

YENİ BİR PULS LASER DEPOZİSYON (PLD) SİSTEMİ TASARIMI, ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

Hamdi Şükür KILIÇ^{1,2} Haziret DURMUŞ¹

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya Türkiye

²Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Konya Türkiye
hamdisukurkiloc@selcuk.edu.tr, hdurmus@selcuk.edu.tr

Özet

Puls laser depozisyon (PLD) tekniği, ince film ve çok tabakalı yapılar üretmek için oldukça basit ve çok yönlü-esnek bir sistemdir. PLD sistemi kullanılarak, malzeme yapay olarak ince bir tabaka haline getirilmektedir. İnce tabaka haline getirilen malzemenin özellikleri tabaka kalınlıklarına bağlı olarak değişmektedir. İnce film üretiminde, ablasyonla elde edilen demetin özellikleri, film yapısı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişki oldukça önemlidir. PLD tekniği kullanılarak ince film üretiminde, ince film özelliklerinin laser güç yoğunluğu, dalgaboyu, numune ve alt tabaka sıcaklıkları ve sistem geometrisine oldukça bağlı olduğu çok iyi bilinmektedir. Oldukça üstün özellikleri nedeniyle PLD tekniği ince film üretiminde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. PLD, özellikle erime ve buharlaşma noktası çok yüksek olan, ısı yöntemlerle buharlaştırılması çok zor olan metalik malzemelerin buharlaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bor, renyum, tantalyum, titanyum gibi erime ve buharlaşma noktaları çok yüksek olan malzemelerin bu metolla işlenmesi oldukça üstün özellikler ortaya koymaktadır. Bu çerçevede aşırı sert ince tabakaların üretimi oldukça önem kazanmaktadır. Bu nedenle bu tür malzemelerin PLD yöntemi ile işlenmesi, özellikle Puls Laser Ablasyon ve Depozisyon (PLAD) yöntemi ile ince film üretiminde oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Bu çalışmada, grubumuz tarafından üretilen PLD sisteminin detayları ile tanıtılmasının yanı sıra elde edilen bazı önemli sonuçları ortaya konacaktır.

Anahtar Kelimeler: Puls Laser Depozisyon, PLD, İnce Film, Reaktif PLD

A NEW PULSED LASER DEPOSITION (PLD) SYSTEM DESIGN, PRODUCTION AND APPLICATIONS

Abstract

Pulsed laser deposition (PLD) is simple and highly versatile tool for thin-film and multilayer production. By using PLD, materials have been artificially transformed into thin layers. The materials properties are changed by their thickness when they transformed into layered structure. In thin film deposition, the relationship between plume properties, film structure and mechanical characteristics are very important. In the thin film production using PLD technique, it is well known that the thin film characteristics are strongly depended on the cumulative influence of the laser power density (fluence), wavelength, temperatures of target sample and substrate and geometry of the sistem. PLD technique has been widely used in thin film preparation because of its excellent properties. PLD technique has been effectively used for the metallic materials whose melting and evaporation points are high and evaporation of them are quite difficult to process by thermal processes. The materials having high melting and evaporation points such as boron, rhenium, tantalum, titanium gain superior properties when it is processed by PLD. In this point of view, the production of ultra hard material surfaces become very important task. In this case, PLD processing of these kind of materials, especially Pulse Laser Ablation and Deposition (PLAD) technique has introduced very successful results in the production of the thin film. In this work, some important results will be introduced as well as introduction of PLD system produced by our group.

Keywords: Pulsed Laser Deposition, PLD, Thin Film, Reactive PLD

1. Giriş

Puls Laser Ablasyon (PLA), oldukça basit, çok yaygın kullanım alanı bulan, esnek ve geniş bir malzeme yüzeyini işleme kabiliyeti olan ve ince film depozisyonunda malzeme kaynağı olarak kullanılan güçlü bir deneysel tekniktir. Laser Ablasyon (LA) ince filmlerin depozisyonu için kullanıldığında ince film depozisyon süreci, *Pulsu Laser Depozisyon* (PLD) olarak adlandırılmaktadır.

PLD tekniğindeki önemli adımlardan birisi LA sürecidir ve Laser Ablasyon/Depozisyon (LAD) tekniği düşük laser akıları (10^7 - 10^8 Wcm⁻²) kullanılarak gerçekleştirilebilen bir uygulamadır [1, 2]. Bu durumda, PLD tekniği hedefin verimli bir şekilde buharlaştırılmasını sağlayacak, stokiyometrik ince film depozisyonunu gerçekleştirebilecek ve üniform filmler sentezlenecek şekilde geliştirilmiştir [3].

PLD, 1987 yılında yüksek sıcaklıkta Tc super iletken ince film üretilmesinden sonra oldukça yoğun bir ilgi toplamıştır. Daha sonraları, PLD tekniği, epitaxy kalitesinde kristalimsi ince filmler üretmek üzere çalışılmıştır. PLD tekniği kullanılarak büyütülen seramik oksitler, nitrit filmler, metalik çoklu tabakalar ve çeşitli süper örgüler ortaya konmuştur. Daha sonraki gelişmeler ışığında, PLD kullanılarak nanotüplerin [4], nanotozların [5] ve kuantum nokta yapıların [6] sentezlenmesi rapor edilmiştir. Tekrarlamalı olarak üretilebilirlik ve geniş alan ölçeklendirme [7] çalışmaları dikkat toplamaya başlamıştır. PLD, LA sürecinin devamında ablasyon yoluyla sökülen malzemelerin bir alttabakada kontrollü bir şekilde toplanması sonucunda ince film oluşturma işlemi olarak tanımlanabilir. Literatürde, PLD yerine Laser-Sputter Deposition (LSD), Pulsed Laser Evaporation (PLE), Laser-Induced Flash Evaporation (LIFE) tanımlamaları da kullanılmaktadır. PLD tekniği tek bir hedef malzeme kullanılarak çok bileşenli stokiyometrik film üretmek için de kullanılabilir [2].

Diğer taraftan, PLD diagnostikleri çeşitli çalışmalarla üretilen farklı YBa₂Cu₃O [8], silikon [9], YBCO ve NiTi [10], süperiletken ve ferroelektrik ince filmler [11] için gerçekleştirilen çalışmalarla detaylıca ortaya konulmasının yanı sıra, PLD kullanılarak geniş alanların kaplanması [12], bor nitrit (BN) [13], kübik bor nitrit (c-BN) [14], bor ince filmler [15], karbon [16], iletken elmas film [17], ince film transistörler [18], seramik ince süperiletken filmler [19], yarıiletken filmler [20] ve ferroelektrik filmlerin [21] büyütülmesi çalışmaları ortaya konmuştur.

