



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00358**

(22) Data de depozit: **14.05.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2011** BOPI nr. **9/2011**

(41) Data publicării cererii:
26.02.2010 BOPI nr. **2/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,**
*STR. ATOMIȘTILOR NR. 1, MĂGURELE, IF,
RO*

(72) Inventatori:
• **STRIBER JOAKIM,** *STR.MĂRȚIȘOR
NR.54 B, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **ANGHELUȚĂ MARIAN LAURENȚIU,**
STR.ZLAȘTI NR.43, HUNEDOARA, HD, RO;

• **RĂDVAN ROXANA,**
*STR.RÂMNICU-SĂRAT NR.15, BL.20F,
SC.1, ET.5, AP.13, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;*
• **SIMILEANU MONICA,** *STR.ABRUD
NR.140, BL.12C, SC.B, ET.8, AP.78,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **SAVASTRU ROXANA,**
*STR.IANI BUZOIANI NR.3, BL.16, SC.A,
AP.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5847825; US 2007296966 A1

(54) **DISPOZITIV, PROCEDU DE ANALIZĂ A COMPOZIȚIEI
CHIMICE ȘI PROCEDU DE ANALIZĂ STRATIGRAFICĂ A
COMPOZIȚIEI CHIMICE A STRATURILOR SUPERFICIALE
ALE OPERELOR DE ARTĂ FOLOSIND TEHNICA LIBS**



RO 125260 B1

1 Invenția se referă la un dispozitiv pentru analiza stratigrafică a materialului straturilor
2 superficiale ale obiectelor de artă, și la procedee de analiză de suprafață, respectiv, de
3 profunzime, utilizând tehnici optoelectronice moderne (tehnica LIBS).

4 Sunt cunoscute procedee de caracterizare calitativă prin microscopie optică, micro-
5 scopie electronică, difracție de raze X, spectroscopie Raman și analize chimice distructive,
6 pentru care, probele procesate în laborator sunt prealabil prelevate, iar procedeele sunt
7 distructive și necesită timp.

8 Se cunoaște din stadiul tehnicii brevetul **US 5847825 A** (Alexander Dennis R, 1998),
9 care prezintă o metodă și un aparat pentru detecția și măsurarea concentrației unor
10 elemente chimice folosind tehnica LIBS. Se utilizează energia unui puls laser cu durata de
11 ordinul femtosecundelor pentru a produce plasmă. Impulsul fasciculului laser se focalizează
12 pe proba de analizat, iar emisia rezultată este analizată spectral. Laserul este de tip Ti: safir
13 și impulsurile pot avea frecvențe între 1 Hz și 82 MHz. Aparatul mai cuprinde un sistem de
14 lentile pentru focalizarea spotului laser, o fibră optică pentru transmiterea luminii către
15 spectrometru, o cameră CCD cu intensificator de curent, un generator pentru comanda
16 sincronizării deschiderii camerei CCD cu impulsul laser și un computer pentru managementul
17 procesului.

18 Metoda de măsură a conținutului eșantionului de analizat cuprinde o fază de emiterie
19 a pulberilor laser cu durată variabilă între 1 attosecundă și 1000 femtosecunde, o etapă de
20 focalizare a energiei pulsului laser pe eșantionul de analizat, generând în felul acesta plasmă
21 într-o porțiune a eșantionului și o fază de măsurare a caracteristicilor spectrale ale energiei
22 emise de la eșantionul de analizat, când este expus energiei focalizate și detectarea
23 prezenței elementelor din eșantion prin prezența liniilor spectrale caracteristice.

24 Un alt document în temă, găsit în urma efectuării documentării este **US 2007296966**
25 **A1** (Benicewicz Pamela King, 2007), care prezintă o metodă de stabilire a profilului în
26 adâncime al unui material. Metoda constă în achiziționarea unor date de calibrare, execuția
27 a cel puțin unui ciclu de ablație, care presupune generarea unui spot optic pulsant,
28 omogenizarea intensității spotului optic pentru iluminarea uniformă a suprafeței cu energie
29 și eliberarea spotului optic pe suprafață, pentru generarea ablației și apariția plamei.

30 În continuare, se obțin datele spectrale ale semnalelor emise recepționate din plasmă
31 și folosirea datelor spectrale și datelor rezultate din calibrare pentru determinarea
32 concentrației elementare absolute pe suprafața eșantionului analizat, în timp real.

