

السكن شند

تاریخ :

امانو :



١٩٨٤



دانشگاه شهید بهشتی

پژوهشکده لیزر و پلاسما

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد فوتونیک

عنوان:

اندازه‌گیری ضخامت لایه با استفاده از روش طیف‌سنجی تخلیه القایی لیزری

(LIBS)

دانشجو:

هانیه افخمی اردکانی

استاد راهنما:

دکتر سید حسن توسلی

فروردین ۱۳۸۸

۱۳۸۸/۱۰/۲۷



## دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ .....  
سازه .....  
پیوست .....

بسمه تعالیٰ

تهران ۱۴۰۳/۶/۲۹ اوین

تلفن: ۰۲۹۹۰۱

### «صور تجلیسه دفاع از پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد»

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۸۳۶۲/۱۷۰۰/۸۸۷ مورخ ۱۷/۰۵/۱۴۰۰ جلسه هیأت داوران ارزیابی پایان نامه خانم هانیه افخمی اردکانی به شناسنامه شماره ۱۷۹۹۶ صادره از تهران متولد ۱۳۶۲ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته فوتونیک

با عنوان: "اندازه گیری ضخامت لایه با استفاده از روش طیف سنجی تخلیه القایی لیزری" (LIBS)

به راهنمایی: دکتر توسلی

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۱۷/۰۵/۸۸۷ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوری و با عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۱۰/۲۵/۷۵ پایان نامه مزبور با نمره ۱۰/ و درجه حاصل مورد تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای: دکتر توسلی

۲- استاد مشاور: -----

۳- استاد داور خارجی: دکتر صحبت زاده

۴- استاد داور داخلی: دکتر مهاجرانی

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی پژوهشکده: دکتر قناعت شعار



تقدیم به:

پدر و مادر فداکار

و

همسر مهریانم

## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه

۱	تاریخچه طیف سنجی	۱-۱
۳	طیف سنجی تخلیه القایی لیزری (LIBS)	۲-۱
۳	۱-۲-۱ تاریخچه LIBS	
۴	۲-۲-۱ مزایا و کاربردهای LIBS	
۵	۳-۲-۱ اجزای مهم و اصلی در سیستم LIBS	
۶	۳-۲-۲ اهداف پایان نامه	۳-۲

### فصل دوم: اصول LIBS

۷	کندگی لیزری	۱-۲
۱۰	پلاسما	۲-۲
۱۲	۱-۲-۲ گسیل پلاسما	
۱۵	۲-۲-۲ اندازه‌گیری دمای پلاسما با استفاده از روش رسم بولتزمن	
۱۷	ابزار و تجهیزات لازم در LIBS	۳-۲
۱۷	۱-۳-۲ اجزاء اصلی LIBS	
۱۷	۲-۳-۲ لیزرها	
۱۸	۳-۳-۲ المان‌های اپتیکی	
۱۹	۴-۳-۲ فیبر نوری	
۲۰	۵-۳-۲ سیستم آشکارسازی نور گسیلی از پلاسما	
۲۱	۱-۵-۳-۲ انواع طیف سنج	
۲۳	۲-۵-۳-۲ انواع آشکارسازها	

### فصل سوم: روش‌های اندازه‌گیری ضخامت و تشخیص لایه نازک

۲۸	روش‌های توزین	۱-۳
۲۸	۱-۱-۳ روش میکروترازو	
۲۸	۲-۱-۳ روش کوارتز ارتعاشی	
۲۹	روش‌های الکتریکی	۲-۳
۲۹	۱-۲-۳ اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی	

۲۹.....	۲-۲-۳ اندازه گیری ظرفیت.....
۳۰.....	۳-۳ روش های اپتیکی.....
۳۰.....	۱-۳-۳ روش مبتنی بر اندازه گیری ضریب جذب نور.....
۳۱.....	۲-۳-۳ روش تداخلی.....
۳۲.....	۴-۳ روش های تشخیص لایه نازک.....
۳۲.....	۱-۴-۳ تحلیل فلئوئورسانی پرتو x (XRF).....
۳۳.....	۲-۴-۳ تحلیل میکرو کاوشگر الکترونی (EMA).....
۳۳.....	۳-۴-۳ طیف نگاری الکترون اوژه (AES).....
۳۳.....	۴-۴-۳ پس پراکندگی رادرفورد (RBS).....
۳۴.....	۵-۴-۳ طیفسنجی جرمی یون ثانویه (SIMS).....
۳۴.....	۶-۴-۳ طیف نمایی فتوالکترون پرتو x (XPS).....
۳۵.....	۵-۳ طیف نمایی تخلیه القایی لیزری روشی برای تشخیص و تعیین نمایه های عمق لایه های نازک.....
فصل چهارم: شبیه سازی بر هم کنش لیزر با ماده	
۴۰.....	۱-۴ حل یک بعدی.....
۴۰.....	۴-۱ معادلات حاکم بر مدل یک بعدی.....
۴۷.....	۴-۲ شرایط مرزی و اولیه.....
۴۷.....	۴-۳ روش عددی تفاضل متناهی.....
۴۹.....	۴-۴ نتایج شبیه سازی یک بعدی.....
۵۰.....	۱-۴-۱ بدون در نظر گرفتن تغییر سطحی ( $u = 0$ ).....
۵۲.....	۱-۴-۲ با در نظر گرفتن تغییر سطحی ( $u \neq 0$ ).....
۵۵.....	۲-۴ حل سه بعدی.....
۵۵.....	۱-۲-۴ معادلات حاکم بر مدل سه بعدی.....
۵۷.....	۲-۲-۴ شرایط مرزی و اولیه.....
۵۸.....	۳-۲-۴ نتایج شبیه سازی سه بعدی.....
فصل پنجم: نتایج و تحلیل	
۶۳.....	۱-۵ چیدمان آزمایش.....
۶۶.....	۲-۵ نتایج.....

