SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LAZER PLAZMA ÜRETİM DİNAMİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Ümmühan AKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALI
Konya, 2006

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LAZER PLAZMA ÜRETİM DİNAMİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Ümmühan AKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 17.02.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/ Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....	.....
Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ	Doç. Dr. Haluk ŞAFAK
(Danışman)	(Üye)

.....

Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

(Üye)

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LAZER PLAZMA ÜRETİM DİNAMİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Ümmühan AKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez ..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/ Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....	.....
Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ	Doç. Dr. Haluk ŞAFAK
(Danışman)	(Üye)

.....

Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LAZER PLAZMA ÜRETİM DİNAMİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Ümmühan AKIN
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
2006, 70 Sayfa

Jüri : Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Doç Dr. Haluk ŞAFAK
Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

Bu çalışmada, lazer-madde etkileşmesine dayanarak lazer plazma üretim dinamikleri üzerine bir literatür çalışması yapılmıştır. Lazer ablasyon ve depozisyon çalışmalarında kullanılan deney sistemleri anlatılmıştır. Lazer-madde etkileşmesindeki süreçler ortaya konulup günümüz bilim ve teknoloji dünyasında önemli olan ablasyon ve depozisyon teknikleri hakkında geniş bilgi verilmiş, pulslu lazer ablasyon ve depozisyon tekniği ile üretilen ince filmlere değinilmiştir. Ayrıca plazma dinamikleri belirlenip fiziksel parametreleriyle yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Lazer, Madde, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Ablasyon, Depozisyon, İnce Film, Plazma

ABSTRACT

Mc. S. Thesis

A STUDY on LASER PLASMA PRODUCTION DYNAMICS

Ümmühan AKIN
Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
2006, 70 Pages

Jury : Assoc. Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Assoc. Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Assist. Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

In this work, a literature search has been performed on the dynamics of the production of the laser plasma based on the interaction of laser and materials. The experimental systems which are used for laser ablation and deposition have been explained in some details. Processes on the interaction between laser and materials have been demonstrated and a detailed information has been given about laser ablation and deposition which are very important in the present world of technology and science, and thin films produced by pulsed laser processes have been explained. On the other hand, plasma dynamics have been determined and interpreted.

Key words: Laser, Matter, Adsorption, Desorption, Ablation, Deposition, Thin Film, Plasma

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana her konuda yardımcı olup yön gösteren, benden yardımlarını esirgemeyen, hafta sonu tatillerinde bile bana zaman ayıran ve bundan sonraki yapacağım çalışmalar için gerekli olan bir dili ve bilgisayar kullanımını sayesinde öğrendiğim saygı değer danışman hocam sayın Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ 'a bu katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmamın çeşitli safhalarında bilgi ve tecrübelerine başvurduğum, güler yüzünü benden hiç esirgemeyen sayın Doç. Dr. Haluk ŞAFAK hocama teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamın en başından beri maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Fatma AKIN ve babam Erol AKIN 'a ve her zaman desteğini hissettiğim kardeşim Emre AKIN 'a en içten şükranlarımı sunarım.

Yine bu tez çalışmam süresince kimya bilgilerini ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Bilge YILDIRIM ve Arş. Gör. Pervin DEVECİ'ye, her zaman manevi desteklerini hissettiğim arkadaşlarım Arş. Gör. Murat YILDIRIM, Mehmet Hakan ÇOLPAN ve Sevinç ÜNLÜ 'ye teşekkür ederim.

Bu çalışma için her türlü imkanı bana sağlayan Devletime, Üniversiteme ve hiçbir zaman destek ve teşviklerini esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü elemanlarına, özellikle arkadaşlarım Arş. Gör. Ülkü SAYIN, Arş. Gör. Raşit AYDIN, Arş. Gör. Elife Öznur KARABULUT, ve Arş. Gör. İbrahim KARABULUT'a teşekkür ederim.

Ümmühan AKIN

Konya, 2006

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LAZER PLAZMA ÜRETİM DİNAMİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Ümmühan AKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez ..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/ Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....	.....
Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ	Doç. Dr. Haluk ŞAFAK
(Danışman)	(Üye)

.....

Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LAZER PLAZMA ÜRETİM DİNAMİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Ümmühan AKIN
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
2006, 70 Sayfa

Jüri : Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Doç Dr. Haluk ŞAFAK
Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

Bu çalışmada, lazer-madde etkileşmesine dayanarak lazer plazma üretim dinamikleri üzerine bir literatür çalışması yapılmıştır. Lazer ablasyon ve depozisyon çalışmalarında kullanılan deney sistemleri anlatılmıştır. Lazer-madde etkileşmesindeki süreçler ortaya konulup günümüz bilim ve teknoloji dünyasında önemli olan ablasyon ve depozisyon teknikleri hakkında geniş bilgi verilmiş, pulslu lazer ablasyon ve depozisyon tekniği ile üretilen ince filmlere değinilmiştir. Ayrıca plazma dinamikleri belirlenip fiziksel parametreleriyle yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Lazer, Madde, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Ablasyon, Depozisyon, İnce Film, Plazma

ABSTRACT

Mc. S. Thesis

A STUDY on LASER PLASMA PRODUCTION DYNAMICS

Ümmühan AKIN
Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
2006, 70 Pages

Jury : Assoc. Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Assoc. Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Assist. Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

In this work, a literature search has been performed on the dynamics of the production of the laser plasma based on the interaction of laser and materials. The experimental systems which are used for laser ablation and deposition have been explained in some details. Processes on the interaction between laser and materials have been demonstrated and a detailed information has been given about laser ablation and deposition which are very important in the present world of technology and science, and thin films produced by pulsed laser processes have been explained. On the other hand, plasma dynamics have been determined and interpreted.

Key words: Laser, Matter, Adsorption, Desorption, Ablation, Deposition, Thin Film, Plasma

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana her konuda yardımcı olup yön gösteren, benden yardımlarını esirgemeyen, hafta sonu tatillerinde bile bana zaman ayıran ve bundan sonraki yapacağım çalışmalar için gerekli olan bir dili ve bilgisayar kullanımını sayesinde öğrendiğim saygı değer danışman hocam sayın Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ 'a bu katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmamın çeşitli safhalarında bilgi ve tecrübelerine başvurduğum, güler yüzünü benden hiç esirgemeyen sayın Doç. Dr. Haluk ŞAFAK hocama teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamın en başından beri maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Fatma AKIN ve babam Erol AKIN 'a ve her zaman desteğini hissettiğim kardeşim Emre AKIN 'a en içten şükranlarımı sunarım.

Yine bu tez çalışmam süresince kimya bilgilerini ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Bilge YILDIRIM ve Arş. Gör. Pervin DEVECİ'ye, her zaman manevi desteklerini hissettiğim arkadaşlarım Arş. Gör. Murat YILDIRIM, Mehmet Hakan ÇOLPAN ve Sevinç ÜNLÜ 'ye teşekkür ederim.

Bu çalışma için her türlü imkanı bana sağlayan Devletime, Üniversiteme ve hiçbir zaman destek ve teşviklerini esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü elemanlarına, özellikle arkadaşlarım Arş. Gör. Ülkü SAYIN, Arş. Gör. Raşit AYDIN, Arş. Gör. Elife Öznur KARABULUT, ve Arş. Gör. İbrahim KARABULUT'a teşekkür ederim.

Ümmühan AKIN

Konya, 2006

1. GİRİŞ

Madde bilimi, doğada var olan maddeleri incelemek veya çeşitli yöntemlerle doğada bulunmayan yeni maddeler üretmek, üretilen bu maddelerin yapısını incelemek ve bir çok alanda kullanımını sağlamaya yönelik çalışmalardır.

Günümüzde madde biliminin temelini "spektroskopi" oluşturmaktadır ve spektroskopi temel olarak enerji-madde etkileşmesini esas almaktadır. İyi bilindiği gibi doğada enerji çeşitli formlarda bulunmaktadır ve spektroskopik amaca yönelik olarak çeşitli metotlarla kullanılabilmektedir. Bu enerji formları genel anlamda ısı formunda, hızlandırılmış parçacıkların kinetik enerjileri formunda veya elektromagnetik radyasyon formunda olabilmektedir. Enerjinin her türlü biçimi spektroskopik amaçla kullanılabilmesine rağmen son yıllarda en yaygın olarak kullanılanı elektromagnetik radyasyon formunda olanıdır ve giderek de kullanımları genişletilmektedir. Enerji-madde etkileşmesindeki çalışmalar, monokromatik, koherens, yönlendirilebilen, güçlü ve sürekli veya pulslu dalga formunda çalışabilmesi gibi bir çok avantajlı özelliklere sahip olması nedeniyle lazerler ile büyük bir hız kazanmıştır. Katı faz numunelerin incelenmesi, üretilmesi ve işlenmesi aşamalarında kullanılan lazerler yardımıyla çeşitli metotlar ortaya konulmuştur. Bu metotlardan pulslu lazer ablasyon önemli avantajlara sahip olmasından dolayı günümüz bilim dünyasında önemli bir teknik olarak öne çıkmaktadır. Sert, kırılgan, ısıya duyarlı maddelerin işlenmesinde, mikroişlemede, yüzey temizleme işleminde, ince film üretiminde, tıp alanında oldukça başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

1960'lı yılların başlarında lazerin bulunmasıyla birlikte katı hedeflerin lazer ışığı ile etkileşimi geniş bir şekilde araştırılmıştır (Chae and Park, 1998). 1990'lı yıllarda katı GaAs numunelerin lazer ablasyonu, ayarlanabilir pulslu boya lazerler kullanılarak araştırıldı. Bununla birlikte, iyon verimi ve spektral profili üzerinde lazer gücünün ve hedef geometresinin etkileri üzerinde çalışmalar yapıldı (Wang *et al.*, 1991). Ayarlanabilir lazer kullanılarak yapılan son çalışmalarda ise son derece asimetrik ve rezonans profili gözlendi (Wang *et al.*, 1992). Aynı dönemde Wang ve arkadaşları (1991), ablasyon sürecinde üretilen iyonları analiz etmek için

magnetik sektörlü uçuş-zamanlı kütle spektrometresi ile birlikte Nd:YAG lazerleri kullandılar ve iyon verimi plazma süreçleri tarafından baskın bir hal aldığını ve bir çok durumda iyon üretme veriminin nötr atomlardan biraz daha düşük olduğunu buldular (Wang *et al.*, 1991).

İnce filmlerin depozisyonu için lazer ablasyon tekniği umut verici özellikler gösterir. Bulutun gaz dinamikleri üzerine yapılan çalışmalar, ablasyonun ve hedeften alttabakaya maddenin aktarım sürecinin daha iyi anlaşılmasını sağlar. Bu noktada yapılan çalışmalarda başlangıç aşamasında uzaysal ve zamansal olarak genleşen ortam gazıyla sökülen parçacıkların fiziksel etkileşimi analiz edilir ve bu analizden bulut içerisindeki parçacıklarla ortam gazının çarpışmasının daha yüksek salma şiddetine, elektronik ve iyonik uyarmanın artmasına neden olduğu anlaşılır (Di Palma *et al.*, 1995).

1998 yılında görünür (532 nm) ve UV (355 nm) lazer ışığı ile vakum ortamında Al hedeflerin lazer ablasyonuyla üretilmiş plazmanın uçuş-zaman (time-of-flight)(TOF) analizi yapıldı. Yapılan analiz yüksek akıların (~60 J/cm^2 'e kadar) olduğu bir bölgede gerçekleşti. Bu bölgede lazer ablasyon süreci tam anlamıyla bir lazer plazma olayıdır (Amoruso *et al.*, 1998).

Lazer üretimli plazma bulutunun karakterisrikleri pulslu lazer ablasyonla üretilen filmlerin kalitesi ve özellikleri üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Bu nedenle bor nitrür (BN) ince filmleri üretmek için bor nitrürün lazer ablasyonu üzerine bir çok araştırma yapılmıştır. Bunlardan biride kuadrupol kütle spektroskopisi kullanılarak pyrolytik bor nitrür (pBN)'ün lazer ablasyon mekanizmalarının incelenmesidir (Chae and Park, 1998).

Günümüzde polimerlerin lazer kimyası da oldukça yenidir ve yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. 1982 yılında Kawamura ve arkadaşları, KrF (248 nm) ve ArF (193 nm) excimer lazerleri kullanarak polymethylmethacrylate(PMMA)'in mikron altı aşındırma işlemini çalıştılar (Sato and Nishio, 2001). Srinivasan ve çalışma arkadaşları poly(ethylene terephtalate)(PET)'in ArF-lazer ablasyonunu gerçekleştirdiler. Andrew ve arkadaşları ise 308 nm dalga boylu XeCl excimer lazer kullanarak PET'i aşındırdılar (Sato and Nishio, 2001). PMMA'nın 248 nm

dalgaboylu lazer ablasyonun ultrafast görüntülenmesi Srinivasan ve arkadaşları tarafından yapıldı (Sato and Nishio, 2001).

Polimerlerin (örneğin, polymethylmethacrylate) lazer ablasyon mekanizmaları fotoiyonizasyon/uçuş-zamanlı(TOF) kütle spektroskopisi kullanılarak çalışıldı ve ablate edilen parçalar başka bir katı yüzey üzerine depozisyon edilerek polimerlerin ince filmi elde edildi. Polimer filmlerin doğal yapısı lazer dalga boyu ve/veya akısı değiştirilerek kontrol edilebilir (Sato and Nishio, 2001).

Son yıllarda lazer ablasyon, analitik kimyada büyük gelişme kat etti ve ilk amacı ise nicel analiz oldu. Analiz uygulamalarında katı maddeleri ablate etmek için ilk kullanılan lazerler Ruby lazerleridir. Günümüzde ise Nd:YAG veya UV excimer lazerler geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Lunney and Jordan, 1998).

Bu tez çalışmasının temel konusu, lazer plazma üretim dinamikleri üzerine bir literatür çalışması yapmak ve gerek plazma üretimi gerekse plazma dinamik parametrelerini belirlemektir.

Bu tezde, lazer plazma üretimi için gerekli olan deneysel sistemler sebebiyle lazer sistemlerindeki lazer-madde etkileşmesine, ablasyon ve depozisyon tekniklerine değinilip pulslu lazer depozisyon tekniği ile üretilen ince filmler hakkında bilgi verilip, en yaygın kullanılan spektroskopik yöntemler çalışma prensipleriyle beraber anlatılacaktır. Son olarak da plazma dinamik parametreleri gözden geçirilecektir.

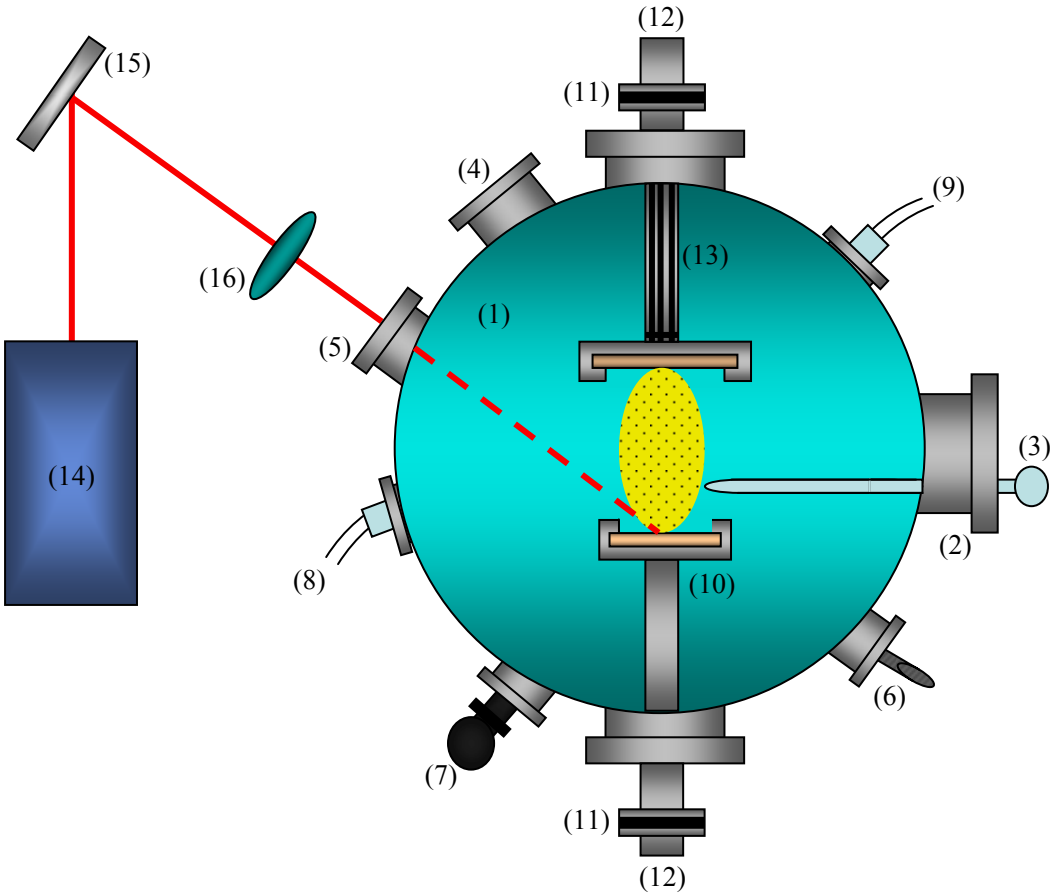
2. DENEY SİSTEMLERİ

Elektromagnetik radyasyon ile madde etkileşmesini inceleyen temel bilim dalı en genel deyimle "spektroskopi" olarak ifade edilmektedir. Elektromagnetik radyasyon ile madde etkileşmesi ve bu etkileşmeden çıkabilecek sonuçların doğru yorumlanması ve teknolojik bir ürün ortaya konulabilmesi için elektromagnetik radyasyon parametreleri çok iyi bilinmelidir. Bu bilgi sayesinde elektromagnetik radyasyon ile madde etkileşmesi tam olarak anlaşılabilir (Kılıç, 2004).

Spektrometrik yöntemler, atomik ve moleküler spektroskopi incelemelerin yapılmasını sağlayan oldukça güçlü bir yöntemdir. Bu yöntemlerden birisi atomik kütle spektroskopidir. Atomik kütle spektroskopisi, madde içindeki elementlerin ne olduklarını saptamakta ve derişimlerini tayin etmekte yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Periyodik çizelgede yer alan elementlerin hemen hemen tümü kütle spektrometre ile tayin edilebilir (Skoog, Holler and Nieman, 1998).

Lazer-ablasyonla üretilen numunelerin kütle ve enerji karakterizasyonu, lazer-uyarımlı plazma ve pulslu lazer depozisyon çalışmasında önemli bir bilgi sağlar (Ye, 2000). Ablate edilen numunelerin karakteristiklerini araştırmak için genel olarak kullanılan atomik kütle spektrometresinin beş tipi uçuş-zamanlı kütle spektrometreleri, kuadrupol kütle spektrometreleri, çift-odaklamalı kütle spektrometreleri, lazer kütle spektrometreleri ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometreleridir. Bu kütle spektrometresinin diğer spektrometrelerden ayıran özelliği tüm bileşenini düşük basınçta tutacak bir vakum sistemine gerek duymasıdır (Skoog, Holler and Nieman, 1998).

Lazer-ablasyon sistemi temel olarak bir lazer sistemi, bir vakum sistemi ve bir hedef ve alttabakadan oluşmaktadır. Lazer ablasyon sistemi için gerekli olan tüm sistem Şekil 2.1'de gösterilir.



Şekil 2.1: Pulslu lazer depozisyon kurumunun şematik gösterimi: (1) Vakum çemberi, (2) Hızlı-giriş kapısı, (3) Aktarma çubuğu, (4) Gözlem penceresi, (5) Lazer-demet giriş penceresi, (6) Pirometre, (7) Turbo moleküler pompa, (8) O_2 vanası, (9) N_2 vanası, (10) Hedef tutucu, (11) Magnetik besleme, (12) Stepper motor, (13) Alttabaka ısıtıcısı, (14) Lazer, (15) Ayna, (16) Lens

Sistemde kullanılan çeşitli optik bileşenler, çıkış pulslarına yol göstermek ve biçimlendirmek için lazer ve vakum çemberi arasına yerleştirilir (Hakola, 2004) ve hedef yüzey üzerine lazer pulsunu odaklar (Hakola, 2002).

Ablasyon sisteminin ana kısmı vakum çemberidir. Çember, alttabaka ve hedefin kirlenmesini en aza indirgemek için UHV(ultrayüksek vakum, $p \approx 10^{-9}$ mbar) bileşenlerine bağlıdır. Hızlı-giriş kapısı kullanıcıların işlemleri ve alttabaka yerleştiricilerin bakımlarını kolayca yapabilmesi, çemberin kirlenmesini azaltmak ve filmlerin üretimini hızlandırmak için vakum çemberi üzerine konulur. Numune, bir aktarma çubuğu ile ablasyon çemberi içine aktarılır ve depozisyondan hemen sonra sökülebilir. Vakum sisteminde ablasyon bileşenlerine ilaveten çemberin üzerinde bulunan gözlem penceresi, lazer-demet

giriş penceresi ve yüksek sıcaklığı ölçmek için kullanılan pirometre vardır. Ayrıca sistem içine yeni bileşenleri ilave etmek için çember üzerine ilave başlıklar konulabilir (Hakola, 2002).

Vakum çemberi, bir turbo moleküler pompayla boşaltılır. Turbo moleküler pompadan geçen gaz akışı tüm koşullarda düşük olmalıdır (P< 20 mbar 'a denk gelen basınç). Bu sebepten pompanın bağlı olduğu vana yavaşça açılmalı. Çember içindeki basınç yaklaşık 10^{-5} - 10^{-6} mbar arasında olabilir. Basınç 10^{-2} mbar altına düşürülürse turbo moleküler pompa açılır. Eğer basınç seviyesi daha yüksek olursa çember içinde veya başlıklarda çatlaklar olabilir ya da çember kirlenebilir (Hakola, 2002).

