittel dar, und muss als Maß für den Vergleich dienen. Die Holzkohle wird von der Josef Kohlen & Sohn GmbH & Co. KG (Solingen, Deutschland) bezogen. Hierbei handelt es sich um Buchenholz, das pyrolysiert wurde. Als Besonderheit handelt es sich hierbei um Retortenkohle. Daher wurde statt des klassischen Verfahrens, in dem die benötigte Energie durch eine teilweise Verbrennung geliefert wird, ein Verfahren genutzt, bei dem die benötigte Energie extern dem Ofen zugeführt wurde. Für Experimente steht die Kohle in unterschiedlichen Korngrößen zur Verfügung, wobei nur eine dieser Größen (1-2 mm) zur Siliziumproduktion genutzt wird.

Geeignete hochreine Rohstoffe sind aufgrund der Aufbereitung feinkörnig und in Pulverform verfügbar. Als Kohlenstoffe kommen dabei nur **Ruße (Carbon Black)** in Frage, da diese thermisch aus bereits reinem Erdgas gewonnen werden und somit wenige Verunreinigungen enthalten als bergmännisch abgebaute Kohle. Mit dem Ziel Rohstoffe einzusetzen, die bereits die nötige Reinheit für Solarsilizium mitbringen, wurden verschiedene Hersteller kontaktiert. Letztlich stellt lediglich die Firma Cancarb (Kanada) mit dem Carbon Black UP991 ein verwertbares Produkt her. Intensive Gespräche und Besuche durch die Firma haben gezeigt, dass der hier genutzte Carbon Black auch in anderen

Projekten zur Gewinnung von Solarsilizium erprobt wurde und sich somit für das Vorhaben eignet. Die Preise liegen bei einer großtechnischen Abnahme von 1.000 Tonnen bei rund 3 €/kg.

Als hochreine Siliziumdioxidquelle können verschiedene **Quarzmehle** genutzt werden. Dabei wurden verschiedene Quarze aus den Laboren des Dorfner ANZAPLAN genutzt. Das Unternehmen begleitete Rohstoffunternehmen bei der Erschließung von Lagerstätten und dem Abbau der Rohstoffe. Auch hier liegen die großtechnischen Preise bei 3 €/kg. Dies deckt sich mit den Zahlen des unabhängigen Marktreports der Firma Bernreuter [Ber14]. Die Reinheit liegt bei 99,99%.

Eine Übersicht über die Reinheit der hier beschriebenen Werkstoffe gibt Abbildung 4.

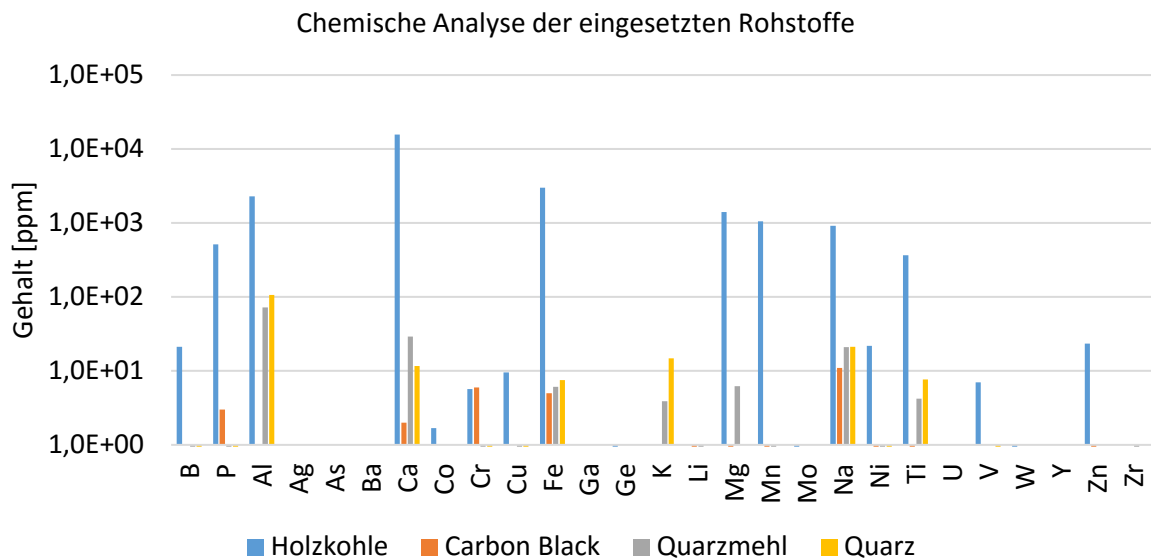


Abbildung 4: Chemische Analyse der eingesetzten Rohstoffe.

Während das Carbon Black durchgehend die niedrigsten Verunreinigungswerte aufweist, lassen sich beim Quarz hohe Werte für Aluminium, Eisen und Titan finden.

### 3.2.5 Werkstoffe

Die Auswahl und Erprobung geeigneter Werkstoffe für die Tiegel und Reaktionszonen basiert auf einer umfangreichen Materialrecherche. Dabei können die hier untersuchten Ingenieurkeramiken wie in Abbildung 5 ersichtlich in drei Hauptgruppen unterteilt werden.

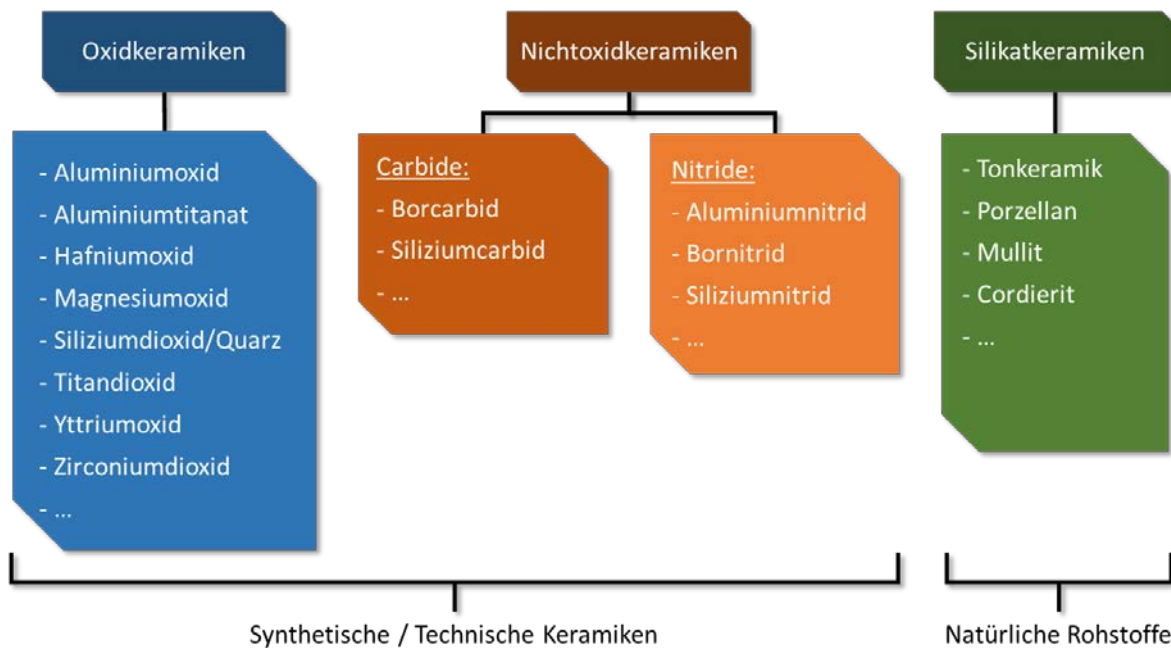


Abbildung 5: Einteilung der keramischen Werkstoffe.

Aufgrund der gesetzten Reinheitsanforderung scheidet natürliche Rohstoffe aus. Die Auswahl aus der Gruppe der technischen Keramiken erfolgt über die Eingrenzung anhand folgender Anforderungen:

- Dielektrische Eigenschaften: Hohe Mikrowellentransparenz (Verlustwinkel  $\tan\delta < 0,01$ )
- Thermische Eigenschaften:
  - hochtemperaturbeständig bis 2.000°C
  - geringe Wärmeleitfähigkeit ( $< 2 \text{ W/mK}$ )
  - Wärmeausdehnung ggf. ähnlich zu Silizium ( $2,6\text{-}4,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) oder möglichen Werkstoffkombinationen
  - ggf. ausreichende thermische Schockbeständigkeit
- Chemische Eigenschaften:
  - inert gegenüber Angriffe aus dem Reaktionssystem
  - Reinheit des Materials muss den Ansprüchen an Solarsilizium genügen

Aufgrund der hohen Bindungsfestigkeit von Si-O werden nahezu alle Oxide in einer carbothermischen Reduktion reduziert, so dass oxidische Werkstoffe den Bedingungen nicht standhalten. Daher werden vor allem die Nitride und Carbide näher untersucht.

### 3.3 Veredelung von Silizium über Filtration

Direkt produziertes Solarsilizium ist durch Kohlenstoff gesättigt. Dies haben die bisherigen Projekte in der Industrie gezeigt, wobei Kohlenstoff, und mit ihm Carbide, in der späteren Kristallisation und dem Schneiden der Wafer zu hohen Verlusten an Wafern und Silizium führt. Eine Kernaufgabe ist es daher möglichst carbidarmes Silizium zu gewinnen. Die Filtration von Metallen ist eine gängige Praxis z.B. in Gießereien. Da die Filtration nach der Siliziumgewinnung stattfinden soll, gelten folgende Auswahlkriterien für geeignete Filter:

- Einsatztemperatur  $> 1.450^\circ\text{C}$
- Gute Benetzbarkeit durch Silizium für hohe Filtrationsleistung

- Porenweiten < 40 ppi

Grundsätzlich lassen sich verschiedene Materialien nutzen. In ersten Untersuchungen wurden jedoch Siliziumcarbid-Filter als geeignet für die Filtration ermittelt [Cif09].

Beim Filtern überlagern sich verschiedene Effekte, wobei der Lebenszyklus eines Filters wie folgt beschrieben werden kann:

1. Eindringen der Schmelze in den Filter bis zur vollständigen Benetzung. Dies ist abhängig von der Porengröße und -verteilung.
2. Tiefenfiltration, in der sich verschiedene Effekte überlagern:
  - a. Bindung des Partikels durch elektrostatische Kräfte an die Filteroberfläche:
    - i. Sperreffekt: Stromlinie drückt Partikel gegen Wand
    - ii. Brown'sche Bewegung: kleinste Partikel schwingen durch thermischen Einfluss und gelangen durch Zufall an Wand
    - iii. Sedimentation: gravitativ oder trägheitsbedingtes Verlassen der Stromlinie, Partikel fließt gegen Wand
  - b. Ablagerung über die gesamte Filterdicke:
    - i. Diffusion kleinster Partikel in Filtermaterial
    - ii. Inhomogene Porenverteilung behindert den Fluss der Partikel
    - iii. Partikel werden in Senken festgehalten
3. Über die Zeit nimmt die Kuchenbildung zu, was schließlich zu einer Querschnittsverringering führt und schließlich den Filter blockiert.

Letztlich überlagert sich eine Vielzahl von Effekten, so dass die Auswahl geeigneter Materialien hauptsächlich auf einer experimentellen Erprobung beruht.

## 4 Experimentelle Untersuchung

Die experimentellen Arbeiten lassen sich einteilen in die Untersuchung der Siliziumausbeute, der Siliziumqualität und der Filtrationsleistung.

### 4.1 Reaktionsbedingungen im Mikrowellenofen und ihr Einfluss auf die Siliziumausbeute

Auch für den Mikrowellenofen kann experimentell nachgewiesen werden, dass sich aus einem stöchiometrischen Gemisch aus Quarz und Kohle und unter weitestgehend isothermen Bedingung kein Silizium gewinnen lässt. Um Silizium zu gewinnen, muss daher auch im Mikrowellenofen ein Temperaturgradient zu erzielen sein, der den Reaktionsbedingungen im Lichtbogenofen entspricht. Dies bedeutet, dass es sowohl eine Hochtemperaturzone, in der die Siliziumgewinnungsreaktionen ablaufen können, als auch eine Kondensationszone geben muss. Daher wird zunächst ein für die Untersuchung der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen geeignetes Reaktionssystem beschrieben, wobei konventionelle Rohstoffe zum Einsatz kommen. Die ermittelte Zusammensetzung des Gemisches bildet den Ausgangspunkt für die Herstellung geeigneter Pellets und deren Umsetzung zu Silizium.

#### 4.1.1 Grundlagen der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen

Wird ein stöchiometrisches Gemisch aus Quarz und Kohle gemäß der Bruttogleichung der Siliziumgewinnung in einen Tiegel eingebracht und mit Mikrowellen erwärmt, so lässt sich kein Silizium gewinnen. Erst der Einsatz einer zusätzlichen Schicht aus Quarz und Kohle, die das Gemisch abdeckt,



führt letztlich zum gewünschten Ergebnis. Während sich bei einer stöchiometrischen Mischung lediglich partiell Siliziumcarbid bildet, entsteht bei einer Abdeckung des Gemischs freies Silizium. In der sich bildenden Kaverne sammelt sich Silizium am Boden des Tiegels, während die Deckschicht an der Unterseite aus einem glasartigen Material besteht. Die sich bildende Kaverne und das gebildete Silizium wurden durch Aufnahmen im Computertomographen sichtbar gemacht. Einen Schnitt durch einen Tiegel zeigt Abbildung 6.

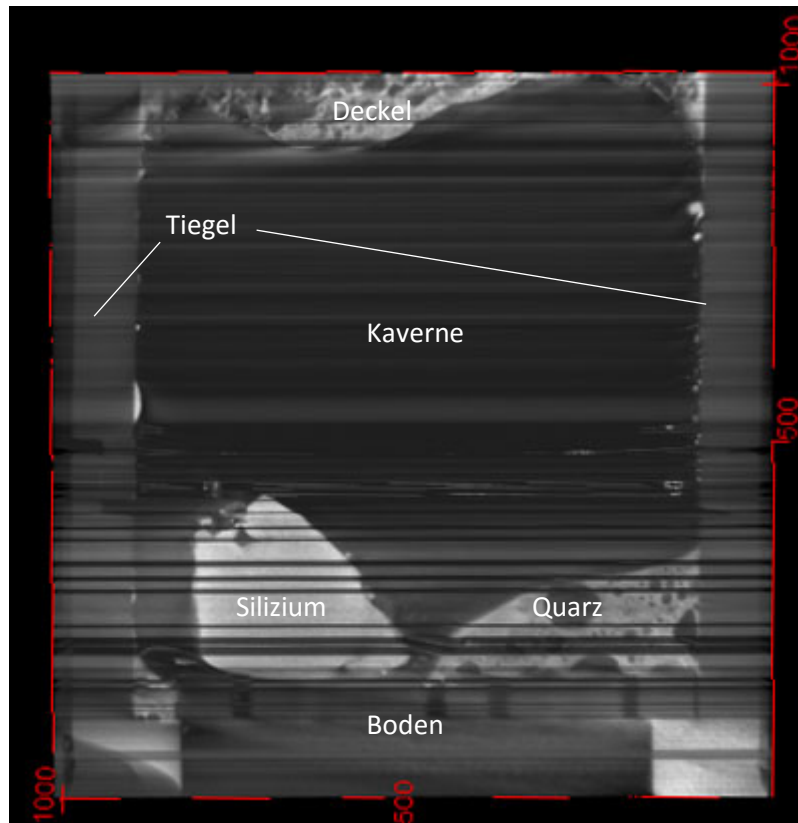


Abbildung 6: CT-Schnittaufnahme durch einen reagierten Tiegel mit dem entstandenen Silizium und einem Quarzüberschuss am Boden.

Die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen kann in vier bzw. fünf Phasen unterteilt werden. Innerhalb dieser Phasen treten zum Teil spezifische Phänomene auf, oder es müssen bestimmte Anforderungen erfüllt werden, um eine optimale Siliziumausbeute zu erreichen. Zur Überwachung des Prozesses wird die Temperatur der Oberfläche erfasst. Aufgrund von Modellen und empirischen Erkenntnissen wird aus der Oberflächentemperatur und dem Verhalten der Oberfläche auf die ablaufenden Prozesse geschlossen. Einen Überblick über den Programmablauf und das Temperaturverhalten für einen Produktionsversuch mit reaktiven Rohstoffen zeigt Abbildung 7.