Üretilen bu sistem, ekibimiz tarafından tasarlanmış, bazı kısımları yerli sanayi altyapısı kullanılarak üretilmiş, bazı kısımları satınalma yoluyla temin edilmiş ve gerekli birleştirme çalışmaları gerçekleştirilerek üretilmiştir. Ülkemiz genelinde çok az sayıda bilim kuruluşunun alt yapısında mevcut olan bu sistem Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü altyapısına kazandırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. İnce Film Üretimi

İnce film depozisyonu nanometre ile mikrometre kalınlıklarında oluşturulan bir ince malzeme filminin bir alt tabaka veya daha önce depozit edilmiş tabaka üzerine depozisyonundan ibarettir. İncelik elbetteki relatif bir kavramdır ve ince filmin kalınlığı fiziksel uygulamaların özelliklerini de değiştirmektedir. Bu noktada ince film kalınlığının belirlenmesi oldukça önemli bir konu olarak görülmelidir. Bazı depozisyon teknikleri, ince film çökeltme süresince kalınlık ölçümü yapmaktadır, bazı teknikler ise tek bir atomik tabakanın çökelttilmesini hedeflemektedir. İnce film tekniği, yansıtıcı ve anti-yansıtıcı kaplamalar elde etmek amaçlı optik kaplamalarda, yalıtkan, yarı iletken ve iletken elektronik devre elemanlarının üretimi gibi birçok önemli uygulamalarda oldukça faydalı bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır.

Depozisyon tekniği *Kimyasal Depozisyon* ve *Fiziksel Depozisyon* Tekniği olarak iki ana kategoriye ayrılmaktadır ve bunlar kimyasal ve fiziksel depozisyon teknikleridir. Fiziksel depozisyon tekniğinde, termal ve elektron demeti buharlaştırıcıları kullanılmaktadır. Küçük bir spotu buharlaştırmak amacıyla özellikle elektron tabancası ile üretilen elektron demetleri de kullanılabilir. Diğer taraftan Sputtering, Pulse Laser Depozisyon (PLD) ve Katodik Ark (arc-PVD) teknikleri de yaygın olarak kullanılan fiziksel ince film depozisyon teknikleridir.

PLD tekniğinde, prekürsor malzeme olarak laser ablasyonu yoluyla katı numune yüzeyinden sökülen buhar kullanılmaktadır. Bu yöntemde katı malzeme üzerine uygun bir geometride odaklanan laser demeti plazma üretmektedir. Bu plazma alttabaka yüzeyine ulaşmadan önce bir gaza dönüşmekte ve yüzeye çökeltme gerçekleşmektedir.

2.2. Laser Ablasyon Mekanizması

Kısa-yoğun laser pulsları yardımı ile yüzeyden madde uzaklaştırma işlemi PLA olarak tanımlanmaktadır. Yüzeyden metal atomları sökme işlemi denge durumundan uzak bir yapıda gerçekleşen bir işlemdir ve termal veya termal olmayan mekanizmalara dayanmaktadır. Dolayısıyla, laser ablasyon terimi sürece iştirak eden temel süreçler içerisinde önemli bir model ortaya koyması bakımından ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. PLA temel olarak termal, fotofiziksel ve fotokimyasal ablasyon şeklinde üç kategoriye ayrılmaktadır. Bu kategorilerden ilki termal (pyrolitik)

ablasyon, laser uyarımlı ısıtma ve buharlaştırmaya dayalı bir süreçtir. İkincisi fotokimyasal (fotolitik) laser ablasyon sistemi, hem direk moleküler ayrışma hem de bozukluk ve safsızlıklar üzerinden dolaylı enerji transferiyle termal olmayan bağ kırılması sistemine dayanmaktadır ve üçüncüsü ise *fotofiziksel* ablasyon sisteminde, termal olmayan uyarımlar doğrudan ablasyon oranını etkiler. Bu sistemde, elektron-deşik çifti, elektronik olarak uyarılmış numuneler, enerji transferinden önce yüzeyi terk eder.

LA tekniği sert, kırılğan ve ısıya duyarlı maddelerin işlenmesinde ve ince film üretiminde oldukça güçlü bir analitik tekniktir. Ablasyon oranı ya puls başına sökülen tabaka kalınlığı ya da puls başına ortalama ablasyon hızıyla belirlenmektedir. Bu nicelik, foton enerjisi, laser akısı, odak noktasındaki demet genişliği, ısı veya optik işleme derinliği, buharlaşma entalpisi, iç basınç gibi parametrelere bağlıdır [2].

2.3. Puls Laser Depozisyon (PLD) Tekniği

PLD metalik, kristalimsi ve hatta kompleks malzemelerin çok katmanlı ince film yapılarını ortaya koyacak üstün özelliklere sahip yeni ve güçlü bir tekniktir. Bu teknik temel olarak vakum çemberi içerisinde tasarlanmış bir hedef numune tutucu ve bir de alttabaka tutucudan ibaret oldukça basit bir yapıya sahiptir. Dışarıdan sisteme bağlanan laser tarafından gönderilen laser pulsları ile katı yüzeyden malzeme buharlaştırılmakta ve bu buhar malzeme alttabaka üzerine depozit edilmektedir. PLD sistemi, çok yönlülük, basitlik ve stokiyometri kontrolü bakımından ince film üretimi için oldukça esnek ve değişken bir teknik olmasının yanı sıra, ince film yapının vakum ortamında üretilmesi nedeni ile safsızlık kirlenmelerinden de oldukça bağımsız bir tekniktir. Dolayısıyla, bu kendine has özellikleri nedeni ile çok çeşitli malzemelerden farklı özelliklere sahip ince film yapılar üretilebilmektedir. PLD sisteminin diğer bir avantajı, foton kaynağı olarak dışardan sisteme adapte edilen laser fotonlarının herhangi bir değişime sebep olmaması nedeni ile depozit edilen ince film yapıların kompozisyonlarının hedef numunelerle aynı olmasıdır.

Sistem temel olarak bir laser sistemi, bir vakum çemberi içerisinde dizayn edilmiş bir hedef ve alttabakadan oluşmaktadır. Hedeften ablasyon yoluyla oluşturulan buhar demeti, alttabaka üzerine yoğunlaşmakta ve ince bir film oluşmaktadır. Homojen bir ablasyon elde edilmesi için hedef homojen bir hızla sürekli döndürülmektedir. Hedef ile alttabaka arasındaki uzaklık, plazma demetinin uzunluğuna uygun olarak ayarlanır

ve bu uzaklık tipik olarak 2-15 cm aralığında ayarlanabilmektedir. Film kalınlığındaki homojenlik alttabaka tutucuyla hedef tutucu birbirine göre bağıl hızlarla döndürülerek sağlanabilmektedir.

2.4. Stokiyometri Transferi

PLD süresince depozit edilen filmin sitokiyometrisi kullanılan hedef numunenin sitokiyometrisine oldukça yakındır veya hemen hemen aynıdır. Bu özellik PLD tekniğinin oldukça üstün bir özelliğidir. Dolayısıyla, tek bir bulk alaşım hedeften sitokiyometrik ince film üretmek mümkündür. Bu durum hedef ve ince film arasında “*stokiyometri transferi*” olarak adlandırılmaktadır özellikle yüksek-sıcaklıkta süper iletkenler, perovskit yapıdaki piezoelektrik ve ferroelektrik malzemelerin, bazı spesifik (sensör, kapasitörler, vb.) uygulamalar için ince film yapılarının büyütülmesinde başarı sağlayan PLD sistemini ilgi çekici hale getirmektedir. Hedef ve alttabaka arasındaki sitokiyometri transferinin tek bir hedef kullanılarak buharlaştırma veya (magnetron) sputter yöntemleriyle sağlanması oldukça zordur, çünkü genelde bileşenlerin kısmi buhar basınçları ve sputter ürünleri bir birinden farklıdır ve bu durum depozit edilen ince film konsantrasyonunun farklı olmasına sebep olmaktadır. PLD sisteminde ise, çoğu malzeme ile hedef ve depozit edilen ince film arasında sitokiyometri transferi elde edilmektedir.