Çember içindeki basınç seviyelerini izlemek için basınç ölçer kullanılır. UHV basınçları ölçmek için soğuk katot ölçer kullanılır ve ölçülebilir aralık $5x10^{-9}$ -10^{-2} mbar arasındadır. Daha yüksek basınçlar ise bir pirani ölçer ile ölçülür ve ölçülebilir aralık $5x10^{-4}$ – 1000 mbar aralığındadır. Pirani ölçer, basınç 100 mbar üzerine çıkarsa güvenilmez bir hal alır. 1 mbar 'dan atmosfer basıncına kadar olan basınçları ölçmek için ise bir kapasitif ölçer kullanılır. Basınç ölçerler sensör içerir ve sistem içindeki tüm sensörlerin sıcaklığı bütün durumlarda 5 °C ve 55 °C arasında tutulmalıdır. Sıcaklığın korunması için su-soğutmalı borular ile ölçer tüpün etrafı sarılır. Birçok depozisyon işleminden sonra dedektörün duyarlı kısımlarına deposit edilen malzeme birikirse tüm sensör bozulabilir (Hakola, 2002).

İki gaz silindir (örneğin O_2 ve N_2) vakum çemberine bağlanır. Ablasyon süreci için oksijen ortam gazı olarak kullanılabilirken N_2 gazı, bakım işlemleri süresince çember içine hava girmesini engellemede kullanılabilir.

Hedef tutucu, ablasyon hedeflerini tutar. Tutucunun yapısı bir atlıkarıncaya benzer şekilde olabilir. Bu durumda her bir hedef, kendi ekseni etrafında döner ve ayrıca hedeflerin tümü atlıkarıncaması bir mekanizma ile döndürülebilir. Bu atlıkarınca dizaynı avantajlıdır, çünkü kullanılan hedef çemberin havası alınmaksızın değiştirilebilir. Magnetik beslemeler, vakum çemberi içinde döner

hareketi iletmek için kullanılır. Hedefler su-soğutmalı plaka tarafından alttabakadan yayınlanan ısı radyasyonuna karşı korunur (Hakola, 2002).

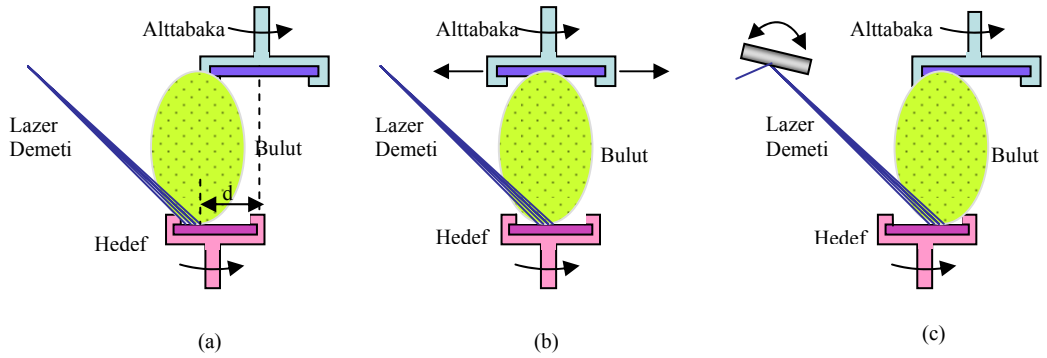
Döner hedef, vakum çemberi dışına monte edilmiş bir stepper motor ile döndürülür. Dönme hızı temiz hedef yüzeyi soğutmak için yeterince hızlı seçilir ve bu da hedef içinde oluk oluşumuna neden olur. Bu düzenlemenin dezavantajı sadece hedef yüzeyin çok küçük bir kısmının kullanılmasıdır; diğer kısım ise kullanılmadan kaldırılır. Bir başka düzenleme ise stepper motor vakum içine monte edilir. Bu kurulumdaki avantajlar **(i)** hedef yüzeyin çok daha etkili bir şekilde ve oluk oluşmaksızın daha uzun sürede ablate edilebilir **(ii)** kurulumun, gelen lazer demetine göre bağıl bir şekilde döndürülebilir olmasıdır. Dezavantajı ise vakum içinde çalışılan stepper motorların daha uzun zaman aralığında aşırı ısıtmaya sebep olabilmesidir (Claeyssens, 2001).

Alttabaka sıcaklığı, film morfolojisini etkileyen son derece önemli bir süreçtir. Düşük sıcaklıklarda ($<0.2T_m$) (T_m erime sıcaklığı) film büyütme termal süreç yoluyla gerçekleşir. Daha büyük sıcaklıklarda ($0.3T_m<T<0.5T_m$) film içindeki tanecik sınırları hareketli bir hal alır ve yüzey difüzyonu ve yeniden kristalleşme oluşur. Açıkça filmin mikroyapısal morfolojisi son derece büyütme sıcaklığına son derece bağlıdır. Aslında sıcaklık farklı yapılara neden olmak için bir süreç parametresi olarak kullanılabilir. Yarıkararlı yapılar tercihli olarak daha düşük sıcaklıklarda büyütülür, halbuki kristal yapılar yeniden oluşturmaya ve yüzey gevşemesine neden olmak için daha yüksek ($>0.3T_m$) alttabaka sıcaklıklarına gereksinim duyar (Claeyssens, 2001).

Alttabaka sıcaklığını yükseltmek için alttabaka ısıtıcısı kullanılır. İyi bir termal temas elde etmek için alttabaka bir levha ile birleştirilir. Levha, su-soğutmalı reflektör üzerine monte edilen halojen lambalar (Hakola, 2002) veya kuvartz lambalar (Jantunen, 1999) ile ısıtılır. Lambalar reflektöre iyi bir temas sağlamak için silindir delikler içine yerleştirilir. Reflektörün kendisi ise ısıtıcının merkez eksenini oluşturan soğutucu boru üzerinde sabit tutulur. Reflektör, ısıtıcının en sıcak kısmıdır. Dolayısıyla su ile sürekli soğutulur (Hakola, 2002).

Hedef-alttabaka mesafesini arttırmak için birkaç yol vardır. En basiti, bir hedef-tutucu ile hedefi değiştirmektir. Mesafedeki artış, bazı optik dizayn değişiklikleri gerektirir. Özellikle hedef üzerine gelen lazer demetinin geliş açısı uzakta bulunan hedeften dolayı azalır. Bu geliş açısındaki azalma demet-giriş başlığın yarım çevirme ile döndürülmesiyle gerçekleşir. Örneğin mesafe, 75 mm'den 100 mm'e kadar arttırılırsa geliş açısı yaklaşık olarak 60° den 45° 'e kadar azalır. Böylelikle hedef üzerindeki demet alanı değişir ve bu değişim bulutun özellikleri ve akıcılık üzerinde küçük bir etkiye neden olur. Optik dizaynın aynası ayarlanarak hedef alttabaka mesafesi dizayn konumundan 50-60 mm'e kadar uzatılabilir (Hakola, 2002).

İnce film üretim tekniklerinden olan pulslu lazer depozisyon (PLD) tekniğin üç farklı tipi vardır. Bunlar, (1) Eksen-dışı PLD, (2) Dönme-öteleme PLD ve (3) Lazer-demet rastering PLD teknikleridir. Bu teknikler Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Üç farklı geniş-alan PLD Teknikleri. (a) Eksen-dışı PLD, (b) Dönme-öteleme PLD, (c) Lazer-demet rastering (Hakola, 2002).

Eksen-dışı PLD tekniğinde hedef ablasyon bulutunun merkezinin döner alttabaka merkezinden bir "d" mesafesi kadar uzak olacak şekilde yerleştirilir (Şekil 2.2a). Lazer-demeti belli bir açıyla döner hedefe çarpar. Eksen-dışı PLD tekniğinde amaç eş zamanlı olarak bir çok küçük alttabaka üzerine ince film deposit etmektir, fakat ümit verici sonuçlar geniş-alan alttabaka kullanıldığında elde edilebilir. Dönme-öteleme PLD tekniğinde alttabaka hem döner hem de bir

doğrultuda ileri-geri hareket eder (Şekil 2.2b). Lazer demeti hedefe belli bir açıyla gelir ve ablasyon bulutunun merkezi alttabakanın merkeziyle çakışır. Lazer-demet rastering tekniğinde ise odaklanmış lazer demeti döner hedefin yüzeyine lineer bir şekilde çarpar (Şekil 2.2c) ve böylelikle tüm hedef malzeme verimli bir şekilde kullanılır. Rastering, örneğin motorlu bir kinematik montaj içinde tutulan bir ayna kullanılarak gerçekleştirilir. Pozisyonun bir fonksiyonu olarak raster hızı ayarlanarak ablasyon bulutunun merkezi daha uzun zamanda döner alttabakanın kenarlarına yakın tutulur. Böylelikle film homojenliği sağlanır. Bu teknik, 125 mm-çaplı alttabakalara kadar ince filmlerin depozisyonunda kullanılır. Daha küçük alttabakalar üzerindeki depozisyon kolay bir süreç olmasına rağmen geniş alan alttabakaların kaplanması zor olabilir. Bunun bir sebebi, malzemenin 50 mm çaplı alttabaka üzerine 1 cm^2 'lik alttabaka üzerinden daha fazla deposit edilebilir olmasıdır. Bir başka problem ise depozisyon basıncında ablasyon bulutunun öne saçılmış, heterojen ve dar akı dağılımına sahip olmasıdır (Hakola, 2002).

3. MALZEME İŞLEME TEKNİKLERİ

3.1 Lazer-Madde Etkileşmesi

Lazer teknolojisinin prensipleri 1910'lu yıllarda A. Einstein tarafından ortaya atılmasına rağmen (Kılıç, 2004), ilk lazer cihazı ancak 1960 yılında T.H. Maiman tarafından yapılmıştır (Hecht, 1999). Başta savunma sanayisi olmak üzere çok geniş bir uygulama alanı bulan lazer teknolojisi, baş döndürücü bir ilerleme kaydetmiştir (Kılıç, 2004).

Yapılagelen bilimsel çalışmalar ve duyulan ihtiyaçlar karşısında kaydedilen gelişmeler lazer teknolojisinin gelişimi ile birlikte kullanım alanlarının genişlemesini de beraberinde getirmiştir. Bu nedenle lazer teknolojisi, madde bilimi üzerinde çalışılan bütün laboratuarların kaçınılmaz enerji kaynağı haline gelmiştir. Madde bilimine esas teşkil eden katı, sıvı ve gaz faz numunelerin incelenmesi, üretilmesi ve işlenmesi noktalarında lazer temelli yeni metotlar geliştirilmiş ve etkin bir şekilde kullanılmıştır (Kılıç, 2004).

3.1.1. Yüzeyler

Parçacıklar arasındaki simetri ve bağlanmanın bulk içindekinden farklı olduğu bölge "*yüzey*" olarak adlandırılır (Rubahn, 1999). Yüzey üzerindeki lazer spotunun çapı birkaç mikrometredir ve görünür ışığın işleme derinliği birkaç nanometredir. Bu nedenle lazer yüzey etkileşimleri esnasında meydana gelen bir çok olaylar makroskopik terimlerle tanımlanabilir. Bununla birlikte daha güç algılanan fiziksel olaylarla ilgilenilirse yüzeyin lineer olmayan optik tepkisindeki, difüzyon süreçlerindeki, reaktifliklerindeki veya adsorpsiyon ve desorpsiyondaki simetriler gibi yüzeyin kristalografi, mikroskopik yapısı ve temel elektronik ve örgü dinamikleri önemli bir hal alır (Rubahn, 1999).

Katı hedeflerin lazer ışığı ile etkileşimi 1960'ların başlarında lazerin bulunuşuyla geniş bir şekilde araştırıldı (Chae and Park, 1998). Katı hedef ile yüksek-şiddetli lazer pulslarının etkileşimi, lazer-katı etkileşimi ve plazma oluşumunu içerir. Süreç, iki farklı kategori halinde incelenebilir:

(a) Düşük lazer akısında lazer pulsunun ön kısmı ile üretilen buhar, ince bir madde gibi davranır ve lazer demeti buhar içinden zayıflatılmış olarak geçer.

(b) Yüksek lazer akısında buhar sıcaklığı atomik uyarma ve iyonizasyona sebep olmak için yeterince yüksektir. Bu durumda buhar, buhar bozulmasına ve plazma oluşumuna yol açan lazer radyasyonunu soğurmaya başlar (Amoruso *et al.*,1999).

İlk kategoride temel fiziksel süreçler ısı iletimini, hedefin erimesini ve buharlaşmasını içerir. İkinci kategoride lazer-üretimli plazmanın yoğunluğu ve sıcaklığı yüksek olabilir. Bu durumda hedefin etkin koruması lazer pulsu süresince oluşur. Bu son durumdaki lazer-ablasyon sürecinin özellikleri hem lazer-plazma çiftleniminden hem de plazma kinetiklerinden güçlü bir şekilde etkilenir (Amoruso *et al.*,1999).

Teorik ve deneysel çalışmaların çoğu, nanosaniye lazer-katı etkileşimleri ile ilgilidir. Yaygın çalışmalarda puls süreleri yaklaşık 100 fs'den bir kaç nanosaniyeye kadar değişen lazer sistemleri kullanılabilir bir hal aldılar. Bu sistemler farklı puls sürelerinde lazer-madde etkileşiminin detaylıca analizini gerçekleştirmeye olanak sağlar (Stuart *et al.*, 1995; Ihlemann *et al.*, 1995; Chichcov *et al.*, 1996; Amoruso *et al.*,1999).

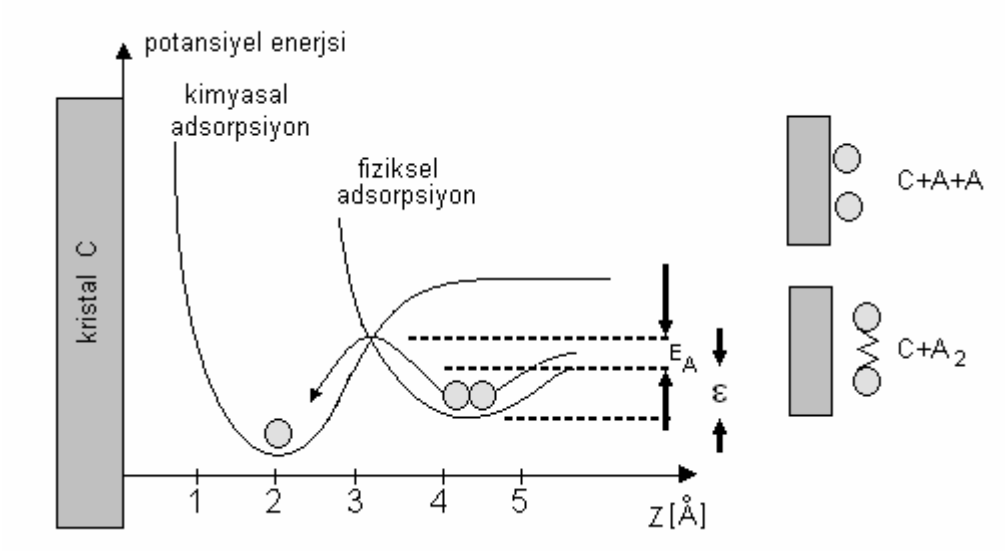
Yüzeylerin nanosaniye lazer ısıtmasında soğrulmuş lazer enerjisi, hedefi önce erime noktasına kadar sonra da buharlaştırma sıcaklığına kadar ısıtır. Bu durumda buharlaştırma sıvı malzemeden oluşur ve katı hedef içindeki ısı iletimi enerji kaybının ana kaynağıdır (Amoruso *et al.*,1999). Bazı araştırmacılar (Woud and Giles, 1981; Singh and Narayen,1990; Poterlongo *et al.*,1994; Boardman *et al.*, 1996; Amoruso, 1999), nanosaniye mertebesinde lazer-katı etkileşmesinin detaylı analizini gerçekleştirdiler.

- **Dinamikler**

Ayrışmalı adsorpsiyon

100 meV'dan daha az küçük bağlanma enerjisi ile bir yüzey üzerinde adsorbe edilen bir A_2 molekülünü göz önüne alalım ("physisorbed= fiziksel olarak

adsorplanan"). A_2 molekülü ve yüzey arasındaki çekici kuvvet dispersiyon etkileşiminden, yani yüzeydeki ve moleküldeki elektronik hareket çiftleniminden ("Van der Waals kuvveti") kaynaklanır. Sürekli elektrik momentleri ile moleküller, indüksiyon ve elektrostatik kuvvetlerden dolayı ek bir çekim gösterirler. Şekil 3.1, E_A aktivasyon enerjisi ile yüzey üzerinde A_2 molekülünün ayrışmalı adsorpsiyon sürecini gösterir. Çekici kuvvet, yüzeye doğru azalan mesafe ile potansiyel enerjide bir artışa sebep olur. Eğer molekül, elektron bulutu ile örtüştüğü yüzeye yeterince yakın ise bu durumda Pauli Dışarlama İlkesi itici etkileşime sebep olur. Dolayısıyla molekül, yüzeyin içine işlemez. Çekici ve itici kuvvetler arasındaki denge, iyi bir potansiyele sebep olur; bu potansiyelin en derin noktası ise yüzeyden parçacığın denge mesafesini gösterir. Fiziksel olarak adsorplanan moleküller için bu mesafe yaklaşık 0.4 nm'dir. Potansiyel derinliği, adsorp edilmiş parçacığın bağlanma enerjisi ile iyi uyuşur ve şekli, yüzey ile ilgili adsorbantın mümkün olan ayrık titreşim enerji seviyelerini belirler (Rubahn, 1999).



Şekil 3.1: E_A aktivasyon enerjisi ile bir yüzey üzerinde A_2 molekülünün ayrışmalı adsorpsiyonu. ε derinlikli fiziksel olarak adsorplanan molekül iki tane kimyasal olarak adsorplanan **(Chemisorbed)** atoma dönüştürülür (Rubahn, 1999).

Elektron yüzey çevresinde adsorbant ve alttabaka arasında değiştirilirse bu durum genellikle "kimyasal adsorpsiyon **(chemisorption)"** olarak adlandırılır. Bu durumda bağlanma enerjisi birkaç elektronvolt mertebesindedir. Şekil 3.1'de

gösterilen ayrışmalı adsorpsiyon süreci fiziksel olarak adsorplanan iki-atomik molekülü iki tane kimyasal adsorpsiyon atomuna dönüştürür. H_2/Cu (100)'e benzeyen bu örnekte A_2 molekülünün ayrışma enerjisi kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan enerji ile mukayese edildiğinde daha küçük olduğu görülür. Bu nedenle, yalnızca E_A aktivasyon enerjisi eklenirse molekül ayrışmalı olarak kimyasal adsorbe olur. Bu, lazer uyarma ile veya yüksek dönüşüm enerjili moleküllerin adsorpsiyonu ile gerçekleştirilebilir (Rubahn, 1999).

3.1.2 Adsorpsiyon ve Desorpsiyon

- **Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbant yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır (Çubukcu, 2004).

Katı örgü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerinde dengelenmiştir. Ancak katı yüzeydeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler. Yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu durumda bulunan çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (Çubukcu, 2004).

Günümüzde adsorpsiyon, bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Adsorplanan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır. Bunlar, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyondur (Çubukcu, 2004).

Moleküllerin katı yüzeyine tutunması değişik bağlarla olur. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorbant yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma olursa, bu tip adsorpsiyon *fiziksel adsorpsiyon* olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmıştır, adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilir bir değerdir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters

orantılıdır, yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır (Yıldız, 1995).

Eğer adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon *kimyasal adsorpsiyon* olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyonlarınki ile kıyaslanabilir büyüklüktedir, genelde birkaç kilokaloriden 100 kilokaloriye kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon katı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde meydana gelir (Yıldız, 1995).

İyonik adsorpsiyonda ise elektroçekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur (Çubukcu, 2004). Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ard arda görülür.

Sıcaklık, yüzey alanı ve pH çözeltisi adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerdir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleştiği için azalan sıcaklıkla adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon mertebesindedir. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcı boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır (Çubukcu, 2004).

- **Desorpsiyon**

Akışkan fazda çözünen belirli bileşiklerin katı fazdan uzaklaşmasına desorpsiyon denir.

Şiddetli lazer ışığı ile yüzeylerin ışınlanarak uyarıldığı desorpsiyon, çoğu durumda ya termal [Lazer-uyarımlı termal desorpsiyon (Laser-Induced Thermal Desorption)(LITD)] ya da elektronik süreçlerle [Elektronik geçişler ile uyarılmış desorpsiyon ve ayrışım (Desorption or Dissociation Induced by Electronic

Transitions)(DIET)] iyi tanımlanır. Bir elektronik geçişler ile uyarılmış desorpsiyon ve ayrışım veya bir termoiyonik süreçde kaynaklanabilen desorpsiyon, nötral nümunelere neden olmaz, fakat ayrışmış iyonlara neden olabilir (Rubahn, 1999). Desorpsiyon süreci, yüzey plasmon uyarım yoluyla elektromanyetik alan çoğalma etkilerini kapsarsa elektronların emisyonu gibi iyonik (Shea and Compton, 1993) ve nötral üretme verimi (Lee *et al.*, 1993) daha çok arttırılır (Rubahn, 1999). Sıcak taşıyıcı uyarımı yoluyla substrate-mediated desorption mekanizmaları sadece moleküler desorpsiyon için değil aynı zamanda metalik tabakalardan metal atomların desorpsiyonu için de saptanır (Rubahn, 1999).

