

Analýzy na svazcích urychlených iontů – iontová mikrosonda

Vladimír Havránek

Ústav jaderné fyziky AVČR v.v.i. 250 68 Řež u Prahy

havranek@ujf.cas.cz

Úvod

Přestože většina základních fyzikálních procesů interakce jaderného záření s hmotou je známa již dlouho od přelomu 19. a 20. století, jejich využití k analytickým účelům je poměrně nedávné. Souvisí to zejména s přechodem využití prvních malých urychlovačů (s energiemi urychlených iontů do několika MeV) od základního výzkumu v jaderné fyzice k aplikačnímu a interdisciplinárnímu výzkumu a s rozvojem potřebné detekční a výpočetní techniky. K tomu došlo v druhé polovině 60. let 20. století s příchodem polovodičových detektorů pro detekci energetických iontů, záření gama i charakteristického rentgenova záření. Podstatné také byla dostupnost prvních výkonnějších počítačů, které umožnily rychlé zpracování a vyhodnocení naměřených spekter nutné k získání kvantitativních údajů o měřených vzorcích.

Metody

Při průchodu urychlených iontů látkou dochází k celé řadě fyzikálních jevů, které lze využít i k získání informací o složení a struktuře měřeného vzorku. Základem těchto jevů jsou srážky nalétajících iontů s elektrony a atomovými jádry ve vzorku. Předně jsou nalétávající ionty těmito srážkami neustále brzděny až k úplnému zastavení (pokud iont vzorek neproletí nebo se neodrazí zpět). Střední vzdálenost kterou iont urazí až do zastavení se nazývá dolet iontu. Při vyšších energiích iontu jsou dominantní srážky s elektrony a protože ionty jsou mnohem těžší než elektrony je dráha iontu v této fázi téměř přímočará (poměr hmotnosti protonu a elektronu je přibližně 1860), při nižších energiích pak postupně roste význam jaderných srážek které dominují v poslední fázi brzdění iontu. Veličina charakterizující tento proces se nazývá lineární brzdná schopnost a je součtem elektronové a jaderné brzdné schopnosti. Zřídka dojde také ke zpětnému odrazení iontu od atomového jádra i při vyšších energiích iontu. Tomuto procesu říkáme obecně pružný zpětný rozptyl a je to jev který přivedl Ernesta Rutherforda v roce 1910 k formulaci současného modelu atomu [1] s malým těžkým jádrem (rozměry v řádu 10^{-15} m a velkým lehkým elektronovým obalem (rozměry v řádu 10^{-10} m).

Mezi často využívané metody na svazcích urychlených iontů zejména patří:

Metoda elastického zpětného rozptylu RBS (Rutherford backscattering). Využívá většinou urychlené jádra helia (částice alfa) nebo vodíku (protony) v oblasti energií jednotek MeV. Kromě identifikace prvků poskytuje také informace o hloubkovém rozdělení

koncentrací (koncentrační limity). Je citlivější pro prvky s vyšším protonovým číslem Z , avšak hmotnostní rozlišení s rostoucím Z klesá. Hloubkové rozlišení se pohybuje v oblasti několika jednotek až desítek nm a dosah v rozsahu stovek nm až jednotek μm .

Metoda protonové (nebo iontové) rentgenové fluorescence PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Vzhledem k vysoké hmotnosti protonu se metoda PIXE oproti elektronu buzené rentgenové fluorescenci vyznačuje výrazně nižším spojitým pozadím od brzdného záření. Je velmi citlivá a vhodná k detekci i velmi malých vzorků. Již v první práci Johanssona z roku 1970 [2] se mluví o detekci na úrovni 10^{-11} g. Metoda je mnohoprvková s detekčními limity dosahujícími 1 ppm v tlustých vzorcích a desítek pg v tenkých vzorcích. V použití v iontové mikrosondě mohou být absolutní limity detekce i výrazně nižší, koncentrační limity jsou naopak o něco horší. Metodou PIXE běžně stanovujeme všechny prvky od Na po U. Při použití bezokénkového detektoru záření X lze v některých případech detekovat i B, běžně pak C, N, a O. Analýzu velmi lehkých prvků však musíme vždy brát spíše jako semikvantitativní a povrchovou vzhledem k vysoké absorpci nízkenergetického rentgenového záření ve vzorku.