33 Tehnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) este o tehnică microdistruc-
34 tivă care are la bază fenomenul de emisie al liniilor atomice în urma formării unui nor de
35 plasmă pe suprafața materialului. Acest fenomen este indus cu ajutorul unui fascicul laser,
36 în impulsuri în regimul Q-switched. Intensitatea fasciculului laser necesară producerii acestui
37 fenomen se obține prin focalizarea acestuia. Spectrele, conținând liniile atomice detectate,
38 evidențiază compoziția atomică a materialului consumat.

39 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este adaptarea dispozitivelor și tehnicilor
40 LIBS pentru analiza stratigrafică a compoziției chimice a straturilor superficiale ale obiectelor
41 de artă. Emisia liniilor atomice se produce în urma focalizării fasciculului laser pe suprafața
42 materialului, rezultând ionizarea în lăvă, având astfel loc crearea unui nor de plasmă. Prin
43 analiza spectrală a radiației emise, se identifică elementele chimice - care sunt în stare
44 atomică sau ionică - conținute atât în materialul de la suprafața, cât și din straturi succesive.

45 Pentru a obține informații despre compoziția materialului în profunzime, se aplică o
46 serie de impulsuri laser, obținând spectre ale straturilor succesive, cu consum de material.

RO 125260 B1

Dispozitivul optoelectronic pentru analiza stratigrafică a compoziției chimice a materialului straturilor superficiale ale obiectelor de artă cu tehnica LIBS este alcătuit dintr-un dispozitiv laser și sistemul optic pentru culegerea, detectarea și analiza spectrelor de la straturile succesive, la înaltă rezoluție spațială a suprafeței, permițând astfel identificarea liniilor de emisie ionică și atomică, caracteristice pentru elementele prezente în materialul iradiat.	1 3 5
Procedeul de analiză a compoziției chimice a stratului superficial al suprafețelor operelor de artă folosește dispozitivul conform invenției și într-o primă fază se emite un fascicul laser focalizat pe suprafața studiată, având o densitate de putere cuprinsă între 1 și 30 GW/cm ² , care acționează prin semnal electric deschiderea spectrografului, cu o întârziere de ~2 μs, caracteristicile spectrale ale plasmei rezultate în urma interacțiunii laser-suprafață obiect sunt înregistrate timp de ~10 μs de către spectrometru, semnalul putând fi intensificat de către ICCD de până la 250 de ori prin soft, iar în final, identificarea elementelor chimice compoziționale se face pe baza liniilor spectrale înregistrate.	7 9 11 13
Procedeul de analiză stratigrafică în profunzime a compoziției chimice a materialului straturilor superficiale ale obiectelor de artă reprezintă o asociere de până la cinci înregistrări succesive, în același punct, efectuate la diferențe de ~100 μm în profunzime, conform procedurii descris mai sus, reprezentând o primă înregistrare, care descrie caracteristica spectrală a materialului suprafeței obiectului înregistrat în urma interacțiunii cu primul puls laser, următoarele înregistrări fiind efectuate în spațiul lăsat liber de materialul dislocat în urma pulsului/pulsurilor anterioare acestora și reprezentând caracteristicile spectrale ale straturilor în profunzime, la diferențe de ~ 100 μm.	15 17 19 21
Pentru ilustrarea exemplului de realizare a invenției, se prezintă următoarele figuri:	
- fig. 1, care reprezintă elementele componente ale dispozitivului;	23
- fig. 2a, comparație între semnale referitoare la suprafața murdară și curată a unui eșantion C ₂ dintr-o ceramică decorată, în regiunea spectrală 260...275 nm; grafic obținut la lungimea de undă a radiației laser de 355 nm;	25
- fig. 2b, comparație între semnale referitoare la suprafața murdară și curată a unui eșantion C ₂ dintr-o ceramică decorată, în regiunea spectrală 400...414 nm; grafic obținut la lungimea de undă a radiației laser de 355 nm.	27 29
Se prezintă, în continuare, elementele componente ale acestui dispozitiv, conform cu fig. 1:	31
- Sursa de iradiere 1 - un laser cu YAG:Nd , care poate emite în patru armonici, cu energii de până la: 300 mJ la 1064 nm, 180 mJ la 532 nm, 75 mJ la 355 nm și 40 mJ la 266 nm, având o durată de puls între 3 și 5 ns cu o frecvență maximă de 10 Hz. Dispozitivul laser poate fi trigerat sau la rândul său poate trigeră sistemul de detecție.	33 35
- Lentile focalizare 2 - focalizează fasciculul laser pe punctul de interes;	
- Colector optic 3 - care are rolul de a colecta radiația fix pe locul iradierii;	37
- Fibră optică 4 - asigură transportul informației optice către spectrograf;	
- Spectrograf 5 - domeniu spectral între 170 și 1100 nm, cu o rezoluție de 0.05 la 200 nm și 0.25 la 1000 nm;	39
- ICCD 6 - un detector având avantajul de a intensifica semnale optice și în aceleași timp avantajul setării unui timp de expunere a detecției cu mare rezoluție: 25 ps pentru timpi între 0 ns - 25 s. Sensorul are 1024x1024 pixeli, detectând un domeniu spectral de 265...740 nm;	41 43
- Computer cu aplicații software dedicate 7 - pentru vizualizarea, stocarea și interpretarea spectrelor detectate.	45

