

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ruža Domić

**Smanjivanje energijskog procjeka u siliciju i
germaniju primjenom posmičnog naprezanja**

Zagreb, 2024.

Ovaj rad izrađen je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Damjana Pelca te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023./2024.

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Energijske vrpce i energijski procjep	2
1.2	Poluvodiči direktnog i indirektnog procjepa	5
1.3	Elektronska svojstva i kristalografska struktura silicija i germanija	7
2	Prijelaz u metalnu i supravodljivu fazu	9
2.1	Uloga simetrije kristala	11
3	Materijali i metode	12
3.1	Uzorci	13
3.2	Laueova difrakcija rendgenskih zraka	14
3.3	Uniaksijalno naprezanje i tlačna ćelija	15
3.3.1	Elastična i plastična deformacija i tenzor naprezanja	16
3.4	Veza između energijskog procjepa i propusnog napona diode	19
3.5	Veza između energijskog procjepa i otpornosti intrinzičnih poluvodiča	20
3.6	Obrada podataka	21
4	Rezultati i rasprava	21
4.1	Silicijska dioda	21
4.2	Monokristal germanija	23
5	Zaključak	26
6	Zahvale	27
	Popis literature	28
7	Sažetak	31
8	Summary	32

1 Uvod

Poluvodička industrija okosnica je moderne tehnologije, budući da su poluvodiči ključni materijali u proizvodnji elektroničkih i optoelektroničkih uređaja. Razumijevanje elektronskih svojstava poluvodiča i mogućnost manipulacije njima stoga je od velikog značaja u granama poput mikroelektronike i fotonike. Jedna od tehnika korištenih u proučavanju ovih svojstava kroz povijest je primjena mehaničkog naprezanja, a istraživanja u ovom području datiraju još iz šezdesetih godina prošlog stoljeća [1]. Ova tehnika se tada koristila za ispitivanje različitih svojstava poluvodiča, uključujući simetrije, degeneracije i efektivne mase nositelja naboja, koje opisuju zakrivljenost vrpce, kao i utjecaj smjera naprezanja na kvantizaciju i cijepanje energijskih vrpce.

U novijim radovima [2] pokazano je da se naprežanjem energijski procjep u siliciju može smanjiti do 22% te da manipulacija energijskim procjepom utječe na različita svojstva materijala. Utvrđeno je da se uniaksijalnim naprežanjem može smanjiti koeficijent apsorpcije silicija, što kroz Kramers-Kronigove relacije nalaže promjenu indeksa loma. Anizotropnim naprežanjem silicijskih optičkih vlakana postignuto je smanjenje energijskog procjepa za gotovo 50% [3]. Općenito, uočeno je da porast naprezanja smanjuje energijski procjep i pomiče optički aktivne fonone prema crvenom dijelu spektra, a i teorijski je predviđeno da indirektni procjep u siliciju omogućuje apsorpciju svjetlosti kroz prijelaze između vrpce blizu infracrvenog područja [4, 5].

U eksperimentalnim istraživanjima naprezanja filmova germanija na supstratu silicija [6], Ramanovom spektroskopijom uočen je prijelaz iz poluvodiča s indirektnim u poluvodič s direktnim procjepom pri efektivnoj deformaciji od 5.7%. Pri deformacijama od 3% uočen je pojačan pomak k crvenom (engl. *redshift*) na niskim temperaturama. Zbog razlika u efektivnoj masi nositelja naboja, procjenjuje se da je potrebna vlačna deformacija od oko 8 % kako bi se veći broj elektrona našao u direktnoj vodljivoj vrpce na sobnoj temperaturi.

Teorijska predviđanja elektronskih svojstava materijala isprva su objašnjavana semiempirijski pomoću $k \cdot p$ perturbacijske teorije, empirijskih pseudopotencijala i aproksimacije čvrste veze [7]. Međutim, s razvojem teorije funkcionala gustoće (engl. *density functional theory*), teorijski rezultati su značajno napredovali. Osnove teorije postavljene su 1964. godine, kada su Hohenberg i Kohn [8] pokazali da se energija elektrona koji se giba u vanjskom potencijalu može izraziti kao jedinstveni funkcional gustoće elektrona. Praktični računi unutar ovog formalizma uključuju rješavanje samosuglasnih Kohn-Sham jednadžbi i primjenu Born-Oppenheimer aproksimacije. Ovi izračuni

iz prvih principa, bez prilagodbi parametara, vrlo uspješno objašnjavaju ponašanje materijala pod visokim tlakom, uključujući strukturne promjene, fazne prijelaze i vibracije rešetke [9] te se na predviđanjima ove teorije temelji i naše istraživanje.

Pomoću teorije funkcionala gustoće pokazano je da je u elementima 14. skupine moguće uočiti fazni prijelaz iz poluvodiča indirektnog procjepa u poluvodič direktnog procjepa, kao i u potpunosti zatvoriti energijski procjep kada su poluvodiči uniaksijalno ili biaksijalno naprezani u različitim kristalografskim smjerovima [10, 11]. Eksperimentalna potvrda ovih teorijskih rezultata bila bi od velikog fundamentalnog i tehnološkog značaja. Glavni izazov eksperimenta leži u praktičnim ograničenjima postizanja visokog i kontroliranog mehaničkog naprezanja, te mjerenja energijskog procjepa u deformiranim materijalima, zbog čega je praktičnije mjeriti procjep indirektno, kao što je napravljeno u našem istraživanju.

U nedavnim teorijskim istraživanjima pokazalo se da je izolatorima ($E_g \approx 6$ eV) velikim napreznjem moguće procjep toliko smanjiti da postanu metali i supravodiči [12]. Slična pojava uočena je i kod dopiranih poluvodiča na niskim temperaturama [13]. Potaknuti ovim istraživanjima, naš je cilj sistematično istražiti kako se kristali nedopiranih poluvodiča ponašaju pod utjecajem uniaksijalnog naprezanja na sobnoj temperaturi.

Najprije ćemo uvesti pojmove energijskih vrpca i energijskog procjepa, objasniti uzroke i posljedice njihovog nastanka i značaj u određivanju svojstava materijala. Zatim ćemo navesti svojstva silicija i germanija, poluvodiča koji su u fokusu našeg istraživanja. Također ćemo detaljnije elaborirati dosadašnja eksperimentalna i teorijska istraživanja u kojima je proučavan utjecaj naprezanja na svojstva materijala, čime je cilj demonstrirati kako ovo istraživanje nadilazi već poznate rezultate. Naposljetku, predstaviti ćemo eksperimentalne metode i rezultate istraživanja, gdje ćemo u detalje izložiti pripremu uzoraka silicija i germanija, svojstva tlačne ćelije korištene za uniaksijalno napreznje, kao i tehnike korištene za proučavanje promjena energijskog procjepa, te ćemo diskutirati efikasnost smanjenja energijskog procjepa primjenom naprezanja.

1.1 Energijske vrpce i energijski procjep

Na svakom atomu elektroni popunjavaju energetske nivoe u skladu s Paulijevim principom isključenja počevši od orbitale najniže energije. Elektrone u posljednjoj (djelomično ili u potpunosti) popunjenoj orbitali nazivamo valentnim, a sve ostale elektrone dubokim. Duboki elektroni i jezgra

zajedno čine ionski ostatak. U Drudeovom i Sommerfeldovom modelu [14] zanemareni su duboki elektroni, stoga njima nije moguće opisati električna svojstva kristala s kovalentnom vezom u kojima su elektroni lokalizirani. Čak ni elektroni u metalima nisu u potpunosti slobodni nego se nalaze u potencijalu kristalne rešetke. U prvoj aproksimaciji ukupan potencijal možemo zapisati kao

$$U(\mathbf{r}) = U_{ion}(\mathbf{r}) + U_{el}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

gdje je U_{ion} lokalni statički potencijal od svih ionskih ostataka, a U_{el} usrednjeni potencijal preko kojeg promatrani elektron međudjeluje s ostalima. Zbog periodičnosti kristalne rešetke potencijal zadovoljava uvjet:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{t}_m) \quad (2)$$

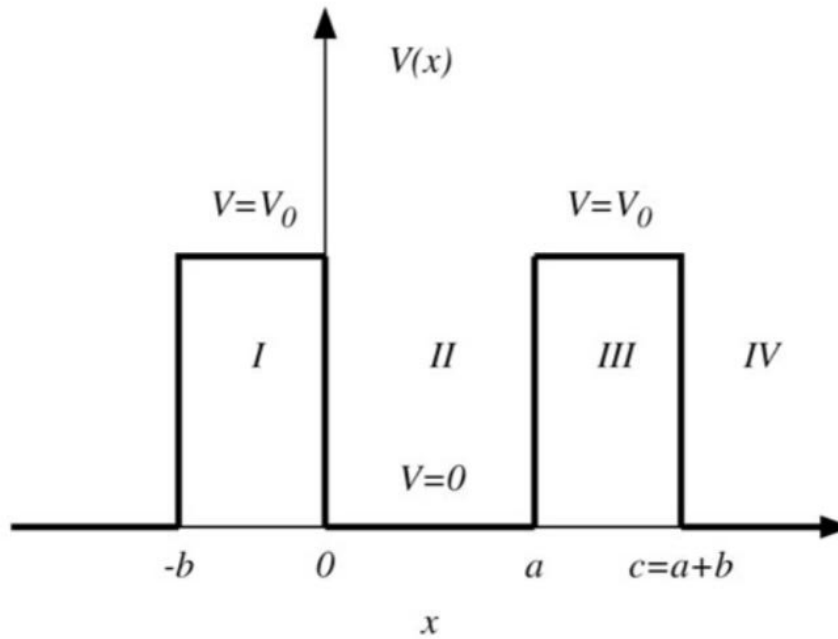
gdje je \mathbf{t}_m proizvoljan vektor translacije kristalne rešetke. Hamiltonijan također posjeduje periodičnost kristalne rešetke, stoga se u skladu s Blochovim teoremom rješenja (valne funkcije) mogu zapisati u formi:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

gdje je $u_{\mathbf{k}}$ funkcija koja posjeduje periodičnost rešetke, a \mathbf{k} valni vektor koji poprima diskretne vrijednosti dopuštene nametnutim Born-von Kármánovim rubnim uvjetima. Tada Schrödingerova jednadžba za Blochovu funkciju $u_{\mathbf{k}}$ izgleda kao:

$$\left[\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e} - \frac{i\hbar^2}{m_e} \mathbf{k} \cdot \nabla - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

Postoji beskonačno mnogo rješenja jednadžbe 4 za svaki valni vektor, ona su označena indeksom n i predstavljaju energijske vrpce. Energijske vrpce nastaju kao posljedica Paulijevog principa isključenja kada se atomi približe kako bi formirali kristal, te periodičnosti ukupnog potencijala. Kako bismo ilustrirali kvantnomehanički proces nastanka vrpce, možemo promotriti jednostavan jedno-dimenzionalni Kronig-Penney model, odnosno, periodički potencijal konačno dubokih pravokutnih jama (slika 1).