- **Lazer-Uyarımlı Termal Desorpsiyon**

Bir çok durumda lazer ile adsorbant yüzeyinin ışınlanması adsorbant desorpsiyonuna sebep olur. Bu, adsorbant veya alttabakanın elektronik uyarımı yolu ile doğrudan desorpsiyon mekanizmaları veya dolaylı desorpsiyon mekanizmaları arasındaki ayırım için faydalıdır. Dolaylı mekanizma yolu ile lazer desorpsiyonun en yaygın kullanılan ve araştırılan biçimi, lazer-uyarımlı termal desorpsiyon (LITD) dur ve makroskopik seviyede (Rubahn, 1999)

- yüksek geçici çözünürlük ile yüzey depozisyon ve adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiklerini çalışmaya
- kaplama gradyentlerin belirlenmesi yoluyla yüzey difüzyonunu çalışmaya
- gerçek zamanda yüzey üzerindeki reaksiyon kinetiklerini araştırmaya
- organik polimerler, biyolojik moleküller, C_{60}, yüzeyin reaksiyon ürünleri, vb. gibi kolayca kırılabilen moleküller gaz faz haline ayrıştırılır ve bunlar kütle spektrometrik analiz ["Matriks-yardımlı lazer uyarımlı desorpsiyon ve iyonizasyon (Matrix-Assisted Laser-Induced Desorption and Ionization (MALDI)"] için kullanılabilir bir hale getirmeye

- alttabakanın yüzey yapısını tahrip etmeksizin adsorbantlardan yüzeyleri temizlemeye

olanak sağlar.

10^{12} K/s 'den daha fazla ısıtma hızına sahip nanosaniye pulslu lazerler ile alttabaka yüzeyi aniden ısıtılır. Alttabakanın aniden ısıtılması, bir çok durumda adsorplanan lazer enerjisinin termalizasyonunun desorpsiyon sürecinden daha hızlı işlenmesine neden olur (Rubahn, 1999).

Isıtma zamanı, reaksiyona giren ışınlanmış moleküller için gerekli olan zaman ile mukayese edildiğinde kısa ise, bu durumda desorpsiyon hızı parçalanma hızından daha büyük olabilir. Ni(100) üzerine metanol'un lazer-uyarımlı termal desorpsiyonunu örnek olarak verebiliriz.

Desorpsiyon hızı, yani ısıtma yoluyla Θ yüzey kaplamadaki geçici değişim, E_A aktivasyon enerjisi ile

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \nu_n \Theta^n \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \qquad \textbf{(3.1)}$$

şeklinde tanımlanır. Burada Θ fonksiyon, n desorpsiyon sürecinin mertebesi, k_B Boltzman sabiti, T yüzey sıcaklığı [°K] ve ν_n yüzey potansiyelindeki titreşim frekansıdır ve h Planck sabiti ile

$$\nu_n \approx \frac{k_B T}{h} \qquad \textbf{(3.2)}$$

şeklinde ifade edilir. Atomlar yüzey üzerinde hemen hemen serbest hareket ederlerse bu titreşim frekansının değeri $\approx 10^{13} s^{-1}$ olur. Ayrıca desorpsiyon derecesinin mertebesi önemlidir. Bu mertebe, kritik desorpsiyon basamağına katılan parçacıkların parçalanmasını karakterize eder. Bu mertebe, adsorbant-alttabaka etkileşimine ve yüzey kaplamasına bağlıdır.

Kaplama değişimi, sabit ısıtma hızı dT/dt için seçilen kütlelerde kazancın ölçümü ile belirlenir. Bu nedenle

$$\frac{d\Theta}{dT} = \frac{d\Theta/dt}{dT/dt} \tag{3.3}$$

yazılır (Rubahn, 1999).

Lazer ısıtma durumunda ısıtma hızı sabittir, fakat lazer pulsu süresince güçlü bir şekilde zamana bağlıdır. Toplam kütle kazancını belirlemek için sıcaklık T(t)'deki geçici değişim hesaplanabilir ve denk.(3.1) integre edilebilir. Birinci mertebenin (n=1) desorpsiyon kinetikleri için, yani bağımsız parçacıkların desorpsiyonu ile kütle kaybı,

$$\Theta(t) = \exp\left(-\int_{T_0}^{T(t)} \frac{\nu_1}{dT/dt} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T} \right) dT \right) \tag{3.4}$$

şeklinde elde edilir. Burada ν_1 birinci mertebe için titreşim frekansıdır. İkinci mertebe (n=2) desorpsiyon kinetiklerini gerçekleştirmek için iki tane adsorbant atomlar yüzey üzerinden hareket eder ve yeniden birleşir bir şekilde ayrıştırılırlar.

Düşük ısıtma hızlarına sahip, termal olarak ayrıştırılmış parçacıkların ölçülmüş uçuş-zamanlı(TOF) hız dağılımlarından doğrudan yüzey sıcaklıkları elde edilir. Bu problemin ana sebebi, ayrıştırma adsorbantların akısının (lazer desorpsiyon deneylerinin durumunda ölçülmüş olan değerdir) yaklaşık olarak Gauss-biçimli ısıtmalı lazer demetinin yarıçapına bağlı olarak farklı zamanlarda maksimumlar göstermesidir. Bu arada, lazer demetinin merkezindeki parçacıkların önce ayrıştıkları unutulmamalıdır.

Lazer puls uzunluğunun uygun bir seçimi, yüksek depozisyon hızı elde etmeye imkan verir. Özellikle desorpsiyon kinetikleri ikinci mertebeli ise kısa pulslar ile mukayese edildiğinde uzun pulslar ile daha küçük sıcaklıklarda benzer desorpsiyon verimleri elde edilir. Bunun sebebi uzun pulslarda atomların desorpsiyondan önce yüzeyde daha yüksek yeniden birleşme olasılığına sahip oldukları içindir (Rubahn, 1999).

Laser-uyarımlı termal desorpsiyon, sadece yüzeye göre normal etkileşim potansiyeli hakkında bilgi değil aynı zamanda yüzey boyunca potansiyel hakkında bilgi edinmemize olanak sağlar. Böylelikle adsorbantların hareketliliğine hâkim olunur (Rubahn, 1999).

Yüzey boyunca parçacıkların difüzyonunu ölçmek için sistem, başlangıçta bir desorpsiyon lazer pulsu tarafından denge şartlarının dışına çekilir. Bu lazer pulsu, lazer odaklama çapı içindeki adsorbantları uzaklaştırır. Ayrıştırılmış parçacıklar bir kütle spektrometresi ile dedekte edilirler. Dolayısıyla yüzey boyunca hareket eden parçacık hızı belirlenir.

Yüzey üzerindeki difüzyon hareketinin ölçümü için lazer desorpsiyon metodu prensipte mümkün olan tüm adsorbant yüzey sistemlerine uygulanabilir. Bununla birlikte aşağıdaki şartlar gerçekleştirilirse, yani

(i) difüzyon hızı yayın alanından bağımsızsa

(ii) lazer desorpsiyon sadece bilinen çaplı iyi tanımlanmış yüzey spotuna etkirse

(iii) difüzyon hızları yaklaşık 10^{-8} cm^2s^{-1} 'den daha büyükse

(iv) desorpsiyon hızı, ölçüm periyodu süresince (yaklaşık 100 s) yok sayılabilirse

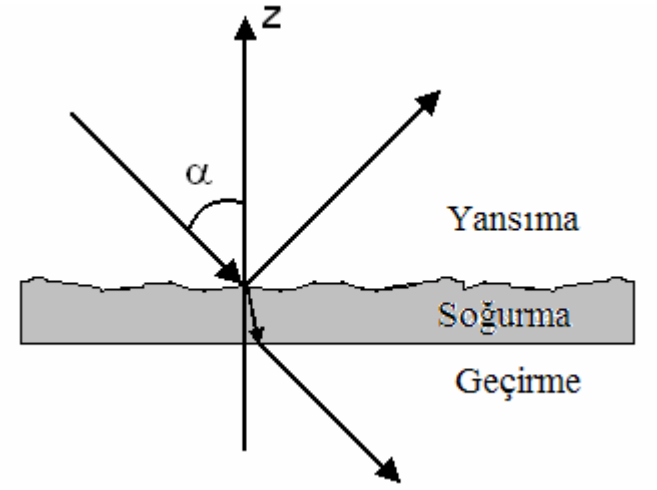
(v) her bir lazer menzilinden sonra özdeş morfolojiye benzer temiz yüzey elde edilirse

ölçümlerin değerlendirilmesi basit olur (Rubahn, 1999). Bu bağlamda lazer spotu içindeki yüzey reaksiyonları, ölçümlerin sonucunu etkileyebilen kritik parametrelerdir. Tüm bu şartlardan dolayı bu metot sadece seçilmiş birkaç sisteme uygulanabilir.

3.1.3 Temel Lazer Yüzey İşleme

- **Soğurma ve Isınma**

Bir lazer demeti, yüzey normaline göre bir α açısı altında alttabakaya çarpar (Şekil 3.2). Gelen demetin bir kısmı yansıtılır, bir kısmı geçirilir ve bir kısmı da soğrulur (Rubahn, 1999).



Şekil 3.2: Bir alttabakaya gelen lazer demetinin davranışı (Rubahn, 1999).

Yansıtıcılık, yansıyan şiddetin gelen şiddete oranıdır (Frensel formülü). Vakum ortamında (kırılma indisi $n=1$), yüzeye normal geliş durumunda ($\alpha=0°$) gelen bir lazer demetinde yansıtıcılık

$$R = \left|\frac{E_r}{E_i}\right|^2 = \left|\frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1}\right|^2 \qquad \textbf{(3.5)}$$

şeklinde yazılır. Burada E_r yansıyan elektromanyetik alan şiddeti, E_i gelen eletromanyetik alan şiddetidir. $\tilde{n} = n' + in''$, kompleks kırılma indisi olmak üzere; n' kompleks kırılma indisinin reel kısmını, n'' ise sanal kısmını göstermektedir. Bu kompleks kırılma indisi ışınlamaya karşı malzemenin tepkisini verir. Homojen soğurma durumunda gelen ışık şiddeti, I, enine alttabaka kalınlığı dz ile

$$\frac{d\mathrm{I}}{dz} = -\alpha \mathrm{I} \qquad \textbf{(3.6)}$$

şeklinde azalır. Bu nedenle lineer soğurma katsayısı α, z-yönünde elektromanyetik dalga şiddetiyle

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 \exp(-\alpha z) \qquad \textbf{(3.7)}$$

şeklinde üstel olarak bozunur. k dalga vektörü ve ω açısal frekansı

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega \tilde{n}}{c} \tag{3.8}$$

ile z-yönünde yayılan düzlem elektromanyetik dalgalar için

$$\mathrm{I} \propto \exp(2i(kz - \omega t)) \tag{3.9}$$

şeklinde yazılabildiğinden α soğurma katsayısı

$$\alpha = \frac{2\omega n''}{c} = \frac{4\pi n''}{\lambda} \tag{3.10}$$

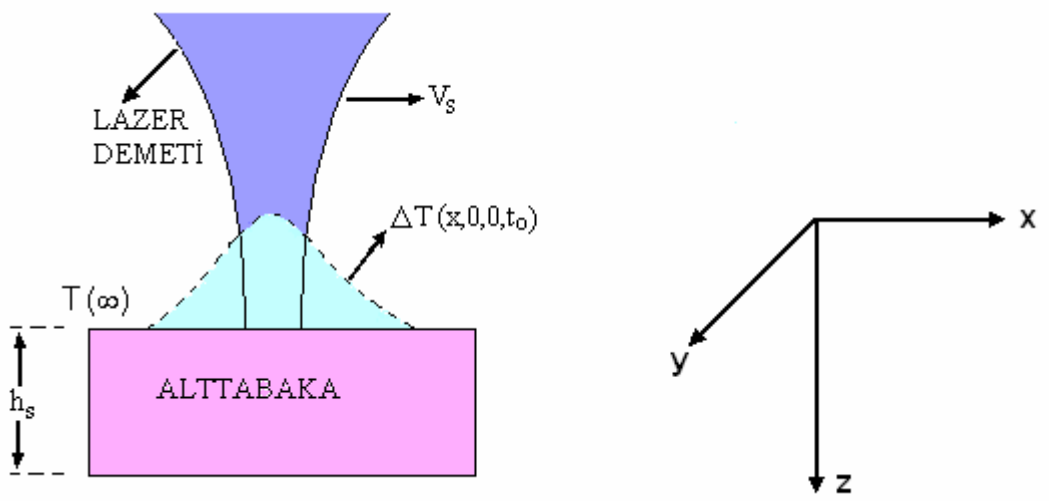
şeklinde elde edilir (Rubahn, 1999). Burada n'', kompleks kırılma indisinin sanal kısmı, λ dalga boyu ve c ışık hızıdır (Pinho, 1998). Pratikte soğurma katsayısı yüzey düzensizliklerinden dolayı metaller için daha küçüktür. Kompleks kırılma indisi, ışığın dalga boyuna bağlıdır (dispersiyon) ve bu nedenle soğurma katsayısı α dalga boyuna bağlı olur. Ayrıca $c/\tilde{n} = \omega/k$, alttabaka içindeki ışığın faz hızıdır (Rubahn, 1999).

Görünür ve infrared spektral bölgede metaller için soğurma katsayısı

$$\alpha \simeq \frac{2\omega_p}{c} \tag{3.11}$$

dalga boyundan bağımsızdır. Burada ω_p, plazma frekansıdır. Özellikle Nd:YAG (λ=1.064 μm) ve CO_2 (λ=10.6 μm) lazerler ile yapılan ışınlamada büyük soğurganlık için $\omega \leq \omega_p$ şartı hemen hemen tüm metaller için gereklidir (Rubahn, 1999).

Şimdi ise alttabakayı bir cw- ya da pulslu lazer demeti ile ışınlandırılan üniform kalınlıklı sınırsız bir alttabaka olarak göz önüne alalım ve kalınlığını h_s ile gösterelim. CW ya da pulslu lazer demeti geniş bir bölge üzerine odaklandırılsın (Şekil 3.3) (Bäuerle, 1996).



Şekil 3.3: h_s üniform kalınlıklı sınırsız alttabakanın dik geliş açısında bir lazer demetiyle ışınlanması (Bäuerle, 1996).

Şekil 3.3'de h_s üniform kalınlıklı sınırsız alttabaka dik geliş açısında bir lazer demetiyle ışınlanır. Koordinat sisteminin orjini yüzey üzerinde lazer demetinin merkezindedir. $\upsilon_s \neq 0$ ise koordinat sisteminin orjini ya alttabaka ile ya da lazer demeti ile sabitleştirilir. z= 0 ve z-yönü boyunca yüzey üzerindeki lazer uyarımlı sıcaklık artışı noktalı çizgiyle çizilmiş eğriler ile gösterilir. Artan odak genişliği $2w$ ile sıcaklık dağılımı geniş bir hal alır. Geniş alan (üniform) ışınlanmasında sıcaklık, z = sabit düzlemleri içinde üniformdur.

Sınırlandırılmış ışınlamada soğrulmuş lazer ışığı bir ΔT(x, t) lokal sıcaklık artışına yol açar. Bu ΔT(x, t), denk.(3.12) 'de verilen

$$\rho(T)c_p(T)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \nabla\left[\kappa(T)\nabla T(x,t)\right] + \rho(T)c_p(T)\upsilon_s\nabla T(x,t) = Q(x.t) \quad \textbf{(3.12)}$$

ısı denklemi çözülerek hesaplanabilir. Burada $\rho(T)$, kütle yoğunluğu ve $c_p(T)$, sabit basınçta özgül ısıdır. υ_s , Q [W/cm^3] ısı kaynağı ile ilgili alttabakanın hızı; κ ise termal iletkenliktir.

Sıcaklık ve dalga boyuna bağlı olan yansıtma katsayısı gelme açısına, lazer demetinin kutuplanmasına ve alttabakanın kalınlığına da bağlıdır. Optik nüfuz derinliği, ℓ_s, alttabakanın kalınlığından çok çok küçük ise alttabakanın kalınlığına

olan bağımlılık ihmal edilebilir. Diğer taraftan ℓ_s alttabakanın kalınlığından büyükse, yani $\ell_s > h_s$ ise, lazer ışığının çoklu yansımalarından dolayı girişim olayı önemli olabileceğinden yansıtma katsayısı ve soğurma katsayısı h_s'e bağlı olacaktır. Şekil 3.3 alttabaka içindeki çoklu yansımalar ihmal edilerek çizilmiştir (Bäuerle, 1996).

Soğrulan lazer gücü $(1-R)P_{h_S} t_P = P_a t_P$, h_s kalınlıklı alttabakayı ısıtmak için kullanıldığından ve alttabakanın iç enerji değişimi ΔU, doğrudan soğrulmuş lazer gücü $P_a t_P$'den kaynaklandığı için ve soğrulmuş V hacmi boyunca ΔT sıcaklık değişimiyle orantılı olduğu için ısıtılmış tabakadaki ortalama sıcaklık artışı

$$\Delta T \approx \frac{P_a t_P}{c_p \rho V} \tag{3.13}$$

şeklinde yazılır. Burada P_a birim zamandaki soğrulan güç ve t_p ısıtma zamanıdır. $\ell_s >> h_s$ için ışık soğurması, ℓ_s karakteristik uzunluğuyla sıcaklık profilinin eksponansiyel bozunmasına sebep olur. Bu nedenle sıcaklıktaki artış, lazerin yarıçapı w ve malzemenin yoğunluğu ρ ile

$$\Delta T \approx \frac{P_a t_P \alpha \exp(-\alpha z)}{\pi c_P \rho w^2} \tag{3.14}$$

şeklinde yazılır. Sıcaklık değişimindeki bu artış, lazer ve sıcaklık sensörü arasındaki artan mesafe ile azalır.

Soğrulmuş lazer gücünün bir sonucu olarak artan sıcaklık ile metalin iletkenliği azalır ve dolayısıyla daha fazla lazer gücü soğrulur, sıcaklık daha fazla artar. Isıyı açığa çıkaran süreçler (özellikle radyasyon) hesaba katılırsa soğurganlık, metalin erime sıcaklığı altındaki sıcaklıkla lineer bir şekilde artar. Tabakanın soğurganlığının mutlak değeri lazer ışığının dalga boyuna bağlıdır.

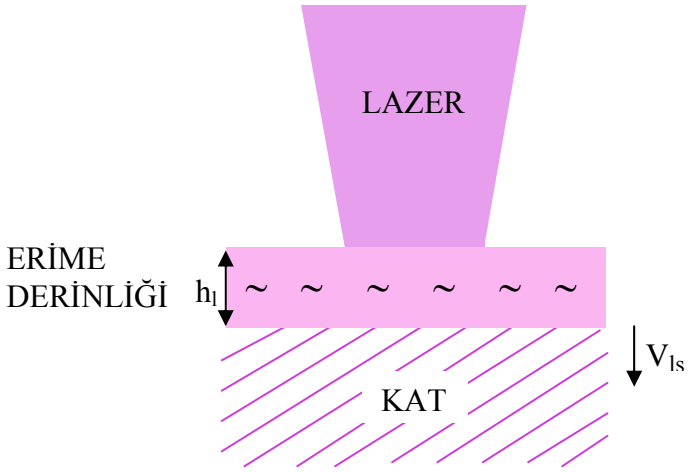
Lazer-ısıtmanın endüstriyel uygulamaları, özellikle iyi lokalize edilmiş noktalarda, yüksek sıcaklıklarda (yüksek çiftlenim verimlerinden ve büyük enerji yoğunluklarından dolayı) ve yüksek soğurma hızlarında yapılabilir (Rubahn, 1999).

- **Erime ve Buharlaşma**

Yüzey eritme, geleneksel ve kimyasal lazer sürecinin bir çok tipini kapsar. Örnek verecek olursak yüzey homejenleştirme, mikro yapı arıtma, cam formasyonu, gözenekli malzemeleri lehimleme, alaşımlama, yüzey sertleştirmenin bazı tipleri, seçici lazer sinterleme, yüzey cephe kaplaması, oyma ve markalamanın bir çok çeşidi, lazer kaynaklama, aşındırıcı lazer matching, lazer-kimyasal aşındırma ve depozisyonun bazı tipleri, lazer katkılama ve sentezinin bir çok çeşidi verilebilir (Bäuerle, 1996).

Numunelerin difüzyonunu ve malzeme bileşenlerinin karışımını içeren lazer-uyarımlı yüzey modifikasyonlarının tüm çeşitleri ile süreç oranları yüzey eridiği zaman arttırılır. Bazen yüzey-eritmeyi gerçekleştirmeye yönelik problemler vardır. Bu problemler, çoğunlukla yüzey morfolojisindeki ve fiziksel özelliklerdeki sıcaklık bağımlı değişimlerden ve geri beslemenin değişik türlerinden kaynaklanır. Bir çok sistemler için lazer parametreleri bölgesi küçüktür. Bu lazer parametreleri önemli yüzey zararı vermeksizin kontrollü eritme için kullanılabilir. Mekanik gerilmelerden kaynaklanan yüzey ergimesi ve çatlaklar sık sık gözlenir (Bäuerle, 1996).

Açıkça malzeme eritme, lazer kaynaklamada bir ön koşuldur. Süreç çoğunlukla buharlaştırmanın yerine sıvı-faz çıkarmaya dayandırılır. Böylelikle önemli buharlaştırmaya sebep olmayan lazer demet şiddetleri dikkate alınır. τ_ℓ zamanlı tek dikdörtgen lazer pulsu ile üniform bir şekilde ışınlanan yarı sonsuz bir alttabakayı göz önüne alalım (Şekil 3.4). Burada malzeme buharlaşması ihmal edilir.



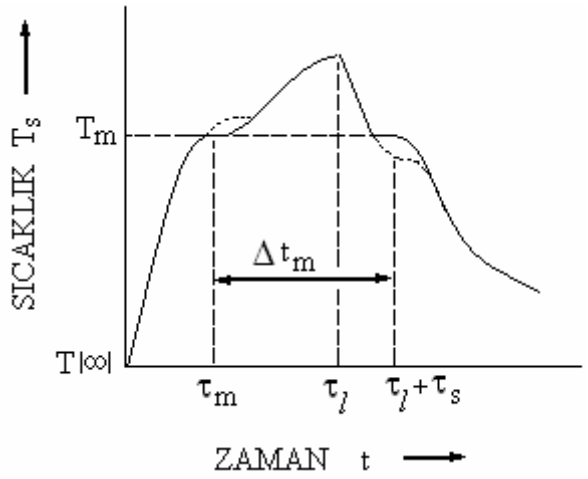
Şekil 3.4: Geniş-alan lazer-etkilemeli yüzey erimesi. Erime derinliği h_ℓ ile ve sıvı-katı arayüzeyinin hızı $\upsilon_{\ell s}$ ile gösterilir.

