



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00439

(22) Data de depozit: 15.06.2009

(41) Data publicării cererii:  
29.04.2011 BOPI nr. 4/2011

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ -INOE 2000,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, CP-OP MG 05,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• STRIBER JOAKIM, STR.MĂRȚIȘOR  
NR.54 B, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) TEHNICĂ DP LIBS (DUBLU PULS LASER INDUCED  
BREAKDOWN SPECTROSCOPY) PENTRU ANALIZA  
CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ A STRUCTURII CHIMICE  
STRATURILOR DE SUPRAFAȚĂ A OBIECTELOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv optoelectronic, pentru analiza calitativă și cantitativă a compoziției chimice a straturilor de suprafață a obiectelor prin tehnica LIBS cu dublu puls laser. Dispozitivul conform invenției este alcătuit dintr-un sistem de iradiere și un sistem de detecție, primul sistem, cel de iradiere, fiind constituit din două lasere în regim Q-switched, pentru iradierea obiectului de analizat, fasciculul emis de primul laser fiind focalizat pe suprafața obiectului printr-un sistem optic de focalizare, pentru crearea plasmă, iar fasciculul emis de cel de-al doilea laser fiind folosit pentru intensificarea liniilor spectrale din plasmă, prin preablație sau încălzire a plasmă; cel de-al doilea sistem, de detecție, este alcătuit dintr-un colector pentru culegerea radiației emise de plasmă, care constă dintr-un colimator la care se cuplează fibră optică ce se introduce într-un spectrometru Machelle, cuplat cu un detector ICCD, informațiile despre liniile spectrale, furnizate de detectorul ICCD, fiind transmise la un computer, unde sunt stocate și prelucrate; pentru o bună analiză a liniilor spectrale, procesul de iradiere

trebuie sincronizat cu cel de detecție, ceea ce se face cu ajutorul unui generator de impulsuri ce declanșează cele două lasere și detectorul ICCD, cuplate, prin cabluri, la generator.

Revendicări: 3  
Figuri: 3

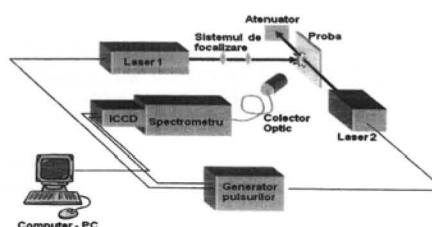


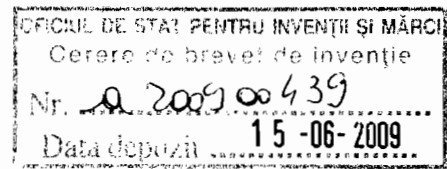
Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



15

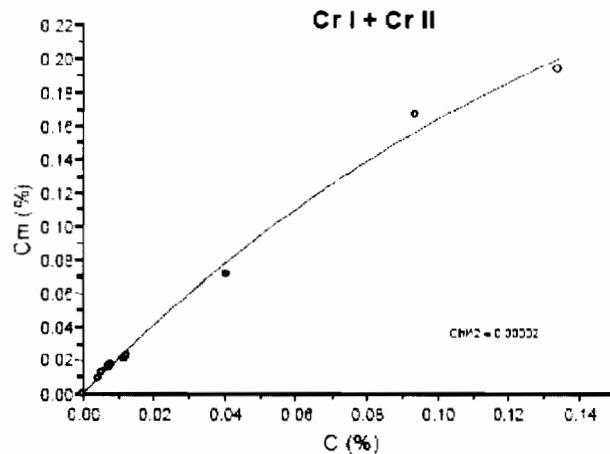
### Descriere



#### Metodele experimentale pentru analiza cantitativă

Analiza cantitativă a compoziției materialelor tehnicii LIBS se bazează pe faptul că există o corelație între intensitatea liniilor spectrale ale unui element și concentrația acestuia în material.

Curbele de calibrare se fac cu materiale standard cu concentrații cunoscute. În cazul concentrațiilor mai mari, intervine efectul așa-zis *matrix*: diferențele între energiile de ionizare ale diferitelor specii conduc la fenomenul de competiție care induce nonliniarități în intensitatea liniilor spectrale ca funcție de concentrație. De aceea pentru folosirea curbelor de calibrare trebuie ca materialul de referință și materialul analizat să aibă structuri apropiate.



**Figura 3:** Curba de calibrare - concentrația de CrI+Cr+II ca funcție de concentrație certificată pentru diferite tipuri de matrix

O altă metodă dezvoltată la *Istituto di Fisica Atomica e Molecolare (IFAM)* din Pisa este tehnica de auto-calibrare (*self-calibrated*). Spre deosebire de tehnica descrisă înainte, această tehnică nu are nevoie de curbe de calibrare, ceea ce prezintă un mare avantaj față de metoda descrisă mai înainte.

