

Nová iontová mikrosonda na urychlovači Tandetron v ÚJF AVČR v Řeži u Prahy: Výstavba, technické parametry a příklady využití

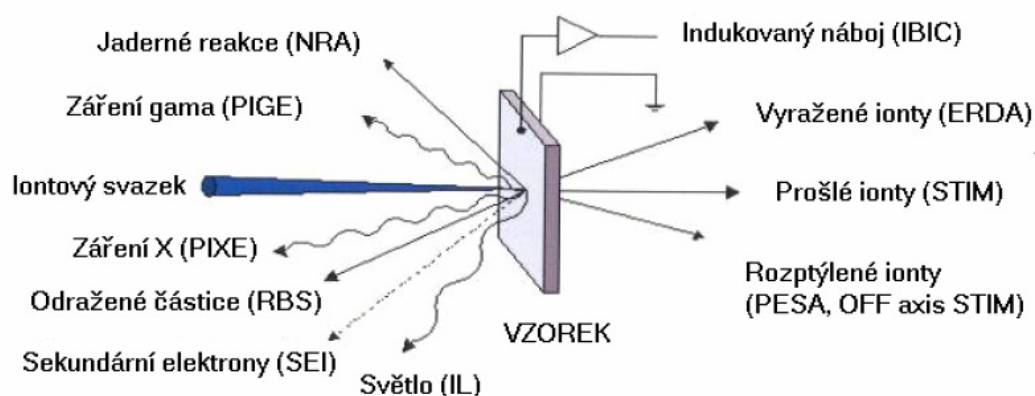
Vladimír Havránek¹, Václav Voseček¹, František Vožeh², Lucie Hájková², Zdeňka Purkartová², Karel Kranda¹

¹ Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i., Řež

² Lékařská fakulta UK, Plzeň

V roce 2009 byla na 3 MV elektrostatickém urychlovači Tandetron 3140MC uvedena do provozu trasa iontové mikrosondy. Mikrosonda založená na komponentách firmy Oxford Microbeams Ltd¹ dovoluje zaostřit svazek lehkých iontů s MeV energiemi na rozměry až okolo 1 μm^2 a skenovat s ním po vzorku s rozmítáním až asi 2x2 mm². Proud svazku lze regulovat v rozmezí jednotek protonů za sekundu až do několika set pA v závislosti na nastavení objektových a kolimačních clon a parametrů urychlovače. Komora mikrosvazku je vybavena polovodičovými detektory pro metody PIXE (Proton Induced X-Ray Emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) a STIM (Scanning Transmission Ion Microscopy), a XYZ výměníkem vzorků pro přesné polohování vzorků. V současnosti na mikrosondě probíhá řada výzkumů z oblasti geologie, biologie, archeologie, modifikace materiálů pomocí psaní iontovým svazkem, a mnoha dalších. Některé uvádíme jako příklady.

Iontová mikrosonda je universální nástroj, který lze využít k analýzám i k modifikaci materiálů pomocí fokusovaného svazku urychlených iontů. Je to vlastně obdoba elektronového mikroskopu, kde se k zobrazování používají jevy, které vyvolávají energetické MeV ionty při interakci s materiálem vzorku. Můžeme tak mluvit také o iontové nebo protonové (nejčastěji používané ionty) mikroskopii. Některé základní jevy probíhající po dopadu urychlených iontů na vzorek, které jsou často využívány pro analýzy na iontové mikrosondě, jsou znázorněny na Obr. 1. Měřením výtěžků těchto procesů v závislosti na poloze svazku, skenujícího po ploše vzorku, dostaneme dvourozměrné mapy nesoucí informace o složení a struktuře zkoumaného vzorku (2D mapování). Dále pomocí kombinace metod PIXE a RBS, rotací vzorku (iontová tomografie – také v kombinaci s metodou STIM), nebo při použití speciálních čoček záření X, umožňujících pozorovat charakteristické záření pouze z určité hloubky², lze získat i informaci o prostorovém rozložení prvků ve vzorku (3D prvkové mapování).

