Manipuliranje energijskim procjepom poluvodiča primjenom posmičnog naprezanja

Ruža Domić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Damjan Pelc (Dated: 21. siječnja 2025.)

Na temelju nedavnih teorijskih istraživanja proučen je utjecaj posmičnog naprezanja na smanjenje energijskog procjepa u siliciju, germaniju i indij antimonidu. Mjerenja su provedena u tlačnoj ćeliji na komercijalno dostupnim uzorcima koji su orijentirani pomoću Laueove difrakcije rendgenskih zraka. Za utvrđivanje utjecaja simetrijskih svojstava na karakteristike materijala i odgovor sustava na naprezanje, mjerenja su provedena duž kristalografskih smjerova [111] i [110]. Istraživanje je pokazalo da prisutnost posmične komponente značajno utječe na smanjenje energijskog procjepa, pri čemu je uočena izrazita ovisnost svojstava o kristalografskom smjeru.

I. TEORIJSKI UVOD I MOTIVACIJA

Poluvodička industrija predstavlja okosnicu moderne tehnologije budući da su poluvodiči ključni materijali u proizvodnji elektroničkih i optoelektorničkih uređaja. Njihova posebnost leži u činjenici da čak i najmanja modifikacija njihovih svojstava može značajno utjecati na radne karakteristike uređaja. Stoga su razumijevanje i mogućnost manipulacije elektronskim svojstvima od iznimnog značaja u granama poput mikroelektronike i fotonike. Elektronska svojstva određuje energijski procjep, koji definira energijsku razliku između vrha valentne i dna vodljive vrpce. U ovom seminaru fokusirali smo se na tri značajna poluvodiča: silicij (Si), s energijskim procjepom od 1.12eV [1] na sobnoj temperaturi, germanij (Ge), s energijskim procjepom od 0.67 eV[1] na sobnoj temperaturi, i indij antimonid (InSb), III-V poluvodič koji ima najmanji energijski procjep na sobnoj temperaturi (0.17eV)[2]. Razlikujemo dva tipa energijskog procjepa: direktni i indirektni. Kod direktnog procjepa, dno vodljive vrpce nalazi se točno iznad vrha valentne vrpce u k-prostoru, što omogućuje izravnu apsorpciju ili emisiju fotona. Nasuprot tome, kod indirektnog procjepa, ove točke su pomaknute u k-prostoru, što zahtijeva dodatno sudjelovanje fonona u procesu apsorpcije ili emisije fotona. InSb karakterizira direktni energijski procjep, gdje se vrh valentne i dno vodljive vrpce nalaze na istom valnom vektoru $\mathbf{k}=0$, dok su Si i Ge poluvodiči indirektnog procjepa. U germaniju se energija indirektnog i direktnog procjepa razlikuju za 0.14 eV [3], što otvara mogućnost faznog prijelaza u vodič direktnog procjepa za germanij.

Teorija funkcionala gustoće pokazala je ([4, 5]) da je u elementima 14. skupine moguće inducirati fazni prijelaz iz poluvodiča indirektnog u poluvodič direktnog procjepa, pa čak i potpuno zatvoriti energijski procjep primjenom naprezanja (slika 1). Na sličan način teorija opisuje i ponašanje izolatora poput dijamanta [6], gdje je uočeno da dolazi do zatvaranja energijskog procjepa pri naprezanjima od 70 GPa. Slična pojava uočena je u silicijevu karbidu, čija energija procjepa iznosi 3.26 eV[7] i zatvaranje procjepa događa se pri većim naprezanjima nego u siliciju, iz čega se zaključuje da se procjep smanjuje brže u materijalima koji imaju inicijalno manji procjep.

Praktični računi unutar teorije funkcionala gustoće 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 te se na predviđanjima ove teorije temelji i ovo istraživanje.