2.5. Reaktif Puls Laser Depozisyon (RPLD) Yöntemiyle İnce Film Üretimi

Ablasyon/depozisyon süreçleri, ya bir vakum ortamında ya da düşük basınçlı bir asal gaz veya reaktif atmosfer şartlarında gerçekleştirilmektedir. Bir asal gaz ortamında oluşturulan ince film depozisyon tekniği, *reaktif puls laser depozisyon (reaktif laser sputtering) (RPLD) tekniği* olarak adlandırılmaktadır. Basit ve ana hatlarıyla dizayn edilmiş olan deney sisteminde uygun bir laser seçimi hedefin özelliklerine bağlıdır ve laser ışını hedef tarafından iyi soğurulmalıdır. RPLD tekniğinde, katı numune yüzeyinden LA yöntemiyle üretilen plazma ile ortama sürülen gaz numunenin reaksiyona girmesinin sağlanması sureti ile elde edilen bileşiklerin alt tabaka üzerine çökeltilmesi ısıtılmış veya soğuk alttabaka üzerine gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Literatürde organometalik ince film yapıların depozisyonu İridyum Nitrit [22], kübik rutenyum nitrit [23], W_3O ve TiO_2 [24], ZrC_xN_{1-x} , TiC_xN_{1-x} , VC_xN_{1-x} [25] için gerçekleştirilmiştir. Ürettiğimiz PLD vakum sistemi, bu tekniğin ortaya konmasına uygun bir geometride üretilmiştir fakat

elde edilen sonuçlar bu çalışmaya dâhil edilmemiştir.

3. Deney Sistemi

3.1. Nanosaniye (ns) Laser Sistemi

Laboratuvarımızda hâli hazırda dört adet laser sistemi mevcut olup, bunların üç tanesi farklı konfigürasyonlarda nanosaniye (ns) pulslar üreten Nd:YAG laserleri, birisi ise femtosaniye (fs) pulslar üreten laser sistemleridir ve detayları farklı çalışmalarda verilmiştir [26]. Bu laser sistemleri sırasıyla, Continuum firması tarafından üretilmiş olan bir Surelite III ve Minilite II laser sistemleri, Quantel firması tarafından üretilmiş olan LSX-213 G2 Laser Ablasyon Sistemi ile birlikte gelen kompakt rezonatörlü pulslu Nd:YAG Laser (CFR and Ultra Series Compact) sistemidir. İyi bilindiği üzere, Nd:YAG laser sistemleri temel dalga boyu olarak 1064 nm olmak üzere sırası ile ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci harmonikleri 532, 355, 266 ve 213 nm dalga boylarında foton üretebilmektedir.

Bu laser sistemleri ile birlikte kullanılan PLD laser ablasyon prosedürü için bütün bu dalgaboylarının kullanılabilme olanağı mevcuttur. Kullanılan sistemdeki laserler 5ns laser pulsları üretmektedir. Üretilen laser demetleri puls başına 0-850 mJ (Surelite III, Continuum) enerji taşımaktadır ve bütün enerji değerleri elde edilebilmektedir. Laboratuvarımızda mevcut laserlerle üretilebilen dalgaboylarında üretilen puls enerjileri liste halinde Tablo 1 ile verilmektedir.

Tablo 1. Laser sistemlerinin ürettiği laser dalgaboyları ve ilgili dalga boylarında üretilebilen maksimum puls enerjileri listelenmektedir.

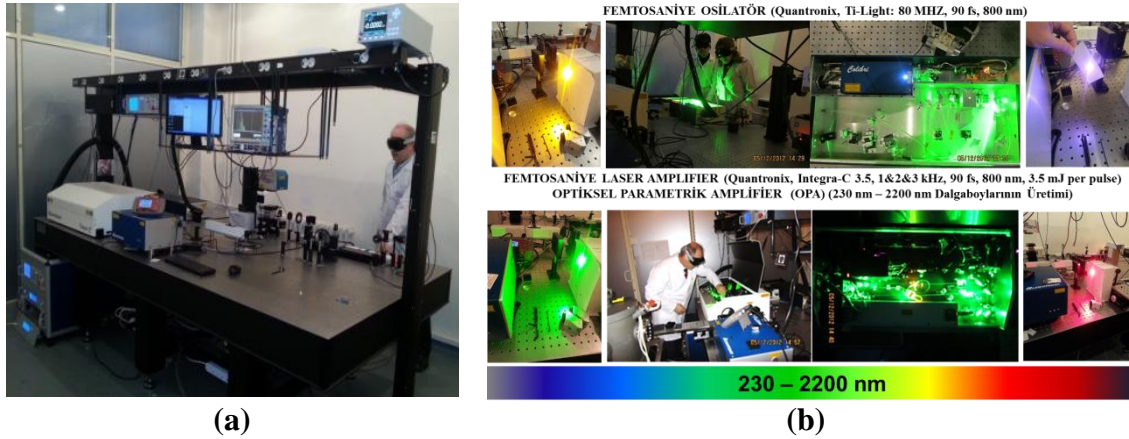
	Temel	2. Harmonik	3. Harmonik	4. Harmonik	5. Harmonik
Dalga boyu	1064 nm	532 nm	355 nm	266 nm	213 nm
Puls Enerjisi	850 mJ	425 mJ	225 mJ	5 mJ	4 mJ
Puls Genişliği	5 ns	5 ns	5 ns	5 ns	5 ns

3.2. Femtosaniye(fs) Laser Sistemi

Selçuk Üniversitesi (İLTEK) İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Hızlı Laser Sistemi Laboratuvarı bir femtosaniye (fs) laser sistemine sahiptir (Şekil 1a). Fs laser sistemi, Ti-Light laser (Quantronix, USA) tarafından pompalanan, bir yükselteç (Integra-C, Quntronix, USA) laser sistemi ile çıkışında 800 nm dalgaboyunda 1-3 kHz tekrarlama oranlarına sahip ve 1 kHz tekrarlama oranında çalıştırıldığında puls başına

3,5 mJ enerji üretebilen bir sistemdir. Ayrıca, Integra-C 3.5 sisteminin çıkışıyla pompalanan ayarlanabilir dalgaboyuna sahip bir Optical Parametric Amplifier (OPA) sistemi (Palitra, Quantronix, USA) mevcuttur. OPA sistemi çıkışında 230 nm ile 2500 nm arasındaki bütün dalgaboyu (Şekil 1b) değerlerinde foton üretme kabiliyetine sahip bir laser sistemidir.

Deneysel sistem, fs laser sistemi, mikroişleme sistemi, z-scan kiti ve PLD sistemlerinden oluşmaktadır. Laser puls enerjisi bir enerji düşürücü kullanılarak kontrol edilmekte ve 3,5 mJ enerji sağlayan laserin çıkış enerjisi, istenilen enerji aralığında değiştirilebilmekte ve laser çıkış gücü/enerjisi, bir Gentec marka güç ölçer ve UP19K-30H-W5-D0 serisi bir güç dedektörü kullanılarak ölçülmektedir. Sistem kurulumunda yüksek güç laser demeti durumuna uygun optikler (lens, ayna) kullanılmaktadır [27].