RO 125260 B1

1 Tehnica LIBS se poate aplica cu succes pe diferite materiale, cum ar fi metale, roci,
pigmenți. În funcție de materialul analizat, se pot modifica următorii parametri:

3 - Densitatea de putere: cu valori cuprinse între 1 și 30 GW cm⁻², care depind de
lungimea de undă folosită, precum și de materialul analizat;

5 - Fereastra temporală: pentru a înregistra spectrul cât mai curat, care cuprinde în
mod prevalent liniile atomice, fără spectrul continuu care provine de la alte fenomene fizice
7 și cu un raport S/B (S-signal, B-background) cât mai avantajos, s-a constatat că fereastra
temporală de detecție a semnalului LIBS trebuie să fie situată la ~2 μs după pulsul laser
9 (delay) cu timp de deschidere ~ 10 μs (gate).

11 - Câștigul (gain): intensifică semnalul achiziționat, până la 250 de ori, când se
folosește o energie de iradiere foarte mică, în cazurile în care trebuie obținută informație de
pe un obiect foarte valoros cu un consum de material cât mai mic.

13 - Lungimea de undă: 1064, 532, 355 sau 266 nm.

15 Modul de funcționare al acestui dispozitiv este prezentat în cele ce urmează: laserul
1 emite pulsuri de radiație la energia, frecvența și lungimea de undă stabilite, către suprafața
obiectului studiat. La interacțiunea dintre radiația laser și materialul suprafeței, are loc
17 fenomenul de ablație a materialului, sub forma unui nor de plasmă, care emite în toate
direcțiile linii spectrale, care sunt culese de un sistem de lentile 3, (colectorul optic), și
19 transmise prin fibra optică 4 mai departe către spectrograf 5 și senzorul ICCD-ului 6. De aici
sunt transmise în computer 7 prin intermediul unei plăci de achiziție, apoi analizate cu
21 software dedicat.

23 Sincronizarea între iradiere și detecție se face prin trigerarea detectorului ICCD cu
ajutorul laserului, sau invers. Din software se poate seta întârzierea și durata achiziției.

25 Procedeu de analiză a compoziției chimice a stratului superficial al suprafețelor
obiectelor de artă prin utilizarea tehnicii LIBS se bazează pe utilizarea dispozitivului descris
mai sus. Acest procedeu presupune mai mulți pași. Primul pas este stabilirea zonei
27 (punctului) de interes de pe suprafața studiată. În funcție de tipul suprafeței de analizat, se
stabilesc parametrii de lucru optimi. La fiecare interacțiune dintre pulsul laser și suprafață,
29 este produs un nor de plasmă constituit din materialul dislocat în urma ablației. Liniile
spectrale emise de acest nor de plasmă sunt colectate cu ajutorul unui sistem optic de lentile
31 și transmise mai departe prin fibra optică spre senzorul ICCD și spectrograf. Aplicația
software de achiziție preia prin intermediul unei plăci dedicate un spectru caracteristic care
33 conține liniile spectrale ale elementelor chimice compoziționale ale materialului dislocat sub
formă de plasmă.

35 Analiza stratigrafică presupune asocierea spectrelor dintr-o serie de analize efectuate
în același punct, în profunzime. Datorită faptului că la interacțiunea unui puls laser cu
37 suprafața obiectului este dislocată o cantitate de materie, următorul puls aplicat în același
punct va interacționa cu materialul pe fundul craterului format anterior. Spectrele astfel
39 obținute în serie descriu o analiză în profunzime pe straturi a suprafeței studiate. La fiecare
puls, se avansează în profunzime cu aproximativ 100 μm. Identificarea straturilor se face
41 asociind fiecărui spectru un număr de ordine din serie. Astfel, de exemplu, dintr-o serie de
43 4 spectre înregistrate în același punct, al treilea spectru înregistrat ar reprezenta
caracteristica spectrală a materialului situat la o adâncime de 200 μm.

