

# Chemische Feitelijkheden

editie 79 | nr 323 | april 2016

DE CONTEXT Gorilla Glass tot glasvezelkabel

DE BASIS Element met een eigen karakter

DE DIEPTE Zuiver geschikt voor elektronica

AUTEUR: BASTIENNE WENTZEL

# SILICIUM

## Veelzijdig tegen wil en dank

**V**erbindingen met silicium zijn al duizenden jaren een wezenlijk onderdeel van de menselijke samenleving: vuursteen is immers ook een siliciumverbinding, net als glas. Zuiver silicium vindt onder meer toepassing in de staalindustrie, elektronica en zonnecellen. Silicium is een halfgeleider: met behulp van een spanning kun je de geleiding aan of uit zetten. Daarmee kun je een elektronische schakeling maken voor in de pc of mobieltje, of een zonnecel.

Net als bij glas zorgt toevoeging van een heel klein beetje van een ander element voor een grote verandering van de eigenschappen van het materiaal. In elektronica is dat desastreus voor de prestaties van de chip of zonnecel: één verkeerd atoom op de biljoen is soms al te veel. Uit recent

onderzoek blijkt dat voor zonnecellen de zuiverheid iets minder kritisch is. Maximaal een op de miljoen onzuiverheden is goed genoeg, mits het niet om hardnekkige vervuilingen gaat. Daarmee kunnen de productiemethoden iets goedkoper worden dan voor chips en wordt zonnestroom steeds rendabeler.

### In deze Chemische Feitelijkheid

- De Context: Glas is al duizenden jaren bekend. Wat maakt deze siliciumverbinding zo bijzonder?
- De Basis: Silicium lijkt wel op koolstof, maar heeft zijn eigenaardigheden. Welke zijn dat?
- De Diepte: Silicium is hét element voor het oogsten van zonnestroom. Waarom?



Silicium is een essentieel element in en op de aarde. De mens gebruikt het grotendeels in de vorm van silica (zand en glas), van kristallen glazen tot **isolatiemateriaal**.

# Van Gorilla Glass tot glasvezelkabel

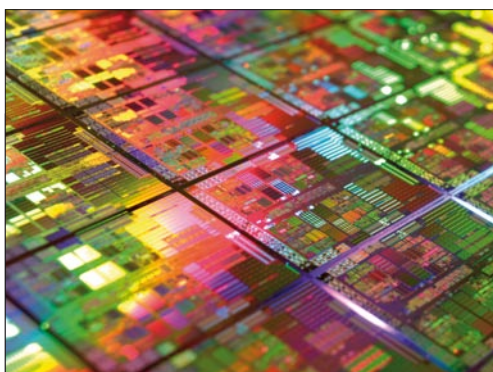
Ergens op aarde, twee miljoen jaar geleden. Een mensachtige figuur, Homo erectus waarschijnlijk, slaat met een stuk vuursteen op een andere steen. De schilfers die hij eraf slaat zijn scherp genoeg voor een mes of een handbijl, de eerste gereedschappen die de mens maakte. Het was ook Homo erectus, denkt men, die zo'n 400.000 jaar geleden ontdekte dat er vonken van vuurstenen af schieten als je ze tegen elkaar slaat. Het was een kleine stap naar echt vuur, en later kreeg het daarom de naam 'vuursteen'.

Met het ontwikkelen van meer gereedschap zoals pijlpunten en boren werd het voor mensen in de nieuwe steentijd, vanaf 11.000 voor Christus, noodzakelijk om vuursteen te gaan mijnen. Vuursteenmijnen werden gevestigd in Europa, zoals de Rijckholtmijnen in Limburg. De meeste zijn nu gesloten; een van de laatste actieve mijnen, waar nu grondstof voor glas wordt gewonnen, ligt in Roemenië.

## ESSENTIEEL ELEMENT

Vuursteen, maar ook zand en glas bestaan voornamelijk uit een verbinding van het element silicium, namelijk siliciumdioxide, ook wel silica genoemd. Silicium dankt zelfs zijn naam aan het Latijn voor vuursteen: silex. De aardkorst bestaat voor bijna een derde uit dit element.

Hoewel ook glasachtig materiaal als vulkanisch glas (obsidiaan) al in de steentijd werd gebruikt, zegt men dat de oude Egyptenaren de eersten waren die glazen objecten als kralen maakten, zo'n 2.500 jaar voor onze jaartelling. Uit de



Chips worden geëts op dunne schijven zuiver silicium en daar vervolgens met een laser uitgesneden.

Middeleeuwen zijn veel glazen voorwerpen bekend zoals sieraden, vaten en glazen ruiten. Vanaf de tiende eeuw verschenen glas-in-loodramen in kathedralen.

Tegenwoordig is glas in volume een van de belangrijkste producten die we van de verbinding siliciumdioxide maken. Wereldwijd produceren we jaarlijks 65 miljoen ton glas, voornamelijk in China en de EU. Zuiver silicium wordt in kleinere hoeveelheden geproduceerd: wereldwijd acht miljoen ton voornamelijk voor de staalindustrie. Een klein deel silicium wordt gezuiverd en gebruikt in de halfgeleiderindustrie.