Şekil 1. (a)Femtosaniye laser sistemi, (b) nano parçacık üretimi, malzeme işleme (mikroişleme), malzemelerin lineer olmayan özelliklerinin incelenmesi ve PLD yöntemi ile ince film üretimi de dahil olmak üzere çok amaçlı kullanıma sahiptir.

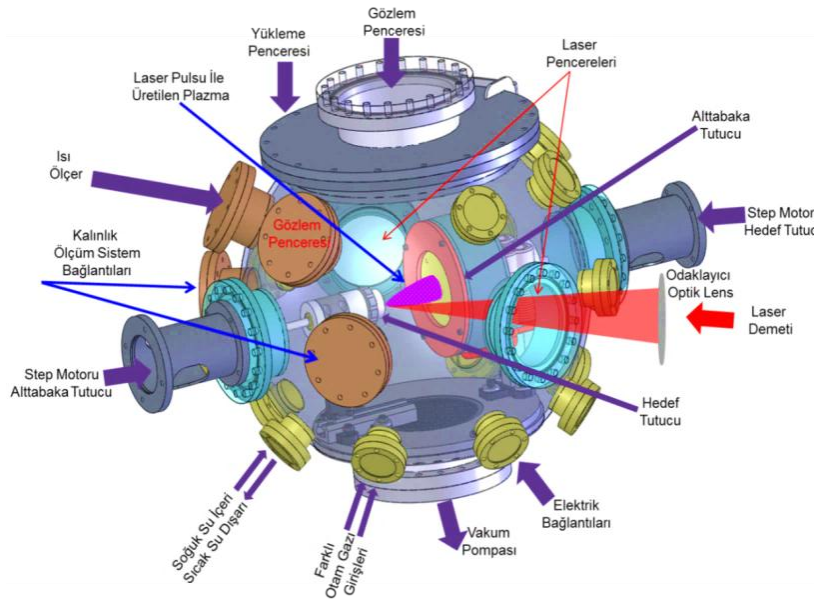
3.3. PLD Sistemi

PLD sistemi kolay uygulanabilirliği ve istenilen sonuca ulaşmada sağladığı avantajlar göz önüne alındığında oldukça yaygın kullanımı olduğu literatürden bilinmektedir ve laboratuvar çalışmalarımızdan tecrübe edilmektedir. PLD sistemi genel olarak vakum içine alınmış bir ortamda hedef tutucu bir yüzey ve bunun karşısına yerleştirilen alttabaka tutucu yüzeyden oluşur. Yüksek güçlü puls laser hedef üzerine odaklanarak yüzeyden buharlaştırma yoluyla plazma oluşması sağlanır ve oluşan plazma alttabaka üzerine gelerek depozisyon işlemi gerçekleşir. PLD sisteminde bulunan laser pencereleri sayesinde 50 cm odak uzaklığına sahip lens kullanarak laser demeti hedef yüzey üzerine odaklanmaktadır. Laboratuvarımızdaki laser demetlerinin

odaklanmasıyla yaklaşık 10^8 - 10^{13} W/cm² laser yoğunluğu elde edilebilmektedir.

Grubumuz tarafından yerli ve milli kaynaklar kullanılarak tasarlanan ve üretilen PLD sisteminin SOLIDWORKS mühendislik çalışması Şekil 2, şematik görünümü Şekil 3a ve sistemin fotoğrafı Şekil 3b ile verilmektedir. Aşırı yüksek (UHV) vakum çemberi içerisinde elementer veya alaşım numune laser demeti ile 10-45° açı yapacak şekilde yerleştirilebilmektedir. Hedef tutucuya yerleştirilen numunedan laser ablasyon yoluyla sökülen nötral veya iyonik formdaki atom veya moleküler yapılar, alt tabaka üzerine büyütülmektedir. Alttabaka daima hedef numuneye paralel ve karşı karşıya duracak bir pozisyonda yerleştirilmiştir. Hedef numune ile alttabaka arasındaki açı daima sabit tutulurken aralarındaki mesafe 2-15 cm arasında değiştirilebilmektedir.

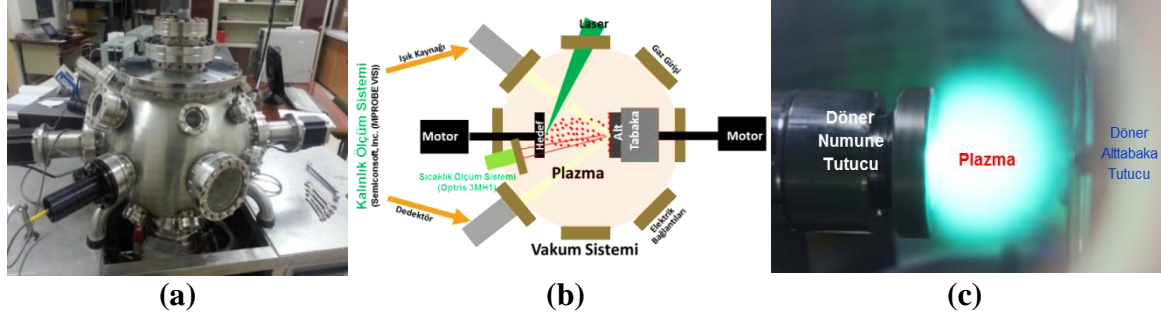
PLD tekniği oldukça esnek bir tekniktir, çünkü odaklanan laser demetinin spot hacmi oldukça küçük ve dolayısıyla 1 cm² yüzey alanından daha küçük yüzey alanına sahip numune hedefler kullanılabilir. Bu özellik, kompleks numunelerin hazırlanmasına ve kullanılmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 2. PLD sisteminin ana hatları ve genel yapısı verilmektedir.

Yerli ve milli sanayi altyapı olanakları kullanılarak üretilen ve laboratuvarımızda hâli hazırda mevcut/kullanıma sunulmuş olan PLD sistemi, laser demetinin hedef numune yüzeyinde bulunan malzeme ile etkileşerek yeni malzeme üretilmesine imkân verecek şekilde tasarlanmış ve üretilmiştir. Sistemin sağladığı bu imkânlar sayesinde yapılan çalışmalarda kolaylıkla istenilen sonucun gerçekleşmesine olanak

sağlamaktadır. PLD sistemi, vakum altında kapalı bir sistem olması nedeni ile depozisyon esnasında oluşan plazmadan kaynaklı sağlık riskini ortadan kaldıran bir teknik yapıya sahiptir.



Şekil 3. PLD sisteminin (a) fotoğrafı, (b) şematik gösterimi ve (c) Ar gaz ortamında üretilen plazmanın fotoğrafını göstermektedir.

Deney düzeneğinde 10^{-8} mbar arkaplan basıncı elde edilebilmekte iken, kullanılan laser gücü ve numune türüne göre numune basıncı değişebilmektedir. Basınç değeri deneysel çalışmanın durumuna göre ayarlanmaktadır. PLD için kullanılan laserin tipi ve dalgaboyu çalışmaya göre kararlaştırılmaktadır ve laserlerin anlatıldığı kesimlerde ilgili parametreler verilmektedir.