۱-۲-۵	بررسی اثر انرژی لیزر بر نرخ کندگی و تفکیک پذیری عمق.....	۶۷
۲-۲-۵	بررسی اثر ضخامت لایه بر نرخ کندگی و تفکیک پذیری عمق.....	۶۸
۳-۲-۵	مقایسه نتایج تجربی به دست آمده بر مبنای شدت طیفی و غلظت عناصر.....	۷۱
۳-۵	مقایسه نمایه های عمق به دست آمده از مدل و آزمایشات تجربی.....	۷۶
۴-۵	تفکیک چند لایه ای ها.....	۷۸
	نتیجه گیری.....	۷۹
	پیشنهادات.....	۸۰
	مراجع.....	۸۱

## فهرست شکل‌ها

شکل ۱-۱: منابع مرسوم جهت ایجاد پلاسما.....	۲
شکل ۱-۲: چیدمانی ساده از روش LIBS که نمایانگر اجزای اصلی مورد نیاز در این روش می‌باشد.....	۵
شکل ۱-۳: خلاصه‌ای از فرآیندهای موجود در کنده‌گی لیزری که به ترتیب از چپ به راست عبارتنداز: گسسته شدن پیوندهای بین مولکولی و ایجاد پلاسما، بسط و سرد شدن پلاسما و خروج ذرات کنده شده و چگالش آنها.....	۸
شکل ۲-۱: برهم‌کنش لیزرهایی با طول پالس‌های مختلف، با سطح یک ماده‌ی جامد.....	۹
شکل ۲-۲: نسبت غلظت‌های عنصر موجود در ماده‌ی کنده شده و ماده اصلی.....	۱۰
شکل ۲-۳: شماتیک کلی از تحول زمانی پلاسمای LIBS.....	۱۳
شکل ۲-۴: گذارهای نوعی در اتم یا یون.....	۱۴
شکل ۲-۵: انواع چیدمان‌های متمرکز کردن پالس لیزر به منظور ایجاد پلاسما.....	۱۹
شکل ۲-۶: دهانه‌های ورودی و خروجی فیبرنوری.....	۲۰
شکل ۲-۷: طرحی نمادین از طیفسنج های مبنی بر زرنی - ترنر.....	۲۲
شکل ۲-۸: طرحی نمادین از نحوه تفکیک نور در طیفسنج های مبنی بر اشل.....	۲۳
شکل ۲-۹: نحوه عملکرد یک PMT.....	۲۴
شکل ۲-۱۰: طرحی از یک آرایه‌ی فوتودیود.....	۲۵
شکل ۲-۱۱: طرحی از یک آرایه‌ی CCD.....	۲۶
شکل ۳-۱: اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ی فلزی به روش پل و تستون.....	۲۹
شکل ۳-۲: اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ی دی‌الکتریک به روش تعیین ظرفیت خازن.....	۳۰
شکل ۳-۳: تداخل چند باریکه‌ی نوری در لایه‌ی نازک.....	۳۱
شکل ۳-۴: جایه‌جایی فریزها در محل پله لایه به روش تولانسکی.....	۳۲
شکل ۳-۵: طیف حاصل از نمونه‌ی آلومینیوم لایه‌نشانی شده با مس به ضخامت لایه‌ی $50 \mu\text{m}$ و انرژی پالس $10 \text{ mJ}$ و فرکانس $10 \text{ Hz}$ (الف) پالس‌های $1-20$ ، طیف (ب) پالس‌های $980-1000$ ، طیف $50$ .....	۳۶
شکل ۳-۶: بررسی نحوه تغییرات طیفی طی پالس‌های متوالی لیزر بر آلومینیوم لایه نشانی شده بامس به ضخامت $50 \mu\text{m}$ و انرژی لیزر $10 \text{ mJ}$ .....	۳۷
شکل ۳-۷: نمایه‌ی عمق (الف) خام (ب) بهنگار شده، حاصل از کنده‌گی لیزری آلومینیوم لایه نشانی شده با مس به ضخامت لایه‌ی $50 \mu\text{m}$ . انرژی پالس لیزر $10 \text{ mJ}$ و فرکانس لیزر $10 \text{ Hz}$ است.....	۳۸
شکل ۳-۸: کنده شدن هم‌زمان لایه و زیرلایه در اثر اصابت پالس لیزری با شدت بالا.....	۳۹
شکل ۳-۹: زیری و عدم یکنواختی کف حفره‌ی ایجاد شده روی نمونه.....	۴۰
شکل ۳-۱۰: شدت باریکه‌ی لیزر بر حسب تابعی از فاصله‌ی شعاعی $\rho$ .....	۴۰
شکل ۳-۱۱: تعریف تفکیک‌پذیری عمق با استفاده از تقریب توزیع گاوین.....	۴۲
شکل ۴-۱: تقسیم بندی پالس لیزر و نمونه به المان‌های کوچک در حل عددی به روش تفاضل متناهی.....	۴۸

