KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARKEOLOJİK NUMUNELERİN LIBS İLE ANALİZLERİ

MESADET ASUMAN SINMAZ

KOCAELİ 2014

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

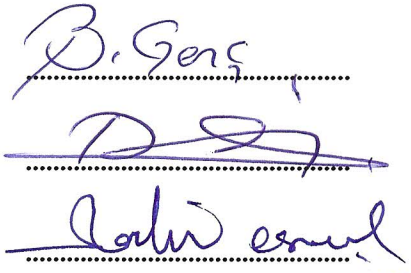
ARKEOLOJİK NUMUNELERİN LIBS İLE ANALİZLERİ

MESADET ASUMAN SINMAZ

Yrd.Doç.Dr. Belgin GENÇ ÖZTOPRAK
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Arif DEMİR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Kadir ESMER
Jüri Üyesi, Yeni Yüzyıl Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 25.06.2014

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bilimsel hayata adım attığım yüksek lisans eğitimimde her konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen, iyi bir yönetici niteliği taşıma, akademik-sosyal anlamda disiplinli ve sonuca yönelik çalışma konusunda örnek aldığım saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Belgin GENÇ ÖZTOPRAK'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ar-Ge yapabilme anlayışını, bu doğrultuda Ar-Ge mühendisi olma düşüncesini ve çalışma anlayışını benimseten, deneysel çalışmalarımı Kocaeli Üniversitesi Teknoparkı BEAM Ar-Ge şirketinde yapmama olanak tanıyan değerli hocam Prof. Dr. Arif DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca karşılaştığım sorunlarda çözüme yönelik destek veren saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Elif KAÇAR, Doç. Dr. Ersin KAYAHAN, Yrd. Doç. Dr. Erhan AKMAN, Öğr. Gör. Murat GÜNEŞ, Uzman Levent CANDAN ve Mesure MUTLU ŞANLI'ya, tez çalışmamda analizlerini gerçekleştirdiğim ince filmi ve arkeolojik numuneleri teminini sağlayan hocalarım Prof. Dr. Lütfi ÖZYÜZER ve Doç. Dr. Füsun TÜLEK'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamda, her zaman desteklerini esirmeyen Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi' ndeki (LATARUM) çalışma arkadaşlarım Tuba İKİER, Fatih GÖREN, Arzu ALTINPINAR ve Ecem YALAZA'ya teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olan küçük ama varlığını kocaman hissettiğim aileme; sevgilerini hep hissettiren annem ve babama, başım her sıkıştığında küçük kardeşinin yardımına koşan abim Fatih, ablam Arzu ve Alev'e, eniştem Cabir ve İlhami'ye teşekkürlerimi sunarım. İleride çok daha başarılı olacaklarına inandıklarım yeğenlerime örnek olmak adına, benim büyüyen ailem, hepinizi çok seviyorum. Daha büyük başarılar ancak sizinle birlikte gerçekleşir.

Haziran - 2014 Mesadet Asuman SINMAZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR vii
ÖZET x
ABSTRACT xi
GİRİŞ 1
1. LAZERLE OLUŞTURULAN PLAZMA SPEKTROSKOPİSİ (LIBS) TEMELLERİ 3
1.1. LIBS Tekniğinde Kullanılan Sistemler 4
1.1.1. Lazerler 4
1.1.2. Detektörler 7
1.1.3. Spektrometreler 9
1.1.4. Optik sistemler 10
1.2. LIBS Tekniği Avantajları 11
1.3. LIBS Tekniği Uygulamaları 12
2. BAKİ-LIBS SİSTEMİ VE LAZERLE OLUŞTURULAN PLAZMA ORTAMININ İNCELENMESİ 15
2.1. BAKİ-LIBS Sisteminde Kullanılan Spektrometreler 15
2.1.1. Tek kanallı BAKİ spektrometre 16
2.1.2. Çok kanallı BAKİ spektrometre 17
2.2. Lazerle Oluşturulan Plazma Ortamının İncelenmesi 17
2.2.1. Plazmadaki yayılım süreçleri 21
2.2.2. Lazerle oluşturulan plazmalarda denge koşulu 22
2.2.2.1. Tam yerel termodinamik denge koşulu 23
2.2.2.2. Yerel termodinamik denge koşulu 24
2.2.2.3. Kısmi yerel termodinamik denge koşulu 26
2.2.3. Lazerle oluşturulan plazmaların karakterizasyonu 26
2.2.3.1. Çizgi genişleme mekanizmaları 26
2.2.3.2. Plazma sıcaklığı 28
2.2.3.3. Elektron yoğunluğu 31
2.2.3.4. Optik kalınlık ve kendinden soğurma 32
2.3. Plazma Karakterizasyonu Uygulaması 33
2.3.1. Lazerle oluşturulan çinko plazmanın sıcaklığı 36
2.3.2. Lazerle oluşturulan çinko plazmanın elektron yoğunluğu 38
3. BAKİ-LIBS UYGULAMALARI 40
3.1. Derinlik Profil Analizi 40
3.1.1. BAKİ-LIBS ince film derinlik profil uygulaması 43
3.2. Arkeolojik Seramiklerin LIBS Uygulamaları ve Kemometrik Analizi 47
3.2.1. Seramiklerde kil ve kemometrik analiz uygulamaları 50
3.2.2. Seramiklerde yüzey taramalı boya analizi 57
3.2.3. Seramiklerde sır analizi 66

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 71
KAYNAKLAR 74
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 81
ÖZGEÇMİŞ 83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. BAKİ spektrometrede kullanılan çapraz Czerny- Turner konfigürasyonun Optikwerks çizimi 10
Şekil 2.1. BAKİ-LIBS sisteminin veri analiz penceresi ara yüzü, çok katmanlı ince film yüzeyinden tek atım LIBS ölçümü 15
Şekil 2.2. Bir LIBS plazmasının zamansal geçmişinin şematik gösterimi 18
Şekil 2.3. Lazer atımı ile malzeme etkileşimi ve plazma olşumunun şematik gösterimi 19
Şekil 2.4. Çift atım LIBS tekniğinde önemli zamanlama mekanizmasının zamansal şematik gösterimi 20
Şekil 2.5. Çift atım konfigürasyonları; a) eş doğrusal (b) ortagonal ön-ablasyon, (c) ortagonal 21
Şekil 2.6. Nanosaniye atım süresine sahip tek lazer atımı ile oluşturulan plazmadan zamansal olarak yayılım süreçlerinin şematik gösterimi 22
Şekil 2.7. Çinko plazma karakterizasyonunda kullanılan BAKİ-LIBS sisteminin şematik gösterimi 34
Şekil 2.8. BAKi-LIBS sistemi kullanılarak kaydedilen Zn plazmaya ait atomik (ZnI) ve birinci iyonlaşma (ZnI) çizgileri 35
Şekil 2.9. Boltzman grafik yöntemi kullanılarak çizilen E_u-ln(Iλ/gA) eğrisi ile malzeme yüzeyindeki Zn plazma sıcaklık hesabı 37
Şekil 2.10. Çinko plazma sıcaklığının mesafaye göre değişimi 38
Şekil 2.11. Çinko (Zn) elementine ait 481,05 nm deki yayılım çizgisinin Lorentz profilindeki yarı genişliği 39
Şekil 3.1. İnce filme ait katmanların şematik gösterimi 44
Şekil 3.2. İnce film örneğine ait 350-670 nm aralığındaki BAKİ-LIBS spektrumları 45
Şekil 3.3. Çok katmanlı ince filmin 58 mJ enerji uygulanarak alınan BAKİ-LIBS ölçümleri 46
Şekil 3.4. a) Cu/(Cu+Ca) ve b) Zn /(Zn+Ca) normalize edilmiş şiddet değerlerinin atım sayısına göre değişimi 46
Şekil 3.5. Film katmanalarına ait Cu/(Cu+Zn)ve Zn/ (Cu+Zn) normalize edilmiş şiddet değerlerinin atım sayısına göre değişimi 47
Şekil 3.6. Kil analizi numuneleri a) kireçli frit b) frit c) kırmızı topraklı seramikler 51
Şekil 3.7. S116, S1 ve S88 numunelerine ait 270-460 nm aralığındaki BAKİ-LIBS spektrumları 52
Şekil 3.8. S116, S1 ve S88 numunelerine ait 410-900 nm aralığındaki BAKİ-LIBS spektrumları 53
Şekil 3.9. Kırmızı toprak, kireçli frit ve frit örneklerinin PCA analizi 55
Şekil 3.10. Kırmızı toprak, kireçli frit ve frit örneklerinin PLS-DA analizi sonuçları 56

Şekil 3.11. Boya analizlerinde kullanılan seramiklerin görüntüleri 58
Şekil 3.12. Lineer tarama sistemi 60
Şekil 3.13. Örnek 1'e ait 8. lazer atımında kaydedilen LIBS spektrumu 61
Şekil 3.14. Örnek 1 seramiğinin optik mikroskop görüntüsü 62
Şekil 3.15. Örnek 1'e ait Cu ve Fe elementlerinin normalize olmuş şiddet değişimi 62
Şekil 3.16. Örnek 2'ye ait 1. kısımdan alınan optik mikroskop (Olympus BX51M) görüntüsü 63
Şekil 3.17. Örnek 2'deki ilk kısımdan alınan a) 9-10 ve 11. ve b) 19-20 ve 21. lazer atımlarının optik mikroskop (Leica S8AP0) görüntüleri 64
Şekil 3.18. Örnek 2'ye ait (ilk kısım) Fe elementinin değişimi 64
Şekil 3.19. Örnek 2'ye ait (2. kısım) Cu elementinin değişimi 65
Şekil 3.20. BAKİ-LIBS sistemi ile sır analizleri yapılan seramikler 67
Şekil 3.21. Bizans ve İslam dönemlerine ait şeffaf sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları 68
Şekil 3.22. Bizans ve İslam dönemine ait amber tanımlı kahverengi sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları 69
Şekil 3.23. Bizans ve İslam dönemlerine ait yeşil sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları 69
Şekil 3.24. İslam ve Bizans dönemlerine ait Kahverengi sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları 70

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. LIBS teknolojisinde kullanılan lazer çeşitleri ve özellikleri..... 5
Tablo 1.2. LIBS sistemlerinde kullanılan spektroetrelerde tercih edilen detektör türleri ve özellikleri 8
Tablo 1.3. Alternatik tekniklerin avantajları ve dezavantajları 12
Tablo 2.1. Elektron sıcaklığı ölçümlerinde kullanılan, Zn elementine ait atomik yayınım (ZnI) çizgilerinin spektroskopik parametreleri..... 36
Tablo 3.1. LIBS verilerinin analizinde kullanılan kemometrik yöntemler 48
Tablo 3.2. S116, S1 ve S88 numunelerinde gözlenen elementler ve onlara ait spektral çizgiler..... 54
Tablo 3.3. Boya analizi gerçekleştirilen seramiklerin özellikleri 58
Tablo 3.4. Renklendirme kullanılan boya maddelerinin özellikleri..... 59
Tablo 3.5. Sır analizi için incelenen seramiklerin özellikleri..... 67

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

A_{ji} : Kendiliğinden yüzey soğurması
Ag : Gümüş
Al : Alüminyum
Au : Altın
c : Işık hızı, (m/s)
Ca : Kalsiyum
C_p : Özısı
Cu : Bakır
E : Lazer atım enerjisi, (J)
f : Frekans (Hz)
F : Akı, (J/cm^2)
Fe : Demir
fs : Femtosaniye
g : İstatistiksel ağırlık
h : Planck sabiti, (J/s^{-1})
Hf : Hafniyum
H_α : Hidrojen α yayılım çizgisi
I : Lazer atım şiddeti
k : Boltzman sabiti, (erg $^\circ K^{-1}$)
K : Potasyum
L_v : Buharlaşma gizil ısısı
m_e : Elektron kütlesi, (kg)
Mg : Magnezyum
Na : Sodyum
N_D : Debye yoğunluğu
N_e : Elektron yoğunluğu, (cm^{-3})
Ni : Nikel
nm : Nanometre
ns : Nanosaniye
P : Fosfor
Pb : Kurşun
ps : Pikosaniye
R : Yüzey yansıtıcılığı
Si : Silisyum
Sn : Kalay
Sr : Stronsiyum
T_0 : Oda sıcaklığı, ($^\circ K$)
T_b : Buharlaşma sıcaklığı, ($^\circ K$)
t_g : Gecikme süresi
Ti : Titanyum
t_t : Toplama süresi
T_{uyar} : Uyarma sıcaklığı, ($^\circ K$)
W : Spektral plazma yoğunluğu, (erg cm^{-3} K^{-1})

Z	: Atom numarası
Zn	: Çinko
Δp	: Lazer atım sayısı
Δt	: İki lazer atımı arasındaki zaman
Δz	: Derinlik çözünürlüğü
$\Delta\lambda_D$	: Doppler genişliği
ε_c	: Sürekli yayınım katsayısı
ε_i	: Spektral çizgi profilinin toplam yayınım katsayısı
λ,	: Merkez dalgaboyu, (nm)
πr^2	: Etkili spot alanı
ρ	: Yoğunluk, (kg/cm^3)
τ	: Lazer atım süresi
Γ	: Spektral çizgi profilinin yarı maksimumdaki tam çizgi genişliği

Kısaltmalar

AAR	: Average Ablation Rate (Ortalama Ablasyon Oranı)
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
ANN	: Artificial Neural Network (Yapay Sinir Ağları)
ASDF	: Atomik Durum Dağılım Fonksiyonu
BAKİ-LIBS	: Bilimsel Araştırmalar ile Kolektif İcat- Lazerle Oluşturulan Plazma Spektroskopi Cihazı
CCD	: Charged Coupled Device (Yük Bağlanımlı Cihaz)
CF-LIBS	: Calibration Free Laser Induced Breakdown Spektroscopy (Kalibrasyonsuz Lazerle Oluşturulan Plazma Spektroskopisi)
CLTE	: Complete Local Thermodynamic Equilibrium) (Tam Yerel Termodinamik Denge)
CO_2	: Karbondioksit
EEDF	: Elektron Enerji Dağılım Fonksiyonu
EEK	: Elektron Uyarma Kinetiği
ICCD	: Intensified Charge Coupled Device (Şiddetlendirilmiş Yük Bağlanımlı Cihaz)
INAA	: Instrumental Neutron Activation Analysis (Enstrümental Nötron Aktivasyon Analizi)
LDA	: Lineer Discriminant Analizi
LIBS	: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (Lazerle Oluşturulan Plazma Spektroskopisi)
LTE	: Local Thermodynamic Equilibrium (Yerel Termodinamik Denge)
MCP	: Micro Channel Plate (Mikro Kanallı Plaka)
MLR	: Multi Linear Regression (Çoklu Lineer Değişim Testi)
Nd:YAG	: Neodyum Yitriyum Alüminyum Garnet
Nd:YLF	: Neodyum Yitriyum Lityum Florür
NIR	: Near Infrared (Yakın Kızılaltı)

NIST	: National Institute of Standards and Technology
PCA	: Principal Component Analysis (Temel Bileşenler Analizi)
PCR	: Principal Componenet Regression (Temel Bileşen Testi)
PLSDA	: Partial Least Square Discrimant Analysis (Kısmi En Küçük Kareler Diskriminant Analizi)
PLTE	: Partial Local Thermodynamic Equilibrium (Kısmi Yerel Termodinamik Denge)
PMT	: Photomultiplier Tube (Fotoçoğaltıcı Tüp)
SHG	: Second Harmonic Generation (İkinci Harmonik Üretimi)
SIMCA	: Soft Independent Modeling of Class Analogy (Sınıf Benzetimli Yumuşak Bağımsız Modelleme)
SIMS	: Secondary Ion Mass Spectrometry (İkincil İyon Kütle Spektrometresi)
SNR	: Signal Noise Rate (Sinyal Gürültü Oranı)
THG	: Third Harmonic Generation (Üçüncü Harmonik Üretimi)
UV	: Ultraviyole (Morötesi)
VIS	: Visible Light (Görünür Işık)
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi)
XRF	: X-ray Fluorescence (X-ışını Floresans Tekniği)

ARKEOLOJİK NUMUNELERİN LIBS İLE ANALİZLERİ

ÖZET

Lazerle oluşturulan plazma spektroskopi (LIBS) tekniği arkeolojik numunelerin analizinde tercih edilen bir tekniktir. Bu çalışmada, ince film ve arkeolojik numunelerin analizleri Kocaeli Üniversitesi Teknoparkı BEAM Ar-Ge şirketinde yerli olarak üretilen BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak gerçekleştirildi.
Mıknatıssal saçtırma tekniği ile cam alttaş üzerine üretilen çok katmanlı CZTS ince film numunelerinin element ve derinlik analizleri yapıldı. İnce film yüzeyinden tek atım uygulanarak alınan LIBS ölçüm sonuçlarından derinliğe göre element değişimi incelendi. Kültürel miras olarak nitelendirilen arkeolojik seramiklerin sır analizleri, boya analizleri ve kil analizleri üzerine LIBS uygulamaları gerçekleştirildi ve sonuçları sunuldu. Sır analizlerinde, İslam ve Bizans kültürlerine ait seramiklerin sır yapısındaki benzerlikler ve farklılıklar sunuldu. Boya analizlerinde, seramik yüzeyindeki yeşil ve kahverengi boya yüzeyinden alınmış LIBS ölçümleri sonucunda renge göre değişen spektrokimyasal analizlerin sonuçları verildi. Kil analizlerinde ise, ampirik olarak farklı kil yapısında tanımlanan frit, kireçli frit ve kırmızı toprak üretiminden yapılmış seramiklerin kil yapısındaki farklılıklar sunularak, PCA ve PLS-DA kemometrik sınıflandırma yöntemleri kullanarak killerin sınıflandırma işlemi gerçekleştirildi.

Anahtar kelimeler: Derinlik analizi, İnce film, Kültürel miras, LIBS, Sınıflandırma.

ANALYSIS OF ARCHAEOLOGICAL SAMPLES BY LIBS

ABSTRACT

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is preferred technique in the analysis of archaeological samples. In this study, analyses of thin film and archaeological samples were carried out by using BAKİ-LIBS system as a domestic producted at Kocaeli University Teknopark company BEAM R&D. Multilayer CZTS thin film which produced on glass substrate by magnetic sputtering technique is selected as samples and their analyzes were performed by LIBS. Elements change were evaluated according to depth using the single shot LIBS measurements taken from the thin film surface. Analyses of glaze, paint and clay of archaeological ceramics which are considered as cultural heritage have been carried out using LIBS and the results presented. In the analysis of glaze, the creamics belong to the Islamic and Byzantine cultures and similarities and differences structure of their glaze were presented. In the analysis of paint, results of spectrochemical analysis according to the paint were presented by the results of LIBS measurement taken from green and brown paint layers in surface of ceramics. In the analyses of clay, form differences of ceramics were presented and then classification of the ceramics was performed by chemometric methods (PCA and PLS-DA) as an empirically defined in the structure of different clay; frit, calcerous frit and red soil.

Keywords: Depth analysis, Thin film, Cultural heritage, LIBS, Classification.

GİRİŞ

Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS) her geçen gün uygulama alanı artan bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. LIBS atımlı bir lazerle uyarılan malzemenin yüzeyinde plazma oluşturulmasına, oluşan plazma ortamındaki parçacıkların karakteristik ışımalarını temel alan ve bu karakteristik ışımaların analizlerinden yararlanarak malzemenin elementel olarak nitel ve nicel analizlerini sağlayan bir tekniktir. Bu yüksek lisans tezinde, ticari olarak kullanılan BAKİ-LIBS sistemi ile ince filmin element analizine, derinlik analizine, arkeolojik seramiklerin kil ve kemometrik analizlerine, seramiklerin yüzeylerindeki boyaların analizlerine ve seramiklerin sırlarının analizleri uygulamalarına yer verilmiştir.

1. bölümde, LIBS sisteminde kullanılmakta olan lazerler, detektörler, spektrometreler, optik sistemler hakkında ayrıntılı olarak bilgiler verildi. LIBS tekniğinin alternatif diğer teknikler arasındaki farklar sunuldu ve tekniğin üstünlüklerinin bilgisi detaylı olarak verildi. İnce film ve arkeolojik seramiklerin analizi dışında LIBS tekniğinin genel olarak uygulamaları ile ilgili literatür bilgisine yer verildi.

2. bölümde, BAKİ LIBS sistemi, lazerle oluşturulan plazma ortamlarının incelenmesi ve çinko (Zn) plazma karakterizasyonu uygulaması ile ilgili bilgiler sunuldu. İnce film ve arkeolojik seramiklerin analizlerinde, istenen spektrometre çözünürlüğüne ulaşmak için tasarlanan spektrometrelerin teknik özellikleri, spektrokimyasal analiz için verilerin kaydedilmesi ve analizde kullanılan yazılım ile ilgili bilgiler verildi. Plazma ortamının incelenmesinde; plazmadaki yayılım süreçleri ve plazmalardaki denge koşulları detaylandırılan literatür bilgisi ile anlatıldı. Lazerle oluşturulan plazma ortamlarının karakterizasyonunda etkili olan çizgi genişleme mekanizmaları, plazma sıcaklığı, elektron yoğunluğu, optik kalınlıkve kendinden soğurma etkisi ile ilgili bilgilere yer verildi. BAKİ-LIBS sistemi uygulaması olarak gerçekleştirilen lazer oluşturmalı Zn plazmanın sıcaklık ve elektron yoğunluğu ölçümü sonuçları sunuldu.

3. bölümde, LIBS tekniğinin derinlik profili analizindeki uygulamalarına ve BAKİ-LIBS sisteminin ince film derinlik profil analizinin ölçüm parametreleri ve sonuçları sunuldu. Arkeolojik seramiklerin LIBS uygulamalarına ve kemometrik analizi ile ilgili yapılan literatür çalışmalarının yanı sıra BAKİ-LIBS sistemi ile gerçekleştirilen; frit, kireçli frit ve kırmızı toprak tanımlı, arkeolojik seramiklerin kil ve kemometrik analizlerinin ölçüm ve sınıflandırma sonuçları sunuldu. Benzer şekilde yine BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak Bizans ve İslam kültürlerine ait seramiklerin yüzeylerindeki sır kaplamalarının farklılıklarını ve benzerliklerini sunan LIBS ölçüm sonuçlarına ve çizgi taramalı boya analizi şeklinde yapılan seramiklerin yüzeylerindeki boyaların analiz sonuçlarına yer verildi.

4. bölümde, BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak gerçekleştirilen tüm uygulamaların sonuçlarına, önerilerine ve ileride uygulanması planlanan çalışmalara yer verildi.

1. LAZERLE OLUŞTURULAN PLAZMA SPEKTROSKOPİSİ (LIBS) TEMELLERİ

Lazer, uyarılmış yayılmalar ile ışığın güçlendirilmesi ifadesinin akronimidir. Theodore Maiman, ruby kristali ile 694 nm çıkış dalgaboyuna sahip ilk lazeri 1960 yılında yapmıştır [1]. Bugüne kadar birçok uygulamada yeralan lazerler, metal işleme, plazma üretimi ve yarı iletkenlerin teknolojik uygulama alanlarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Yüksek şiddetli bir lazer ışını malzeme üstüne odaklandığında malzeme yüzeyinde plazma üretir. Lazerle oluşturulan plazmalar, ince film depolamadan örneklerin element içeriği analizine kadar bilimin birçok alanında farklı uygulamalarda kullanılır [2]. Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisinin (LIBS) gelişimi literatürde ilk olarak 1964 yılında Runge ve arkadaşlarının yaptığı ilk spektral analiz ile başlar [3].

Spektroskopi bilimin birçok alanında kullanılmaktadır, LIBS teknolojisinin gelişimi içeriğinde bulunan lazer, spektrometre, detektör ve yazılımın gelişimi ile doğrudan ilişkilidir. Bu bileşenlerin her birinin ayrı ayrı gelişimi ile 1970' lerin başlarında ilk ticari LIBS cihazı Jarrell-Ash ve C. Zeiss tarafından üretildi [3]. LIBS teknolojisindeki gelişmeler her geçen gün artan uygulamaları ile birlikte devam etmektedir. LIBS deneylerinde analiz edilecek numuneye uygun lazer parametreleri (dalgaboyu, atım süresi, enerji), deney ortamı (hava, gaz, vakum), numune üstünde oluşacak lazer spot çapı (şiddet ve akı), plazma yayınımının taşınması için toplama optikleri ve numuneden hangi dalgaboyu aralığında çizgilerin yayılacağının öngörülmesi, deneyin doğru planlanması açısından önemlidir. LIBS spektrumlarının analiz edilebilmesi için uzaysal ve zamansal çözünürlük kadar deteksiyon hassaslığı da önemli bir parametredir. Bu tez kapsamında, LIBS teknolojisi hakkında genel bilgilerden bahsedilecektir. LIBS teknolojisinin temelinde yer alan plazmanın incelenmesi ve karakterizasyonu hakkında detaylı bilgiler verilecektir. BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak oluşturulan Zn plazmanın karakterizasyon sonuçları açıklanacaktır. Ayrıca yüksek çözünürlüklü BAKİ-LIBS sistemleri kullanılarak ince

filmin elementel analiz ve derinlik analizi, arkeolojik seramiklerin kil, boya ve sır analizlerinin sonuçları verilecektir.

1.1. LIBS Tekniğinde Kullanılan Sistemler

LIBS sisteminde kullanılan lazer, spektrometre, detektör ve toplama ve odaklama optikleri gibi bileşenler genel olarak LIBS sistemlerinde bulunması gereken temel bileşenlerdir. Ancak sistemde kullanılan bileşenlerin özellikleri gerçekleştirilen uygulamalara yönelik özel seçilir. Bileşenlerin seçiminde dikkate alınması gereken faktörler ;

(1) elementlerin sayısı ve tipi,

(2) numunenin karakteristiği (bileşim karmaşıklığı ve homojenlik),

(3) analiz tipi (nitel, nicel),

(4) numunenin durumu (katı, sıvı, gaz) [4].

LIBS teknolojisinde kullanılan bileşenler hakkında ayrıntılı bilgi bu bölümde verilmiştir.

1.1.1. Lazerler

LIBS teknolojisinin gelişmesi, kullanılan lazer sistemlerinin gelişimi ile doğrudan ilişkilidir. LIBS sisteminde kullanılan lazerlerin önemli parametreleri; atım enerjisi, tekrarlama oranı, ışın mod kalitesi, boyut/ağırlık, soğutma ve elektriksel güç sistem parametreleridir. Bazı uygulamalarda lazer ışınının dalgaboyu malzeme ile etkileşimi açısından etkili olsa bile, birçok durumda lazer ışınının dalgaboyu önemli bir faktör değildir. Fakat eğer göz güvenliği, güvenilirlik ve saçılan ışığın dalgaboyu kritik ise dalgaboyu seçimi dikkatli bir şekilde yapılmaktadır. Belirli bir malzeme için özel olarak seçilen bir dalgaboyundaki lazerle daha verimli sonuçlar elde edilir [4].

Plazmaların üretiminde genellikle atımlı lazerler kullanılmaktadır. Özellikle de LIBS plazmaları için atımlı Nd:YAG ve Nd:YLF lazerler tercih edilmektedir [5]. LIBS sistemlerinde özellikle tercih edilen flaş lamba pompalı atımlı ve Q-anahtarlamalı Nd:YAG lazerler 6-15 ns atım uzunluğuna sahiptir. Ayrıca, Nd: YAG lazerlerin temel dalgaboyu (1064 nm) uygun kristaller kullanılarak daha kısa dalgaboylarına (532 nm, 355 nm, 266 nm) kolaylıkla dönüştürülür. Bu dalgaboyu dönüşüm artan enerji açısından numunenin optik özelliklerine bağlı olarak değişen belirli avantajlara

sahiptir. Tipik olarak Nd:YAG lazerin temel dalgaboyu (1064 nm) en yüksek güç yoğunluğu sağlamasından dolayı daha fazla tercih edilir [4]. Katı hal lazerlerin yanı sıra, CO_2 (uzak IR dalgaboyları) ve excimer (UV dalgaboyları) lazerler de LIBS teknolojisinde kullanılmaktadır [6]. Bu tip lazerler katı hal lazerleri ile karşılaştırıldığında, daha fazla bakım ve özel optik malzemeler gerektirir. Bu nedenle CO_2 ve excimer lazerler LIBS teknolojisinde yaygın olarak kullanılmamaktadır [4].

Tablo 1.1. LIBS teknolojisinde kullanılan lazer çeşitleri ve özellikleri [6,7]

Lazer Tipi	**Dalgaboyu (nm)**	**Atım Uzunluğu**	**Tekrarlama Oranı (Hz)**	**LIBS uygulamaları ile ilgili yorumlar**
Nd:YAG *(k)	Temel 1064 Harmonikleri 532, 355, 266	6-15 ns 4-18 ns	20	(1) Temel dalgaboyu kolayca harmoniklerine ayrılır. (2) Küçük cihaz için kompakt formları mevcuttur. (3) İyi ışın kalitesi mümkündür. (4)Tek bir ünitede çift atım yeteneğine sahiptir. (5) Flaş lamba ya da diyot pompalı kullanılabilir.
Excimer *(g)	XeCI: 308 KrF: 248 ArF: 194	20 ns	200	(1) Gazların periyodik bakımı (değişimi) gerekir. (2) Işın kalitesi Nd:YAG lazerden daha azdır. (3) Yalnızca UV dalgaboyunu sağlar.
CO_2 *(g)	10600	200 ns	200	(1)Gazların ya da gaz akışının periyodik değişimi gerekir. (2)Pek çok metal içine iyi derecede bağlanmaz. (3)Işın kalitesi Nd:YAG lazerden daha azdır.
Diyot	1064	< 1ns	1-10	(1) İyi mod ve ışın kalitesi, (2) Yüksek atım kararlılığı sahiptir. (3) Yüksek tekrarlama oranları ~10 kHz
Ti-Safir **(SHG)	400	150 ps	-	(1) kompleks sistemlerdir, (2) yüksek tekrarlama oranına (100 MHz) (3) düşük atım enerjisine (pJ ve nJ) sahiptir.

*(k); katı hal lazeri, (g); gaz lazer – **SHG; ikinci harmonik üretimi.

LIBS için kullanılan lazerin optimum tipi ve dalgaboyu uygulamaya bağlıdır [6]. Örneğin; CO_2 dalgaboyu (10,6 μm) bakır ve diğer metaller için yansıtıcıdır, fakat bu

dalgaboyu sulu çözelti ve cam numuneler ile çok iyi bağlanır. LIBS deneylerinde kullanılan lazer çeşitleri ve özellikleri Tablo1.1.'de verilmiştir [6]. Lazer ışıması enerji, güç, şiddet ve akı (fluence) ile tanımlanır. Lazer şiddeti birim alan başına düşen güç miktarı iken (W/cm^2), akı birim alandaki enerji miktarıdır (J/cm^2). Sembolik olarak I, E ve P sırasıyla şiddet, enerji ve güç ifadelerini temsil etmektedir [8]. LIBS deneylerinde; şiddet, birim alana uygulanan güç lazerin gücünden daha önemlidir. Birim alandaki güç; parlaklık, akı ve akı yoğunluğu olarak isimlendirilir [2]. Birim alandaki güç, şiddet, Denklem (1.1)'deki şekliyle ifade edilir,

$$I=\frac{E}{\tau\times\pi r^2} \tag{1.1}$$

burada E lazerin atım enerjisi, τ lazer atım süresi ve πr^2 etkili spot alanıdır. Şiddet, atım enerjisi, atım uzunluğu, ışın çapı ve numune ile etkileşen bölgede ışın kalitesine bağlıdır. LIBS deneylerinde analiz edilecek malzemenin yüzeyinde (birim W/cm^2) yeterli yüksek bir şiddet olması gerekir [9]. LIBS deneylerinde, lazer malzeme yüzeyinde GW/cm^2 mertebesinde güç yoğunluğu oluşturacak şekilde odaklanmış olmalıdır. Eğer atım enerjisi çok düşükse, eşik enerji seviyesi aşılamadığı için bozunma oluşmaz, güçlü bir yayılım sinyali sağlamak için yeteri kadar malzeme aşınmaz. LIBS deneylerinde tipik olarak 10-500 mJ aralığında atım enerjileri kullanılır [6].

