



Herstellung von Rohsilizium (mg-Si) im Mikrowellenofen (mgSiMiO)

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 28408 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Förderkennzeichen: 28408
Projektleiter: Dr.-Ing. Gabriele Raabe
Wissenschaftliche Leitung: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler
Verfasser: Dr.-Ing. Gabriele Raabe, Dipl.-Ing. Jan-Philipp Mai
Antragssteller: TU Braunschweig, Institut für Thermodynamik
Kooperationspartner: JPM Silicon GmbH, Braunschweig
Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH, Peine

Braunschweig, April 2013

gefördert durch



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben:

Herstellung von Rohsilizium (mg-Si) im Mikrowellenofen

Projektleitung:

Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

Institut für Thermodynamik

Dr.-Ing. Gabriele Raabe / Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler

Hans-Sommer-Str. 5

38106 Braunschweig

Tel.: +49 (0)531 / 391 - 2627

E-Mail: ift@tu-bs.de

Internet: www.ift.tu-bs.de

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	28408	Referat	24/2	Fördersumme	191.000
----	--------------	---------	-------------	-------------	----------------

Antragstitel **Herstellung von Rohsilizium durch Reduktion im Mikrowellenofen**

Stichworte Rohsilizium, mg-Si, Mikrowellenofen

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
18 Monate +1	21.03.2011	31.10.2012 (verlängert)	

Zwischenberichte

**Bewilligungs-
empfänger**

TU Braunschweig
Institut für Thermodynamik (IfT)
Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler
Hans-Sommer-Str. 5
38106 Braunschweig

Tel 0531 391 2627

Fax 0531 391 7814

Projektleitung

Dr.-Ing. Gabriele Raabe

Bearbeiter

Dr.-Ing. Gabriele Raabe

Kooperationspartner

JPM Silicon GmbH (JPM)
Hans-Sommer-Str. 5, 38106 Braunschweig

Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH (FuM)
Werner-Nordmeyer-Str. 25, 31226 Peine

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Projekts ist die grundlegende Untersuchung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von metallurgischen Silizium (mg-Si) im Mikrowellenofen. Der neue Ansatz mindert den Energiebedarf im Vergleich zur konventionellen Herstellung im Lichtbogenofen deutlich, und erzeugt zugleich mg-Si einer höheren Reinheit.

Das neue Verfahren soll experimentell auf seine Energieeinsparung, die Qualität des gewonnenen Siliziums und seine Wirtschaftlichkeit untersucht und bewertet werden. Gleichzeitig sollen durch computergestützte Simulationen des chemischen und thermodynamischen Systems Einflussparameter identifiziert werden, um die Prozesse der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen weiter zu optimieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen des Projekts wird eine Pilotanlage zur Herstellung von bis zu einem Kilogramm Silizium pro Charge durch JPM und FuM ausgelegt und gefertigt, und dann am IfT aufgebaut. In experimentellen Arbeiten durch JPM sollen Einflussfaktoren auf die Si-Ausbeute wie Temperatur, Ofenatmosphäre u.ä. grundlegend untersucht werden. Somit soll die industrielle und wirtschaftliche Machbarkeit des neuen Verfahrens nachgewiesen werden, und detaillierte Aussagen zum Energieeinsatz und zur Umweltentlastung getroffen werden. Darüber hinaus werden die experimentellen Ergebnisse aber auch die theoretische Modellbildung zu den ablaufenden chemischen Prozessen unterstützen.

Am IfT werden detaillierte thermodynamische, chemische bzw. molekulare Simulationen des Reaktionssystems durchgeführt, um ein tiefergehendes Verständnis der elementaren Prozesse zu gewinnen. Diese Arbeiten umfassen Berechnungen zum thermodynamischen Reaktionsgleichgewicht sowie neuartige ReaxFF-MD-Simulationen zum Reaktionsmechanismus. Ziel ist es, die Prozessführung im Mikrowellenofen derart zu optimieren, dass eine hohe Reinheit des mg-Siliziums gewährleistet ist, die Effizienz der Siliziumgewinnung gesteigert, und somit die Energieeinsparung maximiert werden kann.

Ergebnisse und Diskussion

In experimentellen Arbeiten wurden die absorbierte Mikrowellenleistung, der zeitliche Verlauf der abgegebenen Mikrowellenleistung und das Temperaturverhalten des Reaktionsgemisches und der Reaktionskammer untersucht. Dabei wurde die Oberflächentemperatur mit einem Pyrometer ermittelt und versucht, die Temperatur im Tiegel mit verschiedenen Thermoelementen zu messen. Jedoch führt die Messung mit Thermoelementen im laufenden Betrieb zu Plasmabildung und –zündungen. Daher wurde zur Steuerung des Prozesses eine Korrelation zwischen Oberflächen- und Reaktionstemperatur entwickelt. Mit dieser konnte die Reaktionstemperatur mit max. 2000 K abgeschätzt werden.

Als Einflussparameter auf die Prozessführung wurden verschiedene Kohlearten, und Quarz und Kohle in unterschiedlichen Korngrößen sowie verschiedene Atmosphären im Ofen untersucht. Unterdruck und Stickstoffatmosphäre begünstigen Plasmen, so dass eine Argonatmosphäre die besten Versuchsbedingungen ermöglicht. Optimale Korngrößen für Quarz und Kohle liegen bei 1-2 mm.

Es wurde ein detailliertes Modell zur Berechnung der Wärmeströme und der Temperaturen im Mikrowellenofen entwickelt. Anhand der Berechnungen konnten Verlustwärmeströme identifiziert werden, und das energetische Optimierungspotenzial der Anlage durch eine Wärmeisolierung für den Reaktionstiegel aufgezeigt werden.

Anhand von Simulationen zum Reaktionsgleichgewicht im $\text{SiO}_2\text{-C}$ -System wurde verdeutlicht, dass eine rein gleichgewichtsbasierte Betrachtungsweise des Reaktionssystems die Siliziumgewinnung nicht erklären kann. Daher wurde mit Hilfe molekularer Simulationen zum Diffusionsverhalten sowie reaktiven MD-Simulation versucht, einen Einblick in die Vorgänge auf molekularem Niveau zu gewinnen. Dabei konnte gezeigt werden, dass das reaktive ReaxFF-Modell in der Lage ist, die Eigenschaften der festen Komponenten im System, und auch mögliche Reaktionen zu beschreiben. Jedoch muss das Modell noch zur korrekten Beschreibung der gasförmigen Komponenten CO und CO_2 optimiert werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- J.-P. Mai, G. Raabe und J. Köhler, Experimental Studies on the Reaction Temperature of Silicon Production in a Microwave Furnace 27th *European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Frankfurt, Deutschland (2012)
- J.-P. Mai, G. Raabe und J. Köhler, Molecular Dynamics Simulation Studies on the $\text{SiO}_2\text{-C}$ Reaction System using the ReaxFF Reactive Force Field; 18th *Symposium on Thermophysical Properties* in Boulder, USA (2012).
- J.-P. Mai, G. Raabe und J. Köhler, Experimental and Molecular Simulation Studies of Silicon Production in a Microwave Furnace; *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*, Bergen, Norwegen (2012)
- J.-P. Mai, G. Raabe und J. Köhler, Silicon Production in a Microwave Furnace, Experimental and Molecular Studies; *TMS 141th Annual Meeting & Exhibition*, Orlando, USA (2012).
- J.-P. Mai, G. Raabe und J. Köhler, Molecular dynamics Studies on the Reaction System of Silicon Production using the ReaxFF Reactive Force Field; *SimMolMod 2011*, Dortmund, Deutschland (2011)

Fazit

Im Rahmen des Projekts wurde ein neuartiger Mikrowellenofen zur Herstellung von Silizium ausgelegt und gefertigt. Im Ofen werden 92% der Mikrowellenleistung im Reaktionsgemisch in Wärme umgewandelt, womit die Anlage einen höheren Wirkungsgrad besitzt als gängige Lichtbogenöfen (85%). Die Analyse der Reaktionsprodukte in unabhängigen Laboren belegt, dass im Mikrowellenofen Silizium metallurgischer Qualität erzeugt werden kann.

Auch wenn das Verfahren noch weitere grundlegende Untersuchungen, und eine Optimierung der Prozessführung erfordert, stellt es einen vielversprechenden Ansatz zur energieeffizienten Herstellung von Rohsilizium dar. Allein durch den höheren Wirkungsgrad und die fehlende Emission durch die Kohleelektroden ist eine Reduzierung der CO_2 -Emission um 7,5 % im Vergleich zum Lichtbogenofen möglich. Durch das Fehlen der Elektroden als Quelle von Verunreinigungen besitzt das Rohsilizium zudem eine höhere Reinheit, so dass auch im folgenden Veredelungsprozess zu Solarsilizium Energie und somit CO_2 -Emission eingespart werden kann.

Inhalt

Verzeichnisse	5
1.1 Abbildungsverzeichnis	5
1.2 Tabellenverzeichnis	6
1.3 Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	7
1. Zusammenfassung und Ausblick	10
2. Einleitung	11
2.1 Ausgangssituation	11
2.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung	13
3. Entwicklung eines Mikrowellenofens zu Herstellung von mg-Si	14
3.1 Mess- und Regelungstechnik des Mikrowellenofens	16
4. Experimentelle Untersuchungen des Mikrowellenprozesses	17
4.1 Erwärmung von Reinstoffen im Mikrowellenofen	18
4.2 Erwärmung des Reaktionsgemisches im Mikrowellenofen	19
4.3 Einfluss der Ausgangsmaterialien	22
4.4 Analyse der Reaktionsprodukte	23
4.5 Testmessung mit (SiC+SiO ₂)-Pellets	24
5. Beschreibung des Reaktionssystems	26
6. Molekulare Simulationen zum Reaktionssystem	28
6.1 Eigenschaften der Komponenten im Reaktionssystem	29
6.2 Molekulare Modelle (Force Field)	30
6.3 Simulationsergebnisse zum Diffusionsverhalten	32
6.4 ReaxFF-Simulationen zu möglichen Reaktionen	34
6.4.1 Simulationsergebnisse für die reinen Komponenten	34
6.4.2 Simulation möglicher chemischer Reaktionen	37
7. Energetische Analyse des Prozesses	39
7.1 Bilanz am Tiegel	41
7.2 Wärmebilanz der Ofenwand	42
7.3 Wärmebilanz des Ofendeckels	43
7.4 Wärmebilanz der Keramikplatte und des Ofenbodens	44
7.5 Gesamtbilanz	45
8. Industrielle und wirtschaftlichen Machbarkeit des Mikrowellen-verfahrens unter ökologischen Gesichtspunkten	46
8.1 CO ₂ -Bilanzen der Gewinnung von metallurgischen Silizium	46

8.2	Kostenstruktur des industriellen Mikrowellenverfahrens	47
8.2.1	Stand der Technik.....	47
8.2.2	Mikrowellenverfahren.....	48
8.2.3	Der Photovoltaik-Markt.....	49
8.2.4	Der (Solar-)Siliziummarkt	50
9.	Fazit.....	51
10.	Literaturverzeichnis	52

Verzeichnisse

1.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Herstellung von sog-Si durch Veredelung des Rohsiliziums aus dem Lichtbogenofen im Siemens-Verfahren.	11
Abbildung 2.2:	Veredelung des mg-Si zu umg-Si durch Schmelz- und Extraktionsverfahren.	11
Abbildung 2.3	Herstellung von mg-Si im Mikrowellenofen, Veredelung zu umg-Si.	12
Abbildung 3.1	Schematische Darstellung und Foto der Versuchsanlage	15
Abbildung 4.1	Temperaturen im Inneren der Probe bei der Mikrowellenerwärmung der reinen Komponenten mit 750W. Messung m Probeninneren	18
Abbildung 4.2	Temperaturen im Inneren der Kohle bei der Mikrowellenerwärmung mit verschiedenen Leistungen. Messung nach Abschaltung der Mikrowellen	19
Abbildung 4.3	Abgeschätzte Temperaturen im Inneren des Reaktionsgemisches im Vergleich mit gemessenen Oberflächentemperaturen (IR)	20
Abbildung 4.4	Trends unterschiedlicher atomare Massen in einem ersten Test zur Abgasanalyse mittels Massenspektrometer.	21
Abbildung 4.5	EDX Analyse (IfW) einer Siliziumprobe aus dem Mikrowellenofen	23
Abbildung 4.6	Analyse (durch das CSP) einer Probe aus dem Mikrowellenprozess im Vergleich mit konventionell erzeugten Material	23
Abbildung 4.7	EPMA Analyse vom NTNU für Versuche mit Pellets aus SiO_2 und SiC im Verhältnis 1:2 aus dem Mikrowellenofen und Induktionsofen	25
Abbildung 4.8	Makro aus Abb. 4.7.	25
Abbildung 5.1	Berechnungsergebnisse zum Reaktionsgleichgewicht im System $\text{SiO}_2\text{-C}$	27
Abbildung 6.1	Startkonfiguration für die Simulation zur Diffusion von Kohlenstoff	33
Abbildung 6.2	Konfiguration des Systems aus Abb. 6.1 nach der Simulation	33
Abbildung 6.3	Simulierte Strukturen verschiedener Quarzmodifikationen.	35
Abbildung 6.4	Simulation zur Wiedergabe des displaziven Phasenwechsels von β - zu α -Quarz.	35
Abbildung 6.5	Simulierte Konfigurationen für Diamant, Graphit und amorphen Kohlenstoff.	36
Abbildung 6.6	Erwärmung von amorphen SiO von 298 K auf 2000 K.	37
Abbildung 6.7	ReaxFF-Simulationsergebnisse zur Dichte von CO und CO_2 bei $p = 1 \text{ atm}$.	37
Abbildung 6.8	ReaxFF-Simulationen zu Oberflächendefekten in α -Quarz bei	38
Abbildung 6.9	Startkonfiguration für die Reaktion zwischen SiO_2 und Si	39
Abbildung 7.1	Vereinfachte Darstellung des Mikrowellenofens	39
Abbildung 7.2	Wärmeverlustströme vom Reaktionstiegel an die Ofenumgebung	40
Abbildung 7.3	Wärmebilanz an der Ofenwand	43
Abbildung 7.4	Wärmebilanz an der Ofenwand	43
Abbildung 7.5	Bilanz für Keramikplatte und Ofenboden	44
Abbildung 7.6	Berechnungsergebnisse für Wärmeströme und Temperaturprofil im Tiegel	45
Abbildung 8.1	CO_2 -Emissionen der Siliziumgewinnung	46
Abbildung 8.2	Kostenverteilung in der Produktion von metallurg. Silizium, Poly-Si und umg-Si	48
Abbildung 8.3	Produktionskostenverteilung der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen.	48
Abbildung 8.4:	Prognostizierte Entwicklung des PV-Marktes nach Regionen.	50
Abbildung D.10.1	Geometrie des Reaktionstiegels	66

1.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1 Untersuchte Quarz- und Kohlearten und Ihre Körnungen.....	22
Tabelle 6.1 Simulationsergebnisse für das Diffusionsverhalten im Reaktionssystem.....	34
Tabelle 7.1 Sichtfaktoren und Emissionsgrade der beteiligten Flächen.....	42
Tabelle 7.2 Berechnungsergebnisse für die Temperaturverteilung im Reaktor und die auftretenden Wärmeverlustströme am Tiegel.....	45

1.3 Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A_{ij}	J mol^{-1}	Repulsionsparameter im Tersoff-Potenzial
A_i		Parameter im MEAM-Potenzial
A	m^2	(Querschnitts-) Fläche
ΔA_D	eV	Aktivierungsenergie der Diffusion
a	mm	Abstand
a	m^2s^{-1}	Temperaturleitfähigkeit
B_{ij}	J mol^{-1}	Attraktionsparameter im Tersoff-Potenzial
b_{ij}		Mehrkörperterm im Tersoff-Potenzial
c_i		Parameter im Tersoff-Potenzial
C_{lg}		Parameter im ReaxFF für dispersive Wechselwirkungen
D	mm	Dicke
D_{ij}	Å	Cutoff-Parameter im Tersoff-Potenzial
D	m^2s^{-1}	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
d_i	-	Parameter im Tersoff-Potenzial
E		Elektrische Feldstärke
E_i^0		Sublimationsenergie im MEAM Potenzial
F		Einbettungsenergie im mMEAM Potenzial
f	Hz	Frequenz
f	-	Funktion
G	kJ mol^{-1}	molare freie Enthalpie
ΔG_R	kJ	freie Reaktionsenthalpie
$G(\Gamma)$		Funktional im MEAM-Potenzial
ΔH_R	kJ mol^{-1}	Reaktionsenthalpie
h	m	Höhe
k_B	JK^{-1}	Boltzmannkonstante
L	mm	Länge
\dot{m}	kg s^{-1}	Massenstrom
M	g mol^{-1}	Molmasse
m_i		Parameter im Tersoff-Potenzial
N	-	Anzahl (Teilchen, Messpunkte)
n_i		Parameter im Tersoff-Potenzial
n	mol	Molmenge
p	bar/MPa	Druck
P	W	Leistung
p_n		Parameter im ReaxFF
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R	m	Radius
R	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
R_{therm}		Wärmeleitwiderstand
R_{ij}	Å	Cutoff-Parameter im Tersoff-Potenzial
r_{ij}	Å	Abstand zwischen zwei Atomen i und j
S_{ij}		Screeningfunktion im MEAM-Potenzial
$S_i^{(k)}$		Formfaktoren im MEAM-Potenzial

T	°C/K	Temperatur
$\bar{\epsilon}_l^{(k)}$		Gewichtungsfaktoren im MEAM-Potenzial
t	s	Zeit
U		Potenzielle Energie
\dot{V}	l min ⁻¹	Volumenstrom
Z		Koordinationszahl

Griechische Symbole

β_0	K ⁻¹	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
β_i		Parameter im Tersoff-Potenzial
$\beta_i^{(k)}$		Dämpfungsparameter im MEAM-Potenzial
Δ_n		Differenz im ReaxFF-Potenzial
ϵ_0		Permittivität
ϵ		Emissionskoeffizient
ϵ_r		Dielektrizitätskonstante
ϕ_{ij}		Paarpotenzial im MEAM-Modell
γ_{ijk}		3-Körper-Parameter im Tersoff-Potenzial
λ	WK ⁻¹ m ⁻¹	Wärmeleitwiderstand
λ_{ij}	Å ⁻¹	Parameter im Tersoff-Potenzial
λ_n		Parameter im ReaxFF-Modell
$\bar{\rho}_l$		Mittlere Dichte des Elektronengases im MEAM Potenzial
$\bar{\rho}_l^{(k)}$		partielle Elektronendichte im MEAM Potenzial
$\rho_i^{a(k)}$		atomare Elektronendichte im MEAM Potenzial
ν	m ² s ⁻¹	Kinematische Viskosität
tan(δ)		Dielektrische Verlustleistung
θ_{ijk}		Winkel zwischen 3 Atomen i, j, k, z.B. im Tersoff-Potenzial

Abkürzungen und Kennzahlen

BO	Bindungsordnung
Gr	Grasshoffzahl
Nu	Nußeltzahl
Pr	Prandl
mg-Si	metallurgisches (Roh-)Siliziums
sog-Si	Solarsilizium (engl. <i>solar grade silicon</i>)
umg-Si	engl. <i>upgraded metallurgical-grade silicon</i>

Indizes

a	aussen
a	Austritt
abs	absorbiert
b	Boden der Reaktionskammer
bond	Bindung betreffend
coul	elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen
conj	Konjugationseffekte
d	Deckel der Reaktionskammer
e	Eintritt
i	innen
iso	Isolierung
g	(Reaktions-)Gemisch
(g)	gasförmig
Kond	Konduktiv
Konv.	Konvektiv
(l)	flüssig (liquid)
lp	freie Elektronenpaare (lone Pair)
lg	Korrekturterm im ReaxFF (low gradient)
over	überkoordinierte Atome
P	Keramikplatte
π	Doppelbindung
$\pi \pi$	Dreifachbindung
Strahl	Strahlung
σ	Einfachbindung
(s)	fest (solid)
under	unterkoordinierte Atome
t	Tiegel
tors	Torsion
val	Bindungswinkel
vdW	dispersive van der Waals-Wechselwirkungen
w	Wand
0	Bezugszustand, Umgebung

1. Zusammenfassung und Ausblick

Im Förderprojekt wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von mg-Si im Mikrowellenofen erstmalig grundlegend untersucht. Die Auslegung und Entwicklung der Anlage erfolgte durch JPM und FuM, und experimentellen Untersuchungen in Kooperation von JPM und dem IfT.

In experimentellen Arbeiten wurden die absorbierte Mikrowellenleistung, der zeitliche Verlauf der abgegebenen Mikrowellenleistung und das Temperaturverhalten des Reaktionsgemisches und der Reaktionskammer untersucht. Dabei wurde die Oberflächentemperatur mit einem Pyrometer, die Temperatur im Tiegel mit verschiedenen Thermoelementen ermittelt. Da die Messung mit Thermoelementen im laufenden Betrieb wegen der Gefahr von Plasmabildung und -zündung nicht möglich ist, wurde zur Steuerung des Prozesses eine Korrelation zwischen Oberflächen- und Reaktionstemperatur entwickelt. Mit dieser konnte die Reaktionstemperatur mit max. 2000 K abgeschätzt werden.

Als Einflussparameter auf die Prozessführung wurden verschiedene Kohlearten, und Quarz und Kohle in unterschiedlichen Korngrößen, Pellets, sowie verschiedene Atmosphären im Ofen untersucht. Unterdruck und Stickstoffatmosphäre begünstigen Plasmen, so dass eine Argonatmosphäre die besten Versuchsbedingungen ermöglicht.

Anhand eines detaillierten Modells zu den Wärmeströmen im Mikrowellenofen konnten Verlustwärmeströme identifiziert werden, und das energetische Optimierungspotenzial der Anlage durch eine Wärmeisolierung für den Reaktionstiegel aufgezeigt werden.

Anhand von Simulationen zum Reaktionsgleichgewicht im SiO_2 -C-System wurde verdeutlicht, dass eine rein gleichgewichtsbasierten Betrachtungsweise des Reaktionssystems die Siliziumgewinnung nicht erklären kann. Daher wurde mit Hilfe molekularer Simulationen zum Diffusionsverhalten sowie reaktiven MD-Simulation versucht, einen Einblick in die Vorgänge auf molekularem Niveau zu gewinnen. Dabei konnte gezeigt werden, dass das reaktive ReaxFF-Modell in der Lage ist, die Eigenschaften der festen Komponenten im System, und auch mögliche Reaktionen zu beschreiben. Jedoch muss das Modell noch zur korrekten Beschreibung der gasförmigen Komponenten CO und CO_2 optimiert werden.

In einem Folgeprojekt sollen geeignete Messkonzepte für die Reaktionstemperatur unter Berücksichtigung der Bedingungen zum Zünden eines Plasmas entwickelt werden. Die experimentellen Untersuchungen sollen durch theoretische Simulationen zur elektrischen Feldverteilung und dem resultierenden Temperaturprofil ergänzt werden. Mit den Ergebnissen zum Temperaturprofil soll die Prozessführung im Mikrowellenofen weiter optimiert werden, um Effizienz der Siliziumgewinnung zu steigern. Zu diesem Zweck ist auch eine geeignete Isolierung für den Reaktionstiegel zu entwickeln und zu testen. Die Informationen zu den Temperaturen im Reaktionsgemisch dienen jedoch auch zur Klärung eines möglichen Reaktionsmechanismus, der mittels reaktiver ReaxFF-Simulationen weiter untersucht werden soll.

2. Einleitung

2.1 Ausgangssituation

Ausgangsmaterial aller Verfahren zur Herstellung von Solarsilizium (engl. *solar grade silicon* (sog-Si)) ist metallurgisches Silizium (mg-Si). Dieses wird konventionell im elektrischen Lichtbogenofen bei über 2.000 °C und mit einem spezifischen Energieaufwand von 12-14 kWh/(kg mg-Si) [Soll09] bei einer Ausbeute von 75-85 % [SWS95] gewonnen. Die Reinheit des mg-Si aus dem Lichtbogenofenprozess liegt bei etwa 98-99 %, und somit unter der benötigten Reinheit von 99,99999 % für Solarsilizium zur Produktion von leistungsfähigen Solarzellen. Es folgt eine aufwendige Reinigung nach dem Verfahren der klassischen Trichlorsilan-Route in Kombination mit dem Siemens-Reaktor [SH81]. Dabei wird das Rohsilizium in gasförmiges Trichlorsilan (TCS) überführt, destilliert und als reines Silizium im Siemens-Reaktor abgeschieden. Letztlich sind 130-200 kWh/(kg sog-Si) erforderlich, um die für die Weiterverarbeitung gewünschte Reinheit des Siliziums zu erhalten [Ris09]. Darüber werden im Veredelungsprozess große Mengen Abfallprodukte, u.a. chlorierter Komponenten erzeugt.

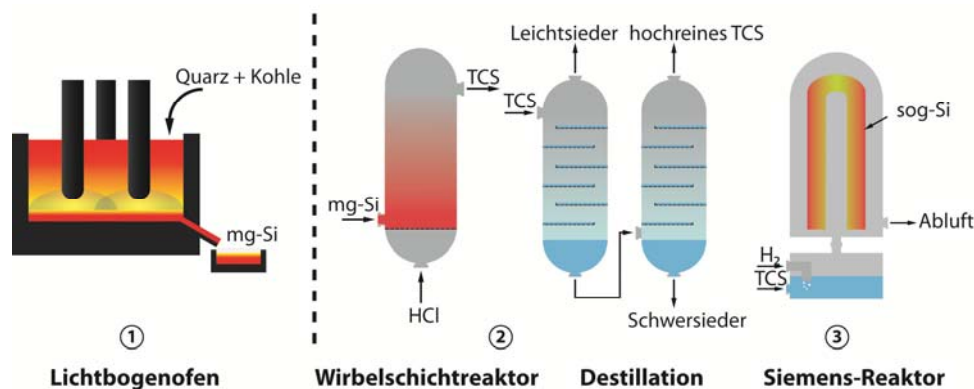


Abbildung 2.1 Herstellung von sog-Si durch Veredelung des Rohsiliziums aus dem Lichtbogenofen im Siemens-Verfahren.

Da die Energiekosten einen wesentlichen Kostenanteil der Solarzelle ausmachen, wurden Alternativen entwickelt, Solarsilizium mit deutlich weniger Energie zu gewinnen. Eine dieser alternativen Routen ist die Veredelung von mg-Si durch Schmelz- und Extraktionsprozesse [Web09], wie in Abb. 2.2 dargestellt.

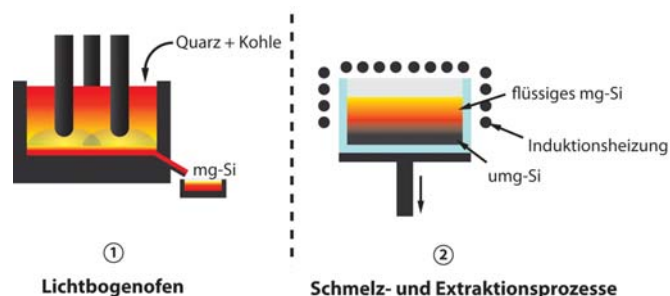


Abbildung 2.2: Veredelung des mg-Si zu umg-Si durch Schmelz- und Extraktionsverfahren.

Das so erhaltene Material wird daher als „upgraded metallurgical-grade silicon“ (umg-Si) bezeichnet. Zwar liegen die Herstellungskosten des umg-Si deutlich unter denen für klassisch

gewonnenes Solarsilizium, doch ist die Reinheit mit 99,99-99,999% meist deutlich geringer, was sich negativ auf die Leistungsfähigkeit der Solarzellen auswirkt.

Ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von mg-Si stellt die carbothermische Reduktion von Quarz im Mikrowellenofen dar. Der neue Ansatz verspricht einen deutlich geringeren Energiebedarf zur Herstellung des mg-Si, das zugleich eine höhere Reinheit besitzt als das konventionelle Rohsilizium aus dem Lichtbogenofen. Somit kann das im Mikrowellenverfahren gewonnene mg-Si als Rohstoff der umg-Si-Produktion genutzt werden, und bietet die Möglichkeit, mit reduzierten technischen und energetischen Aufwand hochqualitatives umg-Si zu erzeugen, dessen Reinheit mit der des klassisch gewonnenen Solarsiliziums vergleichbar ist. Durch die Steigerung der Qualität d.h. der Reinheit des umg-Siliziums, wird so die Herstellung leistungsfähigerer Solarzellen ermöglicht.