- شکل ۴-۲: پروفایل زمانی شبه گاوسی شدت پالس لیزر به کار رفته در شبیه‌سازی یک بعدی برهم‌کنش لیزر با ماده.....۴۹
- شکل ۴-۳: توزیع دما در طول ماده در زمان‌های ۴، ۸، ۱۲، ۲۰ و ۴۰ نانوثانیه پس از لحظه‌ی اصابت پالس لیزر به ماده و بدون در نظر گرفتن تبخیر سطحی نمونه ( $u = 0$ ).....۵۱
- شکل ۴-۴: تغییرات دمایی ماده در فواصل مختلف از سطح آن، طی تابش پالس لیزر و بدون در نظر گرفتن تبخیر سطحی نمونه ( $u = 0$ ).....۵۱
- شکل ۴-۵: توزیع دما در طول ماده در زمان‌های ۴، ۸، ۱۲، ۲۰ و ۴۰ نانوثانیه پس از لحظه‌ی اصابت پالس لیزر به ماده و با در نظر گرفتن تبخیر سطحی نمونه ( $u \neq 0$ ).....۵۳
- شکل ۴-۶: تغییرات دمایی ماده در فواصل مختلف از سطح آن، طی تابش پالس لیزر و بدون در نظر گرفتن تبخیر سطحی نمونه ( $u \neq 0$ ).....۵۳
- شکل ۴-۷: مقایسه‌ی رفتار زمانی تغییرات سرعت پس روی سطح و شدت پالس لیزر.....۵۴
- شکل ۴-۸: تغییرات زمانی عمق حفره‌ی ایجاد شده بر سطح ماده در اثر اصابت یک پالس لیزر (طول پالس  $30\text{ ns}$ ).....۵۴
- شکل ۴-۹: نمایی سه بعدی از برخورد پالس لیزر با نمونه.....۵۶
- شکل ۴-۱۰: پالس لیزر سه بعدی با توزیع زمانی شبه گاوسی و توزیع مکانی گاوسی شکل.....۵۶
- شکل ۴-۱۱: عبور باریکه‌ی لیزر از عدسی و متتمرکز شدن آن در کانون. کمترین مقدار شعاع باریکه در کانون عدسی ( $z=0$ ).....۵۷
- شکل ۴-۱۲: توزیع زمانی دما طی ۴۰ نانوثانیه (طول پالس  $30\text{ ns}$  نانوثانیه می‌باشد) در (الف) سطح نمونه (ب)  $\mu\text{m}$  و (ج)  $1\mu\text{m}$  دورتر از سطح به سمت داخل نمونه، در فواصل شعاعی مختلف از مرکز باریکه ( $\rho = 0,5,10\mu\text{m}$ ).....۵۹
- شکل ۴-۱۳: توزیع مکانی دمای نمونه در زمان  $12\text{ ns}$  (الف) در راستای طول نمونه (ب) در راستای شعاعی.....۶۰
- شکل ۴-۱۴: نمای سه بعدی توزیع مکانی دما در کل نمونه در زمان  $12\text{ ns}$ .....۶۰
- شکل ۴-۱۵: (الف) حفره‌ی ایجاد شده بر سطح نمونه در اثر اصابت پالس لیزر (ب) پالس لیزری با توزیع شعاعی گاوسی.....۶۲
- شکل ۴-۱۶: چیدمان آزمایش.....۶۴
- شکل ۵-۱: نمونه‌ی مورد بررسی (الف) قبل از آزمایش و (ب) بعد از آزمایش.....۶۵
- شکل ۵-۲: نمایه‌های عمق حاصل از کندگی لیزری چند پالسی ورقه‌های مسی با ضخامت‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰  $\mu\text{m}$  که روی قطعه‌ی آلومینیومی چسبانده شده و هر یک تحت تابش پالس‌های متوالی لیزر با انرژی‌های مختلف  $10\text{ mJ}$  با فرکانس  $10\text{ Hz}$  قرار گرفته‌اند.....۶۶
- شکل ۵-۳: تأثیر انرژی‌های ۷، ۱۰ و  $14\text{ mJ}$  لیزر بر (الف) نرخ کندگی (AAR)، (ب) تعداد پالس ( $\Delta P$ ) و (ج) تفکیک پذیری عمق ( $\Delta z$ ) در کندگی لیزری نمونه‌ی  $50\text{ }\mu\text{m}$  میکرونی.....۶۸
- شکل ۵-۴: تأثیر ضخامت‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و  $50\text{ }\mu\text{m}$  لایه‌ی مسی بر (الف) نرخ کندگی (AAR)، (ب) تعداد پالس ( $\Delta P$ ) و (ج) تفکیک پذیری عمق ( $\Delta z$ ) در کندگی لیزری نمونه‌ی  $50\text{ }\mu\text{m}$  میکرونی.....۷۰
- شکل ۵-۵: تأثیر ضخامت‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و  $50\text{ }\mu\text{m}$  لایه‌ی مسی بر (الف) نرخ کندگی (AAR)، (ب) تعداد پالس ( $\Delta P$ ) و (ج) تفکیک پذیری عمق ( $\Delta z$ ) در کندگی لیزری با انرژی لیزر  $7\text{ mJ}$ .....۷۱
- شکل ۵-۶: طرحی از نحوه‌ی نشست مواد کنده شده از نمونه پس از سرد شدن پلاسمما در حفره‌های کم عمق و عمیق.....۷۳
- شکل ۵-۷: قوی‌ترین خطوط طیفی موجود در طیف مس.....۷۳