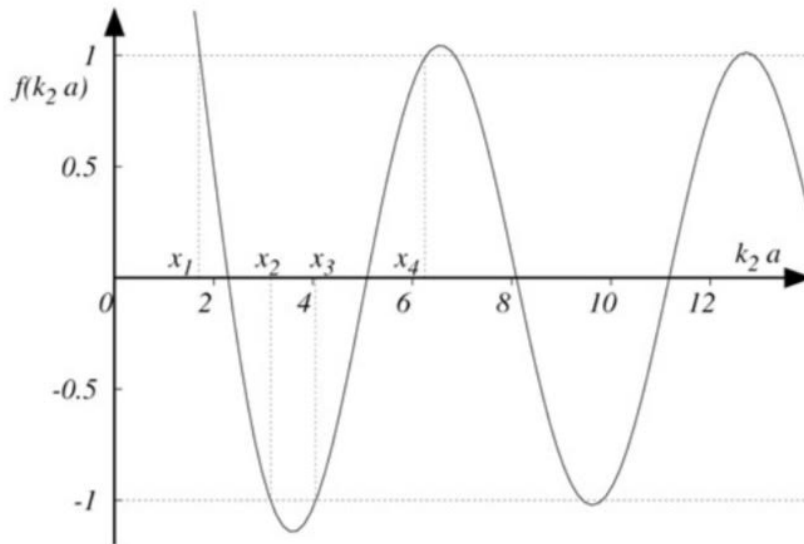


Slika 1: Kronig-Penney potencijal. Aproksimacija efektivnog periodičnog potencijala elektrona u kristalu. [15]

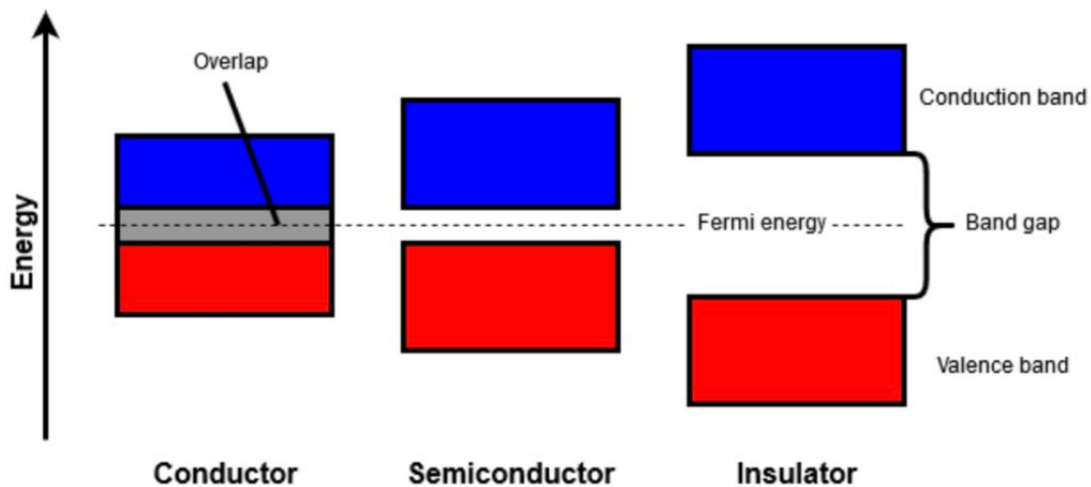
Rješavanjem Schrödingerove jednačbe i nametanjem rubnih uvjeta kontinuiranosti valne funkcije i njene derivacije na granicama potencijala dobivamo uvjet:

$$\frac{mV_0ba}{\hbar^2k_2a}\sin(k_2a) + \cos(k_2a) = \cos(ka) \quad (5)$$

gdje je $k_2^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, a k predstavlja periodičnost Bravaisove rešetke. Rješenje jednačbe 5 prikazano je na slici 2. Budući da su vrijednosti funkcije kosinus ograničene na ± 1 , ekstremalna vrijednost koju k može poprimiti je $k = \pm \frac{n\pi}{a}$, gdje je n prirodan broj. Energijski spektar sastoji se od dopuštenih energijskih vrpca koje su razdvojene procjepima. Procjep predstavlja raspon energija gdje gustoća stanja elektrona iščezava. Vidljivo je da se energijski procjep pojavljuje na granicama Brillouinovih zona u kristalu. Član $\frac{mV_0ba}{\hbar^2k_2a}\sin(k_2a)$ pada s porastom k_2a čime se širina dozvoljenih energijskih stanja povećava, a procjep postaje uži. Po energiji procjepa možemo razlikovati vodiče, poluvodiče i izolatore.



Slika 2: Grafičko rješenje jednadžbe 5. Regije $[x_1, x_2]$ i $[x_3, x_4]$ predstavljaju dozvoljene energije, a regija $[x_2, x_3]$ pojas zabranjenih energija (energijski procjep), funkcija $f(k_2 a)$ predstavlja lijevu stranu jednadžbe 5 [15]



Slika 3: Usporedba veličine energijskog procjepa u vodičima, poluvodičima i izolatorima. Crtkanom linijom označena je Fermijeva energija, odnosno kemijski potencijal pri temperaturi 0 K [16]

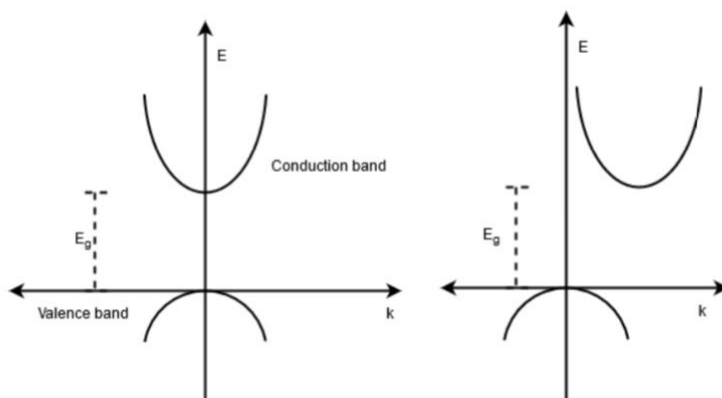
1.2 Poluvodiči direktnog i indirektnog procjepa

Najviša popunjena vrpca u osnovnom stanju naziva se valentnom, a najniža prazna vrpca vodljivom. U metalima se vodljiva i valentna vrpca preklapaju (slika 3), nema energijskog procjepa, elektroni nisu vezani i stoga su metali dobri vodiči. U poluvodičima i izolatorima su vodljiva i valentna vrpca

razdvojene procjepom reda veličine 1 – 4 eV. Potpuno puna ili potpuno prazna vrpca ne mogu voditi struju. Kada su elektroni pobuđeni iz valentne vrpce u vodljivu, u valentnoj vrpici nastaje šupljina koja je efektivno pozitivno nabijena, odnosno, stvaraju se elektron - šupljina parovi. Karakteristika poluvodiča su dvije vrste nositelja naboja: elektroni u vodljivoj vrpici i šupljine u valentnoj vrpici.

U siliciju i germaniju je vrh valentne vrpce na valnom vektoru $\mathbf{k}_v = 0$, dok je dno vodljive vrpce na $\mathbf{k}_c \neq 0$. Ovakvi poluvodiči nazivaju se poluvodičima indirektnog procjepa. Indirektni procjep vidljiv je u mjerenjima otpora uzorka. Da bi se pobudili elektroni iz valentne u vodljivu vrpcu potrebna je promjena valnog vektora, odnosno promjena impulsa elektrona posredovana fononima zbog čega je proces nastanka elektron - šupljina para u poluvodičima indirektnog procjepa jako spor.

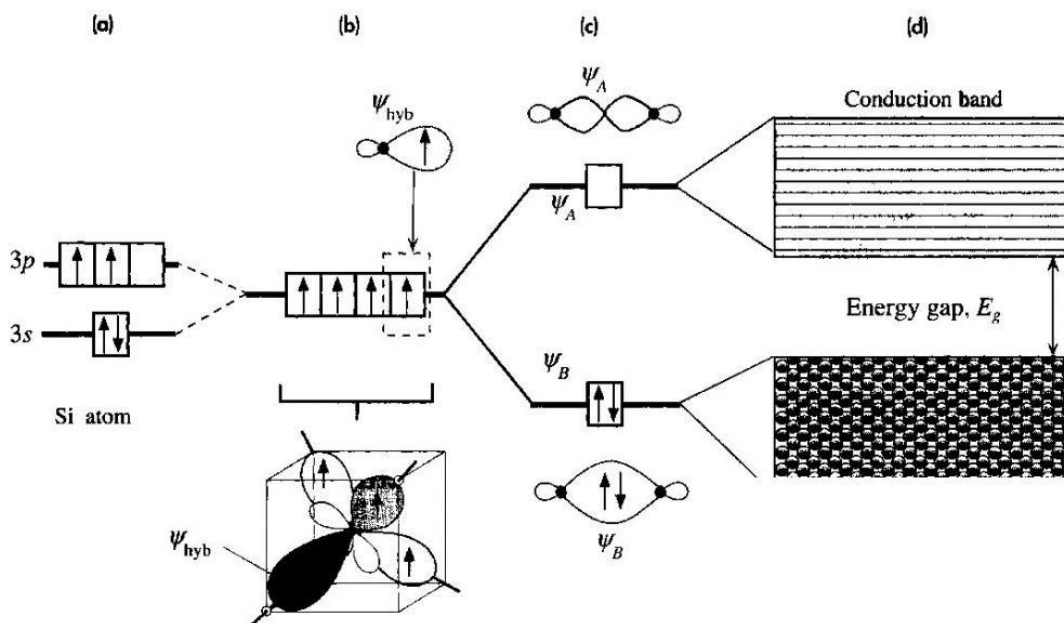
U slučaju kada se dno vodljive i vrh valentne vrpce nalaze na istom valnom vektoru govorimo o poluvodičima direktnog procjepa (slika 4). U njima je moguće pobuditi elektron iz vodljive u valentnu vrpcu posredovanjem fotona čija je energija jednaka energiji procjepa. Takvi su na primjer GaAs i InSb. U poluvodičima indirektnog procjepa i rekombinacija elektrona i šupljina te produkcija fotona značajno je sporija nego u poluvodičima direktnog procjepa, stoga se oni rijetko koriste za proizvodnju optičkih uređaja. No, u teorijskim istraživanjima [11] je pokazano da je primjenom napreznja moguće doći do prijelaza iz poluvodiča indirektnog u poluvodič direktnog procjepa što vodi do poboljšanja njihovih svojstava.



Slika 4: Kvalitativne razlike direktnog i indirektnog procjepa u poluvodičima[16]

1.3 Elektronska svojstva i kristalografska struktura silicija i germanija

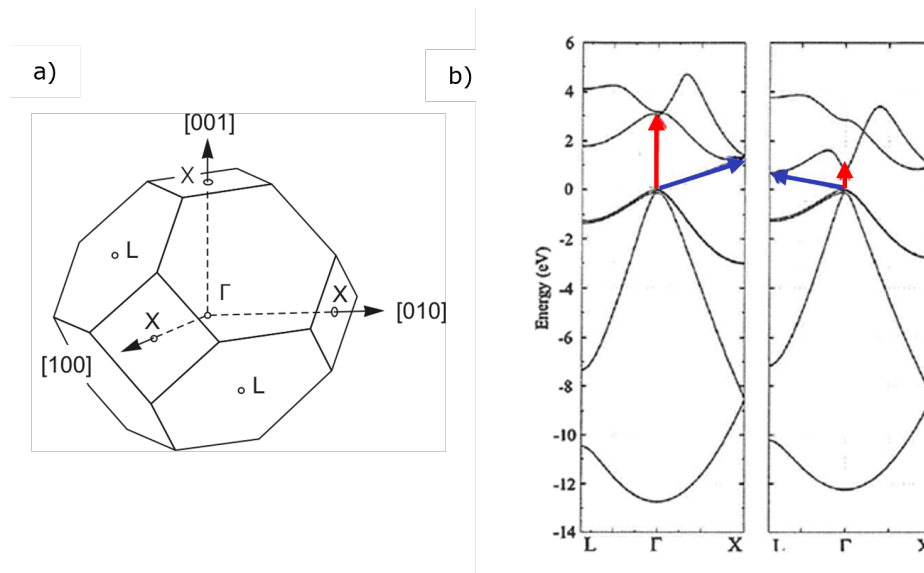
Poluvodiči od interesa u našem istraživanju su silicij (Si) i germanij (Ge) koji su primjeri kovalentnih kristala. Unutarnje ljuske u siliciju i germaniju su popunjene, i ostaju gotovo nepromijenjene kada ovi atomi formiraju kristalnu strukturu. Međutim, elektroni u vanjskim ljuskama, udaljenijim od jezgre, snažno međudjeluju kada se atomi približe jedni drugima. Iako je s orbitala posljednje ljuske popunjena (slika 5a) i ne bi trebala sudjelovati u vezanju, blizina u energiji s i p orbitala dovodi do stvaranja četiri sp^3 hibridne orbitale. Ove orbitale usmjerene su tako da su međusobno maksimalno udaljene, pod kutom 109.5° jedna u odnosu na drugu. Svaka od četiri orbitale sadrži po jedan elektron, što omogućuje vezanje s četiri druga atoma u tetraedarsku strukturu (slika 5b).