K detekci rentgenového záření se nejčastěji používají kremíkové (Si(Li)) nebo germaniové planární (HPGE) detektory. Použití vlnově dispersního detektoru je spíše výjimka. V poslední době se také prosazují moderní polovodičové detektory typu SDD (silikon drift detektor), které mají výrazně vyšší průchodnost (i více než milion pulsů za vteřinu) a nevyžadují tak silné chlazení. Lze je tedy jednoduše chladit pomocí Peltierova článku a nepotřebují kapalný dusík, což dále zjednodušuje jejich provoz. Lze také použít jiných detektorů s výrazně vyšším rozlišením jako jsou například supravodivé detektory s rozlišením okolo 10eV. Jedná se však o dosti nákladná zařízení a nejsou zcela universální a proto je jejich využití v metodě PIXE spíše výjimkou.

Metoda protony buzeného záření gama PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission) je založená na jaderných reakcích nepružného rozptylu nebo reakcí typu $(p, \alpha \gamma)$, $(p, n \gamma)$. Je vhodná především k analýze lehkých prvků jako jsou B, Li, F, Na, Mg, Al, P a je tak komplementární k metodě PIXE. V metodě PIGE je absorpce záření gama ve vzorku zanedbatelná což výrazně zpřesňuje analýzy. Není ale příliš vhodná k analýzám tenkých vzorků (vzorky kde primární ionty prochází vzorkem pouze s malou ztrátou energie) vzhledem k rezonančnímu charakteru produkce záření gama (velmi silná závislost produkce záření gama na energii primárních iontů).

Metoda analýzy dopředu vyražených iontů ERDA (Energy Recoil Detection Analysis) je vhodná především k detekci lehkých prvků v těžší matrici, což je obtížné pro metodu RBS a nemožné v případě analýzy prvků lehčích než je primární částice. Analyticky je obecně obtížnější než metoda RBS, neboť na přední úhly jsou vyražena jádra všech prvků obsažených ve vzorku a zároveň jsou zde přítomny i rozptýlené částice z primárního svazku, které je potřeba nějakým způsobem oddělit nebo rozlišit. Můžeme toho dosáhnout například měřením doby letu vyražených iontů (jader) spolu s jejich energií. Dostaneme tak dvourozměrná spektra na kterých již jde jednotlivé ionty rozlišit. Mluvíme pak o TOF-ERDA (Time of Flight ERDA). Jednodušeji jde vyražené ionty oddělit umístěním tenké fólie vhodné tloušťky před jejich detektor. Takto lze například měřit obsah a hloubkové profily vodíku ve zkoumaných vzorcích.

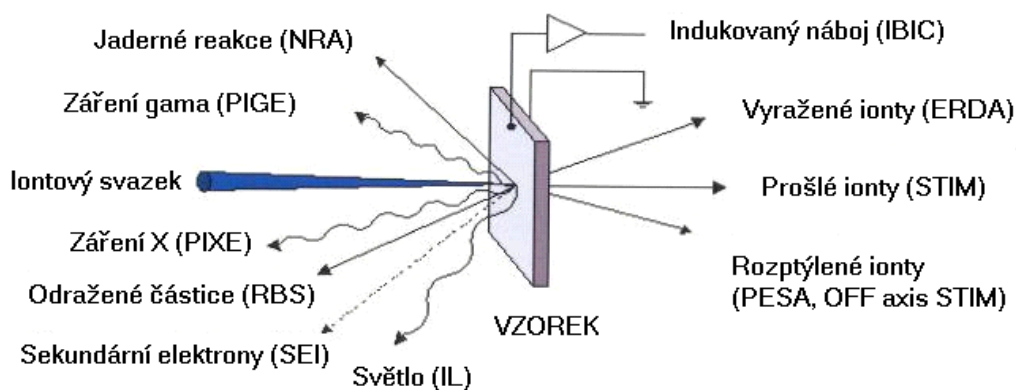
V případě pružného dopředného rozptylu protonů mluvíme o **metodě PESA (Proton Elastic Scattering Analysis)**. Metoda je často využívána ke zjištění celkového množství vodíku v tenkých vzorcích.

K analytickým účelům lze také využít jaderné reakce například typu (p,α) . Jsou to **metody NRA (Nuclear Reaction Analysis)** a jsou specifické pouze pro jeden prvek (isotop). Dají se ale využít společně s metodou RBS (sekundární částice jsou měřené stejným detektorem jako rozptýlené ionty a zaznamenány ve stejném spektru). Jako příklad může být uvedeno stanovení O^{18} , F^{19} nebo B^{11} .