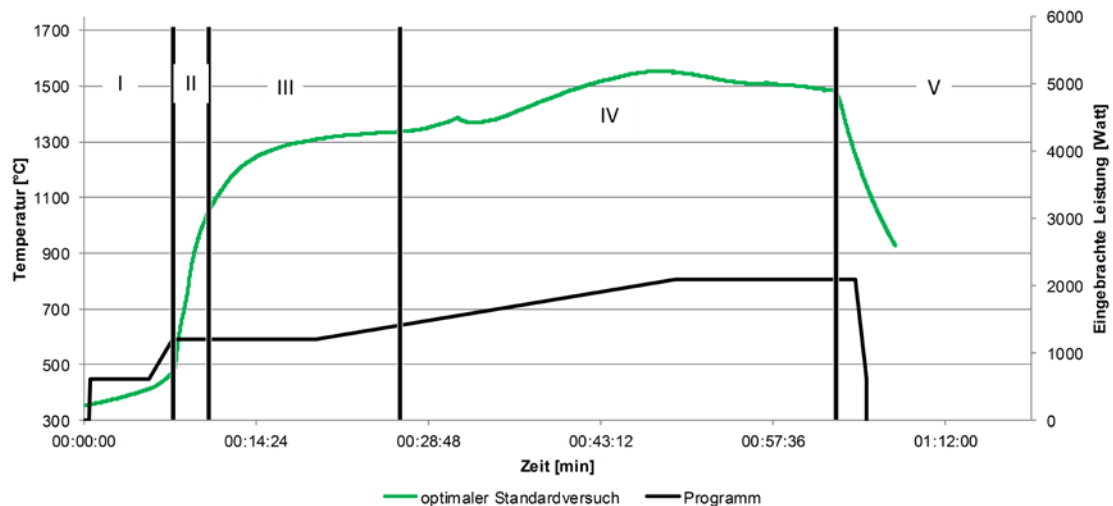


Abbildung 7: Versuchsdiagramm eines typischen Versuchs zur Herstellung von Silizium im Mikrowellenofen mit der Oberflächentemperatur und der Mikrowellenleistung.

In der **ersten Phase** tritt Rauch aus der Probe aus, was vor allem auf die flüchtigen Bestandteile und die ablaufenden Pyrolysereaktionen des Kohlenstoffs zurückgeführt werden kann. Zwar führen diese Phänomene zu Bewegung des Materials und einer leichten Volumenänderung, jedoch kann kein Materialaustrag beobachtet werden. Die **zweite Phase** ist gekennzeichnet durch einen extrem steilen Temperaturanstieg, was auf den schnellen Leistungsanstieg zurückzuführen ist. Die Probe nimmt hierbei die gesamte Leistung auf, so dass die Mikrowellenreflektion nahe Null liegt. Die Temperaturen steigen rasch auf 1.000-1.200°C. In der **dritten Phase** steigt die Temperatur zunächst wenig und nimmt gegen Ende weiter zu bis auf ca. 1.500°C. Dies ist ein Indiz für den Ablauf bzw. das Ende der endothermen Reaktionen und somit der Siliziumbildung. Innerhalb der **vierten Phase** wird der Energieeintrag erhöht, um die Reaktion zu ermöglichen. Dafür wird die applizierte Leistung des Magnetrons erhöht, wodurch es zu einer Temperaturerhöhung an der Oberfläche kommt. Wird innerhalb dieser Phase die Leistung zu stark erhöht, ist ein Aufbrechen der Deckschicht zu erkennen. Die Deckschicht zeigt am Ende eine deutliche Wölbung nach außen, was auf einen hohen Innendruck im Material schließen lässt, wie er aus der entstehenden Atmosphäre aus Siliziummonoxid und Kohlenmonoxid folgt. Zwar schmilzt Quarz erst bei rund 1.700°C, was spätestens dann ein Versagen des Deckels zur Folge hat, jedoch erweicht Quarz bereits ab 1.300°C merklich, was im Betrieb zu einem Aufreißen des Deckels und starken Ausgasungen führt. Ziel ist es somit, die Oberflächentemperatur trotz hoher Leistungen unter 1.300°C zu halten. Wird der Deckel zu dünn, kann das unter Druck stehende Reaktionsgas den Deckel aufbrechen und Siliziummonoxid entweichen, die Ausbeute fällt. Dies kann zu einem kompletten Verlust des Materials ohne Siliziumproduktion führen. In der **fünften Phase** kühlen der Reaktor und die Reaktionsladung ab, wodurch Quarz und Silizium erstarren und Siliziummonoxid weiter zerfällt.

Mit dem Ziel, ein homogenes Reaktionsgemisch einsetzen zu können, ist eine zusätzliche Deckschicht nicht praktikabel. Mit Blick auf den Einsatz von Pellets wäre so zwei Sorten Pellets herzustellen, was den Aufwand erhöht. Da Kohlenstoff in der Hochtemperaturzone unerwünscht ist und zur Bildung von Siliziumcarbid führt, wurden das Mischungsverhältnis und der Stoffstrom auf Basis eines Quarzüberschusses untersucht. Hierzu wurde ein Quarzüberschuss als Deckschicht, als seitliche Schüttung oder als eine Kombination aus beiden in den Reaktionstiegel eingebracht. Die verschiedenen Kombinationen und Ergebnisse der Versuchsreihe zeigt

Abbildung 8.

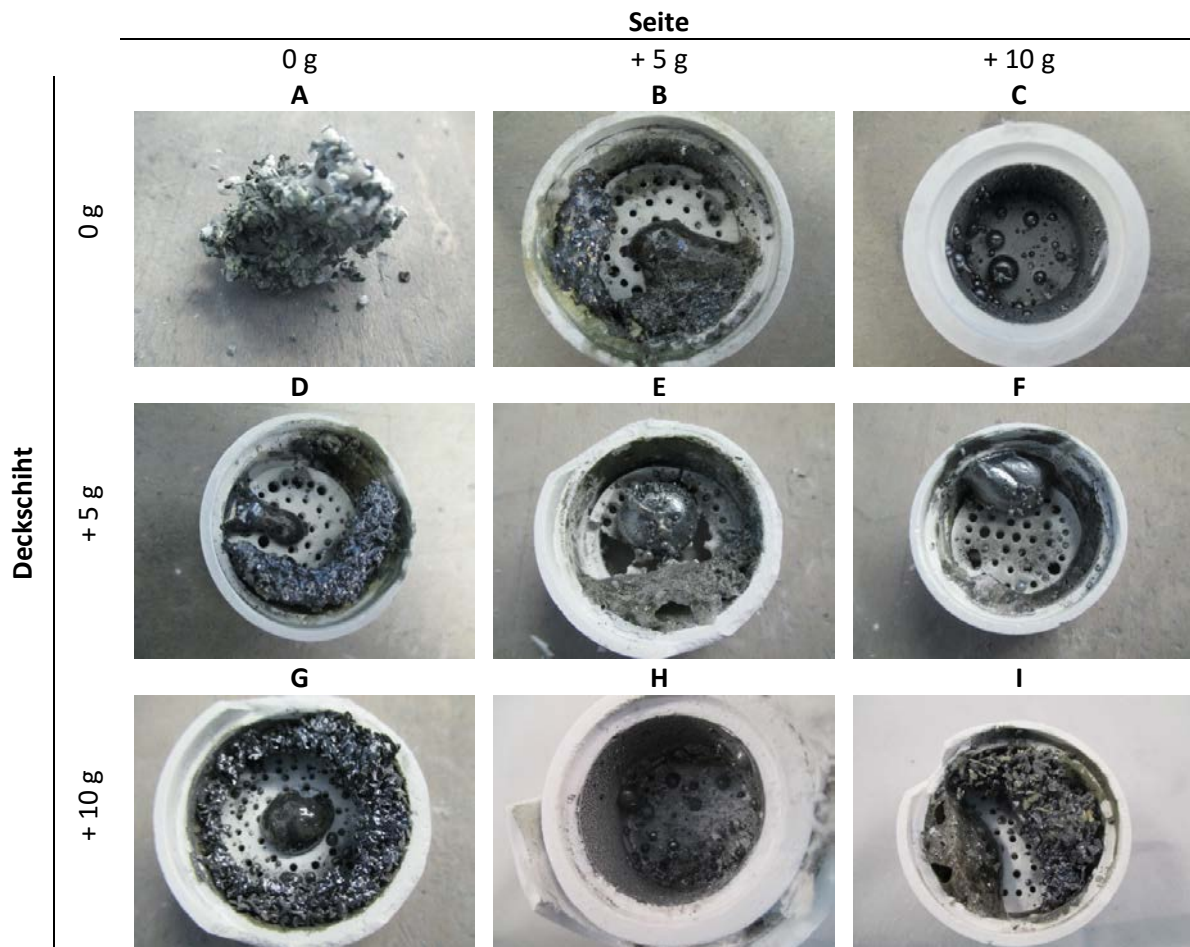


Abbildung 8: Ergebnisse der Versuchsreihe zur Einbringung einer zusätzlichen Quarzmenge in das Reaktionsgemisch.

Die besten Ergebnisse mit Blick auf die Bildung einer freien Siliziumphase liefern die Versuche C, E und F. Die Kombination aus Deckschicht und deutlichem Quarzüberschuss im Reaktionsbereich wie im Versuch F scheint dabei am erfolgreichsten. Für das molare Mischungsverhältnis von Quarz zu Kohle gilt damit eine Spanne von 1:1,2 bis 1:1,5.

Die industrielle Verwertung hängt vor allem an der Gesamtausbeute des Prozesses ab, die wiederum von der Rückgewinnung des Siliziummonoxids abhängig ist. Eine Massenbilanz für Versuch F mittels XRD und Rietveld-Auswertung führt unter Berücksichtigung der Reaktionsprodukte Silizium, Siliziumcarbid, Siliziummonoxid und Kohlenmonoxid zu den in der Übersicht in Abbildung 9 gezeigtem Ergebnis.

Phase	Gew.-%	n [mol]
SiC	3,60	0,12
C	0,08	0,00
SiO <sub>2</sub>	11,2	0,37
Si	2,0	0,07

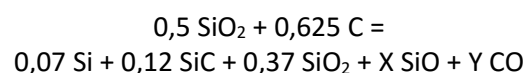
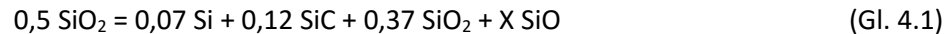


Abbildung 9: Phasenanalyse mittels RDX der festen Produkte im Reaktionstiegel (links) und zugehörige Massenbilanz (rechts).

---

Aus der Massenbilanz des Kohlenstoffs folgt  $Y = 0,51$ . Aus der Stoffbilanz für Silizium kann der Verlust an Siliziummonoxid berechnet werden:



Womit  $X = 0,01$  mol ist. Das gebildete Siliziummonoxid wird somit nahezu vollständig zurückgewonnen. Dies ist neben dem Vorhandensein des Siliziumcarbids auch über die Stoffbilanz nachweisbar. Die reine Stoffbilanz für die Reaktionsprodukte Silizium und Siliziumcarbid erfordert 0,19 mol Quarz, womit die freie Menge an Quarz nur 0,31 mol betragen darf. Da die Menge an Quarz jedoch 0,37 mol beträgt, müssen 0,06 mol aus der Kondensationsreaktion des Siliziummonoxids stammen:



Zusammenfassend ist die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen dann möglich, wenn:

- Die Oberflächentemperatur mindestens zwischen 1.200-1.300°C liegt.
- Eine Leistung von mindestens 2.400 W eingestrahlt wird.
- Das molare Mischungsverhältnis von Quarz zu Kohle mindestens von 1:1,5 Mol beträgt.

Durch die Rückgewinnung des Siliziummonoxids liegt die erzielbare Ausbeute des Prozesses somit bei 98%, sofern sich das Material der Deckschicht wieder vollständig in den Prozess einbringen lässt.

#### 4.1.2 Pellets zur Gewinnung von Silizium im Mikrowellenofen

Ausgehend von der idealen Stöchiometrie nach der Bruttoreaktionsgleichung werden Pellets aus Carbon Black und Quarzmehl gefertigt. Das Pelletieren der Rohstoffe mit Wasser führt zunächst zu stabilen Pellets, die jedoch bei Erwärmung in Ihre Bestandteile zerfallen. Zur Fertigung temperaturstabile Pellets wird eine Zuckerlösung vorgelegt, in welche Quarzmehl und Carbon Black eingerührt werden. Die Einzelschritte können wie folgt beschrieben werden:

1. Herstellen einer Zuckerlösung durch Auflösen von Zucker (5 Gew.-% bezogen auf die Feststoffe) in destilliertem Wasser (25 Gew.-% bezogen auf die Feststoffe) und Einrühren von Quarzmehl und Carbon Black in die Zuckerlösung zur Herstellung einer pastösen Masse.
2. Formgebung: Die Formgebung erfolgt über das Befüllen geeigneter Würfelformen mit einem Volumen von  $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ .
3. Pyrolyse: Die geformten Pellets werden im Widerstandsofen bei 90°C getrocknet. Die enthaltene Saccharose bildet hierbei Feststoffbrücken und führt formbeständigen Pellets.

Die fertigen Pellets zeigt Abbildung 10.



Abbildung 10: Fertige Pellets aus Quarz und Carbon Black mit Zucker als Bindemittel.

Wie beim Einsatz eines stöchiometrischen Gemisches aus Quarz und Kohle entsteht auch hier im Mikrowellenofen kein Silizium. Zwar führt der Einsatz einer zusätzlichen Quarzschicht zum gewünschten Ergebnis, doch entspricht der eingesetzte Quarzkies nicht der Reinheit des eingesetzten Quarzmehls, was somit eine Verunreinigungsquelle darstellt. Aus den vorherigen Versuchen mit konventionellen Rohstoffen hat sich gezeigt, dass ein Quarzüberschuss benötigt wird. Daher wird die Zusammensetzung der Pellets systematisch zu quarzreicheren Pellets verändert. Dabei wird das molare Verhältnis von Quarz zu Kohle zwischen einem Verhältnis vom 1:1 bis zu einem Verhältnis von 1:2 variiert. Dabei haben quarzreiche Pellets mit einem Molanteil von Quarz zu Kohle im Verhältnis 1:1,4 als am besten geeignet erwiesen. Die Pellets eignen sich ohne Zugabe weiterer Deckschichten zur Herstellung von Silizium im Mikrowellenofen. Dabei zeigt sich an der Oberfläche des Tiegels neben dem glasartigen Deckel ein faseriger Rückstand, der aus der Kondensation des Siliziummonoxids resultiert. Bilder eines erfolgreichen Produktionsversuches zeigt Abbildung 11.



Abbildung 11: SiO<sub>2</sub>-Kondensat auf der Tiegeloberfläche (links) und entstandenes Silizium (rechts).

Die Ergebnisse unterstreichen nochmal die Bedeutung des Siliziummonoxids in der Bildung von Silizium. Für die entwickelten Pellets gilt:

- Zucker ist ein geeignetes Bindemittel um formstabile Pellets herzustellen.
- Für den direkten Einsatz homogener Pellets ist ein Quarzüberschuss erforderlich. Dieser liegt, wie die Versuche mit konventionellen Rohstoffen zeigen, bei einem molaren Verhältnis von Quarz zu Kohle von 1:1,4.

Auf Basis der entwickelten Zusammensetzung der Pellets werden die folgenden Versuche zur Untersuchung der Siliziumqualität durchgeführt.

## 4.2 Einfluss auf die Siliziumqualität

Hauptverunreinigungsquelle für das gewonnene Silizium sind die eingesetzten Rohstoffe. Die weitere Verunreinigungsquelle stellt der genutzte Tiegel dar. Da die Erprobung geeigneter Materialien Bestandteil der experimentellen Arbeiten ist, wird die Reinheit weiterhin an Proben gemessen, die in einem Bornitridtiegel gewonnen werden.

### 4.2.1 Rohstoffe

Unter den gegebenen Bedingungen werden Pellets aus Quarz und Carbon Black gefertigt (QCB-Pellets) und vor ihrem Einsatz chemisch analysiert. **Die so gefertigten Pellets weisen eine Reinheit von 99,995% auf.** Die Konzentration der einzelnen Elemente in den Pellets im Vergleich mit dem produzierten Silizium ist Abbildung 12 zu entnehmen.

