

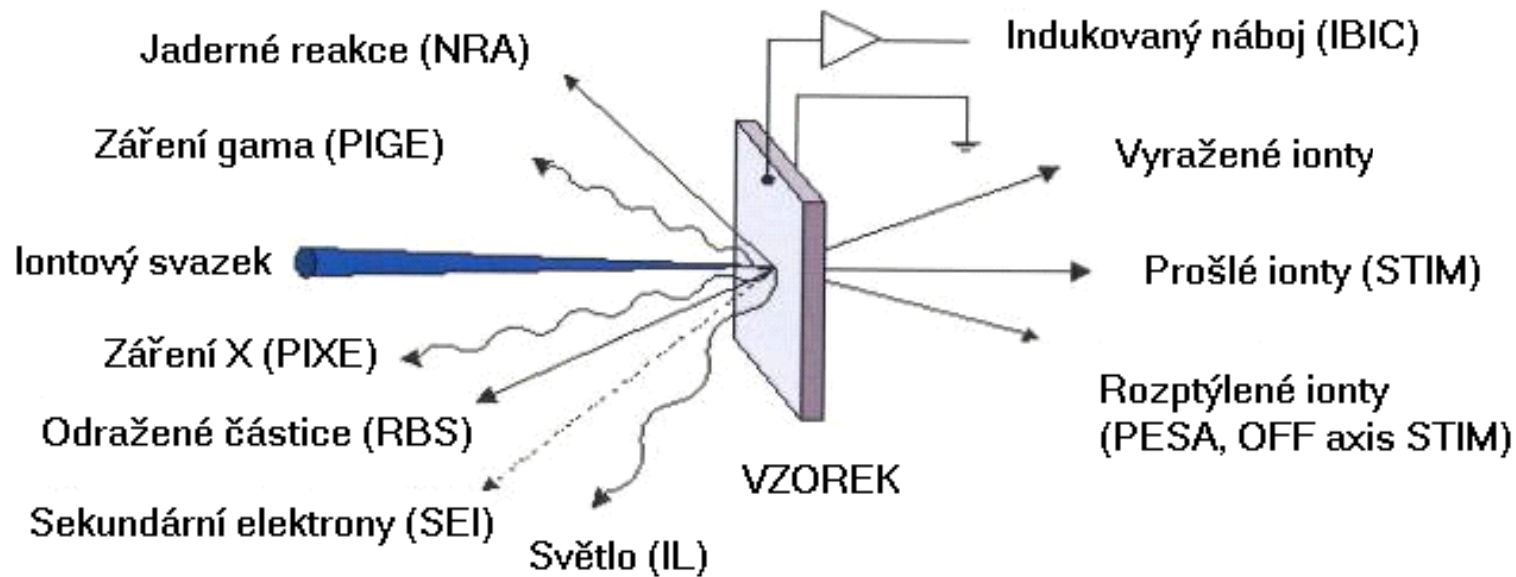


IONTOVÁ MIKROSONDA

Vítězslav Otruba



ZÁKLADNÍ PROCESY INTERAKCE URYCHLENÝCH IONTŮ SE VZORKEM



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

METODA ELASTICKÉHO ZPĚTNÉHO ROZPTYLU RBS (RUTHERFORD BACKSCATTERING)

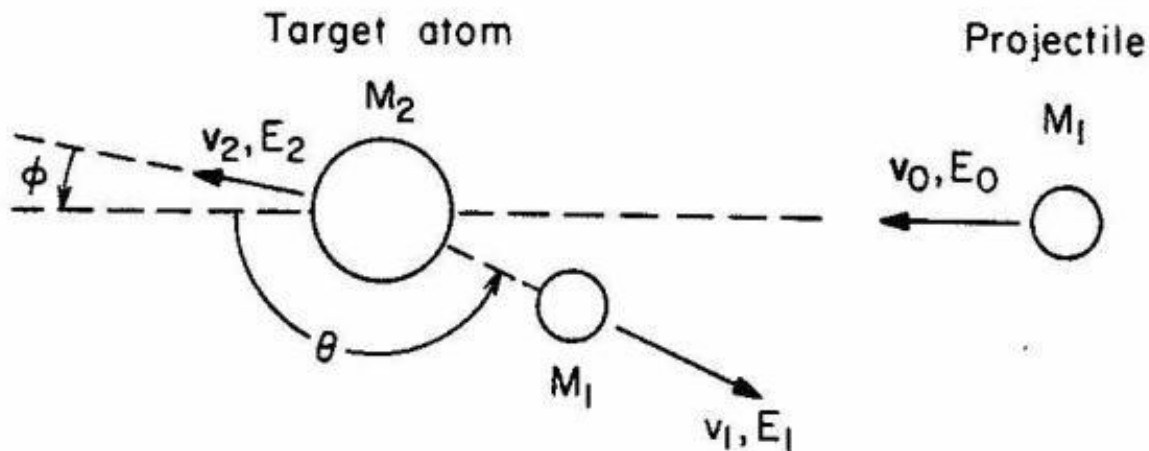
- Využívá většinou urychlené jádra helia (částice alfa) nebo vodíku (protony) v oblasti energií jednotek MeV. Kromě identifikace prvků poskytuje také informace o hloubkovém rozdělení koncentrací (koncentrační limity).
- Je citlivější pro prvky s vyšším protonovým číslem Z , avšak hmotnostní rozlišení s rostoucím Z klesá. Hloubkové rozlišení se pohybuje v oblasti několika jednotek až desítek nm a dosah v rozsahu stovek nm až jednotek μm .
- Princip RBS se dá jednoduše popsat jako
 - a) ztráta energie iontu závislá na vzdálenosti k místu srážky, ta je daná interakcí s elektronovým obalem míjených atomů
 - b) ztráta části energie při srážce, ta je funkcí poměru hmot
 - c) další ztráta energie při cestě zpět k povrchu.

ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ JEVY RBS

- kinematický faktor popisuje přenos energie elastické dvojné srážky, závisí na hmotnosti a úhlu, a je založen na základních fyzikálních zákonech zachování energie a impulsu; tento proces umožňuje **hmotnostní rozlišení**,
- diferenciální účinný průřez vyjadřuje pravděpodobnost elastické dvojné srážky; jde o proces, který umožňuje **kvantitativní určení atomového složení**,
- brzdné působení při průchodu iontu hmotou vzorku, energetické ztráty jsou dány interakcemi mezi iontem, elektrony a jádry atomů vzorku. Závisí tedy na složení vzorku, platí (\sim) aditivní pravidla; proces umožňující **hloubkové rozlišení**,
- statistické fluktuace průchodu iontů hmotou vzorku - energy straggling - statistický charakter/fluktuace brzdných ztrát, roste s rostoucí vzdáleností od povrchu; toto limituje hloubkové a hmotnostní rozlišení úměrně vzdálenosti od povrchu.