Další analytické možnosti, používané většinou pouze ve spojení s iontovým mikrosvazkem, skýtá například měření indukovaného náboje (metoda IBIC – Ion Beam Induced Current), metoda měření luminiscence (IBIL – Ion Beam Induced Luminiscence), měření energie iontů po průletu vzorkem (metoda STIM – Scanning Transmission Ion Microscopy) a mnoho dalších.

Výhodou analytických metod na iontových svazcích je možnost jejich současného využití s použitím více detektorů v terčíkové komoře. Například současnou analýzou metodami PIXE, PIGE, RBS a PESA lze detekovat v tenkém terčíku všechny prvky (nad mezí detekce) včetně vodíku a získat tak úplný přehled o složení vzorku.

Přehled základních procesů interakce urychlených iontů se vzorkem a příklady příslušných analytických metod jsou zobrazeny na obrázku 1.



Obrázek 1. Schematické znázornění základních procesů probíhajících při ozařování vzorku svazkem urychlených iontů a příslušných metod využitelných pro analýzu vzorku

Iontová mikrosonda

Analytické metody na iontových svazcích jsou i samy o sobě velmi silným nástrojem ke zjišťování složení a struktury zkoumaných vzorků. Od začátku jejich rozvoje však zde byla další myšlenka využití fokusovaného svazku iontů, který by umožnil vyšší plošnou hustotu svazku a zároveň poskytl možnost plošného rozlišení analýz. V té době (konec 60. let 20. století) již byla velmi dobře propracovaná koncepce fokusace elektronů pro elektronové mikroskopy. Podélná fokusace pomocí solenoidů však pro těžké MeV ionty nebyla možná vzhledem k potřebě velmi silné fokusující složky magnetického pole. Pro fokusaci MeV iontů bylo potřeba využít příčné pole magnetických kvadrupólů, které nejsou tak přesné a mají řadu parazitických aberací. Zpočátku, podle provedených výpočtů, se zdálo, že nebude možné ionty fokusovat lépe, než na několik desítek μm . Pravděpodobně první vysokoenergetická iontová mikrosonda byla postavena Cooksonem v Harwellu na začátku 70tých let 20. století

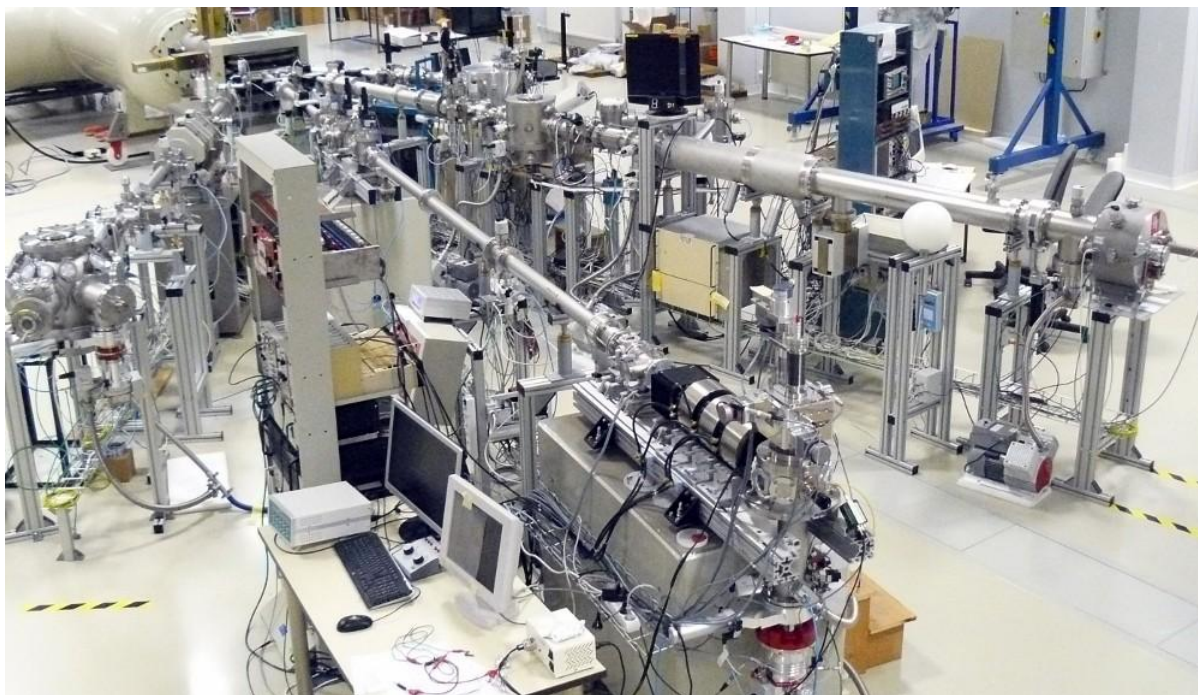
[3] a její rozlišení ($4\mu\text{m}$) předčilo teoretická očekávání. V současnosti je na světě v provozu několik desítek iontových mikrosond, řada z nich s rozlišením pod jeden mikrometr. V konfiguraci s nízkým proudem svazku částic již bylo dosaženo rozlišení pouhých několika desítek nm. Více se o konstrukci a využití iontových mikrosond lze dočíst v [4,5].

