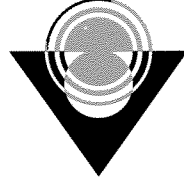


2008 - 9



TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Group

90604

**Lazer Oluşturmalı Plazma
Spektroskopisi İle İyon Ekilmiş
Yüzeylerin 3-Boyutlu
Karakterizasyonu**

PROJE NO : 105T134

**Doç. Dr. Şerife YALÇIN
Prof. Dr. Raşit TURAN
Sabiha ÖRER**

**Ocak 2008
İZMİR**

ÖNSÖZ

Tübitak ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İYTE, tarafından desteklenen 105T134 nolu “ Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi ile İyon Ekilmiş Yüzeylerin 3-Boyutlu Karakterizasyonu “ başlıklı bu çalışmada, silikon oksit matriksi içersine iyon ekim metodu ile değişik konsantrasyonlarda ekilen Germanyum, Ge, iyonlarının 3-boyutlu karakterizasyonu Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi ile çalışılmıştır.

Proje ekibi Tübitak ve İYTE’ ye katkılarından dolayı teşekkür eder.

İÇİNDEKİLER

Önsöz	i
Şekil Listesi	iii
Tablo Listesi	iv
Özet	1
Abstract	2
1. Giriş	
1.1. Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi	3
1.2. İyon Ekimi	4
1.3. Yüzey Analizlerinde LIPS	5
2. Gereç ve Yöntem	
2.1. LIPS Deneysel Düzenek	7
2.2. Ge İyon Ekilmiş Örnekler.....	8
3. Bulgular ve Tartışma	
3.1. LIPS Spektral Analiz Optimizasyon Çalışmaları	9
3.1.1. Zamansal çözünürlük (Time resolution) ölçümleri	9
3.1.2. Ge Büyüme eğrileri (Growth Curves)	10
3.1.3. Lazer puls enerjisinin Sinyal Şiddeti ve Krater boyutu üzerindeki etkisi....	11
3.2. Derinlik Analizi	14
3.3. Lateral Analiz, 2-D analysis	16
3.4. SEM-EDX Ölçümleri ile lateral analiz	17
4. Sonuç	19
5. Referanslar	20
6. Proje Özet Bilgi Formu	22

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1. Lazer Plazmanın oluşum ve gelişim evrelerinin şematik gösterimi..... 4
- Şekil 2. Deneysel LIBS düzeneği 7
- Şekil 3. İyon Ekim İşlemi (a)İyon ekim işleminin şematik gösterimi,
(b)Ge ekilmiş örnek resimleri 9
- Şekil 4. Ge ekilmiş örneklerin değişik geciktirme zamanlarında, T_d , alınmış zamansal çözünürlük spektrumu. Aralık genişliği, T_g , olarak $1 \mu s$ kullanılmıştır..... 10
- Şekil 5. Ge (303.9 nm) sinyalinin Silicon 288.15 nm ve 390.5 nm sinyaline normalize edilmiş büyüme eğrileri..... 11
- Şekil 6. Lazer enerjisinin sinyal şiddeti (a) ve krater boyutu (b) ile ilişkisi 12
- Şekil 7. Değişik lazer enerjilerinde oluşturulan kraterlerin SEM görüntüleri..... 14
- Şekil 8. Atomik Güç Mikroskop ölçümleri. (a) krater morfolojisi
(b) derinlik profili..... 14
- Şekil 9. Aynı noktaya gönderilen değişik lazer pulslarından elde edilen toplu sinyal şiddetinin (Si-288.15 ve Ge-303.91nm) lazer puls sayısına göre değişimi..... 15
- Şekil 10. Silikon oksit yüzeyinde 2-boyutlu Germanyum dağılımının 3-boyutlu gösterimi. (a) $250 \mu J$ puls enerjisi, $200 \mu m$ örnekleme aralığı (x:y) yönünde, (b) $69 \mu J$ puls enerjisi, $50 \mu m$ örnekleme aralığı, (öndeki spektra iyon ekilmemiş bölgedeki, arkadaki spektra iyon ekilmiş bölgedeki Ge dağılımını göstermektedir)..... 16
- Şekil 11. Silikon oksit yüzeyinde 2-boyutlu Germanyum dağılımının kontur grafiksel gösterimi 17
- Şekil 12. Tek boyutlu SEM-EDX analizi. $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ekme dozlu örnek, kenardan ortaya ekilmiş bölgeye doğru taranmıştır)..... 18

TABLO LİSTESİ

Lazer Düzenekli Plazma Spektrometresi (LPS), malzeme kaliteleme işlemi an	
Tablo 1. LIPS düzeneğinde kullanılan parçalar.....	8
Kompozisyonun belirlenmesinde son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılan bir	
Tablo 1. Ge, Si ve O atomlarının değişik ekim dozlarındaki yüzdeleri (atomik).....	17

Bu çalışmada, katı malzemelerin spektrokimyasal analizleri için bir Lazer Düzenekli Plazma Spektrometresi düzeneğinin optiksel tasarım, kurulum ve optimizeasyon çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Özellikle, 10^{15} - 10^{17} cm^{-2} iyon konsantrasyonlarında, iyon akışı metodu ile silikon oksit yüzeyine ekilmiş germanyum iyonlarının 2-boyutlu elemental dağılımını incelemiştir. Bu amaçla, bir Nd:YAG lazerinin 632 nm'deki ikinci harmonik ışınası kullanılmıştır. Oluşan ışık plazmanın atomik emisyonu, Eşel tipi bir spektrograf ve güdümlendirilmiş CCD detektör (CCD), ile uzamsal ve zamansal olarak incelenmiştir.

Lazer Düzenekli Plazma ölçümlerinden elde edilen spektral emisyon şiddeti, zaman krater büyüklüğü, aşınma derinliği ve lazer enerjisi bakımından optimize edilmiştir. Oluşan kraterlerin derinlik, morfoloji ve elemental kompozisyon gibi özelliklerini belirlemek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Enerji Dağılımı X-Ray spektroskopisi ile eşleştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), kullanılarak LIPS spektral verileri, silikon oksit üzerine ekilmiş Ge iyonlarının iki boyutlu (2-D) elemental kompozisyon dağılımının % 0,2 (atomik) den daha az miktarlarda tayin edilebileceğini göstermiştir. Kurulan LIPS sisteminin 60µm yüzeyel ve 500 nm derinlik gözünürlüğünde hızlı bir yarı-kuantitatif analiz metodu olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Araştırma kalitesi için yazıyı analiz, iyon ekimi, yayımlanmasında yardımcı olan herkese teşekkür ederiz.

ÖZET

Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi, LIBS, malzeme hazırlama işlemi en az seviyede ya da hiç olmadan, katı, sıvı, gaz ve aerosollerin elemental kompozisyonunun belirlenmesinde son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılan bir atomik emisyon spektrometresi tekniğidir.

Bu çalışmada, katı malzemelerin spektrokimyasal analizleri için bir Lazer Oluşturmalı Plazma Spektrometresi düzeneğinin optiksel tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Özellikle, 10^{16} - 10^{17} cm⁻² iyon konsantrasyonlarında, iyon ekme metodu ile silikon oksit yüzeyine ekilmiş germanyum iyonlarının 2-boyutlu elemental dağılımı incelenmiştir. Bu amaçla, bir Nd:YAG lazerinin 532 nm'deki ikincil harmonik ışması kullanılmıştır. Oluşan ışıklı plazmanın atomik emisyonu, Eşel tipi bir spektrograf ve şiddetlendirilmiş CCD detektör, ICCD, ile uzamsal ve zamansal olarak incelenmiştir.

Lazer Oluşturmalı Plazma ölçümlerinden elde edilen spektral emisyon şiddeti, zaman, krater büyüklüğü, aşındırma derinliği ve lazer enerjisi bakımından optimize edilmiştir. Oluşan kraterlerin derinlik, morfoloji ve elemental kompozisyon gibi özelliklerini belirlemede Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Enerji Dağılımlı X-Ray spektroskopisi ile eşleştirilmiş Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), kullanılmıştır. LIBS spektral verileri, silikon oksit üzerine ekilmiş Ge iyonlarının iki boyutlu (2-D) elemental kompozisyon dağılımının % 0,2 (atomik) den daha az miktarlarda tayin edilebileceğini göstermiştir. Kurulan LIBS sisteminin 50µm yüzeyel ve 800 nm derinlik çözünürlüğünde hızlı bir yarı-kantitatif analiz metodu olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: yüzey analizi, iyon ekimi, yanlamasına çözünürlük, derinlik çözünürlüğü

ABSTRACT

Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS, is a versatile atomic emission spectrometric technique for the determination of the elemental composition of all type samples: solids, liquids, gases and aerosols with the ability of little or no sample preparation.

In this study, a LIBS system was designed, constructed and optimized for spectrochemical analysis of solid materials. Specifically, 2-D elemental distribution of Ge ions on silicon oxide surfaces, prepared by the method of ion implantation, with differing atomic concentrations between 10^{16} - 10^{17} cm⁻² have been investigated by LIBS. For this purpose a Nd: YAG laser operating at the second harmonic wavelength, 532 nm, was used to create plasma on the material surfaces. Spatially and temporally resolved atomic emission from the luminous plasma was detected by an Echelle spectrograph and Intensified CCD, ICCD, detector combination.

Spectral emission intensity from the LIBS measurements has been optimized with respect to time, crater size, ablation depth and laser energy. Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX) have been utilized to obtain crater depth, morphology and elemental composition of the sample material, respectively. LIBS spectral data revealed the possibility of performing 2-D distribution analysis of Ge ions over the silicon oxide substrate at Ge ion concentrations lower than 0.2% (atomic). LIBS as a fast semi-quantitative analysis method with 50µm lateral and 800 nm depth resolutions has been evaluated.