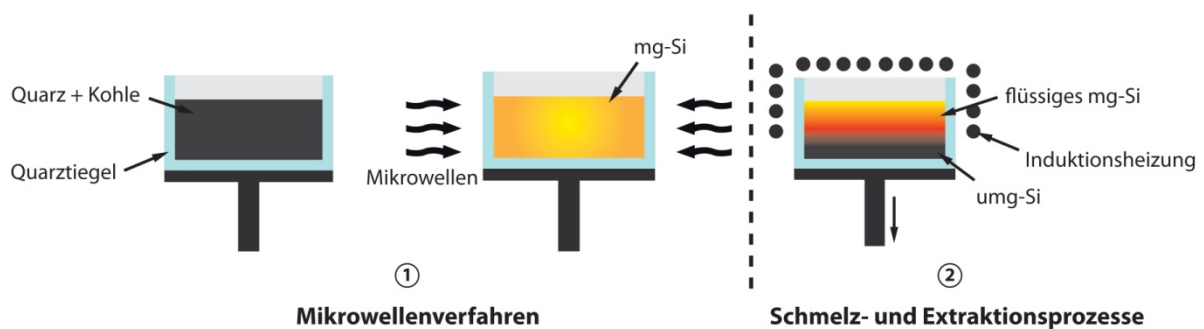


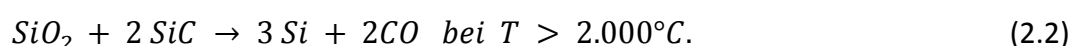
Abbildung 2.3 Herstellung von mg-Si im Mikrowellenofen, anschließende Veredelung zu umg-Si.

Das neue Verfahren ist jedoch noch hinsichtlich der möglichen Energieeinsparung, der Qualität des gewonnen Siliziums und seiner Wirtschaftlichkeit grundlegend zu untersuchen und zu bewerten.

Darüber hinaus ist es erforderlich, Einflussparameter auf die chemischen und thermodynamischen Prozesse zu identifizieren, um die Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen weiter optimieren zu können. Die der Siliziumgewinnung zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen der carbothermischen Reduktion von Quarz sind bis heute letztlich nicht geklärt. Generell wird ihr die folgende Reaktionsgleichung



zugrunde gelegt. Allerdings wird derzeit davon ausgegangen [FB99], dass sie nur eine Bruttoreaktion der ablaufenden Teilreaktionen und Prozesse darstellt, und die Siliziumgewinnung im Lichtbogen auf einem komplexen System aus Reaktionen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten basiert, das durch lange Aufheizzeiten und inhomogene Temperaturverteilungen im Ofen beeinflusst wird. Die hohen Temperaturen am Lichtbogen von bis zu 3.000 °C führen zur Entstehung von SiO , das z.T. zu SiC reagiert. Es wird angenommen, dass die Entstehung der Nebenkomponenten SiO bzw. SiC die Ursache ist, dass für die Siliziumgewinnung im Lichtbogenofen Temperaturen oberhalb von 2.000 °C erforderlich sind [Aul85]



Jedoch ist aufgrund der Vielzahl an möglichen Reaktionen der Reaktionsmechanismus der carbothermischen Reduktion von Quarz bis heute Gegenstand von Diskussionen. Bei dem vorherrschenden Reaktionssystem mit festen und flüssigen Komponenten ist auch anzunehmen, dass Diffusionswiderstände für die tatsächlich ablaufenden Reaktionen eine maßgebliche Rolle spielen. Diese kinetischen Aspekte sind bisher in der Modellbildung zum Reaktionsmechanismus der Siliziumgewinnung noch nicht berücksichtigt worden.

Die Optimierung des Mikrowellenverfahrens erfordert daher auch ein grundlegendes Verständnis der elementaren chemischen Prozesse in der Reaktionskammer, um das Reaktionssystem zur Siliziumgewinnung modellieren zu können.

2.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Zielsetzung des Förderprojekts war die grundlegende Untersuchung des neuartigen Prozesses zur energieeffizienten Herstellung von mg-Si durch definierte Mikrowellenheizung. Zu diesem Zweck war zunächst eine Pilotanlage zur Herstellung von bis zu einem Kilogramm Silizium pro Charge zu entwickeln und aufzubauen. Anhand der experimentellen Untersuchungen sollten die industrielle und wirtschaftliche Machbarkeit des neuen Verfahrens nachgewiesen werden, und detaillierte Aussagen zum Energieeinsatz und zur Umweltentlastung getroffen werden.

Aus den Zielsetzungen des Projekts ergeben sich folgende Aufgabenstellungen:

1. Entwicklung, Bau und Betrieb eines Mikrowellenofens zur Herstellung von mg-Si Silizium in Chargen von circa einem Kilogramm.
2. Nachweis der industriellen und wirtschaftlichen Machbarkeit des neuen Verfahrens durch Erstellung einer Energiebilanz und Analysen zur Qualität des gewonnenen Siliziums.
3. Entwicklung eines konsistenten chemischen und thermodynamischen Modells der Siliziumgewinnung, und die computergestützte Simulation und Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren.

Im Rahmen dieser Teilaufgaben war der Energieeintrag, die Ausbeute und die Reinheit des gewonnen Siliziums zu quantifizieren, und Einflussfaktoren zur Optimierung der Prozessführung zu identifizieren.

Aus Messungen der absorbierten Mikrowellenleistung, des zeitlichen Verlaufs der Mikrowellenleistung, der Temperaturen an und im Reaktionsgemisch, sowie die Zusammensetzung der festen und gasförmigen Reaktionsprodukte sollten Energiebilanzen für die Siliziumgewinnung erstellt werden. Des Weiteren sollten Einflussparameter wie Schutzgas- und Vakuumatmosphäre, Stöchiometrie sowie Zusammensetzung und Korngröße der Ausgangsmaterialien untersucht werden.

Die experimentellen Arbeiten sollten durch theoretische Arbeiten zur Klärung eines möglichen Reaktionsmechanismus ergänzt werden. Diese beinhalten thermodynamische, chemische bzw. molekulare Simulationen des Reaktionssystems, um ein tiefergehendes

Verständnis der elementaren Prozesse zu gewinnen. Anhand von Berechnungen zum thermodynamischen Reaktionsgleichgewicht sollten mögliche Einflussfaktoren auf das Reaktionssystem, wie Inertgase oder Stöchiometrie untersucht werden. Des Weiteren sollte mit Hilfe von klassischen und reaktiven ReaxFF-MD-Simulationen versucht werden, erste Einblicke in die reaktionskinetischen Aspekte der Reaktionen zwischen Quarz und Kohlenstoff zu gewinnen.

Mit der Identifizierung der Reaktionsmechanismen und möglicher Einflussfaktoren auf die chemischen Prozesse sollten Versuchsbedingungen definiert, und die Prozessführung im Mikrowellenofen optimiert werden. Ziel der Arbeiten stellt die Energieoptimierung des Prozesses dar, wobei gleichzeitig die hohe Reinheit des Rohsiliziums (mg-Si) zu gewährleisten ist.

3. Entwicklung eines Mikrowellenofens zu Herstellung von mg-Si

In der ersten Projektphase erfolgte zunächst die Auslegung und Fertigung der Mikrowellenapparatur zur Herstellung von bis zu einem Kilogramm Silizium durch JPM und FuM, und der Aufbau der Anlage am IfT.

Mikrowellenerwärmung basiert auf der Dissipation von Mikrowellenenergie in Wärme. Durch das sich schnell ändernde Mikrowellenfeld werden Polarisierungseffekte in den unterschiedlichen Materialien wirksam, wodurch es letztlich zu einer Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme kommt. Die pro Volumeneinheit absorbierte Mikrowellenleistung lässt sich ganz allgemein über

$$P_{abs} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan(\delta) E^2 \quad (3.1)$$

beschreiben. Darin ist f die im Haushalt und in der Industrie übliche Frequenz von 2,45 GHz, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante, $\tan(\delta)$ der dielektrische Verlust und E die elektrische Feldstärke.

Um das Gemisch aus Quarz und Kohle in kurzer Zeit auf Reaktionstemperatur erwärmen zu können, ist eine möglichst hohe Leistungsdichte im Resonator bereitzustellen. Hierbei finden in der Industrie zwei unterschiedliche Konzepte für die Auslegung des genutzten Resonators Anwendung. Die Ausbreitung eines elektrischen und/oder magnetischen Feldes kann mit Hilfe der so genannten Maxwell-Gleichungen beschrieben werden. Diese bilden ein System aus Differentialgleichungen, deren Lösung die Verteilung des Mikrowellenfeldes beschreibt. In Abhängigkeit der Anzahl der Lösungen dieses Gleichungssystems werden Resonatoren daher als Mono-Mode (bei nur einer Lösung) oder Multi-Mode (mehrere Lösungen) charakterisiert [CR00, Bur04]. Die so genannten Moden sind dabei Schwingungszustände, die sich unter den gegebenen Randbedingungen des Resonators ausbreiten können und damit Energie transportieren. Während die Feldverteilung im Multimoden-Ofen inhomogen ist, bildet sich bei Mono-Mode Resonatoren nur eine definierte Welle im Ofen aus, so dass eine direkte Korrelation zwischen Leistungsdichte und Erwärmungsrate ableitbar ist. Aus diesen

Gründen ist ein Mono-Mode-Ofen leichter geometrisch auszuliegen, und besitzt zudem eine höhere Leistungsdichte, so dass das Konzept eines Mono-Mode-Resonators für den hier entwickelten Mikrowellenofen ausgewählt wurde.

Der schematische Aufbau der Laboranlage ist in der Abb.3.1 dargestellt. Neben dem Resonator sind weitere Kernkomponenten eines jeden Mikrowellenofens der Mikrowellengenerator zur Erzeugung der nötigen Hochspannung und das die Mikrowellen emittierende Magnetron. In der Forschung und Entwicklung und auch in speziellen industriellen Applikationen wird zudem ein Zirkulator genannter Richtkoppler mit Wasserlast und eine automatische oder manuell betriebene Abstimmereinheit (Tuner) eingesetzt. Während der Zirkulator die aus dem Resonator reflektierten Mikrowellen in eine Wasserlast umleitet und somit das Magnetron vor Schäden schützt, dient der Tuner zu einer Erhöhung der Leistungsdichte im Resonator, um einen größtmöglichen Wirkungsgrad zu erzielen. Im stationären Betrieb konnte für den entwickelten Mikrowellenofen ein Wirkungsgrad von 92 % im Resonator ermittelt werden.

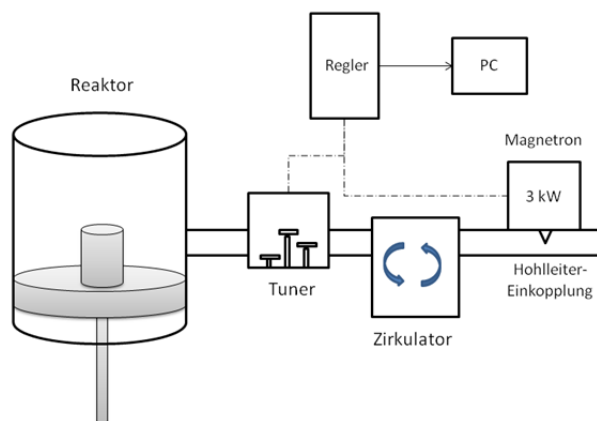


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung und Foto der Versuchsanlage

Der entwickelte Mikrowellenofen besitzt ein wassergekühltes Magnetron mit einer Leistung von 6 kW, den ebenfalls wassergekühlte Hochtemperaturresonator und eine automatische Abstimmereinheit zur Messung der absorbierten Mikrowellenleistung. Mikrowellentechnik und Resonator werden von zwei unterschiedlichen Kühlkreisläufen mit je 10 kW Leistung gespeist, um eine größtmögliche Sicherheit im laufenden Betrieb zu gewährleisten. Der Resonator mit allen Aufbauten wird mit 12 l/min, und die Mikrowellentechnik mit 6 l/min gekühlt. Zur Überwachung und Regelung des Prozesses dienen Flansche an zwei Schaugläsern an der Kammer zur Aufnahme von Messtechnik.

Der eingesetzte Resonator ist für einen Dauerbetrieb mit Temperaturen von bis zu 2.000 °C ausgelegt. Er ist daher aus hochtemperaturbeständigem Stahl gefertigt, doppelwandig ausgeführt und mit einer Wasserkühlung versehen. Deckel und Bodenplatte des Resonators sind lediglich an den temperaturempfindlichen Aufbauten wasserkühlt.

Die Reaktionskammer ist derart ausgeführt, dass das Mikrowellenfeld in der Mitte des Reaktors konzentriert wird. Durch einen höhenverstellbaren Probensteller kann der

Reaktionstiegel vertikal justiert werden, so dass sich das Reaktionsgemisch im Feldmaximum platzieren lässt.

Um eine definierte Atmosphäre und eine Abfuhr gasförmiger Reaktionsprodukte zu gewährleisten, ist der Resonator allseitig gasdicht. Somit können Argon oder Stickstoff als Schutzgase mit bis zu 2 l/min durch den Resonator geleitet werden, um und das Abbrennen der Kohle oder die Oxidation der Produkte bei den hohen Reaktionstemperaturen unter Sauerstoffatmosphäre zu vermeiden. Mit dem Schutzgasstrom werden gleichzeitig die gasförmigen Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum abgeführt. Am Gasaustritt ist zudem eine Vakuumpumpe mit einem Enddruck von 10^{-4} bar installiert, so dass auch Versuche bei Unterdruck durchgeführt werden können.

3.1 Mess- und Regelungstechnik des Mikrowellenofens

Der Mikrowellenofen verfügt über eine stufenlos einstellbare Mikrowellenleistung von 0,6 – 6 kW, wobei als Regelgröße die Temperatur am oder im Gemisch dient. Weiterhin ist eine Steuerung der Anlage auch allein über die Mikrowellenleistung möglich, so dass die Temperatur lediglich die Messgröße darstellt. Die Daten des eingesetzten Reglers und des Tuners werden über eine RS232-Schnittstelle an einen PC übertragen, und dienen der Versuchsdokumentation. Dabei werden folgende Größen erfasst:

1. über den **Regler** im Mikrowellenofen:
 - Soll-Leistung der Mikrowelle als Steuer oder Regelgröße
 - Absolutdruck (0 – 1,6 bar) und Soll-Leistung der Vakuumpumpe
 - Ist- und Sollwert des Volumenstroms des Schutzgases
 - gemessene Temperatur des Reaktionsgemischs mit a) dem Pyrometer an der Probenoberfläche oder b) Thermoelemente in der Probe
2. über den vollautomatischen **Tuner**:
 - ankommende Mikrowellenleistung vom Magnetron
 - reflektierte Leistung aus dem Resonator
 - Position der zur Minimierung der Reflexion genutzten Metallstifte
3. an den **Rückkühlern**:
 - Ist-Temperatur des Kühlwassers (Die maximal zulässige Wassertemperatur ist auf 25 °C gesetzt und wird zyklisch auf 20 °C abgesenkt).

Über den Regler kann zudem eine vollautomatische programm-basierte Steuerung und Regelung der Anlage erfolgen. Dabei können Leistung, Temperatur, Druck und Volumenstrom über die Zeit gesteuert bzw. geregelt werden.

Der Temperaturmessung kommt im vorliegenden Projekt eine besondere Bedeutung zu, da sie Aussagen über mögliche ablaufende Reaktionen zulässt, und auch über die Energieeffizienz des Verfahrens. Die Oberflächentemperatur wird berührungsfrei durch ein Infrarot-Digital Pyrometer mit Vario-Optik und einem Spektralbereich 1,45-1,7 μm ermittelt (Dr. Georg Maurer GmbH, Serie KTRD 1075, Datenblatt im Anhang A1), das Messungen im

Temperaturbereich von 250-2500°C ermöglicht. Die Pyrometermessungen erfordern jedoch die Kenntnis des Emissionskoeffizienten des Reaktionsgemisches. Zudem verändert sich der Emissionskoeffizient der Komponenten im Reaktionsgemisch mit der Temperatur, so dass der Referenzwert für das Pyrometer im Prozess angepasst werden müsste. Weiterhin ist anzumerken, dass die Messergebnisse mit dem Pyrometer auch von der Korngröße des Reaktionsgemisches beeinflusst wird. Da aber die Emissionskoeffizienten der einzelnen Komponenten, so wie ihre Temperaturabhängigkeit weitgehend unbekannt sind, wird der Emissionskoeffizient mit $\varepsilon = 0,9$ abgeschätzt.

Die Ermittlung der Reaktionstemperatur im Inneren der Probe erfolgt über Thermoelement. Bei Temperaturen bis max. 1250°C werden dabei Thermoelemente des Typs K und N eingesetzt, während im Bereich höherer Temperaturen (max. 2000°C) Thermoelemente vom Typ C in unterschiedlichen Ausführungen verwendet werden:

1. **Typ K (NiCr-NiAl):** L = 300 mm, $\varnothing = 3,0$ mm, $T_{\max} = 1.100$ °C, Mantel Inconel 600
2. **Typ N (Ni14,2Cr1,4Si-Ni4,4SiO,1Mg):** L = 300 mm, $\varnothing = 3,0$ mm, $T_{\max} = 1.250$ °C, Mantel Microbell D
3. **Typ C (W5%Rh-W26%Rh)**
 - a. L = 300 mm, $\varnothing = 3,0$ mm, $T_{\max} = 2.000$ °C, mit offener Messspitze, Mantel Aluminiumoxid
 - b. L = 300 mm, $\varnothing = 0,125$ in (= 3,17 mm), $T_{\max} = 2.000$ °C, Mantel Aluminiumoxid
 - c. L = 300 mm, $\varnothing = 0,125$ in (= 3,17 mm), $T_{\max} = 2.000$ °C, Mantel Molybdän

Die Problematik der Temperaturmessungen im Mikrowellenfeld wird im Abschnitt 4.1 detailliert diskutiert.

4. Experimentelle Untersuchungen des Mikrowellenprozesses

In den experimentellen Untersuchungen wurden Einflussfaktoren auf die Prozessführung grundlegend untersucht, und Daten für die energetische Analyse des Prozesses ermittelt. Der wesentliche Anteil der experimentellen Arbeiten umfasste dabei die Ermittlung der Temperaturprofile im Reaktionstiegel und in der Reaktionskammer als Funktion der abgegebenen Mikrowellenleistung und weiterer Einflussgrößen. Daher wurden die absorbierte Mikrowellenleistung, der zeitliche Verlauf der abgegebenen Mikrowellenleistung und das Temperaturverhalten des Reaktionsgemisches und der Reaktionskammer detailliert experimentell untersucht. Die Ergebnisse dienen zum einem zur energetischen Optimierung des Prozesses, andererseits soll das Temperaturprofil im Reaktionsgemisch auch die Identifizierung möglicher Reaktionen für die Modellbildung des Reaktionssystems ermöglichen.

Darüber hinaus wurden weitere Einflussfaktoren auf die Reaktion und Ausbeute, wie Schutzgas- und Vakuumatmosphäre, Stöchiometrie, Zusammensetzung und Körnung der eingesetzten Edukte untersucht.

Für die Messungen werden definierte Mengen der Reinstoffe bzw. des Reaktionsgemisches in einen Reaktionstiegel gefüllt und im Mikrowellenofen positioniert. Der Reaktionstiegel besteht aus zwei ineinandergesteckten Tiegeln aus gesinterten Quarz mit einer Temperaturstabilität von kurzzeitig 1800°C (s. Datenblatt im Anhang A2). Der Zwischenraum zwischen dem inneren (K40) und äußeren (K50) Tiegel ist zur Isolierung mit polykristalliner Hochtemperaturwolle ausgefüllt.

4.1 Erwärmung von Reinstoffen im Mikrowellenofen

Das Reaktionssystem besteht aus den Ausgangsstoffen Quarz und Kohle und den möglichen Reaktionsprodukten Silizium (Si), Siliziumcarbid (SiC), Siliziummonoxid (SiO) und Kohlenmonoxid (CO), wobei SiO und CO als Gase mit dem Inertgasstrom abgeführt werden. Zur Untersuchung der Erwärmung des Reaktionstiegels als Funktion der Mikrowellenleistung und der Zeit wurden daher zunächst Versuche für die reinen festen Komponenten SiO_2 , C , SiC und Si durchgeführt. In Abb. 4.1 Ist die mit einem Thermoelement des Typs N ermittelte Temperatur innerhalb der Reinstoffe während der Mikrowellenerwärmung dargestellt.

Der unstetige Verlauf der Temperatur im Inneren der Kohleprobe verdeutlicht die Problematik der Temperaturmessung mit Thermoelementen im Mikrowellenfeld. Thermoelemente als metallische Objekte führen zu einer Überhöhung des elektrischen Feldes an deren Kanten. In Folge dessen muss die gemessene Temperatur nicht zwangsläufig der realen Temperatur im Reaktionsgemisch entsprechen [PCB01]. In den Messungen mit Thermoelementen konnten die Temperaturen zumindest im Bereich $< 1.000^{\circ}C$ relativ beständig erfasst werden. Mit steigender Temperatur und Mikrowellenleistung kommt es jedoch immer wieder zu kurzzeitigen und am Ende auch stabilen Entladungen und Plasmen durch die Feldüberhöhung am Thermoelement, die über der Durchschlagsfestigkeit der umgebenden Atmosphäre liegen kann.

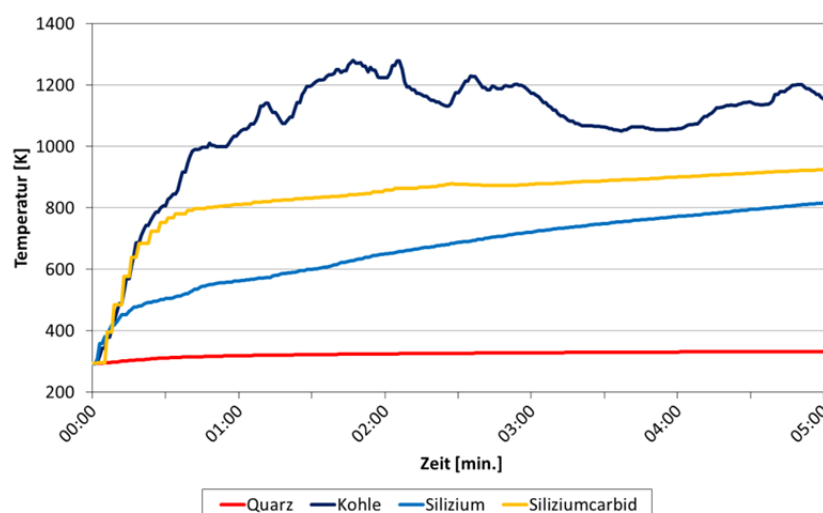


Abbildung 4.1 Temperaturen im Inneren der Probe bei der Mikrowellenerwärmung der reinen Komponenten mit 750W. Messung mit einem Thermoelement Type N im Probeninneren

Da die Messung mit Thermoelementen während des Prozesses das Zünden von Plasmen begünstigt, wurde in den folgenden Untersuchungen das Thermoelement erst nach Abschaltung der Mikrowelle in die Probe eingeführt. Die Abb. 4.2 zeigt einen Fit für die so ermittelte Temperaturen in einer Kohleprobe (Korngröße 1-2 mm) als Funktion der Mikrowellenleistung. Bei höheren Mikrowellenleistungen ergeben sich erwartungsgemäß höhere anfängliche Aufheizraten. Es ist jedoch auch erkennbar, dass sich die Temperaturen im Inneren der Probe bei konstanter Mikrowellenleistung einem Endwert annähern. Mit steigender Mikrowellenleistung nimmt sowohl die erreichbare Endtemperatur, also auch die Zeit bis zu ihrem Erreichen zu. Es ist jedoch anzumerken, dass sich das Probeninnere in der Zeit vom Abschalten der Mikrowelle bis zum Absenken des Thermoelements in die Probe abgekühlt haben wird, so dass die tatsächlich im Prozess erreichten Temperaturen im Inneren der Probe oberhalb der in Abb. 4.2 dargestellten Werte liegen werden.

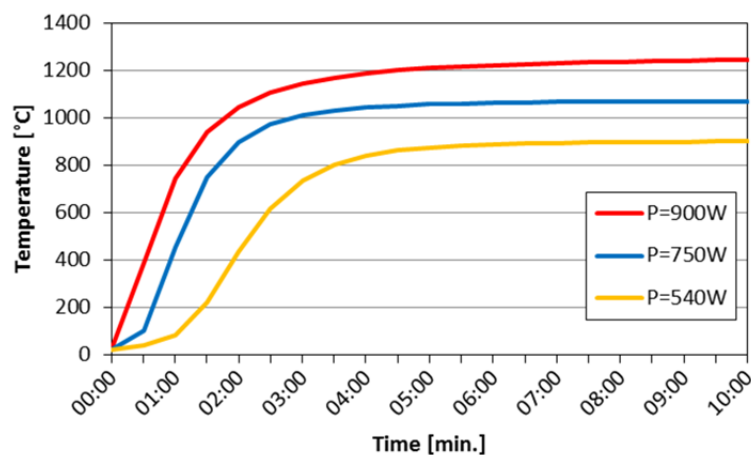


Abbildung 4.2 Temperaturen im Inneren der Kohle bei der Mikrowellenerwärmung mit verschiedenen Leistungen. Messung mit einem Thermoelement Type N nach Abschaltung der Mikrowellen

4.2 Erwärmung des Reaktionsgemisches im Mikrowellenofen

Für die Steuerung des Prozesses, d.h. die Erwärmung des Gemisches auf Reaktionstemperatur, ist die Kenntnis der Temperatur im Inneren des Reaktionsgemisches erforderlich. Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, ist aufgrund der Feldüberhöhung und des damit verbundenen Risikos eines Plasmas, eine Messung der Temperatur mit Thermoelementen im Inneren des Reaktionsgemisches im Mikrowellenprozess nicht möglich. Ein weiteres Problem bei der Temperaturmessung mit Thermoelementen im Gemisch besteht darin, dass sich der Kontakt zwischen Thermoelement und Gemisch im Prozess auch ändert, bzw. verloren gehen kann. Zudem erschwert die Bildung eines 'Deckel' aus gesinterten Ausgangsmaterialien das Einführen des Thermoelement ins Reaktionsgemisch (s. Abschnitt 4.3). Es ist daher erforderlich, eine Korrelation zwischen der Reaktionstemperatur im Probeninneren und der mit dem Pyrometer kontinuierlich messbaren Oberflächentemperatur des Reaktionsgemisches zu ermitteln.

In den Versuchen zur Ermittlung dieser Korrelation wurde die Erwärmung des Reaktionsgemisches über die mit dem Pyrometer (IR) gemessene Oberflächentemperatur gesteuert. Zu verschiedenen Zeitpunkten und damit Oberflächentemperaturen wurde der Mikrowellenofen abgeschaltet, und das Thermoelement in die Probe eingeführt, um die Temperatur im Probeninneren zu messen. Die Abkühlung der Probe vom Abschalten der Mikrowelle bis zum Absenken des Thermoelements in die Probe wurde dabei mit dem Pyrometer ermittelt, und die Temperaturdifferenz dem Messwert des Thermoelements aufaddiert. Die so abgeschätzten Temperaturen im Inneren des Reaktionsgemisches in Relation zu den gemessenen Oberflächentemperaturen sind in Abb. 4.3 dargestellt. Es ist allerdings anzumerken, dass die Temperaturen im Inneren auf diese Weise überschätzt werden, da die Abkühlrate der Oberfläche, die zur Korrektur des Messwertes verwendet wird, deutlich größer sein sollte, als die im Tiegelinneren.