PRUŽNÁ SRÁŽKA

- o obecné schéma pružné srážky jako východisko pro úvahy zákonů zachování energie a hybnosti



v_0 a E_0 znamená rychlost a energii dopadajícího projektilu o hmotě M_1 , v_1 a E_1 po odrazu pod úhlem Φ , M_2 je hmota odrážejícího atomu ve vzorku

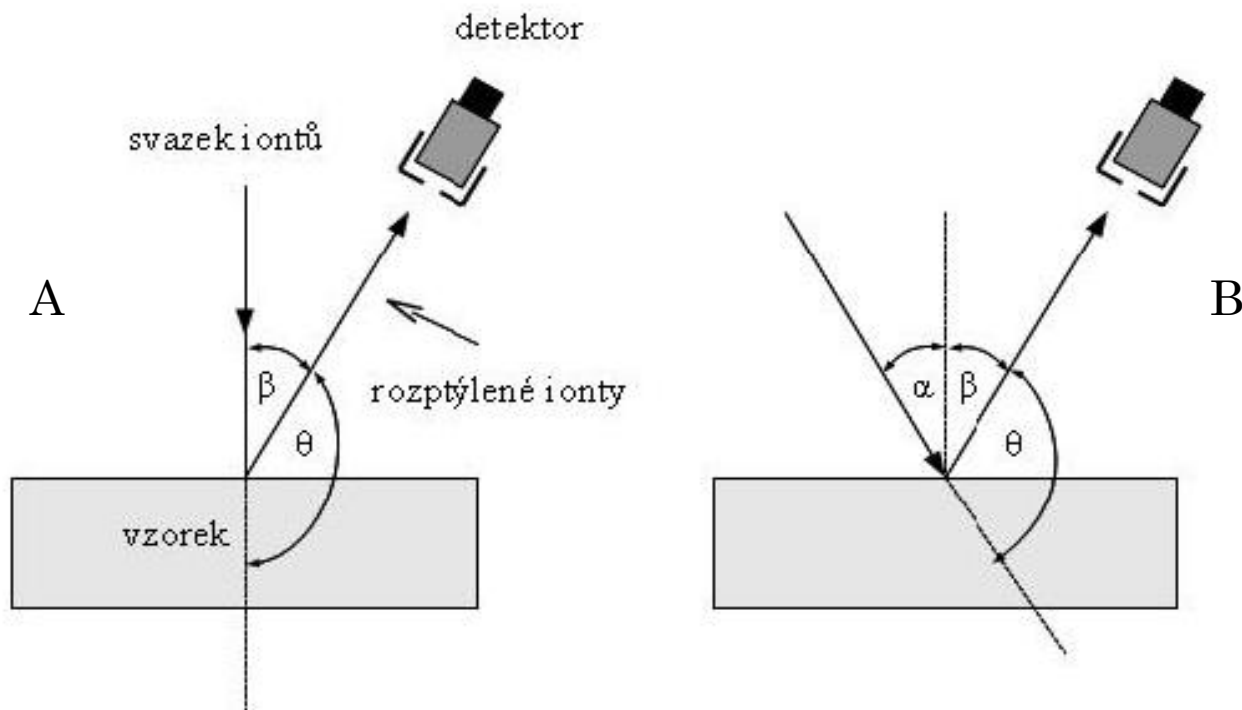
- Pro kinematický faktor $K = E_1 / E_0$ platí vztah (1) odvozený z uvedených zákonů o zachování energie a dvou složek impulsu, je tedy pouze funkcí M_1 / M_2 a úhlu Φ . Projektil o hmotě stejné nebo větší než atom vzorku nemůže být zpětně odražen.

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}M_1v_0^2 &= \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2, \\ M_1v_0 &= M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \phi, \\ 0 &= M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \phi.\end{aligned}$$

$$v_1/v_0 = [\pm(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta] / (M_2 + M_1).$$

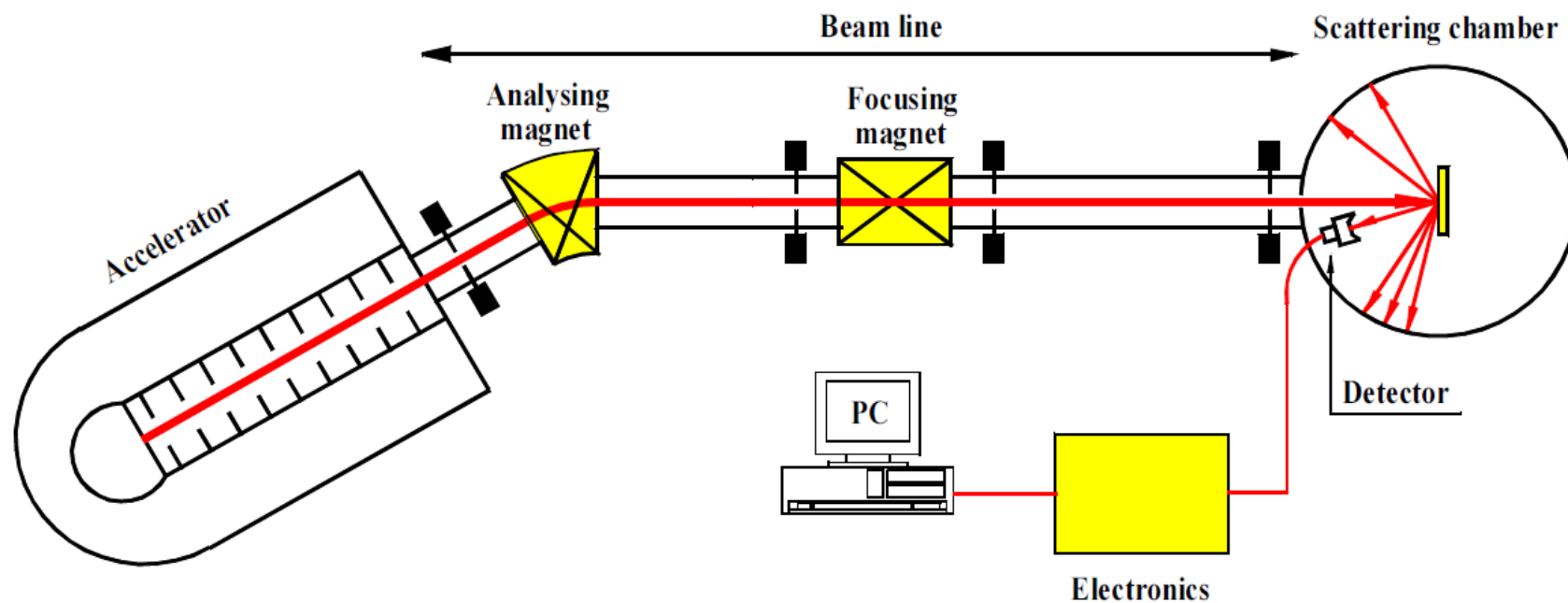
$$\begin{aligned}K_{M_2} &= \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \\ &= \left\{ \frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\}^2\end{aligned}\quad (1)$$