## GESMOLTEN ZAND

Glas ontstaat door het smelten van zand bij zo'n 1.500 °C. Puur silicaglas zonder andere elementen heet kwarts. Kwarts is sterk, bestand tegen grote temperatuurverschillen en heeft een zeer hoog smeltpunt, waardoor het moeilijk te verwerken is voor glasblazers. Het materiaal is optisch zeer transparant, wat

het heel geschikt maakt voor toepassingen als lenzen, prisma's en filters.

De eigenschappen van glas veranderen door het toevoegen van andere elementen aan siliciumdioxide tijdens het smelten. Het meest toegepaste glas is calciumnatriumsilicaat. Dit materiaal voor glazen en flessen bevat naast 70 % silica ook 15 % natriumoxide en 10 % calciumoxide, die onder andere werken als verzachters, waardoor het materiaal wat makkelijker tot glazen verwerkbaar is bij lagere temperatuur en beter bestand tegen chemische invloeden van water en voedsel. Flessen voor alcohol krijgen aan de binnenkant soms nog een extra behandeling met zwavel of fluorgas om het oppervlak meer bestand tegen alcohol te maken. Calciumnatriumsilicaat wordt ook gebruikt voor ruiten, maar dan zit er wat meer magnesiumoxide en natriumoxide in.



Glaswol voor isolatie wordt gemaakt uit zand en gerecycled glas. Ook steenwol bestaat voornamelijk uit siliciumdioxide, namelijk uit de gesteenten diabaas of basalt.

## WAAR Zouden WE ZIJN ZONDER SILICIUM?

**Naast glas, staal en elektronica is silicium onmisbaar in nog veel meer toepassingen.**



Antiklontermiddel E551 is synthetisch amorf silica, in feite hetzelfde materiaal als zand, maar dan heel fijn en zuiver gemaakt in het lab. Het zit onder andere in coffeecreamers, soep-, saus- en kruidenmixen.



Siliciumcarbide of carborundum is extreem hard. De gebonden (gesinterde) korrels zijn geschikt als remschijven en koppelingsplaten in auto's en als kogelwerende platen in kleding.



Cement is calciumsilicaat,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , dat bij het mengen met water overgaat in calciumsilicaathydraat, verantwoordelijk voor de sterkte van cement.



Implantaten voor onder andere borsten zijn vaak gemaakt van siliconenrubber met een vulling van siliconengel, omdat dat niet schadelijk is voor het menselijk lichaam.



Silnylon is een lichte, waterafstotende stof die gebruikt wordt in buitensportkleding en tenten. Het is gemaakt door nylon te impregneren met siliconen. Vanwege de luchtdichtheid worden er ook wel hete luchtballonnen van silnylon gemaakt.



Een glasvezelkabel voor communicatie is gemaakt van glasvezels (silica), elk zo dik als een menselijke haar.



Mechanische horloges bevatten sinds 2000 onderdelen van silicium, zoals veertjes en wieltjes. Dit materiaal behoeft geen smeermiddel en is bestand tegen schokken en temperatuurwisselingen.

Glas krijgt een kleur door de toevoeging van overgangsmetalen. IJzeroxide maakt het bijvoorbeeld groen en kobalt zorgt voor blauw glas. Glas krijgt ook vaak een coating, eerst met tin(IV)oxide of titaniumtetrachloride en vervolgens met polyethyleen. Daardoor wordt het gladder, sterker en beter bestand tegen krassen.

### KRISTALHELDER

Een veel gebruikt type glas in laboratoria is Pyrex. Dat is boriumsilicaatglas gemaakt van silica met boortrioxide. Het heeft een hogere glasovergangstemperatuur (de temperatuur waarbij het glas kan vervormen, maar nog niet vloeibaar is) dan calciumnatriumsilicaat. Belangrijker is de lage uitzettingscoëfficiënt, waardoor het minder uitzet bij verhitting en daar beter tegen kan. Een Pyrex bekersglas kun je gewoon op een verwarmingsplaatje verhitten zonder dat het barst.

Een speciale glassoort voor telefoon-schermen is Gorilla Glass van producent Corning, dat minder snel breekt als je je telefoon laat vallen (zie kader). Ruiten waarbij de dikte niet zo belangrijk is, zoals autoruiten, maakt men sterker door twee lagen glas op elkaar te plakken met daartussen een laag van de kunststof polyvinylbutyral (PVB).

Kristal, tot slot, is glas waar een aanzienlijke hoeveelheid lood in zit. Dat geeft het zijn speciale 'ping' als je ertegenaan tikt en maakt het glas helderder, maar ook kwetsbaarder. Glas mag pas kristal heten

als er minstens 10 % lood in zit. Glas met titaanoxide in plaats van loodoxide bestaat ook: dat heeft dezelfde 'ping', maar is veel sterker.

### GOED VOOR LIJF EN LEDEN?

In het menselijk lichaam zit zo'n 1 tot 2 gram van het element silicium verspreid over allerlei organen. Wij krijgen 20-50 mg silicium per dag binnen via ons eten, voldoende om in onze behoefte te voorzien. Naast natuurlijke bronnen voegt de voedingsmiddelenindustrie siliciumdioxide ook toe aan bijvoorbeeld het antiklontermiddel E551.