LIBS sistemlerinde ns atım uzunluğuna sahip lazerler daha çok tercih edilmesine rağmen daha kısa atımlı femtosaniye (fs) ve pikosaniye (ps) lazerler de kullanılmaktadır. LIBS analizlerinde fs ve ps atımlı lazerlerin kullanılarak yapılan uyarma ile elde edilen spektral çizgiler daha iyi çözünür. Sürekli ışımadan kaynaklanan spektrum tabanından daha az etkilenmesinden dolayı uygulamalarda ciddi bir öneme sahiptir. Kısa lazer atımlarında, lazer ışığı numune tarafından kendiliğinden soğrulur ve atımın hemen önünde üretilen plazmanın ısıtılması için bir devamı yoktur. Bu açık bir şekilde plazma morfolojisini etkilemektedir [4]. Femtosaniye lazer atımları ile yapılan LIBS çalışmaları sürekli ışımanın ve spektral çizgilerin daha hızlı bozunduğu ve plazma ömrünün daha uzun lazer atımlarında oluşan plazmanın ömrüne göre daha kısa olduğunu gösterir [4, 10, 11].

1.1.2. Detektörler

Spektral olarak dağılan ışınımın kaydetmede kullanılan çeşitli detektör tipleri (fotoçoğaltıcı tüp (PMT), yüke bağlanımlı cihaz (CCD),…) mevcuttur. Tablo 1.2.'de spektrometrelerde LIBS ölçümleri için en çok kullanılan detektör türleri ve genel özellikleri verilmiştir.

PMT büyük bir akım amplifikasyonu, aktif bir aralık ve ölçün frekansı sunan son derece hassas bir detektördür. Bu detektörler çoğunlukla Paschen–Runge spektrometreleri ile birlikte kullanılır. PMT'ler ilgili LIBS uygulamasına bağlı olarak kullanılacak olan tüm PMT'ler bir Paschen-Runge spektrometresinin Rowland çemberi boyunca yüklenir. PMT detektörler bir çizgi yayılımının zaman çözünürlüklü deteksiyonuna olanak tanır. Spektral PMT hassasiyeti katodun tipine ve pencere malzemesine bağlıdır. Endüstriyel LIBS uygulamaların büyük bir kısmında kısaca metallerin analizinde PMT detektörler hızlı analiz sürelerinden dolayı tercih edilmektedir, ancak her element için ayrı PMT eklenme gerekliliği cihaz boyutu ve maliyet açısından önemli bir dezavantajdır.

LIBS sistemlerinde tercih edilen diğer bir detektör türü olan CCD detektörler tek ışığa duyarlı elementlerin bir dizisini içerir. Böylece CCD detektörler spektrometrenin dağıtkanlığına bağlı olarak onlarca nanometrelik bir spektral bölgeyi tek ölçümde belirleme yeteneğine sahiptir. En iyi sinyal gürültü oranları için, CCD detektörler soğutulmaktadır. CCD detektörlerin aktif aralığı bir PMT'den daha küçüktür. CCD'ler önden aydınlatmalı ve arkadan aydınlatmalı olarak iki çeşittir. Arkadan aydınlatmalı CCD'lerin kuantum verimliliği daha yüksektir. Önden aydınlatmalı CCD'ler ile UV ışığı kaydetmek için ışığa duyarlı olan kısımları fosfor ile kaplanır.

Tablo 1.2. LIBS sistemlerinde kullanılan spektrometrelerde tercih edilen detektör türleri ve özellikleri

DETEKTÖR	**PMT***	**CCD****	**MCP-CCD*** (ICCD)**
Elementlere duyarlılık sayısı	1	1,024	1,024×1,024 (CCD)
Detektör element boyutu	4 mm×13 mm	14 µm× 14µm 14 mm alan duyarlılık boyutu	Ø25 mm (MCP) 25,4 mm×25,4 mm dizi CCD
Uzaysal çözünürlük	-	14 µm	36 lp/mm
Pencere malzemesi	U*,Q**,MgF_2	Cam, UV-genişletilmiş kaynaşık silika	Sentetik silika
Kuantum verimliliği(%)	<65	<90	<17
Duyarlılık	50-60 mA/W (pik dalgaboyunda)	40 V/µJ/cm^2(740 nm)	45 mA/W (400 nm)
Kazanç	Akım amplikasyonu 3×10^5	-	Radyan yayınım kazancı 9×10^3
Yükselme zamanı	1,5 ns	Yükseltmeli	Yükseltmeli
Pozlama zamanı	-	>1ms,10µs	10ns-10µs
Çalışma bölgesi	$>10^4$	2,500:1	CCD ile sınırlanır
Ölçme frekansı	>1kHz	<500 Hz	<20 Hz
Boyut	Ø13,5 mm×40 mm	38,1 mm×10,3 mm×7,62mm	Ø53mm×19mm (MCP)
Spektrometre	Paschen-Runge	Czerny-turner, PaschenRunge	Czerny-Turner, Echelle

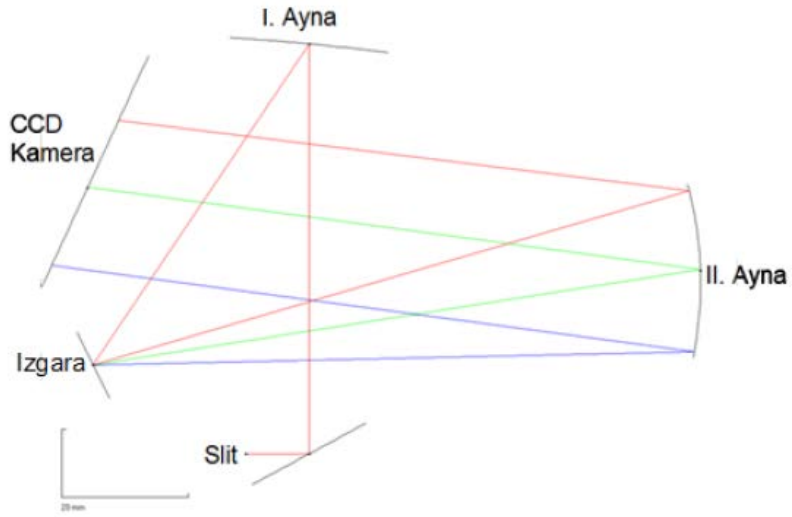
*PMT=fotoçoğaltıcı tüp, **CCD=yük çiftlenimli detektör, ***MCP=mikrokanal plaka, *U=UV glass, **Q=sentetik silika

LIBS çalışmaları içinde en geniş kullanım alanına sahip olan MCP-CCD (ICCD) detektörlerdir. ICCD detektörler, mikrokanallı bir plaka ile bir CCD'nin

birleştirilmesinden oluşmaktadır [9]. ICCD detektörlerin yüksek maliyetleri göz ardı edilebilirse, LIBS plazmalarındaki yayılımı belirlemek için kabul görmüş bir yaklaşımdır. CCD detektörlerin kuantum verimliliği daha yüksek olduğundan ICCD'lere göre sinyal gürültü oranı (SNR) daha iyidir. ICCD detektörler ise güçlü bir taban varlığında da çok zayıf sinyalleri belirleyebilme yeteneğine sahiptir. ICCD detektörler, CCD detektörlere göre daha fazla maliyetli ve daha az sağlam olmasından dolayı birçok uygulama da CCD temelli LIBS sistemleri tercih edilir [12].

1.1.3. Spektrometreler

Spektrometreler kırınım ızgaraları, mercekler ve aynaların farklı konfigürasyonları ile tasarlanır [3]. Spektrometre, lazerle oluşturulan plazmalardan yayılan ışığı dalgaboyunun fonksiyonu olarak şiddet cinsinden dağıtır. LIBS sistemlerinde yaygın olarak kullanılan spektrometreler (a) Czerny-Turner, (b) Echelle (c) Littrow ve (d) Paschen-Runge konfigürasyonundaki spektrometrelerdir [9]. Bunların içerisinde Czerny-Turner ve Paschen-Runge dizaynları LIBS sistemlerinde en çok tercih edilen konfigürasyonlardır [3,13]. LIBS spektrumlarının kompleks olmasından dolayı dalgaboyu seçicileri büyük önem kazanmaktadır. Bu nedenle bir spektrometrede dikkat edilmesi gereken özellikler; çözünürlüğünün yüksek ve spektrum aralığının geniş olmasıdır. Spektrometrenin çözünürlüğü ne kadar yüksek ise, komşu iki yayılım çizgisini ayrıştırma yeteneği o kadar fazladır. Bir spektrometre de hem dalgaboyu aralığını geniş tutmak hem de çözünürlüğünün yüksek olmasını sağlamak zordur. Geniş spektrum aralığında tasarlanan spektrometreler düşük çözünürlüklü olurlar ve bu yüzden belirli yayılım çizgilerinin diğer çizgiler ile üst üste çakışmasından dolayı bu çizgileri belirleme problemi ile karşılaşılır. Bu sınırlamaları önlemek ve fazla maliyetten kaçınmak için Body ve Chadwick plazmadan yayılan ışınımları eş zamanlı bir şekilde analiz etmede yüksek çözünürlüklü farklı spektral bölgeleri kapsayan dört ızgara tabanlı spektrometre kullandılar [14]. Sınırlamalarına rağmen ızgara spektrometreler düşük maliyetlerinden ve lineer dizi şeklinde sensörlerden oluşan deteksiyon sistemleri ile bağlanarak kompakt bir yapıya sahip olur [3].



Şekil 1.1. BAKİ spektrometrede kullanılan çapraz Czerny-Turner konfigürasyonun Optikwerks çizimi [5]

Bu tez çalışmasında kullanılan BAKİ-LIBS sisteminde Czerny-Turner konfigürasyonundadır [5]. UV-VIS-NIR bölgelerini içeren BAKİ spektrometredeki çapraz Czerny-Turner dizilimi Şekil 1.1.'de gösterilmektedir.

1.1.4. Optik sistemler

Numuneleri uyarmada lazer kaynağına ek olarak dalgaboyu seçicileri ve ışın yol gösterici optikler kullanılmaktadır [3]. Işın yol gösterici optikleri, malzeme içeriği belirlemek istenilen malzemeye lazer ışınını yönlendirmede ve yayılan ışınları spektrometreye toplamada tüm optik bileşenleri içerir [9]. LIBS sistemlerinde farklı konfigürasyonlar için farklı sayıda, değişen özellikte optikler kullanılmaktadır. Optik konfigürasyonu en basit olanlardan biri numune yüzeyine dik olarak yönlendirilmiş lazer çıkışı ve onun önüne yerleştirilmiş bir mercek ve başka bir mercek ile de plazmadan yayılan ışınları spektrometreye aktarmak için kullanılan konfigürasyondur [3]. Lazer ışını doğrudan malzeme yüzeyine aktarılamıyorsa, ışın farklı özellikteki aynalar ile numune yüzeyine ulaşacak şekilde merceğe taşınır. Ayrıca ışını numune yüzeyine odaklamada objektif merceğinin kullanımı da tercih edilmektedir.

Uzaktan LIBS ölçümleri gerçekleştirmek için teleskop temelli LIBS sistemlerinin kullanılmaktadır [15]. Benzer şekilde, fiber optik kablolar LIBS sistemlerinde plazmadan yayılan ışınları toplamak için en çok tercih edilen optik bileşenlerdir.

LIBS sistemlerinde fiber optik kablolar hem laboratuar ortamında hem de yerinde analiz yapabilme imkanı sunmaktadır [16].

Bu tez çalışmasında; malzeme analizinde kullanılan BAKİ-LIBS sisteminde temel olarak kullanılan optik bileşenler, lazer ışınını mercek üzerine taşımak için gümüş kaplamalı aynalar, ışını malzeme yüzeyine odaklamak için kullanılan 5,08 cm çapında 150 mm odak uzunluğuna sahip BK7 mercek, malzeme yüzeyinde oluşan plazmadan yayılan ışınları toplamak için 10 mm odak uzunluğuna sahip kolimatör mercek ve kolimatör merceğe bağlantısı sağlanmış 600 µm giriş çapına sahip UV-VIS-NIR dalgaboyu aralığına uygun fiber optik kablo kullanılmaktadır.

1.2. LIBS Tekniği Avantajları

Çevresel atıkların, madenlerin ve adli tıpta biyolojik numunelerin analizi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılan LIBS tekniğinin özellikle belirli uygulamalarda öne çıkan birçok avantajı vardır. LIBS diğer analitik metotlara göre üstün karakteristik özelliklere sahiptir. LIBS tekniği, herhangi bir numune çeşidi için numune hazırlanmadan, gerektiğinde tek lazer atımı kullanılarak eş zamanlı bir şekilde bütün elementlerin tüm atomik ve iyonik türlerini belirleyebilme yeteneğine sahiptir [17]. LIBS tekniğinin ve alternatif diğer tekniklerin avantaj ve dezavantajları Tablo 1.3.'de gösterilmektedir.

LIBS tekniğinin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Bunların en başında matris etkisi, spektral girişimler ve numunenin homojenliği gelmektedir. Bir analiz için herhangi bir spektroskopik analitik tekniğin tercih edilmeden önce tekniğin yeterlilikleri konusunda bir değerlendirme yapılmalıdır. Tez içeriğinde verilmiş olan ince filmlerin ve arkeolojik numunelerin LIBS ile analizlerinde tekniğin avantajları göz önünde bulundurulmuştur.

Tablo 1.3. Alternatik tekniklerin avantajları ve dezavantajları

Teknik	Avantajları	Dezavantajları
LIBS	Vakum gerektirmez, numune hazırlamayı gerektirmez, hafif elementleri belirleyebilir (C,H, v.b), katı, sıvı, gaz ve aerosol numunelerin tümüne uygulanabilinir, uygulaması basittir, hızlı ve eş zamanlı çoklu element analizi gerçekleştirir, yüksek uzaysal çözünürlüklü, yerinde analiz ve taşınabilir cihaz olanağı sağlar.	Matris etkisi, yüksek deteksiyon limit, spektral girişimler, numune homojenliği.
XPS	Tahribatsız, organik ve inorganik moleküllerin yüzey analizi.	Z<3 elementleri belirleyemez, Veri toplama süresi yüksektir. (1-3 dk)
AES	Kimyasal analizlerde yüksek hassasiyet (5-20 A˚), yüksek uzaysal çözünürlük, yüzey ve derinlik analizi, görüntüleme / haritalama, yarı nicel analiz.	Z<3 elementleri belirleyemez, çalışılması zordur, sadece katı analizi, veri toplama süresi yüksektir (1-25 dk), tahribatlıdır.
SIMS	Derinlik, yüzey ve micro analiz, katı yüzeylerin ve ince filmlerin analizi, hassas teknik, tüm elementlerin analizi, yüksek belirleme limiti (ppb).	Veri toplama süresi çok yüksek (5-15 dk), tahribatlı analiz, matris etkisi, numune hazırlamayı gerektirir.
XRF	Eş zamanlı çoklu element analizi, yüksek çözünürlük.	Z<8 elementleri belirleyemez, gaz numunelerin analizi yapılamaz.
INAA	Tahribatsız, çoklu element analizi, yüksek hassasiyet.	Taşınmaz, numune hazırlamayı gerektirir-periyodik tablodaki tüm elementleri belirleyemez

1.3. LIBS Tekniği Uygulamaları

LIBS teknolojisinin iletken, yarı-iletken ya da yalıtkan formlarda bulunan katı, sıvı ve gaz numunelere uygulanabilir olması nedeniyle birçok alanda hem nitel hem de nicel analiz uygulamaları yapılabilir. LIBS teknolojisi endüstri alanından uzay araştırmalarına kadar uzanan pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda metal ve alaşımların analizinde kullanılır. Endüstriyel alandaki bazı uygulamalar; elementel yüzey analizi [18], yapısal bozuklukların belirlenmesinde

LIBS taramalı mikro analiz uygulanırken, hurda malzemelerin ayrıştırılması [19], geri dönüşümü, alaşım işlemlerindeki uygulamaları ve su altındaki alaşımların analizinde LIBS uygulamaları mevcuttur [20]. LIBS tekniği çevresel uygulamalarda da su ve toprak analizlerinde kullanılır. Topraktaki ağır metallerin ve toksit maddelerin belirlenmesinde kullanılır [21]. Ayrıca, LIBS tekniği medikal alanda diş analizi, doku analizi ve üriner sistem taşlarının analizinde de kullanılmaktadır [3,4, 22]. Son yıllarda, uzay araştırmalarında Mars gezegeninde yerinde LIBS deneyleri gerçekleştirildi. J.B. Sirven ve grubu uzaktan LIBS sistemi ile Mars yüzeyindeki kayaların tanımlanması ve üç farklı kemometrik metod ile sınıflandırılmasını gerçekleştirdi [23].

Bu tez kapsamında LIBS tekniğinin uygulaması olarak, ince filmlerin ve arkeolojik numunelerin analizi gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerde LIBS tekniğinin kullanılması genellikle kalınlık ölçümü, homojenlik ve bileşim analizi şeklinde yer alır. İnce filmlerin analizindeki temel kaygı film üzerinde analiz bölgeden alınan verilerde altlıktan gelen bilgilerin karışmasıdır [24]. Bunu önlemek için de analizler genellikler düşük enerjilerde tek atım şeklinde gerçekleştirilir. A. C. Popescu ve grubu Nd:YAG lazerin 3. harmoniği olan 266 nm lazer ışını ile indiyum çinko oksit ince filmlerin 10 mJ enerjide 5 atım ortalaması alarak LIBS ölçümlerini gerçekleştirdi [25].

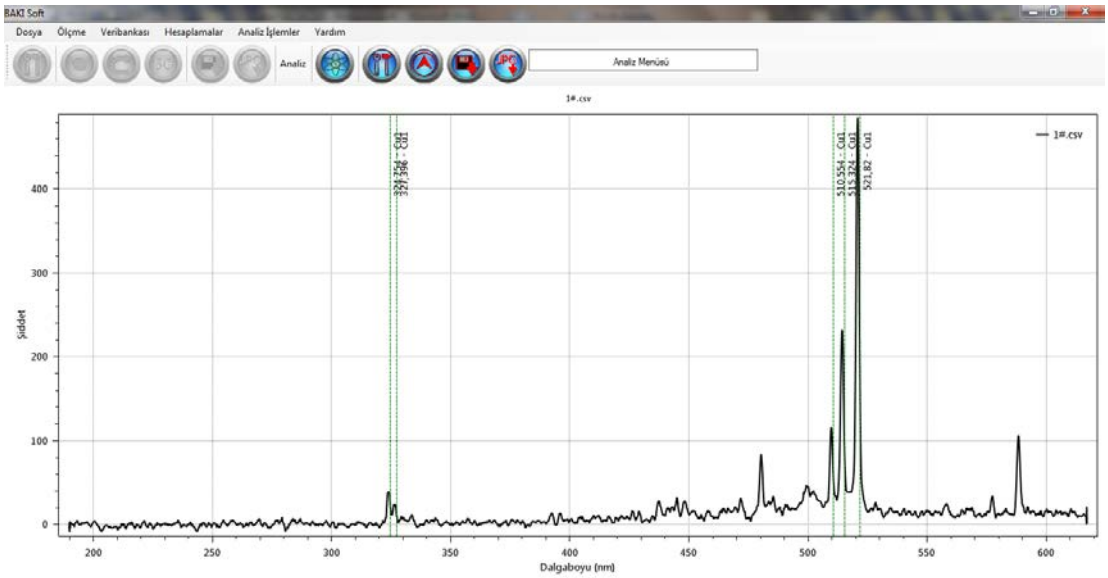
İnce filmlerin spektrokimyasal analizlerinde LIBS tekniği kullanılarak yapılan bazı çalışmalar arasında L.Caneve ve grubu ince filmlerin bileşen analizinde LIBS tekniğinin tanı aracı olarak kullanımını araştırdı. Çalışma grubu tarafından cam ve polikarbonat altlıklar üzerine iyon ışını püskürtme yöntemi ile büyütülen ince filmler oluşturulmuş ancak polikarbonatın 1064 nm lazer ışınında geçirgen özelliğinden dolayı polikarbonat altlık üzerindeki ince filmler üzerinde çalışma tercih edildi. Grup ferromanyetik özellikteki FeHfO ince filmler üzerinde aşınma süreçlerinde lazer parametrelerinin etkisini ve lazer aşınma derinliği ile film kalınlığı arasındaki ilişkiyi inceledi. Ayrıca, yarı nicel analiz için Fe/Hf atomik yayılım şiddet oranları kullanıldı. Kalınlıkları 200-550 µm aralığında olan ince filmlere LIBS tekniğinin uygulanabilirliği sunuldu [24]. M. Weidman ve grubu çift atımlı LIBS düzeneği kullanarak silikon altlık üzerindeki polistiren filmin analizini gerçekleştirdi. Nd: YAG lazerle tek atım LIBS sinyalleri ile Nd:YAG - CO_2 lazer çift atımlı LIBS sinyallerinin sonuçları karşılaştırıldı. LIBS sinyallerin sonuçlarına göre, çift atımlı

LIBS sinyallerinde atomik karbonun yanı sıra moleküler C_2 ve CN gözlemlendi [26]. C. Aragón ve grubu LIBS tekniğinin atımlı lazer depolama (PLD) yöntemi kullanılarak, Fe-Ni alaşımdan üretilen ince filmlerin bileşiminin analizindeki kullanımını gösterdi. LIBS ölçümleri tek lazer atımları şeklinde gerçekleştirildi. İnce film üzerinden alınan tek atım LIBS sinyallerinin şiddetleri yığın (ince olmayan) örneğindeki plazmadan alınan sinyal şiddetlerinden 16 kat daha fazla olduğunu bildirdi. Düşük konsantrasyonlarda film eğrisinin yüksek eğimi ince film analizinin yüksek hassasiyetini gösterdi [27].

Kültürel miras yapılarında; metalik (takılar ve günlük kullanılan gereçler), cam ve taş eserlerin, boyalı tablolar, heykel ve seramiklerin (boya, sır, kil), mermer ve taş, cam ve fayans ve biyolojik malzemelerin analizlerinde LIBS tekniği kullanılır [28]. Arkeolojik seramiklerin yüzeylerindeki sır tabakasının analizleri de bir ince film analizleri olarak değerlendirilebilir. Sadece sır analizlerinde de değil, aynı zamanda diğer arkeolojik nesnelerin analizinde kullanılan LIBS tekniği özellikle metal ve metal alaşımların analizinde tercih edilir ve bu LIBS tekniğinin arkeolojik metalik objelerin (heykel, takı, para, silah ve ev eşyaları v.b.) analizinde kullanıma uygunluğu gösterir [28]. Y. Yoon ve grubu LIBS tekniğini kullanarak çömlek sırlarının nitel analizini gerçekleştirdi [29]. V. Lazic ve grubu Nd:YAG lazerin 355 nm dalgaboyunu kullanarak 10mJ atım enerjisinde tek lazer atımları şeklinde çömlek yüzeyleri üzerindeki sırların analizini gerçekleştirdi [30].

2. BAKİ-LIBS SİSTEMİ VE LAZERLE OLUŞTURULAN PLAZMA ORTAMININ İNCELENMESİ

BAKİ-LIBS sisteminde 20 Hz tekrarlama frekansında maksimum 450 mJ çıkış gücüne sahip 4,4 ns atım genişliğine sahip Q-anahtarlamalı Nd:YAG lazer (EKSPLA NL301HT) kullanıldı. Nd:YAG lazer temel dalgaboyu 1064 nm ve sırasıyla ikinci ve üçüncü harmonikleri olan 532 nm ve 355 nm dalgaboylarına kullanmaya uygundur. Mekanik aksama ek olarak BAKİ-LIBS sisteminde verilerin kaydedilmesi ve analizi için kullanılan yazılım C# programlama dilinde yazılmıştır. BAKİ-LIBS analiz yazılımı elementlerin analizi için NIST veri bankasından ve saf elementlerden alınan LIBS yayınım çizgilerinin verilerini kullanmaktadır. BAKİ-LIBS analiz yazılım ara yüzü Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. BAKİ-LIBS sisteminin veri analiz penceresi ara yüzü, çok katmanlı ince film yüzeyinden tek atım LIBS ölçümü

2.1. BAKİ-LIBS Sisteminde Kullanılan Spektrometreler

LIBS sisteminin en önemli bileşenlerinden biri, numune içerisindeki elementleri belirlemede kullanılan spektrometredir. Bu bölümde BAKİ-LIBS sisteminde, LIBS

ölçümlerinde istenen çözünürlüğe ulaşmak için iki ayrı spektrometre sistemi kullanıldı. Dar ve geniş aralıklı spektral bölgeyi kapsayan spektrometre sistemleri farklı uygulamalardaki LIBS analizlerinde tercih edilmiştir. Plazma karakterizasyonunda ve ince filmlerin derinlik profili analizlerinde tek kanallı BAKİ spektrometre tasarımı kullanır iken arkeolojik numunelerin analizinde ise çok kanallı BAKİ spektrometre tasarımı kullanılmıştır. Her iki spektrometre tasarımıda çapraz Czerny-Turner dizilimindedir.

2.1.1. Tek kanallı BAKİ spektrometre

Lazerle oluşturulan çinko plazmanın karakterizasyonunda kullanılan spektrometrenin optik tasarımları Optikwerks programında, kullanılan optikleri sabitlemek için kullanılan mekanik tasarım ise Solidworks programında gerçekleştirilmiştir. Optik ve mekanik tasarım programları aracılığı ile optik elemanların özelliklerine göre seçimi ve bulunması gereken konumları belirlenmiştir [5].

Tek kanallı spektrometrede, 189,69 nm ile 617,22 nm aralığındaki spektral bölgeyi oluşturmada kullanılan parçalar;

a) 600 µm çekirdek çapındaki fiber optik kablo ile bağlantısını kurmak için, SMA 905 bağlantısı ve sabit giriş slit yeri (50 µm genişliğinde slit)
b) Işını paralel hale getirmek için kullanılan 100 mm odak uzunluğundaki alüminyum ayna,
c) Işığı kırmak için 600 çizgi/mm iz yoğunluğuna sahip ızgara,
d) Detektör düzlemi üzerine birinci derece spektrumu odaklamak için kullanılan 100 mm odak uzunluğuna sahip odaklayıcı ayna,
e) Izgara tarafından kırılan ışını belirli dalgaboylarına göre kaydetmede kullanılmak üzere 9,65 mm genişlik ve 41,6 mm boyunda ve 8x200 µm piksel boyutuna 3648 piksel sayısına sahip Toshiba marka CCD dizi detektör kullanılmıştır.

Kullanılan optik elemanlar spektrometrede kaydedilmek istenen spektral bölgeye uygun olarak tercih edilmelidir. Örneğin; UV bölgesinde çalışıldığında 200-340 nm aralığında daha iyi spektrumları kaydetmek için ızgaranın malzemesi değiştirilerek kuartz malzeme seçilmiştir [5]. Diğer bir tercih ise, çözünürlüğü etkileyen önemli parametrelerinden biri olan spektrometre giriş slitinin açıklığı ne kadar dar olursa spektrometrenin çözünürlüğü o kadar iyi olmaktadır. Çözünürlüğü etkileyen diğer bir

faktör ise CCD detektörünün piksel boyutudur. Işık CCD üzerinde ne kadar çok piksele düşerse, spektrometre de malzeme içerisindeki elementlerin birbirlerine en yakın iki yayınım çizgisini belirleme özelliği de o kadar artmaktadır.

2.1.2. Çok kanallı BAKİ spektrometre

LIBS tekniğinde numune analizini doğru bir şekilde yapabilmek için spektrometrenin çözünürlüğünün mümkün olduğu kadar iyi olması gerekmektedir. Ayrıca içeriği bilinmeyen numunelerin LIBS analizleri için dar spektral dalgaboyu aralığına sahip spektrometre kullanmak yerine geniş bölgeyi kapsayan spektrometreler tercih edilmelidir.

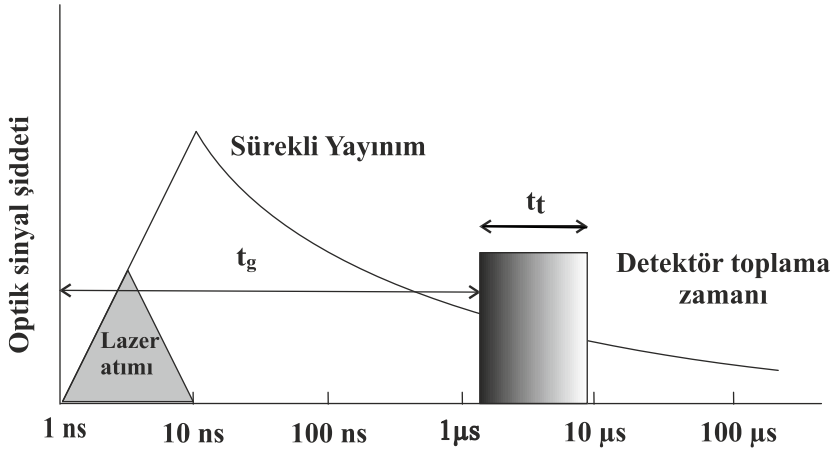
Bu tez kapsamında gerçekleştirilen arkeolojik numunelerin LIBS analizlerinde 7 kanallı BAKİ spektrometre kullanılmıştır. Optikwerks programı ile tasarlanan, 200-900 nm dalgaboyu aralığındaki spektral bölgeyi kapsayan 7 kanaldan oluşan spektrometre sisteminin her bir kanalı yaklaşık 100 nm aralığında spektral pencereye sahiptir. Çok kanallı spektrometrenin her bir kanalı 0,06 nm çözünürlüktedir. Spektrometrenin her bir kanalında;

a) 600 µm çekirdek çapındaki fiber optik kablo ile bağlantısını kurmak için, SMA 905 bağlantısı ve sabit giriş slit yeri (50 µm genişliğinde slit),
b) Kullanıldığı bölgeye uyumlu blaze açısına sahip 1200 çizgi/mm ızgara,
c) Kullanıldığı bölgeye uyumlu f=100 mm odak uzunluğuna sahip ayna (VIS-NIR için gümüş kaplamalı iken, UV için alüminyum kaplamalı ayna kullanılmaktadır.),
d) Detektör düzlemi üzerine birinci derece spektrumu odaklamak için kullanılan 100 mm odak uzunluğuna sahip odaklayıcı ayna,
e) Izgara tarafından kırılan ışını belirli dalgaboylarına göre kaydetmede kullanılmak üzere 9,65 mm genişlik ve 41,6 mm boyunda ve 8x200 µm piksel boyutuna 3648 piksel sayısına sahip Toshiba marka CCD dizi detektör kullanılmıştır.

2.2. Lazerle Oluşturulan Plazma Ortamının İncelenmesi

Lazerle malzeme etkileşimi sadece plazma fiziğinde değil aynı zamanda malzeme biliminde ve analitik kimya alanında aktif bir konudur. Yüksek şiddetli lazer ışını malzeme yüzeyine çarptığında katıdaki atomları uyarabilir ya da iyonlaştırabilir ve

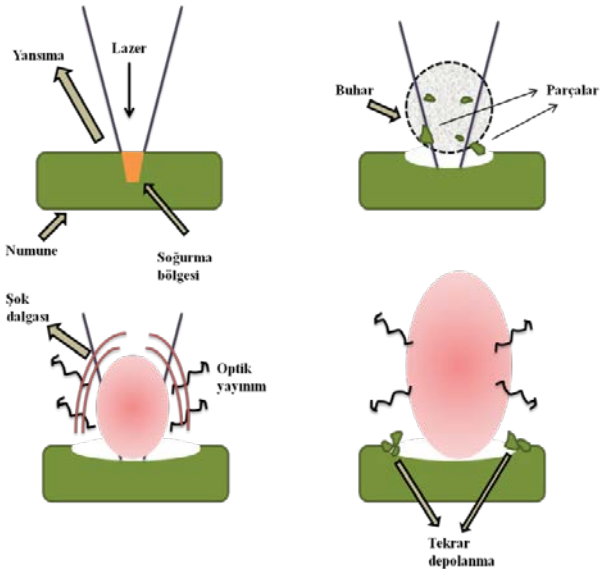
deneysel koşullara bağlı olarak vakum ya da gaz ortamında yayılan plazma üretir. Lazer malzeme etkileşimi sonucu olarak çeşitli süreçler oluşur. Bu aşamalar; malzeme aşınması, hedef hızlandırma, yüksek enerjili parçacık yayılımı, çeşitli parametrik kararsızlıkların üretimi ve lazerin şiddetine bağlı olarak görünür bölgeden yüksek X-ışını aralığındaki ışınımın yayılımıdır. Bu süreçler birçok uygulama da kullanılır ancak LIBS tekniği ile malzeme analizinde temel olarak plazmadan optik yayılım çalışması ile ilgilenilir [2]. LIBS tekniğinde, yüksek güçlü bir lazer ışını malzeme (katı, sıvı gaz, aerosol) yüzeyine odaklandığında odak noktasında hızlı bölgesel ısınma ve lazer atımı ile plazma üretilir. Lazer atımları bir mercek kullanarak örnek üzerine odaklanır ve plazma ışığı ikinci bir mercek ya da fiber optik kablo kullanılarak toplanır. Her iki yolla da toplanabilen plazma ışığı bir frekans dağıtıcı ya da ayırıcı bir bileşen ile dönüştürülür ve sonra yayılım çizgileri belirlenir [4].



