

Elementos Químicos.

El silicio (Si) y la Industria Electrónica

Joaquín Palacios Alquisira*

Aspectos históricos (1,2)

En 1787 Lavoisier sospechó que la sílica (SiO_2) era un óxido de un elemento nuevo que no había sido identificado. Sir Humphry Davy trató de aislarlo en el año 1808, y le dio el nombre con el que se le conoce actualmente. Davy pensó que se trataba de un metal, por tanto, lo llamó "Silisium".

En 1811 Gay Lussac y Thenard experimentaron calentando tetracloruro de silicio (SiCl_4) con potasio puro:



pero no identificaron al silicio como un elemento nuevo. El nombre actual le fue asignado hasta 1817 por Thomas Thomson quien fue un químico escocés. Thomson clasificó al nuevo elemento como un no metal, y cambió en el nombre la terminación *-ium* correspondiente a los metales por *-on* (en inglés), que corresponde a los no metales, como el carbono y el boro.

El silicio fue purificado y caracterizado en 1823 por Jacob Berzelius, quien lo preparó en su forma amorfa, siguiendo el mismo proceso propuesto por Gay Lussac. Partió de potasio metálico muy puro más tetracarburo de silicio y también silicatos. Berzelius logró obtenerlo en su forma pura como un polvo café. Se considera a Berzelius como el descubridor de este elemento.

Deville en 1854 logró obtener silicio en su forma cristalina más común; para ello empleó el método electrolítico, a partir de cloruro de sodio y cloruro de aluminio, el cual contenía aproximadamente 10% en peso de silicio como contaminante. Recientemente se han obtenido otras formas alotrópicas del silicio como el llamado siliceno (I).



Figura 1. Lingote final de silicio y obleas una vez cortadas.

Propiedad	Carbono (grafito)	Silicio
Estado de agregación	Sólido	Sólido
Densidad (g/cm^3)	2.26	2.33
Punto de fusión ($^\circ\text{C}$)	3727	1414
Punto de ebullición ($^\circ\text{C}$)	4830	3265
Electronegatividad en la escala de Pauling	2.5	1.8
Configuración electrónica	$1s^2 2s^2 2p^2$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$
Conductividad eléctrica (S/m)	6.1×10^4	4.35×10^{-4}
Conductividad térmica (W/(K m))	129	149
Estados de oxidación	+4, +2	+4

Tabla 1. Tabla comparativa de las propiedades del C y Si en estado sólido puro.

Propiedades físicas y químicas (3-6,8-20)

El silicio tiene como símbolo Si, su número atómico es 14, pertenece a la familia 14A de la clasificación periódica. El elemento puro es un sólido muy duro y frágil, de coloración grisácea con brillo. Químicamente se le clasifica como un metaloide tetravalente. Es poco reactivo, aunque más que el carbono, y tiene gran afinidad por el oxígeno.

El silicio puro es un sólido a temperatura ambiente, funde a temperatura elevada ($T_m = 1,414^\circ\text{C}$), su temperatura de ebullición ($T_b = 3,265^\circ\text{C}$); como en el caso del agua, su densidad en estado líquido ρ_L es mayor que en el estado sólido ρ_s ; a diferencia de la mayoría de las sustancias, se expande a la temperatura de congelación, por lo tanto, partículas sólidas de Si flotan en su líquido. Los isótopos más comunes son: Si-28, Si-29, Si-30, Si-31 y Si-32. La conductividad térmica es de $4.35 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$. Por lo tanto, el Si es un semiconductor; el elemento mejora su conductividad eléctrica a altas temperaturas (a diferencia de los metales), y es un buen conductor del calor. Su dureza es alta: en la escala de Mohs alcanza el valor de 7.

El silicio puro y cristalino es de color gris con lustre metálico, es quebradizo y por molienda se transforma fácilmente a partículas pequeñas de polvo.

¹ Semiconductor: Sustancia no metálica que conduce la corriente eléctrica; su conductividad aumenta con la temperatura.