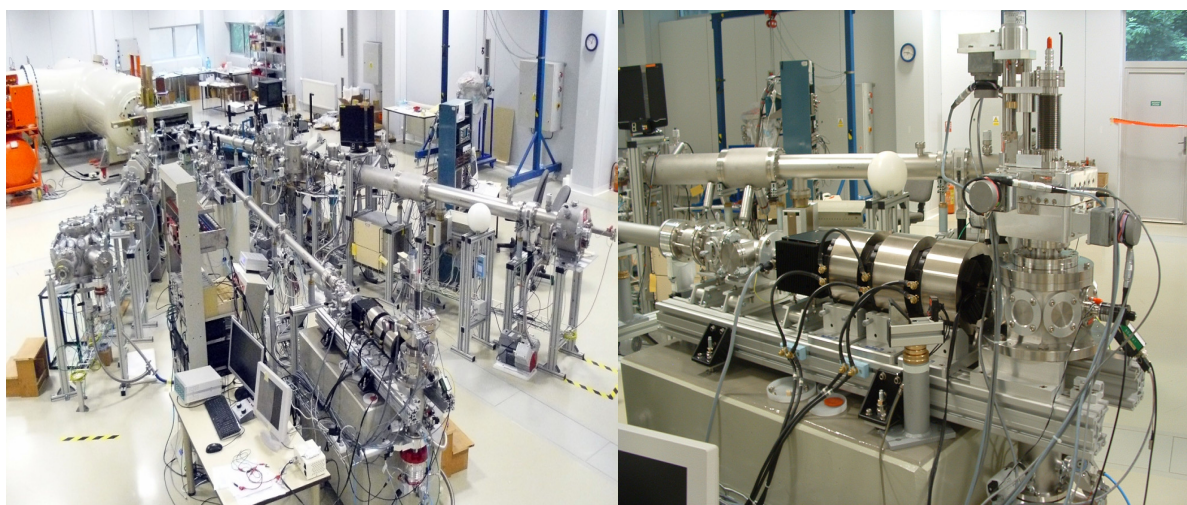


Obr. 1 Některé základní interakce svazku urychlených iontů se vzorkem často využívané v makro a mikro analýzách IBA.

Analýzy a modifikace materiálů na iontových mikrosvazcích se intenzivně rozvíjejí společně s analytickým využitím svazků urychlených iontů (metody IBA – Ion Beam Analysis) přibližně od konce šedesátých let dvacátého století. V současnosti existuje na světě několik desítek pracovišť využívající fokusovaný svazek MeV iontů a od roku 2009 se k nim řadí i naše pracoviště. Velmi dobrý přehled o současném stavu rozvoje a využití iontových mikrosond lze získat ze sborníků konferencí ICNMTA, z nichž poslední dvanáctá proběhla v červenci roku 2010 v německém Lipsku³.

Iontová mikrosonda v ÚJF v Řeži u Prahy

Mikrosonda v ÚJF AVČR v Řeži byla sestavena ze základních komponent komerčně dostupných od firmy Oxford Microbeams Ltd¹ (fokusační kvadrupólový triplet OM150, skenovací jednotka OM25, objektové a kolimační clony, vakuová komora OM70, XYZ manipulátor vzorků a zařízení pro sběr dat QM-DAQ 2007). Pro analytické účely je terčíková komora vybavena Si(Li) detektorem charakteristického záření X od firmy e2V s plochou 80 mm² a rozlišením 130 eV na lince Mn 5,9 keV využívaném pro metodu PIXE. Dále je komora vybavena povrchově bariérovým detektorem zpětně odrazených iontů s plochou 50 mm² pro metodu RBS umístěném na úhlu rozptylu 160 °, a v případě potřeby i detektorem iontů prošlých terčíkem k zobrazování pomocí metody STIM. Akviziční systém QM-DAQ umožňuje sběr spektrálních dat v kombinaci s údaji o poloze svazku. Lze tak již během měření postupně vytvářet prvkové mapy, které lze dále, po skončení měření, kvantitativně vyhodnotit. Na Obr. 2 je zobrazeno umístění dlouhé trasy iontové mikrosondy na urychlovači Tandetron a detail fokusujícího kvadrupolového tripletu spolu s terčíkovou komorou a manipulátorem vzorků.