Slika 5: a) Elektronska konfiguracija posljednje djelomično popunjene ljuske u atomu silicija. b) sp^3 hibridizacija i nastanak četiri djelomično popunjene orbitale. c) *Bonding* i *anti-bonding* vezanje. d) Formiranje vodljive i valentne vrpce razdvojene energijskim procjepom. [17]

Interakcijom hibridnih orbitala nastaju *bonding* i *anti-bonding* molekulske orbitale Ψ_B , odnosno Ψ_A čije su energije E_B i E_A (slika 5c). *Bonding* orbitale imaju nižu energiju pa je energijski povoljnije da se one prve popunjavaju stvarajući N energijskih nivoa koji formiraju vrpcu koja se naziva valentnom, jer sadrži valentne elektrone i u potpunosti je popunjena. Nasuprot tome, interakcijom *anti-bonding* orbitala nastaje vodljiva vrpca koja ostaje prazna. Vodljiva i valentna vrpca razdvojene su energijskim procjepom (slika 5d), koji određuje poluvodička svojstva materijala. Na slici 6a

prikazana je struktura energijskih vrpca silicija i germanija. Na sobnoj temperaturi ($T=300\text{ K}$) energijski procjep silicija iznosi $E_g = 1.12\text{ eV}$, dok je za germanij $E_g = 0.66\text{ eV}$ [18]. Vidljivo je da je direktni energijski procjep germanija za samo 0.14 eV viši u energiji od indirektnog procjeka, što otvara mogućnost prijelaza iz poluvodiča indirektnog u poluvodič direktnog procjeka.



Slika 6: a) Prva Brillouinova zona (Wigner-Seitzova ćelija u recipročnom prostoru) kristala FCC kristalografskog sustava, zajedno s točkama visoke simetrije Γ , X i L . Točka Γ predstavlja središte ćelije, dok su točke L i X središta šesterokuta i kvadrata od kojih se sastoji zarubljeni oktaedar. Pozitivni smjerovi osi označeni su pomoću Millerovih indeksa [19]. b) Struktura energijskih vrpca u siliciju (lijevo) i germaniju (desno). Crvenom strelicom označena je energija direktnog procjeka koja za Si iznosi 4.2 eV , a za Ge 0.8 eV , dok plava strelica označava energiju indirektnog procjeka. U točki Γ nalazi se vrh valentne vrpce silicija i germanija. Točke L i X predstavljaju pozicije minimalne energije vodljivih vrpca u germaniju i siliciju[20].

Ovakva elektronska struktura određuje i karakterističnu kristalnu strukturu elemenata 14. skupine koji kristaliziraju u dijamantnu rešetku. Dijamantna rešetka je dio FCC (engl. *face-centered-cubic*) kristalografskog sustava i može se promatrati kao dvije FCC rešetke pri čemu je jedna pomaknuta za četvrtinu prostorne dijagonale druge. Zbog ovog pomaka, rezultirajuća rešetka nije Bravaisova, jer ne postoji primitivna ćelija koja bi generirala cijeli kristal.

Baza dijamantne rešetke se sastoji od dva atoma smještena na pozicijama $(0, 0, 0)$ i $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

Prva Brillouinova zona FCC kristalografskog sustava ima oblik zarubljenog oktaedra prikazanog na slici 6a, sa središtem u točki Γ ($\mathbf{k}=(0, 0, 0)$).

U točki Γ nalazi se vrh valentne vrpce silicija i germanija. Zbog specifičnih simetrija kristalne rešetke i njezine periodičnosti postoje točke koje se nakon djelovanja nekih transformacija pres-

likavaju u sebe same. Takve točke nazivaju se točkama visoke simetrije. Dijagrami strukture energijskih vrpca najčešće se prikazuju duž pravaca koji spajaju središte prve Brillouinove zone (ili Wigner-Seitzove ćelije) i točke visoke simetrije. Neke od točaka visoke simetrije su točka Γ i točke X i L sa slike 6b. Dno vodljive vrpce silicija je u točki X , dok je dno vodljive vrpce germanija u točki L . Budući da se one nalaze na valnim vektorima različitim od nule, silicij i germanij su poluvodiči indirektnog procjepa, no, njihova specifična struktura i jaka usmjerenost orbitala pruža mogućnost manipulacije elektronskim svojstvima uključujući i potencijalni prijelaz u poluvodič direktnog procjepa pod određenim uvjetima, kao što je primjena uniaksijalnog naprezanja u različitim kristalografskim smjerovima.

2 Prijelaz u metalnu i supravodljivu fazu

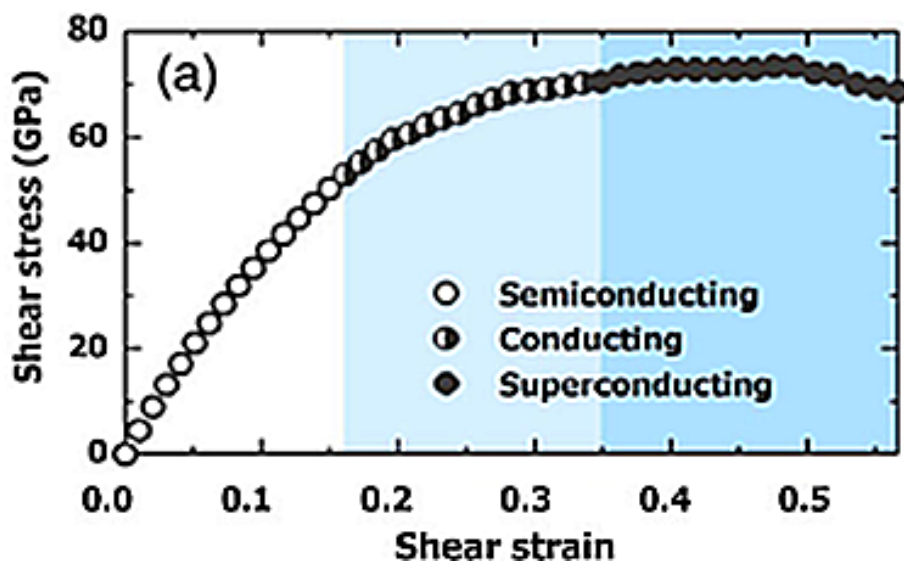
Pokušaji dobivanja supravodljivih materijala iz poluvodiča sežu u šezdesete godine prošlog stoljeća, kada Gurevich, Larkin i Firsov [21] teorijski predviđaju supravodljivi prijelaz kod jako dopiranih poluvodiča. Eksperimentalno je potvrđeno i da je moguće manipulirati transportnim svojstvima jako dopiranog dijamanta (filmovi dijamanta dopirani atomima bora) te su uočeni metal-izolator prijelaz i prijelaz u supravodljivu fazu pri slabim magnetskim poljima kroz mjerenja transverzalnog i longitudinalnog otpora [22].

Osim dopiranja, jedan od pristupa bila je i primjena visokog hidrostatskog tlaka. Pokazano je da se pod visokim tlakom mijenjaju sva svojstva materijala, kako električna tako i magnetska, strukturalna i kemijska. Na primjer, pri tlaku od 150 GPa i na temperaturama između 180 i 295 K dolazi do strukturnih promjena u vodikovom sulfidu H_2S i zbog jakog elektron-fonon vezanja i velikih frekvencija fonona dolazi do visokotemperaturnog supravodljivog prijelaza [23]. Također, proučavano je i djelovanje visokog tlaka na antiferomagnetske kvazi-jednodimenzionalne izolatore i uočen je strukturni prijelaz iz monoklinske u ortorompsku strukturu, uz metal-izolator prijelaz pri tlaku od 2 GPa te mogući prijelaz u supravodljivu fazu za tlakove iznad 30 GPa [24].

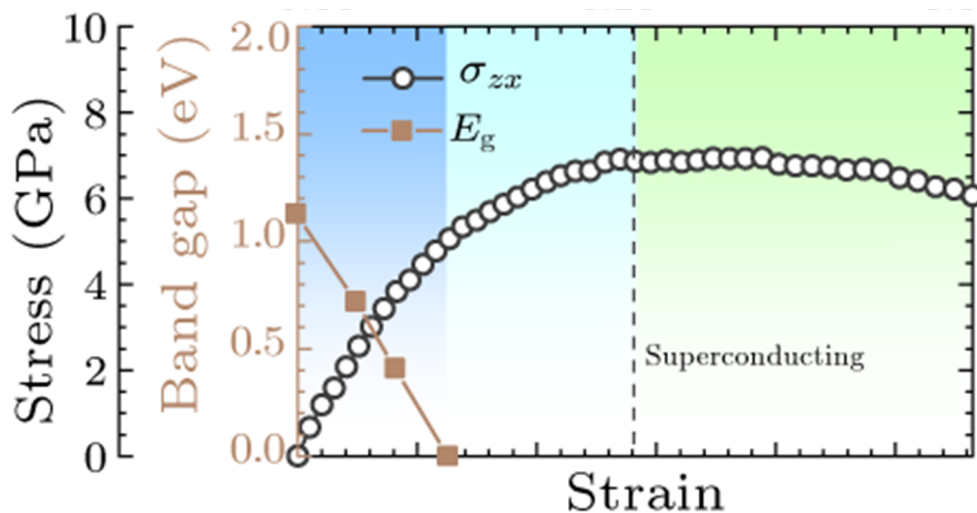
Nedavna teorijska istraživanja u formalizmu perturbativne teorije funkcionala gustoće [12] pokazuju da je i nedopirani dijamant moguće dovesti u supravodljivu fazu velikim naprezanjem (slika 7) budući da uniaksijalno naprezanje vodi do lakše metalizacije. Dijamant je, kao i silicij i germanij kovalentni kristal iste kristalne strukture, no, razlikuje se od njih po tome što može prijeći u grafit pod visokim tlakom te zbog promjena u vezanju lakše dolazi u supravodljivu fazu.

Eksperimentalno je utvrđeno da prilikom deformacije silicija dolazi do različitih strukturnih promjena [13]: od dijamantne, preko jednostavne heksagonalne do gusto pakirane heksagonalne rešetke. Silicij je u fazi jednostavne heksagonalne rešetke supravodljiv pri hidrostatskom tlaku od 15 GPa i temperaturi od 8.2 K, dok je silicij s dijamantnom rešetkom supravodljiv kada je dopiran atomima bora i pri temperaturama koje su red veličine niže. U računima pomoću teorije funkcionala gustoće u aproksimaciji lokalne gustoće utvrđeno je da u uniaksijalno deformiranom siliciju dolazi do metalizacije, zatvaranja energijskog procjepa i prijelaza u supravodljivu fazu (slika 8).

Sa slika 7 i 8 vidljivo je da teorija slično opisuje prirodu ponašanja različitih sustava, dijamanta (izolator) i silicija (poluvodič), pod velikim naprežanjem: smanjivanje i zatvaranje energijskog procjepa, prijelaz u metalnu fazu, porast gustoće stanja elektrona oko Fermijeve energije i jačanje elektron-fonon vezanja, te naposljetku, pod dovoljno velikim naprežanjem, prijelaz u supravodljivu fazu. Slično je uočeno i u silicijevom karbidu, no prijelazi se javljaju na većim naprežanjima nego u siliciju, što se može potencijalno objasniti činjenicom da silicijev karbid ima skoro tri puta veći energijski procjep od silicija ($E_g = 3.26$ eV) [25]. Jednako je vidljivo da se prijelazi u dijamantu događaju pri punom većem naprežanju u usporedbi sa silicijem. Ova teorijska predviđanja daju naslutiti da poluvodiči i izolatori s dijamantnom strukturom slijede slična ponašanja kada se na njih djeluje velikim mehaničkim naprežanjem.