Beim Erreichen einer Oberflächentemperatur von ca. $1200^{\circ}\text{C} = 1473\text{ K}$ führt eine weitere Leistungszufuhr zu keiner weiteren Temperaturerhöhung, was auf das Einsetzen der chemischen Reaktionen schließen lässt. Aus der Extrapolation der Temperaturen im Probeninneren lässt sich die Reaktionstemperatur mit ca. 2000 K abschätzen. Aus den oben genannten Gründen stellt dieser Wert eine Obergrenze dar, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die tatsächliche Reaktionstemperatur niedriger ist. Es ist zudem anzumerken, dass mit dem Thermoelement nur eine mittlere Temperatur im Reaktionsgemisch gemessen werden kann. Da die Erwärmung im Mikrowellendfeld auf der Dissipation der Energie in Wärme innerhalb der Kohle beruht, ist zu erwarten, dass in der Kohle höhere Temperaturen vorherrschen, als im Quarz. Für die Reaktion zwischen Kohle und Quarz ist letztendlich die Temperatur an der Grenzfläche zwischen den Reaktanden entscheidend, die aber messtechnisch nicht ermittelt werden kann.

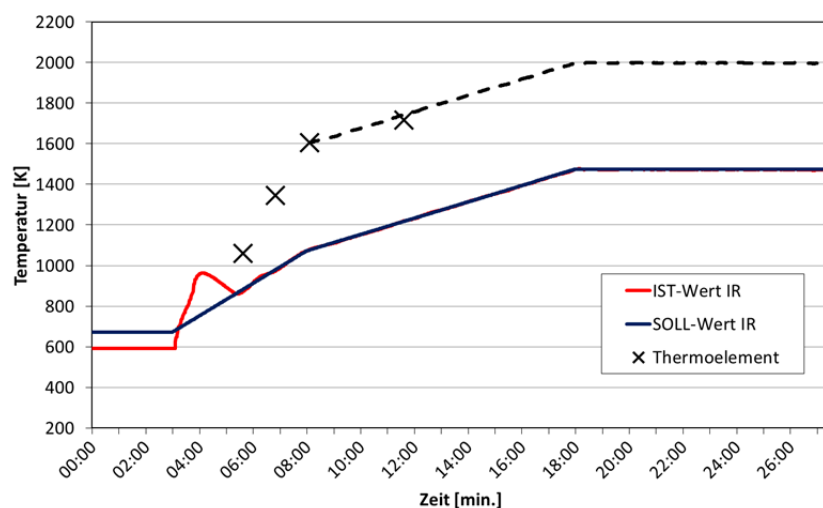


Abbildung 4.3 Abgeschätzte Temperaturen im Inneren des Reaktionsgemisches (Messung mit Thermoelement nach Abschaltung und Korrektur für Abkühlung) im Vergleich mit gemessenen Oberflächentemperaturen (IR)

Die Zielsetzung, die Temperatur im Reaktionsgemisch genau zu ermitteln, um Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu ermöglichen, konnte im Projekt trotz der Erprobung

verschiedener Thermoelement und Messstrategien nicht vollständig erreicht werden. In einem Folgeprojekt sollen die experimentellen Arbeiten daher weitergeführt, und durch theoretische Berechnungen zum Aufheizprozess im Mikrowellenfeld ergänzt werden.

Ein Problem für den Mikrowellenprozess besteht aber auch darin, dass die entstehende gasförmige Reaktionsprodukte (CO , CO_2 , SiO) leicht ionisierbar sind. Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf kommt es stets zum Zünden eines Plasmas, so dass von einer Kettenreaktion beginnend mit CO , CO_2 -Molekülen, und gegebenenfalls SiO auszugehen ist. Bisher konnte nicht einwandfrei geklärt werden, was zum Zünden des Plasmas führt. Im Rahmen eines Folgeprojekts sollen daher ebenfalls mögliche Einflussfaktoren zum Zünden eines Plasmas systematisch untersucht, und eine theoretische Grenzfeldstärke zur Vermeidung des Zündvorgangs ermittelt werden. Eventuell muss auch abgewogen werden, ob an Stelle des ionisierbaren Argons Helium als Schutzgas zu verwenden ist. Dabei ist eine wirtschaftliche Betrachtung des Gesamtprozesses nicht zu vernachlässigen.

Da die Temperatur als Mess- und Regelgröße nur schwer zugänglich ist, ist eine weitere Möglichkeit zur Prozessführung die Konzentration von CO , CO_2 oder auch SiO im Abgasstrom zu ermitteln. Hierzu wurden erste Tests zusammen mit der Firma Vacom durchgeführt. Mithilfe eines Massenspektrometers können unterschiedliche Bestandteile des Abgases aufgrund der unterschiedlichen atomaren Massen detektiert werden. Die Abb. 4.4 mit ausgewählten Scans zeigt mögliche Prozessführung auf.

So soll in einem Folgeprojekt nicht nur die mögliche Prozessführung untersucht werden, sondern auch der Zusammenhang zwischen dem Zünden eines Plasmas und eventuellen Konzentrationsniveaus der gasförmigen Komponenten im Reaktionssystem. Die grundlegende, konstruktive und regelungstechnische Einbindung des Spektrometers in das Anlagenkonzept wurde bereits geklärt und plausibilisiert

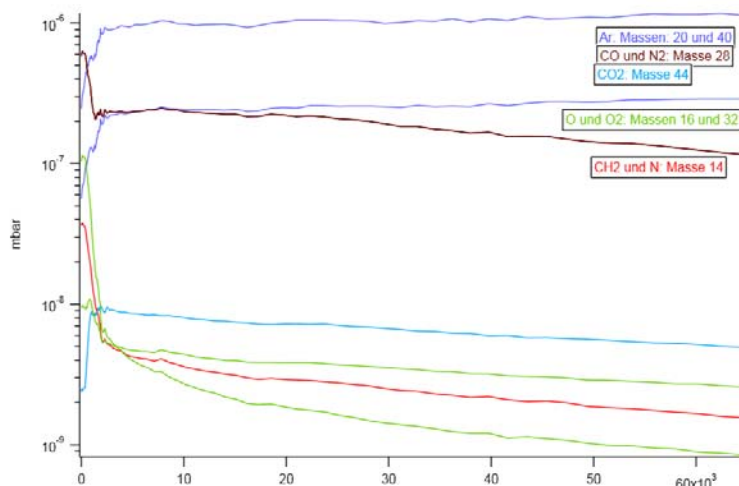


Abbildung 4.4 Trends unterschiedlicher atomare Massen in einem ersten Test zur Abgasanalyse mittels Massenspektrometer.

4.3 Einfluss der Ausgangsmaterialien

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurde auch der Einfluss der Kohlenart sowie der Korngröße des Quarzes und der Kohle auf den Mikrowellenprozess analysiert. In der Tabelle 4.1 sind die verwendeten Ausgangsmaterialien zusammengestellt. Datenblätter mit Details zur Zusammensetzungen der Quarz- und Kohlenarten sind im Anhang A3 gegeben.

Einen besonderen Einfluss auf den Prozess hat dabei die verwendete Kohle, da die verschiedenen Ausgangsmaterialien durch unterschiedliche Gehalte an Kohlenstoff und flüchtigen Komponenten sowie verschiedene Strukturen deutlich unterschiedliche Reaktivitäten und Aufheizverhalten im Mikrowellenfeld aufweisen. Graphit beispielsweise hat zwar den höchsten Kohlenstoffgehalt (>99 %), besitzt aber aufgrund seiner kristallinen Struktur nur eine geringe Reaktivität. Durch die teilweise delokalisierten Elektronen besitzt Graphit einen metallischen Charakter, so dass Mikrowellen im Graphit Wirbelströme induzieren, die Feldüberhöhung zu Folge haben, und das Zünden von Plasmen begünstigen.

Quarzart	Körnung	Quelle	Reinheit	Kohleart	Körnung	Quelle
Quarzkies	2-3,5 mm	Schlingmeier	> 99%	Hochofenkoks	< 1mm	SINTEF
Quarzkies	1-2 mm	Euroquarz	> 96,5 %	Hochofenkoks	3-5 mm	SINTEF
Quarzsand	0,5 mm	Quarzwerke	> 99%	Graphitpulver	0,2-0,5 mm	Thielmann
				Holzkohle	1-2 mm	Fa. Kohnen
				Braunkohlekoks		RWE

Tabelle 4.1 Untersuchte Quarz- und Kohlearten und Ihre Körnungen

Holzkohle hat eine sehr poröse Struktur, die eine große innere Oberfläche für Reaktion liefert, und die Diffusion der Komponenten im Reaktionsgemisch erleichtert. Zudem enthält sie in allgemeinen weniger Asche (2-3%) als Koks (bis 10%). Holzkohle besitzt daher eine hohe Reaktivität und ist somit sehr gut für den Prozess geeignet; sie ist aber teurer als andere Kohlenarten.

Bei kleinerer Körnung besteht eine größere Kontaktfläche zwischen Quarz und Kohle, was sowohl die Wärmeübertragung von der Kohle als Mikrowellenabsorber an den Quarz als auch die Reaktion zwischen den beiden Edukten begünstigt. Jedoch treten insbesondere bei kleinen Korngrößen des Quarzes im Prozess Sintervorgänge auf, so dass nach der Reaktion ein Agglomerat aus Edukten und Silizium vorliegt, aus dem das Silizium nur schwer abzuscheiden ist.

Bei größeren Körnungen hingegen wird die Reaktion durch Wärme- und Stofftransportwiderstände beeinflusst. Die besten Ergebnisse wurden daher für eine Reaktionsgemisch aus Quarzkies und Holzkohle: mit je 1-2mm Körnung erzielt. Dabei bildet sich oftmals ein 'Deckel' aus gesinterten Ausgangsmaterialien, während im Tiegelinneren ein schmelzflüssigen Bereich bzw. letztendlich ein Hohlraum entsteht, in dem sich Silizium identifizieren lässt.

4.4 Analyse der Reaktionsprodukte

Proben des gewonnenen Siliziums aus verschiedenen Versuchen wurden einerseits am Institut für Werkstoffe der TU Braunschweig (IfW) analysiert, andererseits auch an das Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik (CSP) verschickt. In beiden Laboren wurde die Zusammensetzung des Rohsiliziums mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Rasterelektronenmikroskop (REM) ermittelt.

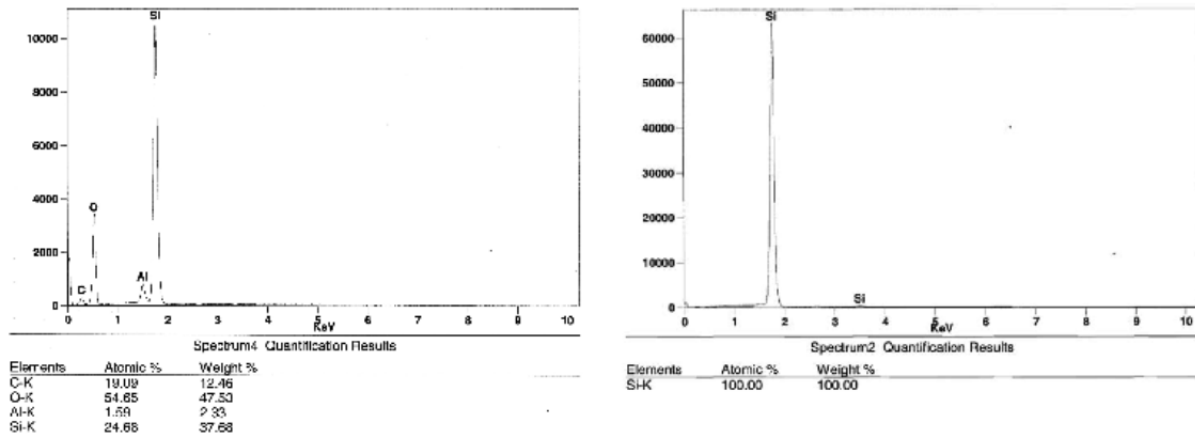


Abbildung 4.5 EDX Analyse (IfW) einer Siliziumprobe aus dem Mikrowellenofen

Die in Abb. 4.5 dargestellte EDX-Analyse des IfW für die Ausgangsstoffe und das Reaktionsprodukt aus dem Mikrowellenofen bestätigt die Bildung von Silizium. Auch die Analyse des Fraunhofer Centers einer anderen Probe belegt, dass in dem Mikrowellenofen Silizium metallurgischer Qualität erzeugt werden kann.

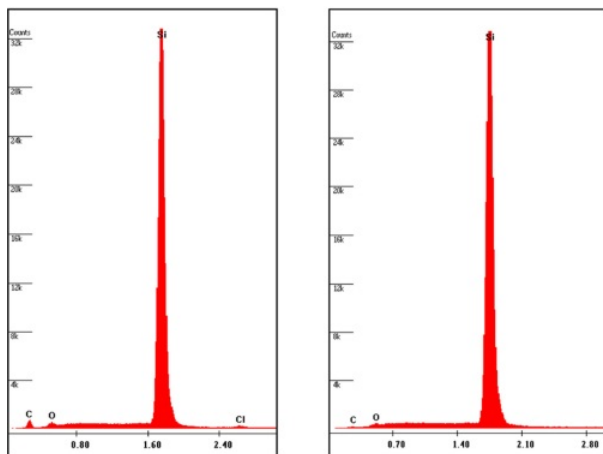


Abbildung 4.6 Analyse (durch das CSP) einer Probe aus dem Mikrowellenprozess im Vergleich mit konventionell erzeugten Material (rechts)

Im konventionellen Lichtbogenofen kann eine Reinheit des Siliziums von 98-99 % nur durch die Zugabe von mineralischen Zusatzstoffen beim Abstich des flüssigen Siliziums erzielen lässt. Als Quellen von Verunreinigungen im Lichtbogenofen gelten die Diffusion von Fremdstoffen aus der Ofenwand und –isolierung, sowie die abbrennenden Kohlelektroden, deren Reste in die Schmelze fallen. Im Mikrowellenofen entfallen diese Verunreinigungsquelle, so dass der Prozess das Potential besitzt, ein Silizium höherer Reinheit zu liefern – auch ohne Zugabe von Zusatzstoffen.

Im Mikrowellenprozess wird die Qualität des Siliziums jedoch maßgeblich durch die in der Kohle enthaltenen Verunreinigungen beeinflusst. Die derzeit eingesetzte Kohle wurde ausdrücklich nicht für metallurgische Zwecke gewonnen.

Eine weitere Erhöhung der Qualität des Siliziums aus dem Mikrowellenofen ließe sich daher durch Verwendung von hochreinen Rohstoffen erzielen, z.B. von Pellets aus Siliziumcarbid und Quarz, wie sie auch schon vom deutsch-norwegischen Unternehmen Evonik Solar Norge AS getestet wurden (s. Kap 4.5).

Ein weiteres Problem für die Reinheit des Siliziums bei der jetzigen Prozessführung im Mikrowellenofen ist die Entnahme. Bei vollständiger Umsetzung des Reaktionsgemisch haftet das Silizium an der Wandung des Quarztiegels und muss mit einem Hammer losgeschlagen muss. Somit wird die Probe durch Eisen und auch Anhaftungen vom Tiegel verunreinigt. Eine weitere Steigerung der Siliziumqualität ist daher beispielsweise durch Verwendung von Bornitridtiegeln zu erwarten, an denen das Reaktionsprodukt nicht anhaftet. Die Untersuchung von Reaktionen in Bornitridtiegeln und das Verhalten des Tiegels im Mikrowellenfeld sollen daher auch Gegenstand eines Folgeprojekts werden. Darüber hinaus ist eine höhere Reinheit des Siliziums auch durch eine kontinuierliche Entnahme über einen SiC-Filter im Boden zu erwarten. Daher sollen in einem Folgeprojekt auch Methoden zur kontinuierlichen Entnahme des Siliziums entwickelt werden. Dabei ist auch zu untersuchen, wie die Produktabscheidung im Prozess durch die Korngrößen der Ausgangsmaterialien beeinflusst werden kann.

4.5 Testmessung mit (SiC+SiO₂)-Pellets

Es ist bekannt, dass durch den Einsatz von hochreinen Ausgangsmaterialien in Form von Pellets Solarsilizium darstellbar ist, wie der Ansatz der norwegischen Evonik Solar AS zeigt. Daher wurden von Elena dal Martello [DMa12] im Rahmen ihrer Dissertation an der NTNU in Norwegen Versuche zur Gewinnung von Silizium aus (SiO₂ + SiC)-Pellets im Induktionslaborofen durchgeführt. Die gleichen Pellets, die Elena dal Martello verwendet hat, wurden in ersten Testmessungen auf ihre Eignung zur Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen untersucht, wobei im Mikrowellenofen Versuchsbedingungen angewendet wurden, wie sie vorher für das körnige Material getestet wurden. In Tab. 4.2 sind die Versuchsbedingungen für die Reaktionen im Induktionsofen und Mikrowellenprozess gegenübergestellt. Der Vergleich belegt die höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Mikrowellenofen bei gleichzeitig geringerem Energieeintrag.

Position	Induktionsofen	Mikrowellenofen
Energieverbrauch	7,34 kWh	1,04 kWh
Prozesszeit	90 min	35 min
Thermische Isolierung	Graphitwolle	Keine
Schutzgas	Argon (1 l/min)	Argon (0,5 l/min)
Ausbeute an Si	10%	Keine Angabe möglich

Tabelle 4.2 Vergleich von Versuchen mit Pellets im Induktions- und Mikrowellenofen

Bei der EPMA Analyse des Reaktionsprodukts aus dem Mikrowellenofen an der NTNU konnte anschließend die Entstehung von Silizium nachgewiesen (s. Abb. 4.7), jedoch nicht genau die entstandene Siliziummenge ermittelt werden. Die EPMA Analysen der Reaktionsprodukte aus beiden Prozessen (Abb. 4.7) zeigt jedoch, dass im Mikrowellenofen die Reaktionen vollständig verteilt über das gesamte Pellet stattfinden, während im Induktionsofen das Pellet von der Oberfläche nach innen reagiert, so dass die Reaktionskinetik dort durch Diffusionsbarrieren begrenzt ist. Daher laufen die Reaktionen im Mikrowellenofen um ein vielfaches schneller ab als im Induktionsofen.

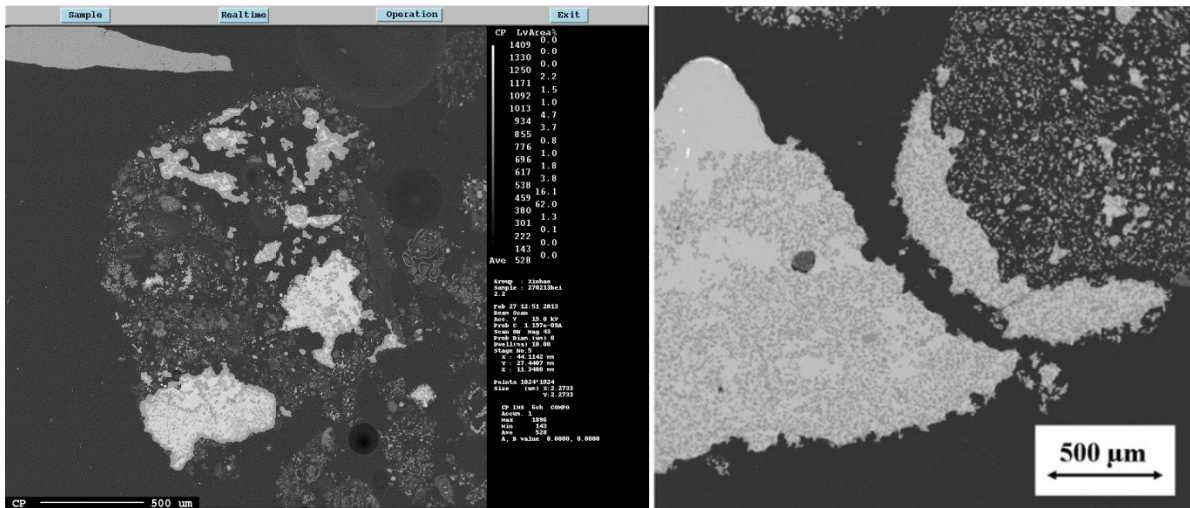


Abbildung 4.7 EPMA Analyse vom NTNU für Versuche mit Pellets aus SiO_2 und SiC im Verhältnis 1:2 aus dem Mikrowellenofen (links) und Induktionsofen (rechts). Hellgrau (Si), etwas dunkler (SiC), schwarz/dunkel (Harz zur Präparation)

Die EPMA-Analyse in Abb. 4.8 zeigt zudem, dass im Mikrowellenofen großflächige Bereich von Silizium entstehen, die von SiC umgeben sind. Im Induktionsofen überwiegt hingegen SiC als freie Phase. Diese Analyse belegt, dass im Mikrowellenofen qualitativ deutlich mehr Silizium erzeugt wurde als im Induktionsofen.

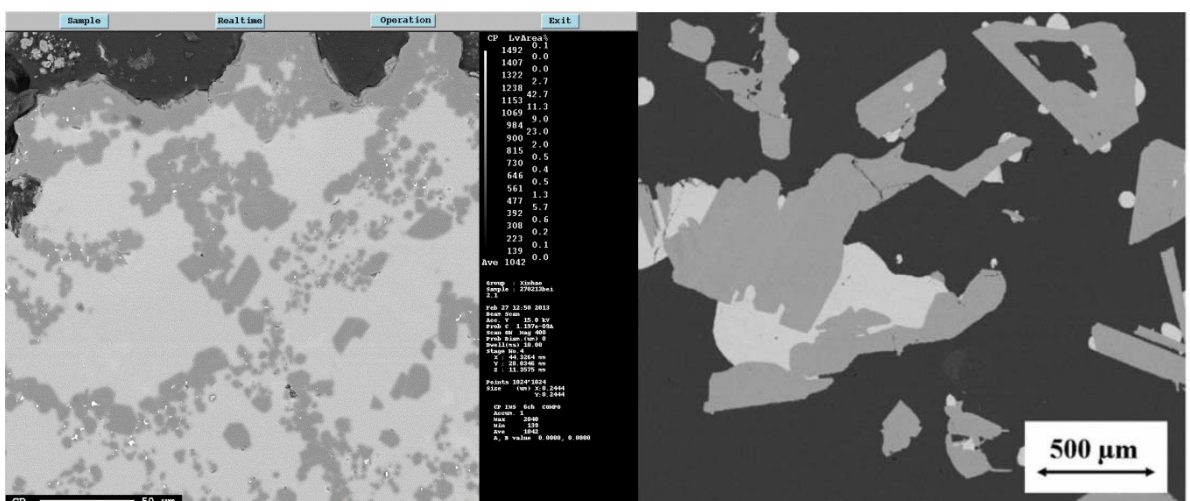
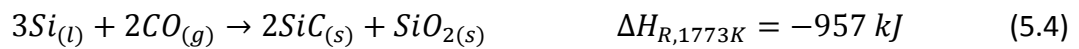


Abbildung 4.8 Makro aus Abb. 4.7. Links: Mikrowellenofen (links) mit großflächige Bereich von Silizium, umgeben von SiC . Rechts: Induktionsofen mit überwiegend SiC als freie Phase

5. Beschreibung des Reaktionssystems

Wie in der Einleitung (Kap. 2) bereits erläutert wurde, ist der Reaktionsmechanismus der carbothermischen Reduktion von Quarz aufgrund der Vielzahl an möglichen Reaktionen bis heute Gegenstand von Diskussionen. Es wird davon ausgegangen, dass verschiedenen Teilreaktionen und Prozesse unter Bildung von Neben- und Zwischenprodukten wie SiO und SiC ablaufen. In Ihrer Dissertation führt Elena dal Martello [DMA12] abhängig von den vorherrschenden Temperaturen folgende mögliche Teilreaktionen für den klassischen Lichtbogenofen auf



Eine Möglichkeit zur Ermittlung von Reaktionsgleichgewichten, ohne im Vorfeld die ablaufenden Reaktionen und ihre Stöchiometrie spezifizieren zu müssen, ist die Methode der Minimierung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R [Zeg70]. Unter der Annahme, dass im Reaktionssystem nur die Komponenten SiO_2 , C , CO , SiC , SiO und Si auftreten, berechnet sich die freie Reaktionsenthalpie aus

$$\begin{aligned} \Delta G_R = & n_{SiO_2} \underline{G}_{SiO_2}(T, p^+) + n_C \underline{G}_C(T, p^+) + n_{Si} \underline{G}_{Si}(T, p^+) + n_{SiC} \underline{G}_{SiC}(T, p^+) \\ & + n_{CO} \underline{G}_{CO}(T, p^+) + n_{SiO} \underline{G}_{SiO}(T, p^+) \\ & + n_{CO} RT \ln \left(\frac{n_{CO}}{n_{SiO} + n_{CO}} \right) + n_{SiO} RT \ln \left(\frac{n_{SiO}}{n_{SiO} + n_{CO}} \right) \\ & + n_{CO} RT \ln \left(\frac{p}{p^+} \right) + n_{SiO} RT \ln \left(\frac{p}{p^+} \right). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dabei erfolgt die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie unter Berücksichtigung der Mischungsentropie und einer eventuellen Druckkorrektur bei $p \neq p^+ = 1 \text{ atm}$ für die gasförmigen Komponenten (CO , SiO).

Für gegebene Werte für die Temperatur und den Druck ist der Satz an Stoffmengen der Komponenten zu ermitteln, der die freie Reaktionsenthalpie minimiert, wobei als Nebenbedingungen die Massenbilanzen der Element Si , C und O zu beachten sind

$$\begin{aligned}
n_{Si} + n_{SiO_2} + n_{SiO} + n_{SiC} &= n_{Si}^0 + n_{SiO_2}^0 + n_{SiO}^0 + n_{SiC}^0 \\
n_C + n_{CO} + n_{SiC} &= n_C^0 + n_{CO}^0 + n_{SiC}^0 \\
2n_{SiO_2} + n_{CO} + n_{SiO} &= 2n_{SiO_2}^0 + n_{CO}^0 + n_{SiO}^0 \\
n_i &\geq 0
\end{aligned}
\tag{5.11}$$

Die Abbildung 5.1 zeigt die berechneten Molmengen der Komponenten im Reaktionssystem bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Drücken von 1 und 2 bar (unter Verwendung von Stoffdaten nach [GG91]). Simulationen für $p = 0,1$ bar führen zu ähnlichen Ergebnissen wie bei $p = 1$ bar, und sind daher nicht dargestellt. Nach den Berechnungsergebnissen für das Reaktionsgleichgewicht ist die Menge an Silizium als Reaktionsprodukt minimal, während der Quarz hauptsächlich zu SiC und SiO umgesetzt wird. Auch Änderungen der Stöchiometrien führen zu keinen nennenswerten Si -Produktmengen.

Die Berechnungsergebnisse decken sich mit Ergebnissen in der Literatur [WH89, SWS47], und verdeutlichen, dass mir einer rein gleichgewichtsbasierten Betrachtungsweise des Reaktionssystems weder die Siliziumgewinnung im Lichtbogenofen, noch im Mikrowellenprozess erklärt werden kann.

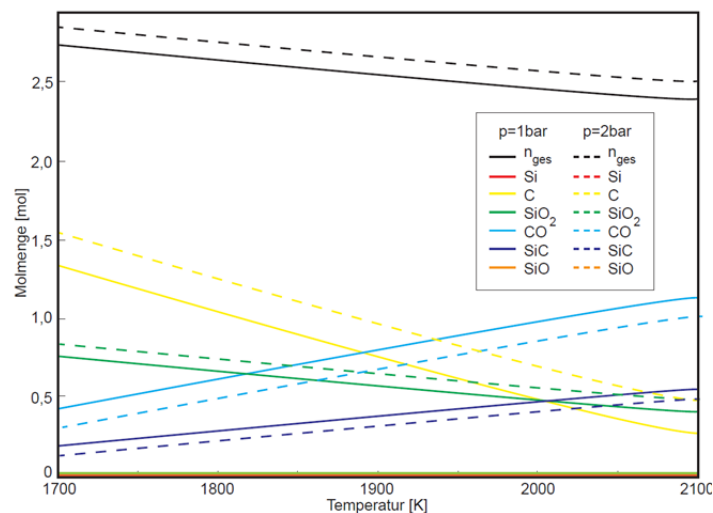


Abbildung 5.1 Berechnungsergebnisse zum Reaktionsgleichgewicht im Reaktionssystem SiO_2 -C

Derzeit existieren zwei Modelle zur Gewinnung von Silizium. Nach Schei [Sch67] entstehen 50% des Siliziums in einem Lichtbogenofen aus der Kondensationsreaktion des Siliziummonoxids SiO nach Gl. (5.3). Darüber nennt Schei aber auch als Siliziumbildungsreaktion die Reaktion von SiC mit Quarz gemäß



Nach Müller et al. [MOT72] wird Silizium hauptsächlich aus der Reduktion von SiC gebildet



Siliziumcarbid könnte dabei aus der Bruttoreaktion von Reaktionen (5.1) und (5.2) entstehen



Die Reaktion kann jedoch nur an den Kontaktflächen der beiden festen Reaktanden SiO_2 und C stattfinden, und führt zudem zur Bildung einer festen SiC -Schicht auf den Kohlenstoffpartikeln [DMa12]. Aufgrund der langsamen Diffusionsprozesse, die die Kinetik dieser Reaktion bestimmen, wird die Bildung von SiC nach Gl. (5.14) für den konventionellen Lichtbogenofen für unwahrscheinlich gehalten [STT98].