Lazer Olguşturmuş Plazma Spektroskopisi, (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS, veya Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) oldukça yeni bir spektroskopiyasal analiz tekniği olup, son yıllarda yüzey analizlerinde başanlı bir şekilde kullanılmaktadır (VADILLO, 2004, CRAVETCHI, 2004).

Keywords: surface analysis, ion implantation, lateral resolution, depth resolution

Lazer Olguşturmuş Plazma Spektroskopisi, LIPS, (RADJEMSKI, 1998) yüksek güç yoğunluğuna sahip (>1-10 MW/cm²) pulslu lazer kaynağının analiz edilmiş yüzeyde odaklanması sonucu çok yüksek sıcaklıklarda, (10 000-70.000K) plazma oluşturmaya temelinde dayanır. Güçlü lazer etkisi ile oluşan plazma 10^{16} ile 10^{21} cm⁻³ mertebesinde elektron yoğunluğuna sahiptir. Oluşan plazmada dökük buharlaşma, atomlaşma, iyonlaşarak kendisini oluşturan parçacıklara ayrılır. Plazmada yayılan ışıkındaki iyon

1. GİRİŞ:

Katı maddelerde yüzey kompozisyonu bir çok durumda bulk kompozisyonundan çok farklı olabilir. Klasik Analitik Kimya teknikleri genelde maddenin bulk kompozisyonu hakkında bilgi veren teknikler üzerinde odaklanmış durumdadır. Fakat bir çok alanda yüzey, yüzeyaltı ve hatta yüzeylerarası kompozisyondaki değişimin bilinmesi bir çok olayın açıklanmasında yardımcı olabilir.

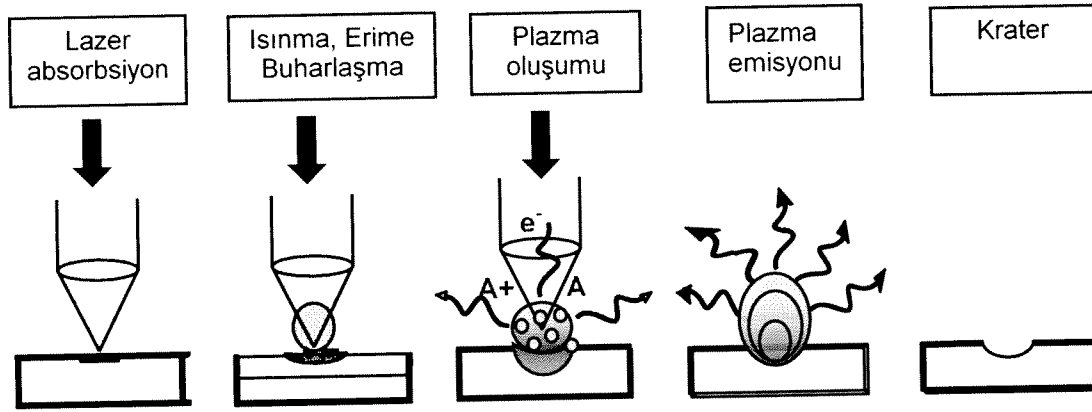
Günümüzde gelişmiş ve yaygın olarak kullanılan yüzey analiz teknikleri arasında Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS, Auger Electron Spectroscopy, AES, X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, sayılabilir. Bahsedilen bu teknikler atomik seviyede, oldukça yüksek çözünürlükde yüzey ve yüzeylerarası analizlerin yapılmasına olanak sağlarken yüksek vakumlarda çalışmayı gerektirir. Bu yüzden mikrometre seviyesinde hızlı ve doğru analiz gerektiren endüstriyel uygulamalarda sınırlıdır. Laser Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi, LIPS, (RADZIEMSKI, 1989, VADILLO, 2006) bu tekniklere kıyasla atmosferik basınçlarda, örnek yüzeyinde direk, 3-boyutlu, kolay ve hızlı bir şekilde analiz yapabilen, örneğin yapısı, şekli ve büyüklüğüne bağlı olmayan, diğer analiz metodlarıyla kıyaslanabilir bir seviyede çözünürlükte bir yüzey ve derinlik analiz metodudur. Bir kaç mikron yarıçapında fokuslanabilen laser ışını ile örnek yüzeyinde bir kaç mikron çözünürlükde yanlamasına (lateral) haritalama yapılması mümkündür. Tipik bir puls laser ile her bir puls için örnek yüzeyinde lazer enerjisine bağlı olarak nanometre/mikrometre derinliklerde kraterler oluşturulabilir. Arka arkaya aynı noktaya gönderilen laser pulsuları çok katlı kaplama yüzeylerinde derinlik profili yapılmasına olanak sağlar.

Laser Oluşturmalı Plasma Spektroskopisi, (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS, veya Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) oldukça yeni bir spektrokimyasal analitik teknik olup, son yıllarda yüzey analizlerinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (VADILLO, 2004, CRAVETCHI, 2004).

1.1 Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi, LIPS:

Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi, LIPS, (RADZIEMSKI, 1989) yüksek güç yoğunluğuna sahip ($>1-10 \text{ MWatt/cm}^2$) puls laser kaynağının analiz edilecek yüzeyde odaklanması sonucu çok yüksek sıcaklıklarda, (10.000-20.000K), plazma oluşturulması temeline dayanır. Güçlü laser etkisi ile oluşan plazma 10^{16} ile 10^{22} cm^{-3} mertebesinde elektron yoğunluğuna sahiptir. Oluşan plazmada örnek buharlaşıp, atomlaşıp, iyonlaşarak kendisini oluşturan parçacıklara ayırır. Plazmada uyarılmış haldeki iyon

ve atomların gevşemeleri sonucunda açığa çıkan karakteristik spektral emisyonlar bir spektrograf ve ona bağlı yük eşleşmeli (CCD) detektörler ile tayin edilerek maddenin elemental kompozisyonu kantitatif ve kalitatif olarak belirlenir. Plazmanın oluşum ve gelişim evreleri Şekil 1. de gösterilmiştir.



Şekil 1. Lazer Plazmanın oluşum ve gelişim evrelerinin şematik gösterimi

Nanosaniye ile femtosaniye arasında değişen uzunluklardaki lazer pulsarı ile oluşturulan plazma lazer pulsunun sona ermesini takiben soğumaya başlar. Zaman içerisinde genişleyerek target yüzeyinden uzaklaşır. Plazma emisyonu soğumanın başlangıç evrelerinde yüksek elektron ve iyon yoğunluğunun oluşturduğu süreklilik bandı üzerine oturmuş durumdadır ve büyük bir oranda iyonik atom (II) emisyonlarını içerir. Plazmanın ilerleyen zamanlarında iyon-elektron çarpışması ile oluşan nötr atomların (I) emisyonu gözlenir. Plazmanın zamansal (temporal) ve konumsal (spacial) çözünürlük araştırmaları (YALCIN, 1995, 1996), plazmanın lazer pulsunun sona ermesinin arkasından nasıl bir gelişim ve sona erme evresi geçirdiğinin açıklanmasında yardımcı olur. İyonik ve nötr atomik emisyonlar bir spektrograf yardımı ile spektroskopik olarak dalgaboyuna bağlı olarak gözlenebildiği gibi zaman ayarlı 'gated' kameralar sayesinde plazmanın değişik zamanlardaki resimleri görüntülenip, plazmanın büyüklüğü, şekli ve gelişimi hakkında bilgi edinilir (YALCIN, 2005).

1.2. İyon Ekimi:

İyon Ekimi, *ion implantation*, (RIMINI, 1995) yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirildiği bir yüzey modifikasyon tekniğidir. İyon ekilmiş yarı iletken maddeler ile değişik kompozisyon ve kalınlıklarda çok katlı kaplanmış malzemeler

materyal biliminde ve optoelektronik, mikroelektronik gibi yüksek teknolojik maddelerin üretiminde temel madde olarak çokca kullanılırlar. Yüzey modifikasyonu sayesinde maddenin mekanik sertlik, metalik tabakalarda kimyasal direnç, ışımaya yapan merkezlerin oluşumu ve katalitik özelliklerin artışı gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal değişiklikler olur (SERINCAN, 2005, MARSTEIN, 2004). İyon ekimi 0.5 keV-3000 keV enerjili iyon demetinin ekim yapılacak yüzeye yönlendirilmesi ile gerçekleştirilir . Bu iyonlar yüzeyaltında yüzeye dik olarak değişen derinliklerde ve konsantrasyonlarda dağılmış bir şekilde bulunurlar. Bu uygulamada, ekilmiş iyonların yüzey ve yüzeyaltındaki istatistiksel dağılımı gaussian olup pik dopant konsantrasyonları 10^{16} ion/cm³ ile 10^{19} ion/cm³ arasındadır.

1.3. Yüzey Analizlerinde LIPS:

Son yıllarda LIPS yüzey ve derinlik profili analizlerinde alternatif bir teknik olarak oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (RADIVOJEVIC, 2004, BETTE, 2004, VADILLO, 2006). Örnek yüzeyinin 2-boyutlu multielemental dağılımı, odaklanmış lazer pulslarının yüzeyin değişik bölgelerini nokta nokta taraması ile hızlı ve basit bir şekilde gerçekleştirilirken aynı nokta üzerine arka arkaya gönderilen lazer pulsları örneğin derinlemesine analiz edilmesini sağlar.

LIPS ile 2-boyutlu kompozisyon haritalama, (*2-D compositional mapping*), metodu bir çok araştırmacı tarafından çeşitli amaçlarla, örneğin Al alaşımının içindeki safsızlıkların tayininde (CRAVETCHI, 2004) manganin kaplamalarının yüzey homojenliğinin belirlenmesinde (CABALIN, 2001), motorlu araçlardaki katalitik çeviricilerin elemental dağılımının tayininde (LUCENA, 2001) kullanılmıştır. Bu çalışmalarda ortalama 10 mikron ile 100 mikron arasında değişen yanlamasına (lateral) çözünürlükler elde edilmiştir.