Tehnica a fost deja testată la IFAM iar rezultatele sugerează că se pot obține cu ajutorul acesteia, în mod simultan, informații privind concentrațiile care cuprind valori de la 90% până sub 1 ppm (parte per milion). Aceasta se poate aplica în mai multe domenii, precum analiza de aliaje a metalelor, sau în restaurare, pentru determinarea compozițiilor de pigmenți, obiecte antice din bronz, ceramică și sticlă.

Pentru aplicarea acestei metode se presupune că plasma este în starea de LTE și că este destul de subțire pentru radiație, iar distribuția nivelelor atomice este cea a lui Boltzmann. Această condiție desigur este valabilă pentru concentrațiile foarte mici, însă pentru nivelele rezonante ale elementelor în concentrații mari va trebui introdus coeficientul de corecție.

### *Sistem experimental*

Sistemul LIBS este constituit din două părți principale: sistemul de iradiere și partea pentru detecția radiației din plasmă.

Sistemul de iradiere este alcătuit din două lasere care poziționate în una dintre două configurații din figura 1. Fascicul laser cu care se iradiază obiectul este focalizat cu un sistem optic astfel încât densitatea energiei laser să fie destul de puternică pentru crearea plasmei. Fascicul de la celălalt laser cu care se face sau preablație sau încălzirea plasmei este colimat

Sistemul de detecție este alcătuit din:

- Spectrometrul Mechelle care separă liniile spectrale emise din plasmă; este preferabil ca spectrograful să aibă domeniul spectral cât mai larg și în același timp rezoluția spectrală mare.
- Un detector ICCD – DHK734 Gen III Flto (Intensified Charge Coupled Device); detectorul trebuie să fie foarte sensibil astfel încât să poată detecta liniile spectrale pentru o scânteie de plasmă foarte mică. Astfel metoda LIBS poate fi considerată microdistructivă, ceea ce este foarte important pentru anumite aplicații, ca de pildă în restaurare.
- Fibra optică este din quartz cu diametru de 50  $\mu\text{m}$ .
- Pentru colectarea cât mai eficientă se folosește fibra optică cuplată cu un colimator.
- Lasere pentru iradierea Tempest 300 și Giant G70 - 10
- *Generator de impulse- Quantum Composer Modelul 9518*
- *Sistemul de focalizarea*

În cazul configurației ortogonale când unul fascicul laser este paralel cu suprafața obiectului analizat, este necesar și un *amortizor* pentru acest fascicul. Aceasta poate fi orice material care reflectează cât mai puțin radiația laser și cu pragul de ablație ridicat.

Materiale analizate sunt iradiate cu fascicul laser focalizat pe suprafața lor. Astfel se formează nor de plasmă care emite spectrul cu liniile atomice și ionice care sunt caracteristice pentru fiecare element chimic. Pentru intensificarea liniilor spectrale din plasma se face preablația cu fascicul laser care trece aproape de suprafața obiectului analizat, cu câteva microsecunde înainte de iradierea acesteia, sau se încălzește plasma iradiându-o cu câteva microsecunde după formarea sa. Încălzirea plasmei se poate face și în configurația ortogonală și în configurația colinară. Radiația din plasmă se culege cu colimatorul care se focalizează pe suprafața iradiată. Focalizarea se face cu ajutorul unei diode laser. La colimator se cuplează fibră optică care se introduce în spectrometrul Machelle. Radiația disperzată din monocromatorul este distribuită pe plan XY al ICCD-ului. Această disperzia 2D se obține folosind rețeaua *Echelle* în combinație cu două prizme. Informațiile despre liniile spectrale din ICCD-ul ajung în calculator, unde ele se stochează și se prelucrează. Identificarea elementelor chimice se face prin comparație liniilor atomice/ionice din bază de date de la NIST cu cele achiziționate. Pentru o analiză cât

mai buna a liniilor spectrale este important că spectrul achiziționat nu conține decât liniile atomice/ionice pure- fără spectrul continuu din radiația *bremsstrahlung* sau din spectrele vibraționale sau rotaționale. De aceea trebuie ales fereastră temporară de achiziție potrivită. Cu alte cuvintele, trebuie sincronizat procesul iradierii și a detecției. Aceasta se face cu ajutorul unui generator de impulsuri care declanșează lasere și ICCD-ul. Lasere și ICCD-ul sunt legate la generator de impulsuri prin cablurile BNC. Totodată, generator de impulsuri poate controla și fereastra temporară de achiziție.

Tehnica LIBS a găsit multe aplicații în diferite câmpuri. Mai jos sunt prezentate aplicațiile generale:

- Monitorizare mediului
- Restaurarea obiectelor de artă
- Arheologie (analiza a artefactelor menite pentru restaurare).
- Arhitectura (controlul calitatii de piatra a cladirilor).
- Industria de metale (controlul in-situ metalelor topite, control calitatii tablelor de otel, releveu 2D de aliaje de Al).