Slika 7: Fazni dijagram dijamanta dobiven računima unutar teorije funkcionala gustoće (DFT). Postupnom deformacijom smanjuje se i zatvara energijski procjep. Daljnjim povećanjem naprežanja dolazi do nakupljanja većeg broja elektrona oko Fermijeve energije. Kada gustoća stanja elektrona dovoljno naraste i kada elektron-fonon vezanje uslijed deformacije postane jače, dijamant prelazi u supravodljivu fazu. [12]



Slika 8: Fazni dijagram silicija. Teorija predviđa zatvaranje energijskog procjepa i prijelaz deformiranog silicija u metalnu fazu. Povećanjem naprezanja povećava se gustoća stanja elektrona oko Fermijeve energije čime raste i metaličnost silicija. Dodatnim porastom naprezanja silicij prelazi u supravodljivu fazu. [13]

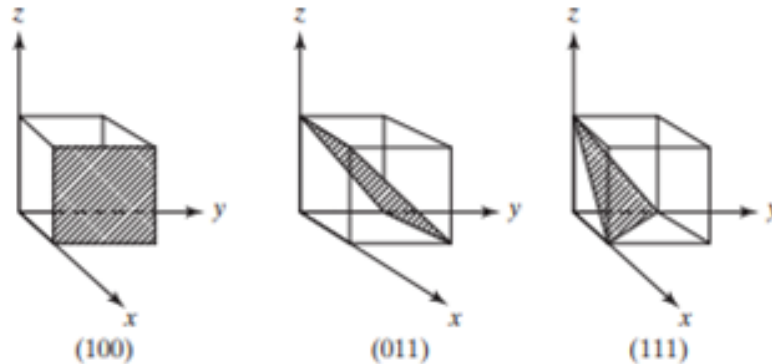
Očekuje se porast temperature supravodljivog prijelaza kada je materijal izložen visokom hidrostatskom tlaku ili kada je uniaksijalno naprežan jer time dolazi do promjene volumena o kojem ovisi gustoća stanja na Fermijevoj energiji, kao i efektivne interakcije elektrona kroz elektron - fonon vezanje. U ovom radu fokus je stavljen na sistematsko promatranje promjene energijskog procjepa uzrokovane deformacijom nedopiranog silicija i germanija pri sobnoj temperaturi, za što trenutno nisu dostupna eksperimentalna istraživanja.

2.1 Uloga simetrije kristala

Simetrijska svojstva kristala s dijamentnom rešetkom nalažu da naprežanje duž različitih kristalografskih ravnina neće imati jednake efekte na promjenu svojstava kristala jer zbog prostorne strukture sp^3 hibridnih orbitala različiti smjerovi nisu ekvivalentni. Asimetrija u rasporedu orbitala dovodi do razlika u svojstvima materijala duž različitih smjerova. Posljedica toga vidljiva je između ostalog i pri deformacijama zbog uniaksijalnog naprežanja. Orijehtacija kristala i smjerova kristalografskih ravnina označava se sistematično pomoću Millerovih indeksa.

Općenito, ravnina (abc) presijeca osi x , y i z na udaljenosti $\frac{1}{a}$, $\frac{1}{b}$ i $\frac{1}{c}$ konstanti rešetke od ishodišta. Brojevi a , b i c nazivaju se Millerovi indeksi. Uobičajeno se uglatim zagradama $[abc]$ označava smjer kristala okomit na ravninu (abc) . Uzmimo prvu kristalografsku ravninu na slici 9, odnosno

(100). Takva ravnina presijeca os x na udaljenosti od jedne konstante rešetke, dok osi y i z presijeca u beskonačnosti. Smjer $[100]$ odgovara pozitivnom smjeru osi x , kako je naznačeno i na slici 6a, uz smjerove $[010]$ i $[001]$ koji odgovaraju redom pozitivnim smjerovima osi y i z .



Slika 9: Ilustracija kristalografskih ravnina. Kockom je predstavljena jedinična ćelija u kristalu, a zatamnjene površine su određene kristalografske ravnine. [18]

Iako je u teoriji $[11\bar{2}]$ smjer kod kojeg se jasno manifestira istraživani efekt ([12, 13]), mi smo odabrali proučavati smjerove $[111]$ i $[110]$ u monokristalu germanija i $[110]$ u siliciju.

3 Materijali i metode

Kako bi se mogao proučavati utjecaj uniaksijalnog napreznja na svojstva silicija i germanija, nužno je pažljivo pripremiti uzorke. S obzirom na to da je efekt koji istražujemo osjetljiv na smjer napreznja, korištena je Laueova difrakcija rendgenskih zraka za određivanje kristalografskih ravnina u kristalu.

Energijski procjep nije mjeren izravno, nego preko veličina s kojima ga je lako povezati i koje se lakše mjere. Za mjerenja sa silicijskom diodom, energijski procjep je određen putem odnosa s propusnim naponom diode koristeći jednadžbu diode. Za monokristal germanija uspostavljena je veza između otpornosti (otpora) i energijskog procjeka u intrinzičnim poluvodičima.

Pružena je osvrt na metodu uniaksijalnog napreznja kao oprobanoj tehnici za određivanje svojstava materijala u različitim područjima istraživanja te je predstavljena tlačna ćelija korištena u našem istraživanju. Uz razumijevanje kontroliranja primjene velikog napreznja, važno je razumjeti i kako proučavani materijali na mikroskopskoj razini odgovaraju na napreznje, zbog čega ćemo se

osvrnuti na vrste deformacije materijala te dijagrame naprezanja čija će analiza pružiti daljnji uvid u ponašanje silicija i germanija, što je ključno za tumačenje dobivenih rezultata.

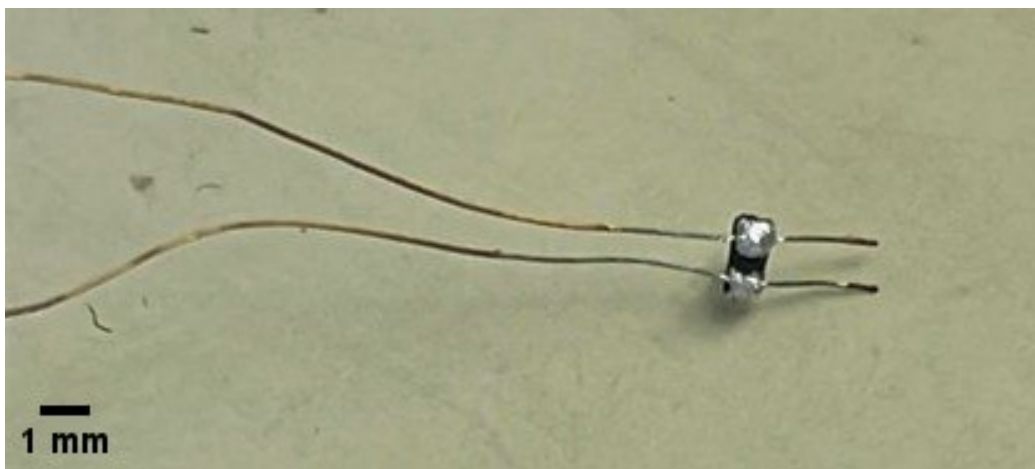
3.1 Uzorci

Promatrani uzorci su komercijalno nabavljeni iz silicijskih dioda i monokristala germanija. Silicijska dioda je *p-i-n* spoj. Takva dioda ima intrinzičan sloj poluvodiča (slika 10) koji predstavlja područje osiromašenja.



Slika 10: Shematski prikaz *p-i-n* diode [26]

Kada je spojena na propusni napon dioda funkcioniра kao otpornik promjenjivog otpora. Uzorci su orijentirani u različitim smjerovima kristalografskih ravnina pomoću Laueove difrakcije rendgenskih zraka (slika 12). Uzorci su rezani dijamantnom pilom na debljinu 0.5 mm i polirani prahom aluminijevog oksida. Kontakti su ostvareno pomoću tankih bakrenih žica. Za fiksiranje kontakata na uzorke korištena je srebrna epoksidna smola koja je potom zagrijavana za optimalnu vodljivost. Mjerenja su provedena metodom dva kontakta, s obzirom na relativno velike iznose otpora. Jedan od pripremljenih uzoraka prikazan je na slici 11.



Slika 11: Uzorak spreman za mjerenje i oznaka skale duljine 1 mm

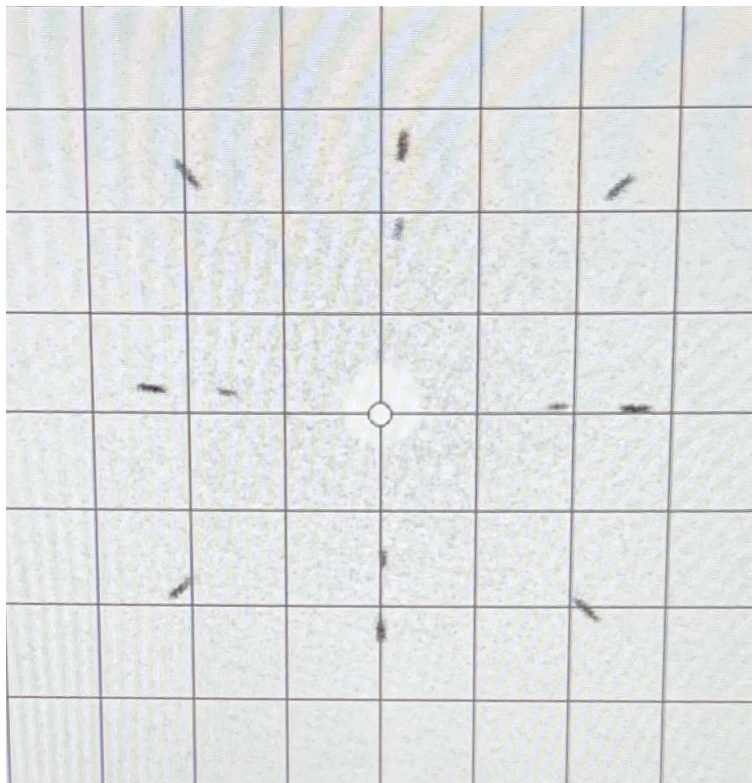
3.2 Laueova difrakcija rendgenskih zraka

Laueova difrakcija rendgenskih zraka je metoda za određivanje strukture kristala. Tanki snop rendgenskih zraka različitih valnih duljina usmjerava se na fiksirani kristal. Zrake se raspršuju na atomima kristala i samo zrake određenih valnih duljina će nakon raspršenja konstruktivno interferirati, što rezultira pojavom pravilno raspoređenih točaka jačeg intenziteta oko zrake koja prolazi bez devijacija (slika 12).

Max von Laue dao je vezu između postojanja konstruktivne interferencije i međuatomskih udaljenosti u kristalu [27] koji se može povezati s vektorima recipročne rešetke kristala tako da je prijenos impulsa u elastičnom sudaru jednak vektoru recipročne rešetke:

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{G}$$

Dakle, nastala slika reprezentacija je recipročne rešetke i svaka mrlja jačeg intenziteta odgovara točki recipročne rešetke koja se može povezati s kristalografskim ravninama i uvjetovana je simetrijskim svojstvima kristalne rešetke.



Slika 12: Interferencijski uzorak dobiven Laueovom difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu silicija. Vidljivo je da je uzorak simetričan na rotacije za 90° što odgovara ravnini (100). Ravnini (111) odgovarao bi uzorak simetričan na rotacije za 120°

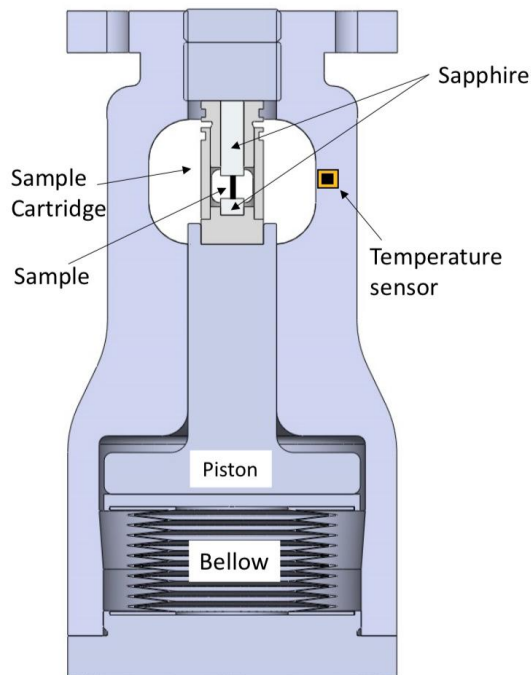
3.3 Uniaksijalno naprezanje i tlačna ćelija

Metoda uniaksijalnog naprezanja uvelike je etablirana tehnika za određivanje svojstava materijala i primjenjiva je u širokom rasponu istraživanja: eksperimenti s raspršenjima neutrona [28], proučavanje magnetskih svojstava materijala, kvantnih fluktuacija u blizini apsolutne nule, istraživanje simetrijskih svojstava kristala i elektron-fonon vezanja, elastokaloričkog efekta i topoloških svojstava materijala [29]. Osnova rada tlačne ćelije u ovim mjerenjima je piezoelektrični element [30]. Piezoelektrični materijali mijenjaju oblik kad je narinut napon i stoga se mogu koristiti za preciznu kontrolu naprezanja uzorka, odnosno moguće je vrlo precizno određivati vlačnu i tlačnu deformaciju, i pogodni su za mjerenja kada mala deformacija uzrokuje značajne promjene svojstava materijala.