*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, polylab1@unam.mx

Material	Conductividad Eléctrica (S/cm)	Conductividad Térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Calor Específico (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	Punto de fusión (°C)
Plata (Ag)	63 × 10 ⁶	429	232	961.93
Cobre (Cu)	58.108 × 10 ⁶	400	385	1084.62
Oro (Au)	45.5 × 10 ⁶	317	128	1064.43
Silicio (Si)	4.5 × 10 ⁻⁴	148	700	1414.8
Politiofeno	1 × 10 ⁻¹	~ 4.4 (T amb.) 62.71 (27°C)	-----	>350
Polipirrol	2 × 10 ³	3.77 (10-60°C)	0.8 - 1.4	>300
Polianilina	4.62 × 10 ⁻¹	----	-----	>330
Poliacetileno	>1 × 10 ⁴	100.09 (27°C)	-----	327
Poli (p-fenileno)	10 ² - 10 ³	45.13 (27°C)	-----	-----
Poli (fenilo-vinilideno)	3-5 × 10 ³	-----	-----	190 -200
Grafeno	0.96 × 10 ⁸	5000	25 J mol ⁻¹ K ⁻¹	~3700 - 4000
Óxido de grafeno	6.6	8.8	----	~ 3600

Tabla 2. Comparación de la conductividad eléctrica, conductividad térmica, calor específico y punto de fusión de varios materiales inorgánicos y Si vs. materiales polímeros semiconductores sintéticos.

Cristaliza en la forma cúbica centrada en las caras (FCC), y presenta la estructura del diamante. Tiene cuatro electrones de valencia. Es un semiconductor eléctrico;¹ la resistencia eléctrica de los monocristales de Si cambia significativamente cuando se les aplica presión (estrés mecánico) que provoca el efecto piezoeléctrico, fenómeno de deformación que ocurre en determinados cristales naturales como el cuarzo o sintéticos, en los que la deformación en alguna de sus caras da como resultado una diferencia de potencial (voltaje).

Pierre Curie y su hermano Jacques descubrieron el fenómeno piezoeléctrico en el cuarzo y en la sal de Rochelle en 1880 y lo denominaron “efecto piezoeléctrico” (del griego *piezein*, “presionar”). Dada su capacidad de convertir la deformación mecánica en voltaje eléctrico, y el voltaje eléctrico aplicado en deformación mecánica, los cristales piezoeléctricos encuentran un vasto campo de aplicación en: transductores de presión, agujas para los reproductores de discos de vinilo, micrófonos, cristales resonadores para los relojes, osciladores electrónicos de alta frecuencia y generadores de chispas en encendedores.

El silicio dopado con boro se convierte en un superconductor con una temperatura de transición T_c igual a 0.4 K. La temperatura crítica T_c , es la temperatura por debajo de la cual los materiales semiconductores se convierten en superconductores.

En la producción de semiconductores, se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas a un semiconductor extremadamente puro con el fin de cambiar y mejorar sus propiedades eléctricas.

El silicio se clasifica químicamente como metaloide ya que dona o comparte sus cuatro electrones externos para formar cuatro enlaces como lo hace el carbono, y se combina con muchos elementos y compuestos. A diferencia del carbono acepta electrones adicionales y forma cinco o seis enlaces en su forma activa. El silicio tetravalente es químicamente poco activo, reacciona

con los halógenos en medio alcalino diluido. Solo reacciona con ácidos muy fuertes (los hiperácidos) como el nítrico combinado con fluorhídrico, y el trifluorometansulfónico. El silicio forma cadenas largas de polímeros que tienen propiedades útiles en muchas áreas de la medicina y como materiales selladores.

Abundancia (1)

El silicio (Si) es un elemento abundante en el universo, ocupa el octavo lugar. No aparece como un elemento puro en la naturaleza; se encuentra presente en forma de: polvos, arenas, en planetoides y planetas, en varias formas de sílica (SiO₂) o silicatos. El noventa por ciento de la corteza terrestre está formada de minerales tipo silicatos, por tanto el silicio ocupa el segundo lugar como el elemento más abundante en la tierra, puede llegar hasta el 28% en peso, solo después del oxígeno que es el más abundante. Las plantas usan al silicio para reforzar las paredes celulares y además nutre a los vegetales.