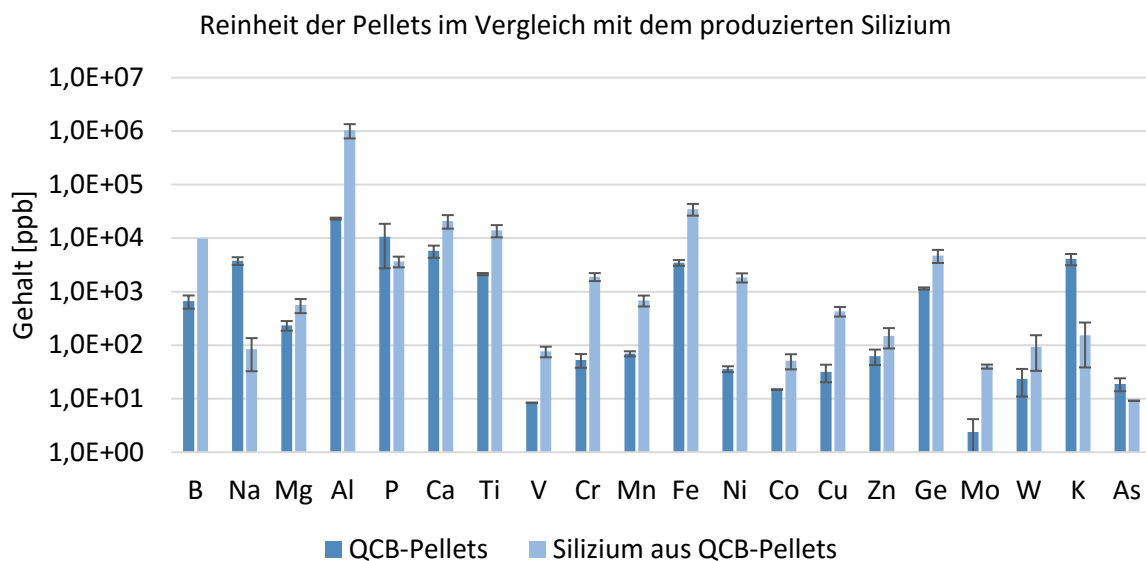


Abbildung 12: ICP-MS-Analyse der Pellets und des aus diesen gewonnen Siliziums.

Die hohen Werte für Aluminium finden sich wiederholt in verschiedenen Proben. Dies ist selbst dann der Fall, wenn sich nachweislich in den Rohstoffen und Pellets nur wenige ppm Aluminium befinden. Da die Herstellung der Pellets verschiedene Phasen beinhaltet, ist nicht auszuschließen, dass die Verunreinigungen neben den eingesetzten Werkstoffen durch die Verarbeitung eingetragen werden. **Werden die Donatoren (B, Al) ausgeklammert, so ergibt sich eine Reinheit von 99,992%.**

Mit sinkenden Preisen für Solarsilizium und steigenden Rohstoffkosten werden konventionelle Rohstoffe wirtschaftlich zunehmend unattraktiv, so dass aktiv mit der Suche nach Alternativen

begonnen wurde. Als Alternative zu konventionellen Rohstoffen wurden Saccharose (Zucker) und Spreu untersucht. Die verwendete Saccharose wird in Form von Raffinade (auch Kristallzucker genannt) bezogen. Qualitativ handelte es sich um Lebensmittelzucker, der aufgrund von EU-Verordnungen [30] eine hohe Reinheit aufweisen muss (Saccharosegehalt von 99,7 %, Enantiomerenrein). Der Zucker wird von der Nordzucker AG, welche ihren Zucker aus Zuckerrüben gewinnt, über den Einzelhandel bezogen. Da der Zucker bei der Pyrolyse vollständig verflüssigt wird, wird die Körnung des Zuckers vernachlässigt, obwohl größere Strukturen den Energieeintrag behindern könnten. Der bei der Pyrolyse entstehende Schaum muss für die weiteren Prozessschritte zerkleinert werden und wird anschließend klassiert. Das Ergebnis zeigt Abbildung 13.

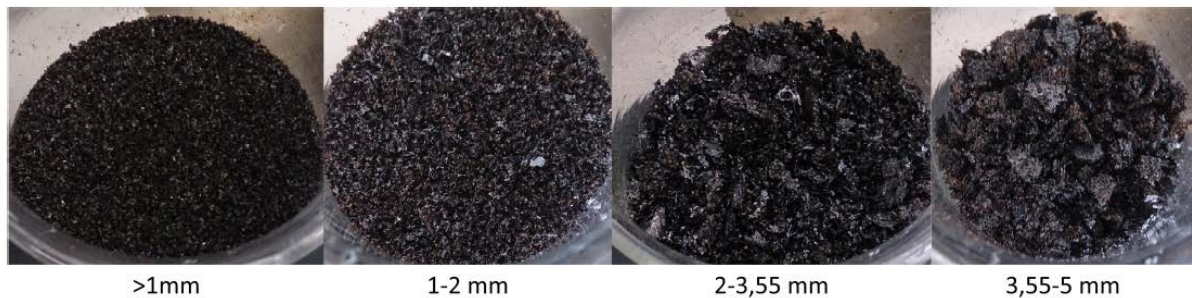


Abbildung 13: Klassierte Zuckerkohle.

Die Prozesseigenschaften von Zuckerkohle unterscheiden sich jedoch stark von Holzkohle und erfordern größere Volumina um dieselbe Masse umsetzen zu können. **Das Ergebnis der chemischen Analyse der Zuckerkohle ergibt eine Reinheit von 99,97%.** Das Ergebnis der Elementanalyse der Zuckerkohle und dem mit Zuckerkohle und Quarzmehl gewonnen Silizium zeigt Abbildung 14.

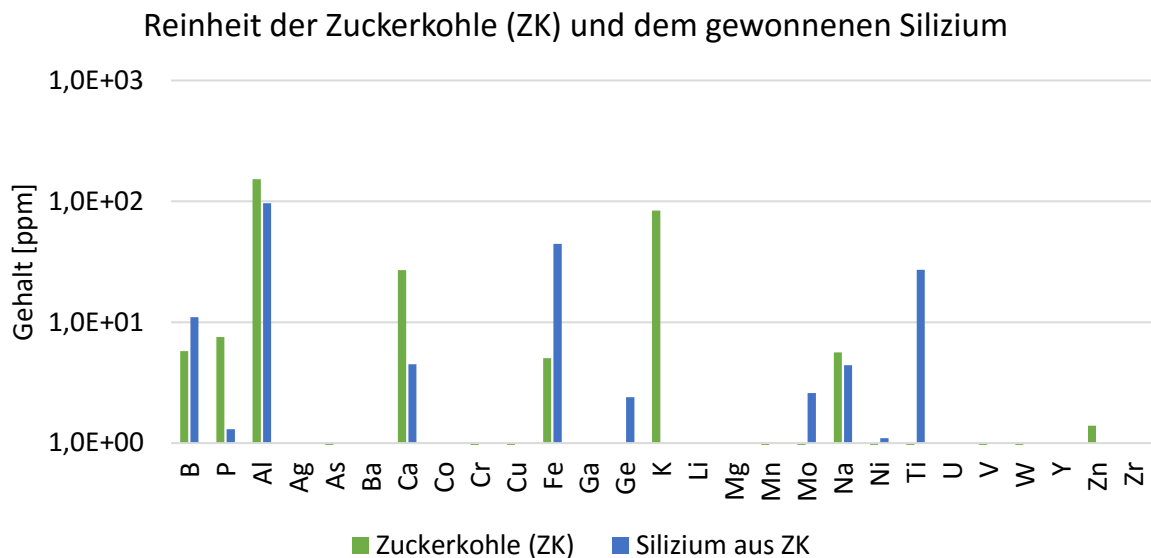


Abbildung 14: ICP-MS Analyse der Zuckerkohle und des daraus mit Quarzmehl gewonnenen Siliziums in ppm.

In den ersten Versuchen mit Zuckerkohle und aus Zuckerkohle hergestellten Pellets zeigen sich teils starke Ausgasungen und hohe Oberflächentemperaturen von bis zu 1.700°C, was eine Reduktion der Leistung während des Versuchs erforderlich macht. Letztendlich kann festgestellt werden, dass eine Zuckerkohle, welche die erforderlichen Eigenschaften einer guten Mikrowellenabsorption und eines

geringen Anteils an flüchtigen Bestandteilen besitzt, sich grundsätzlich für die Siliziumherstellung im Mikrowellenofen eignet. **Die Siliziumqualität liegt bei 99,981%.**

Zur Gewinnung des Siliziumdioxids aus Spreu wird diese verascht. Die Spreu und die gewonnene Asche zeigt Abbildung 15.



Abbildung 15: Dinkelspreu (links) und die daraus gewonnene Asche (rechts).

Die Temperatur hat dabei einen Einfluss auf die Kristallisation. So zeigt eine XRD-Analyse einen kristallinen Anteil von rund 70% und 30% amorphes SiO<sub>2</sub>. **Das Ergebnis der chemischen Analyse der Dinkelspreu ergibt eine Reinheit von 89%.** Das Ergebnis der Elementanalyse zeigt Abbildung 16.

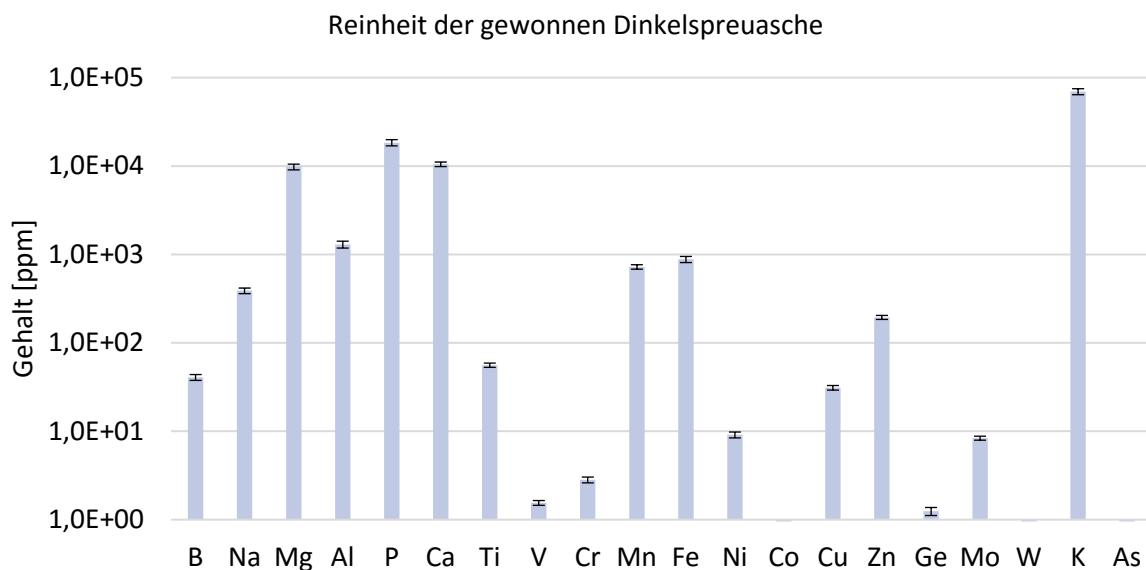


Abbildung 16: ICP-MS Analyse der Dinkelspreuasche in ppm.

Während die erzeugte Zuckerkohle mit einer Qualität von fast 99,99% mit den bisherigen konventionellen Rohstoffen vergleichbar ist, ist der Verunreinigungsgehalt der Asche deutlich zu hoch. Es ist jedoch möglich die Asche chemisch weiter zu reinigen.

Für die Siliziumgewinnung aus Pellets lässt sich festhalten, dass:

- Pellets mit einem molaren Verhältnis von Quarz zu Kohle mit 1:1,4 lassen sich direkt zu Silizium umsetzen.



- Mit den hier ausgewählten Rohstoffen lassen sich Pellets mit einer Reinheit von 99,995% als Ausgangsmaterial für die Siliziumgewinnung herstellen.
- Der Gehalt an Aluminium in den produzierten Siliziumproben schwankt weiterhin stark und reicht von wenigen ppm bis zu einigen tausend ppm.
- Die dargestellte Siliziumqualität liegt, je nach Aluminiumgehalt, zwischen 99,88 – 99,992%.
- Zur Gewinnung von Silizium können die aus nachwachsenden Rohstoffe gewonnene Zuckerkohle und Dinkelspreuasche genutzt werden.
- Die eingesetzten Rohstoffe sind auch großtechnisch nicht für weniger als 3 \$/kg erhältlich, was der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens entgegensteht.
- In ersten Versuchen konnte aus Zuckerkohle und Dinkelspreuasche Silizium gewonnen werden. Die Rohstoffkosten können hierdurch signifikant gesenkt werden.

#### 4.2.2 Werkstoffe

In der praktischen Erprobung werden folgende Materialien experimentell untersucht:

- Oxide: Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) und Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ )
- Nitride: Bornitrid (BN), Aluminiumnitrid (AlN), Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )
- Siliziumcarbid (SiC), Kohlefasern und Graphit.

Zwar können die verwendeten Oxide genau wie Siliziumdioxid zu Metallen reduziert werden, jedoch eignen sich technisch gut verfügbare Materialien wie Aluminiumoxid aufgrund ihrer hohen Anwendungstemperaturen als Basismaterial, so dass an diesen die Aufbringung hochreiner Schichten erprobt werden kann. Die Grundlage für die Erprobung bilden die bisher eingesetzten Tiegel aus Bornitrid, da diese einfach modifiziert und aus verschiedenen Materialien gefertigt werden können. Alternativ werden konische Versuchstiegel eingesetzt, da diese Form oftmals als Standard erhältlich ist.

Der Einsatz der Oxidkeramiken führt vor allem aufgrund des Thermoschockverhaltens nicht zum Erfolg. Dabei springen alle eingesetzten Oxidtiegel mehrfach, was zu Ausgasungen und Versuchsabbrüchen führt. Zwar finden sich in einem Aluminiumoxidtiegel trotz dessen Zerstörung Spuren von Silizium, jedoch weist der Tiegel auch ein Loch auf an dessen Rändern der Tiegel zu Aluminium umgesetzt scheint. Auch das getestete Yttriumoxid eignet sich trotz seiner Hochtemperatureigenschaften nicht und reagiert vollständig mit dem Reaktionsgemisch.



Abbildung 17: Zerstörte Oxid-Keramiken aus Aluminiumoxid (links), Zirkonoxid (Mitte) und Yttriumoxid (rechts).

Während Bornitrid als Standardmaterial sehr gute Einsetzeigenschaften zeigt, springt Aluminiumnitrid frühzeitig und zeigt damit das schon bei den Oxiden beobachtete Verhalten. Der Einsatz von Siliziumnitrid ist nur bedingt erfolgreich. So kann in Tiegeln aus Siliziumnitrid erfolgreich Silizium produziert werden, jedoch wird das Material sehr dünn und eignet sich nicht zur Mehrfachnutzung oder für den Dauerbetrieb. Zudem zeigen Siliziumnitrid und Aluminiumnitrid ein sehr schlechtes

Ankopplungsverhalten, was zu starken Störungen des Prozesses und immer wieder zu Versuchsabbrüchen führt.

Der Einsatz von Siliziumcarbid- oder Graphittiegeln führt zwar zu hohen Temperaturen, jedoch kommt es nicht zu einer Reaktion der Edukte. Daher wurde in ersten Versuchen die Aufbringung einer dünnen Graphitschicht auf einem Bornitridtiegel erprobt. In diesem konnte erfolgreich Silizium produziert werden, jedoch ist die aufgetragene Schicht hiernach nicht mehr vorhanden, so dass es zur Kontamination mit Bor kommt (siehe Abbildung 18).



Abbildung 18: Mit Graphitspray beschichteter Bornitridtiegel (links) und das gewonnene Silizium mit deutlichen, weißen Anhaftungen von Bornitrid (rechts).

Dennoch scheint das Konzept erfolgversprechend, sofern die eingesetzte Siliziumcarbidschicht dünn genug ist um einen Großteil der Mikrowellenleistung in das Reaktionsgemisch eindringen zu lassen, jedoch dick genug, um nicht vollständig zu reagieren.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- Für die Darstellung des für die Siliziumgewinnung erforderlichen Temperaturprofils in dem genutzten Aufbau ist eine Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmaterials von ca. 3 W/mK erforderlich. Lediglich Bornitrid erfüllt als nahezu mikrowellentransparentes Material diese Eigenschaften.
- Eine dünne Schicht aus Siliziumcarbid oder Graphit kann als Innenwandmaterial eingesetzt werden, um eine Kontamination des Materials durch Bor zu verhindern.
- Die Kontamination des Siliziums mit Aluminium kann nicht zweifelsfrei geklärt werden. Als Kontaminationsquellen kommen Ofenkomponenten aus Aluminium, die eingesetzten Isolationswerkstoffe oder der Quarzstütztiegel in Frage.