U ovom radu korištena je tlačna ćelija kojoj je radna osnova plinski rezervoar, gdje se tlak plina prilagođava kako bi se uzorak stiskao [31]. Ovakav sustav osigurava i do za red veličine veće naprezanje nego ćelija s piezoelektrikom. Još jedna od prednosti u odnosu na ćeliju s piezoelektrikom je ta što ne postoji medij za prijenos sile, nego se uzorak napreže direktno. Naprezanje je parametar koji se zadaje sustavu i usmjereno je u smjeru određene kristalografske ravnine što omogućava usporedbu odgovora sustava uzrokovanog deformacijom prilikom naprezanja duž različitih smjerova.

Uobičajeni način primjene visokog naprezanja je takav da se uzorci stisnu između dva nakovnja, od kojih je jedan fiksiran, a drugi se može pomicati. Stiskanje se postiže porastom tlaka u plinskom rezervoaru, što rezultira približavanjem nakovanja. Tlačna ćelija korištena ovdje u potpunosti je načinjena od legure titanija, vanadija i aluminijske čime je osigurana veća izdržljivost. Ćelija sadrži i mrehove koji se šire pod tlakom i guraju klip, čime se pomiče keramički nakovanj i stišće uzorak. Tlak plina mijenja se i kontrolira na sobnoj temperaturi pomoću digitalnog regulatora visoke rezolucije. Zbog sigurnosnih razloga tlak sustava je ograničen na 10 bara, čime se može generirati sila do 310 N na klip. Za postizanje što većih naprezanja u uzorku, potrebno je da površina koja je izložena ne bude veća od 0.25 mm^2 .

Važno je osigurati da nakovnji koji stišću uzorak, kao i sam uzorak budu visoko polirani kako bi se izbjegle nehomogenosti prilikom deformacije i pucanje uzorka. Shematski prikaz ćelije korištene za izvođenje mjerenja nalazi se na slici 13, dok je uzorak spreman za mjerenje prikazan na slici 14.



Slika 13: Shematski prikaz tlačne ćelije[31]

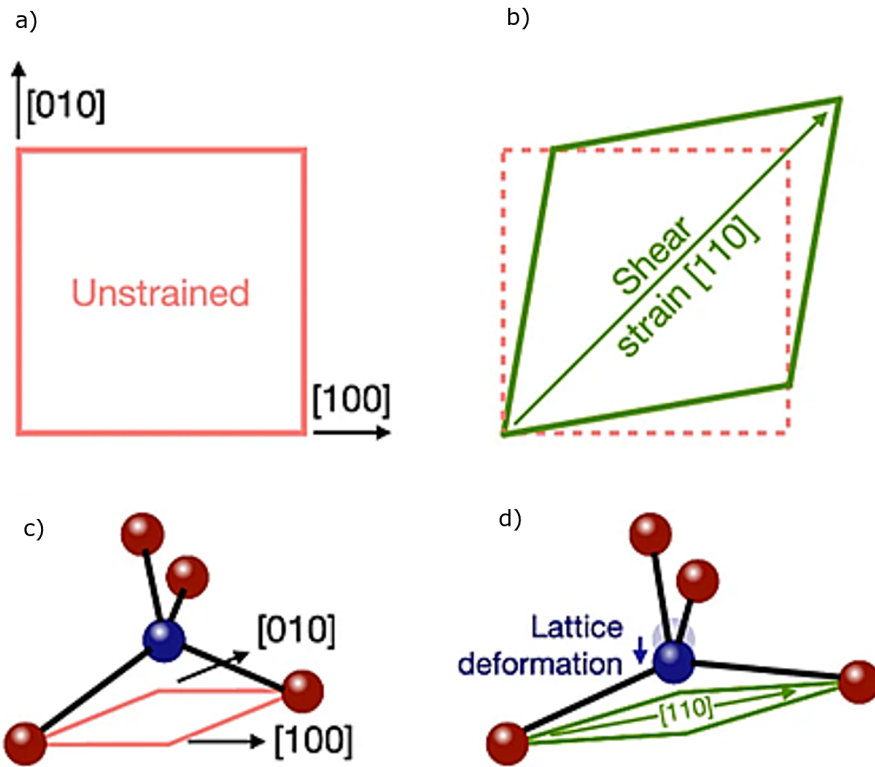


Slika 14: Uzorak u tlačnoj ćeliji

3.3.1 Elastična i plastična deformacija i tenzor naprezanja

Kada je naprezanje dovoljno malo, deformacija koju uzrokuje direktno je proporcionalna njegovoj vrijednosti, a konstanta proporcionalnosti naziva se Youngov modul elastičnosti. Za takve vrijednosti naprezanja, ponašanje se može opisati elastičnim Hookeovim zakonom.

Općenito, naprezanje se opisuje tenzorom naprezanja, koji sadrži devet komponenti vezanih uz koordinatni sustav. Tenzor naprezanja σ_{ij} je simetrični tenzor ranga dva, s tri dijagonalne komponente koje predstavljaju tri normalna naprezanja, te šest komponenti koje predstavljaju posmična (tangencijalna) naprezanja. Svaka komponenta tenzora predstavlja silu po jedinici površine koja djeluje na određeni dio promatranog uzorka. U svakoj točki tijela moguća je orijentacija osi prema kojima posmične komponente tenzora naprezanja iščezavaju. Takve osi nazivaju se glavnim osima sustava.



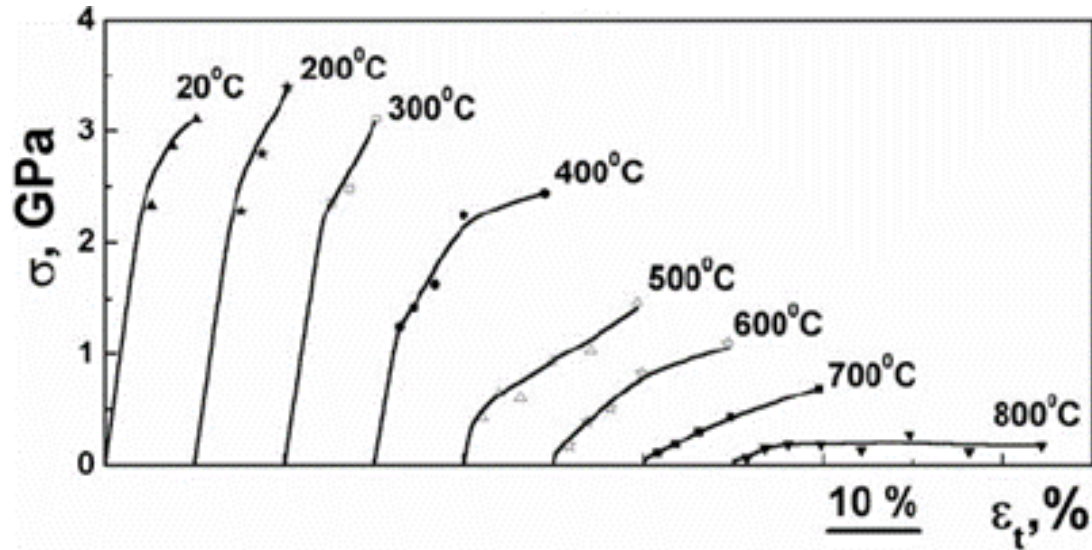
Slika 15: a) Projekcija kubične ćelije na xy ravninu. b) Deformacija ćelije uslijed napreznja u smjeru $[110]$. c) Kovalentne veze u siliciju bez prisustva napreznja. d) Deformacija rešetke u smjeru okomitom na smjer napreznja ($[001]$)[32]

Jedan od kristalografskih smjerova u kojem je primijenjeno napreznje prilikom našeg istraživanja je smjer $[111]$. Smjer $[111]$ predstavlja prostornu dijagonalu kubične ćelije. Kada se napreznje primjenjuje u ovom smjeru, ono je poravnato s jednom od glavnih osi sustava, što rezultira dijagonalnim tenzorom napreznja. To znači da tenzor napreznja ne sadrži posmične komponente, a deformacija se odvija isključivo duž $[111]$ smjera.

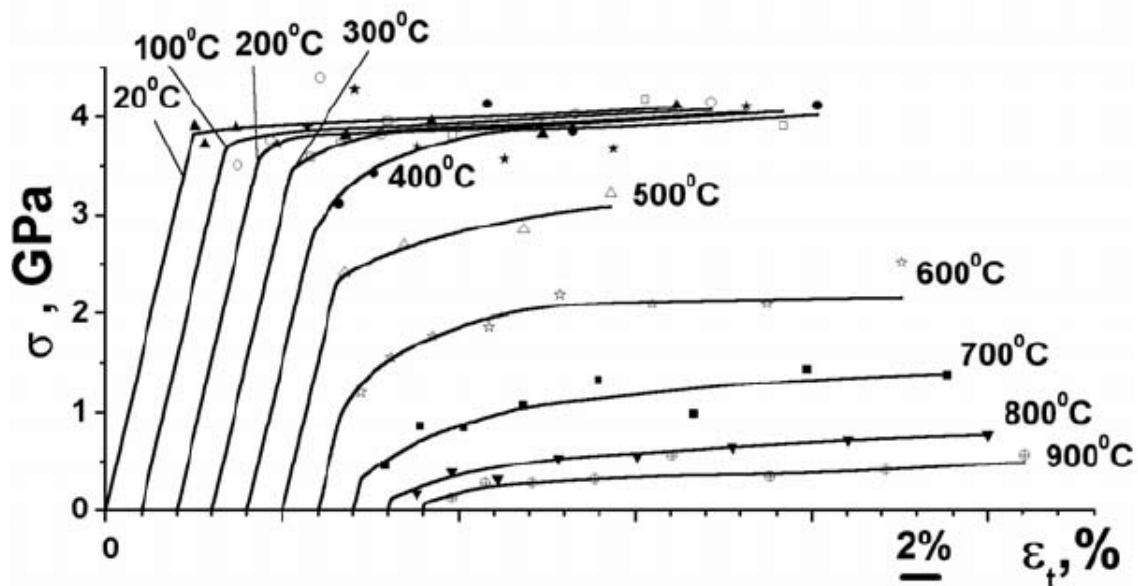
Za smjer $[110]$, napreznje nije usklađeno s glavnim osima sustava, što dovodi do prisustva posmičnih komponentni tenzora napreznja. Ove komponente uzrokuju dodatne deformacije u smjerovima okomitim na smjer $[110]$ 15. Teorijska predviđanja [7] nalažu da će zbog prisustva posmičnih komponenti napreznja u smjeru $[110]$ brže doći do smanjivanja energijskog procjepa, u usporedbi sa smjerom $[111]$.

Skлонost materijala da se vrati u početno stanje nakon prestanka djelovanja sile naziva se elastičnost. Elastičnost u kristalima uzrokovana je strukturnim promjenama kristalne rešetke kada je materijal

izložen velikom naprezanju [33]. Parametri koji određuju elastičnost materijala su modul elastičnosti i granica elastičnosti. Veliki modul elastičnosti karakteristika je materijala koje je teško deformirati naprežanjem.