3.4. Laser-Hedef Etkileşmesi

Plazma buhar depozisyon teknikleri arasında yer alan PLD tekniğinin bileşenlerinden birisi de laser demetinin hedef numune ile etkileşme sürecidir. Fiziksel pencereden laser ve hedef etkileşmesine bakıldığında oldukça karmaşık bir yapıda olduğu bilinmektedir. Laserin hedef ile etkileşmesinden sonra, ilk olarak elektromanyetik dalga enerjisi bu etkileşmeden sonra elektronik uyarma ve sonrasında termal, kimyasal ve mekanik enerji ile ablasyon, buharlaşma, uyarma ve plazma oluşmasına sebep olmaktadır.

Laser pulsu ile hedef malzemenin etkileşimi güçlü bir şekilde laser demet yoğunluğuna bağlıdır. Hedef malzemenin soğurma katsayısı ve yansıtıcılığı ile birlikte, laser puls süresi, dalga boyu ve laser akısı (fluence) hedef ile laser demeti arasında önemli olan parametrelerdir. Her malzeme için farklı eşik akı $F_{eşik}$ değeri vardır. Eğer laser F akı değeri eşik akı $F_{eşik}$ değerinin üzerindeyse bu durum ablasyon ile sonuçlanır. Eğer laser akısı F , $F_{eşik}$ eşik akı değerinden daha düşük ise, bu durum desorpsiyon ile sonuçlanır.

Tablo 2. Laser yoğunluğuna bağlı olarak olası uygulamalar verilmektedir.

Laser Yoğunluğu (W/cm ²)	Malzeme Tepkisi	Uygulama
<10 ⁴	Isınma	Isınma, Isıl İşlemler
10 ⁴ -10 ⁶	Erime	Kaynak
10 ⁶ -10 ⁸	Buharlaştırma	Kesme, Delme
10 ⁸ >	İyonlaşma	Malzeme Analizi

Herhangi bir durumda yüzeyden kopan numuneler yüzey üzerinde bir geri tepme basıncı oluştururlar. Erimiş bir yüzey tabakasının varlığında ve odaklanmış laser demetiyle, geri tepme basıncı sıvıyı kısmen dışarı atar.

Bu durumda, laser yoğunluğu madde buharlaşma yoğunluğundan büyüktür, fakat buhar önemli bir derecede iyonlaşmaya uğramaz. 10⁴-10⁶ W/cm² yoğunluk değerlerinde laser demetinin buharla etkileşmesi çoğunlukla ihmal edilir. Bu yaklaşım çok kaba bir yaklaşımdır ve numune yüzeyine ulaşan laser demeti buhar tarafından ortaya konan soğurma ve saçılmalar nedeniyle doğan kayıplardan dolayı etkin bir yoğunlukla tanımlanır. Sıcak buhar demetinin sebep olduğu demet biçimindeki bozulmalardan kaynaklanan bölgesel yoğunluk değişimleri benzer bir şekilde dikkate alınır.

3.5. Sisteme Bağlı Aparatlar ve Ölçüm Sistemleri

İnce filmlerin büyütülmesi eşzamanlı olarak, filmlerin karakterizasyonu, özellikle de film üretilme sıcaklığı ve kalınlığının kontrol edilebilmesi bilim ve teknoloji alanında büyük öneme sahiptir. Genellikle, büyütme olayı, dinamik dengesizlik olayıdır. Öyle ki, büyütme süresince gerçek-zamanlı ve yerinde ölçüm teknikleri, ideâldir, çünkü bunlar, büyütme dinamiklerinin izlenmesine olanak sağlamaktadır.

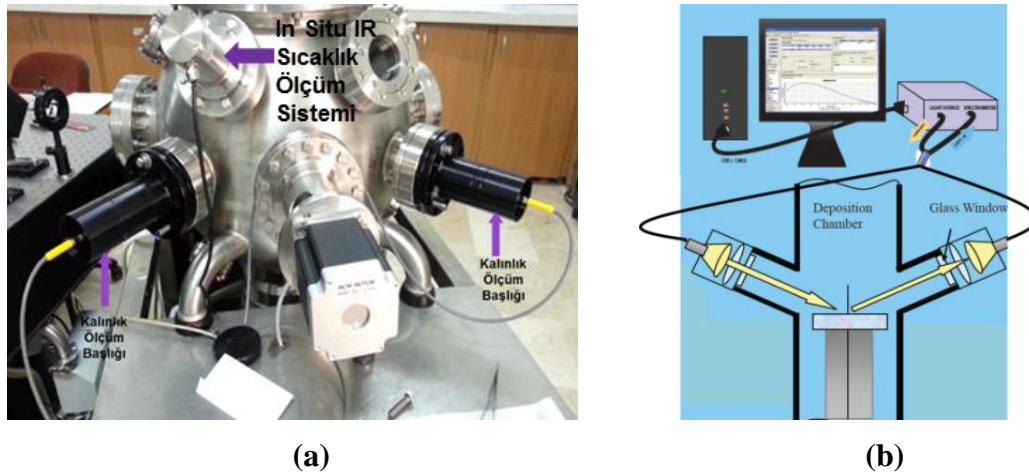
3.5.1. In Situ Sıcaklık Ölçüm Sistemi

PLD yönteminde alt tabaka sıcaklığı oldukça önemli bir parametredir. Alttabaka sıcaklığı, üretilen filmin karakterini oldukça önemli bir derecede etkilemekte iken sıcaklığın doğru ölçülmesi üretilen filmin özelliklerinin kontrollü bir şekilde belirlenerek filmin üretilmesi için oldukça önemlidir. Dolayısıyla, IR sıcaklık ölçüm cihazı (Optris 3MH1-CF3 model IR termometre) ile ince film üretilirken aynı zamanda sıcaklığın bilinmesi bakımından önemli bir uygulama ortaya koymaktadır. Laboratuvarımızdaki PLD sistemi için sıcaklık ölçer sistem bağlantısı Şekil 4(a) ile gösterilmektedir. Ölçüm sisteminin fiziksel özellikleri, üretilen vakum çemberinin

hacmine göre sipariş edilerek satınalma gerçekleştirilmiştir. Isı ölçerin çelik başlığındaki sensörler sayesinde ayarlanan bu mesafeden ince film üzerinden sıcaklık değeri belirlenmektedir ve 150-900°C aralığında ölçüm yapabilmektedir.

3.5.2. In Situ Kalınlık Ölçüm Sistemi

İnce film ölçüm tekniği, temaslı ve temassız olarak iki kategoriye ayrılır. Temaslı metotlar, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Profilometre ölçümleridir. Temassız aygıtlar ise in-situ film kontrolünde kullanılmamaktadır. Temassız metotlar, gravimetrik, girdap akımı ve optik metotları içermektedir. Kuartz kristal monitörlü (QCM) gravimetrik metot, ince film kalınlığının yerinde karakterizasyonunu belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzeme deposit edildikçe, kuartz kristal monitör (QCM), kuartz kristalin frekans kaymasını izleyerek film kalınlığını ölçmektedir [28]. Bu metot, in-situ olmasına rağmen, numuneden uzak bir mesafededir. Yani, ince film üretim esnasında izleme olayı, filmin deposit edildiği alttabaka üzerinde gerçekleşir.