- شکل ۵-۸: رسم بولتزنمن برای قوی‌ترین خطوط طیفی مس جهت محاسبهی دمای پلاسمای القابی ..... ۷۴
- شکل ۵-۹: نمایه‌های عمق حاصل از کندگی لیزری نمونه‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میکرومتری با انرژی لیزر ۷ mJ، بر مبنای شدت (چپ) و غلظت (راست) عناصر لایه و زیرلایه به منظور مقایسهی آنها با یکدیگر و با مدل ..... ۷۵
- شکل ۵-۱۰: نمایه‌های عمق حاصل از کندگی لیزری نمونه ۵۰ میکرومتری با انرژی‌های مختلف ۷، ۱۰ و ۱۴ mJ لیزر بر مبنای شدت (چپ) و غلظت (راست) عناصر لایه و زیرلایه به منظور مقایسهی آنها با یکدیگر و با مدل ..... ۷۵
- شکل ۵-۱۱: مقایسهی نرخ کندگی (AAR)، تعدادپالس ( $\Delta P$ ) و تفکیک‌پذیری عمق ( $\Delta z$ ) به دست آمده از نتایج تجربی کندگی لیزری (الف) نمونه‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میکرومتری با انرژی لیزر ۷ mJ (ب) نمونه ۵۰ میکرومتری با انرژی‌های مختلف ۷، ۱۰ و ۱۴ mJ لیزر، بر مبنای شدت و غلظت عناصر لایه و زیرلایه ..... ۷۶
- شکل ۵-۱۲: ضریب همبستگی بین نمایه‌های عمق مدل و آزمایشات تجربی کندگی لیزری نمونه‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰  $\mu\text{m}$  با انرژی لیزر ۷ mJ ..... ۷۷
- شکل ۵-۱۳: ضریب همبستگی بین نمایه‌های عمق مدل و آزمایشات تجربی کندگی لیزری نمونه ۵۰ میکرومتری با انرژی‌های مختلف ۷، ۱۰ و ۱۴ mJ لیزر ..... ۷۷
- شکل ۵-۱۴: نمایهی عمق کندگی لیزری نمونه ابکاری شده. انرژی پالس لیزر: ۸,۵ mJ؛ فرکانس لیزر: ۱Hz ..... ۷۸

## فهرست جداول

- جدول ۱-۲: مشخصه‌های برخی لیزرهای کاربردی در LIBS ۱۸
- جدول ۱-۴: مشخصه‌های گرمایی و اپتیگی نمونه‌ی مسی ۵۰
- جدول ۱-۵: اطلاعات اسپکتروسکوپی مربوط به ۱۰ خط طیفی مس و شدت طیفی هر یک از آنها طی ۵ بار تکرار آزمایش. ۷۲

## چکیده‌ی پایان‌نامه

به دلیل اهمیت اندازه‌گیری ضخامت لایه‌های نازک، امروزه روش‌های متعددی برای تشخیص و تعیین ضخامت لایه‌ها وجود دارد. یکی از این روش‌ها که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است استفاده از تکنیک طیف سنجی تخلیه‌ی القابی لیزری (LIBS) جهت تشخیص و ضخامت سنجی لایه‌های نازک می‌باشد. این روش به دلیل عدم نیاز به آماده سازی نمونه، قابلیت استفاده از آن برای گستره‌ی وسیعی از مواد اعم از رسانا و نارسانا، سریع بودن، آنی و در محل بودن روشی مناسب به شمار آمده و مطالعات بسیاری روی آن صورت گرفته است.

در ضخامت‌سنجی با تکنیک LIBS که بر پایه‌ی طیف سنجی گسیل اتمی از پلاسمایی است که در اثر اصابت پالس لیزر به ماده (جامد، مایع، گاز)، تشکیل می‌گردد، با دنبال کردن تغییرات طیفی حاصل از برخورد پالس‌های متوالی در یک نقطه از نمونه (هر پالس مقداری از ماده را کنده و در آن نفوذ می‌کند)، می‌توان محل مرز لایه و زیرلایه را پیدا نمود. جزئیات نحوه کاربرد تکنیک LIBS در ضخامت‌سنجی لایه‌ها به طور مفصل بیان خواهد شد. سپس با کمک شبیه سازی برهم‌کنش لیزر با ماده، شکل و عمق حفره‌ی ایجاد شده روی نمونه در اثر اصابت یک پالس لیزر محاسبه می‌گردد. به این ترتیب کندگی لیزری چند پالسی نیز شبیه سازی شده و اثر آن روی یک نمونه‌ی دولایه‌ای بررسی می‌شود و در نهایت به مقایسه‌ی نتایج شبیه سازی کندگی لیزری چند پالسی با نتایج حاصل از آزمایشات انجام گرفته روی آلومینیوم لایه‌نشانی شده با مس پرداخته می‌شود. هم‌چنین تأثیر ضخامت لایه و انرژی لیزر بر دو مشخصه‌ی نرخ کندگی و دقت ضخامت‌سنجی بررسی می‌گردد. در پایان قابلیت تشخیص و تفکیک لایه‌های مختلف در چند لایه‌ای‌ها، با آزمایش روی یک نمونه‌ی آبکاری شده‌ی صنعتی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