Şekil 2.2. Bir LIBS plazmasının zamansal geçmişinin şematik gösterimi

Lazerin her bir atımı tek bir LIBS ölçümü üretir. Ancak ölçümün doğruluğunu, hassasiyetini arttırmak ve örnek bileşimde düzensizliği yok etmek için lazer plazmadan gelen sinyaller toplanır ya da ortalaması alınır. Uygulamaya bağlı olarak kıvılcımın (spark) zaman çözünürlüğü sinyal gürültü oranını geliştirebilir ya da sürekli, çizgi ve moleküler bant spektrumlarının girişimine karşılık ayırıcı olabilir. Şematik olarak, nanosaniye atımlı tek lazerle oluşturulan plazmaların zamansal geçmişi Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Başlangıç zamanlarında plazma ışığında sürekli ışımadan kaynaklanan beyaz ışık baskındır ve bu ışımada dalgaboyunun bir

fonksiyonu olarak şiddet değişimi azdır. Sürekli ışımanın kaynağı, soğuyan plazmada serbest elektronların ve iyonların tekrar bir araya gelmesinden dolayı oluşan tekrar birleşme ve frenleme ışımasıdır [4]. Plazmanın tüm yayılım zamanı üzerinden veri alınması durumunda iz ve küçük elementlerden gelen zayıf yayılımları belirlemede sürekli yayılım ışığı etkisini gösterir ve bu etki zayıf yayınım çizgilerini belirlemeyi engeller. Bu nedenle LIBS ölçümleri genellikle zaman çözünürlüklü analiz kullanılarak gerçekleştirilir [4]. Burada t_g gecikme zamanı, t_t toplama zamanını ifade etmektedir.

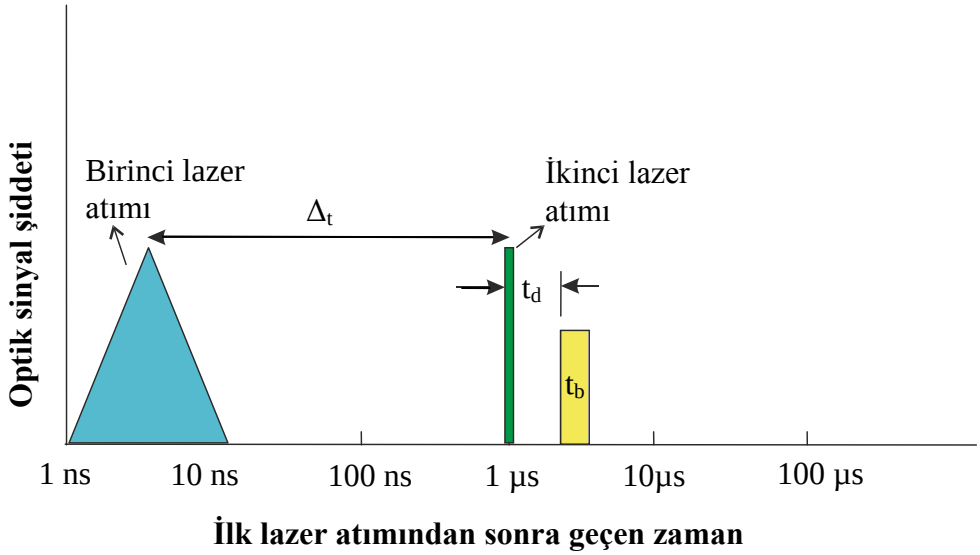


Şekil 2.3. Lazer atımı ile malzeme etkileşimi ve plazma olşumunun şematik gösterimi

Lazerle oluşan plazmanın zamansal değişimi, lazerin şiddeti, dalgaboyu, odak spot boyutu, hedef buhar bileşimi, ortam gazı bileşimi ve basınca bağlıdır. Yüzey üzerinde odaklanan atımlı bir lazerle malzeme etkileşimi ve plazma oluşumu Şekil 2.3.'de şematik olarak gösterilmektedir [4]. Burada lazer atımı malzeme yüzeyine çarptığında, malzemede aşınma olgusu gerçekleşmektedir. Sonrasında meydana gelen olay plazma kalkanıdır, bu olay malzeme yüzeyine ulaşan lazer atımının ardında genleşmeye başlayan plazmaya enerjinin geri kalanının aktarılmasını engellemektedir [3].

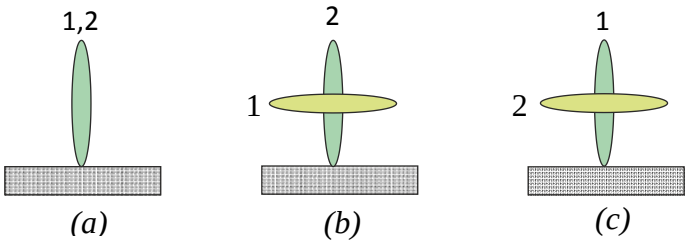
Tek atım LIBS konfigürasyonlarının hem laboratuar hem de dış sahadaki kullanımı daha çok tercih edilmesinin yanı sıra ölçüm sinyallerinin geliştirilmesi için de çift atımlı lazerle oluşturulan plazma konfigürasyonu kullanılmaktadır. Çift atım

yaklaşımı ilk olarak 1969 yılında sunuldu. Çift atım LIBS terminolojisi, yaygın olarak kullanılan iki farklı kaynaktan çıkan ve aralarında mikrosaniye ya da nanosaniyelik bir zaman farkı olan iki lazer atımı olarak tanımlanır [31]. Birçok grup tarafından spektrum şiddetleri arttırılarak LIBS' in analiz hassasiyetini ve seçiciliğini geliştiren bir metot olarak kullanılmaktadır [26]. Çift atım LIBS plazmasının zamansal geçmişinin şematik görünümü Şekil 2.4.'de gösterilmiştir. Burada Δt iki lazer atımı arasındaki zamanı gösterir. Çift atımlı LIBS konfigürasyonu birkaç nanosaniye ve mikrosaniye mertebelerindeki zamansal aralıklı iki lazer atımı ile oluşturulur. Bu zamansal fark lazer atım süresine bağlıdır. Bu iki atım aynı alanı uyarabilir ve zamansal aralıklı iki plazma oluşur ya da ikinci atım ilk atım tarafından oluşturulmuş plazmayı tekrar ısıtabilir.



Şekil 2.4. Çift atım LIBS tekniğinde önemli zamanlama mekanizmasının zamansal şematik gösterimi

En yaygın çift atım konfigürasyonları Şekil 2.5.'de gösterilmiştir. Burada (a)'daki yapılandırmada her iki lazerinde aynı doğrultu boyunca gönderilir. İlk lazer atımı numuneden malzeme kaldırırken ikinci bir atım plazmayı tekrar ısıtır, (b)'deki konfigürasyonda çift atım LIBS sistemi kullanılarak atomik yayınım, sinyal gürültü oranı ve dedeksiyon limiti geliştirilir. Bunun aksine çift atım LIBS sisteminin konfigürasyonu daha komplekstir [13].

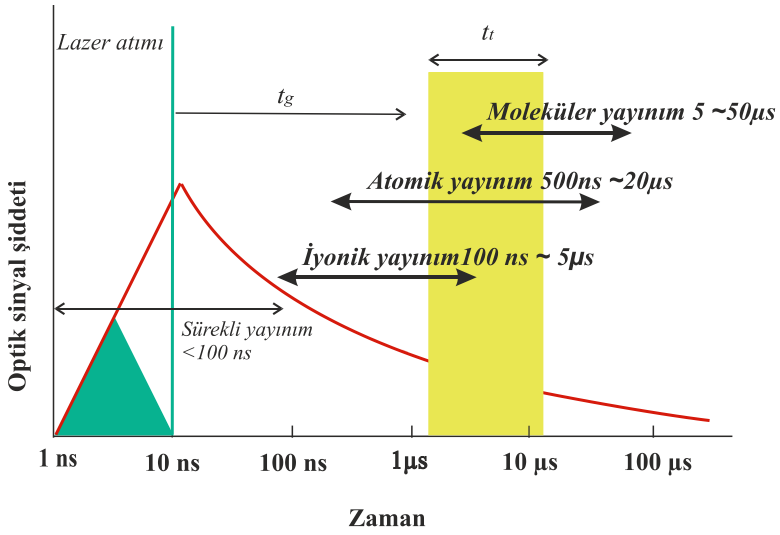


Şekil 2.5. Çift atım konfigürasyonları; a) eş doğrusal (b) ortagonal ön-ablasyon, (c) ortagonal

Analiz edilecek numuneye kolay erişim sağladığı için çift atım konfigürasyonları arasından en yaygın kullanılan eş doğrusal çift atım konfigürasyonudur. Çift atımlı LIBS sistemi ile oluşturulan plazmaların sıcaklık değerleri aynı enerjilerde tek atımlı LIBS plazmalarının sıcaklık değerlerinden 1000-1500 ˚K daha fazla olduğu görülmektedir [9].

2.2.1. Plazmadaki yayılım süreçleri

Lazerle oluşturulan plazmalarda başlangıçta iyonlaşma yüksektir. Atomik türlerin yayılım çizgileri sürekli ışımanın altında gizlenebilir [13]. Lazer atımının malzeme yüzeyinde plazma oluşturması ile başlayan bu sürekli yayınım zamansal olarak daha hızlı bozunan serbest–serbest (Bremsstrahlung) ve serbest-bağlı (tekrar birleşme) geçişlerden kaynaklanmaktadır. Sürekli ışıma plazmanın yoğunluğuna ve sıcaklığına bağlıdır. Bu parametreler, özelliklede ateşleme sürecinde çok yüksek olup plazmanın başlangıç durumlarında yüksektir [13]. Nanosaniye atım süresine sahip tek lazer atımı ile oluşturulan plazmadan zamansal olarak yayılım süreçlerinin şematik gösterimi Şekil 2.6.'da görülmektedir. Elektron ve iyonların tekrar birleşmesi ile nötr atomların oluşmasının ardından moleküler yapılar oluşmaktadır. Nanosaniye lazerler için atomik yayınım 1 μs sonrasında ve moleküler yayınım plazmadaki yayınım türlerinin tekrar birleşmesinden sonraki zamanlarda oluşur. Femtosaniye lazerler için sürekli yayınım lazer aşınması sonrasındaki 1 ns'lik zaman içerisinde gözlemlenir. Böylece bu tip lazerler için gecikme bu 1 ns'den daha büyük olmalıdır [13].



Şekil 2.6. Nanosaniye atım süresine sahip tek lazer atımı ile oluşturulan plazmadan zamansal olarak yayılım süreçlerinin şematik gösterimi

Lazerle oluşturulan plazmalarda detektör tarafından kaydedilmesi istenen zamansal kısım atomik yayınımın olduğu aralıktır. Bu yüzden detektörün başlangıçta yoğun olan iyonlaşma kısmından veri kaydetmesini engellemek için detektörümüze t_g kadarlık bir gecikme süresi verilir. Atomik yayınımın zamansal olarak belli bir kısmından başlayan moleküler bant yayınımından da spektral veriler kaydetmemek için spektrometreye t_t kadarlık bir toplama süresi verilir. Bu optimal gecikme ve toplama zamanı örnek malzemeye, deneysel ve çevresel koşullara bağlıdır [13]. Bu nedenle, her deney sistemi ve her numune için en uygun değerler bulunmalıdır. Standart koşullarda bir nanosaniye atımlı bir lazer için, gecikme zamanı 1-3 µs ve plazmadaki yayılımları toplama zamanı içinde 1-10µs aralığında tanımlanır. [5]

2.2.2. Lazerle oluşturulan plazmalarda denge koşulu

Plazmaların detaylı olarak tanımlanması hem modelleme hem de analitik amaçlar doğrultusunda; farklı atomik, iyonik enerji geçiş ve serbest elektronların nüfus yoğunluk dağılımı ile gerçekleştirilmektedir. Plazmada oluşan tüm durumlar; çarpışmalı iyonizasyon, fotoiyonizasyon, ışıma ve üç cisim tekrar birleşmesi, çarpışmalı uyarma/tekrar uyarma süreçleri, ışıma bozunumu, fotouyarma ve Bremsstrahlung fiziksel süreçleri içerisinde ele alınmaktadır. Plazmalar; plazma sıcaklığı, toplam sayı yoğunluğu ve türe (atomik, iyonik) ait sayı yoğunluğu gibi karakteristik özellikleri ile tanımlabilmektedir [32].

Orta sıcaklıkta (kT ≤ 5eV) yoğun plazmalarda ($N_e \geq 10^{16}$ cm^{-3}) serbest elektronların hız dağılımı Maxwell hız dağılımındadır. Bu olgu geçici ve uzaysal olarak homojen olmayan plazmalarda da geçerlidir [33].

Lazerle oluşturulan plazmalar LTE koşulları altında kabul edilmektedir. LTE koşullarının geçerliliği ise en çok kalibrasyonsuz lazerle oluşturmalı plazma spektroskopisi (CF-LIBS) tekniğinde önemlidir. CF-LIBS işleminde numuneden alınan bir spektrumda içerisinde bulunan tüm bileşenlerden en az bir çizgi belirlenmesi durumunda elektron yoğunluğu ve sıcaklığı doğrudan toplanan spektrumlar ile hesaplanabilmektedir [32]. Bu bölümde, plazmalara ait denge koşulları hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

2.2.2.1. Tam yerel termodinamik denge koşulu

Plazma ortamına ait tüm sistem (atomlar, iyonlar, elektronlar ve ışımalar) tam termodinamik denge (CLTE) koşulunda olduğu zaman istatistik mekanikteki denge dağılımlarında aynı sıcaklık tarafından karakterize edilmesi ile tam olarak tanımlanabilmektedir. Bir atomun ya da iyonun uyarılmış durumunda bağıl nüfus yoğunluğu; örneğin atomik durum dağılım fonksiyonu (ASDF) Denklem (2.1)'deki Boltzman dağılımı şeklinde tanımlanmaktadır [32].

$$N_n = N\frac{g_n \exp\left(-E_n/kT\right)}{Z(T)} \tag{2.1}$$

Burada N_n (cm^{-3}), E_n (erg) ve g_n (boyutsuz)sırası ile popülasyon, enerji ve n kuantum seviyesindeki dejenerasyonudur. N_n (cm^{-3}) plazmadaki tüm türlerin toplam sayı yoğunluğu, k (erg K^{-1}) boltzman sabiti, T(K) ve Z(T) (boyutsuz) atomik seviye sistemindeki sıcaklık ve bölüşüm fonksiyonudur.

CLTE koşulları atında, farklı iyonizasyon durumdaki nüfus yoğunluğu, örneğin; genel LIBS koşulları altında nötr (N_I) ve birinci iyonlaşmış (N_{II}) durumları Denklem (2.2)' deki Saha Eggert denklemi tarafından tanımlanır.

$$\frac{n_e N_{II}}{N_I} = 2\frac{Z_{II}(T)}{Z_I(T)}\left(\frac{m_e kT}{2\pi h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty - \Delta E}{kT}\right) \tag{2.2}$$

Burada n_e (cm^{-3}) elektron sayı yoğunluğu, m_e (g) elektron kütlesi, E_∞ (erg) ve ΔE (erg) izole edilmiş bir sistem için ilk iyonizasyon enerjisi ve plazmadaki etkileşimler için düzeltme miktarı ve $\hbar=h/2\pi$' dir [32].

Son olarak, T sıcaklığındaki foton enerjisi Planck fonksiyonu ile tanımlanır. Planck fonksiyonundaki spektral enerji yoğunluğu W (erg $cm^{-3}Hz^{-1}$) tek bir polarizasyon için Denklem (2.3),

$$W(\upsilon)=\frac{8\pi h\upsilon^3}{c^3}\left(e^{h\upsilon/kT}-1\right)^{-1} \tag{2.3}$$

şeklinde olacaktır. Burada h (erg s) Planck sabiti ve c (cm s^{-1}) ışığın hızıdır. Tam termodinamik denge koşulları altında, üç cisim tekrar birleşmesi ile çarpışmalı ışıma, ışımalı birleşme ile fotoiyonizasyon, kendiliğinden yayınım ile fotouyarma, çarpışmalı uyarma ve çarpışmalı geri uyarma süreçlerinin her biri onun ters süreci ile dengededir [34]. Bu denge bozulduğunda, denge durumunda bir hareketlenme görülmektedir ve ASDF durumunu güçlü bir şekilde yansıtan farklı bir denge durumu oluşmaktadır [32].

2.2.2.2. Yerel termodinamik denge koşulu

Lazerle oluşturulan plazmalarda ve daha çok laboratuar plazmalarında ışıma enerjisi diğer enerji formlarından ayrılmış olur. Çünkü ışıma dengesi tüm frekanslarda (kara cisim ışıması) optik kalın olacak plazma gerektirir. Fotonlar plazmadan uzaklaştığında onların enerjisi Planck fonksiyonun dağılımından sapar ve bu kaçınılmaz etkiler plazmadaki elektronları, atomları ve iyonların dengesini etkiler. Eğer ışımadan kaynaklı enerji kaybı küçük ise sistemin tanımlanmasında Saha-Boltzman, Maxwell dağılımları hala geçerlidir ve yeni denge yerel termodinamik denge (LTE) olarak isimlendirilir. Bu durumda uyarma sıcaklık değeri,

$$T_{uyar}=T_e=T_H\neq T_\upsilon \tag{2.4}$$

şeklinde olacaktır. Burada T_{uyar} ASDF ile karakterize edilen uyarma sıcaklığı, T_e elektron ve T_H ağır türlerin (atom, iyon) sıcaklığıdır. T_υ ise foton dağılımında tanımlanan sıcaklık değeridir [32]. Laboratuvar plazmalarında, ışımanın tekrar soğurulması süreci genellikle zayıf olduğunda plazma ve onu çevresi tam denge

durumunda değildir. Plazma çarpışmanın baskın olduğu bir denge durumu olan yerel termodinamik denge durumundadır [34]. LTE koşullarının oluşabilmesi için konum ve zamandaki değişimler küçük olmalıdır, bu durumda sıcaklık ve elektron yoğunluğu bölgesel olarak tanımlar ve plazmalar yarı durağan olarak isimlendirilir. LIBS plazmalarında iyonizasyon derecesi yeterince yüksektir ve elektronlar plazma içerisinde en yüksek iyonizasyon derecesine sahiptir. Böylece iyonların ve elektronların farklı sıcaklıklarda olması ihmal edilmektedir.

Plazma ortamlarını LTE koşullarında kabul etmek için elektron yoğunluğu belli bir limit değeri üstünde olması gerekmektedir. Mc Whirter kriteri olarak tanımlanan bu teorik limit değeri Denklem (2.5);

$$N_e(cm^{-3})=1{,}6\times10^{12}T^{1/2}\left(\Delta E_{nm}\right)^3 \tag{2.5}$$

şeklinde tanımlanmıştır. Burada T ve ΔE_{nm} değerleri sırası ile K ve eV cinsinden ifade edilmektedir. Daha hassas bir hesaplama için Gaunt faktörünün tanımlanması ile elektron yoğunluğu (N_e) değeri J. D. Hey'in tanımladığı formulasyonuna göre hesaplanır ve Denklem (2.6) ile

$$N_e > \frac{2{,}55\times10^{11}}{\langle\bar{g}\rangle}T^{1/2}\left(\Delta E_{nm}\right)^3 \tag{2.6}$$

lişkisi ile tanımlanmaktadır [32].

LTE için aşağıda bahsedilen koşulların yerine getirilmesi gerekmektedir.

a) Plazmanın herhangi bir noktasında elektronunun hız dağılımı sabit T_e sıcaklığına karşılık gelen Maxwell dağılımındadır.
b) Herhangi bir nüfus yoğunluğundaki çarpışma oranları ışıma oranları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir.
c) Serbest elektronların çarpışmasından kaynaklı dengenin tekrar gelebilmesi için rahatlama zamanı içerisinde plazmadaki iyonlar önemli ölçüde farklı elektron sıcaklığı olan bölgelere hareket etmez.
d) Geçici plazmalarda denge süreleri elektron sıcaklığındaki önemli bir değişim için geçen süreler ile karşılaştırıldığında yeteri kadar kısadır, böylece herhangi bir zamanda yarıdurağana yakın LTE kurulabilmektedir [34].

2.2.2.3. Kısmi yerel termodinamik denge koşulu

Uzaysal ve zamansal değişimleri küçük olan bir elektron uyarma kinetik (EEK) plazmasında; tüm uyarılmış seviyeler için, *m* seviyesinden bağlı seviyelerde çarpışma oluşumlu geçişlerin oranı *m* seviyesindeki ışıma bozunum oranından daha büyük olduğu Denklem (2.7)'de

$$N_m X_m \gg N_n A_{nm} \tag{2.7}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada A_m ışıma bozunum oranı, çarpışma oranlarındaki N_m ve N_n nüfus yoğunluklarıdır. Yüksek uyarılmış seviyeler için ışıma bozunumu zayıftır ve Denklem (2.7) ile ifade edilen LTE koşulu yüksek enerji uyarılmış seviye ile değerlendirildiğinde düşük uyarılmış enerji seviyeleri tarafında değerlendirilmez. Eğer iki oranın aynı olduğu bir n' seviyesi varsa o zaman plazma kısmi yerel termodinamik denge (PLTE) durumundadır [32].

2.2.3. Lazerle oluşturulan plazmaların karakterizasyonu

LIBS deneylerinde güvenilir spektral veriler üretmek için yayılım çizgi şekil fonksiyonları, elektron yoğunluğu ve plazma sıcaklığı gibi parametreler gerekmektedir. Bu parametrelerin ölçümleri hakkında bilgiler ilerleyen bölümlerde verildi.

2.2.3.1. Çizgi genişleme mekanizmaları

Plazmalar için temel tanı tekniği spektral çizgilerin karakteristiği ile plazma özellikleri arasındaki bağlantıyı içerir. Çizgi genişlikleri plazmaların sıcaklığı ve elektron yoğunluğu ile ilişkilidir. Çizgi şekilleri ve kaymalar temel genişleme mekanizmaları için bir tanı şeklidir. Spektral çizgi profilleri baskın genişleme mekanizmaları ile belirlenir. LIBS koşulları altında doğal çizgi genişlemesi ihmal edilirken, çizgi genişlemelerine en önemli katkı Doppler genişliği ve Stark etkisinin katkısıdır. Doppler genişliği homojen olmayan genişleme olup Gaussian çizgi profilinde Doppler genişleme sonuçları Denklem (2.8);

$$I(\lambda)=\left(\frac{4\ln 2}{\pi\Gamma^2}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{-4\ln 2\left(\lambda-\lambda_0\right)^2}{\Gamma^2}\right] \tag{2.8}$$

şeklinde olacaktır. Burada Γ yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) ifadesi olup Denklem (2.9);

$$\Gamma=\left(\frac{8kT\ln 2}{Mc^2}\right)^{\frac{1}{2}}\lambda_0 \tag{2.9}$$

şeklinde olacaktır. Burada M element kütlesi ve λ_0 merkez dalgaboyudur. Doppler genişlemesi ($\Delta\lambda_D$) Denklem (2.10);

$$\Delta\lambda_D=\left(\frac{8kT\ln 2}{M_a c^2}\right)\lambda_{ji0} \tag{2.10}$$

şeklinde ifade edilir. Burada M_a yayılan elementin atomik kütlesi, λ_{ji0} j. enerji seviyesinden i. enerji seviyesi arasındaki merkez dalgaboyudur. Doppler genişlemesi yayılan türlerin atomik kütlesine ve mutlak sıcaklığa bağlıdır. Çarpışma genişlemesi terimi nötr atomların ya da moleküllerin çarpışmalarının etkisini tanımlamada sık sık kullanılmaktadır. İyonların ve elektronların çarpışması Stark etkisi ile sonuçlanır. Elektrik alandaki bir enerji seviyesi toplam açısal momentumun z bileşiminin sunduğu m_j kuantum sayısının tam değerine göre alt enerji seviyelerine bölünür. Böylece birçok atomdaki Stark etkisi asimetriktir ve Lorentz profil ile tanımlanır. LIBS plazmalarında elektrik alandan kaynaklanan Stark etkisine elektronların çarpışmasının temel olarak katkısı, iyonların çarpışmasının küçük katkısı ile sonuçlanır. Stark genişlemesi Denklem (2.11);

$$\Delta\lambda_{stark}=\left[1+1.75A\left(1-\frac{3}{4}N_D^{-\frac{1}{3}}\right)\right]W_{FWHM}\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \tag{2.11}$$

şeklinde olacaktır. Burada $\Delta\lambda_{stark}$ spektral çizginin yarı maksimumdaki genişliği, A boyutsuz bir katsayı ve N_D Debye küresi içindeki parçacık sayısıdır. Stark genişlemesine iyonik katkısı az olduğundan ikinci terim ihmal edilir ve Denklem (2.12);

$$\Delta\lambda_{stark} = W_{FWHM}\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (2.12)$$

Yarı maksimumdaki eşit tam genişliğindeki (FWHM) Gauss ve Lorentz profillerinin birleştirilmesi Voigt profili ile sonuçlanır. Gaussian çizgi merkezinin yakınında daha baskın olurken Lorentz çizgi kanatlarından baskın olacaktır [6].

2.2.3.2. Plazma sıcaklığı

Plazmanın sıcaklık değeri, içerisinde farklı türlerin varlığında (termal denge yok iken) farklı ya da sıcaklık kavramı anlamsız olur. Termal dengede olmayan plazmalar için çeşitli sıcaklık kavramları (elektron sıcaklığı, gaz sıcaklığı, uyarma sıcaklığı, iyonizasyon sıcaklığı) üzerine konuşulabilir. Bunların her birini tanımlamak sistemin fiziksel durumunun farklı bir yönüdür. Sistem termal denge durumuna ulaştığında bahsedilen tüm bu sıcaklıklar sayısal değer olarak eşittir [35]. LIBS plazmaları yerel termodinamik denge (LTE) olarak bilinen denge durumu ile tanımlanır [2]. LIBS plazmalarında sıcaklık ölçümü yapılırken, plazma LTE koşullarında ve ışıma kaynağının optik ince olduğu, belirli bir zamansal ve uzaysal gözlem altında olduğu kabul edilir. LTE koşullarında kabul edilen LIBS plazmalarındaki en yaygın sorun sürekli olmayan doğası ve plazma ömrünün nanosaniye ve mikrosaniye aralığında yer almasıdır. Tam LTE koşullarındaki statik bir plazma ömrü yaklaşık olarak 1μs'de plazmanın sıcaklık değeri 10000K değerindedir [36]. LIBS tekniği ile element analizi yapabilmede LIBS plazmalarının sıcaklık değeri etken bir parametredir. Plazmanın yayınım spektrumu kullanılarak plazma sıcaklığı, iki spektral çizgi şiddet oranı, çizgi süreklilik oranı, Boltzman dağılımı ve Saha-Boltzman dağılımı gibi yöntemler kullanılarak belirlenmektedir [5].

a) Spektral çizgi şiddet oranı ile sıcaklık hesabı:

Üst seviye enerjilerinin farkı yeterince büyük olan ve aynı iyonlaşma düzeyine sahip bir element için I_i ve I_j şiddetindeki iki spektral çizginin şiddet oranları kullanılarak sıcaklık belirlenmektedir. İki spektral çizgi şiddet oranı Denklem (2.13) deki gibi;

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{\lambda_j g_i A_i}{\lambda_i g_j A_j} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.13)$$

şeklinde olacaktır. Denklem (2.17) ifadesinde sıcaklık değeri terimi çekildiğinde Denklem (2.14) deki gibi;

$$T=\frac{E_j-E_i}{k}\ln\left(\frac{I_j\lambda_j g_i A_i}{I_i\lambda_i g_j A_j}\right) \tag{2.14}$$

şeklinde olacaktır. Burada A_i ve A_j geçiş olasılığı değerleridir. İki çizgi şiddet oranı metodunun avantajı kaynağın etkin yol uzunluğu, toplam parçacık sayı yoğunluğu, bölüşüm fonksiyonu, deteksiyon sisteminin mutlak şiddet kalibrasyonu ve mutlak geçiş olasılığı gibi parametrelere ihtiyaç duymamasıdır. E_i ve E_j enerji düzeyleri arasındaki farkın küçük olması bu metodu sınırlar. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için aynı elemente ait yayınım çizgilerinin arasındaki enerji farkının çok büyük seçilmesi, bağıl şiddetlerinin belirlenmesi ile çözülebilir [37].

b) Spektral çizgi süreklilik oranından sıcaklık hesabı:

Plazma sıcaklığı parametresi, LTE koşulunda uyarma sıcaklığına ve elektron yoğunluğuna eşit kabul edilir. Plazma sıcaklığı spektral çizginin sürekli çizgiye oranından Denklem (2.15);

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_c}(\lambda)=C_r\frac{A_{21}g_2\lambda_c^2}{Z_i\lambda_1 T_e}\times\frac{\exp\left[\frac{E_i-E_2-\Delta E_i}{kT_e}\right]}{\left\{\xi\left(1-\exp\frac{-hc}{\lambda kT_e}\right)+G\left(\exp\frac{-hc}{\lambda kT_e}\right)\right\}} \tag{2.15}$$

şeklinde olacaktır. [5] Burada ε_c sürekli yayınım katsayısı, ε_i spektral çizgi profilinin toplam yayınım katsayısıdır. G serbest-serbest geçiş Gaunt faktörü, ξ ise serbest-bağlı süreklilik düzeltme faktörüdür. [38] Ardışık dalgaboyu konumlarında, $\varepsilon_i/\varepsilon_c$ oranı toplam çizgi şiddeti ve sürekli çizgi şiddeti oranından hesaplanabilir.

c) Bolztman dağılımına göre sıcaklık hesabı:

Üst enerjileri seviyeleri aynı ve yakın seçilen yayınım çizgilerinin zayıf olduğu durumlarda bağıl şiddetleri her zaman kolay ve hassas bir şekilde belirlemek mümkün değildir. Bu nedenle iki spektral çizgi şiddet oranından sıcaklık belirlemesi tam olarak hassas bir şekilde gerçekleşmez. Lazerle oluşturulan plazmalarda elektron

sıcaklığının tam doğru olarak belirlenmesinde birden fazla yayınım çizgisinin kullanılmasından ötürü en çok tercih edilen yöntem Boltzman metodudur. Boltzman metodu eş zamanlı kaydedilen birkaç yayınım çizgilerinin analizini kullanan grafiksel bir yöntemdir [39]. LIBS plazmalarından yayılan spektral çizgilerin şiddeti, Denklem (2.16);

$$I=\left(\frac{hcN(T)g_jA_{ji}}{4\pi\lambda Q(T)}\right)\exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \tag{2.16}$$

şeklinde olacaktır. Burada yayılım çizgisine özel; λ, A_{ji}, E_j ve g_j sırası ile dalgaboyu, geçiş olasılığı, üst enerji seviyesi ve üst enerji seviyesinin istatistiksel ağırlığıdır. Ayrıca Denklem (2.16)'daki N(T) toplam elektron yoğunluğu, Q(t) bölüşüm fonksiyonudur. Denklem (2.16) gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra Denklem (2.17);

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{g_jA_{ji}}\right)+\ln\left(\frac{4\pi Q(T)}{hcN(T)}\right)=\frac{-E_j}{kT} \tag{2.17}$$

şeklinde olacaktır. Denklem (2.17) kullanılarak, eş zamanlı birçok sayıda ölçülen yayınım çizgilerinin E_j değerlerine karşılık ln $(I\lambda/g_jA_{ji})$ doğrusal eğrinin eğimden sıcaklık değeri belirlenir [39]. Boltzman yöntemi ile sıcaklık belirlemesinde aynı türdeki yayınım çizgilerinin kullanılması tercih edilmektedir.

d) Saha-Boltzmann dağılımına göre sıcaklık hesabı:

Sıcaklık belirlemede kullanılan iki spektral çizgi şiddet oranı ve Bolztman metodundaki enerji seviyelerinin yakın olmasından kaynaklanan hatanın üstesinden gelmek için tercih edilmektedir. Saha-Boltzman dağılımında aynı elemente ait bir nötr ve bir iyonik yayınım çizgilerinin bağıl şiddetlerinin oranlarını Denklem (2.18);

$$\frac{I_{iyon}}{I_{atom}}=2\times\frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{N_e h^3}\left(\frac{gA}{\lambda}\right)_{iyon}\left(\frac{gA}{\lambda}\right)_{atom}\times\exp\left[-\frac{(V^{+}+E_{iyon}-E_{atom})}{kT}\right] \tag{2.18}$$

şeklinde olacaktır. Burada I_{iyon} ve I_{atom} sırası ile iyonun ve atomun yayınım şiddetleri, E_{iyon} ve E_{atom} sırası ile iyonik çizginin ve atomik çizginin uyarma enerjisi ve N_e elektron yoğunluğudur. Daha önceki denklemler $T_{iyon}=T_{elektron}=T_{plazma}$ sıcaklığına eşit (plazma ortamının LTE koşulunda) olduğu kabul edilerek yazılmıştır [40].