Zum jetzigen Zeitpunkt ist noch unklar, welche Reaktionen im Mikrowellenofen stattfinden. Im Mikrowellenprozess wird das Reaktionssystem durch das unterschiedliche Erwärmungsverhalten der Komponenten beeinflusst, so dass der Reaktionsmechanismus im Mikrowellenofen wahrscheinlich nicht dem im konventionellen Lichtbogenofen entspricht. Die niedrigere Reaktionstemperatur im Mikrowellenofen ist ein eindeutiges Indiz für einen veränderten Reaktionsmechanismus. Auch die abweichenden Ergebnisse der Versuche mit Pellets aus Siliziumcarbid und Quarz im Induktionsofen [DMa12] und entsprechender Versuche im Mikrowellenofen stützen diese Annahme (s. Kap. 4.5).

Wir gehen derzeit davon aus, dass letztendlich im gebildeten Hohlraum als Reaktionsprodukte SiO und CO vorliegen. An der Tiegelwandung und am ausgebildeten Deckel kondensiert das Siliziummonoxid gemäß Gl. (5.3) zu Silizium. Da Silizium ein schlechter Mikrowellenabsorber ist, kühlt es ab und erstarrt, so dass es nicht nach Gl. (5.4) weiterreagiert, sondern an den Tiegelwandungen als Produkt abgeschieden wird.

Um besser verstehen zu können, welche Reaktionen zur Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen führen, ist es erforderlich den Einfluss des Aufheizverhalten der verschiedenen Stoffe auf ihre Diffusion und auf mögliche Reaktionen zu untersuchen. Im folgenden Kapitel stellen wir unsere ersten Ergebnisse zu molekularen Simulationen im Reaktionssystem vor.

6. Molekulare Simulationen zum Reaktionssystem

Die Ausführungen in Kapitel 5 verdeutlichen, dass eine rein gleichgewichtsbasierte Betrachtung bei dem vorliegenden Reaktionssystem mit festen Komponenten keine vollständige Beschreibung der chemischen Prozesse liefert. Vielmehr wird vermutet, dass die Reaktionskinetik und kinetische Hemmungen durch Diffusionswiderstände bestimmende Faktoren sind. Dabei ist nicht nur das Diffusionsverhalten der Edukte Quarz und Kohle bei verschiedenen Temperaturen von Interesse, sondern auch das der möglichen Zwischen- und Nebenprodukten SiC , SiO und CO . Es wird vermutet, dass sich entstehendes SiC als Fettschicht auf den Kohlepartikeln anlagern, und somit eine zusätzliche Reaktionshemmung bewirkt, da sowohl die Reaktanden als auch die Reaktionsprodukte zunächst durch die SiC -Schicht diffundieren müssen. Der Reaktionsmechanismus der carbothermischen Reduktion von Quarz ist auch deswegen bis Gegenstand von Diskussionen, weil die Einflussfaktoren auf die Reaktionskinetik der verschiedenen möglichen Reaktionen bis heute nicht verstanden sind. Auch ist bis heute nicht geklärt, welche Reaktionen letztendlich zur Bildung von Silizium führen, Kondensationsreaktionen

von SiO_2 , oder die Reduktion von SiC (s. Kapitel 5). Im Mikrowellenprozess stellt das unterschiedliche Aufheizverhalten der verschiedenen Komponenten einen zusätzlichen Einflussfaktor auf das Reaktionssystem dar.

Molekulare Simulationen sind ein nützliches Werkzeug, um verschiedene Einflussfaktoren auf das Reaktionssystem der carbothermischen Reduktion zu untersuchen, da sie wertvolle fundamentale Einblicke in das Verhalten der Systeme auf molekularem Niveau liefern. Klassische Molekulardynamik (MD) Simulationen ermöglichen beispielsweise die Untersuchung des Diffusionsverhaltens der verschiedenen Komponenten, während neuartige reaktive ReaxFF-MD-Simulationen Einblicke in die Mechanismen verschiedener möglicher Reaktionen liefern können. Als Basis für die MD-Simulationsalgorithmen werden molekulare Modelle, so genannte Force Fields benötigt, die die Eigenschaften der zu untersuchenden Stoffe beschreiben können. Im Folgenden werden daher zunächst charakteristische Eigenschaften der Komponenten im Reaktionssystem erläutert, und geeignete Force Field Ansätze aus der Literatur vorgestellt. Im Abschnitt 6.2 werden Ergebnisse klassischer MD-Simulationen zum Diffusionsverhalten vorgestellt, und im Kap. 6.3 erste reaktive ReaxFF-MD-Simulationen zur Analyse möglicher Reaktionsmechanismen.

6.1 Eigenschaften der Komponenten im Reaktionssystem

Die für die Siliziumgewinnung interessanten **SiO_2 -Modifikationen** sind die bei $p = 1$ atm stabilen Strukturen der Quarz-Tridymit-Cristobalit-Reihe [Pet91]. Bei Raumtemperatur liegt die β -Quarz Modifikation vor, die bei ca. 573°C mit displaziven Phasenwechsel in die Hochform α -Quarz übergeht. Bei ca. 870°C erfolgt zunächst ein rekonstruktiver Phasenwechsel zum α -Tridymit, und bei ca. 1470°C zu α -Cristobalit, bevor SiO_2 bei ca. 1723°C schmilzt. Die einzelnen Modifikationen unterscheiden sich in ihren Gittertypen und -parametern, sowie ihren Bindungslängen und -winkeln. Die Bindungsart wird aber bei allen Modifikationen als Mischung aus Ionen- und kovalenter Bindung betrachtet [Lie85]. Bei der Reaktionstemperatur sollte letztendlich SiO_2 in Form von *Christobalits* vorliegen, jedoch wird die Umwandlung von vielen Einflussfaktoren wie Korngröße, Aufheizrate oder Verunreinigungen im Quarz beeinflusst. Zudem ist es bis heute nicht geklärt, ob der Phasenwechsel zu *Christobalit* direkt oder über eine flüssige bzw. amorphe Zwischenphase erfolgt [DMa12].

Silizium gehört aufgrund seines geringen Abstands zwischen Leitungs- und Valenzelektronenband zu den Halbleitermaterialien. Bedingt durch seine chemische Nähe zum Kohlenstoff bildet *Si* eine dem Diamant ähnliche Kristallgitterstruktur aus Siliziumtetraedern.

Siliziumcarbid (SiC) ist die einzig stabile Verbindung im *Si-C*-System [Pet91]. Die *Si-C* Bindungen sind überwiegend kovalent [DChG97], wobei aber die Bindungsverhältnisse in den verschiedenen *SiC* Modifikationen bis heute ungeklärt sind. Die häufigste Modifikation ist β -*SiC* mit einer kubischen Struktur. Unter Atmosphärendruck bildet *SiC* keine Schmelze, sondern dissoziiert bei Temperaturen $> 3100\text{ K}$ zu Silizium und Kohlenstoff.

Gasförmiges **Siliziummonoxid (SiO)** entsteht aus der Reaktion von Si und SiO_2 gemäß Gl. (5.9), die Existenz von festem SiO ist jedoch umstritten [FJ96]. Festes SiO wird daher oft als Mischung aus Si und SiO_2 , bzw. als Schicht in einem unvollkommenen SiO_2 -Gitter interpretiert.

Kohle ist ein Oberbegriff für verschiedene Kohlenstoffmodifikationen. Die ideale Kohlenstoffstruktur stellt der Diamant dar. Die Struktur des Graphits ist die des Diamanten ähnlich, jedoch weist sie einzelne, gegeneinander verschobene Ebene auf, zwischen denen überwiegend van-der-Waals-Wechselwirkungskräfte wirken. Die für die Siliziumgewinnung relevanten Kohlen besitzen eine amorphe Struktur. Je nach Kohlenart (Koks, Holzkohle) bestehen Sie neben Kohlekohlenstoff aus unterschiedlichen Massenanteilen an Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Wasser und Asche. Diese Bestandteile der Kohlen werden in den molekularen Simulationen jedoch nicht berücksichtigt.

6.2 Molekulare Modelle (Force Field)

Tersoff-Potenzial

Das Tersoff-Potenzial [Ter88a, Ter88b, Ter89] ist ein dichteabhängiges Potenzial, das zur Beschreibung von Systemen mit kovalenten Bindungen, insbesondere für Kohlenstoff- und Siliziumsysteme entwickelt wurde. Die Wechselwirkungsenergie U_{ij} zwischen zwei Atomen i und j wird beschrieben durch einen repulsiven und einen attraktiven Beitrag, die beide exponentiell mit dem Abstand r_{ij} der Atome abfallen.

$$U_{ij} = f_c(r_{ij}) \left[A_{ij} e^{-\lambda_1^{ij} r_{ij}} - b_{ij}(r_{ij}, r_{jk}, \Theta_{ijk}) B_{ij} e^{-\lambda_2^{ij} r_{ij}} \right] \quad (6.1)$$

Der Term b_{ij} beschreibt dabei den Einfluss der lokalen Umgebung auf die Wechselwirkung zwischen i und j , d.h. eine Schwächung ihrer Paarbindung durch die Nachbaratome. Der Term ist somit nicht nur vom Abstand r_{ij} der beiden Atome i und j , sondern auch vom ihrem Abstand r_{jk} von den Nachbaratomen k , und den Bindungswinkeln Θ_{ijk} abhängig. Der attraktive Term des Tersoff-Potenzials berücksichtigt somit auch Mehrkörpereffekte, wogegen der repulsive Term eine reine Paarwechselwirkung beschreibt. Der Term f_c stellt eine Cutoff-Funktion dar. Details zur Berechnung der einzelnen Terme sind im Anhang B1 gegeben.

MEAM-Potenzial

Ein weiteres empirisches Force Field Modell für kovalente Systeme mit Berücksichtigung von Mehrkörpereffekten stellt das MEAM-(modified embedded-atom method) Potenzial [HGWB95] dar. Es ist eine Weiterentwicklung des EAM-Potenzials [DB84], und wurde vorrangig zur Simulation von Metallen und Metalllegierungen entwickelt, ist aber auch geeignet, um Kohlenstoff und Silizium zu beschreiben. Im MEAM-Modell wird die potentielle Energie eines Atoms beschrieben aus zwei Beiträgen

$$U_i = F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}). \quad (6.2)$$

Während ϕ_{ij} ein gewöhnliches Paarpotenzial darstellt, um die Wechselwirkungsenergie

zwischen benachbarten Atomen im Gitter zu beschreiben, ist F_i die so genannte Einbettungsenergie, die benötigt wird, um ein Atom in das ‚Elektronengas‘ der umgebenden Atome einzufügen. Die von der lokalen Umgebung abhängige Einbettungsenergie wird beschrieben durch

$$F_i(\bar{\rho}_i) = A_i E_i^0 \bar{\rho}_i \ln(\bar{\rho}_i). \quad (6.3)$$

Darin ist $\bar{\rho}_i$ die mittlere, d.h. effektive kombinierte Dichte des Elektronengases am Atom i , E_i^0 ist die Sublimationsenergie des Atoms i in einer Referenzstruktur, und A_i ein stoffspezifischer anpassbarer Parameter. Während im EAM Potenzial die Elektronendichte um die Atome als sphärisch angenähert wird, wurde im MEAM-Potenzial eine zusätzliche Winkelabhängigkeit ergänzt, wodurch kovalenten Systeme besser beschrieben können. Details zu Berechnung der einzelnen Terme sind im Anhang B2 gegeben.

ReaxFF-Modell

Ein vielversprechender neuartiger Ansatz zur Analyse von Reaktionsmechanismen stellen so genannte reaktive (ReaxFF-) MD-Simulationen [FAG10] dar, in denen Veränderungen von Bindungsordnungen und damit chemische Reaktionen abgebildet werden können. Im ReaxFF-Modell wird die potentielle Energie des Systems aus verschiedenen Beiträgen aus intra- und intermolekularen Wechselwirkungen ermittelt

$$U = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{tors} + E_{conj} + E_{lp} + E_{vdW} + E_{coul}. \quad (6.4)$$

Details zur Formulierung der verschiedenen Energiebeiträge sind im Anhang B3 gegeben. E_{bond} , E_{val} und E_{tors} berücksichtigen Energieänderungen durch Abweichungen der Bindungslängen, Valenz- und Torsionswinkel vom ihren Werten im Gleichgewichtszustand. Mit den Energiebeiträgen E_{over} , E_{under} , E_{lp} und E_{conf} werden Effekte durch über- und unterkoordinierte Atome sowie durch freie Elektronenpaare (lone pair) und Konjugation beschrieben. Die genannten sieben Energierterme stellen intramolekulare Beiträge zur Systemenergie dar, und werden als Funktion der Bindungsordnung BO formuliert, um den Einfluss chemischer Bindungen berücksichtigen zu können. Das ReaxFF-Modell basiert dabei auf der Annahme, dass sich die Bindungsordnung einer Bindung zwischen zwei Atomen i und j direkt aus deren interatomaren Abstand r_{ij} bestimmen lässt

$$\begin{aligned} BO'_{ij} &= BO'_{ij}{}^{\sigma} + BO'_{ij}{}^{\pi} + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} \\ &= \exp\left[p_{bo,1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}}\right)^{p_{bo,2}}\right] + \exp\left[p_{bo,3} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}}\right)^{p_{bo,4}}\right] + \exp\left[p_{bo,5} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}}\right)^{p_{bo,6}}\right] \end{aligned} \quad (6.5)$$

mit Beiträgen von Einfach (σ)-, Doppelt (π)- und Dreifach ($\pi\pi$)-Bindungen.

Die Energien E_{vdW} und E_{coul} beschreiben hingegen intermolekulare Beiträge zur Systemenergie aus dispersiven und elektrostatischen Wechselwirkungen. Da die Ladungsverteilung im Molekül durch die existierenden Bindungen bestimmt wird, verwendet das ReaxFF keine konstanten Partialladungen, sondern einen Ansatz zur Ladungsequilibrierung (QEq), bei dem die Partialladungen in jedem Zeitschritt der Simulation abhängig von den momentan bestehenden Bindungen ermittelt werden.

Die verschiedenen Terme des ReaxFF Modells wurden mit Hilfe von quantenchemischen Simulationen für verschiedene chemische Verbindungen parametrisiert, die Parametrisierung des Potentials für das SiO_2 - Si -System ist in [DSS03] gegeben. Es ist allerdings anzumerken, dass die ab initio Simulationen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP, 6-311G**) durchgeführt wurden. Daher weist das ReaxFF Schwächen bei der Wiedergabe von dispersiven Wechselwirkungen auf, was insbesondere bei der Beschreibung der gasförmigen Komponenten im Reaktionssystem zum Tragen kommt (s. Kap. 6.4.1). Im Jahr 2011 wurde das ReaxFF-Potential durch Liu et al. [LLZ11] um einen Korrekturterm E_{lg} zur besseren Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen ergänzt

$$E_{lg} = - \sum_{j,i < j}^N \frac{C_{lg,ij}}{r_{ij}^6 + dRe_{ij}^6}, \quad (6.6)$$

wobei dRe der van der Waals-Anstand im Gleichgewicht ist, und C_{lg} der Korrekturparameter für die disperse Wechselwirkung. Das korrigierte ReaxFF-Ig stand im Simulationsprogramm Lammmps allerdings erst 2012 zu Verfügung, so dass leider nur im begrenzten Umfang Simulationen mit dieser Force Field-Version durchgeführt werden konnten.

6.3 Simulationsergebnisse zum Diffusionsverhalten

Mit Hilfe von klassischen MD-Simulationen unter Verwendung der Tersoff- und MEAM-Potentiale wurde zunächst das Diffusionsverhalten verschiedener Komponenten mit dem MD-Simulationsprogramm Lammmps [Pli95] untersucht. Nach der Einsteinrelation lässt sich der Diffusionskoeffizient D aus dem Ensemblemittelwert der mittleren quadratischen Verschiebung (MSD) eines Teilchens im Zeitraum t bestimmen (siehe z.B. [FS96])

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (6.7)$$

Die simulierten Systeme bestanden aus 2800 bis 3900 Atome. Die Komponenten wurden zunächst getrennt voneinander für 4 ns im NPT Ensemble bei $p = 1$ bar und der Simulationstemperatur equilibriert. Danach folgte eine weitere Simulation über 2 ns, in der die mittlere Dichten der Komponente bei p und T ermittelt wurden. Darauf folgte eine weitere Equilibrierungsphase für die reinen Komponenten über 2 ns bei ihrer so ermittelten mittleren Dichte $\rho(T,p)$ für 2 ns im NVT-Ensemble. Die so erzeugten Konfigurationen wurden als Startkonfigurationen für die Simulationen zum Diffusionsverhalten verwendet, wobei die diffundierte Komponente in einem Sandwich zwischen zwei ‚Boxen‘ der anderen Komponenten platziert wurde. Abb. 6.1 zeigt exemplarisch die Startkonfiguration für die Simulationen der Diffusion von Kohlenstoff in Silizium.

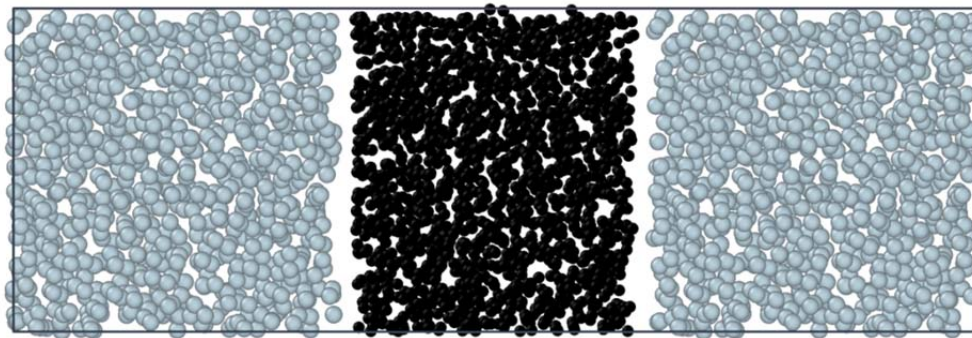


Abbildung 6.1 Startkonfiguration für die Simulation zur Diffusion von Kohlenstoff (schwarz, 1500 Atome) in Silizium (grau, 1600 Atome)

Die Simulationen zum Diffusionsverhalten erfolgten über 10 ns . Der Diffusionskoeffizient wurde dann aus dem Mittelwert der MSD für die Atome ermittelt, die sich in den Zeitraum über die vorher vorhandene Phasengrenze zwischen den beiden Komponenten bewegt haben. Abb. 6.2. zeigt exemplarisch die Konfiguration am Ende der Simulation über 10 ns für die Diffusion von Kohlenstoff in Silizium. Aus der MSD der Kohlenstoffatome im Silizium wurde dann der Diffusionskoeffizient $D_{C\text{ in }Si}$ ermittelt.

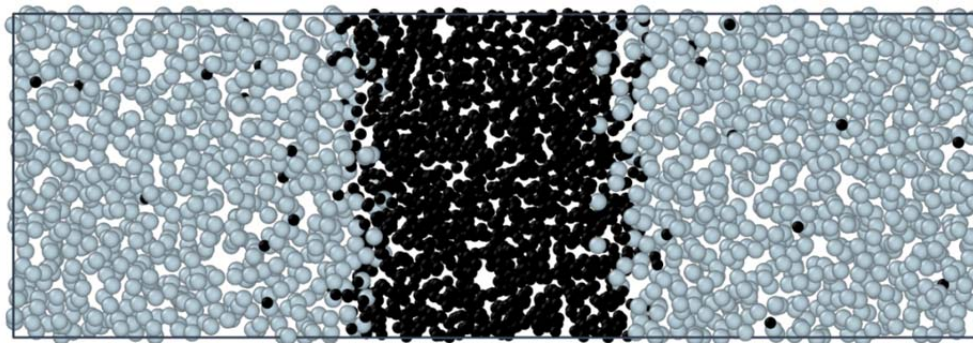


Abbildung 6.2 Konfiguration des Systems aus Abb. 6.1 nach der Simulation über 10 ns

Aus der Arrheniusdarstellung, d.h. der logarithmischen Auftragung der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperatur, lässt sich die Aktivierungsenergie ΔA_D der Diffusion ermitteln

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta A_D}{k_B T}\right). \quad (6.8)$$

Die Ergebnisse für die so ermittelten Konstante D_0 und die Aktivierungsenergien ΔA_D aus Simulationen für verschiedene Stoffpaarungen im Temperaturbereich von $1500\text{-}3000\text{ K}$ mit den beiden Force Fields Ansätzen Tersoff und MEAM sind in Tabelle 6.1 gegenübergestellt. Exemplarisch sind auch die Werte der Diffusionskoeffizient bei 2000 K angegeben.

Auch wenn die beiden Potenziale durchaus abweichende absolute Werte liefern, zeigen die Simulationsergebnisse doch die gleiche Tendenz auf, nämlich dass die Diffusionskoeffizienten im System $C\text{-SiC}$ deutlich kleiner sind als für die anderen Materialpaarungen. Zum Vergleich wurden mit dem Tersoff-Potenzial auch Simulationen zur Diffusion von Kohlenstoffatomen als eingelagerte Fremdatome in einem Si- und einem SiC-Gitter durchgeführt. Auch diese Simulationen liefert einen deutlichen kleineren

Diffusionskoeffizienten für Kohlenstoff in SiC. Das unterstützt die allgemein Annahme, dass die SiC-Ablagerungen auf Kohlepartikeln eine Reaktionshemmung bewirkt (s. Kap. 5).

	Tersoff			MEAM		
	ΔA_D [eV]	D_0 [$10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D @2000K$ [$10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	ΔA_D [eV]	D_0 [$10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D @2000K$ [$10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]
C in Si	0,8673	5,823	$3,80 \pm 1,10$	0,5439	3,579	$15,25 \pm 0,80$
C in SiC	0,8867	1,833	$1,61 \pm 0,31$	0,2955	0,163	$1,91 \pm 0,26$
Si in SiC	1,2350	22,67	$1,75 \pm 0,69$	0,9850	12,44	$4,10 \pm 2,34$
SiC in C	0,7521	1,087	$1,38 \pm 0,32$	0,2796	0,078	$1,54 \pm 0,14$
SiC in Si	0,7081	22,51	$3,70 \pm 0,98$	0,5174	42,97	$21,35 \pm 0,93$

Tabelle 6.1 Simulationsergebnisse für das Diffusionsverhalten im Reaktionssystem

Bei Simulationen zur Diffusion von Kohle in Quarz besteht das Problem, dass weder für das Tersoff- noch für das MEAM-Potenzial in der Literatur angepasste Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff vorliegen. Die Verwendung von gängigen Mischungsregeln führt in den Simulationen zu starken Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff an den Kontaktflächen von Kohle und Quarz, aber keine Diffusion von C-Atomen in die SiO₂-Struktur.

6.4 ReaxFF-Simulationen zu möglichen Reaktionen

Mit reaktiven ReaxFF-MD-Simulationen sollte ein erster Einblick in die reaktionskinetischen Aspekte der Reaktionen zwischen Quarz und Kohlenstoff gewonnen werden. Zunächst wurde aber überprüft, ob die in der Literatur verfügbaren reaktiven Potenzialmodelle die energetischen und strukturellen Eigenschaften der Komponenten SiO₂, C, SiO, CO, Si und SiC im relevanten Temperaturbereich beschreiben können [Mai11]. Alle ReaxFF-Simulationen wurden wiederum mit dem Simulationsprogramm Lammmps [Pli95] durchgeführt.

6.4.1 Simulationsergebnisse für die reinen Komponenten

Um die Eignung von ReaxFF zur Wiedergabe der Eigenschaften der verschiedenen reinen Komponenten zu untersuchen, wurden MD-Simulationen im NPT-Ensemble bei $p = 1 \text{ atm}$ und verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Systeme wurden zunächst für $0,5 \text{ ns}$ equilibriert. In einer Produktionsphase über $0,5 \text{ ns}$ wurden die Konfigurationen in jedem 1000. Zeitschritt gespeichert, um anschließend die strukturellen Eigenschaften der Feststoffe analysieren zu können. Die numerischen Simulationsergebnisse sind im Anhang C gegeben.

Quarzmodifikationen

In Abb. 6.3 sind die Konfigurationen am Ende der Simulationen für die verschiedenen Quarzmodifikationen β - und α -Quarz, Tridymit und Cristobalit, dargestellt. Die Simulationen wurden jeweils bei Temperaturen durchgeführt, in denen die jeweiligen Modifikationen stabil sind. Im Allgemeinen konnte für alle Quarzmodifikationen eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Werten für die Gitterkonstanten, Bindungslängen und Bindungswinkeln gefunden werden. Bei 2000 K kann jedoch keine Schmelze für SiO₂

reproduziert werden, d.h. es tritt weder eine ungeordnete Struktur noch Über- und Unterkoordination auf.

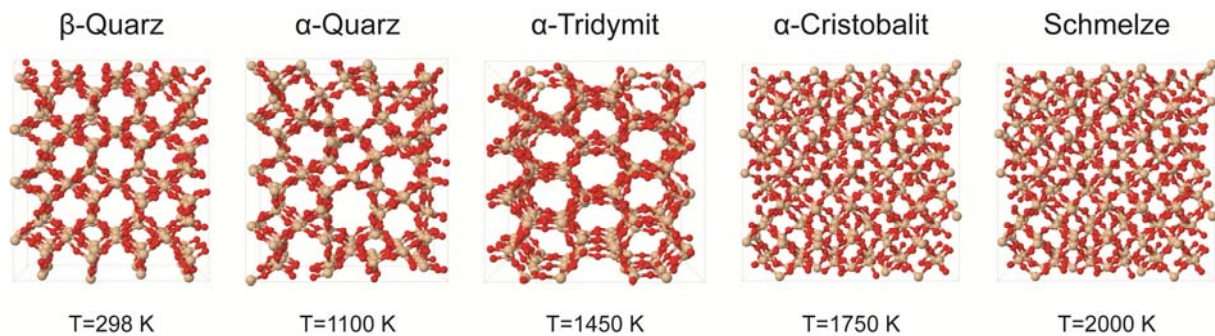


Abbildung 6.3 Simulierte Strukturen verschiedener Quarzmodifikationen.

Des Weiteren wurden Simulationen durchgeführt, in denen ausgehend von einer Konfiguration des β -Quarzes das System erwärmt wurde, um zu untersuchen, ob das ReaxFF auch den displaziven Phasenwechsel zu α -Quarz reproduzieren kann. Die simulierten Konfigurationen bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 6.4 dargestellt.

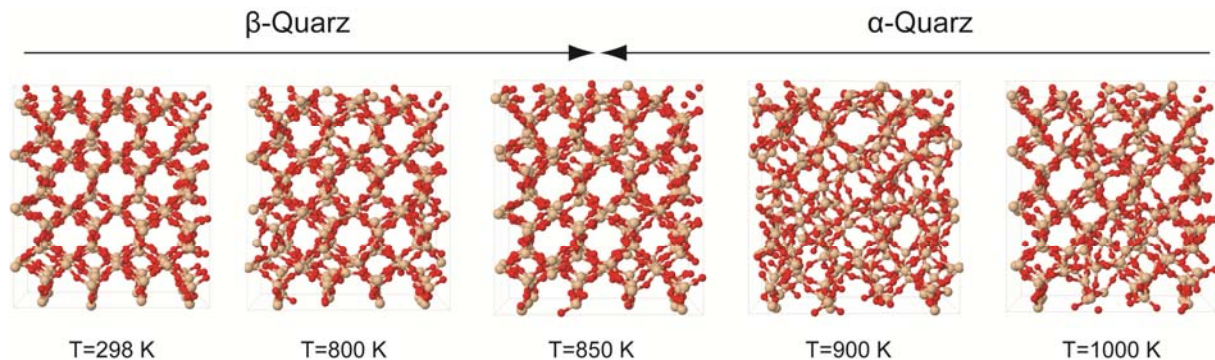


Abbildung 6.4 Simulation zur Wiedergabe des displaziven Phasenwechsels von β - zu α -Quarz.