Slika 1. Fazni dijagram silicija dobiven računima unutar teorije funkcionala gustoće (DFT). Postupnom deformacijom smanjuje se i zatvara energijski procjep. Daljnjim povećanjem naprezanja dolazi do nakupljanja većeg broja elektrona oko Fermijeve energije. Kada gustoća stanja elektrona dovoljno naraste i kada elektron-fonon vezanje uslijed deformacije postane jače, silicij prelazi u supravodljivu fazu. [8]

Svi proučavani materijali primjeri su kovalentnih kristala čije se orbitale prilikom formiranja kristala specifično orijentiraju-postavljaju se tako da su međusobno maksimalno udaljene tvoreći karakterističnu tetraedarsku strukturu. Ovakva elektronska konfiguracija uvjetuje njihovu kristalnu strukturu, zbog čega svi kristaliziraju u dijamantnu rešetku, koja pripada FCC kristalografskom sustavu. Specifična struktura i izražena usmjerenost orbitala omogućuju manipulaciju elektronskim svojstvima uključujući mogućnost smanjenja energijskog procjepa i potencijalnog prijelaza iz poluvodiča indirektnog u poluvodič direktnog procjepa.

Simetrijska svojstva kristala nalažu da naprezanje duž različitih kristalografskih ravnina neće imati jednake efekte na promjene svojstava kristala. Zbog prostorne strukture orbitala različiti smjerovi nisu ekvivalentni asimetrija u rasporedu orbitala rezultira različitim svojstvima materijala duž različitih smjerova i različitim odgovorom na naprezanje u različitim kristalografskim smjerovima.

Općenito, naprezanje se opisuje tenzorom naprezanja, koji sadrži devet komponenti vezanih uz koordinatni sustav. Tenzor naprezanja σ_{ij} simetrični je tenzor ranga 2, s tri dijagonalne komponente koje predstavljaju normalna naprezanja, te šest komponenti koje predstavljaju posmična (tangencijalna) naprezanja. Svaka komponenta tenzora naprezanja 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.

Teorijska predviđanja [9] sugeriraju brže smanjivanje energijskog procjepa ukoliko je prisutna posmična komponenta naprezanja. Ova pretpostavka eksperimentalno je provjerena primjenom naprezanja u različitim kristalografskim smjerovima: [110] u siliciju, [111] i [110] u germaniju te [110] u indij antimonidu.

Naprezanje u smjeru [111], koji predstavlja dijagonalu kubične ćelije, poravnato je s jednom od glavnih osi sustava. To rezultira dijagonalnim tenzorom naprezanja bez posmičnih komponenti, gdje se deformacija odvija isključivo duž [111] smjera. Za smjer [110], naprezanje nije usklađeno s glavnim osima sustava, što dovodi do prisustva posmičnih komponenti koje uzrokuju dodatne deformacije u smjerovima okomitim na smjer [110] (slika 2).



Slika 2. a) Projekcija kubične ćelije na xy ravninu. b) Deformacija ćelije uslijed naprezanja u smjeru [110]. c) Kovalentne veze u siliciju bez prisustva naprezanja. d) Deformacija rešetke u smjeru okomitom na smjer naprezanja ([001]) [10]

Sklonost materijala da se po prestanku deformacije vrati u početno stanje naziva se elastičnost i u kristalima je uzrokovana strukturnim promjenama kristalne rešetke kada je materijal izložen velikom naprezanju [11]. Kada se po prestanku djelovanja sile materijal ne vrati u početno stanje postaje trajno deformiran. Naprezanja iznad granice elastičnosti uzrokuju plastičnu deformaciju materijala koja može dovesti do pucanja uzorka. Odnosi naprezanja i deformacije prikazuju se dijagramima naprezanja (slika 3) koji omogućuju određivanje granice elastičnosti i područja plastične deformacije materijala.