Iontová mikrosonda v Řeži u Prahy

V roce 2009 byla na poslední volné iontové trase 3MeV Tandetronu 4130MC instalována iontová mikrosonda. Klíčové komponenty systému (fokující triplet kvadrupólových čoček, skenovací cívky, objektová a kolimační clona, terčíková komora s přesným manipulátorem vzorků a kompletní softwarové vybavení) byly dodány firmou Oxford Microbeams Ltd. (www.microbeams.co.uk). Vlastní instalace mikrosondy, osazení detektory pro analýzy metodami PIXE, RBS a STIM, a vyladění parametrů zajistili pracovníci skupiny jaderných analytických metod. S dosažením špičkového rozlišení nám velmi pomohl Dr. István Rajta z Ústavu jaderného výzkumu MAV (ATOMKI) v Debrecenu.

Iontová mikrosonda dovoluje zaostřit svazek protonů, částic alfa ale také některých dalších lehkých iontů s energií jednotek MeV do skvrny o velikosti okolo jednoho mikronu. S pomocí vychylovacích cívek je pak možno fokusovaným svazkem skenovat po ploše až $2\times 2\text{mm}$, vykreslovat předem definované obrazce nebo provádět bodové analýzy. Mikrosundu lze využívat k prvkovým a strukturálním analýzám s mikrometrovým rozlišením a detekčními limity na úrovni jednotek až desítek ppm. Další oblastí využití je modifikace materiálů fokusovaným svazkem energetických iontů v přesné poloze (nebo libovolném vzoru s mikrometrovým rozlišením) danou dávkou a předem zvolenou energií i typem iontů. V této oblasti je známá například metoda psaní iontovým svazkem do radiačně citlivého materiálu s možností výroby miniaturních mechanických součástek.

V současnosti na mikrosondě probíhá řada výzkumů z oblasti geologie (výzkum zirkonů), biologie (nervové tkáně) i modifikace materiálů (skla) a očekáváme širší uplatnění i v dalších oborech.



Obrázek 2. Pohled na iontové trasy Tandetronu. V popředí tečková komora mikrosondy s manipulátorem vzorků a turbomolekulární vývěvou spolu s tripletem fokusujících kvadrupolových čoček, upevněné na betonovém stabilizačním bloku.

Základní parametry iontového mikrosvazku v ÚJF AVČR v Řeži

Vzdálenost objektových clon od vzorku		5m	
Vzdálenost objektových clon od kolimačních		4m	
Vertikální zmenšení	20		
Horizontální zmenšení	80		
Nastavení clon a typické proudy na vzorku (pro protony)			
Otevření objektových clon	20x80 μm^2	40 - 50 pA	iontový zdroj
	30x120 μm^2	70-100 pA	duoplasmatron
	40x160 μm^2	100-200 pA	duoplasmatron
	60x240 μm^2	50-100 pA	Cs sputter
Kolimační clony	800x800 μm^2	(vždy stejné nastavení)	
Energie iontů			
Standardní	2 MeV		
Další použité	od 0.8 MeV to 2.6 MeV (11.5MeV for C^{4+})		