2.2.3.3. Elektron yoğunluğu

Plazma ortamının N_e elektron yoğunluğunu belirlenmesinde en güçlü spektroskopik teknik spektral çizgisinin Stark genişlemesinin ölçümüdür [2]. Malzeme analizinde kullanılan LIBS plazmaları LTE koşullarında ve optik ince olmalıdır. Plazmalardaki LTE koşulları sağlandığında olması gereken en düşük elektron yoğunluğu limiti Mc Whirter kriteri Denklem (2.5) ifadesi şeklinde LTE koşulu başlığı altında verilmiştir [32]. LIBS plazmalarında elektron yoğunluğu yayılım çizgilerinin Stark genişlemesinden ve Saha-Bolztmann eşitliği ile hesaplanabilmektedir.

a) Stark genişlemesinden elektron yoğunluğu hesabı:

LIBS plazmalarından kaydedilen yayılım çizgilerindeki genişleme mekanizmalarından Stark genişleme mekanizması elektron yoğunluğu hesabında kullanılmaktadır. Stark genişlemesi ifadesinde iyonlardan katkı terimi ihmal edildiğinde Denklem (2.19) deki gibi;

$$\Delta\lambda_{1/2}(\text{nm})=2\omega\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \tag{2.19}$$

şeklinde olacaktır. Denklem (2.19) yeniden düzenlendiğinde;

$$N_e=\frac{\Delta\lambda_{1/2}\times 10^{16}}{2\omega} \tag{2.20}$$

şeklinde olacaktır. Burada $\Delta\lambda_{1/2}$ stark genişlemesi, ω elektron etki faktörüdür olup sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Farklı plazma sıcaklıkları göre referans değerler bulunmaktadır [41-43].

Elektron yoğunluğu hesabında kullanılacak olan yayılım çizgisinin genişlemesine ayrıca bir de cihaz genişlemesinin verdiği katkı da mevcuttur. Bunun için dar çizgi genişliğine sahip bir ışık kaynağı kullanılarak spektrometrenin yayılım çizgisine

katkısını belirlenmektedir. Yayınım çizgilerinin olması gereken çizgi genişliği ifadesi Denklem (2.21);

$$\Delta\lambda_{doğru} = \Delta\lambda_{gözlenen} - \Delta\lambda_{cihaz} \tag{2.21}$$

şeklinde olacaktır [44]. Belirlenen $\Delta\lambda_{doğru}$ çizgi genişliği değeri Denklem (2.20) ifadesinde yerine konulduğunda elektron yoğunluğu değeri doğru bir şekilde belirlenmektedir.

Elektron yoğunluğu hesabı ayrıca H_α çizgisi kullanılarak Griem tarafından Denklem (2.22);

$$n_e(H_\alpha) = 8{,}02\times10^{12}\left(\frac{\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}}{\alpha_{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{2.22}$$

şeklinde tanımlanmıştır. Burada n_e birim hacimdeki elektron yoğunluğu, $\Delta\lambda$ H_α çizgisinin yarı maksimumdaki tam genişliğini ve $\alpha_{1/2}$ Stark profilinin yarı genişliğidir.

b) Saha-Boltzman eşitliği ile elektron yoğunluğu hesabı:

Lazerle oluşturulan plazma LTE koşullarında yeterince yaklaştığında elektron yoğunluğu aynı elmentin farklı iyonizasyon durumlarına karşılık gelen iki çizginin şiddet oranından türetilebilir. Eleketron yoğunluğu Saha-Bolztman eşitliği ile Denklem (2.23) deki gibi;

$$N_e = 2\left(\frac{2\pi m_e k}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}\left(\frac{I\lambda}{A_{ij}g_{ij}}\right)_{atom}\left(\frac{A_{ij}g_{ij}}{I\lambda}\right)_{iyon}\exp\left(\frac{-E_{iyon}+E_{atom}-V}{kT}\right) \tag{2.23}$$

şeklinde olacaktır. Burada I yayınımlara ait şiddet değerleri, V atomik türlerin iyonizasyon potansiyelidir [45].

2.2.3.4. Optik kalınlık ve kendinden soğurma

Lazerle oluşturulan plazmalar önemli bir soğurma ve saçılma olmaksızın ışıma yayınlamasından dolayı optik ince olarak tanımlanır. Kendinden soğurma etkisi zayıf

yayınım etkisine yol açar, bu nedenle plazma tanımlamasında yanlış tanımlamaya neden olur. [39]. Genel olarak kendinden soğurma etkisi temel enerjisine yakın olan alt enerji düzeylerindeki geçişlerin sonucu ile oluşur [46]. Kendinden soğurma etkisinin sebebi geçişlerin elemente özgü olması, belirli bir dalgaboyundaki fotonları yayması ve aynı türden bir fotonun tekrar soğurma olasığının yüksek olmasıdır [6]. LIBS deneyleri boyunca, plazma sıcaklığı plazma bulutunun dış kısmına doğru düşme eğilimlidir ve ışık bu soğuk bölgeye geçtiğinde kendinden soğurma etkisi olarak bilinen durum oluşur [2]. Rezonans ve rezonans olmayan çizgileri yayınım şiddetleri oranının limit değerleri Cremers ve Radziemski [47], Simeonsson ve Miziolek [48], Sabsabi ve Cielo [49] tarafından tanımlanan optik incelik prosedürüne göre kontrol edilmelidir.

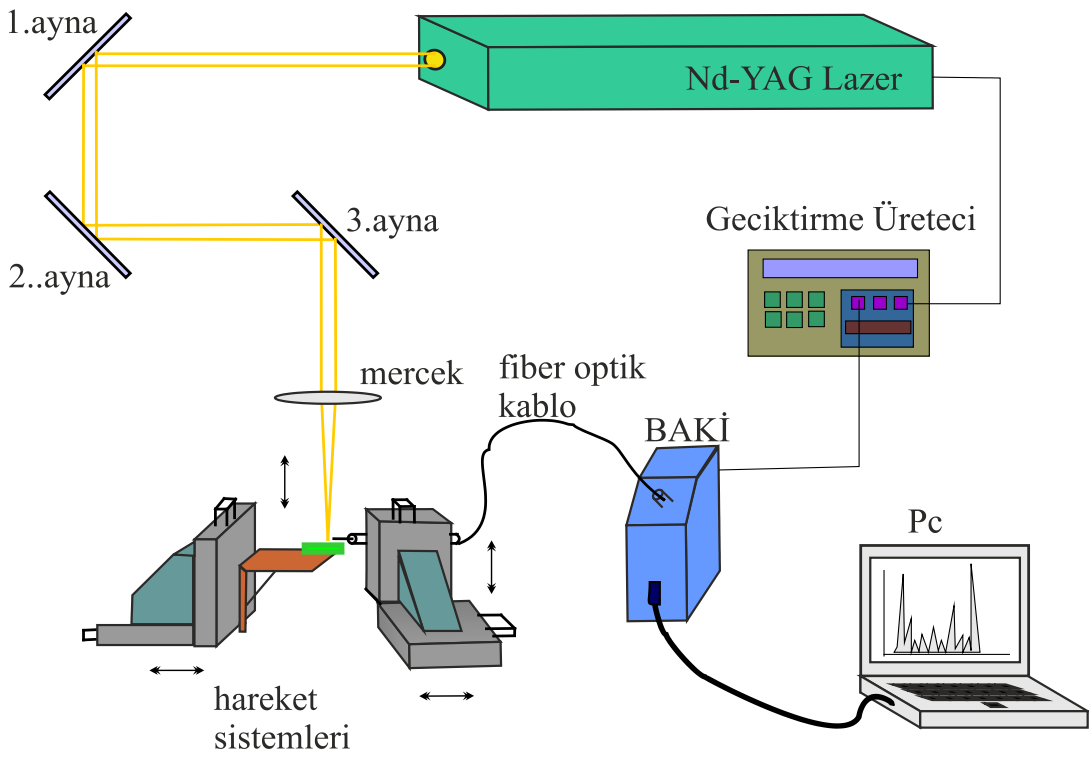
Katı veya saf numunelerdeki temel elementlerin ölçümünde plazma oluşumundan birkaç μs sonra bazı çizgilerde kendini soğurma etkisi gözlemlenebilir. Bu olay katı numuneler ile karşılaştırıldığında sıvı ve gaz numunelerde daha az etkilidir ancak yüksek lazer şiddetlerinde ve yüksek analit konsantrasyonlarda da gözlemlenebilir [2]. Plazmanın optik ince olduğunu doğrulamak için aynı üst enerji seviyesine sahip elementten yayılan iki serbest yayılım çizgisinin şiddet oranı ile elde edilmesi en yaygın kullanılan metotdur.

2.3. Plazma Karakterizasyonu Uygulaması

Plazmayı tanımlamak için kullanılan elektron sıcaklığı ve elektron yoğunluğu parametreleri yeterlidir. Tezin bu bölümde lazerle oluşturulan çinko (Zn) plazma ortamının karakterizasyonu gerçekleştirildi. Çinko plazmanın sıcaklık hesaplamaları Boltzman dağılım metodu ile hesaplanırken elektron yoğunluğu ölçümleri Stark genişleme metodu kullanılarak hesaplandı. Farklı mesafelerden alınmış LIBS ölçümlerindeki çinko yayılım çizgilerinin yardımı ile çinko plazma sıcaklığının değişimi incelendi. Lazerle oluşturulan çinko plazma oluşturmak için kullanılan LIBS sisteminin şematik olarak görünümü Şekil 2.6'da gösterilmektedir.

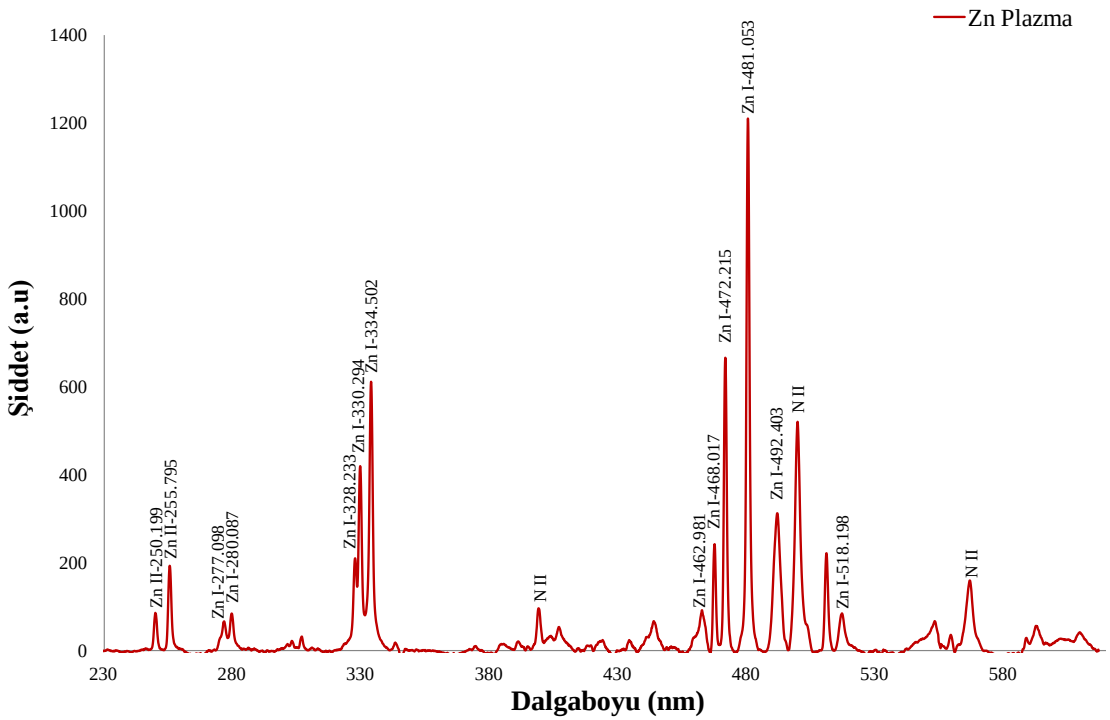
Lazerle oluşturulan Zn plazmanın LIBS ölçümlerinde bölüm 2.1'de ayrıntılı olarak verilen tek kanallı spektrometre sistemi kullanılmıştır. LIBS deneyleri saf çinko metalinde, Nd:YAG lazerin 1064 nm dalgaboyunda, 72 mJ lazer atım enerjisi uygulandı. LIBS spektrumları 50 ms toplama süresinde 10 atımın ortalaması alınarak

gerçekleştirildi. Ölçümlerdeki hatayı azaltmak için her bir noktada alınan LIBS ölçümü üç kez tekrarlandı ve bu sonuçlarında ortalaması alınarak sıcaklık ve elektron yoğunluğu hesabı yapılmıştır.



Şekil 2.7. Çinko plazma karakterizasyonunda kullanılan BAKİ-LIBS sisteminin şematik gösterimi

LIBS sisteminde kullanılan iki adet kullanıcı kontrollü hareket sistemi Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Ölçümler bu hareket sistemlerinin kullanılması ile 0,5 mm aralıklarla gerçekleştirildi. Çinko plazmaya ait 230-620 nm aralığındaki atomik ve birinci iyonik yayınım çizgileri Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Çinko elementine ait atomik yayınım çizgileri; 277,10, 280,09, 328,23, 330,29, 334,50, 462,98, 468,02, 472,22, 481,05 ve 518,20 nm' deki yayınım çizgileri iken birinci iyonik yayınım çizgileri; 250,20, 255,80 ve 492,40 nm yayınım çizgileridir.



Şekil 2.8. BAKi-LIBS sistemi kullanılarak kaydedilen Zn plazmaya ait atomik (ZnI) ve birinci iyonlaşma (ZnI) çizgileri

Shaikh ve grubu, Nd:YAG lazerin 1064 nm, 532 nm ve 355 nm dalgaboyunda, atmosferik ortamda çinko hedeften üretilen plazmanın mesafeye göre sıcaklık ve elektron yoğunluğu ölçümlerini gerçekleştirdi. Elektron sıcaklığı hesaplamalarında 334,50 nm ve 481,05 nm'deki atomik yayılım çizgileri kullanılmıştır. Elektron sıcaklığı 1064 nm, 532 nm ve 355 nm'deki değerleri sırasıyla 9200 ˚K, 7800 ˚K ve 6414 ˚K değerinde olduğu sunuldu. Elektron yoğunluğu ölçümlerinde Stark genişlemesini kullanılan ekip hedef yüzeyinde $N_e = 1\times10^{16}$ cm^{-3} iken 4 mm sonrasında $1{,}2\times10^{15}$ cm^{-3} değerine kadar düşmektedir [44]. Benzer bir çalışma, lazerle oluşturulan ZnO plazmanın optik yayınım çalışmaları M. Hanif ve grubu tarafından sunuldu. Atmosfer ortamda gerçekleştirdikleri ölçümlerde Nd:YAG lazerin 1064 nm ve 532 nm kullanarak, tek atımlı 10 adet verinin ortalaması alındı. Nd:YAG lazerin 1064 nm dalgaboyu kullanılarak yapılan deneylerde uyarma sıcaklığı Boltzman yöntemi kullanılarak hedef yüzeyinde 6970 ˚K olarak ölçülürken elektron yoğunluğu $2{,}88\times10^{16}$ cm^{-3} olarak ölçüldü [50]. Lazerle oluşturulan plazmaların karakterizasyonu farklı metalik hedef üzerinde gerçekleştirilmiştir. Musadig ve grubu, farklı enerjilerde uyguladıkları Nd:YAG lazerin ikinci harmoniğini (532 nm) kullanarak lazerle oluşturdukları gümüş (Ag) plazmanın elektron sıcaklığı ve elektron yoğunluğunun enerjiye ve mesafeye göre nasıl

değiştiğini inceledi [51]. J. J. Camacho ve grubu CO_2 lazer kullanarak germanyum (Ge) hedef üzerinde oluşturdukları plazmaların zaman çözümlemeli spektrokopik karakterizasyonlarını gerçekleştirdi. Yapılan ölçümlerde Ge için uyarma sıcaklığını Boltzman metodu kullanılarak 20000 ˚K olarak hesaplandı [52].

2.3.1. Lazerle oluşturulan çinko plazmanın sıcaklığı

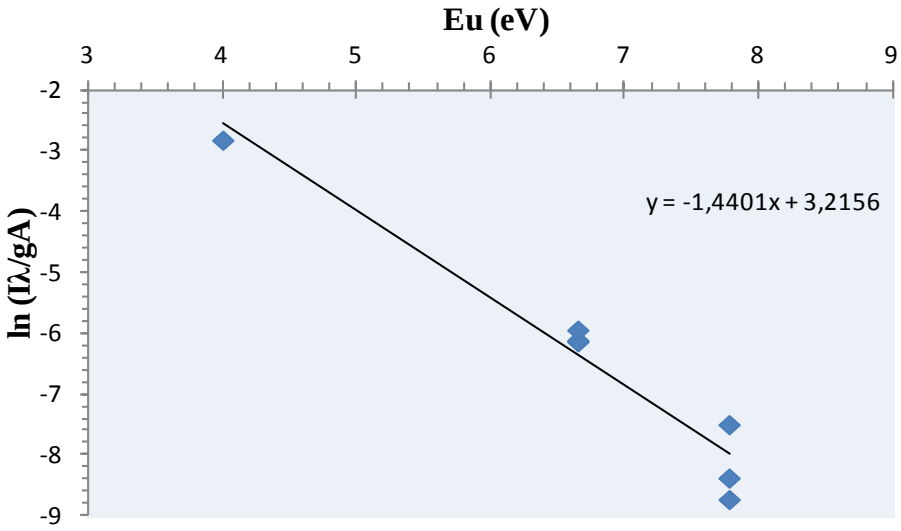
Lazerle oluşturulan plazmaların sıcaklık ölçümleri farklı yöntemler kullanılarak belirlenebilmektedir. Saf çinko metalinin yüzeyinde oluşturulan plazma sıcaklığı Boltzman yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Boltzman grafik yönteminde kullanılmak üzere seçilen çizgilerin aynı türde (atomik veya iyonik) olmasına dikkat etmek gerekmektedir. Bu nedenle, çinko plazmanın sıcaklık hesabında Zn elementine ait 307,59, 328,23, 330,29, 334,50, 468,02, 472,22 ve 481,05 nm'deki atomik yayılım çizgileri kullanılmıştır.

Tablo 2.1. Elektron sıcaklığı ölçümlerinde kullanılan, Zn elementine ait atomik yayınım (ZnI) çizgilerinin spektroskopik parametreleri [44, 53]

λ (nm)	Geçişler	İstatistiksel ağırlık		A (s^{-1})	E (ev)
		g_i	g_k		
307,59	$4s4d\ ^3P_1 \rightarrow 4s^2\ ^1S_0$	1	3	$3,29\times10^4$	4,0060967
328,23	$4s4d\ ^3D_1 \rightarrow 4s4p\ ^3P_0$	1	3	$9,00\times10^7$	7,7823336
330,29	$4s4d\ ^3D_2 \rightarrow 4s4p\ ^3P_1$	5	3	$6,7\times10^7$	7,7827394
334,50	$4s4d\ ^3D_3 \rightarrow 4s4p\ ^3P_2$	5	7	$1,7\times10^8$	7,7833548
468,02	$4s5s\ ^3S_1 \rightarrow 4s4p\ ^3P_0$	1	3	$1,55\times10^7$	6,6545143
472,22	$4s5s\ ^3S_1 \rightarrow 4s4p\ ^3P_1$	3	3	$4,58\times10^7$	6,6545143
481,05	$4s5s\ ^3S_1 \rightarrow 4s4p\ ^3P_2$	5	3	$7,00\times10^7$	6,6545143

LIBS ölçümlerinde gözlenen Zn yayınım çizgilerine ait bilgiler Tablo 2.1.'de verilmiştir. Plazma sıcaklığı ölçümleri, spektral çizgi şiddet oranı hesabı kullanılarak gerçekleştirildi. Sıfır konumunda kaydedilen Zn plazma için sıcaklık hesabı Tablo 2.1.'deki yayılım çizgilerinin E_u (üst enerji düzeyine) değerine karşılık ln (Iλ/gA)

değerine göre çizilmiş doğru grafiğinin (y=mx+n şeklinde) eğiminden hesaplanmıştır. Zn plazmanın sıfır konumu için çizilmiş E-ln(Iλ/gA) grafiği Şekil 2.9.' da verilmiştir.

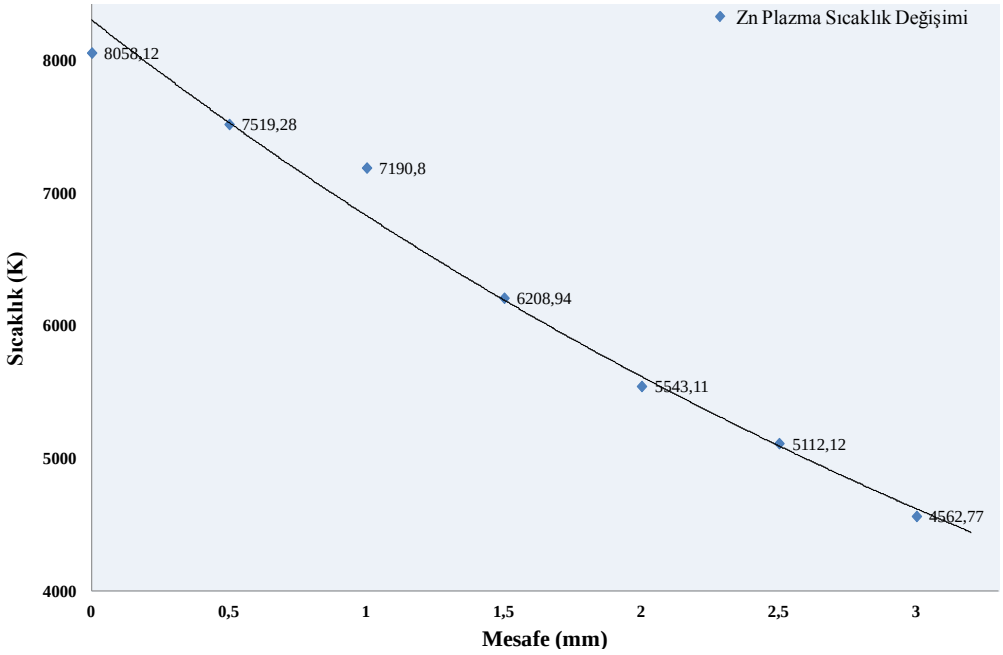


Şekil 2.9. Boltzman grafik yöntemi kullanılarak çizilen E_u-ln(Iλ/gA) eğrisi ile malzeme yüzeyindeki Zn plazma sıcaklık hesabı

Zn plazma sıcaklığını hesaplamak için Denklem (2.24) deki gibi;

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right)=\frac{E_u}{kT} \tag{2.24}$$

ifadesi ile hesaplanmaktadır. Şekil 2.9'daki grafiğin 1.440 eğim değeri kullanılarak sıcaklık 8058 ˚K olarak hesaplanmıştır. Plazmanın yayılım eksenine dik olarak farklı mesafelerdeki sıcaklık hesaplamaları her bir mesafeden alınan LIBS ölçümleri için çizilmiş E_u-ln(Iλ/gA) grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır.



Şekil 2.10. Çinko plazma sıcaklığının mesafaye göre değişimi

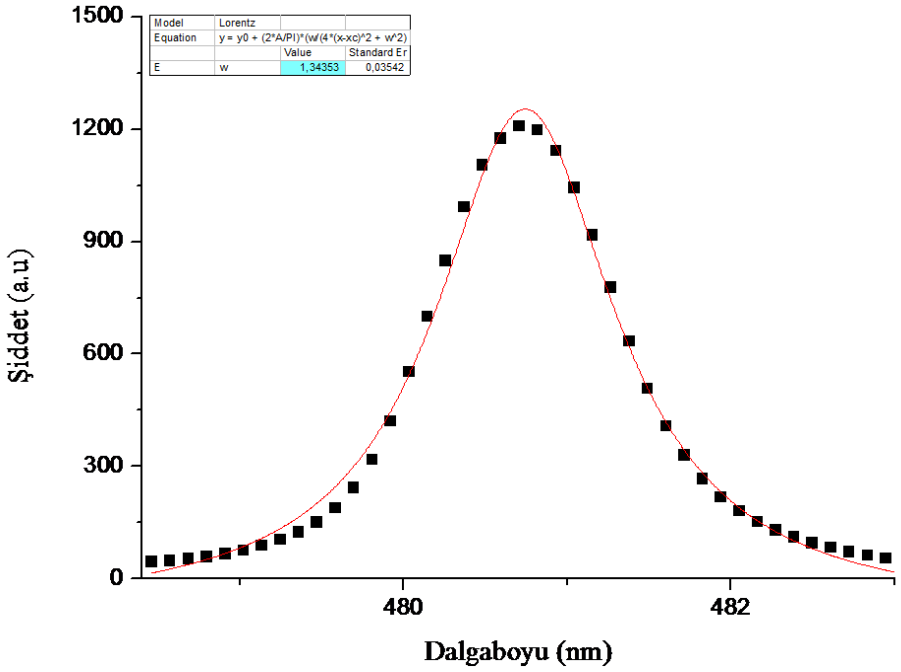
Çinko plazma sıcaklığının numuneden uzaklaştıkça azaldığı Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Malzeme yüzeyinde sıfır noktasından kaydedilen LIBS ölçümlerinden plazma sıcaklığı 8058 ˚K sıcaklığında iken 3 mm mesafeden kaydedilmiş LIBS ölçümlerinde plazma sıcaklığının değeri 4562 ˚K olduğu hesaplandı. Benzer sonuçlar, Nd:YAG lazer uyarmalı Zn hedef yüzeyindeki sıcaklık değeri 9100 ˚K iken 4 mm mesafesinde 3847 ˚K değerine düştüğü Shaikh ve grubu tarafından sunuldu [44].

2.3.2. Lazerle oluşturulan çinko plazmanın elektron yoğunluğu

Lazerle oluşturulan plazmaların en düşük elektron yoğunluğu limiti McWhirter kriteri ile tanımlanır. Denklem (2.5)'de ifade ettiğimiz bu kriter ölçümlerini gerçekleştirdiğimiz saf Zn metali için uygulandı. Lazerle oluşturulan Zn plazma için en düşük elektron yoğunluğu $N_e \geq 0{,}245 \times 10^{16}$ cm^{-3} olarak bulundu.

Zn plazmanın elektron yoğunluğu hesaplaması Zn elementine ait 481,05 nm yayınım çizgisinin Stark genişlemesi kullanıldı. Deneysel olarak gözlemlenen 481,05 nm' deki Zn (I) çizgi profiline Lorentz fit işlemi uygulandı ve yarı maksimumdaki genişliği (FWHM) 1,34 nm olduğu Şekil 2.11.'de gösterilmektedir. Ancak burada çizgi genişlemesine katkı doğrudan Stark etkisinden kaynaklanmadığı için spektrometreden kaynaklı bir genişleme söz konusudur. Bu nedenle öncelikle çizgi

profiline olan bu katkıyı belirlemede 532 nm dalgaboyunda 30 GHz dar bir çizgi genişliğine sahip ticari bir lazer kullanıldı. Spektrometrenin çizgi profiline olan katkısı 1,179 nm olarak belirlendi. Böylece, Stark etkisinin çizgi profiline katkısı 0,63561 nm olacaktır.



Şekil 2.11. Çinko (Zn) elementine ait 481,05 nm deki yayılım çizgisinin Lorentz profilindeki yarı genişliği

Denklem (2.20)'deki ω elektron etki faktörü sıfır konumundaki sıcaklık için, referans değerlerden 11000 ˚K için bulunan 0,92 A^o değeri alınarak işlemler gerçekleştirildi. Yayınım çizgisindeki olması gereken Stark genişliği değeri Denklem (2.20)'de yerine konulduğunda sıfır konumunda elektron yoğunluğu $3{,}45\times10^{16}$ cm^{-3} olarak belirlendi.

3. BAKİ-LIBS UYGULAMALARI

3.1. Derinlik Profil Analizi

LIBS tekniği derinlik analizinde sadece ince film teknolojisinde kullanılmayıp aynı zamanda arkeolojik eserlerin derinlik analizinde de kullanılmaktadır. İnce filmlerin katman kalınlıkları ve sanat eserlerinin hassasiyeti, değeri göz önüne alındığında analiz özel koşullar altında gerçekleştirilmelidir. Bunun için çalışmalar daha çok tek lazer atım ölçümleri ile gerçekleştirilir ve bu gerekli bilgiyi sağlamak için yeterlidir. Tek atım deneyleri örnek yüzeyinden kaldırılan malzeme miktarını azaltmak için önemlidir [4].

Ayrıca, tek atım olarak uygulanan LIBS, metaller üzerindeki korozyon tabakasını kaldırmak için kullanılırken ayrıca derinlik profil analizi ile farklı türlerin kesit dağılımıyla ilgili bilgi sağlamaktadır. Tek atım LIBS ölçümlerinin yapılmasındaki amaç sürekli olarak numuneden malzeme kaldırmayı önlemektir. Analiz süresince gönderilen her bir lazer atımı malzemenin ince bir tabakasını kaldırırken gelecek bir sonraki atım için numune yüzeyi aslında yeni bir yüzey olarak tanımlanmaktadır. Böylece aynı noktadan alınan her bir lazer atımı sonucunda LIBS ölçümlerinin kaydedilmesi ile ardışık katmanların element içeriği bilgisi sağlanır. Bir çok durumda LIBS derinlik profil analizi yardımıyla boya tabakalarının stratigrafik bilgisini vermede başarılı olmuştur. L. Burgio ve grubu 19. yy döneminden kalma St. Nicholas'a ait Bizans aziz resminin derinlik profili analizini gerçekleştirdi [54]. Aziz resminde aynı noktadan alınan LIBS verileri yüzeydeki boya ile alt zemin olan beyaz katmanın yanı sıra aradaki gümüş varak katmanının analizi 10. atımda Ag elementinin varlığı ile tespit edildi. Aziz resmi üzerine uygulanan ilk atımlar örnek yüzeyinde bulunan kahverengi boyadan gelen Fe elementi baskın durumdayken 10. atımda bir alt katman olan gümüş varak kısmından gelen Ag elementinin varlığı baskındır. Atımların devamında ise bir sonraki katman olan beyaz zeminden gelen Ca elementinin varlığı baskındır, bu alanda benzer çalışmalarda yapılmıştır.