Slika 3. Dijagram naprezanja za germanij. Germanij je primjer krtih materijala čija je karakteris- tika da se slabo plastično deformiraju i čim pređu granicu elastičnosti dolazi do pucanja. Očekuje se da na sobnoj temperaturi germanij podnese naprezanje od 3 GPa. Silicij je također krhak materijal, ali se očekuje da na sobnoj temperaturi podnese naprezanje do 4 GPa. [12]

II. MATERIJALI I METODE

Promatrani uzorci komercijalno su nabavljeni iz silicijskih dioda i monokristala germanija i indij antimonida. Uzorci su rezani dijamantnom pilom na debljinu 0.5 mm i polirani prahon aluminijevog oksida. Kontakti su ostvareni pomoću tankih bakrenih žica. Za fiksiranje kontakata na uzorke korištena je srebrna epoksidna smola koja je potom zagrijavana za optimalnu vodljivost. S obzirom na relativno velike vrijednosti otpora, mjerenja za germanij provedena su metodom dva kontakta. Indij antimonid je materijal koji ima izrazito mali energijski procjep i izrazito mali otpor na sobnoj temperaturi i za mjerenje je bila nužna metoda 4 kontakta. Rezultati mjerenja bili su teški za interpretirati pa su izuzeti iz razmatranja u ovom seminaru. S obzirom na to da je efekt izrazito osjetljiv na smjer naprezanja, za određivanje kristalografskih ravnina korištena je Laueova difrakcija rendgenskih zraka (slika 4).

Energijski procjep nije mjeren izravno nego preko veličina s kojima ga je lako povezati i koje se lakše mjere u eksperimentu. Za mjerenja sa silicijskom diodom, energijski procjep određen je putem odnosa s propusnim naponom diode, a kod monokristala germanija putem veze otpornosti (otpora) i energijskog procjepa u intrinzičnim



Slika 4. Interferencijski uzorak dobiven Laueovom difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu silicija.Vidljivo je da je uzorak simetričan na rotacije za 90° što odgovara ravnini (110). Ravnini (111) odgovarao bi uzorak simetričan na rotacije za 120°

poluvodičima. Iz Schokleyjeve jednadžbe diode, pri standardnim uvjetima, dobiva se linearna veza između propusnog napona diode i energijskog procjepa:

$$V_f \approx n \frac{E_g}{q} \tag{1}$$

gdje je n faktor koji govori koliko dioda odstupa od idealne, a q elementarni naboj.

Kod germanija, energijski procjep određen je preko njegove veze s električnom otpornošću. U intrinzičnim poluvodičima postoji eksponencijalna veza između otpornosti i energijskog procjepa, koja proizlazi iz eksponencijalne ovisnosti koncentracije nositelja naboja (elektrona i šupljina) o energijskom procjepu:

$$\rho \propto e^{\frac{E_g}{2k_B T}} \tag{2}$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, a T temperatura.

Za primjenu naprezanja korištena je posebno dizajnirana tlačna ćelija kojoj je radna osnova plinski rezervoar, gdje se tlak plina prilagođava kako bi se uzorak stiskao. Naprezanje je usmjereno u smjeru određene kristalografske ravnine što omogućava usporedbu odgovora sustava uzrokovanog deformacijom prilikom naprezanja duž različitih smjerova. Tlačna ćelija načinjena je od legure titanija, vanadija i aluminija čime je osigurana veća izdržljivost. Ćelija sadrži i mjehove 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 mm². 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 5, dok je uzorak spreman za mjerenje prikazan na slici 6.



Slika 5. Shematski prikaz ćelije korištene u mjerenjima [13]



Slika 6. Uzorak indij antimonida pripremljen za mjerenje

III. REZULTATI

Analiza rezultata provedena je u kontekstu dostupnih teorijskih istraživanja. Kod silicijske diode, izravno je mjeren propusni napon pri naprezanju do 200 MPa, što je predstavljalo gornju granicu mjerenja zbog pucanja uzorka pri većim naprezanjima. Za opisivanje ovisnosti propusnog napona o naprezanju, fenomenološki je pretpostavljena potencijska funkcija oblika:

$$a - bx^c$$
 (3)

gdje su *a*, *b* i *c* parametri prilagodbe. Vrijednosti parametara prilagodbe prikazani su u tablici I. Na temelju mjerenja i prilagodbe ovom funkcijom, ekstrapolacijom je procijenjeno da bi do zatvaranja energijskog procjepa u siliciju trebalo doći pri naprezanju od (5.8 ± 0.5) GPa (slika 7). Ova vrijednost pokazuje odstupanje od 16% u odnosu na predviđenu teorijsku vrijednost. No treba uzeti u obzir da je teorijska vrijednost određena za smjer [11 $\overline{2}$], što djelomično objašnjava ovo odstupanje.

