

55597

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

55597

YARIİLETKEN SİLİSYUM ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mak. Müh. R. Murat TABANLI

İ.T.Ü. YÜKSEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ
DOKÜMAN KAYIT NO: 55597

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Ocak 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 1996

Tez Danışmanı

: Prof.Dr.Mehmet ÇAPA

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof.Dr.Ahmet ARAN

Doç.Dr.Mehmet DEMİRKOL

OCAK 1996

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr.Mehmet ÇAPA'ya, çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Y.Müh. Ali CANSUN ve Dr. Müh. Şafak YILMAZ'a, bütün eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak, 1996

R. Murat TABANLI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ	vi
NOTASYON LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. YARIİLETKENLER VE SİLİSYUM	2
2.1. Silisyumun Özellikleri	2
2.2. Yarıiletkenler	5
2.2.1. Genel Karakteristikler	5
2.2.2. Enerji Düzeyleri ve Band Teorisi	7
2.2.3. Katkılı Malzemeler : n tipi - p tipi	8
2.3. Yarıiletkenlerden İmal Edilen Temel Elemanlar ve Cihazlar	12
2.4. Yarıiletken Elemanlarda Kullanılan Diğer Malzemeler ...	18
2.4.1. IV. Grup Bileşik Yarıiletkenleri	20
2.4.2. III-V Grubu Yarıiletkenleri	20
2.4.3. II-VI Grubu Yarıiletkenleri	21
BÖLÜM 3. ÜRETİM YÖNTEMLERİ	23
3.1. Gaz Fazından Büyütme	24
3.2. Gaz-Sıvı-Katı (VLS) Büyütmesi	28
3.3. Çözeltiden Büyütme	30
3.3.1. Temel Esaslar	30

3.3.2.	Kütle Transferi ve Yüzey Entegrasyonu	31
3.3.3.	Çözültiden Kristal Büyütme Teknolojisi	32
3.4.	Sıvı Fazdan Büyütme (Katılaştırma)	36
3.4.1.	Katılaşma Fiziki	36
3.4.1.1.	Çekirdek Oluşumu	37
3.4.1.2.	Kristal Büyümesi	38
3.4.1.3.	Taşınımın Etkisi	41
3.4.1.4.	Katışkılarının Etkisi-Segregasyon	43
3.4.1.5.	Yapısal Aşırı Soğuma ve Yapısal Kararlılık	47
3.4.2.	Yöntemler	50
3.4.2.1.	Yüzer Bölge (Floating Zone) Yöntemi	51
3.4.2.2.	Czochralski Yöntemi	61

BÖLÜM 4. ÜRETİLEN MALZEME ÖZELLİKLERİNİN TEST

EDİLMESİ 84

4.1.	Kristalografik Doğrultunun Tayini	84
4.1.1.	Optik Metod	84
4.1.2.	X-Işınları İle Yönlenme Doğrultusu Tayini	85
4.1.3.	Difraksiyon Açılarının Ölçülmesi Yöntemi	87
4.1.4.	Diğer Yüzey İnceleme Yöntemleri	89
4.2.	Katkı, Empürite ve Kristal Yapı Hatalarının İncelenmesi	90
4.3.	İletkenlik Tipi ve Özgül Direnç Değerlerinin Tayini	90
4.3.1.	İki Uçlu Numune Yöntemi	91
4.3.2.	Dört Uçlu Numune Yöntemi	92

BÖLÜM 5.	ÜRETİLEN MALZEME KALİTESİNİN ARTTIRILMASI YÖNÜNDE BAZI ÇALIŞMALAR	93
BÖLÜM 6.	CZOCHELSKI YÖNTEMİNİN ANSYS PROGRAMI İLE SONLU ELEMANLAR ANALİZİ	96
BÖLÜM 7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR		106
EK		110
ÖZGEÇMİŞ		113



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Silisyumun kafes yapısı.	3
Şekil 2.2. Atom düzleminin (0 0 1) düzlemleriyle girişimi.	5
Şekil 2.3. Silisyum ve germanyuma ait Bohr atom modeli ve kovalent bağ yapısı.	6
Şekil 2.4. Yalıtılmış atomik yapıdaki ayrık enerji seviyeleri.	7
Şekil 2.5. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken de iletim ve valans bantları.	8
Şekil 2.6. Verici katkıların band yapısına etkisi.	9
Şekil 2.7. Bir n-tipi malzeme.	10
Şekil 2.8. Bir p-tipi malzeme.	10
Şekil 2.9. Tipik bir yarıiletken diyot karakteristiği.	13
Şekil 2.10. Siyah bir cismin enerji emisyonu ve iki ayrı alıcının hassasiyetlerinin dalga boyuna göre olan değişimi.	16
Şekil 2.11. Güneş ışınlarının enerji-dalga boyu spektrumu ve silisyumun bu spektrumda kapsadığı alan.	17
Şekil 2.12. Güneş hücresi uygulamasının şematik görünüşü.	18
Şekil 2.13. Bazı yarıiletkenlerde kafes büyüklüğü-band aralığı eğrisi.	19
Şekil 3.1. Ark ocağının şeması.	24
Şekil 3.2. CVD ile silisyumun saflaştırılması.	25

Şekil 3.3. Değişik taban malzemelerinden yapılmış diyotların ileri ve geri yükleme karakteristikleri : 1-Düşük katkılı (yüksek dirençli) n-tip taban düşük ileri akım, ancak yüksek kırılma potansiyeline sahip (a'daki diyot yapısı). 2- Yüksek katkılı (düşük dirençli) n-tip taban yüksek ileri akım, düşük geri potansiyele sahip (yine a'daki yapı). 3- (kesikli çizgi) iki avantajın bileşimi (c'deki yapı).	26
Şekil 3.4. Silan'dan CVD ile silisyum üretimi.	28
Şekil 3.5. VLS tekniği.	29
Şekil 3.6. Çözeltiye doğru olan çözünürlük. Burada f_0 fiktif bir sabit tabakadır.	31
Şekil 3.7. Karıştırmanın konsantrasyon gradyanı üzerine etkisi.	31
Şekil 3.8. Silisyum kristallerinin büyümenin ilk safhalarındaki yönelişi. İşaret $50 \mu\text{m}$ 'yi temsil etmektedir.	35
Şekil 3.9. (111) yönelmesine sahip kristallerin SEM görünüşleri. İşaret $100 \mu\text{m}$ 'yi temsil etmektedir.	36
Şekil 3.10. Serbest enerjinin çekirdek yarıçapı ile değişimi.	37
Şekil 3.11. Büyümenin (a) kübik kristalin ilerlemesi, (b) vida dislokasyonu vasıtasıyla oluşması.	41
Şekil 3.12. Çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi.	43
Şekil 3.13. (a) Normal katılaşma, (b) Bölgesel eritme.	44
Şekil 3.14. Normal katılaşma (n.f.) ve bölgesel eritme (z.m.) sonrasındaki çözünen dağılımı.	45
Şekil 3.15. Kristal-sıvı arayüzeyindeki konsantrasyon dağılımı.	46
Şekil 3.16. (Yukarıda) $k < 1$ olan bir çözünenin sıvı içindeki dağılımı. (Aşağıda) Sıvının olası gerçek sıcaklık gradyanları.	48

Şekil 3.17. Bölgesel eritme (a,c) ve normal katılma (b,d).	50
Şekil 3.18. Yüzer bölge tekniği.	51
Şekil 3.19. İğne-göz (needle-eye) yüzer bölge tekniği.	52
Şekil 3.20. Büyüme hızının arayüzey geometrisine etkisi.	53
Şekil 3.21. Çeşitli konvektif akışların etkisinde arayüzey geometrisi. (a) doğal taşınım, (b) termokopilar akış, (c) R.F. alanının etkisi, (d) Dönmenin etkisi.	54
Şekil 3.22. Artan büyüme hızlarına göre değişen sıcaklık alanı ve yüzer bölge geometrisi. $R_c=R_f=1,0$ cm dir. İzoterm aralıkları $\Delta\theta=0,025$ tir.	58
Şekil 3.23. Artan yarıçap ile değişen sıcaklık alanı ve yüzey geometrisi. 20 term aralıkları $\Delta\theta=0,025$ tir.	59
Şekil 3.24. Yüzey gerilimi etkisinde radyal konsantrasyon profili.	60
Şekil 3.25. $k_0=5$ için yüzey gerilimi etkisinde radyal konsantrasyon profili.	61
Şekil 3.26. Czochralski yöntemi ile kristal çekme.	62
Şekil 3.27. Dash tekniği ile boyun verme.	65
Şekil 3.28. Bir Czochralski tek kristalinin, dislokasyonsuz büyüme bölgesinden dislokasyonların olduğu bölgeye geçişini gösteren, eksenel kesit şeması.	66
Şekil 3.29. Sıvı içindeki akış karakteristikleri.	69
Şekil 3.30. Karşı dönme durumunda akış karakteristiği.	70
Şekil 3.31. Eş dönme durumunda akış karakteristiği.	71
Şekil 3.32. Kristal çekme işleminin son safhası. (Kristal, eriyikten silindirik konumdayken ayrılırsa (kesikli çizgiler), oluşan kayma dislokasyonları, içeriye doğru yaklaşık kristal çapına yakın bir mesafede yayılırlar).	71

Şekil 3.33. Czochralski tekniği ile büyütmede çeşitli katkıların eksenel dağılımları.	72
Şekil 3.34. Katkı dağılımının özgül direnç değişimine etkisi.	73
Şekil 3.35. Bor ve fosfor dağılımının radyal özgül direnç üzerinde etkisi.	74
Şekil 3.36. (a) Alışılmış bir Czochralski ingotu, (b) Eksenel oksijen dağılımı, (c,d) Radyal yönde konsantrasyon dalgalanmaları, (e) Radyal yönde azalan oksijen konsantrasyonu.	75
Şekil 3.37. 1050°C'de ısıtılma tabi tutulmuş silisyum diliminin oksijen profili.	76
Şekil 3.38. Eğrisel manyetik alan altında Czochralski kristal büyütme düzeneği (şematik).	79
Şekil 3.39. (a) Katılma yüzdesi $g=0,2$ için, $(H_z(0,2), H_R)$ eğrisel manyetik alan altında radyal oksijen profili, (b) Katılma yüzdesine göre çeşitli manyetik alanlarda eksenel oksijen konsantrasyonu profili.	80
Şekil 3.40. Tipik bir Czochralski kristal çekme düzeneği.	83
Şekil 4.1. Optik metodla yönlenme doğrultusu tayini [34].	85
Şekil 4.2. Optik yönlenme izleri [35].	86
Şekil 4.3. Laue yönteminin geometrisi.	87
Şekil 4.4 Bir X-ışınının kristal düzleminden yansıması.	88
Şekil 4.5. Bir kristal düzleminden θ açısıyla yansıyan X-ışını.	88
Şekil 4.6. Sıcak numune deneyinin şematik gösterilişi.	90
Şekil 4.7. İki uçlu numune yöntemi.	91
Şekil 4.8. Dört uçlu numune yöntemi.	92

Şekil 5.1. Karbon miktarının azaltılması amacı doğrultusunda Czochralski fırınında yapılan düzenlemeler.	95
Şekil 6.1. Düğüm noktaları ve elemanları içeren sonlu elemanlar modeli.	97
Şekil 6.2. R_1 yarıçapı için elde edilen sıcaklık dağılımı [K°].	99
Şekil 6.3. R_2 yarıçapı için elde edilen sıcaklık dağılımı [K°].	100
Şekil 6.4. R_3 yarıçapı için elde edilen sıcaklık dağılımı [K°].	101
Şekil 6.5. R_1 yarıçapı için elde edilen gerilme dağılımı [Pa].	102
Şekil 6.6. R_2 yarıçapı için elde edilen gerilme dağılımı [Pa].	103
Şekil 6.7. R_3 yarıçapı için elde edilen gerilme dağılımı [Pa].	104

NOTASYON LİSTESİ

d	Kristalografik düzlemler arası mesafe
ρ	Özgöl direnç
E_g	Band aralığı
μ	Taşıyıcı hareket yeteneği
q	Birim elektriksel yük
I	Akım
I_s	Doyma Akımı
v_K	Katılaşma hızı
g	Katılaşmış bölgenin hacim oranı
C	Çözünen konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
F	Sıvı-katı arayüzeyideki çözünen hacim oranı
k_s	Katı fazın ısı iletim katsayısı
k_L	Sıvı fazın ısı iletim katsayısı
G_s	Katı fazdaki sıcaklık gradyanı
G_L	Sıvı fazdaki sıcaklık gradyanı
VH^F	Birim hacmin katılaşma ısısı
k_o	Dengesel paylaşım katsayısı
T	Sıcaklık
m	Likidüs eğrisinin eğimi
VT	Isıl aşırı soğuma
t	Zaman
Gr	Grashof sayısı
δ	Sınır tabaka kalınlığı
k_{eff}	Efektif paylaşım katsayısı
ν	Kinematik viskozite
ω	Dönme hızı

K	Katı ve sıvı fazların ısı iletim katsayılarının oranı
Pe	Peclet sayısı
N_i	Fazların arayüzeydeki birim normal vektörleri
St	Stefan sayısı
Ra	Radyasyon sayısı
Bi	Biot (Nusselt) sayısı
θ	Sıcaklığın, erime sıcaklığına oranı
γ	Yüzey gerilimi
B	Manyetik akı
H	Manyetik alan
R	Kristal yarıçapı



ÖZET

Yarıiletken malzemelerin üretimi, bugün "kristal büyütme" adı altında incelenmektedir. Elektronik sanayiinin can damarı olan yarıiletkenlerin kullanılacakları alana göre sahip olmaları gereken kristal yapı özellikleri, kristal büyütme işlemini etkileyen tüm parametrelere bağlı olmaktadır. Gelişen teknoloji ile bu malzemelerin giderek daha yüksek özelliklere sahip olmaları istenmektedir. Kristal büyütme işleminin fiziğinin incelenmesi ve bu doğrultuda yapılan deneyler, üretilen malzemenin teknolojik özelliklerinin artırılması yönünde yapılan çalışmalardır.

Bu çalışmada, en çok üretilen yarıiletken malzeme olan silisyum başta olmak üzere yarıiletken malzemeler, kullanım alanları ve üretim yöntemleri ele alınmıştır. Yarıiletken kristal üretim yöntemlerinin fiziği incelenmiş ve üretim teknolojisindeki son gelişmeler aktarılmıştır. Ayrıca en çok uygulanan üretim yöntemi olan katılaştırmanın incelenmesinde büyük fayda sağlayan bazı sonlu elemanlar yaklaşımlarına ve Czochralski kristal çekme yönteminin bir sonlu elemanlar analiz programı olan ANSYS ile yapılmış olan işlem esnasındaki sıcaklık ve ısı gerilme analizine de bu çalışmada yer verilmiştir.

SUMMARY

SEMICONDUCTOR SILICON MANUFACTURING TECHNOLOGY

Semiconductor materials belong to the most progressing part of engineering materials. Since their application to the electronic technology 40 years ago, many achievements have been made and the application field of these materials becomes larger steadily. Integrated circuits, different kind of diodes, solar energy conversion and optoelectronic application are some of these fields.

The discovery of semiconductors is recognized as one of the biggest impacts in the technological development of the 20th century in the creation of the solid state electronic industry. First microwave (radar) detectors were fabricated, directly followed by electrical diodes. Then the invention was made of the transistor effect in 1949 by Bardeen and Brattain, which, together with the theoretical work of Schokley gave insight into the role of electron and holes in the solid.

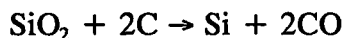
Today's electronics is almost exclusively based on devices made from silicon—both in low power and in high power electronics. Silicon has also a number of qualities that make it one of the most desirable materials for terrestrial photovoltaic applications. Some of these are its abundance, established technology base, favorable electrical transport properties, relative salubrity, unique oxidation characteristics and demonstrated high photovoltaic energy conversion efficiencies.

In order to use a semiconductor for an electronic application, there are some principal characteristics, which have to be fulfilled by the semiconductor material. According to this fact, the objective of the manufacturing techniques is to obtain a single crystal with uniformly distributed solutes a tolerable range of impurities and a low number of defects in its crystallographic structure.

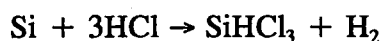
The techniques for manufacturing silicon single crystal can be divided in four main groups:

- 1) Chemical Vapor Deposition
- 2) Vapor-Liquid-Solid Technique
- 3) Solution Growth
- 4) Solidification

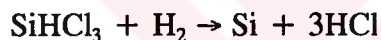
But before the application of these techniques, metallurgical grade silicon has to be purified to make it applicable for them. Metallurgical grade silicon is obtained from the arc furnace, where silicon is reduced by carbon according to the reaction:



The arc furnace process produces metallurgical grade silicon 98-99% pure. Semiconductor-grade silicon requires purity levels at least in the low ppma range, and many impurities must be in the ppba range. Therefore, purification of the silicon is necessary. To purify it, the metallurgical grade silicon is first converted to trichlorsilane (SiHCl_3) by reacting it with HCl in a fluidized bed at temperature of about 300°C :



The liquid trichlorsilane has a boiling point of 33°C and can be purified by distillation easily. The purified liquid trichlorsilane must now be converted back to high purity elemental silicon. This is done by passing it and hydrogen over the surface of hot silicon rods where decomposition and chemical vapor deposition take place according to :



This process is carried out at temperatures in the $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ range. The silicon forms in a cylindrical shape at a rather slow deposition rate ($< 1\text{mm/n}$). Major residual impurities in such "polyrods" are carbon and oxygen at about 10^{18} atoms/ cm^3 . Long rods of this type are used as feed material for floating zone crystal growth, while large diameter pieces and broken chunks are used in Czochralski growth.

1) Chemical Vapor Deposition (CVD) Technique :

CVD is a technique by which a solid material can be deposited on a support, from a gaseous state. Although a lot of devices are made on a silicon wafer by indiffusion, ion implantation, proton bombardment and oxidation, there are still a number of applications where CVD is useful, as, for instance in high performance diodes.

The growth mechanism can be explained briefly in such way (Fig.1): First the silane-hydrogen gas mixture is transported through a cell to a hot zone. Diffusion takes place through the gas phase to the hot crystal surfaces coupled with chemical reactions as the gas is heated up. A chemical equilibrium mixture is formed close to the surface. Then adsorption on the crystal surface, surface diffusion to step sites and incorporation in the lattice takes place. Finally the reaction products are carried away from the crystal surface.

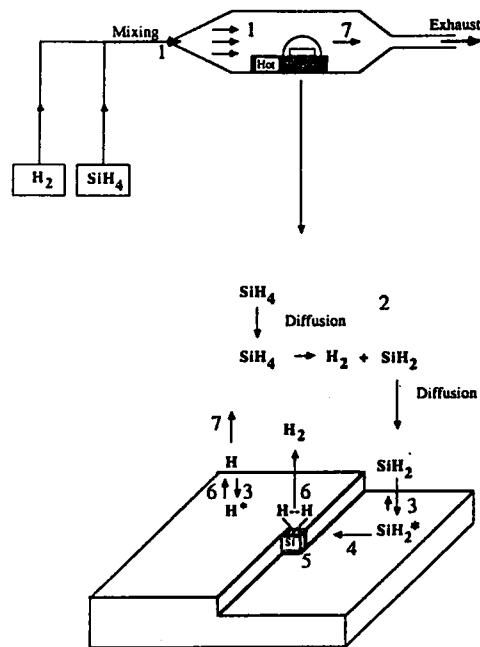


Fig. 1. Schematic view of the growth of silicon from silane by CVD.

For a proper growth following conditions are essential. The transport should be laminar, otherwise not only diffusion of reactants will determine the growth rate but also convective flow. This will give rise to growth non-uniformity. Crystal growth should take place by a step growth mechanism, i.e., by surface diffusion of the adsorbed growth species over the low index plane to the steps on the surface. Only in this case defectfree growth and a controllable doping can be attained. Finally the coverage of the crystal surface by impurities should be low.

The growth of silicon by CVD is still open for improvements. Lower growth temperatures are preferred requiring alternative growth techniques. High vacuum growth, plasma and laser assisted growth are serious possibilities here although their mechanisms are still not fully understood.

2) Vapor-Liquid-Solid (VLS) Growth :

The VLS technique, which was developed by Wagner, contains a liquid and a solid phase reaction. The production of whiskers has been performance by this method. Being quite a new mechanism for crystal growth, experimental work has been attained to grow silicon single crystal. One of its advantages is to permit the growth of crystals on localized parts.

3) Solution Growth :

In order for solution growth to occur the solute species must move from the crystal surface, move to a step, and finally move to a kink on the step. If ionic

species are involved then hydration and chemical reaction may also be required. The latent heat of crystallization must also move back into the solution, since in solution growth the crystal is generally surrounded by the solution. The movement of solute from the bulk solution to the crystal surface occurs by a combination of molecular diffusion and convection (solution movement) under the general title of mass transfer. The processes that occur on the surfaces are commonly named "surface integration". In order to characterise a solution growth process, these two steps have to be studied.

The conventional solution growth technology is based on some techniques, which can be divided into three main groups, namely seeding, producing supersaturated solutions and stirring the solution. There has been made progress on growing silicon from solutions on amorphous and on patterned amorphous substrates.

4) Growth from melt :

Growing single crystals from melt through solidification is today's the leading technique in the production of single crystal silicon. There are two main methods which use solidification, namely the floating zone technique and Czochralski technique.

The high melting point of silicon (1412°C) is a main problem for crystal growth, because at these temperatures it significantly reacts with all container materials. In this case the floating zone technique offers an advantage for there is not any need for a crucible in this method. A molten zone is passed through the material so that the polycrystalline part becomes single crystal. The molten zone is stabilized by the surface tension force. In order to reduce the gravitational effects, the growth direction is downwards. Due to the fact that most of the solutes in silicon melt have less solubilities in the solid state silicon, solute is rejected from crystal into the melt during the solidification process. After a single pass of the molten zone the solute distribution in the crystal will have an increasing character. This enables the zone melting techniques like the floating zone technique to be used also as a purification method. Commercial floating zone crystals are grown dislocation-free in lengths of 1 m and with diameters over 10 cm.

The mostly used solidification technique is still the Czochralski method. The basic principle of the pulling of single crystals by the Czochralski method is illustrated in Fig.2. A melt is held in a crucible, a seed crystal is first dipped into the melt and is then slowly withdrawn vertically to the melt surface, whereby the liquid silicon crystallizes at the seed. This method is named after J. Czochralski who established it in 1916 to determine the crystallization velocity of metals. The heating can be applied by resistive heating of carbon electrodes or by RF induction, where a carbon susceptor must support the crucible, which is usually made from vitreous silica, in order to couple with the RF field. The pulling atmosphere is usually Argon gas and the pressures vary between 10-1000 mbar. After melting

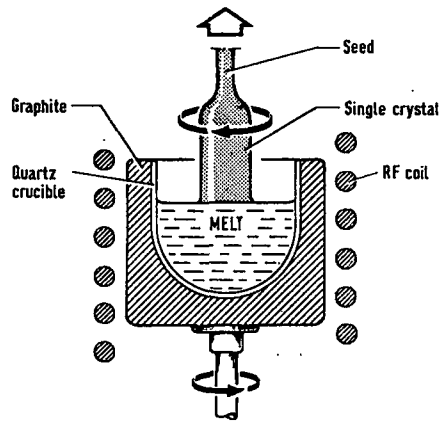


Fig. 2. Czochralski crystal pulling.

crystal is dipped onto the melt. However, at each dipping stage, dislocations are generated in the seed by thermal shock and surface tension effects. These dislocations are subsequently eliminated by using Dash technique, where the growth speed is highly increased to obtain a thin crystal in the beginning stage, so that dislocations slip to the periphery of the crystal and then decreasing the speed to obtain the regular growth. The crucible position relative to the heater, the pulling speed, the rotation of crucible and crystal respectively are the mostly affecting parameters which influence the quality of the produced crystal. Today, commercial Czochralski crystals are grown up to 200 mm in diameter, 2 m in length and up to 50 kg in weight.

The grown crystals have to be measured to obtain their characteristics. The orientation of the crystal, dopant and impurity levels and distribution, defects in the crystallographic structure are the characteristics of a silicon crystal which have to be measured. Optical methods, X-ray diffraction and different electron beam techniques including electron microscopy are the most conventional testing methods.

The objective of the design and control of a solidification system such like floating zone or Czochralski method, is the growth of a constant radius crystal with uniformly distributed dopants and impurities and a low number of crystal defects. The interactions of heat transfer, interfacial phenomena, hydrodynamics in the melt and dopant transport that occur in the system all influence these objectives. Because the high temperatures of typical solidification systems prevent the use of many types of sensors during crystal growth, large-scale numerical simulations of the transport processes in such systems provide the only means for probing these complex couplings. The finite element method offers a quite applicable solution for treating the numerical simulations. In the past 15 years, many works have been performed based on this idea, especially in modelling the floating zone and Czochralski growth systems. The restricting assumptions in the first works become less steadily by time.

The source of dislocations in a Czochralski silicon is mostly the stresses due to the thermal gradients. In this work the temperature and thermal stress distribution with increasing crystal radii is investigated with a finite element analysis software program, ANSYS. The heat transfer in the melt and in the crystal is assumed pure conduction. Heat loss from crystal and melt surface occurs with convection and radiation from the free surfaces. It is obtained from the results that increasing crystal radii, give an increase on the radial temperature differences and a decrease on the axial temperature differences. The equivalent stresses are calculated according to von Mises criterion and it is observed that increasing crystal radii give an increase on the thermal stresses, which have a maximum on the outer periphery of the crystal. The equivalent stresses are in a range of 0-15 MPa and the maximum stress increases with increasing crystal radii. This shows us that the probability of the dislocation formation at the outer periphery of the crystal becomes higher with increasing crystal radii.

Furtherwork may be done by adapting the coupling of heater temperature and crystal radius, defining the shape of the interface and by adapting mass transfer and melt flow to the model.

BÖLÜM 1 GİRİŞ

Yarıiletken malzemelerden imal edilen cihazlar, başta entegre devreler olmak üzere, ölçüm aletleri, güneş enerjisi dönüşümü ve çeşitli optik uygulamalar dahil çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Silisyum, en çok kullanılan yarıiletken malzemelerin başında gelmekle birlikte gelişen teknoloji ile birçok yarıiletken malzeme, kullanım alanına uygunluğu doğrultusunda üretilmektedir. Bu malzemelerin yapısını ve üretimini anlayabilmek için katıhal fizik ve kimyasına nüfuz etmek gerekmektedir.

Yarıiletken malzemelerin hemen hemen tümünün ortak özelliği, kristal yapılarının çoğu mühendislik malzemeleri gibi çok kristal değil, tek kristal olacak şekilde üretilmeleridir. Katı çözelti içerisinde bulunan çözünen atomları, çok kristal malzemede bulunan tane sınırları, dislokasyonlar gibi kristal yapı hatalarına çökme eğilimindedirler. Bu çökelmeler dar bir elektriksel çalışma alanına sahip olan yarı iletkenlerin elektrik iletkenliğinde büyük düzensizliklere yol açarlar ve sonuçta çok kristal olarak imal edilen yarıiletken malzeme, elektronik uygulamalar için uygun olmaktan çıkar. Ayrıca tane sınırlarının ışığı dağıtma özelliklerinden dolayı, optik uygulamalarda kullanılan malzemelerin de tek kristal olarak imal edilmeleri gerekmektedir.

Bu çalışmada yarıiletken sanayiinde kullanılan silisyumun üretim teknolojisi ele alınmış, çeşitli üretim yöntemleri karşılaştırılarak en çok uygulama alanına sahip olanların ayrıntılı fiziği ortaya konmuştur. Ayrıca silisyum dışında kullanılmakta olan yarıiletken malzemelerden kısaca bahsedilmiştir.

Kristal büyütme teknolojisinin son durumuna ve sonlu elemanlar yöntemiyle yapılan bazı yaklaşımlara da değinilmiştir.

BÖLÜM 2 YARIİLETKENLER VE SİLİSYUM

2.1. Silisyumun Özellikleri

Silisyum, yer kabuğunu gözönüne alırsak oksijenden sonra en bol bulunan elementtir (%27). Doğada saf halde bulunmaz ancak kum, kil ve toprakta oksijenli bileşiği olan silis (SiO_2 , kuvars) veya oksijen, alüminyum, magnezyum, potasyum, sodyum, kalsiyum, demir gibi başka elementlerle oluşturduğu silikatler halinde bulunur. Toprağın hammadde olarak kullanıldığı tüm eşyalarda çağlar boyunca doğal olarak kullanılmasıyla beraber, 19. ve 20. yüzyıllarda hızla gelişen teknoloji silisyum'un daha farklı teknolojik özelliklerinin keşfedilmesine vesile olmuştur.

Silisyum'un çeşitli fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Silisyumun bazı fiziksel özellikleri.

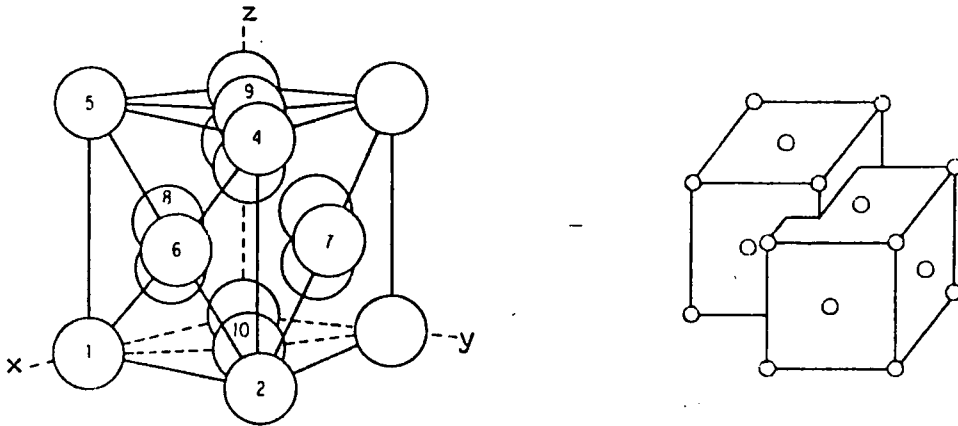
Atom Ağırlığı	28.085 gr/mol
Atom Yarıçapı	0.118 nm
Hacimsel Atom Yoğunluğu	4.99×10^{22} Atom/cm ³
Yoğunluk	2.329 gr/cm ³
Sertlik	7 Moh, 1000 Vickers
Elastiklik Sabitleri	$C_{11} = 1.674 \times 10^5$ MPa
	$C_{12} = 0.6523 \times 10^5$ Mpa
	$C_{44} = 0.7959 \times 10^5$ Mpa
Elastiklik Sabitlerinin Sıcaklık Katsatıları	$K_{11} = -75 \times 10^{-6}$ ° C
	$K_{12} = -24.5 \times 10^{-6}$ ° C
	$K_{44} = -55.5 \times 10^{-6}$ ° C
Young Modülü (111 yönü için)	1.9×10^5 MPa
Erime Sıcaklığı (atmosfer basıncında)	1412 ° C
Kaynama Sıcaklığı (atmosfer basıncında)	2355 ° C
Katılma Gizli Isısı	1800 J/gr
Özgül Isısı	0.18 cal/gr ° C (18 -100 ° C)
Lineer Isıl Uzama Katsayısı	4.68×10^{-6} ° C (Oda Sıcaklığında)
Isıl İletkenliği	22 W/m ° C (Oda Sıcaklığında)
Yüzey Gerilimi	742 din/cm (Erime Sıcaklığında)
Band Aralığı Enerjisi	1.107 eV
Saf Silisyumun Özgül Direnci	2.5×10^5 Ohm cm

Silisyum, periyodik sistemde IV-A grubu elementlerindendir. Bu grup periyodik sistemin en ilginç gruplarından. IV-A grubu elementleri yukarıdan aşağıya doğru inerken ametal karakterden metal karakterine doğru bir geçiş gösterirler. Gruptaki elektriksel özellikler de bu şekilde değişir. Karbon elmas yapıya sahipken son derece yalıtkan olarak davranırken grafit yapıya sahipken iyi bir iletken olmaktadır. Silisyum ve germanyumun elektriksel özellikleri yarıiletken bölümünde ayrıntısıyla anlatılacak olan sıcaklık, iç yapı ve içerdiği katılaşma miktarı gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak değişirken kalay ve kurşun metal karakterine sahiptir ve iletken olarak davranırlar.

Silisyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri karbonunkine benzer. Silisyum da oda sıcaklığında tepkin değildir, ama ısıtıldığında şiddetle tepkimeye girer ve halojenlerle halojenürleri, bazı metallerle de silisürleri oluşturur. Hidroflorik asit dışındaki asitlerden etkilenmez, akkor sıcaklığında su buharı veya oksijen ile reaksiyona girerek yüzeyinde SiO_2 katmanı oluşur. Yüksek sıcaklıkta ($2000-2500^\circ\text{C}$) karbon ile birleşerek SiC , H_2 ile tepkimeye girmesi halinde oda sıcaklığında gaz halinde bulunan ve silanlar adıyla bilinen bir dizi hidrür, hidrokarbon gruplarıyla birleşmesiyle de birçok organik Silisyum bileşiği oluşur.

Kristal Yapı

Silisyum kübik kristal sistemine dahildir ve elmas yapısına sahiptir. Her atom simetrik olarak eşit mesafede bulunan dört atom tarafından çevrelenmiştir.



Şekil 2.1. Silisyumun kafes yapısı.

Kristal yapının gereği olarak Silisyum kristali de birbirlerine eşit mesafede ve paralel olarak dizilmiş düzlemlerden meydana gelir. Bu düzlemlerin birbirlerine olan d uzaklığı, eğer düzlem (h,k,l) düzlemi ise:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplanır.

Buna göre kübik Silisyum kristalinin kafes parametresi $a_{Si} = 5,42 \text{ Å}$ ($5,42 \times 10^{-8} \text{ cm}$) olarak alındığında bazı düzlemlerin birbirine olan mesafesi aşağıda verilmiştir:

$$d_{100} = 5,42 \text{ Å}$$

$$d_{110} = 3,83 \text{ Å}$$

$$d_{111} = 3,13 \text{ Å}$$

$$d_{123} = 1,56 \text{ Å}$$

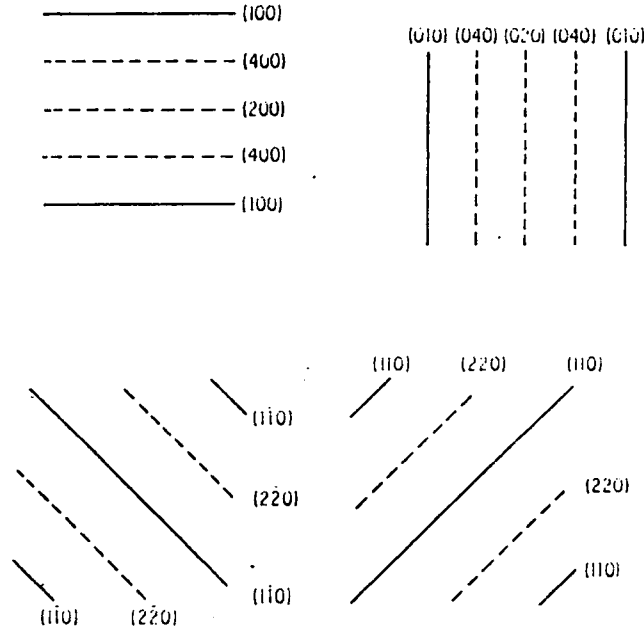
$(h \ k \ l)$ ve $(h' \ k' \ l')$ şeklindeki iki düzlem arasındaki açı ise şu formülle hesaplanır:

$$\cos \alpha = \frac{hh' + kk' + ll'}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot (h'^2 + k'^2 + l'^2)}} \quad (2.2)$$

Buna göre bazı düzlemlerin birbirleriyle yaptığı açılar aşağıdaki gibidir:

<u>Düzlemler</u>	<u>α</u>
110-111	35,26°
100-111	54,73°
100-110	45°
111-123	33,69°

Kristal kafese $(0 \ 0 \ 1)$ düzleminden bakıldığında ardışık $(1 \ 0 \ 0)$ düzlemleri arasında birbirinden eşit mesafelerde bulunan üç düzlemin doğrusal izdüşümünü görürüz. Şekil 2.2 bu yerleşim düzenini ve $[0 \ 0 \ 1]$ doğrultusundan bakıldığında görülebilecek diğer düzlemleri göstermektedir.



Şekil 2.2. Atom düzleminin (0 0 1) düzlemleriyle girişimi.

Silisyumun tercihli büyüme kafesi oktahedraldir ve (1 1 1) düzlemleriyle sınırlandırılmıştır.

Silisyumun diğer özelliklerinin anlaşılabilmesi için yarıiletkenlere değinmek gerekmektedir.

2.2. Yarıiletkenler

2.2.1. Genel Karakteristikler

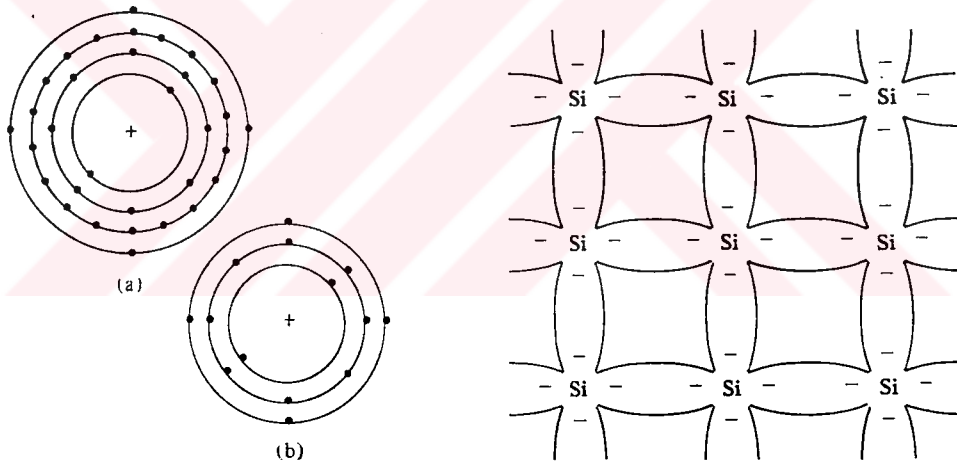
Yarıiletken adından da anlaşılacağı gibi elektrik iletkenliği özellikleri bakımından iletken ile yalıtkan arasında kalan bir malzemedir. Aşağıda bazı maddelerin özgül direnç değerleri verilmiştir.