Der Einsatz technisch gut verfügbare Grundmaterialien scheitert derzeit an unerwünschten Kontaminationen wie beim Bornitrid oder fehlender Mikrowellentransparenz wie bei Siliziumcarbid. Die Kombination beider Werkstoffe erscheint sinnvoll, jedoch ließen sich bisher keine geeigneten Beschichtungen herstellen. Die Möglichkeit eine möglichst dünnwandige Einlage (< 1 mm) aus Siliziumcarbid zu fertigen scheitert derzeit noch fertigungsbedingt.

### 4.3 Filtration von Silizium

Die Filtration wird als zweite Prozessstufe der Gewinnung nachgeschaltet. Daher erfolgt die Erprobung geeigneter Filter mit vergleichbarem Silizium. Dazu wird Siliziummetall mit einer Reinheit zwischen 98-99,99% eingesetzt. Als Filter werden verschiedene Carbidkeramiken unterschiedlicher Hersteller genutzt. Dafür wird zunächst das Ankoppelverhalten der einzelnen Filter im Mikrowellenofen

experimentell untersucht und die Filter bei einer festgelegten Mikrowellenleistung aufgeheizt. Die unterschiedlichen Temperaturverläufe zeigt Abbildung 19.

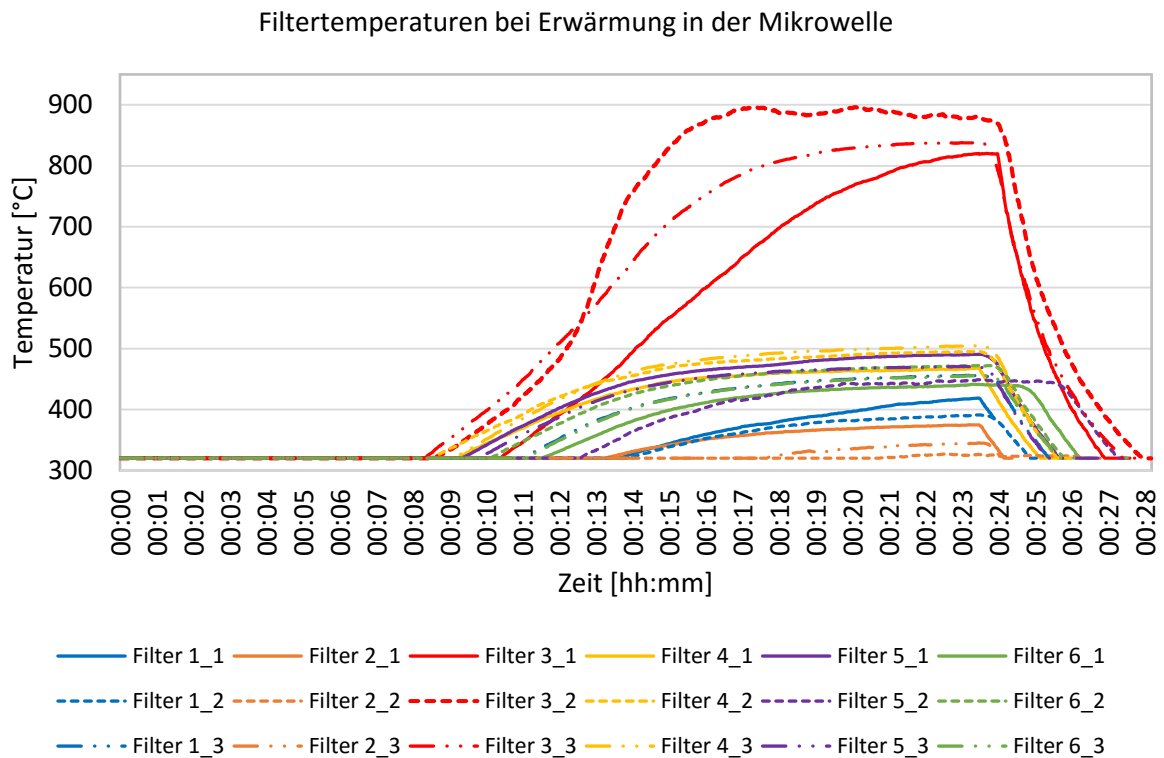


Abbildung 19: Filtertemperaturen bei Erwärmung im Mikrowellenofen.

Für die weitere Auswahl wird ein Filter in einen konischen Quarztiegel eingesetzt, sodass sich unter dem Filter ein Hohlraum bildet. Auf den Filter werden 100 g Siliziumpulver gegeben und der Aufbau im Mikrowellenofen erwärmt. Die dabei gemessenen Oberflächentemperaturen reichen von rund 1.100°C bis 1.600°C, was deutlich über der Schmelztemperatur des Siliziums liegt. Dennoch ist das Ergebnis des gefilterten Materials sehr unterschiedlich, wobei sich nur beim ersten Filter ein sauberer Block unterhalb des Filters sammelt. Exemplarische Ergebnisse für die Ausbeute an gefiltertem Silizium für verschiedene Filter stellt Abbildung 20 dar.



Abbildung 20: Hohe (links) und niedrige (rechts) Ausbeute an gefiltertem Silizium beim Einsatz verschiedener Filter im Mikrowellenofen.

Zunächst wird der Einfluss der Filter auf die Siliziumqualität untersucht. Hierfür wird ein Filter mehrfach für die Filtration des Siliziums genutzt, da offensichtliche Oberflächenverunreinigungen auf dem Filter

existieren, was zunächst eine Verschlechterung der Siliziumqualität erwarten lässt. Die Ergebnisse der chemischen Analyse in Abbildung 21 bestätigen dies.

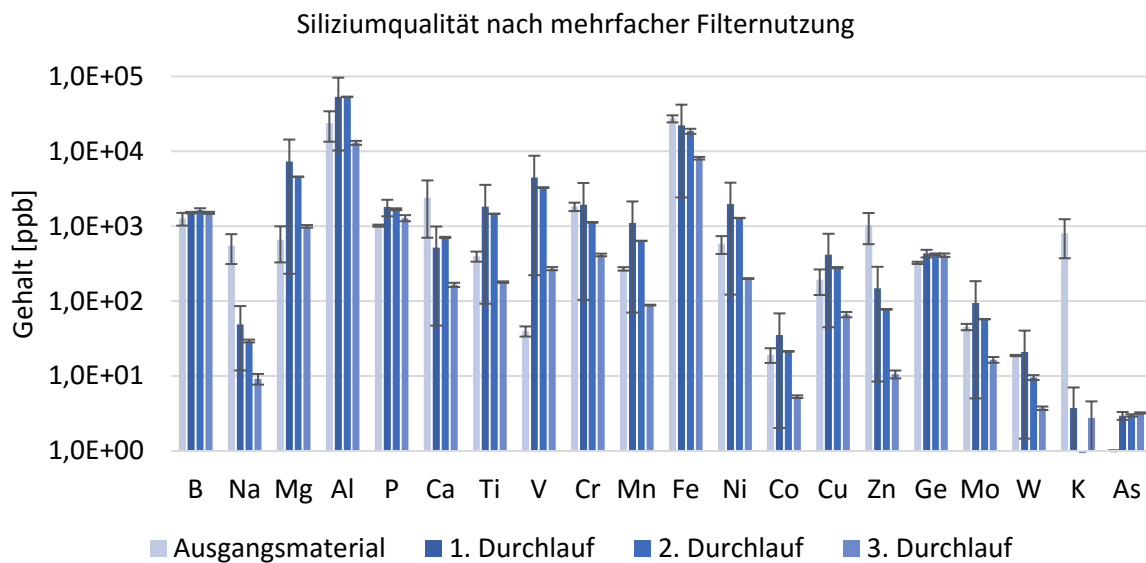


Abbildung 21: Qualität des gefilterten Siliziums bei Mehrfachnutzung eines Filters im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial.

Dabei nimmt die Anfangsreinheit des Siliziums zunächst von 99,9937% auf 99,9901% ab, ab um schließlich auf 99,9973% zu steigen. Die Gesamtverunreinigungen sinken somit von 0,0063% auf 0,0027%. Dies entspricht einer Effizienz von mehr als 40%. Eine der wichtigsten Aufgaben des Filters ist die Entfernung von Siliziumcarbid aus der Siliziumschmelze, da in Folge der carbothermischen Reduktion ein hoher Kohlenstoffanteil und somit Siliziumcarbidbildung zu erwarten ist. Der Nachweis hat sich dabei als schwierig erwiesen und ist bis heute nicht hinreichend geklärt. Die führenden Siliziumhersteller haben daher einen eigenen Arbeitskreis zur Standardisierung der Kohlenstoffmessungen gegründet. Dennoch konnte gezeigt werden, dass sich der Kohlenstoffgehalt von 160 ppmw auf 81 ppmw nach dem dritten Durchlauf verringern lässt, so dass die Entfernung von Carbiden über die Filtration möglich ist.

Da die Filtration eine eigene Prozessstufe darstellt, wurde der Prozess separat betrachtet und das Potenzial der Filtration als eigenständige Technologie erprobt. Daher wurden verschiedene Siliziumsorten mit unterschiedlicher Reinheit in einer Versuchsreihe gefiltert. Der beim Schneiden der Wafer für Solarzellen anfallende Siliziumverschnitt (Kerfloss) ist mit rund 140.000 Tonnen im Jahr eine wertvolle Siliziumquelle, die heute nicht genutzt wird. Der Kerfloss hat vor der Filtration eine Reinheit von 97% bezogen auf den Feststoffgehalt. In einer Versuchsreihe wird Kerfloss-Material aus Deutschland und China geschmolzen und gefiltert. Das Ergebnis der chemischen Analyse zeigt Abbildung 22.

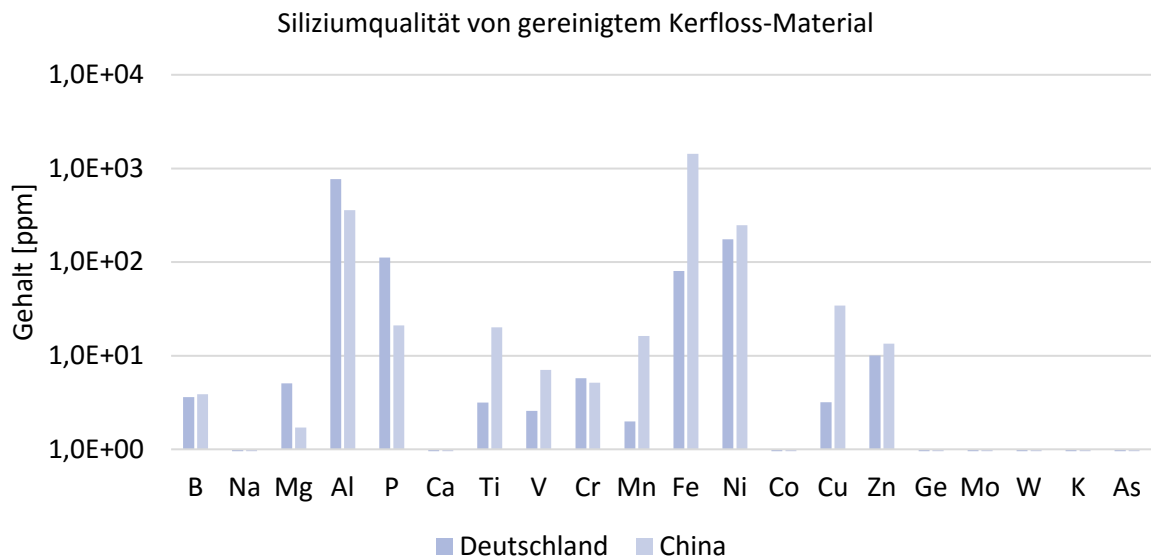


Abbildung 22: Qualität des gefilterten Kerfloss-Materials aus Deutschland und China.

Das so gewonnene Silizium hat nachnach der Filtration eine Reinheit 99,8% (China) bzw. 99,9% (Deutschland). Damit eignet sich das Material noch nicht zum Einsatz in der Produktion von Solarzellen, jedoch als hochwertiges Siliziummetall. Der Preis für Siliziummetall mit der gezeigten Qualität liegt derzeit über 2 €/kg.

Zusammenfassend gilt:

- Die untersuchten Filter unterscheiden sich stark in ihren Mikrowellen- und Benetzungseigenschaften.
- Die Filter sind vor dem ersten Einsatz von Verunreinigungen zu befreien. Dies kann durch eine Reinigung mit flüssigem Silizium erfolgen.
- Die Gesamtfiltrationseffizienz liegt bei rund 40%.
- Durch die Filtration ist davon auszugehen, dass auch Kohlenstoff entfernt werden kann, wobei die Ergebnisse noch mit einer großen Unsicherheit behaftet sind.
- Ein zusätzlicher Eintrag an Bor ist nicht zu beobachten, womit die Technik sich für die Verarbeitung von Solarsilizium eignet.

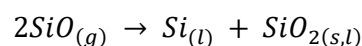
Die Filtration von Silizium stellt eine einfache, aber effektive Möglichkeit dar, den Verunreinigungsgehalt zu reduzieren. Die Technik eignet sich ferner als eigenständige Technologie zum Recycling der heute in der Solarindustrie anfallenden Abfallmengen (Kerfloss).

## 5 Simulationen

Neben multiphysikalischen Simulationen auf Komponenten- und Systemebene werden molekulare Simulationen durchgeführt. Die simulativen Arbeiten begleiten die experimentellen Arbeiten und werden später zur phänomenologischen Erklärung herangezogen.

### 5.1 Molekulare Simulationen mit ReaxFF zum Kondensationsverhalten von SiO

Wie bereits diskutiert, ist die Kondensationsreaktion des Zwischenprodukts Siliziummonoxids SiO



eine der wichtigsten Bildungsreaktionen für Silizium, aus der rund 50% des Siliziums im Lichtbogenofen entsteht [9]. Es wird angenommen, dass diese Reaktionen in der so genannten Kondensationszone bei Temperaturen unterhalb 1.773 K auftreten [Dal12]. Allerdings sind die Kondensationsreaktionen des SiO bis heute nicht zweifelsfrei geklärt. Um einen Beitrag zur Klärung zu leisten, welche Bedeutung Kondensationsreaktionen des SiO für den Mikrowellenprozess haben können, wurden reaktive Molekulardynamiksimulationen mit dem ReaxFF-Modell [F10] durchgeführt, um grundlegende Einblicke in mögliche Reaktionsmechanismen auf elementarer Ebene zu gewinnen. Im Gegensatz zu klassischen Force Field Modellen für die molekulare Simulation werden beim ReaxFF alle Potenzialterme als Funktion einer Bindungsordnung BO' formuliert, die wiederum durch den Abstand zwischen zwei Atomen definiert ist. Auf diese Weise können in der Simulation auch Veränderungen von Bindungsordnungen und damit chemische Reaktionen abgebildet werden.

Zur Analyse des Kondensationsverhaltens wurden in der Simulation zwei verschiedene Starttemperaturen betrachtet ( $T_{\text{start}} = 2.000 \text{ K}$  und  $3.000 \text{ K}$ ), drei verschiedene Endtemperaturen ( $T_{\text{end}} = 1.000 \text{ K}$ ,  $1.250 \text{ K}$  und  $1.500 \text{ K}$ ) sowie zwei Abkühlgeschwindigkeiten:  $4 \cdot 10^{11} \text{ Ks}^{-1}$  und  $4 \cdot 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$ . Die Starttemperatur von  $3.000 \text{ K}$  wurde dabei bewusst höher als die Reaktionstemperatur im Tiegel gewählt (max.  $2.220^\circ\text{C}$ , s. Kap. 5.2.2), um zu gewährleisten, dass zu Beginn der Simulation eine möglichst hohe Anzahl an SiO Molekülen vorliegt, und noch keine (Kondensation-) Reaktionen aufgetreten sind.

Alle Simulationen wurden mit dem Simulationsprogramm lammps [Pli95] bei Atmosphärendruck und mit  $N = 900$  SiO-Molekülen (=  $1.800$  Atomen) durchgeführt. Abhängig von  $T_{\text{start}}$ ,  $T_{\text{end}}$  und der gewählten Abkühlgeschwindigkeit variierte die Dauer der Abkühlphase zwischen  $0,125 \text{ ns}$  und  $5 \text{ ns}$  bei einem Zeitschritt von  $dt = 0,25 \text{ fs}$ . Nach der Abkühlung auf die Endtemperatur wurden die Simulationen für weitere  $4,5 \text{ ns}$  im NPT-Ensemble bei konstanter Temperatur fortgesetzt. Sowohl nach Ende der Abkühlphase als auch am Ende der Simulationen bei  $T_{\text{end}} = \text{konst.}$  wurden die Anzahl und Größen der auftretenden Cluster sowie die Anteile von Si, O, SiO und SiO<sub>2</sub> in den entstehenden Clustern analysiert.