$T_s \equiv T(z=0)$ yüzey sıcaklığının geçici davranışı Şekil 3.5'de şematik olarak gösterilmektedir. T_s yüzey sıcaklığı, bir $\tau_m(0)$ erime zamanında (denge) erime değerine, T_m, ulaşır. Bu durum ΔH_m erime entalpisi ile ilişkilendirilir ve erime soğrulmuş lazer ışığı ile sağlanır. $\tau_m(h_\ell)$ zamanından sonra yüzey h_ℓ erime derinliğine eritilir. Erime cephesi ısı cephesine eşit olduğu zaman T_s daha fazla artar. T_s'deki maksimuma τ_ℓ lazer-puls süresinde ulaşılır. $t > \tau_\ell$ süresinde sistem, τ_s zamanı içerisinde soğur ve yeniden katılaşır. Lazer-malzeme sürecinin bir çok durumunda ısıtma ve soğutma döngüleri öyle kısadırlar ki, metaller dışında, katı fazın aşırı ısıtması ve sıvı-fazın aşırı soğutması önemli bir hal alır (noktalı çizgili eğriler). Açıkça T_s'nin tam geçici davranışı, malzemeye, şiddete, lazer pulsunun süresine ve biçimine, konveksiyon akısına ve uygun ise ortam maddesinin tipine bağlıdır. Bir çok uygulamalarda yüzey eridiği zaman Δt_m ergime zamanı değişimi özellikle ilginç olur. Bu zaman aralığı, τ_m erime zamanına bağlıdır ve böylece süreçte gerekli olan erime derinliğine de bağlı olur (Bäuerle, 1996).

Nümerik hesaplamada yüzey sıcaklığı T_s, erime sıcaklığı T_m'e ulaşırsa bu durumda erime sıcaklığı etkin özgül ısı ile birlikte hesaba katılabilir.

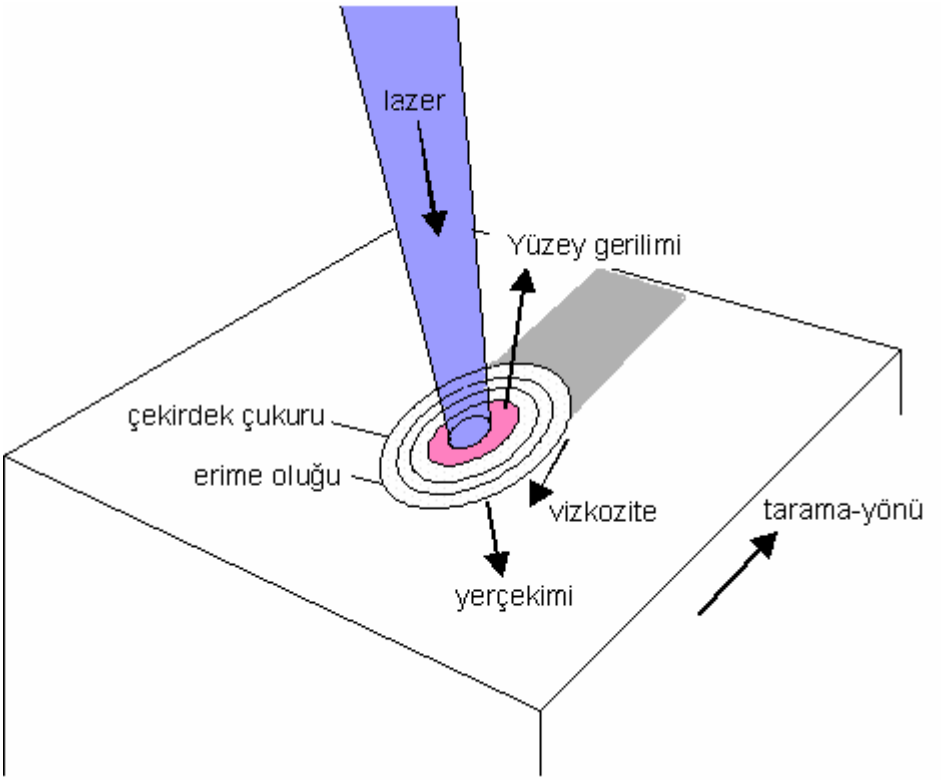
$$c_P(T) = c_{P0} + \frac{\Delta H_m}{\Delta T_m} \tag{3.15}$$

Burada ΔH_m ergime ısısıdır ve $\Delta T_m = T - T_m$' dir (Rubahn, 1999).



Şekil 3.5: τ_l süreli dikdörtgensel tek lazer pulsu tarafından uyarılmış malzemenin yüzey sıcaklığını zamana bağımlılığı. τ_m, T_m erime sıcaklığına ulaşılan zaman, τ_s ise yeniden katılaşma zamanıdır (Bäuerle, 1996).

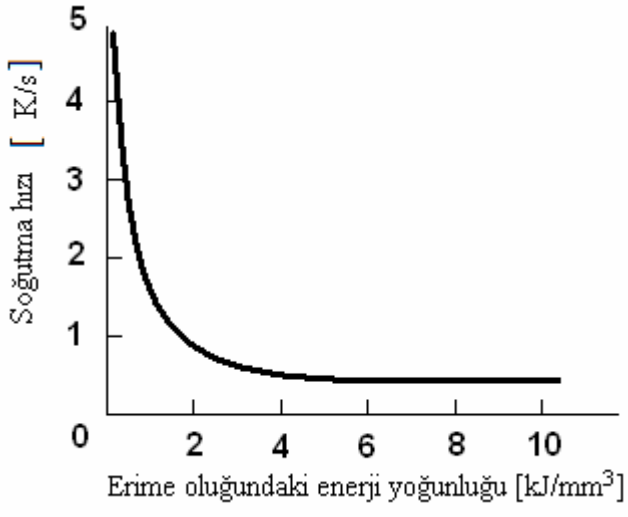
Yüzey sıcaklığı erime sıcaklığını aşarsa erime oluğu üretilir (Şekil 3.6). Soğutma hızı ise sadece nümerik olarak elde edilebilir. Şekil 3.6' de erime oluğunu etkileyen kuvvetler gösterilmektedir. Buhar ve foton basıncı doğrudan lazer demeti tarafından üretilir ve tarama yönünde akan erimeyi zorlarlar. Erime viskositesi, daha soğuk bölgelerin yönünde artar ve yer çekimi kuvveti aynı yönde etkiler. Yüzey gerilimi daha soğuk bölgelerin yönünde malzemeyi koparma eğilimindedir. Erime oluğu tarama yönünde uzatılır ve diğer taraftan, bir "yönlendirilmiş dalga" üretilir. Lazer ışığının genlik dalgalanmaları ve numune malzemesinin düzensizliklerinden dolayı tüm bu kuvvetler, girdaplara ve güçlü konveksiyon olayına sebep olur (Rubahn, 1999). Lazer ışığının hareketi altında yüzey eritme sıvı tabaka içerisinde konveksiyon akılarının uyarımıyla oluştuğu için böyle konveksiyon akıları önemli bir rol oynar veya malzeme aktarımındaki rol, yüzey katkılama, yüzey alaşımlama, vs. gibi bir çok lazer sürecine dahil edilir (Bäuerle, 1996).



Şekil 3.6: Yüzeyi etkileyen kuvvetler ile lazer-uyarımlı erime oluğu. Numune, sabit lazer ile taranır (Rubahn, 1999).

Birçok durumda yüzey eritme ve konveksiyon, yüzey deformasyonlarında ve yeniden katılaştırılmış malzemenin yapısal ve kimyasal heterojenleşmesine sebep olur. Lazer demetinin merkezi etrafındaki yüzeyin biçimi malzemenin termal genleşmesi ve sıvının yüzey gerilimi ile belirlenir (Bäuerle, 1996).

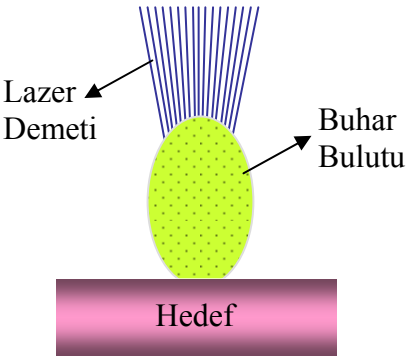
Lazer-uyarımlı enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak erime oluğu merkezinin soğutma hızı Şekil 3.7'da gösterilir. Soğutma hızı yükseldikçe malzeme sertleşmeye başlar. Enerji yoğunluğu, gereğinden çok yüksek ise faz geçişleri fazla zaman alır ve malzeme yavaşça katılaşır. Ayrıca erimiş bölge çok büyüktür. Bu bölgenin büyük olması, etkin bir sertleştirme sürecine zarar verir. Lazer-uyarımlı eriyiği sertleştirmek için bazı problemlerle karşılaşılır. En önemli problem, soğurganlığı arttırmaya yardım eden başlangıçtaki soğutmanın yok olmasıdır. Ayrıca, lazer odağının içinde merkez yoğunluğuna kadar lazer ışığının soğurmasını arttıran bir plazma üretir (Rubahn, 1999).



Şekil 3.7: Lazer-uyarımlı enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak erime oluğu merkezinin soğutma hızına bağlılığı.

Lazer eritmenin endüstriyel uygulamaları, sertleştirmenin yanı sıra yüzey yapılandırma ve lehimleme, yüzey alaşımlama ve nitrürleme, melt quenching, kaynaklama, lazer sıvı-faz epitaksiyal büyütme [laser liquit-phase epitaxy (LPE)] ve laser-CVD uygulamalarıdır (Rubahn,1999).

Malzemeyi buharlaştırma da ise lazer şiddeti yeterince yüksek olmalıdır. Bu durumda buhar bulutu içindeki numunenin yoğunluğu güçlü bir şekilde artar (Şekil 3.8). Buhar; klastırlardan, moleküllerden, atomlardan, iyonlardan ve elektronlardan oluşur.



Şekil 3.8: Lazer-etkilemeli yüzey buharlaştırma.

Numune yüzeyindeki buharlaşma tüm sıcaklıklarda meydana gelir, fakat T_b kaynama noktası yakınlarında daha güçlü olur (Pinho, 1998). Buharlaşma oranı, sıvının doymuş buharı (normal buharlaşma) ile termal dengede olduğu varsayımı

yapılarak Clausius-Clapeyron denkleminden bulunabilir (Amoruso *et al.*, 1999). Bu oran

$$M_{evp}(T) = P(T)\left(\frac{m_s}{2\pi k_b T}\right)^{1/2} \tag{3.16}$$

şeklinde yazılır. Burada $P(T)$ buhar basıncı, m_s numune malzemesinin atom kütlesi ve k_B Boltzmann sabitidir. Bu orandan toplam ablasyon derinliği, $\rho(T)$ buhar yoğunluğu ile

$$z = \int_0^{\infty} \frac{M_{evp}(T)}{\rho(T)} dt \tag{3.17}$$

şeklinde elde edilir çünkü sıcaklık zamana bağlıdır (Pinho, 1998). Excimer lazer pulsları için bu derinlik puls başına 0.1 nm'dir. Bu değer malzemenin bir tek tabakasından daha az çıkartıldığını gösterir. Gerçek deneyler, 308 nm' de Al ve Cu içindeki ablasyon derinliğinin 1 μm' de olduğunu gösterir. Bu değer, denge buharlaşmasından başka süreçlerin meydana geldiğini gösterir (Pinho, 1998). Sing ve arkadaşları (1990), lazer demetinin sınırlı ablasyon derinliğinden dolayı metallerde yüzey altındaki ısınmanın daha yüksek ablasyon derinliklerine yol açabildiğini gösterdi. Bu hesaplamalarda, yüzey altındaki ısınma, yüzey yoğunluğu ve altyüzey sıcaklığının yüzey sıcaklığından daha büyük olduğu yaklaşık 0.2 μm Si hedeflere ait soğurma katsayısı ile artar (Pinho, 1998). Bu artış malzemenin patlayıcı bir tarzda ayrılmasına neden olabilir ve bu nedenle de ablasyon derinliğini arttırır. Diğer bir olasılık ise daha fazla bir etki ile numunenin deri kalınlığı içinde erimiş bir tabakanın oluşmasıdır. 1996 yılında Duley, 10^{13} Wm^{-2} ve FWHM=30 ns'li bir excimer lazer pulsu için Al' daki erime derinliğini ~2.1 μm olarak tahmin etti. Bu tahmin deneysel olarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir. Bu tür bir karşılaştırma sıvı oluşumu içinde uzaklaştırılan malzeme ablasyon sürecini baskın hale getirir (Pinho, 1998).

Bunlarla birlikte bazı durumlarda ve yüksek lazer akılarında patlayıcı-tipi buharlaşma mekanizmaları gözlendi (Song and Xu, 1998). Nanosaniye lazer-katı etkileşiminde Kelly and Miotello (1996) ve Miotello and Kelly (1995) tarafından

uygulanan farklı buharlaştırma mekanizmalarının detaylı analizi, yeterince yüksek lazer akıları için farklı patlamanın (veya patlayıcı kaynama) meydana geldiğini göstermiştir. Hedef sıcaklığı, malzemenin termodinamik kritik sıcaklığı T_c' e yakın bir değere ulaştığı zaman (yani $T \approx 0.90\,T_c$ için), bu mekanizma homojen çekirdeklenmeyi içerir. Sonuç olarak, hedef yüzeye yakın olan bölge, çok kısa bir zaman içerisinde çok ısıtılmış sıvıdan buhar ve sıvı damlacıklarının bir karışımına doğru hızlı bir geçişe uğrar (Amoruso *et al.*, 1999).

Buhar basıncı, sıvı-buhar dengesi varsayılarak Clausius-Clapeyron denkleminden

$$P(T) = P(T_b)\exp\left[\frac{L_V}{k_b}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad \textbf{(3.18)}$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada $P(T_b)$ kaynama noktasındaki basınç, L_V buharlaşma ısısıdır. Buhar yoğunluğu ise

$$\rho(T) = \frac{P(T)m_s}{k_b T} \qquad \textbf{(3.19)}$$

şeklinde bulunabilir. Çıkartılmış malzemenin buharlaşma hızının termodinamik denge altında meydana geldiği varsayılabilir. Termal enerjiye eşit olan kinetik enerji buhar hızını

$$u(T) = \sqrt{\frac{2k_b T}{m_s}} \qquad \textbf{(3.20)}$$

verir. Bu nicelikler güçlü bir şekilde lazer pulsuna ve numune malzemesinin özelliklerine bağlıdır. Sökülen bu malzeme, lazer ile deposit edilmiş ısının bir miktarını soğurduğu için numuneyi soğutur. Yüzey dışında kütle akısı $\rho(T)u(T)$ dır. Bu durumda çıkartılmış malzemenin buharlaşma enerji akısı

$$EF = \rho(T)u(T)L_V \qquad \textbf{(3.21)}$$

olarak yazılır. Burada L_V , buharlaşma ısısıdır (Pinho, 1998).

Lazer-katı etkileşimlerinin temel karakteristiklerini anlamak için enerji balans etmenlerine dayalı numune yaklaşık hesaplamaları uygulanabilir. Bu hesaplamalar, buharlaşmada lazer akı eşiğinin büyüklüğünün ve lazer akısına bağlılık gibi puls başına buharlaştırılan malzeme miktarının bir tahminine olanak sağlar (Amoruso *et al.*, 1999).

3.2 Ablasyon

Katı bir yüzeyden numune sökülmesi işlemi ablasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu sökme işlemi yüzey üzerine uygun geometride odaklanan lazer demetiyle yapılırsa *lazer ablasyon* olarak tanımlanır. Sökülen bu numuneler iyon veya nötral formda olabilir. UV lazer uyarımlı ablasyonun ilk gözlemleri 1982 yılından daha öncelerine uzanır (Srinivasan and Mayne-Banton, 1982; Rubahn, 1999) ve geleneksel çözünme teknikleriyle mukayese edildiğinde birçok avantaja sahip olmasının yanı sıra kavramsal olarak basit ve anlaşılır bir yöntemdir (Russo *et al.*, 2002). Kısa-yoğun lazer pulsları yardımı ile yüzeyden madde uzaklaştırma işlemi ise *pulslu-lazer ablasyon* olarak tanımlanmaktadır. Literatürde lazer-destekli buharlaştırma ve lazer sökme terimleri sık sık kullanılır. Yüzeyden malzeme sökme işlemi denge durumundan uzak bir yapıda gerçekleşen bir işlemdir ve termal ve termal olamayan mekanizmalara dayanmaktadır. Dolayısıyla lazer ablasyon terimi sürece katılan termal süreçler içerisinde önemli bir model ortaya koyması bakımından ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Pulslu lazer ablasyon, puls süresince ablasyona tabi tutulan hacmin dışına uyarma enerjisinin harcanmasını engelleyecek bir mekanizma sunar. Pulslu lazer ablasyon temel olarak termal, fotofiziksel ve fotokimyasal ablasyon şeklinde üç kategoriye ayrılmaktadır (Bäuerle, 1996) ve bu mekanizmalar lazer akısına bağlıdır (Di Palma *et al.*, 1995).

Termal (pyrolitik) ablasyon lazer-uyarımlı ısıtma ve buharlaşmaya dayalı bir süreçtir. Bu sistemde uyarma enerjisi kaybı çok hızlıdır ve detaylı uyarma mekanizmaları ilgisiz bir hal almaktadır (Bäuerle, 1996).

Fotofiziksel ablasyon sisteminde, termal olmayan uyarımlar doğrudan ablasyon oranını etkiler. Bu sistemde, elektron-deşik çifti, elektronik olarak uyarılmış numuneler enerji transferinden önce yüzeyi terk eder (Bäuerle, 1996).

Fotokimyasal (fotolitik) ablasyon sistemi, hem foto ayrışma hem de bozukluk veya safsızlıkları üzerinde dolaylı enerji transferiyle termal olmayan bağ kırılması sistemine dayanmaktadır (Bäuerle, 1996).

Bu üç kategoriye ilaveten bir de termo- ve fotomekanik ablasyonda vardır. Basınçların sebep olduğu ablasyon mekanik ablasyon olarak tanımlanır. Bu basınçların termal etkilerden (termal genleşme, buharlaşma, termal olarak üretilmiş bozukluklar, vs.) kaynaklandığında *termomekanik* ablasyon, termal olmayan etkilerden (direk bağ kırılmasından kaynaklanan genleşme, termal olmayan bozukluk oluşumu, vs.) kaynaklandığında *fotomekanik* ablasyon olarak tanımlanır.

Kısa-yoğun pulslu lazer ablasyonuna tabi tutulan maddelerin hemen hepsinden, lazer akısının (fluence) bir $\phi = \phi_{eşik}$, $\phi < \phi_{eşik}$ ve $\phi > \phi_{eşik}$ kategorilerine ayrılabildiği iyi bilinir. Organik maddeler çoğunlukla maddenin soğurma katsayısına bağlı olarak $0.01 \leq \phi_{eşik} \leq 1$ J/cm^2 eşik akısıyla ablasyona maruz kalmaktadır (Bäuerle, 1996).

Lazer akısı eşik değerinin altında olduğunda ($\phi < \phi_{eşik}$), malzeme sadece termal olarak ablate edilir. 193 nm ışık ile termal olmayan ablasyon PMMA (polymethylen methacrylate), PI (polyimide, "kapton"), polycarbonate, PTFE (polytetrafluoroethylene, "Teflon"), vs. gibi polimerlerde (Rubahn, 1999) ve aynı zamanda yapısındaki değişimlerde, bozuklukların üretiminde ve bir veya birkaç bileşenli malzemelerde sık sık gözlenir (Bäuerle, 1996).

Heitz ve arkadaşları (1990), KrF-lazer ışığı ile (100) MgO alttabakaların üzerinde oluşturulmuş $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) filmlerin davranışını gözlemlediler

(Bäuerle, 1996). $\phi<0.04$ J/cm^2 'lik akılarının film hasarına sebep olmadığını, 0.04 J/cm$^2<\phi<$ 0.27 J/cm^2 aralığında olduğunda yüzey hasarının olmadığını gözlemlediler. Bu yüzey hasarı oksijen ve bakır miktarlarının küçük bir tüketimi ile anlaşılır. Akı, $\phi\geq0.27$ J/cm^2 olduğunda ise stokiyometrik olmayan ablasyonun ve $\phi>\phi_{eşik} \approx 0.75$ J/cm^2 olduğunda ise stokiyometrik ablasyonun başladığını gözlemlediler. Yüzey hasarının/ablasyonun farklı bölgelerine karşılık gelen lazer akıları özel maddeye ve lazer parametrelerine bağlıdır (Bäuerle, 1996).

Enerji soğurmadaki bir artış eşik akısında bir azalmaya neden olur. Böylece çok-puls ablasyon için $\phi_{eşik}$, tek-puls belirli birçok pulsdan sonra başlar (Bäuerle, 1996). Soğurma gibi yansıtma katsayısı da değişen geçici elektron yoğunluk dağılımından dolayı puls süresince değişir (Choi and Grigoropoulos, 2002).

Diğer karakteristik özellik, τ_ℓ darbe süresi ile $\phi_{eşik}$'deki azalışdır. Daha kısa puls ile uzaysal uyarma enerjisi kaybı azaltılır ve $\phi_{eşik}$'e daha düşük akılarda ulaşılır. Bu gözlem hem ısı nüfuz derinliğindeki azalışa hem de lineer olmayan uyarım yüzünden soğurma katsayısındaki artış ile ilişkilendirilebilir. Eşik akısı üzerindeki lineer olmayan optik uyarımların etkisi özellikle geniş band-aralıklı metaller veya optiksel olarak güçlü lineer olmayan metaller için önemli olur (Bäuerle, 1996). Metaller üzerindeki nanosaniye lazer pulsları için lazerin nüfuz derinliği ısı difüzyon derinliğinden çok daha azdır. Dolayısıyla lazerden gelen radyasyon enerji akısı, yüzeyde bir kaynak terim olarak incelenebilir. Lazer akısı arttıkça ablasyon derinliği artar, fakat plazma içerisinde lazer soğurması olmazsa ablasyon derinliği daha da artar (Lunney and Jordan, 1998).