Doposud fokusované ionty H, He⁺, C⁴⁺, O⁵⁺, Si⁵⁺

Typická brightness pro 2MeV protony

Duoplasmatron 0.4 pA/μm² mr² MeV

Cs sputter 0.1 pA/□μm² mr² MeV

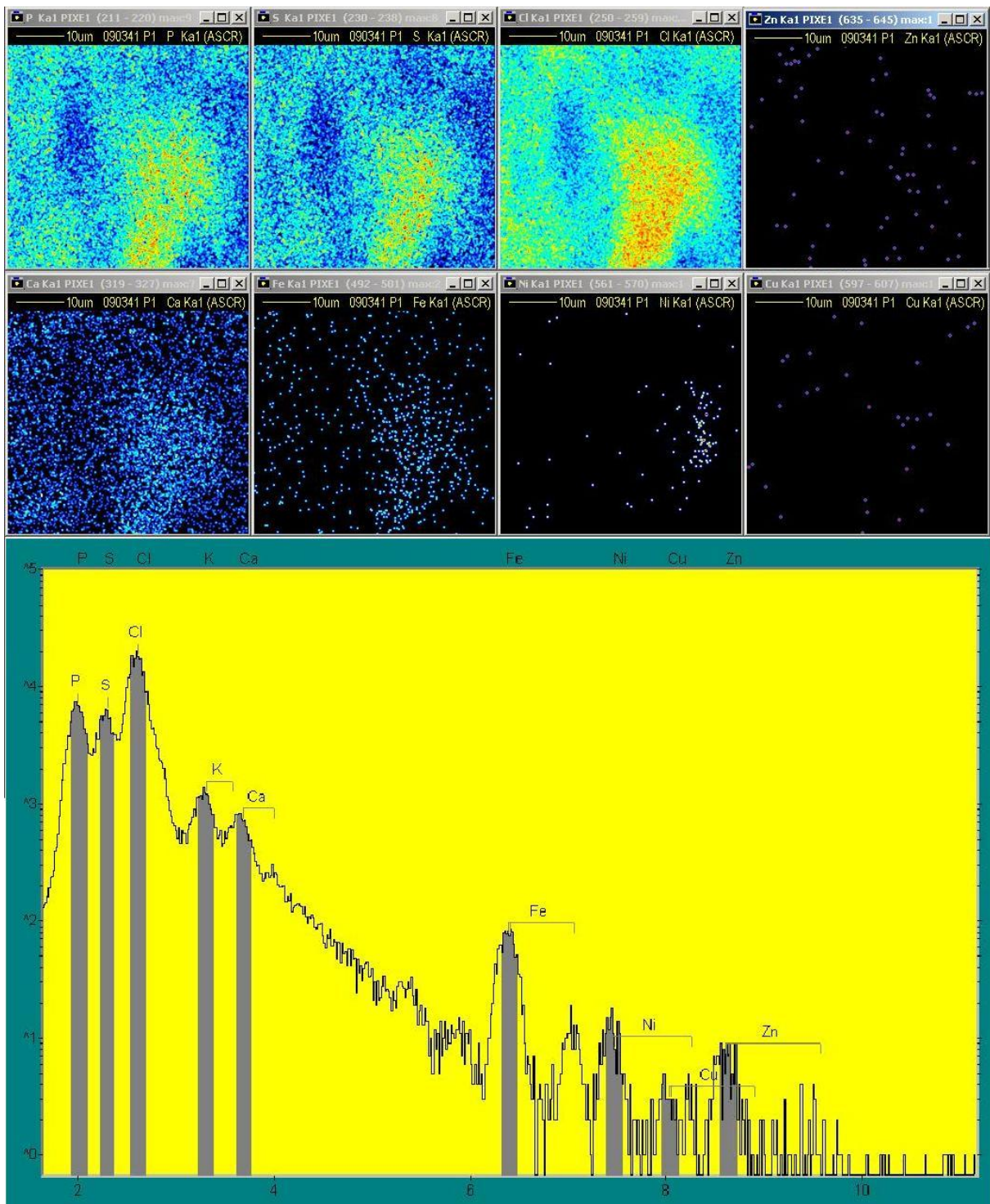
Naměřené rozlišení		Vertikální	Horizontální
proud 50pA	objektové clony 20 μm x 80μm kolimační clony 800 μm x 800μm	1.35μm	1.20μm
proud 5000 s ⁻¹	objektové clony téměř zavřené kolimační clony 100 μm x 100μm	0.70μm	0.43μm

Příklady použití

Iontová mikrosonda v Řeži byla sestavena a vyladěna během roku 2009. Od konce roku 2009 jsme provedli řadu analýz a experimentů v různých oborech z nichž některé zde uvádíme.