### GEVAARLIJKE VEZELS

Asbest, lange tijd gebruikt als bouw materiaal en brandwerend en isolerend materiaal, eist nog steeds zo'n 1.600 slachtoffers per jaar. Zij sterven meestal aan longkanker na een langdurige blootstelling aan rondwarrelende asbest, bijvoorbeeld tijdens hun werk.

De meest eenvoudige chemische samenstelling van het mineraal asbest is chrysotiel ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , een silicaat). Andere typen verschillen in de vorm van de vezels en in chemische samenstelling. Zo heeft amosiet de formule  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . Allen zijn kankerverwekkend. Lange tijd werd gedacht dat de chemische samenstelling van asbest verantwoordelijk was voor de toxiciteit. Dat blijkt niet zo te zijn, het spul levert pas gevaar op wanneer de losse vezels worden

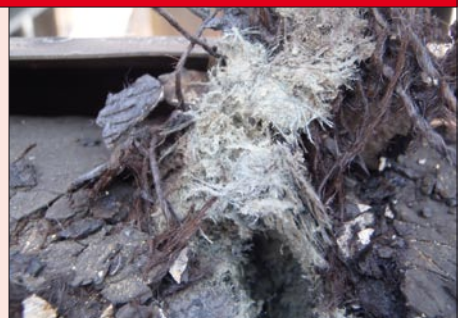


Foto: Corning

Gorilla Glass van producent Corning breekt minder snel doordat het gemaakt is van aluminosilicaatglas en een deel van de natriumionen zijn vervangen door grotere kaliumionen. Er is ook antibacterieel Gorilla Glass, met desinfecterende zilverionen.

De biologische functie van silicium is niet erg duidelijk. Siliciumdioxide wordt als voedingssupplement voorgeschreven in de vorm van orthosiliciumzuur ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ , dat biologisch opneembaar is. Het zou helpen tegen osteoporose, artrose, aderverkalking, de ziekte van Alzheimer en haaruitval. De positieve effecten zijn echter nog niet bewezen.

Hoewel silicium als element niet schadelijk is, zijn sommige verbindingen van silicium wel degelijk gevaarlijk. Daarbij gaat niet om chemische toxiciteit, maar voornamelijk om schadelijke effecten van het materiaal, bijvoorbeeld fijnstof, een kristal of een vezel. Het belangrijkste voorbeeld daarvan is asbest (zie kader).



ingeademd. Men denkt nu dat de vezelgeometrie, de verhouding tussen de lengte en diameter, bepalend is voor de mate waarin de vezels kanker veroorzaken. De vezels lopen vast in de luchtwegen en longblaasjes, waar macrofagen ze opnemen. Andere vezels kunnen zich nestelen in weefsels of lymfebanen.

Silicium, de grote broer van koolstof, lijkt wel op z'n familielid, maar vertoont soms heel andere chemische **eigenschappen**. Zo is  $\text{CO}_2$  een gas en  $\text{SiO}_2$  zand. En is silicium in tegenstelling tot koolstof heel geschikt als halfgeleider, mits het materiaal extreem zuiver is.

# Element

## met een eigen karakter

**W**at als buitenaards leven niet gebouwd is rond koolstof, zoals het leven dat we op aarde kennen? Wat als silicium, de grote broer van koolstof, die rol heeft aangenomen op een verre planeet. Zou dat kunnen? Hoe zou dat leven eruit zien?

Het is niet zo'n gekke gedachte. Silicium staat direct onder koolstof in het periodiek systeem en heeft dan ook veel vergelijkbare eigenschappen. Het kan bijvoorbeeld bindingen aangaan met vier buuratomen op de hoeken van een regelmatige piramide. Het is net als koolstof geen metaal (hoewel het wel vaak zo genoemd wordt) maar een metalloïde, een element met eigenschappen tussen een metaal en een niet-metaal in.

Op sommige punten verschillen de twee broers van elkaar. Silicium is iets meer elektropositief (silicium vormt gemakkelijker positieve ionen). Daarentegen is

de binding tussen koolstof en silicium, in vergelijking met de binding tussen twee koolstofatomen, langer en zwakker. Deze eigenschappen zorgen ervoor dat silicium sterkere bindingen vormt dan koolstof met elektronegatieve elementen als zuurstof.

Omgekeerd vormt koolstof weer sterkere bindingen met minder elektronegatieve elementen zoals waterstof. Daarom zijn koolwaterstoffen zo stabiel. Silicium vormt vergelijkbare bindingen, maar die zijn vrij reactief. Een voorbeeld: silaan ( $\text{SiH}_4$ ) ontbrandt spontaan, maar methaan ( $\text{CH}_4$ ) heeft een vlammetje nodig. En siliciumanalogen van explosieven zijn extreem explosief en vaak niet eens veilig te synthetiseren. Siliciumverbindingen reageren ook snel met water en vallen uiteen. Niet zo handig in een biologisch systeem met veel water zoals het onze. Grote silicium-

verbindingen zijn ook niet stabiel: een verbinding met meer dan zes Si-atomen naast elkaar (het analoge van hexaan) valt spontaan uit elkaar.