Slika 16: Dijagram naprežanja za germanij. Germanij je primjer krtih materijala čija je karakteristika da se slabo plastično deformiraju i čim pređu granicu elastičnosti dolazi do pucanja. Očekuje se da na sobnoj temperaturi germanij podnese naprežanje od 3 GPa. [34]



Slika 17: Dijagram naprežanja za silicij. Silicij je također krt materijal, ali pokazuje veću granicu tečenja od germanija i očekuje se da podnosi naprežanje od približno 4 GPa na sobnoj temperaturi.[34]

Za razliku od reverzibilne, elastične deformacije, materijal postaje trajno, plastično deformiran ako

se nakon prestanka djelovanja sile ne vrati u prvotno stanje. Vrijednost naprezanja iznad koje se materijal ne ponaša elastično naziva se granica elastičnosti. Naprezanja iznad granice elastičnosti uzrokuju plastičnu deformaciju materijala koja može dovesti do pucanja uzorka. Važno je naglasiti da granice linearnog režima, elastičnosti i točke pucanja nisu fiksne vrijednosti, nego variraju ovisno o uvjetima (brzini naprezanja, koncentraciji defekata u uzorku i tome slično).

Odnosi naprezanja i deformacije predstavljaju se dijagramima naprezanja. Na slikama 16 i 17 predstavljeni su dijagrami naprezanja za silicij i germanij za raspon temperatura između 20 i 900°C.

3.4 Veza između energijskog procjepa i propusnog napona diode

Jednadžba diode, poznatija kao Shockleyjeva jednadžba, opisuje strujno - naponske karakteristike diode. Ponašanje diode u režimu s propusnim i nepropusnim naponom može se objasniti promatrajući gibanje nositelja naboja i resultantne struje. Struje su određene driftom i difuzijom nositelja naboja. Gustoće struja difuzije dane su Fickovim zakonom:

$$\mathbf{J}_n = qD_n\nabla n, \quad \mathbf{J}_p = -qD_p\nabla p \quad (6)$$

gdje je q naboj elektrona, D_n i D_p redom koeficijenti difuzije elektrona i šupljina, a ∇n i ∇p gradijenti njihovih koncentracija.

Broj manjinskih nositelja naboja opada eksponencijalno udaljavanjem od područja osiromašenja. Pod pretpostavkom da je koncentracija manjinskih nositelja naboja puno manja od koncentracije većinskih nositelja naboja slijedi Shockleyjeva jednadžba [35]:

$$I = I_s(e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1) \quad (7)$$

gdje je I_s struja saturacije zbog prisustva manjinskih nositelja naboja, V napon, a n faktor koji govori koliko dioda odstupa od idealne diode, gdje $n = 1$ označava idealnu diodu.

Struja saturacije I_s opisuje razinu vodljivosti diode i u idealnom slučaju jednaka je vrijednosti struje koja teče diodom pri jako visokom naponu. Struja saturacije raste s porastom broja nositelja naboja i slijedi stacionarnu termodinamičku raspodjelu pa se može zapisati kao:

$$I_s = I_0 e^{-\frac{E_g}{nk_B T}} \quad (8)$$

Jednadžba 7 u režimu rada diode s propusnim naponom može se zapisati kao:

$$I = I_s e^{\frac{V_f}{nV_T}} \quad (9)$$

gdje je V_f propusni napon, a $V_T = \frac{k_B T}{q}$ termalni napon. Logaritmiranjem gornje jednadžbe i uvrštavanjem jednadžbe 8 dobivamo:

$$V_f = nV_T \ln\left(\frac{I}{I_0} e^{\frac{E_g}{k_B T}}\right) \quad (10)$$

Pri standardnim uvjetima rada diode član $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ je zanemarivo mali u odnosu na član $\frac{E_g}{k_B T}$, odnosno veza između energijskog procjepa i propusnog napona diode je približno linearna i dana je kao:

$$V_f \approx n \frac{E_g}{q} \quad (11)$$

U našem slučaju p i n slojevi služe samo kao kontakti za mjerenje propusnog napona na diodi.

3.5 Veza između energijskog procjepa i otpornosti intrinzičnih poluvodiča

Električna vodljivost poluvodiča dana je kao:

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (12)$$

gdje su μ_n i μ_p redom pokretljivosti elektrona i šupljina. Koncentracije elektrona i šupljina eksponencijalno ovise o energijskom procjepu:

$$n_i = \sqrt{N_v N_c} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (13)$$

gdje su N_v i N_c efektivne gustoće stanja u valentnoj i vodljivoj vrpci. Otpornost se definira kao inverz vodljivosti, a za intrinzični poluvodič koncentracije elektrona i šupljina su jednake. Iz toga slijedi:

$$\rho = \frac{1}{q \sqrt{N_v N_c} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} (\mu_n + \mu_p)} \quad (14)$$

Iz jednadžbe 14 vidljivo je da je veza otpornosti i energijskog procjepa kod intrinzičnih poluvodiča eksponencijalna:

$$\rho \propto e^{\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (15)$$

3.6 Obrada podataka

Očitavanja propusnog napona silicijske diode i otpora monokristala germanija provedena su pomoću digitalnog multimetra *Keithley 2000* 2000. Podaci su obrađeni programskim paketom *SigmaPlot 10* i programskim jezikom *Python*, gdje su parametri funkcija prilagodbe dobiveni pomoću funkcije *curve_fit* iz paketa *scipy.optimize*.

4 Rezultati i rasprava

Proveli smo sustavna mjerenja energijskih procjepa u ovisnosti o naprežanju uzduž dobro definiranih kristalografskih smjerova, za relativno velike vrijednosti naprežanja. Ovakav pristup omogućio je izravnu usporedbu s teorijskim predviđanjima, te koliko nam je poznato nije upotrijebljen u prethodnim istraživanjima. Eksperimentalni rezultati podijeljeni su u dva dijela, jedan se odnosi na mjerenja sa silicijskom diodom, a drugi na mjerenja s monokristalima germanija. Ovakva podjela omogućuje detaljnu analizu ponašanja svakog materijala u zadanim uvjetima te analizu u kontekstu dostupnih relevantnih teorijskih istraživanja.

4.1 Silicijska dioda

U mjerenjima sa silicijskom diodom provedeno je direktno mjerenje propusnog napona pri tlakovima do 5 bara u tlačnoj ćeliji. Primjenom većeg naprežanja dolazilo je do pucanja uzorka, vjerojatno zbog sitnih nesavršenosti u poliranju i nepovoljnog omjera debljine i duljine uzoraka. Fenomenološki pretpostavljena ovisnost propusnog napona o uniaksijalnom naprežanju je potencijaska $a - bx^c$. Rezultati mjerenja i odgovarajuća funkcija prilagodbe prikazani su na slici 18.

Ekstrapolacijom se procjenjuje zatvaranje energijskog procjepa silicija pri naprežanju od (5.8 ± 0.5) GPa na sobnoj temperaturi, što je izvrsno slaganje s teorijskom vrijednosti (slika 8), no treba uzeti u obzir i da je teorijska vrijednost određena za smjer $[11\bar{2}]$. Uzimajući u obzir utjecaj simetrijskih svojstava kristala možemo pretpostaviti da je naš rezultat u skladu s teorijom.

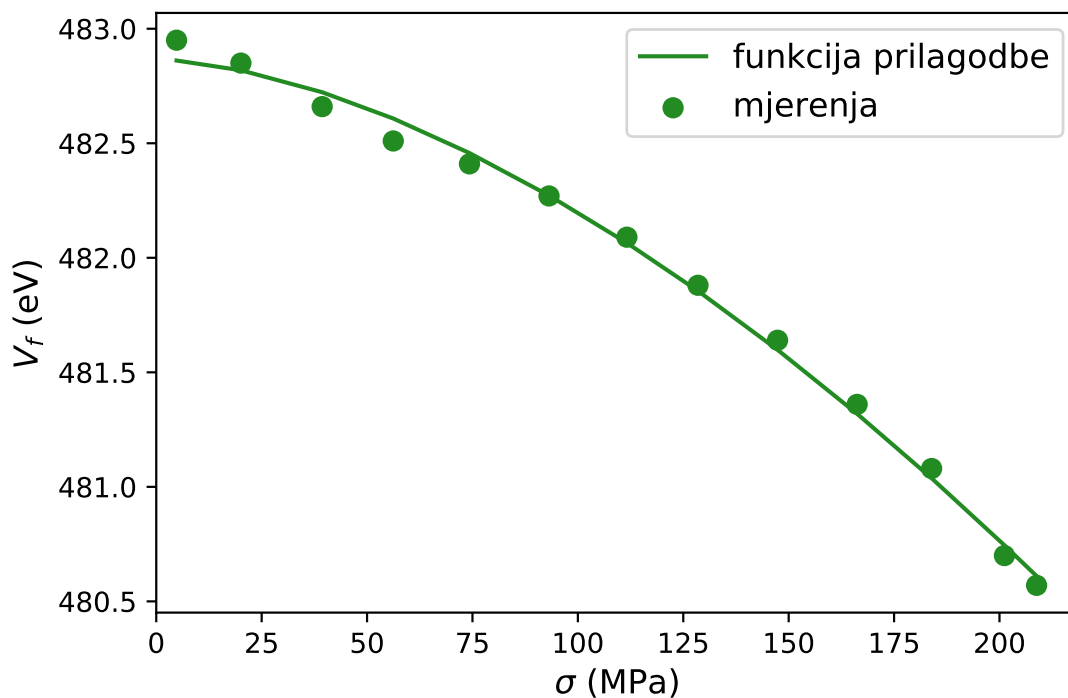
Rezultat je moguće i detaljnije eksperimentalno provjeriti budući da se očekuje da je silicij moguće deformirati naprezanjem do približno 4 GPa bez pucanja na sobnoj temperaturi (slika 17), što ostavljamo za budući rad.

Parametri prilagodbe prikazani su u tablici 1:

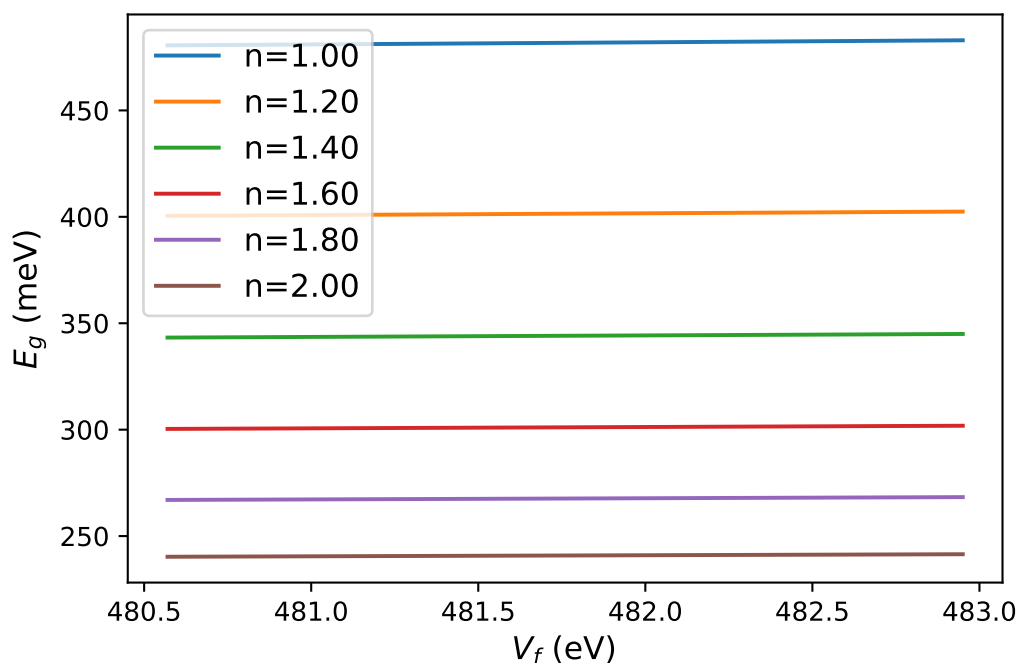
Tablica 1: Parametri funkcije prilagodbe za mjerenja sa silicijskom diodom

parametar	vrijednost
a	$(482.87 \pm 0.04) \text{ mV}$
b	$(0.3 \pm 0.2) \times 10^{-3} \frac{\text{mV}}{\text{MPa}^{1.65}}$
c	1.65 ± 0.09

Iz pojednostavljene veze između propusnog napona i energijskog procjepa (jednadžba 11) vidimo da je i energijski procjep sporo padajuća funkcija primijenjenog naprezanja (slika 19).



Slika 18: Ovisnost propusnog napona diode o primijenjenom naprežanju. Vidljivo je da se propusni napon smanjio za približno 0.5% za vrijednost tlaka od 5 bara u tlačnoj ćeliji i pod naprežanjem od 200 MPa.