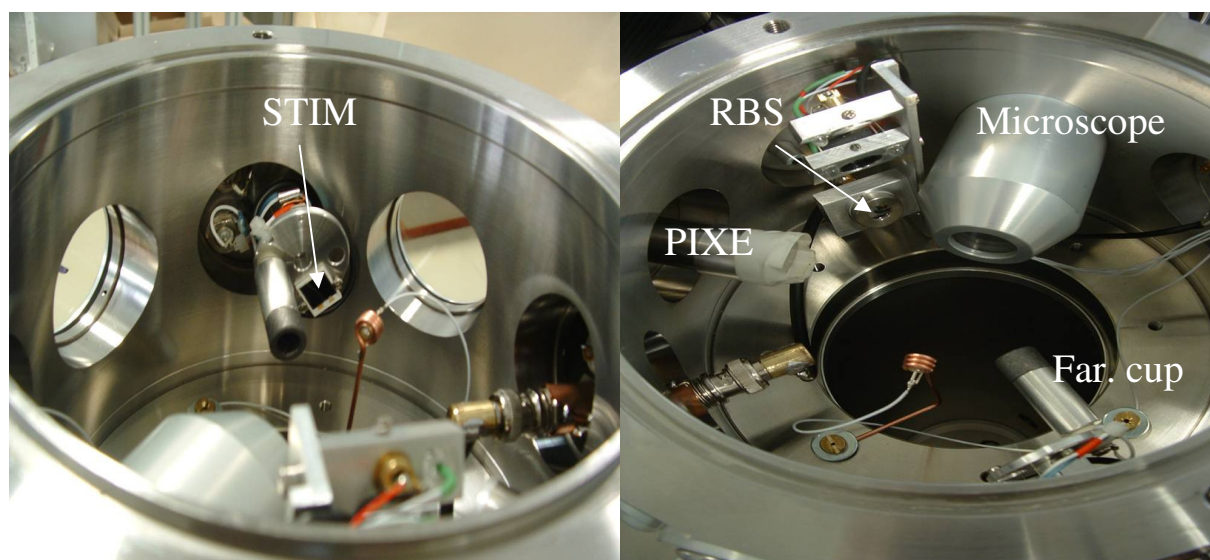


Obr. 2 Iontová mikrosonda na urychlovači Tandetron. Vlevo je celkový pohled na iontovou trasu, vpravo detail koncové stanice s terčíkovou komorou a fokusujícím tripletem.

Délka mikrosondy od objektových clon k terčíkové komoře je 5 m. Celkové zmenšení svazku je asymetrické a jeho hodnota je přibližně 20 ve vertikálním a 80 v horizontálním směru. To při objektových clonách otevřených na 20x80 μm² dává teoretickou nejmenší velikost fokusovaného svazku (při tomto nastavení) 1 μm. Kolimační clony umístěné cca 1 m před terčíkovou komorou a těsně před rozmítací jednotkou, jsou běžně nastaveny na 800x800 μm², tak aby bylo minimalizováno zkreslení fokusujících kvadrupolů pro částice daleko od osy svazku. Iontová trasa mikrosondy je vybavena také čtveřicí jemně korigujících magnetů (tzv.

steererů), tak aby bylo možno svazek vždy nasměrovat ve směru osy mikrosondy dané polohou objektových a kolimačních clon a osy kvadrupolů.

Nastavením otevření objektových a kolimačních clon lze měnit intenzitu svazku v rozmezí několika iontů za vteřinu až po několik 100 pA. Změnou nastavení clon se zároveň mění rozlišení mikrosondy. Při menším otevření clon je obecně lepší. Pro standardní otevření clon (viz výše) jsme dosáhli reálného rozlišení s 2 MeV protonovým svazkem okolo 1.2 μm . Při nízkoproudém režimu (5000 p/s) s téměř zavřenými objektovými clonami a kolimačními clonami rozevřenými na 100x100 μm^2 jsme dosáhli rozlišení 0,5 μm .



Obr. 3 Vnitřní uspořádání vakuové terčíkové komory iontové mikrosondy.

Rozlišení mikrosondy je optimalizováno pro 2 MeV protony. Pro jiné energie a ionty může být rozlišení teoreticky horší, avšak pro energie protonů v rozmezí 1,5 až 2,6 MeV jsme jeho podstatné zhoršení nepozorovali. Pro těžší ionty jsme dosáhli rozlišení cca 2,5 μm pro 11,5 MeV C^{4+} .