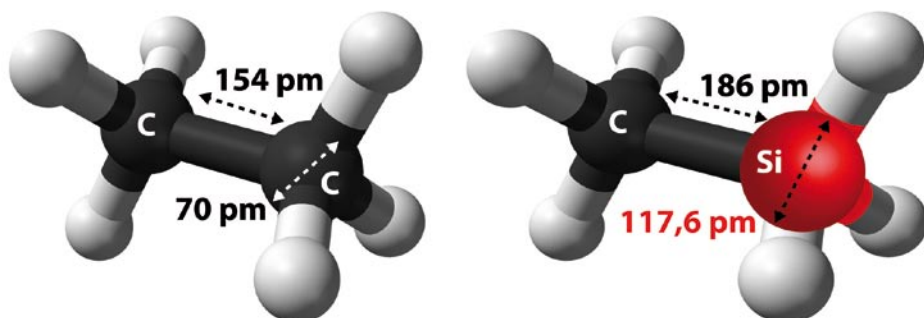
Tot slot is het siliciumatoom groter dan het koolstofatoom, waardoor het een minder grote diversiteit aan verbindingen kan vormen dan koolstof. Dubbele bindingen komen in siliciumverbindingen bijvoorbeeld niet veel voor. Onze koolstof-gebaseerde biologie is juist gebaseerd op die enorme diversiteit.

### FLEXIBELE POLYMEREN

**S**impelweg koolstof vervangen door silicium in alle biologisch relevante verbindingen levert dus geen levensvatbaar ecosysteem op. Maar chemici buiten de eigenschappen van silicium wel op allerlei manieren uit in processen die lijken op koolstofchemie. De meest bekende siliciumverbindingen zijn wel de siliconen-polymeren, ook wel polysiloxanen geheten. Die bestaan uit een keten van Si-O-verbindingen vergelijkbaar met polyethers (C-O-ketens). Polydimethylsiloxaan, de meest gebruikte soort, wordt gemaakt door hydrolyse van  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  (dimethyldichloorsilaan) dat weer wordt gemaakt door de reactie van methylchloride (monochloormethaan) met een silicium-koperlegering. Deze stof is de basis voor de meeste organosiliciumverbindingen.

Siliconen vinden we in talloze materialen terug. Zo is de siliconenolie polydimethylsiloxaan (ook wel dimethylpolysiloxaan) te vinden in je auto als remvloeistof, als siliconensmeervet en siliconenkit. Een cake kun je bakken in een cakevorm van sili-

### DE BROERTJES KOOLOSTOF EN SILICIUM



De binding tussen een koolstofatoom (zwart) en een siliciumatoom (rood) is langer dan de binding tussen twee koolstofatomen (186 tegenover 154 picometer) en zwakker: de bindingsenergie is 451 kJ/mol respectievelijk 607 kJ/mol. Het atoom silicium is ook flink groter dan het koolstofatoom, namelijk 117,6 pm versus 70 pm.



## DE MYTHE VAN HET VLOEIBARE GLAS

De wijd verbreide mythe dat glas bij kamertemperatuur in feite vloeibaar zou zijn, is pas relatief recentelijk ontkracht. Lang werd gedacht dat de bobbelige oude ruiten in bijvoorbeeld kathedralen het gevolg zijn van het uitzakken over de eeuwen heen. Pas in de jaren negentig heeft een wetenschapper dit vermeende fenomeen eens nagerekend: glas doet er  $10^{32}$  jaar over om merkbaar te vervormen (dat is langer dan de leeftijd van het heelal), rekende hij uit. Anders gezegd: in een eeuw loopt glas bij kamertemperatuur slechts een duizendste millimeter uit. Gewoon glas is bij kamertemperatuur dus niet vloeibaar. De bobbeling in eeuwenoude ruiten is simpelweg een gevolg van handwerk.



conenrubber. Dat bestaat uit lange ketens polysiloxaan, die vaak zijn voorzien van crosslinks. Zelfs in wasverzachters zitten aminopolydimethylsiloxanen: zij zorgen voor het zachte laagje op je wasgoed.

## AAN EN UIT

In de elektronica maakt men juist gebruik van het verschil in eigenschappen tussen koolstof en silicium. Kristallijn koolstof (diamant) is namelijk een elektrische isolator, maar kristallijn silicium een halfgeleider. Een halfgeleider is een stof die elektrische lading geleidt, maar niet zo goed als een metaal, waarin elektronen de volledige vrijheid hebben om door het materiaal te bewegen. In een halfgeleider moeten de elektronen eerst een klein sprongetje maken, de *bandgap*. Je kunt een halfgeleider met behulp van bijvoorbeeld licht of spanning beter laten geleiden. Daarmee bestaat de mogelijkheid een halfgeleider 'aan' of 'uit' te schakelen. Deze eigenschap maakt



Siliconenspray kan worden gebruikt als smeermiddel.

halfgeleiders geschikt voor schakelingen in elektronica.

Silicium is een intrinsieke halfgeleider, dat wil zeggen dat het niet nodig is om kleine hoeveelheden verontreinigingen (dotingen) toe te voegen aan het metaal. Maar deze doteringen verbeteren wel de eigenschappen van silicium halfgeleiders voor onder andere zonnecellen.