GEOMETRICKÉ USPOŘÁDÁNÍ RBS



- A – RBS s kolmým dopadem projektilů
- B – RBS se šikmým dopadem projektilů

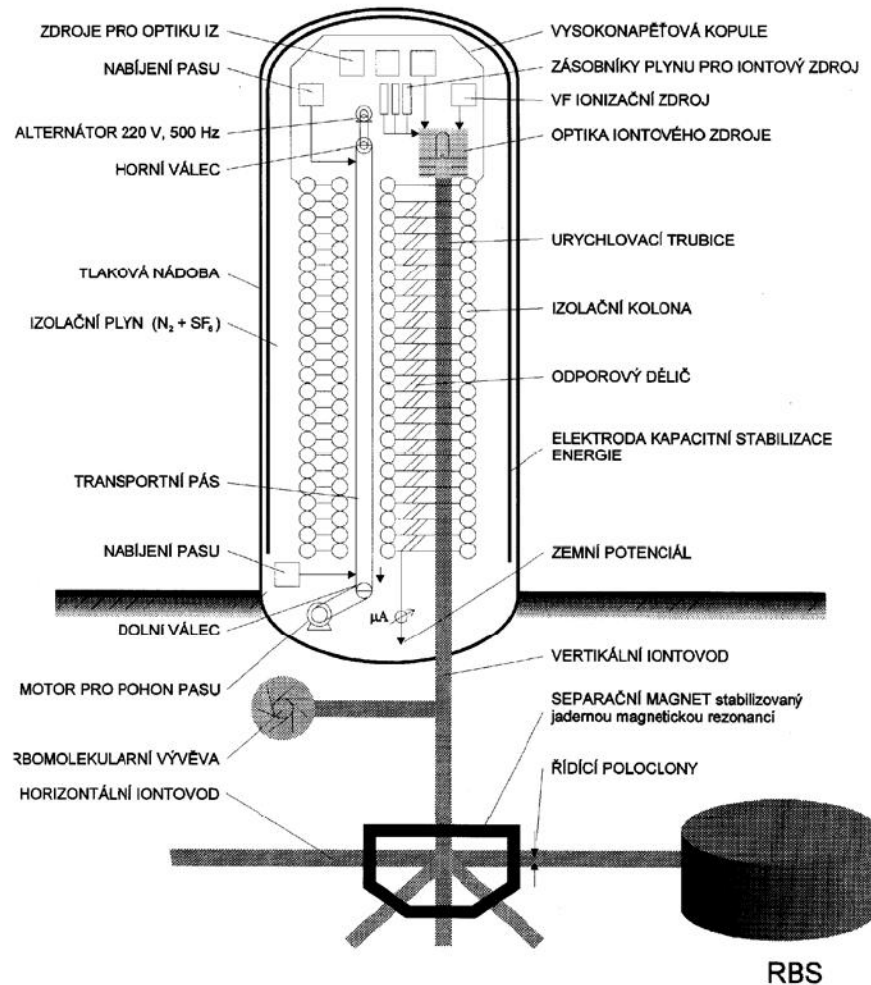
SCHÉMA APARATURY RBS



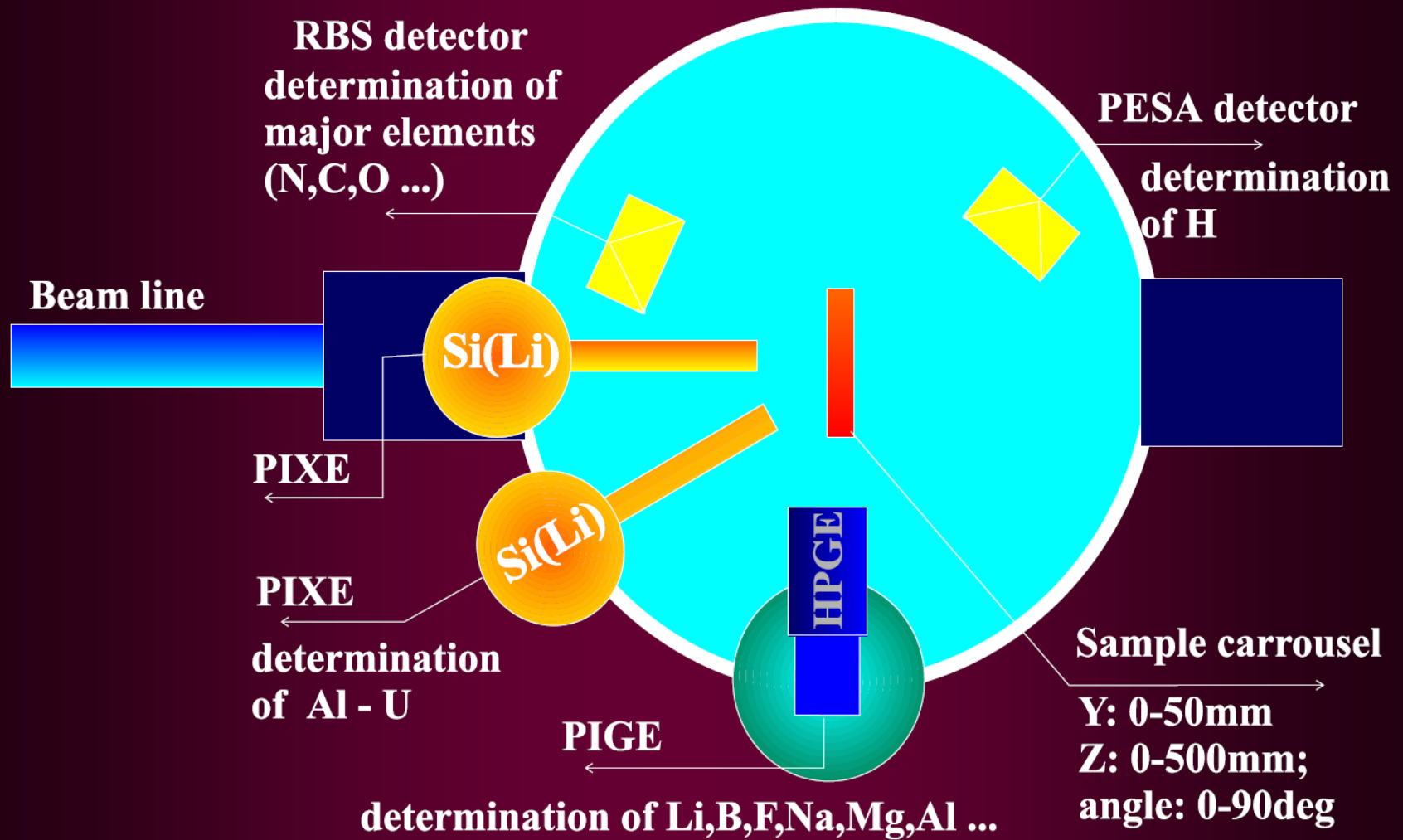
VAN DE GRAAFFŮV ELEKTROSTATICKÝ URYCHLOVAČ



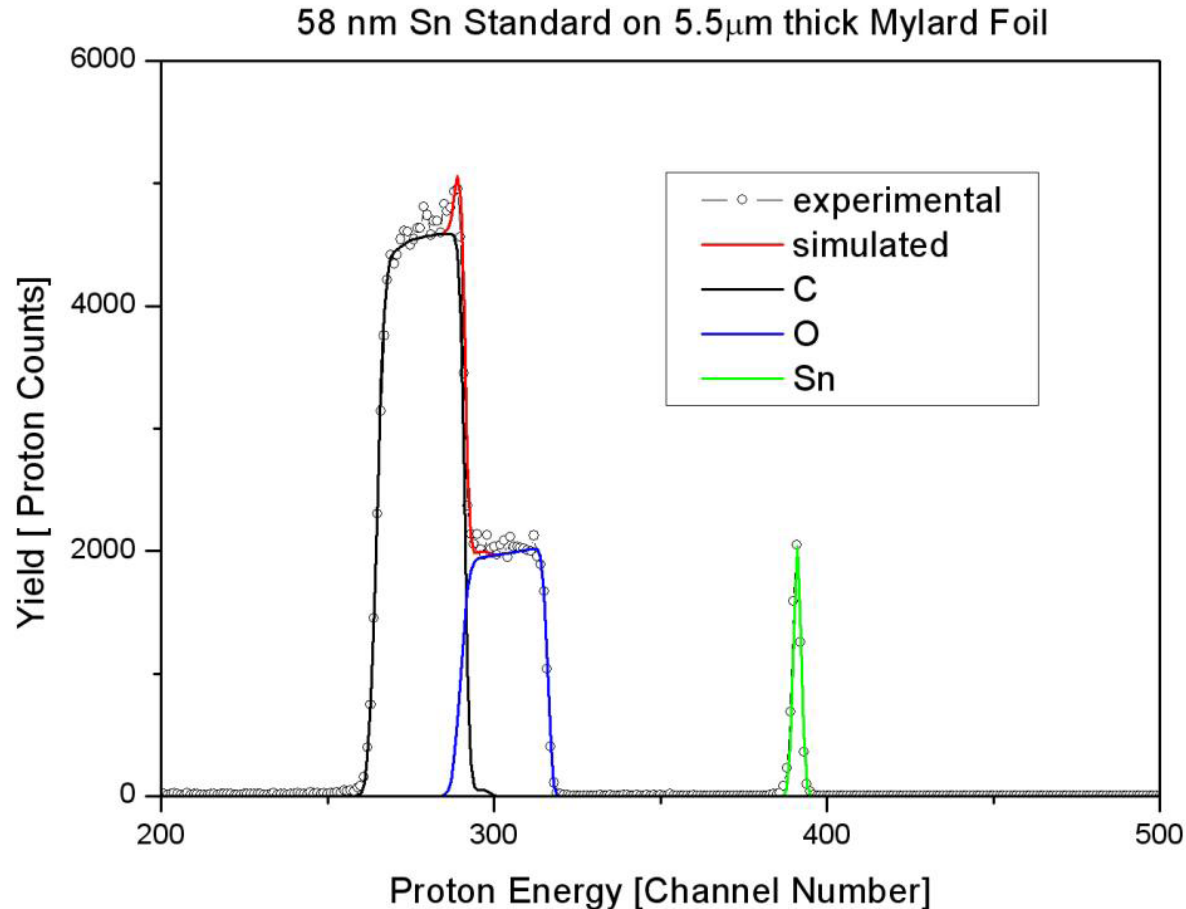
Van de Graaffův electrostatický urychlovač