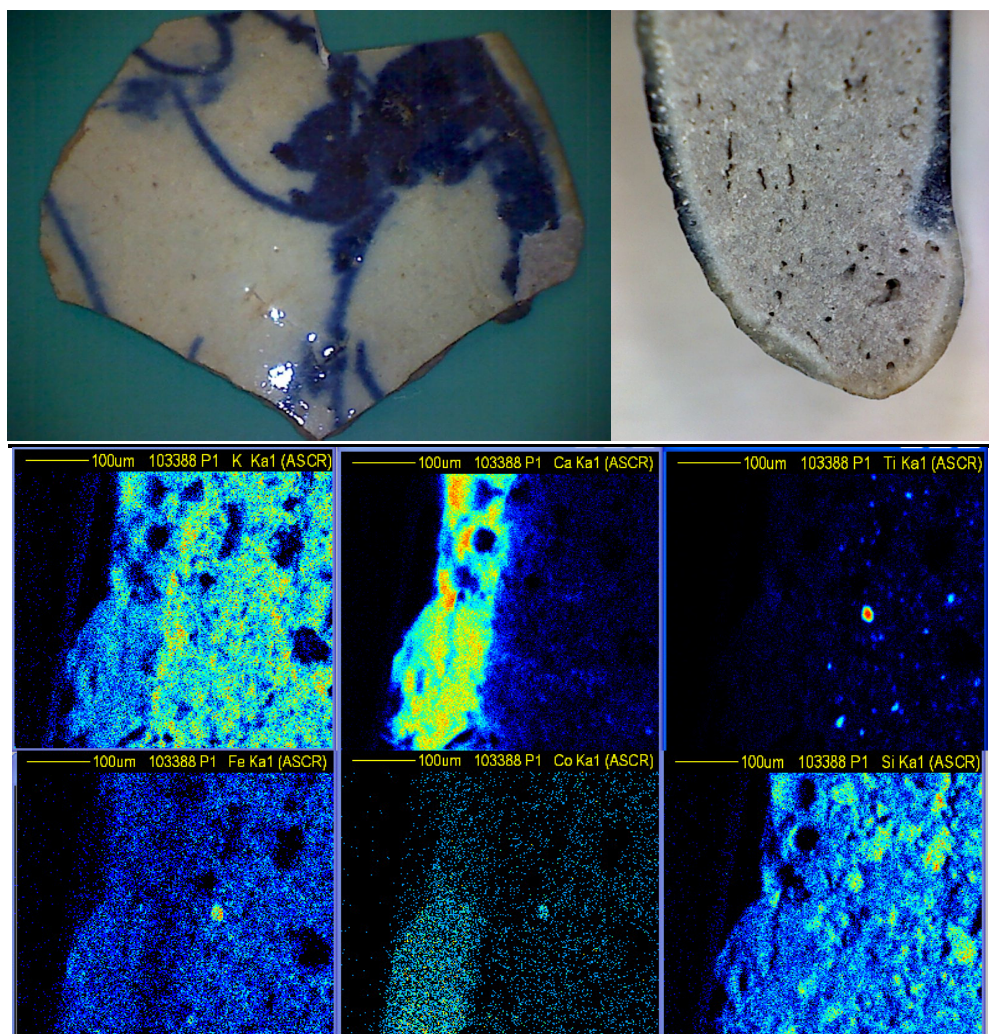
Pro dlouhodobější analýzy je také podstatná tepelná stabilita celého systému. Pro 2,6 MeV protony jsme pozorovali vertikální posun cca 5 μm na 1 K. Z tohoto hlediska je nutné při dlouhodobých měřeních udržovat teplotu kvadrupolů i okolní místnosti s přesností cca 0.1-0.2 $^{\circ}\text{C}$ při měřeních, kde vyžadujeme rozlišení na úrovni okolo jednoho mikrometru.