## GEEN STOFJE TEVEEL

Silicium voor elektronische toepassingen moet extreem zuiver zijn. Wetenschappers hebben daarom speciale zuiveringsmethoden ontwikkeld om silicium van elektronikakwaliteit te maken. Eerst wordt silicium gewonnen uit siliciumdioxide zoals kwarts. Daarbij reageert het met koolstof (bijvoorbeeld cokes of houtskool) bij hoge temperatuur tot silicium en koolmonoxide. Dit silicium is 98 % zuiver en heet metallurgisch silicium: geschikt voor de metaalbewerkingindustrie, maar niet zuiver genoeg voor elektronica.

De eerste zuiveringsstap gebeurt door het silicium om te zetten in vluchtige verbindingen, bijvoorbeeld trichloorsilaan of siliciumtetrachloride. Die verbindingen worden gedestilleerd en daarna door een redoxreactie met bijvoorbeeld zink weer omgezet in zuiver silicium. Het metaal dat hierbij ontstaat is 99,99 % zuiver silicium.

Maar dat is nog steeds niet genoeg voor het gebruik als halfgeleider. Daar is een zuiverheid van minstens 6N voor nodig: dit staat voor '6 Negens' en betekent 99,9999 % zuiver silicium. Een veel

## SILLY PUTTY

Iedereen heeft wel eens gespeeld met een bolletje Silly Putty: een soort klei die je in allerlei vormen kunt kneden of laten vloeien, maar die stuitert als je het ergens tegenaan gooit. Het bestaat uit dimethylsiloxaan en polydimethylsiloxaan, aangevuld met kwarts, titaandioxide, castorolie, glycerine en decamethylcyclopentasiloxaan. Silly Putty is een visceuze vloeistof als je het over een langere tijd bekijkt, maar in een korte tijd, zoals tijdens het stuiteren, gedraagt het zich als een elastische vaste stof.



gebruikte methode om dit te verkrijgen is CVD (*chemical vapor deposition*), ook wel het Siemensproces geheten, waarbij men vluchtig trichloorsilaan sterk verhit. De verbinding valt uiteen en zuiver silicium slaat neer op een drager. Hierbij ontstaat polykristallijn silicium dat geschikt is voor zonnecellen.

Nog zuiverder silicium, van 9N tot 11N, geschikt voor elektronica en zonnecellen, verkrijgt men tegenwoordig meestal met het Czochralskiproces (Cz-Si). Daarbij wordt polykristallijn silicium omgezet in monokristallijn silicium. Overigens is zeer zuiver polykristallijn silicium (10N) naast de monokristallijne vorm ook geschikt voor de elektronica-industrie.

Het Czochralskiproces levert een ronde staaf silicium, de zogeheten 'ingot' van wel 2 m lang en met een doorsnee van 20 tot 45 cm. Voor chips of zonnecellen zaagt men eerst *wafers* (plakken van 0,15 tot 1 mm dik) van de staaf met siliciumcarbide of met een diamantzaag. Zogenaamde wafersteppers branden vervolgens patronen die de elektronische schakelingen vormen. Eén wafer biedt plaats aan tientallen chips, die uiteindelijk met lasers worden losgesneden.

Ingenieurs maakten silicium zonnecellen aanvankelijk van de overblijfselen van de chipsindustrie. Totdat de populariteit zorgde voor een tekort. Nieuwe **productiemethoden** voor zuiver zonnecel-silicium waren nodig.

# Zuiver geschikt voor zonnecellen

In het overgrote deel van de zonnepanelen zorgt silicium voor het omzetten van zonlicht in stroom. En dat terwijl silicium op papier helemaal niet de beste kandidaat is voor deze klus. Er zijn allerlei andere halfgeleiders die het licht veel efficiënter omzetten, zoals galliumarsenide of cadmiumtelluride. Je kunt het zelfs berekenen. De bandafstand van de halfgeleider in een zonnecel moet zodanig zijn dat de energie van de fotonen uit zonlicht precies groot genoeg is om een elektron te laten overspringen. Niet te klein, want dan is er energie 'over'. De zonnecel geeft dan veel stroom maar weinig spanning. Maar ook niet te groot, want dan hebben de meeste fotonen niet genoeg energie. Het optimum ligt zo rond een bandafstand van 1,3 eV. Silicium heeft een bandafstand van 1,1 eV, dus net niet optimaal.

Dat kristallijn silicium toch met afstand het meest populaire materiaal is voor

zonnecellen, komt omdat er zoveel van is en omdat we er al zoveel ervaring mee hebben qua winning, zuivering en toepassing. Silicium is daarmee goedkoop.

## KRISTALLEN IN SOORTEN EN MATEN

Het ene silicium is het andere niet. Het geldt ook voor de toepassing in zonnecellen. Monokristallijn silicium bestaat uit één groot kristal dat vrij efficiënt het licht omzet in stroom. Een elektron dat is vrijgemaakt door een foton, en het gat dat het elektron daardoor achterliet, kunnen namelijk ongehinderd door dit materiaal bewegen.