Değişen gaz bileşeni ablasyon derinliği üzerinde oldukça az etkiye sahiptir. Örneğin küçük kütleli olmasından dolayı argon (Ar) gazı şok dalganın gerisinde plazma basıncını arttırır. Bu etki, yüzey üzerindeki çöküntü oluşum miktarını arttıran etkidir, çünkü buharlaşmış malzeme hedefe daha yakın tutulur ve bu nedenle ablasyon derinliği azalır. Helyum (He) gazı durumunda ise ablasyon derinliği daha büyüktür, çünkü helyum daha küçük kütleye sahiptir ve bu nedenle daha az çöküntüye neden olur (Pinho, 1998).

Ablasyon oranı ya lazer puls başına ablate edilen tabaka kalınlığı ya da puls başına ortalama ablasyon hızıyla belirlenmektedir. Ablasyon oranı foton enerjisi, lazer akısı ve odak noktasındaki demet genişliği, ısı veya optik işleme derinliği, buharlaşma entalpisi, iç basınç gibi parametrelere bağlıdır. Olukların genişliği lazer pulslarının sayısından bağımsızdır, fakat artan akıcılık ile artar. Odaklanan lazer demeti ablasyonun gerçekleştiği noktada belli hacimden madde uzaklaşmasına sebep olur ve kullanılan puls sayısı etkinin derinliğini arttırır-genişliğini etkilemez, fakat lazer akısı etkinin genişliği üzerinde oldukça etkin bir parametredir. Bunun yanı sıra, odak noktasındaki spot hacmi ($2w$) oluşturulan desenin genişliğini ve plazma demetinin genişlemesini belirlemektedir.

Ablasyon oranları daha küçük spot hacimleri için daha büyüktür. Yaklaşık 80 μm'lik bir "doyum" değeri üzerinde ablasyon oranı, w lazer yarıçapından bağımsız hale gelir. Ablasyon oranının w 'ya bağımlılığı nanosaniye veya daha kısa lazer pulsları için bazı maddelerde ortaya konmuştur. Bu etki, genişleyen plazma bulutu içerisinden geçen lazer radyasyonunun zayıflamasından kaynaklanır (Bäuerle, 1996).

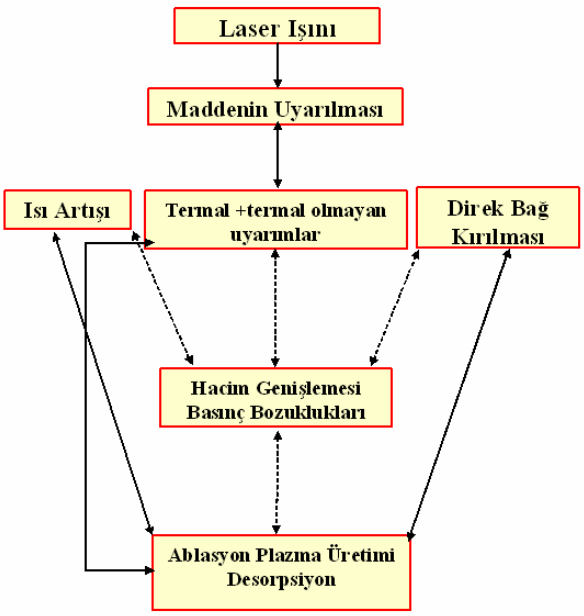
Yüzey mikro-işlemedeki pulslu lazer ablasyon uygulamaları için en önemli sorunlardan biri lazer pulsu süresince ablate edilen hacmin ötesinde madde hasarının genişlemesidir. Gözlenen farklı hasarlar arasında bozukluk oluşumu, morfoloji ve kimyasal bileşimindeki değişmeler, madde bozunumları, erime için izler, çatlaklar, çapak oluşumu, yapraklanma, vs. vardır. Ablasyon sürecinin sebep olduğu hasarın tipi ve derecesi, lazer parametreleri ve malzemenin özel mikroyapısı, safsızlığı, iç basıncı, vs. özelliklerine bağlıdır. Çoğu durumda madde hasarı ya lazer dalga boyuna veya madde katkılama yoluyla artan soğurma gücü ile ya da/ve azalan lazer puls genişliği ile azaltılabilir. Böylelikle hasarlı bölgenin genişliği soğrulmuş lazer enerjisinin yerini belirleme derecesiyle ve bu nedenle ısı difüzyon uzunluğu ve optik nüfuz etme derinliği ile ilişkilidir (Bäuerle, 1996).

Uygulamalarda önemli bir diğer nokta, ablasyona maruz kalan yüzeyin düzgünlüğüdür. Birçok madde üzerinde yapılan uygulamaların sonuçlarına göre akı hemen $\phi_{eşik}$ değerinin üzerinde ise kabaca bir yüzey deseni elde edilebilmekte,

ancak daha yüksek akılar veya daha kısa pulslarla daha düzgün işleme yapılabilmektedir. Bu sonuçlar ise UV veya görünür bölgede kısa pulslu lazerlerin uygulama önemini net bir şekilde ortaya koymaktadır (Bäuerle, 1996).

Ortam atmosferi de ablate edilen yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Reaktif atmosfer, ablate edilen yüzeyin kimyasal bileşenini değiştirebildiğinden pulslu-lazer depozisyonda özellikle önemlidir. Reaktif olmayan atmosfer ise numunelerin aktarımını, ablasyon oranını ve çöküntü oluşumunu etkiler (Bäuerle, 1996). Yapılan deneylerde, bu yüzey yapılarının iç gerilme, girişim, thermocapillary dalgalar ile ilişkili olduğu gözlendi (Luk'yanchuk *et al.*, 1993).

Ablasyon mekanizması bütün bu dinamiklerin ışığında Şekil 3.9'de verilen diyagramda özetlenebilmektedir (Bäuerle, 1996).



Şekil 3.9: Lazer ablasyonda muhtemel süreçler.

Ablasyon süreci tek veya çok fotonlu uyarma işlemiyle başlamaktadır. Uyarma enerjisi ani bir şekilde ısıya dönüşmektedir. Isıdaki artma maddenin optik özelliklerini ve dolayısıyla soğrulan lazer gücünü değiştirmektedir. Termal alan ve optik özellikler arasındaki bu çiftlenim (bağlantı) çift taraflı ok ile şekilde gösterilmektedir. Isı artışı yüzeyde erime meydana getirerek veya erime olmaksızın (termal) madde ablasyonu (buharlaşma) sonucunu doğurur.

Diğer taraftan, diyagramda diğer bir mekanizma da kesikli çizgilerle belirtilmektedir. Bu mekanizmalarda, sıcaklık artışı, patlama tipi bir ablasyonun meydana geldiği basınçları uyarır. Basınçlarda yine maddenin optik özelliklerini ve lazerin sebep olduğu sıcaklık artışını değiştirir. Bu durumda termal etkilerden kaynaklanan bozukluklar da oluşabilir.

Eğer foton enerjisi yeterince büyükse, lazer uyarma işlemi direk bir bağ kırılmasına sebep olabilir. Bunun sonucunda tek atom, molekül, klastır veya parçalar yüzeyden desorb olabilir. Bunun yanı sıra, fotokimyasal olarak ayrışmış olan bağlarda olduğu gibi ışıkla uyarılan deformasyonlar ablasyonla sonuçlanacak baskılar (mekanik ablasyon) ortaya koyabilir. Bu direk ve dolaylı mekanizmaların her ikisi de yüzey sıcaklığında herhangi bir değişiklik meydana getirmeksizin gerçekleşebilir. Dolayısıyla bu süreç fotokimyasal ablasyon olarak adlandırılmaktadır.

Hem termal hem de termal olmayan mekanizmaların toplam ablasyon oranına katkı yaptığı süreç fotofiziksel ablasyon olarak tanımlanır. Dolayısıyla, termal ve fotokimyasal ablasyon süreçleri fotofiziksel ablasyon sürecinin iki özel durumudur.

Elektronik olarak uyarılmış bir sistemin uyarılmış seviyedeki hayat süresinin veya bağ kırılma hayat süresinin numunelerin toplam uyarma enerjisinin ısıya dönüşmesinden önce yüzeyden desorbe olacak kadar uzun olduğu bir sistem bu duruma bir örnek olabilir. Desorpsiyon süreci ısı artışıyla arttırılabilir.

Özet olarak uzun dalga boylu radyasyon moleküler bağı titreşim seviyeleri boyunca uyararak termal ve kimyasal ablasyon süreci olasılığını arttırırken, kısa dalga boylu lazer radyasyonu direk bağ kırılma olasılığını arttırmaktadır.

Termal veya termal olmayan bir şekilde üretilen bozukluklar, basınç ve hacim değişimleri tüm süreci etkileyebilir (Bäuerle, 1996).

Ablasyon safhasının başlarında (500fs altında) gözlenen bir diğer olay ise elektrostatik ablasyon mekanizmasıdır (Choi and Grigorupoulos, 2002). Dışarı atılan elektron, iyon bağlanma enerjisini aştığı zaman yüzey elektron emisyonu ile oluşturulmuş güçlü bir elektrik alan yüzeyden iyonları koparabilir (Stoian *et al.*, 2000). Bununla birlikte üretilen elektrik alan yüksek taşıyıcı hareketliliğinden dolayı eletrostatik malzeme uzaklaştırmada yetersiz kalır (Stoian *et al.*, 2002).

Pulslu lazer yüzey işleme tekniği, yüzey maskelenerek lazerin doğrudan yüzeye odaklanması veya lazerin yansıtılmasıyla ortaya konulabilmektedir. Bu uygulama özellikle inorganik yalıtkanlar, yarı-iletkenler, organik polimerler ve biyolojik maddelerde ortaya konmuş ve etkileri oldukça iyi bilinmektedir (Bäuerle, 1996).

UV lazer ablasyon sürecinin fiziksel mekanizmasının daha fazla incelenmesi için polimer yüzeydeki sıcaklığın deneysel olarak belirlenmesi önemlidir. Böyle bir sıcaklığın belirlenmesinin bir yolu, ablate edilen ürünlerin dönme ve titreşim seviye dağılımlarının ölçülmesidir. Bu durumda ürünlerin termal dengede yüzey üzerinde sadece lazer-uyarımlı sıcaklık spotu ile ablate edildikleri varsayılmalıdır (Rubahn, 1999).

Tablo 3.1'de farklı parçalar için ölçülmüş sıcaklıklar liste halinde verilmektedir. Görüldüğü gibi farklı ablasyon ürünlerinin sıcaklıkları gibi dönme ve titreşim sıcaklıkları oldukça farklıdır. Daha detaylı ölçümler, sıcaklıkların yüzey mesafesinin bir fonksiyonu olarak da değiştirilebildiklerini gösterir. Yüzey sıcaklığının bir ölçümü olarak dönme sıcaklığı kullanılırsa, bu durumda sıcaklığın yüzeyden sökülmeleri esnasında ablate edilmiş parçacıkların karşılıklı çarpışmaları ile güçlü bir şekilde etkilendiği hesaba katılmalı. Bu nedenle yüzeye

yakın ölçümler gerçekleştirilmelidir. Bu ölçümü gerçekleştirmek zor bir iştir. Diğer taraftan bir çok ürün elektronik olarak uyarılmış seviyede ablate edildiği için titreşim sıcaklığı, yüzey sıcaklığından farklı olabilir. Bu durumda nanosaniyeler içinde elektronik taban seviyeye bozunurlar ve taban ve uyarılmış seviyeler arasındaki optik geçiş hareketleri ile dikte edilen ve dolayısıyla yüzey ısı banyosu ile termal dengeden uzak olan titreşim enerji dağılımına sebep olurlar (Rubahn, 1999).

Tablo 3.1: Farklı malzemeler ve λ [nm] ablasyon dalga boyları için ablate edilmiş parçaların ölçülmüş Boltzmann sıcaklıkları. $T_{dön}$ dönme sıcaklığı, T_{tit} titreşim sıcaklığı (her ikisi de Kelvin derecesinde) ve ϕ akıcılığı [mJ/cm^2] [Rubahn, 1999 (a: Davis *et al.*, 1985; b: Srinivasan *et al.*, 1986; c: Goodwin and Otis, 1989; d: Koren. 1988); e: Brunco *et al.*, 1992].

Malzeme	λ	Parçalar	$T_{dön}$	T_{tit}	ϕ	
PMMA	193	CH	3200± 200	3200± 200	≈ 500	a
PMMA	193	C_2	1000± 200	-	≈ 500	b
PI	193	CO	700± 50	900± 150	6	c
PI	193	CO	1150± 50	3400± 300	150	c
PI	248	HCN	2250±150	-	400	d
PI	248	CN	800± 200	-	-	e

Yüzey sıcaklıklarının doğru değerleri, bir piroelektrik kristalin kullanılmasıyla elde edilen ölçüm ile veya adsorb edilmiş ince filmin dayanıklılığındaki değişimi dedekte ederek belirlenebilir (Rubahn, 1999). Mihailov ve Duley (1991), 308 nm'de ışınlanmış polyimide'nin sıcaklığını 1560-1730 K aralığında buldular. Polyimide'nin 248 nm ile ışınlanmasıyla belirlenen sıcaklığı 1660 ±100 K'dir (Brunco *et al.*, 1992).

Yüksek sıcaklık kimyası inorganik katıların pulslu lazer ablasyonu ile üretilmiş buhar bulutlarında çalışılır (Hastie *et al.*, 1995). Yüksek sıcaklıktaki numunelerin üretimine ilaveten lazer ablasyon, oksit klastırlar gibi yeni numuneler oluşturur (Gibson, 1994). Polimerlerde metallerin lazer ablasyonları yoğunlaşmış fazda bilinmeyen veya son derece kararsız olan f-elementli organo metalik

numuneleri üretmek için geliştirilmiş bir teknik ortaya koyar (Gibson, 1998). Numune bileşimleri ve miktarları, metallerin elektronik yapılarını ve diğerlerinden farklı olan kimyasını açıklar (Gibson, 1997). Bir polimerde f- elementli bileşiğin seyreltik dispersiyonu pulslu UV lazer ile ablate edilir ve polimer parçaları ile metal iyonların reaksiyonları sonucunda üretilen kompleks iyonlar uçuş-zamanlı kütle spektroskopisi ile tanımlanır (Gibson, 1998).

Ablasyon dinamiklerinin daha ayrıntılı araştırması, sub-nanosaniye lazer pulslarının uygulamasını gerekli kılar. Bununla birlikte femtosaniye lazer pulsları ile elektronik uyarmanın gelişimi, nanosaniye pulslar ile uyarılandan farklıdır ve farklı ablasyon davranışlarına sebep olur (Rubahn, 1999). Örneğin PTFE'nin 16 ns pulslar ile 248 nm'de yapılan uyarımından sonra termal bozunma etkileri gözlenmiş, halbuki 300 fs pulsların temiz bir aşındırma holüne sebep olduğu gözlenmiştir (Küper and Stuke, 1989). Bu davranış PMMA'da gözlenmemiştir. Burada nanosaniye pulslar temiz bir aşındırma numunesine sebep olurlar (Rubahn, 1999).

Ablasyon mekanizmasını daha iyi anlamak için femtosaniye lazer pulsları ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda şunlar gözlenmiştir (Jeschke *et al.*, 2002):

- İlk 20 fs süreli lazer ile örgü dinamikleri etkilenir.
- 100 fs sürede sistemde makul genleşme meydana gelir.
- 200 fs'den sonra daha fazla genleşme ile birlikte güçlü bağ kırma süreçleri meydana gelir.
- 500 fs'den sonra örgü yapısı tersinmez zarara uğrar ve ablasyon meydana gelmeye başlar.

Tablo 3.2'de farklı puls süreleri için ölçülen ve hesaplanan ablasyon eşikleri gösterilir. Puls süresi üzerinde ablasyon eşiğinin bağımlılığında teorik ve deney arasında iyi uyuşma gözlenmiştir (Jeschke *et al.*, 2002).

Tablo 3.2: Farklı puls süreleri için ablasyonun teorik ve deneysel eşik değerleri ve erime eşiği için teorik değerler (Jeschke *et al.*, 2002).

Puls süresi	Ablasyon deneysel eşik değeri (J/cm^2)	Ablasyon teorik eşik değeri (atom başına Ev)	Erime teorik eşik değeri (atom başına Ev)
500		6.2 ± 0.5	5.4 ± 0.4
400±30	0.28±0.030		
25 ± 5	0.17 ± 0.015		
20		3.7 ± 0.3	2.6 ± 0.3

Günümüzde ablasyon çalışmaları eşsiz avantajların ve önemli teknolojik uygulamaları olmasından dolayı başta tıp alanında olmak üzere endüstride ve savunma sanayisinde büyük önem arz etmektedir. Pulslu lazer ablasyon tekniğinin bu uygulamaları:

- Sert, kırılgan ve ısıya duyarlı maddelerin yüzey mikro desenleme, telin izolasyonunun soyulması, yüzey temizleme, yüzey desenleme işlemlerinde (Bäuerle, 1996)

- Trimming'in farklı tiplerinde (Bäuerle, 1996)

- Reduancy teknolojisinde bağ kesme işlemlerinde (Bäuerle, 1996)

- Kompleks stokiyometrik ince filmlerin üretiminde(Bäuerle, 1996; Lunney and Jordan, 1998). Özellikle nitrürün çok değerli metallerden olmasından dolayı bor nitrür, silikon nitrür, karbon nitrür ve titanyum nitrürü benzeri sıcağa dayanıklı maddelerin depozisyonunda (Chae and Park, 1998)

- Mikroanaliz işlemlerinde (Kools *et al.*, 1991)

- Mikroelektronikler, dolgu endüstrisi, temel biyolojik araştırmalarda (Rubahn, 1999)

- Kimyasal analiz için analitik kimyada; çevresel, jeolojik, kriminal uygulamalarda (Russo *et al.*, 2002)

- Göz bilimi (optalmology), deri bilimi (dermatology), damar bilimi (agioplasty) ve hücresel mikrocerrahi (cellular microsurgery) gibi tıp alanlarında (Bäuerle, 1996)

başarılı bir şekilde kullanılabilmektedir.

3.3 Depozisyon

Herhangi maddenin hedef atomlarının çeşitli yöntemlerle ayrılıp istenilen bir alttabaka üzerine çökeltilmesi *depozisyon* olarak tanımlanır.

İnce filmlerin yapılarının hazırlanması amacıyla geliştirilmiş bir çok yöntem vardır. Bunların bir kısmı vakum altında, atomik veya moleküler çökeltme işlemleri, diğer bir kısmı ise atmosfer basıncı yakınındaki taşıyıcı bir gaz veya sıvıdan depozisyon işlemleridir (Şafak, 1993).

Oluşturulan ince filmlerin yapısı ve dolayısıyla fiziksel özellikleri üzerinde depozisyon yöntemlerinin etkisi büyüktür. Bu yöntemler yardımı ile angströmden nanometre mertebesine kadar değişen kalınlıklarda ince film yapılar oluşturulabilmektedir.

Genel olarak bir ince film depozisyon yöntemi üç aşamada gerçekleştirilir (Şafak, 1993):

a) Atomik, moleküler veya iyonik numunelerin oluşturulması

b) Bu numunelerin bir ortamdan geçirilmesi

c) Bir alttabaka üzerine bu numunelerin toplanması.

Depozisyon edilecek numunelerin elde ediliş yöntemlerine göre depozisyon teknikleri aşağıdaki başlıklar altında geniş bir şekilde sınıflandırılabilir (Chopra and Das, 1983):

1) Fiziksel Buhar Depozisyon (PVD)

2) Kimyasal Buhar Depozisyon (CVD)

3) Çözelti Büyütme

4) Elektrokimyasal Depozisyon (ECD)

Fiziksel buhar depozisyon tekniklerine vakum buharlaştırma, epitaksiyal depozisyon ve sökme teknikleri; kimyasal buhar depozisyon tekniklerine ise spray pyrolsis yöntemi, çözelti büyütme süreci, kimyasal buhar depozisyon, değişme reaksiyonları, elektrokaplama, anodizasyon, elektroforez teknikler girerler.

- **Kimyasal Buhar Depozisyon**

Kimyasal buhar depozisyon tekniklerinin tarihi 19.yy başlarına kadar uzanmaktadır. 1930'larda sülfit, selenit, tellüridler, bileşik ve alaşımların olduğu kadar metal karbonit, nitrit, silisit, borit ve oksitler gibi yansıtıcı bileşiklerin hazırlanmasında da kimyasal buhar depozisyon yöntemi yoğun bir şekilde kullanılmaya başlandı ve daha sonraki yıllarda yöntem, ince filmlerin hazırlanmasında önemli bir teknik oldu.

Kimyasal buhar depozisyon yöntemi temelde, alttabakanın bir veya daha fazla buharlaştırılmış bileşik ya da reaktif gaza maruz bırakılması işlemidir. Bu gaz veya bileşiklerden bazısı veya tümü, deposit edilmesi istenilen malzemenin elemanlarını içerir. Alttabaka yüzeyinde veya yakınında kimyasal bir reaksiyon oluşturarak, istenilen malzeme, katı fazda bir reaksiyon ürünü olarak elde edilir ve tabaka üzerinde yoğunlaştırılır.

Kimyasal buhar depozisyon yönteminde uygun bir şekilde kullanılan kimyasal reaksiyonlar şunlardır:

1) Ayrışma (Decomposition) reaksiyonları

2) İndirgeme (Reduction) Reaksiyonları

3) Aktarım (Transport) Reaksiyonları

Bu yöntemle elde edilen filmler oldukça değişik mikroyapılar gösterirler. Genelde yüksek tabaka sıcaklıkları ve düşük buhar basınçları, iri kristal tanecikli yapıların hazırlanmasında yaralı iken düşük alttabaka sıcaklıkları ve yüksek buhar yoğunlukları, amorf ve mikrokristal yapılar verir.