Příklady využití iontové mikrosondy

Studium staré čínské keramiky

Iontová mikrosonda může být použita i pro analýzy poměrně velkých struktur jako jsou vzorky keramiky. Výhodou zde je, že pro tyto analýzy není potřebná náročná příprava vzorků a vážným problémem není ani velmi porézní struktura vzorku. V kombinaci s analýzou na širokém svazku, která je vhodnější pro stanovení stopových prvků, lze získat velmi cenné údaje o technologii přípravy a složení glazury, a pomocí zastoupení stopových prvků (tzv. *fingerprint*) lze na základě již publikovaných dat usuzovat na konkrétní místo původu zkoumaného předmětu. Střep kobaltové modré keramiky zobrazený na Obr. 4. byl získán z usazeniny z jezírka poblíž královského paláce v Angkor Thom. Jelikož celé město bylo v roce 1431 dobyt Thajci a poté zaniklo, dá se předpokládat, že nálezy vzácné a drahé keramiky pocházejí ještě z doby před zánikem paláce. To potvrdily i další analýzy. Dále na

základě charakteristických poměrů stopových prvků bylo u dvou analyzovaných střepů určeno podle dat publikovaných v práci⁴ pravděpodobné místo jejich výroby v čínských provinciích Fujian (pec Dehua) a v Hebai (pec Ding).



Obr. 4 Analýza příčného řezu střepu staré čínské keramiky nalezeného v usazeninách v jezírku královského paláce v Angkor Thom (výsledky kvantitativní analýzy viz Tab. 1).

Tab. 1 Výsledky analýzy střepu čínské keramiky (viz Obr. 4)

Prvek	Bílá glazura	Modrá glazura	Tělo	Přechod tělo/glazura
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 %

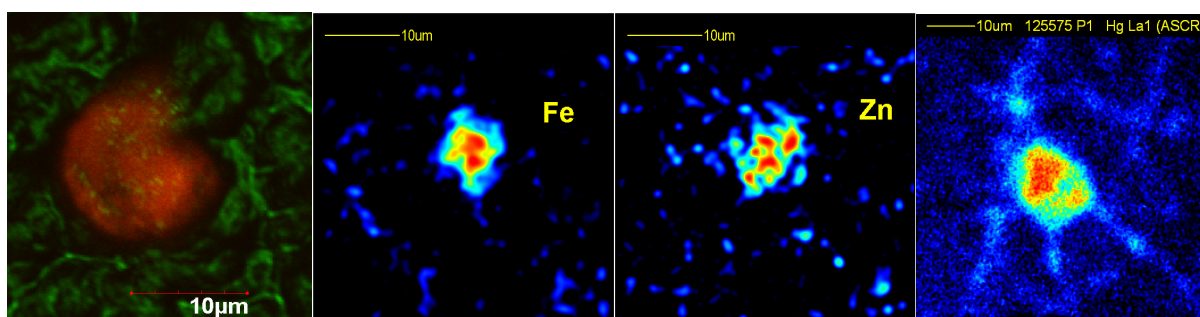
Analýza vzorků mozkové tkáně v cerebelu myších mutantů typu Lurcher

Předběžné studie^{5,6} neurodegenerativních procesů v mozku myších mutantů typu Weaver a Lurcher s pomocí neutronové aktivační analýzy (NAA) prokázaly zvýšenou hladinu kovů v mozečku, ve kterém je zánik Purkyňových a granulárních buněk převážně koncentrován.

Metoda NAA bohužel neumožňuje prostorové rozlišení mozkových struktur, a proto bylo nutné v následných experimentech vyvinout a posléze aplikovat metodu, která umožní sledovat změny zastoupení prvků v jednotlivých neuronech, a vytvořit tak dvourozměrné mapy koncentrací sledovaných prvků. Pro takováto analytická měření mozkové tkáně je vhodná metoda mikro-PIXE a mikro-RBS.

Hlavním záměrem naší studie⁷ bylo dvourozměrné mapování prvkových složení v tenkých řezech mozečku myších mutantů typu Lurcher, u kterých následkem bodové mutace receptorů dochází k excitotoxickému úmrtí neuronů, převážně Purkyňových a granulárních buněk. Pro dlouhodobá měření a dvourozměrné mapování stopových prvků v řezech mozečku s extrémně nízkými koncentracemi byla nutná vertikální stabilizace protonového svazku. Důležitým aspektem pro měření biologických vzorků, byla mechanická stabilizace vzorků mozku na molybdenové mřížce, tak aby nedocházelo k deformacím vzorků následkem ionizace a termálních účinků protonového svazku.