In den Simulationen ist ein displaziver Phasenwechsel im Temperaturbereich zwischen 850-900 K zu beobachten, was gut mit dem experimentellen Wert nach [Pet91] übereinstimmt. Die Simulation rekonstruktiver Phasenwechsel erfordert wegen der Freien-Energie-Barriere spezielle, aufwendige Simulationsalgorithmen, so dass auf diese Untersuchungen hier verzichtet wurde.

Kohlenstoff

Die in den Experimenten verwendeten Kohlearten Holzkohle und Koks stellen in ihrer Struktur amorphen Kohlenstoff dar. Um zu untersuchen, ob das ReaxFF die strukturellen Eigenschaften von amorpher Kohle beschreiben kann, wurden die Simulationsergebnisse für die Verteilung der Bindungswinkel mit experimentellen Daten verglichen. Wiederum konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment festgestellt werden. Auch die strukturellen Eigenschaften des Diamants und des Graphits können mit ReaxFF gut reproduziert werden (s. Abb. 6.5). Es ist anzumerken, dass die simulierte Konfiguration des Graphits wellenförmige Kohlenstoffschichten aufweist.



Abbildung 6.5 Simulierte Konfigurationen für Diamant, Graphit und amophen Kohlenstoff.

Silizium

Zur Untersuchung hinsichtlich der Eignung des ReaxFF zur Beschreibung der charakteristischen Eigenschaften von Silizium wurden die kristalline Struktur bei Raumtemperatur und die Siliziumschmelze bei 2000 K simuliert. Die simulierte Struktur des kristallinen Siliziums entspricht der idealen kubischen Diamantstruktur, und auch die Ergebnisse für die Strukturparameter zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Die Siliziumschmelze bei 2000 K konnte jedoch in den Simulationen nicht korrekt wiedergegeben werden, d.h. es konnte keine Struktur der Schmelze und ein Anstieg der Koordinationszahl von 4 auf 6 reproduziert werden. Beim Überhitzen des Silizium auf 3000 K nimmt das Si zwar eine amorphe Struktur an, die Koordinationszahl der Si -Atome weicht jedoch von experimentellen Werten ab

Siliziumcarbid

Neben dem $\beta\text{-SiC}$ mit seiner kubischen Diamantstruktur stellt auch die α -Modifikation $6H\text{-SiC}$ eine häufige Modifikation des SiC bei hohen Temperaturen dar. In den Simulationen zum $\beta\text{-SiC}$ konnten sowohl der Si-C-Si Bindungswinkel als auch die Gitterkonstante gut reproduziert werden. Das Simulationsergebnis für die Bindungslänge weicht jedoch um ca. 5 % vom experimentellen Wert ab. Die Simulationen für das $6H\text{-SiC}$ führen ausgehend von einer Startkonfiguration ähnlich des Graphits zu einer Struktur mit großer Unordnung, in der die Bindungslängen um ca. 25% vom Wert der stabilen $6H\text{-SiC}$ Struktur abweichen.

Siliziummonoxid

Gasförmiges Siliziummonoxid gilt als wichtiges Zwischenprodukt in der carbothermischen Reduktion von Quarz. Die Kenntnis des Stabilitätsbereichs des SiO ist daher eine wichtige Information zur Untersuchung möglicher Reaktionsmechanismen. Abb. 6.6 zeigt die simulierten Strukturen des SiO bei verschiedenen Temperaturen. Es ist erkennbar, dass ausgehend von einem dichten, feststoffartigen Verbund ab ca. 1000 K immer kleinere Cluster aus Silizium und Sauerstoff entstehen. Ab ca. 1500 K treten isolierte SiO -Moleküle auf.

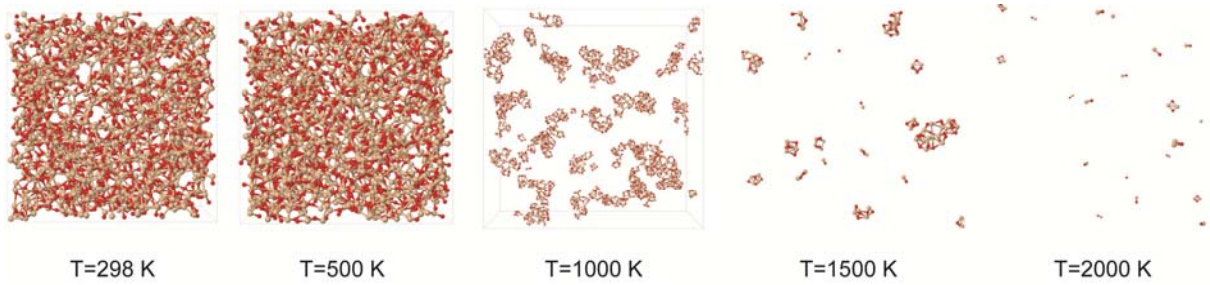


Abbildung 6.6 Erwärmung von amorphen SiO von 298 K auf 2000 K.

Kohlenmonoxid und -dioxid

Die korrekte Wiedergabe der Dichten der gasförmigen Komponenten durch das ReaxFF ist eine wichtige Voraussetzung zur Simulationen von möglichen chemischen Reaktionen. Abweichungen in der Dichte entsprechen anderen Druckverhältnissen, die nach dem Prinzip von Le Chatelier direkten Einfluss auf die Lage des Reaktionsgleichgewichtes haben. Leider liefern die Simulationen für CO deutlich zu hohe Dichten, was in Abb. 6.7 dargestellt ist. Die Dichten von CO_2 werden hingegen unterschätzt

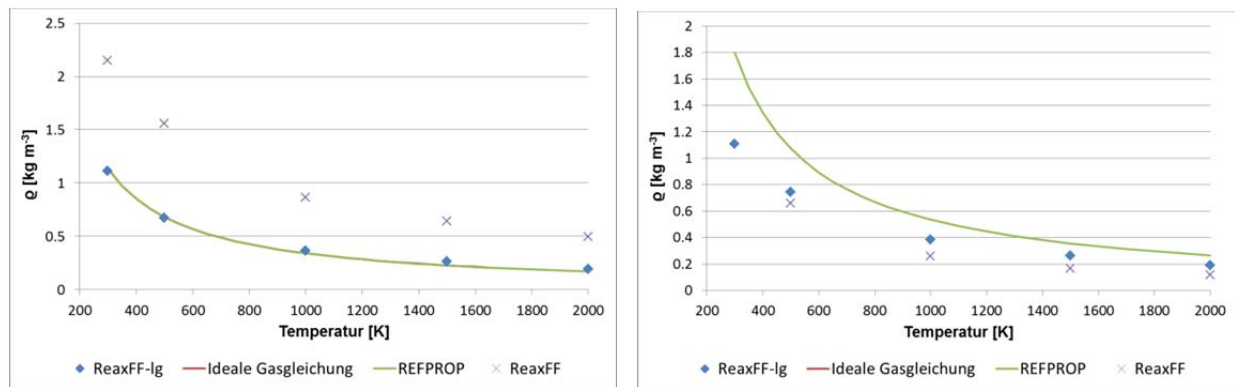


Abbildung 6.7 ReaxFF-Simulationsergebnisse zur Dichte von CO (links) und CO_2 (rechts) bei $p = 1 \text{ atm}$.

Diese Abweichungen sind auf die nicht korrekte Wiedergabe der dispersiven Wechselwirkungen im ReaxFF zurückzuführen. Der E_{lg} -Korrekturterm bewirkt eine deutlich verbesserte Wiedergabe der Dichten von CO , aber die CO_2 -Dichten werden weiterhin stark unterschätzt. Derzeit wird von uns der Dispersionsparameter für den relevanten Temperaturbereich $1500\text{-}2300 \text{ K}$ optimiert, so dass in einem Folgeprojekt Simulationen mit einem optimierten Modelle möglich sein werden, das die gasförmigen Komponenten korrekt beschreibt. Erste Simulationsergebnisse für diese korrigiert ReaxFF-Ig-Version sind ebenfalls in Abb. 6.7 dargestellt.

6.4.2 Simulation möglicher chemischer Reaktionen

Simulation zu Defektstrukturen in verschiedenen Quarzmodifikationen

In den zuvor beschriebenen Simulationen wurden perfekte Gitter der verschiedenen Modifikationen unter periodischen Randbedingungen, d.h. im Bulk, untersucht. An Oberflächen treten jedoch strukturelle Defekte auf, die bevorzugte reaktive Zentren darstellen. Durch eine rasche Erwärmung von Quarz, wie sie im Mikrowellenprozess auftritt,

wird die Ausbildung von Defektstrukturen begünstigt. Um den Einfluss hoher Aufheizraten auf die Oberflächenstrukturen und damit auf die Reaktivität des Quarz zu untersuchen, wurde die verschiedenen Quarzmodifikationen innerhalb von 1 ns von der Temperatur, bei der die jeweiligen Modifikationen stabil ist (s. Abb. 6.3), auf 2000 K bzw. 2300 K erwärmt. Zur Simulation von Oberflächendefekten wurde dabei die untere Hälfte des Kristallgitters „eingefroren“, während die obere Hälfte der Struktur relaxieren konnte (Vorgehensweise nach [FG89]). In einer weiteren Simulation über $0,5\text{ ns}$ wurden dann die resultierenden Oberflächenstrukturen der Quarzmodifikationen analysiert. Beim Cristobalit, der eigentlich vorherrschenden Quarzmodifikation bei den Reaktionsbedingungen, führt eine rasche Erwärmung zwar zu Strukturdefekten, aber zu keiner wesentlichen Veränderung von Bindungslängen, -winkeln oder Koordinationszahlen. Eine hohe Aufheizrate bewirkt jedoch sowohl beim α - wie auch β -Quarz eine Streckung und damit eine Schwächung der Si-O -Bindung, die Siliziumatome der Oberfläche werden überkoordiniert, und es entstehen Si-Si -Bindungen (s. Abb. 6.8). Somit weisen überhitzte α - und β -Quarzmodifikationen eine höhere Anzahl reaktiver Zentren an der Oberfläche auf als Cristobalit.

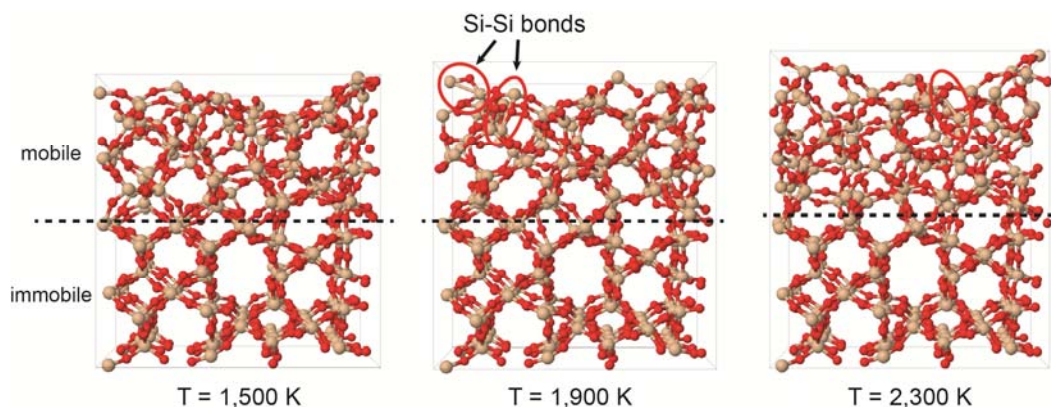
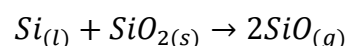


Abbildung 6.8 ReaxFF-Simulationen zu Oberflächendefekten in α -Quarz bei hohen Aufheizraten.

Die hohe Aufheizrate im Mikrowellenprozess könnte somit zur Folge haben, dass der rekonstruktive Phasenwechsel von α -Quarz zu α -Cristobalit nicht vollständig ablaufen kann, so dass bei Reaktionstemperatur überhitztes α -Quarz mit einer höheren Reaktivität vorliegt.

Simulation zur Reaktion zwischen Silizium und Quarz

In den meisten möglichen Reaktionen im System $\text{SiO}_2\text{-C}$ tritt Kohlenmonoxid entweder als Edukt oder Produkt auf (s. Kapitel 5). Da die Komponente in der derzeitigen Parametrisierung des ReaxFF-Ig-Modells nicht korrekt beschrieben kann, wurden lediglich reaktive MD-Simulationen zur Reaktion



nach Gl. 5.9 durchgeführt, um exemplarisch zu untersuchen, ob mit dem ReaxFF mögliche Reaktionen im $\text{SiO}_2\text{-C}$ System abgebildet werden können.

Bei der $\text{SiO}_2\text{-Si}$ -Simulationen wurde eine SiO_2 -Struktur in einer Sandwich-Anordnung zwischen zwei Siliziumgitter platziert. Die Simulation erfolgt im NVT-Ensemble bei 2100 K mit periodischen Randbedingungen in x- und y-Richtung und variabler Systemgrenze (shrink-

wrapped) in z-Richtung. Abhängig vom Teilchenverhältnis von Silizium- zu Sauerstoffatomen führt die Reaktion zu unterschiedlichen Strukturen. Ist das Verhältnis von $Si:O$ ungleich 1, bildet sich eine amorphe Si-O-Struktur aus. Bei einem Teilchenverhältnis von $Si:O$ von 1:1 kommt es jedoch zur Ablösung von einzelnen SiO -Molekülen oder auch Clustern, wie in Abb. 6.9 dargestellt ist. Dies ist vergleichbar mit den Vorgängen bei Erwärmung einer amorphen SiO -Struktur, wie in Kap. 6.4.1 beschrieben (s. Abb. 6.6).

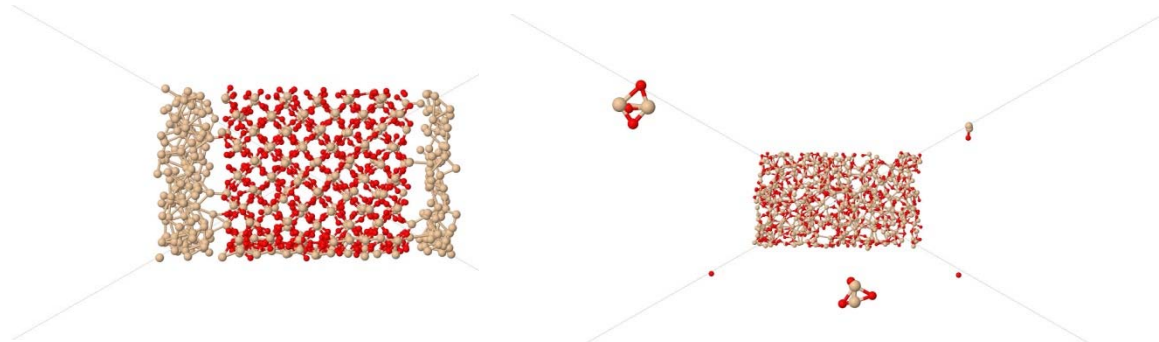


Abbildung 6.9 Startkonfiguration (links) für die Reaktion zwischen SiO_2 und Si mit Teilchenverhältnis $Si:O$ von 1:1. Ablösung einzelner SiO -Moleküle und Cluster (rechts)

7. Energetische Analyse des Prozesses

Im Rahmen des Projektes wurde eine Analyse der auftretenden Verlustwärmeströme im Reaktionsraum durchgeführt, um das energetische Optimierungspotenzial für die Versuchsanlage zu ermitteln [Zie12]. Die Modellbildung erfolgte für den stationären Fall, unter der Annahme, dass das Reaktionsgemisch im Tiegel eine konstante und homogene Temperatur von $T_g = 2000\text{ K}$ besitzt. Für die Umgebungstemperatur wurde ebenfalls eine konstante Temperatur von $T_0 = 293,15\text{ K}$ angenommen. Die Geometrie des Reaktionsraums wurde vereinfacht als Zylinder angenähert, d.h. der Boden und der Deckel wurden sowohl an der Unterseite als auch an der Oberseite als ebene Fläche betrachtet (s. Abb. 7.1).

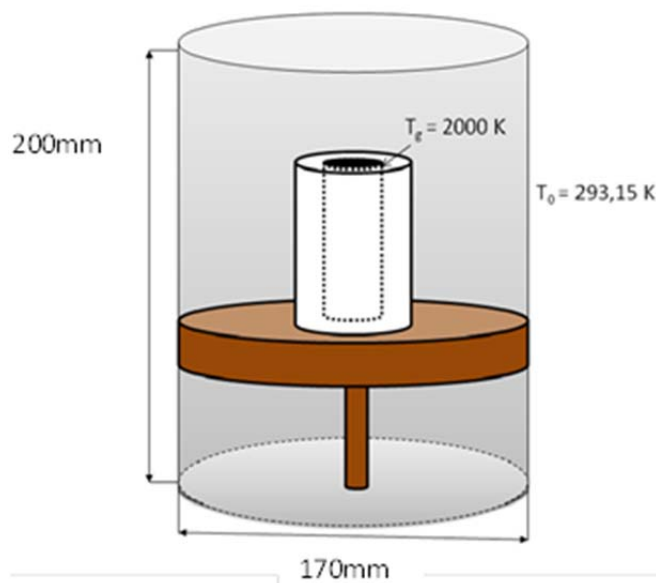


Abbildung 7.1 Vereinfachte Darstellung des Mikrowellenofens

Vereinfacht wurde auch davon ausgegangen, dass die Keramikplatte ihre Höhe während des Betriebs nicht ändert. Die wichtigsten Betriebsparameter und geometrischen Daten sind in Tabelle D.1 im Anhang D zusammengefasst.

Die Wärmebilanz umfasst zunächst den Wärmedurchgang vom Reaktionsgemisch durch die beiden Tiegel und durch die zwischen den Tiegeln befindliche Isolierung. An der Mantelfläche des äußeren Tiegels erfolgt dann eine konvektive Wärmeabgabe an das Argon und Wärmeabgabe durch Strahlungsaustausch mit der Wand, dem Deckel und dem Boden des Ofens. Zu Berechnung des konvektiven Wärmestroms wird davon ausgegangen, dass die Temperatur des Argons im Ofen gleich der Umgebungstemperatur T_0 ist, und sich durch die konvektiv übertragende Wärme nicht ändert. Des Weiteren wurde ein Strahlungsaustausch zwischen der Oberfläche des Reaktionsgemisches und der Ofenumgebung (Wand, Deckel) berücksichtigt, sowie ein konduktiver Wärmestrom vom Boden des Tiegels an die Keramikplatte. In Abb. 7.2 sind der Reaktionstiegel und dessen Wärmeverluste an die Umgebung im Mikrowellenofen skizziert.

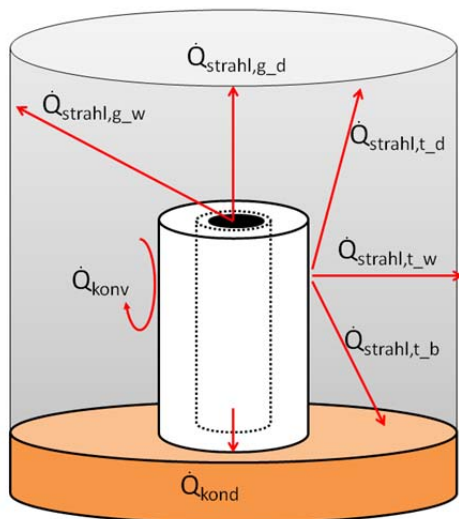


Abbildung 7.2 Wärmeverlustströme vom Reaktionstiegel an die Ofenumgebung

Der gesamte Verlustwärmestrom $\dot{Q}_{Verlust}$ setzt sich somit aus einem konvektiven Wärmestrom \dot{Q}_{Konv} von der äußeren Tiegelmantelfläche an das Argon im Ofen, einem konduktiven Anteil \dot{Q}_{Kond} vom Tiegelboden an die Keramikplatte, und aus einem Wärmeverlust durch Strahlung \dot{Q}_{Strahl} an die umliegenden Flächen zusammen.

$$\dot{Q}_{Verlust,t} = \dot{Q}_{Konv} + \dot{Q}_{Kond} + \dot{Q}_{Strahl} \quad (7.1)$$

Der Wärmeverlust durch Strahlung \dot{Q}_{Strahl} umfasst folgende Beiträge:

- \dot{Q}_{Strahl,t_w} zwischen Tiegelmantel und Ofenwand
- \dot{Q}_{Strahl,t_p} zwischen Tiegelmantel und Keramikplatte
- \dot{Q}_{Strahl,t_d} zwischen Tiegelmantel und Ofendeckel
- \dot{Q}_{Strahl,g_d} zwischen Reaktionsgemisch und Ofendeckel
- \dot{Q}_{Strahl,g_w} zwischen Reaktionsgemisch und Ofenwand

Die Wärmeleitfähigkeit der beiden Keramiktiegel und der Isolierung bestimmen den Wärmedurchgang durch den Reaktionstiegel, und somit die Außentemperatur an der Mantelfläche, die wiederum maßgebend für die Wärmeübertragung durch Konvektion und Strahlung an die Umgebung ist. Der konvektive Wärmestrom hängt zudem vom Volumenstrom des Argons ab, wogegen die Wärmeverluste durch Strahlung \dot{Q}_{Strahl} durch die Temperaturen der beteiligten Flächen und deren Sichtfaktoren und Emissionskoeffizienten bestimmt werden.

Zur Ermittlung der einzelnen Verlustterme und der Temperaturen der verschiedenen Flächen im Ofen wird das Gesamtsystem in vier Teilsysteme für den Tiegel, die Ofenwand, den Deckel sowie die Keramikplatte und den Ofenboden aufgeteilt und bilanziert. Anhand dieser Bilanzen können iterativ alle Temperaturen und die Verlustwärmeströme ermittelt werden.

7.1 Bilanz am Tiegel

Zur Ermittlung des Wärmedurchgangs durch den Reaktionstiegel, bestehend aus innerem Tiegel, Isolierwolle und äußeren Tiegel, wird dessen leicht konische Form durch einen Zylinder mit gleicher Mantelfläche angenähert. Vereinfacht wird davon ausgegangen, dass der gesamten inneren Oberfläche des Reaktionstiegels eine homogene und konstante Temperatur von 2000 K (Reaktionstemperatur) aufgeprägt wird.

Details zur Berechnung des thermischen Widerstands des Reaktionstiegels, und zu den verwendeten geometrischen Abmaßen und Wärmeleitfähigkeiten der Tiegel und der Hochtemperaturwolle sind in Anhang D1 zusammengestellt.

Zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten für die Berechnung des konvektiven Wärmestroms wird aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit des Argons im Zulauf ($w_{Argon} = 0,0118$ m/s) der Ansatz der freien Konvektion an einem aufrechtstehenden Zylinder gewählt. Die empirischen Gleichungen zur Berechnung der Nusseltzahl Nu [Köh10] sind wiederum im Anhang gegeben. Mit dem so ermittelten Wärmeübergangskoeffizient des Tiegels α_t ergibt sich der konvektive Wärmestrom zu

$$\dot{Q}_{Konv.} = \pi d_{t,a} H_{t,a} \alpha_t (T_g - T_0) \quad (7.2)$$

Der sich einstellende Wärmestrom durch den Tiegelboden wird als Wärmedurchgang durch eine geschichtete ebene Platte modelliert. Die treibende Temperaturdifferenz ist die zwischen der Gemischtemperatur T_g und der Oberflächentemperatur $T_{P,i}$ der Platte, die in Kontakt mit dem Tiegel steht. Für den Wärmestrom ergibt sich damit

$$\dot{Q}_{kond} = \frac{\pi r_1^2}{2 \frac{D_t}{\lambda_t} + \frac{H_{T2} - H_{T1}}{\lambda_{iso}}} (T_g - T_{P,i}). \quad (7.3)$$

Die verwendeten geometrischen Abmessungen und Wärmeleitfähigkeiten sind im Anhang D1 gegeben. Die Berechnung des Strahlungsaustauschs zwischen zwei Flächen als graue Strahler erfolgt allgemein nach [Köh10]

$$\dot{Q}_{Strahl,1,2} = \frac{\Phi_{12} A_1 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \sigma (T_1^4 - T_2^4)}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2) \Phi_{21} \Phi_{12}} \quad (7.4)$$

mit den Sichtfaktoren Φ_{ij} . Für die Ermittlung der Wärmestrahlung im Ofen muss berücksichtigt werden, dass nicht nur der Tiegel und das Gemisch im Strahlungsaustausch mit den Flächen des Ofenraumes stehen, sondern auch die Flächen untereinander. In der Tabelle 7.2 sind die Sichtfaktoren der beteiligten Flächen und Ihre Emissionsgrade zusammengestellt. Für die Emissionsgrade der Werkstoffe werden Erfahrungswerte eingesetzt. Die Ofenwand und der Deckel bestehen jeweils aus Stahl, besitzen jedoch leicht unterschiedliche Emissionsgrade. Der Keramiktiegel und die Keramikplatte sollen näherungsweise den gleichen Emissionsgrad besitzen. Beim Reaktionsgemisch ist der Emissionsgrad von der Zusammensetzung abhängig, und wird mit einem Wert von 0,9 abgeschätzt.

Φ_{ij} i \ j	Ofenwand	Platte	Tiegel	Deckel	Gemisch
Ofenwand	0,4455	0,1766	0,1478	0,2250	0,0052
Platte	0,6972	-	0,1450	-	0,1578 -
Tiegel	0,776	0,1916	-	0,0378	-
Deckel	0,7975	0,1417	0,0257	-	0,0351
Gemisch	0,3424	-	-	0,6576	-
ε	0,4	0,9	0,9	0,4	0,9

Tabelle 7.1 Sichtfaktoren und Emissionsgrade der beteiligten Flächen

7.2 Wärmebilanz der Ofenwand

Für die Berechnung der Wärmestrahlung \dot{Q}_{Strahl,t_w} vom Reaktionstiegel an die Ofenwand wird zunächst die Innentemperatur des Ofens $T_{w,i}$ abgeschätzt. Zusätzlich steht die Ofenwand im Strahlungsaustausch mit dem Ofendeckel (\dot{Q}_{Strahl,d_w}), dem Boden (\dot{Q}_{Strahl,b_w}) und der Oberfläche des Reaktionsgemisches (\dot{Q}_{Strahl,g_w}). In der Summe ergibt sich somit ein Gesamtwärmestrom \dot{Q}_{Wand} , der durch die Ofenwand geleitet, und dann durch den konvektiven Wärmeübergang an das Wasser abgegeben wird (s. Abb. 7.3). Das Wasser tritt mit der Temperatur $T_e = 20^\circ\text{C}$ ein, und soll sich dabei maximal auf die Temperatur $T_a = 25^\circ\text{C}$ erwärmen.

Für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten für den konvektiven Wärmeübergang an das Kühlwasser wird der empirische Ansatz für eine erzwungene Strömung in einen konzentrischen Ringspalt mit innenseitigem Wärmeaustausch gewählt. Die Stoffwerte werden bei gemittelter Temperatur aus mittlerer Wasser- und Wandtemperatur gemäß [VDI05] bestimmt. Die verwendeten Berechnungsansätze für die Nu-Zahl sind im Anhang D gegeben.