<u>İletken</u>	<u>Yarıiletken</u>	<u>Yalıtkan</u>
Bakır	Silisyum : $\rho = 50 \, \Omega \, \text{cm}$	mika
$\rho = 10^{-6} \, \Omega \, \text{cm}$	Germanyum : $\rho = 5 \times 10^4 \, \Omega \, \text{cm}$	$\rho = 10^{12} \, \Omega \, \text{cm}$

Görüldüğü gibi iletken ve yalıtkan öz direnç değerleri arasında 10^{18} gibi büyük bir fark vardır. Yüksek saflıktaki (günümüzde safsızlık 1 : 10^{10} atoma kadar düşürülmüştür) silisyum ve germanyumun özgül direnci ise bu değerlerin arasındadır.

Silisyum ve germanyuma katkılama denilen bir işlemle katkı maddesi eklenmesi ise bu maddelerin elektrik iletkenliğini önemli ölçüde artırır. Katkılama işlemi ileride ayrıca ele alınacaktır.

Maddenin atom ve bağ yapısı, o maddeye ait elektriksel özellikler hakkında bize bilgi verir. Silisyum $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ elektron konfigürasyonuna sahiptir ve dört valans elektronu vardır. Silisyum ve germanyuma ait Bohr atom modelleri ve kovalent bağ yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



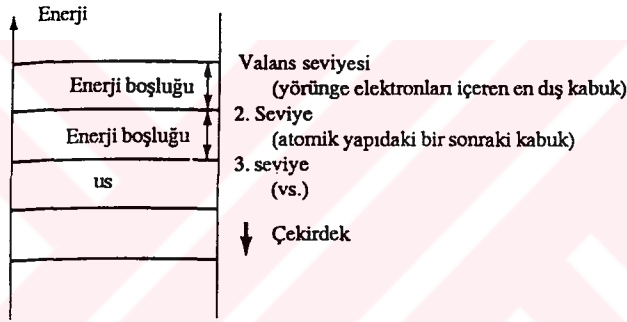
Şekil 2.3. Silisyum ve germanyuma ait Bohr atom modeli ve kovalent bağ yapısı.

Silisyum, Şekil 2.3'te görüldüğü gibi dört valans elektronu ile kovalent bağ yapısını oluşturur. Her ne kadar elektronlar kovalent bağa ait olsalar da, doğal sebeplerle yeteri kadar kinetik enerji alıp kovalent bağdan koparak serbest duruma geçmeleri mümkündür. Bu doğal sebepler foton şeklindeki ışık enerjisi veya ısı enerjisi olabilir. Oda sıcaklığında 1 cm^3 öz silisyum (yüksek saflıktaki Si) maddesinde yaklaşık 1.5×10^{10} serbest elektron vardır. Bu sayı sıcaklık arttığında

önemli miktarda artabilir. Yani artan sıcaklıkla daha fazla elektron kovalent bağ'dan ayrılıp serbest konuma geçer ve maddenin elektrik iletkenliği bu şekilde artar. Yani metallerde serbest elektronların titreşimlerini arttırıp hareket kabiliyetlerini azaltıcı, dolayısıyla iletkenliği düşürücü yönde etki eden sıcaklık artışı, yarıiletken malzemelerde iletkenliği arttırıcı yönde etki eder.

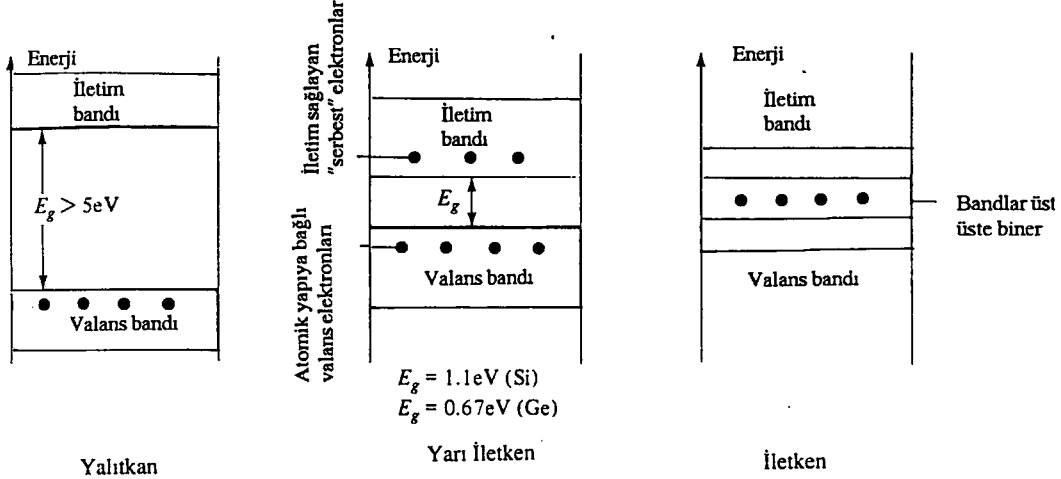
2.2.2. Enerji Düzeyleri ve Band Teorisi

Yalıtılmış atomik yapıda Şekil 2.4'de gösterildiği gibi her bir yörünge elektronuyla ilgili ayrı enerji seviyeleri vardır.



Şekil 2.4. Yalıtılmış atomik yapıdaki ayrı enerji seviyeleri.

Elektron çekirdekten ne kadar uzak ise enerji durumu o derece yüksektir ve ana atomik yapıdan ayrılmış (serbest duruma geçmiş) her elektron, atomik yapıdaki elektronlardan daha yüksek bir enerji durumuna sahip olacaktır. Ayrı enerji düzeyleri arasında, yalıtılmış atomik yapı içerisinde hiçbir elektronun bulunamayacağı boşluklar vardır. Maddenin atomları, kristal yapıyı oluşturacak şekilde bağlandıkları zaman, bir madde içerisinde aynı enerjiye sahip ikiden fazla elektronun bulunamayacağını öngören Pauli prensibi gereğince bir atomun belirli bir yörüngesindeki (veya orbitalindeki) elektronlar komşu bir atomun aynı yörüngedeki (veya orbitalindeki) elektronlarından biraz farklı enerji düzeyine sahip olacaklardır. Sonuç, valans elektronları için mümkün olan enerji durumlarına ilişkin ayrı seviyelerin, Şekil 2.5'de gösterildiği gibi bantlara yayılması durumunu ortaya çıkaracaktır.



Şekil 2.5. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenin iletim ve valans bantları.

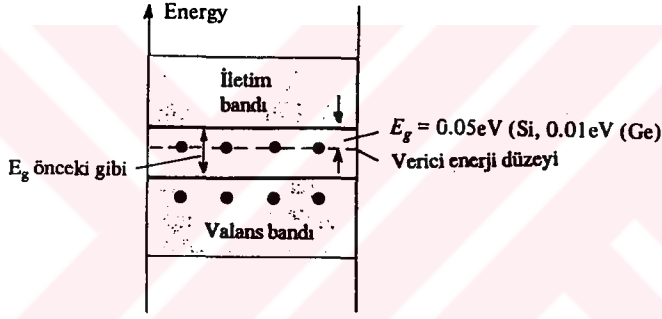
Atomik yapıda herhangi bir elektronun bulunabileceği sınır düzeyleri ve maksimum enerji durumları vardır ve valans bandıyla iyonizasyon seviyesi arasında yasak bir bölge bulunur. İyonizasyon bir elektronun atomik yapıdan kopup iletim bandındaki serbest taşıyıcılara katılabileceği kadar enerjilendirilmesini sağlayan mekanizmadır. Silisyumda bu enerji aralığı $E_g=1,1\text{ eV}$, germanyumda ise $0,67\text{ eV}$ 'dir (Şekil 2.5). Yalıtkan malzemelerde E_g tipik olarak 5 eV 'dur. 0°K 'de yarıiletken malzemelerin tüm valans elektronları valans bandında bulunurken oda sıcaklığında (300°K) çok sayıda elektron iletim bandına girmeye yetecek enerji miktarını almış olacaktır.

2.2.3. Katkılı Malzemeler : n tipi - p tipi

Yarıiletken malzemelerin elektrik iletkenliği, malzeme içerisindeki serbest taşıyıcı yoğunluğunun artmasını sağlayacak atomların malzemeye ilave edilmesi ile önemli ölçüde artırılabilir. Bu işleme "katkılama (doping)", ilave edilen malzemeye de "katkı (dopant)" denir. Yarıiletken eleman üretiminde bu şekilde elde edilen iki adet çok önemli malzeme vardır: n-tipi ve p-tipi. Her iki malzeme tipi de Silisyum, germanyum veya bileşik yarıiletken tabana önceden belirlenmiş sayıda katkı atomunun eklenmesiyle oluşturulur.

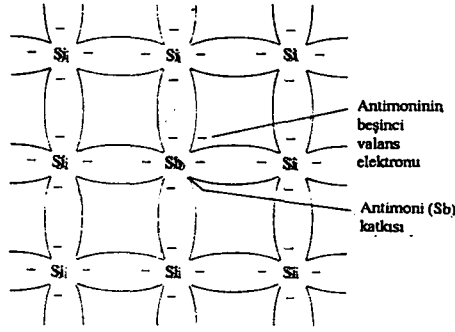
n-tipi Malzeme

Bu malzeme, antimon, arsenik, fosfor gibi beş valans elektronuna sahip katkılarla elde edilir. Bu katkı maddelerinin etkileri Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Şekilde katkı olarak kullanılmış olan Sb (antimon) katı çözelti içerisinde yer alan konuma sahiptir ve kovalent bağı oluşturan dört elektron dışında kalan bir elektron Sb atomuna nisbeten gevşekçe bağlıdır ve malzeme içerisinde nispeten hareket serbestisine sahiptir. Beş valans eletronuna sahip malzemeler ile yapılan katkılama sonucunda aslen içerdiği pozitif ve negatif yüklerin eşitliğinden dolayı, elektriksel olarak nötr olan malzemede, serbest elektron sayısının artmasının nispi iletkenlik üzerine etkisi en iyi Şekil 2.6’daki enerji bandı diyagramı ile gösterilebilir.



Şekil 2.6. Verici katkıların band yapısına etkisi.

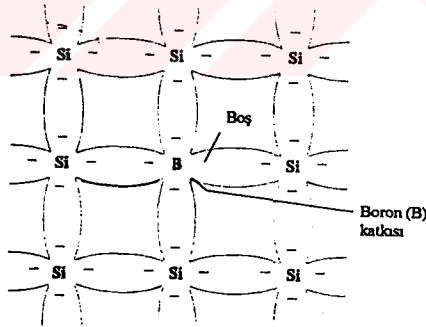
Yasak bantta E_g ’si, öz malzemedan önemli ölçüde düşük olan ayırık bir enerji düzeyi ortaya çıkar. Eklenen katkıdan gelen bu serbest elektronlar bu enerji düzeyinde kalır ve oda sıcaklığında yeterli miktarda ısı enerjisi alarak iletim bandına geçerler. Sonuç olarak oda sıcaklığında iletim bandında çok sayıda taşıyıcı (elektron) oluşur ve malzemenin iletkenliği önemli ölçüde artmış olur. Oda sıcaklığında saf bir silisyum malzemesinde her 10^{12} atom için (Ge için 10^9), yaklaşık bir serbest elektron bulunur. Örneğin katkılama her 10^7 atom için bir atom olarak yapılırsa taşıyıcı yoğunluğu 100.000:1 oranında artar. Şekil 2.7’de gösterilmiş olan bu durumda, elektron yani negatif taşıyıcı yoğunluğu artmış malzeme, bu negatif karakterinden dolayı n tipi olarak adlandırılır.



Şekil 2.7. Bir n-tipi malzeme.

p-tipi Malzeme

Bu malzeme ise bor, galyum ve indiyum gibi üç valans elektronuna sahip katkılarla elde edilir. Prensip n tipi malzeme üretimiyle aynıdır. Yalnız bu durumda Şekil 2.8'de görüldüğü gibi katkı malzemesinde eksik elektrondan dolayı bir boşluk (delik) oluşmuştur ve bu boşluk pozitif karakterdedir. Bu tip malzemede iletim, yeterli ısı enerjisi alan komşu elektronların koparak deliği doldurması,



Şekil 2.8. Bir p-tipi malzeme.

dolayısıyla pozitif karakterli deliklerin, elektron akışına ters yönde ilerlemesi sonucunda oluşur. Malzeme pozitif karakterde olduğu için p-tipi olarak adlandırılır.

n-tipi ve p-tipi malzemeler yarıiletken elemanların temel yapı taşlarını oluştururlar. Bu iki temel malzeme tipinden değişik işlevleri olan yarıiletken devre elemanları üretilirler.

Yarıiletkenlerde elektrik iletkenliği, taşıyıcı hareket yeteneği μ ve taşıyıcı konsantrasyonu N 'e bağlıdır. Has yarıiletkenlerde özgül iletkenlik δ , eksi yük taşıyıcı elektronların sağladığı δ_n ile artı yük taşıyıcı deliklerin sağladığı δ_p 'nin toplamına eşittir.

$$\delta = \delta_n + \delta_p \quad (2.3)$$

Elektronların ve deliklerin sağladığı iletkenlik, q birim elektriksél yük olmak üzere:

$$\delta_n = \mu_n \cdot n_n \cdot q \quad (2.4)$$

$$\delta_p = \mu_p \cdot n_p \cdot q \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada geçen μ , taşıyıcı hareketliliği v , yük taşıyıcılarının ortalama sürüklenme hızı ve E uygulanan elektrik alan olmak üzere:

$$\mu = \frac{v}{E} \left[\frac{m^2}{Vs} \right] \quad (2.6)$$

olarak tanımlanmıştır.

Katkılama durumu söz konusu olduğunda katkı malzemesinden gelen çoğunluk taşıyıcılar elektrik iletkenliğinin artmasına sebep olacaktır. Bu durumda sağlanacak maksimum iletkenlik δ_m , N_n ve N_p , sırasıyla n-tipi ve p-tipi katkı elemanlarının konsantrasyonu olmak üzere:

$$\delta_m = \mu_n \cdot N_n \cdot q \quad (2.7)$$

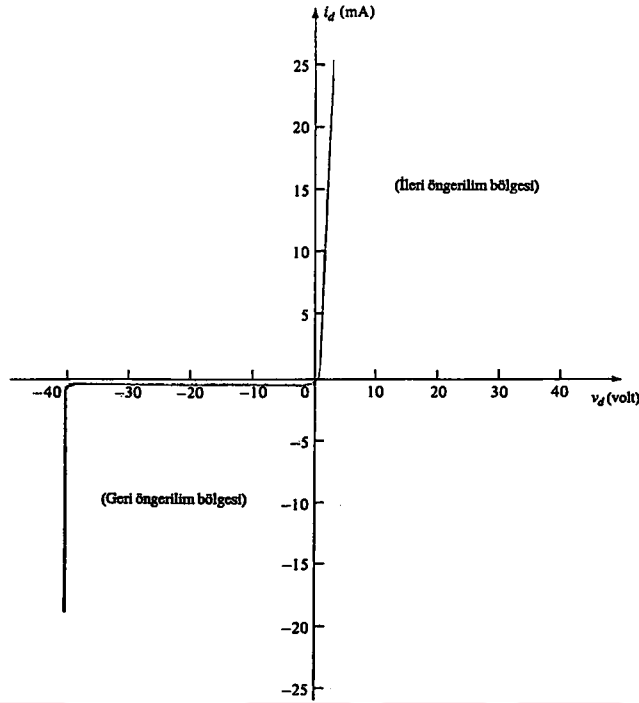
$$\delta_m = \mu_p \cdot N_p \cdot q \quad (2.8)$$

eşitlikleri ile bulunabilir.

n-tipi ve p-tipi malzemeler yarıiletken elemanların temel yapı taşlarını oluştururlar. Bu iki temel malzeme tipinden, değişik işlevleri olan yarıiletken devre elemanları üretilirler.

2.3. Yarıiletkenlerden İmal Edilen Temel Elemanlar ve Cihazlar

Yarıiletken elemanların en basiti, basit bir anahtarınkine benzeyen karakteristiği ile diyottur ve elektronik devrelerin temel elemanıdır. Diyot, p-tipi ve n-tipi iki malzemenin birleştirilmesiyle oluşturulur. İki malzemenin birleştirildiği anda ek bölgesindeki elektronlar ve delikler birleşecek ve bu bölgede taşıyıcı eksilmesi ortaya çıkacaktır. diyota bir öngerilim uygulanmaması durumunu gözönüne alırsak, bu durumda n-tipi malzemenin çoğunluk taşıyıcıları, p-tipi malzemedeki nötr bölgeye geçebilmek için, n-tipi malzemedeki pozitif iyon katmanının çekim gücünü ve p-tipi malzemedeki negatif iyonların oluşturduğu kalkanı aşmak zorundadır. Ancak n-tipi malzemedeki çoğunluk taşıyıcıların sayısı o kadar büyüktür ki, p-tipi malzemenin boşaltılmış bölgesine geçebilecek yeterlikte kinetik enerjiye sahip çoğunluk taşıyıcı sayısı çok az olacaktır. Aynı olay p-tipi malzemedeki çoğunluk taşıyıcılar için de düşünülürse, sonuç olarak gerilimin uygulanmadığı durumda herhangi bir yöne olan net yük akışı sıfır olacaktır. Tersine öngerilimleme, yani diyotun p-tipi kısmının negatif kutba bağlanması durumunda n-tipi malzemenin boşaltılmış bölgesindeki ilettime katılmayan pozitif iyonların sayısı, uygulanan gerilimin pozitif potansiyeli tarafından çekilen çok sayıda serbest elektron dolayısıyla artacaktır. Benzer olayın p-tipi malzemede de meydana geldiği düşünülürse sonuçta boşaltılmış bölge genişleyecek ve çoğunluk taşıyıcı akışı etkin olarak sıfır olacaktır. Bu durumda akım, azınlık taşıyıcı akışı ile meydana gelir ve belirli bir gerilim değerine (kırılma potansiyeli) kadar pratik olarak sıfırdır, ancak bu kırılma potansiyeli sonucu mikroamper seviyesinde akım oluşur. Buna da doyma akımı denir. İleri öngerilimleme, yani p-tipi bölgenin pozitif kutba bağlanması durumunda ise azınlık taşıyıcı akışının şiddeti değişmez, buna karşılık boşaltılmış bölge genişliği azalır ve ek üzerinden büyük bir çoğunluk taşıyıcı akışı meydana gelir. Bu doğrultuda, tipik bir diyot karakteristik eğrisi Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Tipik bir yarıiletken diyot karakteristiği.

Yarıiletkenlerde elektrik iletkenliğinin sıcaklık ile arttığından söz edilmişti. I_s doyma akımına sahip, T mutlak sıcaklığında bulunan bir diyoda V potansiyeli uygulanması durumunda oluşacak olan akım:

$$I = I_s \cdot (e^{kV/T} - 1) \quad (2.9)$$

eşitliği ile verilir. Burada k , malzemeye bağlı bir sabittir. Piyasadan alınan bir silisyum diyodun tipik özellikleri, yarıiletken malzemenin öz direnci ve yarıiletken malzeme ile dış metalik iletken arasındaki temas direnci sebebiyle Şekil 2.9'daki özelliklerden biraz farklı olacaktır. Bu dirençler eğrinin ileri öngerilimleme bölgesinde sağa doğru kaymasına sebep olacaktır. Üretim teknikleri ilerledikçe ve bu istenmeyen direnç düzeyleri düşürüldükçe, ticari elemanlar denklem (2.9) ile tanımlanan karakteristiğe yaklaşacaktır.

Bu iki malzemenin (n-tipi, p-tipi) değişik uygulamalar için kullanılmasıyla Zener, Schottky, Varaktör, güç ve tünel diyotları; n-p-n veya p-n-p şeklinde

birleştirilmesiyle transistörler elde edilir. Bu elemanların çeşitli uygulama alanlarını şu şekilde özetleyebiliriz:

Entegre Devreler

Birçok transistör ve diyodun birleştirilmesiyle elde edilen entegre devreler tüm bilgisayar ve elektronik iletişim cihazlarının ana ünitesini oluştururlar. Transistör ve diyotlar, genelde katılaşma ile elde edilen yarıiletken kristallerin yaklaşık 0,2 mm kalınlığında kesilip, yüzeyleri parlatılarak maskeleme, difüzyon ve kısmen oksitlenmesi ile elde edilir. Bu şekilde bir dilime yüzlerce diyot veya transistör sığdırılabilir. Difüzyona uğraması istenmeyen bölgeler maskelenir. Yarıiletken kristale uygun katkı elemanları difüzyon ile sokularak n veya p tipi bölgelerde elde edilir. Ayrıca oluşmuş yarıiletken bölgelerin arası oksitlenerek SiO_2 'ye dönüştürülür, dolayısıyla yalıtım sağlanır.

Sıcaklık Ölçme

Bir yarıiletkenin sıcaklığı arttırıldığında özgül direnci azalır. Sıcaklık ölçme aleti olarak kullanılan yarıiletkenlere ısıl dirençli termometre veya termistör denir. Bu amaç için çözülmüş lityum iyonları, içerisinde manyetit (Fe_3O_4) bulunduran çok kristalli MnO gibi seramik oksitler veya tek kristal yarıiletkenler elverişlidir. Bu termometreler binde bir hassasiyetle sıcaklık ölçebilirler.

Işık Şiddetini Ölçme

Elektrik devresine bağlı bir yarıiletken ışık etkisinde iletkenlik sağlayabilir. Işık fotonlarından enerji alarak iletim bandına yükselen elektronlar uygulanan gerilim doğrultusunda elektriksel yük taşırlar. Fotoiletim denen bu olayda uyarıcı, görünen bölgedeki ışık fotonları olduğu gibi kızılötesi veya morötesi ışık da aynı vazifeyi görebilir. Bazı hallerde yarıiletkenin iletkenliği uyarma sonucu 10^{10} katına çıkabilir. Bu prensip doğrultusunda ışığın şiddeti ölçülebildiği gibi bu prensipten yararlanılarak

geliştirilen "elektronik gözler", görünen ışık veya kızılötesi ışınlar ile uzaktan devre açıp kapamada kullanılır.

Basınç Ölçme

Kovalent bağlı yarıiletken malzemelerde koordinasyon sayısı düşüktür, basınç altında atomlar birbirlerine yaklaşır. Bu durumdan band yapısı etkilenir ve iletkenlik artar. Böylece basınca göre kalibre edilmiş yarıiletken kristalden basınç ölçmede yararlanılır.

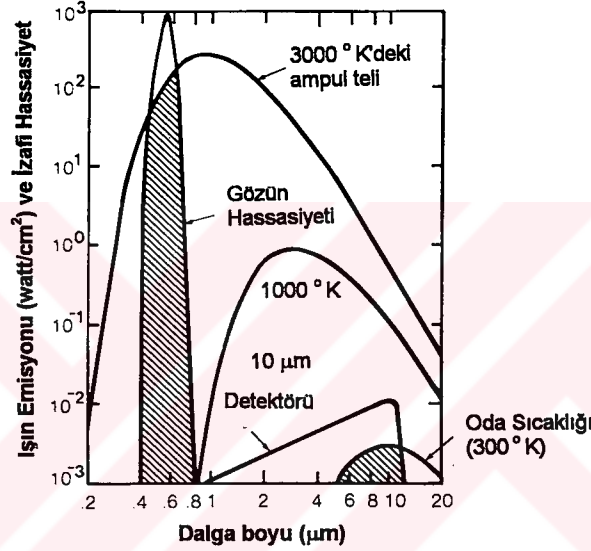
Işık Yayan Diyotlar

Işık yayan diyot (light emitting diode LED), enerji verildiği zaman görülebilir bir ışık emisyonu veren diyottur. İleri öngerilimli bir p-n elemanında yapı içerisinde ve temelde ek yüzeyi yakınlarında elektronlar ve delikler yeniden birleşir. Bu yeniden birleşme, bağlanamayan serbest elektronun taşıdığı enerjinin başka bir enerji durumuna transferini gerektirir. Sonuçta açığa çıkan enerjinin bir bölümü ısı olarak, bir bölümü de foton şeklinde dışarı verilir. Silisyum ve germanyumda enerjinin büyük bir kısmı ısı, geriye kalan ise ışık şeklinde yayılır. Galyum arsenit (GaAs), galyum arsenit fosfit (GaAsP) veya galyum fosfit (GaP) gibi bileşik yarıiletkenlerde yayılan ışık enerjisindeki fotonların sayısı, iyi görünebilir bir ışık kaynağı oluşturmak için yeterli olmaktadır. Reklam panolarından dijital göstergelere, çok geniş bir uygulama alanı olan LED'ler, günümüzde kırmızı, sarı, portakal rengi ve beyaz olarak üretilmektedirler. Mavi renkte LED'lerin üretilmesi yakın gelecekte mümkün görülmektedir.

Kızılötesi Işın Kaynakları

Kızılötesi diyotlar, ileri yönde öngerilimlendirildikleri zaman ışık emisyonunu kızılötesi bölgede gerçekleştiren yarıiletken elemanlardır. Son 30 sene içerisinde kızılötesi sensörler laboratuvardan piyasaya çıkmışlardır. Bu konuda çoğu destek askeri birimlerden karşılanırsa da sivil alanda da bazı uygulamalarda kızılötesi sensör

ve detektörler kullanılmaktadır. Tıp alanında vücut yüzey sıcaklığını arttıran kanser ve diğer travmatik rahatsızlıkların teşhisinde, uydulardan alınan fotoğraflarla yeraltı kaynaklarının tespitinde ve makinalarda, bozukluğun belli bir parçanın sıcaklığını arttırması durumunda hasar teşhisinde bu elemanlar kullanılmaktadır. Kızılötesi dalgalar, dalga boyu görünür bölgedekinden daha uzun, ancak milimetre seviyesinden kısa tüm elektromanyetik ışınları kapsar. Şekil 2.10'da üç ayrı sıcaklıkta bulunan bir siyah cismin enerji emisyonu-dalga boyu diyagramı ve alıcı olarak göz ile $10\ \mu\text{m}$ 'lik dalga boylarında çalışan bir kızılötesi detektörün çalışabildikleri bölgeler gösterilerek verilmiştir.



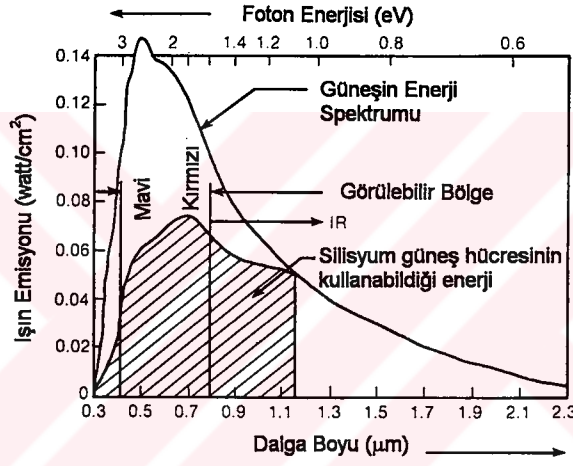
Şekil 2.10. Siyah bir cismin enerji emisyonu ve iki ayrı alıcının hassasiyetlerinin dalga boyuna göre olan değişimi.

Buradan anlaşıldığı üzere, oda sıcaklığındaki cisimlerin görünür ışığın yardımı olmadan tespiti için $10\ \mu\text{m}$ dalga boyu seviyesinde çalışabilen yarıiletken detektörlere ihtiyaç vardır. Silisyum ve bileşik yarıiletkenler bunu sağlayamazlar, ancak alaşım şeklinde, çözültiden veya gaz fazından elde edilen bazı yarıiletken malzemelerle bu mümkün olmaktadır.

Güneş Hücreleri

Bir güneş hücresinde güneş ışığı doğrudan elektrik enerjisine çevrilir. Metaller, güneş ışınlarının büyük bölümünü yansıtıkları için güneş hücrelerinde

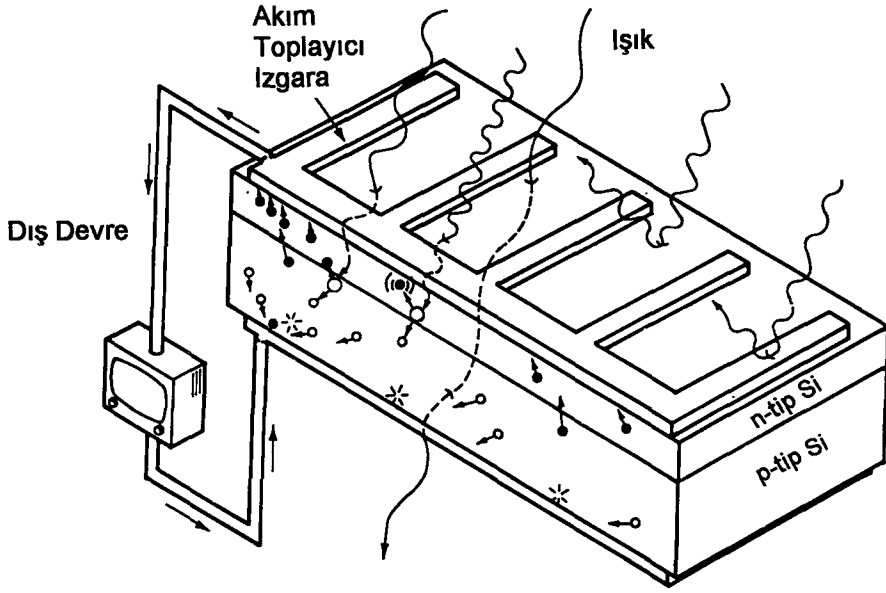
kullanılamazlar. Öte yandan, kullanılan yarıiletken malzeme tüm güneş ışınları spektrumunu da kapsayamaz, zira yarıiletkenin band aralığı enerjisinden düşük enerjiye sahip ışınlar, elektronların iletim bandına geçmesini sağlayamazlar ve band aralığı enerjisinden fazla enerjiye sahip ışınların sahip oldukları enerjinin fazla kısmı ısı enerjisine dönüşerek elektrik enerjisine dönüşen enerji oranının azalması ortaya çıkar. Bu gözlemler doğrultusunda efektif bir güneş enerjisi dönüşümünde kullanılacak yarıiletkenin band aralığı enerjisinin 1,5 eV civarında olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Güneş hücrelerinde en çok kullanılan yarıiletken malzeme olan silisyumun band aralığı enerjisi 1,1 eV'dur ve güneş spektrumunda kapladığı alan Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Güneş ışınlarının enerji-dalga boyu spektrumu ve silisyumun bu spektrumda kapsadığı alan.

Buradan güneş ışınlarının enerjisinin yaklaşık %44'ünün silisyum güneş hücresi tarafından algılanabildiği görülmektedir. Hücre konstrüksiyonundaki temel kısıtlamalardan dolayı bu enerjinin yarısı kayıplara harcanır ve sonuçta silisyum güneş hücresi yaklaşık %22'lik bir verimle çalışır. Bunun yanında GaAs, InP, CdTe gibi malzemeler de 1,3-1,5 eV'luk band enerjileri ile güneş hücresi uygulamalarında kullanılmaya uygundurlar.

Tipik bir güneş hücresi Şekil 2.12'de görülmektedir. Şekildeki düzenekte n-tipi silisyumun p-tipi silisyum üzerinde bulunduğu bir geniş alan diyodu mevcuttur.



Şekil 2.12. Güneş hücresi uygulamasının şematik görünüşü.

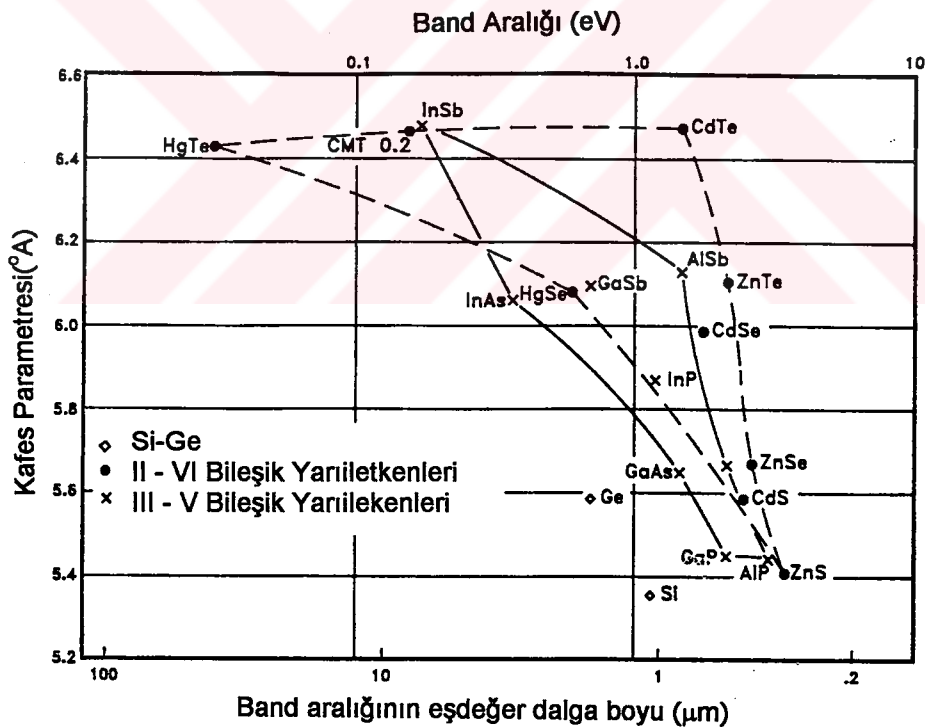
Ek derinliği yaklaşık $0,2-0,5 \mu\text{m}$ civarındadır ve %5 alan kaplayan bir akım toplayıcısı üst kısımdadır. Arka yüzde geniş bir toplayıcı alanı mevcuttur. Yüzeye çarpan fotonların aktive ettiği elektronlar n-tipi ve p-tipi bölgeleri aşarak dış devrede akım oluşmasına sebep olurlar. Kristal içinde bulunabilen hataları bu elektron akışına karşı bir kapan gibi davranarak verimi düşürürler. Diğer bazı kayıp mekanizmaları şekil üzerinde gösterilmiştir. Tipik hücre potansiyeli 0,5 ile 0,7 V arasındadır.

Bunun yanında fotoelektrokimyasal güneş hücreleri de güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılmaktadır.

2.4. Yarıiletken Elemanlarda Kullanılan Diğer Malzemeler

Silisyum tek kristali katı hal elektronik yapı elemanlarının üretiminde baskın bir konuma sahiptir ve gelecekte de bu konumunu sürdüreceği görülmektedir. Ancak temel yarıiletken malzemeler olan silisyum ve germanyum'un sahip oldukları elektriksel özellikler belirlidir ve değişik uygulamalarda bu özellikler uygun olmamaktadırlar. Bu doğrultuda silisyum ve germanyum dışında onlarla benzer yarıiletken özelliklere sahip malzemeler üretilmesi fikri doğmuş ve bu fikir bileşik

yariletkenlerin ortaya çıkmasına vesile olmuştur. Bu stokiyometrik veya stokiyometrik olmayan bileşik yariletkenler sahip oldukları farklı fiziksel özellikler doğrultusunda farklı uygulamalarda kullanılmaya başlanmışlardır. Şekil 2.13'de silisyum, germanyum ve bazı bileşik yariletkenlere ait kafes büyüklüğü-band aralığı grafiği verilmiştir. Bileşik yariletkenlerin kullanılmasıyla seçim aralığı, II-VI veya III-V bileşik yariletkenlerinin gösterildiği yerler arasındaki bölgeye yayılmaktadır. Benzer eğriler taşıyıcı hareketliliği, ısı iletkenlik, özgül direnç gibi değişik karakteristik malzeme özellikleri için de çizilebilir. Bunun yanında Silisyum ve germanyum indirekt bir band aralığına sahipken çoğu bileşik yariletken direkt bir band aralığına sahiptir. Sadece direkt band aralığına sahip yariletkenlerde efektif bir foton emisyonu mümkün olmaktadır, yani sadece bu tipte yariletkenler ışık dalgası iletimi, optik bilgi depolanması ve entegre optoelektronik devrelerde kullanılabilir. Ayrıca direkt band aralığına sahip malzemeler morötesi, görülebilir ve kızılötesi bölgede endüstriyel ışın detektörleri olarak kullanılabilirler.



Şekil 2.13. Bazı yarıiletkenlerde kafes büyüklüğü-band aralığı eğrisi.

Bileşik yarıiletkenlerin önemli avantajı özel uygulamalar veya yüksek güç gerektiren yerler için seçilebilir (iki elemanlı-binary yarıiletkenler), hatta özel olarak imal edilebilir (üç veya dört elemanlı-ternary, quaternary) olmalarıdır. Yarıiletken

malzeme özelliklerinin spesifik uygulamalar için uygunluğunun ayarlanması çoğu kez "band aralığı mühendisliği" olarak geçmektedir.

2.4.1. IV. Grup Bileşik Yarıiletkenleri

Silisyumkarbür (SiC) büyük band aralığı, yüksek ısı iletkenliği düşük dielektrik sabiti ile özellikle yüksek sıcaklık, güç ve hız uygulamaları için uygundur. İleriye dönük olarak SiC'in tek kübik kristal yapılı tipi olan beta-silisyumkarbür (β -SiC) üzerine araştırmalar sürmektedir. SiC tabakalarının silisyum üzerine CVD ile epitaksiyel çökeltmesi gelişmekte olan bir konudur.

Silisyum-Germanyum ($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$) IV-A grubundan üzerinde çalışılan diğer malzemedir. Epitaksiyel olarak büyütülebilen bu malzemenin yüksek elektron hareketliliğine sahip transistörlerde (HEM-Transistörleri) kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir [1].

2.4.2. III-V Grubu Yarıiletkenleri

III-V bileşiklerinin band aralığı ve taşıyıcı hareketliliği özellikleri silisyum ve germanyum ile karşılaştırıldığında, bunların çok çeşitli elektronik uygulamalar için kullanılabilecekleri görülmektedir. Geniş bir band aralığı yüksek sıcaklıklarda da çalışma imkanını verirken yüksek taşıyıcı hareketliliği ultra yüksek frekans cihazlarının dizaynına imkan sağlamaktadır.

Galyumarsenid (GaAs) geniş uygulama sahasına sahip olan önemli bir bileşik yarıiletkenidir. Kızılötesi lazerlerde iyi, luminesans diyotlarında (LED) ise mükemmel uyum sağlamaktadır. Silisyum enerjisini ilk olarak ısı ışıma ile verdiğinden her iki uygulama için uygun olmamaktadır. Bu yüzden, yüksek sıcaklıkta çalışabilme özelliğini de düşünürsek GaAs uzay uygulamaları için oldukça uygun bir malzeme olma özelliğini göstermektedir.

İndiumantimonid (InSb) kızılötesi ışınların, atmosferin doğal dalga iletimine karşılık gelen 3-5 μm aralığı için yüksek güçte bir fotoiletim detektörüdür. InSb'den yapılmış olan bu şekildeki bir detektör 330-730°C sıcaklığındaki cisimleri (egzos ve sıcak makina parçaları) atmosferin zayıflatıcı etkisine maruz kalmadan ayırd edebilir. InSb bundan başka foto-voltaik detektörlerde ve nispeten yeni geliştirilen, gelen ışının oluşturduğu kapasitans değişikliğinin ölçüldüğü metal-yalıtkan-yarıiletken matrislerde (MIS) kullanılmaktadır.