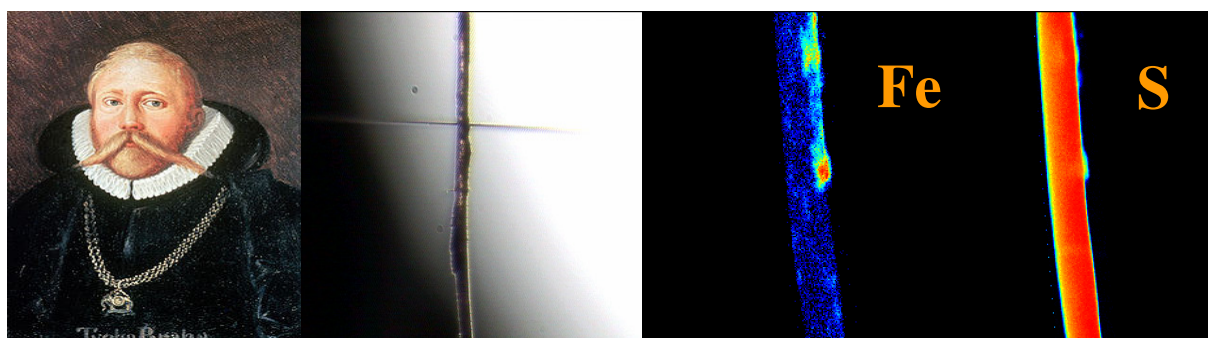
Dalším důležitým krokem ve vývoje metodologie byla identifikace buněk ve stadiu apoptózy na bázi autofluorescence emitované v červené části spektra, po ozáření středovlnným laserem. Autofluorescence Purkyňových buněk je vzácným jevem, který se nám doposud podařilo identifikovat jenom v cerebelu myších mutantů typu Lurcher, a to pouze u zvířat v postnatálním věku okolo dvou týdnů, což je v případě Lurchera období nejvyšší frekvence buněčného zániku. Purkyňovy buňky ozářené laserem s emisí nad 600 nm, které velmi pravděpodobně signalizují stav apoptózy, vždy obsahují vysoké koncentrace Fe, Cu a Zn oproti sousedním buňkám ještě relativně intaktním. Výsledky dvourozměrného mapování mozečku dva týdny starého Lurchera s pomocí metody mikro-PIXE jsou zobrazeny na Obr. 5. V tomto případě je zřejmé, že somata těchto Purkyňových buněk obsahují kovy, které nejsou zjištěné v mozečku zdravých myší, sloužících jako kontrolní zvířata. Vysoké vnitrobuněčné hladiny kovů jsou vždy indikátorem neurodegenerativních změn a pravděpodobně dokumentují aktivaci metaloenzymatických procesů, které se podílejí na odstranění nefunkčních neuronů. Případně jsou obdobné procesy nastartovány, aby se pokusily o záchranu (tzv. neuronal repair) metabolicky stresovaných buněk. Vnitrobuněčná koncentrace fosforu těchto fluoreskujících Purkyňových buněk je vždy nižší než v buňkách intaktních a pravděpodobně prokazuje poškození mitochondrii, což je typické pro mutanty typu Lurcher. Vzácnost autofluorescence doprovázené zvýšenou koncentrací kovů uvnitř buněk myších mutantů nasvědčuje krátké latenci (hodina nebo dvě) dezintegrace neuronů a jejich odstranění makrofágy nebo autofágními procesy v mozečku. Pokud je autofluorescence indikátorem zániku neuronů, potom je kumulace kovu uvnitř buněk jeho následkem, spíše než jeho příčinou.



Obr. 5 Zobrazení fluorescence Purkyňovy buňky (PC) v konfokálním mikroskopu a její obraz (prvkové mapy) v mikro-PIXE s vysokými obsahy Fe a Zn. Vpravo pro porovnání a pro demonstraci rozlišení metody mikro-PIXE je zobrazení PC obarvené Hg metodou Golgi.