**کلمات کلیدی:** تفکیک‌پذیری عمق، ضخامت‌سنجی، طیف سنجی تخلیه‌ی القابی لیزری، لایه نازک، نرخ کندگی، نمایه‌ی عمق.

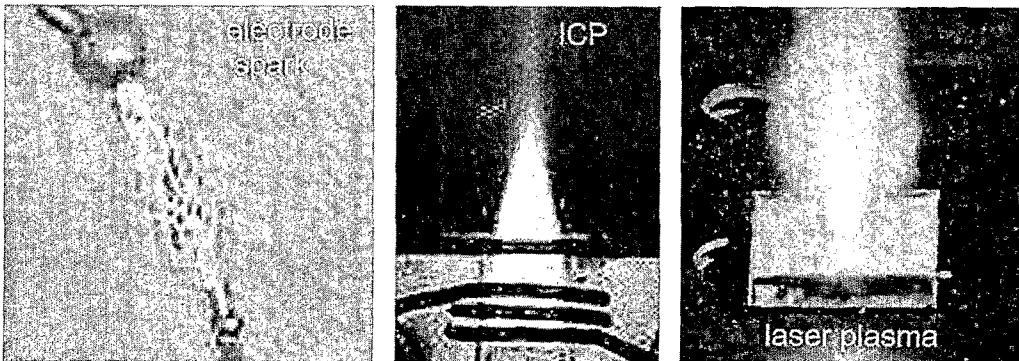
## فصل اول: مقدمه

### ۱-۱ تاریخچه‌ی طیف سنجی

از اوایل سال ۱۸۰۰ میلادی، دانشمندان دریافتند که رنگ‌های مشخصی از نور توسط عناصر گسیل می‌شوند. هم‌زمان با توسعه‌ی نظریه‌ی اتمی، طیف شناسان پی‌بردند که این رنگ‌ها یا طول موج‌ها، برای هر اتم یا یون منحصر به فرد می‌باشند. بنابراین طیف‌ها به عنوان اثر انگشت گونه‌های اتمی معرفی شدند. آنالیز مواد طبق طیف گسیلی یا جذبی آنها نیز، بر همین اساس است.

منابع اولیه‌ی طیف‌ها عبارتند از: خورشید، شعله‌ها و تخیله‌های گازی که بسته به شرایط منبع، قادر به تولید پلاسماهایی با درجه‌های یونیزاسیون مختلف می‌باشند. تقریباً هم زمان با کشف لیزر در سال ۱۹۶۰، طیف شناسان متوجه شدند که پالس لیزر قادر به تولید پلاسمای کوچکی در هوا بوده که گسیل ناشی از این پلاسما دارای قابلیت آنالیز طیفی می‌باشد. در سالهای ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰، همچنان از روش‌های مرسوم از قبیل جرقه الکترود و اخیراً ICP<sup>۱</sup>، جهت ایجاد پلاسما استفاده می‌شد و استفاده از لیزر در درجه دوم قرار داشت.

<sup>۱</sup> Inductively Coupled Plasma



شکل ۱-۱: منابع مرسوم جهت ایجاد پلاسمای [۱]

شکل (۱-۱) سه منبع جرقه‌ی الکترودی، ICP و لیزر را جهت ایجاد پلاسما نشان می‌دهد.

طیف‌سنجدی شامل انواع مختلفی از جمله طیف‌سنجدی گسیل نوری<sup>۱</sup> (OES)، طیف‌سنجدی جذب اتمی<sup>۲</sup> (AAS)، طیف‌سنجدی رامان<sup>۳</sup>، طیف‌سنجدی فلئوئورسانس اشعه ایکس (XRF)<sup>۴</sup> و... است. در این پژوهش از طیف‌سنجدی گسیل نوری (OES) استفاده شده است. هدف OES تعیین ترکیبات عنصری یک ماده (جامد، مایع، گاز) می‌باشد. تحلیل‌های OES در حد شناسایی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ماده (تحلیل‌های کیفی) و یا دقیق‌تر از آن، تعیین غلظت‌های نسبی یا جرم مطلق عناصر موجود در ماده‌ی نمونه (تحلیل‌های کمی) هستند. در این روش، ابتدا نمونه توسط منبعی با انرژی بالا، اتمیزه و تبخیر شده و به گونه‌های اتمی آزاد (خشتی یا یونیزه) تبدیل می‌شود. سپس اتم یا یون به وجود آمده، تحریک شده و بسته به میزان انرژی دریافتی، الکترون آن به تراز انرژی بالاتر می‌رود. اغلب، تحریک اتم‌ها (یون‌ها) به طور همزمان با فرایند اتمیزه شدن صورت می‌گیرد. به عنوان مثال در طیف‌سنجدی گسیل اتمی با روش ICP گرمای پلاسمای تولید شده ماده را تبخیر و اتمیزه کرده و به طور هم زمان، اتم‌ها و یون‌های تبخیر شده را تحریک می‌نماید. گونه‌های تحریک شده، عمر کوتاهی داشته و به سرعت واهلش نموده و با گسیل فوتون به حالت پایه‌ی خود بازمی‌گردند. فرکانس، عدد موج و طول موج فوتون گسیلی، بسته به اختلاف انرژی بین دو تراز ( $\Delta E$ ) به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\nu = \Delta E / h, \quad \sigma = \nu / c, \quad \lambda = 1 / \sigma$$