Výzkum neurodegenerativních procesů v mozku hlodavců

V rámci výzkumného projektu “Prvková analýza vnitrobuněčných struktur neuronů“ podporovaném grantem GAČR 309/09/1189 byla zkoumána možnost mapování rozložení prvků v jednotlivých neuronech mozkové tkáně. Důraz byl dán především na získání možnosti mapování stopových obsahů Fe, Zn a Cu. Vzorky tenkých řezů mozkové tkáně (cca 30μm před vysušením) byly naneseny na hliníkovou podložku s hexagonálním vzorem malých otvorů (průměr 1mm). Takto bylo možné zajistit dostatečně stabilní samonosné vzorky tkáně pro následnou analýzu na iontové mikrosondě. Výsledky byly presentované na konferenci ICNMTA 2010 pořádané letos v červenci v Lipsku (Německo). Příklad zobrazení neuronu v mapách jednotlivých prvků a odpovídající spektrum záření X je ukázán na obrázku. Velikost skenu byla v tomto případě 50 x 50 μm a doba měření 1h 45min.

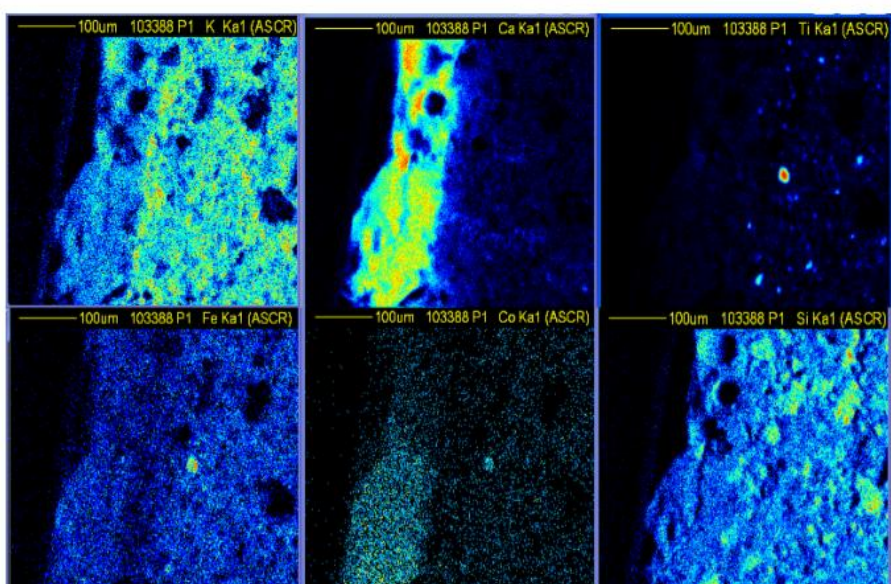


Obrázek 3 Prvkové mapy rozložení hlavních a stopových prvků ve vzorku mozkové tkáně myši a odpovídající spektrum charakteristického záření X získaného metodou PIGE. Na prvkových mapách je dobře vidět rozložení jednotlivých prvků v rámci jediného neuronu.