Slika 19: Ovisnost energijskog procjepa o propusnom naponu diode za različite vrijednosti faktora kvalitete diode

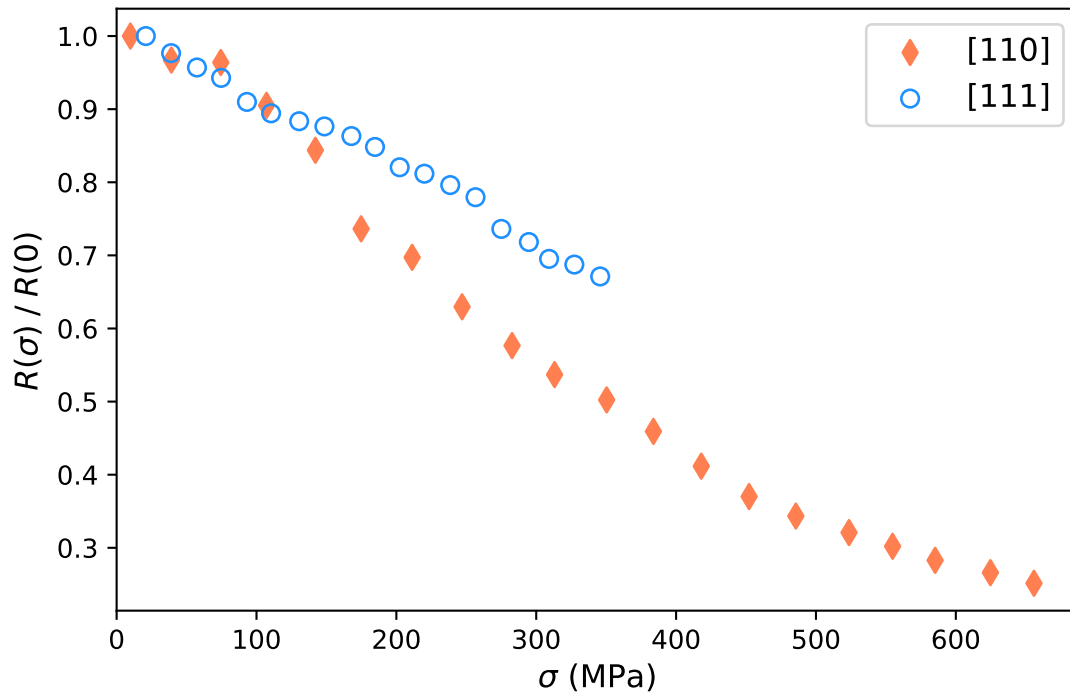
4.2 Monokristal germanija

Kod monokristala germanija provedena su mjerenja za dva različita kristalografska smjera kako bi se pokazao utjecaj simetrijskih svojstava kristala. Za razliku od mjerenja sa silicijskom diodom, bilo je moguće postići tlakove do 9 bara u tlačnoj ćeliji prije pucanja uzorka.

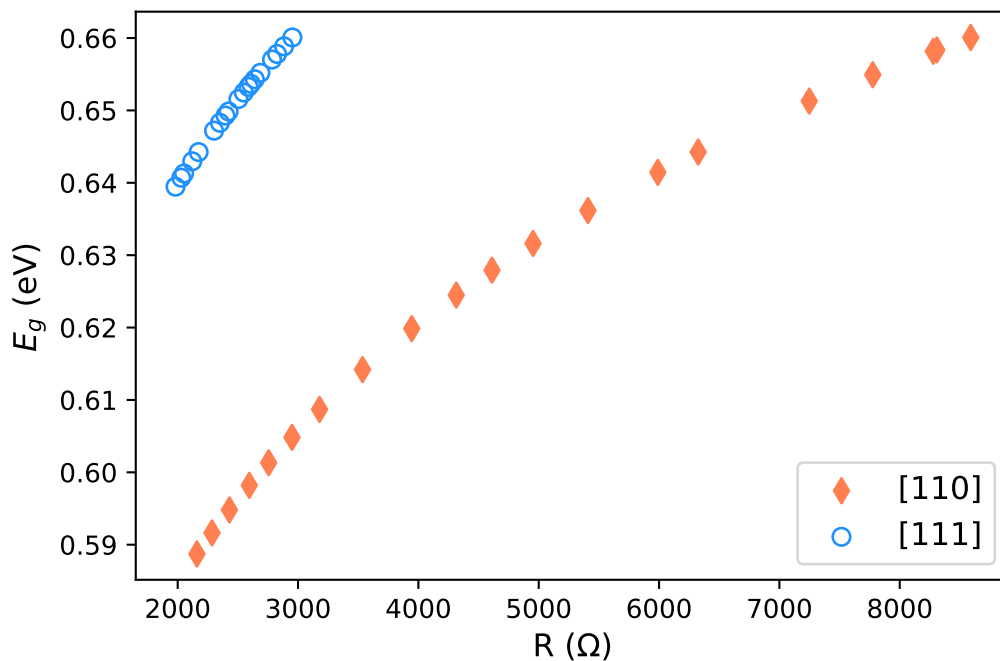
Primijećeno je da uzorci s naprezanjem u smjeru [111] imaju značajno manji otpor, ali je i redukcija istog pri jednakom tlaku plina za taj smjer manja nego za smjer [110]. Za smjer [111] redukcija otpora pri tlaku od približno 9 bara iznosi oko 33%, u usporedbi sa 75% za smjer [110]. Također, treba uzeti u obzir da je pri jednakom tlaku plina naprezanje na smjer [110] zbog razlika u dimenzijama uzoraka skoro dvostruko veće. No, pri jednakom naprezanju redukcija otpora za smjer [110] je 50%. Ovi rezultati su u skladu s teorijskim predviđanjima koja sugeriraju da se energijski procjep brže smanjuje u smjeru u kojem je prisutna posmična komponenta naprezanja.

Sa slike 20 vidljivo je značajno smanjivanje otpora porastom uniaksijalnog naprezanja. Iz jednadžbe 14 imamo da je veza između energijskog procjepa i otpornosti, a samim time i otpora, eksponencijalna. Ovisnost energijskog procjepa o otporu uzoraka germanija na sobnoj temperaturi

prikazana je na slici 21.



Slika 20: Prikaz ovisnosti otpora uzorka pod djelovanjem uniaksijalnog napreznja normiranog na otpor uzorka bez napreznja u ovisnosti o vrijednosti uniaksijalnog napreznja



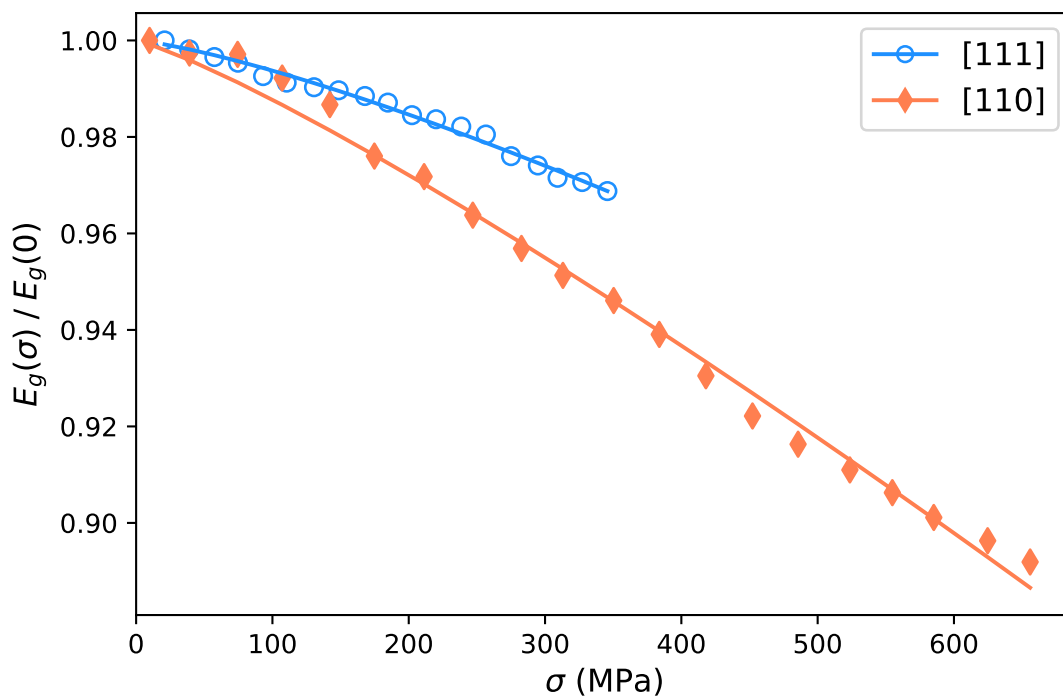
Slika 21: Ovisnost energijskog procjepa o napreznju u kristalografskim smjerovima [110] i [111]

Vidljivo je da smanjenje otpora za 33% za smjer [111] uzrokuje smanjenje energijskog procjepa za približno 2.6%, dok za smjer [110] i smanjenje otpora za 75% uzrokuje smanjenje energijskog procjepa za približno 8.6%, odnosno smanjenje otpora uzrokuje više nego 10 puta manje smanjenje energijskog procjepa u bilo kojem kristalografskom smjeru.

Direktnim računanjem energijskog procjepa iz otpora naprezanog uzorka utvrđena je potencijnska veza između energijskog procjepa i primijenjenog naprezanja. Rezultati i odgovarajuće funkcije prilagodbe prikazani su na slici 22. Funkcija prilagodbe ima oblik $a - bx^c$, gdje parametar a ima vrijednost jedan budući da je prilagodba rađena na normiranim vrijednostima energijskog procjepa. Vrijednosti parametara prikazane su u tablici 2.

Tablica 2: Parametri funkcije prilagodbe za mjerenja s monokristalom germanija za dva kristalografska smjera

smjer	parametar	vrijednost
[110]	b	$(50 \pm 10) \times 10^{-6} \text{MPa}^{-1.18}$
	c	1.18 ± 0.04
[111]	b	$(16 \pm 4) \times 10^{-6} \text{MPa}^{-1.30}$
	c	1.30 ± 0.05



Slika 22: Ovisnost energijskog procjepa o otporu germanija na sobnoj temperaturi za dva kristalografska smjera

Vidljivo je da će energijski procjep padati brže u smjeru [110], nego u smjeru [111]. Ako vrijedi pretpostavljena potencijalna veza za daljnja naprezanja ekstrapolacijom se dobiva očekivano zatvaranje energijskog procjepa pri naprezanju od (4.9 ± 0.5) GPa u smjeru [111], te (4.4 ± 0.4) GPa u smjeru [110].

Rezultati predstavljaju jasnu razliku u početnom otporu i u brzini smanjivanja energijskog procjepa i zorno predočuju anizotropnu prirodu kristala koja utječe na različita svojstva ovisno o kristalografskom smjeru. Međutim, unatoč ovim razlikama, očekivana vrijednost naprezanja pri kojem dolazi do zatvaranja energijskog procjepa je iznenađujuće slična za oba smjera. Promatrajući dijagram naprezanja germanija (slika 16) vidljivo je da postoje mehanička ograničenja materijala i isti ne bi mogao podnijeti tako veliko naprezanje na sobnoj temperaturi. No za većinu materijala se elastična granica značajno povećava s padom temperature, te je vjerojatno da se procjep u germaniju može zatvoriti na niskim temperaturama.

Usporedbom jednakog kristalografskog smjera ([110]) u siliciju i germaniju, potvrđeno je da se energijski procjep smanjuje brže u materijalima gdje je u početku bio manji, što je u skladu s teorijskim predviđanjima [12, 13].

5 Zaključak

U radu je pokazano da je uniaksijalnim naprezanjem moguće značajno smanjiti energijski procjep u nedopiranim poluvodičima na sobnoj temperaturi. Izmjereno ponašanje procjepa u ovisnosti o naprezanju je u izvrsnom slaganju s teorijskim predviđanjima. Rezultati nalažu da je uniaksijalno naprezanje metoda kojom je moguće mijenjati elektronska svojstva materijala, ali je njena efikasnost ograničena jačinom naprezanja kojom je moguće djelovati na uzorak.