Polykristallijn ofwel multikristallijn silicium bestaat uit talloze gebiedjes, kristallieten geheten, met daartussen de korrelgrens en andere defecten zoals dislocaties (onregelmatigheden in de kristalstructuur). Op die plaatsen kunnen een elektron en een gat elkaar makkelijk tegenkomen en recombineren. Er is dan



Zonnecellen van multikristallijn silicium.

geen vrij elektron meer dat voor stroom kan zorgen. Omdat dit bij multikristallijn silicium vaker gebeurt dan bij monokristallijn silicium is de laatste iets efficiënter dan de eerste; op labschaal zet een mono-Si zonnecel ongeveer 25 % van het zonlicht om in stroom, versus 21 % voor multi-Si. Samen zitten beide vormen van kristallijn silicium op zo'n 90 % van alle zonnepanelen.

De overige 10 % van de zonnepanelen is bijna allemaal gemaakt van dunnefilmcellen. De meeste zijn niet van silicium maar van cadmiumtelluride of koper-indium-galliumselenide (CIGS) gemaakt. Aanvankelijk waren dunnefilmcellen populair toen de prijs van silicium hoog was in de jaren 2000. Het nadeel van dunnefilmcellen is dat de efficiëntie al na enkele maanden afneemt.

## SLIM ZUIVEREN

Met de ontwikkeling van een productiemethode van siliciumwafers speciaal voor zonnecellen rees de vraag of de hoge zuiverheid van het silicium waar de

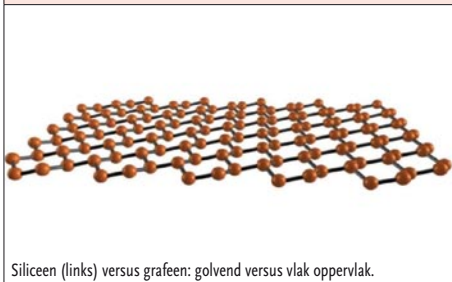
## KWANTUMCOMPUTER IS TOCH WEER VAN SILICIUM

Kwantumcomputers gebruiken atomen of nog kleinere deeltjes in plaats van transistoren om berekeningen te maken. De kwantumbits of qubits, die de supersnelle berekeningen in zo'n computer maken, werden tot nu toe gemaakt van bijvoorbeeld supergeleiders die extreem gekoeld moeten worden, anders vertonen ze hun bijzondere eigenschappen niet meer. De enige commerciële kwantumcomputer die nu bestaat, de 2X van D-Wave die door onder meer Google en NASA wordt getest, werkt bij 0,015

Kelvin, vijftien duizendste graad boven het absolute nulpunt. Maar een diepgekoelde pc of laptop is niet zo handig. In 2014 lukte het een Australisch onderzoeksteam om een nieuwe kwantumbit van silicium te maken op basis van vergelijkbare technieken als om gewone transistoren van computers te maken. De silicium qubits bleken veel langer te leven en minder rekenfouten te maken dan andere qubits omdat ze uit heel zuiver materiaal bestaan dat enkel het isotoop silicium-28 bevat.

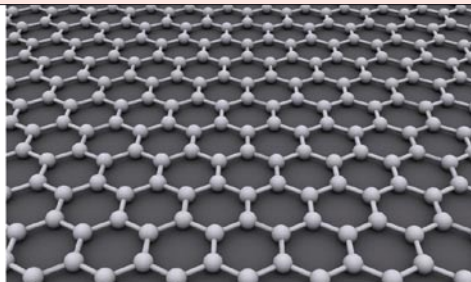
## 'GRAFEEN' VAN SILICIUM

**B**ijna alles wat koolstof kan, kan silicium ook. Maar koolstof had lang het alleenrecht op de vorming van grafeen: een 'velletje' koolstofatomen van slechts één atoom dik, gerangschikt in zeshoeken. Maar ook silicium vormt een enkele laag zes-hoeken, bleek definitief in 2009, hoewel vergelijkbare structuren al eerder gemaakt en berekend waren. Onderzoekers legden een laagje siliciumatomen op een zilveroppervlak en zagen linten en plaatjes met een vergelijkbare structuur als grafeen.



Siliceen (links) versus grafeen: golvend versus vlak oppervlak.

Het verschil is dat siliceen, zoals het is gaan heten, golvende lagen vormt in plaats van volledig vlakke zoals grafeen. De golvende structuur zorgt tevens voor een bandgap, wat siliceen tot een halfgeleider maakt. Daardoor is het geschikt als transistor, wat begin 2015 ook bewezen werd. De elektronen in grafeen kunnen juist vrij bewegen, waardoor grafeen een zeer goede geleider is. Nadeel van siliceen voor toepassingen: het degradeert in enkele minuten aan de lucht. |



wafers bestemd voor elektronica van zijn gemaakt wel nodig is voor zonnecellen. Een studie uit de jaren zeventig concludeerde van wel, maar die was gebaseerd op de primitieve cellen van toen.