45 Se dă, în continuare, un exemplu de analiză a suprafeței unui obiect de artă utilizând
dispozitivul descris mai sus. A fost examinată o ceramică decorată, din epoca clasică.
Suprafața obiectului a fost împărțită în mai multe zone, exemplele prezentate în fig. 2
47 reprezentând date obținute în zona C2. S-au făcut măsurători în diferite condiții
experimentale, cu scopul de a minimiza daunele de pe suprafață, obținând în același timp

RO 125260 B1

un semnal suficient pentru analize. Au fost înregistrate spectrele de stratigrafie, analizând atât stratul superficial de pigment, cât și masa ceramică a obiectului. Măsurătoarea s-a făcut după determinarea parametrilor optimi, care sunt prezentați mai jos. În fig. 2 sunt evidențiate caracteristicile diferite ale pigmentului de la suprafață (predominant Fe) și ale ceramicii (Ti, Mn, Fe), care a fost analizată în profunzime sub stratul de pigment. În cadrul acestor experimente, a fost utilizat fasciculul laser la lungimea de undă de 355 nm, frecvența 1 Hz, cu întârziere de acționare a spectrografului de 2 μ s, timp de achiziție 10 μ s, fereastra de achiziție de 250 unități.

RO 125260 B1

Revendicări

1

3 1. Dispozitiv optoelectronic pentru analiza compoziției chimice a materialului
5 suprafețelor obiectelor de artă, cu tehnica LIBS, **caracterizat prin aceea că** este compus
7 dintr-o sursă de iradiere laser YAG:Nd, în pulsuri (1), care emite pe patru armonici - 266 nm,
9 355 nm, 532 nm, 1024 nm, cu energii selectabile între 40 și 300 mJ, frecvența selectabilă
11 între 1 și 10 Hz, suprafața spotului laser reglabilă între 50 și 100 μm , pe suprafața obiectului,
o densitate de putere pe suprafața de contact cuprinsă între 1 și 30 $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$, un
13 spectrograf (5) cu sensibilitate în domeniul 170...1100 nm, un detector ICCD (6), o fibră
optică între sistemul de lentile pentru colectarea informației (3) și spectrograf, pulsul laser
emis către suprafața studiată acționează printr-un semnal electric startul procesului de
achiziție al senzorului ICCD (6), cele două operații fiind astfel sincronizate.

15 2. Procedeu de analiză a compoziției chimice a stratului superficial al suprafețelor
operelor de artă, **caracterizat prin aceea că** folosește dispozitivul conform revendicării 1,
fiind constituit din următorii pași: se emite un fascicul laser focalizat pe suprafața studiată,
având o densitate de putere cuprinsă între 1 și 30 $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$, care acționează prin semnal
17 electric deschiderea spectrografului (5) cu o întârziere de $\sim 2 \mu\text{s}$, caracteristicile spectrale ale
plasmei rezultate în urma interacțiunii laser-suprafață obiect sunt înregistrate timp de $\sim 10 \mu\text{s}$
19 de către spectrograf, semnalul putând fi intensificat de către ICCD (6) de până la 250 ori prin
software, iar în final, identificarea elementelor chimice compoziționale se face pe baza liniilor
21 spectrale înregistrate.

23 3. Procedeu de analiză stratigrafică în profunzime a compoziției chimice a
materialului straturilor superficiale ale obiectelor de artă, **caracterizat prin aceea că**
25 reprezintă o asociere a unei serii de până la cinci înregistrări succesive, în același punct,
efectuate la diferențe de $\sim 100 \mu\text{m}$ în profunzime, conform procedurii descris în
27 revendicarea 2, reprezentând o primă înregistrare care descrie caracteristica spectrală a
materialului suprafeței obiectului investigat în urma interacțiunii cu primul puls laser,
următoarele înregistrări fiind efectuate în spațiul lăsat liber de materialul dislocat în urma
29 pulsului/pulsurilor anterioare acestora, și reprezentând caracteristicile spectrale ale straturilor
în profunzime, la diferențe de $\sim 100 \mu\text{m}$.

(51) Int.Cl.