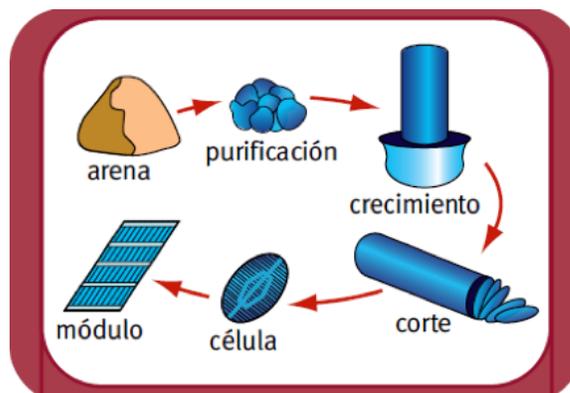


Figura 2. Esquema del proceso de obtención del silicio y su aplicación final en el módulo fotovoltaico, celda solar.

Aplicaciones Tecnológicas (1,7,19)

Las aleaciones de hierro-silicio (ferrosilicón) y aluminio-silicio (Al/Si) son muy importantes en la industria metalúrgica.

El silicio grado metalúrgico se prepara comercialmente a partir de sílica de alta pureza con carbono o madera en una estufa de arco eléctrico con electrodos de carbono a 1,900°C.



Si hay exceso de carbón



El silicio grado metalúrgico se usa principalmente en la industria del aluminio vaciado; el aluminio se emplea hasta en un 55% de la producción de silicio, y otra parte se va a la industria química para preparar sílice fría, como silanos y silicones.

Con el silicio de muy alta pureza (llamado 9 N grado electrónico) se producen semiconductores; este material se prepara por la técnica electrolítica repitiendo varias veces el proceso hasta alcanzar la pureza 9 N, o sea 99.999999%.

Otras Aplicaciones del Silicio (7,9)

Los compuestos del Si con oxígeno e hidrógeno resisten bien las altas temperaturas, por eso se emplean para producir utensilios para cocina, charolas para hornear y guantes de cocina.

Como se muestra en la Tabla 3, otros compuestos de silicio que contienen carbono llamados silicones tienen importantes aplicaciones en medicina, como implantes, válvulas, lentes de contacto. Materiales de construcción: los silicatos se emplean comercialmente como: arcilla, arena (SiO_2) y piedras de construcción, todos ellos materiales estructurales. Los silicatos se usan en la fabricación de cemento Portland, combinado con arena, grava y granito se tiene el cemento usado en las grandes



Figura 3. Piedra vena de cuarzo y areniscas, se emplean para la fabricación de vidrio.



Figura 4. Sílice (SiO_2) y cristobalita se emplean para la elaboración de cerámica fina.

Aplicaciones en la industria	Vidrios, porcelana, lubricantes, barnices, abrasivos, pinturas, adhesivos, impermeabilizantes, transductores
	Repelentes de agua
	Láseres con $\lambda = 456 \text{ nm}$
	Constituyente de las aleaciones de acero al silicio (Fe-C-Si)
Industria de la construcción	Ladrillos, esmaltes, hormigón, cemento Portland y cerámicas
Tecnología espacial	Celdas fotovoltaicas, sensores de radiación solar o radiómetros fotovoltaicos y radares
Industria electrónica	Transistores, celdas solares, semiconductores, microprocesadores, circuitos integrados sobre oblea de silicio y microdispositivos
Agricultura	Fertilizantes en forma de mineral primario rico en silicio
Medicina	Silicones: implantes de seno y lentes de contacto, prótesis valvulares cardíacas e implantes de mama

Tabla 3. Tabla de aplicaciones del silicio y sus compuestos [21].

construcciones. Materiales cerámicos y vidrio: los minerales base silicatos se usan para fabricar vidrio y cerámica, como vajillas y otras piezas de decoración, así como ladrillos refractarios.