$T_{\text{end}}$ [K]	Abkühlrate [Ks <sup>-1</sup> ]	nach Abkühlphase		nach Simulation bei $T_{\text{end}} = \text{konst.}$	
		Anzahl Cluster	Anzahl Atome im größten Cluster	Anzahl Cluster	Anzahl Atome im größten Cluster
1500	$4 \cdot 10^{12}$	745	10	73	248
	$4 \cdot 10^{11}$	365	35	40	405
1250	$4 \cdot 10^{12}$	695	12	1	1800
	$4 \cdot 10^{11}$	107	159	1	1800
1000	$4 \cdot 10^{12}$	391	28	1	1800
	$4 \cdot 10^{11}$	13	584	1	1800

Tabelle 1: Clusteranzahl und -größe in Abhängigkeit von der Endtemperatur und der Abkühlgeschwindigkeit bei  $T_{\text{start}} = 3000 \text{ K}$ .

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über Clusteranzahl und Clustergrößen bei verschiedenen Abkühlraten und Endtemperaturen bei  $T_{\text{start}} = 3.000 \text{ K}$ . Allgemein lässt sich feststellen, dass sich bei der höheren Abkühlgeschwindigkeit von  $4 \cdot 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$  mehr kleinere Cluster bilden, während die langsamere Abkühlung zu weniger, aber dafür größeren Clustern führt. Je niedriger die Endtemperatur ist, umso mehr nimmt die Anzahl der Cluster ab, und ihre Größe zu, was bei der niedrigeren Abkühlrate von  $4 \cdot 10^{11} \text{ Ks}^{-1}$  deutlich ausgeprägter ist als bei der schnelleren Abkühlung. In der anschließenden Simulation bei  $T_{\text{end}} = \text{konst.}$  wachsen die großen Cluster durch Anlagerung der kleinen Cluster weiter, so dass die Anzahl an Clustern abnimmt, und ihre Größe ansteigt. Bei den Endtemperaturen  $1.000 \text{ K}$  und  $1.250 \text{ K}$  ist am Ende der Simulation nur noch ein großes Cluster vorhanden. Für die Clusterbildung

bei Abkühlung von  $T_{\text{start}} = 2.000 \text{ K}$  zeigen sich qualitativ ähnlichen Ergebnisse, wie die in Abbildung 23 dargestellten Snapshots aus Simulationen nach der Abkühlphase veranschaulichen.

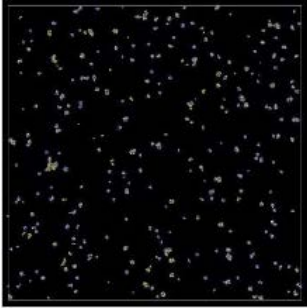
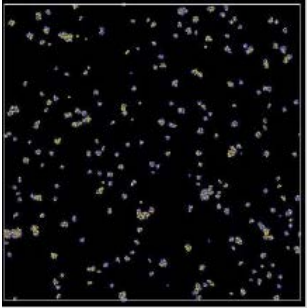
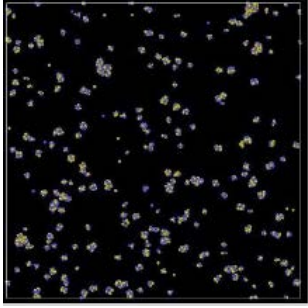
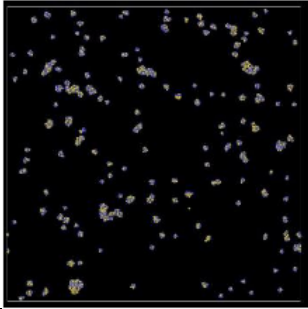
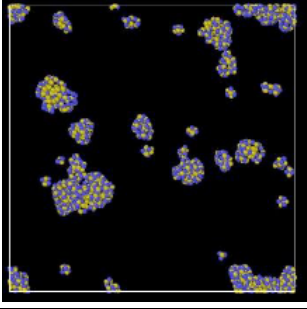
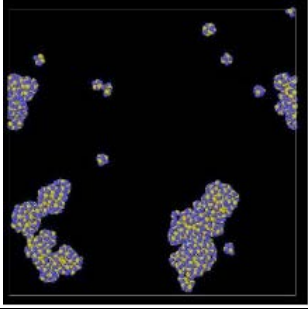
$T_{\text{End}}$ Abkühlrate	1.500 K	1.250 K	1.000 K
$4 \cdot 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$			
$4 \cdot 10^{11} \text{ Ks}^{-1}$			

Abbildung 23: Snapshots aus Simulationen [Oel17] von  $T_{\text{start}} = 2.000 \text{ K}$  am Ende der Abkühlphase zur Veranschaulichung von Anzahl und Größe von Clustern in Abhängigkeit von der Endtemperatur und der Abkühlrate.

Abbildung 23 zeigt die nach Ende der Simulation vorliegenden Bindungen bei verschiedenen Start- und Endtemperaturen sowie Abkühlraten. Demnach begünstigen tiefe Endtemperaturen die Si-Bildung. Gemäß der COMSOL-Simulationsergebnisse aus Kap. 5.2.2 liegen die Oberflächentemperaturen im Tiegel bei  $1.100\text{-}1.300^\circ\text{C}$ ; bei dieser Endtemperatur der Kondensation (ca.  $1.500 \text{ K}$ ) sagen die ReaxFF Simulationen jedoch einen höheren Anteil an  $\text{SiO}_2$  Verbindungen als Si voraus, was sich erst bei weiterer Abkühlung zu Si umwandelt.

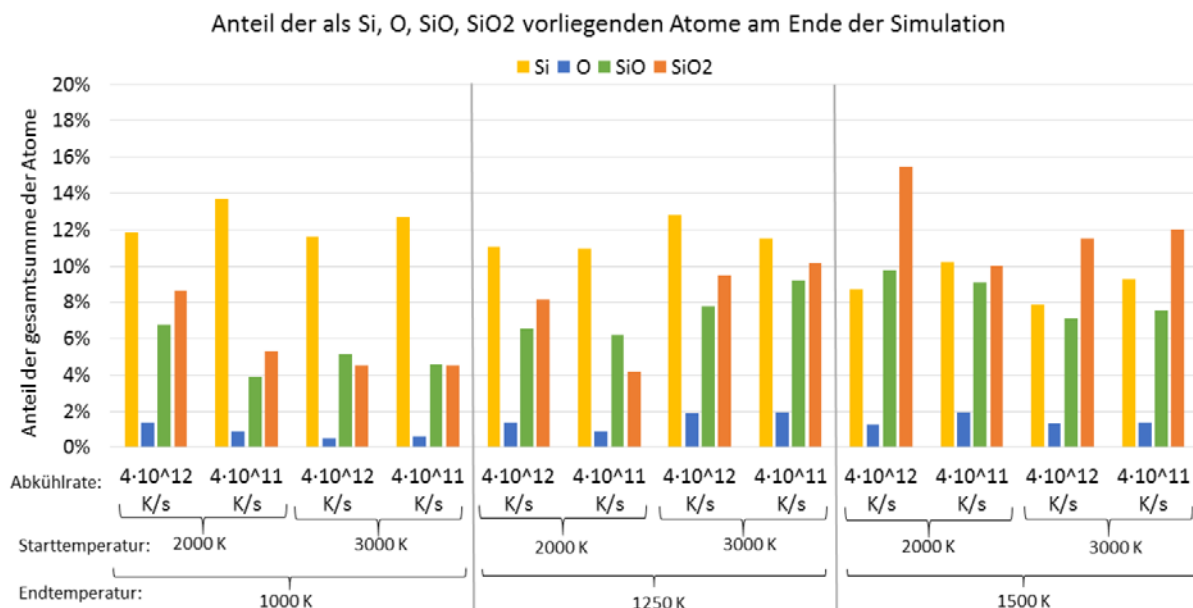


Abbildung 24: Anteil der Atome, die am Ende der Simulation als Si, O, SiO oder SiO<sub>2</sub> im System vorliegen (bezogen auf die Gesamtanzahl von 1800 Atomen), abhängig von T<sub>start</sub>, T<sub>end</sub> und Abkühlrate [Oel17]

Während des Mikrowellenprozesses kommt es zur Ausbildung eines Kondensatdeckels, der theoretisch den Reaktionsraum von einem offenen in ein geschlossenes System umwandelt. Um dies beispielhaft in einer ReaxFF-Simulation abzubilden, wurde bei einer Abkühlung von T<sub>start</sub> = 3.000 K auf T<sub>end</sub> = 1.000 K und einer Abkühlrate von 4·10<sup>12</sup> Ks<sup>-1</sup> bei Beginn der Kondensatbildung das Simulationsensemble von NPT in NVT geändert. Als Kriterium für den Kondensationsbeginn wurde das erstmalige Auftreten eines Clusters aus ≥ 10 Atomen gewählt. Unter den genannten Randbedingungen trat dies bei 1.250 K, so dass die weitere Abkühlung von 1.250 K auf 1.000 K und die anschließende Simulation bei T<sub>end</sub> = 1.000 K = konst. im NVT-Ensemble durchgeführt wurde.

Ensemble	nach Abkühlphase		nach Simulation bei T <sub>end</sub> = konst.	
	Anzahl Cluster	Anzahl Atome im größten Cluster	Anzahl Cluster	Anzahl Atome im größten Cluster
NPT	391	28	1	1800
NVT (für T ≤ 1270 K)	600	20	45	207

Tabelle 2: Clusteranzahl und -größe in Abhängigkeit von den Randbedingungen (NPT, NVT) bei T<sub>start</sub> = 3000 K.

Tabelle 2 gibt einen Vergleich über Clusteranzahl und Clustergrößen bei Abkühlung von bei T<sub>start</sub> = 3.000 K für die Randbedingung konstanten Drucks (NPT, offenes System) und konstanten Volumens (NVT) nach Ausbildung des Kondensatdeckels. Für die Simulation im NVT-Ensemble bei T<sub>end</sub> = 1.000 K = konst musste die Simulationsdauer auf 25 ns ausgedehnt werden, bis sich die Clusteranzahl asymptotisch den Grenzwert von 45 angenähert hat. Daraus lässt sich schließen, dass die Ausbildung des Kondensatdeckels die weitere Kondensation verzögert, und es verbleiben zudem mehrere kleine Cluster im System.

Es ist jedoch anzumerken, dass die ReaxFF-Simulationsergebnisse zum Kondensationsverhalten von SiO eher von qualitativer als von quantitativer Natur sind. Gemäß Literaturangaben (siehe z.B. [DaIM12]) liegt der Stabilitätsbereich von gasförmigen SiO bei Temperaturen oberhalb 1.773 K. Bei ReaxFF-Simulationen zu reinem SiO bei T<sub>start</sub> = 2.000 K hätten dementsprechend überwiegend SiO Moleküle vorliegen dürfen. Tatsächlich lagen aber nach Ende der Equilibrierungssimulation bei T = 2000 K nur



12% der Si Atome in SiO vor, bei 3.000 K zumindest 61%. Dies bedeutet, dass die derzeitige Parametrisierung des ReaxFF-Modells [FAG10] den Stabilitätsbereich des SiO nicht korrekt abbilden kann. In [DF14] haben Faller und Deetz neue ReaxFF-Parameter für eine optimierte Beschreibung von Alkoxy-Silanverbindungen veröffentlicht. Da das ReaxFF-Modell von Faller und Deetz eine bessere Beschreibung der elektrostatischen und van-der Waals-Wechselwirkungen von Silizium und Sauerstoff ermöglichen soll, wurde im Rahmen des DBU-Projekts auch untersucht, ob es geeignet ist, das Kondensationsverhalten, bzw. den Stabilitätsbereich von SiO zu beschreiben. Allerdings sagt diese Parametrisierung des ReaxFF eine Überkoordinierung der Atome im SiO voraus, so dass das Modell von Faller und Deetz nicht zur Beschreibung von SiO geeignet ist.

Eine generelle Schwäche des ReaxFF Modells ist, dass die Parametrisierung mit ab initio Simulationen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP, 6-311G\*\*) durchgeführt wurden. Daher weist das ReaxFF Schwächen bei der Wiedergabe von dispersiven Wechselwirkungen auf, so dass beispielsweise Dichten gasförmiger Komponenten im Reaktionssystem Si-O-C überschätzt werden [RMK13]. Die genaue Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen SiO-Molekülen ist jedoch eine wichtige Voraussetzung für die korrekte Wiedergabe des Stabilitätsbereichs und des Kondensationsverhalten von SiO. Zwar wurde im ReaxFF-Ig das originale ReaxFF-Potenzial von Liu et al [L11] um einen-Korrekturterm zur besseren Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen ergänzt, jedoch wurde dieses ReaxFF-Ig-Modell bisher noch nicht für die Komponente SiO parametrisiert.

## 5.2 Simulationen mit COMSOL Multiphysics®

Die multiphysikalischen Simulationen werden in der Simulationsumgebung COMSOL Multiphysics® durchgeführt. Die zum Projektende verwendete Softwareversion ist die Version 5.1. Die verwendeten Modelle lassen sich grob in vier Simulationskomponenten unterteilen:

- Tiegel mit Material
- Reaktionskammer mit Hohlleiteranschlüssen
- Hohlleiterstrukturen
- 3-Stub-Tuner mit Hohlleiteranschluss

Die Reaktionskammer, auch als Mikrowellenresonator bezeichnet, stellt dabei die Kernkomponente des Modells dar. Eine Übersicht über die Hauptkomponenten und die Mikrowellenkammer gibt Abbildung 25.

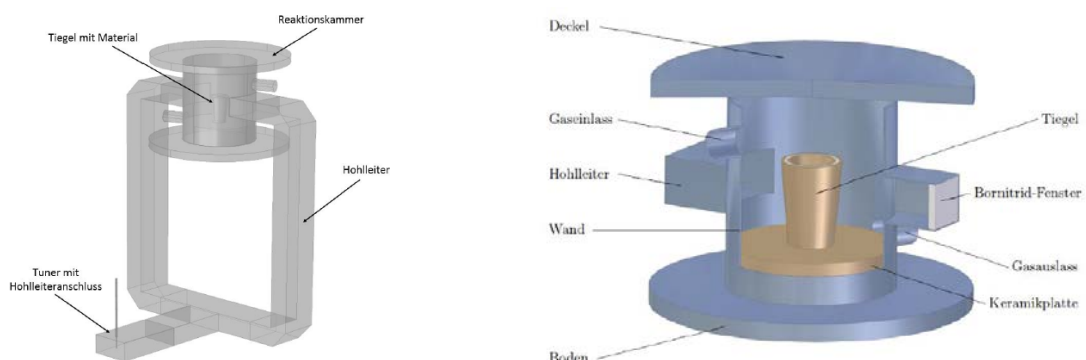


Abbildung 25: Übersicht über die Hauptkomponenten des Modells (links) [Chu16] und Details der Mikrowellenkammer (rechts) [Pie14]

---

Die Reaktionskammer ist dabei von besonderem Interesse, weil die Beschreibung der physikalischen Effekte die Kopplung von verschiedenen Simulationspaketen (COMSOL-Modulen) erfordert.

Um die elektromagnetischen und thermischen Effekte sowie das Strömungsprofil abzubilden, werden drei verschiedene COMSOL-Module eingesetzt. Für die Berechnung des elektrischen Feldes sowie für die Impedanzanpassung wird das Radio-Frequency-Modul (RF-Modul) benutzt. Dabei werden die elektromagnetischen Verluste infolge der endlichen elektrischen Leitfähigkeit der Wände und Oberflächenrauigkeiten durch eine Impedanz-Oberflächenrandbedingung modelliert. Diese Randbedingung berücksichtigt die effektive elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{eff}$  eines Leiters mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit wie der von Metallen, die durch die Oberflächenrauigkeit  $C_s$  vermindert wird [Poz12]. Die effektive elektrische Leitfähigkeit kann folgendermaßen in Abhängigkeit des idealen Materials mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  berechnet werden [G96]:

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma}{C_s^2} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Aus der resultierenden elektrischen Feldverteilung wird das Temperaturprofil mittels des Heat-Transfer-Moduls (HT-Modul) berechnet. Dabei werden Wärmeleitungseffekte, z.B. durch die Isolationsplatten, Wärmekonvektion über die umgebende Schutzgasatmosphäre und Strahlungseffekte berücksichtigt. Die sichtbaren Oberflächen werden als graue Strahler mit einer Strahlungsrichtung senkrecht zur Geometrieoberfläche simuliert. Die Emissionskoeffizienten entsprechend den Werten, die für die Kalibrierung des Pyrometers zur Messung der Oberflächentemperatur eingesetzt werden. Die Kühlung der Kammer erfolgt über eine Wasserkühlung, deren Abbildung in der Simulation einen zusätzlichen Rechenaufwand darstellt.