EXPERIMENTÁLNÍ KOMORA PRO SIMULTÁNNÍ MĚŘENÍ METODAMI PIXE, RBS A PESA

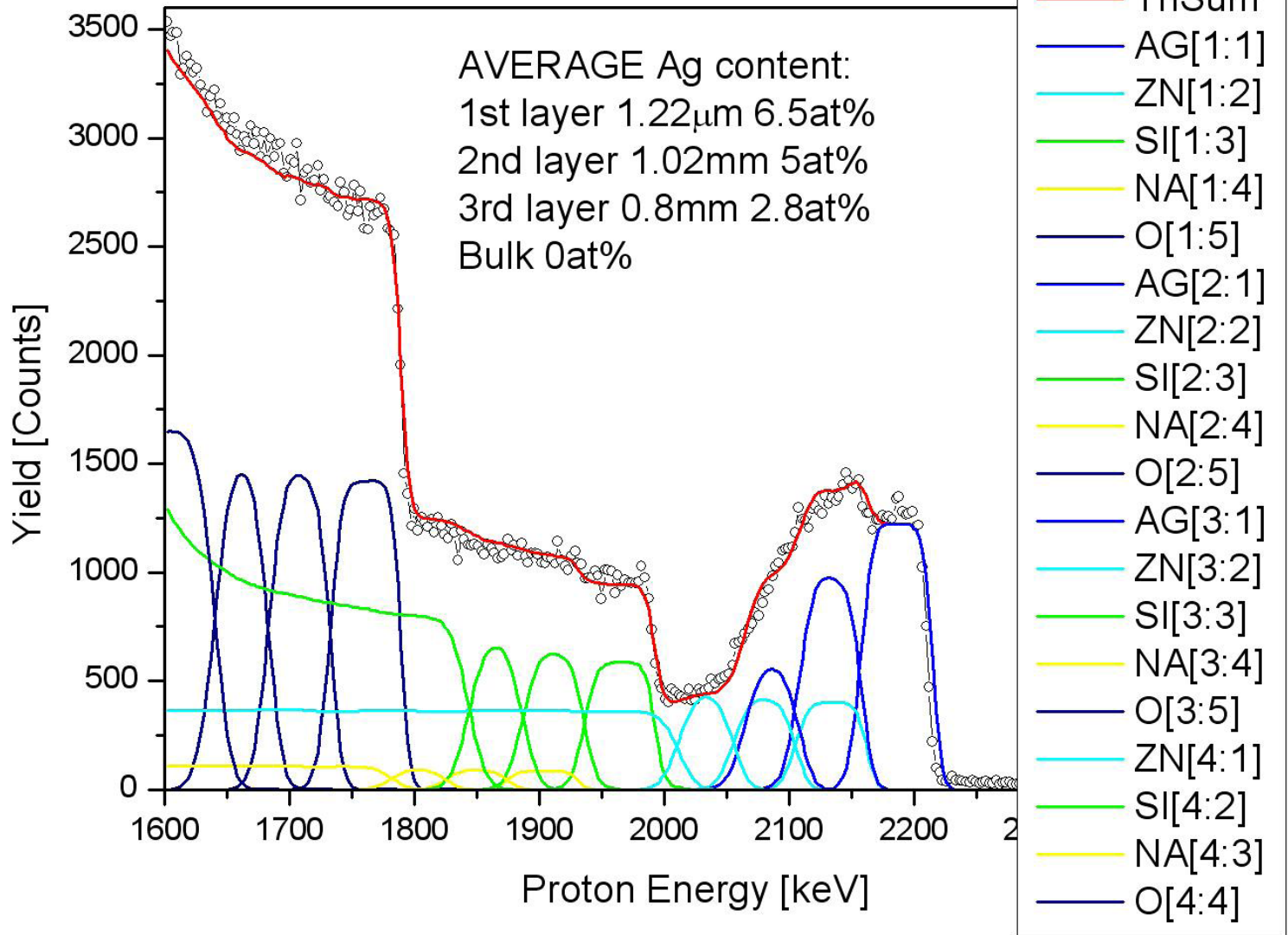


JEDNODUCHÝ PŘÍKLAD MĚŘENÍ VRSTEV



tenká povrchová vrstva má tvar píku s pološířkou odpovídající FWHM detektoru, povrchová hrana určuje prvek (Sn) a plocha píku odpovídá množství, tlustší vrstva dává obdélníkové signály s možností použití poměru ploch, či výšek a šířek.

Silver Diffusion into Glas, RBS1134

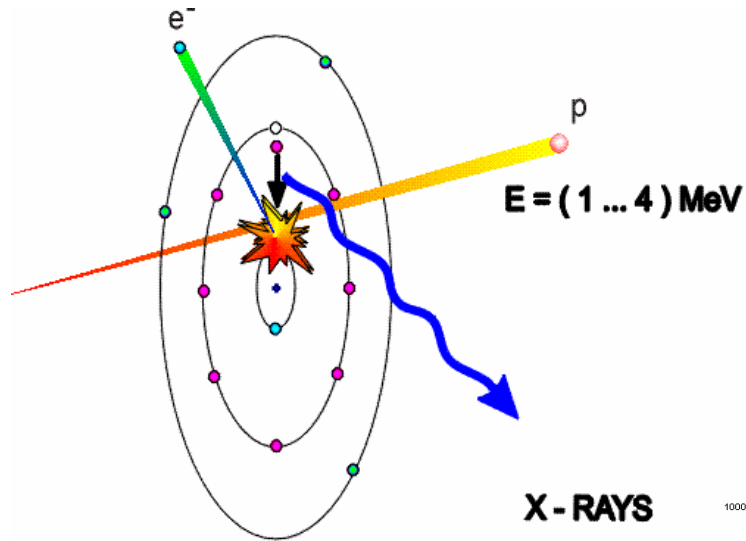


Výsledek zkusmé simulace difuze stříbra do skla, měřeno na protonech 2.3MeV

PIXE (PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION)

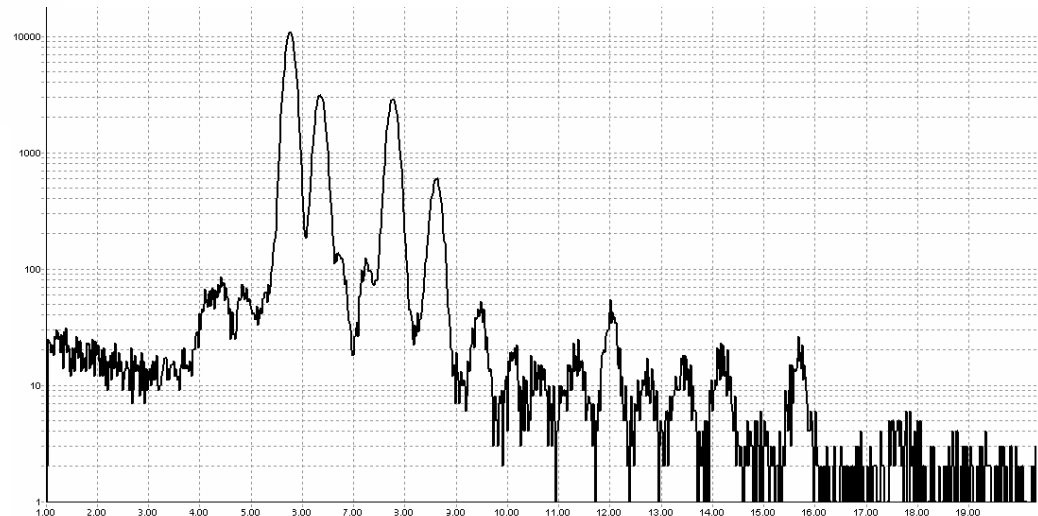
- Vzhledem k vysoké hmotnosti protonu se metoda PIXE oproti elektrony buzené rentgenové fluorescenci vyznačuje výrazně nižším spojitým pozadím od brzdového záření. Je velmi citlivá a vhodná k detekci i velmi malých vzorků. Již v první práci Johanssona z roku 1970 se mluví o detekci na úrovni 10^{-11} g.
- Metoda je mnohoprvková s detekčními limity dosahujícími 1 ppm v tlustých vzorcích a desítek pg v tenkých vzorcích.
- 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 nízkoenergetického rentgenova záření ve vzorku.