Haritalama metodunda lateral rezolüsyonu artırmanın en yaygın yolu lazeri mümkün olan en küçük noktada odaklamak ve oldukça düşük enerjide kullanmaktır. CRAVETCHI, 2004 ve arkadaşları 10 mikrojoulden daha düşük enerjilerde, 266 nm de Nd:YAG lazeri kullanarak 10 mikron lateral rezolüsyona ulaşmışlardır. Lazer pulsları ile açılan kraterlerin etrafında oluşan erimiş ve daha sonra katılaşmış madde miktarı, düşük enerjilerde daha az olacağından örnek yüzeyinde konumsal olarak daha sık çalışılmasına olanak sağlar. Ancak düşük enerjilerde matriks içersinde düşük konsantrasyonlarda bulunan maddelerin tayini de güçleşir. Bu sebeple LIPS ile yüzey

analizlerinde en önemli nokta mikron büyüklükte lazer spotlarla yüksek çözünürlük sağlanırken incelenecek maddenin hassasiyet sınırlarının yakalanmasıdır.

Derinlik profillemesi, *depth profiling*, tanım olarak bir materyal karakterizasyon metodu olup katı madde içersinde bulunan elementlerin dağılımının yüzeye dik yönde belirlenmesi işlemidir. LIPS ile derinlik analizinde aynı noktaya arka arkaya gönderilen her bir lazer pulsu için sinyal emisyonu gözlenir. Birinci lazer pulsu örnek yüzeyinin belirli bir derinliğe kadar olan kompozisyonunu verirken takip eden lazer pulsarı lazer enerjisine bağlı olarak inilen derinlikteki yüzeyaltı kompozisyonunu tanımlar. Derinlik profillemesinde deneysel sonuçlar lazer puls sayısının, gözlenen elementin belirli bir dalga boyundaki emisyon sinyaline olan bir fonksiyonu şeklinde ifade edilir.

Laserna ve arkadaşları (ROMERO, 1998) silikon üzerindeki karbon kirliliğinin 3-boyutlu dağılım grafiklerini LIPS ile 3x2 mm lik bir alanda 70 mikron lateral ve 160 nm derinlik rezolüsyonunda analiz etmişler ve bu sonuçların daha homojen enerji dağılımlı lazerlerle ve daha iyi optiklerle geliştirileceği sonucuna varmışlardır.

Her bir lazer pulsu ile örnek üzerinde oluşturulan kraterler lazerlerin ışın profillerinin, (beam profile), bir göstergesidir. Derinlik profillemesi analizlerinde Gaussian ışın profiline sahip lazerler çoklukla kullanılır. Dolayısı ile Gaussian ışın profiline sahip lazerle yapılan analizlerde örnek üzerinde zil şeklinde kraterler oluşur ki bu, aynı anda değişik derinliklerden örnekleme yapıldığı için derinlik rezolüsyonunun kaybolmasına sebep olur. Literatürde çeşitli gruplar (MATEO, 2003, YALCIN, 2003) gaussian ışın profilini ya lazer kavitesinde yapılan bir modifikasyonla veya ışın demetinin merkezini bir iğne deliğinden (pinhole) görüntülemek yolu ile tepesi düzeltilmiş, 'top-hat', lazer ışını elde ederek daha geliştirilmiş derinlik rezolüsyonu elde etme yoluna gitmişlerdir.

Bu proje çerçevesinde,

- a) LIPS ile, ($10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ekim dozlarında Ge ekilmiş SiO_2 yüzeyinin, kompozisyon haritalaması yapılmış, örneklerin yapısal homojenlik ve yoğunluk dağılımı incelenmiş,
- b) LIPS ile 3-boyutlu kompozisyon haritalama metodunda, derinlik ve lateral analizi etkileyen faktörler (lazer enerjisi, odak noktasının büyüklüğü (spot size)), ile sinyal şiddetini etkileyen deneysel faktörlerin (detektör zaman parametreleri ve emisyon gözlenme geometrisi) etkisi araştırılmıştır. Böylece LIPS in diğer yüzey analiz tekniklerine kıyasla iyon ekimi yapılmış örneklerin analizindeki limit ve kapasitesi belirlenmiş,

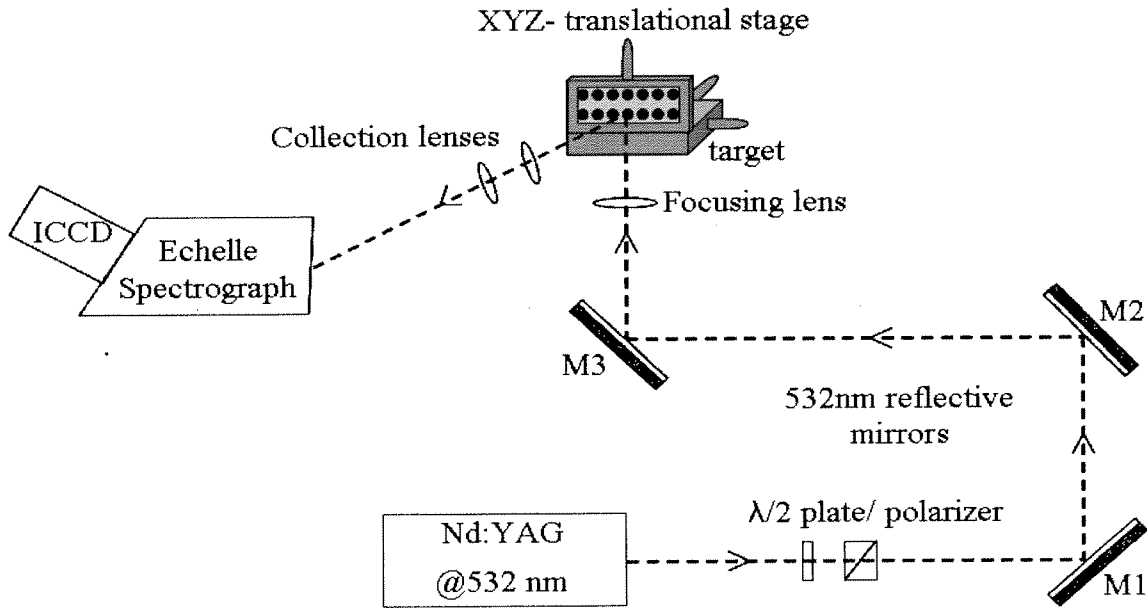
c) Ayrıca proje kapsamında gelişmiş teknolojik ürünlerin analizleri ve LIPS konusunda bir yüksek lisans öğrencisi yetiştirilmiş,

d) Çalışmalarımızdan elde edilen bulgular 3 ayrı konferans da sunulmuş, ve 1 adet makale yayınlanmak üzere A-sınıfı bir dergiye gönderilmiştir.

2. Gereç ve Yöntem:

2.1. LIPS Deneysel Düzenek:

Bu çalışmada kullanılan deneysel düzenek tamamı satın alınan parçaların uygun bir şekilde bir araya getirilmesi ile İYTE, Fen Fakültesi Kimya Bölümünde kurulmuştur. Deneysel düzeneğin şematik gösterimi Şekil 2. de verilmiştir.



Şekil 2. Deneysel LIPS düzeneği. M1, M2, M3; yansıtıcı aynalar, ICCD; şiddetlendirilmiş Yük Eşleşmeli Detektör.

Şekilden de görüleceği üzere 10 ns puls genişlikli bir Nd:YAG lazerinin 532 nm deki ışması, 100 mm odak uzunluklu bir lens ile örnek üzerine odaklanarak örnek yüzeyinde plazma oluşumu sağlanmıştır. Oluşan plazmadan açığa çıkan spektral emisyon toplayıcı ve odaklayıcı lensler yardımı ile lazer ışığının geliş yönü ile yaklaşık 75 derecelik bir açı ile toplanıp, 50 mikron aralıklı spektrograf slitinin üzerine odaklanmıştır. Plazma emisyonu, 200-850 nm spektral aralıklı ve 0.08 nm rezolusyonlu

bir Echelle tipi spektrograf ve ona entegre edilmiş zaman ayarlı bir ICCD detektör ile karakterize edilmiştir. Spektrograf ve detektör kombinasyonunun dalgaboyu kalibrasyonu için Hg-Ar lambası kullanılmıştır.

Örnek yüzeyinde değişik bölgelerin analizi, örneğin 3-boyutta mikron seviyesinde hareket eden bir xyz-translational stage üzerine yerleştirilmesi sayesinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel düzenekte kullanılan parçalar ve içerikleri liste halinde Tablo 1. de gösterilmiştir.

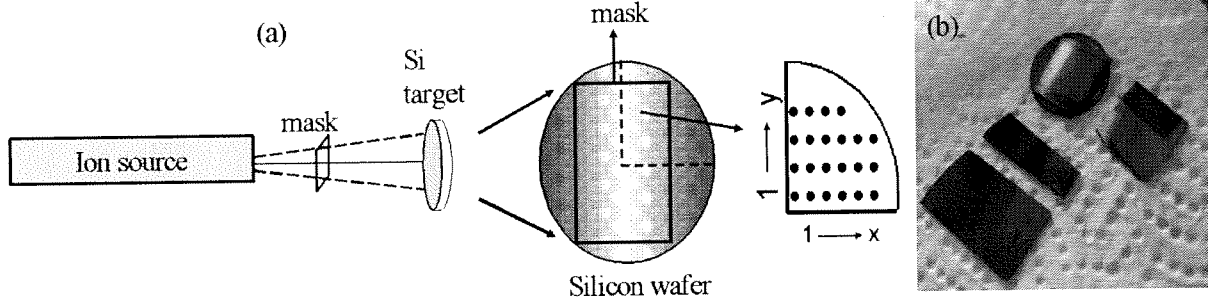
Tablo 1. LIPS düzeneğinde kullanılan parçalar.