Obwohl das Gas lediglich unerwünschte chemische Reaktionen unterdrücken soll, beeinflusst die Strömung letztendlich auch das Temperaturprofil in der Reaktionskammer. Aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit wird die Strömungsform vereinfachend als laminar betrachtet. Es wird somit kein Turbulenzmodell benötigt, was die Komplexität des Modells verringert und die Simulationszeit erheblich reduziert. Dabei werden Strömungen wie die des Inertgases mit einem im HT-Modul integrierten Modul für laminare Strömung berechnet. Die einzigen Parameter dieses Moduls sind die Strömungsgeschwindigkeit am Einlass und der statische Druck am Auslass. Die Temperaturverteilung sowie die Dichteänderung des Fluides werden aus den berechneten Werten des HT-Moduls abgeleitet.

Die beschriebenen Module sind über die Multiphysik-Einstellungen miteinander gekoppelt. So wird z.B. die Wärmequelle des Tiegels in dem HT-Modul aus dem resultierenden elektrischen Feld im RF-Modul abgeleitet. Abbildung 26 zeigt eine Zusammenfassung aller in der Simulation betrachteten

Effekte.

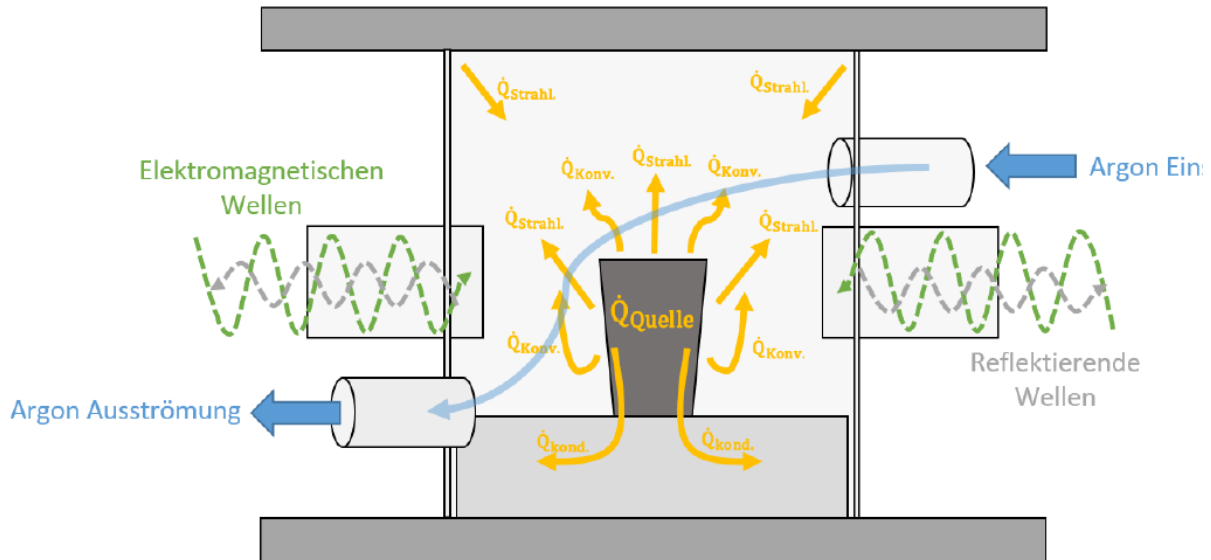


Abbildung 26: Schematische Darstellung der multiphysikalischen Effekte im Reaktionsraum [Chu16]

Ausgehend von den Simulationen des elektromagnetischen Feldes wird die Temperaturverteilung simuliert. Hierzu wird zunächst ein homogenes SiC-Material genutzt. Die Ergebnisse bilden die Basis für die Untersuchung der Einflüsse von Pellets auf den Mikrowellenprozess.

### 5.2.1 Die elektromagnetische Feldverteilung im Mikrowellenresonator

In der Theorie emittiert das Magnetron eine feste Frequenz von 2,455 GHz. Durch Fertigungstoleranzen ist dies jedoch in der Realität ein Frequenzband. Die Mikrowellenkammer stellt dabei einen Resonanzraum dar, welcher in Abhängigkeit der Eingangsfrequenz angeregt werden kann. Zwischen Resonator und Quelle besteht meist eine Fehlanpassung, welche durch einen 3-Stub-Tuner ausgeglichen werden kann. Mittels eines Frequenzdurchlaufs wird die fehlende Impedanz-Anpassung verdeutlicht. Dafür wird der Streuparameter für eine Frequenz zwischen 2,35 GHz bis 2,55 GHz ermittelt. Den Verlauf der simulierten Streuparameter zeigt Abbildung 27.

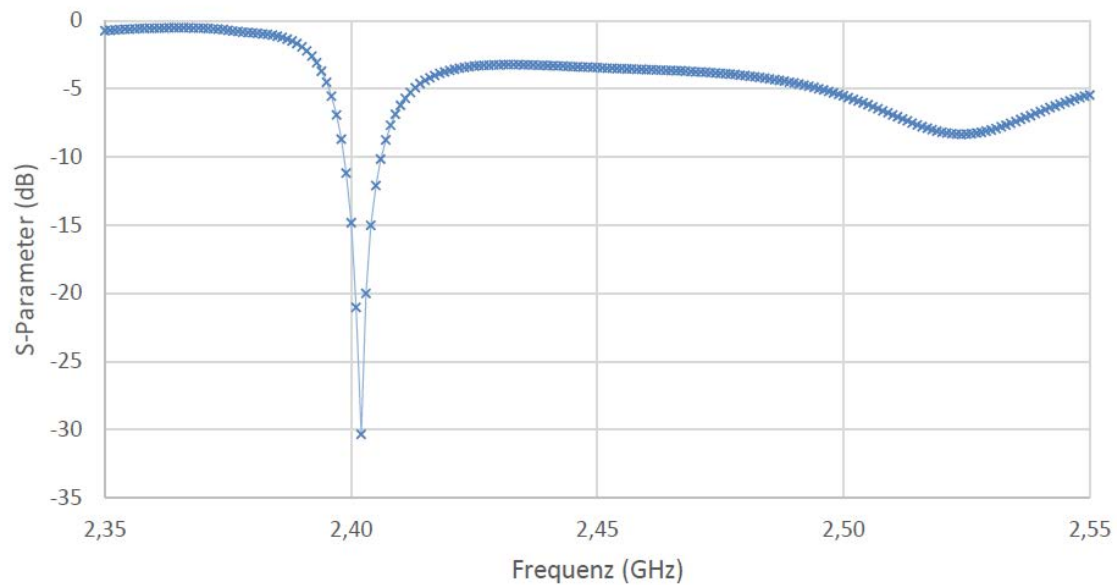


Abbildung 27: Simulation der Streuparameter im Frequenzband von 2,35 bis 2,55 GHz ohne Anpassung [Chu16]

Die beste Anpassung findet somit bei einer Frequenz von 2,402 GHz statt mit einem S-Parameter von -30,3511 dB. Bei 2,455 GHz beträgt der Wert des Streuparameters lediglich -3,52742 dB. Die Leistungsübertragung ist somit äußerst gering. Zum Vergleich wird die Simulation um das Modell eines Tuners ergänzt, welcher eine Anpassung auf die gewünschte Frequenz von 2,455 GHz vornimmt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 28.

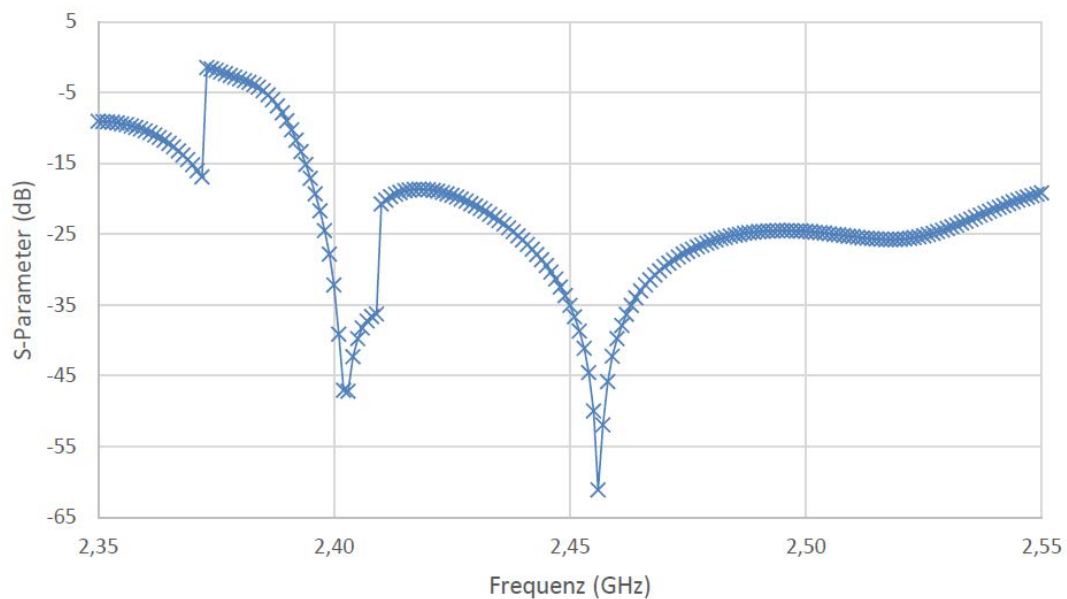


Abbildung 28: Simulation der Streuparameter im Frequenzband von 2,35 bis 2,55 GHz mit Anpassung [Chu16]

Der Streuparameter sinkt nun bei einer Frequenz von 2,455 GHz auf -49,998 dB, was einer deutlichen Verbesserung gegenüber der unangepassten Kammer darstellt. Die weiteren Simulationen werden daher stets mit Anpassung simuliert, da dies eine Auswirkung auf den Leistungseintrag hat. Dennoch zeigt die Simulation auch, dass es bei einer Fehlanpassung zu ungewollten Effekten in der Mikrowellenkammer, wie der Erwärmung von Dichtungen, kommen kann.

Die Simulationen machen ferner deutlich, dass bereits kleinste geometrische und materialspezifische Änderungen einen Einfluss auf die dissipierte Mikrowellenenergie haben. Hierzu wird exemplarisch der Einfluss der genutzten Isolationsplatten verwendet. Die Platte verändert dabei durch ihre Höhe die Position des Blocks in der Kammer. Zudem werden die Materialeigenschaften der Platte variiert.

Für die geometrische Variation wird zunächst die Materialdicke (Höhe) variiert. Die dissipierte Leistung wird anhand eines konischen SiC-Blocks bestimmt. Das resultierende elektrische Feld für zwei Simulationen mit unterschiedlicher Plattenhöhe zeigt Abbildung 29.

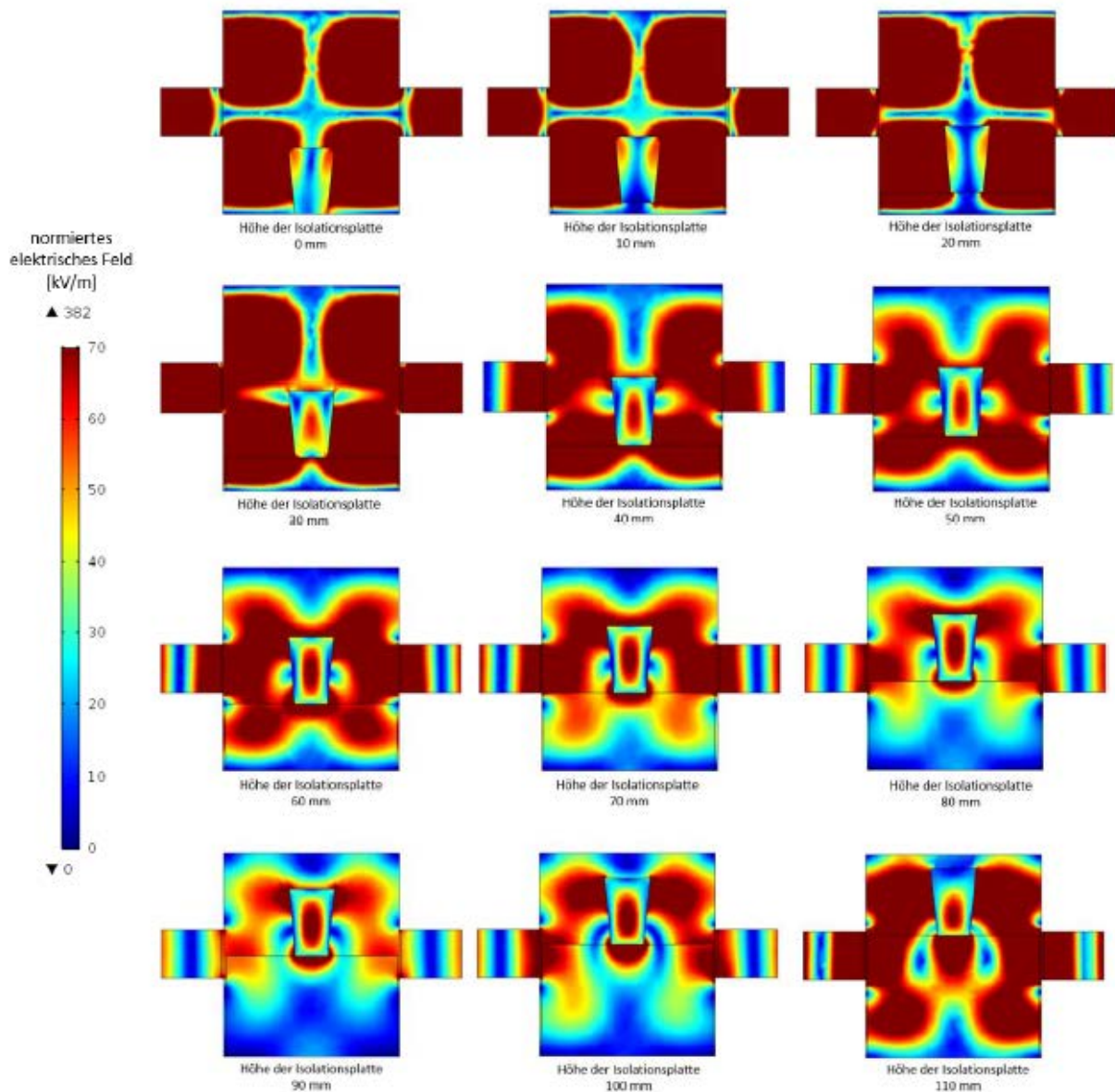


Abbildung 29: Elektrische Feldverteilung in der Reaktionskammer für unterschiedliche Dicken der Isolationsplatte [Chu16]

Die Feldverteilung bei einer geringen Dicke der Platte ist im Inneren des Materials nur schwach ausgeprägt, während sich an einer Dicke von 30 mm eine Zentrierung des Feldes in der Probe abbilden lässt. Für die Ausbildung des für die Siliziumgewinnung benötigten Temperaturprofils, mit einer Hochtemperaturzone im unteren Teil der Probe, ist die Position des Materials in der Kammer somit entscheidend. Dass bereits kleinste Auswirkungen einen großen Einfluss auf die Erwärmung haben können, zeigt die Variation des Realteils des Isolationsmaterials. Dafür wird der Realteil  $\varepsilon'$  zwischen

1,0 und 2,5 mit einer Schrittweite von 0,1 variiert. Den Leistungseintrag in der gesamten Kammer, sowie dem SiC-Block und der Isolationsplatte für den sich veränderten Realteil zeigt Abbildung 30.