Preparación de Silicio Grado Electrónico (1,2)

Para la construcción de dispositivos semiconductores es necesario un silicio de mayor pureza, silicio ultrapuro, que puede obtenerse por métodos físicos o químicos.

Los métodos físicos de purificación del *silicio metalúrgico* se basan en la mayor solubilidad de las impurezas en el silicio líquido, de forma que éste se concentra en las últimas zonas solidificadas.

El primer método usado de forma limitada para construir componentes de radar durante la segunda guerra mundial consiste en moler el silicio de forma que las impurezas se acumulen en las superficies de los granos; disolviendo éstos, parcialmente, se obtenía un polvo más puro.

La fusión por zonas: el primer método usado a escala industrial consiste en fundir un extremo de la barra de silicio y trasladar, lentamente, el foco de calor a lo largo de la misma de modo que el silicio vaya solidificando con una pureza mayor al arrastrar a la zona fundida gran parte de las impurezas. El proceso puede repetirse las veces que sea necesario hasta lograr la pureza deseada y luego cortar el extremo en el que se han acumulado las impurezas.

De la producción global de silicio, sólo una pequeña fracción, digamos del orden de una milésima parte, se vuelve a purificar para producir el llamado *silicio grado semiconductor* que es utilizado en la industria electrónica, donde los requerimientos de pureza del material son mucho mayores.

Los métodos químicos para purificar al silicio usados actualmente, se aplican a compuestos de silicio que sean más fáciles de purificar. Los compuestos comúnmente usados son el triclorosilano (SiHCl_3), el tetracloruro de silicio (SiCl_4) y el silano (SiH_4).

El proceso es el siguiente:

Primero el silicio metalúrgico se convierte en gas mediante un proceso químico. Para ello, el silicio metalúrgico sólido se hace reaccionar con ácido clorhídrico (HCl) a 300 °C en un reactor para obtener triclorosilano, según la reacción:



La clave del proceso es que, durante la reacción, las impurezas del silicio tales como Fe, Al, o B reaccionan con el HCl formando haluros (FeCl_3 , AlCl_3 y BCl_3). Estos compuestos se pueden separar del silicio realizando un proceso de destilación fraccionada, que consiste en la separación sucesiva de los líquidos de la mezcla del SiHCl_3 y los diversos haluros (impurezas), aprovechando la diferencia entre sus puntos de ebullición.

Finalmente, el SiHCl_3 ya purificado se hace reaccionar con hidrógeno a 1100 °C durante 200 – 300 horas mediante la siguiente reacción:



El proceso tiene lugar en el interior de grandes cámaras de vacío, en las que el silicio se condensa y se deposita sobre barras de polisilicio para obtener sobre ellas el silicio ya purificado.

Este silicio es ahora *silicio grado semiconductor* o silicio electrónico (EGS, por sus siglas en inglés: *Electronic Grade Silicon*). Este proceso es denominado proceso *Siemens*.

El silicio producido por éste y otros métodos similares se denomina silicio policristalino y típicamente tiene una fracción de impurezas de 0.001 ppm (partes por millón) o menor.

El segundo método para obtener silicio grado electrónico es el método *Dupont* que consiste en hacer reaccionar tetracloruro de silicio a 950 °C con vapores de zinc muy puros:



Este proceso produce un silicio de alta pureza, pero no es usado comercialmente pues su obtención es muy compleja y, además, resulta químicamente muy inestable.

Con el proceso *Siemens* y el método *Dupont* tenemos un material muy puro, pero no en forma cristalina. Para que un dispositivo electrónico (celdas solares, circuitos electrónicos, etc.) funcione eficientemente, es necesario que el material de partida sea cristalino y lo más libre posible de defectos.