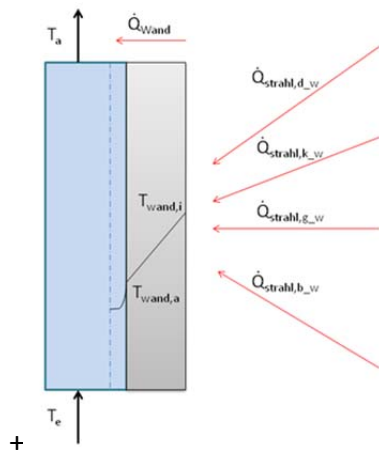


Abbildung 7.3 Wärmebilanz an der Ofenwand

7.3 Wärmebilanz des Ofendeckels

Im Inneren des Ofens steht der Deckel im stationären Betriebszustand im Strahlungsaustausch mit den Flächen des Tiegels, der Ofenwand, des Ofenbodens und der Oberfläche des Reaktionsgemisches. Zusätzlich findet ein konvektiver Austausch mit dem Argon im Ofen statt. Wiederum ist für die Berechnung dieser Wärmeströme zunächst die Innentemperatur des Deckels $T_{d,i}$ abzuschätzen. An der Außenseite wird die an den Deckel übertragene Wärme an die Umgebung abgegeben (s. Abb. 7.4).

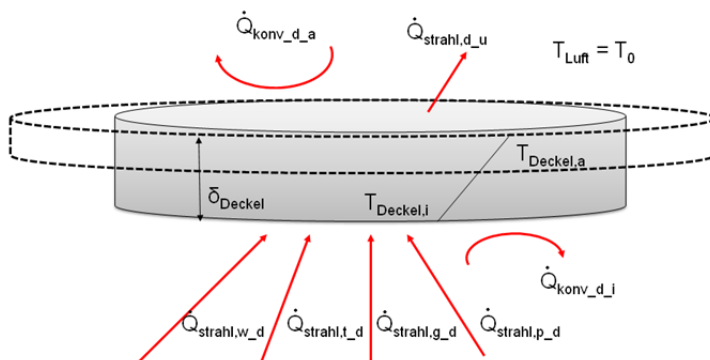


Abbildung 7.4 Wärmebilanz an der Ofenwand

Für die weiteren Berechnungen wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem Deckel um einen Zylinder mit der Höhe H_D handelt. Jedoch ist die vom Innenraum bestrahlte Fläche kleiner als die Fläche, die Wärme an die Umgebung abstrahlt (siehe gestrichelte Fläche in Abbildung 7.4). Vereinfacht wird davon ausgegangen, dass es sich sowohl bei der Unter-, als auch die bei der Oberseite um ebene Flächen handelt (Vernachlässigung der Einbauten). Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{d,i}$ auf der Innenseite des Deckels erfolgt über den empirischen Ansatz der freien Konvektion an einer ebenen horizontalen Platte mit Wärmeabgabe an der Unterseite [VDI05], s. Anhang D4.

Der Wärmestrom \dot{Q}_{Deckel} wird durch den Deckel geleitet, und an der Oberseite teils konvektiv, teils durch Strahlung an die Umgebung abgegeben. Beide Anteile werden in einem effektiven Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{D,a}^*$ zusammengefasst.

Für den konvektiven Wärmeübergang an der Außenseite des Ofendeckels wird der Ansatz der freien Konvektion an einer horizontalen, ebenen Kreisplatte mit Wärmeabgabe auf der Oberseite gewählt [VDI05], die Nusseltbeziehungen finden sich im Anhang D4.

7.4 Wärmebilanz der Keramikplatte und des Ofenbodens

In Abb. 7.5 sind die Wärmeströme, die mit der Keramikplatte ausgetauscht werden, dargestellt. Dabei steht die Keramikplatte an ihrer Oberseite im Strahlungsaustausch mit dem Reaktorraum (Wand, Ofendeckel, Reaktionstiegel) und strahlt auf der Unterseite Wärme an den Ofenboden ab.

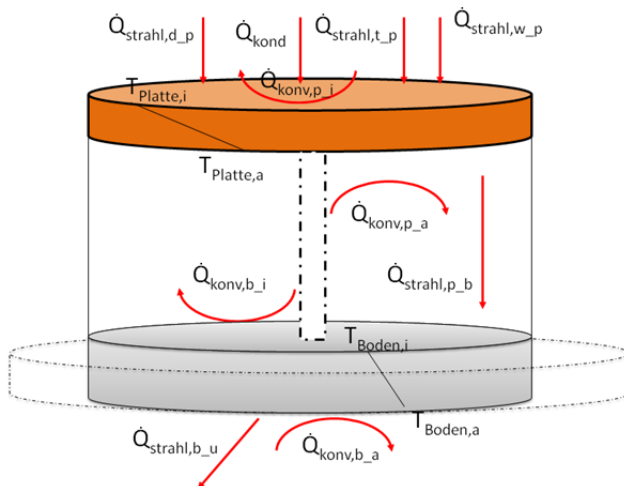


Abbildung 7.5 Bilanz für Keramikplatte und Ofenboden

Als zusätzliche Vereinfachung wird der Stab, auf dem die Keramikplatte gelagert ist, bei der Berechnung des Strahlungsaustausches zwischen Keramikplatte und Ofenboden vernachlässigt. Für die Wärmebilanz wird aber die Wärmeleitung durch den Stab berücksichtigt.

Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{p,i}$ erfolgt analog zur Berechnung an der Außenfläche des Deckels. Des Weiteren wird vereinfacht angenommen, dass sich die Unterseite der Keramikplatte ausschließlich mit dem Ofenboden im Strahlungsaustausch befindet. Damit wird Wärme über Konvektion $\dot{Q}_{Konv,p,i}$ und über Strahlung $\dot{Q}_{Strahl,p,b}$ an der Unterseite der Keramikplatte abgeführt. Es wird wiederum vereinfacht angenommen, dass der Boden eine ebene horizontale Kreisfläche ist, wobei die im Ofen bestrahlte Fläche kleiner ist als die Fläche, die außen im Wärmeaustausch mit der Umgebung steht.

In Analogie zu den Berechnungen am Deckel wird zur Berücksichtigung der Wärmeströme durch Konvektion und Strahlung an der Außenseite des Bodens ein effektiver Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{b,a}^*$ bestimmt.

7.5 Gesamtbilanz

Die Verlustwärmeströme vom Tiegel an die Umgebung werden berechnet, indem die Wärmestrombilanzen für den Tiegel, die Ofenwand, den Ofendeckel, die Keramikplatte und den Ofenboden mit Schätzwerten für die Temperaturen nacheinander in einer Iterationsschleife berechnet werden. Als Abbruchkriterium wird die Konvergenz der Tiegeltemperatur T_T gewählt. Die Ergebnisse der Iteration im stationären Betrieb bei einer Reaktionstemperatur von 2000 K sind in Abb. 7.6 und Tabelle 7.3 dargestellt.

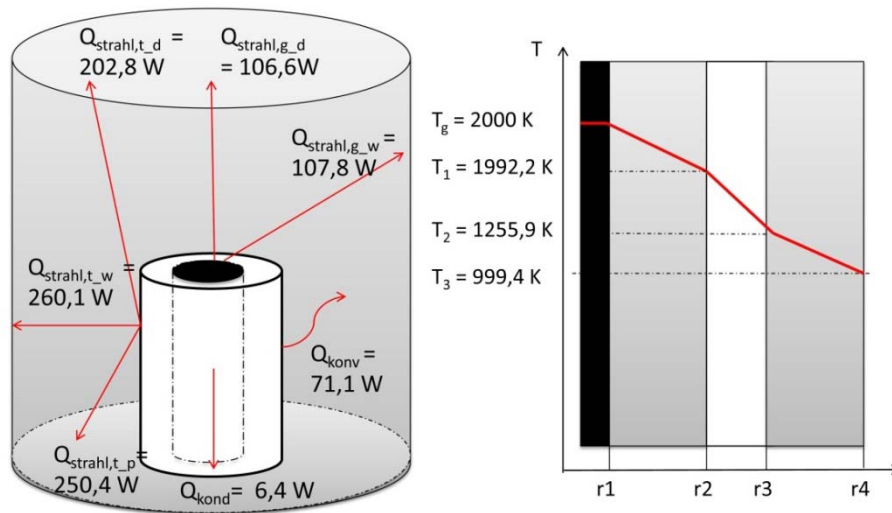


Abbildung 7.6 Berechnungsergebnisse für Wärmeströme (a) und Temperaturprofil im Reaktionstiegel (b)

Damit wird deutlich, dass große Verlustwärmeströme durch Strahlungsaustausch der heißen Oberflächen von Reaktionstiegel und Gemischoberfläche mit der Ofenumgebung bedingt sind. Zur energetischen Optimierung des Prozesses ist also eine geeignete Isolierung für den Reaktionstiegel zu entwickeln. Die Untersuchung von geeigneten Isolationsmaterialien für Hochtemperaturprozesse im Mikrowellenfeld, und die Auslegung einer Isolierung für den Reaktionstiegel sollen daher Gegenstand eines Folgeprojekts sein.

Temperaturen	T [K]	Wärmeverluste Tiegel	\dot{Q} [W]
äußerer Tiegelmantel T_t	999,4	\dot{Q}_{Konv}	71,1
Innenwand des Ofens $T_{w,i}$	321,2	\dot{Q}_{Kond}	6,4
Außenwand des Ofens $T_{w,a}$	320,4	$\dot{Q}_{Strahl,t,w}$	260,1
Unterseite des Ofendeckels $T_{d,i}$	549,9	$\dot{Q}_{Strahl,t,p}$	250,1
Oberseite des Ofendeckels $T_{d,a}$	539,8	$\dot{Q}_{Strahl,t,d}$	202,8
Oberseite der Keramikplatte $T_{p,i}$	800,8	$\dot{Q}_{Strahl,g,w}$	107,8
Unterseite der Keramikplatte $T_{p,a}$	781,5	$\dot{Q}_{Strahl,g,d}$	106,6
Oberseite des Ofenbodens $T_{b,i}$	314,2	$\sum \dot{Q}_{Verlust}$	1005,2
Unterseite des Ofenbodens $T_{b,a}$	313,7		

Tabelle 7.2 Berechnungsergebnisse für die Temperaturverteilung im Reaktor und die auftretenden Wärmeverlustströme am Tiegel

8. Industrielle und wirtschaftlichen Machbarkeit des Mikrowellenverfahrens unter ökologischen Gesichtspunkten

8.1 CO₂-Bilanzen der Gewinnung von metallurgischen Silizium

Der im Projekt untersuchte Mikrowellenofen ist in der Produktionsstufe mit dem Konzept des Lichtbogenofens vergleichbar. Die CO₂-Bilanz der metallurgischen Siliziumgewinnung lässt sich in vier Positionen aufschlüsseln. Neben der indirekten Emission von CO₂ für die Bereitstellung der elektrischen Energie wird CO₂ durch den carbothermischen Reduktionsvorgang, die abbrennenden Kohlelektroden und die sonstigen indirekten Emissionen für den Abbau der Rohstoffe, Transport, Verpackung etc. freigesetzt [W2000]. Da die CO₂-Bilanz maßgeblich durch die bei der Bereitstellung der elektrischen Energie emittierte CO₂-Menge beeinflusst werden kann, werden als Basis der europäische Strommix und die daraus resultierenden CO₂-Emissionen gewählt [EEA09].

Verglichen mit dem Lichtbogenofen entfallen im Mikrowellenofen zunächst die Emissionen durch die Kohlelektroden. Dieses bewirkt bereits eine Senkung der CO₂-Emissionen um 5 % (vgl. Abb. 8.1). Mit einer angenommenen Effizienzsteigerung des Reduktionsprozesses bei einem im Mikrowellenofen gemessenen Wirkungsgrad im Resonator von 92 % (s. Kap. 3) im Vergleich zu 85 % im Lichtbogenofen [KM02] ergibt sich eine weitere Einsparung von 2,5 %. In der Summe lassen sich nach dem aktuellen Stand der Forschung und Entwicklung die mit der Siliziumgewinnung verbundenen CO₂-Emissionen um mind. 7,5 % senken.

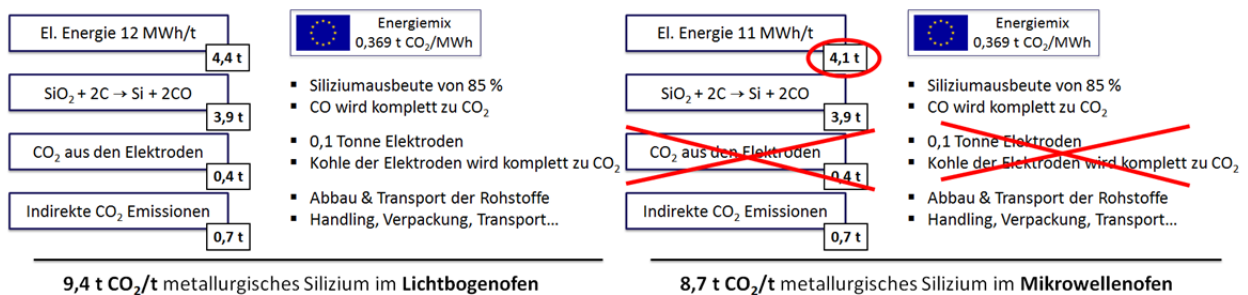


Abbildung 8.1 CO₂-Emissionen der Siliziumgewinnung im Lichtbogenofen im Vergleich mit dem Mikrowellenofen nach Daten von [Wil00]

Neben den direkten Einsparungen in der Produktion sind bei einer Qualitätssteigerung zusätzliche Einsparungen in der anschließenden Veredelung möglich. Unterstellt man, dass sich der energetische und technische Aufwand für jede weitere Neun als Nachkommastelle der erzielbaren Reinheit um circa 42 % erhöht (Annahme einer e-Funktion zwischen Reinheit und Energieverbrauch von 98,5% und 12 kWh/kg, und 99,99999% und 115 kWh/kg), würde eine erzielbare Reinheit des Siliziums im Mikrowellenofen von 99,99 % eine Reduktion des Energie- und auch Kostenaufwandes zur Herstellung von umg-Si von 25 % bedeuten, für die Erzeugung von Poly-Si 10 %. Dies entspricht zu erwartenden CO₂-Einsparungen in gleicher Höhe.

8.2 Kostenstruktur des industriellen Mikrowellenverfahrens

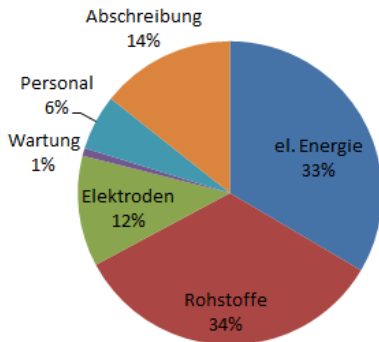
8.2.1 Stand der Technik

Metallurgisches Silizium wird großtechnisch im elektrischen Lichtbogenofen bei mehr als 2.000 °C aus Quarz und einer Mischung aus Kohle, Koks und Holzschnitzeln gewonnen. Erfahrenes Personal ist daher zum Erzielen hoher Ausbeute von mehr als 85 % unerlässlich [And10]. Die Qualität des Siliziums hängt stark von den eingesetzten Rohstoffen ab, kann jedoch durchschnittlich mit 98,5 % angegeben werden [HL01]. Mit einem Marktvolumen von weltweit mehr als 2,2 Mio. Tonnen, ist metallurgisches Silizium ein Massenprodukt und wird zu circa 20 % zur Poly- oder Solarsilizium veredelt. Der Großteil wird in der chemischen Industrie zu Silikonen verarbeitet oder als Legierungselement im Automobilbau verwendet. Die Produktionskosten von rund 2,2 USD/kg [dLi12] verteilt sich zu zwei Drittel auf die eingesetzten Rohstoffe und die benötigte Energie (vgl. Abb. 8.1). Trotz der jahrzehntelangen Optimierung der Gewinnung von Silizium im Lichtbogenofen werden anstatt der theoretisch nötigen 7,5 kWh/kg mehr als 11,6 kWh/kg verbraucht [TKTK12]. Letztlich ist die oben genannte Kapazität mit der Emission von 9,2 Mio. Tonnen CO₂ verbunden, so dass die Siliziumgewinnung zu einem der größten CO₂-Emittenten weltweit gehört.

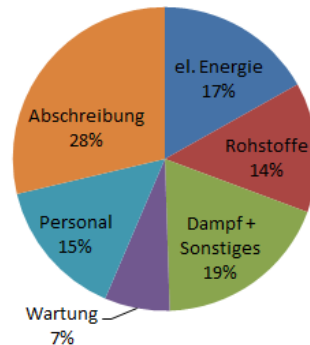
Poly-Silizium wird heute, wie auch schon seit den 50er Jahren, standardmäßig über die Trichlorsilansynthese und anschließende Abscheidung des Siliziums im Siemens-Reaktor gewonnen. Durch die komplexe Technologie und die hohen Energiekosten liegen die Produktionskosten bei rund 30 USD/kg. Neben den Abschreibungen stellen die Energiekosten in Form von elektrischer Energie und Dampf den Großteil der Kosten dar (vgl. Abb. 8.1). Da jeder zusätzlicher Qualitätsgewinn mit einem hohen technischen Aufwand und somit Kosten verbunden ist, liegt die für die Solarindustrie bereitgestellte Qualität des Poly-Si zwischen 99,99999 und 99,9999999%. Neben den CO₂-Emissionen, die mit dem Energieeinsatz von durchschnittlich 115 kWh/kg Poly-Si verbunden sind, werden zudem chlorhaltige Chemikalien eingesetzt, die als umweltbelastend eingestuft werden und daher fachgerecht zu recyceln sind (Alle Daten aus [Wine12]).

Als Alternative zur technisch und energetisch aufwändigen Poly-Si-Produktion gilt die direkte, metallurgische Gewinnung von **umg-Silizium** („upgraded metallurgical-grade silicon“). Hierbei wird metallurgisches Silizium durch Schmelz- und Extraktionsprozesse veredelt. Neben der Auswahl qualitativ hochwertiger Rohstoffe in der mg-Si-Produktion, wird das gewonnene mg-Si zunächst mit reaktiven Gasen verblasen. Es folgen verschiedenste Verfahren, die die Behandlung durch verschiedene Schlacken beinhalten. Durch die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten reichern sich Verunreinigungen in der Schlacke an, was zu einer Veredelung des Siliziums führt. Die so erreichbaren Qualitäten liegen derzeit zwischen 99,999 und 99,9999 %. Der durchschnittliche Energieaufwand wird mit 50 kWh/kg sog-Si angegeben, was nur zu einem deutlich geringeren Energiekostenanteil an den Produktionskosten führt (vgl. Abb. 8.2).

Metallurgisches Silizium



Poly-Silizium



umg-Silizium

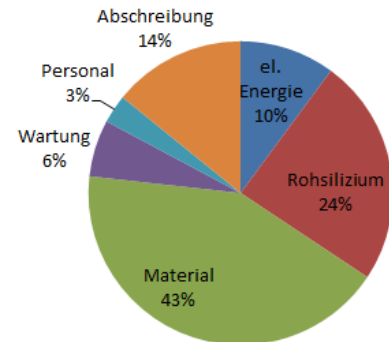


Abbildung 8.2 Kostenverteilung in der Produktion von metallurg. Silizium, Poly-Silizium und umg-Si

Allerdings sind die eingesetzten Schlackebildner wie Aluminium und Zink teuer und ihrerseits mit klimarelevanten Emissionen verbunden. Anders als die in der Poly-Si-Produktion anfallenden Abfallstoffe kann die Schlacke jedoch technisch einfach recycelt werden. Verglichen mit dem Poly-Si macht umg-Si nur einen Bruchteil des weltweit produzierten Siliziums für die Solarindustrie aus, so dass von einem Marktanteil von nur wenigen Prozent auszugehen ist. Durch die geringen Produktionskapazitäten werden zudem noch keine Skaleneffekte wirksam, was zu den derzeit hohen Produktionskosten von rund 25 USD/kg führt. In Abb. 8.2 sind die Kostenverteilung zur Produktion von metallurgischen, Poly-, und Solarsilizium nach Daten von [BR12] gegenübergestellt.

8.2.2 Mikrowellenverfahren

Der limitierende Faktor bei der Skalierung des Mikrowellenverfahrens und somit industriellen Machbarkeit ist die Verteilung und Stärke des Mikrowellenfeldes. Generell gilt für einen Mono-Mode betriebenen Resonator, dass die Dimensionen des zu erwärmende Guts für eine homogene Verteilung des Mikrowellenfeldes kleiner sein sollten als die halbe Wellenlänge. Bei einer Frequenz von $2,45 \text{ GHz}$ und der damit einhergehenden Wellenlänge von $12,24 \text{ cm}$ wird der Durchmesser der Reaktionszone damit auf 6 cm begrenzt. Mit einer technisch umsetzbaren Fördermenge von 2 kg Silizium pro Stunde, ergibt sich die in Abb. 8.3 gezeigte Verteilung der Produktionskosten.

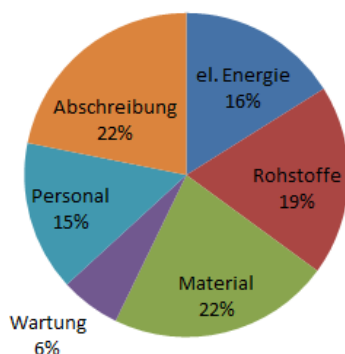


Abbildung 8.3 Geschätzte Produktionskostenverteilung der Siliziumgewinnung im Mikrowellenofen.

Die Begrenzung des Durchmessers des Reaktionsraums auf 60 mm gilt jedoch nur für Prozesse, die eine homogene Erwärmung des Materials erfordern. Das hier vorliegende Reaktionsgemisch stellt eine heterogene Schüttung aus verschiedenen Materialien dar. Durch das heterogene Gefüge wird das elektromagnetische Feld in nicht bekannter Weise beeinflusst und verändert, so dass der Grenzwert von 60 mm hier keine Gültigkeit besitzt. Bei heterogenen Gemischen lässt sich der realisierbare Durchmesser der Reaktionszone auf Basis der Eindringtiefe abschätzen. Für eine effektive Permittivität von $\epsilon'_{eff} = 5,93$ und $\epsilon''_{eff} = 1,33$ für die porösen Matrix mit einem Volumenanteil Kohle:Quarz von 2:1 ergibt sich eine Eindringtiefe von $s = 9,55$ cm. Für den Durchmesser der Reaktionszone ist daher bei beidseitiger Einkopplung der Mikrowellen in einem monomodalen Mikrowellenofen ein Wert von mindestens 19,1 cm anzunehmen. Gemäß diesen ersten Schätzungen lässt sich der Durchmesser des Reaktionsraums mehr als verdoppeln, als Untergrenze wird daher 12 cm gewählt. Ausgehend von den gleichen Annahmen, auf denen auch die Berechnungen der Produktionskosten im Lichtbogenofen basieren, lassen sich die Produktionskosten für metallurgisches Silizium bei einem Durchmesser der Reaktionszone von 12 cm zu \$3,67/kg ermitteln (detaillierte Erläuterung im Anhang E). Die Produktionskosten liegen somit zwar 50% über denen der klassischen Gewinnung mit \$2,2/kg, sind jedoch im Gesamtkontext einer deutlich gesteigerten Qualität und der Möglichkeit zur Integration der Anlage in bestehende Produktionslinien vertretbar. Unter der Annahme, dass durch den Einsatz hochreiner Rohstoffe direkt Solarsilizium mit einer Qualität von 6N gewonnen werden kann, ergeben sich Produktionskosten von ca. \$10/kg. In dieser Stufe hätte die Technologie einen Kostenvorteil von weit über 66% gemessen an klassischen Verfahren mit Ihren Produktionskosten von rund \$30/kg für Polysilizium.

8.2.3 Der Photovoltaik-Markt

Selbst unter dem aktuell schwierigen Marktumfeld ist ersichtlich, dass die Photovoltaik in einer zunehmend auf erneuerbare Energien eine zentrale Rolle einnimmt (siehe Abb. 8.4). Dabei ist weiterhin von Wachstumsraten im zweistelligen Prozentbereich auszugehen, wobei es zu einer Verlagerung des Absatzmarktes auf den asiatischen und US-amerikanischen Raum kommt, gefolgt von einem zunehmenden Ausbau in Ländern Afrikas und Südamerikas.

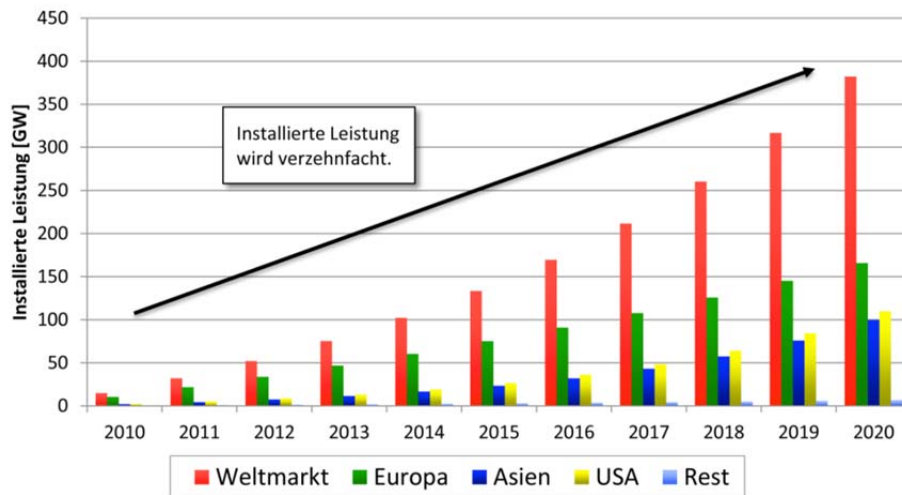


Abbildung 8.4: Prognostizierte Entwicklung des PV-Marktes nach Regionen.

Bereits heute führt der anhaltende Kostendruck durch die weltweite Überproduktion zu einem radikalen Wandel der Solarindustrie. Zählten 2006 noch deutsche Unternehmen zu den Weltmarktführern im Bereich der Zell- und Modulfertigung ist heute unter den Top Ten der weltweit größten Solarproduzenten kein deutsches Unternehmen mehr vertreten. Mittlerweile kommen acht der Top Ten Unternehmen aus Asien [Wine12]. Das im Projekt untersuchte Mikrowellenverfahren besitzt hier das Potenzial, auf die weiterhin steigende Nachfrage auch unter noch weiter zunehmendem Kostendruck angemessen zu reagieren, und die Position der deutschen und europäischen Hersteller zu stärken. Dies geht zugleich mit einer Umweltentlastung durch die im Vergleich zum asiatischen Markt strengeren Produktionsvorschriften einher.

8.2.4 Der (Solar-)Siliziummarkt

Der Poly- und Solarsiliziummarkt befindet sich derzeit in einer Phase starker Überkapazität, die 2012 mit circa 75.000 Tonnen angegeben wird [Wine12]. Mit dem Ausbau der weltweiten Photovoltaik steigt folglich auch die Nachfrage nach Solarsilizium. Durch die technische Limitierung der Poly-Si-Produktion ist eine Kostensenkung unter *20 USD/kg* nicht zu erwarten. Für die Alternativen zum Poly-Si bedeutet dies ein besonders hohes Potenzial im sich entwickelten PV-Markt, und somit auch für das auf diese Nische abzielende Produktionsverfahren im Mikrowellenofen.

Unabhängig hiervon ist das im Projekt untersuchte Verfahren nicht auf den Einsatz in der Solarindustrie begrenzt, sondern lässt sich an der Schnittstelle in alle auch derzeit von den mg-Si-Produzenten bedienten Märkte einordnen, was eine weitere Reduzierung der CO₂-Emissionen verspricht. Dabei eignet sich das untersuchte Verfahren vor allem in den Bereichen, in denen flexibel auf Nachfrage und Qualitätsanforderungen reagiert werden muss. Hierzu zählt neben der Halbleiterindustrie auch die chemische Industrie.

9. Fazit

Im Rahmen des Projekts wurde eine neuartige Mikrowellenapparatur zur Herstellung von Silizium ausgelegt und gefertigt. Im Ofen werden 92% der elektrischen Leistung im Reaktionsgemisch in Wärme umgewandelt, womit die Anlage einen höheren Wirkungsgrad besitzt als gängige Lichtbogenöfen (85%). Die Analyse der Reaktionsprodukte in unabhängigen Laboren belegt, dass im Mikrowellenofen Silizium metallurgischer Qualität erzeugt werden kann.