Komponent	İçeriği
Q-switched Nd:YAG laser	<i>Spectra Physics, LAB170-10, 532 nm, 10 ns puls genişliği, 10 Hz frekans</i>
half-wave plate/polarizer	Thorlabs, 532 nm
Lazer puls enerji ölçer	<i>Nova II, Ophir</i>
Yansıtıcı aynalar, odaklayıcı lensler	Thorlabs, New-Focus, 532 nm
Echelle tipi spektrograf	<i>ME5000, Andor</i>
Şiddetlendirilmiş Yük Eşleşmeli Detektör, ICCD	<i>(iStar DH734, Andor Inc</i>
XYZ- 3-boyutlu hareket düzeneği	New-Focus

2.2. Ge İyon Ekilmiş Örnekler

İyon ekilmiş örnekler ODTÜ Fizik Bölümünde hazırlanmıştır. Silikon gofret üzerinde 250 nm kalınlığında oluşturulan silikon oksit tabakasına 100 keV ekim enerjisinde, 1×10^{16} ile $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ arasındaki ekim dozlarında ^{74}Ge iyonları ekilmiştir. İyon ekim işleminin şematik gösterimi ve iyon ekilmiş örneklerin resimleri, sırasıyla, Şekil 3. (a) ve (b) de verilmiştir. Ekim işlemi sırasında yüksek enerjili iyonlar yüzeye 2x2 cm açıklıklı mekanik bir maskeden geçerek enjekte edilirler. Şekil 3.(b) de gösterilen iyon ekilmiş örnek resimlerindeki koyu renkli bölge yüksek ekim dozlarına açık renkli bölgeler ise düşük ekim dozlarına karşı gelmektedir. Örnekler üzerindeki kaplanmış bölge ile kaplanmamış bölge arasındaki pembe renkli dar çizgi ise maskeden dışarı sızan düşük konsantrasyondaki Ge iyonlarını göstermektedir. Kenardan ortaya doğru değişen Ge konsantrasyonları gösteren bu bölge LIPS'in 2-

boyutlu dağılım analizlerinin uygulanabileceği çok uygun bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Bu çalışmada 2-boyutlu dağılım analizleri bu bölgede yapılmıştır.



Şekil 3. (a) İyon ekim işleminin şematik gösterimi, (b) Ge ekilmiş örnek resimleri.

Lazer ile oluşturulan kraterlerin morfolojik yapısı ve boyutları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile, derinlik bilgileri ise Atomik Güç Mikroskobu yardımı ile edinilmiştir. Ayrıca, iyon ekilmiş yüzeylerin kimyasal kompozisyonu, SEM'e entegre olarak kullanılan, Enerji Dağılımlı X-Işınları Detektörü ile (SEM-EDX) belirlenmiş ve line scan analiz performansı açısından LIPS tekniği ile kıyaslanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma:

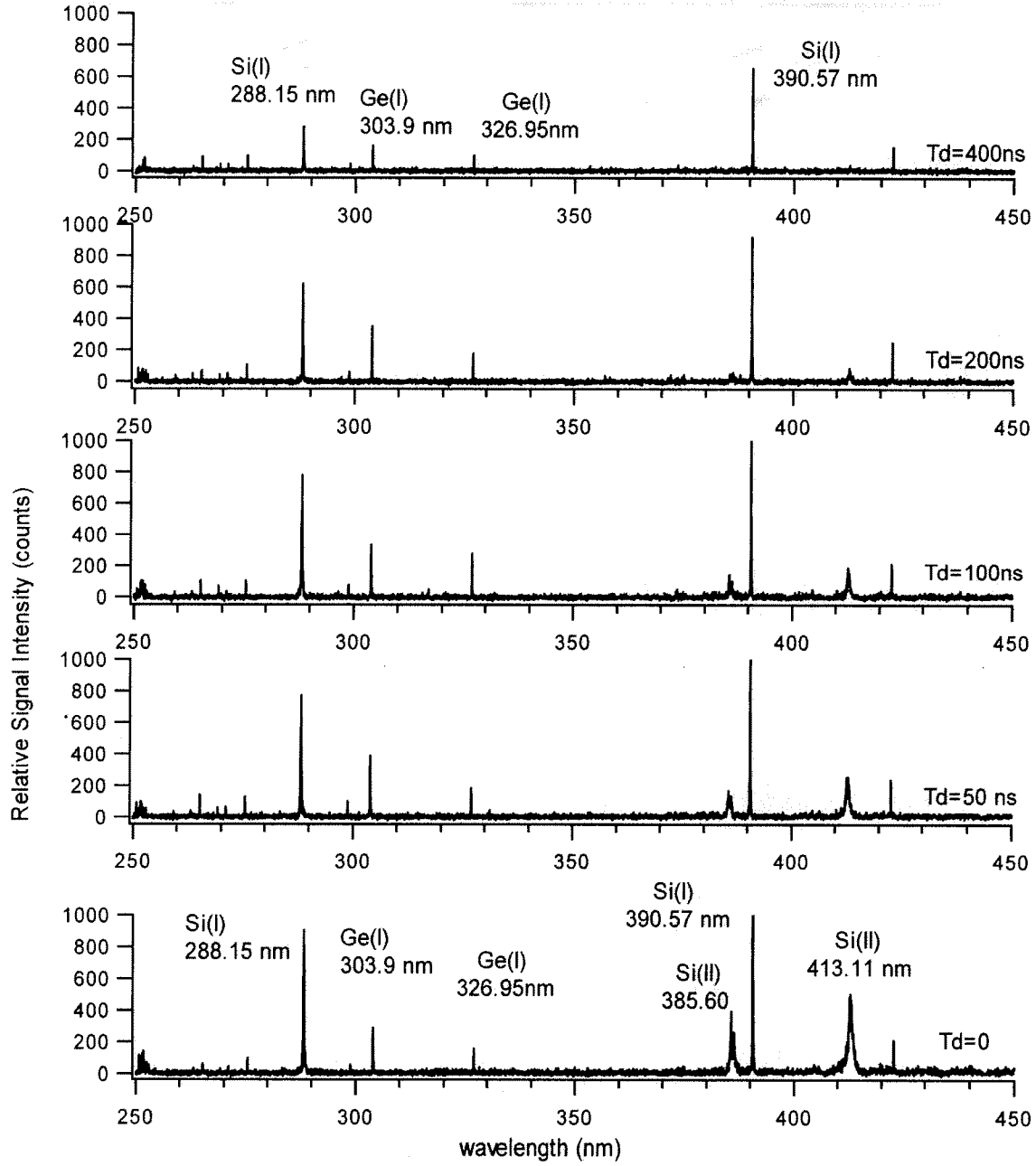
3.1. LIPS Spektral Analiz Optimizasyon Çalışmaları:

3.1.1. Zamansal çözünürlük (Time resolution) ölçümleri:

Zamansal çözünürlük çalışmaları, slit üzerine odaklanan plazma emisyonunun 303.9 nm deki atomik Ge sinyalinin maksimum olduğu zaman aralığını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, plazmanın oluşumundan ölümüne kadar geçen değişik zamanlarda (T_d =delay time) örneklemeler yapılmıştır. $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ekim dozlu Ge ekilmiş silikon oksit yüzeyinin, 0, 50, 100, 200 ve 400 ns'lerdeki zamansal çözünürlük spektrumu Şekil 4. de verilmektedir. Bu ölçümlerdeki data toplama süresi 1 mikrosaniye olarak seçilmiştir.

Şekilden de görüleceği gibi, ionic emisyonlar (Si 385.6 nm ve 413.11 nm) plazmanın erken zamanlarında yüksek şiddette gözlenip, ilerleyen zamanlarda şiddetleri azalmakta iken, atomik Ge emisyonu (303.9 nm ve 326.95 nm) plazma oluşumundan sonra 100 ns içerisinde maksimum sinyal şiddetine ulaşmaktadır. Bu

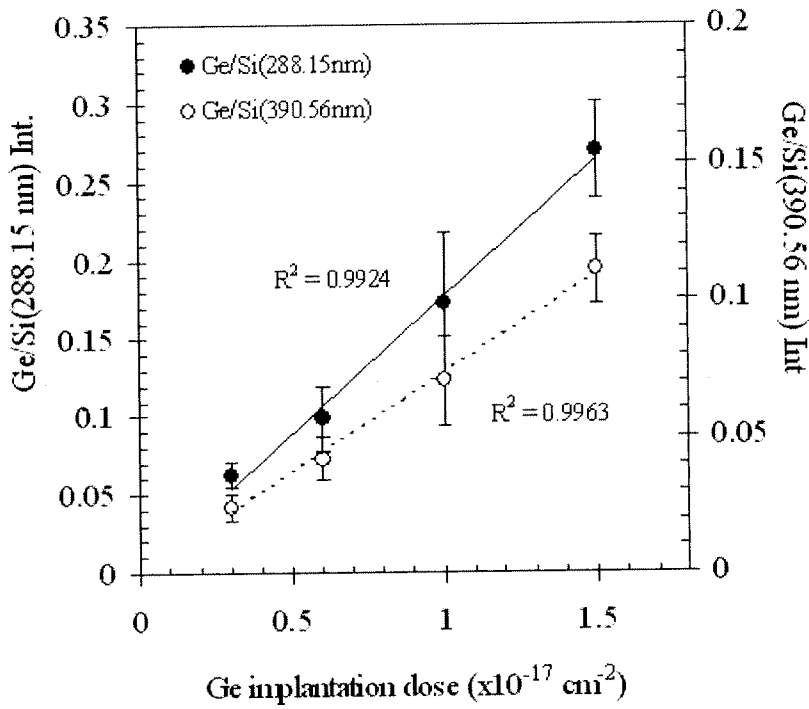
sebeple ölçümlerde, maksimum Ge sinyalinin gözleendiği 90 ns gecikme süresi kullanılmıştır.