<sup>1</sup> optical Emission Spectroscopy

<sup>2</sup> Atomic Absorption Spectroscopy

<sup>3</sup> Raman Spectroscopy

<sup>4</sup> X- Ray fluorescence Spectroscopy

که  $\hbar$  و  $c$  به ترتیب ثابت پلانک و سرعت نور هستند. به عنوان مثال زمانی که الکترونی از تراز بالای  $n$  به تراز پایین  $j$  می‌آید، فوتونی با طول موج  $\lambda_j = hc/E_j$  گسیل می‌شود. فوتون‌های گسیل شده براساس طول موج، از هم مجزا شده و هر طول موج مانند اثر انگشت گونه گسیل کننده عمل می‌کند. بنابراین با آشکارسازی نور گسیل شده، امکان تحلیل‌های طیفی فراهم می‌شود.

طی دو دهه‌ی گذشته، تکنیک طیف سنجی تخلیه القایی لیزری (LIBS)<sup>۱</sup>، که بر اساس OES است، به سرعت توسعه یافت. این روش نسبت به دیگر روش‌های تحلیل عنصری، به چیدمانی بسیار ساده نیاز داشته و از این جهت روشی خوشنایند به حساب می‌آید.

## ۲-۱ طیف سنجی تخلیه القایی لیزری (LIBS)

### ۲-۱-۱ تاریخچه‌ی LIBS

خلاصه‌ای از کارهایی که در سال‌های ۱۹۶۰ تا ۲۰۰۴ در زمینه LIBS انجام شده است، در زیر آورده شده است [۱].

۱۹۶۰- اولین لیزر پالسی توسط Ted Maiman بوجود آمد.

۱۹۶۳- اولین استفاده تحلیلی از پلاسمای لیزری روی سطوح و تولد LIBS اولین گزارش از پلاسمای لیزری در گازها و مایعات

۱۹۶۴- طیف سنجی تفکیک زمانی پلاسمای لیزری

۱۹۶۶- بررسی مشخصه‌های جرقه‌های لیزری در هوا

آنالیز مستقیم فلزات مذاب

۱۹۷۰- گزارش تخلیه نوری پیوسته

استفاده از لیزر Q-switched و مقایسه نتایج آن با پالس‌های لیزری معمولی

۱۹۷۱- مطالعه‌ی مواد بیولوژیکی با استفاده از LIBS

۱۹۷۲- تحلیل فولاد با استفاده از لیزر Q-switched

۱۹۷۸- تحلیل طیفی هواویزها

۱۹۸۰- استفاده از LIBS به عنوان ابزاری برای تشخیص خوردگی در راکتورهای هسته‌ای

۱۹۸۲- آغاز استفاده از ویژگی‌های صوتی جرقه‌ی لیزری

۱۹۸۴- تحلیل نمونه‌های مایع و هواویزهای مضر

۱۹۸۸- تلاش در افزایش شدت از طریق میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی

۱۹۸۹- آشکارسازی فلزات در خاک

۱۹۹۲- ساخت دستگاه LIBS قابل انتقال به منظور بررسی آلودگی‌های سطحی

۱۹۹۳- تحلیل جامدات زیر آب

۱۹۹۵- انتقال نور لیزر به محل مورد نظر با استفاده از فیبر نوری

استفاده از پالس‌های متوالی در نمونه‌های فولاد گالوانیزه [۲]

۱۹۹۷- استفاده از LIBS در آثار هنری

۱۹۹۸- استفاده از طیف سنج اشل همراه CCD

۱۹۹۹- مشاهده اثر انباشت فلز در دندان

بدون کالیبراسیون LIBS

۲۰۰۰- اولین کنفرانس LIBS در ایتالیا

۲۰۰۸- پنجمین کنفرانس LIBS در آلمان

## ۲-۲-۱ مزایا و کاربردهای LIBS

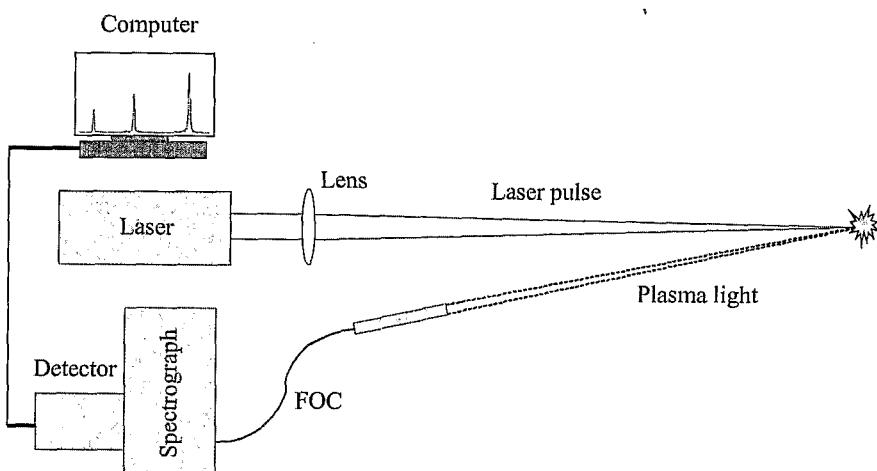
LIBS به عنوان یک تکنیک تحلیلی دارای مزایای متعددی است. عدم نیاز به آماده سازی نمونه در این روش، علاوه بر جلوگیری از آلوده شدن نمونه، استفاده از این روش را برای هر نمونه‌ای با ابعاد و ویژگی‌های مختلف ممکن می‌سازد. این روش علاوه بر سریع بودن، برای مواد رسانا و نارسانا صرف‌نظر از حالت فیزیکی آنها اعم از هواویزها، گازها، مایعات و جامدات نیز به کار می‌رود. آنالیز مواد سخت غیر قابل حل، از قبیل سرامیک و نیم‌رساناهای ابررساناهای و همچنین نمونه‌های بیولوژیکی توسط این روش امکان‌پذیر