PIXE (PROTON INDUCED X-RAY EMISSION)



Typical X-Ray Spectrum
(Břidlice New Albany)

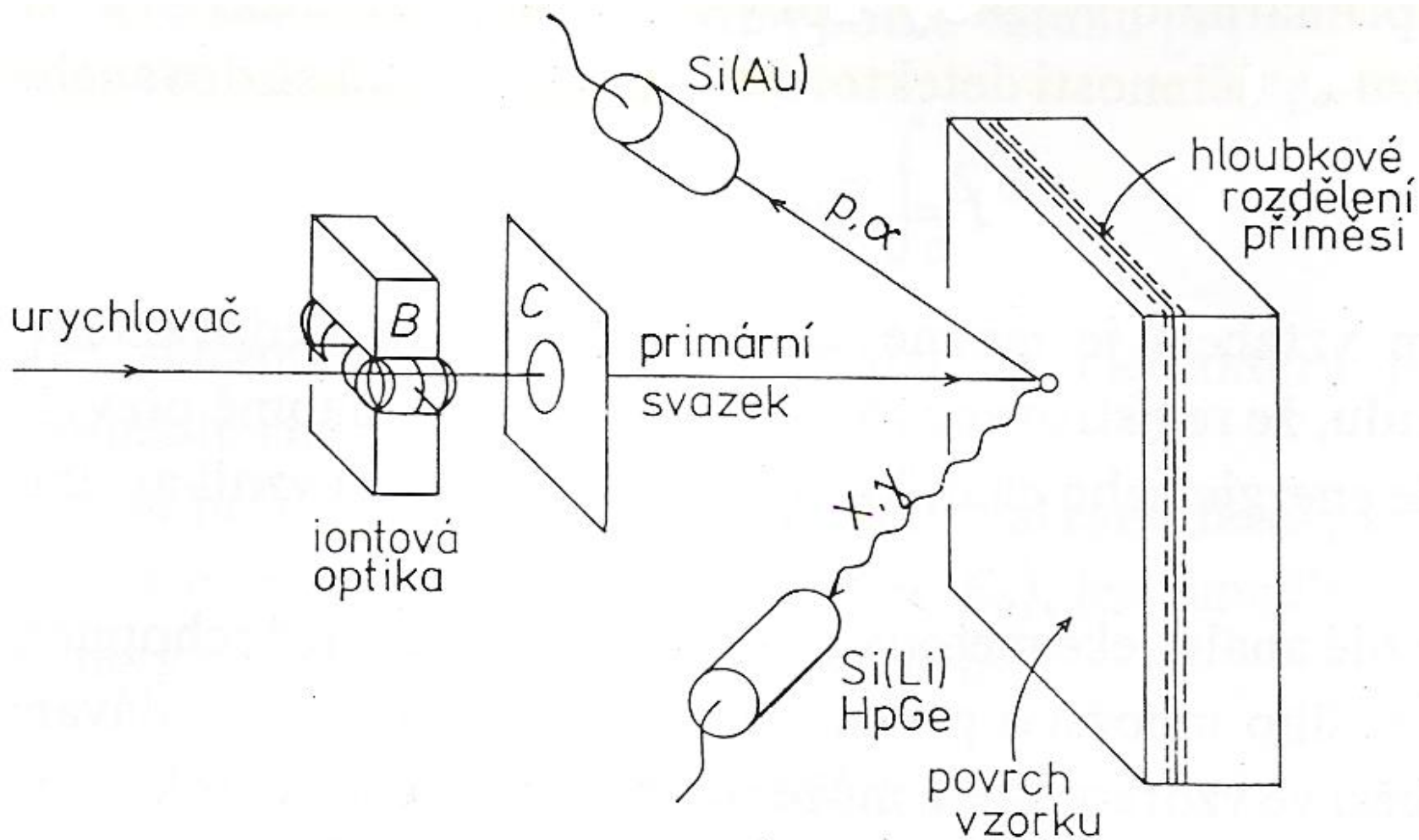
X - RAYS



PIXE

- PIXE je velmi podobná elektronové mikrosondě s energiově disperzní analýzou rentgenového záření, ale:
 - používá ionty o energii řádu MeV
 - brzdění iontů generuje o několik řádů menší emisi brzdného záření než brzdění elektronů
 - u PIXE je limit detekce kolem 1 ppm na rozdíl 0,1% u elektronové mikrosondy.
 - může analyzovat vzorek o velmi malé hmotnosti, např. i řádu 1 μg .
 - Obvykle není nutná složitá příprava vzorku před analýzou; často je možné vzorek ve vhodném tvaru prostě vložit jako terč do svazku iontů a sejmout jeho rentgenové spektrum.
 - Externím svazkem je možné analyzovat i vzorky, které není možné vložit do vakua.
 - Při vhodné volbě parametrů iontového svazku lze metodu PIXE považovat za téměř nedestruktivní. To umožňuje její aplikaci i na citlivé a vzácné předměty, jako jsou obrazy či staré tisky.

