

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛАЗЕРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ
СПЕКТРОВ ДЛЯ ПРЯМОГО МАЛОДЕСТРУКТИВНОГО
АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ИСКУССТВА ИЗ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ**

При количественном анализе предметов искусства к источнику испарения вещества и возбуждения спектров предъявляется целый ряд требований. Во-первых, деструкция образца должна быть минимальной, во-вторых, используемый метод должен позволять одновременно определять концентрацию всех компонентов с чувствительностью до сотых долей процента; в-третьих, из анализа следует исключить предварительную химическую и механическую подготовку поверхности.

Целью работы было сравнение возможностей электрической дуги, высоковольтной конденсированной искры, одиночных и сдвоенных лазерных импульсов для малодеструктивного анализа предметов искусства. При сравнении различных источников возбуждения спектров для прямого количественного анализа многокомпонентных образцов использовались стандартные генераторы искры и дуги, параметры которых соответствуют наиболее распространенным атомно-эмиссионным спектрометрам. Так, ток дуги в экспериментах варьировался от 4 до 10 А, напряжение пробоя искры $10\text{--}12 \cdot 10^3$ В, частота искрового разряда составляла 10, 100, 200, 300 и 400 Гц, длительность в обоих случаях составляла $50 \cdot 10^{-3}$ с.

Исследование лазерного испарения вещества и возбуждения спектров атомов проводилось на двухимпульсном лазерном атомно-эмиссионном спектрометре LSS-1, производства совместного белорусско-японского предприятия LOTIS ТП (г. Минск, Беларусь). В качестве источника использовалось излучение двухимпульсного Nd:YAG-лазера с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – 1064 нм, частота следования импульсов – 10 Гц, длительность на полувысоте – 15 нс, энергия $E_{\text{имп}}$ – $10\div 100$ мДж, временной интервал между сдвоенными Δt – $0\div 100$ мкс (шаг – 1 мкс). При фиксированных значениях энергии накачки и Δt энергия обоих импульсов одинакова. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как

одионый импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных [1]. Все эксперименты проводились в воздухе при нормальном атмосферном давлении; в процессе лазерного воздействия образец оставался неподвижен. Для контроля деструкции поверхности образцов использовался микроинтерферометр Линника МИИ-4.

Фотографии образца, диаметром 3 см, а также снимки его поверхности после воздействия электрической искры, дуги и лазерных импульсов с увеличением в 300 раз, полученные с помощью микроинтерферометра Линника, приведены на рисунке 1. Как видно, максимальное повреждение поверхности наблюдается при воздействии электрической дуги, минимальное – при высоковольтной конденсированной искре.



Рисунок 1 – Фотографии образца, диаметром 3 см, а также снимки его поверхности после воздействия электрической искры, дуги и лазерных импульсов с увеличением в 300 раз, полученные с помощью микроинтерферометра Линника

Проведенные спектральные измерения показали, что при возбуждении спектров искровым разрядом интенсивность линий легирующих компонентов сплавов, содержание которых не превышает десятые-сотые доли процента, находится на уровне фона. Таким образом, искра не может применяться для количественного анализа объектов из многокомпонентных сплавов. Два других рассмотренных источника возбуждения спектра обеспечивают высокий уровень аналитического сигнала для всех исследуемых элементов, однако деструкция поверхности лазерными импульсами существенно ниже, чем при использовании электрической дуги. Так, измерения с помощью

микроинтерферометра показали, что глубина кратера после воздействия лазерного излучения составляет 50–100 мкм, глубина – 3–5 мкм, в зависимости от параметров импульсов и теплофизических свойств образца. Повреждения же поверхности дугой достигают нескольких мм, кроме того, при использовании электрических разрядов невозможно точно зафиксировать место воздействия.

Переход от одноимпульсного к двухимпульсному лазерному возбуждению при постоянной суммарной мощности излучения приводит к увеличению глубины кратера на поверхности в 1,5–2 раза, его диаметр при этом остается неизменным и определяется лишь энергией излучения [2]. Таким образом, одиночные лазерные импульсы обеспечивают меньшую деструкцию образца при анализе, однако использование сдвоенных лазерных импульсов приводит к существенному (от 2 до 10 раз) росту интенсивности спектральных линий всех компонентов. Это в свою очередь означает увеличение чувствительности метода и снижение погрешности определения концентрации элементов.