<sup>۱</sup> Laser Induced Breakdown Spectroscopy

می باشد. قابلیت این روش در تعیین هم زمان چند عنصر، تحلیل میکرونسی موضعی و آنالیز سطح نیز از اهمیت ویژه ای برخوردار است. به منظور بدست آوردن اطلاعات طیفی موادی که در شرایط محیطی دشوار و خطروناکی قرار دارند، می توان از LIBS راه دور بهره برد. آنالیز آنی<sup>۱</sup> و در محل<sup>۲</sup> [۳]، از دیگر مزایای این روش به حساب می آیند. LIBS کاربردهای پزشکی [۴]، صنعتی [۵] و نظامی [۶] بسیاری دارد. یکی از کاربردهای مهم این تکنیک در صنعت، اندازه گیری ضخامت و تشخیص لایه های نازک می باشد. با تکیه بر قابلیت آنی و در محل بودن روش LIBS، امکان تعیین هم زمان ضخامت و ترکیب لایه در حین لایه نشانی فراهم می شود [۷-۹]. این موضوع در صنایع آبکاری اهمیت ویژه ای پیدا می کند.

### ۱-۲-۳-۲-۱ اجزای مهم و اصلی در سیستم LIBS

همانطور که در چیدمان ساده‌ی نشان داده شده در شکل (۱-۱) دیده می شود، نور لیزر پس از عبور از یک عدسی، متمرکز شده و تولید پلاسمایی می کند که بخش کوچکی از نمونه را تبخیر می نماید. بخشی از نور گسیلی حاصل از گونه های برانگیخته ای اتمی و یونی موجود در پلاسما، توسط فیبر نوری به دستگاه طیف سنج رسیده و به وسیله‌ی یک آشکارساز ثبت می شود. آنگاه می توان طیف حاصل را بر صفحه‌ی نمایشگر رایانه رؤیت نمود [۱]. جزئیات بیشتر در رابطه با سیستم LIBS در فصل دوم آورده شده است.



شکل ۱-۲: چیدمانی ساده از روش LIBS که نمایانگر اجزای اصلی مورد نیاز در این روش می باشد.

<sup>1</sup> Online  
<sup>2</sup> In-situ

### ۱-۳ اهداف پایان نامه

طیف سنجی تخلیه‌ی القایی لیزری (LIBS) روشی است که به دلیل قابلیت آنی و در محل بودن، قادر به تشخیص و اندازه‌گیری ضخامت لایه نازک و کیفیت لایه‌نشانی در حین انجام این فرآیند می‌باشد. اندازه‌گیری ضخامت لایه نازک و تشخیص آن در طی لایه نشانی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در پی دستیابی به این هدف، ناگزیر از پیمودن مرحله‌ی این مسیر هستیم. آشنایی کامل با اصول LIBS و مکانیزم‌هایی که طی برخورد پالس لیزر با نمونه رخ می‌دهد، در رسیدن به این هدف نقش بسزایی دارند. از آنجا که عوامل متعددی از قبیل انرژی لیزر، فاصله‌ی نمونه تا عدسی متمرکز کننده‌ی سور، فشار هوا، ضخامت لایه و بسیاری عوامل محیطی و آزمایشگاهی دیگر در تعیین نتایج ضخامت سنجی به روش LIBS نقش دارند، ابتدا باید شرایط بهینه‌ای که دقت تعیین ضخامت را به حداقل برساند پیدا نمود. از آنجا که یافتن شرایط بهینه نیازمند صرف وقت و هزینه‌ی بسیار جهت انجام آزمایشات متعدد است، لذا با شبیه سازی این فرآیند و اعمال شرایط مختلف به آن، می‌توان شرایط بهینه را بدون نیاز به آزمایشات متعدد تعیین نمود. از آنجا که در ابتدای کار جهت حصول اطمینان از نتایج به دست آمده از شبیه سازی نیازمند مقایسه‌ی آنها با نتایج تجربی هستیم، لازم است که آزمایشاتی طراحی و انجام گردد. در این تحقیق، تأثیر دو عامل انرژی لیزر و ضخامت لایه بر دقت ضخامت سنجی لایه‌ی مسی نشانده شده بر آلومینیوم، به طور تجربی بررسی می‌گردد. سپس با مقایسه‌ی نتایج حاصل از شبیه سازی با نتایج تجربی، تطابق بالای ۹۸٪ حاصل می‌شود که بسیار امیدوار کننده است. همچنین قابلیت تفکیک چند لایه‌ای‌ها که در صنایع آبکاری بسیار مهم می‌باشد با استفاده از یک نمونه‌ی آبکاری شده مورد بررسی می‌گیرد.