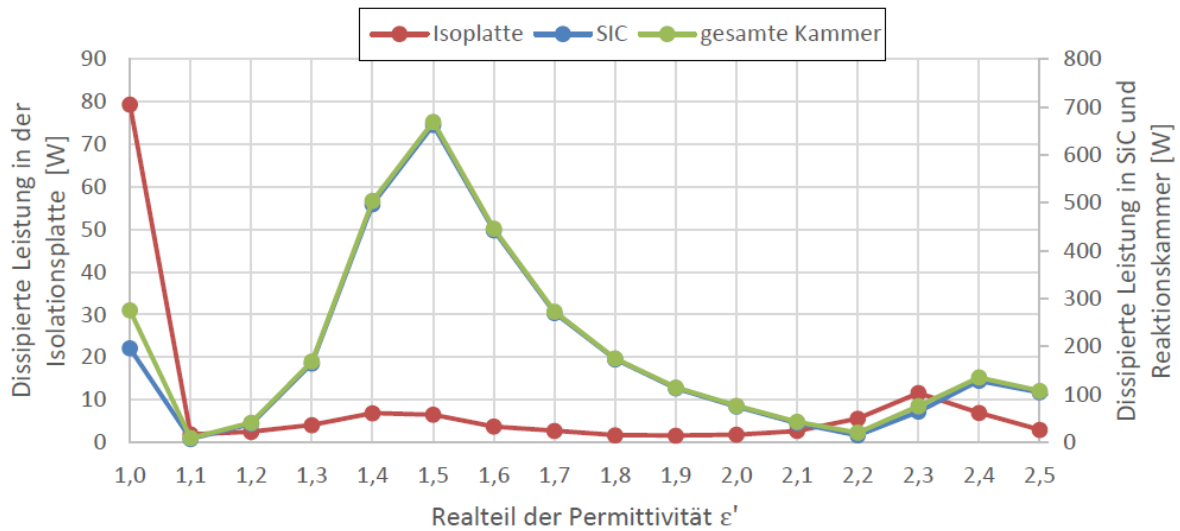


Abbildung 30: Dissipierte Mikrowellenenergie bei sich veränderndem Realteil des Isolationsmaterials [Chu16]

Da sich die meisten Materialparameter zudem über die Temperatur ändern, ist eine genaue Kenntnis der Werte nötig. Die Messmethoden für Messungen mikrowellentechnischer Eigenschaften fehlen bis heute. In einem gemeinsamen Projekt mit dem Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig wird jedoch derzeit an Lösungen geforscht. Die durchgeführten Simulationen liefern Erklärungen für das beobachtete Verhalten im Betrieb der Anlage, z.B. infolge einer Fehlanpassung, erlauben jedoch weiterhin keine quantitativen Aussagen zur elektrischen Feldstärke. Für die Auslegung und den Betrieb des Mikrowellenofens gilt:

- Eine quantitative Aussage hinsichtlich der Feldstärken ist nur unter Berücksichtigung der exakten Geometrien und Materialdaten möglich.
- Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften ist eine Vermessung bei höheren Temperaturen erforderlich. Dies ist aufgrund fehlender Messmethoden bis heute nicht möglich.
- Der Tuner erlaubt es eine Fehlanpassung auszugleichen, kann jedoch möglicherweise auch eine weitere Fehlanpassung begünstigen.

Die Auslegung von Mikrowellenanlagen basiert weiterhin zumeist auf Erfahrungswerten. Die entwickelten Simulationsmodelle helfen bei der ersten Auslegung geeigneter Resonatoren und einer Optimierung der Öfen.

## 5.2.2 Die Temperaturverteilung

Trotz bisheriger guter Ergebnisse im Vergleich von Simulationen und Experimenten treten je nach Änderung des Modells oder des experimentellen Aufbaus Abweichungen auf. Aufgrund der Komplexität des Modells und insbesondere der oftmals angenäherten Materialwerte ist die Identifizierung der Einflussfaktoren enorm aufwändig. Daher wird zunächst ein neues Simulationsmodell entwickelt und mit bekannten Materialeigenschaften validiert.

Es wurde festgestellt, dass der Einfluss der Oberflächenrauigkeit sowie der Permeabilität des eingesetzten austenitischen Stahls einen Leistungsverlust in der Reaktionskammer von ungefähr 8% liefert. Dieser Verlust ist nicht vernachlässigbar klein, und sollte bei der Simulation mitbetrachtet

werden. Zur Zeit der Validierung waren aber die Materialparameter der Reaktionskammer noch nicht verfügbar. Deswegen wurde dieser Leistungsverlust bei der Validierung der Simulation nicht berücksichtigt. Sein Einfluss lässt sich aber anhand der eingesetzten Permittivität für Siliziumcarbid ausgleichen, da diese für eine niedrigere Frequenz gemessen wurde. Das bedeutet, dass die im Siliziumcarbid dissipierte Leistung kleiner als die tatsächliche Leistung für eine Permittivität bei einer Frequenz von 2,455 GHz ist. Dennoch liefert die Validierung letztendlich gute Ergebnisse für die Oberflächentemperatur des SiC-Blocks, mit einer Abweichung zu den Messungen von unter 3%. Die simulierte Temperaturverteilung im SiC-Block zeigt Abbildung 31.

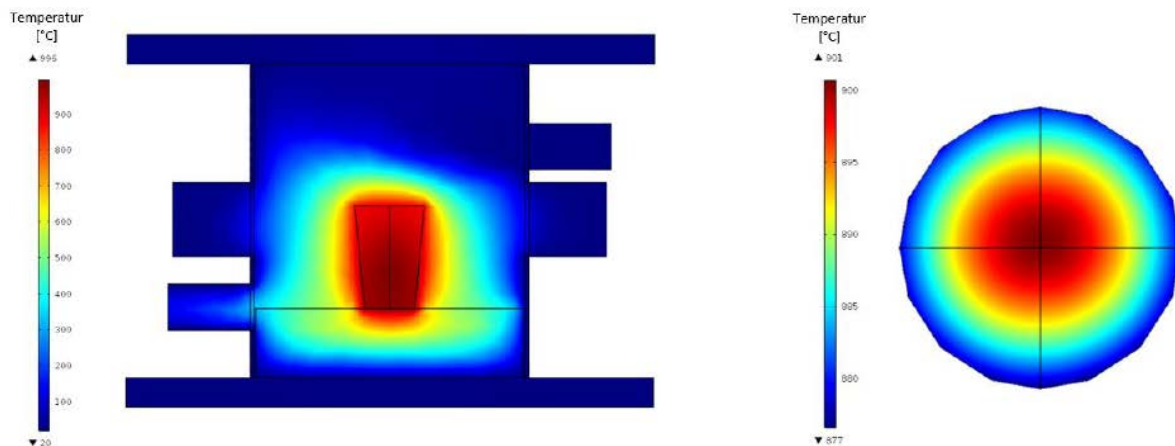


Abbildung 31: Temperaturverteilung in der Reaktionskammer (links) und auf der Oberfläche des SiC-Blocks (rechts) [Chu16]

Die simulierte Temperatur liegt mit 1212°C rund 2,86% unter der gemessenen Temperatur von 1179°C bei einer Mikrowellenleistung von 1.200 W. In den Simulationen liegen die Temperaturen bei mehr als 2.400°C. Eine Validierung der Innentemperatur des Blocks lässt sich experimentell jedoch derzeit nicht darstellen. Die ermittelte Oberflächentemperatur variiert dabei mit zunehmender Leistung nur wenig, was sich mit den Daten aus den Experimenten und einer maximalen Oberflächentemperatur um 1.200°C für eine erfolgreiche Siliziumproduktion deckt.

### 5.2.3 Erwärmung von Pellets

Abschließend wird die Erwärmung einer Packung aus SiC-Pellets untersucht. Für die Gestaltung der Packung wird das CAD-Programm Solid Edge® genutzt. Die Pellets werden als Kugeln mit einem Durchmesser von 2,5 mm modelliert. Die Kugeln im Tiegel sollen idealerweise zufallsverteilt sein. Obwohl spezielle Programme zur Generierung von Kugelpackungen in 3D Geometrien existieren (z.B. LIGGGHTS® [K12]), war die Implementierung und Steuerung dieser Programme komplexer als vorgesehen und konnte bis zum Abschluss des Projekts umgesetzt werden. Eine geeignete Schüttung wird daher manuell in Solid Edge erzeugt. Schon bei der Generierung der Geometrie wurde deutlich, dass die große Anzahl an Elementen der Geometrie zu Problemen bei der Netzgenerierung und Lösung der Simulation führt. Idealerweise soll die Geometrie mit sehr kleinen Elementen vernetzt werden, sodass die Ergebnisse vernetzungsunabhängig sind. Dies ist aber bei einer Kugelpackung besonders kompliziert, da die Anzahl an Elemente für so eine komplexe Geometrie sehr groß wird. Derzeit reicht die Leistung des Simulationsrechners nicht aus um ein komplettes System zu simulieren. Daher wurde nur ein Viertel der Tiegelgeometrie mit Pellets modelliert. Die erzeugte Geometrie zeigt Abbildung 32.

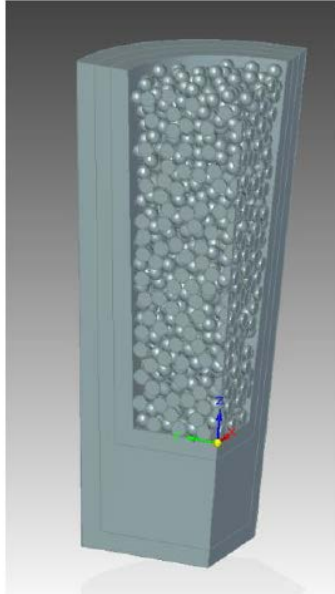


Abbildung 32: Ein Viertel eines mit Pellets gefüllten Tiegels [Chu16]

Für die weiteren Simulationen wurden daher Symmetrieebenen genutzt, um den Rechenaufwand gering zu halten. Für die Simulation wird ein Tiegel halbiert und zur Hälfte mit Pellets befüllt. Den Vergleich der elektrischen Feldverteilung zwischen den Pellets und einem festen SiC-Block zeigt Abbildung 33.

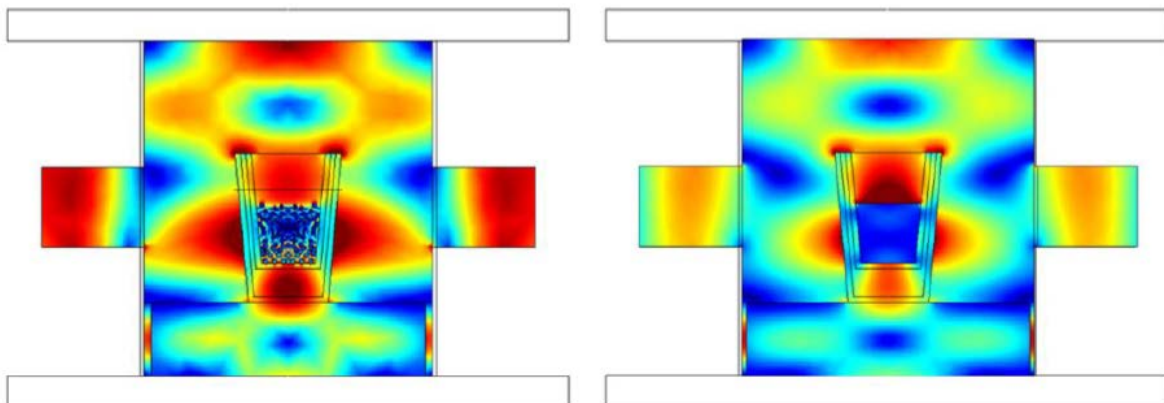


Abbildung 33: Qualitative Verteilung des elektrischen Feldes für eine Schüttung aus SiC-Pellets (links) und einen SiC-Block (rechts) [Chu16]

Während die Verteilung des elektrischen Feldes identisch ist, unterscheidet sich die Feldstärke. Für die Schüttung lassen sich höhere Feldstärken im Inneren der Schüttung ermitteln. Hier verändert sich die Eindringtiefe, so dass sich eine höhere Feldstärke im Inneren der Schüttung einstellt. Daher ist zu erwarten, dass in der Schüttung auch höhere Temperaturen entstehen können. Die Genauigkeit des elektrischen Feldes ist aber für die Simulation mit den Pellets unbekannt, da die resultierende Feldverteilung mit einer sehr groben Vernetzung simuliert wurde. Eine feinere Vernetzung benötigt vielmehr Elemente und führt deswegen schneller zu Speicherplatzproblemen.

Zusammenfassend gilt:



- Für die Auslegung eines Mikrowellenofens macht es für die elektrische Feldverteilung keinen Unterschied, ob eine Schüttung oder ein festes Material mit denselben Materialeigenschaften verwendet wird.
- Die Feldstärke in der Schüttung ist jedoch höher, was für eine vermehrte Dissipation der Mikrowellenenergie spricht. Die Schüttung lässt sich somit besser erwärmen, als ein vergleichbares, festes Material.
- Pellets anstelle von feinkörnigem Material benötigen für die Reaktion somit weniger Energie, um dasselbe Temperaturprofil zu erzielen und lassen sich somit effizienter zu Silizium umsetzen.

Der geringere Energiebedarf konnte auch experimentell ermittelt werden, da für die Umsetzung der Pellets eine geringere maximale Mikrowellenleistung erforderlich ist. Eine abschließende Aussage hierzu ist jedoch noch nicht möglich.

### 5.3 Systemsimulation

Für die Betrachtung des Energieverbrauchs reicht es nicht allein, die abgestrahlte Mikrowellenleistung zu kennen, da ein Großteil der Energie zudem für den Betrieb der Hilfsaggregate wie der Wasserkühlung genutzt wird. Daher wurde ein Gesamtsystem vermessen, um die notwendige Anschlussleistung zu bestimmen [Chu17]. Das Schema der Anlage zeigt Abbildung 34.

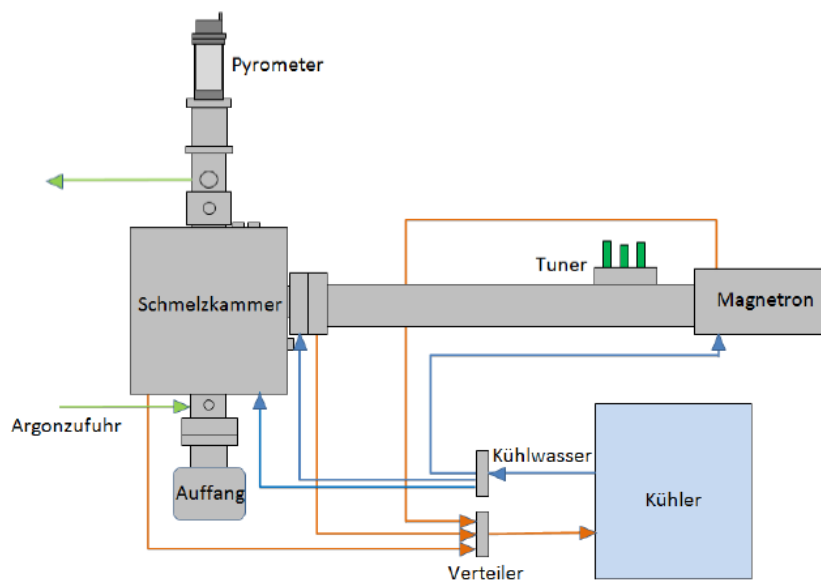


Abbildung 34: Schmelzanlagen für die Vermessung auf Systemebene [Chu17]

Für die Systemsimulation wurden Detailsimulationen in COMSOL mit einem Modell in der Sprache Modelica® in der Entwicklungsumgebung Dymola® umgesetzt. Die Kopplung beider Umgebungen erfolgt über einen TISC®-Server in der Programmiersprache Java®.

Um die benötigten Messwerte zu bestimmen wurde die Schmelzanlage mit zusätzlichen Messgeräten versehen. Zusätzlich zum installierten Pyrometer wurden Temperaturmessgeräte und Durchflussmesser für die Bestimmung eingebaut. Die Leistungskurve der Komponenten wurde mit einer Stromzange am Schaltschrank gemessen. Die benötigte elektrische Leistung für das Betreiben der Pumpe zeigt eine Abnahme des Leistungsverbrauchs mit einer Zunahme des Förderstroms. Die Leistung für das Betreiben der Kälteanlage zeigt keine Massenstrom- oder Temperaturabhängigkeit. Das Magnetron ist nicht in der Lage eine konstante elektromagnetische Leistung zu liefern und hatte

kleine Schwankungen im elektrischen Leistungsverbrauch. Im Modell wurde der Mittelwert aus dieser Schwankung als elektrischer Leistungsverbrauch angenommen. Anhand der Messungen und Simulationen lässt sich ableiten, dass das Gesamtsystem einen Anschlussfaktor von 1,9 hat. Der Energieverbrauch ist letztlich jedoch abhängig von dem Betrieb des Kompressors, der für die Kühlung der Anlage benötigt wird. Je effizienter die Wärmeisolation ist, desto geringer ist auch hier der Energieverbrauch. Basierend auf der Systemsimulation können einige Design- und Auslegungsrichtlinien gegeben werden:

- Der Energieverbrauch der Kühlwasserpumpe ist abhängig vom Druckverlust des Systems, wobei eine feste Verrohrung flexiblen Schläuchen vorzuziehen ist.
- Eine Verringerung des hydraulischen Widerstands führt zu einem höheren Volumenstrom, was die mittlere Kühlwassertemperatur senkt, so dass sich auch die benötigte Kühlleistung effizienter abführen lässt. Hierdurch verändert sich die Taktung des Kühlers, was die Anlaufverluste minimiert.