Объектами исследования являлись объекты искусства из сплавов цветных металлов: кувшин золотистого цвета и фигура петуха серо-серебристого цвета. На первом этапе был проведен полуквантитативный анализ данных объектов, который показал, что кувшин изготовлен из латуни с добавлением свинца, алюминия и никеля; петух из мельхиора (сплав меди, никеля и марганца). При создании методик количественного анализа было обнаружено, что из-за эффекта самопоглощения в эрозионной плазме, градуировочные графики для меди, построенные в стандартных координатах зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации этого элемента в сплаве, нелинейны. Таким образом, для определения содержания Cu необходимо использовать относительные координаты [1]:

$$\frac{I_{Cu}}{I_{Zn(Ni)}} = k_1 + \frac{C_{Cu}}{C_{Zn(Ni)}} + k_2,$$

где I_{Cu} , $I_{Zn(Ni)}$ – интенсивности аналитических спектральных линий меди, цинка (никеля), C_{Cu} и $C_{Zn(Ni)}$ – концентрации данных элементов в латуни (мельхиоре). При проведении количественного анализа было определено содержание элементов в латунном кувшине ($C_{Cu} = 59,13 \%$, $C_{Zn} = 36,27 \%$, $C_{Pb} = 3,45 \%$, $C_{Al} = 0,78 \%$, $C_{Ni} = 0,37 \%$) и мельхиоровой фигурке петуха ($C_{Cu} = 71,04 \%$, $C_{Ni} = 28,13 \%$, $C_{Mn} = 0,83 \%$).

Измерение деструкции поверхности металлов и многокомпонентных сплавов с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, показало, что диаметр кратера одинаков для одно- и двухимпульсного

воздействия и зависит только от суммарной энергии излучения [2]. Минимальный размер эрозионного пятна составляет 50 мкм. Толщину слоя испаряемого одной парой сдвоенных импульсов можно изменять от 2 до 6 мкм, варьируя энергию импульсов. Однако для послойного анализа микронных покрытий, а также для исследования монет из драгоценных металлов необходимо еще больше минимизировать деструкцию поверхности образцов. С этой целью был разработан метод управления плотностью потока излучения лазерных импульсов путем расфокусировки лазерного луча относительно поверхности. Используя метод расфокусировки лазерного луча можно снизить толщину испаряемого слоя до 0,1 мкм, при этом интенсивность спектральных линий металлов, входящих в состав сплавов, будет в несколько раз превышать уровень фона. Примером использования двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для анализа служит метод определения толщины медного покрытия стальной монеты 2 евроцента по динамике интенсивности спектральных линий меди $\text{Cu } \lambda = 324 \text{ нм}$ и железа $\text{Fe } \lambda = 375 \text{ нм}$ – рисунок 2.



Рисунок 2 – Динамика интенсивности спектральных линий меди $\text{Cu } \lambda = 324 \text{ нм}$ и железа $\text{Fe } \lambda = 375 \text{ нм}$ при двухимпульсном лазерном анализе стальной монеты с медным покрытием и фотография поверхности монеты после лазерного воздействия

Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия является преимущественным методом прямого количественного анализа объектов искусства из многокомпонентных сплавов, поскольку обеспечивает минимальную деструкцию поверхности при анализе по сравнению со стандартными методами и позволяет определять одновременно концентрацию всех компонентов.

Литература

1. Ермалицкая, К.Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная

спектрометрия бронзовых сплавов и покрытий / К.Ф. Ермалицкая, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин // ЖПС. – 2010. – Т. 77. – № 2. – С. 165–172.

2. Ермалицкая, К.Ф. Лазерное сверление микроотверстий с помощью сдвоенных импульсов / К.Ф. Ермалицкая // VI Всеросс. межвуз. конф. молод. учен.: труды конф., Санкт-Петербург, 14–17 апреля 2009 г. / СПбГУ ИТМО; редкол.: А.В. Елиссев [и др.]. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 114–119.

Г.Д. Ивлев, Е.И. Гацкевич

**ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова» НАН Беларуси,
Минск, Беларусь**

КОМБИНИРОВАННЫЙ МИЛЛИ- И НАНОСЕКУНДНЫЙ НАГРЕВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В настоящей работе изучены эффекты комбинированного воздействия импульсов излучения рубиновых лазеров милли- и наносекундного длительности на монокристаллические пластины кремния КДБ-10 (100). В экспериментах использовались импульсы излучения рубинового лазера, работающего в миллисекундном режиме упорядоченной свободной генерации (СГ) длительностью 0,7 мс по основанию импульса с достаточно высокой однородностью распределения энергии излучения по сечению пучка и моноимпульсное излучение (МИ) рубинового лазера с пассивной модуляцией добротности резонатора (длительность импульса 80 нс по уровню 0,5). Реализована необходимая синхронизация одиночных вспышек обоих лазеров с регулируемой задержкой генерации МИ относительно начала СГ в комбинированном воздействии сведённых лазерных пучков на исследуемые объекты при диаметре облучаемой зоны до 4 мм и высокой воспроизводимости задаваемых энергетических параметров облучения.

В экспериментах на эффективной длине волны 0,53 мкм проводились пирометрические измерения температуры поверхности образцов в условиях воздействия одного (СГ) или двух (СГ и МИ) лазерных пучков. Кроме контроля временных и энергетических параметров воздействующих импульсов, детектирования теплового излучения (ТИ) образцов в спектральной области 0,48–0,55 мкм, детектировалось также отражённое от зоны импульсного нагрева излучение СГ, что позволяло контролировать образование расплава Si и