ZÁKLADNÍ USPOŘÁDÁNÍ



PIXE INSTRUMENTACE PRO MAKROVZORKY

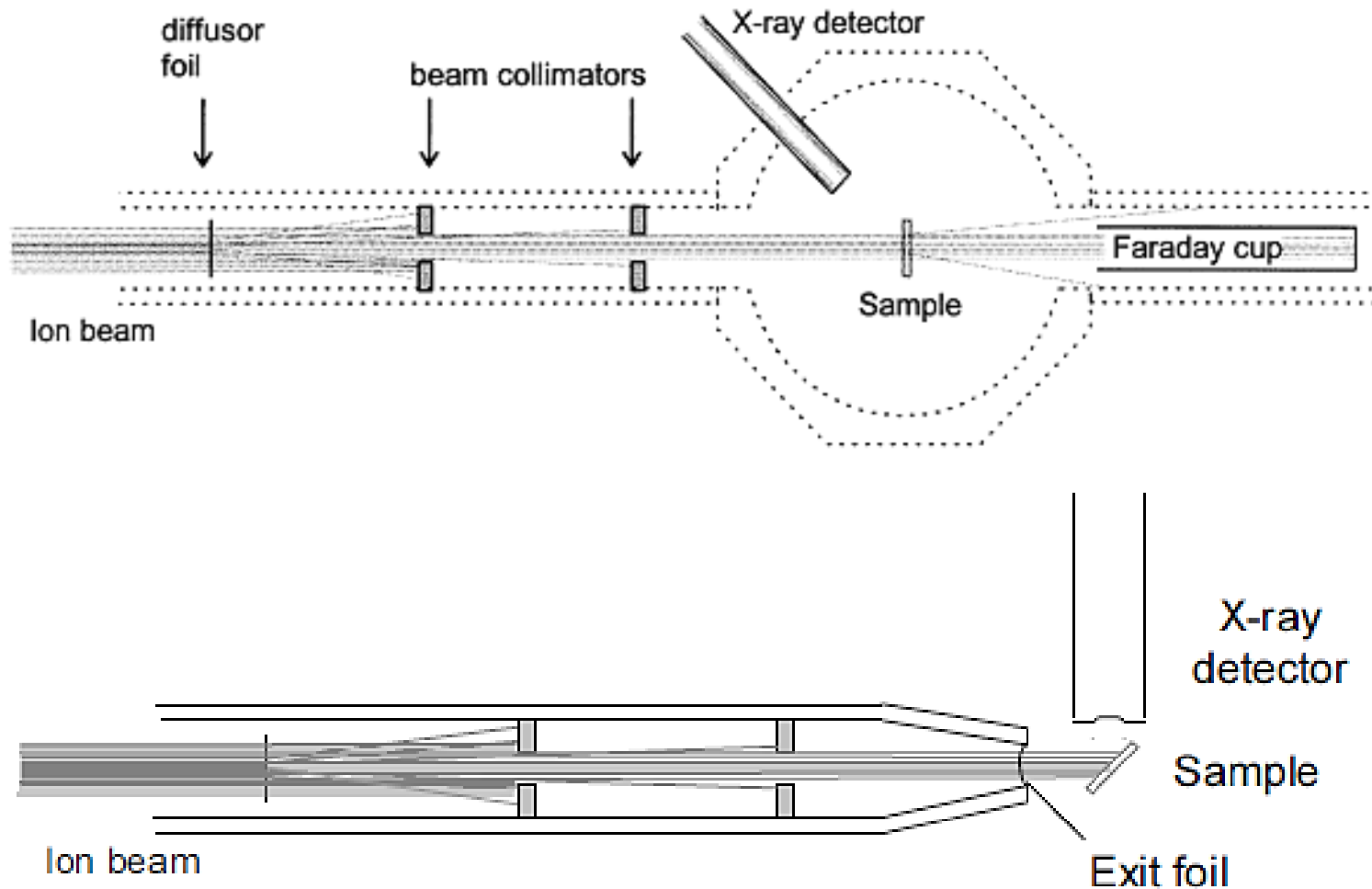


FIG. 10. PIXE setup with external beam [23].

PIXE INSTRUMENTACE - MIKROSONDA

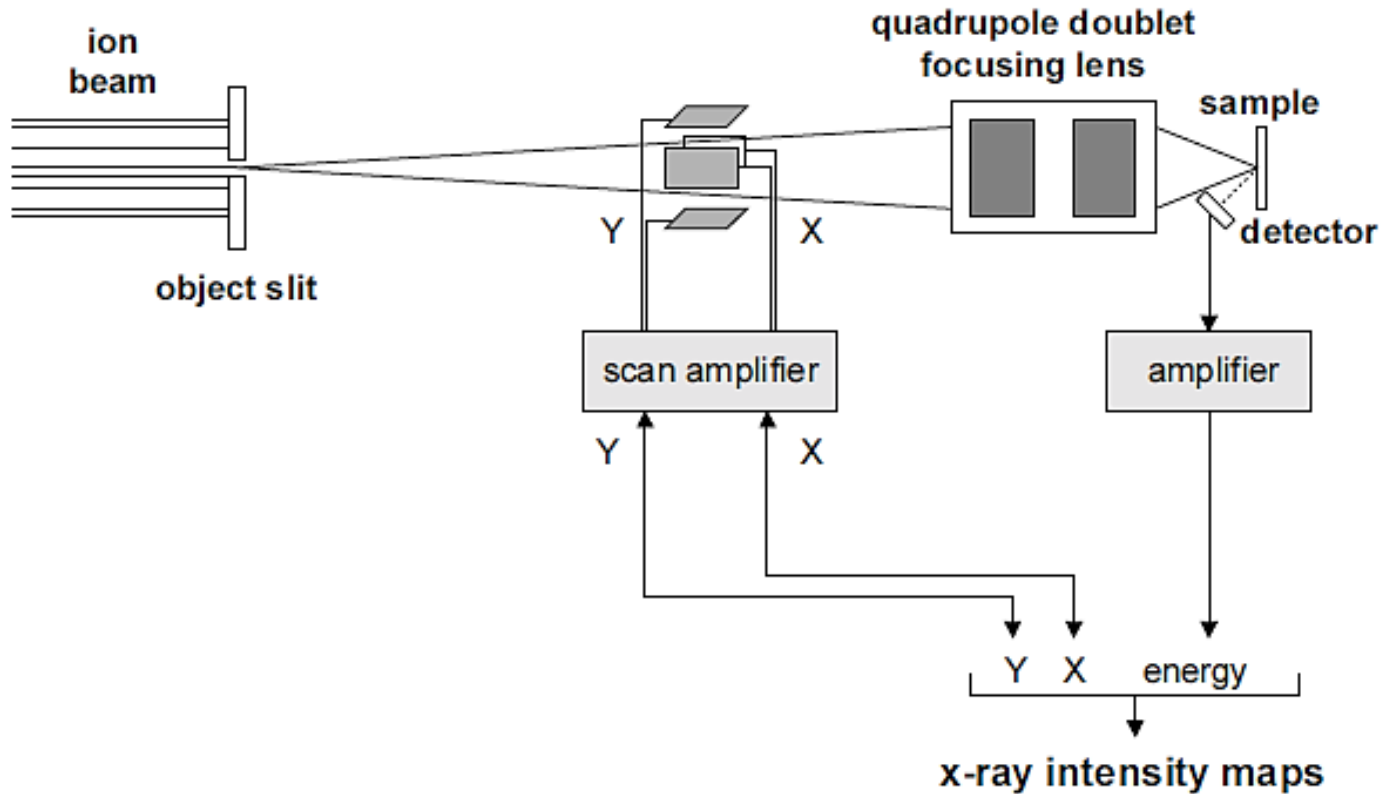
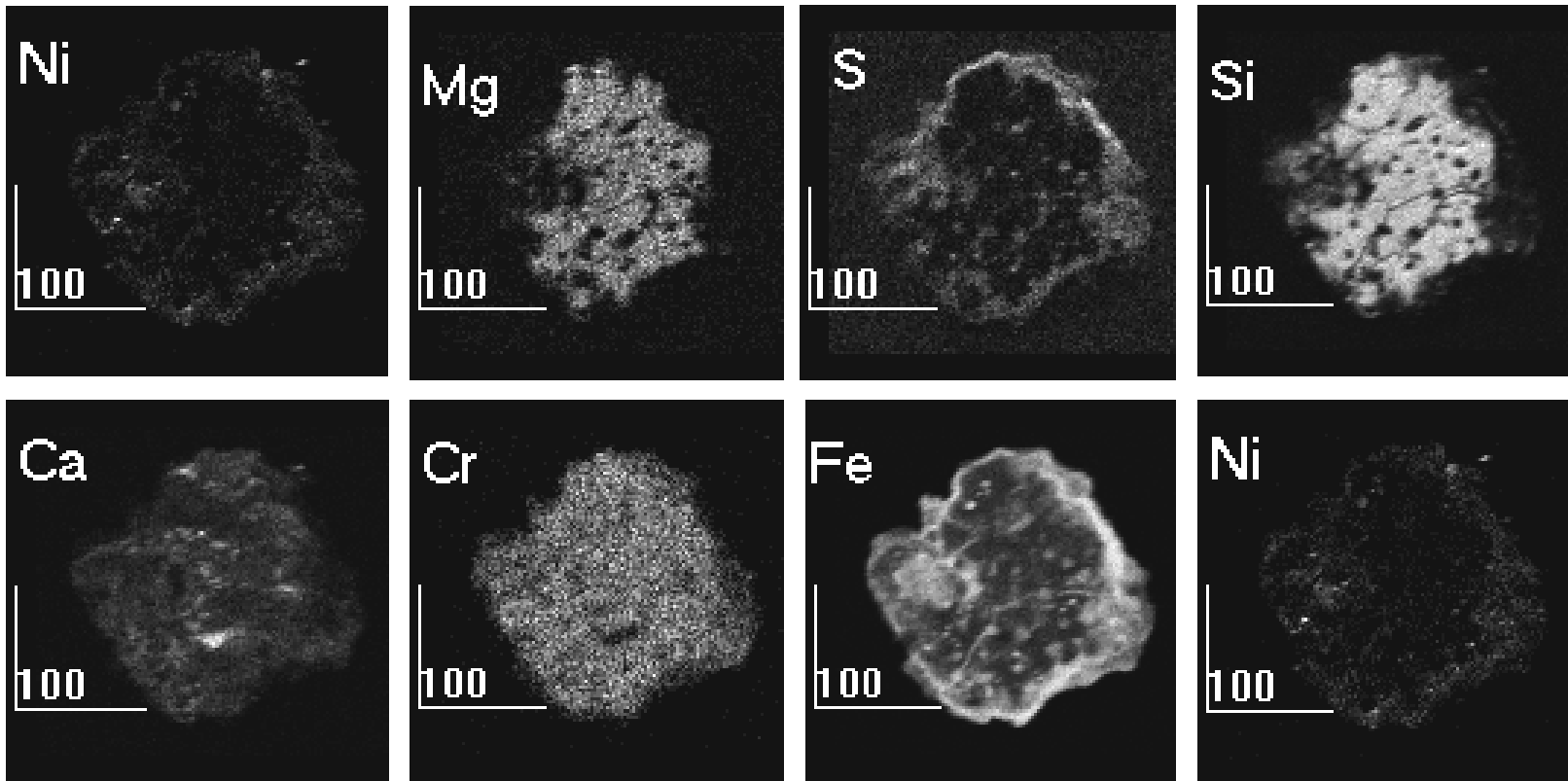