Zkoumání vlasů Tycha Braha

V rámci mezinárodního projektu zaměřeného na výzkum ostatků Tycha Braha, jeho života a okolností jeho smrti, jsme se zúčastnili výzkumu složení a vnitřní kontaminace jeho vlasů a nosní kůstky pomocí iontové mikrosondy. Obr. 6. ukazuje upevnění vlasu ve speciálním držáku a prvkové mapy železa a síry získané metodou PIXE. Zkoumali jsme také obsahy dalších prvků jako jsou P, Cl, Ca, K, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br, Se, Pb, Hg, Ag. Pro Hg a Pb jsme dosáhli detekčních limitů pod 4 $\mu\text{g/g}$ (na 500 μm vlasu) při době měření asi jedné hodiny, což dává dobrou výchozí pozici pro studium možné toxické kontaminace. Výsledky výzkumu budou sděleny společně za celý mezinárodní tým na konferenci pořádané nejspíše počátkem června 2012 v dánském Arhusu. Více o okolnostech a instrumentaci zkoumání ostatků Tycha Braha se lze dočíst v příspěvku Kameníka et al., uveřejněném taktéž v tomto sborníku.



Obr. 6 Ukázka analýzy vlasu Tycha Braha (na portrétu vlevo) umístěného ve speciálním držáku (snímek uprostřed) v komoře mikrosvazku. Vpravo je snímek získaných prvkových map železa a síry.

Technika psaní iontovým svazkem

Při interakci energetického iontového svazku s materiálem ozařovaného vzorku dochází k značnému přenosu energie od iontu do matrice vzorku. Velikost přenesené energie je dána lineárními brzdnými ztrátami iontu (LET – Linear Energy Transfer) v příslušném materiálu a závisí na energii, hmotnosti a náboji iontu i složení matrice vzorku. Těžší ionty s vyšším protonovým číslem mají obecně výrazně vyšší brzdné ztráty a tudíž i účinek na ozařovaný materiál. Na mikroskopické úrovni se předaná energie (přes elektronové a méně četné jaderné srážky) projeví především v narušení vazeb mezi atomy a ve výrazném přeuspořádání struktury vzorku (radiační poškození). Důsledkem může být změna objemu, změna odolnosti (jak pozitivní tak negativní) vůči následnému leptání, nebo změna mechanických, optických a elektrických vlastností vzorku. Všechny tyto jevy se dá využít v technice zvané psaní iontovým svazkem (*ion beam writing technology*). Průkopníkem této techniky je laboratoř iontových svazků CIBA⁸ při National University v Singapuru. Na uvedených webových stránkách jsou velmi pěkné příklady jejího využití včetně odkazů na původní práce. V příkladu, který je uvedený na Obr. 7, je využit iontový svazek k psaní do tenké vrstvy silikonu (polydimethylsiloxan, PDMS). K psaní jsme využili ionty C^{4+} a O^{5+} a Si^{6+} s energiemi cca 12 MeV. Vzorek v místě ozáření vykazuje silnou kontrakci, která je závislá na LET a fluenci iontů. Práce byla provedena ve spolupráci s dr. Istvánem Rajtou z Atomki Debreczen (HUS). Výsledky kvantitativního působení budou v brzké době publikovány. Metodiku kontrakce materiálů svazkem urychlených iontů (tzv. *ion hammering*) lze využít např. k vytváření mikrooptických prvků.



Obr. 7 Výsledek psaní ionty 12 MeV O^{5+} do vrstvičky silikonu nanesené na skle. Rozměr loga ústavu psaného bitmapovou technikou je 1 mm . Atom kyslíku byl psán vektorově a měří v průměru cca $400 \mu\text{m}$. Doba psaní se pohybovala v řádu jednotek minut při proudu okolo 30 pA .

Geologické vzorky

Iontová mikrosonda je velmi vhodný nástroj pro studium geologických vzorků. Příklady využití iontové mikrosondy ke studiu celé řady geologických vzorků, včetně sledování radiačně poškozených zirkonů a pokusu o datování monazitu z obsahů prvků v uzavřeném radiogením systému Pb-U-Th, jsou podrobně zpracovány v příspěvku Strungy et al. na jiném místě v tomto sborníku.