Također, diskutirali smo možebitnu ulogu simetrijskih svojstava kristala, gdje je pokazano da u različitim kristalografskim smjerovima imamo do 4 puta veći otpor i skoro 3 puta veću redukciju istog za jednaki tlak plina, što nije moglo proizaći kao posljedica samo malih razlika u dimenzijama kristala. Odnosno, vidimo da je brzina smanjivanja energijskog procjepa uvjetovana simetrijskim svojstvima. Utvrđeno je i da se germaniju koji ima manji energijski procjep nego silicij, isti smanjuje brže za naprezanje u jednakim smjerovima.

Važno je napomenuti da postoje i drugi često korišteni poluvodiči s istom kristalnom strukturom,

ali manjim energijskim procjepom, poput indijevog antimonida (InSb). Istraživanje ovih materijala moglo bi pružiti dodatne uvide u učinke mehaničkog naprezanja na energijski procjep. Također, postoji mogućnost daljnje optimizacije rezultata primjenom naprezanja u različitim smjerovima, što bi moglo poboljšati razumijevanje utjecaja orijentacije na elektronska svojstva poluvodiča i potencijalno unaprijediti učinkovitost metode uniaksijalnog naprezanja u praktičnim primjenama.

Važno je istaknuti da su rezultati reproducibilni i u skladu s teorijskim predviđanjima, te iako je postignuto smanjenje energijskog procjepa relativno malo, slaganje eksperimenta s teorijom nalaže da je uniaksijalno naprezanje moćan alat za manipuliranje elektronskim svojstvima poluvodiča.

6 Zahvale

Najljepša hvala mentoru izv. prof. dr. Damjanu Pelcu na iznimnoj strpljivosti, predanosti i vodstvu tijekom protekle akademske godine. Želim zahvaliti i kolegicama Evi Hudec i Ini Moslavac na korisnim komentarima o radu, čiji su savjeti poboljšali kvalitetu mog rada. Pored toga, želim zahvaliti i ostalim članovima grupe na njihovoj pomoći i suradnji.

Popis literature

- [1] J. C. Hensel, G. Feher. *Phys. Rev.*, 129:1041, 1962.
- [2] Jingnan Cai, Yasuhiko Ishikawa, Kazumi Wada. *Optics Express*, 21(6):7162–7170, 2013.
- [3] Noel Healy, Sakellaris Mailis, Nadezhda M. Bulgakova, Pier J. A. Sazio, Todd D. Day, Justin R. Sparks, Hiu Y. Cheng, John V. Badding, Anna C. Peacock. *Nature Materials*, 13:1122–1127, 2014.
- [4] Nicolas Roisin, Guillaume Brunin, Gian-Marco Rignanese, Denis Flandre, Jean-Pierre Raskin. *J. Appl. Phys.*, 130:055105, 2021.
- [5] J. Munguía, G. Bremond, J. M. Bluet, J. M. Hartmann, M. Mermoux. *Appl. Phys. Lett.*, 93:102101, 2008.
- [6] David S. Sukhdeo, Donguk Nam, Ju-Hyung Kang, Mark L. Brongersma, Krishna C, Saraswat. *Photon. Res.*, 2, 2014.
- [7] Nicolas Roisin, Marie-Stéphane Colla, Romain Scaffidi, Thomas Pardeon, Denis Flandre, Jean-Pierre Raskin. *arXiv*, 2023.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136, 1964.
- [9] Björn Winkler, Victor Milman. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 229:112–122, 2014.
- [10] Norbert Janik, Pawel Scharoch, Robert Kudrawiec. *Computational Materials Science*, 181:109729, 2020.
- [11] Kaohuro Sakata, Blanka Magyari-Köpe, Suyog Gupta, Yoshio Nishi, Andreas Blom, Petar Deák. *Computational Materials Science*, 112:263–268, 2016.
- [12] Chang Liu, Xianqi Song, Quan Li, Yanming Ma, Changfeng Chen. *Phys. Rev. Lett.*, 124:147001, 2020.
- [13] Chang Liu, Xianqi Song, Quan Li, Yanming Ma, Changfeng Chen. *Chin. Phys. Lett.*, 30:086301, 2021.

- [14] Jenő Sólyom. *Fundamentals of the Physics of Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [15] Michele Cini, Francesco Fucito, Mauro Sbragaglia. *Solved problems in Quantum and Statistical Mechanics*. Springer-Verlag Italia, 2012.
- [16] Hákon Örn Árnason. Silicon nanowires-photovoltaic and thermoelectric applications. Master's thesis, School of Science and Engineering, Reykjavík University, 2018.
- [17] Safa O. Kasap. *Principles of Electronic Materials and Devices*. McGraw-Hill, 2005.
- [18] Chenming Hu. *Electrons and Holes in Semiconductors*. Berkeley, 2009.
- [19] Simone Montanari. *Fabrication and characterization of planar Gunn diodes for Monolithic Microwave Integrated Circuits*. PhD thesis, University of Aachen, 2005.
- [20] Filipe Oliveira. *Photonic integrated circuit (PIC) devices for inter- and intra-chip optical communication using GeSn alloy layers grown on Silicon substrates*. PhD thesis, University of Minho, 2011.
- [21] V. L. Gurevich, A. I. Larkin, Y. A. Firsov. *Sov. Phys. Solid State*, 4:131, 1962.
- [22] Bustaret E. *Physica*, 514:36, 2015.
- [23] Mao H. K., Chen X. J., Ding Y., Li B., Wang L. *Rev. Mod. Phys.*, 90:015007, 2018.
- [24] Liu Z., Dong Q., Shan P., Wang Y., Dai J., Jana R., Chen K., Sun J., Wang B., Yu X., Liu G., Uwatoko Y., Sui Y., Yang H., Chen G., Cheng J. *Chin. Phys. Lett*, 37:047102, 2020.
- [25] Navitas. Silicon carbide: The facts. <https://navitassemi.com/silicon-carbide-the-facts/>. Pristupljeno: 18. 8. 2024.
- [26] unacademy. Pin diode. <https://unacademy.com/content/jee/study-material/physics/pin-diode/>. Pristupljeno: 8. 8. 2024.
- [27] Max von Laue. Nobel lecture. 1914.
- [28] Shreenanda Ghosh, Felix Brückner, Artem Nikitin, Vadim Grinenko, Matthias Elender, Andrew P. Mackenzie, Hubertus Luetkens, Hans-Henning Klauss, Clifford W. Hicks. *Rev. Sci. Instrum*, 91:103902, 2020.

- [29] Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids. Uniaxial and hydrostatic pressure tuning of quantum materials. <https://www.cpfs.mpg.de/pqm/strain>. Pristupljeno: 6. 8. 2024.
- [30] Clifford W. Hicks, Mark E. Barber, Stephen D. Edkins, Daniel O. Brodsky, Andrew P. Mackenzie. *Rev. Sci. Instrum.*, 85:065003, 2014.
- [31] A. Najev, S. Hameed, D. Gautreau, Z. Wang, J. Joe, M. Požek, T. Birol, R. M. Fernandes, M. Greven, D. Pelc. *Phys. Rev. Lett.*, 128:167201, 2022.
- [32] Woods, B.D., Soomro, H., Joseph, E.S. et al. *npj Quantum Inf*, 10:54, 2024.
- [33] William Moebs, Samuel J. Ling, Jeff Sanny. *University Physics Volume 1*. OpenStax, 2021.
- [34] Yu. V. Milman, I. V. Gridneva, A. A. Golubenko. *Science of Sintering*, 2007.
- [35] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, 1969.

7 Sažetak

Ruža Domić

Smanjivanje energijskog procjepa u siliciju i germaniju primjenom posmičnog naprezanja

Nedavna teorijska istraživanja, utemeljena na teoriji funkcionala gustoće, pokazuju da je izolatorima poput dijamanta i poluvodičima poput silicija moguće velikim naprežanjem zatvoriti energijski procjep, što ih, kroz metalnu fazu, može dovesti do supravodljivosti. U ovom radu je eksperimentalno proučen utjecaj naprezanja na smanjivanje energijskog procjepa u intrinzičnom siliciju i germaniju, uz izravnu usporedbu s teorijskim predviđanjima.

Mjerenja su provedena u tlačnoj ćeliji na uzorcima silicija koji su dobiveni iz silicijskih *p-i-n* dioda i naprezani u kristalografskom smjeru [110], te monokristala germanija u smjerovima [110] i [111] kako bi se mogao proučiti utjecaj simetrijskih svojstava kristala. Orijehtacija kristala određena je pomoću Laueove difrakcije rendgenskih zraka. Mjerenja za silicij su bila moguća za naprežanja do 200 MPa, a za germanij između 300 i 600 MPa, ovisno o kristalografskom smjeru, kada bi došlo do pucanja uzoraka. Podaci su obrađeni programskim paketom *SigmaPlot 10* i programskim jezikom *Python*.

Relevantna veličina za mjerenje sa silicijskom diodom čija je veza s energijskim procjepom poznata bila je propusni napon diode. Uočeno je smanjenje propusnog napona za 0.5% pri naprežanju od 200 MPa, što kroz linearnu vezu s energijskim procjepom daje da će i on sporo padati s primjenom naprezanja. U mjerenjima s monokristalima germanija pokazano je da smjer naprezanja značajno utječe na ponašanje otpornosti. Dobiveno je drastično smanjenje otpornosti za faktor ~ 10 , odnosno energijskog procjepa za nešto više od 10%, pri naprežanju od 600 MPa. Pokazano je i da se za naprežanja u istom smjeru brže smanjuje energijski procjep materijala koji je na početku imao manji procjep. Rezultati su u dobrom slaganju s teorijskim izračunima.

Prvi put je eksperimentalno potvrđeno da se energijski procjep intrinzičnog silicija i germanija, dva od najčešće korištenih i povijesno najznačajnijih poluvodiča, može sustavno mijenjati uniaksijalnim naprežanjem na sobnoj temperaturi. S obzirom na važnost silicija i germanija u industriji, gdje čak i mala modifikacija u svojstvima može dovesti do poboljšanja radnih karakteristika uređaja, naš rezultat je važan kako s fundamentalnog tako i s tehnološkog stajališta.

Ključne riječi: silicij, germanij, energijski procjep, supravodljivost, uniaksijalno naprežanje

8 Summary

Ruža Domić

Reduction of the energy gap in silicon and germanium through application of shear stress

Recent theoretical research based on density functional theory has shown that it is possible to close the energy gap in insulators like diamond and semiconductors like silicon under high strain, which can, through a metallic phase, lead to superconductivity. In this study, we have investigated experimentally the effect of stress on the reduction of the energy gap in intrinsic silicon and germanium, with direct comparison to theory.

Measurements were conducted in a pressure cell on silicon samples obtained from silicon p-i-n diodes, strained in the crystallographic direction [110], and germanium monocrystals in the directions [110] and [111], in order to study the influence of the crystalline symmetry properties. The crystal orientation was determined using Laue X-ray diffraction. Measurements for silicon were possible up to stresses of 200 MPa, while for germanium they ranged between 300 and 600 MPa, depending on direction, at which point the samples would break. The data were processed using the *SigmaPlot* 10 software package and the *Python* programming language.

The relevant quantity for measurements with the silicon diode was the forward voltage, whose relationship to the energy gap is known. A 0.5% decrease in forward voltage was observed at a stress of 200 MPa, which, through a linear relationship with the energy gap, indicates that the latter also decreases slowly with the application of stress. Measurements on germanium crystals have shown that the direction of stress strongly influences the behavior of resistivity. We have obtained a significant, order-of-magnitude reduction of the resistivity, that arises from a roughly 10% change of the gap, with an applied stress of 600 MPa. It was also shown that for stress applied in the same direction, the energy gap decreases more rapidly in materials that initially have a smaller gap. The results are in agreement with theoretical calculations.

For the first time, it has been experimentally confirmed that the energy gap of two of the most commonly used and historically significant semiconductors, can be systematically altered through uniaxial stress at room temperature. Given the importance of silicon and germanium in industry, where even a small modification in properties can lead to improved device performance, our result is significant from both a fundamental and a technological standpoint.

Keywords: silicon, germanium, energy gap, superconductivity, uniaxial stress