A.J. López ve grubu yaldızlı ahşap polikromlardaki farklı tabakaların karakterizasyonunu gerçekleştirdi. Deneyde 10 lazer atımlık seriler şeklinde uygulanan lazer atımlarının ilkinde Pb elementi saptanmış, sonraki iki atımlarında ise altın alaşımdan gelen Au, Ag ve Cu elementleri saptamışdır [55]. LIBS ince filmlerin bileşimi analizinin yanı sıra derinlik analizinin yardımıyla ince filmlerin kalınlık ölçümlerinde aktif bir şekilde kullanılmaya başlayan bir tekniktir. D. D. Vallejo ve grubu diyot pompalı Nd:YV04 (532 nm) lazer kullanarak LIBS tekniği ile ince film güneş pillerinin işlem sürecinin kontrolünü gerçekleştirdi. LIBS spektrumlarını kaydetmek için 30 μJ lazer atım enerjisi kullanıldı. Yapılan çalışmada, CIGS tabanlı güneş pilinin farklı kalınlıktaki tabakalar arasında iletken yolları üretmek için kullanılan lazer sistemine ek olarak spektrometre eklenerek LIBS testleri gerçekleştirildi. Açılan bu iletken yolların istenen derinlikte olması için LIBS ölçümlerinde element değişimleri incelendi [56]. D. Q. Yuan ve grubu LIBS tekniği kullanılarak AlZnO ince filminin kalınlık ölçümlerini gerçekleştirdi [57]. Chan K. Kim ve grubu ticari olarak kullanılan bir LIBS sistemini kullanarak (Q-anahtarlamalı 532 nm dalgaboylu Nd:YAG lazer) CIGS ince filmin atım sayısına göre derinlik analizini gerçekleştirdi. Tüm ölçümler optimum parametrelerde 0,61mJ atım enerjisinde gerçekleştirildi. İki ayrı ince film üzerine uygulanan tek atım ve üçlü atım sonrasında krater kalınlığının ölçülmesiyle ortalama aşınma oranını belirledi. Tek atım ve üçlü atımın ortalama aşınma derinliği 115 nm ve 341 nm olarak yaklaşık olarak hesaplandı. Üçlü atımın her bir atımın ortama derinliği (113 nm) yaklaşık tek atım aşınma derinliğine yakındır [58].

Lazer malzeme etkileşiminde aşınan malzeme miktarı malzemenin aşınma duyarlılığına göre değişmektedir. K. A. Manager ve grubu, bakır (Cu) ve kadminyum (Cd) için lazer enerjisinin değişimine göre aşınma duyarlılığının davranışı üzerine çalışma gerçekleştirdi. Cd için, aşınma verimliliği lazer enerjisi ile arttığı ve sonrasında çok fazla uygulanan lazer enerjisinde ise artan aşınma verimliliğinde bir düşüş olduğu sunuldu. Cu için ise aşınma verimliliğinin nerdeyse hiç değişmediği sabit bir değerde olduğu sunuldu. Uygulanan lazer enerjisine göre yayılım şiddetleri aynı oranda artar [59]. Lazerle malzeme aşındırmasında önemli parametre aşınma verimliliğidir. Aşınma verimliliği malzeme üzerine uygulana birim enerji başına yüzeyden koparılan malzeme miktarı olarak tanımlanır. Aşınma verimliliğinin birimi

genellikle µg/J olarak sunulur. B. Salle ve grubu aşınma verimliliğini aşınmış kütle hacminin (cm^3) uygulanan lazer atım enerjisine (J) oranı olarak tanımlarken [60],

A. Semerok ve grubu krater derinliğinin (cm) lazer akısına (J/cm^2) oranı olarak tanımladı [61]. Eğer lazer şiddet dağılımı krater profiline karşılık geliyor ise; yukarıdaki iki tanım eşittir.
E atım enerjisine sahip bir lazer atımı ile malzemeden kaldırılan maksimum kütle; Denklem (3.1);

$$M=E(1-R)/\left[C_p(T_b-T_0)+L_v\right] \tag{3.1}$$

şeklinde tanımlanmıştır. Burada R, C_p, T_b, T_0 ve L_v sırası ile yüzey yansıtıcılığı, özısı, kaynama noktası (K) oda sıcaklığı (K) ve buharlaşma gizil ısısıdır. Bu ifadede enerji yerine akı (F) kullanılarak malzemenin yoğunluğa bölünmesi ile atım başına aşınma derinliğine dönüştürülür [6]. Teorik olarak atım başına aşınma oranı Denklem (3.2);

$$TAR=\frac{F(1-R)}{(C_p(T_b-T_0)+L_v)\rho} \tag{3.2}$$

şeklinde olacaktır. Burada F ($J\ cm^{-2}$) ve ρ ($kg\ cm^{-3}$) sırası ile akı ve yoğunluktur. Lazerle mikro analiz çalışmalarında numuneden aşınan malzeme miktrarı önemlidir. Aşınma miktarı kullanılan lazerin özelliklerine ve malzemenin kimyasal özelliklerine bağlıdır. Lazerle yapılan mikro analiz çalışmalarında ortalama aşınma oranı (AAR) atım başına ölçülen aşınma derinliğine bakılarak belirlenmektedir. Ancak numune kalınlığı boyunca aşınma miktarı sabit değildir [62]. Lazerle malzeme yüzeyinde oluşan krater malzemenin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Her malzeme için derinlik çözünürlüğü aynı sonuçlar vermemektedir. Derinlik çözünürlüğü (Δz), derinlik aralığı olarak tanımlanmaktadır. İki farklı malzemenin profili keskin bir arayüzü sahip ise sinyallerin izlenmesi ile belirli bir değer sonrasında element azalmasının gözlenmesi doğrultusunda elde edilen değişim eğrisi kullanarak derinlik çözünürlüğü elde edilmektedir. Derinlik çözünürlüğü; Δz Denklem (3.3)'de

$$\Delta z(nm)=\Delta p\times AAR \tag{3.3}$$

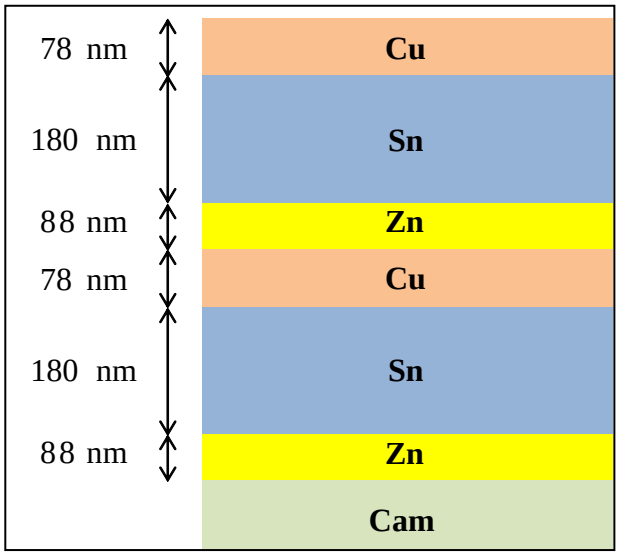
şeklinde tanımlanmaktadır. Burada Δp lazer atımların sayısıdır.
LIBS tekniği kullanarak 3,5 µm kalınlığındaki pirinç numunelerinin ortalama aşınma oranlarını ve derinlik çözünürlüğünün sonuçları M. P. Mateo ve grubu tarafından sunuldu [63]. L. Mercadier ve grubu, Ti altlık üzerinde W/Mo ya da W/C kaplamaIı ITER benzeri örneklerin LIBS tekniği kullanılması ile yapılan derinlik analizleri ile ilgili bir inceleme makalesi yayınladı [64].

Bu bölümde, LIBS tekniğinin nanometre kalınlıklardaki ince filmin derinlik profil analizi sunuldu. LIBS tekniğinin mikro ölçekte bir alanda verileri toplaması ve aynı noktadan atımdan atıma filmdeki verilerin değişimi ile katman analizi gerçekleştirildi. Cam altlık üzerine metalik kaplamalı ince filmin LIBS analizlerinde ilk atımda üst katmandan gelen Cu ve üçüncü katmandan gelen Zn elementinin varlığı sunuldu. LIBS tekniğinin nano boyutlu yapıların analizde kullanılabileceği gösterilmiştir.

3.1.1. BAKİ-LIBS ince film derinlik profil uygulaması

Lazer, sadece ince film üretimde kullanılmayıp aynı zamanda, lazer temelli LIBS tekniği ile ince filmlerin karakterizasyonu üzerine çalışmalar sürmektedir. LIBS, mikrometre kalınlığındaki birden fazla element bileşimi içeren numunelerin kalınlık analizi nanometre çözünürlüklü analizleri gerçekleştirilmektedir. Derinlik analizi ile ilgili yapılan LIBS çalışmalarında sadece ince filmlerde olmayıp ayrıca arkeolojik birçok numunenin de katman analizi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada içeriğinde Cu, Sn ve Zn bulunduran Şekil 3.1'de bileşimi ve katman kalınlıkları verilen ince filmin derinlik analizi gerçekleştirildi. LIBS analizleri gerçekleştirilen metalik ince film katmanlı numune yüksek vakumda mıknatıssal saçtırma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Cam alttaş üzerine üretilen çok katmanlı ince film numunesi Cu2ZnSnS4 (CZTS) tabanlı ince film günes hücrelerinin soğurucu katmanini olusturan p-tipi yarıiletken CZTS bileşiğini elde etmek üretilmiştir.

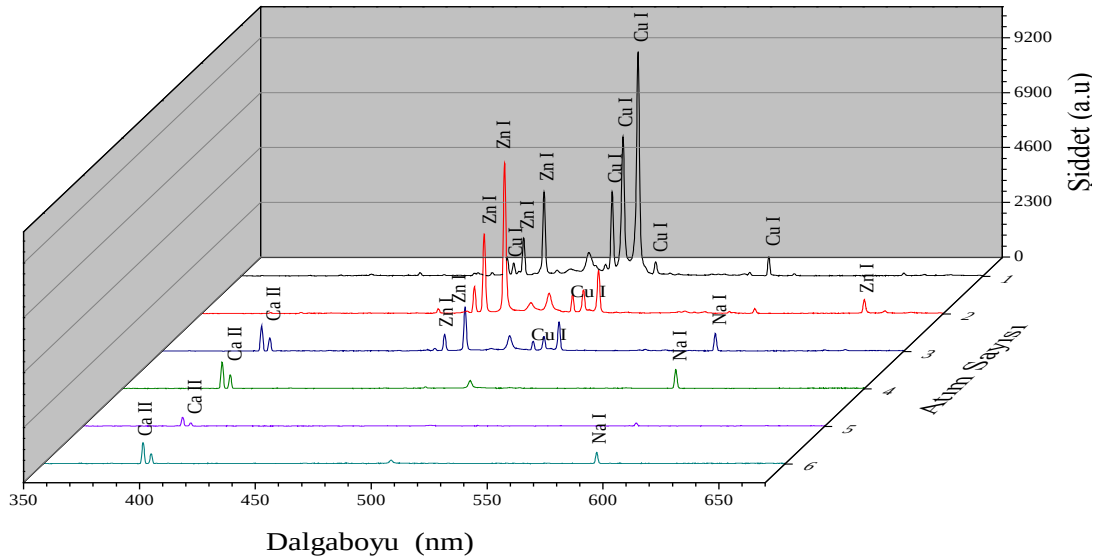


Şekil 3.1. İnce filme ait katmanların şematik gösterimi

Numune içerisinde yer alan katmanların bileşimi aynı noktadan alınan LIBS verilerinin atım sayısı boyunca bileşen değişimi incelendi. Benzer bir şekilde atım sayısına göre katman kalınlıkları da belirlenebilmektedir. İnce filmin katman analizinde 2.1 bölümünde teknik özelliklerinden bahsedilen tek kanallı BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Numune yüzeyine 20 Hz tekrarlama frekansında 34 mJ atım enerjisine sahip tek atım uygulandı.

Her bir atımda elde edilen LIBS verilerinin sinyal değişiminden filmdeki katman değişimi görüldü. Uygulanan enerji ince filmlerin katman analizi için fazla olduğu için ilk atımda birinci ve üçüncü katmandan gelen verilerin her ikisini de toplamıştır. Bu nedenle, ince filmler ile çalışılırken mümkün olduğunca düşük enerjilerde (~30µJ -10mJ) [56] çalışmak LIBS ölçümlerinin daha hassas olmasını sağlayacaktır. Çok katmanlı ince filmden elde edilen LIBS verilerinin lazer atım sayısına göre değişimi Şekil 3.2.'de görülmektedir. Çok katmanlı ince film LIBS analizinde, ilk atımda bakıra ait katmandan gelen veriler ve çinkoya ait katmandan gelen veriler bulunmaktadır. Uyguladığımız lazer enerjisinde filmin 3. katmanına kadar inildiğini göstermektedir. Elde edilen verilerde kalaya (Sn) ait katmandan gelen herhangi bir veri bulunmadığı görüldü. Bunun nedeni uygulanan enerjinin metalik Sn katmanını uyarmayacak kadar zayıf olmasıdır. Çok katmanlı ince film içerisindeki kalay elementini de uyarmak için biraz daha yüksek enerjiler uygulamak gerekmektedir. Benzer şekilde W.Tawfik ve grubu CdO ince filmlerin LIBS analizlerini 100 mJ

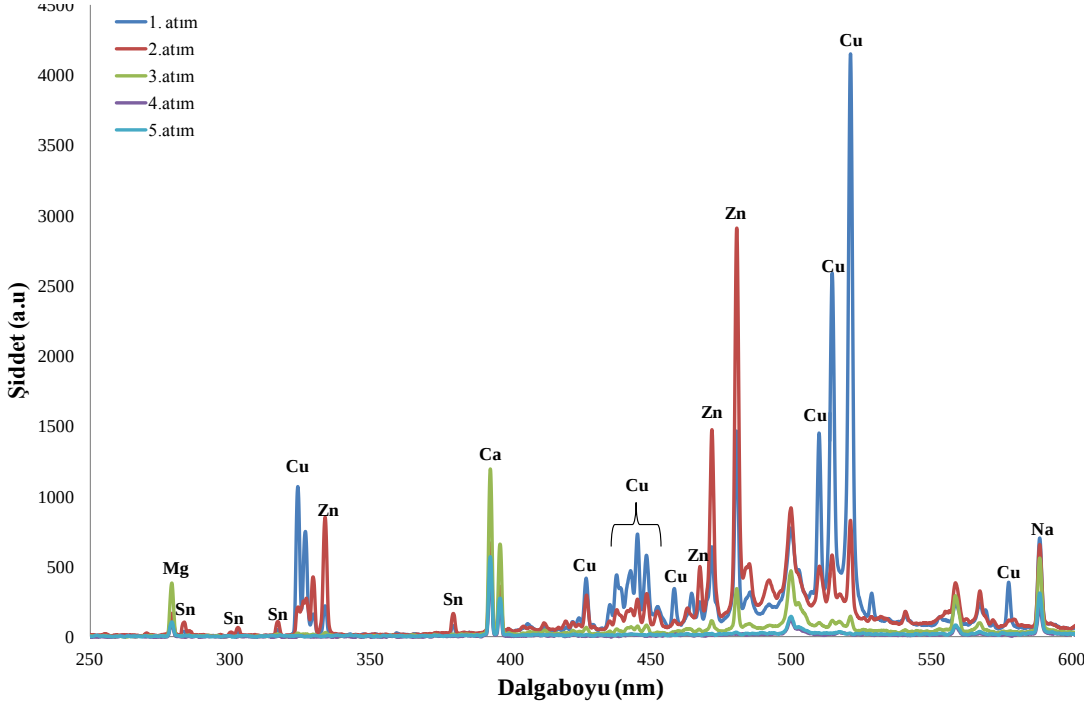
lazer atım enerjisini uygulayarak gerçekleştirmişlerdir [65]. Bir başka grup olan; L. Caneve ve grubu FeHfO ince filmlerin LIBS analizlerinde 160 mJ enerjiye kadar herhangi bir sinyal görmediklerini ve bu yüzden çalışmalarda lazer atım enerjisini 165 mJ olarak seçmişlerdir [24].



Şekil 3.2. İnce film örneğine ait 350-670 nm aralığındaki BAKİ-LIBS spektrumları

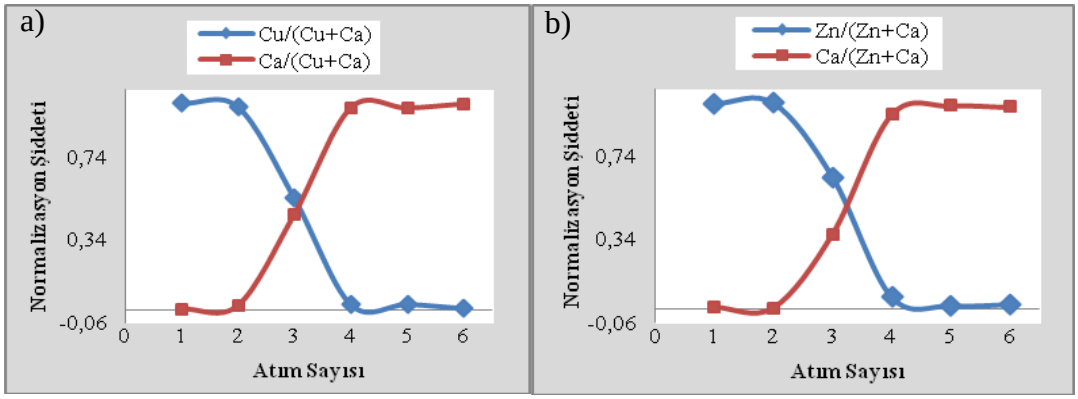
Aynı ince filmin farklı bir noktasına 10 ms toplamada ve 3 ms gecikmede 20 Hz tekrarlama frekansına sahip Nd:YAG lazerin temel harmoniğinde 58 mJ atım enerjisi uygularak alınan tek atım spektrumlarında Sn elementine ait yayılım çizgileri Şekil 3.3' de görülmektedir. 3. atım ve sonrasında cam altlık yapısında bulunan Ca ve Na elementlerinin varlığı Şekil 3.2.'de görülmektedir.

Çok katmanlı ince filmin içerisinde bulunan Cu ve Zn elementlerinin cam altlığın temel elementi olan Ca elementine göre normalizasyon şiddetleri Şekil 3.4.'de gösterilmiştir. Şekil 3.4. a. ve b. ilk üç atımdan sonra Cu ve Zn elementlerinin şiddetlerinde azalırken Ca elementinin şiddetinde artma görülür, Cu ve Zn elementlerinin Ca elementine oranı dışında, metalik katmanların birbirlerine göre şiddet oranı Şekil 3.5.'de gösterilmiştir.

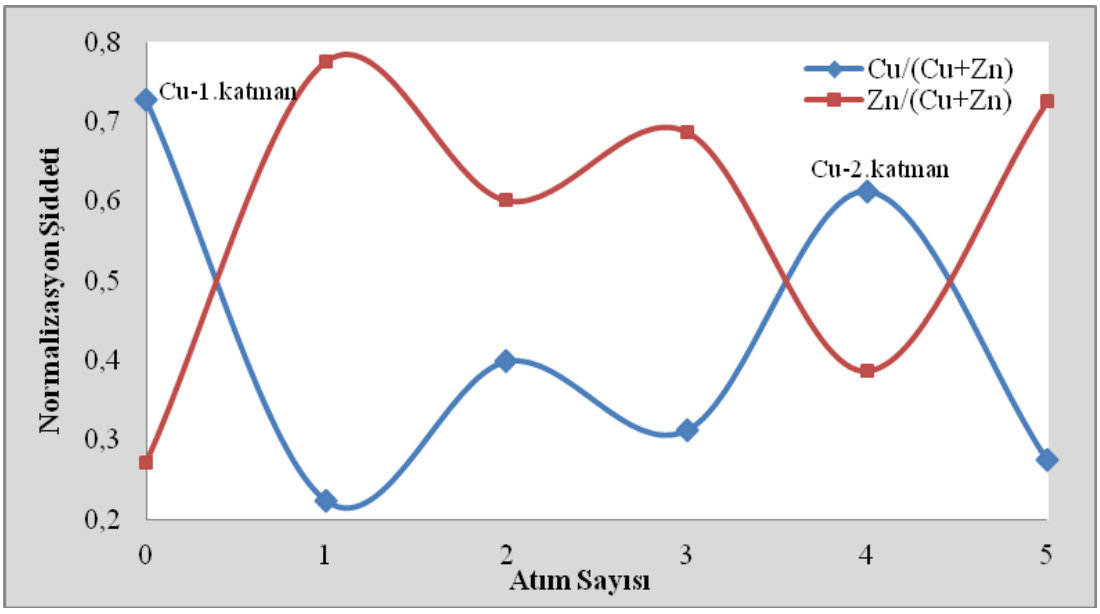


Şekil 3.3. Çok katmanlı ince filmin 58 mJ enerji uygulanarak alınan BAKİ-LIBS ölçümleri

Birinci ve beşinci atımda Cu/(Cu+Zn) oranın yüksek olduğu görülür. İlk atımın ardından beşinci atımda tekrardan Cu/(Cu+Zn) oranının yüksek çıkması ince filmin Cu metali ile kaplanmış ikinci katmanına indiği görülmektedir. Şekil 3.4. a ve b' deki beşinci atım normalizasyon şiddet değerleri Şekil 3.5.'i desteklemektedir.



Şekil 3.4. a) Cu/(Cu+Ca) ve b) Zn /(Zn+Ca) normalize edilmiş şiddet değerlerinin atım sayısına göre değişimi



Şekil 3.5. Film katmanalarına ait Cu/(Cu+Zn)ve Zn/ (Cu+Zn) normalize edilmiş şiddet değerlerinin atım sayısına göre değişimi

3.2. Arkeolojik Seramiklerin LIBS Uygulamaları ve Kemometrik Analizi

Arkeologlar, sanat tarihçileri ve sanat koruyucuları için arkeolojik nesnelerin karakterizasyonundaki en önemli bilgi kullanılan malzemelerin kimyasal bileşenlerinin bilinmesidir. Kimyasal karakterizasyon bilgisi bu alanda çalışan araştırmacılara malzemenin yapımında ne kullanıldığı, nasıl ve ne zaman yapıldığının yanı sıra nerede kullanıldıkları hakkında bilgilere ulaşılmasına izin verir. Böylece, kültürel miras objelerinin analizinde profesyonel analitik düzenli olarak kullanım gerekliliği doğar. Arkeoloji biliminin araştırılmasında kullanılan analitik kimya ve arkeoloji uygulamaları arkeometri adı altında yeni bir dalın ortaya çıkmasını sağlamıştır. Güçlü analitik cihazların gelişimi araştırma makalelerinin, konuyla ilgili kitapların sayısındaki artış ile sadece kültürel miras analizinde önemli ilerlemelere yol açmamış aynı zamanda büyük müzeler ve kurumlar tarafından yeni analitik cihazlar ile incelemeler yapılmasını sağlamıştır [4]. LIBS tekniği arkeoloji ve sanat alanında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu uygulama alanları içerisinde boyalı sanat eserleri, dini resimleri, seramik (çömlek), heykel, metal, cam ve taş nesneler yer alır [4]. LIBS, lazerle üretilen plazmadan kaydedilen karakteristik atomik yayılma temeline dayanan bir element analiz tekniğidir. Bununla birlikte, malzeme biliminde ve analitik kimyada kullanılıyor olan çok sayıda element analizi tekniği bulunmaktadır. Bunlar X-ışını, optik spektroskopi ve kütle spektroskopisi

temeline dayanan tekniklerdir [4]. Tüm analiz teknikleri sanat ve arkeoloji alanında da kullanılmaktadır. Arkeologlar sadece bu analiz sonuçlarına bağlı kalmayıp arkeolojik numunelerin kemometrik analizi üzerinde de durmuşlardır. Kullanılan tüm bu analiz tekniklerinin sonuçlarından yararlanarak arkeolojik sınıflandırma işlemi yapılmaktadır. Arkeolojik numunelerin bu yönlü analiz edilmesi ve sonrasında kemometri işlemlerine tabi tutulması adı altında disiplenler arası yeni bir alan olan arkeometri dalı oluşmuştur. Kemometrik yöntemlerin temel amacı alınan verilerde gizli kalan ve bozulmamış bilgi elde etmektedir [66]. Kemometri analizleri sonucunda veriler arasındaki farklılıkları tespit edebilir veya benzerlik eğilimlerini tespit edebilmektedir. LIBS analizlerinde nitel ve nicel analizlerde kullanılmak üzere tercih edilen kemometrik yöntemler Tablo 3.1.'de verilmiştir [5]. Kemometri analizleri için kod yazılımı Excel, Matlab ve Visual Basic for Applications (VBA) (Office uygulamaları içerisindeki makro programlama dili) gibi programlama dili oluşturulabilecek paket programlar kullanılmaktadır [67].

Tablo 3.1. LIBS verilerinin analizinde kullanılan kemometrik yöntemler

Nitel	**Nicel**
Lineer veya kademeli korelasyon	Lineer veya kademeli korelasyon
Normalize koordinat metodu (MNC)	Çoklu lineer değişim testi (MLR)
k-en yakın komşu metodu	Temel bileşenler testi (PCR)
Kümeleme analizi (CA HCA)	Kısmi en küçük kareler (PLS)
Bağımsız ileşen analizi (ICA)	Yapay sinir ağları (ANN)
Temel bileşen analizi (PCA)	
Sınıf benzetimli yumuşak bağımsız modelleme (SIMCA)	
Diskriminant fonksiyonel analizi (DFA)	
Lineer diskriminant analizi (LDA)	
Kısmi en küçük kareler diskriminant analizi (PLS-DA)	
Yapay sinir ağları (ANN)	

Tablo 3.1.'de belirten kemometrik yöntemlerden PCA yöntemi analitik kimyadaki çok değişkenli verilerin ölçümünden dolayı en çok tercih edilen çok değişkenli kemometrik analiz yöntemidir. PCA yöntemi veri azaltma metodu ve toplam

varyansın sınırlı sayıda yeni değişkende (PCs) gösterilmesini kullanarak karakterler arasındaki ilişkileri açıklayabilmektedir [5]. PCA I satırı ve J sütununa sahip bir matris içinde toplanan verilere uygulanmakta ve veri matrisindeki sütunlar değişkenleri sunmaktadır. Temel bileşenler (PC) metodunu ifade etmenin en kolay yolu sadece iki değişken içeren verileri 2D düzlemde göstermektedir [68]. Spektroskopi alanındaki çalışmalarda alınan verilerde temel hat üzerinde istenmeyen bilgileri içeren verilerden kaçınmaya gerek yoktur. PCA analizi doğrudan ham veri üzerinde uygulanabilmektedir [67]. Spektroskopi çalışma alanındaki nicel analizlerde sistemin tam olarak doğru sonuç verip vermediği çoklu lineer değişim testi (MLR) belirlenebilmektedir. Bununla birlikte kısmi en küçük kareler yönteminde (PLS) veriler içerisinde bulunan kısmi bilgiler içi önemli bir araçtır. PLS metodunun en önemli özelliği spektrumlarda ve konsantrasyon tahminlerinin her ikisinde hata yüzdelerini hesaba katmaktadır. Ancak temel bileşenler testi (PCR) gibi bir yöntem konsantrayon tahminlerini hatasız kabul etmektedir [67]. Sınıflandırma metodlarından biri olan sınıf benzetimli yumuşak bağımsız modelleme (SIMCA) diğer sınıflandırma yöntemlerinden farklı olarak bazı özeliklere sahiptir. SIMCA kemometrik sınıflandırma yönteminde her bir sınıf diğerlerinden bağımsızdır. Ayrıca her bir örnek aynı anda birkaç sınıfa dahil edilebilmektedir ve tek hata odaklı sınıflandırma için bir hata değerinde ayarlanmaktadır. Lineer diskriminant analiz (LDA) yönteminde ise birden fazla hata değeri üzerinden hesaplanmaktadır ve bu hata değerleri üzerinde herhangi bir değişlik uygulanmaz [68].

Çok değişkenli analiz spektrumlardaki tüm değişkenleri hesaba katan, ham LIBS verilerine uygulabilen ve geride kalan bilgileri öne çıkarmada kullanılan kemometrik bir analiz yöntemidir. Kemometrik analiz yöntemleri elementel analiz gerçekleştiren LIBS verilerindeki element farklılıklarını daha iyi ayırt etmeye ve spektral verilerdeki benzerlik ve farklılıkları açığa çıkarmayı sağlar. LIBS ölçümlerinin analizinde çok değişkenli analiz yöntemlerinden en çok kullanılan PCA ve PLS-DA kemometrik yöntemleridir [5].

Kültürel miras alanında numunelerin kümelenmesi, ayrıştırılması ve benzerliklerinin belirlenmesinde kemometrik yöntemler çok tercih edilmektedir. G. Musumarra ve M. Fichera, alçı ve onları bağlayıcı olarak kullanılan malzemelerin kemometrik analizlerini gerçekleştirdi [69]. F. Colao ve grubu, LIBS tekniği ile analizlerini

gerçekleştirilen tarihi binaların inşasında kullanılan malzemelerin kökeni SIMCA, LDA ve PCA gibi kemometrik yöntemler ile belirledi [70]. A. Ramil ve grubu, Terra Sigillata seramiklerinin LIBS ölçümlerinden aracılığı ile yapay sinir ağları (ANN) kemometrik metodu kullanarak sınıflandırma işlemini gerçekleştirdi [71]. Daha önceki çalışmalarında yine Terra Sigillata seramiklerinin lineer korelasyon teknikleri kullanarak sınıflandırma işlemlerini gerçekleştirdi. Ancak ANN kemometrik yöntemin daha iyi sonuç verdiğini ortaya koydular [72]. Benzer bir çalışma, LIBS tekniği ile ölçümleri gerçekleştirilen arkeolojik numunelerin spektrumlarını kullanarak ANN ve LDA istatistiksel metodların karşılaştırılması G.Vítková ve grubu tarafından sunuldu [73].

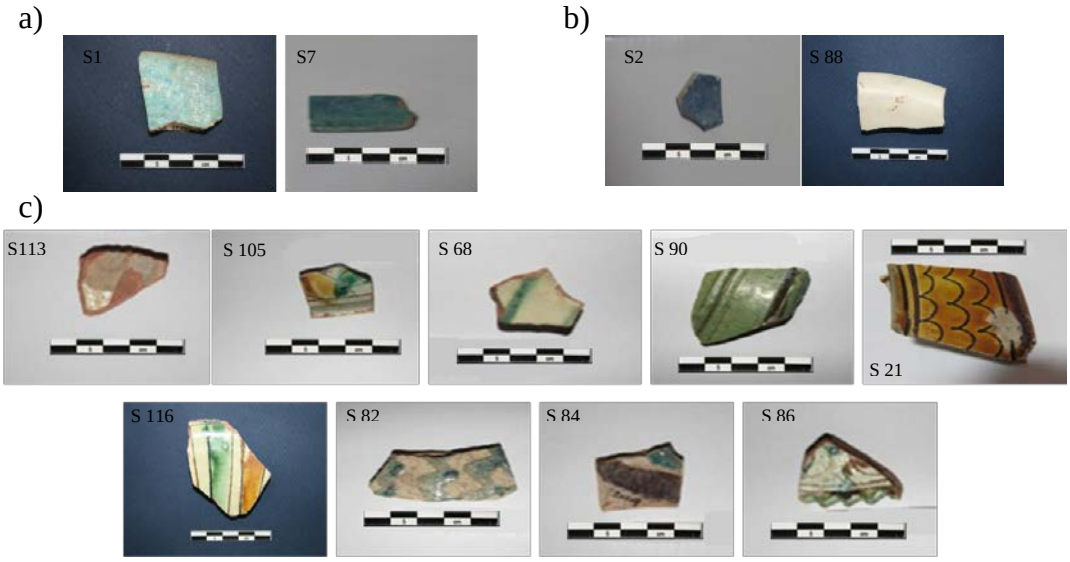
Bu bölümün amacı, LIBS teknolojisinin kültürel miras alanındaki kullanımı göstermektir. Kültürel mirası yansıtan arkeolojik numunelerin karakterizasyonunu belirlemede kullanılan teknikler numune hazırlamayı gerektirir. Ancak, numune hazırlığı arkeologlar ve sanat tarihçileri tarafından istenmeyen bir durumdur. LIBS tekniği numune hazırlamayı gerektirmez. Bu nedenle, LIBS arkeolojik numunelerin spektrokimyasal analizinde çok sık tercih edilen bir teknik haline gelmiştir. Ayrıca numune yüzeyinde mikro ölçekteki bir alandan veriler elde edildiği için numuneye zarar vermeyen bir teknik olarak tanımlanmaktadır.