G01N 21/63 (2006.01),

G01J 3/443 (2006.01),

G01N 21/01 (2006.01)

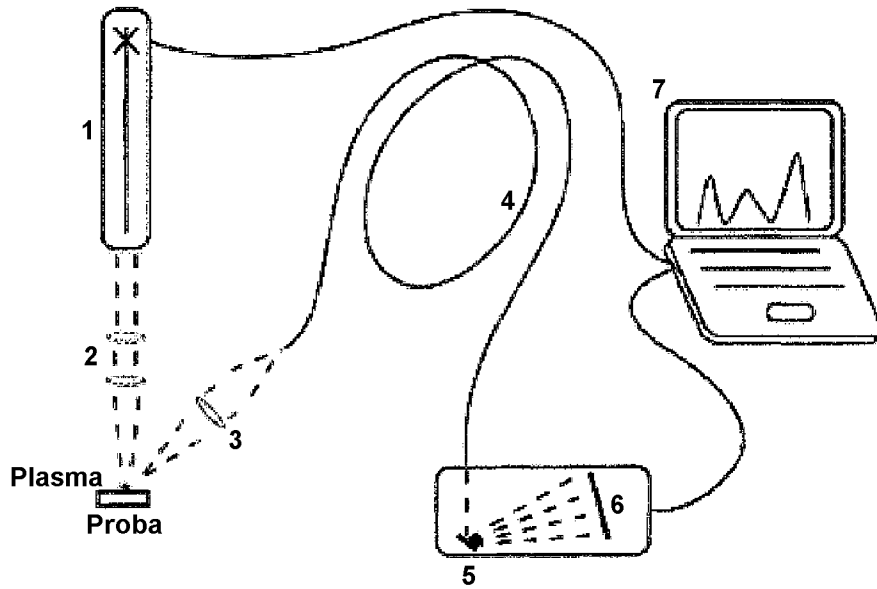


Fig. 1

(51) Int.Cl.

G01N 21/63 (2006.01),

G01J 3/443 (2006.01),

G01N 21/01 (2006.01)

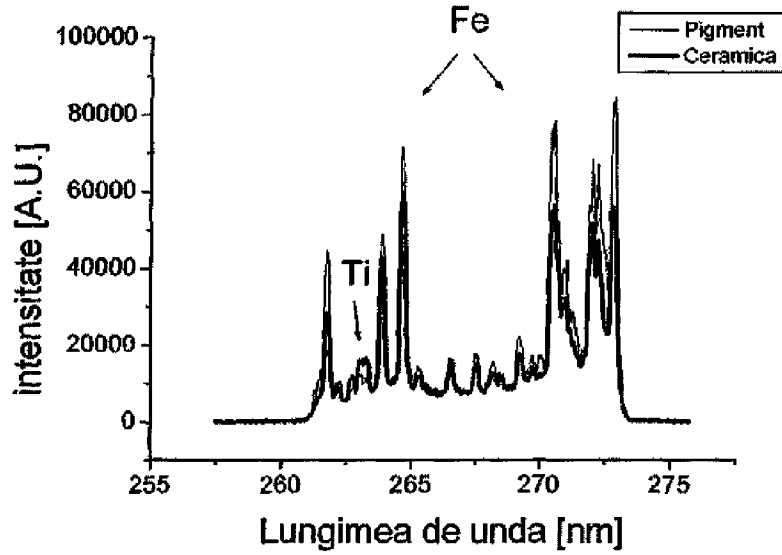


Fig. 2a

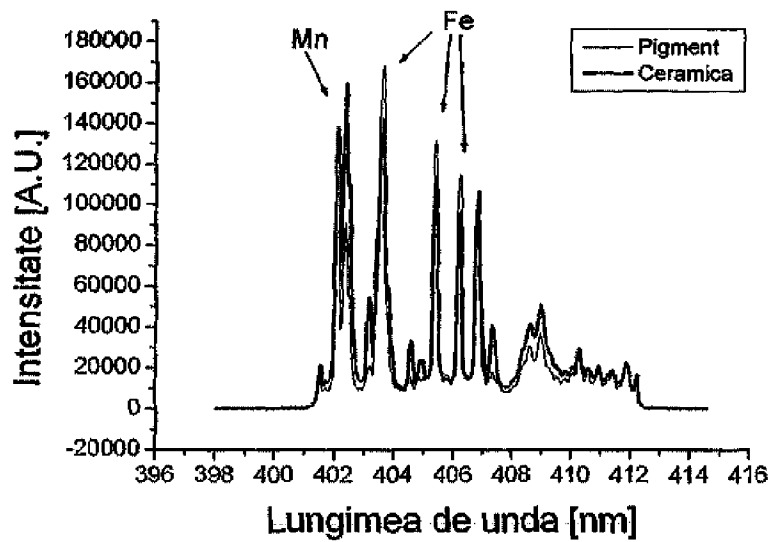


Fig. 2b