Uit Nederlands onderzoek is sindsdien gebleken dat de belangrijkste vervuiling in de siliciumwafers komt uit het productieproces zelf. Na het zuiveren via destillatie groeien de ingots vanuit een stalen bak met daarin een smeltkroes van silicium. Daarbij komt onherroepelijk ijzer, nikkel en chroom vrij. Uit het onderzoek bleek echter dat een hoger gehalte aan deze elementen nog acceptabel is dan voor mogelijk werd gehouden, en niet voor een efficiëntieverlaging zorgt van de zonnecel. Men dacht bijvoorbeeld dat meer dan 0,05 ppm ijzer al een probleem zou opleveren, maar omdat het ijzer al tijdens de productie naar de buitenkant van de wafer migreert, heeft het weinig invloed op de efficiëntie, zelfs bij 5 ppm nog niet.

## WIE IS DE MOL?

**M**aar niet alleen ijzer speelt een rol. Het maakt veel uit over welke verontreiniging je het hebt als je praat over onzuiverheden in silicium, wees het onderzoek uit. Elk vreemd atoom in het rooster zorgt ervoor dat elektronen en gaten sneller recombineren waardoor de efficiëntie van de cel afneemt. Maar niet allemaal hebben ze een even sterk effect. Er is een groep metalen zoals bijvoorbeeld titanium die heel vast in het kristalrooster van silicium gaan zitten.

Deze langzaam diffunderende elementen richten veel schade aan. Als ze eenmaal als verontreiniging in het silicium zitten, zijn ze moeilijk te verwijderen.

Er is ook een groep 'snelle' metalen zoals ijzer, chroom, koper en vooral nikkel. Die hebben weliswaar evenveel effect op de efficiëntie van de cel, maar omdat ze snel door het rooster kunnen migreren zijn ze ook makkelijk te verwijderen. Verhitting van het silicium brengt al deze verontreinigingen snel aan het oppervlak. Daar hebben ze geen effect meer op de halfgeleidereigenschappen van silicium.

Tot slot is zuurstof een ongewenst element omdat het bindt aan boor in p-type

silicium. Het complex van boor en zuurstof zorgt ervoor dat elektronen en gaten zeer snel recombineren en daardoor de efficiëntie van de zonnecel daalt. In n-type silicium zit in principe geen boor, wat een betere, hoewel vooralsnog duurder, zonnecel oplevert.

## GOEDKOPER EN EFFICIËNTER

**D**e resultaten van dit onderzoek hebben ervoor gezorgd dat men het productieproces nu aanpast. De zuivering van silicium kan wel wat minder grondig, dus dat bespaart tijd en energie. Maar bij het fabriceren van de wafers en cellen is het belangrijk om te voorkomen dat lastige elementen zoals titaan, zuurstof of doteringen in het siliciumkristal terecht komen.

Recent onderzoek richt zich op het nog verder verbeteren van kristallijn silicium door andere defecten uit te schakelen die de efficiëntie verlagen. Er zitten bijvoorbeeld soms enkele zuurstofatomen in het rooster van silicium, hoe zuiver je het ook maakt. Ook kan er een foutje in het kristalrooster zitten. Wetenschappers zijn bezig methoden te ontwikkelen op basis van waterstof om deze defecten uit te schakelen. Waterstof diffundeert bij hogere temperatuur makkelijk in het kristalrooster en lost daar allerlei problemen op, zoals het opruimen van het boor-zuurstofcomplex (passivering geheten). In de komende jaren moet onder andere door dergelijke methoden de efficiëntie van kristallijn silicium zonnecellen een paar procenten hoger worden, steeds dichter bij het theoretisch maximum van 29 %. |



De nieuwste technologie om chips met een laser te etsen in een wafer (een zeer dunne schijf superzuiver silicium) heet extreem-ultraviolet lithografie (EUVL). Het Nederlandse ASML is op dit gebied de belangrijkste wereldspeler en werkt al jaren aan zogenaamde wafersteppers die gebruik maken van EUV. Deze machines kunnen met UV-licht details van 13,5 nm branden in het silicium. Hoe kleiner de details, hoe zuiniger en goedkoper de chips worden.



# Meer weten

## AANBEVOLEN LITERATUUR

- *Middeleeuws glas stroomt te traag*, Volkskrant 23 mei 1998 [www.volkskrant.nl/archief/middeleeuws-glas-stroomt-te-traag~a450141/](http://www.volkskrant.nl/archief/middeleeuws-glas-stroomt-te-traag~a450141/).
- *Silicium - hoe vuil mag het zijn*, Steven Bolt, Kennislink 15 september 2009, [www.kennislink.nl/publicaties/silicium-hoe-vuil-mag-het-zijn](http://www.kennislink.nl/publicaties/silicium-hoe-vuil-mag-het-zijn).
- Zonnecellen, *Chemische Feitelijkheden*, 259, 2009.
- *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*, S. Pizzini (Ed.), ISBN: 978-0-470-66111-6, July 2012.
- *Impurities in silicon and their impact on solar cell performance*, Gianluca Coletti, proefschrift Universiteit Utrecht, september 2011, [www.ecn.nl/publicaties/ECN-O--12-048](http://www.ecn.nl/publicaties/ECN-O--12-048).