Şekil 4. (a) PLD vakum çemberine adapte edilmiş olan In Situ sıcaklık ve kalınlık ölçüm sistemlerinin bağlantıları görülmektedir. (b) PLD çemberi ve kalınlık ölçüm sisteminin şematik gösterimi

Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Laser Spektroskopi Laboratuvarında, PLD tekniği kullanılarak üretilen ince filmlerin, yerinde (in-situ) karakterizasyonu için gerekli olan sistemin şematik olarak Şekil 5(b) ile gösterilmiştir. Bilgisayar, monitör, spektrometre ve depozisyon çemberine monte edilen optik başlar kalınlık ölçümü için gerekli olan donanımlardır. İnce film üretiminde kullanılan kalınlık ölçüm cihazı firma tarafından hazırlanan yazılım sayesinde bilgisayar yardımıyla kontrol edilebilmektedir.

Sistem, 200–1700 nm dalga boyu aralığında çalışabilmekte ve 1-500 nm aralığında kalınlık ölçümü yapabilmektedir. Bu sistem sayesinde yarı saydam filmler, oksitler, optik kaplamalar, nitürler, polimerler, yarıiletkenler (Si, aSi, polySi), bileşik yarıiletkenler (AlGaAs, InGaAs, CdTe, CIGS), sert kaplamalar (SiC, DLC), metal oksitler, ince metal filmler hızlı ve hatasız bir şekilde gerçek zamanlı ölçülebilmektedir.

3.5.3. Alttabaka ve Isıtma-Soğutma Mekanizması

Alt tabaka ısıtma sistemi PBN (Pyrolytic Boron Nitride) ve PG (Pyrolytic Graphite) malzemelerinden oluşan yüksek sıcaklıklarda ($\geq 1600^{\circ}\text{C}$) çalışmaya olanak sağlayan bir seramik ısıtıcı (ShinEtsu, PG/PBN Heater, Japan) ve bir CW-CO₂ laser kullanılarak ta gerçekleştirilebilmektedir. Laboratuvarımızda yer alan PLD sisteminin alt tabaka sıcaklığı seramik ısıtıcı ve CO₂ laser olmak üzere iki yöntemle de sağlanabilmektedir.

4. Film Yapıların Analiz Sonuçları ve Tartışma

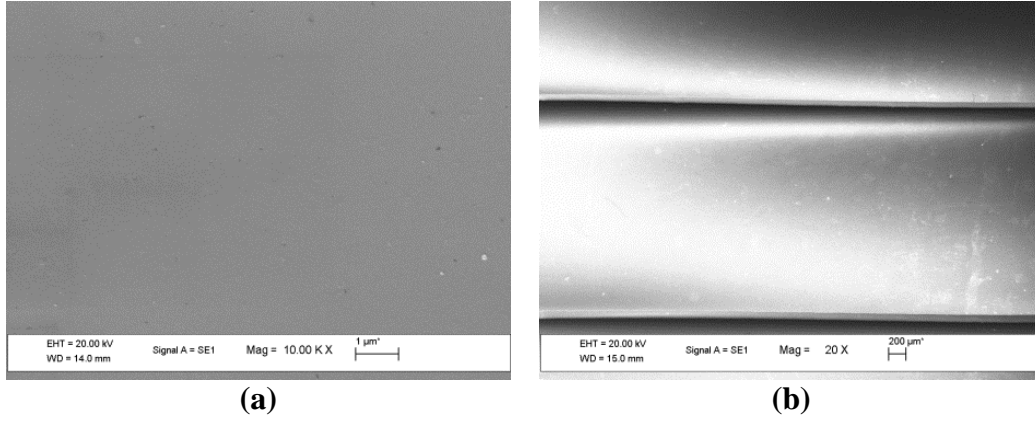
İnce filmlerin kompozisyonları, kalınlıkları, homojenlikleri, kusurları, safsızlıkları, bağlanma yapıları, ince film uygulamasına göre değişmektedir. Üretilen PLD sistemine aparat olarak ilave edilmiş olan ve yukarıda detayları verilen sistemlerle, ince film üretimi sırasında oluşan ince film yapının kalınlığı ve oluşum alttabaka sıcaklığı *in situ* olarak ölçülmektedir. Ayrıca oluşan ince film yapıların kalınlığı ve diğer fiziksel özellikleri tekrar ölçülerek hem sistem parametreleri hemde ince filmlerin parametreleri belirlenmektedir. Özellikle ince film kalınlıkları farklı yöntemler kullanılarak da doğrulanmaktadır. Üretilen ince film yapılar temel analiz metodları, taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), UV-VIS soğurma spektroskopisi ve lineer olmayan optik özellikleri de z-tarama sistemi yardımıyla detaylı bir şekilde analiz edilebilmektedir. Buradan sonraki bölümde PLD yöntemi ile üretilen Ta ince filmi için SEM, AFM, Z-tarama ve UV-VIS-IR soğurma spektrumu sonuçları verilmektedir.

İnce film yapılar üretilirken kullanılan deneysel parametrelerde, Nd:YAG laser sistemi kullanılmış ve kullanılan laser dalğaboyu 1064 nm olarak seçilmiştir. Ta hedef numune üzerine laser demeti 50 cm odak uzunluğuna sahip bir lens kullanılarak odaklanmıştır. Numune üzerinde odak noktasında elde edilen laser yoğunluğu $3,627 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ olarak ayarlanmış ve deney boyunca sabit kaldığı sürekli kontrol edilmiştir. PLD sistemine yerleştirilen Ta hedef numunesi ve alt tabaka arasındaki

uzaklık 4 cm olarak ayarlanmıştır. Uygulanan bu laser yoğunluğu ile, laser demeti Ta hedef numune ile 20 dk boyunca etkileşerek ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Ta ince film yapı üretim deneyine başlamadan önce vakum çemberi içerisindeki arka plan basıncı 3×10^{-7} mbarr olarak ölçülmüş ve laser ablasyon süreci uygulandığında çember içerisindeki numune buhar basıncı $3-4 \times 10^{-6}$ mbarr civarında sabit kalmıştır. İnce film üretim süresince, hem numune tutucu hemde alttabaka bağımsız step motorlar tarafından homojen fakat birbirine göre relatif olarak farklı hızlarla döndürülerek hem sökülen plazmanın homojen bir uzaysal dağılıma sahip olması hemde alttabaka üzerine homojen bir depozisyon gerçekleştirilmesi sağlanabilmektedir. Dolayısıyla elde edilen ince film yapıların oldukça homojen kalınlıklar ve kompozisyonlara sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizi

PLD sistemi kullanılarak elde edilen Ta ince film yapıların SEM ile elde edilen görüntüleri şekil 5 ile vermektedir. Görüntüler 10kX ve 20X büyütme oranında kaydedilmiştir. 20X büyütme oranında alınan görüntüde ise ince film kaplama yapılmış numunenin enine kesiti (cross section) görünmektedir.

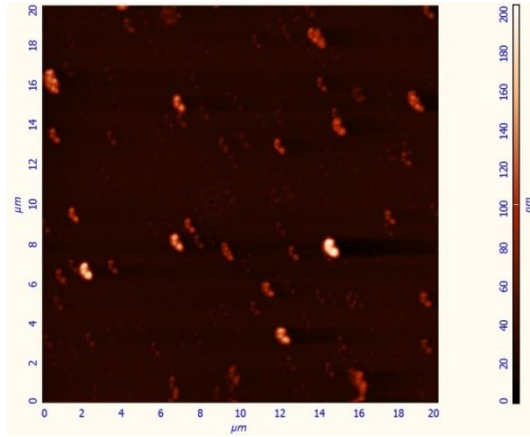


Şekil 5. Ta ince filmine ait SEM görüntüleri (a) 10kX ve (b) 20X büyütme oranında kaydedilmiştir.