Další aplikace

Kromě výše popsaných příkladů byla iontová mikrosonda během dosavadních přibližně dvou let rutinního provozu využívána k celé řadě dalších aplikací. Byly úspěšně provedeny analýzy dalších historických artefaktů, fosilií, vzorků nástěnných maleb, průmyslových vzorků tenkých povlaků. Byly provedeny implantace do alkalického skla a zkoumáno jeho chování při vysokých dávkách protonů. Byly zkoumány možnosti reakce $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ k zobrazování distribuce ^{18}O s hloubkovým rozlišením lepším než 100 nm a její využití ke studiu vysokoteplotní koroze zirkonia. V současnosti se připravují další aplikace s přímou výrobou mechanických čipů pomocí technologie psaní iontovým svazkem a použití metody STIM ke zkoumání geometrie radiačních drah (tzv. tracků) leptaných v polymerech po ozáření těžkými ionty. Dále plánujeme využití mikrosondy s rozšířením na externí svazek k ozařování živých buněčných kultur malými dávkami iontů a studium jejich radiační odolnosti, i celou řadu dalších aplikací. Zároveň bude pokračovat výzkum ve většině představených studií.

Závěr

První dva roky experimentů na nové iontové mikrosondě v ÚJF v Řeži ukázaly řadu nových možností využití svazků fokusovaných urychlených iontů k analýzám a modifikacím materiálů. Iontová mikrosonda byla úspěšně odladěna, bylo dosaženo rozlišení na úrovni $1 \mu\text{m}$, a byla provedena celá řada experimentů se širokým záběrem využití v mnoha oborech od medicíny přes geologii a archeologii až k iontové litografii. Kromě protonů byla odzkoušena i možnost fokusace některých těžších iontů až po Si s energiemi okolo 10 MeV a rozlišením okolo $3 \mu\text{m}$. Iontová mikrosonda se ukázala jako velmi dobrý nástroj ke zkoumání mikroskopického složení a struktury látek s dobrým rozlišením a velmi příznivými detekčními limity. Velmi užitečná je také možnost přesného polohování svazku a nastavení

širokého rozsahu iontových proudů především při využití iontové mikrosondy k modifikacím materiálů a k mikrodozimetrickým účelům.

Práce byla vytvořena s podporou grantů MŠMT LC06041 a GAČR 309/09/1189 .

1. <http://www.microbeams.co.uk>
2. Žitník M., Pelicon P. et.al., *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 094104.
3. *Nuclear Microprobe Technology and Application*, Proceedings of the ICNMTA-12, Leipzig, Germany 26 - 30 July 2010. Nucl. Instr. and Meth. B 269 (2011) 2151-2461.
4. Leung P.L., Luo H., *X-Ray Spectrom.* 29 (2000) 34-38.
5. Kranda K., Kucera J., Baurle J., *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 269 (2006) 555.
6. Baurle J. , Kucera J., Frischmuth S, Lamberz J., Kranda K., *Brain Path.*, 19 (2009) 586.
7. Kranda K., Havranek V., Purkartova Z., Hajková L., Vozeh F., *Int. J. PIXE* (2012) in press.
8. <http://www.pbeam.com>

New ion microprobe at the Tandetron accelerator laboratory of NPI ASCR in Řež near Prague: Construction, technical parameters, examples of application.

Vladimír Havránek¹, Václav Voseček¹, František Vožeh², Lucie Hájková², Zdeňka Purkartová², Karel Kranda¹

¹ Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež, Czech Republic

² Faculty of Medicine in Pilsen, Charles University in Prague, Plzeň, Czech Republic

The new ion microprobe was installed on 3 MV Tandem 3140MC accelerator at NPI ASCR in Řež near Prague in 2009. Microprobe is based on Oxford Microbeams Ltd. componets. It allows focusing light MeV ions down to a beam spot size of $1\mu\text{m}^2$ and scan the ion beam on sample across the area up to $2\times 2\text{ mm}^2$. The microprobe vacuum chamber is equipped with detectors for PIXE, RBS and STIM analytical methods and with an XYZ stage for precise positioning of samples. Since its installation, the ion microbeam at Řež has been used for various application in brain research, investigations of geological samples, modification of materials with ion beams (Ion beam writing, hammering) and in archaeology. Some examples of these research projects are presented in this contribution.