İndiumfosfit (InP) GaAs ile benzer özellikler gösterir. En çok, fiberoptiklerin en verimli dalga iletimine karşılık gelen 1,1-1,6 μm aralığında çalışan optoelektronik devrelerde taban malzemesi olarak kullanılır. InP'nin taban malzemesi olarak kullanılmasındaki ana sebep kafes aralığının LED, laser ve detektörlerde kullanılan üçlü ve dördü alaşımlarınki ile uyum sağlamasıdır. InP'nin bu özelliğinden dolayı bu malzemeler ince tabakalar halinde InP'nin üzerine epitaksiyel olarak büyütülür. Bundan başka InP milimetre mertebesindeki dalga boylarında çalışan yüksek frekans cihazları, optoelektronik cihazlar ve uydular ve uzay araçlarındaki güneş hücreleri için kullanılır.

Galyumantimonid (GaSb) ve İndiumarsenid (InAs), InSb'den daha büyük bir band aralığı ve dah düşük taşıyıcı hareketliliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı bu malzemeler 1,5-3 μm aralığında çalışabilen ekonomik detektörlere talep olmadıkça, düşük dalga aralığında kullanıma uygun değildirler.

2.4.3. II-VI Grubu Yarıiletkenleri

II-VI yarıiletkenleri en çok kızılötesi ışın detektörlerinde kullanılırlar. Silisyum ve germanyum gibi boşluk içeren yarıiletkenlerin kısıtlayıcı etkisi ile birlikte önemli bir atmosfer aralığı olan 8-14 μm 'de III-V malzemelerinin bulunmaması 1960'lı yıllarda kompleks, üçlü II-VI bileşik yarıiletkenlerinin araştırılmasına neden olmuştur. Bu malzemeler direkt bir band aralığına sahiptirler ve spesifik olarak imal edilebilirler.

Kurşun-kalay-tellurid ($Pb_xSn_{1-x}Te$ veya LTT) yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve yüksek dielektrik sabitine sahiptir ve bu malzemeden p tipi malzeme elde edilemez. Özel Laser uygulamalarında kullanılmaktadır.

Kadmiyum-civa-tellurid ($Cd_xHg_{1-x}Te$ veya CMT) kurşun-kalay-tellurid'in eksikliklerini telafi etmek üzere geliştirilmiştir ve silisyum ve galyumarsenid'den sonra en çok üretilen yarıiletken malzeme konumuna gelmiştir. $77^\circ K$ 'e kadar soğutulan kadmiyum-civa-tellurid dedektörleri kilometrelerce uzaktan aralarında $1^\circ C$ (yakın mesafeden $0,01^\circ C$) sıcaklık farkı olan cisimleri ayırd edebilirler. Kadmiyum-civa-tellurid bu sebeplerden dolayı askeri amaçlar için uzaydan ve yeryüzünden kızılötesi tanıma sistemleri için sürekli geliştirilmektedir.

Kadmiyumtellurid ($CdTe$) elektriksel özelliklerinden ve geçirgenliğinden dolayı daha çok yüksek dalga boylu kızılötesi ışınlar için kullanılır. Kafes parametresinin uygunluğundan dolayı epitakisyel kadmiyum-civa-tellurid üretiminde taban malzemesi olarak kullanılır. Bundan başka hassas gama ışın dedektörlerinde de kullanılır.

Kurşunsülfür (PbS) dedektör aletlerde ilk olarak kullanılan bileşik yarıiletken malzemedir. Bugün PbS halen laboratuvarında geniş band-kızılötesi ışın dedektörü olarak kullanılmaktadır.

BÖLÜM 3. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Uygun elektronik özelliklere sahip yarıiletken malzeme üretmek için bugüne kadar çeşitli büyütme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler üretilecek olan malzemeye göre değişir. Ancak temelde bunları şu ana gruplar altında toplayabiliriz:

- 1) Gaz fazından büyütme
- 2) Gaz-Sıvı-Katı büyütmesi
- 3) Çözeltiden büyütme
- 4) Sıvı fazdan büyütme (katılaştırma).

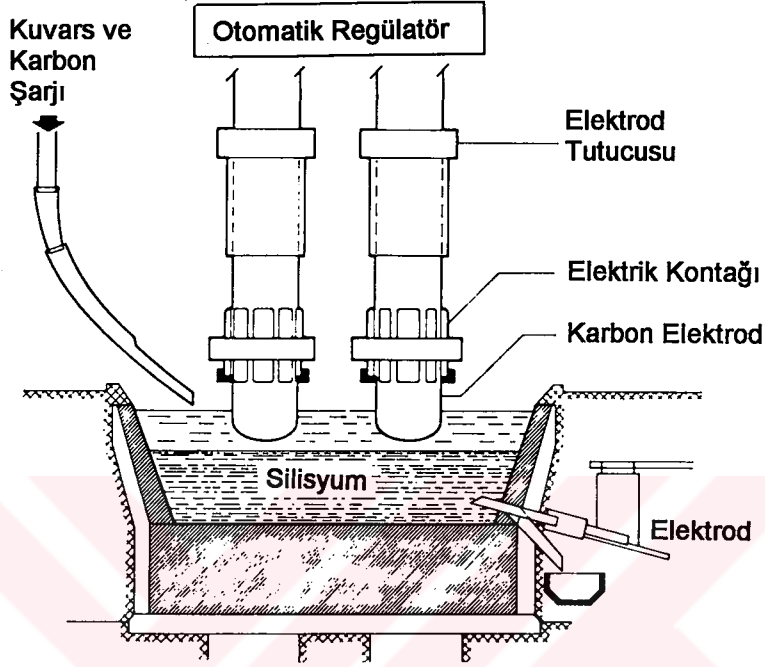
Bunların içinde silisyumun son mamul şeklinde elde edildiği, endüstride en çok kullanılan yöntem sıvıdan büyütme yöntemidir.

Bu yöntemlerle üretime geçilmesinden önce silisyum'un metalürjik olarak elde edilmesi gerekmektedir. Tabiatta kum halinde (SiO_2) bulunan silisyum ark ocağında karbon ile redüksiyona tabi tutulur. Şekil 3.1'de tipik bir ark ocağı görülmektedir. Endüstriyel ocaklar 1 m'lik karbon elektrodları olan, 10-30 MW'lık fırınlardır. Bunlarda senede 20.000 ton mertebesinde silisyum üretilebilir [2]. Kok kömürü, kereste parçaları veya diğer karbon kaynakları redüktör olarak kullanılabilir. Redüksiyon basit olarak şu şekilde ifade edilebilir:



Ancak gerçekte değişik sıcaklık bölgelerinde vuku bulan kompleks reaksiyonlar söz konusudur. Bunlardan bazıları şu şekildedir:





Şekil 3.1. Ark ocağının şeması.

Ark ocağında yaklaşık %98-99 saflıkta metalurjik silisyum elde edilir. Bu malzemedeki tipik katı (empürite) seviyeleri şöyledir: Fe: %0,3-1; Al: %0,1-0,5; Ca: %0,01-0,4; C, Mn, Cr, Ni, V, Ti ve Mg: %0,01-0,04; ve B, P, Cu ve Zr < %0,004 [2].

Bu şekilde elde edilen silisyum yarıiletken eleman üretimi için gerekli olan saflık derecesine sahip değildir. Saflığın en azından düşük ppm (bir milyon atomdaki katı atomu sayısı) miktarlarında olması gerekir. Bu ise CVD (Chemical Vapor Deposition-Gaz fazından kimyasal çökeltme) yöntemi ile yapılır.

3.1. Gaz Fazından Büyütme

Bu yöntemin temel prensibi içinde üretilmek istenen maddenin bulunduğu kimyasal bir bileşiği gaz fazında iken birtakım kimyasal reaksiyonlara tabi tutarak

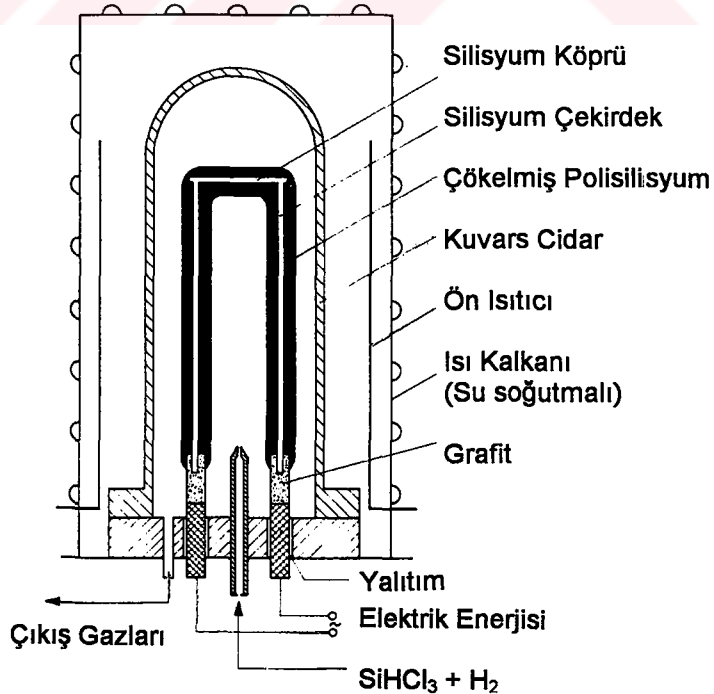
istenen malzemenin ürün olarak elde edilip çökeltilmesi esasına dayanır. Yüksek saflıkta silisyum bu yöntem ile elde edilir. Şekil 3.2’de CVD ile silisyum elde edilmesinde kullanılan düzenek gösterilmiştir.

İlk olarak silisyum 300°C’deki HCl banyosunda triklorosilan’a (SiHCl_3) dönüştürülür:



Sıvı triklorosilan’ın kaynama noktası atmosfer basıncında 33°C’dir ve kolaylıkla damıtılabilir. Damıtma işlemi birkaç kez tekrarlandıktan sonra elde edilen saf triklorosilan ile CVD işlemine geçilir.

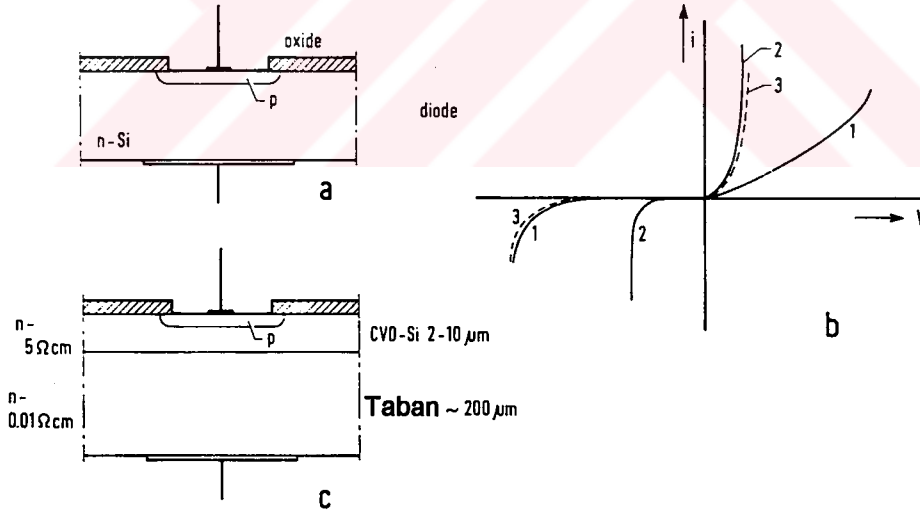
Bu işlem 900-1100°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bu sıcaklıkta yukarıda verilen kimsayal reaksiyon ters yönde gelişir. Bu şekilde oluşan, silisyum reaktör içindeki elektrik akımı ile ısıtılmış olan silisyum çekirdek üzerine düşük çökeltme hızlarında ($< 1 \text{ mm/h}$) ve polikristalin yapıda çöker. Sıcaklığın sabit tutulması için akım şiddetini artan çap ile arttırmak gerekir.



Şekil 3.2. CVD ile silisyumun saflaştırılması.

Bu yöntem ile üretilen silisyumda ana katışkılar 10^{16} atom/cm³ miktarında bulunan oksijen ve karbondur. Bor ve fosfor gibi katkı maddeleri 5×10^{12} atom/cm³'den azdır. Bu şekilde elde edilen uzun çubuklar bölgesel eritme (zone melting) için, büyük çaplı parçalar ve kırık parçalar Czochralski yönteminde kullanılırlar.

Yukarıda bahsedilen yöntem ile, katılaşma ile tek kristal üretiminde kullanılacak olan hammadde elde edilmiş olur. Ancak gelişen teknoloji ile CVD, son mamul elde etmek için de kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Örneğin yüksek performans diyotlarında düşük ohmik bir taban üzerine yüksek ohmik ince bir epitaksiyel tabakanın bulunacağı şekilde bir yapı istenmektedir. Bu epitaksiyel diyodun I-V karakteristiği düşük dirençli tabandan dolayı ileri yükleme durumunda düşük direnç ve geri yükleme durumunda yüksek kırılma potansiyeli avantajlarının ikisini de kapsar (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Değişik taban malzemelerinden yapılmış diyetlerin ileri ve geri yükleme karakteristikleri : 1-Düşük katkı (yüksek dirençli) n-tip taban düşük ileri akım, ancak yüksek kırılma potansiyeline sahip (a'daki diyet yapısı). 2- Yüksek katkı (düşük dirençli) n-tip taban yüksek ileri akım, düşük geri potansiyele sahip (yine a'daki yapı). 3- (kesikli çizgi) iki avantajın bileşimi (c'deki yapı).

Şekil 3.4’de ise tipik bir CVD tekniği gösterilmiştir. Burada görülen safhalar şu şekildedir:

- 1- Gaz karışımını sıcak hazneye taşınması.
- 2- Gaz fazından sıcak kristal yüzeyine difüzyon ile birleşik, gazın ısınmasından dolayı oluşan kimyasal reaksiyonla yüzey civarında kimyasal dengeye ulaşmış karışımın oluşması.
- 3- Kristal yüzeyine çökme.
- 4- Basamak şeklinde yüzey difüzyonu.
- 5- Kristal kafes içinde yeralma.
- 6- Reaksiyon ürünlerinin ayrışması.
- 7- Ürünlerin kristal yüzeyinden uzaklaştırılması.

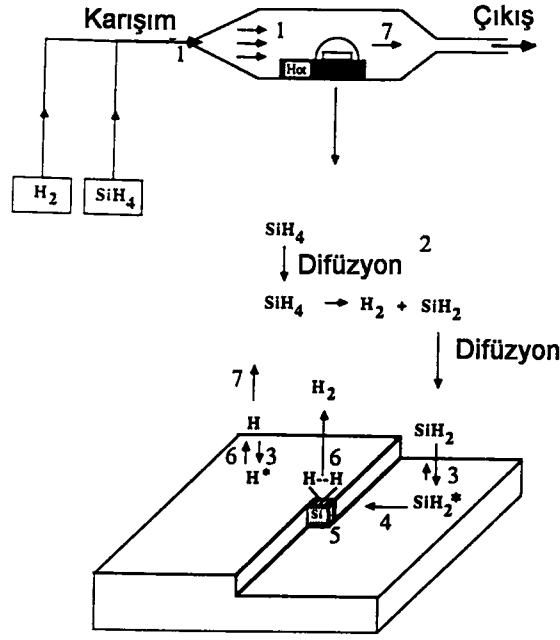
Uygun bir büyütmenin gerçekleşmesi için aşağıdaki koşulların sağlanması gerekmektedir:

1- Akışların laminar olması gerekmektedir. Aksi halde büyüme hızı sadece difüzyona değil, taşınma da bağlı olur ve bu da büyümede düzensizliklere sebep olur [3].

2- Büyüme basamak büyüme mekanizmesi ile olmalıdır, yani çökelen maddelerin düşük miller endisli ((111) veya (001) gibi) düzlem üzerinden yüzeydeki basamaklara yayılması sonucu. Sadece bu şekilde hatasız büyütme ve kontrol edilebilir katkılama sağlanabilir.

3- Kristal yüzeyinin, katışkılar ile örtülmeye meyilli olmaması gerekmektedir [4].

CVD reaktörlerindeki akış ve diğer parametrelerin ürün üzerindeki etkisi L.J.Giling [5] tarafından incelenmiştir.

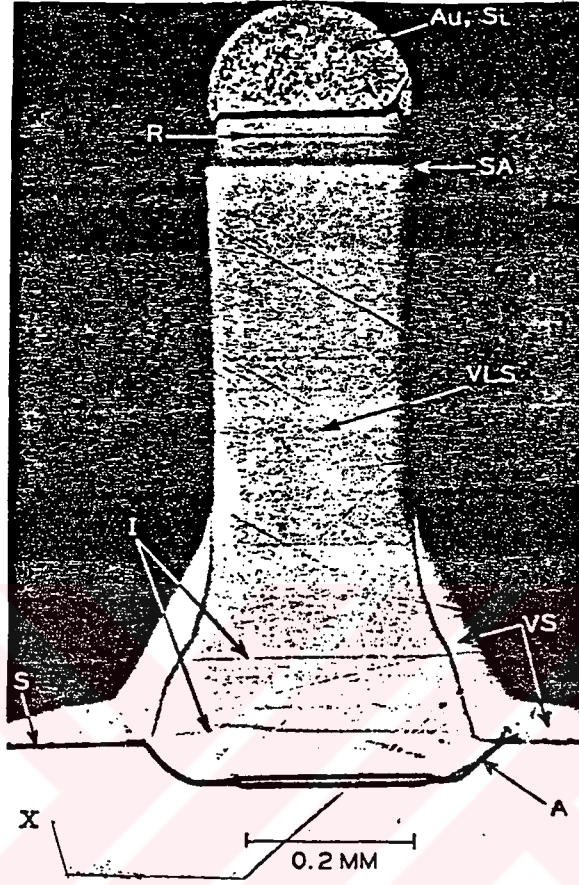


Şekil 3.4. Silan'dan CVD ile silisyum üretimi.

3.2. Gaz-Sıvı-Katı (VLS) Büyütmesi

Wagner tarafından geliştirilen bu metod [6], bir sıvı ve gaz fazı reaksiyonuna bağlıdır. Bu metod başlangıçta iğne ve whisker kristal büyütülmesinde kullanılmış olsa da, kristal büyütmenini yeni bir mekanizmasıdır. Avantajlarından biri lokalize olmuş yerlerde kristal büyütülebilmesidir. Büyümekte olan kristalle temasta bulunan sıvı tabakasının varlığı önem kazanmaktadır. Sıvı yüzeyi geniş bir yerleşim katsayısına sahiptir ve bu yüzden kristal büyümesi kolayca meydana gelir.

Gaz fazındaki malzemenin sıvıda çözünmesiyle sıvı aşırı doymuş hale gelir ve kristal büyümesi sıvı-katı arayüzeyinde meydana gelir. Şekil 3.5'de silisyum kristalinin sıvı altın-silisyum alaşımından VLS tekniği ile elde edilmesi gösterilmiştir. Şekilde X tabanı, S orjinal taban yüzeyini, VS buhar birikintisini, A alaşım yüzeyini, I katılaşma çizgilerini, SA kristal-sıvı arayüzeyini, R yeni büyütülen bölgeyi ve Au, Si altın-silisyum alaşımını temsil etmektedir.



Şekil 3.5. VLS tekniği.

Yapılan deneyler silisyum kristallerinin VLS tekniği ile, kontrol edilen şartlarda büyütülebildiğini göstermiştir. Büyütme bölgesi, kristal çapı ve uzunluğu kontrol edilebilmektedir. İstenmeyen katışkıların olmaması için iki noktaya dikkat edilmelidir. Birincisi taban malzemesi ve taşıyıcı gazın son derece temiz olması gerekmektedir. İkincisi ise katılama sırasında meydana gelebilecek istenmeyen sıcaklık gradyanı değişimlerini karşılayacak ve gaz konsantrasyonunu düzgün bir şekilde ayarlayabilecek bir sistem gerekli olmaktadır [7].

Bu yöntem ile silisyum ve germanyumun çeşitli amorf tabanlar üzerindeki grafoepitaksisi incelenmiştir [8].

3.3. Çözeltiden Büyütme

3.3.1. Temel Esaslar

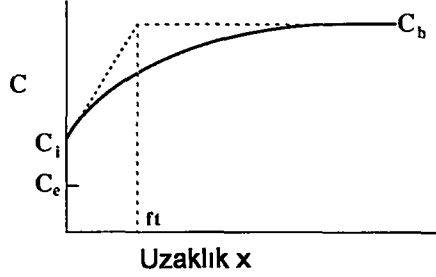
Çözeltiden kristal büyütme, üretilecek olan malzemeyi içeren doymuş bir çözeltiden, bir taban üzerine malzemenin epitaksiyel olarak çökertilmesi prensibine dayanır. Büyümenin gerçekleşmesi için çökeltilmek istenen çözünen maddenin çözeltiden kristal yüzeyine doğru hareket etmesi, kristal yüzeyinde ayrışması, bir basamağa doğru hareket etmesi ve son olarak basamakta yer alması gerekir. Eğer çözünen maddeler iyonik ise dehidrasyon ve kimyasal reaksiyonların da vuku bulması beklenmelidir. Kristalleşme kafes ısısının da çözeltiliye iletilmesi gerekmektedir, zira büyütme işlemi esnasında tüm kristal çözeltinin içinde bulunmaktadır; dolayısıyla kristalden ısı çekilemez. Sonuçta kristal yüzeyi çözeltiden çok az farklı bir sıcaklıkta bulunmalıdır.

Çözünenin, çözelti kütlesinden ayrılma hareketi moleküler yayılım ve taşınımın bileşimi ile genel olarak kütle transferi terimi altında incelenebilir. Yüzeyde cereyan eden işlem ise yüzey entegrasyonu adı altında incelenebilir. Eğer kristal yüzeyindeki basamaklar birbirlerine yeteri kadar yakın iseler kütle transferi yüzeye dik ve sürekli olarak gözönüne alınabilir, yani bir boyutlu sürekli hal söz konusudur. Bu, Şekil 3.6'da şematik olarak gösterilmiştir. Bu durumda kütle transferi hızı ile yüzey entegrasyonu hızının eşit olması gerekir :

$$V_K = g(C_A - C_D) = \frac{D \left(\frac{dc}{dx} \right)_a}{C_K(1 - F_a)} \quad (3.6)$$

Burada V_K yüzeye dik büyüme hızı (m/s), g büyüme mekanizmasının bir fonksiyonu, C_A arayüzeydeki çözelti konsantrasyonu (mol/m^3), C_D büyüme sıcaklığındaki çözünürlüğe bağlı olan denge konsantrasyonu, D çözünenin çözelti içindeki yayılım katsayısı, x kristal yüzeyinden çözeltiliye doğru olan uzaklık, C_K kristaldeki çözünen konsantrasyonu (çözücünün kristal içerisinde yer almaması

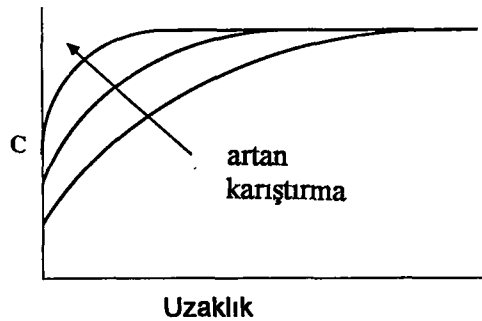
durumunda: yoğunluk/molekül ağırlığı), ve F_a arayüzeydeki çözünen hacim oranıdır (çözücünün kristal içerisinde yer almaması durumunda: $F_a = C_a \cdot \text{Kısmi mol hacmi}$).



Şekil 3.6. Çözeltiye doğru olan çözünürlük.
Burada f_t fiktif bir sabit tabakadır.

3.3.2. Kütle Transferi ve Yüzey Entegrasyonu

Kütle transferi teorisi literatüründe yüzeye belirli bir mesafede, içinde yayınının gerçekleştiği sabit bir sınır tabakanın bahsi geçmektedir. Bunun dışında kalan çözeltide tam karışımın olduğu düşünüldüğünde Şekil 3.7'de kesikli çizgi ile görülen konsantrasyon profilinin oluşması beklenir. Ancak yapılan deneylerde görülmüştür ki, bu şekilde sabit bir sınır tabakası hiçbir zaman mevcut olmamaktadır. Dolayısıyla gerçek konsantrasyon profili şekildeki sürekli çizgi ile gösterilmiş olan gibidir ve ancak arayüzeye çok yakın belirli bir mesafede konsantrasyonun mesafe ile olan değişimi lineer kalmaktadır. Bu tabakanın kalınlığı ise deney esnasında ara yüzey civarındaki konsantrasyon gradyanının tespit edilmesi ile belirlenebilir. Karıştırma hızının artırılması ise şekilde görüldüğü gibi bu tabaka, kalınlığının azalmasına ve çözeltinin konsantrasyon gradyanının değişmesine yol açmaktadır.



Şekil 3.7. Karıştırmanın konsantrasyon gradyanı üzerine etkisi.

Sonuç olarak karıştırma hızının artması (3.6) eşitliğine göre hem kütle transferinin, hem de yüzey entegrasyonunun artmasına yol açar.

Yüzey entegrasyonu ise herşeyden önce yüzeyin düzgünlüğüne bağlıdır. Deneylerde yüzey büyümesinde dalgalanmalar görülmüş, hatta büyümenin durması vuku bulmuştur. Bunun tam sebebi bilinmemekle birlikte katışkıların ve dislokasyonların etkisi düşünülmektedir.

Herhangi bir noktadaki arayüzey kinetiğinin, o noktadaki yerel aşırı doyma tarafından kontrol edildiği düşünülmektedir. Gerçekte yerel aşırı doyma, basamakların ilk olarak oluştuğu noktalar haricindeki basamak ilerleme hızını kontrol etmektedir. Bundan başka, bir yüzeyin düzgün kalması için basamak ilerleme hızının basamak oluşumundan daha baskın olması gerekmektedir. Basamaklar en yüksek aşırı doymanın olduğu yerlerde veya vida dislokasyonlarında meydana gelirler. Eğer bir vida dislokasyonu yüksek aşırı doymuş bir bölgede bulunuyor ise, basamak oluşumunu körükleyecektir. Aksi durumda vida dislokasyonları vasıtasıyla basamak oluşumu ile düzlemsel çekirdeklenme vasıtasıyla basamak oluşumu arasında bir rekabet söz konusu olur ve bu da çözeltiden büyütme işlemindeki yapısal kararlılığı önemli derecede etkiler.

3.3.3. Çözeltiden Kristal Büyütme Teknolojisi

Çözeltilerden kristal büyütme ile ilgili çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Sadece çözeltiliyi soğutmak, kontrolsüz çekirdeklenmeye ve düşük kalitede kristallerin oluşmasına yol açar. Yıllar boyu yapılan çalışmalarda aşılama, aşırı doyma ve karıştırma ile alakalı birçok teknik geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda zikredilmiştir.

Aşılama

Endüstride aşı kristali, büyüyen bir kristalden kesilerek elde edilir. Yön, maksimum büyüme hızını verecek veya istenilen biçimi verecek şekilde seçilir. Aşı

kristali içi delinip vidalanarak veya mengene, çene gibi aletlerle tutulur. Aynı zamanda kristal büyümesinin başlamasından önce aşırı kristalinin bir miktar çözünmesi gerekir, ancak ondan sonra sıcaklık düşürülür. Çözünme safhasından, kristal büyümesi safhasına geçişte enklüzyonlar oluşabilir. Bu ise geçişin kademeli olarak ve yavaş yapılması durumunda önlenabilir.

Büyüme esnasında yeni kristallerin oluşmasına önayak olacak istenmeyen çekirdeklenmelerin önüne geçilmesi gerekir. Bu, bazı çözelti-kristal sistemlerinde görülmezken, bazılarında kuvvetli bir biçimde ortaya çıkabilir. Tipik olarak bir metastabil aşırı doyma sınırından bahsedilebilir; öyle ki bu sınırın altında kristal büyümesi ek çekirdeklenme olmadan gerçekleşirken bu sınırın üzerinde ek çekirdeklenmeler ortaya çıkar. Bu sınır değeri birçok değişkene bağlıdır. Örneğin yabancı parçacıklar, çekirdeklenme yüzeyi olarak davranabilirler. Bu durumda büyüme işleminden önce bir filtreleme gerekli olabilir. Aşırı dalgalanmalar da bazı sistemlerde çekirdeklenmeye yol açmaktadır. Katışkılar da çekirdeklenmeyi teşvik edebilirler.

Aşırı doymuş çözeltilerin elde edilmesi

Aşağıda bazı aşırı doymuş çözelti elde etme tekniklerinden bahsedilmiştir. Hepsinde, enklüzyon oluşumuna sebep olmamak için çözeltinin çok dikkatlice kontrol edilmesi gerekmektedir. Örneğin genel olarak sıcaklık kontrolünün 0,001 °C mertebesinde olması istenir.

1. Ortam sıcaklığının programlanarak kontrol edilmesi.

2. Çözeltinin, belirli bir sıcaklıktaki kristal ile, daha yüksek bir çözünürlük sağlayacak başka bir sıcaklıktaki, çözünenin çözeltiye aktarıldığı katinın kaynağı arasında sirkülasyonun sağlanması. Sirkülasyon doğal taşınım veya pompa vasıtasıyla sağlanabilir.

3. Çözücünün buharlaştırılması ve akış ile katinın bulunduğu yerde kondensasyonu.

4. Çözücünün buharlaşma ile veya bir membran vasıtasıyla filtre edilerek uzaklaştırılması.

5. Elektrodializ.

6. Çözücünün içine daha düşük çözünürlükte bir çözücü katarak çözünürlüğünün azaltılması.

7. Basıncın değiştirilmesi. Yeteri derecede yüksek basınçlarda çözünürlük basınca da bağlı olmaktadır. Sıcaklık değişiminden farklı olarak, basınç değişimi tüm sıvıyı anında etkisi altına alır.

8. Çözünmeyen kristalin oluştuğu bir kimyasal reaksiyonu meydana getirmek. Çekirdeklenmenin engellenmesi için çözelti yavaş karıştırılmalıdır. Aşılama genelde gerekli değildir.

Karıştırma

Karıştırma hızının artırılması kristalin düzgünlüğünün sağlandığı durumda genel olarak kristal büyüme hızını artırır. Ancak durağan bölgeler veya türbülanslı bölgelerin oluşmayacağı şekilde üniform olmalıdır. Bazı karıştırma teknikleri şunlardır:

1. Doğal taşınım. Bu, zorlanmış taşınımın olmadığı durumda vardır ve büyüme hızı çok düşük olmadıkça enklüzyon oluşumlarına yol açar.

2. Kristalin içinde bulunduğu haznenin döndürülmesi. Dönme yönünün alternatif bir şekilde değiştirilmesi enklüzyon oluşumunu önler.

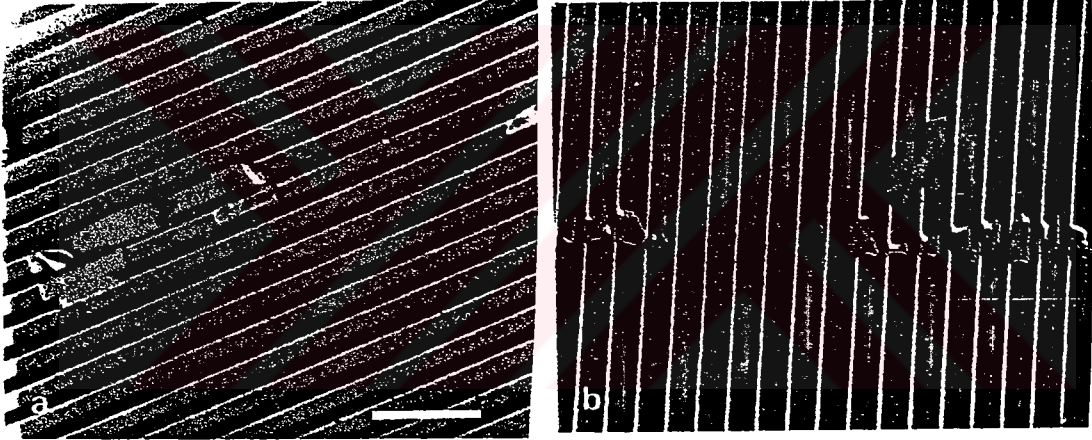
3. Kristalin döndürülmesi.

4. Potanın ivmeli olarak döndürülmesi.

5. Değişik yerlerde, değişik biçimde karıştırıcı elemanların sisteme ilave edilmesi. Örneğin kristalin altında bulunan bir pervane gibi.

6. İçeride veya dışarıda çalışan sirkülasyonu sağlayıcı pompa kullanımı [9].

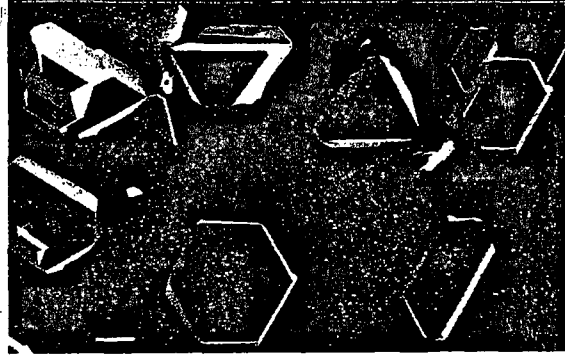
Yukarıda bahsi geçen teknikler ile beraber amorf tabanlar üzerinde silisyum büyütülmesi tekniği de gelişmektedir. Bu doğrultuda gaz fazından fiziksel çökeltme (Physical Vapor Deposition-PVD), CVD, VLS ve çözültiden büyütme teknikleri kullanılmaktadır. Shi [8], amorf SiO_2 tabanlar üzerine çözültiden silisyum büyütülmesini gerçekleştirmiştir.



Şekil 3.8. Silisyum kristallerinin büyümenin ilk safhalarındaki yönelişi. İşaret $50 \mu\text{m}$ 'yi temsil etmektedir.

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çözültiden büyütmenin, düşük çalışma sıcaklığı, düşük kirlenme özelliği ve yüksek çözünen hareketliliği gibi avantajları vardır. Bu yöntem ile düz SiO_2 taban ile üzerinde $3 \mu\text{m}$ genişliğinde ve $1 \mu\text{m}$ derinliğinde izler bulunan SiO_2 tabanlar üzerinde silisyum büyütülüp karşılaştırma yapılmıştır. Fotovoltaik hücre uygulamaları için amorf tabanlara ince film halinde silisyum çökeltmeyi amaçlayan bu çalışmada üzerinde iz bulunan tabanların gerek

kristal büyümesinin kontrolü ve gerekse sürekliliği açısından daha avantajlı olduğu ortaya çıkmıştır. İyi bir büyütmenin sağlanması için çözeltinin tabanı ıslatma özelliğinin iyi olması gerekmektedir. Silisyum kristallerinin başlangıç oluşum safhası Şekil 3.8’de görülmektedir. Büyüme (111) tercihli düzleminde gerçekleşmektedir. Şekil 3.9’da ise büyütülmüş olan kristaller görülmektedir.



Şekil 3.9. (111) yönlenmesine sahip kristallerin SEM görünüşleri. İşaret 100 μm 'yi temsil etmektedir.

3.4. Sıvı Fazdan Büyütme (Katılaştırma)

Eriyiklerden katılaştırılarak tek kristal elde etme, bilinen en eski kristal büyütme yöntemidir. Her ne kadar diğer metodlar ile kristal büyütmede teknolojik olarak büyük gelişmeler kaydedilse ve yeni yöntemler keşfedilse de bu yöntem hala kristal büyütme endüstrisindeki baskın konumunu muhafaza etmektedir. Tüm dünyada 1983’e göre 3000 ton [10] ve 1988’e göre 20.000 ton [2] olmuş olan silisyum tek kristali üretiminin %99’u bu yöntem ile elde edilmiştir. Basit olarak temel prensip malzemenin erime sıcaklığına kadar ısıtılıp eritildikten sonra kontrollü bir biçimde soğutularak katılaştırılmasıdır. Ancak katılaştırmanın fiziği, katılaşmaya etki eden parametrelerin çokluğundan ötürü biraz daha kompleksir.

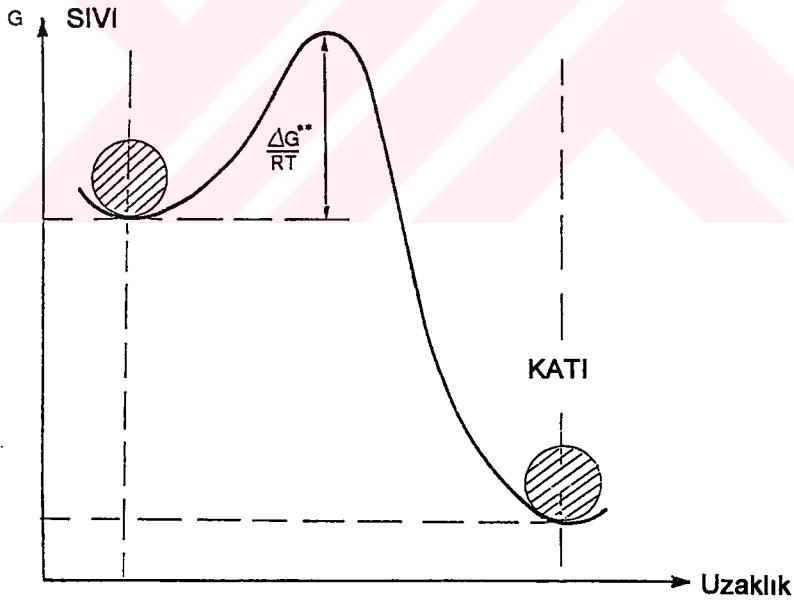
3.4.1. Katılaşma Fiziği

Katılaşma genel olarak sıvı eriyik içerisinde çekirdek oluşumu ve bu çekirdek merkez olacak şekilde kristalin büyümesi safhalarından oluşur. Bu, genel hal için, yani tamamen eriyik halinde bulunan bir malzemenin dışarıdan herhangi bir müdahale olmadan katılaştırılması durumunda geçerlidir. Ancak eriyikten

katılaştırılarak elde edilen tek kristallerin büyük bölümünde çekirdek vazifesi görecektir. Yine de katılma fizikinin bir konusu olduğu için burada kısaca çekirdek oluşumuna da değinilip kristal büyümesi safhasının fiziki ele alınacaktır.