Analýzy střeptů staré čínské keramiky

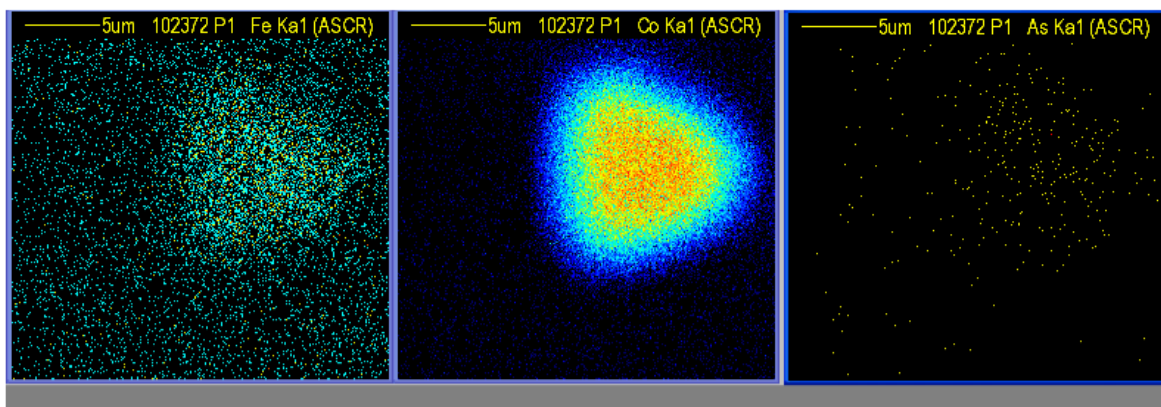
V rámci archeologického výzkumu prováděného u královského paláce v komplexu Angkor Thom byla v sedimentech přilehlého jezírka nalezena řada střepů staré keramiky pravděpodobně pocházející z čínského dovozu. Vzhledem k tomu že celý komplex byl dobyt a opuštěn po roce 1432, dá se předpokládat ze nalezené střepy pochází z keramiky vyrobené a dovezené před tímto datem. K analýze na iontové mikrosondě, a také na širokém svazku, byly vybrány dva bílé střepy s kobaltovou modrou kresbou (blue and white ware). Složení glazury, těla a poměry obsahů stopových prvků podporují domněnku, že se jedná skutečně o starý čínský porcelán vyrobený do 15 století. Poměry stopových prvků dokonce naznačují možný původ z pece Ding z provincie Debei a z pece Dehua v provincii Fujian. Práce byla prezentována na konferenci „13th International Conference of the European Association of Southeast Asian Archaeologists“ v září 2010 v Berlíně.

Elemental distribution maps 500x500 um

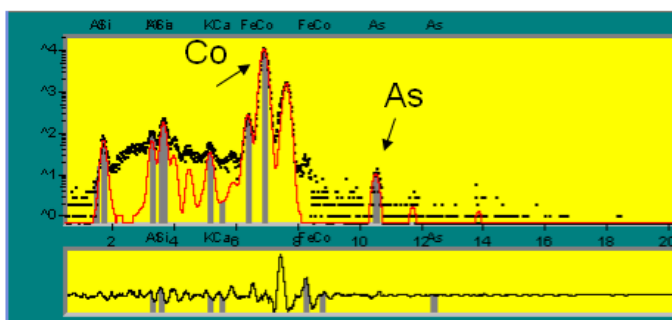


	White glaze	Blue glaze	Body	Transition Body/Glaze
Fe	0.59 %	0.88 %	0.73 %	0.43 %
Co	<0.02 %	0.60 %	<0.02 %	<0.02 %
Ca	9.5 %	12.0 %	-	4.7 %

Obrázek 4 Rozložení prvků v modré a bílé glazuře a v těle zkoumaného střepu keramiky na příčném řezu vzorkem, spolu s koncentracemi technologicky významných prvků.