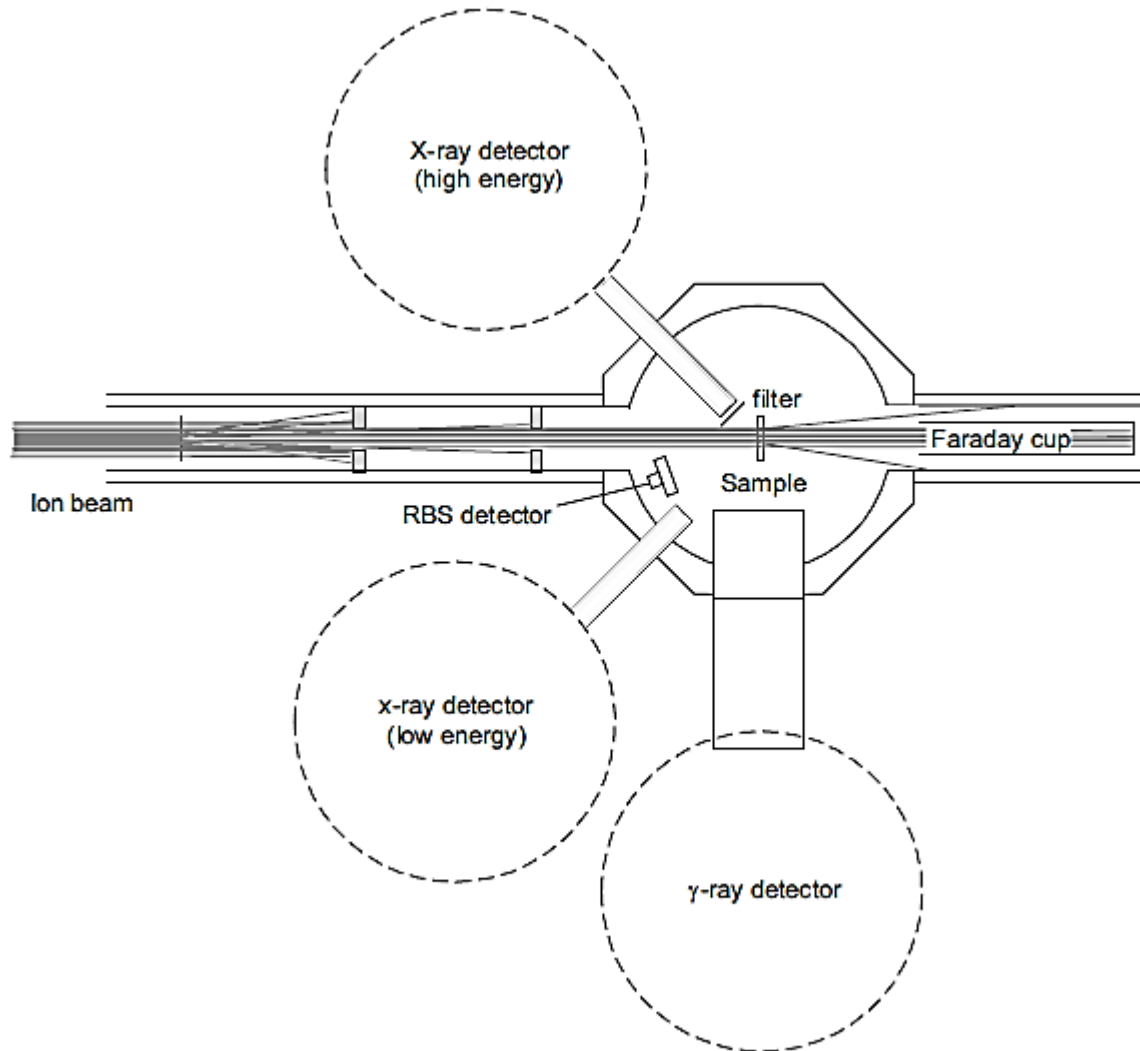
FIG. 9. Schematic presentation of the beam scanning and focusing in the nuclear microprobe set-up. Depending on the construction of the system, magnetic coils or electrostatic deflectors can be positioned either in front of, or after the focusing lenses.

PIXE - DISTRIBUCE PRVKŮ V ČÁSTICI ZÍSKANÉ Z ARKTICKÉHO LEDU



Měřítko –100 μm

DETEKCE



ANALYTICKÉ VLASTNOSTI PIXE

- Vysoká citlivost při rutinních analýzách řádu 1 - 0,1ppm dává při fokusaci svazku 1 μm mez detekce 10^{-17} g, což je zhruba o tři řády lepší než u EPMA.
- Všestrannost a přímá analýza: každá pevná látka může být ozářena za předpokladu, že ji lze umístit do komory vzorku. Velké vzorky lze analyzovat vyvedením svazku částic přes tenké okénko a měřit při atmosférickém tlaku.
- Dobré laterální rozlišení: Svazek iontů lze fokusovat a rastrovat podobně jako elektrony v rastrovacím mikroskopu. Lze získat iontovou mikrosundu.
- Relativní nedestruktivnost metody: Efektu zahřívání vzorku a radiacnímu poškození se lze do jisté míry vyhnout použitím svazků o malé proudové hustotě. V režimu iontové mikrosondy jsou nicméně podmínky horší.
- Multiprvková analýza obvykle od Al do U, malá závislost citlivosti na Z. Lehké prvky lze analyzovat za použití speciálního detektoru.