Şekil 4. Ge ekilmiş örneklerin değişik geciktirme zamanlarında, T_d , alınmış zamansal çözünürlük spektrumu. Aralık genişliği, T_g , olarak 1 μ s kullanılmıştır.

3.1.2. Ge Büyüme eğrileri (Growth Curves):

Germanyum sinyal şiddetinin ekim dozu ile olan ilişkisi, 4 değişik ekim dozundaki örnekler üzerinde, Ge sinyalinin, (303.9 nm), en şiddetli gözlenen 2 silikon sinyaline (Si 288.15 nm ve 390.56 nm) normalize edilerek incelenmiştir. Ge konsantrasyonuna oranla matriks içersinde oldukça yüksek miktarda bulunan Silikonun line emisyonları, self-absorbe olmadıkları takdirde, örnek içersinde bir internal standard görevi görmektedirler. Şekil 5. Silikon emisyonlarına normalize edilmiş Ge emisyonlarının ekim dozlarına karşı çizilmiş büyüme eğrilerini göstermektedir.

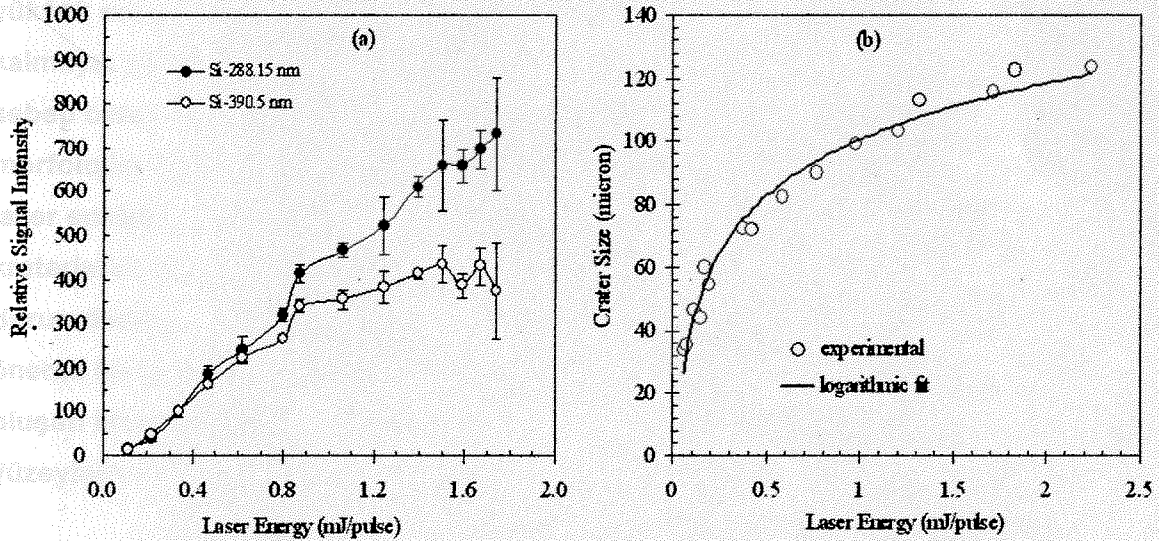


Şekil 5. Ge (303.9 nm) sinyalinin Silikon 288.15 nm ve 390.5 nm sinyaline normalize edilmiş büyüme eğrileri.

Şekildeki her nokta implante edilmiş bölgenin merkezinde 10 değişik noktadan alınan ölçümlerin ortalamasını göstermektedir. Şekilden de görüleceği gibi, normalize Ge şiddeti (her iki silikon emisyonu içinde) artan ekim dozuyla doğrusal bir şekilde artış göstermektedir. Yüksek regression sabitleri ve %10-%25 arasında değişen göreceli standard sapma değerleri LIPS'in iyon ekilmiş yüzeylerin yarı-kantitatif analiz metodu olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

3.1.3. Lazer puls enerjisinin Sinyal Şiddeti ve Krater boyutu üzerindeki etkisi:

Nanosaniye lazer ışını örnek yüzeyine odaklandığında, örnek tarafından absorblanan lazer enerjisi örneği ısıtarak önce erime daha sonra buharlaşma sıcaklığına getirir. Eriyen malzeme lazerin yüksek güç yoğunluğu etkisi ile yüzeyden patlamayı andıran bir etki ile koparılır ve oluşan plazma yüksek bir basınçla lazer ışığının geliş yönüne doğru genişler (shock wave)(AMORUSSO, 1999). Bu genişleme sırasında enerjisini ışık emisyonu şeklinde kaybederken örneğe has sinyal emisyonları gözlenir. Yüzeyden koparılan malzemenin miktarı ve dolayısı ile sinyal şiddeti büyük bir oranda uygulanan lazer enerjisine bağlıdır. Şekil 6. (a) ve (b), silikon yüzeyine gönderilen değişik enerjilerdeki lazer pulslarının sinyal şiddeti ve krater boyutu üzerindeki etkisini, sırası ile, göstermektedir.



Şekil 6. Lazer enerjisinin sinyal şiddeti (a) ve krater boyutu (b) ile ilişkisi

Şekil 6.(a) da görüldüğü üzere, sinyal şiddeti her iki silikon emisyonu için artan lazer enerjisi ile artmaktadır, ancak 0.5mJ/pulse lazer enerjisine kadar gözlenen doğrusal artış bu enerjiden sonra sapma göstermektedir. Bu durum, yüksek enerjili lazer pulsları ile oluşturulan plazmalarda oldukça sık gözlenen ve çok bilinen plazma perdelemesi (plasma shielding) (AGUILERA, 1998, RUSSO, 2004) etkisi ile açıklanabilir.

Şekil 6. da elde edilen bulgular 56 μJ – 1.7 mJ arasındaki lazer enerjileri kullanılarak elde edilmiştir. Bu enerji aralığı 10 ns lazer pulsunun odak noktasındaki çapı 43 μm olarak alındığında 0.38 GW/cm^2 – 11.5 GW/cm^2 irradiance değerlerine karşılık

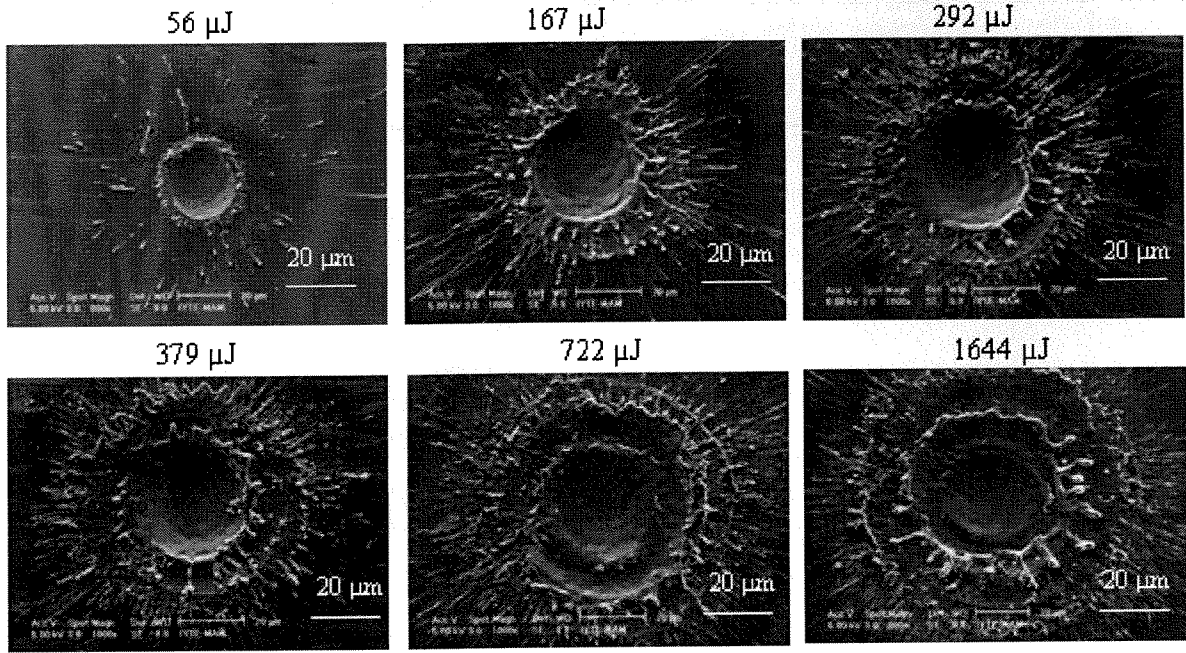
gelmektedir. Lazer ışınının odak noktasındaki çapı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir (VADILLO, 2004).

$$d = 2.44 \cdot \lambda \cdot f / D$$

burada; λ = lazer dalgaboyu (532 nm), f = lens odak uzunluğu (100mm) ve D = lazer ışınının odaklanmadan önceki çapı, (3mm), olarak alınmıştır.

Ayrıca, Şekil 6.(b) de gözlenen lazer enerjisi ile krater boyutu arasındaki logaritmik ilişki, yüzeyden koparılan malzeme miktarı ile sinyal intensitesi arasındaki ilişkiyi açıklamaya yardım eder durumdadır. Düşük enerjilerde gözlenen aşındırılma hızı yüksek enerjilerde plazma perdelemesi etkisi ile azalmakta, krater boyutları doygunluğa ulaşmaktadır.