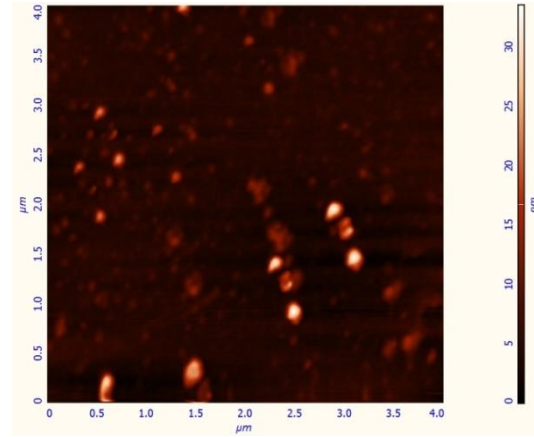
İnce film çalışmalarında yüzeyin yapısının ve üretilen ince filmin kalınlığının ölçülmesi, çalışmaların başarısının kanıtlanmasında oldukça büyük öneme sahiptir. Bu amaçla ince filmin karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan SEM analiz yöntemi PLD tekniği ile üretilen ince filmlerin analizlerinde yoğun şekilde kullanılmaktadır.

4.2. AFM (Atomic Force Microscopy) Analizi

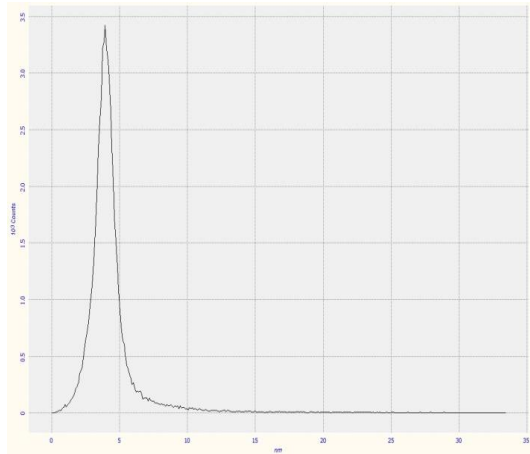
PLD yöntemi kullanılarak üretilen Ta ince filmine ait AFM görüntüleri Şekil 6 ile gösterilmektedir. Şekil 6 ile Ta filminden iki ayrı alanda alınan AFM sonuçları tartışılmaktadır. Ta ince filmi için AFM tarama işlemi film üzerinde Şekil 6 (sol sütun) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ genişliğinde bir alanda görüntü alınarak kaydedilmiştir. Şekil 6 (sağ sütun) ise $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ genişliğinde bir alanda görüntü alınarak kaydedilmiştir.



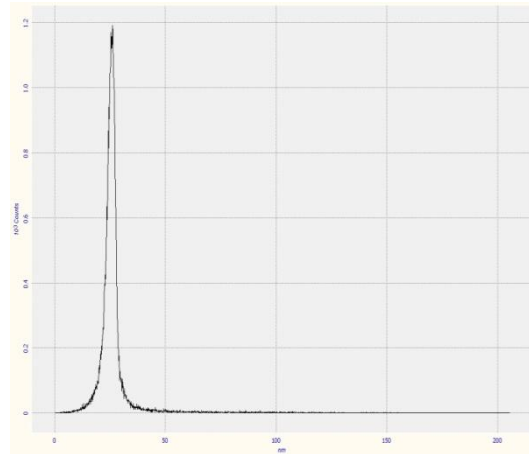
(a) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ alandan alınan AFM görüntüsü



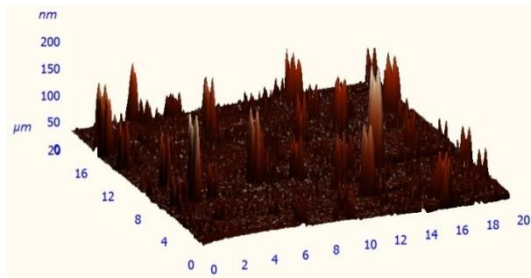
(d) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ alandan alınan AFM görüntüsü



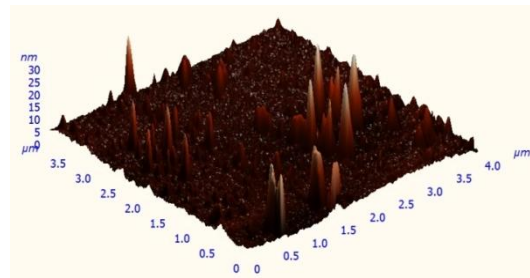
(b) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ alandan alınan AFM görüntüsü histogramı



(e) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ alandan alınan AFM görüntüsü histogramı



(c) $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ alandan alınan 3 boyutlu



(f) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ alandan alınan 3 boyutlu AFM

AFM görüntüsü

görüntüsü

Şekil 6. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ alandan alınan (a) iki boyutlu görüntü ve (b) histogram ve (c) üç boyutlu görüntüleri verilmektedir. $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ alandan alınan (d) iki ve (e) histogram ve (f) üç boyutlu AFM görüntüsü verilmektedir.

Şekil 7(a) görüntüsünden görüleceği gibi, parlak noktalar yükseltisi fazla olan noktalar olup maksimum 204.341nm ve minimum 0 nm olmak üzere yüzeyden yükseklikler verilmiştir. Şekil 7(b) ile yüzeyden alınan parçacık histogramı verilmektedir. Histogramın yatay eksenini parçacık boyutları ve dikey eksenini ise her bir yüksekliğe karşılık gelen parçacık sayısını vermektedir. Yüzey üzerinde ölçülen ortalama parçacık yüksekliği (Tablo 3) 26.1351 nm olarak belirlenmiş ve yüzey pürüzlülüğü ise (Tablo 3) 4.55187 nm olarak ölçülmüştür. Diğer bir ölçümden alınan sonuçlara göre, ölçümler $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ alandan alınmış ve bağıl olarak daha homojen kaplama yapıldığı sonucu elde edilmiştir (Şekil 7(d)). Tarama sonucunda Şekil 7'de görüleceği üzere parlak noktalar yükseltisi fazla olan noktalar olup maksimum 33.4322nm ve minimum 0 nm olmak üzere yüzeyden yükseklikler verilmiştir. Şekil 7(e)'de yüzeyden alınan parçacık histogramı olup yatay ekseninde parçacık boyutlarını ve dikey ekseninde de her bir yüksekliğe karşılık gelen parçacık sayısını ifade etmektedir. Yüzey üzerinde ölçülen ortalama parçacık yüksekliği 4.43764 nm olarak belirlenmiş ve yüzey pürüzlülüğü ise 1.24314 nm olarak ölçülmüştür (Tablo 3(b)).