3.4.1.1. Çekirdek Oluşumu

Sıvı bir fazda moleküler seviyede yeni bir katı fazın oluşması durumuna genel olarak çekirdeklenme denir. Çekirdeklenme serbest enerjinin kontrolünde gerçekleşen bir olaydır. Erime sıcaklığında bulunan bir eriyiğin katılaşmaya başlaması durumunda katılma enerjisi açığa çıkacaktır. Ancak çekirdeğin kararlı bir biçimde oluşması için belirli bir α yüzey enerjisine ihtiyaç vardır. İlk katılan malzemenin ortaya çıkacak olan katılma enerjisi, o hacimdeki malzemenin oluşturacağı katılma yüzeyi için gerekli olan enerjiyi karşılayamaz. Şekil 3.10'da toplam serbest enerjinin oluşacak olan çekirdek yarıçapı ile değişimi görülmektedir.



Şekil 3.10. Serbest enerjinin çekirdek yarıçapı ile değişimi.

Görüldüğü gibi ancak belirli bir r_k kritik yarıçapına sahip olan çekirdekler kararlı bir şekilde büyüyebilirler. Çekirdeğin bu r_k yarıçapına sahip olabilmesi için

ise dışarıdan enerjinin çekilmesi gerekir. Bu ise, T_m erime sıcaklığında bulunan eriyiğin, ΔT aşırı soğuması kadar sıcaklığının düşürülmesi ile sağlanır. Tablo 3.1’de çeşitli malzemelerin erime sıcaklığı, aşırı soğuma sıcaklığı ve yüzey enerjileri verilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı malzemelerin erime, aşırı soğuma sıcaklığı ve yüzey enerjileri.

Madde	Erime Sıc. T_e (K)	Aşırı Soğuma ΔT (K)	$\Delta T/T_e$	α (erg/cm ²)
Hg	234	51-79	0.22-0.34	23-31
H ₂ O	273	36-39	0.13-0.14	28-32
Ga	302	76-120	0.25-0.5	40-56
In	429	81	0.19	31
Sn	505	105-122	0.21-0.24	55-62
Bi	544	90-217	0.17-0.40	54-80
Pb	610	80	0.13	33-71
Sb	903	135	0.15	101
Al	933	130	0.14	93-158
Ge	1231	200-316	0.16-0.26	181-251
Ag	1234	227-292	0.18-0.24	126-172
Au	1336	190-230	0.14-0.17	132-270
Cu	1356	180-236	0.13-0.2	177-254
Mn	1517	308	0.2	206
Ni	1726	290-400	0.17-0.23	255-322
Co	1765	310-470	0.18-0.27	234
Fe	1803	295	0.16	204-251
Pd	1825	310-332	0.17-0.18	209
Pt	2042	370	0.18	240

3.4.1.2. Kristal Büyümesi

Bu safhanın fizliğini inceleyebilmek için sıvı-katı arayüzeyini gözönüne almamız gerekir. Alaşımların katılaşmasında genel olarak katı faz içerisinde çözünürlük, sıvı fazdakinden daha düşük olduğu için bir miktar çözünen ortaya çıkar (segregasyon). Katılaşma sırasında ortaya çıkan katılaşma ısı ile birlikte bu çözünenlerin de sıvı katı arayüzeyinden uzaklaşması gerekmektedir. Bu ise katıda yayılım, sıvıda yayılım ve taşınım ile gerçekleşir. Sıvı-katı arayüzeyinde akı dengesinin olması durumunda şu denge denklemleri yazılabilir:

$$\text{Isı transferi için : } k_s G_s - k_L G_L = \Delta H^F \cdot v \quad (3.7)$$

Burada $k_{s,L}$ katı ve sıvı fazların ısı iletim katsayısı, $G_{s,L}$ sıvı-katı arayüzeyindeki sıvı ve katı fazlara ait sıcaklık gradyanı, ΔH_F birim hacimin katılaşma ısısı ve v büyüme hızıdır.

$$\text{Kütle transferi için : } D_L G_L^c - D_s G_s^c = v [C_{s(o)} + C_{L(o)}] \quad (3.8)$$

Burada $D_{s,L}$ katı ve sıvı fazdaki yayılım katsayıları, $G_{s,L}^c$ katı ve sıvı fazların ara yüzey civarında sahip oldukları konsantrasyon gradyanı ve $C_{s,L(o)}$ iki fazın arayüzeydeki konsantrasyonlarıdır.

Katı içerisinde difüzyon ihmal edilirse:

$$D_L G_L^c = -v \cdot C_{L(o)} \cdot (1 - k_o) \quad (3.9)$$

bulunur. Burada k_o dengesel paylaşım katsayısı olarak geçen ve katı haldeki çözünürlüğün sıvı haldekine oranı şeklinde ifade edilen bir büyüklüktür. Katılaşma arayüzey sıcaklığı da, düzlemsel katılaşma durumunda arayüzey konsantrasyonuna ve arayüzeyin lokal denge şartlarından farklılığına yani aşırı soğumaya bağlıdır. Bu şekilde arayüzey sıcaklığı :

$$T_{(o)} = T_M - m \cdot C_{L(o)} - \Delta T_{(v)} \quad (3.10)$$

formülüyle ifade edilebilir. Burada m likidüs eğrisinin eğimi ve $\Delta T_{(v)}$ büyüme hızına bağlı olan aşırı soğumadır.

Taşınımın dikkate alınmadığı durumda sıcaklık ve çözünen dağılımı, iletim ve yayılım kontrolünde gerçekleşir. Bunu ifade eden denklemler şu şekildedir:

$$D_T \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} \quad - \quad (3.11)$$

$$D_c \nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.12)$$

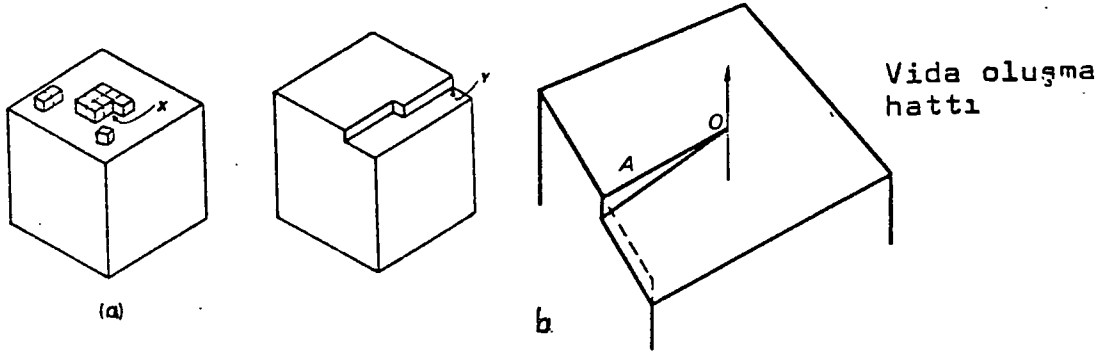
Burada D_T ısı yayılım katsayısı ve D_c yayılım katsayısı, t zamandır. Zamana bağımlı çözümler yapmak zor olduğundan birçok büyüme sürekli olacak şekilde incelenir. Bu doğrultuda $v=dx/dt$ yazılıp arayüzey ile hareket eden bir koordinat sistemiyle (3.11) ve (3.12) denklemlerine uygulanırsa

$$D_T \nabla^2 T - v \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (3.13)$$

$$D_c \nabla^2 C - v \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3.14)$$

denklemlerine dönüştürler. Taşınımın da gözönüne alınacağı durumda bunu veren ifadenin de denklemlere eklenmesi gerekir. Bu, ileride ele alınacaktır.

Büyüme arayüzeyi incelendiğinde iki ana tipin mevcut olduğu görülür. Birinci tip yüzey hafif bir eğriliğe sahiptir ve eğrilik $T=T_M$ izoterminin şeklini almıştır. Diğer tip ise atomsal mertebede düzdür ve aynaya benzer görüntüsü vardır. İlk tip "kaba", ikinci tip "düzlemsel (faceted)" olarak isimlendirilebilir. Kaba arayüzeylerde moleküller aşırı soğumanın olduğu yerlere eklenirler. Alışlagelmiş kristal büyütme yöntemlerinde kristal büyütme hızı çok düşüktür (30-200 mm/saat). Bu düşük hızlar için (3.10) denklemindeki ΔT aşırı soğuması sıfıra yaklaşır. Oluşum entropisi ΔS 'nin düşük olduğu sistemlerde bu yüzden arayüzey kaba tiptedir. Oluşum entropisinin artmasıyla büyüme anizotropik bir hal alır ve kristal belirli düşük endisli doğrular boyunca büyüme eğilimi gösterir. Bu şekilde olan düzlemsel büyümede izotermeler sıvıya göre iç bükey karakterdedirler. Düzlemsel büyüme, iki boyutlu çekirdeklenmeyi gerektiren yeni atomik veya moleküler katmanların oluşma zorluğundan dolayı, tercihli büyüme şekli olur. Yüzeyde bir çekirdek oluştuktan sonra atomlar çekirdeğin çevresinde bulunan köşelere eklenerek tüm yüzey boyunca bu şekilde yayılırlar. Bu köşelerin oluşması elmas kübik bir kafes yapısının yüzey boyunca ilerlemesi (Şekil 3.11.a) veya vida dislokasyonları vasıtasıyla olur (Şekil 3.11.b). Belirli bir yönde büyüyen belirli bir malzeme için sıcaklık ve aşırı soğuma değiştirilerek düzlemsel bir arayüzeyden kaba arayüzeye geçiş sağlanabilir. Bu geçiş Jackson [11] tarafından teorik olarak incelenmiştir.



şekil 3.11. Büyümenin (a) kübik kristalin ilerlemesi, (b) vida dislokasyonu vasıtasıyla oluşması.

3.4.1.3. Taşınımın Etkisi

Sıvı eriyikte meydana gelen ve gravitasyon alanına dik bileşene sahip yoğunluk farklılıkları, sıvıda doğal taşınım etkisini ortaya çıkarırlar. Katılaşma ısısının dışarı çıkmasından dolayı oluşan sıcaklık gradyanı ve segregasyondan dolayı oluşan derişim farklılıkları, yoğunluğun değişmesine sebep olurlar. Eğer bu taşınım düzgün ise (zamanla değişmiyorsa), genel olarak büyümeye yukarıda bahsi geçen sebeplerden dolayı olumlu bir katkısı olur. Ancak eğer bu taşınım zaman ile değişiyorsa (veya türbölanslı ise), bunun sebep olacağı zamanla değişen sıcaklık gradyanı, büyüme hızını değiştirir (3.7 eşitliğine göre). Büyüme hızının değişmesi sıvı-katı arayüzeyindeki, dolayısıyla katı içindeki çözünen konsantrasyonun değişmesine ve sonuçta kristalin kimyasal bileşim bakımından heterojen olmasına sebep olur.

Doğal taşınımı baskın hale getirmek için gereken sürükleyici kuvvetin büyüklüğü boyutsuz Grashof sayısı ile ifade edilir.

$$Gr = g \cdot \Delta \rho \cdot d^3 / \nu^2 \quad (3.15)$$

Burada g yerçekimi ivmesi, $\Delta\rho$ yoğunluk farkı ve d taşınımın etki ettiği mesafedir. Yoğunluk farkı $\Delta\rho$, sıvının bir hal denklemi doğrultusunda sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı olacaktır. En basit hal için lineer bir bağıntı kullanılarak yoğunluk:

$$\rho = \rho_o [1 + \alpha (T - T_o) + \beta (C - C_o)] \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada α ısı genleşme katsayısı ($\alpha = \rho^{-1} \cdot (\partial\rho/\partial T)$) ve β derişimsel genleşme katsayısıdır ($\beta = \rho^{-1} (\partial\rho/\partial C)$). Sıfır alt endisi referans alınan hali temsil eder.

Yoğunluk gradyanı vektörünün doğrultusu gravitasyon alanına paralel ise sıvı hareketsiz kalacaktır. Aksi durumda sıvı $Ra = Gr \cdot Pr$ parametresi kritik bir değeri aşınca belirgin bir konvektif hareket başlayacaktır. Burada $Pr = \nu/k$ Prandtl sayısı Ra Rayleigh sayısıdır.

Akış hızının büyüklüğü kabaca kaldırma kuvvetini viskoz kuvvetlere eşitleyerek çıkartılabilir:

$$u \sim (\nu/d) \cdot \sqrt{Gr} \quad (3.17)$$

Bu ifade $Gr \gg 1$ için geçerlidir.

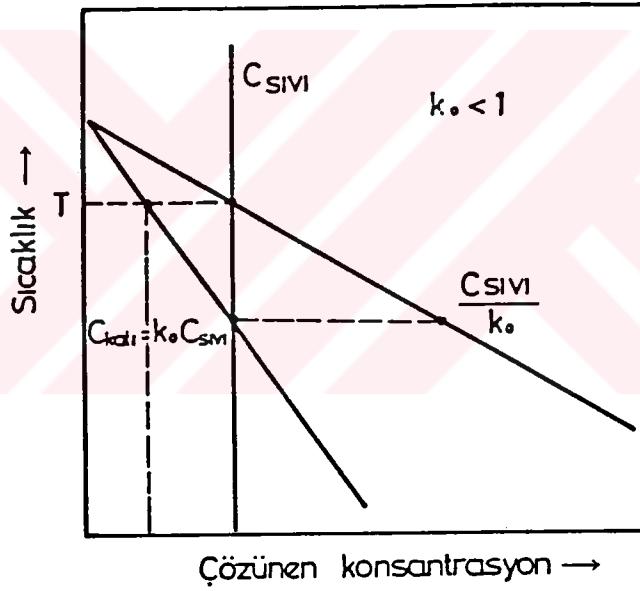
Serbest sıvı yüzeyinin mevcut olduğu alışılagelmiş sıvıdan kristal büyütme metodlarında konvektif akış ek olarak, sıcaklık farklılıklarından (termo-kapilar akış) veya konsantrasyon farklılıklarından (Marangoni akışı) dolayı meydana gelen yüzey gerilimi gradyanlarının sebebiyle de oluşabilir. Bu gibi akışlar gravitasyon alanından bağımsızdırlar.

Hassas bir hesap yapmak için ışıının da etkisini gözönüne almak gerekir. Buna ileride değinilecektir.

3.4.1.4. Katışkılarının Etkisi-Segregasyon

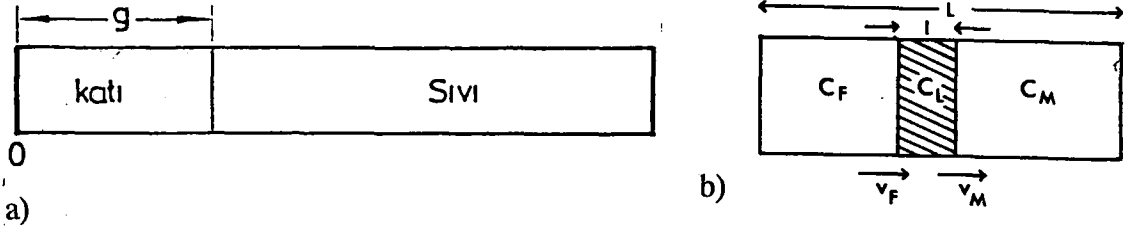
Katılaştırılarak tek kristal elde etmede kullanılan malzemeler hiçbir zaman %100 saf halde bulunmazlar. Malzeme içinde çözünmüş şekilde katışkılar bulunduğu gibi katılama işlemi için ilave edilen birtakım katıklar da mevcuttur. Tüm bu yabancı maddelerin sıvı ve katı fazlar içerisindeki çözünürlüklerinin farklı olduğundan bahsedilmiş ve katı haldeki çözünürlüğün, sıvı haldekine oranı k_o dengesel paylaşım katsayısı olarak tanımlanmıştı (Şekil 3.12).

$$k_o = \frac{C_{katı}}{C_{sıvı}} \quad (3.18)$$



Şekil 3.12. Çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi.

Bu yüzden gerek katılaşmanın sıvının bir ucundan başlayıp diğer ucuna kadar sürdüğü normal katılaşma (Şekil 3.13.a) ve gerekse sıvı bir bölgenin tüm katı içinde hareket ettirilerek katılaşmanın sağlandığı bölgesel eritme (Şekil 3.13.b) sonucunda kristalde üniform olmayan bir katışkı dağılımı oluşur.



Şekil 3.13. (a) Normal katılaşma, (b) Bölgesel eritme.

Gerçekte katışkı dağılımını konvektif karıştırma belirler. Sıvı içinde tam karıştırmanın olduğu ve katı içinde difüzyon olmadığı varsayılırsa dağılım kütle korunumu prensibiyle hesaplanabilir. Şekil 3.13.b'de görülen bölgesel eritme sistemini gözönüne alalım. Şarj içindeki başlangıç katışkı konsantrasyonu C_m olsun ve ℓ_0 uzunluğundaki bir erimiş bölge, kristalleşme arayüzey hızı v_f ve erime arayüzey hızı v_m olacak şekilde şarj boyunca hareket ettirilsin. Bu durumda sıvı bölgedeki çözünen konsantrasyonunun değişim hızı:

$$\frac{d}{dt} (\ell \cdot C_L) = C_m \cdot v_m - C_f \cdot v_f \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $C_f = k \cdot C_L$ kristal içindeki çözünen konsantrasyonu, C_L sıvı eriyikteki konsantrasyon ve k paylaşım katsayısıdır. v_f ve v_m sabit ise:

$$\ell = \ell_0 + (v_m - v_f) \cdot t \quad (3.20)$$

olur. Burada ℓ_0 $t=0$ anında erimiş bölgenin uzunluğudur. (3.19) denklemi k =sabit kabul edilerek entegre edilirse:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_L}{C_m \cdot v_m - [(k-1) \cdot v_f + v_m] \cdot C_L} = \int_0^t \frac{dt}{\ell_0 + (v_m - v_f) \cdot t} \quad (3.21)$$

şeklinde yazılabilir. Burada C_0 erimiş bölgedeki başlangıç konsantrasyonudur.

Normal katılaşma durumunu gözönüne alırsak burada $v_m=0$ ve $\ell_0=L$ dir. Bu durumda (3.21) eşitliği

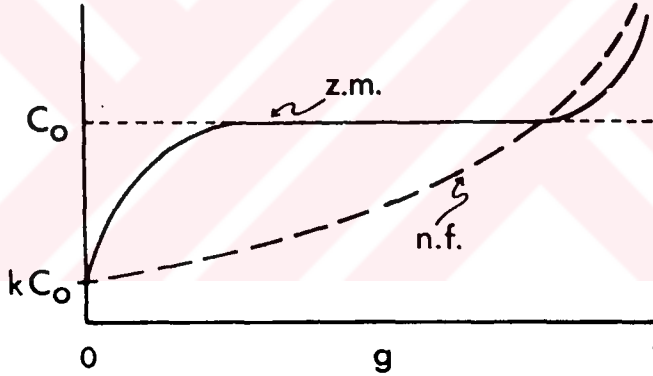
$$C_f = k \cdot C_0 (1-g)^{k-1} \quad (3.22)$$

haline dönüşür. Burada $g = v_f \cdot t / L$, t zaman sonraki katılaşma hacim oranıdır. Bu, bilinen Schiel veya normal katılaşma denklemidir.

Bölgesel eritmede, erimiş bölge uzunluğu $\ell_o = \text{sabit}$ alınırsa $v_m = v_f = v$ olur ve (3.21) eşitliğinde bu yerine konularak eşitlik tekrar çözülürse

$$C_f / C_m = 1 - (1 - k) \exp(-kx / \ell_o) \quad (3.23)$$

bulunur. Bu sabit uzunluktaki bir bölge ile bir kere yapılan bölgesel eritme sonucu elde edilen çözünen dağılımıdır. Normal katılaşma ile bölgesel eritmeyle katılaşma sonucundaki çözünen dağılımları $k < 1$ durumu için Şekil 3.14'de verilmiştir.

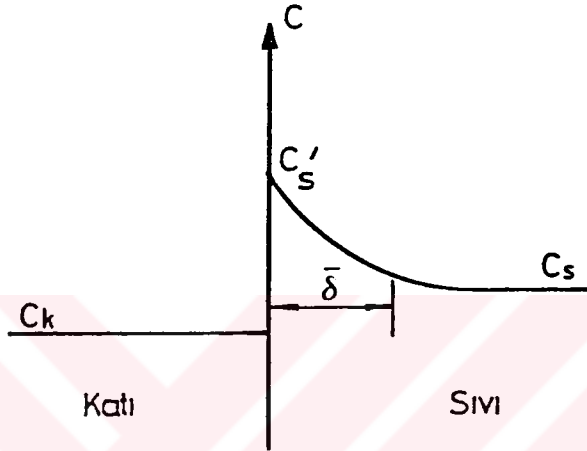


Şekil 3.14. Normal katılaşma (n.f.) ve bölgesel eritme (z.m.) sonrasındaki çözünen dağılımı.

Buradan bölgesel eritmenin normal katılaşmadan daha üniform bir çözünen dağılımının olduğu anlaşılmaktadır. Bölgesel eritmenin bir arıtma yöntemi olarak (bölgesel arıtma) kullanılması bu sonuç ile çelişik görünmektedir. Bunu anlamak için ard arda yapılan katılaşma durumunu her iki yöntemde incelemek gerekir. Normal katılaşma, tamamen eriyik halinde bulunan malzemeyi bir uçtan diğer uca doğru katılaşma şeklinde cereyan ettiğinden ingotun yeniden eritilip katılaşdırılması sonucu çözünen dağılımı aynı olacaktır. Ancak bölgesel eritmede erişmiş bölge dar

bir alanda olduğu için ikinci bir geçiş, Şekil 3.14'deki ilk bölgenin uzamasına sebep olur ve ard arda uygulama durumunda kristalin saflaştırılması sağlanmış olur.

Şu ana kadar sıvı içinde tam karıştırmanın varolduğu varsayımıyla hareket edildi. Ancak sıvıda tam karıştırma durumu gerçekte sağlanamaz ve arayüzeyde bir empürite konsantrasyonu oluşur. Bu Şekil 3.15'de görülmektedir.



Şekil 3.15. Kristal-sıvı arayüzeyindeki konsantrasyon dağılımı.

Bu durumda katılaştıran arayüzeydeki konsantrasyonun (3.22) denklemi ile hesaplanması bize doğru sonuç vermeyecektir. Çünkü sıvı-katı arayüzeyindeki sıvı konsantrasyonu C_L değil C'_L dir. Hesapta yapılan bu hata efektif paylaşım katsayısı adı altında bir k_{ef} tanımlanarak telafi edilebilir:

$$k_{ef} = k \cdot \frac{C'_L}{C_L} = \frac{C_f}{C_L} \quad (3.24)$$

Bu şekilde varolan sınır tabakasına δ dersek ve bunun dışında kalan sıvıda C_L sabit ise sıvı içinde difüzyon kanunu (Fick'in 2. kanunu) tatbik edilerek diferansiyel denklem entegre edilerek çözülürse:

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1-k) \exp(-v\delta/D_L)} \quad (3.25)$$

olarak efektif paylaşım katsayısı bulunur. Sınır tabakası δ 'nın büyüklüğü akışkan dinamiği koşullarına bağlıdır. Sonlu bir eriyikte ω açısal hızı ile dönen bir kristal için bu değer

$$\delta \approx 1,6 D_L^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3.26)$$

ifadesi ile hesaplanabilir. Burada ν , eriyiğin kinematik viskozitesidir.

Karıştırmanın makrosegregasyona etkisi (3.22) ve (3.23) eşitliklerinde k yerine k_{ef} konularak hesaplanabilir.

3.4.1.5. Yapısal Aşırı Soğuma ve Yapısal Kararlılık

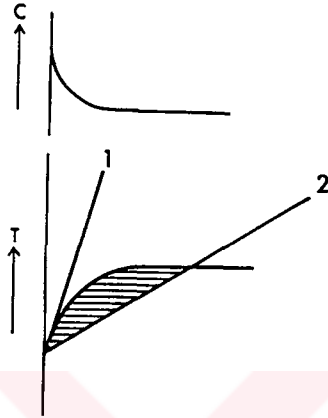
Kristal büyümesinin kontrol altında gelişmesi için, yani kararlı büyümenin gerçekleşmesi için sıvı fazın pozitif bir sıcaklık gradyanına sahip olması gerektiği aşıkardır. Bu mantıkla kararlılığın sağlanacağı en büyük büyütme hızı (3.7) eşitliğine $G_L=0$ konularak hesaplanırsa

$$v_{maks} = k_s G_s / \Delta H^f \quad (3.27)$$

bulunur.

Pratikte ise kararlı büyüme şartı için elde edilen maksimum büyüme hızları bu değerden çok daha düşüktür. Örneğin Karaca [7] bu eşitliği kullanarak 6,35 mm çaplı silisyum tek kristali üretimi için 607 mm/saat değerini hesaplamış iken yaptığı deneyler sonucunda en büyük büyüme hızı olarak 360 mm/saat elde etmiştir. Bunun ana sebebi segregasyon ile açığa çıkan çözünenlerin dağılma hızının, açığa çıkan kafes ısısının uzaklaşma hızından çok daha düşük olmasıdır ($D \ll \alpha_L$, D çözünenlerin sıvı içindeki yayılım katsayısı, α sıvının ısıl yayılım katsayısı). Segregasyondan dolayı meydana gelen bu kararsızlık durumu yapısal aşırı soğuma kavramı ile açıklamaktadır

Dengesel paylaşım katsayısı $k < 1$ olan bir çözünen içeren ve v hızıyla hareket eden düz bir arayüzeye sahip, normal katılaşma ile katılaştırılan bir eriyiği göz önüne alalım. Bu durumda Şekil 3.16'da görüldüğü gibi bir çözünen sınır tabakası oluşacaktır.



Şekil 3.16. (Yukarıda) $k < 1$ olan bir çözünenin sıvı içindeki dağılımı.

(Aşağıda) Sıvının olası gerçek sıcaklık gradyanları.

Taralı kısım 2 numaralı sıcaklık dağılımı için ortaya çıkan yapısal aşırı soğuma bölgesini temsil etmektedir.

Eğer sıvı sükunette ise arayüzeydeki konsantrasyon gradyanı Fick'in 2. difüzyon kanununu çözülerek bulunur:

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = \frac{-vC_s(1-k)}{D.k} \quad (3.28)$$

Arayüzeyde bulunan fazla çözünen, erime sıcaklığını (3.10) denkleminde görülen bir miktar kadar azaltır. Kristalleşmenin olduğu arayüzeyde ise sıcaklık, denge sıcaklığına çok yakın olacaktır. Şimdi Şekil 3.16'da görüldüğü gibi sıvı içerisinde iki farklı sıcaklık gradyanının olması durumlarını inceleyelim. Eğer sıcaklık

gradyanı 1'de olduğu gibi yeteri kadar dik ise sıvı içindeki tüm noktalarda gerçek sıcaklık denge sıcaklığından büyük olacaktır. Ancak 2'deki gibi daha düşük eğimli bir sıcaklık gradyanı sıvı içinde mevcut ise, bu durumda, sıvıdaki sıcaklık gradyanı pozitif olmasına rağmen, sıcaklığı, denge sıcaklığından daha düşük olan (taralı alan) bir bölge bulunur. Bu duruma yapısal aşırı soğuma denir.

Yapısal aşırı soğuma gradyanını, denge sıcaklık gradyanından gerçek sıcaklık gradyanını çıkararak bulabiliriz:

$$\left. \frac{dS}{dx} \right|_{x=0} = m \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} - G_L \quad (3.29)$$

Burada $m = dT/dC$ likidüs eğrisinin eğimidir. Yapısal aşırı soğuma $dS/dx \big|_{x=0} > 0$ durumunda mevcut olacaktır. Yukarıdaki ifade bu şekilde düzenlenirse yapısal aşırı soğumanın olmaması şartı, sıcaklık gradyanı ve büyüme hızı cinsinden

$$\frac{G_L}{v} > m \frac{C_s(1-k)}{D.k} \quad (3.30)$$

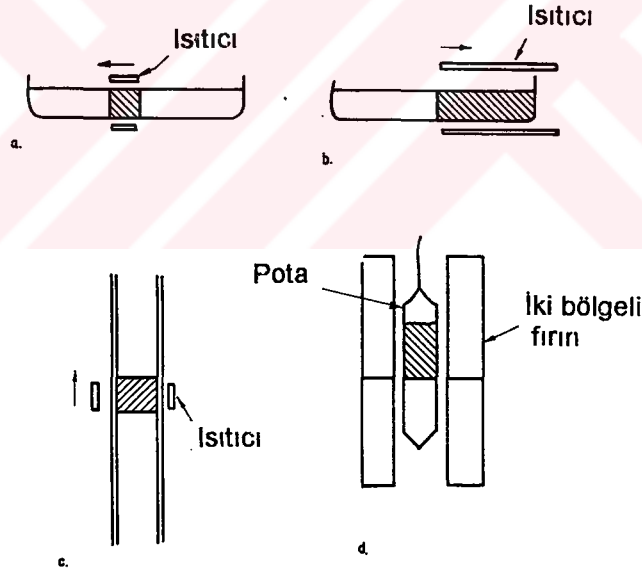
olarak bulunur. Yapısal aşırı soğumanın mevcut olması durumunda arayüzey üzerinde meydana gelen herhangi bir çıkıntı, kendisini aşırı soğumuş bir bölgede bulacak ve çok çabuk büyüyecek, büyüme esnasında segregasyon ile çözünen açığa çıkacak ve bu çevre bölgelerin likidüs sıcaklığını düşürecektir. Bu şekilde hücrel, hatta dendritik bir yapı oluşmaya başlayacaktır. Yapısal kararlılık hakkında daha ayrıntılı bir çalışma Mullins ve Sekerka [12] tarafından yapılmıştır.

Yapısal aşırı soğuma bu sebeplerden dolayı her halukarda kaçınılması gereken bir durumdur. (3.28), (3.29) ve (3.30) denklemlerinin incelenmesi, bunun için yüksek bir sıcaklık gradyanı ve düşük büyüme hızının sağlanması gerektiği sonucunu vermektedir. Ancak düşük büyüme hızları prosesin masrafını arttırırken yüksek sıcaklık gradyanı (3.7) denklemi gereğince kristalin sıcaklık gradyanının büyümesine, dolayısıyla soğuma esnasında yüksek ısıl gerilmelerin oluşmasına sebep olmaktadır

ki bu da kristalin dislokasyon yoğunluğunu arttıracaktır. Bunun için üretilecek malzemeye göre bu iki faktör arasında dikkatli bir uzlaşmaya varılmalıdır.

3.4.2. Yöntemler

Katılaştırma, bölgesel eritme ve normal katılaştırma adı altında iki tipte incelenmişti. İşte bu iki tip katılaştırma eriyiklerden katılaştırarak kristal büyüme yöntemlerinin temelini oluşturur ve yöntemler temelde aynı mantıkla işler. Ancak uygulama yerleri ve şekillerine göre farklı adla anılırlar. Şekil 3.17’de bu ana yöntemler gösterilmiştir. Düşey normal katılaşma genelde Bridgeman-Stockbarger tekniği olarak geçer. Yatay normal katılaşma ise Chalmers tekniği olarak anılır. Bölgesel eritme de yatay ve düşey yapılabilir.



Şekil 3.17. Bölgesel eritme (a,c) ve normal katılaşma (b,d).

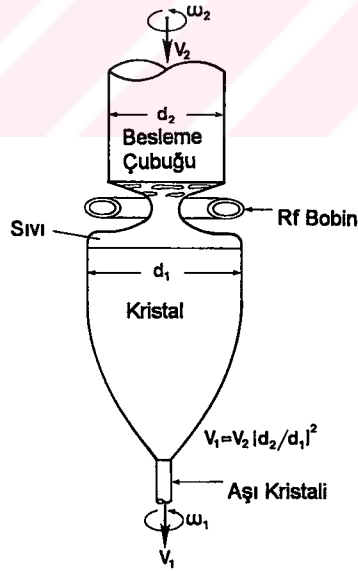
Endüstride ise en çok kullanılan yöntemler, bir bölgesel eritme tekniği olan "yüzer bölge" (floating zone) ve bir normal katılaşma tekniği olan Czochralski yöntemleridir. Burada bu yöntemler ayrıntısı ile ele alınacak ve bunun dışında bazı spesifik uygulamalar için geliştirilmiş bazı tekniklerden de bahsedilecektir.

3.4.2.1. Yüzer Bölge (Floating Zone) Yöntemi

Bu teknik yukarıda bahsedildiği gibi düşey bir bölgesel eritme tekniğidir. Pfann tarafından [13] ilk defa uygulanmış olan bu teknik, yüksek erime sıcaklığına sahip olan silisyumun (1412°C) bu sıcaklıkta tüm pota malzemeleriyle reaksiyona girmesi problemi karşısında, potasız bir ortamda büyütmenin gerçekleştirilmesi fikri doğrultusunda geliştirilmiştir. Kuvars bile silisyum eriyiği içinde uçucu SiO vererek çözünür:



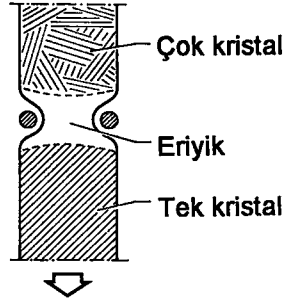
Bu reaksiyon sonucu pota sürekli aşınırken silisyum kristali içinde oksijen katışkı miktarı artacaktır. Yüzer bölge tekniğinde, yatay bölgesel eritme düşey hale getirilerek potadan kurtulunmuş olunur. Eriyen bölge, yüzey gerilimleri vasıtasıyla denge konumunu muhafaza eder. Şekil 3.18’de tipik bir yüzer bölge tekniği şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.18. Yüzer bölge tekniği.

Yapılan deneysel çalışmalarda erimiş bölgenin stabil olması için uzunluğunun en çok 25-30 mm civarında olması gerektiği bulunmuştur [24]. Isıtma genelde RF

indüksiyonu ile 1-3 MHz frekanslarında yapılır. Bu durumda elektromanyetik kuvvetlerin stabiliteye katkıları olur. Bu, özellikle ince erime bölgesinin var olduğu needle-eye (iğne-göz) tekniğinde önem arz eder (Şekil 3.19).



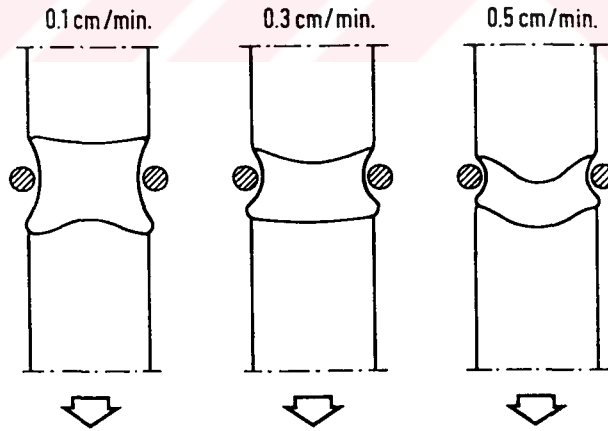
Şekil 3.19. İğne-göz (needle-eye) yüzer bölge tekniği.

Erimiş bölgenin ince olması, birbirlerine göre zıt yönde dönen besleme çubuğu ve tek kristal çubuğun bu bölgede oluşturduğu merkezkaç kuvvetlerinin etkisini azaltmak içindir. Bu şekilde büyük çaplı besleme çubuğu, bobinin bulunduğu dar bölgede eriyerek incelirken çıkışta tekrar çapı büyüyerek katılır.

Yüzer bölge tekniğinde eriyik herhangi bir yabancı madde ile temas halinde bulunmadığından çok saf kristaller elde edilebilir. Örneğin Czochralski kristalleri 10^{16} atom/cm³ karbon ve 10^{18} atom/cm³'e kadar oksijen ihtiva ederlerken, alışlagelmiş yüzer bölge kristalleri bu değerlerin iki mertebe daha azını ihtiva ederler. Dikkatli bir işlem sonunda 100 kΩcm'lik direnç değerleri elde edilebilir; buna karşılık gelen Bor katkısı yaklaşık 10^{11} atom/cm³ tür (3 atom/trilyon atom). Ancak yüzer bölge tekniği, teknolojik olarak Czochralski tekniğine göre daha karmaşıktır. Bunun ilk sebebi iki çubuk arasındaki bölgenin kararlı bir şekilde dengede kalma probleminin olmasıdır. Yerçekiminin bölgenin biçimini etkilemesinden dolayı büyüyen kristal, erimiş bölgenin altındadır. Buna ek olarak aş kristali kullanılması durumunda, kristalin 2-3 mm çaplı aş kristali üzerinde bulunma zorluğundan ileri gelen bir kararsızlık durumu da söz konusu olabilir. Erimiş bölgenin stabil olması için gerekli olan uzunlukta tutulabilmesi, ancak yüksek sıcaklık gradyanlarının sağlanması ile mümkündür. Erime durumundan krisalleşme durumuna geçişin kontrollü yapılabilmesi için deneyimli teknikerler gereklidir. Bunun yanında 10 cm çapından 1 m uzunluğa kadar dislokasyonsuz silisyum tek

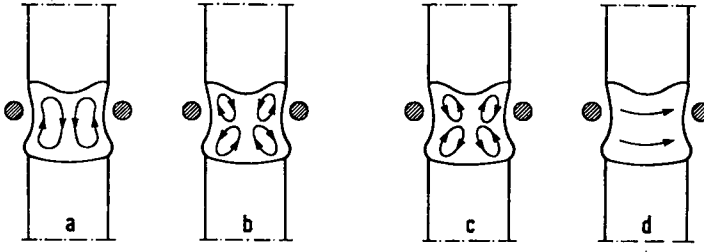
kristalleri üretilmiştir. Üretilmiş olan çubuk şeklindeki silisyumun endüstride kullanılabilmesi için dilimlenmesi gerekir. Bu dilimleme işleminde %45-50 civarında kayıp olur. Bu yaklaşık 1 kg silisyum başına 1 m²'ye karşılık gelmektedir. Yarıiletken sanayiinde 10 cm çapındaki bir çubuktan 0,15 m²/h hızda 2000 dilim/m elde edilebilir. Dilimler abrasif dilimleme hasarından arındırılmak için parlatılırlar ve elektronik cihaz üretimine iletilirler.

Yüzer bölgenin gerçek geometrisi büyüme hızına ve RF tel çapına bağlıdır. İnce bir tel kullanılması durumunda daha üniform ısı akışı sağlanır. Büyüme hızının erimiş bölge geometrisine etkisi Şekil 3.20'de görülmektedir. Bu karşılaştırmada eriyen malzeme miktarı ve kristalleşen malzeme miktarı, erime ısısı ve kristalleşme ısısı bakımından önem taşımaktadır. Denge konumunda bu iki ısı enerjisinin toplamı sıfır olmakla birlikte, büyütmenin gerçekleştirildiği şartlarda eriyiğin kısıtlı ısı iletimi ve sınırlı taşınım akışı sebebiyle bu ısı alışverişi tam bir şekilde sağlanamaz. Böylece yüksek büyütme hızlarında kristalleşme arayüzeyinde açığa çıkan kristalleşme ısısı uzaklaşma fırsatı bulamayıp lokalize olur ve arayüzey dışbükey şekilde olur.