Tablica I. Parametri funkcije prilagodbe za mjerenja sa silicijskom diodom

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

Iz pojednostavljene veze između propusnog napona i energijskog procjepa (jednadžba 1) vidimo da je i energijski procjep sporo padajuća funkcija primijenjenog naprezanja.



Slika 7. Ovisnost propusnog napona diode o primijenjenom naprezanju. Vidljivo je da se propusni napon smanjio za približno 0.5% za vrijednost tlaka od 5 bara u tlačnoj ćeliji i pod naprezanjem od 200 MPa

Mjerenja s monokristalom germanija provedena su za dva različita kristalografska smjera. Za razliku od mjerenja sa silicijskom diodom, bilo je moguće postići naprezanja do 600 MPa. Rezultati su pokazali zanimljive razlike u ponašanju materijala ovisno o smjeru naprezanja. Primijećeno je da uzorci s naprezanjem u smjeru [111] imaju inicijalno manji otpor, međutim, smanjenje otpora pri jednakom tlaku plina bilo je manje nego kod uzoraka naprezanih u smjeru [110]. Konkretno, pri tlaku od približno 9 bara, smanjenje otpora za smjer [111] iznosilo je 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 bilo skoro dvostruko veće. Međutim, čak i kada se uzme u obzir jednako naprezanje, smjer [110] pokazuje značajnije smanjenje otpora od 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 (slika 9).



Slika 8. Prikaz ovisnosti otpora uzorka pod djelovanjem uniaksijalnog naprezanja normiranog na otpor uzorka bez naprezanja u ovisnosti o vrijednosti uniaksijalnog naprezanja

Veza između energijskog procjepa i otpornosti (odnosno otpora) pokazuje eksponencijalnu ovisnost (jednadžba 2). Za analizu ovisnosti energijskog procjepa o otporu uzoraka germanija na sobnoj temperaturi primijenjena je ista fenomenološka funkcija kao kod silicijske diode (jednadžba 3), pri čemu je zbog normiranja vrijednost parametra *a* postavljena na 1. Vrijednosti preostalih parametara prilagodbe za različite kristalografske smjerove prikazani su u tablici II. Ovisnost energijskog procjepa o otporu uzoraka germanija na sobnoj temperaturi prikazana je na slici 9.

Tablica II. Parametri funkcije prilagodbe za mjerenja s monokristalom germanija za dva kristalografska smjera

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

Analiza rezultata pokazala je značajne razlike između kristalografskih smjerova. U smjeru [111] smanjenje otpora od 33% uzrokuje smanjenje energijskog procjepa za



Slika 9. Prikaz ovisnosti energijskog procjepa o otporu uzoraka za dva kristalografska smjera

približno 2.6%. Nasuprot tome, za smjer [110] i smanjenje otpora od 75% uzrokuje smanjenje energijskog procjepa za približno 8.6%. Ovi rezultati pokazuju da smanjenje otpora uzrokuje više nego 10 puta manje smanjenje energijskog procjepa, neovisno o kristalografskom smjeru.



Slika 10. Promjena energijskog procjepa u germaniju u ovisnosti o naprezanju za dva kristalografska smjera

Sa slike 10 je vidljivo da će energijski procjep padati brže u smjeru [110], nego u smjeru [111]. Ekstrapolacijom je, uz pretpostavljenu potencijsku vezu, procijenjeno zatvaranje energijskog procjepa u germaniju pri naprezanju od (4.9 ± 0.5) GPa u smjeru [111], te (4.4 ± 0.4) GPa u smjeru [110]. Iako postoje jasne razlike u početnom otporu i u brzini smanjivanja energijskog procjepa, što potvrđuje anizotropnu prirodu kristala, iznenađujuće je da su procijenjene vrijednosti naprezanja potrebnog za zatvaranje procjepa slične za oba smjera.