Das Ziel, die Temperaturen an und im Reaktionsgemisch zur Klärung eines möglichen Reaktionsmechanismus genau zu ermitteln, konnte nicht vollständig erreicht werden, da die Messung mit Thermoelementen im laufenden Prozess zu Feldüberhöhungen führt, und das Zünden von Plasmen begünstigt. Es konnte jedoch eine Korrelation zwischen der mit dem IR-Pyrometer messbaren Oberflächentemperatur und der Reaktionstemperatur ermittelt werden, mit der eine Steuerung des Prozesses möglich ist. Die so abgeschätzte Reaktionstemperatur liegt mit gut 2000 K unterhalb der Prozesstemperatur im Lichtbogenofen, was eine energieeffizientere Herstellung von Rohsilizium verspricht. Um diese Ergebnisse weiter verifizieren zu können, sollen in einem Folgeprojekt geeignete Messkonzepte für die Reaktionstemperatur unter Berücksichtigung der Bedingungen zum Zünden eines Plasmas entwickelt werden. Die experimentellen Untersuchungen zu den Temperaturen im Reaktionsgemisch sollen auch durch theoretische Simulationen zur elektrischen Feldverteilung und dem resultierenden Temperaturprofil ergänzt werden.

Im Rahmen von experimentellen Untersuchungen wurden Einflussfaktoren auf den Prozess wie Inertgasatmosphäre, Kohlenart und Körnung der Edukte untersucht. Nach jetzigem Erkenntnisstand ergeben sich optimale Versuchsbedingungen bei Korngrößen des Quarz und der Kohle von 1-2 mm und Reaktionen unter Argonatmosphäre.

Anhand eines detaillierten Modells für die Wärmeströme in der Reaktionskammer konnte aufgezeigt werden, dass die größten Wärmeverluste durch Strahlungsaustausch zwischen dem Reaktionstiegel und der Umgebung des Ofens verursacht werden. Diese Verluste ließen sich durch eine geeignete Isolierung reduzieren, so dass der Prozess energetisch weiter optimiert werden kann. Die Entwicklung dieser Isolierung soll ebenfalls Thema eines Folgeprojekts sein.

Anhand von Molekularen Simulationen konnten erste Einblicke in die Vorgänge im Reaktionssystem auf molekularer Ebene gewonnen werden. Insbesondere reaktive MD-Simulationen stellen einen neuartigen, vielversprechenden Ansatz zur Klärung des Reaktionsmechanismus dar. Es konnte gezeigt werden, dass das Reax-FF die Eigenschaften der festen Komponenten korrekt wiedergibt, und auch Reaktionen, wie z.B. zwischen Si und SiO_2 beschreiben kann. Für die Simulationen verschiedener Siliziumbildungsreaktionen ist aber eine Optimierung des Potentials für die Wiedergabe des Reaktionsprodukts CO erforderlich. Auf Basis des optimierten Modells sollen die Simulationen in Folgeprojekt weitergeführt werden.

Auch wenn das Verfahren noch weitere grundlegende Untersuchungen, und eine Optimierung der Prozessführung erfordert, stellt es einen vielversprechenden Ansatz zur energieeffizienten Herstellung von Rohsilizium dar. Allein durch den höheren Wirkungsgrad und die fehlende Emission durch die Kohleelektroden ist eine Reduzierung der CO_2 -Emission um 7,5% im Vergleich zum Lichtbogenofen möglich. Durch das Fehlen der Elektroden als Quelle von Verunreinigungen, besitzt das Rohsilizium zudem eine höhere Reinheit, so dass auch im folgenden Veredelungsprozess zu Solarsilizium Energie und somit CO_2 -Emission eingespart werden kann.

10. Literaturverzeichnis

- [And10] ANDRESEN, B., *The Metallurgical Silicon Process Revisited*, Silicon for the Chemical and Solar Industry X, Alesund - Geiranger, Norwegen, 2010.
- [Aul85] AULICH, H.: *Grundmaterialien für Solarsilizium, Band T 85-119 der Reihe Forschungsbericht / Bundesministerium für Forschung und Technologie, Technologische Forschung und Entwicklung*. Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, Eggenstein-Leopoldshafen, 1985.
- [Bar32] BARTH, T. F. W. *The cristobalite-structure*. Am. J. Sci, 23, 350-356, 1932.
- [Bas92] BASKES M.I., *Modified embedded-atom-potential for cubic materials and impurities*. Phys. Review B 46 (5), 2727-2742, 1992.
- [BR2012] BERNREUTER RESEARCH, *The Who is Who of Solar Silicon Production*. 2012.
- [BNF89] BENFATTO, M., NATOLI, C. R. und FILIPPONI, A., Thermal and structure damping of the multiple scattering contributions to the X-Ray-Absorption Coefficient. Phys. Rev. B 40, 9629-9635.
- [Bur04] BURYAN, M.: *Entwicklung von Auslegungsprinzipien für mikrowellen- und gasbeheizte Hybrid-Sinteröfen. Dissertation Universität Bergakademie Freiberg*, 2004.
- [CDG08] CHENOWETH, K., van DUIN, A. und GODDARD, W. A., *A ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation*. J. Phys. Chem. A 112, 1040-1053, 2008.
- [CR00] CHOW TING CHAN, T. V. und READER, H. C.: *Understanding Microwave Heating Cavities*. Artech House, Boston, London, 2000.
- [DB84] DAW und BASKES, M.I., Daw, Baskes, Phys Rev B. 29, 6443, 1984.
- [DChG97] DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT und GMELIN-INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND GRENZGEBIETE, *Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry*. Verlag Chemie Berlin, 8.Ed., 1997.
- [DLi12] DE LINDE, J., Has silicon lost its luster? Silicon for the Chemical and Solar Industry XI, Bergen - Ulvik, Norway, 2012.
- [DMa12] DAL MARTELLO, E., *Impurity distribution and reduction behaviour of quartz in the production of high purity silicon*, Dissertation NTNU Trondheim, 2012.
- [DSS03] van DUIN, A. C. T, STRACHAN, A., STEWMAN, S., ZHANG, Q., XU, X. und GODDARD, W.A., *ReaxFF_{SiO} Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems*. J. Phys. Chem. A, 3803-3811, 2003.
- [EEA09] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY: *CO₂ (g) per kWh in 2009 (electricity only)* <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/co2-electricity-g-per-kwh>.
- [FB99] FILLSINGER, D. H., BOURRIE, D. B.: *Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics*. J. Amer. Ceramic Soc. 73 (6), 1726-1732, 1990.
- [FAG10] FOGERTY, J.-C., AKTULGA, H. M., GRAMA, A.Y., VAN DUIN, A. C. T. und PANDIT, S. A.: A

- reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface.* J. Chem. Phys. 132, 174704, 2010.
- [FG89] FEUSTON, B. P. und GAROFALINI, S. H., *Topological and bonding defects in vitreous silica surfaces.* J. Chem. Phys. 91, 564, 1989.
- [FJ96] FRIEDE, B. und JANSEN, M., Some comments in so-called ‚silicon monoxide‘. J. of non-crystalline solids 204, 202-203, 1996.
- [FS96] FRENKEL, D. und SMIT, B., *Understanding Molecular Simulation.* Academic Press 1996.
- [GG91] GURVICH, L. V. und GLUSHKO, V. P., *Thermodynamic properties of individual substances.* Hemisphere Publ., New York, 4. Auflage, 1991.
- [GWS03] GUILLET, P. M., WAGNER, G. und SLEPOY, A., *Numerical Tools for atomistic simulations.* SANDIA Report 2003-8782, 2003.
- [HBS89] HANFLAND, M., BEISTER, H. und SYASSEN, K. *Graphit under pressure: Equation of state and first-order Raman modes.* Phys. Rev. B 39, 12598-12603, 1989.
- [HGWB95] HUANG, H., GHONIEM, N. M., WONG, J. K. und BASKES, M. I., *Molecular dynamics determination of defect energetics in β -SiC using three representative empirical potentials.* Modelling Simul. Mater. Sci. Eng 3, 615-627, 1995.
- [HHT91] HOLLOWAY, H., HASS, K. C., TAMOR, M. A., ANTHONY, T. R. und BANGOLZER, W. F.: *Isotopic dependence of the lattice constant of Diamond,* Phys. Rev. B 44, 7123-7126, 1991.
- [HL01] HOPP, V. und LOOS, G., *Grundlagen der chemischen Technologie: Für Studium und Berufsbildung,* Wiley-VCH, Weinheim, 4. Aufl. 2001.
- [Lie85] LIEBAU, F., *Structural chemistry of silicates: Structure, bonding and classification.* Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [LLZ11] LIU, L., LIU, Y., ZYBIN, S. V., SUN, H. und GODDARD, W. A., *ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Application to the Equation of State for Energetic Materials.* J. Phys. Chem. A 115, 11016-11022, 2011.
- [Kih78] Kihara, T.: *Thermal change in the unit-cell dimensions and a hexagonal structure of tridymite.* Zeitschrift für Kristallographie 148, 237-253, 1978.
- [KM02] KRAMER, C. und MÜHLBAUER, A., *Praxishandbuch Thermoprozess-Technik. Essen :* Vulkan-Verlag, 2002.
- [Köh10] KÖHLER, J., *Skriptum zur Vorlesung Wärme- und Stoffübertragung.* TU Braunschweig, 2010.
- [LKR99] LAAZIRI, K., KYCIA, S., ROORDA, S. CHICOINE, M. ROBERTSON, J. L. WANG, J. und MOSS, S.C. *High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon.* Phys. Rev. Lett. 17, 3460-3463, 1999.
- [LPW80] LEVIEN, L., PREWITT, C. T. und WEIDNER, D. J. *Structure and Elastic properties of quartz at pressure.* Amer. Mineralogist 65, 920-930, 1980.
- [Mai11] MAI, J.-P. *Untersuchung zur Eignung reaktiver Force Field (ReaxFF) Modelle zur Beschreibung des Reaktionssystems SiO_2 -C.* Diplomarbeit, Institut für Thermodynamik, TU Braunschweig, 2011.
- [MBW07] MEI, Q., BENMORE, C. J. und WEBER, J. K. R., *Structure of liquid SiO_2 : A Measurement by High-Energy X-Ray-Diffraction.* Phys. Rev. Lett. 98, 057802(4), 2007.
- [MOT72] MÜLLER, M. B., OLSEN, S. E. und TUSET, J. Kr., *Heat and mass transfer in the ferrosilicon process.* Scandinavian Journal of Metallurgy: Process and Materials 1 (4), 145-155, 1972.
- [Motz89] MOTZFELD, K. *Carbothermal Production of Aluminium.* Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1989
- [PCB01] PERT, E., CARMEL, Y., BIRNBOIM, A., OLORUNYOLEMI, T., GERSHON, D., CALAME, J., LLOYD, I.K., WILSON Jr., O.C.: *Temperature Measurements during Microwave Processing: The Significance of Thermocouple Effects.* J. Am. Ceram. Soc., 84(9), 1981-1986, 2001.
- [Pet91] PETZOLD, A. *Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischer Siliziumverbindungen.* Dt. Verlag für Grundstoffchemie, Leipzig, 1. Auflage, 1991.

- [Pli95] PLIMPTON, S., *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, J Comp Phys, 117, 1-19, 1995,.
- [Ris09] RISTAU, O., *China greift nach der Macht der Sonne*. VDI-Nachrichten 49, 2009.
- [Sch67] SCHEI, A., *On the chemistry of ferrosilicon production*, Tidsskr. Kjemi Bergv 17, 152-158, 1967.
- [STT98] SCHEI, A. TUSET, J. Kr. Und TVEIT, H. *Production of high silicon alloys*. Tapir Forlag, N-7005 Trondheim, 1998.
- [SH81] SPENKE, E. und HEYWANG, W.: *Twenty Five Years of Semiconductor-Grade Silicium*, Phys. Stat. Sol. A, 64, 1981.
- [Soll09] SOLLMANN, D.: *Heiß begehrter Rohstoff*. Photon (Januar):62–66, 2009.
- [SWS95] SCHWENKE, G. K., WOLLEY, D. und J. SZEKELY, J.: *Revitalize the U.S. Silicon/Ferrosilicon Industry Through Energy-Efficient Technology*. Final Technical Report-Addendum Furnance Modeling, 1995.
- [Ter88a] TERSOFF, J., Empirical interatomic potential for carbon with applications to amorphous carbon. Phys. Review Letters 61 (25), 2879-2882, 1988.
- [Ter88b] TERSOFF, J., Empirical interatomic potential for silicon improved elastic properties. Phys. Review 38 (14), 9902-9905, 1988.
- [Ter89] TERSOFF, J., Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. Phys. Review B 39 (8), 5566-5568, 1989.
- [TKTK12] TAKLA, M., KOLBEINSEN, L., TVEIF, H. und KJELSTRUP, S., Exergy analysis of the silicon production process. Proceeding of ECOS 2912, Perugia, Italien, 2012.
- [VDI05] VDI: *VDI-Wärmeatlas*. Springer Verlag, 2005.
- [Web09] WEBER; E. R.: *Metalle in Si-Solarzellen - Gute Zellen aus schmutzigem Silicium*. <http://www.ise.fraunhofer.de/veroeffentlichungen/ausgewaehlte-vortraege/vortraege-weber/metalle-in-si-solarzellen-2013-gute-zellen-aus-schmutzigem-silicium>, 19.12.2009.
- [Wine12] WINEGARNER, R.M., Polysilicon, now it's game of liar'dice. 27th EU PVSEC, Frankfurt, Deutschland, 2012.
- [Wil00] WILLIAMS, E.: *Global Production Chains and Sustainability: The case of high-purity silicon and its applications in IT and renewable energy*. Tokyo, Japan : Unitens University/Insitute of Advanced Studies, 2000.
- [WH89] WAI, C. M. und HUTCHISON, S. G., *Free energy minimization calculation of complex chemical equilibria: reduction of silicon dioxide with carbon at high temperature*. J. Chem. Education 66 (7), 546.549, 1989.
- [WL81] WRIGHT, A. F., Lehmann, M. S., *The structure of quartz at 25°C and 590°C determined by neutron diffraction*. J. Solid State Chem. 36, 371-380, 1981.
- [Wyc63] WYCKOFF, R. W. G., *Crystal Structures*, John Wiley&Sons, 2. Ed. 1963.
- [Zeg70] ZEGGEREN, F. VAN, *The computational of chemical equilibria*. Cambridge University Press, Cambridge 1070.
- [Zie12] ZIEBOLD, H.: *Wärmetechnische Auslegung eines Hochtemperatur-Mikrowellenreaktors*. Studienarbeit (im Master) am Institut für Thermodynamik, TU Braunschweig, 2012.

Anhänge

A Datenblätter

A1 Pyrometer

Infrarot-Digital-Pyrometer Serie KTRD 1075

Über 60jährige Erfahrung auf dem Gebiet der berührungslosen Temperaturerfassung und die ständige Weiterentwicklung der Pyrometer machen es möglich, Ihnen ein vollständiges Programm ausgereifter Gerätetypen anzubieten.

Vor allem bei **schnellen Erwärmungsprozessen** eignet sich die **berührungslose Temperaturmessung**.

Die **Serie KTRD 1075** sind **digitale** Teilstrahlungs-Pyrometer mit Vario-Optik

in kompakter Bauform, für die Industrie, Forschung und Labor gleichermaßen geeignet.

Mit der integrierten Lichtstrahlzeleinrichtung (grüne LED oder Laser) bzw. der Visiereinrichtung

ist eine exakte Justierung der Pyrometer auf das Messobjekt sehr einfach.

Das temperaturlineare Ausgangssignal 0/4 bis 20mA steht für Mess- und Regelzwecke zur Verfügung.

Die gleichzeitige Nutzung der seriellen Schnittstelle mit der Software IR-LOG ermöglicht Ihnen die Datenerfassung, graphische Darstellung und Parametrierung der Geräte.

Anwendungsgebiete:

Stahl, Eisen, Buntmetall, Anlassen, Beschichtung, Drähte, Härten, Löten, Glühen, Induktionserwärmung, Schmieden, Vorwärmen, Walzen usw.

Technische Daten:

Gerätetypen	KTRD 1075-1	KTRD 1075-2
Messfleckmarkierung	Lichtstrahlzeleinrichtung grüne LED oder Laser	Visiereinrichtung
Temperaturmessbereiche:	MB 1: 250 - 1400°C MB 2: 300 - 2000°C MB 3: 350 - 2500°C	
Spektralbereich	1,45 - 1,7 µm	
Ansprechzeit (t95)	<10 ms	
Messunsicherheit	0,5% vom Messwert in °C ± 1°C (s = 1, Tu = 23°C, T95 = 1s)	
Reproduzierbarkeit	0,1% vom Messwert in °C ± 1°C (s = 1, Tu = 23°C, T95 = 1s)	
Emissionsgrad ε	100 - 10 % direkt am Gerät oder über Schnittstelle einstellbar	
Analogausgang	0 - 20 mA oder 4 - 20 mA, Bürde max. 500R	
Teilmessbereich	frei einstellbar innerhalb des Messbereichs	
Auflösung	< 0,1% Analogausgang, < 0,1°C an der Schnittstelle	
1 Schaltausgang (open coll.)	24 V DC / max. 100 mA	
Maximalwertspeicher	Max. Speicher, Doppelspeicher, einstellbare Zeit und Schwellwert, Löschen nach Zeit, externer Kontakt, per Software, bei neuem Messgut	
Schnittstelle	RS 232 ± 50 V isoliert	
Software IR-LOG	Datenerfassung, graphische Darstellung, Geräte - Parametrierung	
einstellbare Parameter mit Software IR-LOG	Emissionsgrad, Schaltausgang, Analogausgang, Teilmessbereich, °C/°F, Maximalwertspeicher, Mittelwert, Lichtstrahlzeleinrichtung schaltbar	
Vorsatzoptik	für die optimale Anpassung an die jeweilige Messaufgabe steht eine umfangreiche Auswahl von Objektiven zur Verfügung	
Betriebstemperatur	Pyrometer 0 - 50°C, Vorsatzoptik bis 150°C	
Lagertemperatur	- 10°C - + 70°C	
Temperaturabhängigkeit	0,05 % / °C	
Zulässige Feuchte	35 - 85 % RF (nicht kondensierend)	
Spannungsversorgung	24 V DC ± 10 % oder 18 V AC ± 10 % < 160 mA	
Geräteanschluss	12-pol. Steckverbindung	
Maße H / B / T	54 x 54 x 147 mm / Aluminiumgehäuse	
Gewicht	0,6 kg	
Schutzart	IP 65	

mechanisches Zubehör

elektrisches Zubehör

Ausführung im Kühlgehäuse	AE 1010 Auswertelektronik	Digitalanzeige in Einbauausführung
Blasvorsätze	AE 1012 Auswertelektronik	Anschlusskabel 12-polig
Strahlumlenkung 90°	Netzteil 230 VAC - 24 VDC	Scanner SC 1000
Montageteile		Scanner SC 1012

A2 Quarztiegel

Gieß- Technische- Sonderkeramik GmbH & Co. KG



Q100

Gegossene Schmelztiegel

Basis:	Quarz
Qualitätsbezeichnung:	Q100
Richtanalyse:	Quarz (SiO ₂) > 99 % (feinkörnig) Rest Spuren von Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Na ₂ -K ₂
Therm. Ausdehnung:	0,06 % (1000°C)
Porosität:	< 16 %
TWB:	sehr gut
Anwendungsgrenze:	1150°C (Dauerbelastung), 1800°C (kurzfristig)

Alle angegebenen Daten sind als Richtwerte zu betrachten.

Geschäftsführer: Andreas Müller
Tel. : 0049-(211)-501929
Fax : 0049-(211)-501596
e-mail: home@gts-keramik.de
http: www.gts-keramik.de

Handelsregister HRA 11 229 Düsseldorf
Handelsregister HRB 26 731 Düsseldorf
Reg.-Nr. : Q20196028
SWIFT-BIC : SPKRDE33
IBAN: DE 98 3205 0000 0092 0093 80

Sparkasse Krefeld
(BLZ 320 500 00) 92 009 380
UST-IdNr. DE 119 246 360
Steuer Nr. : 5103/5625/0406
DIN EN ISO 9001:2008



Stoffdaten

**Quarzsand
Weferlingen
Glassandkörnungen**

Die Weferlinger Quarzsandsorten WF 03, WF 13 und WF 04 sind aufbereitete, in ihren chemischen und physikalischen Kennwerten standardisierte Produkte. Sie werden in der Glasindustrie, Gießerei und in der chemischen Industrie sowie von anderen Verbrauchern als Rohstoffe eingesetzt.

Der Rohsand der Lagerstätte Weferlingen wird im Tagebau mit Schaufelradbaggern gewonnen.

Die Aufbereitung umfasst die Entschlammung, Klassierung und Trocknung des Quarzsandes.

Der Weferlinger Quarzsand zeichnet sich durch hohe Feuerfestigkeit und chemische Reinheit aus. Sein SiO₂-Gehalt liegt über 99 Gew.-%. Die Quarzsandsorten WF 03, WF 13 und WF 04 sind bunkerfeucht und getrocknet lieferbar.

Typische Korngrößenverteilung

Quarzsand Weferlingen	WF 03	WF 13	WF 04
Kornklasse (mm)	Mengenanteil in Gew.-%		
> 0,5	3	3	1
0,500 - 0,355	20	20	10
0,355 - 0,250	52	52	54
0,250 - 0,180	23	23	32
< 0,180	2	2	3

Fremdüberwacht nach DIN EN 12620

HS-Nr.: 2505 10 00



Quarzwerke Stoffdaten

Quarzsand Weferlingen Glassandkörnungen

Typische chemische Analyse (Gew.-%)

Quarzsand Weferlingen	WF 03	WF 13	WF 04
SiO ₂	99,6	99,6	99,6
Fe ₂ O ₃	0,02	0,03	0,015
Al ₂ O ₃	0,20	0,20	0,20
TiO ₂	0,03	0,03	0,03
CaO	0,01	0,01	0,01
MgO	0,01	0,01	0,01
K ₂ O	0,02	0,02	0,02
Na ₂ O	0,02	0,02	0,02
Glühverlust 1000° C (DIN EN ISO 3262-1)	0,2	0,2	0,2

**Kristall-Quarzsand: S 2-3,5T
JPM Silicon GmbH**
1. Allgemeine Charakterisierung

Kristall-Quarzsande von SCHLINGMEIER QUARZSAND werden mehrfach gewaschen und hydroklassiert, zeichnen sich durch ihre hohe chemische und mineralogische Reinheit aus, sind pH-neutral und frei von Huminstoffen, löslichen Salzen und sonstigen Verunreinigungen. Ein weiteres Qualitätsmerkmal der Kristall-Quarzsande ist die besonders hohe Helligkeit.

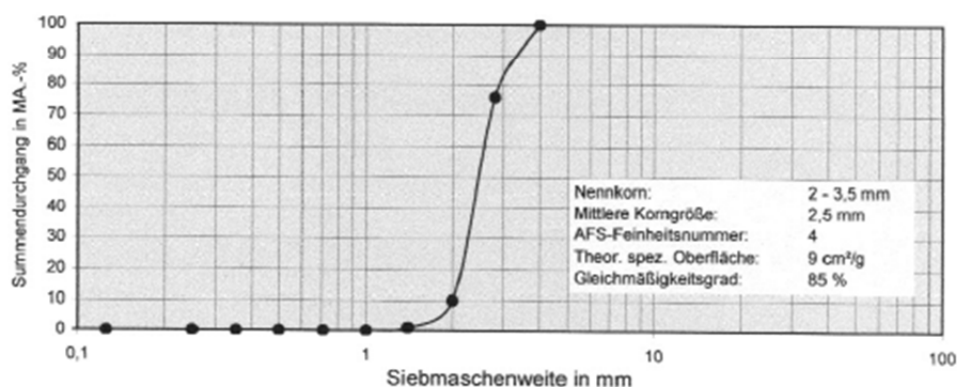
Lieferzustand: feuergetrocknet

Lieferform: lose oder verpackt in Tüten oder Big Bags

2. Korngrößenverteilung und Kennwerte der Verteilung

Siebmaschenweite in mm - Anteil in MA.-% auf Siebboden

4	2,8	2	1,4	1	0,71	0,5	0,355	0,25	0,125	0,063	<0,063	mm
0	24	66	9	1	0	0	0	0	0	0	0	MA.-%


3. Chemische Analyse nach DIN 51001 mit RFA

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	GV	DIN 51001 mit RFA
>99,0	0,6	0,06	<0,02	0,05	<0,02	0,09	0,02	<0,3	Gehalt in MA.-%

4. Physikalische und physikalisch-chemische Kennwerte

Dichte:	2,65 g/cm ³	Kegelfallpunkt nach Seger:	SK 34 (>1755 °C)
Schüttgewicht:	1,5-1,6 t/m ³	Sinterbeginn:	>1550 °C
Kornform:	kantengerundet	pH-Wert des Eluats (DIN 53 200):	7,0 ± 0,5
Härte (Mohs):	7	Leitfähigkeit (20 g, 100 ml, 1 h):	10 ± 5 µS/cm

Kristall-Quarzsande sind aufbereitete natürliche Rohstoffe. Alle Angaben sind daher unverbindliche Richtwerte.

RK-BK01

(austral. Braunkohlenkoks)

Kurzanalyse - proximate analysis (wf/dry Char) :

Asche	Gew. %	2,5 - 3,5
fl. Bestandteile	Gew. %	2 - 5
Schwefel	Gew. %	max. 0,3
fester Kohlenstoff	Gew. %	92 - 95

Spezifische Oberfläche :

mit Kohlendioxid bei 0°C - (Dubinin)	m ² /g	700
mit Stickstoff bei -196°C - (BET)	m ² /g	270
Jodzahl - (AWWA)	m ² /g	230

Schüttdichte	kg/m ³	640
wahre Dichte	g/cm ³	1,804
scheinbare Dichte	g/cm ³	1,271
pH-Wert	(-)	9,1
Zündpunkt	°C	375
Porosität	%	36-50
HGI	°	33

Typische Analyse - typical analysis (wf/dry char) :

Kohlenstoff - C	Gew. %	95,0
Wasserstoff - H	Gew. %	0,9
Stickstoff - N	Gew. %	0,4
Schwefel - S	Gew. %	0,21
Sauerstoff - O	Gew. %	1,1
chlorhaltige Mineralien und anorganische Bestandteile *	Gew. %	1,8

(* bestehend aus: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, K₂O, Fe, Mg, Na, Ca)**Oxidanalyse der Asche :**

Siliciumdioxid - SiO ₂	Gew. %	2,09
Aluminiumoxid - Al ₂ O ₃	Gew. %	0,96
Eisenoxid - Fe ₂ O ₃	Gew. %	31,33
Calciumoxid - CaO	Gew. %	17,76
Magnesiumoxid - MgO	Gew. %	20,91
Kaliumoxid - K ₂ O	Gew. %	1,25
Natriumoxid - Na ₂ O	Gew. %	3,73
Schwefeltrioxid - SO ₃	Gew. %	17,4
Manganoxid - MnO	Gew. %	0,27
Titandioxid - TiO ₂	Gew. %	0,13

Ascheschmelztemperatur - fusibility of ash :

reduzierende Atmosphäre	°C	1.400
oxidierende Atmosphäre	°C	1.460

Spurenelemente - trace elements (wf/dry char) :

Titanium	ppm	50,0
Kalium	ppm	20,0
Arsen	ppm	0,15
Kupfer	ppm	1,4
Nickel	ppm	5,6
Mangan	ppm	21,2
Phosphor	ppm	6,4

Anorganische Bestandteile - inorganic constituents (wf/dry char) :

Silicium	Gew. %	0,012
Aluminium	Gew. %	0,016
Eisen	Gew. %	0,493
Magnesium	Gew. %	0,360
Natrium	Gew. %	0,106
Kalium	Gew. %	0,239

Körnung :

Standard :	20 - 40 mm	5 - 10 mm
	0 - 25 mm	5 - 25 mm
	0 - 5 mm	1 - 4 mm

(Sonderabsiebungen auf Wunsch möglich)

Korngrößenverteilung: 2 - 6 mm :	+ 6,3 mm	0,1 %
	+ 2,0 mm	88 - 95 %
	+ 1,4 mm	95 - 99 %

5 - 10 mm:	+ 4,75 mm	90 % min.
	+ 9,50 mm	5 % max.