Şekil 3.20. Büyüme hızının arayüzey geometrisine etkisi.

Arayüzeylerdeki ısı akışını, dolayısıyla arayüzey geometrisini etkileyen diğer bir husus eriyiğin taşınım özellikleri, yani erimiş bölge içindeki taşınım akışlarıdır. Şekil 3.21'de gösterilmiş olan bu akışları dört ana gruba ayırabiliriz :



Şekil 3.21. Çeşitli konvektif akışların etkisinde arayüzey geometrisi.

- (a) doğal taşınım, (b) termokopilar akış, (c) R.F. alanının etkisi, (d) Dönmenin etkisi.

1) Doğal taşınım etkisinde akış.

2) Termokapilar veya Marangoni akışı. Bu akış oldukça etkilidir ve serbest sıvı yüzeyinin bulunması durumunda ortaya çıkan yüzey gerilimi farklılıklarının sonucudur. (Düşük sıcaklıklarda yüzey gerilimi yüksek sıcaklıktakinden daha yüksektir. Bu sebeple düşük yüzey gerilimi bölgesinden (yüksek sıcaklık) yüksek yüzey gerilimi bölgesine (düşük sıcaklık) doğru bir akış meydana gelir.)

3) Etkisi düşük olan, elektromanyetik kuvvetler etkisinde akış.

4) Dönme hareketinden ileri gelen merkezkaç kuvveti etkisinde akış.

Şekil 3.21'deki çeşitli konvektif akışlar etkisinde arayüzey geometrisinin değişimi kalitatif, deneysel tecrübeler esas alınarak verilmiştir [4]. Arayüzey geometrisi ısı transferi, üretim hızı gibi değişkenlerin etkisinde, oluşan kristalin katkı konsantrasyonu profilini belirleyen önemli bir parametredir. Tabii olarak, oluşmuş olan kristalde eksenel ve radyal yönlerde malzemenin özdeş elektronik özelliklere, dolayısıyla üniform bir katkı dağılımına sahip olması istenir. Üretilen kristaldeki katkı dağılımının, üretim parametreleri etkisindeki davranışının belirlenmesi ise ancak karmaşık kantitatif analiz ile mümkün olabilir. Sıvıdan katılaştırarak kristal büyütme konusunda yapılan gelişmelerin büyük bir kısmı deneysel çalışmalar ve ampirik yaklaşımlar doğrultusunda kaydedilmiştir. Her ne kadar ısı transferi [14,15], eriyik içinde çözünen hareketi [16], yüzey geriliminin sıvı bölgenin biçimi ve stabilitesi üzerine etkisi [17,18], birbirlerinden ayrı şekilde, idealize geometriler

kullanılarak teorik olarak ele alınmışsa da yüzer bölge prosesinin karmaşık dinamiği konusunda sağlam bir bilgi edinilememiştir. Prosesin entegre dinamiği hakkında geçerli yaklaşımlar, onun sonlu elemanlar yöntemi ile analizi doğrultusunda yapılan çalışmalarla elde edilmeye başlamıştır. Sonlu elemanlar yöntemi bu kompleks analizi gerçekleştirmek için çok uygun bir alt yapıya sahiptir. Literatürde son on sene içinde eriyikten kristal büyütme yöntemlerinin sonlu elemanlar yöntemi ile analizi doğrultusunda birçok çalışma yapılmıştır [19-27].

Sonlu elemanlar yöntemini kullanarak analiz yapmak için ilk olarak sistemin modelinin belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda ısı transferi ile kapılar etkinin birlikte gözönüne alındığı termal-kapılar modelin oldukça geçerli sonuçlar verdiği ortaya konulmuştur. Duranceau ve Brown [19], küçük çapta silisyum yüzer bölge uygulamalarını termal-kapılar model kullanarak sonlu elemanlar yöntemi ile incelemişlerdir. Yüzey gerilimi etkisinde stabil olarak duran serbest yüzeye sahip yüzer bölgenin bu şekilde modellenmesi, arayüzey geometrileri, sıcaklık alanı gibi birçok nonlinear problemin çözümünü gerektirmektedir. Duranceau ve Brown'un modelinde sıvı içinde sadece iletim, arayüzeylerde taşınım, kristal ve besleme çubuğunda ısıtım gözönüne alınmış, hesaplar ve sonlu elemanlar analizi bu temel üzerine kurulmuştur. Taşınım sadece katı fazlar için gözönüne alınmıştır. Buna sebep olarak katı fazların ısı iletim katsayılarının düşük olması (ısı iletim katsayısı k -katı fazlarda sıcaklığa önemli ölçüde bağlıdır) ve kinematiğinin bilinmesi gösterilmiştir. Bu doğrultuda eriyik (m) ve iki katı faz (c,f) olmak üzere üç bölge ele alınmış ve bu bölgelere ait enerji denklemleri:

$$\text{Eriyikte iletim için} \quad K \cdot \nabla^2 \theta = 0 \quad (3.32)$$

$$\text{Katı fazlar için} \quad \nabla \cdot [k(\theta) \cdot \nabla \theta] - Pe_i (e_z \cdot \nabla \theta) = 0, \quad i=c,f \quad (3.33)$$

şeklinde, boyutsuz olarak yazılmıştır. Burada K , sıvı ve katı fazların ısı iletim katsayılarının oranı, ∇ silindirik koordinatlarda gradyan operatörü, $k(\theta)$ katı fazların sıcaklığa bağlı boyutsuz ısı iletim katsayısı, $Pe_{c,f}$ iki katı faza ait Peclet sayıları (c:kristal, f:besleme çubuğu) ve e_z eksenel doğrultununu birim vektörüdür.

İki katı fazdan eriyiğe ısı iletimi için:

$$K [N_i \cdot \nabla \theta]_m - [N_i \cdot \nabla \theta]_i = -Pe St (N_i \cdot e_z) \quad i=c,f \quad (3.34)$$

Burada $[N_i \cdot \nabla \theta]_i$ arayüzeyde hesaplanan değer, St Stefan sayısı (katlaşmada açığa çıkan ısıнын katı faz tarafından hissedilen ısıya oranı), N_i , kristal ve besleme çubuğunun arayüzeylerinin birim normal vektörüdür.

Son olarak eriyik ve iki katı fazın dış yüzeylerinden çevreye ışıınım ve taşınım ile ısı geçişi:

$$\text{Eriyik için :} \quad K \cdot (n_m \cdot \nabla \theta) = Ra_m (\theta^4 - \theta_\infty^4) + Bi_m (\theta - \theta_m) \quad (3.35)$$

$$\text{Katı fazlar için :} \quad k(\theta) \cdot (n_i \cdot \nabla \theta) = Ra_i (\theta^4 - \theta_\infty^4) + Bi_i (\theta - \theta_m) \quad i=c,f \quad (3.36)$$

olarak verilmiştir. Burada n_i , $i=m,c,f$ olmak üzere eriyik, kristal ve besleme çubuğu dış yüzeylerinin birim normal vektörü, Ra radyasyon, Bi Biot sayısıdır.

Sıcaklık değerleri, silisyumun erime sıcaklığına bölünerek boyutsuz hale getirilmiştir. Koordinat sistemi silindirik seçilmiştir. Sınır şartları olarak $r=0$ eksen, bir simetri eksen olarak seçilmiş, sıvı katı arayüzeyini erime sıcaklığı izoterminin belirlediği varsayılmış (bu varsayım düşük büyüme hızlarında ve arayüzey kaba ise geçerli olabilir) ve bu şekilde arayüzeylerde

$$[\theta]_m = [\theta]_c = [\theta]_f = 1 \quad (3.37)$$

olarak seçilmiştir. Dış yüzeylerdeki çevre sıcaklığı Gauss dağılımı şeklinde verilmiştir:

$$\theta_\infty = (\theta_m - \theta_\infty^0) \exp[-(z/\delta)^2] + \theta_\infty^0 \quad (3.38)$$

Burada θ_m ısıtıcının ortasındaki maksimum sıcaklık, δ dağılım genişliği ve

θ_{∞}^o ısıtıcıdan uzak noktalardaki çevre sıcaklığıdır.

Yüzer bölgenin dış yüzey geometrisi statik kapilaritenin Young-Laplace eşitliği ile belirlenmiştir, $z = \pm 200.r$ den uzak kısımlarda hesap tek boyutlu analiz şeklinde yapılmıştır.

Bu doğrultuda enerji denklemleri eriyik ve iki katı faz için:

$$\begin{aligned} \int_m K \nabla^2 \theta dV + \int_{m,c} Pe St (N_c \cdot e_z) dS + \int_{m,f} Pe St (N_f \cdot e_z) dS \\ + \int_m [Ra_m(\theta^4 - \theta_{\infty}^4) + Bi_m(\theta - \theta_m)] dS = 0 \end{aligned} \quad (3.39)$$

ve

$$\begin{aligned} \int_i [k(\theta) \nabla^2 \theta - Pe(e_z \cdot \nabla \theta)] dV + \int_i Pe St (N_i \cdot e_z) dS \\ + \int_i [Ra_i(\theta^4 - \theta_{\infty}^4) + Bi_i(\theta - \theta_m)] dS = 0 \quad i=c,f \end{aligned} \quad (3.40)$$

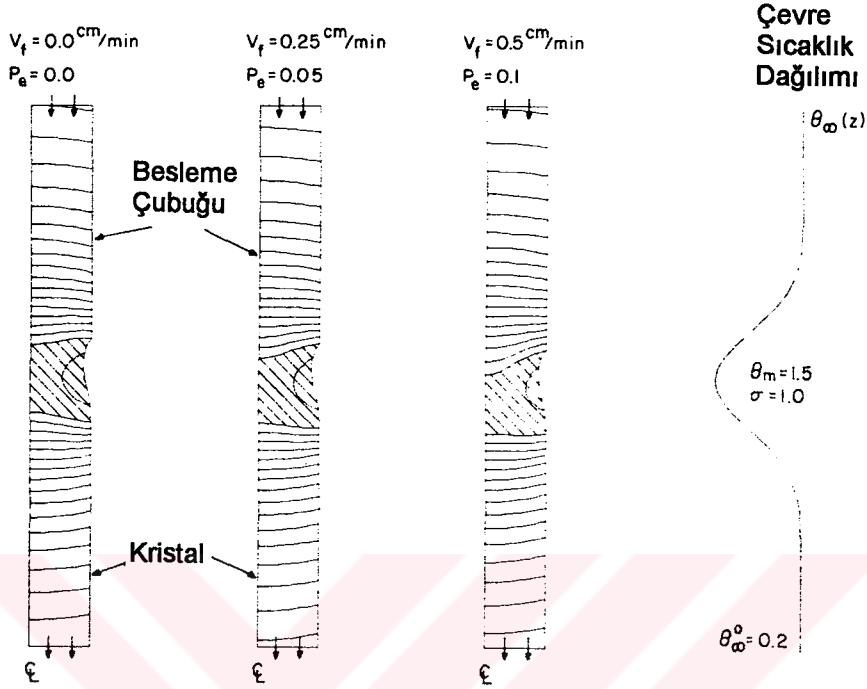
olarak ifade edilmiştir.

Daha sonra koordinat sistemi, eğrisel bir koordinat sistemine dönüştürülmüş ve bu şekilde sonlu elemanlar analizi yapılmıştır.

Elde edilen nümerik sonuçlar, çeşitli proses parametrelerinin değişimlerine göre irdelenmiştir.

Şekil 3.22’de artan büyüme hızlarına, dolayısıyla artan Peclet sayılarına göre sıcaklık dağılımının ve yüzer bölge geometrisinin değişimi gösterilmiştir. Bu sonuçlar daha önce bahsi geçmiş olan, deneysel tecrübelerin gösterdiği, artan büyütme hızı ile yüzer bölgeye göre besleme çubuğu arayüzeyinin içbükey, kristal

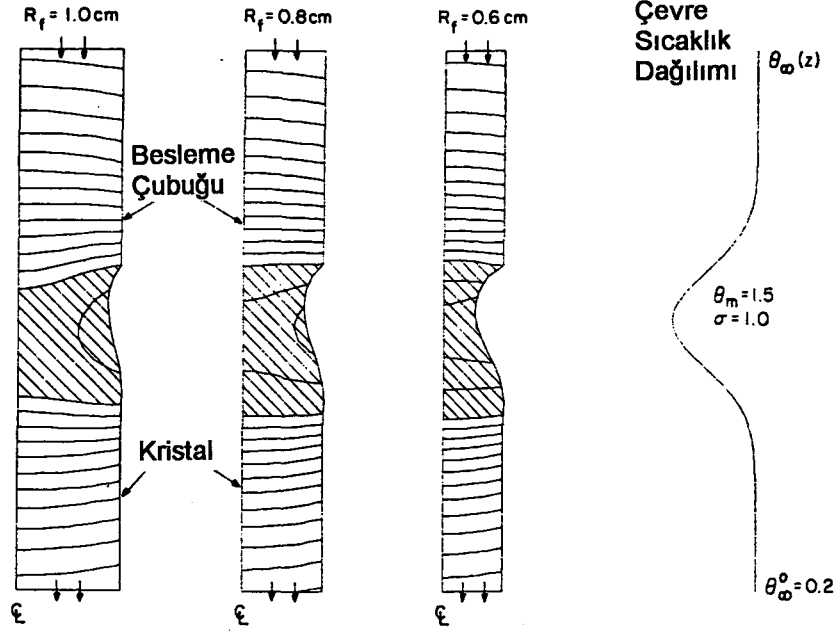
arayüzeyinin dışbükey olma eğiliminde olduğu gerçeği ile uyushmaktadır. Ayrıca artan hız ile eriyiğin aşığıya doğru meylettiğı de görölmektedir.



Şekil 3.22. Artan büyüme hızlarına göre değişen sıcaklık alanı ve yüzer bölge geometrisi. $R_c = R_f = 1,0$ cm dir. İzoterm aralıkları $\Delta\theta = 0,025$ tir.

Şekil 3.23'de ise kristal çapının arttırılmasının etkisi görölmektedir. Artan yarıçap ile her üç fazda yüzey/hacim oranı azaldığı için simetri eksenindeki sıcaklık düşmekte ve iki arayüzey birbirlerine yaklaşımaktadır.

Sonlu elemanlar yöntemi ile elde edilen bu sonuçların deneysel sonuçlarla tam olarak karşılaştırılabilmesi için, tüm deney şartlarının kaydedilmiş olması gerekmektedir. Bu şekilde deney verileri bulmak her zaman mümkün olmamakla birlikte Duranceau ve Brown, Kern'in yaptığı deney ile [19], sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Burada ilk problem çevre sıcaklık dağılımını iki proses için uygun hale getirmek olmuştur. Bazı sonuçlardaki uyushmazlık buradan kaynaklanmak



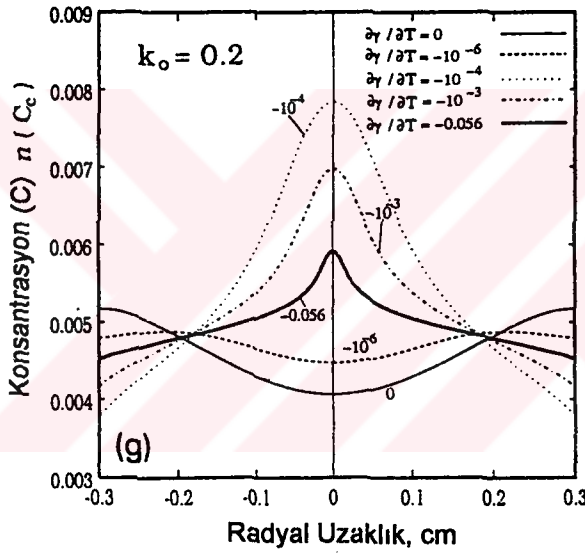
Şekil 3.23. Artan yarıçap ile değişen sıcaklık alanı ve yüzey geometrisi.

izoterm aralıkları $\Delta\theta=0,025$ tir.

ile birlikte sonuçların büyük çoğunluğu uyum içerisindedir. Eriyik içinde taşınım ile ısı transferinin dikkate alınmamış olması, diğer bir deney sonuçlarından sapma teşkil etmektedir. Ayrıca arayüzeylerin sabit erime sıcaklığı izotermi tarafından belirlenmesi gerçeğe uymamaktadır, zira arayüzeydeki konsantrasyon farklılıkları, farklı erime sıcaklığına sahip bölgeler oluşturacaktır.

Lan ve Kou [20], Duranceau ve Brown'un termal-kapılar modelini kullanarak daha ayrıntılı bir yüzer bölge sonlu elemanlar analizi yapmışlardır. Duranceau ve Brown konsantrasyon profilini elde etmemişlerdi, zira bu kütle transferi ve sıvı akışının da analize dahil edilmesi ile mümkündür. Lan ve Kou aynı modele akış denklemini içeren hareket ve kütle transferi denklemlerini de ekleyerek KNO_3 katkılı $NaNO_3$ için analiz yapmışlardır. Konsantrasyonun modele eklenmesi ile arayüzeyi belirleyen sıcaklık erime sıcaklığı olmaktan çıkmış, $T=T_e+mC$ (T_e saf malzemenin erime sıcaklığı, m likidüs eğrisinin eğimi, C konsantrasyon) denklemi arayüzey geometrisini belirlemiştir. Modelin ayrıntısına burada girilmeyecek, sadece elde edilen sonuçlar değerlendirilecektir.

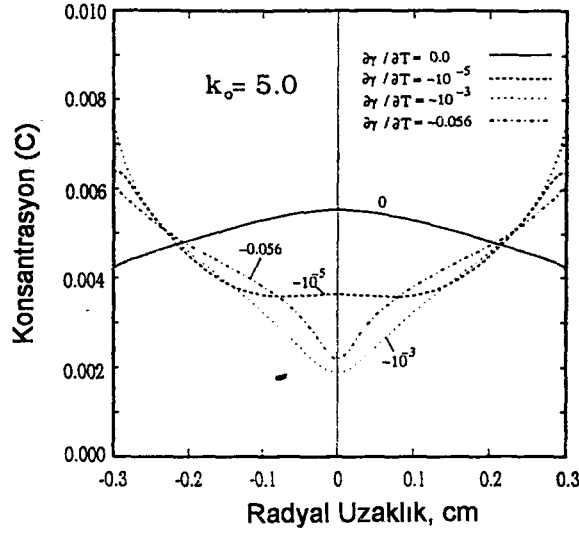
Eriyik-katı faz arayüzeyleri nonizotermaldir ve üniform olmayan katkı konsantrasyonuna sahiptirler. Termokapilar taşınımın var olmaması durumunda radyal katkı segregasyonu sıvı içerisinde difüzyon kontrollü olmaktadır. Paylaşım katsayısı $k_0 < 1$ için içbükey büyüme arayüzeyi durumunda katkının dış yüzeye doğru çözünmekte, dışbükey büyüme arayüzeyi durumunda simetri eksenine doğru çözünmekte olduğu görülmüştür. Termokapilar taşınımın etkisinin artmasıyla büyüme arayüzeyinin radyal katkı konsantrasyonuna olan etkisi ortadan kalkmaktadır. Şekil 3.24'de görüldüğü gibi $k_0 < 1$ ve $\partial\gamma/\partial T < 0$ için ($\partial\gamma/\partial T$: yüzey gerilimi-sıcaklık katsayısı) termokapilar taşınım katkının simetri eksenine doğru çözünme eğilimi göstermesine sebep olmaktadır. Çözünme artan termokapilar



Şekil 3.24. Yüzey gerilimi etkisinde radyal konsantrasyon profili.

taşınım ile önce artmakta sonra azalmaktadır. Termokapilar taşınımın çok güçlü olması durumunda karıştırma etkisi artar, dolayısıyla radyal segregasyon azalır. Taksim oranı $k_0 > 1$ olarak seçilen bir katkı malzemesi için Şekil 3.25'de görüldüğü gibi radyal katkı segregasyonu, $k_0 < 1$ için olanın tam tersi olmaktadır.

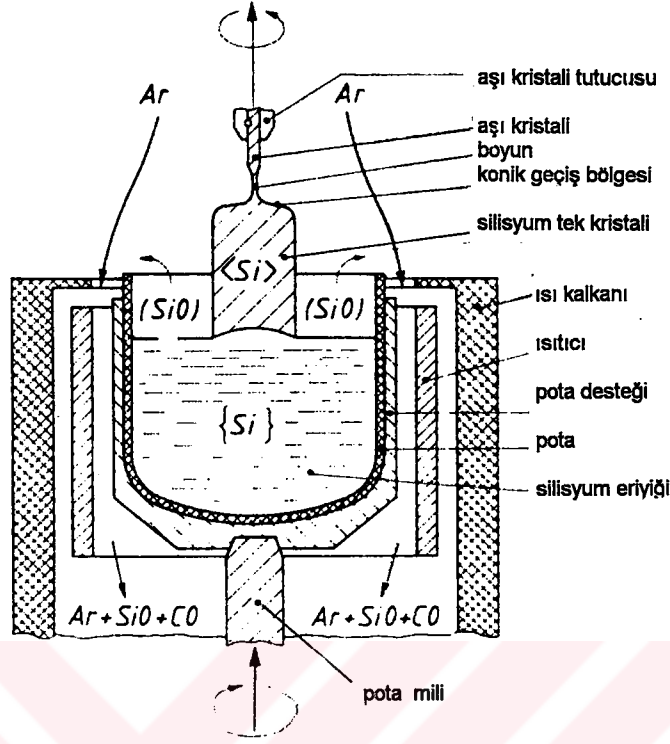
Eriyik bölgesinde düşey doğrultuda konsantrasyon farklılıkları en belirgin olarak simetri ekseninde görülmekte ve en az serbest yüzey boyunca görülmektedir. Bu, termokapilar taşınım etkisindeki karıştırma hareketinin en çok serbest yüzeyde, en az da ekseninde olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.25. $k_o=5$ için yüzey gerilimi etkisinde radyal konsantrasyon profili.

3.4.2.2. Czochralski Yöntemi

Yarıiletken elemanlarda kullanılmak için tek kristal silisyum ilk olarak bu yöntemle elde edilmiştir ve günümüzde endüstride halen en çok uygulanan yöntemdir. Temel prensip şu şekildedir: Bir pota içerisinde eriyik halde ve erime sıcaklığı civarında bulunan silisyumun yüzeyine kusursuz bir kristal yapıya sahip olan aşı kristali temas ettirilir. Isıtma için RF ısıtıcı veya grafit direnç ısıtıcısı kullanılabilir. Aşı kristali eriyik arayüzeyinde katılaşmanın başlaması sağlandıktan sonra oluşan kristal iki fazın birbirlerinden ayrılmayacakları bir şekilde yukarı doğru çekilerek tüm eriyik katılaşana kadar işlem sürdürülür. Oluşan kristalin yukarı doğru çekilmesinden dolayı işleme "kristal çekme" de denir. Şekil 3.26'da Czochralski yöntemi ile kristal çekme operasyonu şematik olarak gösterilmiştir. Yöntem, onu ilk defa 1916'da metallerin kristalleşme hızlarını tayin etmek için uygulamış olan J.Czochralski'nin adını almıştır. Daha sonra 1950'de silisyum tek kristali elde etmek için ilk defa uygulamaya konmuş ve 1958'de Dash [28] tarafından ilk dislokasyonsuz silisyum tek kristali üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.26. Czochralski yöntemi ile kristal çekme.

İşlemdede kullanılacak olan silisyumun yüksek saflıkta olması gerekmektedir. Bölüm 3.1’de bahsi geçen, triklorosilanın CVD yöntemiyle hidrojenle redüksiyonundan elde edilen silisyum, başlangıç malzemesi olmak için yeterli saflığa sahiptir. Çoğu uygulamada katkı malzemesi de silisyum eritilmeden önce potaya aktarılır. Arsenik gibi uçucu katkılar, direk eriyiğe ilave edilirler.

Daha önce de bahsedildiği gibi silisyum yüksek erime sıcaklığı, hafif elementlerle oluşturduğu bileşiklerdeki yüksek bağ kuvveti ve yüksek çözünürlük kabiliyeti sebebiyle, tüm pota malzemeleriyle reaksiyona girer. Dolayısıyla kristal çekme işleminde kullanılabilecek pota malzemesinin düşük çözünme özelliği göstermesi gerekmektedir. Element halindeki malzemelerin hemen hiçbiri bu özelliği göstermez, sadece sıkıştırılmış karbon, özellikle vitröz karbon, düşük çözünme özelliği gösterir. Karbür, nitrür ve oksit bileşikleri içinde ise birçok düşük çözünme özelliğine sahip malzeme mevcuttur. Örneğin vitröz kuvars, silisyumun erime sıcaklığı civarında ve 1 bar argon atmosferinde $7\mu\text{m/saat}$ ’lik erozyon hızına

sahiptir. Sürekli çözünmeden ve kristal çekme işleminin uzun sürmesinden dolayı, eriyik kısa sürede çözünen maddeler bakımından zenginleşir. Bu yüzden pota malzemesinin hiçbir şekilde metal veya katkı malzemeleri, örneğin titanyumkarbür (TiC), boronnitrür (BN) veya alüminyumoksit (Al_2O_3) gibi, içermemesi gerekmektedir. Sadece silisyum bileşikleri (silisyumkarbür, nitrür veya oksit) potansiyel pota malzemesi özelliklerini taşırlar. Kuvarsın silisyum ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan oksijen büyük oranda (%99) gaz halinde potayı terk ettiğinden kuvars, kristal çekme işlemi için uygun bir pota malzemesi özelliği gösterir ve bu doğrultuda sanayide şu ana kadar pota malzemesi olarak vitroz kuvars kullanılmıştır. Kuvarsın, silisyumun erime sıcaklığı civarında yumuşaması ve RF ısıtıcı kullanılması durumunda RF alanı ile birleşmemesinden dolayı, pota grafit bir tutucu ile beraber kullanılır. Silisyumun erime sıcaklığında, oldukça yüksek (12 mbar) buhar basıncına sahip olan silisyummonoksit ile karşılaştırıldıklarında, düşük buhar basınçlarına sahip olan silisyum karbür ve silisyum nitrür, eriyiğin kısa sürede karbon ve azotça zenginleşmesine sebep olurlar ve bunlar büyüme esnasında istenmeyen karbür ve nitrür kristallerinin teşkil etmesine yol açarlar. Bu istenmeyen karbon ve nitrür kristalleri, oluşan silisyum kristalinde dislokasyonların meydana gelmesini sağlarlar ve bu şekilde oluşan dislokasyonlar büyüme sonuna dek artarak sonuçta dislokasyon yoğunluğu yüksek, dolayısıyla elektronik uygulamalar için yetersiz bir silisyum kristali ortaya çıkar. Bu yüzden silisyum karbür ve silisyum nitrür pota malzemesi olarak kullanılmaya elverişli olmamak ile birlikte (ileride bahsedilecek olan) kristaldeki oksijen miktarını, yüzer bölge ile elde edilen miktarlara indirebilmek için silisyum nitrür pota malzemeleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

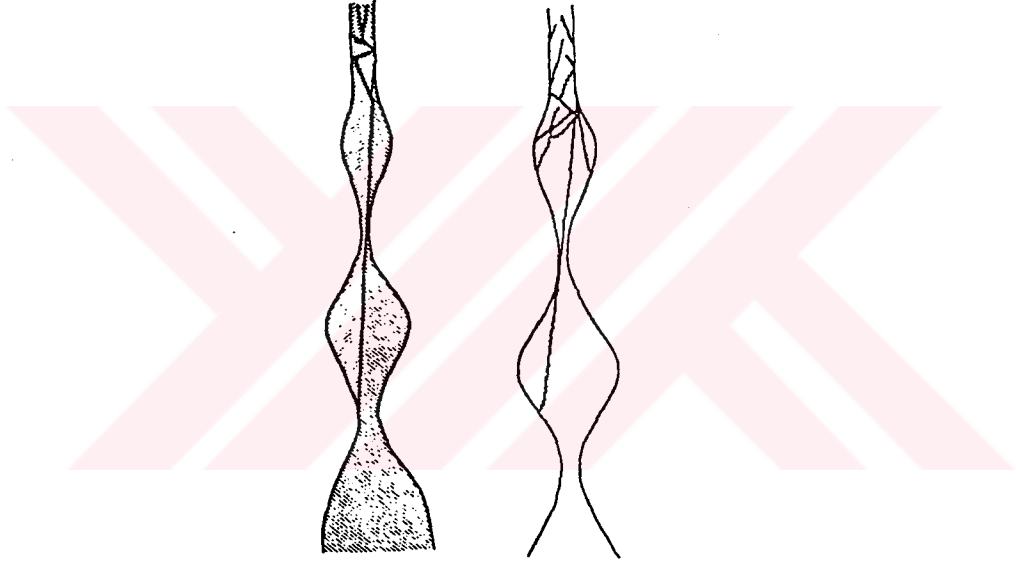
İşlemin yapıldığı ortamın çok temiz olması gerekmektedir. İlk olarak akla vakum altında işlemi gerçekleştirmek, bu açıdan uygun gibi gözüксе de pota malzemesinden eriyiğin içine giren düşük buhar basıncına sahip SiO , vakum oluşması durumunda eriyikte kaynama oluşturacak bir şekilde eriyiği terk ettiğinden ve bunun kristal büyütme işlemi için istenmeyen bir durum olmasından dolayı işlem vakum altında yapılmaz. Fırın konstrüksiyonuna, kullanılan katkı malzemesine ve kabul edilebilen oksijen konsantrasyonu toleranslarına göre 10-1000 mbar basınç değerleri arasında çalışılabilir. SiO 'nun süpürülmesi için argon gazı kullanılır. Tipik

bir işlemde 10 mbar basınçta ve 1-50 m³/saat debi ile argon gazı fırına verilebilir. Argon gazı ile süpürmenin diğer maksadı, fırın içindeki sıcak grafit elemanların SiO ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan karbonmonoksidin eriyik ile temas etmeden uzaklaştırılmasını sağlamaktır, zira, CO eriyik ile temas ederse eriyikteki karbon konsantrasyonu istenmeyen boyutlara ulaşabilir.

Elde edilen kristallerin sahip olması gereken en önemli özelliklerden birisi dislokasyonsuz olmasıdır. Çizgisel kafes kusurlarından olan dislokasyonlar yarıiletken cihazların elektronik özelliklerine kötü yönde tesir etmektedirler. Dislokasyonlar, azınlık taşıyıcıların ömürlerine tesir eden kapan (trap) ve birleşme merkezleri gibi davranarak bir yarıiletkenin enerji bandı içine kuvantum hallerini sokarlar. Genelde kristal ne kadar mükemmel olursa azınlık taşıyıcıların ömrü de o kadar uzun olmaktadır. Ayrıca p-n kavşağında bulunan yeterli miktarda dislokasyon yoğunluğu, akımdan bağımsız olan ve potansiyel farkıyla hızla artan bir akım fazlasıyla, düşük kırılma potansiyeli karakteristiği gösterir.

Dislokasyonların oluşmasında etkin olan en büyük faktör ısı gerilmeler ve bunun sonucunda meydana gelen ısı birim şekil değişimleridir. Dislokasyonsuz kristal büyütmenin ilk şartı kusursuz bir aş kristalinin kullanılmasıdır. Aş kristali partalıp, bir asit çözeltisinde (örn:1 hacim %50'lik HF+4 hacim %70'lik HNO₃) dağlandıktan sonra hazır hale gelir. Ancak işlem için fırına sokulan aş kristalinde ısı şok ve yüzey gerilmelerinin etkisinde dislokasyonlar meydana gelir. Bu dislokasyonların elimine edilmesi gerekmektedir. Bu ise "Dash tekniği (boyun verme tekniği)" ile mümkün olmaktadır. Bu yöntemin esası çekme hızının birkaç mm/saat mertebelerine çıkarılması ve sıcaklığın artırılması ile kristal çapının 3 mm civarına kadar inceltilmesidir. Bu işlemin birkaç kez tekrarlanması ile dislokasyonsuz yapıya erişilebilir. <100> doğrultusu için düşük çap ve <111> doğrultusu için hızın artırılması, dislokasyonsuz büyüme için daha fazla önem taşımaktadır. Şu anki bilgiler, silisyum ve germanyumda kenar ve vida dislokasyonlarının <111> düzlemlerinde bulunduklarını göstermektedir. Bu, dislokasyonların <111> doğrultusunda rahat ilerleyebildiklerini gösterir. <111> doğrultusunda ilerleyen dislokasyonlar bu şekilde kristal yüzeyine kadar ilerleyip, yüzeyde sona ereceklerdir.

Dislokasyonların kristal çekme doğrultusunda ilerleyebilmeleri, bir zik-zak hareketini; yani, daha fazla aktivizasyon enerjisi gerektiren çapraz kayma ve tırmanma mekanizmalarının harekete geçmelerini gerektirir. Dislokasyonlar ise daha az aktivizasyon enerjisi gerektiren kayma hareketini tercih ederler ve serbest kristal yüzeyinde son bulurlar. Ancak simetri eksenine paralel dislokasyonlar teorik olarak tüm işlem boyunca ilerleyebilirler. Bu şekilde olan dislokasyonların ise, doğrultularında sapma göstermeleri olasılığı oldukça yüksektir. Bu bilgiler ışığında, tüm kristal doğrultuları boyunca dislokasyonsuz büyütmenin sağlanabileceği ortaya çıkmaktadır. Şekil 3.27’de boyun verme tekniğinin etkileri görülmektedir.



Şekil 3.27. Dash tekniği ile boyun verme.

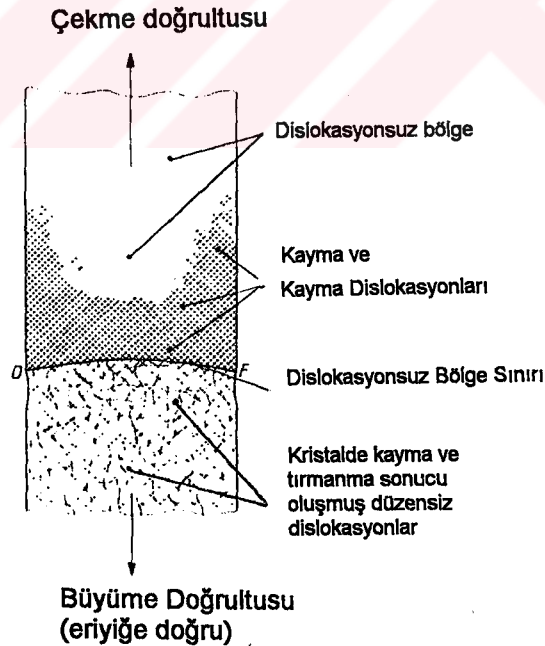
Bu etkileri şöyle sıralayabiliriz:

- 1) Çapraz kayma veya tırmanmanın mevcut olmaması durumunda (111) düzlemlerinin içinde bulunan dislokasyonlar çekme doğrultusuna diktirler ve 3 mm çaplı kristalde kısa bir mesafeden sonra serbest kristal yüzeyine ulaşırlar.

2) Bu kadar ince bir kristalin sahip olduğu düşük radyal sıcaklık farklarından dolayı soğuma birim şekil değişimleri çapraz kaymaya sebep verecek kadar büyük değildir.

3) Dislokasyonların difüzyon kontrollü tırmanmaları, çekme hızının artırılmasıyla önlenmektedir.

Kristal, dislokasyonsuz bir konuma ulaştıktan sonra, kusursuz yüzeyde yeni bir dislokasyonun oluşması zordur. Bundan dolayı 200 mm ve daha büyük çaplı kristaller, bu derece büyük bir kristalde meydana gelen yüksek ısı birim şekil değişimlerine rağmen, dislokasyonsuz bir şekilde büyütülebilirler. Kusursuz yüzeyde yeni bir dislokasyon ancak kristal-eriyik arayüzeyine yabancı bir maddenin eklenmesi sonucunda oluşabilir. Bu şekilde meydana gelen dislokasyonlar ısı birim şekil değişimlerinin etkisinde hem çekme doğrultusunda ilerlerler, hem de geriye doğru, kusursuz kristale de sirayet ederler. Bu, Şekil 3.28'de, deneysel verilere göre çizilmiş, eksenel kesit üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.28. Bir Czochralski tek kristalinin, dislokasyonsuz büyüme bölgesinden dislokasyonların olduğu bölgeye geçişini gösteren, eksenel kesit şeması.

DF çizgisi dislokasyonsuz büyümeye ait son katı-sıvı arayüzeyini temsil etmektedir. DF'nin yukarısında ilkin dislokasyonsuz olan kısımda soğuma birim şekil değişimlerinden dolayı oluşmuş kayma dislokasyonları görülmektedir. DF'nin altındaki bölümde kristalde oluşan dislokasyon ağı görülmektedir.

Kristal, merkezde daha sıcak olmasına rağmen dislokasyonlar, dış yüzeydeki kader içerilere girmemektedirler. Bunun sebebi dış yüzeylerin daha çabuk soğumasından dolayı burada meydana gelen çekme gerilmelemdir.

Isı akışının kristal geometrisine tesiri, 1k akışı denklemleri ile anlaşılabilir. Kristal ve potanın dönme hızlarının sıfır olduğu durum gözönüne alınırsa, bu şekilde cebri taşınımın ortadan kalktığı ve doğal taşınımın ihmal edilebilir boyutlarda olduğu kabulüyle kristal-sıvı arayüzeyinde birim zamandaki ısı dengesi şu şekilde yazılabilir:

$$L \cdot \frac{dm}{dt} + k_m \frac{dT}{dz} \cdot A = k_s \frac{dT}{dz} \cdot A \quad (3.41)$$

Burada L kristalleşme ısısı, (dm/dt) birim zamanda katılan kütle, k_m ve k_s sıvı ve katı fazların ısı iletkenlik katsayıları, A kristal kesit alanı, ve dT/dz kristalleşme arayüzeyindeki sıcaklık gradyanıdır. Kristale iletilen ısı, katılan kısımların depo ettikleri ısı ihmal edilirse, sürekli halde çevreye olan radyasyon ve iletim ile kristali terk eder ve kristalin dış yüzey alanı ile, dolayısıyla r yarıçapı ile doğrudan orantılıdır. Bunun gözönüne alınması ve birim zamanda katılan kütle, büyüme hızı, yoğunluk ve kesit alanı cinsinden yazılmasıyla (3.40) eşitliği şu hale dönüşür:

$$v \cdot \rho \cdot L + k_m \frac{dT}{dz} = \frac{C}{r} \quad (3.42)$$

Bu eşitlikten normal büyüme şartlarında, büyütme hızının artırılmasının r kristal yarıçapını azalttığı ve tersi durumunda r'nin arttığı anlaşılmaktadır.