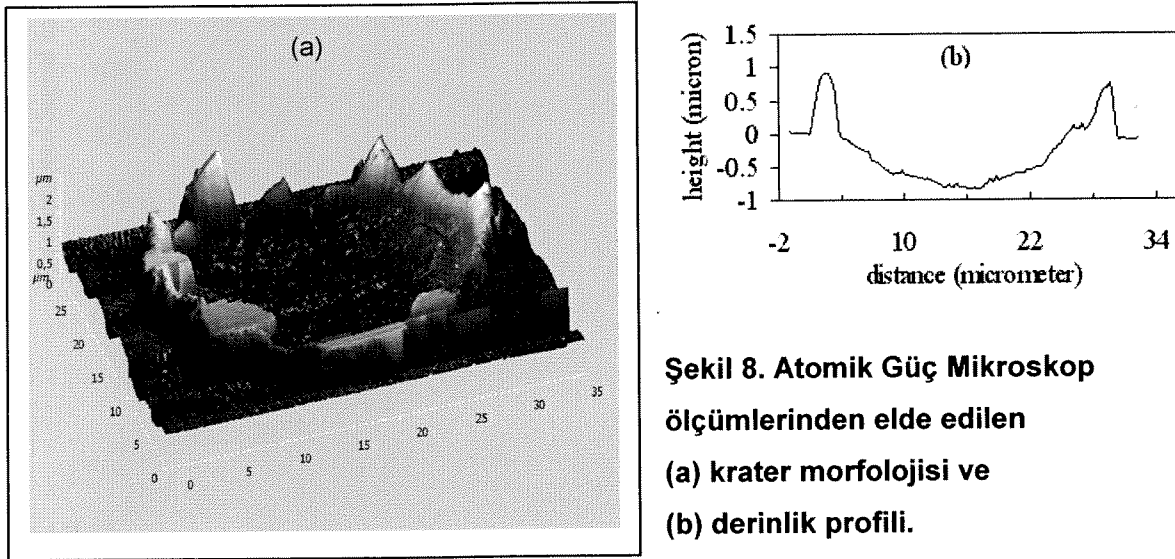
Nanosecond lazerlerin aşındırma mekanizması ve lazer-malzeme etkileşimi çeşitli gruplarca (AMORUSSO, 1999, KORNER, 1996) araştırılmış ve gösterilmiştir ki yüksek enerjili lazer pulsları sadece target yüzeyinden malzeme aşındırmakla kalmayıp yüzeyden kopardığı malzemenin krater kenarlarında katılarak yığılmasına sebep olmaktadır. Şekil 7. de değişik enerjilerdeki lazer pulsları ile açılan kraterlerin morfolojisi SEM resimleri ile görüntülenmiştir. Resimlerden görüleceği gibi, düşük lazer enerjilerinde çevresi temiz kraterler oluşurken, yüksek enerji ile oluşturulan kraterlerin çevresi yüksek oranda erime ve eriyen maddenin saçılması ile kirlenmiş durumdadır. Bu durum, 2-boyutlu lateral analizlerde dikkat edilmesi gereken çok önemli bir husustur. Düşük enerjilerde gerçekleştirilen 2-boyutlu tarama işleminde, oluşan kraterlerin boyutunun küçüklüğü ve krater çevresinin daha temiz oluşu, örnek yüzeyinin daha sık aralıklarla taranmasına olanak sağlar ve lateral resolüsyon artar.



Şekil 7. Değişik lazer enerjilerinde oluşturulan kraterlerin SEM görüntüleri

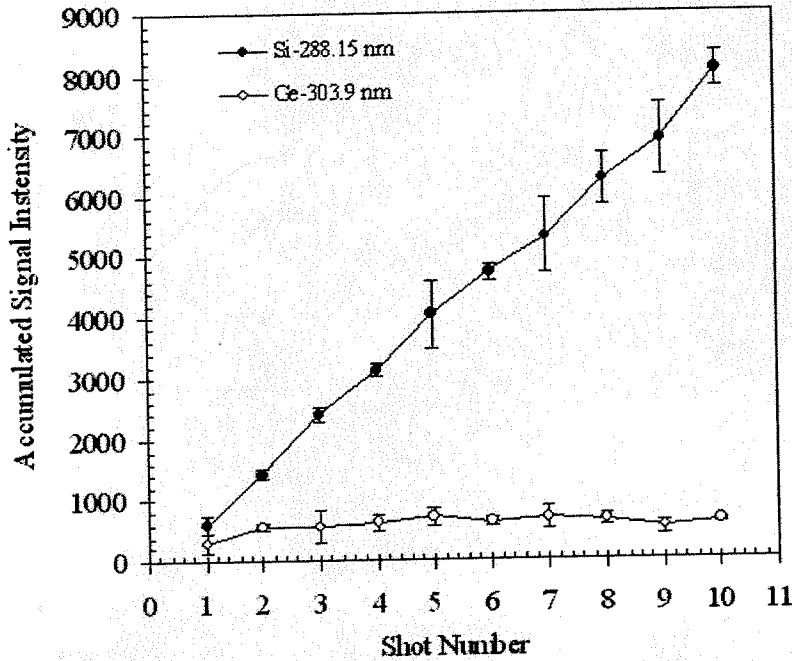
3.2. Derinlik analizi:

Lazer ile oluşturulan kraterlerin derinlik profilleri ve aynı zamanda yüzey topografisi Atomik Güç Mikroskobu, AFM, yardımı ile elde edilmiştir. Şekil 8. (a) ve (b) de 50μJ/puls enerjili tek bir lazer pulsu ile silikon yüzeyinde oluşturulan kraterin topografik resmi ve derinlik profili verilmiştir.



Şekil 8. Atomik Güç Mikroskop ölçümlerinden elde edilen (a) krater morfolojisi ve (b) derinlik profili.

Oluşan kraterin çapı 33µm ve derinliği en uç noktasında 800 µm olarak belirlenmiştir. LIPS ile derinlik analizlerinde lazer enerjisini düşürüp yüzeyi daha ince tabakalar halinde aşındırarak derinlik çözünürlüğünü artırmak mümkündür. Ancak düşük enerjilerde matriks içersinde düşük konsantrasyonlarda bulunan maddelerin tayini de güçleşir. Bu sebeple LIPS ile yüzey analizlerinde en önemli nokta mikron büyüklükde lazer spotlarla yüksek çözünürlük sağlanırken incelenecek maddenin hassasiyet sınırlarının yakalanmasıdır. Bu çalışmada 50 µJ lazer enerjisi, kurulan optik sistem konfigürasyonunda, LIPS sinyalinin gözlenebildiği en düşük lazer enerjisi olup, daha düşük enerjilerde Ge sinyali gözlenememesinden dolayı sistemin derinlik çözünürlüğü 800 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, 200 nm kalınlıkta silikon oksit tabakası içersine ekilen Ge iyonlarının tek bir lazer pulsu ile analiz edildiğini, aynı noktaya gönderilen ikinci lazer pulsunun bulk silikonu örnekeleyeceğini göstermektedir. Şekil 9. da Si ve Ge için verilen LIBS spektral data bu görüşü doğrulamaktadır. Aynı noktaya gönderilen değişik sayıda lazer pulslarından açığa çıkan spektral emisyon şiddetleri toplanıp lazer puls sayısına göre grafiği çizildiğinde Silikon sinyali artan puls sayısı ile artarken, Ge sinyali 2. puls dan sonra değişim göstermemiştir. Buda tüm Ge iyonlarının derinlemesine ilk lazer pulsununla örneklendiğini göstermektedir

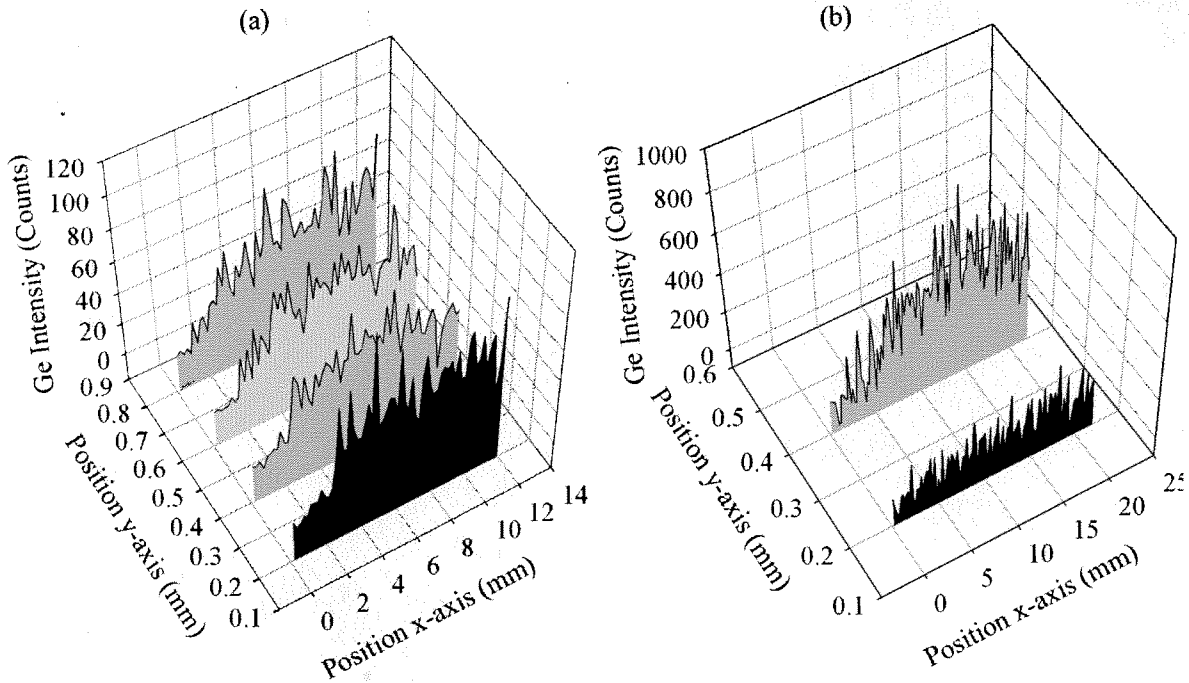


Şekil 9. Aynı noktaya gönderilen değişik lazer pulslarından elde edilen toplu sinyal şiddetinin (Si-288.15 ve Ge-303.91nm) lazer puls sayısına göre değişimi.