## LIBS: اصول دوم

### ۱-۲ کندگی لیزری<sup>۱</sup>

اولین گام در فرآیند LIBS، کندگی لیزری است. برهمکنش لیزر با ماده فرآیندی پیچیده است که قدمت آن به اندازه‌ی قدمت خود لیزر می‌باشد. عوامل تأثیر گذار در فرآیند کندگی از قبیل جنس و حالت ماده، پهنهای پالس، انرژی و طول موج لیزر به طور کلی به دو دسته ویژگی‌های ماده و لیزر تقسیم می‌شوند. شار لیزری میکروژول تا میلیژول بر سانتیمتر مربع، سبب واجذبی اتمها و یونها بدون تغییر فیزیکی آشکاری در سطح ماده می‌شود. اما در شارهای بالاتر، مکانیسم‌های متفاوتی ایجاد می‌شود. ضربیب بازتاب سطح تغییر نموده و حفره‌ای روی نمونه شکل می‌گیرد.

یکی از مباحث مهم در کندگی لیزری، کمترین شدت لازم لیزر برای شروع تبخیر می‌باشد که از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۱]:

$$I_{\min} = \frac{\rho L_v \kappa^{1/2}}{\Delta t^{1/2}} (W/cm^2) \quad (1-2)$$

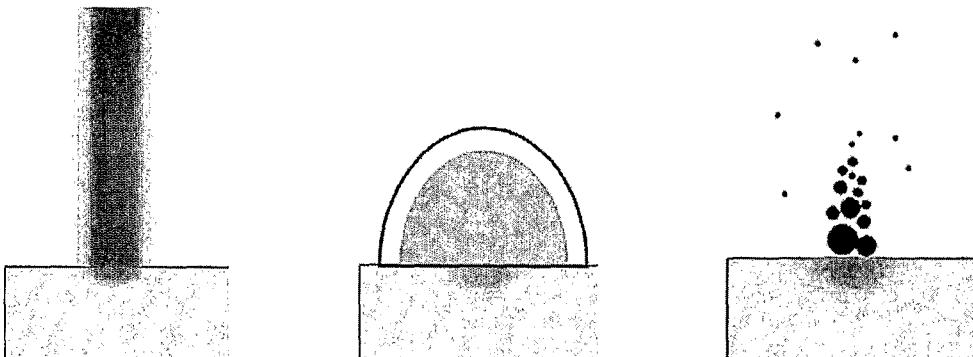
<sup>1</sup> Laser ablation

در این رابطه  $\rho$  چگالی ماده،  $L$  گرمای نهان تبخیر،  $\alpha$  ضریب پخش گرمایی ماده و  $\Delta t$  طول پالس لیزر می‌باشد. در نوشتمن این رابطه فرض شده است که تمامی انرژی لیزر صرف تبخیر ماده شود. چنانچه شدت پالس از این مقدار کمتر باشد تبخیر صورت نگرفته و در شدت‌های بالاتر از این حد، ذرات کنده شده از سطح نمونه و الکترون‌های حاصل از یونیزه شدن ذرات، ایجاد توده‌ای بر بالای سطح نموده که مانع رسیدن کامل انرژی پالس به ماده می‌شود.  $n_e$  در حقیقت بیشینه چگالی الکترونی است که می‌تواند بدون ایجاد پوشانندگی سطح، درون توده وجود داشته باشد. نقش طول موج لیزر در رابطه‌ی (۱-۲)، با تعریف چگالی الکترون بحرانی  $n_c$  به شکل زیر تعیین می‌شود:

$$n_c \sim \frac{10^{21}}{\lambda^2} (cm^{-3}) \quad (2-2)$$

که در آن، طول موج لیزر بر حسب میکرومتر است.

با جذب انرژی لیزر توسط ماده، بخشی از آن ذوب و تبخیر شده و ذرات کنده شده از ماده اتمیزه و یونیزه می‌شوند. بدین ترتیب مجموعه تمرکز یافته‌ای از اتم‌ها، یون‌ها و الکترون‌های آزاد، به نام پلاسماء، بر سطح نمونه ایجاد می‌شود که دمای بالایی داشته و سبب کنده شدن بیشتر ماده شده و حفره‌ای روی نمونه بر جای می‌گذارد. به طور کلی کنده‌گی لیزری به سه فرآیند اصلی تقسیم می‌شود که عبارتند از: گستته شدن پیوندهای بین مولکولی و ایجاد پلاسماء، بسط و سرد شدن پلاسماء و در نهایت خروج ذرات از حفره ایجاد شده روی ماده و چگالش مقداری از ماده‌ی کنده شده در کناره‌های حفره. شکل (۱-۲) خلاصه‌ای شماتیک از این فرآیندهاست.



شکل ۲-۱: خلاصه‌ای از فرآیندهای موجود در کنده‌گی لیزری که به ترتیب از چپ به راست عبارتند از: گستته شدن پیوندهای بین مولکولی و ایجاد پلاسماء، بسط و سرد شدن پلاسماء و خروج ذرات کنده شده و چگالش آنها [۱۰].