Tablo 3. AFM tarama sonuçları

Scan 1 (20x20 um)		Scan 2 (4x4 um)	
Amount of sampling	65536	Amount of sampling	65536
Max	204.341 nm	Max	33.4322 nm
Min	0 nm	Min	0 nm
Peak-to-peak, Sy	204.341 nm	Peak-to-peak, Sy	33.4322 nm
Ten point height, Sz	101.194 nm	Ten point height, Sz	16.4695 nm
Average	26.1351 nm	Average	4.43764 nm
Average Roughness, Sa	4.55187 nm	Average Roughness, Sa	1.24314 nm
Root Mean Square, Sq	11.937 nm	Root Mean Square, Sq	2.50943 nm
Second moment	825.535	Second moment	259.899
Surface skewness, Ssk	675.272	Surface skewness, Ssk	50.516
Coefficient of kurtosis, Ska	584.475	Coefficient of kurtosis, Ska	352.189
Entropy	718.307	Entropy	570.635
Redundance	0.0632105	Redundance	-0.13687

(a) (b)

Şekil 7, üretilen Ta ince film için gerçekleştirilen AFM analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 7(a), (b) ve (c) görüntüleri $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ alan için AFM görüntülerini vermektedir ve bu ince film yapı parametreleri Tablo 3(a) ile verilmektedir. Bu parametrelerle üretilmiş olan ve sonuçları verilmiş olan cam üzerine kaplı Ta ince film için AFM ile elde edilen ortalama yüzey pürüzlülüğü **4.55187 nm** olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, oldukça pürüzlü bir yüzey elde ettiğimizi işaret etmektedir. Diğer taraftan, (d), (e) ve (f) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ alanından alınan görüntüleri vermektedir. Bu ince film yapıda ise yüzey pürüzlülüğü **1.24314 nm** olarak elde edilmiştir ve Tablo 3(b) ile verilmektedir.

Teşekkür

Abdullah KEPCEOĞLU, Yasemin GÜNDOĞDU ve Serap YİĞİT GEZGİN'e çalışmaya yaptıkları katkılardan, TÜRKÖZ MAKİNE (Turkoz Machining Factory) ve çalışanlarına sistem üretiminde yaptıkları eşsiz katkı ve üstün performans, Selçuk Üniversitesi ve özellikle BAP Koordinatörlüğüne, 09101063, 10401080 numaralı projelerle yaptıkları maddi katkı, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü ve İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama (İLTEK) Merkezine sağladıkları altyapı desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Eason R. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials. John Wiley & Sons. 2007.
- [2] Bäuerle D. Laser Processing and Chemistry. Springer. 1996.
- [3] Guido D, Cultrera L, Perrone A. The pulsed laser ablation deposition technique: a new deposition configuration for the synthesis of uniform films. Surface and Coatings Technology. 2004;180-181:603-6.
- [4] Geusic JE, Marcos HM, Van Uitert LG. Laser Oscillations In Nd-Doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium And Gadolinium Garnets. Applied Physics Letters. 1964;4:182.

- [5] Zhang Y, Gu H, Iijima S. Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere. *Applied Physics Letters*. 1998;73:3827.
- [6] Geohegan DB, Puretzky AA, Rader DJ. Gas-phase nanoparticle formation and transport during pulsed laser deposition of $Y_{1-x}Ba_xCuO_{7-d}$. *Applied Physics Letters*. 1999;74:3788.
- [7] Goodwin TJ, Leppert, V.L., Risbud, S.H., Kennedy, I.M., Lee, H.W.H. *Applied Physics Letters* 1997;7:3122-4.
- [8] Zheng R, Campbell, M., Ledingham, K. W. D., Jia, W., Scott, C. T. J., & Singhal, R. P. Diagnostic study of laser ablated $YBaCu_3O_y$ plumes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1997;52:339-52.
- [9] Milaen M, Laserna JJ. Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation. *Spectrochim Acta B*. 2001;56:275-88.
- [10] Cervelli F, Fuso F, Allegrini M, Arimondo E. In situ diagnostics of pulsed laser ablation through atomic oxygen absorption spectroscopy. *Applied Surface Science*. 1998;127:679-85.
- [11] Allegrini M, Fuso F, Lorenzi G, Vyacheslavov LN, Arimondo E. Spectroscopy as in-situ diagnostics for pulsed laser deposition of superconductive and ferroelectric thin films. *Applied Surface Science*. 1996;106:438-46.
- [12] Acquaviva S, Fernandez M, Leggieri G, Luches A, Martino M, Perrone A. Pulsed laser ablation deposition of thin films on large substrates. *Appl Phys a-Mater*. 1999;69:S471-S4.
- [13] Acquaviva S, Perrone A, Zocco A, Klini A, Fotakis C. Deposition of carbon nitride films by reactive sub-picosecond pulsed laser ablation. *Thin Solid Films*. 2000;373:266-72.
- [14] Friedmann TA, McCarty KF, Klaus EJ, Boehme D, Clift WM, Johnsen HA, et al. Cubic boron nitride formation on Si (100) substrates at room temperature by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*. 1992;61:2406.

- [15] Takeda M, Ichimura M, Yamaguchi H, Sakairi Y, Kimura K. Preparation of Boron–Silicon Thin Film by Pulsed Laser Deposition and Its Properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000;154:141-4.
- [16] Cheng HF, Chuang FY, Tsai CH, Wang WC, Huang CM, Lin IN. Boron-doping effect on the field emission behavior of pulse laser deposited diamond-like carbon films. *Applied Surface Science*. 1999;142:504-9.
- [17] Gaze J, Oyanagi N, Yamamoto I, Izawa H. Laser ablation doping process for the synthesis of conductive diamond thin film. *Thin Solid Films*. 1998;322:28-32.
- [18] Mei P, Boyce JB, Lu JP, Ho J, Fulks RT. Pulsed laser crystallization and doping for thin film transistors. *J Non-Cryst Solids*. 2000;266:1252-9.
- [19] Chrisey DB, Inam, A. *MRS Bulletin*. 1992:37-43.
- [20] Lubben D. Laser-induced plasmas for primary ion deposition of epitaxial Ge and Si films. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 1985;3:968.
- [21] Cotell CM, Grabowski, K. S. . Novel materials applications of pulsed laser deposition. *MRS Bulletin*. 1992;17:44-53.
- [22] El Khakani MA, Chaker, M. . Reactive pulsed laser deposition of iridium oxide thin films. *Thin Solid Films*. 1998;335:6-12.
- [23] Moreno-Armenta M, Diaz J, Martinez-Ruiz A, Soto G. Synthesis of cubic ruthenium nitride by reactive pulsed laser ablation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007;68:1989-94.
- [24] Giardini A, Marotta V, Morone A, Orlando S, Parisi GP. Thin films deposition in RF generated plasma by reactive pulsed laser ablation. *Applied Surface Science*. 2002;197:338-42.
- [25] Willmott PR, Spillmann H. Materials by design - exploiting the unique properties of pulsed laser deposition for the synthesis of novel and hard materials structures. *Applied Surface Science*. 2002;197:432-7.

[26] Alic TY, Kilic HS, Durmus H, Dogan M, Ledingham KWD. A mass spectrometric investigation of isomers of butane. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2012;26:893-905.

[27] Gündoğdu Y, Kepceoğlu A, Kılıç HŞ, Akbaş M, Doğan M, Ledingham KW. Femtosaniye Laser Pulsları Yardımıyla C_n^+ ($n= 1 \dots 60$) Topak İyonlarının Hem C60 Hemde Grafit Hedefler Kullanılarak Ayrı Ayrı Üretimi ve Ölçümü (021101)(1-9). *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 2014;14.

[28] Sager CR, Mackin, T.J., . In-Situ Deposition Measurement of Thin Film Thickness Using a Novel 2-D Optical Method. 2004.