GUPIX fit of a cobalt inclusion defined as a region of interest

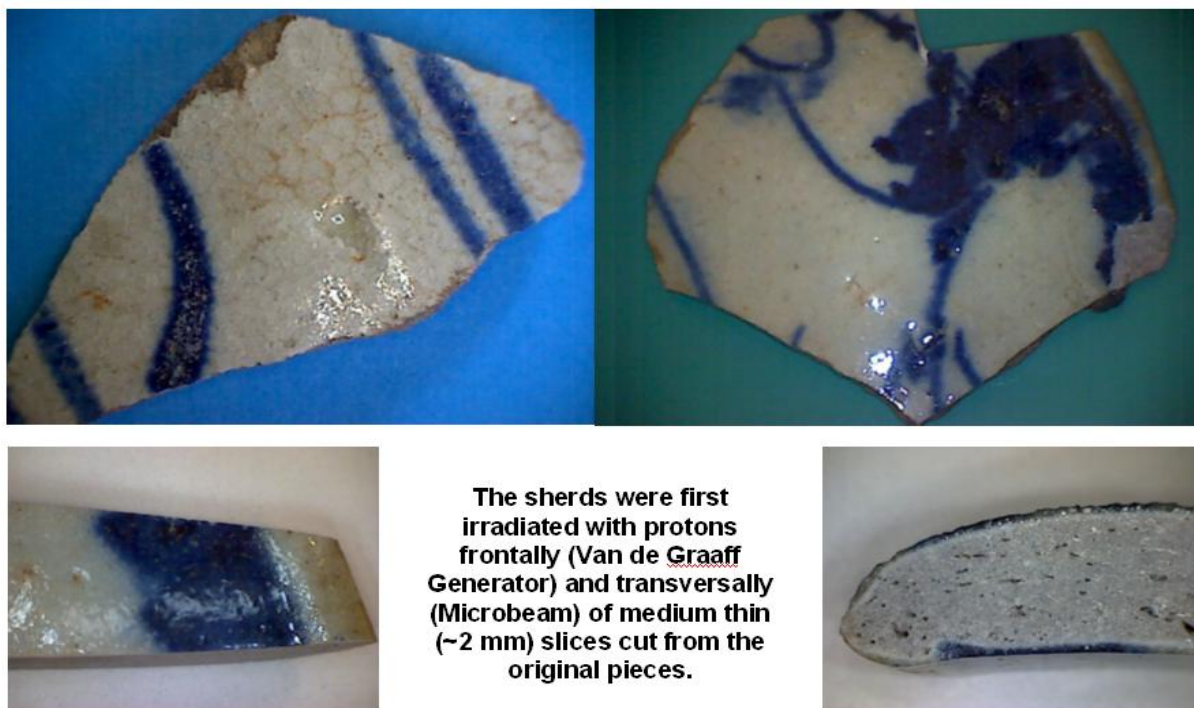


Elemental ratios

As/Co 0.006 (0.6%)

Fe/Co 0.017 (1.7%)

Obrázek 5 Detail kobaltové mikročástice nalezené v jednom ze vzorků. Na obrázku je jasná korelace arsenu a kobaltu a částečně i železa v mikročástici. Prvkové složení kobaltového barviva může pomoci s identifikací jeho původu. Velikost scanu je 25 x 25 μm .



The sherds were first irradiated with protons frontally (Van de Graaff Generator) and transversally (Microbeam) of medium thin (~2 mm) slices cut from the original pieces.

Obrázek 6 Analyzované střepy modré keramiky a jejich řezy připravené k měření na iontové mikrosondě.

Psaní těžšími ionty do vrstev PDMS

Vrstvy polydimethylsiloxanu vykazují silnou kontrakci po ozáření energetickými ionty. Cílem výzkumu bylo kvantitativně proměřit smršťování vrstvy PDMS v závislosti na typu iontu a použité dávce iontů. Jako demonstraci tohoto procesu zde uvádíme vykreslení loga ÚJF a atomu kyslíku do vrstvičky PDMS. Obrázky exponované vrstvy jsou pořízeny metodou diferenciálního interferenčního kontrastu. Výzkum byl prováděn ve spolupráci s dr. Istvánem Rajtou z Atomki Debrecen, HAS a jeho výsledky budou v blízké době publikovány. K psaní byly využity ionty uhlíku, kyslíku a křemíku s energií okolo 11 MeV.



Obrázek 7 Vzor loga a jeho obraz napsaný v rastrovém modu ionty uhlíku a schematický obraz atomu kyslíku psaný ve vektorovém modu ionty kyslíku do tenké vrstvičky PDMS.

Závěr

Iontová mikrosonda představuje universální nástroj, který je možné využít v širokém spektru aplikací napříč oborů jako jsou aplikace v biologii, lékařství, geologii, materiálovém výzkumu, archeologii, fyzikálním výzkumu a mnoha dalších oblastech. Instalace iontové mikrosondy na elektrostatickém urychlovači TANDETRON 4130MC na pracovišti Ústavu jaderné fyziky AVČR v.v.i. v roce 2009 poprvé umožnila využívat toto všestranné zařízení také v rámci České republiky, značně rozšířila analytické možnosti našeho pracoviště a zpřístupňuje nové oblasti základního i aplikovaného výzkumu. Zařízení zvyšuje dostupnost takovýchto analýz českým subjektům a otevírá nové možnosti spolupráce v rámci domácího i mezinárodního výzkumu.

Literatura

- [1] Philosophical Magazine, volume **21** (1911), pages 669-688.
- [2] T.B. Johansson, R. Akselson, S.A.E.Johansson, Nucl. Instr. and Meth. 84 (1970) p.141
- [3] J.A.Cookson A.T.G. Ferguson and F.Pilling, J. Radioanal. Chem. 12:39 (1972)
- [4] Mark B.H. Breese, David N. Jamieson, Philip J.C. Kinng, Material analysis using a nuclear microprobe, John Wiley & Sons, Inc. 1996, ISBN 0-471-10608-9
- [5] F.Watt and G.W.Grime, eds., Principles and Applications of High Energy Ion Microbeams. Adam Hilger, Bristol (1987).