3.3. Lateral Analiz, 2-D Analiz:

LIPS ile yapılan 2-boyutlu yüzey analizlerinde yüksek lateral çözünürlük, lazer ışınının örnek yüzeyinde olabilecek minimum büyüklükte odaklanması ile sağlanır. Buda düşük odak uzunluklu lenslerin kullanımını ve LIBS sinyali gözlenebilecek düşük lazer enerjilerinde çalışmayı gerektirir. Düşük enerjilerde örnekleme yapmak yüksek çözünürlük sağlarken, tayin edilebilme sınırlarını zorlayabilir. Dolayısı ile bu optimize edilmesi gereken bir durumdur. Şekil 10.(a) ve (b) de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Ge ekim dozlu silikon yüzeyinin sırası ile 250 $\mu\text{J/puls}$ ve 69 $\mu\text{J/puls}$ lazer enerjilerinde alınmış 3-boyutlu lateral analiz grafikleri verilmektedir.

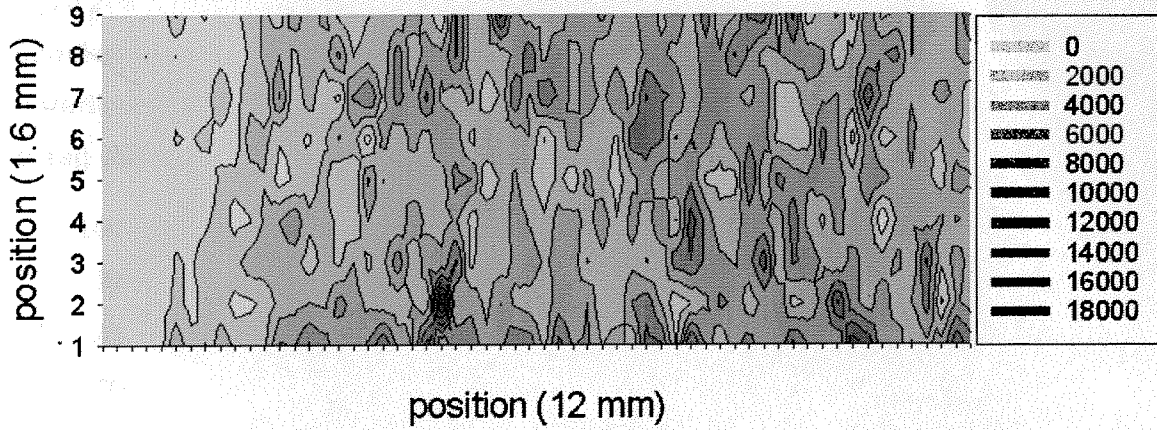
Şekil 10.(a) da verilen grafik, örnek yüzeyinin 4 sıra boyunca(y-ekseni), kenardan (ekim olmayan bölge) başlayarak örneğin ortalarına (ekilmiş bölge) doğru 200 μm aralıklarla taranması (x-ekseni) sonucu elde edilen spektrumlardan, Ge sinyalinin pozisyona karşı çizilmesi sonucu elde edilmiştir. Her bir x-ekseni boyunca 60 noktadan spektrum alınmış, sonuçta 1.2x0.8 mm lik bir alan içerisinde 240 adet spektrum Ge sinyali için analiz edilmiştir.



Şekil 10. Silikon oksit yüzeyinde 2-D Germanyum dağılımının 3-boyutlu gösterimi.

(a) 250 μJ puls enerjisi, 200 μm örnekleme aralığı (x:y) yönünde, (b) 69 μJ puls enerjisi, 50 μm örnekleme aralığı,

Şekil 10.(b) de 69 $\mu\text{J}/\text{puls}$ gibi düşük enerjili lazer pulsaları, oluşan kraterler birbirleri ile çakışmayacak şekilde, örnek yüzeyinin 50 μm aralıklarla taranmasına olanak sağlamıştır. Şekil 10.(b) de önde koyu renkli dağılım, silikon oksit yüzeyinin ekim yapılmamış bölgesindeki, arkadaki dağılım ise ekim yapılmış bölgedeki Ge dağılımını göstermektedir. Düşük enerjide yapılan analizlerin sinyal şiddetinin düşük olması sebebi ile S/N oranlarının yüksek olduğu gözlenmekle beraber, her iki enerjide de Ge iyonunun örnek yüzeyindeki lateral dağılımı açıkça gözlenmektedir. Sonuç olarak kurulan LIPS sisteminin varolan optiksel konfigürasyondaki lateral çözünürlük 50 μm olarak belirlenmiştir. Şekil 11. de aynı örneğin 12 mmx 1.6 mm lik silikon oksit yüzeyinde 2-boyutlu Germanyum dağılımı kontur grafiği olarak gösterilmiştir. Koyu renkli bölgeler yüksek Ge konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 11. Silikon oksit yüzeyinde 2-boyutlu Germanyum dağılımının kontur grafiksel gösterimi

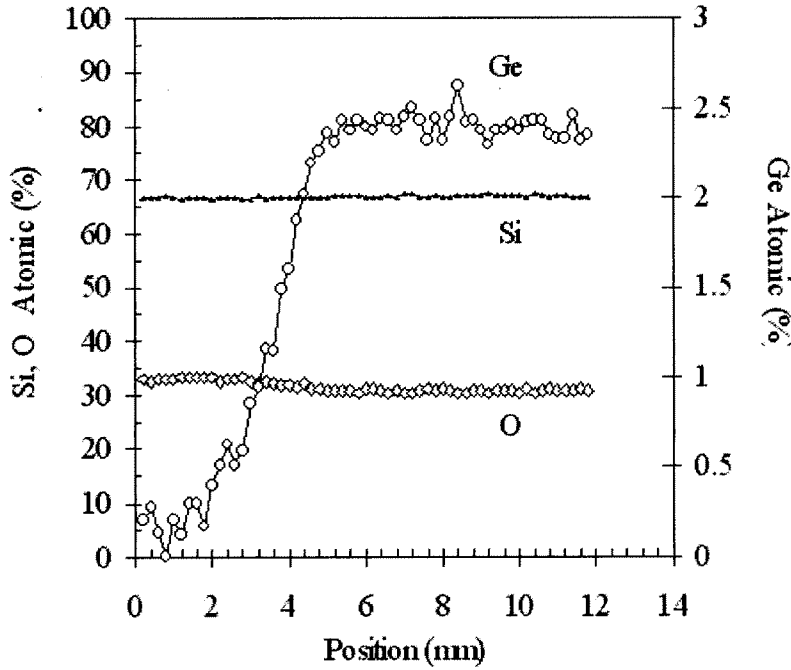
3.4. SEM-EDX Ölçümleri ile lateral analiz:

Ge, O ve Si atomik yüzdeleri, 3.00×10^{16} ile 1.50×10^{17} Ge iyon/ cm^2 arasındaki değişik ekim dozlu örnekler için, SEM-EDX kullanılarak elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 2. de listelenmiştir. Tablodan görüleceği üzere silikon ekilmiş yüzeylerdeki Ge konsantrasyonu, ekim dozuna bağlı olarak 1.5 % den 5.3 % 'e kadar değişen oranlarda bulunmaktadır. Ge yüzdesinin ekim dozuna karşı grafiği çizildiğinde büyüme eğrisinin regression sabiti $R^2=0.948$ olarak elde edilmiştir.

Tablo 1. Ge, Si ve O atomlarının değişik ekim dozlarındaki yüzdeleri (atomik). Sonuçlar her bir doz için 5 örnekleme için ortalama değeridir.

Implantation dose	Atomic % Oxygen	Atomic % Germanium	Atomic % Silicon
3.00E+16	32.77	1.58	65.64
6.00E+16	30.77	2.36	66.87
1.00E+17	37.87	4.49	57.64
1.50E+17	32.56	5.27	62.18

LIPS'in 2-boyutlu spektral analiz kapasitesinin daha detaylı araştırılması için silikon oksit yüzeyine ekilmiş Ge iyonlarının kompozisyon dağılımı SEM-EDX ile lateral analiz yapılarak (line scan) incelenmiştir. Bu iş için, aynı LIPS ölçümlerinde olduğu gibi, örneğin kenarından (ekim olmayan bölgeden) başlanmak sureti ile ekilmiş bölgeye doğru 200 µm aralıklarla örnek yüzeyi taranmış ve 60 değişik noktadaki Ge, Si ve O yüzdeleri belirlenmiştir. Tarama sonucu elde edilen atomik yüzdeler Şekil 12. de gösterilmektedir. Sonuçlar $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ekme dozlu örnekte elde edilmiştir. Şekil 12. de sağ dikey eksen Ge, sol eksen ise Si ve O atomik yüzdelerini göstermektedir.



Şekil 12. Tek boyutlu SEM-EDX analizi. $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ekme dozlu örnek, kenardan ortaya ekilmiş bölgeye doğru taranmıştır).