Kristalin, aşırı kristali ve boyundan büyümeye başladığı ilk anlar ise ayrı bir özel durum oluşturur. Kristal çapının zamanla arttığı bu durumda V hacminin oluşması için birim zamanda katılan kütle miktarı:

$$\begin{aligned}\frac{dm}{dt} &= \frac{d}{dt} (V \cdot \rho) \\ &= \frac{d}{dt} (\pi \cdot r^2 \cdot z \cdot \rho) = 2\pi r \rho z \frac{dr}{dt} + \pi r^2 \rho \frac{dz}{dt}\end{aligned}\quad (3.43)$$

şeklinde ifade edilebilir. Sabit bir büyüme hızı için ($dz/dt = \text{sabit}$), (3.43) eşitliğinin de gözönüne alınmasıyla (3.42) eşitliği, R radyasyon ile ısı kaybı, C iletim ile ısı kaybı ve Q_0 aşırı kristaline olan ısı kaybı olmak üzere şu hale dönüşür :

$$L \cdot \left(2\pi r \rho \frac{dr}{dt} + \pi r^2 \rho \frac{dz}{dt} \right) + k_m \frac{dT}{dz} \pi r^2 = (R+C) \pi r^2 + Q_0 \quad (3.44)$$

Bu denklem C_1 ve C_2 birer sabit olmak üzere

$$r \frac{dr}{dt} - C_1 r^2 = C_2 \quad (3.45)$$

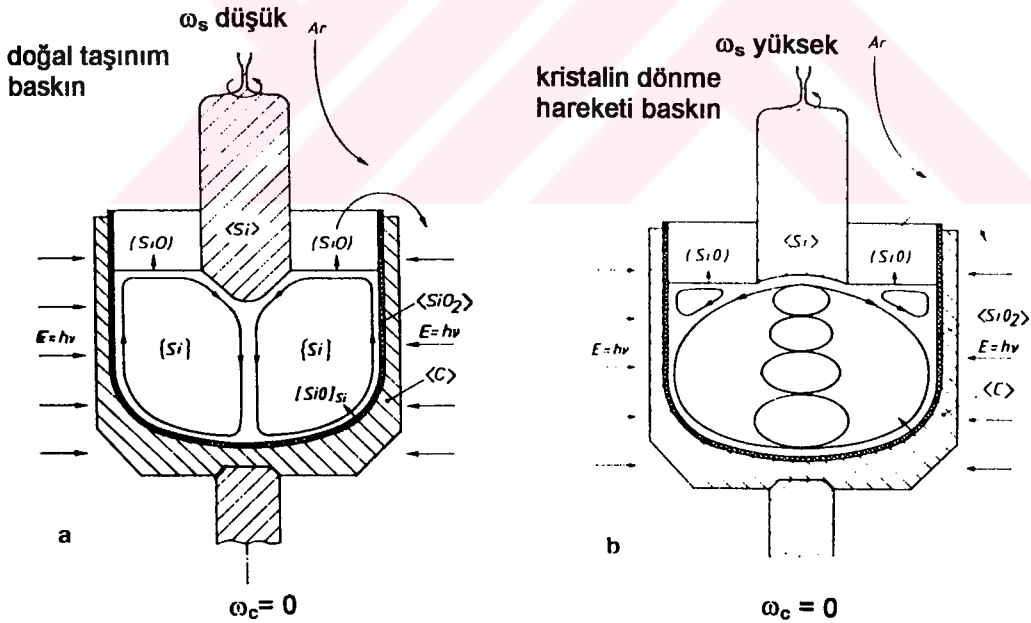
formunda bir diferansiyel denklemdir ve integrasyon ile çözülebilir. Çözüm, C_3 yine bir sabit olmak üzere:

$$r^2 = C_3 \exp(2C_1 \cdot t) - \frac{C_2}{C_1} \quad (3.46)$$

olarak yazılabilir. Buradan kristal büyütmenin ilk safhalarında kristal yüzeyinin zamana göre eksponansiyel olarak büyüdüğü anlaşılmaktadır. Bu büyüme, çekme hızının ayarlanmasıyla kontrol edilebilir. Kristal çapı bu hız ayarlamasıyla kademeli olarak arttırılarak veya aniden arttırılarak erişilmesi istenen kristal çapı elde edilebilir. İlk durumda uzun bir konik bölge, ikinci durumda ise kısa bir konik bölge oluşur. Zaman ve malzeme tasarrufu için çekme zamanı ve malzemede ekonomiklik sağlayan ikinci durum tercih edilir. Ancak bazı kritik durumlarda dislokasyonsuz büyümenin sağlanabilmesi için, istenilen kristal çapına yavaş bir biçimde ulaşmak gerekir. Örneğin yüksek antimon katkısına sahip kristallerdeki antimon atomları silisyum kafesinde uyumsuzluk gösterebilirler. Dislokasyonların oluşmaması için toplam birim şekil değişimlerinin az tutulması gerekir. Bu ise soğumadan dolayı

oluşan ısı gerilmelerin mümkün olduğu kadar düşük tutulması ile sağlanır. Kristal çapının yavaşça, uzun konik bir kristal tepesi oluşturulacak biçimde büyütülmesi, bu gibi durumlarda kaçınılmaz olur. Örneğin 35 kg eriyikten elde edilen 15 cm çapında bu gibi bir kristalde, kısa konik bölgesi ile karşılaştırıldığında %25 ek çekme zamanı ve %9 malzeme kaybı oluşur.

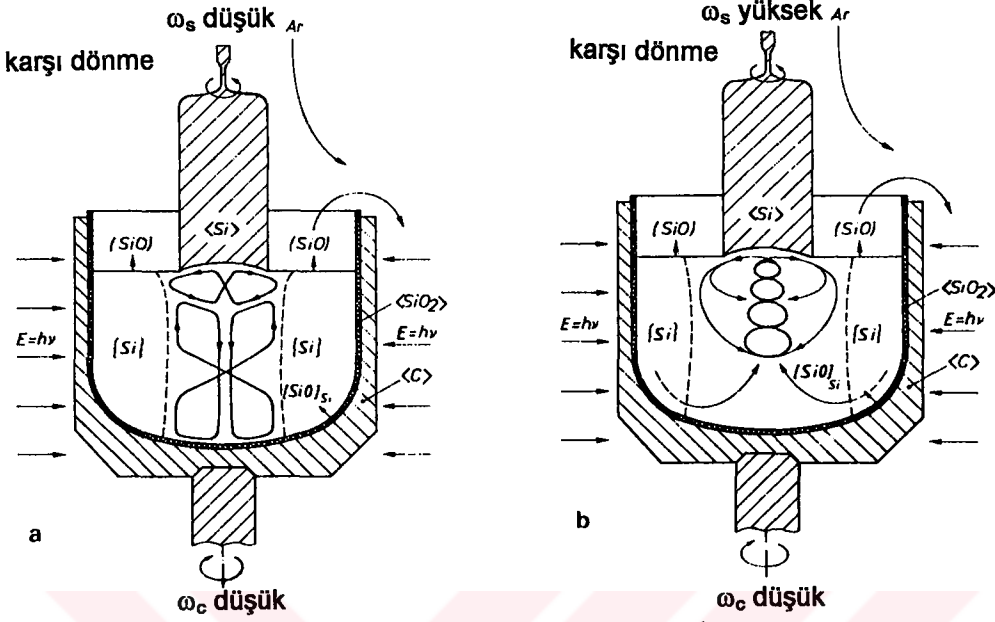
Pratikteki Czochralski uygulamalarında kristal, pota veya her ikisi de döndürülerek sıvı içinde karışım hareketi sağlanır. Bu, segregasyonun en aza indirilmesi ve kristalleşme ısısının uzaklaştırılması için yapılır. Çoğu uygulamada kristal ve potanın birbirlerine göre ters yönde döndürüldükleri "karşı dönme" tercih edilir. Bu durumda oksijen konsantrasyonu, kristalin başlangıcında en yüksek, bitiminde ise en düşük seviyededir. Şekil 3.29'da pota dönme hızının sıfır seçilmesi durumunda düşük ve yüksek kristal dönme hızlarında sıvı içindeki akış çizgileri görülmektedir.



Şekil 3.29. Sıvı içindeki akış karakteristikleri.

İki durum karşılaştırıldığında, yüksek kristal dönme hızlarında eriyik, pota dibinden kristale doğru SiO'nun buharlaşmasına imkan tanımadan akmaktadır. Bu ise kristalde yüksek oksijen konsantrasyonuna sebep olacaktır. Burada eriyiğin

serbest yüzeyindeki eddy akımı, SiO'nun dışarı çıkmasını sağlamaktadır. Şekil 3.30'da karşı dönme için iki ayrı durum söz konusudur.

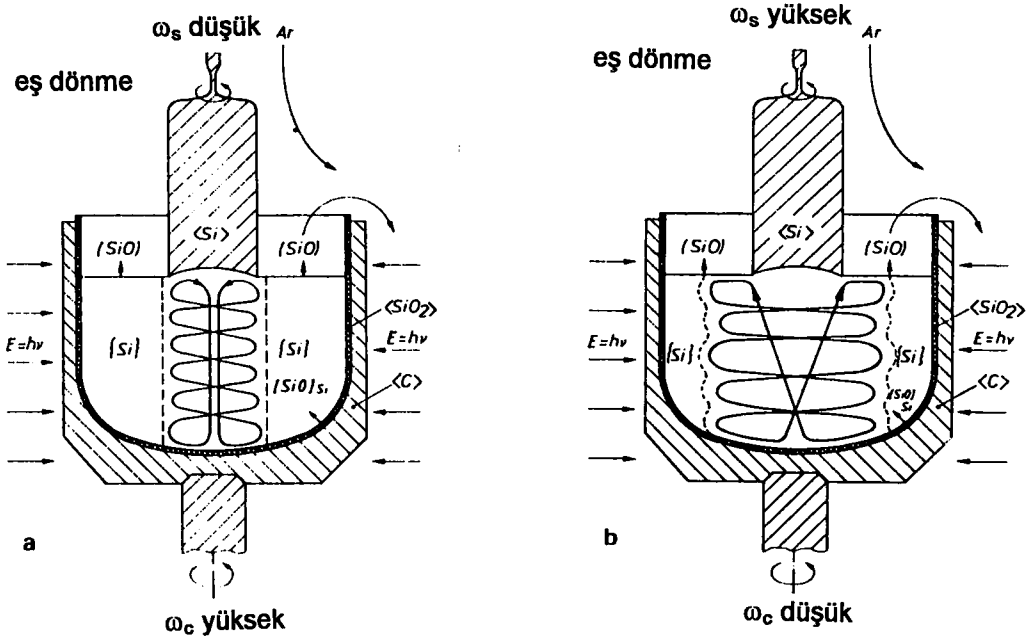


Şekil 3.30. Karşı dönme durumunda akış karakteristiği.

Düşük kristal dönme hızında iki ayrı akış mevcuttur. İki akış arasında laminar akış durumunda SiO alışıverişinin düşük mertebelerde olmasına rağmen üstteki akışın, kristalin dış çeperleri boyunca SiO buharlaşmasına sebep olmasından dolayı bu durumun kristalde düşük oksijen konsantrasyonuna yol açacağı beklenmelidir. Yüksek kristal dönme hızlarında ise daha yüksek oksijen konsantrasyonu, ancak daha düzgün radyal katkı dağılımı elde edilir.

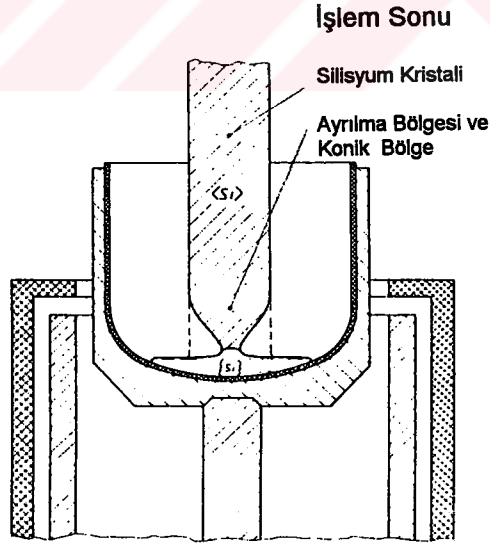
Şekil 3.31'de ise kristal ve potanın aynı yönde döndüğü "eş dönme" durumu incelenmiştir.

Eş dönme durumunda radyal katkı konsantrasyonu genellikle homojen olmamaktadır. Örneğin Şekil 3.31'deki konumda katkılar kristalin merkezine doğru hareket edecek, dolayısıyla merkezdeki katkı konsantrasyonu, cidardakinden daha yüksek olacaktır. Şekil 3.29, 3.30 ve 3.31'de gösterilmiş olan akış profilleri Carruthers ve Nassau'nun çalışmaları neticesinde verilmiş olup, sıvı içindeki akışın deneysel olarak takip edilmesinin güçlüğünden dolayı kesin olmayıp, bazı yaklaşımlar doğrultusunda elde edilmiştir [29].



Şekil 3.31. Eş dönme durumunda akış karakteristiği.

Kristal büyütme işleminin sonuna doğru, kristalin eriyikten ayrılması inceltilmiş bir kesitte sağlanmalıdır (Şekil 3.32).



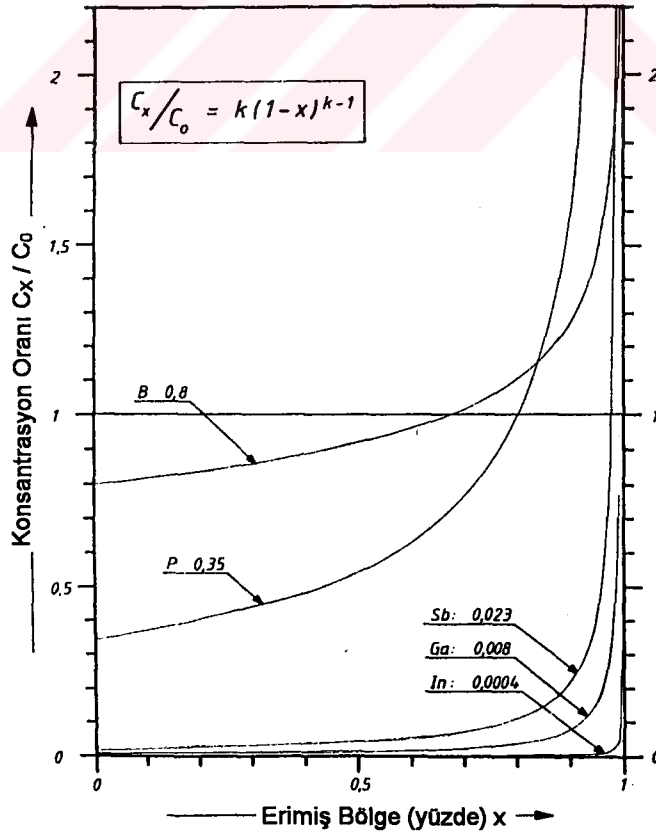
Şekil 3.32. Kristal çekme işleminin son safhası. (Kristal, eriyikten silindirik konumdayken ayrılırsa (kesikli çizgiler), oluşan kayma dislokasyonları, içeriye doğru yaklaşık kristal çapına yakın bir mesafede yayılırlar).

Aksi halde ısı gerilmeler etkisinde ve Şekil 3.32'deki gibi kristalleşme arayüzeyinin yarıçapının sıfıra yaklaşması durumunda kristalin alt ucunda katılaştan eriyik damlacıklarının etkisinde arayüzeyde dislokasyonlar oluşur. Kristale Şekil 3.32'deki gibi koniklik verilerek işlem bitirilirse, oluşan dislokasyonlar dipteki konik bölgede kalırlar ve kristalin silindirik kısmı böylece dislokasyonsuz olarak muhafaza edilmiş olur.

Czochralski yöntemi, katılma bölümünde bahsi geçen, normal katılmanın bir uygulamasıdır. Normal katılma segregasyondan dolayı kristal içindeki çözünen dağılımı, C_x katılma kristaldeki çözünen konsantrasyonu, C_0 başlangıç çözünen konsantrasyonu, k dengesel paylaşım katsayısı ve x yüzde katılma olmak üzere:

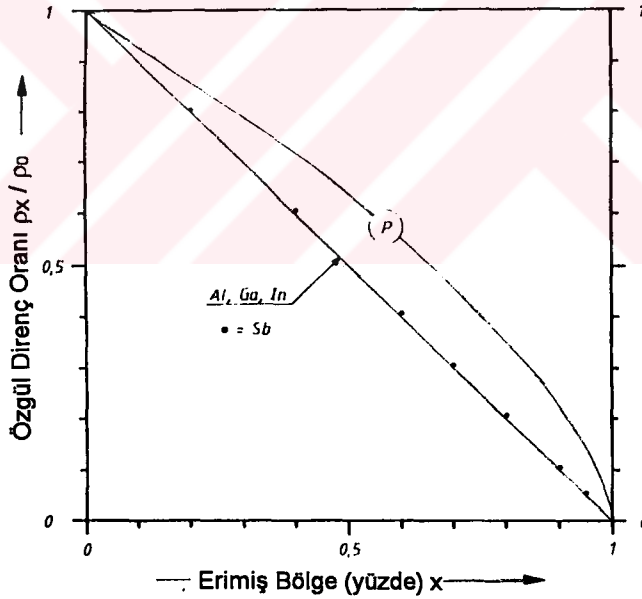
$$C_x = C_0 k (1-x)^{k-1} \quad (3.22)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu eşitliğe göre silisyum kristali için çeşitli katkıların, kristalin simetri eksen boyunca dağılımları Şekil 3.33'de gösterilmiştir.



Şekil 3.33. Czochralski tekniği ile büyütmede çeşitli katkıların aksel dağılımları.

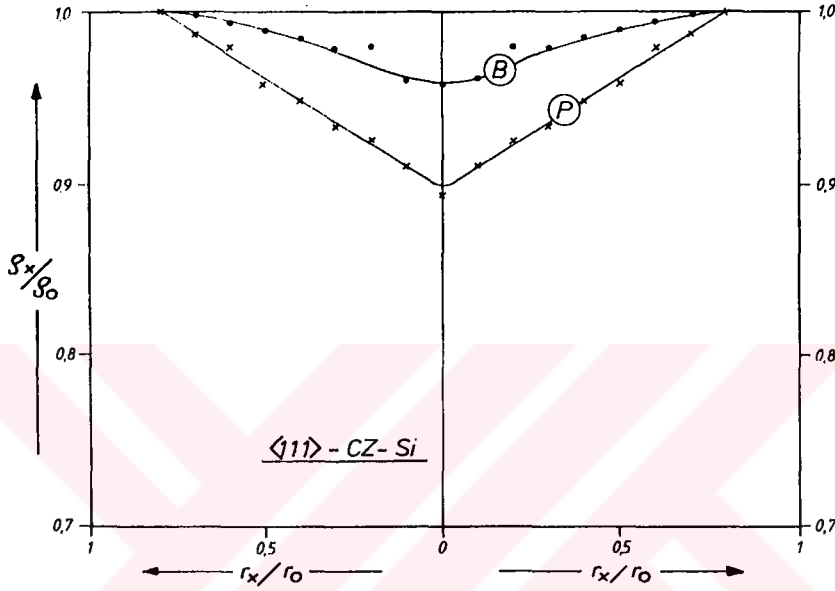
Oksijen dışındaki ($k=1,4$) tüm elementlerin silisyum içinde paylaşım katsayıları birden küçüktür ve birçok element için bu sayı çok düşüktür. Bu gerçek, istenmeyen geçiş elementlerinin, kristale dahil edilmemesi yönünden faydalı olsa da katkı dağılımının aksel olarak değişmesine yol açar. Silisyum için paylaşım katsayısı en yüksek olan katkılar 0,8 ile bor, 0,35 ile fosfor ve 0,3 ile arseniktir. Diğer katkı elementlerinin paylaşım katsayıları çok küçüktür. Bundan dolayı bu elementlerin çoğu, kristalleşme esnasında eriyik içinde kalır ve işlemin sonlarına doğru hiperbolik bir fonksiyona benzer şekilde artarak kristale dahil olurlar. Silisyum kristalindeki katkıların özgül direnç üzerindeki etkileri gözönüne alındığında bu şekilde artan karakterdeki katkı dağılımı, kristalin akseni boyunca özgül direncin düşmesine sebep olacaktır. Şekil 3.34'de, katkı konsantrasyonu 10^{16} atom/cm³'den düşük katkılama miktarlarında geçerli olmak üzere aksel katkı dağılımının, akseni boyunca olan özgül direnç değişimine etkisi görülmektedir.



Şekil 3.34. Katkı dağılımının özgül direnç değişimine etkisi.

Burada ρ_x / ρ_0 öz direnç oranının, katılma yüzdesine göre değişimi görülmektedir. (x katılma oranı, ρ_0 kristalin başlangıcındaki özgül direnç ve ρ_x katılma oranına karşılık gelen yerdeki özgül direnç). Alüminyum, Ga, In gibi diğer katkılar için aksel aksel yönde özgül direnç sabit kalır.

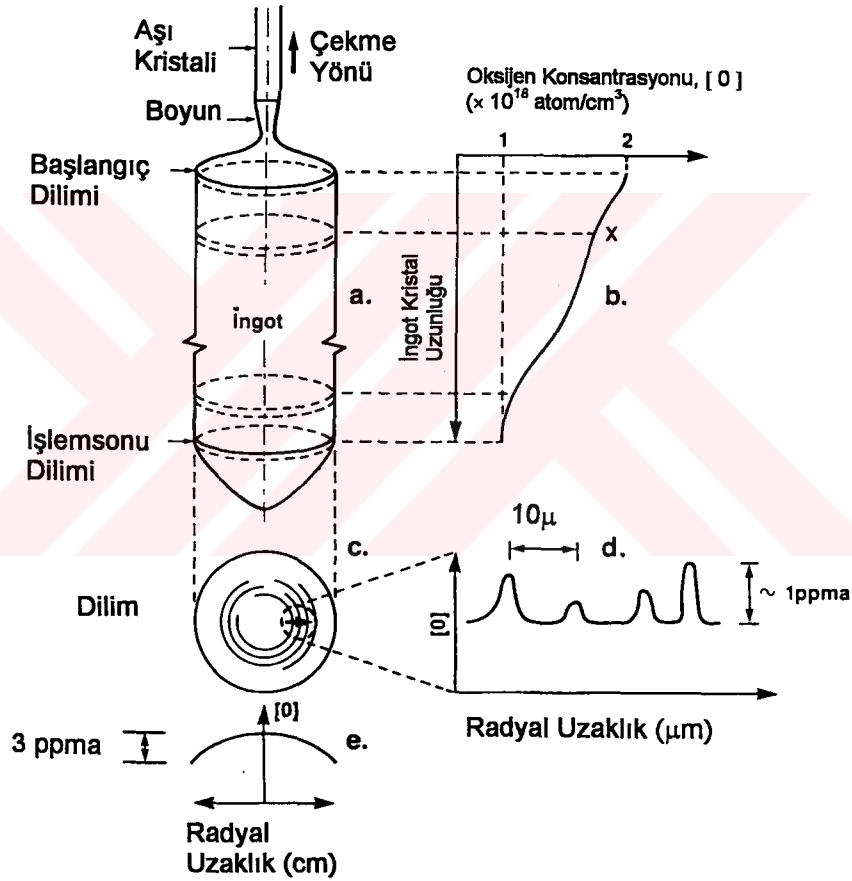
Segregasyon ve kristalleşme arayüzeyinin sahip olduğu geometriden dolayı radyal yönde konsantrasyon farklılıkları, dolayısıyla radyal özgül direnç farklılıkları da oluşmuş olan kristallerde mevcuttur. Şekil 3.35’de karşılaştırılabilir kristallerde bor ve fosforun gösterdikleri radyal özgül direnç değişimleri görülmektedir.



Şekil 3.35. Bor ve fosfor dağılımının radyal özgül direnç üzerinde etkisi.

Radyal konsantrasyon farklılıklarının kontrol edilebilmesinde kristal ve potanın dönme hızlarının belirleyici etkileri vardır. Karaca [7], değişik uygulamaları birbirleriyle karşılaştırmış ve şu sonuçlara varmıştır: Sadece potanın döndürüldüğü durumda 25-30 d/dak değerlerinden itibaren radyal özgül direnç değişim azalmaktadır. Bunun yanında çekme hızındaki artış radyal özgül direnç değişimini arttırmaktadır. Potanın sabit tutularak sadece kristalin döndürüldüğü durumda radyal özgül direnç değişimi 10 d/dak'nın üzerindeki dönme hızlarında azalmakta ve 50 d/dak'nın üzerinde %10-15 mertebesinde kalmaktadır. Karşı dönmenin uygulanması durumunda ise her iki dönme hızı 25 d/dak'nın altında kalmamak şartıyla bu değer %10-20 mertebelerinde kalmaktadır. Ayrıca radyal özgül direnç değişimi kristal çapının artmasıyla ters orantılı olarak azalmakta ve 30 mm ve daha büyük çaplı kristallerde %10'un altında kalmaktadır.

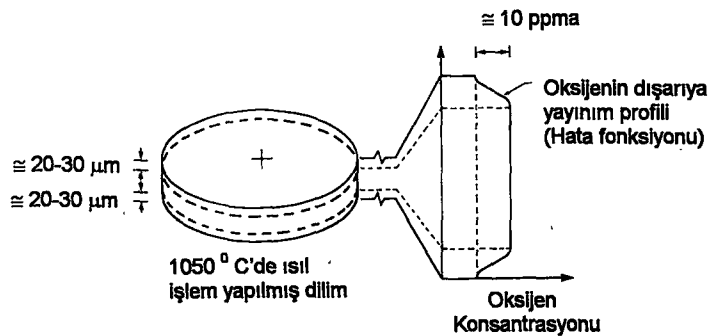
Öte yandan Czochralski kristallerinin oksijen karakteristikleri, incelenmesi gereken diğer önemli bir özelliktir. Atomik bazda oksijen, nötr elektriksel karakterde, iki simetrik silisyum atomuyla kovalent bağ oluşturacak şekilde silisyum kristal kafesinde arayer atom olarak bulunur. Tipik olarak kristalin sahip olduğu oksijen konsantrasyonu $1-2 \times 10^{18}$ atom/cm³ mertebelerindedir. Paylaşım katsayısı 1,4 olan oksijen, normal bir Czochralski kristal çekme işleminden sonra normal katılaşma kuralı gereği oluşan ingotta eksenal yönde azalan, sıcaklık dalgalanmaları ve sıvı hareketinden dolayı radyal yönde de üniform olmayan konsantrasyon değerlerine sahiptir (Şekil 3.36).



Şekil 3.36. (a) Alışılmış bir Czochralski ingotu, (b) Eksenal oksijen dağılımı, (c,d) Radyal yönde konsantrasyon dalgalanmaları, (e) Radyal yönde azalan oksijen konsantrasyonu.

Bundan başka oksijenin katı kristal içinde çözünürlük limiti, dilimlerin yarıiletken elektronik eleman imali esnasında bulundukları 1000°C civarında $4,5 \times 10^{18}$ atom/cm³, ve çözünürlük sıcaklıkla üstel bir şekilde azalır. Dolayısıyla oksijenin aşırı doymuş

bir biçimde kristal içerisinde yer aldığı durum söz konusu olabilir ve bu durumda kristal yapıda oksijen, SiO_2 oluşturacak şekilde çökelecektir. Oksijen eriyik içinde iken de aşırı doymuş çözelti konumunda olabilir ve çökerek istenmeyen bir çekirdeklenme olayına sebep olabilir. Ancak homojen çekirdeklenmede böyle bir çekirdeğin oluşması için gereken enerji oldukça yüksektir. Oksijenin kristal içerisinde çökeldiği durumu gözönüne alırsak, gerek kristal çekme işleminden sonra saatlerce süren soğuma esnasında ve gerekse elektronik eleman imalinde çıkılan yüksek sıcaklıklarda bu oksijen atomları ve ısı denge konsantrasyonundaki noktasal hatalar (boşluklar ve kafes içerisinde bulunan silisyum arayer atomları) difüzyon ile yayınırlar ve oksijen kümeleri ve oksijen noktasal hata kompleksleri oluştururlar. Bu kümeler özellikle $350\text{-}500^\circ\text{C}$ civarında veya 750°C civarlarında elektriksel olarak aktifleşirler. Isıl donör adıyla anılan bu atomlar yaklaşık $10^{14}\text{-}10^{15}$ atom/ cm^3 seviyelerindedir. Bu şekilde $10^{14}\text{-}10^{15}$ atom/ cm^3 katkı içeren p tipi bir silisyumda n tipi bölgeler oluşabilir. Bu bölgelerin, silisyum ingot ve dilim halinde iken yapılması gereken ısı işlemleri ortadan kaldırılması gerekir. 1050°C den yüksek sıcaklıklarda bu kümelerde bu kümeler bozunur ve oksijen silisyum dilimlerinin dış yüzeylerinden ($20\text{-}30\ \mu\text{m}$ derinliğinde) difüzyon ile dışarı çıkar. Bu şekildeki dilimlerin iki avantajı vardır. Birincisi elektronik eleman imalinde bağlantı yeri olan yüzeyde oksijenin kötü etkilerinden kurtulmuş olur ve dilim içerisindeki oksijen çökeltileri, elektronik eleman üretim prosesinde ortaya çıkma ihtimali olan silisyum diliminin metal atomları tarafından bozulmasını engeller. Bu metal atomlarının, noktasal hata kümeleri ile girişimlerinin olması durumunda silisyumun band aralığı enerjileri artar ve elemanlarda kaçak akımlara sebep olacak istenmeyen bir durum ortaya çıkar. Şekil 3.37'de dış yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu ısı işlem ile azaltılmış bir silisyum dilimindeki oksijen dağılımı görülmektedir.



Şekil 3.37. 1050°C 'de ısı işleme tabi tutulmuş silisyum diliminin oksijen profili.

Oksijen çökeltilerin ve diğer çökelti hallerinin seviyesi, ingot sonrası yapılan ısıtıl işlem ile beraber oksijen konsantrasyonuna da bağlıdır ve artan oksijen konsantrasyonu ile çökelti miktarı da artar. Çökeltilerin diğer bir etkisi %130 civarında silisyum matris içerisinde hacim büyümesine sebep olmalarıdır. Isıl işlem sırasında iç kısımlarda artan çökelti miktarı, bu sebeple mikro seviyede gerilme yığılmalarına ve bunun sonucu olarak dislokasyon oluşumunu harekete geçiren mekanizmaların çalışmasına yol açabilir. Bu yüzden belirli bir malzeme için tolere edilebilecek oksijen miktarı sınırlıdır. Bunun yanında dislokasyonlar, ısıtıl gerilmeler sonucunda da oluşabilir. Bu durumda iç bölgelerdeki oksijen çökeltileri, bir çökeltme sertleşmesine sebep olarak malzemenin dayanımını artırır, dolayısıyla ısıtıl gerilmeler sonucunda dislokasyon oluşumunu engelleyici yönde davranırlar. Deneysel olarak $0,5 \times 10^{17}$ atom/cm³ gibi düşük oksijen konsantrasyonlarının yarıiletken eleman imali sırasında düşük dayanımlara, dolayısıyla dislokasyonların oluşumuna sebep olduğu belirlenmiştir [10]. Bu açıdan yarıiletken eleman imalinde kullanılacak dilimlerin oksijen konsantrasyonlarının 1×10^{18} atom/cm³'den düşük olmaması istenmektedir.

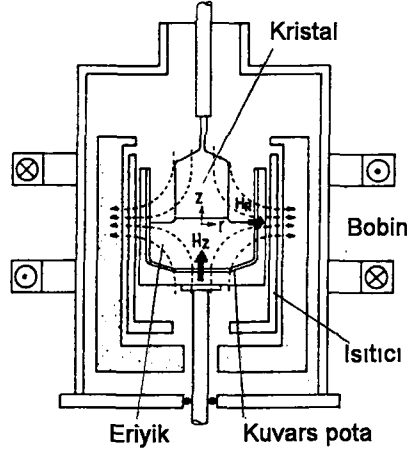
Deneysel çalışmalar sonucu eksenel ve radyal oksijen farklılıkları elde edilmiştir. Radyal oksijen dağılımını belirleyici kantitatif bir model geliştirilememiş olmasına rağmen deneysel sonuçlar kristal dönme hızındaki artışın, radyal yönde daha üniform bir oksijen dağılımına sebep olduğunu ortaya koymuştur. Eksenel yönde üniform oksijen dağılımını elde etmek için fırın geometrisi, potanın çözünme hızı ve işlemin dinamik parametreleri birlikte gözönüne alınmalıdır. Murgai [30], eksenel üniforluğun sağlanmasında yüksek bir çekme hızı ve pota dönme hızının, kademeli olarak artırılmasının faydalı olduğunu deneysel sonuçlar ışığında belirtmektedir. Bundan başka, RF ısıtıcının frekansı değiştirilen alternatif akım ile beslenmesi, potanın dönme hızının periyodik olarak değiştirilmesi, ileride görülecek olan manyetik alan altında büyütmenin gerçekleştirilmesi ve üzerine CVD ile Si₃N₄ tabakası çökeltilmiş potaların kullanılması, oksijen konsantrasyonunu azaltma yönünde yapılan diğer çalışmalardır.

Czochralski yöntemi manyetik alan altında da uygulanmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalarda manyetik alanın şiddeti ve yönünün, sıvı akış karakteristikleri,

kütle transferi, dolayısıyla elde edilen kristalin katkı konsantrasyonu profili üzerindeki etkileri araştırılmaktadır. Eriyikteki, çekme ve dönme hareketinden doğal ısıl dalgalanmaların yol açtığı olumsuzluklar, sıvı metallerle benzer özelliklere sahip olan yarıiletken eriyiklerine manyetik alan uygulanmasıyla kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. Hjellming ve Walker [31], eksenel yönde uygulanan manyetik alan altında Czocralski kristal çekme işlemindeki kütle transferini incelemiştir. Bu çalışmaya göre manyetik akı B 'nın akış ve ısı transferi olaylarına etkisi şu şekildedir: Radyal yöndeki kristalin dönmesi sonucu oluşan akış B^{-3} ile, eksenel yöndeki akış B^{-2} ile, doğal taşınım akışı B^{-2} , termo kapılar akış B^{-2} - B^{-3} ile değişmektedir. $B \geq 5T$ durumunda taşınım akışı sadece kristal büyümesinden dolayı olan hareket tarafından sağlanmaktadır. Manyetik akı $1 T$ 'ya indirildiğinde doğal taşınım akışı önem kazanmaktadır ve ısı tranferi iletim ağırlıklı olmaktadır. Bu çalışmada $1 T$ manyetik akı altındaki durum incelenmiştir. Sıvı bölgesinde pota dibi, pota yan cidarları, açık yüzey ve sıvı-katı arayüzeyinde olmak üzere toplam dört adet difüzyon tabakasının varlığı mevzu bahistir ve bu tabakalardaki kütle transferi, tabakaya giren akışkanın daha önce hareket halinde bulunmuş olduğu bölgelere bağlı olmaktadır. Problem bu haliyle süreklilikten çıkıp zamana bağlı duruma gelmektedir, çünkü pota dibi ve pota cidarlarından sıvıya çözünen pota malzemesi ve empüriteler girmekte, sıvı açık yüzeyinde ise buharlaşmadan dolayı kütle kaybı olmaktadır. Sonuçta elde edilen kristal radyal ve eksenel yönlerde üniform olmayan konsantrasyon dağılımlarına sahip olacaktır. Ancak büyümenin ilk safhalarında, eriyik difüzyon tabakalarına henüz girme fırsatı bulamamışken oluşan kristalde düzgün konsantrasyon dağılımlarına rastlanabilir. $B=5T$ için bu bölüm kristalin %40'ına karşılık gelmekteyken $B=1 T$ civarında bu bölüm sadece kristalin %2'si civarında kalmaktadır.

Aynı yönde, değişik bir uygulama manyetik alanın yatay (kristalin radyal doğrultusunda) olarak uygulanmasıdır. Bu şekilde uygulanan manyetik alan ile oksijen konsantrasyonlarında azalma, sağlanmış, fakat bu ancak kademeli olarak azaltılan pota hızları ile mümkün olmuştur. Ancak bu uygulamada ısıl simetrisinin bozulduğu gözlemlenmiştir. Yukarıda bahsi geçen eksenel manyetik alan uygulamasında ısıl simetri sağlanmak ile birlikte oksijen konsantrasyonunda azalma ve homojenlik sağlanamamıştır.

Öte yandan Hirata ve Hoshikawa [32] eksenel simetrik eğrisel bir manyetik alan uygulayarak Czochralski yöntemiyle silisyum kristali büyötmüşlerdir. Kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 3.38'de görölmektedir.

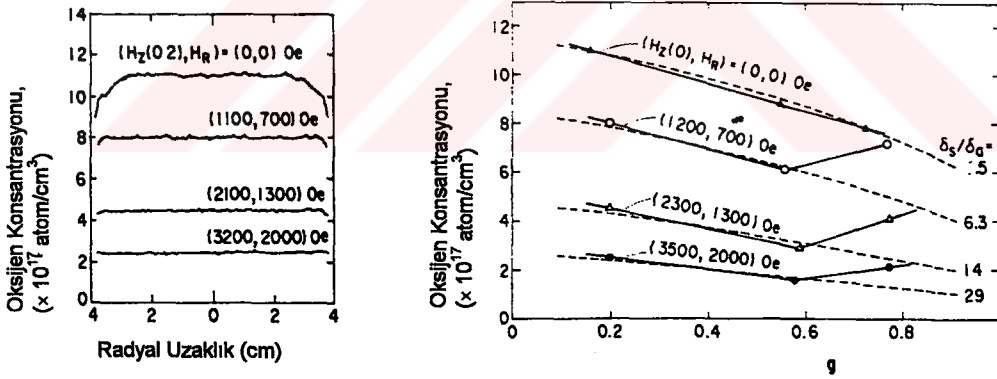


Şekil 3.38. Eğrisel manyetik alan altında Czochralski kristal büyötmeye düzenegi (şematik).