Kimyasal buhar depozisyon (CVD) yöntemi fiziksel buhar depozisyon (PVD) yöntemlerine oldukça benzemektedir. Çünkü, her iki yöntemde de depozisyon işlemi bir buhar fazından oluşturulmaktadır. Fakat, CVD ile fiziksel depozisyon yöntemleri arasında net bir farklılık vardır. Bu teknikte, film oluşturma işleminin kimyasal bir reaksiyondan yararlanılarak gerçekleştirilmesi ve fiziksel depozisyon yöntemlerinde olduğu gibi gaz moleküllerinin ortalama serbest yolunun çökeltme odası boyutları ile karşılaştırılabilir mertebede veya daha büyük olması gibi bir takım sınırlamaların bulunmamasıdır. Bununla birlikte, kimyasal buhar depozisyon tekniği gereksinimlere ve duruma bağlı olarak düşük basınç veya yüksek vakumda da gerçekleştirilebilmektedir(Chopra and Das, 1983; Şafak, 1993; Şafak, 1989).

Kimyasal buhar depozisyon tekniğinin birçok avantajı vardır. Bu avantajlar;

1) Genelde hiçbir vakum veya pompalama işlemi gerekli olmadığından film hazırlama düzeneği oldukça basittir ve aynı düzenek birçok kez kullanılabilmesi

2) Yüksek depozisyon hızları elde edilebilmesi

3) Bileşikleri deposit etmek ve bunların stokiyometrilerini kolayca kontrol etmek mümkün olması

4) Büyütülecek malzemeyi istenilen oranlarda safsızlıkla katkılamanın daha basit olması

5) Çok-bileşenli alaşımların deposit edilmesinin mümkün olması

6) Vakum buharlaştırmaya kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ateşe dayanıklı (yansıtıcı) metaller deposit edilebilir olması

7) Oldukça saf ve düşük safsızlık içerikli epitaksiyal tabakalar büyütmesine olanak sağlaması

8) Kompleks şekil ve geometrilere sahip cisimlerin kaplamaları yapılabilir

olmasıdır.

Bunun yanı sıra CVD tekniğinin birkaç dezavantajı da vardır. Bunlar;

1) Depozisyon sürecinde yer alan termodinamik mekanizmalar ve reaksiyonlar oldukça kompleks olmaları

2) Genellikle PVD tekniklerinde gerekli olandan daha yüksek sıcaklıklarda alttabakalar gerektirmeleri

3) Depozisyon sürecinde kullanılan reaktif gazlar ve reaksiyon ürünleri oldukça zehirli, patlayıcı ve aşınmaya yol açıcı nitelikte olmaları

4) Aşınmaya neden olan buharlar alttabakaya, deposit edilen filme ve düzeneği oluşturan malzemelere zarar verebilmesi ve depozisyon süreci esnasında oluşan uçucu ürünler, büyütülen film üzerinde safsızlıkların birikmesine yol açabilmesi

5) Yüksek sıcaklıklar, alttabaka yüzeyi üzerinde difüzyona, kimyasal reaksiyonlara ve alaşım oluşumuna neden olabilmesi

6) Depozisyon işleminin homojenliğinin kontrol edilmesinin zor olması

7) Alttabakanın maskelenmesinin genellikle zor olması

olarak belirlenirler (Chopra and Das, 1983).

- **Lazer Depozisyon**

Lazer ablasyon ince filmlerin depozisyonu için kullanıldığı zaman süreç, *pulslu lazer depozisyon* (PLD) olarak adlandırılır (Lunney and Jordan, 1998) ve bu metodu kullanan dielektrik, yalıtkan (Di Palma *et al.*, 1995) ve yüksek-sıcaklıklı süper iletken filmlerin (Lu and Qin, 1993) başarılı bir şekilde hazırlanması nedeniyle oldukça dikkat çekicidir. PLD'deki önemli adımlardan biri olan lazer ablasyon ablate edilen numunelerin tanımlanması üzerine olan çalışmalar cazip bir durum oluşturmaktadır (Qin *et al.*, 1997) ve lazer ablasyon depozisyon (LAD) düşük akıların (10^7-10^8 Wcm^{-2}) kullanıldığı bir uygulamadır (Kools *et al.*, 1991).

Pulslu lazer depozisyon, metallerin çok geniş bir çeşidine uygulanır. Bu geniş çeşitlilik basit metallerden kompleks oksit bileşiklere doğru sıralanır. Kullanışlı bir şekilde yüksek depozisyon oranı gerçekleştirmek için lazer şiddeti normal kaynama noktası üzerinde katıyı ısıtmak için seçilir (Lunney and Jordan, 1998).

Pulslu lazer depozisyonun baskın özellikleri geleneksel tekniklere kıyasla 10^5 kez daha yüksek depozisyon hızları, yüksek lazer güç yoğunlukları nedeniyle 100 eV mertebesinde parçacık enerjileri ve yüksek implentasyon hızı yanında üretilen filmlerde kusur ve stres oluşumunu içermesidir (Rubahn, 1999).

Prekürsor moleküllerin lazer etkileşmeli kimyasal buhar depozisyonu (LCVD) termal (pyrolitik LCVD) veya termal olmayan (fotolitik LCVD) veya her ikisinin bir kombinasyonu (fotofiziksel LCVD) olan süreçlerle gerçekleştirilebilmektedir. Aktivasyon sürecinin tipi deposit edilen maddenin morfolojisi ve depozisyon oranı lazer gücü, dalga boyu, madde tabakası gibi parametrelerin ölçüleriyle belirlenmektedir.

Lazer-CVD (LCVD) tekniğinin mikro-desenlemedeki uygulamaları prekürsor molekülün özel seçimine gereksinim duyar. Yapılan çalışmalar genellikle

- Halojen bileşikler, hidrokarbonlar ve silan bileşikleri
- Alkiller, karboniller ve çeşitli organometalik koordinasyon kompleksleri olduğunu ortaya koymaktadır.

Birinci sınıftaki moleküller UV bölgede elektronik geçiş yaparlar. Termal dekompozisyon (ayrışma) oluşumu için gerek duyulan sıcaklık oldukça yüksektir. Bu numuneler çoğunlukla pyrolitik LCVD sürecine tabi tutulurlar, çünkü buhar maddelerin yüksek bir safsızlıkla dekompozisyonuna olanak sağlarlar.

İkinci tip moleküller ise yakın UV ve görünür bölgede elektronik geçiş yapmaktadırlar. Dolayısıyla, bu moleküller mevcut bir çok lazer kullanılarak photoliz yapılabilmektedir. Diğer taraftan karbonil ve diğer organik

prekürsorların kullanılması deposit içerisinde birçok safsızlığın, özellikle karbon safsızlığının oluşmasına sebep olur. Bu tür safsızlıklar deposit edilen maddelerin elektriksel özelliklerinin kötüleşmesine (bozulmasına) sebep olur. Bu problem pyrolytik-fotolitik (fotofiziksel) sürecin ortaya konması durumunda daha az karşılaşılmaktadır.

Halidlerin depozisyonu morfolojiye, aydınlatma zamanına, dalga boyuna, lazer gücüne, gaz basıncına ve bileşimine bağlıdır. Depositlerin morfolojisi ise başlıca prekürsor moleküllerin tipine, gaz basınçlarına, lazer-uyarımlı sıcaklık dağılımına ve aydınlatma zamanına bağlıdır. Pyrolytik depozisyon için soğrulmuş lazer gücü, $P_a = P(1-R)$, sabit kaldığı sürece büyüme oranının lazer dalga boyundan bağımsız olması beklenir. Lazer gücü arttıkça spotların çapı (d) ve yüksekliği (h) lineer olarak artar. d/h oranı artarken spotların tanecik boyutu, çapı ve maksimum yüksekliği aydınlatma zamanı ile artar. Aynı zamanda d/h oranı artan basınç ile artar ve spotta değişimler meydana gelir.

Spot boyutları genellikle lazer-CVD'de kolay ölçülebilir ve yüksek tanecik oranları birçok dataya olanak sağlar ve dolayısıyla lazer gücünün, gaz basıncının, vs. fonksiyonu olarak eksenel ve yanal büyüme hızları, spotların biçimi ve boyutu yüksek hassasiyet ile belirlenebilir. Bu verilerden büyüme süreçlerinde gaz-faz kinetikleri, farklı aktivasyon mekanizmaları ve alttabakanın etkisi hakkında temel bilgi elde edilebilir. Bununla birlikte böyle bir analiz, çeşitli gaz-faz süreçlerinin öz uyumlu alan (self-consistent) incelemesini, lazer-uyarımlı sıcaklık dağılımını ve büyüme sürecini gerektirir. Sıradan geometrik etkilerden başka eksenel ve yanal büyüme oranları farklı aktivasyon enerjileri, yapışma katsayıları, vs. ile belirlenebilir. Bunlar depositin ve alttabakanın farklı fiziko-kimyasal yüzey özelliklerinden, bu yüzeyler üzerindeki sıcaklık gradyentlerinden, vs. kaynaklanabilir. Sıcaklık gradyentleri hem numunenin yüzey difüzyonla hem de gaz faz içerisindeki termal difüzyonla büyüme oranlarını etkileyebilir. Genel problemin bir öz uyumlu alan (self-consistent) incelemesi çok karmaşıktır.

$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ ve $W(CO)_6$ gibi metal karboniller mikroyapıların ve büyütülmüş ince filmlerin oluşumundaki metal depozisyon için

kullanılırlar. Birçok metal karbonillerden moleküler parçalanma, $\lambda < 350$ nm dalga boylarında UV yakınında oluşmaya başlar.

Karbonillerin fotolizi ile metallerin lazer-uyarımlı depozisyonu birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Cr, Mo ve W'nin depozisyonu üzerine son incelemeler Singmaster ve arkadaşları (1990) tarafından gerçekleştirildi. Bu deneylerde 257 nm Ar^+ lazer ve Si alttabakalar kullanılmıştır.

Fotolitik lazer-uyarımlı kimyasal buhar depozisyon (LCVD) prekürsor moleküllerin seçici bir şekilde uyarılmasına dayanmaktadır. Bir çok sistemde, moleküllerin dekompozisyonu lazer demetinin hacmi içerisinde gaz fazda meydana gelen ürün numuneler tabaka yüzeyine difüz ederler ve yüzeyde yoğunlaşırlar. Dolayısıyla fotolitik LCVD tekniği relatif olarak düşük sıcaklığa sahip tabaka kullanılmak suretiyle ince film yapımında kullanılabilmektedir ve bu işlem fotolitik-LCVD tekniğinin temel uygulamasıdır.

Fotolitik LCVD'ye dayalı mikroyapıların tek basamaklı yapımı gerçekleştirilir. İncelenen sistemlerde depositlerin uzaysal tutulması ana moleküllerin fiziksel olarak adsorplanan tabakalarla ve çekirdeklenme süreçleriyle yakından ilişkilidir. Burada, soğrulmuş tabaka fotolize önemli bir şekilde katkı yapar veya depozisyon sürecini bastırır. Fiziksel adsorpsiyonun zayıf olduğu sistemlerde fotolitik LCVD ile uzaysal olarak iyi tanımlanmış işleme olanaksız olur. Mikroyapılar gibi yarıiletkenlerin ve yalıtkanların fotolitik LCVD hakkında sadece birkaç araştırma vardır.

İnfrared koherent multifoton elektronik uyarmayla ortaya konan fotoliz olay mikrometre boyutunda desenlerin dekompozisyonunu sağlayabilmektedir, çünkü yoğun foton demetiyle gerçekleştirilmekte, buda etki alanının genişlemesine sebep olmaktadır. IR fotonlarla ortaya konulan fotoliz tekniğinin kullanılması durumunda, UV ve görünür bölge fotonlarıyla elde edilen çözünürlük kadar hassa ve ince işleme elde edilemez.

Pyrolitik LCVD mikrometre ölçeğinde, yüzey işlemeye olanak sağlamaktadır. Lazer-ışık şiddetlerinde veya reaktantların kimi basınçlarda

oluşturulan klastırlar alttabaka üzerinde veya giriş pencereleri içeren reaksiyon çemberinin duvarları üzerinde her yerde yoğunlaşabilirler. Bu durumda kontrollü depozisyon olanaksız olur. Bundan dolayı pyrolytik LCVD tekniğinde depozisyon oranı fotolitik LCVD tekniğinkinden daha büyüktür. Pyrolytik LCVD tekniğiyle dekompozisyona tabi tutulan maddelerin elektronik özellikleri ve mikroyapısı fotoliz-LCVD ile elde edilen maddelere göre daha üstündür. Pyrolytik LCVD reaksiyon oranı dalga boyuna oldukça az bağlıdır. Dolayısıyla birçok madde aynı deney düzeneği ile işlenebilir.

Fotolitik LCVD tekniğinin temel avantajı düşük sıcaklık bölgesinde işleme yapması ve tabakanın fiziksel özelliklerine daha az duyarlı olmasıdır. Dolayısıyla, ısıya duyarlı maddelerde direk desen oluşturulma ve termal özellikleri farklı olan bileşik maddeler üzerinde daha üniform bir işleme yapma olanağı sağlamaktadır. Deposit edilen maddede düşük saflık elde edilmesi dezavantajını ortaya koymaktadır. Sade photolytik LCVD tekniği mikro desen oluşturmak için kullanılmamaktadır. Bunun aksine hem pyrolytik hem de fotolitik LCVD tekniğini uygulamak üzere iki lazer demeti kullanılması avantajlı bir uygulama ortaya koymaktadır. Bu sistem hibrit veya fotofiziksel LCVD olarak adlandırılmaktadır.

Işık yardımıyla CVD (kimyasal buhar depozisyon) ve özellikle lazer-CVD ince film yapımında yeni olanaklar ortaya koymaktadır. Lazer-CVD yeni reaksiyon kanalları ve ince film büyütmede değişik kinetikler çalışılmasına olanak sağlar. Lazerler yüksek yoğunluğa sahip, monokromatik, tunable ve yönlendirilebilir ışık kaynağı olmaları nedeniyle yoğun ışık yayan bir lambaya oranla daha çok tercih edilir. Özellikle tabaka üzerine paralel düşmeleri nedeniyle lazer ışığı saf gaz-faz uyarımına olanak sağlar.

Işık yardımıyla film büyütme işlemi temel olarak düşük sıcaklıktaki bir tabakada yüksek kalitede ince film üretilmesine olanak sağlamaktadır. Gaz-faz ısıtma (sadece paralel demet) işlemine dayalı lazer-CVD veya gazların –veya adsorbe edilen aynı fazlı prekürsorlerin lazer-uyarımlı fotolizi önemli bir ısınmaya sebep olmadan ince film depozisyonuna olanak vermektedir. Bu durum, geleneksel CVD tekniğine oldukça önemli bir üstünlük sağlamaktadır. Plazma-

CVD tekniğinin aksine, VUV radyasyon kullanılması durumunda herhangi bir problem ortaya çıkmaz. Sonuç olarak, lazer CVD tekniği film kalınlığının monolayer olması kontrolünü de ortaya koymaktadır. Bu durum, farklı madde özelliklerine sahip çok katlı ince film tabakalarından oluşan hetero yapıların iyi bilinen üretimi için ön şart oluşturmaktadır (Bäuerle, 1996).

Paralel gelen lazer demetiyle gerçekleştirilen lazer-CVD işlemi amorf çok tabakalı filmlerin düşük sıcaklıkta oluşturulmasında çeşitli avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Film kalınlığının yüksek mertebede kontrol edilmesi,
- Ortalama lazer akısı kullanılarak puls başına tek nanotabakadan daha az numune deposit edilebilmesi,
- Yüksek depozisyon oranı elde edilebilmesi,
- Minimum safsızlıklara sahip iyi tanımlanmış tabaka sınırları elde edilebilmesi

şeklinde belirtilebilir. Bu avantajlarla birlikte lazer depozisyon tekniğinin önemli uygulamaları ise;

1) İyi morfolojiye sahip mikroyapıların üretilmesi

2) Omik kontaklar, devre içi bağlantılar ve maskelerin tamir edilmesi

3) Devre yapılandırılması, dizaynı ve hataların düzeltilmesi

4) Düz bir kuartz tabaka üzerinde SiO_2 mikrolenslerin üretilmesi

5) Moleküler yapılarda veya integre devrelerinde iki ayrık bölgelerin birleştirilmesi

6) Üç-boyutlu cisimler üzerine kaplama, desen işleme ve üretim yapılması

7) Üç-boyutlu devreler üzerine hayali desenlerin doğrudan yazımı

8) Hemen hemen her malzeme tipinde derinlik doldurma veya delik açma işlemleri

9) Düşük alttabaka sıcaklıklarında ince film oluşturma

10) Düzlemsel ve düzlemsel olmayan alttabakalar üzerinde potansiyel uygulamaları

dır (Bäuerle, 1996).

Lazer depozisyon mekanizmasının diğer mekanizmalarla karşılaştırılması Tablo 3.3'de verilmektedir. Lazer-CVD, bu özelliklerinden başka birçok özelliğe de sahiptir. Bu özellikler lazer-CVD'nin diğer CVD tekniklere göre daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 3.3: Lazer depozisyon mekanizmasının diğer mekanizmalarla karşılaştırılması.

Laser-CVD	**Plazma-CVD**	**Standart-CVD**
1-Ts≤25°C 2- Düzgün Mikroyapı 3- Direk kontak üretimi 4- Polimer, seramik, yarıiletken ve diğer malzemeler üzerine kaliteli depozisyon 5- Düzensiz biçimlenmiş alt tabaka kaplama olanağı 6- İyi yapışma ve düzgün delik yoğunluğu 7- PCVD'den daha yüksek depozisyon oranı 8- Düşük iş çıkarma yeteneği 9- Standart CVD'den daha düşük kalınlık elde edebilme olanağı 10- Spotların pyrolitik üretimi olanağı 11- Yüksek sıcaklıkta dekompozisyon olanağı 12- Spot boyutlarının kolay ölçülebilmesi olanağı 13- Düzlemsel olmayan, 3 boyutlu alttabakalar üzerine kaplama ve işlem yapma 14- Bir uyarılmaya sebep olmadan ince film depozisyonuna olanak vermesi	1-Ts≤400°C 2-Süreç kontrolü oldukça zordur 3- Ucuz maliyetlidir 4- Basit düzenek imkanı sağlaması 5- Yüksek iş çıkarma yeteneği 6- Süreç pek çok adımdan oluşur 7- Süreç sıcaklıklarının standart CVD 'den düşük olması	1- 400≤Ts≤1500°C 2- Ts≤25°C iken ince film vermeme 3- Büyük kalınlıklarda film üretimi 4- Süreç pek çok adımdan oluşur 5- Bir uyarılmaya sebep olmadan ince film depozisyonuna olanak vermemesi

3.4 İnce Film Üretimi

İnce filmler genellikle, 10.000 Å-1000 nm arası kalınlıklarda (Özçelik, 2005) çok ince yapılar olup, bir çok değişik yöntemlerle hazırlanabilmekte, önceden belirlenen herhangi bir şekil veya geometride, geniş bölgeler halinde deposit edilebilmektedir (Şafak, 1993).

Bu filmler çok ince olduklarından bir destek malzemesi olmadan yalnız başlarına kullanılmazlar. Genellikle uygun bir "alttabaka (substrate)" üzerinde büyütülürler. Alttabakanın temel görevi, ince filme mekanik destek sağlamaktır. Alttabaka malzemesinin seçimi, çok önemli olup, üzerinde büyütülecek film ile kimyasal ve yapısal olarak uyum göstermesi gerekir. En çok kullanılan alttabaka malzemesi camdır. Ayrıca değişik seramik malzemeler ve silikon yaygın şekilde kullanılmaktadır (Coombe, 1967; Şafak, 1993).

Hazırlanan ince filmin mikroyapısı filmin etkin yüzey alanını oldukça etkiler. Örneğin film gözenekli veya sütunlu bir yapıda ise, etkin film alanı filmin kalınlığı ile artış gösterir (Şafak, 1993).

Film hazırlanmasında göz önüne alınan en önemli parametre, alttabakadır; sadece malzeme olarak değil aynı zamanda tabakanın sıcaklığı da önemlidir. Büyütme işlemi genellikle oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Çok düşük sıcaklıklarda alttabakaya çarpan moleküller, tabakada çarptıkları yerde kalma eğilimi gösterirler ve bu ise, filmin gözenekli olmasına neden olabilir. Diğer taraftan, çok yüksek sıcaklıklarda, taneciklerin yüzey mobiliteleri yüksek olacak ve kristal yapıların elde edilmesi kolaylaşacaktır. Bir diğer parametre ise depozisyon hızı olup, genellikle 1-10.000 Å/dk arasında değişik depozisyon hızları kullanılmaktadır (Coombe, 1967; Şafak, 1993).

Büyütülen filmin mikroyapısı, depozisyon işlemi sırasındaki değişik parametrelere ve sistemin kendisine önemli şekilde bağlı olup bunlar, filmin gerek fiziksel gerekse elektriksel birçok özelliğini oldukça etkiler (Şafak, 1993). Bulk malzemelerinden farklı olan ince filmler tamamen yoğun olmayabilirler. Stres altında, bulktan farklı kusurlu yapıda, yarı-iki boyutlu (çok ince filmler) ve yüzey ve arayüzey etkileriyle kuvvetli etkilenme olabilir. Bu özellikler elektriksel, magnetik, optik, termal ve mekanik özelliklerini değiştirecektir (Özçelik, 2005).

İnce film sistemlerinin kararlılığı mekanik özelliklerine bağlı olduğu için ince filmlerin mekanik özellikleri her uygulamada önemli bir rol oynamaktadır. Filmdeki bir iç mukavemet ve alttabakaya olan yetersiz bağlılık, filmde çatlamaya veya alttabakadan gerilmesine ve dökülmesine yol açar. Bunun yanı sıra, ince filmlerin farklı özelliklerindeki önemli değişmeler iç mukavemetten kaynaklanabilir ve anizotropi (yani özelliklerin her yerde değişimi), orijinal olarak izotropik olan özelliklerden kaynaklanabilir (Sarisam, 2006).