Promatrajući dijagram naprezanja germanija (slika 3) vidljivo je da postoje mehanička ograničenja materijala, koja bi onemogućila postizanje tako velikog naprezanja na sobnoj temperaturi. No, budući da se elastična granica većine materijala značajno povećava sa smanjenjem temperature, postoji mogućnost zatvaranja procjepa u germaniju pri niskim temperaturama. Ovo smo pokušali eksperimentalno provjeriti uranjanjem tlačne ćelije i uzorka germanija i indij antimonida u tekući dušik (77 K) te je uočeno tipično ponašanje otpora poluvodiča na niskim temperaturama, no primjenom naprezanja dobili smo rezultate koje je teško protumačiti. Usporedba rezultata za smjer [110] u siliciju i germaniju potvrdila je teorijska predviđanja-energijski procjep se brže smanjuje u materijalima koji imaju manji početni procjep.

IV. ZAKLJUČAK

U radu je pokazano da je uniaksijalnim naprezanjem moguće smanjiti energijski procjep u nedopiranim poluvodičima na sobnoj temperaturi, što predstavlja značajan korak u razumijevanju mogućnosti manipulacije svojstvima poluvodičkih materijala.

Eksperimentalna mjerenja provedena su u posebno dizajniranoj tlačnoj ćeliji, a rezultati su pokazali izuzetno zanimljive trendove. Kod silicija je zabilježeno smanjenje propusnog napona za 0.5 % pri naprezanju od 200 MPa, dok je kod germanija uočen još značajniji efekt-drastično smanjenje otpora za faktor 10 pri naprezanju od 600 MPa, što je rezultiralo smanjivanjem energijskog procjepa za više od 10%. Posebno je zanimljiva uloga simetrijskih svojstava kristala, gdje je uočeno da u različitim kristalografskim smjerovima imamo do 4 puta veći otpor i do 3 puta brže smanjenje otpora primjenom jednakog naprezanja. Također, uočeno je da se energijski procjep smanjuje brže u materijalima gdje je inicijalno manji. Izmjereno ponašanje procjepa u ovisnosti o naprezanju je u izvrsnom slaganju s teorijskim predviđanjima. Značaj ovog istraživanja nadilazi područje fundamentalne znanosti. S obzirom na dominantnu ulogu poluvodiča u modernoj industriji, ovi rezultati otvaraju nove mogućnosti za razvoj naprednih elektroničkih komponenti.

- C. Hu, Electrones and Holes in Semiconductors (Berkeley, 2009).
- [2] K.-H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Springer, Berlin, 1982).
- [3] F. Oliveira, Photonic integrated circuit (PIC) devices for

inter- and intra-chip optical communication using GeSn alloy layers grown on Silicon substrates, Ph.D. thesis, University of Minho (2011).

[4] Kaohuro Sakata, Blanka Magyari-Köpe, Suyog Gupta, Yoshio Nishi, Andreas Blom, Petar Deák, Computational Materials Science 112, 263 (2016).

- [5] Norbert Janik, Pawel Scharoch, Robert Kudrawiec, Computational Materials Science 181, 109729 (2020).
- [6] Chang Liu, Xianqi Song, Quan Li, Yanming Ma, Changfeng Chen, Phys. Rev. Lett. 124, 147001 (2020).
- [7] Navitas, Silicon carbide: The facts, https: //navitassemi.com/silicon-carbide-the-facts/, pristupljeno: 18. 1. 2025.
- [8] Chang Liu, Xianqi Song, Quan Li, Yanming Ma, Changfeng Chen, Chin. Phys. Lett. 30, 086301 (2021).
- [9] Nicolas Roisin, Marie-Stéphane Colla, Romain Scaffidi, Thomas Pardeon, Denis Flandre, Jean-Pierre Raskin,

arXiv (2023).

- [10] Woods, B.D., Soomro, H., Joseph, E.S. et al., npj Quantum Inf 10, 54 (2024).
- [11] William Moebs, Samuel J. Ling, Jeff Sanny, University Physics Volume 1 (OpenStax, 2021).
- [12] Yu. V. Milman, I. V. Gridneva, A. A. Golubenko, Science of Sintering (2007).
- [13] 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).