Şekil 3.38'de H_r ve H_z sırasıyla pota dibi ve pota cidarlarındaki radyal ve eksenel manyetik alandır. Manyetik alan kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Bu çalışmada sadece eksenel ve sadece radyal yönde manyetik alan uygulamalarının dezavantaj oluşturdukları durumlar gözönüne alınarak yola çıkılmıştır. Eksenel manyetik alan uygulamasında, manyetik alan sıvı serbest yüzeyini dik olarak kesmekte ve bu alan açıkça sıvı yüzeyinin yatay hareketini sönümlemektedir. Akışın sürekliliğinden dolayı bu sönümleme, aynı zamanda eksenel akışın da sönümlemesine yol açmakta ve eriyiğin iç bölgelerindeki sıvı yüzeye ulaşmakta güçlük çekmekte, dolayısıyla yüzeyde hemen hemen durağan bir tabaka oluşmaktadır. Bu da oksijenin sıvı içerisinde, buharlaşmanın meydana geleceği serbest yüzeye ulaşamaması anlamına gelmektedir. Ayrıca manyetik alan pota cidarlarına paralel olduğu için cidarlardaki eksenel akışı sönümlememekte, dolayısıyla potadan çözönen partiköl miktarında azalma olmamaktadır. Eğrisel manyetik alan uygulamasıyla bu dezavantajlar oldukça azalmıştır. Bu çalışmada 15 cm çapındaki kuvars potanın içinde bulunan 3,5 kg silisyumdan 7,5 cm çapında kristal

çekilmiş ve düzeneğe iki adet, kristal ile eş eksenli süperiletken bobin ilave edilmiştir. Böylece oluşan manyetik alanın Şekil 3.38'de görüldüğü gibi sıvı-katı arayüzeyine dik, sıvı serbest yüzeyine paralel, pota dibi ve pota cidarlarına ise dik olması sağlanmıştır. Eriyiğin azalmasıyla değişen geometri, potaya sıvı yüzey yüksekliğinin azalma hızıyla eşit bir hızda yukarıya doğru hız verilerek kompanse edilmiştir. Uygulamanın ilk belirgin karakteristiği budur. Manyetik alanın, tüm pota-sıvı arayüzeylerine dik olması uygulamanın diğer önemli karakteristiğidir. Manyetik alanın etkisini araştırmak için silisyum krisatlleri, $H_z(g)$ manyetik alanın g katılma oranındaki eksenel bileşeni ve H_R radyal bileşen olmak üzere $(H_z(0), H_R=(0,0)$ Oe ile $(3500,2000)$ Oe arasında değişen manyetik alanlarda, $<100>$ doğrultusunda büyütülmüşlerdir. Kristal ve potanın dönme hızları sırasıyla 30 d/dak ve -10 d/dak'da (karşı dönme) sabit tutulmuştur. Kristalin büyüme hızı otomatik olarak 1 mm/dak olacak şekilde kontrol edilmiştir ve eriyik $4,7 \times 10^{15}$ atom/cm³ fosfor ile katkılanmıştır. Deney sonuçlarında oksijen konsantrasyonu ile alakalı yapılan ölçümler Şekil 3.39'da görülmektedir.



Şekil 3.39. (a) Katılma yüzdesi $g=0,2$ için, $(H_z(0,2), H_R)$ eğrisel manyetik alan altında radyal oksijen profili, (b) Katılma yüzdesine göre çeşitli manyetik alanlarda eksenel oksijen konsantrasyonu profili.

Şekil 3.39'da düz çizgiler deneysel sonuçları, kesikli çizgiler seçilen δ_s/δ_a (δ_s sıvı-pota arayüzeyindeki sınır tabakası, δ_a serbest yüzeydeki sınır tabakası, Bkz. Şekil 3.38) oranlarına göre yapılan hesaplamaları temsil etmektedir.

Buradan açıkça eğrisel manyetik alan şiddeti arttıkça radyal oksijen konsantrasyonunun düştüğü ve homojenleştiği görülmektedir. Bu sonuç, eğrisel manyetik alanın türbülanslı akışları sönmülmesi ve dolayısıyla sıvı serbest yüzeyindeki düzensiz dalgalanmaların sönmülmesinden kaynaklanmaktadır. Düşük oksijen konsantrasyonuna sahip sıvı serbest yüzeyinde kristale doğru santripedal bir akışın olması, oksijen konsantrasyonunun düşmesine sebep olmaktadır. Şekil 3.39'da ayrıca artak manyetik alan şiddeti ile $g=0,6$ civarında minimum ve artan katılaşma yüzdesi ile tekrar artan bir oksijen konsantrasyonu dağılımı görülmektedir ki, bu da eksenel yönde de, manyetik alanın uygulanmadığı normal Czochralski yöntemiyle kıyaslandığında daha düzgün bir dağılımın sağlandığını göstermektedir. Eksenel manyetik alan uygulamalarında da oksijen konsantrasyonunda azalma elde edilmiş, ancak bunun için dönme hızlarının işlem esnasında değiştirilmesiyle mümkün olduğu belirtilmişti. Halbuki kararlı ve homojen bir şekilde, dislokasyonsuz bir büyütmenin sağlanması için dönme hızlarının işlem esnasında değiştirilmemesi çok daha uygundur. Dolayısıyla dönme hızında değişiklik yapmadan oksijen konsantrasyonunun kontrol altına alındığı eğrisel manyetik alan uygulamasının diğer uygulamalar ile karşılaştırıldığında en uygun olan yöntem olduğu bu çalışmada görülmektedir.

Czochralski yöntemi silisyumdan başka birçok bileşik yarıiletken ile katı hal lazeri ve optik gereçlerde kullanılan birçok oksit kristalinin üretiminde de kullanılmaktadır. Bu uygulamaların bazıları, örneğin GaAs büyütülmesi, içerdiği malzemelerin uçuculuğundan dolayı (As), eriyiğin, diğer bir sıvı ile korunmasını gerektirir. GaAs'nin Czochralski yöntemiyle büyütülmesinde koruyucu sıvı olarak B_2O_3 kullanılır ve işlem "Sıvı Altında Czochralski Büyütmesi" (Liquid Encapsulated Czochralski Growth LEC) adını alır.

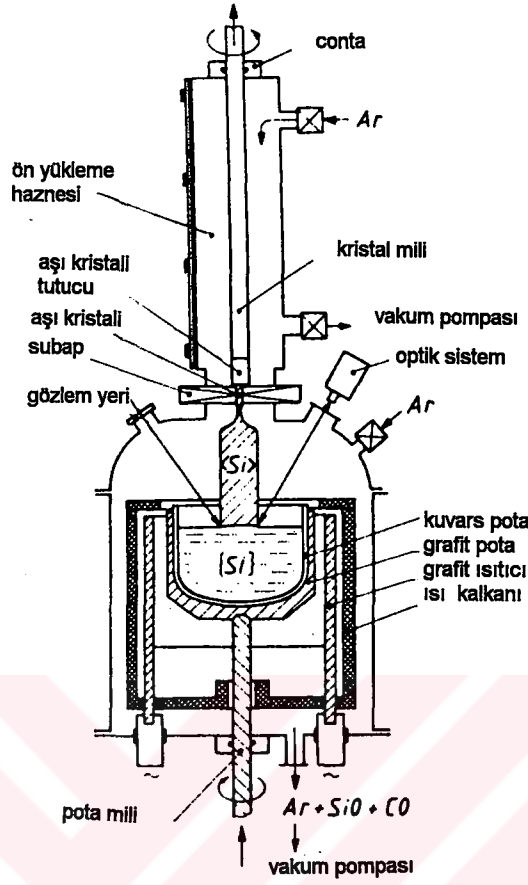
Kristal büyütme operasyonlarında, işlem içerisinde ölçüm yapmanın kısıtlılığından bahsedilmiş ve işlemin kantitatif incelenmesinin ancak işlemin karmaşık fiziğinin sayısal metodlarla analizi ile mümkün olduğu vurgulanmıştı. Bu doğrultuda yüzer bölge yöntemi gibi Czochralski yönteminin de sonlu elemanlar yaklaşımıyla incelendiği birçok çalışma vardır. Derby ve Brown, [23,24,25],

Czochralski ve LEC büyütmesi için, Bölüm 3.4.1'de bahsi geçmiş olan termal kapılar modeli kullanarak sıvı akışı ve ışıınımı da içeren bir analiz yapmışlardır. Ayrıca Dupret [26] Czochralski büyütmesi için genel bir fırın modeli ortaya koymuştur.

Lambropulos ve Delametter [33], arayüzey geometrisinin, kristal içerisindeki ısı gerilme dağılımına etkisini sonlu elemanlar yöntemiyle analiz etmişlerdir. Burada kristale göre içbükey ve kristalin eksenini doğrultusunda $z=D(1-r^2)$ parabolik fonksiyonunu sağlayacak şekilde D değerlerine göre kristal içinde oluşan ısı gerilmeleri hesaplanmıştır. Sıvı-katı arayüzeyinin erime sıcaklığı izotermi şeklinde alındığı ve diğer kristal yüzeylerinden taşınım ile ısı transferinin olduğu kabulüyle enerjinin korunumu denklemiyle kristal içindeki sıcaklık dağılımları hesaplanmış ve bu sıcaklık dağılımına göre kristal içindeki hidrostatik gerilme ve eşdeğer kayma gerilmeleri hesaplanmıştır. Bu şekilde yapılan ısı gerilme analizleri üretilecek kristaldeki dislokasyon yoğunluğunun önceden bilinmesine yardımcı olmaktadır. Bu analizde eşdeğer kayma gerilmelerinin termoelastik karakterde oldukları kabulü, analizin zayıf bir noktasıdır, zira özellikle GaAs gibi erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda akma dayanımları önemli miktarda azalan malzemelerde plastik şekil değişimi de meydana gelmektedir. Yine de bu modelle de oldukça geçerli sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak artan D değerleri ile, eksen boyunca sıvı-katı arayüzeyinden yaklaşık bir yarıçap uzunluğu kadar yükseklik içinde ısı gerilmelerin önemli miktarda arttığı bu analizde ortaya konmuştur.

Şekil 3.40'da tipik bir Czochralski kristal çekme donanımı gösterilmiştir. Kuvars pota, grafit bir pota tutucusu tarafından desteklenmiştir ve grafit direnç ısıtıcısı, karbon ve molibden ağırlıklı bir ısı kalkanı tarafından çevrelenmiştir. İstendiği takdirde potanın üzerine de bir ısı kalkanı yerleştirilebilir. Düzenek, su soğutmalı paslanmaz çelik cidarlar ve vakum sübapları, mekanik ve difüzyon pompaları, gaz dağıtım sistemleri, debi ölçerler içeren bir vakum sistemi olarak inşa edilmiştir. Çoğu kez bir optik sistem, kristal çapını kontrol ederek çekme işleminin otomatik olarak gerçekleşmesini kontrol eder.

Tablo 3.2'de sanayide üretilen Czochralski kristalleri ve Czochralski kristal çekme düzenekleri ile ilgili teknik bilgiler verilmiştir. Günümüzde 200 mm'den büyük çapa sahip ve 2200 mm uzunluklarına kadar tek kristal, Czochralski yöntemi ile üretilmektedir.



Şekil 3.40. Tipik bir Czochralski kristal çekme düzeneği.

Tablo 3.2. Czochralski yöntemi ile üretilen silisyum ve çekme donanımı ile ilgili teknik bilgi.

Kristal Çapı	200 mm'ye kadar
Kristal Uzunluğu	2 m'ye kadar
İngot Ağırlığı	50 kg' a kadar
Kristal Doğrultuları	Tüm
Pota Malzemesi	Kuvars (SiN geliştirilmekte)
Pota Çapı	180-355 mm
Pota Yükseliği	160-280 mm
Pota Kapasitesi	6-50 kg
Kristal Dönme Hızı	1-50 d/dak
Pota Dönme Hızı	0.5-30 d/dak
Çekme Hızı	0.5-4 mm/dak
Basınç	5-1000 mbar
Gaz Akışı (Argon)	0.4-3 Nm ² /saat
Güç	150 kW'a kadar
Makina Yüksekliği	9 m'ye kadar
Makina Ağırlığı	10 tona kadar
Mekanik Vakum Pompa Debisi	200 m ³ /saat ' e kadar

BÖLÜM 4 ÜRETİLEN MALZEME ÖZELLİKLERİNİN TEST EDİLMESİ

Kristal büyütme işlemlerinde gerek işlem öncesi, kullanıcak aşı kristalinin özelliklerinin bilinmesi için ve gerekse üretilen malzemenin kristalografik, kimyasal ve elektriksel özelliklerinin tespit edilmesi için bazı metodlar geliştirilmiştir. Üretilen malzemenin kalitatif olarak incelenmesi için bu deneylerin yapılması gerekmektedir. Bu bölümde kısaca bu yöntemlerden ve bu yöntemlerin fiziğinden bahsedilecektir.

Üretilen malzeme hakkında bilinmesi gereken temel özellikler, kristalografik yönelme, katkı ve empürite dağılımı, kristal yapı hataları ve tüm bunların etkilediği özgül direnç değerleridir.

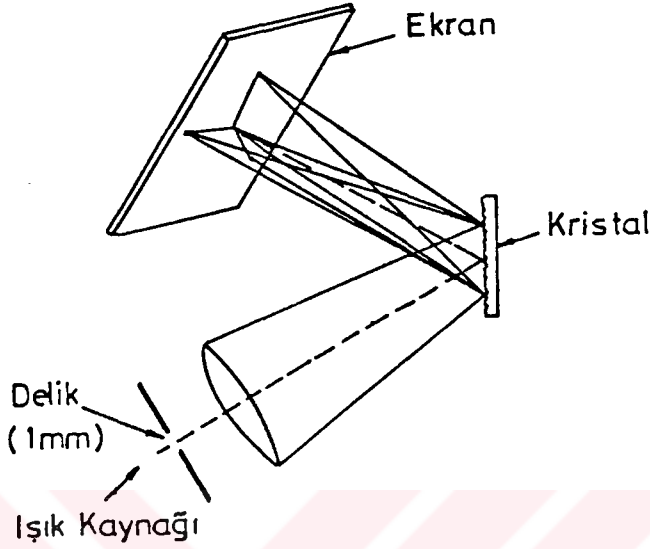
4.1. Kristalografik Doğrultunun Tayini

Kristalografik doğrultu, üretilen malzeme yüzeyinin optik veya ışın mikroskopisi ile incelenmesi sonucunda tayin edilir. Bu şekilde kristal yüzeyi hakkında kristal yapıya ait birçok bilgi elde edilebilir.

4.1.1. Optik Metod

Bu yöntemle kristal yönelmesi basit ve ucuz bir şekilde, ± 15 dakikalık bir hata ile ölçülebilir. Ölçme işlemi için kristal yüzeyi önce tercihli olarak dağlanmalıdır. Yüzeydeki yapısal hatalar dağlayıcı tarafından aşındırılır ve yüzeyde dağlama çukurları oluşur. Bu çukurların iç yüzeyleri belirli kristalografik düzlemlere

tekabül ederler ve küçük bir ayna gibi, gelen ışığı karakteristik bir iz verecek şekilde yansıtırlar. Dağlanan yüzeye gönderilen bir ışık demetinin, bir ekrana yansıtılmasıyla kristale ait yönlenme doğrultusu bulunur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Optik metotla yönlenme doğrultusu tayini [34].

Silisyumun yüzeylerinin optik olarak incelenmesinde kullanılan dağlama aynası %5'lik NaOH çözeltisidir. Bu çözeltide yaklaşık beş dakika kaynatılan silisyum kristaline optik metod tatbik edilir (Şekil 4.2).

4.1.2. X-Işınları İle Yönlenme Doğrultusu Tayini

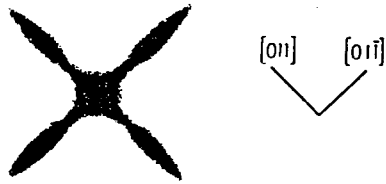
X-ışınları ile kristalografik yönlenme Laue fotoğrafı çekilerek elde edilen izin irdelenmesi veya difraksiyon açılarının ölçülerek kristal düzleminin bulunması şeklinde belirlenebilir. Laue izini çıkartmak için yönlenme doğrultusu bulunacak tek kristal referans düzlemine yerleştirilir ve yüzeyine bir X-ışını demeti gönderilerek yansıtması sağlanır. Gelen demete dik olarak konulan düz film yansıyan demetleri kaydeder. Oluşan izlerle kristal yapı bir noktalar takımı şeklinde belirlenir. Kristal tek kristal değilse filmde noktalar dairesel halkalar şeklinde görülür. X-ışınları



Silisyum (111)de
Optik Yönlendirme



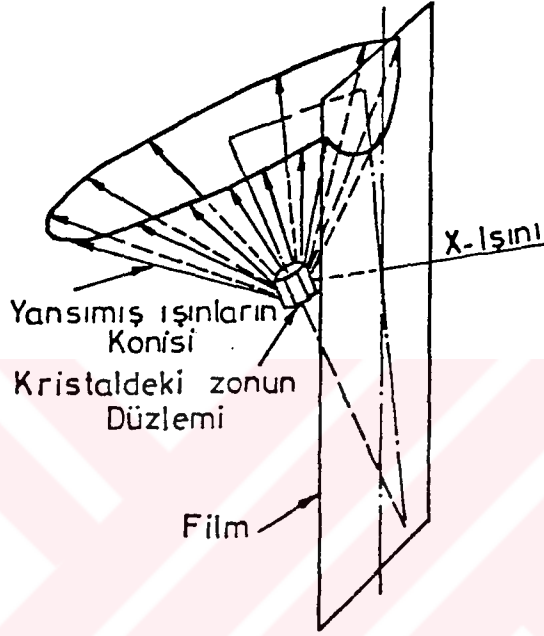
Silisyum (110) da
Optik Yönlendirme



Silisyum (100) da
Optik Yönlendirme

Şekil 4.2. Optik yönlendirme izleri [35].

laboratuvarında Laue izleri "geri yansımali Laue yöntemi" ile çıkarılmaktadır. Bu yöntemde film, kristal ile X-ışınları kaynağı arasına yerleştirilir. Gelen X-ışın demeti filmdeki delikten geçer ve geriye doğru yansıyan difraksiyon demetleri kaydedilir. Laue noktalarının geometrik yeri hiperbollerdir (Şekil 4.3).



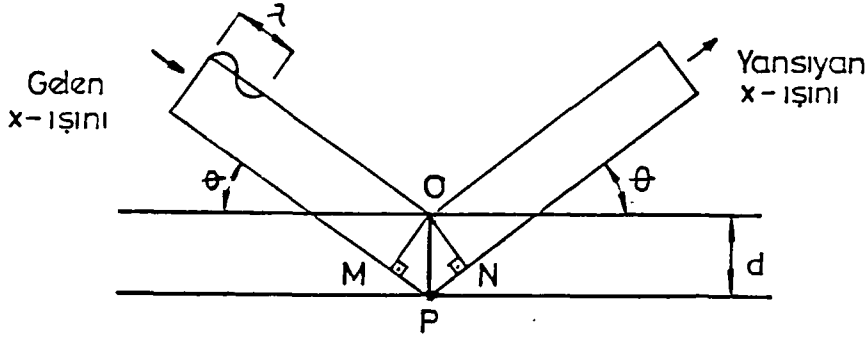
Şekil 4.3. Laue yönteminin geometrisi.

Laue izleri elde edildikten sonra düzlemlerin görüntüsü grafik yöntem yardımıyla stereografik görüntüye dönüştürülür.

4.1.3. Difraksiyon Açılarının Ölçülmesi Yöntemi

Dalga boyu λ olan bir X-ışını demeti bir kristal düzlemler takımına keyfi bir açı ile düşerse bu takımın muhtelif kristal düzlemlerinden yansıyan ışınları farklı uzunlukta yollar kat edeceğinden genellikle yansıyan bir demet olmaz; çünkü her ne kadar düşen ışınlar aynı fazda iseler de yansıyan ışınlar aynı fazda olmayabilirler ve girişim meydana gelir. Eğer her ışın bir öncekinin dalga boyunun bir tam sayı katı kadar farklı fazda ise bu hal aynı faza sahip bir ışın demetine tekabül eder. Bu

yansımanın oluşturduğu açığa Bragg açısı (θ) denir. Şekil 4.4.'te görüldüğü gibi yansıyan bir demetin mevcut olması için MPN mesafesinin dalga boyunun tam sayılı bir katına eşit olması gerekmektedir.



Şekil 4.4. Bir X-ışınının kristal düzleminden yansıması.

$$n \cdot \lambda = MPN \quad n \in \mathbb{N} \quad (4.1)$$

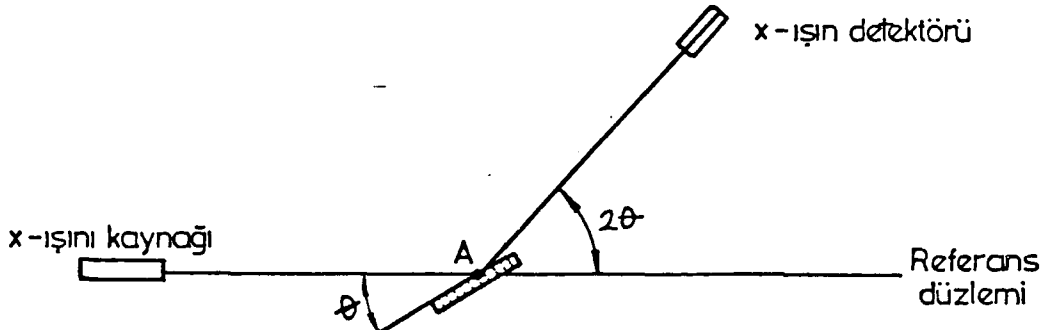
Şekil 4.4'te görüldüğü gibi

$$MP = PN = d \cdot \sin \theta \quad (4.2)$$

O halde yansıyan bir demetin oluşması için gerekli şart Bragg kanunu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$n = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.3)$$

Şekil 4.5'de görülen düzenek yardımıyla çeşitli düzlemlere karşılık gelen özellikler bulunur. Tablo 4.1'de silisyum için hkl düzlemleri ve 2θ açıları gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Bir kristal düzleminden θ açısıyla yansıyan X-ışını.

Tablo 4.1. Çeşitli düzlemlere ait düzlemlerarası uzaklıklar ve Bragg açıları.

DÜZLEMLER (hkl)	$(h^2 + k^2 + l^2)$	D_{hkl}	$\sin\theta$	θ_{hkl}	$2\theta_{hkl}$
111	3	3.1354	0.24556	14.21	28.42
220	8	1.9200	0.40117	23.65	47.30
311	11	1.6374	0.47041	28.06	56.12
400	16	1.3576	0.56736	34.56	69.12
331	19	1.2459	0.61822	38.18	76.36
422	24	1.1085	0.69485	44.00	88.00
511,333	27	1.0452	0.73695	47.46	94.92
440	32	0.9599	0.80242	53.36	106.72
531	35	0.9179	0.83914	56.05	114.10
620	40	0.8586	0.89709	63.78	127.56
533	43	0.8281	0.93014	68.45	136.90
444	48	0.7838	0.98271	79.33	158.60

2θ açılarının ölçülmesiyle uygulanan bu yöntemle kristalografik yönelme ± 15 dakika hassasiyetle bulunur.

4.1.4. Diğer Yüzey İnceleme Yöntemleri

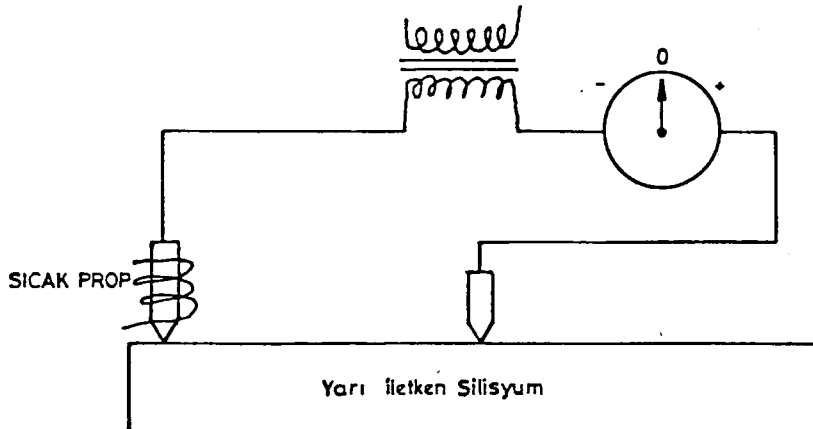
Yüzeydeki kristal yapının incelenmesi için şu ana kadar bahsedilenlerin dışında çeşitli elektron difraksiyon ve elektron, fotoemiyon mikroskopi yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlardan "yüksek enerji yansıma elektron difraksiyonu (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED)" özellikle ışın yardımıyla epitaksiyel büyütme esnasında oluşan yüzeyin anında incelenmesi için uygulanmaktadır [36]. Bunun dışında düşük enerji ve fotoemiyon mikroskopisi, yüzey araştırmalarında uygulanan diğer yöntemlerdir.

4.2. Katkı, Empürite ve Kristal Yapı Hatalarının İncelenmesi

Kristal yapıya ait ince detayların öğrenilmesinde elektron ışını kullanımı, bugün alışlagelmiş bir metod olmuştur. Bu doğrultuda çeşitli elektron mikroskopisi ve difraksiyonu yöntemleri kullanılmaktadır. İleri yarıiletken malzemelerin incelenmesi, bu yöntemlerin kullanımını gerektirmektedir. Örneğin InAs ve GaAs tabakalarının üstüste büyütülmesinde, iki malzemenin kafes uyumsuzlukları meydana gelmektedir. Dislokasyon oluşumunu harekete geçirebilecek boyutta olan bu uyumsuzluk yüksek çözünürlüğe sahip elektron mikroskobu ile incelenebilmektedir. Tarayıcı elektron mikroskobu ise en çok kullanılan inceleme cihazıdır.

4.3. İletkenlik Tipi ve Özgül Direnç Değerlerinin Tayini

Eritilmiş silisyum parçalarının veya büyütülmüş kristallerin iletkenlik tipinin belirlenmesi için yapılan deneylerde kullanılan yöntemlerden birisi sıcak numune deneyidir. Sıcak numune deneyinin çalışma prensibi birisi ısıtılmış, diğeri oda sıcaklığında olacak şekilde farklı sıcaklıklardaki iki metal numune arasına iletkenlik tipi belirlenecek numunenin yerleştirilmesi ve termoelektrik elektromotor kuvveti oluşturulmasıdır (Şekil 4.6).



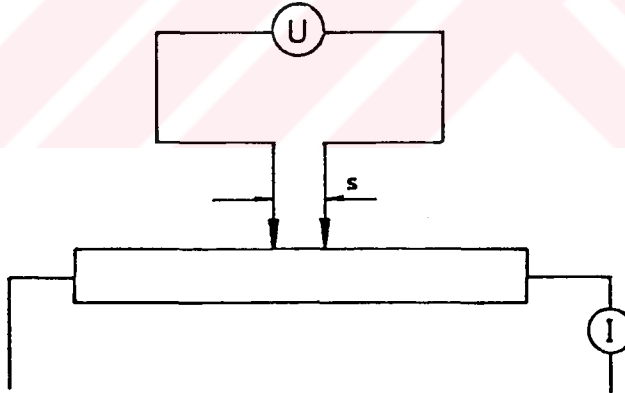
Şekil 4.6. Sıcak numune deneyinin şematik gösterilişi.

n-tipi bir yarıiletkenle temas eden sıcak numune, aynı malzemeye temas eden oda sıcaklığında diğer bir numuneye göre pozitif olur. p-tipi bir yarıiletken için ise negatif olur. Bu sayede merkezi 0 olan bir miliampermetre yardımıyla yapılan ölçümde miliampermetre ibresi sağa doğru hareket ederse malzeme p-tipi, sola doğru hareket ederse n-tipi olacaktır.

Üretilen kristalin özgül direnç değerlerinin bulunması, o kristalle ait empürite miktarı ve saflık derecesini ortaya koyar. Bu deneyler genelde iki yöntemle yapılabilir.

4.3.1. İki Uçlu Numune Yöntemi

Ölçüm yapılan malzemenin kesitinin yaklaşık eşit olması halinde yarıiletken malzemenin özgül direnç ölçümünde temas direnci tesiri iki uçlu numune yönteminin uygulanmasıyla giderilir (Şekil 4.7).



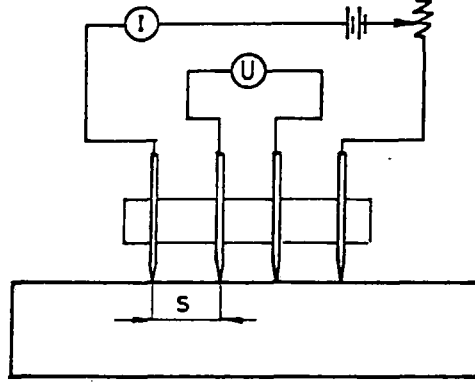
Şekil 4.7. İki uçlu numune yöntemi.

Şekil 4.7’de voltaj uçları sabit bir aralıkta tutularak yüzey boyunca birlikte hareket ettirilir.

Ölçüm sırasında malzemenin ısınmaması gerekmektedir. Voltmetrenin giriş empedansı yüksek olmalıdır ve ölçümler birbirinden yeteri kadar uzak mesafede yapılmalıdır.

4.3.2. Dört Uçlu Numune Yöntemi

Yarıiletken özgül direnç ölçümleri için en uygun metod dört uçlu numune yöntemidir. Düzenek Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Dört uçlu numune yöntemi.

Akım $2\pi s$ değerini verecek şekilde ayarlanırsa voltmetreden, özgül direnç direkt olarak okunabilir.

BÖLÜM 5

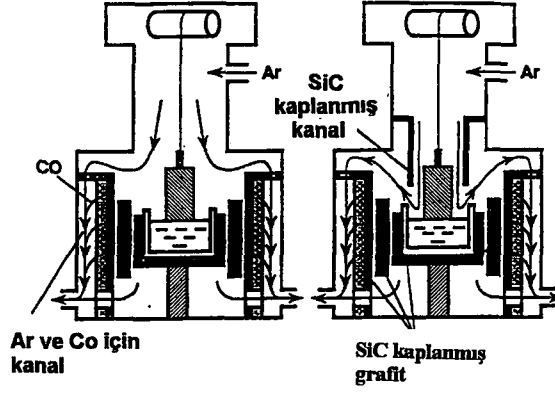
ÜRETİLEN MALZEME KALİTESİNİN ARTTIRILMASI YÖNÜNDE BAZI ÇALIŞMALAR

Gelişen teknoloji, kullanılan yarıiletken malzemelerin kalitesinin arttırılmasına paralel bir yol almaktadır. Dislokasyonsuz büyütmenin artık bir sorun olmaktan çıkmış olması ile birlikte, katkı ve empürite seviyeleri ve dağılımlarının istenen düzeylerde olması için çalışmalar yapılmaktadır. Chiou [37] oksijen çökeltilerini eksenel yönde üniform olarak elde edilmesi amacı doğrultusunda bazı çalışmalarda bulunmuştur. Kristal çekme işlemi esnasında kristalin çekirdek bölgesinin, en son katılan dip kısmına göre çok daha fazla yüksek sıcaklıktaki fırın ortamında kalması, oksijen çökeltilerinin eksenel yönde azalarak düzgünsüzlük göstermesine yol açmaktadır. Bu ısıl süreç kristal boyutlarına, çekme hızına ve sıcaklık gradyanlarına da bağlıdır ve bu süreçteki değişim mikrohatalar, azınlık taşıyıcı ömrü gibi önemli yarıiletken özelliklerine tesir eder. Kristalin, çekirdeğe yakın kısımlarında oksijen çökeltilerinin daha fazla miktarda olmalarının sebebi, bu kısmın, oksijen çökeltilerinin oluşma sıcaklığı olan 650-850°C sıcaklıklarında daha uzun süre kalmasıdır. Shimura ve Fraundorf, 1320°C'de üç saat süren bir ısıl işlemin, bu ısıl süreç etkilerini azalttığını ifade etmişlerdir. Chiou ise daha kısa süren bir işlem ile aynı sonuçlara varıldığını deneysel olarak ortaya koymuştur. Bu deneyde silisyum dilimleri 800°C'de 10 saniye tutulduktan sonra 5°C/s hızla 1200°C'ye ısıtılmış, burada 2 dakika tutulduktan sonra 5°C/s hızla 800°C'ye soğutulmuş, 10 saniye bekletilmeden sonra 500°C'ye indirilip fırından çıkarılmışlardır. Bu işlem ile oksijen çökeltilerinin üniform olması sağlanmıştır.

Oksijen çökeltilerinin aynı zamanda 10^{16} cm^{-3} den fazla karbon içeren kristallerde artış gösterdiği bilinmektedir. Entegre devre üretimi esnasında bu oksijen çökeltilerinin kötü etkilerinden bahsedilmişti. Kristalin içerdiği karbon

miktarının azaltılması, bu etkilerin de azalmasını sağlayacaktır. Czochralski kristalleri tipik olarak 10^{16} cm^{-3} mertebelerinde olacak şekilde yüzer bölge kristallerinden daha fazla karbon içerirler. Bu karbon miktarının azaltılması Czochralski kristallerinin kalitesini arttıracaktır. Series ve Barraclough [38], ana karbon kaynaklarının başlangıç polikristal silisyumu, kuvars pota ve grafit ısıtıcısı olduğunu iddia etmişlerdir. Endo ve arkadaşları [39], eriyik içerisindeki karbon ve oksijenin uçucu karbonmonoksit verecek şekilde birleştiklerini ve silisyumun erime sıcaklığında buhar basıncı 38 Pa olan karbonmonoksitin, tipik Czochralski fırın basınçları olan 1-5 Pa'da rahatlıkla buharlaşıp eriyiği terk ettiğini ileri sürmüşlerdir. Endo'ya göre karbonmonoksitin buhar basıncının yüksek olması, aynı zamanda eriyik içindeki karbon miktarının da yüksek olmasına yol açmaktadır. Bu sonuçtan, eriyik içindeki karbon miktarının, gaz atmosferindeki karbonmonoksitin buhar basıncına göre kontrol edilebileceği anlaşılmaktadır. Fukuda [40], Guggenheim [41], ve Takasu [42], karbon miktarını azaltıcı (10^4 - 10^5 cm^{-3}) bazı çalışmalarda bulunmuş ancak bu azalmayı kristalin sadece %30'luk katılma kısmı için elde edebilmişlerdir. Fukuda ve arkadaşları [43] karbon miktarını 10^4 cm^{-3} mertebesine indiren bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde grafit ısı kalkanından gelen karbonmonoksitin serbest sıvı yüzeyine temas etmeden fırın atmosferini terk edebilmesi için kanallar dizayn edilmiştir. Şekil 5.1'de görülen bu yöntemde grafit tutucu ve grafit direnç ısıtıcısı SiC ile kaplanmış, böylece bu bileşenlerin ortaam CO vermeleri büyük ölçüde engellenmiştir. Burada kullanılan SiC kaplı tüp, argon akışının sıvı serbest yüzeyinde laminer olmasını, doyasıyla CO'nun rahatlıkla süpürülmesi sağlamıştır. Bu şekilde yapılan büyütme sonucunda elde edilen kristallerden yapılan ölçümler, segregasyon kuralına göre beklenen değerler ile karşılaştırılmış ve kristalin %80'e yakın katılmış kısmı için karbon konsantrasyon değerlerinin 10^{14} cm^{-3} seviyesinde kaldığı görülmüştür.

Alternatif enerji kaynağı olarak güneş enerjisinin kullanılmasının güneş hücreleri ile mümkün olduğundan daha önce bahsedilmişti. Bu doğrultuda katı silisyum p-n elemanlarından başka fotoelektrokimyasal hücreler de kullanılmaktadır. Bu hücrelerin önemli bir avantajı polikristal veya amorf yapıya sahip daha ucuz malzeme kullanılmasına imkan vermesidir. Ayrıca elde edilen enerjinin direkt kimyasal enerji olarak depo edilebilmesi de bu yöntemin diğer bir avantajıdır.



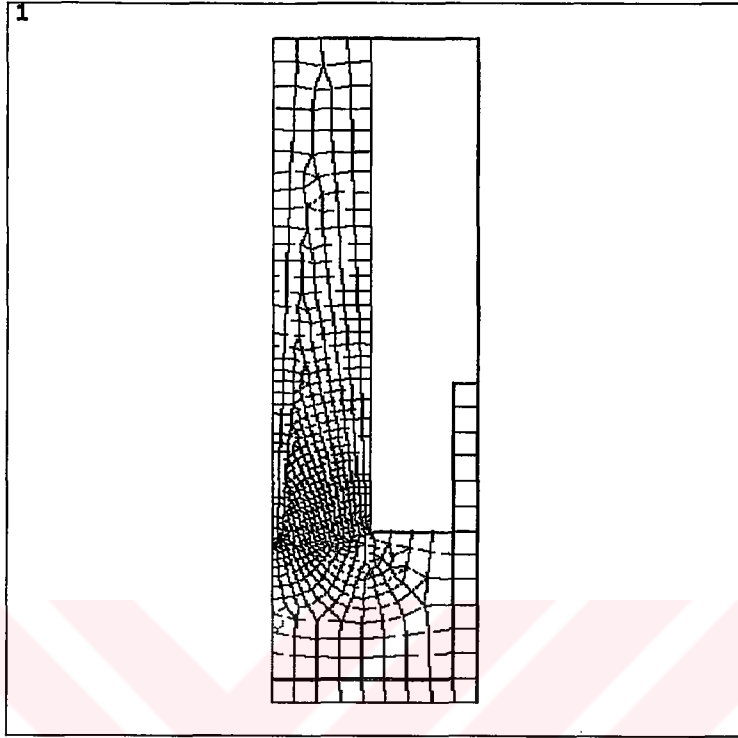
Şekil 5.1. Karbon miktarının azaltılması amacı doğrultusunda Czochralski fırınında yapılan düzenlemeler.

Bu yöntemde karşılaşılan en büyük problem, band aralığı enerjisi güneş enerjisinin dönüşümü için uygun olan tüm yarıiletken malzemelerin sulu çözeltiler içinde fotokorozyona uğramalarıdır. Bu etkinin azaltılması için yapılan bir çalışmada Ueda ve arkadaşları [44], silisyum dilimlerini küçük platin adacıkları ile kaplayarak korozyon direncinin artırılmasını sağlamışlardır. Bu şekilde platin kaplanan silisyum elektrodların efektif band aralığı enerjisi, adacıkların boyutlarına bağlıdır ve adacıkların yeterince küçük olması durumunda uygun seviyelere getirilebilir. Ueda ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada n-tipi silisyum dilimleri üzerine heksakloroplatinik asitin (H_2PtCl_6) hidrojen ile redüksiyonu sonucu 5-50 nm boyutlarında platin adacıkları çökeltmiştir. Bu elektrodlar ile 0,63 V'luk açık devre gerilimleri elde edilmiştir ve bu değer diğer katı hal p-n silisyum elemanları ile elde edilenden %8 daha yüksek bir değerdir.

BÖLÜM 6 CZOCHRALSKI YÖNTEMİNİN ANSYS PROGRAMI İLE SONLU ELEMANLAR ANALİZİ

Sonlu elemanlar yönteminin, kristal büyütme işleminin kantitatif incelenmesinde sağladığı faydalar ve bu yönde yapılan çalışmalara Bölüm 3’de değinilmişti. Bu bölümde bahsi geçen çalışma da bu doğrultudadır ve Czochralski yöntemi ile kristal büyütmede, işlem esnasında meydana gelen sıcaklık dağılımı, sıcaklık gradyanları ve ısı gerilmeler bir sonlu elemanlar analizi paket programı olan ANSYS ile elde edilmiştir (ANSYS programı hakkında ayrıntılı bilgi için bkz: Cansun [45], ANSYS Manual [46]).