3.2.1. Seramiklerde kil ve kemometrik analiz uygulamaları

Seramik numunelerin element içeriği ve mineralojik yapısı, içeriğinde kullanılan ham malzemenin jeolojik kökenini yansıtır. Diğer taraftan çömlekçiler ham maddeleri işleme eğilimindedirler. Kimyasal olarak tüm killer, silisyom dioksit (SiO_2), alüminyum trioksit (Al_2O_3) ve su (H_2O) içermektedir. Doğal olarak bulunan killer genel olarak oldukça saf, renksiz veya beyazdır ancak herhangi bir mineral ile karıştığında renklenebilmektedir. Bu tür killerin dışında birde kil ve kil olmayan parçacıklarla (tuz, kireçtaçı, demiroksit ve organik malzemeler (bitki ve hayvan atıkları ile oluşmuş yapılar)) oluşan kil yapısı bulunmaktadır [74].

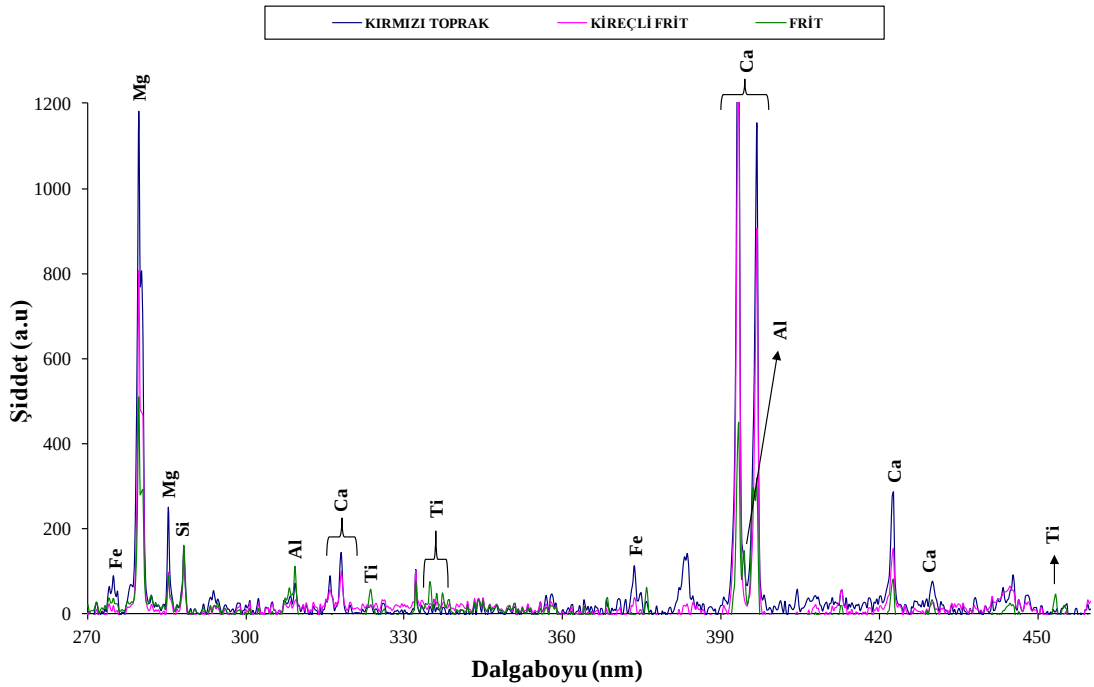
Bu çalışmada analiz edilen seramikler Osmaniye yüzey araştırmaları süresince toplanan farklı kil yapısına sahip seramik türlerinin spektrokimyasal analizleri gerçekleştirildi. Kil analizleri yapılmak üzere Osmaniye'nin farklı yerlerinden (Yapılıpınar, Örenşehir ve Taşlıhöyük) seçilen seramikler Şekil 3.6.'da

gösterilmektedir. Bunların içerisinde ilk grup (a) gerçek frit görünüme benzerlik gösteren ancak kireçli yapıya sahip gruptur, ikinci grubumuz (b) ise frit özelliği ile bilinen seramiklerimizdir. Son grubumuzda (c) ise arkeologlar tarafından farklı değerlendirilen diğer iki gruptan tamamen farklı kırmızı topraklı seramikler olarak tanımlandı.



Şekil 3.6. Kil analizi numuneleri a) kireçli frit b) frit c) kırmızı topraklı seramikler

S. Legnaioli tarafından Ca, Na, Mg, K, Al, ve Si elementlerinin doğal kil yapısında bulunduğu öne sürüldü [75]. Yapay hamur gövdeleri ile frit vazolar 12. ve 13. yy' ları arasında geniş ölçüde üretilmiştir. Frit vazolar büyük ölçüde kuvars, beyaz kil ve toprak alkali camının bir karışımından oluşur. Cam ve kil, yoğun eriyik baskın bir şekilde bulunan kuvars matrisi ile fırınladığında beyaz üretim gerçekleşir [76]. Ayrıca frit iki ya da daha fazla mineralin (bir silika ve kireç ($CaCO_3$)) eriyene ve renkli cam formuna gelene kadar yüksek sıcaklıklarda ısıtmasıyla oluşturulmuş renkli cam olarak da tanımlanır [74]. Fritler içeriğindeki elementlerin düşük konsantrasyonlarına sahiptir. Bir numunenin frit olup-olmadığını örnek içeriğindeki Ca ve Fe elementlerinin miktarı ile belirlenir [76]. Redford ve arkadaşları tarafından Entrümental Nötron Aktivasyon Analizi (INAA) tekniği kullanılarak kireçli kil yapısına sahip olan seramiklerin kireçli frit olarak tanımlandı [76].

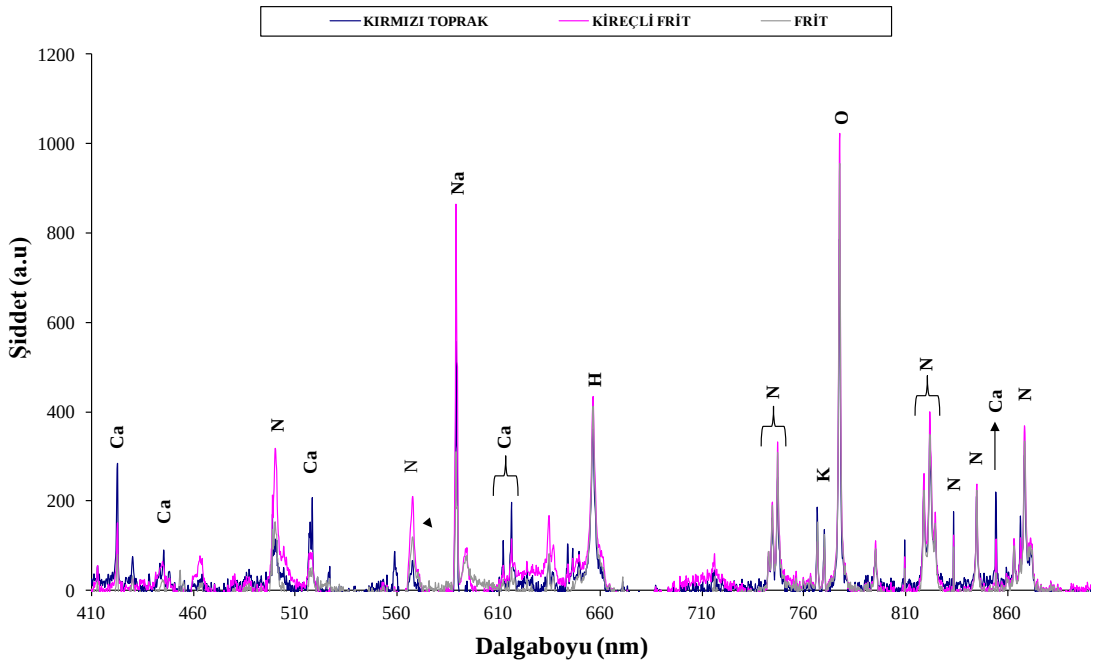


Şekil 3.7. S116, S1 ve S88 numunelerine ait 270-460 nm aralığındaki BAKİ-LIBS spektrumları

Bu çalışmada toplam 13 adet seramikten her birinden 5'er adet LIBS verisi kaydedildi ve ölçüm değerlendirmeleri bu verilerin ortalaması alınarak gerçekleştirildi. Toplanan bu verilerin tümü seramiklerin sınıflandırma aşamasında kullanıldı. Arkeolojik seramiklerin kil analizinde 2. bölümünde teknik özellikleri verilen Nd:YAG lazer kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir spektrum 20 Hz tekrarlama frekansında 30 mJ lazer enerjisinin 10 atımın ortalaması alınarak 2.2. bölümünde detaylı olarak bahsedilen çok kanallı BAKİ spektrometre ile kaydedildi.

Kil analizleri yapılmak üzere 3 gruba ayrılan seramiklerden, her bir grubu temsilen birer adet örnek seçip Şekil 3.7. ve Şekil 3.8. LIBS sonuçları gösterildi. Burada S116, S1 ve S88 örnek seramikleri sırasıyla kırmızı toprak, kireçli frit ve frit seramikleridir. Tüm spektral veriler 200 nm ile 900 nm aralığında BAKİ spektrometre ile kaydedilmesine rağmen Şekil 3.7. ve Şekil 3.8.'te görüldüğü gibi spektrumlar elementlere ait çizgilerin daha net görülebilmesi için iki kısma ayrıldı. Şekil 3.2. sırasıyla kırmızı toprak, kireçli frit ve frit (S116, S1 ve S88) seramiklerine ait olup, BAKİ-LIBS sistemi ile alınan spektrumların 270 nm ile 460 nm aralığını gösterir. Şekil 3.7.'de Fe, Mg, Si, Al, Ca, Ti elementlerine spektral çizgileri görülür. Bu çalışma kireçli frit ve frit içeriği karşılaştırıldığında kireçli frit yapısında yüksek

miktarda Ca elementi saptanmıştır. Ca miktarının fazla olmasından dolayı kırmızı toprak seramiklerindeki boşluklu yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 3.8. S116, S1 ve S88 numunelerine ait 410-900 nm aralığındaki BAKİ-LIBS spektrumları

Şekil 3.8. sırasıyla kırmızı toprak, kireçli frit ve frit (S116, S1 ve S88) seramiklerine ait olup, BAKİ-LIBS sistemi ile alınan spektral verilerin 410 nm ile 900 nm aralığını gösterir. Şekil 3.3.'de görüldüğü gibi frit seramiklerin spektrumlarında bulunmayan Ca elementine özgü bazı spektral çizgiler (429,90, 442,54, 445.59, 558,88 – 610,27 – 612,22 ve 616,22 (nm)) kireçli frit ve kırmızı toprak yapısında görülmektedir. Tablo 1. de S116, S1 ve S88 seramik örneklerinde belirlenen elementlere ait spektral çizgilere karşılık gelen dalgaboyları verilmektedir. Burada görüldüğü üzere Ti elementinin varlığı sadece S88 (Örenşehir) frit örneğinde görülürken kırmızı topraklı yapıdaki tüm seramiklerde Fe elementinin varlığı görülmüştür.

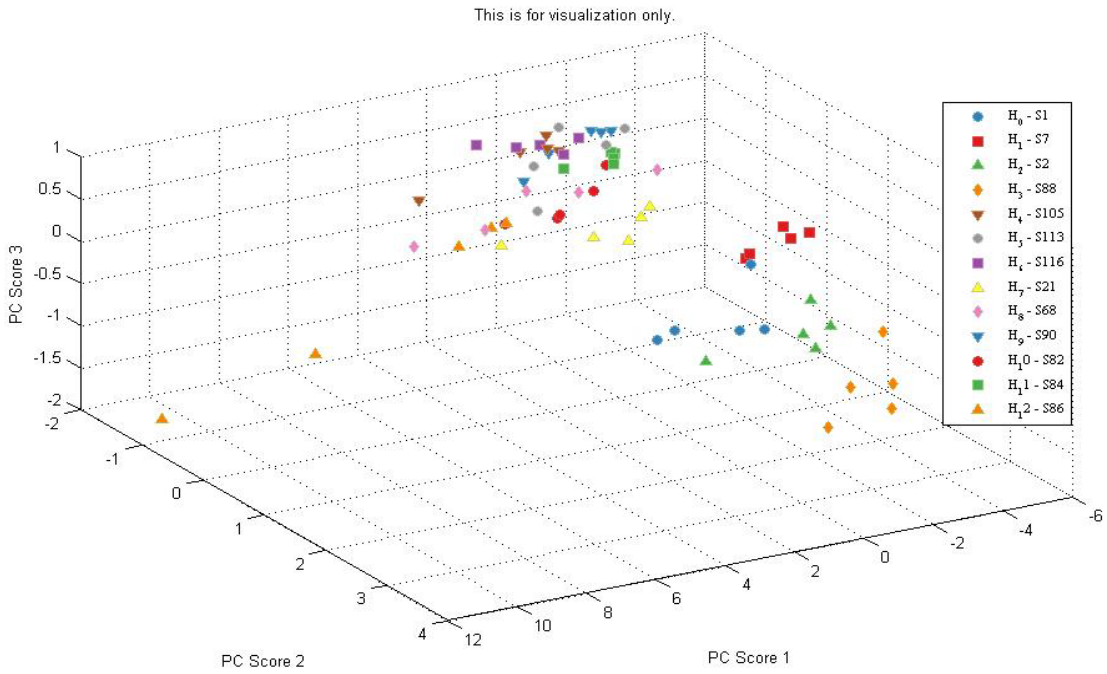
Tablo 3.2. S116, S1 ve S88 numunelerinde gözlenen elementler ve onlara ait spektral çizgiler (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3)

ELEMENTLER	**Gözlenen Dalgaboyu**		
	S116	S1	S88
H	656,28	656,28	656,28
O	777,19	777,19	777,19
Na	589 -589,59	589 -589,59	589 -589,59
Mg	279,55 – 280,27- 285,21	279,55 – 280,27- 285,21	279,55 – 280,27-285,21
Al	308,21 – 309,27	308,21 – 309,27	308,21 – 309,27-394,40
Si	288,16	288,16	288,16
K	766,50 – 766,90	766,50 – 766,90	766,50 – 766,90
Ca	315,88 – 317,93 –422,67 429,90 – 442,54 –445,59 558,88 – 610,27 –612,22 – 616,22	315,88 – 317,93 –422,67 429,90 – 442,54 –445,59 558,88 – 610,27 –612,22 – 616,22	315,88 – 317,93-422,67
Ti	-	-	323,45-334,94-336,12 337,28-375,77-395,82 453,32
Fe	**273,89 – 274,61 - 275,49**	-	-

A. Erdem ve grubunun yaptığı çalışmalarla benzer sonuçlar elde edildi. Erdem ve grubunun çalışmasında kırmızı kil yapısında Fe elementinin varlığını sundular. Onlar LIBS tekniği kullanarak, Urartu Krallığı dönemine ait farklı alanlardan toplanmış çömlek parçalarının kil bileşimini inceledi. Analiz kısmında her bir numunenin hem yüzeyine hem de yığın kısmına 100 atım uyguladı. Kırmızı yüzey ve yığın kısmının analiz sonuçlarına göre onlar yüzeyde Fe çizgilerine ait bağıl şiddetinin daha yüksek olduğunu sundular [77]. Ayrıca, yaptığımız deneyde Redford ve grubunun yapmış olduğu çalışma sonuçlarına benzer sonuçları elde edidi. Redford ve grubu INAA tekniği yardımıyla İslam sırlı frit (fritware) parçalarını inceledi ve incelenen seramikleri PCA yardımı ile sınıflandırdı. Başlangıçta toplamda 168 numune içerisinden ön analizler sonucunda 37 numune kireçli kil yapısından dolayı frit olarak tanımlanmadı. Redford ve grubu, ayrıca geriye kalan örneklerin kümeleme analizi sonuçlarını sundular ve bazı örnekler kümeleme analizinde tanımlanamadı.

Tanımlanamayan bu örneklerden birinde yüksek Ca ve Fe, düşük Na oranını içermesinden dolayı bu seramik örneği Redford tarafından frit olarak tanımlanmadı. Analiz sonuçlarına göre kireçli frit seramiklerinin içeriğinde çok fazla Ca ve Fe var olduğu sunuldu [76].

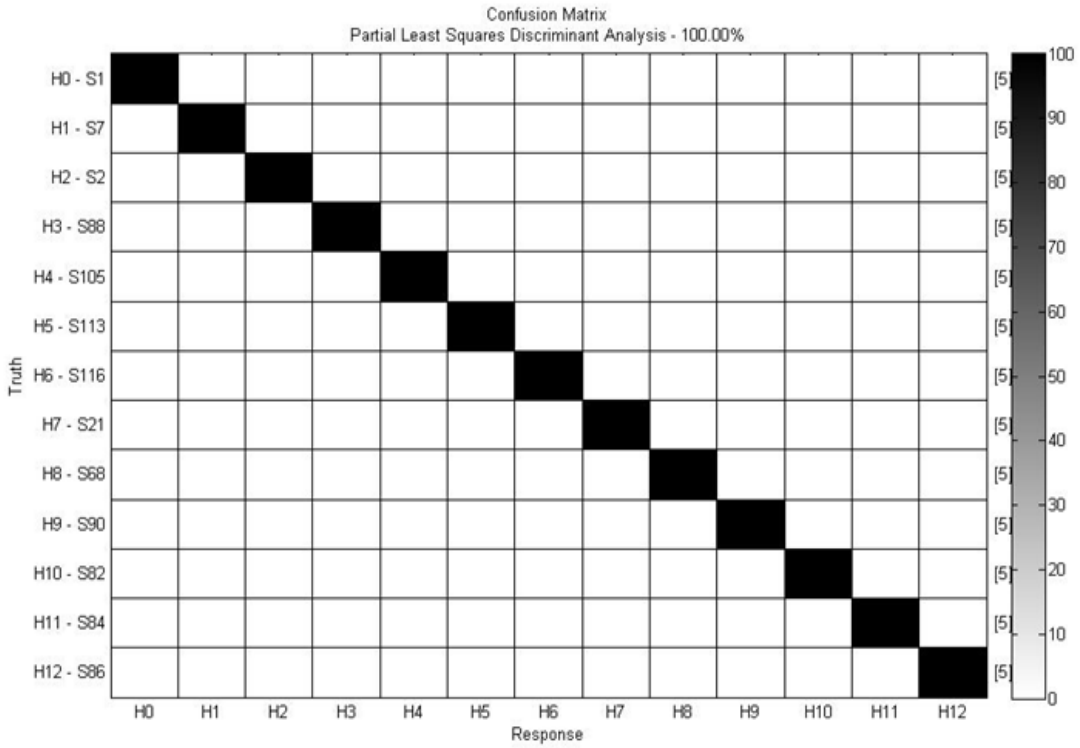
Arkeolojik seramiklerin LIBS ile ilgili sınıflandırması konusunda yaptığımız çalışma sonucunda, tüm numunelerden alınan spektral yayılım çizgilere bakılarak Ca, Na, Mg, K, Si ve Al temel olan elementler olarak görülürken Ti ve Fe elementleri iz element olarak görüldü. Frit ve diğer seramikler arasındaki temel fark Ca miktarlarının farklı olması ve özellikle de kırmızı toprak içeriğinde Fe elementini barındırıyor olmasıdır.



Şekil 3.9. Kırmızı toprak, kireçli frit ve frit örneklerinin PCA analizi

Yapılan çalışmada 3.2.1.1. bölümde bahsedilen kemometrik analiz metotlarından PCA ve PLS-DA analizleri tercih edildi. Şekil 3.6'da gösterilen kırmızı toprak, kireçli frit ve frit seramiklerinin sınıflandırılması için temel bileşenler analizi (PCA) yapıldı. PCA ve PLS-DA analizleri ticari olarak mevcut bulunan LIBS Graphical Development Tool (LIBS GDT) (New Folder Consulting) kemometrik yazılımı kullanılarak elde edildi. Her numune için yazılımda ayrı bir isim atanmış ve bir işaretleyici kullanılmıştır (Şekil 3.9).

Örneğin, burada S1 numunesi H_0 olarak tanımlanmış ve içi dolu mavi dairesel işaretleyici ile ifade edilmektedir. PCA analizi sonucundan da görüleceği gibi H_0 ve H_1 kireçli frit, H_2 ve H_3 frit seramikler olup geriye kalanlar ise kırmızı toprak yapısına sahip olanlardır. Frit seramiklerin kırmızı toprak yapısına sahip seramiklerden uzakta yer aldığı Şekil 3.9'da görülmektedir. Ayrıca, kireçli frit yapısındaki seramikler ise her iki grubun ortasında yer aldığı PCA analizinden görülmektedir. Frit seramiklerinin diğer seramiklerden ayrıldığı gibi kendi içlerinde de gruplandığı görülmektedir.



Şekil 3.10. Kırmızı toprak, kireçli frit ve frit örneklerinin PLS-DA analizi sonuçları

PLS-DA sonuçlarını karışıklık matrisi Şekil 3.10' da görülmektedir. PCA analizinin yanı sıra arkeolojik kil seramiklerinin LIBS verileri ile tam çapraz doğrulama metodu kullanıldı. Örnek sınıfları bir diğeri ile karışmamıştır ve sonuçlar %100 genel ayrım ile elde edilmiştir. (Şekil 3.10).

PLS-DA analizinde örnek sınıflarına göre bir model oluşturuldu ve bu model farklı numune sınıflarını tanımak için kullanılmıştır. İncelenen numunelerin doğru sınıflarda yer alması için belirli örnek sınıflar ile ilişkili spektral veriler yardımıyla test edilip oluşturulan bu model onaylandı. Bu çapraz doğrulama modelleri B. Genc

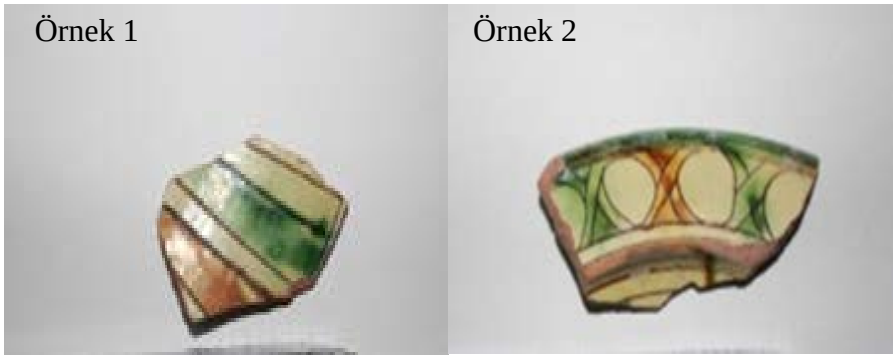
Oztoprak ve grubunun böbrek taşı analiz ve sınıflandırma çalışmasında da sunulmuştur [22].

Bu tez çalışmasında, BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak arkeolojik seramiklerin element olarak bileşimlerinin analizi gerçekleştirildi. Seramikler kırmızı toprak, kireçli frit ve frit olarak üç gruba ayrıldı. LIBS sonuçlarına göre kırmızı toprak ve kireçli frit seramikleri yüksek miktarda Ca elementi içerirken ayrıca kırmızı toprak seramiklerinde Fe elementinin varlığı görülmektedir. PCA ve PLS-DA istatiksel analizi BAKİ-LIBS ile alınan 13 numunenin spektrumlarını ayırt etmek için kullanıldı.

3.2.2. Seramiklerde yüzey taramalı boya analizi

Boya maddeleri antik dönemden günümüze kadar birçok alanda kullanılmıştır. Antik döneme ait örneklerdeki boyanın karakteristiğinin bilinmesi sanat tarihçileri ve arkeologlar için önemlidir. Örneğin; antik boyalı seramiklerde boya maddesinin karakterizasyonu o dönemde uygulanan teknolojinin ve kullanılan malzemenin anlaşılmasına yol açabilir. Hatta bu bilgi malzemenin kökeni ile ilişkilendirilebilir. Böylece yerel ve uzak kaynaklardan yapılan üretim bilgisi yerleşim yerleri arasındaki iletişimi ve ticareti hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Ayrıca, renkli çalışmalarda boyanın tanımlanması, üretim tarihi bilenen bir boya ise eserin tarihlendirme bilgisi sağlaması açısından önemlidir. Arkeolojik eserlerin restorasyon çalışmalarındaki hazırlıklar için boyalı sanat eserlerinde özellikle boyanın karakterizasyonu uygun restorasyon çalışması için çok önemlidir [4]. Sınırlı sayıdaki organik boya maddeleri haricinde antik dönemde modern zamana kadar renkli eserlerde kullanılan bir çok boya maddesi inorganik bileşenlerdir. Bunun başlıca nedenleri organik olanlarla karşılaştırıldığında inorganik pigmentler daha yüksek kimyasal ve fotokimyasal kararlılığa sahip olması ve birçok inorganik pigmentin doğal mineraller formunda kolay kullanılabilir olmasıdır [4]. Pigmente göre düzenlenmiş renklendirmede kullanılan birkaç boya maddesinin kullanımındaki kronolojik bilgi ile birlikte kimyasal yapısı ve bilinen isimlerin Tablo 3.2.'de görülmektedir.

Bu tez kapsamında Şekil 3.11.'de gösterilen Ortaçağ dönemine ait kazı bezemeli seramiklerin yüzeyindeki boyaların BAKİ-LIBS sistemi ile yüzey tarama analizleri gerçekleştirildi.



Şekil 3.11. Boya analizlerinde kullanılan seramiklerin görüntüleri

Arkeolojik seramiklerin yüzeylerinde dekoratif amaçlı kullanılan boya maddeleri renklere özgü farklı elementleri barındırmaktadır. Seramik üzerinde kahverengi ve yeşil renkleri de içerisinde barındıran bir bölgeden çizgi boyunca 1 mm aralıklar ile 26 adet LIBS spektrumları alınarak uzay çözünürlüklü LIBS analizi uygulandı. Sırasıyla kahverengi ve yeşile renklerine özgü Fe ve Cu elementlerinin varlığı kaydedilen spektrumlarda gösterilerek, alınan spektrumlardan bu elementlerin konum boyunca elementlerin değişimi sunuldu.

Tablo 3.3. Boya analizi gerçekleştirilen seramiklerin özellikleri

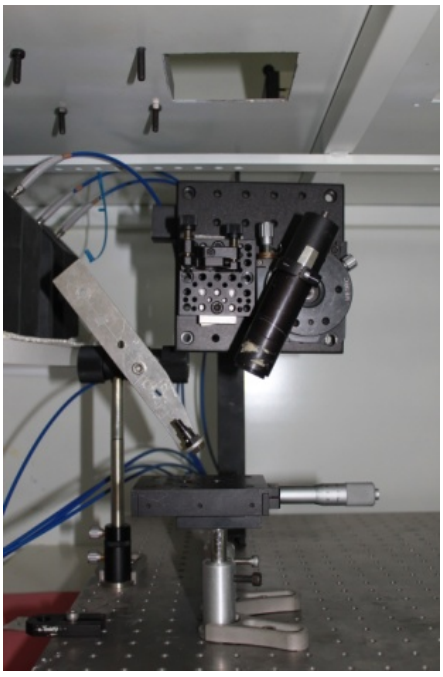
	Buluntu Yeri	Dönem	Tanım
Örnek 1	Yapılıpınar ZGB	M.S. 13. yy Bizans	Kazı Bezemeli Seramik
Örnek 2	Çardak Kireç ocağı	M.S 13. yy Bizans	Kazı Bezemeli Seramik

Tablo 3.4. Renklendirme kullanılan boya maddelerinin özellikleri [78]

Pigment adı	Kimyasal Bileşim Formülü	Tanımlanan Elementler	Köken ve Kronolojik Bilgi
Kurşun beyazı	$Pb(OH)_2.2PbCO_3$	Pb	Sentetik M.Ö. 500
Titanyum beyazı	TiO_2	Ti	Sentetik,1920
Çinko beyazı	ZnO	Zn	Sentetik,1834
Lithopone (litofon)	$ZnS.BaSO_4$	Ba, Zn, (Ca)	Sentetik, 1874
Chalk (Tebeşir)	$CaCO_3$	Ca	Mineral (Kalsit)
Barite / Baryum sülfat	$BaSO_4$	Ba	Sentetik, 19. yy başlarında
Alçı taşı (Gyspum)	$CaSO_4.2H_2O$	Ca	Mineral
Kadminyum sarısı	CdS or CdS ($ZnS.BaSO_4$)	Cd, Zn, (Ba)	Sentetik,1829
Krom sarısı	$PbCrO_4$	Cr, Pb (Ca)	Sentetik, 1818
Kobalt sarısı	$2K_3(Co(NO_2)_6).3H_2O$	Co	Sentetik,1861
Orpiment	As_2S_3	As	Mineral
Napels yellow (Napoli sarısı)	$Pb_2Sb_2O_7$	Pb,Sb	Sentetik, Mısır, M.Ö. 1500
Kursun kalay sarısı	Pb2SnO4 (Tip I)	Pb, Sn	Sentetik, 1300
Stronsiyum sarısı	$SrCrO_4$	Sr, Cr	Sentetik, 19. yy başlarında
Baryum sarısı	$BaCrO_4$	Ba, Cr	Sentetik, 19. yy başlarında
Sarı Ocre (yellow ochre)	$Fe_2O_3.nH_2O,SiO_2,Al_2O_3$	Fe, Si, Al	Mineral
Kadminyum kırmızı	$CdS_xSe_{(1-x)}$	Cd	Sentetik, 1910
Zincifre / Parlak kırmızı	HgS	Hg	Mineral/Sentetik, 8. Yy
Kırmızı Ocre (Red Ochre)	$Fe_2O_3(Al_2O_3)$	Fe (Al)	Mineral
Realgar (Portakal kırmızısı)	As_2S_2	As	Mineral
Mars kırmızısı (Hematit)	Fe_2O_3	Fe	Sentetik,19. yy ortası
Kırmızı kurşun (Minimum)	Pb_3O_4 ($2PbO.PbO_4$)	Pb	Sentetik
Lacivert taşı / Lacivert	$Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$	Al, Si, Na	Mineral / Sentetik,1828
Mısır mavisi	$CaCuSi_4O_{10}$	Cu, Si, Ca	Sentetik, Mısır, M.Ö..3100
Kobalt mavisi	$CoO.Al_2O_3$	Co, Al, Na	Sentetik, 1802
Gök mavisi	$CoO.nSnO_2$	Co, Sn	Sentetik, 1860
Prusya mavisi (lacivert)	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3.nH_2O$	Fe, (Ca)	Sentetik, 1704
Azurite (Azurit)	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	Cu, (Si)	Mineral
Malachite (Malahit)	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	Cu, (Si)	Mineral
Viridian yeşili	$Cr_2O_3.2H_2O$	Cr	Sentetik,1838
Zümrüt yeşili	$Cu(CH_3COO)_2.3Cu(AsO_2)_2$	Cu, As	Sentetik,1814
Bakır yeşili	$Cu(CH_3COO)_2$	Cu	Sentetik, Antika
Fildişi Siyahı(kemik siyah)	C+ $Ca_3(PO_4)_2$	Ca, P	Fildişi karbonlaştırma, Antika
Mangan siyahı	MnO		Mineral
Manyetit / Mars siyahı	Fe_3O_4	Fe	Mineral / Sentetik, 19 yy ortası

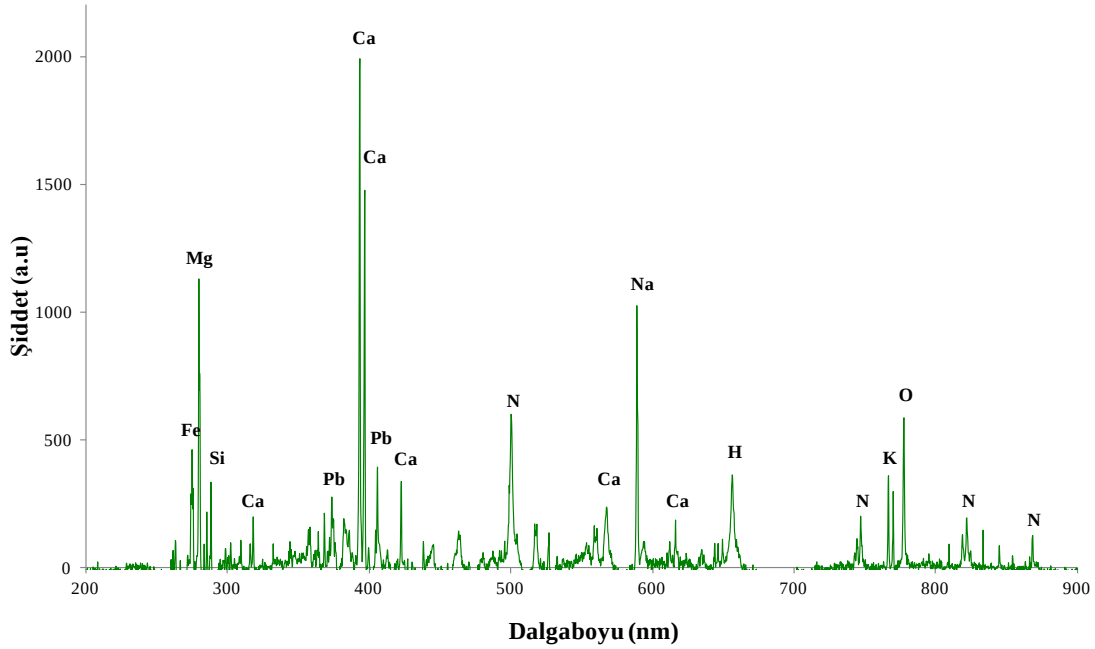
Tablo 3.3.'de boya analizleri gerçekleştirilen Osmaniye yüzey araştırmalarında bulunmuş olan arkeolojik seramiklerin özellikleri yer almaktadır. Her iki seramik örneği de kazı bezemeli seramik olup MS 13. yy dönemine ait ve Bizans kültürünü yansıtmaktadır. Bu çalışmada deneyler tezin 2.1. bölümünde detaylı olarak bahsedilen çok kanallı spektrometre ve temel olarak alınan BAKİ LIBS sisteminde

her bir spektrum Nd:YAG lazerin temel dalgaboyu kullanılarak 30 mJ lazer atım enerjisi ve 3 atım ortalaması alınarak gerçekleştirildi. Deney sisteminde kullanılan lineer hareket sisteminin görüntüsü Şekil 3.12.'de gösterilmektedir. Sistemde, yatay düzlemde hareket sistemi düzeneği kullanıldı. Toplama sisteminde ise fiber kablo ile bağlantılı kolimatör kullanıldı.