## AANBEVOLEN WEBSITES

- [www.lenntech.com/periodic/elements/si.htm](http://www.lenntech.com/periodic/elements/si.htm): elementendatabase Lenntech over silicium.
- [www.glassallianceurope.eu/](http://www.glassallianceurope.eu/): info over glas en alles daaromheen.
- [www.rsc.org/periodic-table/element/14/silicon](http://www.rsc.org/periodic-table/element/14/silicon): Royal Society of Chemistry database.
- [www.ecn.nl/news/item/how-silicon-purity-affects-the-performance-of-solar-cells/](http://www.ecn.nl/news/item/how-silicon-purity-affects-the-performance-of-solar-cells/): ECN bericht over de zuiverheid van silicium voor zonnecellen

## VOOR OP SCHOOL

1. Wat is het onderscheid tussen amorf en kristallijn? In welke groep vallen vuursteen en kwarts?
2. Geef de molecuulformules van natriumoxide, calciumoxide en calciumnatriumsilicaat.
3. PVB tussen glaslagen maakt autoruiten sterker. Wat is een extra voordeel van de plasticlaag bij breuk van de autoruit?
4. Waardoor is zand ( $\text{SiO}_2$ ) niet opneembaar in de spijsvertering en orthosiliciumzuur ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) wel?



Ingang van de Rijckholtmijn in Limburg, waar tot 2650 v.Chr. vuursteen werd gewonnen.

5. Wat betekent glasovergangtemperatuur?
6. De *molecuul*formule van koolstofdioxide is  $\text{CO}_2$ . De *verhoudings*formule van siliciumdioxide is  $\text{SiO}_2$ . Wat is het verschil?
7. Wat is het verschil tussen een molecuulbinding (bijv. in methaan;  $\text{CH}_4$ ) en een ionbinding (bijv. in  $\text{SiO}_2$ )?
8. Geef de reactievergelijking voor de vorming van polysiloxaan uit dimethylchlorosilaan en water. Een bijproduct is zoutzuur.
9. Wat bepaalt of metaalverontreinigingen langzaam of snel door silicium migreren?
10. Wat is het onderscheid tussen p-geleiders (Boor met silicium) en n-geleiders?
11. Grafeen (monolaag van grafiet) vormt vlakke lagen en geleidt elektrische stroom. Diamant geleidt geen elektrische stroom, maar wel warmte. Verklaar de verschillen.
12. Wat betekent bandgap (bandafstand) bij halfgeleiders?

## COLOFON

**Chemische Feitelijkheden:** actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt driemaal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

**Redactie:**  
Erwin Boutsma (C2W), Franny Scholte (C2W), Gerard Stout

**Redactie en realisatie:**  
Bèta Publishers, tel. 070-262 91 00 [info@betapublishers.nl](mailto:info@betapublishers.nl)

**Fotoverantwoording:**  
Foto's zonder bronvermelding zijn afkomstig van [www.dreamstime.com](http://www.dreamstime.com)

**Opmaak:** F. Koeman DTP Services [f.koeman@casema.nl](mailto:f.koeman@casema.nl)

**Basisontwerp:** Menno Landstra

**Uitgever:**  
Sijmen Philips, Bèta Publishers  
Postbus 19949, 2500 CX Den Haag  
tel. 070-26 29 100, [info@betapublishers.nl](mailto:info@betapublishers.nl)

**Abonnementen:**  
Abonnementenland, Antwoordnummer 1822  
1910 VB Uitgeest  
tel. 0900-226 52 63 (€ 0,10/ minuut)  
[klantenservice@aboland.nl](mailto:klantenservice@aboland.nl)  
Abonnementen kunnen elk gewenst moment ingaan. Wij hanteren de opzegregels uit het verbintenissenrecht. Wij gaan ervan uit dat Chemische Feitelijkheden altijd wordt ontvangen uit hoofde van het beroep. Hierdoor wordt het abonnement automatisch met een jaar verlengd tenzij 2 maanden vóór de einddatum een opzegging is ontvangen.

Een abonnement op Chemische Feitelijkheden geeft via de website toegang tot tien nieuwe edities per jaar en het totale online archief. Daarnaast ontvangen abonnees in drie zendingen per jaar de losbladige edities.

**Tarieven vanaf 2015**  
**Voor particulieren:**  
Online toegang met inlogcode en papieren editie (inclusief verzamelmap): € 87,75\*. Leden van KNCV, KVVCV en NVON krijgen € 10,- korting.

**Voor bedrijven en (onderwijs)instellingen:**  
Onbepaald toegang tot de digitale edities op basis van IP-adres en papieren editie in drievoud (inclusief verzamelmappen): € 262,50\*.  
**Losse nummers:** € 9,95\* per stuk te bestellen bij Abonnementenland.  
\*Bij betaling per acceptgiro wordt € 2,95 extra in rekening gebracht.

## SILICIUM

editie 79  
nummer 323  
april 2016

### Met dank aan:

- Gianluca Coletti, ECN [coletti@ecn.nl](mailto:coletti@ecn.nl)
- Wim Sinke, ECN [sinke@ecn.nl](mailto:sinke@ecn.nl)

ISSN 0168-3349

**KNCV**

[www.chemischefeitelijkheden.nl](http://www.chemischefeitelijkheden.nl)