Şekildende görüleceği üzere, Ge iyon dağılımı $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ekme dozlu örnek için kenardan ortaya 0.5-2.8% arasında değişmektedir. Bu oranların en düşük dozlu, 3×10^{16}

cm^{-2} örnek için 0.2-1.58% arasında olduğu hesaplanmıştır. Sonuç olarak LIPS'in 0.2% oranlarında Ge ekilmiş yüzeylerin 2-boyutlu analizlerinde, yarı-kantitatif bir metod olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.

LIPS ile SEM-EDX lateral analizleri kıyaslanırken dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta da analiz süresidir. Şekil 12. deki tek boyutlu EDX ölçümlerinde her bir nokta en az 15 saniyelik bir okuma süresi sonucu elde edilmiş ve toplam analiz süresi yaklaşık 3 saat sürmüştür. Bu işlemin 2-boyutlu yapılması durumunda analiz süresi tüm bir günü alabilirdi. Buna karşılık, LIPS spektral ölçümleri ile yapılan 2-boyutlu analiz, 8 sıra ölçüm için yaklaşık yarım saat sürmüştür. LIPS ile 2-boyutlu spektral analizler, EDX'e göre çok daha hızlı, hassas ve doğru bir şekilde gerçekleştirilebilir.

4. Sonuç

Bu proje kapsamında İYTE-Kimya bölümünde bir Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisinin tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK ve İYTE destekli bu proje kapsamında tamamı satın alınan parçaların birleştirilmesi ile oluşturulan bu sistemin katı yüzey analizlerinde uygulanabilirliği, ODTÜ'de iyon ekim metodu ile hazırlanan Ge ekilmiş yüzeyler üzerinde gösterilmiştir.

3.00×10^{16} ile 1.50×10^{17} arasında iyon ekilmiş değişik ekim dozlarındaki örnekler üzerinde, 50 μm lateral ve 800 nm derinlik çözünürlüğünde yüzey karakterizasyonu yapılabilirliği gösterilmiştir.

Ayrıca, EDX ölçümleri ile LIPS sisteminin 0.2% Ge iyon konsantrasyonlarında analiz yapabilen yarı-kantitatif bir metod olduğu, 2-boyutlu taramalı analiz işlemlerinde LIPS tekniğinin EDX lateral analizlerine kıyasla çok daha hızlı, hassas ve doğru bir metod olduğu gösterilmiştir.

Derinlik profillemesi çalışmalarında istenilen resolüsyona ulaşamamakla beraber, derinliği bilinmeyen bir örneğin derinlik bilgisinin LIPS spektral ölçümler sonucu elde edilebileceği gösterilmiştir.

Rodriguez,
Rodriguez

Rimón E.,
(1998).

Romero D.,
in photonics
Spectrum.

5. Referanslar:

Amorusso S., Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R., Characterization of laser ablation plasmas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32 (1999) R131-R172.

Aguilera J.A., Aragon C., Penalba F., Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis, *Appl. Surf. Sci.*, 127-129 (1998) 309-314.

Bette H., Noll R., High speed laser-induced breakdown spectrometry for scanning microanalysis, *J. Phys.D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1281–1288.

Cabalin L.M., Laserna J.J., " Surface Stoichiometry of manganin coatings prepared by pulsed laser deposition as described by Laser-Induced Breakdown Spectrometry", *Anal. Chem.*, 73, 1120-1125, 2001.

Cravetchi I.V., Taschuk M., Tsui Y.Y., Fedosejevs R., " Scanning microanalysis of Al alloys by laser-induced breakdown spectroscopy ", *Spectrochimica Acta, Part B*, 59, 1439-1450, (2004).

Korner C., Mayerhofer R., Hartmann M., Bergmann H.W., Physical and Material aspects in using visible laser pulses of nanosecond duration for ablation, *Appl.Phys. A*, 63 (1996) 123-131.

Lucena P., Laserna J. J., " Three dimensional distribution analysis of platinum, palladium and rodium in autocatalytic converters using imaging-mode laser-induced breakdown spectroscopy", " *Spectrochimica Acta, Part B*, 56, 177-185, (2001).

Marstein E. S., Gunnæs A.E., Serincan U., Turan R., Olsen A., Finstad T. G., Nanocrystal and nanocluster formation and oxidation in annealed Ge-implanted SiO₂ films, *Surface and Coatings Technology*, 158-159, 544-547, (2004).

Mateo M. P., Cabalin L. M., Laserna J. J., " Chemical Imaging using microline laser ablation: Performance Comparison of Gaussian and Flat Top lasers", *Appl. Spectrosc.*, 57(3), 343-348, 2003.

Radivojevic I., Haisch C., Neissner R., Florek S., Becker-Ross H., Panne U., Microanalysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet, *Anal. Chem.* 76 (2004), 1648-1656.

Radziemski L.J., Cremers D.A., *Laser Induced Plasmas and Applications*, ed. by L.J. Radziemski, D.A Cremers ,Marcell Dekker, New York ,(1989).

Rimini E., *Ion Implantation Basics to Device Fabrication*, Kluwer Academic Publishers, (1995).

Romero D., Laserna J. J., " Surface and tomographic distribution of carbon impurities in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13:557-560, (1998)

Russo R.E., Mao X.L., Liu C., Gonzales J., Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1084-1089.

Serincan U., Aygun G., Turan R., Spatial distribution of light-emitting centers in Si-implanted SiO₂, *J. Lumin.* 113 (2005) 229-234.

Vadillo J.M., Laserna J.J., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications, W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), Cambridge University Press, 2006, pp. 254-282.

Vadillo J. M., Laserna J. J., " Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool", *Spectrochimica Acta, Part B*, 59, 147-161, (2004).

Yalcin S., Tsui Y. Y, Fedosejevs R., "Images of femtosecond laser plasma plume expansion into background air ", *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33(2), 482-483, (2005).

Yalcin S., Kirkwood S.E., Tsui Y.Y, Fedosejevs R., "Depth profiling by femtosecond LIBS", presented at the 2nd Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy, EMSLIBS(2003), 30Sept-3October 2003, Crete, Grece.

Yalcin S., " Spectroscopic Characterization of Laser Produced Plasmas and Investigation of Physical Plasma Parameters", Doktora Tezi, July, ODTÜ(1995).

Yalcin S., Crosley D.R., Smith G.P., Faris G.W., "Spectroscopic Characterization of Laser Produced Plasmas for In-Situ Toxic Metal Monitoring", *Journal of Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol.13, Number 1, 51-61, (1996).

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 105T134
Proje Başlığı: Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi ile İyon Ekilmiş Yüzeylerin 3-Boyutlu Karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yürütücü: Doç. Dr. Şerife Yalçın Araştırmacı: Prof. Dr. Raşit Turan Bursiyer: Sabiha Örer
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Gülbahçe-URLA 35430 İzmir
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gülbahçe-URLA 35430 İzmir
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: . 01-01-2006 - 31-12-2007
Öz : Bu çalışmada, bir Lazer Oluşturmalı Plazma Spektrometresinin, LIPS, iyon ekilmiş katı yüzeylerin spektrokimyasal analizleri için tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, bir Nd: YAG lazerinin 532 nm'deki ikincil harmonik ışması örnek yüzeyinde plazma oluşturmak için kullanılmıştır. Plazmadan açığa çıkan atomik emisyon, Eşel tipi bir spektrograf ve şiddetlendirilmiş bir CCD detektör, ile uzamsal ve zamansal olarak incelenmiştir. LIBS spektral verileri, 10^{16} - 10^{17} cm ⁻² iyon konsantrasyonlarında iyon ekleme metodu ile silikon oksit yüzeyine ekilmiş Ge iyonlarının iki boyutlu (2-D) elemental kompozisyon dağılımının % 0,5 (atomik) den daha az miktarlarda tayin edilebileceğini göstermiştir. Kurulan LIBS sisteminin 50µm yüzeysel ve 800 nm derinlik çözünürlüğünde hızlı bir yarı-kantitatif analiz metodu olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi, yüzey analizi, Ge-ekilmiş silikon oksit, lateral analiz
Projeden Yapılan Yayınlar: 1. S.Örer, R.Turan, Ş.Yalçın, <i>2-D Analysis of Ion Implanted Surfaces by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i> , submitted to Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Nov 2007.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 105T134
Proje Başlığı: Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi ile İyon Ekilmiş Yüzeylerin 3-Boyutlu Karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yürütücü: Doç. Dr. Şerife Yalçın Araştırmacı: Prof. Dr. Raşit Turan Bursiyer: Sabiha Örer
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Gülbahçe-URLA 35430 İzmir
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gülbahçe-URLA 35430 İzmir
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01-01-2006 - 31-12-2007
Öz : Bu çalışmada, bir Lazer Oluşturmalı Plazma Spektrometresinin, LIPS, iyon ekilmiş katı yüzeylerin spektrokimyasal analizleri için tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, bir Nd: YAG lazerinin 532 nm'deki ikincil harmonik ışınması örnek yüzeyinde plazma oluşturmak için kullanılmıştır. Plazmadan açığa çıkan atomik emisyon, Eşel tipi bir spektrograf ve şiddetlendirilmiş bir CCD detektör, ile uzamsal ve zamansal olarak incelenmiştir. LIBS spektral verileri, $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ iyon konsantrasyonlarında iyon ekleme metodu ile silikon oksit yüzeyine ekilmiş Ge iyonlarının iki boyutlu (2-D) elemental kompozisyon dağılımının % 0,5 (atomik) den daha az miktarlarda tayin edilebileceğini göstermiştir. Kurulan LIBS sisteminin 50µm yüzeysel ve 800 nm derinlik çözünürlüğünde hızlı bir yarı-kantitatif analiz metodu olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi, yüzey analizi, Ge-ekilmiş silikon oksit, lateral analiz
Projeden Yapılan Yayınlar: 1. S.Örer, R.Turan, Ş.Yalçın, <i>2-D Analysis of Ion Implanted Surfaces by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i> , submitted to Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Nov 2007.