Şekil 3.12. Lineer tarama sistemi

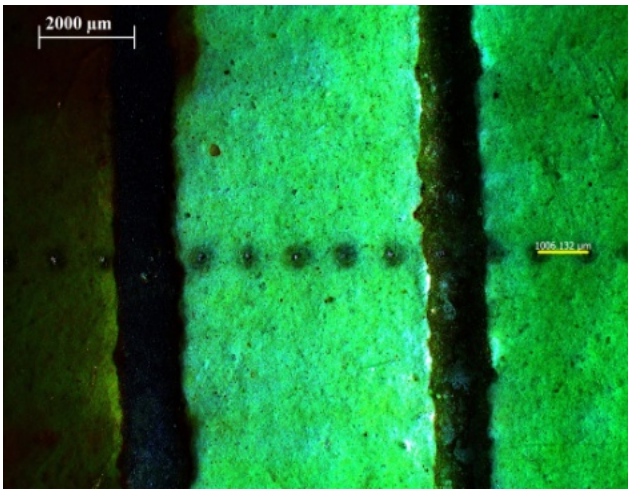
Örnek 1 seramik numunesinin 8. lazer atımında kaydedilen BAKİ-LIBS spektrumunu Şekil 3.13.'de görülmektedir. Seramik üzerindeki sır yapısında bulunan Mg, Si, Pb, Ca, Na, K elementleri saptanmıştır. Ayrıca, Fe elementinin varlığı 8. lazer atımının seramik üzerindeki kahverengi kazı bezeme kısmına denk gelmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.13.).



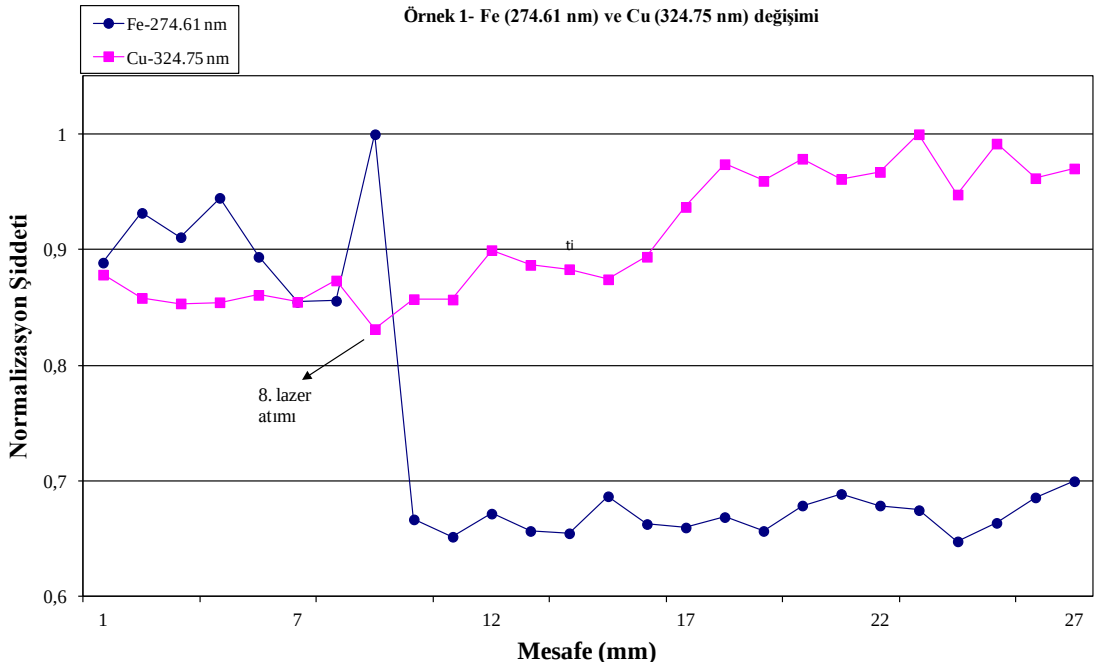
Şekil 3.13. Örnek 1'e ait 8. lazer atımında kaydedilen LIBS spektrumu

BAKİ-LIBS spektrumlarının element analizi için BAKİ spektrometre yazılımı ve NIST veri bankası [79] kullanıldı. Kaydedilen tüm LIBS spektrumlarına bakıldığında arkeolojik seramiklerin üzerindeki kahverengi, yeşil boya maddelerini sırasıyla Fe ve Cu elementleri temsil etmektedir.

Yüzey tarama işlemi yapıldıktan sonra Örnek 1'in optik mikroskoptan (Olympus BX51M) alınan görüntüsü Şekil 3.14.'de görülmektedir. Lazer spotları arasındaki mesafe 1006,132 µm olarak ölçüldü. Örnek 1'e ait yüzey taramalı boya analizinde seramiğin kahverengi kısmından başlayıp yeşil kısmının bir kısmına kadar devam edildi. Örnek 1'den 1 mm aralıklarla alınmış 26 adet BAKİ-LIBS spektrumunda Fe ve Cu elementlerinin sırasıyla 274 nm ve 324 nm'deki yayılım çizgisi için lineer hareket boyunca normalizasyon şiddetinin değişimi Şekil 3.15.'de görülmektedir.



Şekil 3.14. Örnek 1 seramiğinin optik mikroskop görüntüsü

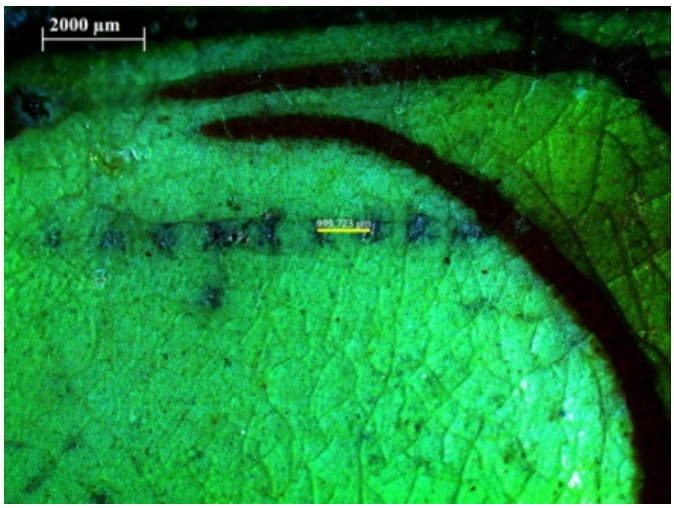


Şekil 3.15. Örnek 1'e ait Cu ve Fe elementlerinin normalize olmuş şiddet değişimi

Burada 8. lazer atımı noktasında Fe elementinin normalizasyon şiddetindeki yükselişten anlaşıldığı gibi bu noktada Fe miktarının diğer noktalara göre en fazla olduğunu göstermektedir. Bu noktada Fe elementinin şiddetinin maksimum olmasının sebebi seramik üzerine bezeme olarak yapılan koyu renkteki (kahverengi) çizgilerin bir tanesine lazer atımının bezeme üzerine denk gelmesidir. Lazerin 8. atımının sonrasında ise Fe elementinde ani bir düşüş görülmekte ve ortalama bir seviyede normalizasyon şiddeti değişmektedir. Cu elementinin değişiminin 8. lazer spotundan sonra arttığı görülse de bazı bölgelerde Cu elementinin 324 nm'deki

yayılım çizgisinin bağıl şiddetinin azaldığı Şekil 3.15.'de görülmektedir. Bunun nedeni ise seramik üzerindeki boyanın homojen bir yapıya sahip olmamasından kaynaklanmaktadır. Ancak Cu elementinin normalizasyon şiddetindeki artış Şekil 3.15.'deki 14. lazer atımından sonra daha net olarak görülür.

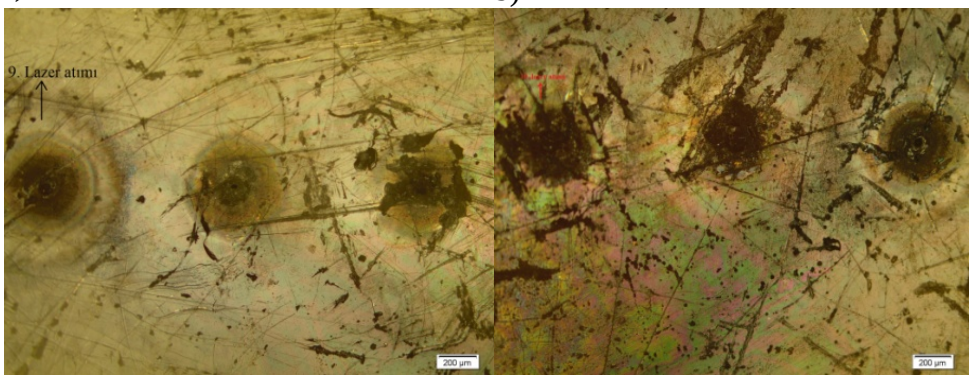
Kurulan lineer hareket sistemi Örnek 2 seramiğinin boyutlarından dolayı yetersiz kaldı. Bu nedenle seramiğin yüzey taramalı boya analizi iki kısımda incelendi. İlk kısım, şeffaf bölgeden başlayıp kahverengi bölgede dahil olmak üzere 26 adet LIBS spektrumları toplandı.



Şekil 3.16. Örnek 2'ye ait 1. kısımdan alınan optik mikroskop (Olympus BX51M) görüntüsü

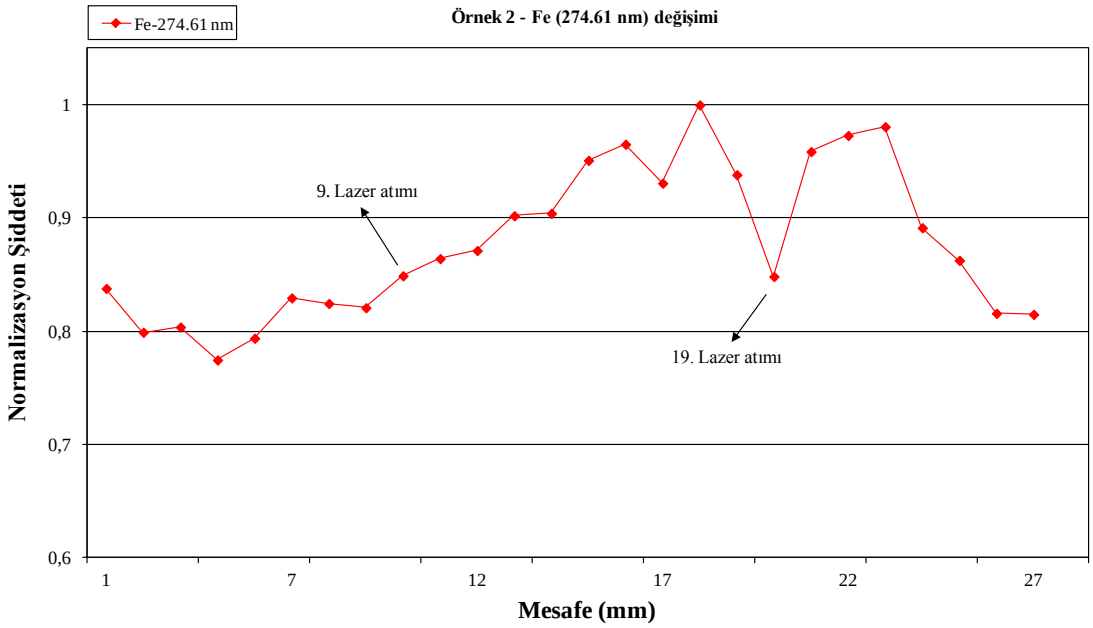
Aynı şekilde 2. kısımda yeşil bölgeden başlayarak 1 mm aralıklar da 26 adet LIBS spektrumları toplandı. İki kısıma ayrılan örnek 2 seramiğinin ilk kısmına uygulanan lazer atımlarının Olympus BX51M optik mikroskobu ile alınmış görüntüsü Şekil 3.16.'da gösterilmektedir. Örnek 2 üzerindeki lazer spotları arasındaki mesafe 999.723 µm olarak ölçüldü. Toplanan bu spektrumlardan 9-11 ve 19-21 aralığındaki lazer atımlarının optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.17.'de gösterilmektedir. Seramikler üzerindeki spotları Leica S8AP0 optik mikroskobu kullanılarak görüntülendi. Burada Şekil 3.17 b'de seramik yüzeyin tahribatlı olduğu görülmektedir. Örnek 2 seramiğinin ilk kısmında kahverengi boya için Fe elementinin lineer hareket boyunca normalize olmuş şiddet değişimi Şekil 3.18.'de gösterilirken, yeşil boya için Cu elementinin değişimini Şekil 3.19.'da gösterilmektedir.

a) b)



Şekil 3.17. Örnek 2'deki ilk kısımdan alınan a) 9-10 ve 11. ve b) 19-20 ve 21. lazer atımlarının optik mikroskop (Leica S8AP0) görüntüleri

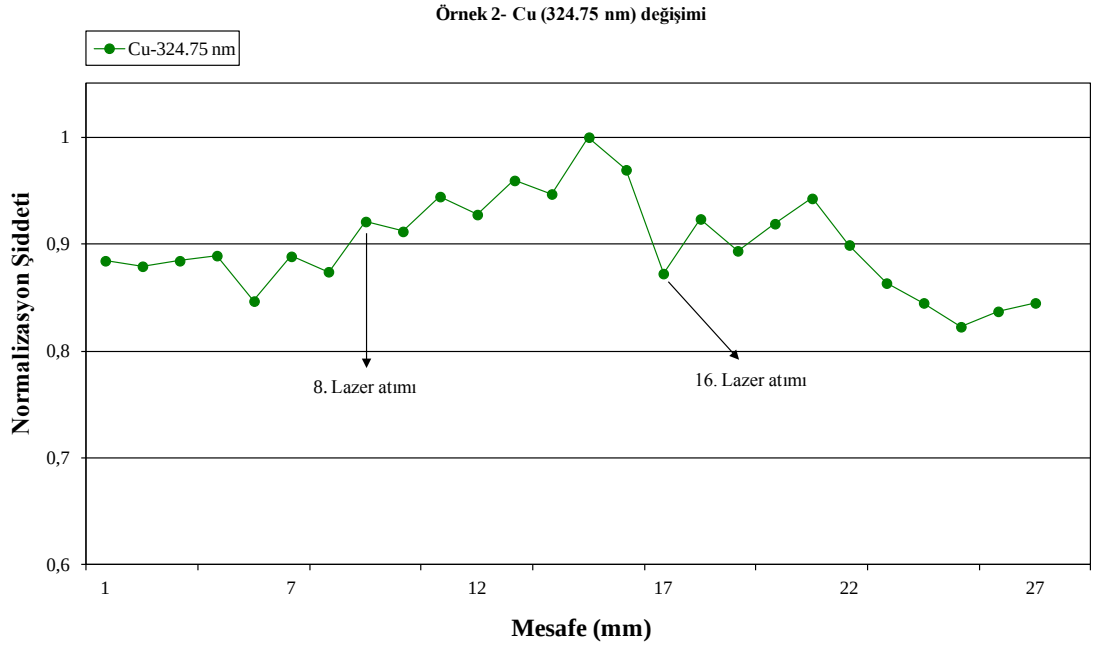
Örnek 2'ye ait ilk kısımdan alınan BAKİ-LIBS spektrumlarından 274,61 nm'deki Fe elementine ait yayılımın çizgi boyunca normalizasyon şiddetindeki değişimini Şekil 3.18.'de gösterilmektedir. Burada 274,61 nm dalgaboyundaki Fe elementi için maksimum şiddet 17. lazer atımında elde edildiği görülür. 9. lazer atımından sonra demir (Fe) için normalizasyon şiddetinin artığı görülürken 19. lazer atımında ani düşüş olduğu görülür.



Şekil 3.18. Örnek 2'ye ait (ilk kısım) Fe elementinin değişimi

Bu noktada demir için 274,61 nm'deki yayılım çizgisinin şiddetindeki azalmanın nedeni seramik yüzeyi üzerindeki kahverengi boyanın hasar görmesidir. Yüzey üzerindeki bu hasar Şekil 3.17.b.' de net olarak görülmektedir. Örnek 2'ye ait ikinci

kısımdan alınan 26 adet spektrumdan Cu elementinin 324,75 nm'deki yayılım çizgisinin lineer hareket boyunca şiddet değişimini Şekil 3.19.'da gösterilmektedir. Seramik üzerine çizgi boyunca uygulanan 8. lazer atımının ardında Cu elementine ait 324,75 nm'deki yayılım çizgisinin bağıl şiddetinin arttığı görüldü. 14. lazer atımda maksimum bağıl şiddete sahip olan seramik 16. lazer atımında Cu elementinde ani düşme görüldü. Çünkü bu lazer spotunun seramik üzerindeki kahverengi bezeme çizgisi üzerine denk geldiği görüldü.



Şekil 3.19. Örnek 2'ye ait (2. kısım) Cu elementinin değişimi

L. Burgio ve grubu farklı türlerdeki boyalı sanat eserlerinin üzerindeki boyanın tanımlanması için Raman mikroskopisi ile birleştirilmiş LIBS kullandı. Çalışmalarında, Bizans dönemine ait iki minyatür üzerindeki yeşil ve kahverengi boyaların LIBS analizlerinde temel bileşen olarak sırasıyla Cu ve Fe elementlerinin karaktersitistik yayılım çizgilerinin varlığını gösterdi [80]. M. Castillejo ve grubu Rokoko dönemine ait bir polikrom üzerindeki pigmentlerin tanımlanmasında her ikisinin de içerisinde lazer bulunan Raman ve LIBS sistemini kullandı. Yeşil boya üzerinden alınan LIBS analizlerinin sonucuna göre, ilk atımda kaydedilen LIBS spektrumda Mg, Ca ve Cu ve zayıf şiddetteki Al ve Zn elementleri açığa vuruldu. M. Castillejo, uygulanan ikinci atım sonrasında ise zayıf olan Al ve Zn yayılım çizgilerinin bağıl şiddetlerinin arttığını gösterdi [81]. Bu çalışmada, Osmaniye

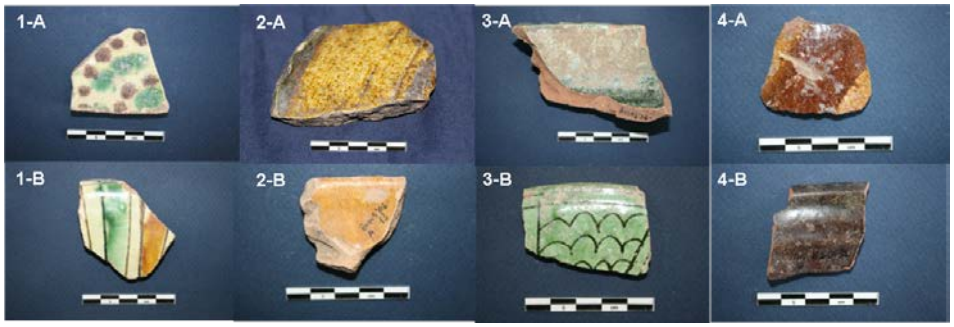
bölgesinde yüzey araştırmalarından toplanan Bizans dönemine ait iki seramik üzerindeki yeşil ve kahverengi boyanın yüzey taramalı BAKİ-LIBS analizleri gerçekleştirildi. Burada her bir pigmente özgü pigmentin tanımlanmasında temel olan bir element temsil etmektedir. Tez kapsamında yaptığımız yüzey taramalı BAKİ-LIBS analiz sonuçlarına göre, yeşil ve kahverengi boyanın karakteristiği sırasıyla Cu ve Fe elementlerinin varlığı ile tanımlanmıştır. Pigment tanımlamasında kullanılan elementler için (Cu) 324,75 nm ve (Fe) 274,61 nm'deki yayılım çizgilerinin lineer hareket boyunca bağıl şiddetlerinin değişimi incelendi. Burada dikkat edilmesi gereken yüzey üzerinde dekorasyon amacı ile yapılan bezeme kısımları ve yüzey üzerinde boyanın homojen bir yapıya sahip olmamasıdır.

3.2.3. Seramiklerde sır analizi

Antik dönemden bugüne kadar yapılan çömleklerin üzerine sır tabakası kaplanmaktadır. Dekorasyon ve sıvı emilimini önlemek amacıyla kaplanan bu sır tabakası ince camsı bir malzeme olup silika, akı ve boya maddesi içerir. Genellikle, SiO_2 malzemesinde büyük oranla barındıran feldispat ya da silika cam malzeme formunda olarak kullanılır. Kireçtaşı ya da talk akı olarak kullanılır. Renklendirme için de birkaç metal oksit kullanılır [29].

Bu çalışmada, Ortaçağ dönemine ait Osmaniye arkeolojik yüzey araştırması çalışmalarından seçilen çok renkli ve sırlı seramik parçalarının LIBS tekniği ile element bileşenlerinin analizi gerçekleştirildi. Bizans ve İslam kültürlerine ait çömlek kırıklarından elde edilen spektral veriler incelenen seramik parçalarının element bileşenlerini göstermektedir. Ortaçağ dönemine ait Osmaniye yüzey araştırmalarından toplanan ve sır analizleri yapılmak üzere seçilen seramikler Şekil 3.20.'de gösterilmektedir. Şekil 3.20.' de şeffaf, kahverengi ve yeşil sırlı seramikler yer almaktadır. Burada, 3-A ve 3-B seramikleri yeşil sırlı ve 2-A, 2-B (amber) ve 4-A, 4-B seramikleri kahverengi sırlı seramikler olarak tanımlanır. Bunların dışında 1-A ve 1-B seramiklerinin renksiz kısımları şeffaf sırlı olarak tanımlandığından dolayı spektral veriler bu bölgeden kaydedildi.

LIBS analizleri için seçilen seramiklerin özellikleri Tablo 3.5.'de görülmektedir. Buradaki seramiklerden A grubundakiler (1-A, 2-A..) İslam seramiği, B grubundaki (1-B, 2-B…) seramikler ise Bizans dönemine ait seramikledir.



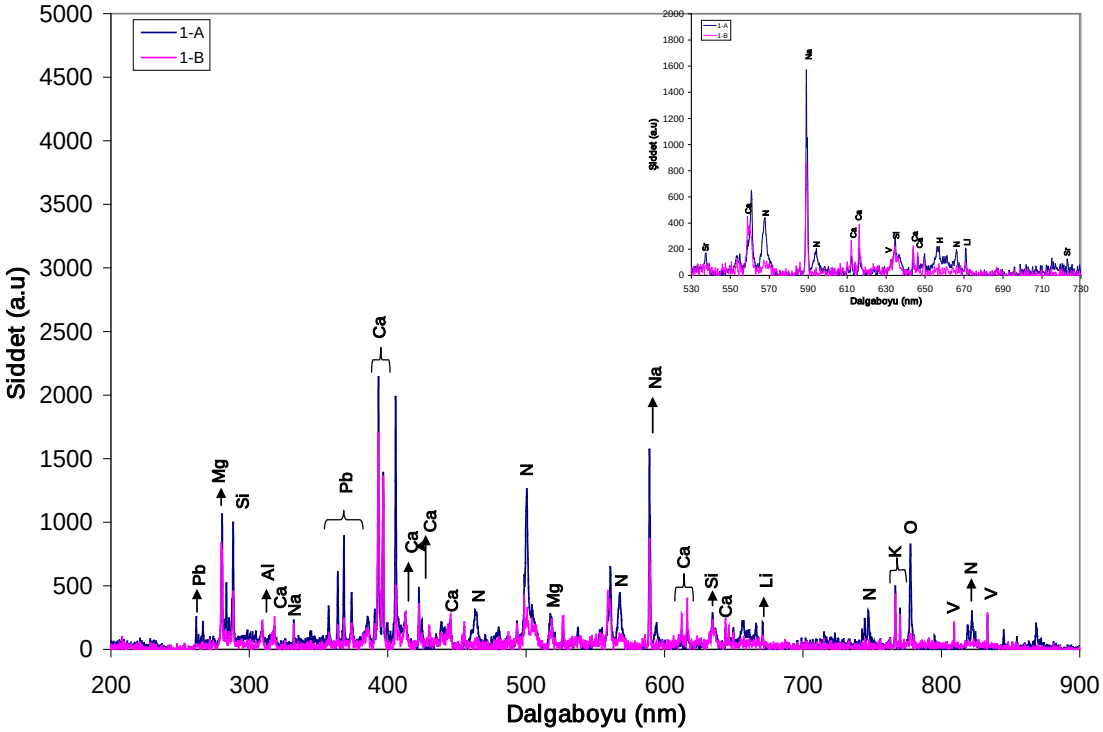
Şekil 3.20. BAKİ-LIBS sistemi ile sır analizleri yapılan seramikler

Tablo 3.5. Sır analizi için incelenen seramiklerin özellikleri

	Buluntu Yeri	Dönem	Tanım
1-A	Örenşehir	M.S. 10-11. yy İslam	Benek bezemeli seramik
1-B	Yapılıpınar ZGB	M.S. 13. yy Bizans	Kazı bezemeli seramik
2-A	Mağaralı G.	M.S. 11-12. yy İslam	Şeffaf sırlı renkli seramik
2-B	Örenşehir A	M.S. 9-12. yy Bizans	Şeffaf sırlı renkli seramik
3-A	Örenşehir	M.S. 8-9. yy İslam	Yeşil sırlı seramik
3-B	Mağaralı G.	M.S. 13. yy Bizans	Kazı bezemeli seramik
4-A	Yapılıpınar GZ	M.S. 10-11. yy İslam	Kahverengi sırlı seramik
4-B	Taşlıhöyük G	M.S. 13-14. yy Bizans	Kahverengi sırlı seramik

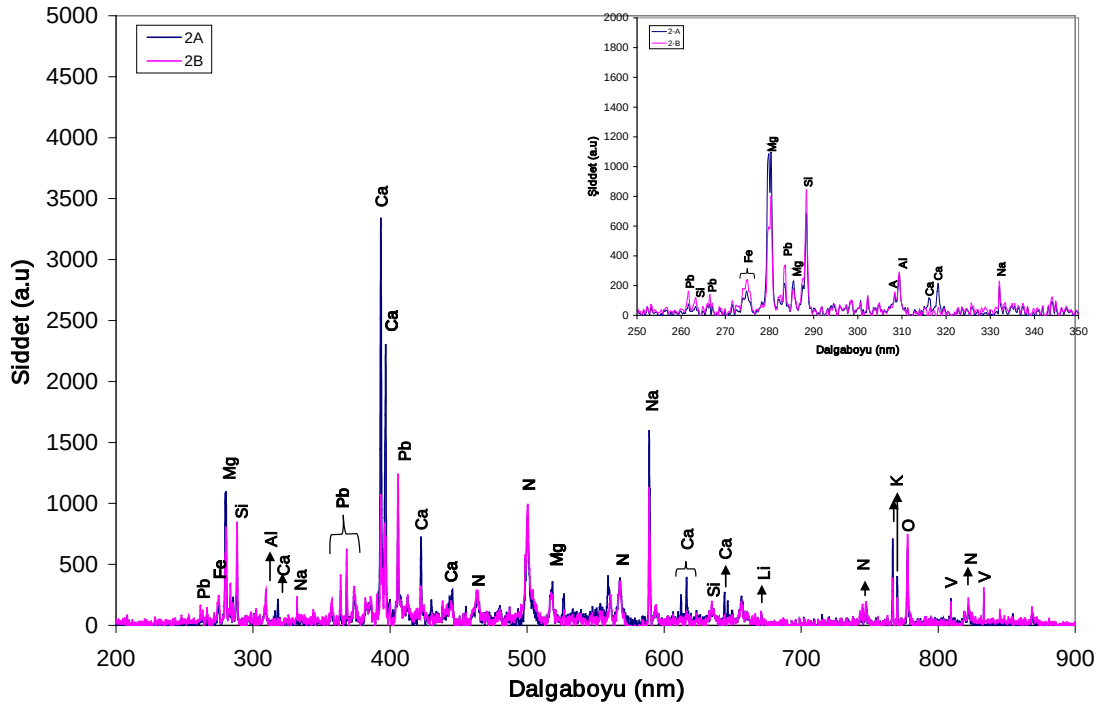
Bu çalışmanın amacı İslam ve Bizans dönemlerine ait olarak tanımlanan seramiklerin sır yapılarındaki benzerlikleri ve farklılıkları belirlemektir. Böylece, her iki dönem arasındaki geçişteki kültürel etkileşimler arasında bağlantılar kurulacaktır. Deneyde; spektrumlar 200 ile 900 nm aralığına sahip çok kanallı BAKİ spektrometre kullanılarak kaydedildi. BAKİ-LIBS spektrumların analizi NIST veri bankası ve yine BAKİ spektrometrenin yazılımı içerisinde bulunan element analizi penceresi kullanılarak yapıldı. Her bir spektrum 1064 nm dalgaboyu, 10 mJ lazer enerjisi ve 20 Hz tekrarlama oranına sahip Nd:YAG lazerin 3 atım ortalaması kullanıldı.

Her iki kültüre ait içerisinde şeffaf sırrı barındıran seramiklerin LIBS spektrumlarını Şekil 3.21'de görülmektedir. Seramiğin sır yapısında var olan temel elementler Pb, Mg, Si, Al, Ca, Li, elementleridir. Şekil 3.21'in sol üst köşesinde şeffaf sırra ait spektrum 530 ile 730 nm aralığı gösterilmekte ve burada İslam ve Bizans seramiklerindeki şeffaf sırrın arasındaki farkın Sr elementi olduğu görülmektedir.