La técnica más ampliamente usada para obtener monocristales de silicio es la conocida como crecimiento *Czochralski*. En esta técnica lo que se hace es fundir el silicio en un horno apropiado bajo atmósfera inerte e introducir en la fundición una “semilla”, esto es un monocristal de silicio con la orientación cristalina con la que se desea crecer el lingote. Simultáneamente, se rota la semilla respecto del crisol y se tira hacia arriba. Todo el proceso se con rapidez y temperatura controladas. Durante la fundición del Si se pueden introducir impurezas controladas; dependiendo de qué tipo sean, tendremos un Si de tipo *p* o de tipo *n*.

Los átomos de silicio se “pegan” a la semilla copiando la estructura cristalina de ésta. El silicio se comienza a solidificar a medida que sale de la fundición obteniéndose un lingote cilíndrico que puede llegar a las 6” pulgadas de diámetro y 1 a 2 metros de longitud. En este proceso se agregan al Si trazas de algún elemento del

grupo 15 de la Tabla Periódica, tal como el fósforo (≈ 1 ppm). Este material que contiene un exceso de electrones respecto del silicio puro se denomina **silicio tipo *n***; en este caso decimos que el silicio está dopado con fósforo. Cuando el Si se dopa con un elemento del grupo 13 de la Tabla Periódica tal como el boro, se obtiene el **silicio tipo *p***.

Si unimos estos dos tipos de materiales obtenemos una mezcla *p-n*, que no es más que el conocido diodo. Al unirlos se produce un acomodamiento de las cargas: los electrones en exceso en el lado *n* tienden a ir al lado *p*, donde hay faltantes de ellos.

Como resultado de este fenómeno, el lado *n* queda con una carga neta positiva debido a los núcleos de fósforo, y el lado *p* queda con una carga neta negativa debido al exceso de electrones. Se genera, de esta forma, un campo eléctrico en el interior del material. Este campo eléctrico lo que hace es empujar las cargas permitiendo que éstas lleguen a los contactos metálicos situados en la superficie.

Existe, además, otro método de purificación del lingote de Si, que es el denominado *Zona Flotante*. Consiste en re-fundir al lingote crecido por el método *Czochralski*, calentarlo en forma localizada y así sacar las impurezas a la superficie.

Dado que sólo hacen falta unos 100 micrones (0.1 mm) de silicio para obtener prácticamente todos los fotones, se corta el lingote en obleas de unos 300 micrones de espesor. Finalmente, con un ataque químico se elimina el daño superficial producido por el corte. Ya tenemos las obleas; lo que sigue es obtener a partir de ellas las celdas solares, los dispositivos electrónicos, los circuitos integrados, etc.

Por sus propiedades, el silicio monocristalino es el material base de la industria electrónica y microelectrónica, empleado para la fabricación de transistores, celdas solares y todo tipo de dispositivos semiconductores.

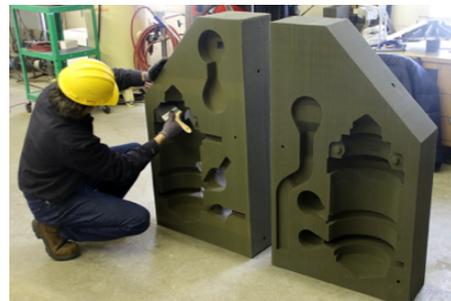


Figura 5. La arena sílicea se utiliza para la producción de moldes de fundición.



Figura 6. La piedra sílex es empleada en la fabricación de abrasivos.