Bu çalışmada silisyumun Czochralski büyütmesi esnasında sahip olduğu sıcaklık dağılımı ve ısı gerilmelerin bulunması hedeflenmiştir. İşlem, sürekli (steady-state) olarak ele alınmış ve bu şekilde problem zamandan bağımsız hale gelmiştir. Problem eksenel simetrik olarak modellenmiş, bu şekilde düzlemsel çalışma imkanı sağlanmıştır. Eriyik içinde ısı transferinin iletim ile ve serbest yüzeylerden taşınım ve ışıınım ile ısı kaybı olacak şekilde meydana geldiği varsayılmıştır. Kristalde ısı iletimi söz konusudur ve kristal cidarlarından çevreye taşınım ve fırın cidarlarına ışıınım ile ısı kaybı gözönüne alınmıştır. Sıvı-katı arayüzeyinde kristalleşme ısı ve taşınım ihmal edilmiş, ısı transferinin iletim ile gerçekleştiği varsayılmıştır. Sıvı-katı arayüzey geometrisi, arayüzeyin silisyumun erime sıcaklığı izotermine iteratif olarak yaklaştırılması ile elde edilmiş ve basitlik amacıyla düzlemsel kabul edilmiştir. Modelde kullanılan Czochralski fırınının geometrisi ve silisyuma ait özellikler Tablo 6.1 ve Tablo 6.2’de verilmiştir. Sisteme ait eleman ve düğüm noktalarını içeren sonlu elemanlar modeli Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Düğüm noktaları ve elemanları içeren sonlu elemanlar modeli.

Tablo 6.1 Modelin boyutları.

Kristal Yarıçapları	$R_1 = 3 \text{ cm}$
	$R_2 = 4 \text{ cm}$
	$R_3 = 5 \text{ cm}$
Pota İç Yarıçapı	7.3 cm
Pota Cidar Kalınlığı	1 cm
Kristal Uzunluğu	14 cm
Eriyik Yüksekliği	6 cm
Kristal Uzunluğu	14 cm

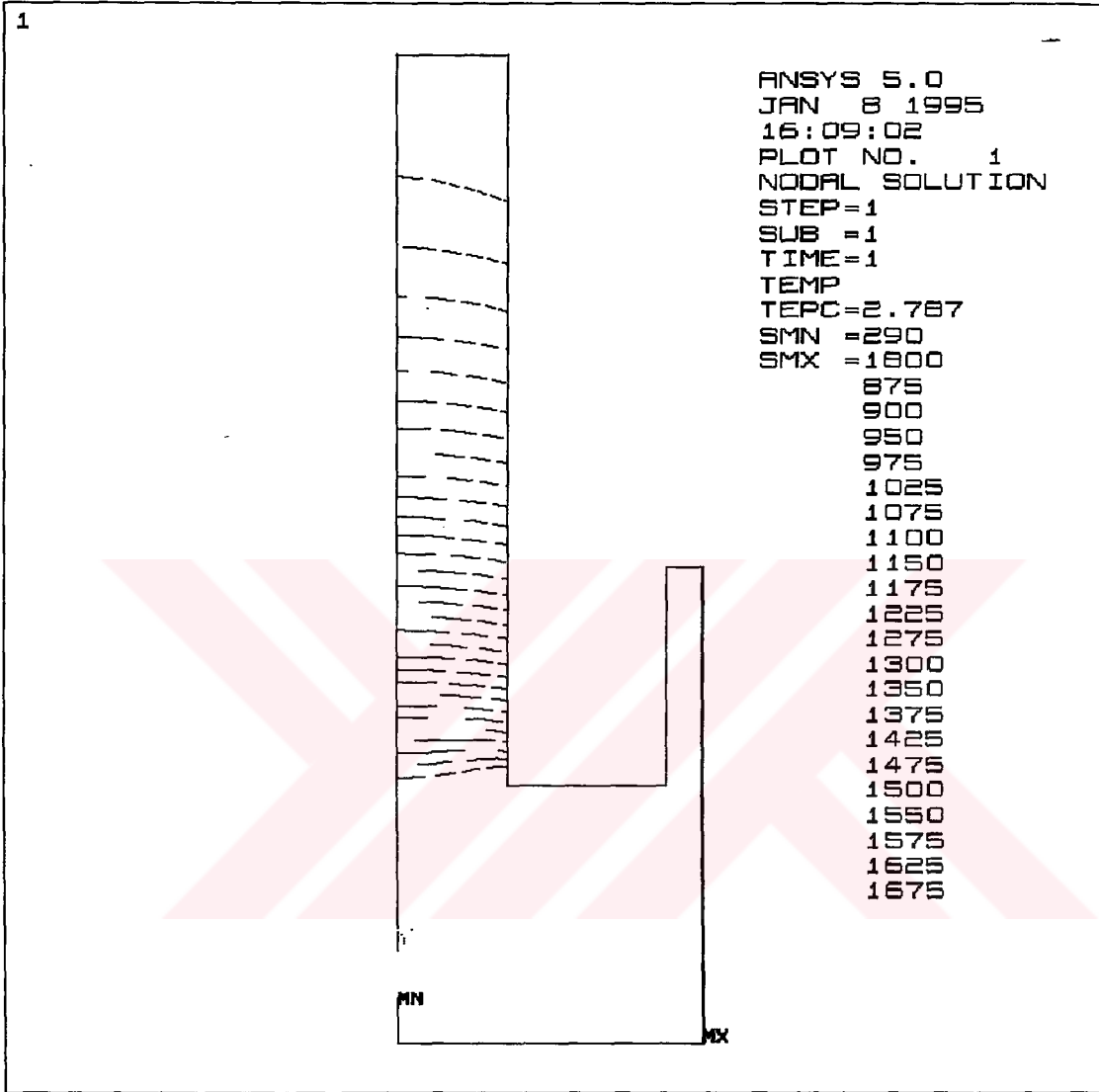
Tablo 6.2. Modelde kullanılan silisyum özellikleri.

	Silisyum Kristali	Silisyum Eriyiği	Pota
Özgül Isı (J/ gr °K)	2.3	1	1.6
Erime Sıcaklığı (°K)	1685		
Isıl İletkenlik (W/cm °K)	0.22	0.4	0.6
Emisivite	0.7	0.3	
Elastiklik Modülü (MPa)	190 000		
Isıl Uzama Katsayısı (1 / °K)	$4.68 \cdot 10^{-6}$		
Poison Oranı	0.3		
Isı Taşınım Katsayısı (W/cm ² K)	0.003	0.003	

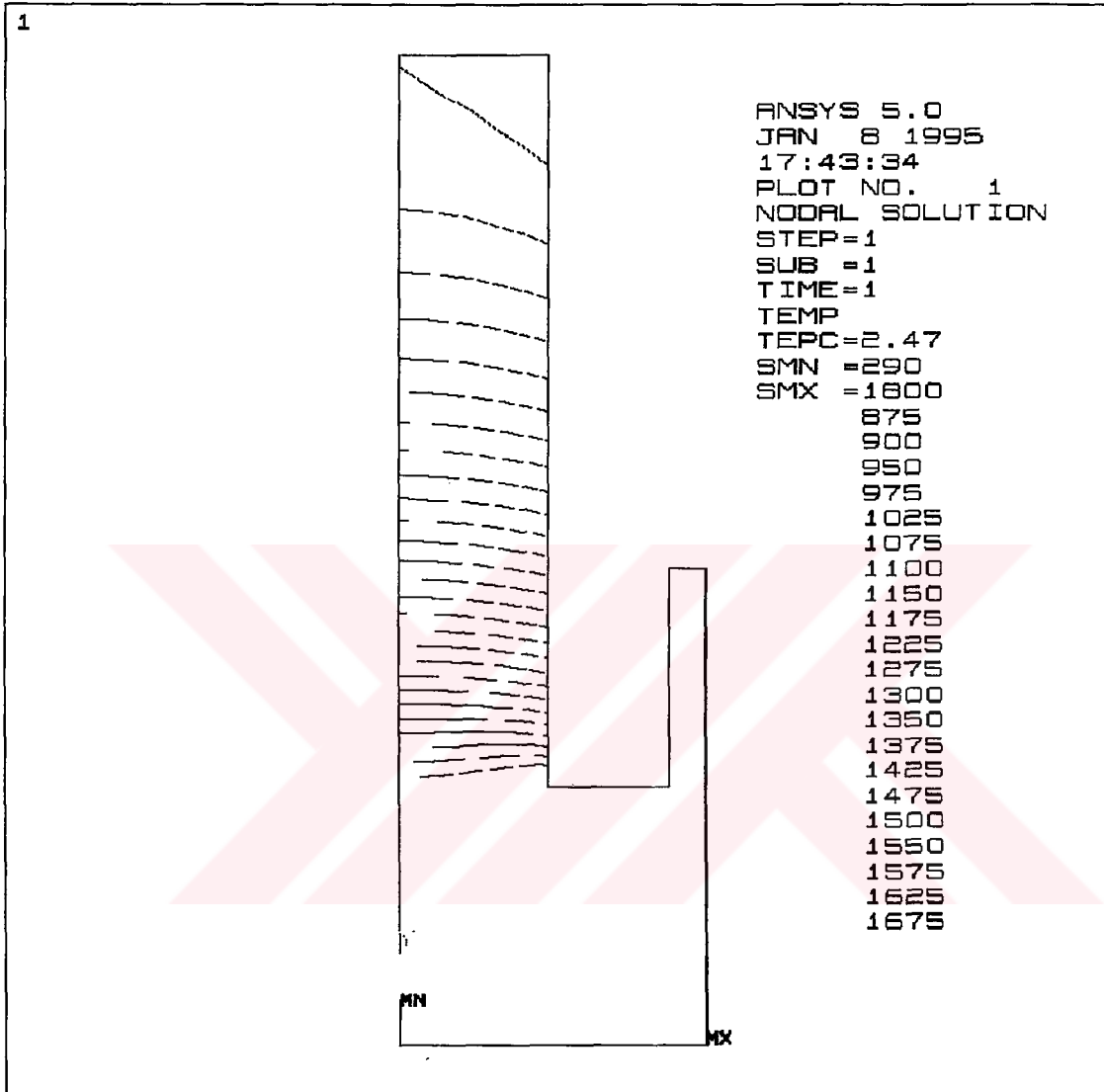
Üç farklı yarıçapta kristal için sıcaklık dağılımı ve ısıl gerilmeler elde edilmiştir. Şekil 6.2, 6.3 ve 6.4'de üç farklı yarıçap için elde edilen sıcaklık izotermi ve Şekil 6.5, 6.6 ve 6.7'de, efektif gerilme değerleri cinsinden eş ısıl gerilme çizgileri görülmektedir. Gerilmeler termoelastik karakterde kabul edilmiş ve eşdeğer gerilmeler von Mises kriterine göre hesaplanmıştır. Daha hassas bir çalışma için sıvı-kristal arayüzeyinin farklı kristal dönme hızlarına göre değişen geometrisi, sıvı hareketi, sıvı-katı arayüzeyindeki taşınım etkisi ve kristal çapının, pota sıcaklığına bağımlılığı da gözönüne alınmalıdır.

Şekil 6.2, 6.3 e 6.4'te görüldüğü gibi artan kristal yarıçapı ile dış yüzeyin ve merkezin soğuma farklılıklarından dolayı radyal sıcaklık gradyanları oluşmaktadır. Eksenel yönde ise artan kristal yapıçapı ile sıcaklık farklılıkları azalmaktadır. Kristaldeki bu sıcaklık gradyanlarından dolayı oluşan ısıl gerilmeler Şekil 6.5, 6.6 ve 6.7'de gösterilmiştir. Artan kristal yarıçapı ile kristalde oluşan maksimum eşdeğer gerilme $R_1=3$ cm için $\sigma=10,8$ MPa, $R_2=4$ cm için $\sigma=12,5$ MPa, $R_3=5$ cm için $\sigma=15,6$ MPa olacak şekilde artmaktadır. Eksen üzerinde maksimum gerilmenin, arayüzeyden yaklaşık 2R kadar içeride ortaya çıktığı ve dış yüzeyde ise yoğunlaştığı görülmektedir.

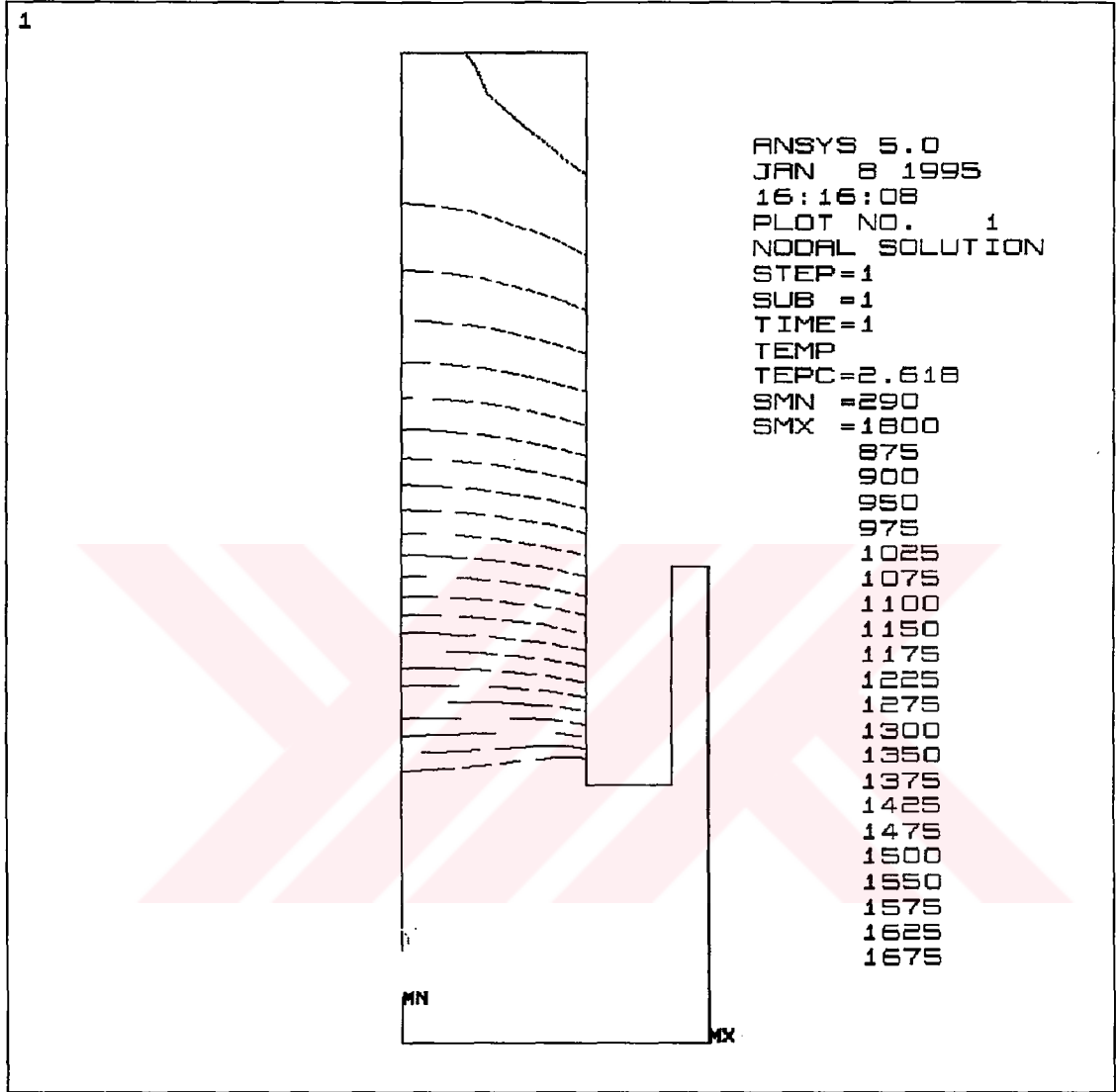
Bu sonuçlar ışığında artan kristal yarıçapı ile ısıl gerilmelerin arttığı ve dolayısıyla dislokasyonların oluşma ihtimalinin artan kristal yarıçapı ile arttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 6.2. R_1 yarıçapı için elde edilen sıcaklık dağılımı [K°].

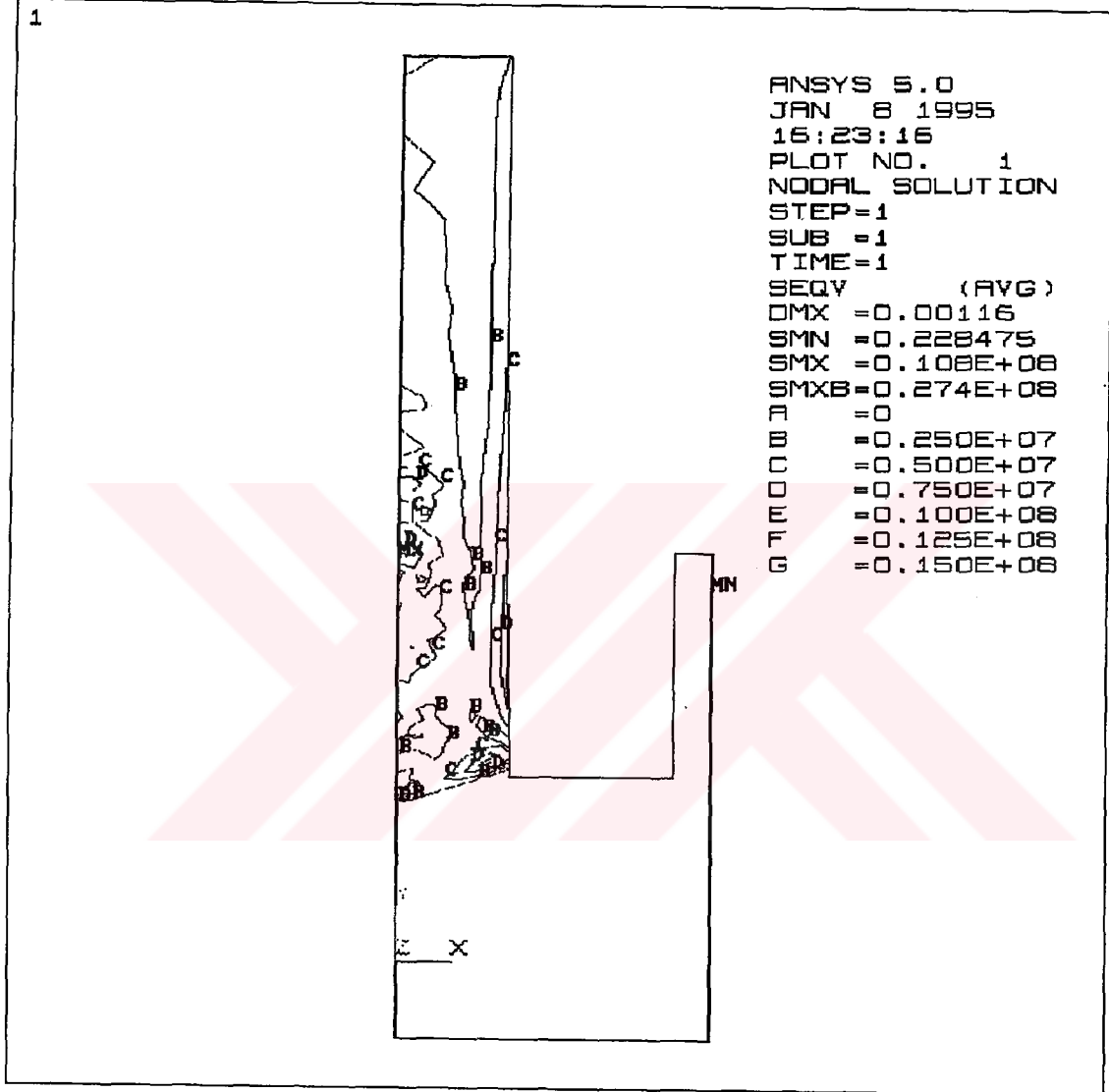


Şekil 6.3. R_2 yarıçapı için elde edilen sıcaklık dağılımı [K°].

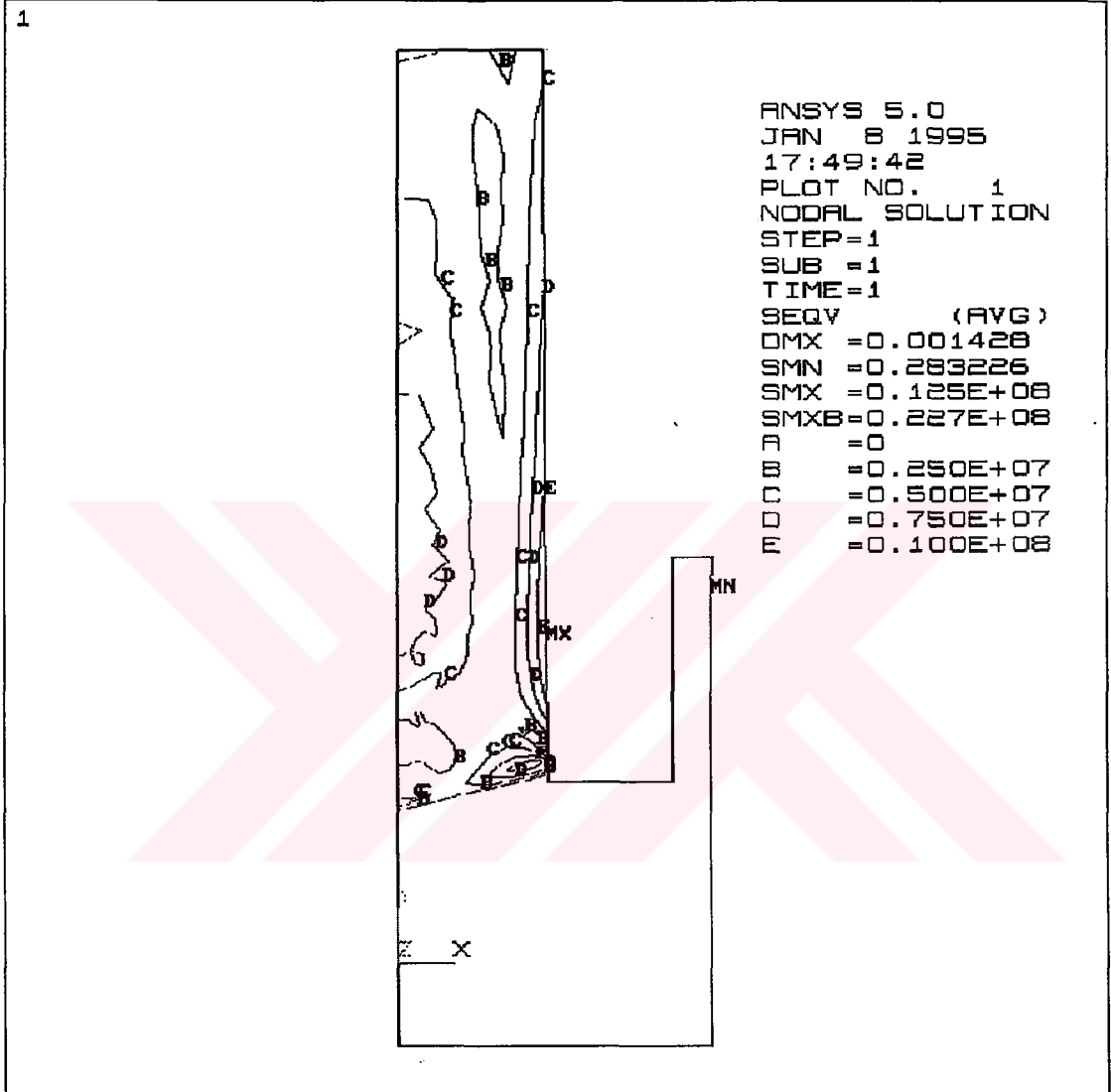


Şekil 6.4. R_3 yarıçapı için elde edilen sıcaklık dağılımı [K°].

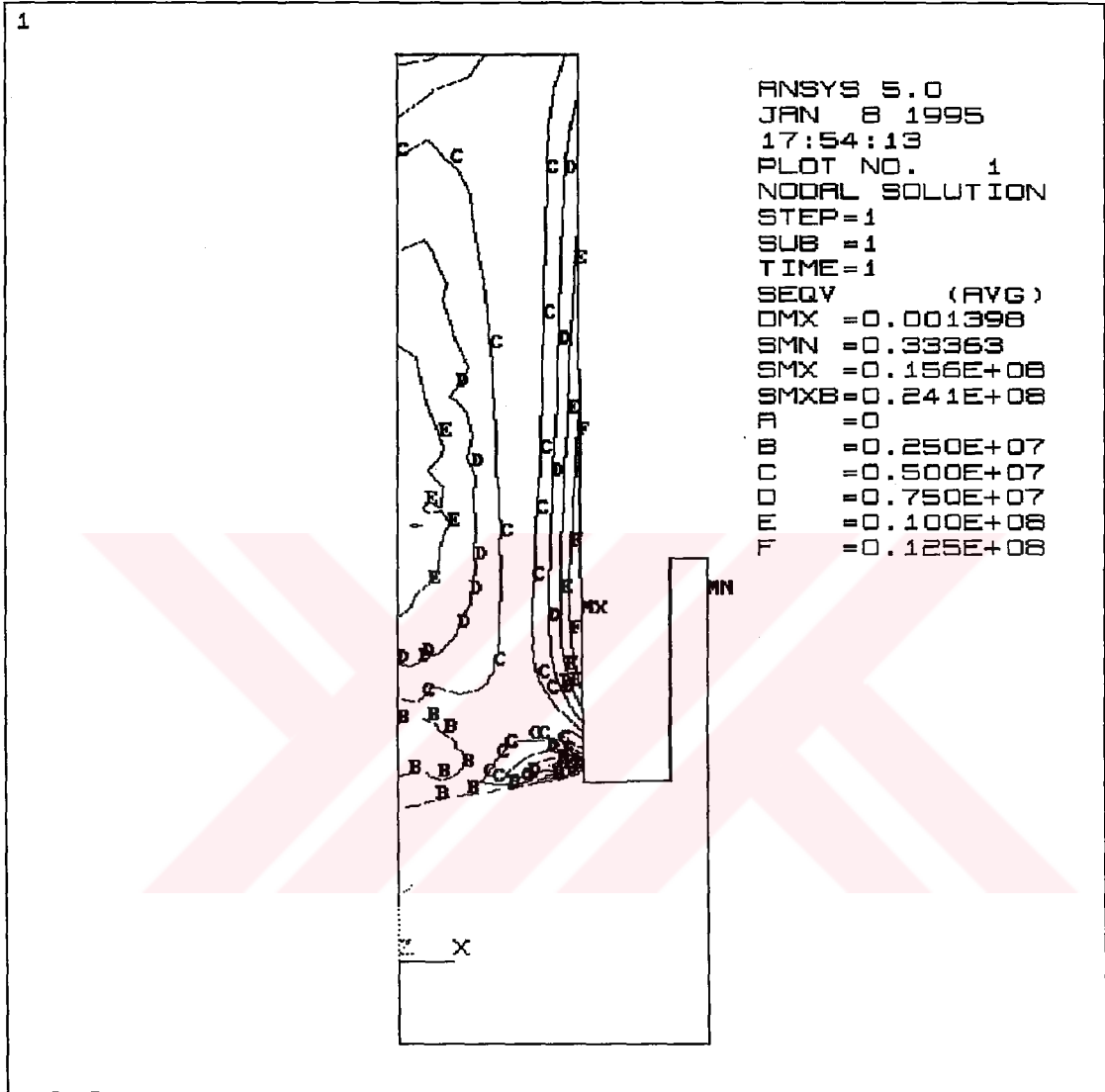
7.3. THERMODYNAMICS
 000000



Şekil 6.5. R_1 yarıçapı için elde edilen gerilme dağılımı [Pa].



Şekil 6.6. R_2 yarıçapı için elde edilen gerilme dağılımı [Pa].



Şekil 6.7. R_3 yarıçapı için elde edilen gerilme dağılımı [Pa].

BÖLÜM 7 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1) Bu çalışmada silisyum tek kristali üretim teknolojisi derlenmiş, çeşitli kullanım alanları için istenen malzeme özellikleri ortaya konmuş ve bu doğrultuda üretim teknolojisinde yapılan çalışmalar aktarılmıştır.

2) Katılaştırma tekniklerinin basın konumda olmaları ile beraber özellikle CVD ile silisyum kristali büyütme konusunda büyük gelişmeler kaydedilmektedir ve bu yöntemle üretilen silisyumun toplam silisyum kristali üretim içerisindeki payının giderek artacağı tahmin edilmektedir.

3) En çok uygulanan, sıvı fazdan kristal büyütme tekniklerinin fiziğinin anlaşılması doğrultusunda yapılmış olan sonlu elemanlar analizlerinden bahsedilmiş ve bu çalışmalar doğrultusunda elde edilmiş olan fiziksel özellikler ortaya konulmuştur.

4) Czochralski yöntemi için ANSYS Sonlu Elemanlar Analiz Programı ile sıcaklık dağılımı ve ısı gerilme analizi yapılmış ve dislokasyon oluşumunun artan kristal çapı ile artma eğiliminde olduğu ortaya konulmuştur.

5) Sıvı hareketi ve kütle transferi analize dahil edilerek ve sonuçlar deneysel çalışmalar ile karşılaştırılarak bu çalışma genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] HIRSCH, H.K., RİTALA, K.E., Metall, 42, Heft 8, s.798 (1988).
- [2] CISZEK, T.F., Crystal Growth of Electronic Materials, p.185, North-Holland, 1985.
- [3] VAN DE VEN, J., GILING, L.J., Journal of Crystal Growth, 76, 352 (1984).
- [4] GILING, L.J., Crystal Growth in Science and Technology, p.317, Plenum Press, 1989.
- [5] GILING, L.J., Crystal Growth of Electronic Materials, p.71, North-Holland, 1985.
- [6] WAGNER, R.S., Journal of Electrochemical Society, 113, p.1300 (1966).
- [7] KARACA, Üretim Parametrelerinin Silisyum Tek Kristalinin Özellikleri Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ, 1990.
- [8] SHI, Z., Journal of Crystal Growth, 135, p.273 (1994).
- [9] WILCOX, R., Crystal Growth in Science and Technology, p.119, North-Holland, 1985.
- [10] ZULEHNER, W., Journal of Crystal Growth 65, 189 (1983).
- [11] JACKSON, K.A., HUNT, J.D., Trans. Met. Soc., 236 (1966).
- [12] MULLINS, W.W., SEKERKA, R.F., Journal of Applied Physics, 35, p.444 (1964).

- [13] PFANN, W.G., Zone Melting, Wiley, New York, 1963.
- [14] KOBAYASHI, N., Journal of Crystal Growth, 43, p.417 (1978).
- [15] KUIKEN, H.K., ROBINSON, P.J., Journal of Crystal Growth, 47, p.29 (1979).
- [16] HARRIOT, G.M., BROWN, R.A., Journal of Crystal Growth, 69, p.589 (1984).
- [17] BROWN, R.A., SCRIVEN, L.E., Phil. Trans. Roy. Soc. London A 297, 51 (1980).
- [18] BROWN, R.A., UNGAR, L.H., Phil. Trans. Roy. Soc. London A 306, 347 (1982).
- [19] DURANCEAU, J.L., BROWN, R.A., Journal of Crystal Growth, 75, p.367 (1986).
- [20] LAN, C.W., KOU, S., Journal of Crystal Growth, 132, p.578 (1993).
- [21] CROCHET, M.J., WOUTERS, P.J., GEYLING, F.T., JORDAN, A.S., Journal of Crystal Growth, 65, p.153 (1983).
- [22] KAKIMOTO, K., WATANABE, M., EGUCHI, M., HIBIYA, T., Journal of Crystal Growth, 139, p.197 (1994).
- [23] DERBY, J.J., BROWN, R.A., Journal of Electrochemical Society. p.470, February (1985).
- [24] SACKINGER, P.A., BROWN, R.A., DERBY, J.J., Int. Journal for Numerical Methods in Fluids, Vol.9, 453 (1989).
- [25] DERBY, J.J., BROWN, R.A., Journal of Crystal Growth, 75, p.227 (1986).
- [26] DUPRET, F., NICODEME, P., RYCKMANS, Y., WOUTERS, P., CROCHET, M.J., Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.33, p.1849 (1990).

- [27] KIM, K.M., LANGLOIS, W.E., Journal of Electrochemical Society, Vol.136, No.4 (1989).
- [28] DASH, W.C., Journal of Applied Physics, 30, 459 (1959).
- [29] CARRUTHERS, J.R., Journal of Crystal Growth, 42, 379 (1977).
- [30] MURGAI, A., Crystal Growth of Electronic Materials, p.211, North-Holland, 1985.
- [31] HJELLMING, L.N., WALKER, J.S., Journal of Crystal Growth, 92, p.371 (1988).
- [32] HIKATA, H., HOSKIKAWA, K., Journal of Crystal Growth, 96, p.747 (1989).
- [33] LAMBROPOULOS, J.C., DELAMETTER, C.N., Journal of Crystal Growth, 92, p.390 (1988).
- [34] GÜCER, D., Fiziksel Metalurjinin Esasları, İTÜ Makina Fakültesi, 1972.
- [35] RUNYAN, W.R., Silicon Semiconductor Technology, McGraw-Hill Book Company, 1965.
- [36] DOBSON, P.J., Evaluation of Advanced Semiconductor Materials by Electron Microscopy, Plenum Press, 1989.
- [37] CHIOU, H., Journal of Electrochemical Society, Vol.139, No.6 (1992).
- [38] SERIES, R.W., BARRACLOUGH, K.G., Journal of Crystal Growth, 60, p.212 (1982).
- [39] ENDO, Y., YATSURUGI, Y., TERAİ, Y., NOZAKI, T., Journal of Electrochemical Society, Vol.126, p.1422 (1979).
- [40] FUKUDA, T., KIKUTA, T., FUJII, T., INADA, T., Applied Phys. Lett., 50, 143 (1987).

- [41] GUGGENHEIM, R.C., MURGAI, A., PATRICK, W.J., WESTDORP, W.A., IBM Technical Disclosure Bulletin, 25, 1905 (1982).
- [42] TAKASU, S., Jpn. Pat. 56-21758.
- [43] FUKUDA, T., KOIZUKA, M., OHSAWA, A., Journal of Electrochemical Society, Vol.141, No.8 (1994).
- [44] UEDA, K., NAKATO, Y., SUZUKI, N., TSUBOMURA, H., Journal of Electrochemical Society, Vol.136, No.8 (1989).
- [45] CANSUN, A., Parçacık Takviyeli Karma Malzemelerdeki Artık Gerilmelerin Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Analizi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [46] ANSYS 5.0 Manual Book V. I-II-III-IV.
- [47] BOYLESTAD, R., NASBELSKY, L., Elektronik Elemanlar ve Devre Teorisi, M.E.B. yayınları, 1994.
- [48] ONARAN, K., Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi, 1993.
- [49] ROSE, R.M., SHEPARD, L.A., WULFF, J., Malzemelerin Yapı ve Özellikleri Cilt IV Elektronik Özellikler, Çev.ONARAN, K., ALTINTAŞ, S., İ.T.Ü. Matbaası, 1986.
- [50] Understanding Solid-State Electronics, Radia Shack, 1978.

EK ÇÖZÜMDE KULLANILAN ANSYS VERİ DOSYASI

```
/BATCH
/COM,ANSYS REVISION 5.0      02/20/1995

/PREP7
ET,1,PLANE55,,,1
ET,2,LINK32
R,1
MP,KXX,1,22
MP,KXX,2,64
MP,KXX,3,60
MP,HF,1,10
K,1
K,2,0.073
K,3,0.073,0.06
K,4,0.04,0.06
K,5,0.04,0.26
K,6,,0.26
K,7,,0.05232
K,8,, -0.01
K,9,0.083,-0.01
K,10,0.083,0.12
K,11,0.073,0.12
K,12,0.05,0.06
K,13,0.05,0.26
K,14,.083,0.26
K,15,0.04,0.064
L,1,2
L,2,3
L,3,4
L,15,5
L,5,6
L,6,7
L,7,1
L,1,8
L,8,9
L,9,10
L,10,11
L,11,3
```

L,10,14
L,14,5
L,7,15
L,4,15
AL,4,5,6,15
AL,1,2,3,16,15,7
AL,1,2,12,11,10,9,8
ESIZE,.01
KESIZE,7,0.002
KESIZE,15,0.002
TYPE,1
AMESH,1
MAT,2
AMESH,2
MAT,3
AMESH,3
TYPE,2
MAT,4
LMESH,13,14
MAT,1
E,2,40
E,40,39
EGEN,37,-1,706
E,3,1
E,1,516
E,516,512
EPLOT
FINISH

/AUX12
EMIS,1,0.7
EMIS,4,1.0
SPACE,1000
GEOM,1,20
ESEL,S,TYPE,,2
VTYPE,1
WRITE,matrix1
ALLSEL
FINISH
/PREP7
EPLOT
ESEL,U,TYPE,,2
N,1000
ET,3,50,1
TYPE,3
SE,MATRIX1
EPLOT
FINISH

```
/SOLU
DL,6,1,SYMM
DL,9,1,SYMM
DL,7,2,SYMM
DL,8,3,SYMM
SFL,3,CONV,30,,600
SFL,4,CONV,30,,600
SFL,16,CONV,30,,600
SFL,9,CONV,30,,600
D,703,TEMP,1800,,713,1
D,725,TEMP,1100,,742,1
D,1000,TEMP,290
TOFFST,273
CNVTOL,HEAT,1
SOLVE
FINISH
```

```
/PREP7
ETCHG
ETTYPE
STAT
KEYOPT,1,6,1
MP,EX,1,1.9e11,-75e-6
MP,ALPX,1,4.68e-6
MP,NUXY,1,.3
MP,EX,2,19000
MP,ALPX,2,4.68e-6
MP,NUXY,2,.3
MP,EX,3,19000
MP,ALPX,3,4.68e-6
MP,NUXY,3,.3
FINISH
/SOLU
ANTYPE,STAT
LDREAD,TEMP,,,,,RTH
SOLVE
FINISH
```

1968 yılında İstanbul'da doğan R.Murat Tabanlı, 1988 yılında Özel Avusturya Erkek Lisesi'ni bitirdikten sonra aynı yıl İTÜ Makina Fakültesine girdi. Bu fakülteden 1993 yılında mezun oldu. Halen İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans öğrencisi olan R.Murat Tabanlı aynı zamanda İTÜ Makina Fakültesi Makina Malzemesi ve İmalat Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak vazife yapmaktadır.