Vereinfacht lässt sich für die energetische Betrachtung sagen, dass je benötigtem Watt Mikrowellenleistung ein Faktor von 1,9 für die Anschlussleistung benötigt wird.

## 6 Diskussion

Auf Basis der experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der Siliziumausbeute und der Siliziumqualität wird abschließend die technische und wirtschaftliche Machbarkeit des Vorhabens diskutiert. Da sich die Filtration als eigener Prozessschritt eignet, wird diese separate betrachtet.

### 6.1 Experimentelle Ergebnisse

Als Referenzwerte können die SEMI IV und Crystal Clear Spezifikationen genutzt werden. Die Zusammenstellung der verschiedenen Spezifikationen und das erzeugte Silizium in diesem Projekt zeigt Tabelle 3.

[ppmw]	SEMI IV	Crystal Clear	JPM
<b>Donatoren</b>	< 0,72	< 0,6	0,4
<b>Akzeptoren</b>	< 1		
B		< 0,45	3,8
Al		< 5	87,0
<b>Metalle</b>		< 10	
<b>Übergangsmetalle</b> Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo	< 0,2		54,2
<b>Alkali-/Erdalkalimetalle</b> Na, K, Ca	< 4		3,0

Tabelle 3: Spezifikationen für Solarsilizium und maximale Reinheit des im Projekt erzeugte Siliziums (JPM)

Damit erfüllt das in diesem Projekt gewonnene Silizium zwei der vier Kriterien. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden die aus dem Datenblatt der Firma Elkem verfügbaren Einzelwerte herangezogen. Das von Elkem vertriebene Solarsilizium (Elkem Solar Silicon) ist derzeit das einzige am Markt erhältliche und nicht nach dem Siemens-Prozess produzierte Solarsilizium. Einen direkten Vergleich zeigt Tabelle 4.

	ESS® (Elkem)	JPM
Fe	< 2,0	44,5
Al	< 0,4	87,0
Ca	< 10	3,0
Ti	< 0,4	7,5
P	< 0,68	0,4
B	< 0,26	3,8

Tabelle 4: Einzelwerte des erzeugten Siliziums von Elkem und JPM im Vergleich

Dabei ist davon auszugehen, dass sich die metallischen Verunreinigungen durch eine abschließende Kristallisation nochmals drastisch verringern lassen. Dies gilt insbesondere für Aluminium und Eisen. Das Vorgehen wurde z.B. bereits von Siemens in den 80er-Jahren gezeigt [ASG84] und ist heute Standard in der Solarindustrie.

Der stark schwankende Aluminiumgehalt kann bisher nicht näher eingegrenzt werden. Am wahrscheinlichsten scheint der Eintrag durch die eingesetzte Hochtemperaturisolation, die aus Aluminium-Silizium-Oxiden bestehen. Die Werkstoffe sind dabei nicht staubfrei zu verarbeiten.

## 6.2 Technische Machbarkeit

Bornitrid hat im Vergleich mit den übrigen untersuchten Werkstoffen zudem die Eigenschaft, dass die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei Temperaturen oberhalb von 1.500°C beträgt die Wärmeleitfähigkeit nur ca. 10% des Wertes bei Raumtemperatur. Mit einer Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur von rund 50 W/mK entspricht dies bei Reaktionstemperatur nur noch 5 W/mK [Mom10]. Die in vorherigen Projekten genutzten Quarztiegel besitzen in diesem Temperaturbereich eine Wärmeleitfähigkeit von 3-4 W/mK [Pie14]. Dies begründet die gute Übertragbarkeit der Erkenntnis aus den vorherigen Arbeiten auf die Entwicklung der eingesetzten Bornitridtiegel. Demgegenüber steht die Kontamination des Materials mit Bor. Grundsätzlich scheint der Einsatz einer geeigneten SiC-Beschichtung zielführend, da diese bei hinreichender Schichtdicke keinen Einfluss auf das Mikrowellenfeld hat. **Die direkte Gewinnung von Solarsilizium im Mikrowellenofen ist demnach möglich, wenn:**

- die Reinheit der eingesetzten Rohstoffe bei min. 99,99% liegt.
- mithilfe von Zucker als Bindemittel geeignete Pellets aus den hochreinen Rohstoffen hergestellt werden können.
- Bornitrid mit einer entsprechenden Innenbeschichtung, z.B. aus SiC oder Graphit versehen wird, die ausreichend dünn ist um das Mikrowellenfeld nicht zu beeinflussen, jedoch ausreichend dick um den Kontakt zwischen Silizium und Bornitrid zu verhindern.
- ein mono-modaler Mikrowellenresonator genutzt wird, der eine freizugängliche Oberfläche besitzt um den entstehenden Deckel zu zerstören.
- Silizium aus dem Reaktor abtropfen kann.

Für die technische Machbarkeit steht die Auswahl geeigneter Werkstoffe für den Reaktionsraum im Mittelpunkt. Bisher ist kein Material bekannt, das über ähnliche Eigenschaften wie Bornitrid verfügt und gleichzeitig die Anforderungen an den Mikrowellenprozess erfüllt.

Die Möglichkeit der Filtration wurde in diesem Projekt nicht als integrale Bestandteil erprobt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Technologie zum Recycling der in der Solarindustrie anfallenden Siliziumverluste nutzbar ist. Die eingesetzten Filter erlauben es, Silizium mit einer Reinheit von mehr

als 99,99% erfolgreich zu reinigen. Vor dem erstmaligen Einsatz sind die Filter jedoch entsprechend zu reinigen. Die Filtration ist dabei unabhängig vom Mikrowellenofen möglich, so dass durch die Kombination großtechnisch erprobter Schmelzverfahren wie dem Induktionsofen ein industrietaugliches Verfahren entsteht.

### 6.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erfolgt zunächst für die am Markt erhältlicher Rohstoffe mit einer Reinheit von 99,99%, Carbon Black und Quarzmehl in Tabelle 5.

Position	[US-\$/kg]	Beschreibung
Rohstoffe:	10,09	bei 2,1 kg Quarz + 0,5 kg Kohle pro Kilogramm Silizium
Energie:	2,00	Strompreis 100 US-\$/MWh
Abschreibungen:	2,33	über 10 Jahre bei 1,5 Tonnen pro Jahr
Instandhaltung	0,23	1% der Investitionskosten von ca. 35.000 US-\$
Personal:	0,36	bei 39.000 US-\$ Jahresgehalt pro Bediener
	<b>15,02</b>	

Tabelle 5: Produktionskosten für Solarsilizium beim Einsatz derzeit erhältlicher Rohstoffe, Carbon Black und Quarz, mit einer Reinheit von 99,99%.

Die Produktionskosten von 13,69 US-\$/kg liegen oberhalb der avisierten Zielmarke von 10 €/kg und beinhalten keine Filtration oder gerichtete Erstarrung. Ferner gilt für die einzelnen Positionen:

- Für die **Rohstoffkosten** wurden je Kilogramm Rohstoff 3 US-\$/kg angesetzt. Gleichzeitig wurde eine technische Ausbeute von 85% unterstellt. Die Herstellungskosten der Pellets werden auf 10% der Rohstoffkosten geschätzt.
- Die Energiekosten wurden bei einem spezifischen Energiebedarf von rund 20 kWh/kg und einem gewerblichen Strompreis von 0,10 US-\$/kWh berechnet.
- Die **Instandhaltung** entspricht mit 1% der Investitionskosten den Angaben aus der Literatur [Motz89].
- Die **Abschreibungen** richten sich nach der darstellbaren Kapazität des Mikrowellenofens. Auf Basis der bisherigen Werte und des entwickelten Kammerdesigns wird von einer Produktionskapazität von 0,2 kg/h ausgegangen. Bei einer Up-time von 85% sind dies ca. 1,5 Tonnen pro Anlage und Jahr. Die Abschreibung ist mit 10 Jahren weiterhin deutlich unter denen der als Bauwerke geltenden Lichtbogenöfen. Die Investitionskosten liegen bei 35.000 US-\$ je Anlage.
- Die **Personalkosten** orientieren sich an dem Bruttojahresgehalt eines Produktionsmitarbeiters von rund 30.000 EUR. Dieser wäre im Schichtbetrieb für eine Kapazität rund 100 Tonnen pro Jahr zuständig.

Zum Vergleich werden die zuvor ermittelten Rohstoffkosten durch die Kostenschätzung für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe ersetzt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 6.

Position	[US-\$/kg]	Beschreibung
Rohstoffe:	5,72	bei 2,1 kg Quarz + 0,5 kg Kohle pro Kilogramm Silizium
Energie:	2,00	Strompreis 100 US-\$/MWh
Abschreibungen:	2,33	über 10 Jahre bei 1,5 Tonnen pro Jahr
Instandhaltung	0,23	1% der Investitionskosten von ca. 35.000 US-\$
Personal:	0,36	bei 39.000 US-\$ Jahresgehalt pro Bediener
	<b>10,65</b>	

Tabelle 6: Produktionskosten für Solarsilizium beim Einsatz nachwachsender Rohstoffe.

In der obigen Betrachtung wurde nicht berücksichtigt, dass die thermische Verwertung von Spreu, wie sie bereits in Asien praktiziert wird, zur Energieproduktion genutzt werden kann und somit eine Erlösquelle darstellt. Hierdurch können die Rohstoffkosten weiter reduziert werden. Trotz des immer noch kleinen Maßstabs und den damit verbundenen hohen Abschreibungen wird das gesteckte Kostenziel von weniger als 10 €/kg beim Einsatz nachwachsender Rohstoffe erreichbar.

Für die Filtration als eigene Prozessstufe wurde eine projektbezogene Kostenrechnung erstellt, die von Produktionskosten von ca. 1,05 US-\$/kg ausgeht. Demgegenüber stehen Verkaufspreise für die recycelten Siliziumabfälle von min. 1,5 US-\$/kg. Damit ist im Rahmen des Projektes eine technisch und wirtschaftlich sinnvolle Verwertungsmöglichkeit für die in der Solarindustrie anfallenden Siliziumabfälle entwickelt worden.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Das in dem Projekt gewonnene Silizium kann nach der anschließenden Kristallisation als solarfähiges Silizium bezeichnet werden und ist mit den am Markt verfügbaren Produkten vergleichbar. Dennoch ist eine großtechnische **Produktion** nur dann möglich, wenn:

- eine für Bornitrid geeignete Innenwandbeschichtung aufgebracht werden kann.
- die Rohstoffpreise auf eine Gesamtsumme von 3 €/kg gesenkt werden können.

Unabhängig von der Produktion von Silizium mit Mikrowellen wurde die **Filtration** als Möglichkeit zum Recycling von Siliziumverlusten aus der Solarindustrie eingesetzt. Das dabei entwickelte Verfahren befindet sich bereits in der industriellen Umsetzung und wird Anfang des Jahres 2018 mit der ersten Anlage und einer Kapazität von 100 Tonnen pro Jahr in Betrieb gehen.

Der Einsatz nachwachsender Rohstoffe zur Versorgung der Solarindustrie mit einem kostengünstigen und nachhaltig verfügbaren Rohstoff besitzt nach heutiger Einschätzung großes Potenzial. Die gezielte Nutzung von Abfallströmen wie Spreu aus der Landwirtschaft kann neben dem Rohstoff in der thermischen Verwertung auch zur Energiegewinnung genutzt werden. Die JPM Silicon GmbH verfolgt daher das Ziel, in den kommenden zwei Jahren eine erste vollautomatische Pilotproduktion von Solarsilizium im Technikumsmaßstab aufzubauen. Die Aufbereitung geeigneter Rohstoffe ist dabei ein zwingender Bestandteil des Vorhabens, da sich nur hiermit die gesteckten Ziele hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit erreichen lassen.

---

## 8 Literaturverzeichnis

- [ASG84] Aulich, H. A.; Schulze, F.-W.; Grabmaier, J. G.: Verfahren zur Herstellung von Solarsilicium. In Chemie Ingenieur Technik, 1984, 56; S. 667–673.
- [Ber14] Bernreuter, J.: The 2014 Who's Who of Solar Silicon Production, Würzburg, 2014.
- [Bol14] Bolze, H.: Pyrolytische Herstellung und Charakterisierung einer Kohleschüttung zur Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen. Masterarbeit, 2014.
- [Bun] Bundesnetzagentur: Funkanwendung auf den ISM-Bändern.  
<http://emf3.bundesnetzagentur.de/pdf/ISM-BNetzA.pdf>, 23.08.2017.
- [Chu16] Chuman, R.: Optimierung eines COMSOL-Simulationsmodells zur Abbildung eines Mikrowellenofens. Studienarbeit, 2016.
- [Chu17] Chuman, R.: Entwicklung und Validierung eines Modells einer Mikrowellenschmelzanlage. Masterarbeit, Braunschweig, 2017.
- [Cif09] Ciftja, A.: Solar Silicon Refining: Inclusions, Settling, Filtration, Wetting. Dissertation, Trondheim (Norwegen), 2009.
- [CL12] Ceccaroli, B.; Lohne, O.: Solar Grade Silicon Feedstock. In (Luque, A.; Hegedus, S. Hrsg.): Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2012.
- [Dal12] Dal Martello, E.: Impurity Distribution and Reduction Behavior of Quartz in the Production of High Purity Silicon. Dissertation, Trondheim (Norwegen), 2012.
- [DF14] Deetz, J.D.; Faller, R.: Parallel Optimization of a Reactive Force Field for Polycondensation of Alkoxysilanes. In J. Phys. Chem. B, 2014; S. 10966–10978.
- [F10] Fogaty, J.C. et al.: A Reactive Molecular Dynamics Simulation of the Silica-Water Interface. In J. Chem. Phys., 2010.
- [G96] Groiss, S. et al.: Parameters of Lossy Cavity Resonators Calculated by the Finite Element Method. In IEEE, 1996, 32; S. 894–897.
- [Gar84] Gardiol, F. E.: Introduction to Microwaves. Artech House Inc, Dedham, Mass., 1984.
- [K12] Kloss, C. et al.: Models, Algorithms and Validation for Opensource DEM and CFD-DEM. In An Int. J., 2012, 12; S. 140–152.
- [L11] Liu, L. et al.: ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Application to the Equation of State for Energetic Materials. In J. Phys. Chem. A, 2011; S. 11016–11022.
- [Mom10] Momentive Performance Materials Inc.: Datenblatt: Hot-Pressed Boron Nitride Shapes.  
<https://momentive.com/products/literature/Hot-Pressed-Boron-Nitride-Shapes-Marketing-Bulletin/>, 31.08.2017.
- [Oel17] Oeljeschlaeger, J.: Reaktive MD Simulationen mit ReaxFF zur Bedeutung des Zwischenprodukts SiO im Reaktionssystem der Siliziumherstellung. Studienarbeit, Braunschweig, 2017.
- [PF13] Perruchoud, R.; Fischer, J.C.: High-purity Composite Briquette for Direct UMG-Si Production in Arc Furnaces. In JOM, 2013, 65; S. 1744–1748.
-

- 
- [Pie14] Pielsticker, S.: Simulation zum Temperaturprofil im Reaktionsgemisch der carbothermischen Reduktion von Quarz im Mikrowellenofen. Masterarbeit, 2014.
- [Pli95] Plimpton, S.: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. In *J. Comp. Phys.*, 1995; S. 1–19.
- [Poz12] Pozar, D. M.: *Microwave engineering*. Wiley, Hoboken, NJ, 2012.
- [RMK13] Raabe, G.; Mai, J.P.; Köhler, J.: Herstellung von Rohsilizium (mg-Si) im Mikrowellenofen (mgSiMiO. DBU-Entwicklungsprojekt (AZ28408), 2013.
- [Sch67] Schei, A.: On the Chemistry of Ferrosilicon Production. In *Tidsskr. Kjemi. Bergv.*, 1967, 17; S. 152–158.
- [Sel82] Selmer-Olsen, S.: The Silicon Metal Process . A Thermodynamical Study: 39th Electric Furnace Conference Proceedings, Warrendale, Pa., 1982; S. 310–318.
- [Zie13] Ziebold, H.: Entwicklung eines ganzheitlichen wärmetechnischen Konzepts zur Auslegung und Betrieb eines Hochtemperaturmikrowellenofens. Masterarbeit, Braunschweig, 2013.