Bibliografía

1. Martínez, M. *Materiales y materias primas. Silicio*. Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación tecnológica: Buenos Aires. 2011.
2. Mártel, I. *Silicio, la materia prima de dos revoluciones: la electrónica y la energética*. [Online], 2016. <https://blogs.publico.es/ignacio-martil/2016/11/18/silicio-la-materia-prima-de-dos-revoluciones-la-electronica-y-la-energetica/> (visitado abril 21, 2020).
3. Elementos. Elementos de la Tabla Periódica y sus propiedades. [Online]. <https://elementos.org/es/silicio> (visitado 20 de ago. de 2019).
4. Zhang, T.; Wu, X.; Luo, T. Polymer Nanofibers with Outstanding Thermal Conductivity and Thermal Stability: Fundamental Linkage between Molecular Characteristics and Macroscopic Thermal Properties. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 36, 21148-21159.
5. Proyecto de innovación para la enseñanza de la química. Tabla periódica de los elementos. [Online]. <http://quimicageneralpapimeunam.org.mx/tabla%20periodoca/TABLA%20PERIODICA.htm> (visitado abril 21, 2020).
6. Lenntech. Tratamiento y purificación del agua. Tabla periódica. Elementos. Silice. [Online]. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/si.htm> (visitado abril 21, 2020).
7. Rodríguez, M. El Silicio y los silicatos. [Online], 2011. (visitado abril 21, 2020) <http://depa.fquim.unam.mx/silicatos/Introduccion.html>
8. Singh, V.; Bougher, T. L.; Weathers, A.; Cai, Y.; Bi, K.; Pettes, M. T.; Mc Menamin, S.A.; Lv, W.; Resler, D.P.; Gattuso, T.R.; Altman, D.H.; Sandhage, K. H.; Shi, L.; Henry, A.; Cola, B. A. High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene. *Nat Nanotechnol.* **2014**, *9*, 384-390.
9. Lunn, B.A.; Unsworth, J.; Booth, N. G.; Innis P. C.; Determination of the thermal conductivity of polypyrrole over the temperature range 280-335 K. *J Mater Sci.* **1993**, *28*, 5092-5098.
10. Zhang, T.; Wu, X.; Luo T. Polymer Nanofibers with Outstanding Thermal Conductivity and Thermal Stability: Fundamental Linkage between Molecular Characteristics and Macroscopic Thermal Properties. *J Phys Chem C*. **2014**, *118*, 36, 21148-21159.
11. El grafeno: propiedades y aplicaciones. Graphenano nanotechnologies: Murcia. [Online], 2017 (visitado abril 21, 2020). <https://www.graphenano.com/uploads/2017/11/Que-es-el-grafeno.pdf>
12. Yang, Y.; Cao, J.; Wei, N.; Meng, D.; Wang, L.; Ren, G.; Yan, R.; Zhang, N. Thermal Conductivity of Defective Graphene Oxide: A Molecular Dynamic Study. *Molecules*. **2019**, *24*, 1103-1112.
13. Ficha de datos de seguridad de materiales. Graphene Oxide. Graphenea S.A.: San Sebastián. [Online], 2012 (visitado abril 21, 2020). https://uwaterloo.ca/giga-to-nanoelectronics-centre/sites/ca.giga-to-nanoelectronics-centre/files/uploads/files/graphene_oxide.pdf
14. Productos. Reduced Graphene Oxide. Graphenea. [Online], (visitado abril 21, 2020). <https://www.graphenea.com/products/reduced-graphene-oxide-1-gram>
15. Skotheim, T.A.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. CRC Press: Boca Raton FL. 2007.
16. Ziadon, K. M.; Saadon, W.T. Study of the electrical characteristics of polyaniline prepared by electrochemical polymerization. *Energy Pro.* **2012**, *19*, 71-79.
17. Chen, CH. Thermal and morphological studies of chemically prepared emeraldine-base-form polyaniline powder. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 8.
18. Olmedo, J; Farías B.; Hernández, C.; Pérez, F.; Vega, A.; Zaragoza, A. Síntesis y propiedades eléctricas de biocompositos polianilina/carragina. *Memorias Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria*, Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua: Chihuahua, Chih. **2013**.
19. Bustillo, M. A. Las rocas silíceas como materia prima en la industria actual. Rocas Industriales y Ornamentales. *Boletín Geológico y Minero*. **1989**, Vol. 100-6. 1102-1111.
20. Guzmán, F. Cosechador de energía. Electricidad basada en el ruido urbano o ambiental. *Gaceta Digital UNAM*, [Online], **2015**, 4672 <https://boletinboces.wordpress.com/2015/02/24/> (visitado abril 21, 2020)
21. Clarson S. J.; Semlyen, J. A. *Siloxane polymers*. Englewood Cliffs, Prentice Hall: N.J., 1993.