Mekanik özellikler, bütün diğer özellikler gibi, çoğunlukla film yapısı ile ve sonradan depozisyon metodu ile belirlenir. Yapıyı etkileyen birçok faktör vardır ve genellikle bunları kontrol etmek zordur. Ayrıca mekaniksel özelliklerin deneysel olarak incelenmesinde de zorluklarla karşılaşılmaktadır (Sarisam, 2006).

Mekanik özellikler üzerine ilk makaleler genellikle metallerle ilgilidir, daha sonraları dielektrik ve yarı iletkenler incelenmiştir. Elde edilen sonuçları açıklamak için genel teorik kavramlar ortaya konulmuştur. Temel mekanik özellikleri açıklamak için teorik modeller olmasına rağmen deney ve teori arasında mükemmel bir uyuşma elde edilmiştir. Daha çok stres-strain (iç mukavemet-birim uzama) eğrileri üzerine olan çalışmalara, plastik deformasyon oluşumu ve aşınma, gerilme gücüne ve iç mukavemetlerin nedenine önem verilmiştir (Sarisam, 2006).

İnce filmlerin elektronik uygulamalarındaki şaşırtıcı gelişmelerden dolayı ince filmlerin elektriksel ve magnetik özellikleri ilgi alanı olmuştur. İnce filmlerin hazırlanması amacıyla geliştirilmiş birçok yöntem vardır. Bunların bir kısmı, vakum altında, atomik veya moleküler depozisyon işlemleri, diğer bir kısmı ise atmosfer basıncında taşıyıcı bir gaz veya sıvıdan depozisyon işlemleridir. Bunların yanında, belirli özellikteki yapıların büyütülmesi için geliştirilmiş değişik özel yöntemlerde söz konusudur (Şafak, 1993). Pulslu lazer depozisyon (PLD) veya lazer-sputtering deposition (LSD) teknikleri ince film oluşturma tekniklerindendir. Pulslu lazer depozisyon, tek bir hedef numuneden çok bileşenli stokiyometrik filmler yapılmasına olanak sağlamaktadır. Ablasyon dinamiklerinin detayları çok önemli olmakla beraber ablasyonun, uyarma enerjisinin puls süresince ablate edilen hacim dışına harcanmasını önleyecek kadar kısa bir zaman

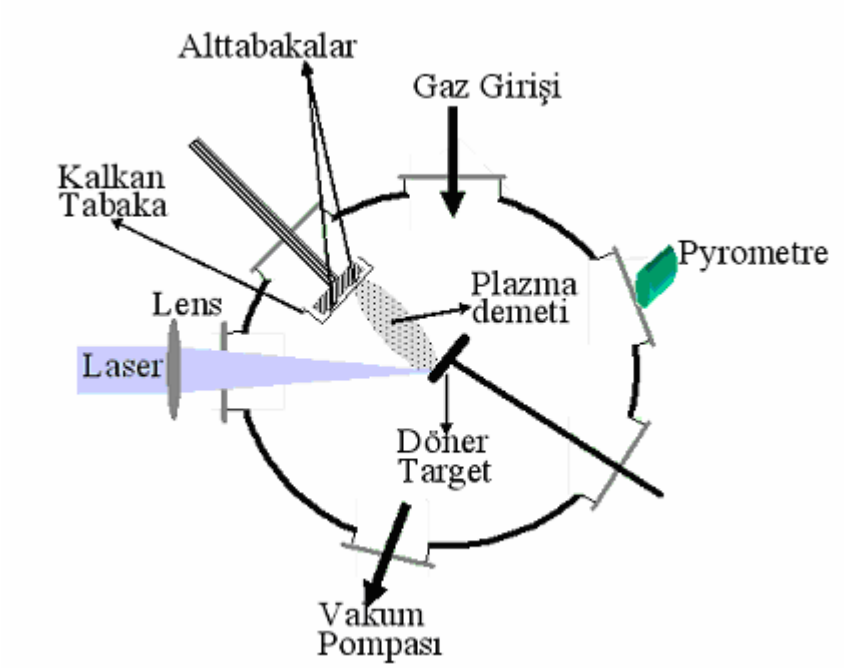
aralığında gerçekleşmesi önemlidir. Bu etkileşme şartlarında plazma demeti içerisindeki numunelerin konsantrasyonu etkin lazer pulsları için değişmez kalır.

Ablasyon dinamiklerinde bir diğer önemli nokta zaman çözünürlüğüdür. Zaman çözünürlüklü ölçümler ablasyon süreci dinamikleriyle ilgili temel bilgiler ortaya koymaktadır. Özellikle çok foton süreçlerinin önemi, uyarılmış numunelerin hayat süreleri, lazer ışığının yüzeye düşmesi ile sökülen numunelerin yüzeyi terk etmesi arasındaki zaman ve plazma kalkanının etkisi gibi oldukça önemli bilgiler elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Bäuerle, 1996).

Şekil 3.11, pulslu lazer depozisyon yöntemi ile ince film oluşturmak için kullanılan deney düzeneğini ana hatlarıyla göstermektedir. Sistem temel olarak bir lazer sistemi, bir vakum çemberi, bir hedef ve alttabakadan oluşmaktadır. Hedeften ablate edilen maddeler alttabaka üzerine yoğunlaşmakta ve ince bir film oluşturmaktadır. Ablasyon işlemi, ya bir vakum ortamında yada düşük basınçlı bir soy gaz veya reaktif atmosfer şartlarında meydana gelmektedir. Sonra dile getirilen teknik reaktif lazer ablasyon (reaktif lazer sputtering) olarak adlandırılmaktadır. Basit ve ana hatlarıyla kurulabilen deney sisteminde uygun bir lazer seçimi hedefin özelliklerine göre yapılır ve her durumda lazer ışını tarafından iyi soğrulmalıdır. PLD tekniğinin gereksinim duyduğu tipik puls enerji yoğunluğu $\phi \approx$ 0.1-10 J/cm^2 olarak belirlenmiştir. Bu enerji bölgesindeki puls yoğunlukları hedef yüzey önünde madde demeti oluşturur. Üniform ablasyonun elde edilmesi için hedef numune homejen bir hızla sürekli döndürülür. Hedef ile alttabaka arasındaki uzaklık plazma demetinin uzunluğuna uygun olarak ayarlanır ve bu uzaklık tipik olarak 3-8 cm civarındadır. Film kalınlığındaki üniformluk alttabaka tutucu yardımıyla alttabakanın sabit bir hızla döndürülmesiyle sağlanabilir. Alttabaka sıcaklığı, ince filmin morfolojisini ve mikroyapısını belirler. Alttabaka sıcaklığı bir termometreyle sürekli kontrol edilebilir (Bäuerle, 1996).

Lazer üretimli plazma bulutunun karakteristikleri pulslu lazer ablasyonla üretilen filmlerin kalitesi ve özellikleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir (Chae and Park, 1998). Çünkü salınan numunelerin hız dağılımı ve zamanla değişimleri deposit edilen filmin kalitesiyle yakından bağlantılıdır (Di Palma *et*

al., 1995). Bulut içindeki tüm nötr parçacıkların ön hızlarının aynı olması deposit edilen ince film üzerine hedefin stokiyometresini korumaya olanak sağlar (Kelly and Dreyfus, 1988).



Şekil 3.11: PLD yöntemi ile ince film oluşturmak için kullanılan deney düzeneğin şemetik gösterimi (Bäuerle, 1996).

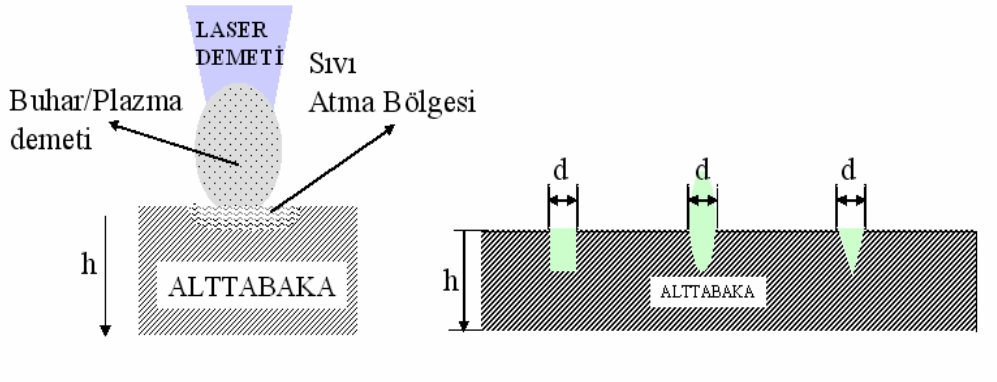
İnce filmler çok geniş alanlarda kullanılırlar (Coombe, 1967) ve hacim malzemelerinin yüzeyine kaplandığında onların tek başına sağlayamadıkları bir çok özellik ortaya koyduğundan optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstride ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar (Özyüzer ve Güneş, 2002). Bu kullanım alanlarına mikroelektronik devreler ve aygıtlar, ince-film transistörler (Coombe, 1967), mikrodalga cihazları, infrared ve görünür dalga boyu dedektörler, üstün iletken kuantum girişim aygıtları gibi kroyoelektrik cihazlar (Özyüzer ve Güneş, 2002) örnek olarak verilebilirler.

4. PLAZMA DİNAMİKLERİ

Yüzeyin lazer ışınlamaya maruz bırakılması durumunda, ışık şiddete bazı I_{esik} ışınlama değerini aşarsa, bu durumda multifoton ve penning iyonizasyon veya termiyonik emisyon süreçleri elektron bulutu yoğunluğuna ve lazer odağı içinde yük taşıyıcılarına sebep olur. Bu durumda yük taşıyıcıları arasındaki çarpışmaların sayısı örgü ve yük taşıyıcıları arasındaki çarpışmaların sayısından daha büyüktür. Yük taşıyıcılar ortak davranış gösterirler, yani bir plazma oluştururlar. Bu plazmanın başlangıç genişlemesi, ışınlanan ışığın dalga boyundan çok daha kısadır.

Işınlama sürecince plazma bulutu yüzeyden ayrılır ve farklı puls uzunluklarına ve dalgaboylarına sahip lazerler ile yapılan deneylerde, bu plazma bulutunu oluşturmak için birim alan başına düşen güç miktarı [W/cm^2] ile lazer puls uzunluğunun [s] karekökünün çarpımının $4x10^4$ $Ws^{1/2}$ /cm^2 'den daha büyük olması gerektiği görülmüştür.

Şekil 4.1, lazer demetinin yüzeyle etkileşme mekanizmasını ve yüzey işleme dinamiklerini göstermektedir. Şekilde, lazer ablasyon yöntemiyle yüzeyden sökülen numunenin gaz formda olduğu anlaşılır ve bu buhar yapı klastır, molekül, atom, iyon ve elektronlardan oluşmaktadır.



Şekil 4.1: Lazer demetinin yüzeyle etkileşme mekanizmasının ve yüzey işleme dinamiklerinin şematik gösterimi (Bäuerle, 1996).

Yüzeyden ayrılan numune kinetik enerji ve en sonunda termal enerji kazanır. Bir katıdan bir atom sökmek için gerekli bağlanma enerjisi

$$\Delta H^a\left[J/atom\right] = \Delta H\left[J/g\right]/N_s \approx \Delta H_v\left[J/g\right]/N_s$$

dir. Burada ΔH_v buharlaşma entalpisi, $N_s = L/M(atom)$ sayı yoğunluğu, L Avogadro sayısı, M mol başına atom ağırlığıdır. Birkaç atomdan oluşan parçalar ya da klastırları buharlaştırmak için gerekli ortalama enerji daha küçüktür.

Yüzeyi terk eden termalize edilen olan numuneler yüzeyden birkaç mikron uzaklaşır (Bäuerle, 1996). Genellikle yoğunluk yeterince yüksek ise, lazer üretimli parçacıklar karşılıklı çarpışmalara uğrarlar ve dolayısıyla gaz dinamik genişlemesi yoluyla bu çarpışmaların aldığı ortalama yol bölgesi Knudsen tabakası olarak adlandırılır. Buhar bulutunun genleşmesi ve biçimi akıcılığa bağlı olduğundan bu çarpışmalar, artan akı ile açısal dağılımın bir daralmasına neden olurlar (Rubahn, 1999; Bäuerle, 1996). Buhar bulutunun eksenel doğrultusundaki büyük sıcaklık ve basınç gradyenti bulutun dost doğru ileri gitmesine sebep olur. Knudsen tabaka ilerisindeki buhar genişlemesi adyabatik olarak genişleyen bir gaz ile tanımlanır. Bulut içerisindeki sıcaklık yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Vakum içerisinde, genleşme hızı belli bir hacme kadar zamanla artar. Bir ortam gazı varlığında, genleşen gaz hızı belli bir noktada maksimuma ulaşır ve daha sonra düşmeye başlar. Bu hidrodinamik tanımlamada dengede olmayan etkiler dikkate alınmaz. Bu durum yüksek yoğunluklu pulslu lazer durumunda önemli bir hale gelmektedir. Bu durumda yüzeyden desorbe edilen numuneler Maxwelian olmayan hız dağılımına sahiptir (Bäuerle, 1996).

Yüzeyden kopan numuneler yüzey üzerinde bir geri tepme basıncı oluştururlar. Erimiş bir yüzey tabakasının varlığında ve odaklanmış lazer demetiyle, geri tepme basıncı sıvıyı kısmen dışarı atar. Ablate edilen madde ani şok dalga üretir (Bäuerle, 1996). Malzeme uzun süre lazer ile ışınlanırsa oluşan şok dalga cephesinin biçimi kısa bir sürede küresel hale gelir. Başlangıçta şok dalga yayılımı hızlı iken çok daha yavaş olan ablasyon çekirdeği (koru) belli bir süre sonra görünür bir hal alır. Sabit özgül ısılı ve yoğunluklu bir ideal gazın varlığında patlama, kısa bir zaman aralığında küçük bir hacim içinde son derece yüksek enerji yoğunluğunu serbest bırakır. Bu durumda şok dalga enerjisinin açığa çıktığı bölgeden yayılan ortam gazı içine fırlatılır (Choi and Grigoropoulos, 2002).

Oluşan buhar bulutu, gelen lazer radyasyonunu soğurur ve saçar (Bäuerle, 1996). Plazmanın soğurma katsayısı lazer dalga boyuna bağlıdır (Russo *et al.*, 2002). Tipik olarak plazma soğurması daha uzun dalga boylarında daha büyüktür (Liu *et al.*, 1999; Russo *et al.*, 2002). Bundan dolayı buhar içindeki lazer soğurması önemlidir ve bu soğurma hedefe ulaşan lazer ışınını (enerji akısını) azaltır ve ayrıca yüksek yoğunluklu plazma oluşturmak için buhar içinde ısınmaya ve iyonizasyona neden olur. Buhar iyonizasyonuna ve ısınmaya neden olan lazer soğurma, plazmayla birlikte göz önüne alınır (Lunney and Jordan, 1998). Plazma içindeki iç basınç hedef yüzeyden uzak bir yerde plazmanın hızlı genleşmesini sağlar. Bu iç basınç, yoğunluğu ve sıcaklığı azaltma eğilimlidir (Lunney and Jordan, 1998).

Lazer yoğunluğu madde buharlaşma yoğunluğundan büyük olsa bile ($I_\nu \equiv I_\nu(\lambda)$), buharı önemli bir derecede iyonize etmez. 10^4-10^6 W/cm^2 yoğunluk bölgesinde lazer demetinin buharla etkileşmesi çoğunlukla ihmal edilir. Bu yaklaşım çok kaba bir yaklaşım ise, numune yüzeyine ulaşan lazer demeti buhar tarafından ortaya konan soğurma ve saçılmalar nedeniyle doğan kayıplardan dolayı etkin bir yoğunlukla tanımlanır. Sıcak buhar bulutunun sebep olduğu demet biçimindeki bozulmalardan kaynaklanan bölgesel yoğunluk değişimleri benzer bir şekilde dikkate alınır (Bäuerle, 1996).

Bulutun gaz dinamikleri üzerine yapılan son çalışmalar ablasyona daha iyi gerçek-zaman anlayışı ve hedeften alttabakaya maddenin aktarım sürecinin daha iyi anlaşılmasını sağlar (Di Palma *et al.*, 1995). Bulut içinde parçacıklarla ortam gazının çarpışması daha yüksek salma şiddeti ve elektronik uyarmanın artmasına neden olur. Bu olaylar daha küçük bir hacim içerisinde bulut tutulması ile belirlenir. İlave gazın varlığında ortalama ön hız yaklaşık olarak bulut içindeki tüm nötr parçacıklar için aynıdır (Di Palma *et al.*, 1995). Her ne kadar stokiyometri çeşitli bileşenlerin yapışma katsayılarına veya geri reaksiyonuna bağlı olsa da bu aynılık, deposit edilen ince film üzerine hedefin stokiyometrisini korumaya olanak sağlar (Kelly and Dreyfus, 1988). Vakum içerisinde ve genleşmenin son aşamalarında hızlar kütle bağımlı olduklarından durum farklı

olur ve çeşitli numuneler ortak bir bulut genleşmesine sahiptir (Di Palma *et al.*, 1995).

Deneysel veriler incelenen tüm plazma parametrelerinin platoya ulaşıncaya kadar güçlü bir şekilde lazer akısına bağlı olduğunu gösterir. Bu durumda yüksek lazer akılarında bir doyma platosuna ulaşılır (Amoruso *et al.*, 1998). Düşük lazer şiddetinde plazma, lazer pulsunun sonuna kadar nötrleştirilirken yüksek lazer şiddetinde lazer pulsundan sonra ~300 ns kadar iyonize kalır. Bu, plazmanın $1.2x10^{13}$ Wm^{-2} 'de $4.7x10^{12}$ W m^{-2}'den daha çok sıcak ve daha yüksek elektron yoğunluklarından dolayı daha etkili bir şekilde lazeri soğurabildiğini gösterir (Pinho, 1998).

Yüksek elektron yoğunlukları, bulut içindeki nanoparçacıkların lazer ısıtması ile mümkün olur. Bu, elektronların termal emisyonuna ve nanoparçacıkların sonradan ortaya çıkan iyonizasyonuna sebep olur. Bununla birlikte iyonlar kulomb itmesinden dolayı kaçarlar ve böylece nanoparçacıkların lazer ısıtması serbest elektronları ve iyonları üretir. Bu süreç, nanoparçacıklar tamamen buharlaşana kadar sürebilir.

Serbest elektronların ve iyonların yoğunluğu lazer ısıtma miktarına, sayı yoğunluğuna ve nanoparçacıkların boyutuna bağlıdır (Pinho, 1998).

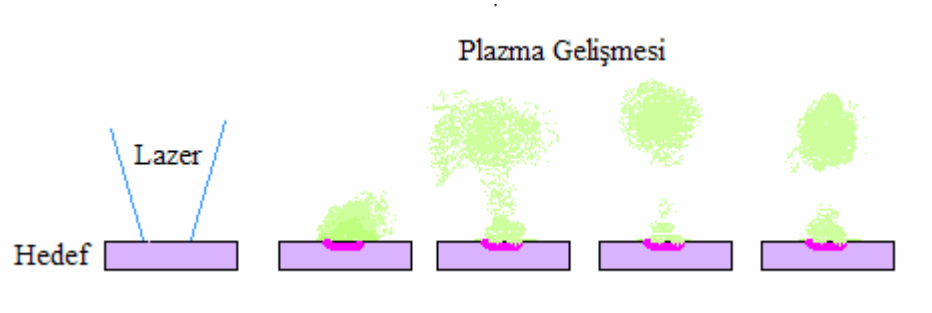
Daha yüksek bir lazer yoğunluğunun buhar bulutuyla etkileşmesi sonucu buhar bulutu iyonlaşır ve plazma olarak daha uygun bir şekilde tanımlanır. Plazma üretiminde lazer demetiyle yüzey tabaka çiftlenimi lineer olmayan bir hal alır. Lazer buharlaşma yoğunluğu I_V olarak tanımlanırken, plazma üretim yoğunluğu $I_p \equiv I_p(\lambda)$ olarak tanımlanmaktadır. Bu yoğunluklar arasında keskin bir değer tanımlı değildir. Dolayısıyla dikkate alınması uygun olan I yoğunluğu $I_v < I < I_p$ aralığında tanımlanabilir. Plazma oluşumunda buhar önemli bir ölçüde lazer radyasyonunu soğurur ve numune yüzeyine kalkan oluşturur. Yoğunluk I_p 'den daha büyük değere yükselirken, plazma bulutu hacimsel olarak genişler ve ileri doğrultudaki hareketi daha belirgin hale gelir. Bu tip plazma çoğunlukla lazer destekli soğurma dalgası "laser-supported absorption wave" (LSAW) olarak

adlandırılmaktadır. Eğer LSAW lazer demetine doğru hareket ederse, bunlar lazer destekli yanma dalgaları "laser-supported cumbostion waves" (LSCW) olarak adlandırılmaktadır. Bu dalgaların yayılma hızı lazer yoğunluğuyla artmaktadır ve I_d patlama yoğunluğunda ses hızına ulaşmaktadır.

Lazer-demet şiddetinin alttabaka önündeki gaz içerisinde optik bozulmaya sebep olmak için yeterince yüksek olduğu, ancak bir patlama dalgası üretilmesi için aşırı derecede küçük olduğu ara kategori göz önüne alınr ($I_p \leq I \leq I_d$). Bu kategori, lazer-destekli yanma dalgaları (LSCW) kategorisidir. Burada lazer ışınımı patlama bulutunun büyük bir hacmi içerisinde soğrulur.

Yaklaşık I_p lazer-demet şiddetleri ile plazma, yüzey yakınındaki bir bölgeye hapsedilir. Burada plazma sıcaklığı 10^4 K($\approx$1eV) mertebesindedir. Şiddet arttırılırsa plazma bulutu lazer demetine doğru genişler; bununla birlikte kararlı kalır. Plazma ayrışma, alttabaka üzerindeki sıcaklık dağılımının genişliğini plazmanın olmadığındaki aynı lazer odaklı uyarımındakine göre arttırır. Dolayısıyla plazma yolu ile lazer-katı etkileşmesi, uzaysal çözünürlüğü azaltır.