10 - 20 mm:	+ 9,5 mm	90 % min.
	+ 22,0 mm	5 % max.

Wassergehalt: Der Wassergehalt des Braunkohlenkokes liegt im Durchschnitt bei Ablieferung:

- im Container:	lose:	5,0-7,0 %
	gesackt:	5,0-7,0 %
	big bag:	5,0-7,0 %
- im Seeschiff:	lose:	bis 20,0 %
- mit LKW:	lose, gesackt, im big bag:	max. 7,0 %

auf Wunsch kann der Wassergehalt auf < 0,5 % reduziert werden

B Molekulare Modelle für MD-Simulationen

B1 Tersoff-Potenzial

Im Tersoff Potenzial wird die Wechselwirkungsenergie beschrieben durch

$$U_{ij} = f_C(r_{ij}) \left[A_{ij} e^{-\lambda_1^{ij} r_{ij}} - b_{ij} B_{ij} e^{-\lambda_2^{ij} r_{ij}} \right] \quad (\text{B1.1})$$

Der erste Term in der Klammer, der die repulsive Wechselwirkung beschreibt, ist ein reiner 2-Körper Term, d.h. er ist nur vom Abstand r_{ij} zweier wechselwirkender Atome i und j abhängig. Bei der Beschreibung der attraktiven Wechselwirkung werden hingegen durch den Parameter b_{ij} auch 3-Körper-Effekte, d.h. abstands- und winkelabhängige Wechselwirkungen zwischen 3 Atomen i, j und k berücksichtigt.

$$b_{ij} = \chi_{ij} \left(1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i} \right)^{-\frac{1}{2n_i}} \quad (\text{B1.2})$$

mit

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \gamma_{ijk} \left[1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0,i})^2} \right] \exp \left[(\lambda_3^{ij})^m (r_{ij} - r_{ik})^m \right]$$

Der Parameter m ist entweder 1 oder 3. Der Term f_C beschreibt eine Cut-Off Funktion, die die Wechselwirkungen auf Atomabstände $r_{ij} < (R+D)$ beschränkt

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < R_{ij} - D_{ij} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{r_{ij} - R_{ij}}{D_{ij}} \right) & R_{ij} - D_{ij} < r_{ij} < R_{ij} + D_{ij} \\ 0 & r_{ij} > R_{ij} + D_{ij} \end{cases} \quad (\text{B1.3})$$

Die 2-Körper-Wechselwirkungen werden durch die stoffspezifischen Parameter $n_i, \beta_i, \lambda_1^{ij}, \lambda_2^{ij}, A_{ij}, B_{ij}, R_{ij}$ und D_{ij} beschrieben, zur Berücksichtigung der 3-Körper-Effekte werden zusätzlich die Parameter, $\gamma_{ijk}, \lambda_3^{ij}, c_i, d_i$ und $\cos \theta_{0,i}$ benötigt. Bei den einfach indizierten Parametern handelt es sich um reinstoffspezifische Größen. Bei den doppeltindizierten Parametern werden zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen zwei ungleichen Atomtypen Gemischparameter durch folgende Mischungsregeln bestimmt

$$\lambda_n^{i,j}: \quad \text{Arithemische Mischungsregel, z.B.} \quad \lambda_1^{ij} = \frac{1}{2} (\lambda_1^i + \lambda_1^j)$$

$$A_{ij}, B_{ij}, R_{ij}, D_{ij}: \quad \text{geometrische Mittelwertbildung, z.B.} \quad A_{ij} = \sqrt{A_i A_j}$$

Die hier gewählte Darstellung des Tersoff-Potenzials entspricht der Implementierung im MD-Simulationsprogramm LAMMPS [Pli95], mit dem die Simulationen durchgeführt wurden.

B2 MEAM Potenzial

Das MEAM-Potenzial wurde in diversen Publikation in leicht unterschiedlichen Darstellungsweisen beschrieben. Die hier Darstellungsweise hier entspricht der Form, wie das MEAM-Potenzial im Simulationsprogramm Lammmps implementiert wurde [GWS03]

Wie im Kapitel 6.2 erläutert wurde, beschreibt das MEAM Potenzial die potentielle Energie eines Atoms aus der Summe seiner Paarwechselwirkungen mit den Nachbaratomen, und einer Einbettungsfunktion als Funktion der kumulativen Elektronendichten der selben Nachbaratom. Um die "Background"- Elektronendichte $\bar{\rho}_i$ am Atom i winkelabhängig beschreiben zu können, wird sie als Summe von Beiträgen von partialen Elektronendichten $\bar{\rho}_i^{(k)}$ mit Gewichtungsfaktoren $\bar{t}_i^{(k)}$ berechnet

$$\bar{\rho}_i = \frac{\bar{\rho}_i^{(0)}}{\rho_i^0} G(\Gamma_i), \quad (\text{B2.1})$$

mit

$$\Gamma_i = \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\bar{\rho}_i^{(k)} \bar{t}_i^{(k)}}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \right)^2 \quad (\text{B2.2})$$

Die Funktion $G(\Gamma_i)$ kann abhängig von der zu simulierenden Komponente unterschiedliche Formen haben. Die Größe ρ_i^0 ist ein zusammensetzungsabhängiger Skalierungswert, der sich abhängig von der Koordinationszahl Z_{i0} eines Referenzsystems berechnet aus

$$\rho_i^0 = \rho_{i0} Z_{i0} G(\Gamma_i^{\text{ref}}), \quad (\text{B2.3})$$

mit

$$\Gamma_i^{\text{ref}} = \sum_{k=1}^3 \frac{s_i^{(k)} \bar{t}_i^{(k)}}{Z_{i0}^2} \quad (\text{B2.4})$$

Die $s_i^{(k)}$ sind Formfaktoren, die für verschiedene Referenzstrukturen in [Bas92] gegeben sind. Die partiellen Elektronendichten $\bar{\rho}_i^{(k)}$ in Gl. (B2.2) berechnen sich aus

$$\bar{\rho}_i^{(0)} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) S_{ij} \quad (\text{B2.5})$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(1)} \right)^2 = \sum_{\alpha=1}^3 \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(1)} \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \right]^2 \quad (\text{B2.6})$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(2)} \right)^2 = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)} \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta}}{r_{ij}^2} S_{ij} \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) S_{ij} \right]^2 \quad (\text{B2.7})$$

$$\left(\bar{\rho}_i^{(3)} \right)^2 = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \sum_{\gamma=1}^3 \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(3)} \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta} r_{ij\gamma}}{r_{ij}^3} S_{ij} \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha=1}^3 \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(3)} \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \right]^2 \quad (\text{B2.8})$$

Die Indizes i und j kennzeichnen wechselwirkende Atompaaire, α , β und γ Raumrichtungen. S_{ij} stellen Screening-Funktionen dar, und die $\rho_j^{a(k)}$ atomare Elektronendichten, die ermittelt werden aus

$$\rho_i^{a(k)}(r_{ij}) = \rho_{i0} \exp \left[-\beta_i^{(k)} \left(\frac{r_{ij}}{r_i^0} - 1 \right) \right], \quad (\text{B2.9})$$

mit dem Abstand r_i^0 zum nächsten Nachbarn in einer Referenzstruktur, und anpassbaren, elementenabhängigen Dämpfungsfaktoren $\beta_i^{(k)}$.

Die mittleren Gewichtungsfaktoren in Gl. (B2.2) berechnen sich aus

$$\bar{t}_i^{(k)} = \frac{1}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \sum_{j \neq i} t_{0,j}^{(k)} \rho_j^{a(0)} S_{ij}. \quad (\text{B2.11})$$

Die Formulierung des Paarpotenzials in Gl. (6.2) lautet im MEAM-Modell

$$\phi_{ij} = \frac{S_{ij}}{z_{ij0}} \left[2E_i^u(r_{ij}) - F_i(\hat{\rho}_i(r_{ij})) - F_j(\hat{\rho}_j(r_{ij})) \right] \quad (\text{B2.12})$$

mit

$$E_i^u(r_{ij}) = -E_{ij}^0 \left(1 + \alpha_{ij}^0 \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right) \exp \left[-\alpha_{ij}^0 \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right] \quad (\text{B2.13})$$

Die $\hat{\rho}_i$ sind mittlere Elektronendichten in einer Referenzstruktur, und die E_{ij}^0 , α_{ij}^0 und r_{ij}^0 von den Atomtypen i und j abhängige Parameter.

B3 ReaxFF Potenzial

Die Implementierung des ReaxFF Potenzials in Lammmps entspricht der Darstellung in [CDG08] bzw. [DSS03]. Im Folgenden werden die Formulierungen der verschiedenen Beiträge zur Systemenergie aus intra- und intermolekularen Wechselwirkungen vorgestellt, wobei die intramolekularen Energien als Funktion der Bindungsordnung BO ermittelt werden.

Die Bindungsenergie mit Beiträgen aus Einfach-, Doppl- und Dreifach-Bindungen berechnet sich aus

$$E_{Bond} = -D_e^\sigma BO_{ij}^\sigma \exp[p_{be,1}(1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{be,2}})] - D_e^\pi BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (\text{B3.1})$$

Der Beitrag aus einer Abweichung des Bindungs (Valenz-) Winkels Θ_{ijk} vom Gleichgewichtswert Θ_0 wird ermittelt aus

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) f_8(\Delta_j) \left\{ k_a - k_a \exp \left[-k_{ab} (\Theta_0 - \Theta_{ijk})^2 \right] \right\} \quad (\text{B3.2})$$

mit

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp(-\lambda_{11} BO_{ij}^{\lambda_{12}})$$

$$f_8(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{13} \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{13} \Delta_j) + \exp(p_{v,1} \Delta_j)} \left[\lambda_{14} - (\lambda_{14} - 1) \frac{2 + \exp(-\lambda_{15} \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{15} \Delta_j) + \exp(p_{v,2} \Delta_j)} \right]$$

Die Energie aus der Änderung eines Dihedralwinkels berechnet sich aus

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \sin \Theta_{ijk} \cdot \sin \Theta_{jkl} \quad (\text{B3.3})$$

$$\cdot \left\{ \frac{1}{2} V_2 \cdot \exp \left[p_l \left(BO_{jk} - 3 + f_{11}(\Delta_j \Delta_k) \right)^2 \right] \cdot (1 - \cos 2\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2} V_3 (1 + \cos 3\omega_{ijkl}) \right\}$$

mit

$$f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = [1 - \exp(-\lambda_{23}BO_{ij})] [1 - \exp(-\lambda_{23}BO_{jk})] [1 - \exp(-\lambda_{23}BO_{kl})]$$

$$f_{11}(\Delta_j \Delta_k) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{24}(\Delta_j + \Delta_k))}{1 + \exp(-\lambda_{24}(\Delta_j + \Delta_k)) + \exp(\lambda_{25}(\Delta_j + \Delta_k))} \quad (B3.4)$$

Der Effekt von Konjugation wird berücksichtigt durch

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \lambda_{26} [1 + (\cos^2 \omega_{ijkl} - 1) \cdot \sin \Theta_{ijk} \cdot \sin \Theta_{jkl}] \quad (B3.5)$$

mit

$$f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = \exp[-\lambda_{27}(BO_{ij} - 1,5)^2] \exp[-\lambda_{27}(BO_{jk} - 1,5)^2] \exp[-\lambda_{27}(BO_{kl} - 1,5)^2]$$

Energien für unterkoordinierte ($\Delta_i < 0$) Atome berechnen sich aus

$$E_{under} = -p_{under} \left(\frac{1 - \exp(\lambda_7 \Delta_i)}{1 + \exp(-\lambda_8 \Delta_i)} \right) f_6(BO_{ij}^\pi, \Delta_j)$$

$$f_6(BO_{ij}^\pi, \Delta_j) = \frac{1}{1 + \lambda_9 \exp[\lambda_{10} \sum_{j=1}^{N_{Nachbarn}(i)} BO_{ij}^\pi \cdot \Delta_j]} \quad (B3.6)$$

Mit dem ReaxFF-Modell für SiO_2 - Si Systeme [DSS03] wurde erstmals ein Beitrag von freien Elektronenpaaren eingeführt

$$E_{lp} = \frac{p_{lp} \Delta_{lp,i}}{1 + \exp(-75 \Delta_{lp,i})} \quad (B3.7)$$

Dies führte auch zu einer Korrektur des Beitrags zur Berücksichtigung von überkoordinierten Atomen ($\Delta_i > 0$)

$$E_{over} = \frac{\sum_{j=1}^{bond} p_{be,3} BO_{ij}}{\Delta_i + Val_i} \Delta'_i \left(\frac{1}{1 + \exp(\lambda_6 \Delta'_i)} \right). \quad (B3.8)$$

Intermolekulare Wechselwirkungen werden im ReaxFF aus Beiträgen von dispersiven van der Waals und elektrostatischen Coulombwechselwirkungen ermittelt, mit

$$E_{vdW} = D_{ij} \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \exp \left[\frac{1}{2} \alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\}$$

und

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left(\frac{1}{\lambda_w} \right)^{\lambda_{28}} \right]^{\frac{1}{\lambda_{28}}}. \quad (B3.9)$$

Die Coulomb-Wechselwirkungen berechnen sich aus

$$E_{Coul} = C \frac{q_i q_j}{\left[r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right]^{1/3}} \quad (B3.10)$$

C Reax-FF-Simulationsergebnisse

Komponente	Strukturparameter	Simulation	Experiment	Quellen	Abw. [%]
β-Quarz	Si-O [Å]	1,60 ± 0,04	1,609	[LPW80]	-0,6
	Si-O-Si [°]	154,3 ± 10,5	143,73		+7,4
	O-Si-O [°]	109,6 ± 15,2	109,47		+0,1
	a [Å]	4,99 ± 0,07	4,916		+1,5
	c [Å]	5,37 ± 0,01	5,405		-0,7
α-Quarz	Si-O [Å]	1,62 ± 0,08	1,589	[WL81]	+1,9
	Si-O-Si [°]	148,8 ± 11,5	150,0		-0,8
	O-Si-O [°]	109,8 ± 14,4	109,5		+0,3
α-Tridymit	Si-O [Å]	1,61 ± 0,08	1,607	[Kih78]	+0,2
	Si-O-Si [°]	157,6 ± 10,1	149,2		+5,6
	O-Si-O [°]	109,4 ± 10,5	109,5		-0,0
	a [Å]	2,62 ± 0,18	5,05		-48,1
	c [Å]	7,65 ± 0,10	8,27		-7,5
α-Cristobalit	Si-O [Å]	1,62 ± 0,09	1,633	[Bar32]	-0,8
	Si-O-Si [°]	156,6 ± 10,7	158,6		-1,3
	O-Si-O [°]	109,6 ± 10,2	108,1		+1,4
	a [Å]	8,04 ± 3,68	7,159		+12,3
SiO ₂ -Schmelze	Si-O [Å]	1,62 ± 0,09	1,626	[MBW07]	-0,4
	Si-O-Si [°]	156,4 ± 10,8	148,3		+5,4
	O-Si-O [°]	109,6 ± 10,3	109,47		+0,1
Diamant	C-C [Å]	1,58 ± 0,03	1,53	[HHT91]	+3,3
	C-C-C [°]	110,0 ± 10,8	109,3		+0,6
	a	3,63 ± 3,01	3,567		+1,8
Graphit	C-C [Å]	1,46 ± 0,05	1,42	[HBS89]	+2,8
	C-C-C [°]	120,5 ± 2,8	120,0		+0,4
Amorphes C	C-C [Å]	1,48 ± 0,08	1,46	[LL90]	+1,4
	C-C-C [°]	120,8 ± 7,2	117,0		+3,3
Kristallines Si	Si-Si [Å]	2,32 ± 0,04	2,356	[LKR99]	-1,5
	Si-Si-Si [°]	109,9 ± 2,8	109,5		+0,4
	a	5,34 ± 0,01	5,431		-1,7
Si-Schmelze	Si-Si [Å]	2,33 ± 0,12	2,500	[BNF89]	-6,8
	Si-Si-Si [°]	109,6 ± 8,0	108,5		+1,0
β-SiC	Si-C [Å]	1,99 ± 0,11	1,888	[Wyc63]	+5,4
	Si-C-Si [°]	109,4 ± 3,2	109,47		-0,1
	a	4,53 ± 0,01	4,439		+2,1

Tabelle C1. Wiedergabe der Strukturparameter für SiO₂, Kohlenstoff, Si und SiC, Vergleich mit experimentellen Daten

D Berechnung der Wärmeströme im Reaktor

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Umgebungstemperatur	T_0	293,15	K
Temperatur des Gemisches	T_g	2000	K
Kühlwasser Eintrittstemperatur	T_e	293,15	K
Kühlwasser Austrittstemperatur	T_a	298,15	K
Außendurchmesser des äußeren Tiegels	$d_{t,a}$	0,050	m
Innendurchmesser des inneren Tiegels	$d_{t,i}$	0,0365	m
Innendurchmesser der Ofenkammer	$d_{w,i}$	0,17	m
Radius der äußeren Deckelfläche	$r_{d,a}$	0,3	m
Höhe des Tiegels	h_t	0,084	m
Höhe der Ofenkammer	h_{Ofen}	0,2	m
Abstand zwischen Keramikplatte und Deckel	a_{dl}	0,15	m
Abstand zwischen Keramikplatte und Boden	a_b	0,0318	m
Dicke der Ofenwand	D_w	0,002	m
Dicke des Ofendeckels	D_d	0,02	m
Dicke der Keramikplatte	D_p	0,02	m
Dicke des Ofenbodens	D_b	0,02	m
Durchmesser der Zustromleitung des Argons	d_{Argon}	0,03	m
Durchmesser der Kühlwasserleitung	d_{Wasser}	0,03	m
Durchmesser des Keramikstabs	d_{Stab}	0,02	m
Volumenstrom des Argon	V_{Argon}	500	ml/min
Volumenstrom des Kühlwassers	V_{Wasser}	20	l/min

Tabelle D1 Betriebsparameter und Geometrie des Mikrowellenofens

D1 Wärmedurchgang durch den Reaktionstiegel

Für die Berechnungen werden die leicht konischen Keramiktiegel vereinfacht als Zylinder mit gleicher Mantelfläche betrachtet (s. Abb. D1)

	r_i (mm)	r_a (mm)	H (mm)	λ (W/Km)	Mantelfläche (mm ²)
Innerer Tiegel	$r_1 = 18,15$	$r_2 = 20,25$	64	0,48 (25°C)	8173
Isolierwolle	20,25	23,25		0,28 (1600°C)	
äußerer Tiegel	$r_3 = 23,25$	$r_4 = 25,25$	82	0,48 (25°C)	13063

Die Berechnung des Wärmeleitwiderstandes R_{therm} durch den Mantel eines endlich langen Zylinders erfolgt nach [VDI05]

$$R_{therm} = \frac{\frac{1}{\lambda_T} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{\lambda_{iso}} \ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right) + \frac{1}{\lambda_T} \ln\left(\frac{r_4}{r_3}\right)}{2\pi H_{T1}} \quad (D1.1)$$

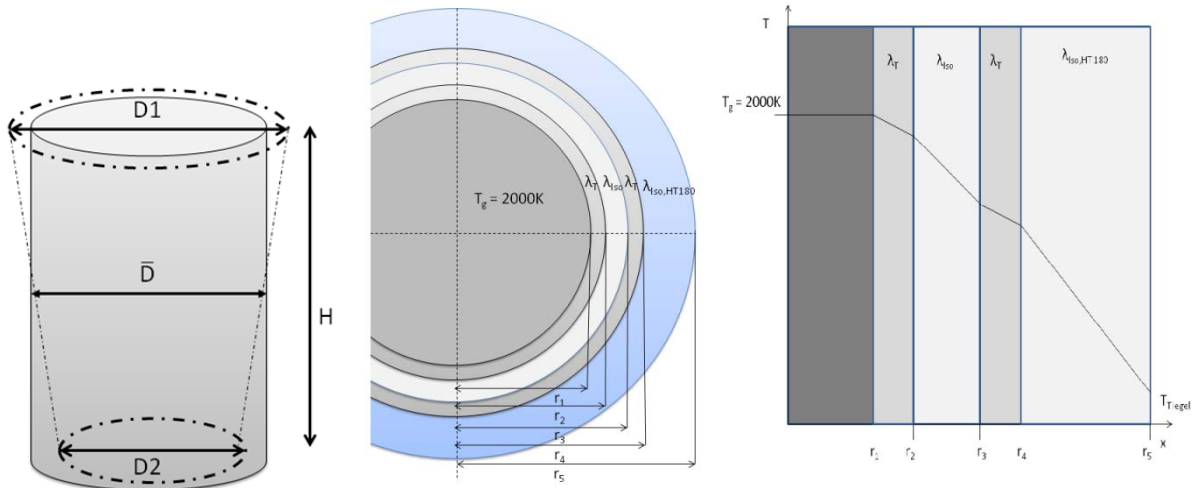


Abbildung D.10.1 Geometrie des Reaktionstiegels

D2 Konvektiver Wärmeübergang an der Mantelfläche des Tiegels

Die empirische Gleichung zur Berechnung der Nusseltzahl für die freie Konvektion an einem aufrechtstehenden Zylinder lautet [Köh12]

$$Nu_t = 0,97 \frac{HT_2}{2r_4} + (0,825 + 0,387 \sqrt{Ra \cdot f_1})^2 \quad (D2.1)$$

mit

$$f_1 = \left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{16}{9}} \quad (D2.2)$$

Die verwendeten Stoffwerte des Argons zur Berechnung der Rayleighzahl Ra

$$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{\beta_0(T_t - T_0)gHT_2^3 \nu}{\nu^2 a} \quad (D2.3)$$

wurden bei der mittleren Temperatur aus Tiegeltemperatur T_t und der Temperatur des Argons $T_0 = 293,15 \text{ K}$ nach VDI-Wärmeatlas [VDI05] ermittelt.

D3 Konvektive Wärmeübertragung an das Kühlwasser

Für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten für den konvektiven Wärmeübergang an das Kühlwasser wird der empirische Ansatz für eine erzwungene Strömung in einen konzentrischen Ringspalt mit innenseitigem Wärmeaustausch und laminarer Rohrströmung gewählt. Für die Nusseltzahl folgt nach [VDI05]

$$Nu = \left[Nu_\infty^3 + \left(f_2^3 \sqrt[3]{RePr \frac{2d_{Wasser}}{H_{Ofen}}} \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (D3.1)$$

mit

$$Nu_\infty = 3,66 + 1,2 \left(\frac{d_{w,i} + 2D_w}{d_{w,i} + 2D_w + 2d_{Wasser}} \right)^{-0,8}, \quad (D3.2)$$

unter der Annahme, dass es sich bei der Strömung des Wassers im stationären Zustand um eine hydrodynamisch eingelaufene Strömung handelt. Die Stoffwerte werden nach

Gleichungen im VDI-Wärmeatlas [VDI05] bei gemittelter Temperatur aus mittlerer Wasser- und Wandtemperatur bestimmt.

Mit dem so ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten α_{Wasser} folgt für den konvektiv übertragenen Wärmestrom bei erzwungener Strömung im Rohr nach [VDI05]

$$\dot{Q}_{Wand} = \frac{\pi(d_{w,i} + 2D_w)H_{Ofen}\alpha_{Wasser}(T_e - T_a)}{\ln\left(\frac{T_e - T_{w,a}}{T_a - T_{w,a}}\right)}. \quad (C3.3)$$

D4 Konvektive Wärmeübertragung am Ofendeckels

Die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{d,i}$ an der Innenseite des Deckels erfolgt über die Nusselbeziehung für freie Konvektion an einer ebenen horizontalen Platte mit Wärmeabgabe an der Unterseite [VDI05]

$$Nu_{d,i} = 0,6\sqrt[5]{Ra \cdot f_1}, \quad (D4.1)$$

mit f_1 nach Gl. (C2.2).

Der Wärmestrom \dot{Q}_{Deckel} wird durch den Deckel geleitet, und an der Oberseite teils konvektiv, teils durch Strahlung an die Umgebung abgeführt. Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{d,a}$ an der Oberseite des Ofendeckels erfolgt über die Nusseltbeziehung für freie Konvektion an einer horizontalen, ebenen Kreisplatte mit Wärmeabgabe auf der Oberseite

$$Nu_{d,a} = 0,766\sqrt[5]{Ra \cdot f_2} \quad (D4.2)$$

mit

$$f_2 = \left[1 + \left(\frac{0,322}{Pr}\right)^{\frac{11}{20}}\right]^{\frac{20}{11}}. \quad (D4.3)$$

Für die durch Strahlung abgegebene Wärme wird eine Wärmeübergangskoeffizient definiert

$$\alpha_{Strahl,a} = \varepsilon_d \sigma (T_{d,a} + T_0)(T_{d,a}^2 + T_0^2), \quad (D4.4)$$

so dass der Wärmeübergang an der Oberseite des Deckels mit einem effektiven Wärmeübergangskoeffizienten aus Strahlung und Konvektion beschrieben werden kann

$$\dot{Q}_{Deckel} = (\alpha_{d,a} + \alpha_{Strahl,a})\pi r_{d,a}^2 (T_{d,a} - T_0). \quad (D4.5)$$

D5 Wärmeströme an Keramikplatte und Ofenboden

Neben den Wärmeströmungen, die über Strahlung ausgetauscht werden, ist die Wärmeleitung im Stab zu berücksichtigen, auf dem die Keramikplatte auf dem Ofenboden gelagert ist

$$\dot{Q}_{Kond,Stab} = \lambda_{Stab} \frac{\pi r_{Stab}^2}{L_{Stab}} (T_{p,a} - T_{b,i}), \quad \lambda_{Stab} = 15 \frac{W}{mK} \quad (D5.1)$$

Die Berechnung der konvektiven Wärmeübergänge an den Ober- und Unterseiten der Keramikplatte und des Ofenbodens erfolgt in Analogie zur Beschreibung des Wärmeübergangs am Deckel, wobei die Wärmeabgabe bei $\dot{Q}_{Konv,p,i}$, $\dot{Q}_{Konv,p,a}$ und $\dot{Q}_{Konv,b,i}$ an das Argon erfolgt, bei $\dot{Q}_{Konv,b,a}$ aber an die Umgebungsluft.

E Berechnung der Produktionskosten, Erläuterungen der Annahmen

Pos.	\$/kg	
Rohstoffe:	\$0,82	bei 2,5 kg Quarz + 1,1 kg Koks pro kg Silizium bei 80% Ausbeute
Energie:	\$1,25	Strompreis 80 EUR/MWh (EUR/USD = 1,30)
Instandhaltung:	\$0,16	1% der Investitionskosten von ca. \$350.000
Abschreibung:	\$1,08	über 15 Jahre bei einer Jahreskapazität von 21,6 t
Personal:	\$0,36	bei \$39.000 Jahresgehalt pro Bediener für fünf Anlagen
Produktionskosten:	\$3,67	

Die einzelnen Positionen werden nachfolgend detailliert erläutert:

- Die eingesetzten Rohstoffe machen in der Siliziumgewinnung ca. 34% der gesamten Produktionskosten aus [Motz89]. Bei den industriellen Produktionskosten von 2,4 \$/kg macht dies **Rohstoffkosten** von \$0,82. Dieser Wert beinhaltet dabei die im Lichtbogen erreichbare Ausbeute von rund 80%.
- Die Energiekosten wurden bei einem spezifischen Energiebedarf von rund 12 kWh/kg und einem gewerblichen Strompreis von 0,08 EUR/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. Dabei wird angenommen, dass sich mit dem angestrebten Ofendesign mindestens 3 kg Silizium pro Stunde gewinnen lassen. Dies entspricht einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,028 cm/s bei einer Kammerhöhe von rund 30 cm und dem genannten Durchmesser von 12 cm. Die Kapazität errechnet sich dann bei 7.200 Betriebsstunden zu 21,6 t. Die Abschreibung ist mit 15 Jahren deutlich unter denen der als Bauwerke geltenden Lichtbogenöfen.
- Die **Personalkosten** orientieren sich an dem Bruttojahresgehalt eines Produktionsmitarbeiters von rund 30.000 EUR. Dieser wäre im Schichtbetrieb für fünf Öfen zuständig, so dass sich die Personalkosten auf 108 t Jahreskapazität umlegen lassen.