### Revendicari

1. Dispozitiv optoelectronic pentru analiza compozitie chimice a suprafetelor obiectelor de arta, cu tehnica LIBS cu dublu puls laser, **caracterizat prin faptul ca utilizeaza** un ICCD care poate detecte radiatia de intensitatea foarte mică; spectrometru cu domeniul foarte larg, de la UV până NIR și totodată de inaltă rezoluție: > 1nm; sistemul de culegere radiației, alcatuit de un colimator și de fibra optica, care se cuplează la spectrometru; doua lasere în Q-switched regim, cu care se iradieaza suprafată pentru crearea plamei și intensificarea intensității liniilor spectrale; sistemul de focalizare; generator de impulsuri care asigura sincronizarea proceselor de iradiere și detectare; lasere, ICCD sunt legate la generator de impulsuri prin cablurile BNC; un calculator pentru stocarea datelor preluate de la ICCD, și pentru prelucrarea lor cu scopul determinarii structurii chimice suprafetelor obiectelor iradiate.
2. Procedeu de analiza a suprafetelor operelor de arta, **caracterizat prin faptul ca liniile spectrale detectate sunt intensificate** cu un al doilea fascicul laser **si ca** prin aceasta intensificare se elimina efectul de Matrix
3. Procedeu pentru analiza a suprafetelor operelor de arta **caracterizat prin faptul ca permite analiza cantitativa** a compozitiei chimice a acestora.

Desene

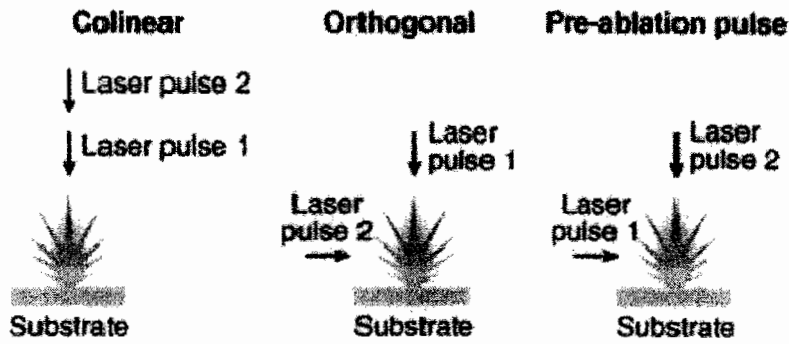


Figura 1 Diferite configurații LIBS DP

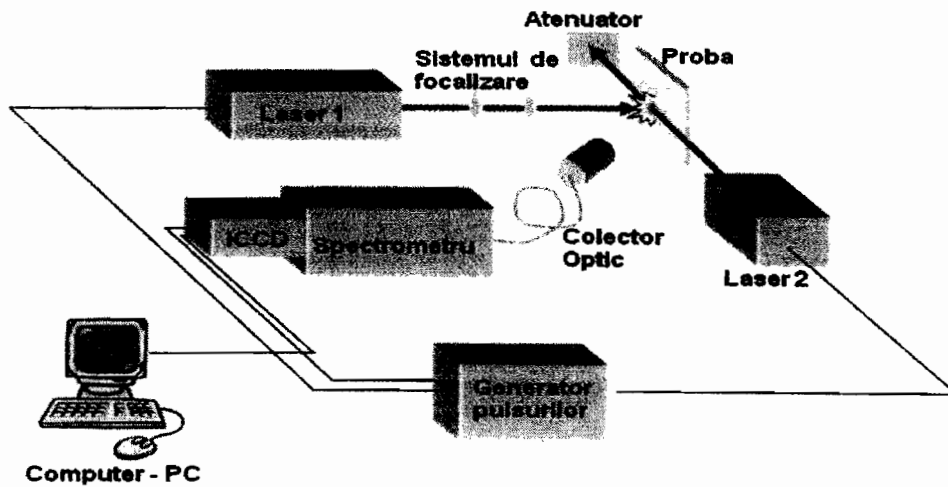


Figura 2 Sistem LIBS DF cu configurație ortogonală

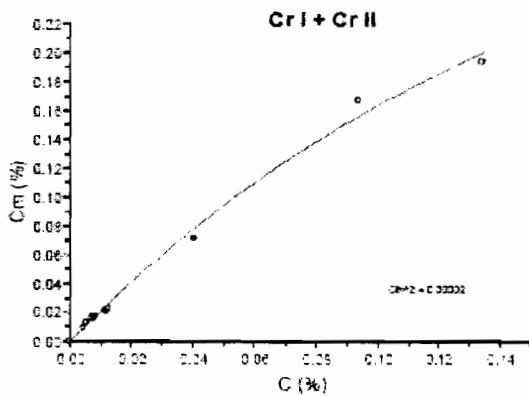


Figura 3 Curba de calibrare - concentrația de Cr I + Cr II ca funcție de concentrație certificată pentru diferite tipuri de matrix