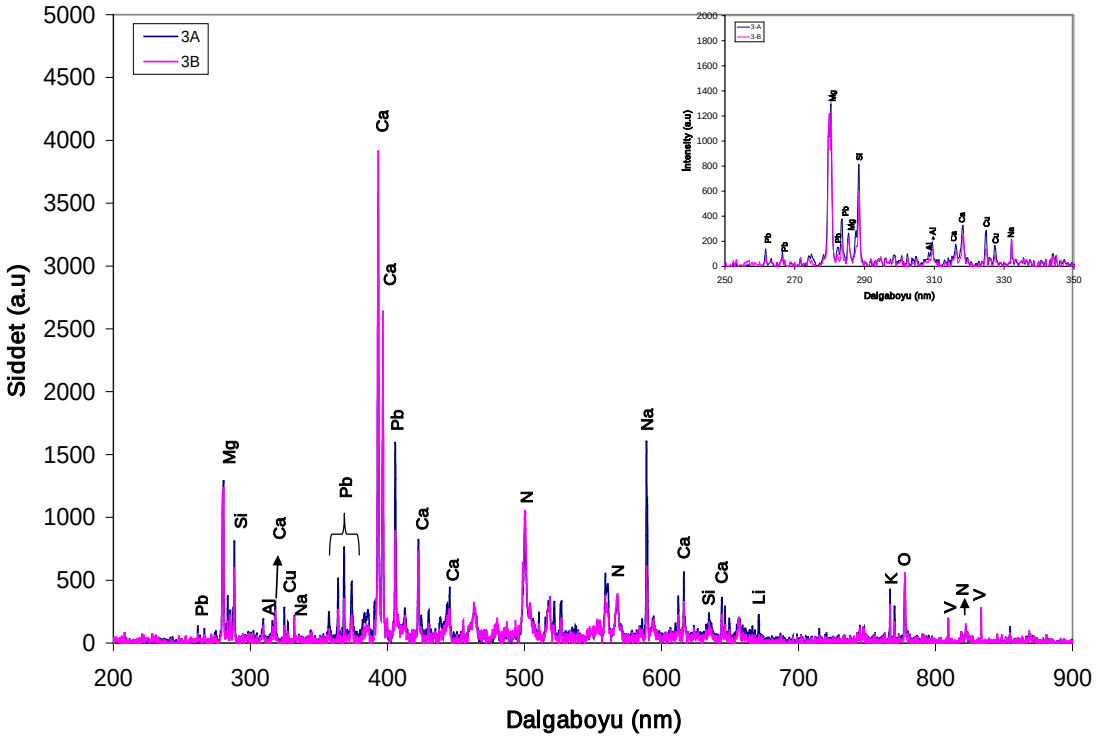


Şekil 3.21. Bizans ve İslam dönemlerine ait şeffaf sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları

Ayrıca İslam seramiklerinde Pb elementinin bağıl şiddeti daha fazla olduğu görülmektedir. Bizans seramikleri kurşun (Pb) sırlı seramik olarak tanımlanır [82]. Amber rengi seramiklerin LIBS spektrumları Şekil 3.22.'de görülmektedir. Benzer sonuçları 4-A ve 4-B seramiklerinin LIBS analizlerinde görüldü. LIBS analizlerine göre; kahverengi sırlı seramiklerde Fe elementinin varlığı görülmektedir. Her iki döneme ait kahverengi sırlı seramiklerde her ikisinde de Fe elementi varlığını göstermektedir. Bu yüzden her iki dönem arasında kahverengi sırlı seramik üzerinden herhangi bir fark bulunmamaktadır. Yeşil sırlı seramiklerden biri İslam seramiği olup Örenşehir kazı bölgesine ait iken, diğeri Mağaralı Güney kazı bölgesinde Bizans seramiğidir. İslam ve Bizans dönemine ait yeşil sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları Şekil 3.23.'de verildi.



Şekil 3.22. Bizans ve İslam dönemine ait amber tanımlı kahverengi sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları

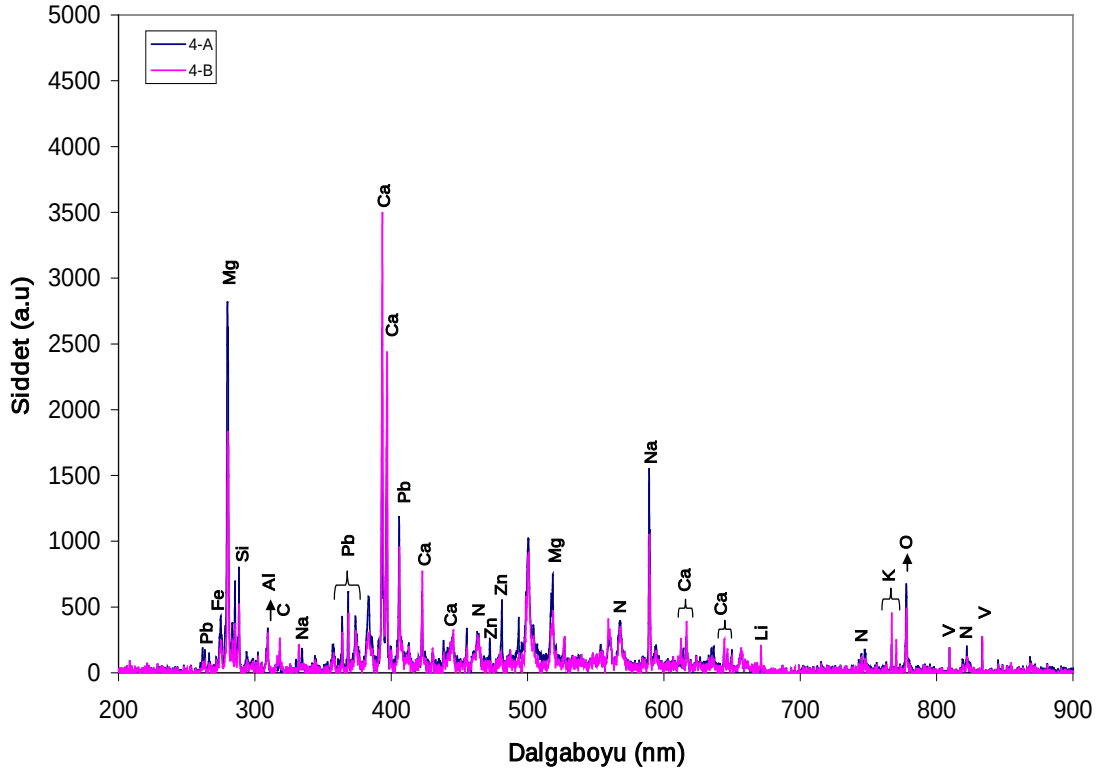


Şekil 3.23. Bizans ve İslam dönemlerine ait yeşil sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları

Aynı şekilde Yapılıpınar GZ (4-A) ve Taşlıhöyük G (4-B) kazı bölgelerine ait sırasıyla İslam ve Bizans dönemlerine ait kahverengi sırlı seramiklerin LIBS

sonuçları Şekil 3.24.'de verildi. Diğer amber kahverengi seramiklerin analizinde olduğu gibi bu iki kahverengi sırlı seramiklerde de Fe elementi tespit edildi. Ancak bu sonucun dışında diğer tüm seramiklerden farklı olarak Yapılıpınar bölgesine ait İslam dönemi kahverengi sırlı seramikte Zn elementinin varlığı tespit edildi.

Tez kapsamında spektral analizleri yapılmak üzere iki farklı kültüre ait olan sekiz adet arkeolojik seramiğin sır analizleri gerçekleştirildi. Yeşil, kahverengi ve şeffaf sırlı seramiklerin LIBS spektrumlarına bakıldığında sırasıyla Cu ve Fe elementleri boya maddesinin tanımlanmasında kullanılırken, İslam dönemi şeffaf sırlı seramiğinde Sr elementi gözlendi.



Şekil 3.24. İslam ve Bizans dönemlerine ait Kahverengi sırlı seramiklerin BAKİ-LIBS spektrumları

Ayrıca, Bizans seramiklerinin literatürde Pb sırlı seramikler olarak tanımlanmaktadır, fakat bu çalışmada İslam seramiklerinde Pb elementin bağıl şiddetini daha fazla olduğu görülmektedir. Bu çalışma, arkeolojik nesnelerin analizinde numune hazırlamayı gerektirmeyen, hızlı ve tahribatsız analizini sunan LIBS tekniğinin uygulanabilirliğini gösterilmiştir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Lazerle oluşturulan plazma spektroskopi (LIBS) sisteminde lazer, spektrometre, geciktirme üreteci ve optik bileşenler kullanılmaktadır. LIBS malzeme yüzeyine odaklanmış lazerin oluşturduğu plazmadan yayılan ışınların spektrometrede çözümlenmesine prensibine dayanır. Bu tez çalışmasında, BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak lazerle oluşturulan plazmanın karakterizasyonu ince filmlerde derinlik profili, arkeolojik seramiklerde kil yüzeylerinde boya ve sır analizleri gerçekleştirildi.

Çinko (Zn) plazmanın karakterizasyonu çalışmasında lazerle oluşturulan plazmadan yayılan Zn çizgileri kullanılarak plazmanın sıcaklık ve elektron yoğunluğu, sırasıyla 8058 $^{\circ}$K ve $3{,}45\times10^{16}$ cm^{-3} hesaplandı. Mesafeye göre kaydedilen LIBS spektrumlarından plazmanın sıcaklık değerinin eksponansiyel olarak azaldığı görüldü.

LIBS tekniğinin numuneye zarar vermeyen bir teknik olması ince film ve arkeolojik numunelerin karakterizasyonunda önem taşımaktadır. Bu nedenle, ince film ve arkeolojik numunelerin nitel analizlerinde BAKİ-LIBS tekniği kullanıldı. Güneş pillerinin soğurucu katmanı olarak kullanılan CZTS (Cu2ZnSnS4) ince filmin BAKİ-LIBS sistemi ile element ve derinlik analizleri gerçekleştirildi. BAKİ-LIBS ölçümlerinde, ince film yüzeyine 34 mJ atım enerjisi uygulandığında film katmanlarından kalay katmanı tespit edilemedi. İnce film yüzeyine 72 mJ lazer atım enerjisi uygulandığında Cu, Sn ve Zn elementlerine ait yayınım çizgileri belirlendi. Çok katmanlı ince filmin aynı noktasından tekli atımlar halinde alınan BAKİ-LIBS ölçümlerinde ilk atımında üst katman olan bakır katmanından veriler kaydedilirken, ikinci atımda filmin ikinci katmanından Sn elementine ait yayınım çizgileri kaydedildi. Film katmanlarının nanometre kalınlıklı olmasından dolayı 3. atım sonrasında cam altlıktan gelen Ca ve Na elementlerinin yayınım çizgileri spektrometre tarafından kaydedildi.

BAKİ-LIBS sistemi ile arkeolojik seramiklerin kil ve kemometrik analizleri, seramik yüzeyindeki boyaların ve seramiklerin yüzeylerindeki ince koruyucu bir katman olarak kullanılan sır tabakalarının analizleri gerçekleştirildi. Farklı kil yapısında tanımlanan seramiklerin elemental bileşimleri sunuldu. Frit, kireçli frit ve kırmızı topraklı seramik kategorisi altında tanımlanan seramiklerin BAKİ-LIBS ölçümlerinde frit numunesinde Ti elementi, kırmızı topraklı seramik numunesinde ise Fe ve Ca elementi tespit edildi. Bu seramik grupları dışında bulunan kireçli frit seramik numunesinde ise frit numunesinden farklı olarak Ca elementinin daha yüksek oranda bulunduğu sonucu verildi. PCA ve PLS-DA kemometrik yöntemleri kullanılarak frit, kireçli frit ve kırmızı topraklı seramiklerin sınıflandırma işlemi gerçekleştirildi. Seramik numunelerine ait karışıklık matrisi sonucundan örnek sınıflarının karışmadığı sonucuna varıldı. Seramik analizlerinde, arkeolojik seramiklerin yüzeyleri üzerinde bulunan yeşil ve kahverengi boyaların analizleri gerçekleştirildi. Lineer tarama şeklinde gerçekleştirilen BAKİ-LIBS analizlerinde yüzey üzerinde boya rengi değiştiğinde LIBS spektrumlarının değiştiği görüldü. BAKİ-LIBS analizlerinde yeşil boya içerisinde Cu elementi tespit edilirken, kahverengi boyada ise Fe elementi belirlendi. Boyar maddeyi belirleyici olarak bulunan her iki elementin lineer taraması sırasında seramik yüzeyindeki yeşil bölgelerde Cu elementinin artığı, kahverengi kısımlarda ise Fe elementinin daha yoğun olduğu görüldü. Seramikler ile ilgili diğer bir çalışma da Bizans ve İslam dönemlerine ait kültürler arasındaki farkılıkların seramiklere de yansıtılıp yansıtılmadığının arkeolojik seramiklerin yüzeylerindeki sır analizleri ile karşılatırılmasıdır. Arkeoloji alanındaki literatür bilgisinde Bizans sırlı seramikleri kurşun (Pb) sırlı seramikler olarak tanımlanırken, BAKİ-LIBS ölçümlerinde İslam seramikleri Bizans seramiklerine göre daha fazla kurşun içermektedir. Sır tabakası koruyucu katman olarak kullanılması ile İslam seramik yüzeylerinin daha az yıpranmış olması beklenirken ancak Bizans seramiklerinin yüzeyleri İslam seramiklerine göre daha iyi korunduğu görüldü. İslam ve Bizans sırlı seramiklerinin arasındaki farklılıklar iki farklı sırlı seramik olan şeffaf sır ve renkli sır (yeşil ve kahverengi) incelenerek gerçekleştirildi. Bizans ve İslam seramiklerindeki seffaf sır tabakaları arasındaki fark, İslam şeffaf sırrında stronsiyum (Sr) içeriğinin bulunması olduğu görüldü. İslam seramiklerinde Sr belirlenmesi, bitkisel içerikli hammadelerin kullanıldığını göstermektedir. Yeşil sırlı seramiklerde kültürel herhangi bir fark

bulunmazken İslam dönemine ait ve Yapılıpınar kazı şehrinde bulunan kahverengi sırlı seramiğinde Bizans kahverengi sırlı seramiğinde farklı olarak Zn içeriğinin varlığı görüldü.

Tez kapsamında yapılan tüm uygulamalar Türkiye'de yerli olarak üretilen gerçekleştirilen BAKİ-LIBS sisteminin farklı alanlardaki kullanımını içermektedir. Gelecekte yapılması plananlar çalışmalar arasında: LIBS tekniğinde nitel analizlerin yanı sıra nicel analizlerin de yapılması, ince filmlerin vakum ortamında analizleri ve arkeoloji alanında metalik objeler ve biyolojik numunelerin analizleri de bulunmaktadır. Arkeologlara saha çalışmalarında kullanmak üzere taşınabilir bir LIBS sistemi oluşturulması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Koechner W., Bass M., *Solid state lasers: A graduate text*, 1st ed., Springer, Newyork, 2003.

[2] Singh J. P., Thakur S. N., *Laser-induced breakdown spectroscopy*, 1st ed., Elsevier, London, 2007.

[3] Pasquini C., Cortez J., Silva L. M. C., Gonzaga F. B., Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *J. Braz. Chem. Soc Rewievs.*, 2007, **3**, 463-512.

[4] Miziolek A. W., Palleschi V., Schechter I., *Laser- Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamental and Applications*, 1st ed., Cambridge, Newyork, 1-640, 2006.

[5] Genç Öztoprak B., Lazerle oluşturulan plazma spektroskopi sisteminin tasarımı, endüstriyel ve biyolojik uygulamaları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 435907.

[6] Cremers D. A., Radziemski L. J., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 1st ed., Wiley, Chichester, 1-313, 2006.

[7] Gurevich E. L., Hergenröder R., Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy: Physics, Applications, and Perspectives, *Applied spectroscopy*, 2007, **10**, 233-242.

[8] Hahn D. W., Omenetto N., Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part I: review of basics diagnostics and plasma particle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community, *Applied Spectroscopy*, 2010, **12**, 335-366.

[9] Noll R., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications*, 1st ed., Springer, Berlin, 1-546, 2012.

[10] Drogoff B. L., Margot J., Chaker M., Sabsabi M., Barthéleny O., Johnston T. W., Laville S., Vidal F., Kaenel Y. V., Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 987-1002.

[11] Angel S. M., Stratis D. N., Eland K., Lai T., Berg M. A., Gold D. M., LIBS using dual-and ultra-short pulse, Fresenius, *J. Anal Chem.*, 2001, **329**, 320-327.

[12] Mueller M., Gornushkin I. B., Florek S., Mory D., Panne U., Approach to Detection in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Anal. Chem.* 2007, **79**, 4419-4426.

[13] Anabitarte F., Cobo A., Lopez-Higuera J. M., Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges, *ISRN Spectroscopy*, 2012, **20**(12), 1-12.

[14] Body D., Chadwick B. L., Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**, 1625–1629.

[15] López-Moreno C., Palanco S., Laserna J. J., Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19(**11), 1479 – 1484.

[16] Cremers D. A., Barefield J. E., Koskelo A. C**.**, Remote Elemental Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Fiber-Optic Cable**,** *Applied Spectroscopy*, 1995, **6**, 857-860.

[17] Hahn D. W., Omenetto N., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields, *Applied Spectroscopy*, 2012, **4**, 347-419.

[18] Morak A., Unkroth R., Sauerbrey K., Schneider K., Fast analysis of inorganic wood preservatives using laser-induced plasma emission spectrometry. *Field Anal. Chem. Technol.*, 1999, **3**, 185–192.

[19] Gurell J., Bengtson A., Falkenström M., Hansson B.A.M., Laser induced breakdown spectroscopy for fast elemental analysis and sorting of metallic scrap pieces using certified reference materials, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, **74–75**, 46–50.

[20] Harmon R. S., Russo R. E., Hark R. R., GEOLIBS–A Review of the Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Geochemical and Environmental Analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.017.

[21] Senesi G. S., Dell'Aglio M., Gaudiuso R., DeGiacomo A., Zaccone C., DePascale O., Miano T. M., Capitelli M., Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special e mphasis on chromium, *Environmental Research*, 2009, **109**, 413–420.

[22] Genç Öztoprak B., Gonzalez J., Yoo J., Gülecen T., Mutlu N., Russo R. E., Gündoğdu Ö., Demir A., Analysis and Classification of Heterogeneous Kidney Stones Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Applied Spectroscopy*, 2012, **11**, 1353-1361.

[23] Sirven J. B., Sallé B., Mauchien P., Lacour J. L., Maurice S. ve Manhés G. Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, **22**, 1471–1480.

[24] Caneve L., Colao F., Sarto F., Spizzichino V., Vadrucci M., Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic tool for thin films elemental composition, *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**, 1098 – 1102.

[25] Popescu A. C., Beldjilali S., Socol G., Craciun V., Mihailescu I. N., Hermann J., Analysis of indium zinc oxide thin films by laser-induced breakdown Spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, DOI: 10.1063/1.3656448.

[26] Weidman M., Baudelet M., Palanco S., Sigman M., Dagdigian P. J., Richardson M., Nd:YAG-CO2 double-pulse laser induced breakdown spectroscopy of organic films, *Optical Society of America*, 2010, **18**(1), 259-266.

[27] Giakoumaki A., Melessanaki K., Anglos D., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects, *Anal. Bioanal. Chem*., 2007, **387**, 749–760.

[28] Aragon C., Madurga V., Aguilera J. A., Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy to the analysis of the composition of thin films produced by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 2002, **197**, 217-223.

[29] Yoon Y., Kim T., Yang M., Lee K., Lee G., Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy, *Microchemical Journal*, 2001, **68**, 251-256.

[30] Lazic V., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Spizzichino V., Borgia I., Brunetti B. G., Sgamellotti A., Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy, *Journal of Cultural Heritage*, 2003, **4**, 303–308.

[31] Piscitelli S. V., Martínez L. M. A., Fernández C. A. J., González J. J., Mao X. L., Russo R. E., Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: Experimental study of lead emission intensity dependence on the wavelengths and sample matrix, *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, **64**, 147–154.

[32] Cristoforetti G., De Giacomo A., Dell'Aglio M., Legnaioli S., E. Tognoni, V. Palleschi, N. Omenetto, Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion, *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, **65**, 86–95

[33] Griem H. R., Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy, *Physigal Review*, 1903, **131**(3), 1170-1176.

[34] Cooper J., Plasma spectroscopy, *Rep. Prog. Phys*, 1966, **29-35**, 1-130.

[35] Kurt M., Time resolved spectroscopy of laser induced air plasma, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 177596.

[36] Thorne A. P., *Spectrophysics*, 1st ed., Chapman & Hall Science Paperbacks, London, 1974.

[37] Amoruso S., Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R., Characterization of laser ablation plasmas, *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1999, **32**, 131-172.

[38] Nassef O. A. T., Optimization methods of laser ınduced breakdown spectroscopy (LIBS) and the self absorption problem, PhD Thesis, Old Dominion University, Electrical and Computer Engineering, ABD, 2007.

[39] Cowpe J. S., Optical Emission and Mass Spectrometric Diagnostics of Laser-Induced Plasmas, PhD Thesis, University of Salford, School of Computing, Science & Engineering (CSE) Institute for Materials Research (IMR) UK, 2008.

[40] Mohaidat Q. I., Laser–Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): An innovative tool for studying bacteria, PhD Thesis, Wayne State University, Graduate School, ABD, 2011.

[41] Konjevic N., Lesage A., Fuhr J. R., Wiese W. L., Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms, *J. Phys. Chem.*, 2002, **31**(3), 819-927.

[42] Konjevic N., Wiese W. L., Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms, *J. Phys. Chem.* 1990, **19**(6), 1307-1385.

[43] Konjevic N., Wiese W. L., Dimitrijevic M. S., Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral, *J. Phys. Chem.* 1984, **13**(3), 619-647.

[44] Shaikh N. M., Rashid B., Hafeez S., Jamil Y., Baig M. A., Measurement of electron density and temperature of a laser-induced zinc plasma, *Journal of Physics D: Applied Physics,* 2006, **39**, 1384-1391.

[45] Assefa M. D., Chaubey A. K., Taddess A., Hibstie A. Y., Relative Determination of Micronutrients of Different Species of *Teff* (Eragrestis) Seeds of Ethiopia Origin by Calibration Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy Techniques, *Advance Journal of Food Science and Technology*, 2013, **5**(3), 332-338.

[46] Liu H. C., Mao X.L., Yoo J. H., Russo R. E., Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon, *Spectrochimica Acta Part B*, 1999, **54**, 1607-1624.

[47] Cremers D. A, Radziemski L. J., Detection of fluorine and chlorine in air by laser induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 1252-1256.

[48] Simeonsson J. B., Miziolek A. W., Time-resolved emission studies of ArF laser produced microplasmas, *Appl. Opt.*, 1993, **32**, 939-947.

[49] Sabsabi M., Cielo P., Quantitative Analysis of Aluminum Alloys by Laser induced breakdown spectroscopy and plasma characterization, *Applied Spectrosc.*1995, **49**(4), 499 -507.

[50] Hanif M., Salik M., Baig M. A., Laser Based Optical Emission Studies of Zinc Oxide (ZnO) Plasma, *Plasma Chem Plasma Process*, DOI 10.1007/s11090-013-9478-0.

[51] Musadiq M., Ami N., Jamil Y., Iqbal M., Naeem M. A., Shahzad H. A., Measurement of electron number density and electron temperature of laser-induced silver plasma, *International Journal of Engineering and Technology*, 2013, **2**(1), 32-43.

[52] Camacho J. J., Diaz L., Poyato J. M. L., Time-resolved spectroscopic diagnostic of laser-induced plasma on germanium targets, *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**, 1-5.

[53] http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl (Ziyaret Tarihi: 21 Şubat 2014).

[54] Burgio L., Clark R. J. H., Stratoudaki T., Doulgeridis M., Anglos D., Pigment Identification in Painted Artworks: A Dual Analytical Approach Employing Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Raman Microscopy, *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**(4), 463-469.

[55] López A. J., Ramil A., Mateo M. P., Álvarez C., Yáñez A., Compositional depth profiles of gilded wood polychromes by means of LIBS, Editörler; Castillejo M., Moreno P., Oujja M., Radvan R., Ruiz J., *Lasers in the Conservation of Artworks, Proceedings of the international conference Lacona VIII*, Madrid, Spain, 17–21 September 2007.

[56] Vallejo D. D., Eichler H. J., Inspection of thin-film solar cell processing by laser induced breakdown spectroscopy and neural Networks, *ISOT'12 Intl. Symposium on Optomechatronic Technologies*, Paris, France, 29-31 October 2012.

[57] Yuan D. Q., Zhou M., Xu J. T., Determination of Film Thickness and Element Content Dependence for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of an AlZnO Film, *Lasers in Eng.*, **21**, 319-328**.**

[58] Kim C. K., Lee S. H., In J.H., Shim H. S., Kim D. S., Jeong S., Comparison of thin-film and bulk CuIn1 − xGaxSe2 samples by laser induced breakdown spectroscopy, *Thin Solid Films*, 2013, **546**, 393–397.

[59] Amponsah-Manager K., Omenetto N., Smith B. W., Gornushkin I. B., Winefordner J. D., Microchip laser ablation of metals: investigation of the ablation process in view of its application to laser-induced breakdown spectroscopy *J. Anal. At. Spectrosc*,. 2005, **20**, 544-551.

[60] Sallé B., Chaléard C., Detalle V., Lacour J. L., Mauchien P., Nouvellon C., Semerok A., Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses, *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **138–139**, 302-305.

[61] Semerok A., Chaléard C., Detalle V., Lacour J. L., Mauchien P., Meynadier P., Nouvellon C., Sallé B., Palianov P., Perdrix M., Petite G., Experimental

investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses, *Appl. Surf. Sci*., 1999, **138–139**, 311-314.

[62] Vadillo J. M., Fernandez Romero J. M., Rodrıguez C., Laserna J. J., Effect of Plasma Shielding on Laser Ablation Rate of Pure Metals at Reduced Pressure, *Surf. Interface Anal*., 1999, **27**, 1009–1015.

[63] Mateo M. P., Vadillo J. M., Laserna J. J., Irradiance-dependent depth profiling of layered materials using laser-induced plasma spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom*., 2001, **16**, 1317–1321.

[64] Mercadier L., Semerok A., Kizub P. A., Leontyev A. V., Hermann J., Grisolia C., Thro P. Y., In-depth analysis of ITER-like samples composition using laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials,* 2011, **414**, 485–491.

[65] Tawfik W., Farooq W. A., Alahmed Z. A., Sarfraz M. M., Ahmad K. Characterization and Analysis of Nanostructured Cd Thin Film using LIBS Technique, *IEEE*, DOI: 978-1-4673-6195-8/13.

[66] Brereton R. G., *Applied Chemometrics for Scientists*, 1st ed., John Wiley, England, 1-3, 2007.

[67] Brereton R. G., *Chemometrics Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, 1st ed., John Wiley, England, 1-489, 2003.

[68] Pometrantsev A. L., *Chemometrics in Excel*, 1st ed., John Wiley, New Jersey, 1-313, 2014.

[69] Musumarra G., Fichera M., Chemometrics and cultural heritage, *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, 1998, **44**, 363-372.

[70] Colao F., Fantoni P., Ortiz M. A., Vazquez J. M., Martin J. M., Ortiz R., Idris N., Quarry identification of historical building materials by means of laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and chemometric and analysis., *Spectrochim. Acta Part B,* 2010, **65**, 688-694.

[71] Ramil A., Lopez J., Yanez A., Application of artifical neural network for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Appl. Phys. A*, 2008, **92**, 197-202.

[72] Lopez A. J., Nicolas M. P., Ramil A., Pinon V., Yanez A., LIPS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata, *Appl. Phys. A.*, 2006, **83**, 695-698.

[73] Vitkova G., Novotny K., Prokes L., Hrdlicka A., Kaiser J., Novotny J., Malina R., Prochazka D., Fast identification of biominerals by means of stand off laser induced breakdown spectroscopy using linear discriminant analysis and artifical neural Networks, *Spectrochim. Acta Part B*, 2012, **73**, 1-6.

[74] Goffer Z., *Archaeological Chemistry*, 2st ed., John Wiley, New Jersey, 1-623, 2007.

[75] Legnaioli S., Anabitarte G. F., Andreotti A., Bramanti E., Díaz Pace D., Formola S., Lorenzetti G., Martini M., Pardini L., Ribechini E., Sibilia E., Spiniello R., Palleschi V., Multi-technique study of a ceramic archaeological artifact and its content, *Spectrochim. Acta Part A.*, 2013, **100**, 144-148.

[76] Redford S., Blackman M. J., Luster and Fritware Production and Distribution in Medieval Syria, *Journal of Field Archaeology*, 1997, **24(**2), 233-247.

[77] Erdem A., Çilingiroğlu A., Giakoumaki A., Castanys M., Kartsonaki E., Fotakis C., Anglos D., Characterization of Iron age pottery from eastern Turkey by laser- induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Archaeol. Sci.*, 2008, **35**(9), 2486-2494.

[78] Anglos D., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology, *A Applied Spectroscopy*, 2001, **55**(6), 186-205.

[79] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (Ziyaret Tarihi: 19 Nisan 2013).

[80] Burgio L., Melessanaki K., Doulgeridis M., Clark R. J. H., Anglos D., Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**, 905-913.

[81] Castillejoa M., Martín M., Silva D., Stratoudaki T., Anglos D., Burgio L., Clark R.J.H., Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy, *Journal of Molecular Structure*, 2000, **550–551**, 191–198.

[82] Kırmızı B., Material Characterization of the late 12th-13th century Byzantine ceramics from Kuşadası Kadıkalesi /Anaia, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, FenBilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012, 304933.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

SCI kapsamı dışındaki yayınlar

[1] **Sınmaz M. A.,** Genc Oztoprak B., Akman E., Güneş M., Kacar E., Tülek F., Demir A., Classification of archeological ceramics analyzed by laser induced breakdown spectroscopy, *Balkan Physics Letters*, 2014, **22**.

Bildiriler

[1] Demir A., Genç Öztoprak B., Akman E., Güneş M., Kaçar E., **Sınmaz M. A.**, Lazer uyarmalı malzeme analizine yönelik raman ve libs spektrometre sistemlerinin tasarımı ve medikal uygulamaları, *Uluslar arası katılımlı XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi*, Burdur, Türkiye, 15-18 Mayıs 2013.

[2] **Sınmaz M. A.,** Genc Oztoprak B., Akman E., Guneş M., Kacar E., Tulek F., Demir A., Classification of archeological ceramics analyzed by laser induced breakdown spectroscopy, *Turkish Physical Society 30th International Physical Congress*, Istanbul, Turkey, 2-5 September 2013.

[3] **Sınmaz M. A.,** Genc Oztoprak B., Guneş M., Akman E., Kacar E., Ozyuzer L., Demir A., Depth analyses of multilayer thin film by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *IMEPS-International Middle East Plasma Science*, Antalya, Turkey, 23-25 April 2014.

[4] **Sınmaz M. A.,** Genç Öztoprak B., Akman E., Güneş M., Demir A., Lazerle oluşturulan Zn plazmasının karakteristik özelliklerinin belirlenmesi, *1. Uluslararası Plazma Teknolojileri Kongresi*, Kayseri, Türkiye, 28-30 Nisan 2014.

[5] Demir A, **Sınmaz M. A**., Gunes M., Genc Oztoprak B., Akman E., Nielsen L., Depth and element analysis of thin films by laser induced breakdown spectrosopy (LIBS), *10th Nanocsience and Nanotechnology Conference*, Istanbul, Turkey, 17-21 June 2014.

Poster sunumları

[1] **Sınmaz M. A.,** Genç Öztoprak B., Akman E., Tülek F., Demir A., Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS) tekniği ile arkeolojik seramiklerin nitel analizi, *Uluslar arası katılımlı XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi*, Burdur, Türkiye, 15-18 Mayıs 2013.

[2] **Sınmaz M. A.,** Genç Öztoprak B., Akman E., Guneş M., Kacar E.,Tülek F., Demir A.,LIBS analizleri ile arkeolojik seramiklerin incelenmesi, *15. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı*, Ankara, Türkiye, 6 Eylül 2013.

[3] **Sınmaz M. A.,** Genc Oztoprak B., Mutlu Sanlı M., Gunes M., Akman E., Kacar E., Demir A., Depth analyses of laser produced multilayer thin films using laser induced breakdown spectroscopy, *15th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, Vilnius, Lithuania, 17-20 June 2014.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Kadıköy'de doğdu. 1994 yılında Kocaeli'nin Gebze ilçesinde İlyasbey ilköğretim Okulu'nda eğitim-öğretim hayatına başladı ve devamında lise öğrenimini 2005 yılında mezun olduğu Gebze Sarkuysan Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi'nin bir yıl İngilizce hazırlık eğitimi sonrasında Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2012 yılında bölüm ikincisi olarak derece ile mezun oldu. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Elektro-Optik Sistem Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.