Dalga boyuna bağlı olan şiddet 10^7 W/cm^2<I<10^{10} W/cm^2 arasındaki bazı kritik değerlere ulaşırsa, lazer ışığı plazma içerisinde soğrulur ve alttabakaya ulaşamaz. Bu plazma kabuğu (plasma shielding) aralığıdır (Bäuerle, 1996) ve plazma kabuğu güçlü bir şekilde lazer dalga boyuna bağlıdır (Russo *et al.*, 2002). Burada plazmayla alttabakanın bağlantısı zayıf olur, dolayısıyla enerji transferi kesilir ve lazer-uyarımlı malzeme buharlaşması gerçekleşir. Bu durumda plazma, alttabaka yüzeyinden ayrışır (Şekil 4.2). Plazma bulutunun yayılması ve genişlemesi yüzünden lazer ışınının zayıflaması azalır. Plazma ateşlemesi yeniden başlatılana kadar alttabaka yüzeyi üzerindeki lazer şiddeti tekrar artar.



Şekil 4.2: Lazer-demeti ile ışınlanmış hedef önündeki plazma gelişmesi.

Plazma kabuğu kategorisi, ortam atmosferinin, uygun değişimleri ile daha yüksek şiddetlere doğru kaydırılabilir (Bäuerle, 1996).

Numune üzerindeki lazer enerjisi çiftlenim etkisini azaltan plazma kabuğu, gaz etkilerini açıklamak için uygun bir mekanizmadır (Russo *et al.*, 2002).

Plazma kabuğunun derecesi, gaz numunelerinin iyonizasyon potansiyeline bağlıdır. Plazma, kolay iyonize edilen gazlarda daha kolay oluşabilir. Ağır atomik kütleli ortam gazı, gaz numunelerin çarpışmalarından ve ablate edilmiş buhardan dolayı He'daki plazma kabuğunun diğer soygazlarınkinden çok daha az olması beklenir (Russo *et al.*, 2002).

Daha yüksek lazer-şiddetlerinde, yani CO_2-lazerlerle ve $I > 10^8$ W/cm^2, plazma güçlü bir şekilde iyonize olur ve ω_p frekansı, ω lazer frekansından daha büyük değerler alır. Bu durumda plazma, metal-benzeri bir hal alır ve ince bir tabaka içinde lazer ışınımını soğurur. Plazma sıcaklığı, 10^5 K($\approx$10eV)'den daha büyük sıcaklığa ulaşır ve süpersonik (ses üstü) hız ile patlayıcı yayılım ortaya koyar. Lazer demetine doğru yayılan lazer-destekli patlama dalgası (LSDW)($I > I_d$), hem madde içine hem de alttabaka malzemesi içine bir şok dalga sürer. Bu kategoride şok dalganın hızı, iyonizasyon cephesinin hızına yaklaşık eşit olur. Basitçe, gaz içindeki LSDW'nin yayılması şu şekilde tanımlanabilir: Gazın güçlü iyonizasyonu bir şok dalgaya neden olur. Şok dalga, cephesinin önündeki gazı sıkıştırır ve bu süratle çok yüksek sıcaklıklar oluşturur. Bu cephe içindeki ilave ısıtmaya UV radyasyonu sebep olur. Bu yolla oluşturulmuş sıcaklıklar ile gaz iyonize edilir ve sırayla bir şok dalga üretilir (Bäuerle, 1996).

Çok yüksek lazer-ışık şiddetlerinde, tipik olarak $\geq 10^9$ W/cm^2, yeni olaylar gözlenir. İyonizasyon cephesi şok dalganın ilerisinde yayılır. Bunun sebebi, şok dalganın önündeki numunelerin ilk önce UV-plazma radyasyonu ile uyarılmaları ve daha sonra lazer ışığı ile iyonize edilmeleridir. Bu süreç, elektron çarpışması yoluyla iyonizasyondan çok daha hızlı gerçekleşir. Böyle çabuk gerçekleşen iyonizasyon dalgasının hızı, $n > 1$ olmak üzere

$$\upsilon_{sd} \propto \mathrm{I}^n$$

ile tanımlanır. İyonizasyon dalgasının özellikleri lazer parametrelerine, ortam gazının tipine ve basıncına bağlıdır. İyonzasyon dalgasının hızı, yaklaşık 109 cm/s 'lik değerlere ulaşabilir. UV-plazma ile numunenin (termal olmayan) uyarımından dolayı bulut içindeki sıcaklık, lazer-ışık şiddeti ile ters orantılıdır, yani $\beta < 0$ faktörü ile $T \propto \mathrm{I}^{\beta}$ dir.

I_p şiddetine yaklaşıldığı zaman lazer demeti, ters Bremsstrahlung ile ve bulut içindeki numunenin foto-uyarım ve foto-iyonlaşma süreciyle artan bir şekilde soğrulmuş olur. Bu durum, buhar iyonlaşması ve plazma oluşumuyla sonuçlanır. Bu pozitif geri besleme, hem plazma bulutunun hidrodinamik davranışı için hem de bir çok süreç uygulamaları için gereklidir.

Plazmanın optik özellikleri, $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$ olan kompleks kırılma indisi ile belirlenir. Tamamen iyonlaşmış plazmanın dielektrik sabiti

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2} + i\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2}\frac{\omega_c}{\omega} \qquad \textbf{(4.1)}$$

ile verilir. Burada ω_p plazma frekansı ve ω_c çarpışma frekansıdır. ω_p plazma frekansı, denk.(3.2)'de olduğu gibi elektronların yoğunluklarıyla ilişkilidir ve

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N_e e^2}{m_e} \qquad \textbf{(4.2)}$$

biçiminde tanımlanır. Burada e elektronun yükü, m_e elektronun kütlesidir. Düşük yoğunluklu plazmalarda soğurma katsayısı için $\alpha = 2\omega\kappa_a / c \approx \omega\varepsilon'' / c$ yaklaşımını kullanabiliriz ve

$$\alpha \approx \frac{\omega_p^2 \omega_c}{c(\omega^2 + \omega_c^2)} \propto \frac{N_e N_v}{\omega^2} \qquad \textbf{(4.3)}$$

şeklinde yazılabilir. Burada c ışık hızı, N_e elektron yoğunluğu, N_v buhar içindeki parçacık yoğunluğu ve κ_a soğurma indisidir. $\omega_c << \omega$ aralığında plazma soğurması, $\alpha \propto \omega^{-2} \propto \lambda^2$ ile değişir.

Elektron yoğunluğu buhar içindeki parçacık yoğunluğundan büyük olduğunda, $N_e > 10^{-3} N_v$, plazma ısıtma elektron-iyon çarpışmaları tarafından baskın bir hal alır. Plazma bulutu alttabaka yüzeyine yaklaştıkça hem elektron yoğunluğu (N_e) hem de buhar içindeki parçacık yoğunluğu (N_v), lazer-demet şiddeti ile artar.

Plazma üretimindeki karmaşık kısa zamanlar yüzünden ve taşıyıcı yoğunluğundaki çığ-tipi artış yüzünden soğurganlık, neredeyse ani olarak yükselir ve belirli deneysel şartlar ile bire yaklaşır (Bäuerle, 1996). Güçlü plazma soğurmanın bu aralığı özellikle metal işleme süreçlerinde kullanılır ve plazma soğurma birçok farklı malzemelerde ve dalga boylarının geniş bir aralığında incelenir (Bäuerle, 1996).

Madde tabakası üzerindeki enerji akısı, hem plazma bulutunda derinlemesine ilerleme gösteren lazer yoğunluğu hem de plazmaya aktarılan net enerji ile belirlenir. Plazma ile numune tabakası arasındaki önemli enerji çiftlenimi mekanizmaları

- Isı iletimi
- Plazma ışıması
- Parçacık bombardımanı ve konsantrasyon

biçiminde ortaya konmaktadır. Alttabaka tarafından soğrulan enerji miktarının belirlenmesi değişik katkıların hepsinin dikkate alınmasını gerektirir. Deneysel açıdan plazma tarafından etkinleştirilen çiftlenim plazmanın yüzeye yakın kalması durumunda gözlenmektedir. Metaller, IR ve görünür lazer radyasyonu kuvvetli bir şekilde yansıtırlar. Dolayısıyla etkin işleme süreci güçlü bir plazma soğurmasıyla mümkün hale gelmektedir. Aynı zamanda lazer-uyarımlı yüzey dönüşümleri, özellikle yüzey alaşımı oluşumu gerçekleştirebilmektedir (Bäuerle, 1996).

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Madde bilimi, doğada var olan veya çeşitli yöntemlerle doğada bulunmayan yeni maddeler üretmek, üretilen bu maddelerin yapısını incelemek ve bir çok alanda kullanımını sağlamaktır. Bu doğrultuda yapılagelen bilimsel araştırmalar lazer teknolojisinin gelişimi ile birlikte büyük bir hız kazanmıştır. Bu noktada lazer çalışılan birçok laboratuarın kaçınılmaz enerji kaynağı haline gelmiştir.

Madde biliminde katı, sıvı ve gaz numunelerin üretilmesi, incelenmesi ve işlenmesi aşamalarında kullanılan lazerler yardımıyla çeşitli yöntemler ortaya konulmuştur. Bu yöntemlerden lazer ablasyon ve depozisyon tekniği eşsiz avantajlara ve önemli teknolojik uygulamalara sahip olmasından dolayı günümüz bilim dünyasında önemli bir teknik haline gelmiştir ve başta tıp alanında olmak üzere endüstride ve savunma sanayisinde büyük bir önem arz etmektedir. Bu teknik, hâlâ gelişmekte olan polimer ve organik filmler, çoklutabakalar, elektronik, lineer olmayan optik, yüzey temizleme işlemleri, mikroişlemeler, sensörler ve sert, kırılgan, ısıya duyarlı maddelerin işlenmesini de içeren geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır.

Lazer üretimli plazma bulutunun karakteristikleri pulslu lazer ablasyonda üretilen filmlerin kalitesi ve özellikleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Lazer-uyarımlı bulutun dinamikleri ve ablate edilen numunelerin alttabakaya aktarımı hakkındaki bilgi, ince film pulslu lazer depozisyon mekanizmalarını anlamada çok önemlidir. Ayrıca plazma analizi yardımıyla iyon enerji dağılımlarının yapısı hakkında bilgi edinilebilir, fakat günümüze dek gerçekleştirilen geniş deneysel çalışmalar plazma bulutunun karakteristikleri hakkında yeterli ve gerekli bilgi vermemesi ve bulut dinamikleri ile üretilen bir çok olayı yeteri kadar açıklayamaması nedeniyle hâlâ yoğun araştırmalara gereksinim duyulmaktadır.

Bu tez çalışması genel bir literatür araştırması olup, çalışmada lazer-madde etkileşmesine dayanarak lazer yardımıyla plazma üretimi ve plazma dinamikleri ile ilgili parametreler ortaya kondu. Madde üzerinde gerçekleşen süreçlerin lazer akıcılığına, lazer dalga boyuna, lazer akısına, ışık şiddetine, puls süresine, spot

büyüklüğüne, enerji yoğunluğuna, birim puls enerjisine ve soğurma katsayısına bağlı olduğu ortaya konmuştur.

İleriye yönelik çalışmalarda, özellikle doktora safhasında, bu tekniğin literatür çalışmasında belirlenen dinamikleri üzerine lazer kullanarak ince film üretmeyi ve yüzey analizi yapmayı hedeflemekteyiz.

KAYNAKLAR

Amoruso, S., Armenante, M., Berardi, V., Bruzzese, R., Velotta, R. and Wang, X., "*High fluence visible and ultraviolet laser ablation of metallic targets*", Applied Surface Science, **127- 129**, 1017-1022, 1998.

Amoruso, S., Bruzzese, R., Spinell, N. and Velotta, R., "*Characterization of laser-ablation plasmas*", J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys., **32**, R131-R172, 1999.

Bäuerle, D., "*Laser processing and chemistry*", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.

Boardman, A.D., Cresswell, B. and Anderson, J., "*An analytical model for the laser ablation of materials*", Appl. Surf. Sci., **96-98**, 55, 1996.

Brunco, D.P., Thompson, M.O., Otis, C.E. and Goodwin, P.M., "*Temperature measurements of polyimide during KrF excimer laser ablation*", J. Appl. Phys., **72**, 4344-4350, 1992.

Chae, H. and Park, S.M., "*Mass spectroscopic studies on the laser ablation of boron nitride*", Applied Surface Science, **127-129**, 304-308, 1998.

Chichkov, B.N., Momma, C., Nolte, S., von Alvensleben, F. and Tünnermann, A., "*Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*" Appl. Phys. A, **63**, 109-115, 1996.

Choi, T.Y. and Grigoropoulos, C.P., "*Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon*", Journal of Applied Physics, **92**, 9, 2002.

Chopra, K.L. and Das, S.R., "Thin film solar cells", Plenum Pres, New York and London, 1983.

Claeyssens, F., "Fundamental studies of pulsed laser ablation", Doctor of philosophy, University of Bristol, 2001.

Coombe, R.A., "*The electrical properties and application of thin films*", Sir Isaac Pitman and Sons Ltd., London, 1967.

Çubukcu, E., http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/tez/adsorpsiyon.htm, (Güncelleme 20 Ocak 2004), 2004.

Di Palma, T.M., Orlando, S., Giardini-Guidoni, A., Paul, A.J., Hastie, J.W. and Mele, A., "*Composition and gas dynamics of laser ablated AIN plumes*", Applied Surface Science, **86**, 68-73, 1995.

Gibson, J.K., "*Chemistry of actinide and lanthanide metal ions (M^+) in laser ablation of dispersions of inorganic compounds in polyimide and polytetrafluoroethylene",* J. Vacuum Sci. Tech. A, **15**, 2107-2118, 1997.

Gibson, J.K., "*High-temperature transuranium organometallic species from laser ablation of actinide-polymer mixtures*", Journal of Alloys and Compounds, **271-273**, 359-362, 1998.

Gibson, J.K., "*Lanthanide oxide cluster ions generated by vacuum laser ablation: metal valence effects on cluster compositions*", J. Phys. Chem., **98**, 11321-11330, 1994.

Hakola, A., http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/prlaser/equipment.htm (Updated 3.2.2004), 2004.

Hakola, A., http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/prlaser/thesis/node9.html ,2002.

Hastie, J.W., Bonnell, D.W., Paul, A.J., Yeheskel, J. and Schenk, P.K., High Temp. Mater. Sci., **33**, 135-169, 1995.

Hecht, E., "*Hecht&Optik*", Akademi, (Çev. Editörleri: Prof. Dr.Nizamettin Armağan, Doç. Dr. Nurdoğan Can), 1999.

Ihlemann, J., Scholl, A., Schmidt, H. and Wolff-Rottke, B., "*Nanosecond and femtosecond excimer-laser ablation of oxide ceramics*", Appl. Phys. A, **60**, 411, 1995.

Jantunen, L., "HTS-laser ablation", http://focus.hut.fi/ablation/index.html, (Last updated 26.3.1999), 1999.

Jeschke, H.O., Garcia, M.E., Lenzner, M., Bonse, J., Krüger, J. and Kautek, W., "*Laser ablation thresholds of slicon for different pulse durations: theory and experiment*", Applied Surface Science, **197-198**, 839-844, 2002.

Kelly, R. and Dreyfus, R.W., "*Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with Knudsen layer formation taken into account*", Nucl. Instr. Meth. B, **32**, 341, 1988.

Kelly, R. and Miotello, A., "*Comments on explosive of laser sputtering*", Appl. Surf. Sci., **205**, 96-98, 1996.

Kılıç, H.Ş., "Lazer Fiziği D*ers Notları*", Selçuk Üniversitesi, Konya, 2004.

Kools, J.C.S., Brongersma , S.H., van de Riet, E. and Dieleman, J., "*Concentrations and Velocity Distributions of Positive Ions In Laser Ablation of Copper*", Appl. Phys. B, **53**, 125-130, 1991.

Küper, S. and Stuke, M., "*Ablation of polytetrafluoroethylene (teflon) with femtosecond UV excimer laser pulses*", Appl., Phys. Lett., **54**, 4-6, 1989.

Lee, I., Callcott, T.A. and Arakawa, E.T., "*Desorption studies of metal atoms using laser-induced surface-plasmon excitation*", Phys. Rev. B, **47**, 6661-6666, 1993.

Liu, H.C., Mao, X.L., Yoo, J.H. and Russo, R.E., "*Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon*", Spectrochimica. Acta Part B, **54**, 1607, 1999.

Lu, P.H. and Qin, Q.Z., Sci. Chin. A, **23**, 650, 1993.

Luk'yanchuk, B., Bityurin, N., Anisimov, S. and Bäuerle, D., "*The Role of Excited Species in UV-Laser Materials Ablation*", Appl. Phys. A, **57**, 449-455, 1993.

Lunney, J.G. and Jordan, R., "*Pulsed laser ablation of metals*", Applied Surface Science, **127-129**, 941-946, 1998.

Mihailov, S. and Duley, W., "*Study of the ablation threshold of polyimide (Kapton H) utilizing double-pulsed XeCl excimer laser radiation*", J. Appl. Phys., **69**, 4092-4102, 1991.

Miotello, A. and Kelly, R., "*Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences",* Appl. Phys. Lett., **67**, 3535, 1995.

Özçelik, S., Ders notları, Gazi Üniversitesi, Yarıiletken teknolojileri İleri Araştırma Laboratuarı İnternet sitesi, 2005.

Özyüzer, L. ve Güneş, M., "*Sputtering yöntemiyle ince film ileri malzeme uygulamaları: Üstün iletken ve yarıiletken elektronik devre elemanları üretimi, metal/polimer yüzey kaplamaları*", İzmir ileri teknoloji enstitüsü, DTP, 2002.

Pinho, G.P., "*UV laser ablation of metals*", Doctor of philosophy, Waterloo, Ontario, Canada, 1998.

Peterlongo, A., Miotello, A. and Kelly, R., "*Laser-pulse sputtering of aluminum: Vaporization, boiling, superheating, and gas-dynamic effects*", Phys. Rev. E, **50**, 4716, 1994.

Qin, Q., Zhou, M. and Mao, D., "*Time-of-flight mass spectrometric study on UV laser ablation of silver chloride*", Applied Surface Science, **119**, 321-329, 1997.

Rubahn, H.-G., "*Laser applications in surface science and technolgy*", John Wiley&Sons, 1999.

Russo, R.E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J. and Mao, S.S., "*Laser ablation in analytical chemistry-a review*", Talanta, **57**, 425-451, 2002.

Sarisam,M.,http://umsis.miami.edu/~msarisam/**INCE_FILMLERIN_OZELLIKLERI**.doc, 2006.

Sato, H. and Nishio, S., "*Polymer laser photochemistry, ablation, reconstruction, and polymerization*", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **2**, 139-152, 2001.

Shea, M.J. and Compton, R.N., "*Surface-plasmon ejection of Ag^+ ions from laser irradiation of a roughened silver surface*", Phys. Rev. B., **47**, 9967-9970, 1993.

Singh, R.K. and Narayan, J., "*Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model* ", Physical Review B, 41, 8843,1990.

Singh, R.K., Bhattacharya, D. and Narayan, J., "*Subsurface heating effects during pulsed laser evaporation of materials",* Appl. Phys. Lett., **57**, 2022, 1990.

Singmaster, K.A., Houle, F.A. and Wilson, R.J., "*Photochemical deposition of thin films from the metal hexacarbonyls*", J. Phys. Chem., **94**, 6864-6875, 1990.

Skoog, D.A., Holler, F. and Nieman, T.A., "*Principles of instrumental analysis*", saunders Golden Sunburst Series, (Çev: Prof. Dr. Esma Kılıç, Prof. Dr. Fitnat Köseoğlu, Doç. Dr. Hazma Yılmaz), 1998.

Song, K.H. and Xu, X., "*Explosive phase transformation in excimer laser ablation",* Appl. Surf. Sci., **111**, 127-129, 1998.

Srinivasan, R. and Mayne-Banton, V., "*Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far-ultraviolet excimer laser radiation*", Appl. Phys. Lett., **41**, 576-578, 1982.

Stoian, R., Ashkenasi, D., Rosenfeld, A. and Campbell, E.E.B., "*Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al_2O_3*", Phys. Rev. B, **62**, 13167, 2000.

Stoian, R., Rosenfeld, A., Ashkenasi, D. and Hertel, I.V, "*Surface charging and impulsive ion ejection during ultrashort pulsed laser ablation"*, Phys. Rev. Lett., **88**, 097603, 2002.

Stuart, B.C., Ferit, M.D., Rubenchick, A.M., Shore, B.W. and Perry, M.D., "*Laser- induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses*" Phys. Rev. Lett., **74**, 2248, 1995.

Şafak, H., "*İnce film Cu_xS/CdS güneş pilleri*", Selçuk Üniversitesi, Konya, 1989.

Şafak, H., "*İncefilm hazırlama yöntemleri*", Selçuk Üniversitesi, Konya, 1993.

Wang, L., Borthwick, I.S., Jennings, R., McCombes, P.T., Ledingham, K.W.D., Singhal, R.P. and McLaean, C.J., "*Observations and analysis of resonant laser ablation of GaAs*", Appl. Phys. B, **53**, 34-38, 1991.

Wang, L., Ledingham, K.W.D., McLean, C.J. and Singhal, R.P., "*Laser-Induced Collisional Processes in Resonant Laser Ablation of GaAs*", Appl. Phys. B, **54**, 71-75, 1992.

Wood, R.F. and Giles, G.E., "*Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. I. Thermal transport and melting*", Physical Review B, **23**, 2923, 1981.

Ye, M., "*Femtosecond laser ablation of solid materials*", Doctor of philosophy, Berkeley, 2000.

Yıldız, S., "*Fizikokimya-I maddenin halleri*", Konya, 1995.