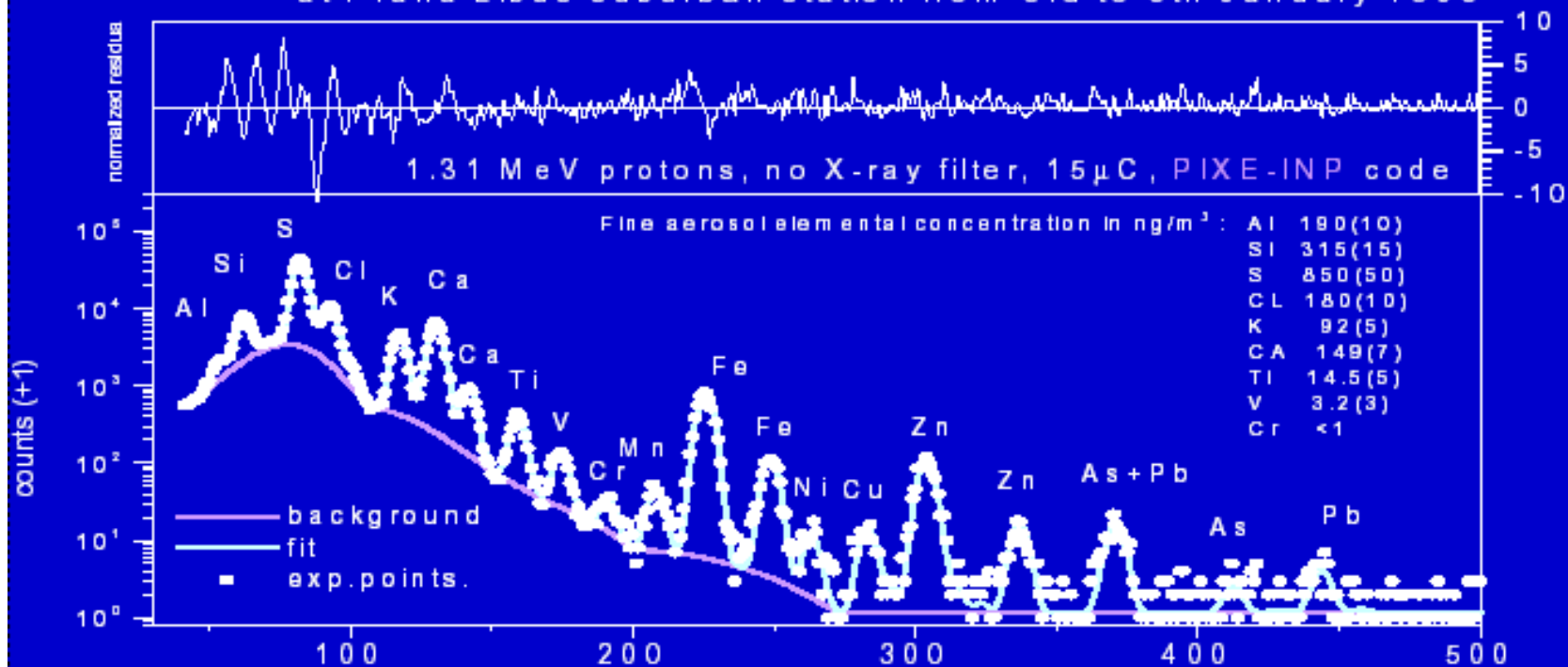
MOŽNOSTI, VÝHODY A NEVÝHODY PROTONOVÉ MIKROSONDY

- Mez detekce horší než u SIMS (většinou 10 - 30 ppm, u REE v důsledku výrazných koincidenzí X0 - X00 ppm).
- Přesnost +10% u těžkých kovů s koncentrací kolem 50 ppm, u REE +20% při vyšších obsazích, až 50% při obsazích blízkých mezi detekce.
- Při použití standardů trvá jedna analýza okolo 15 minut; je možná též bez standardová analýza - s přesností 10 - 15%.
- Jako standardy se používají tablety, vytavené ze směsi 90% $\text{Li}_3(\text{BO}_3)$ a 10% prášku různých referenčních materiálů.
- REE v některých materiálech nelze stanovit, excitace protonovým svazkem probíhá i v hloubce větší než tloušťka běžného výbrusu.

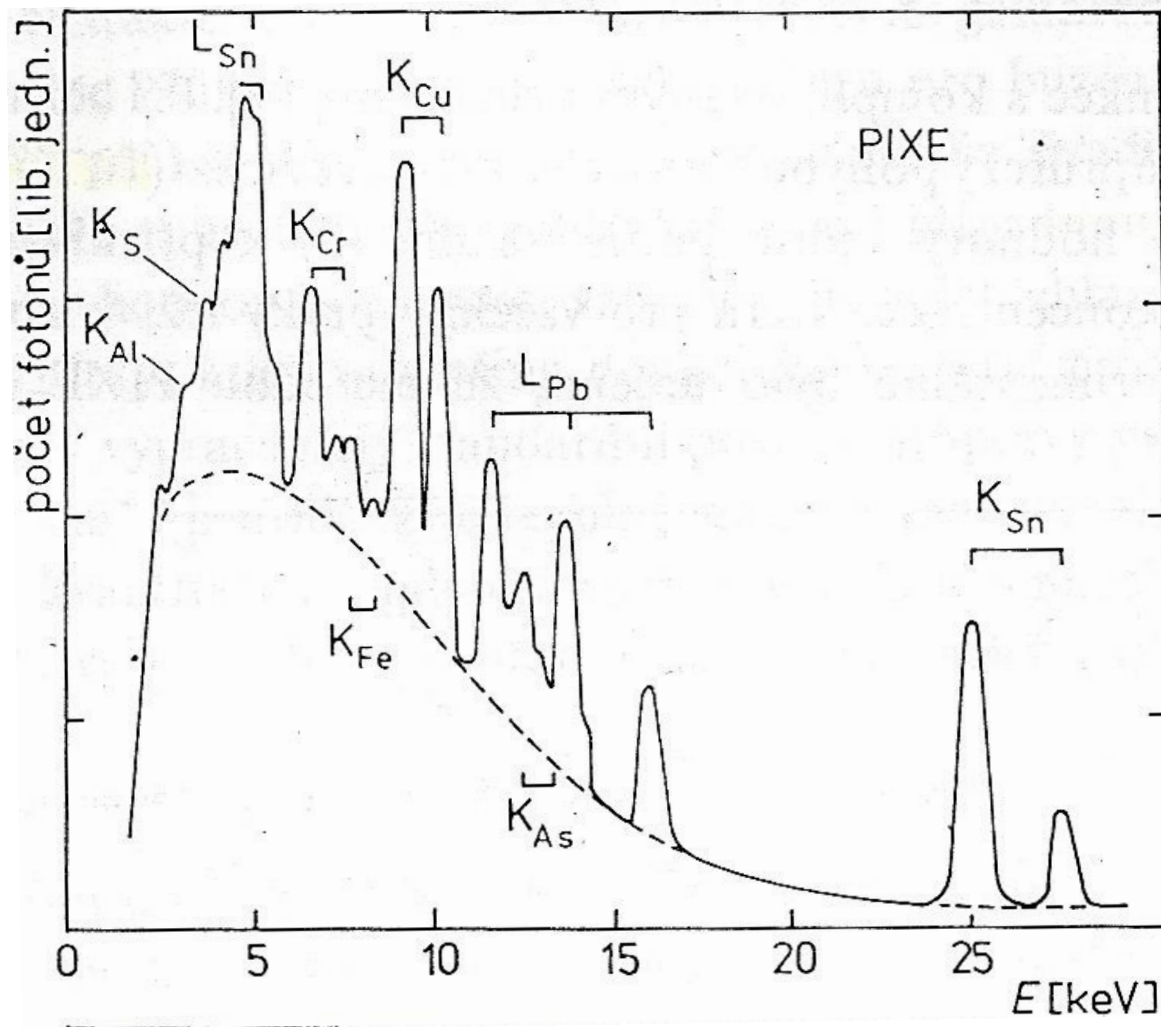
PŘÍKLAD – ANALÝZA ATMOSFÉRICKÉHO AEROSOLU

Example of PIXE analysis of atmospheric aerosols

Sample: fine aerosol fraction ($<2\mu\text{m}$ EAD) collected on Nuclepore filter at Praha Libuš suburban station from 3rd to 5th January 1995



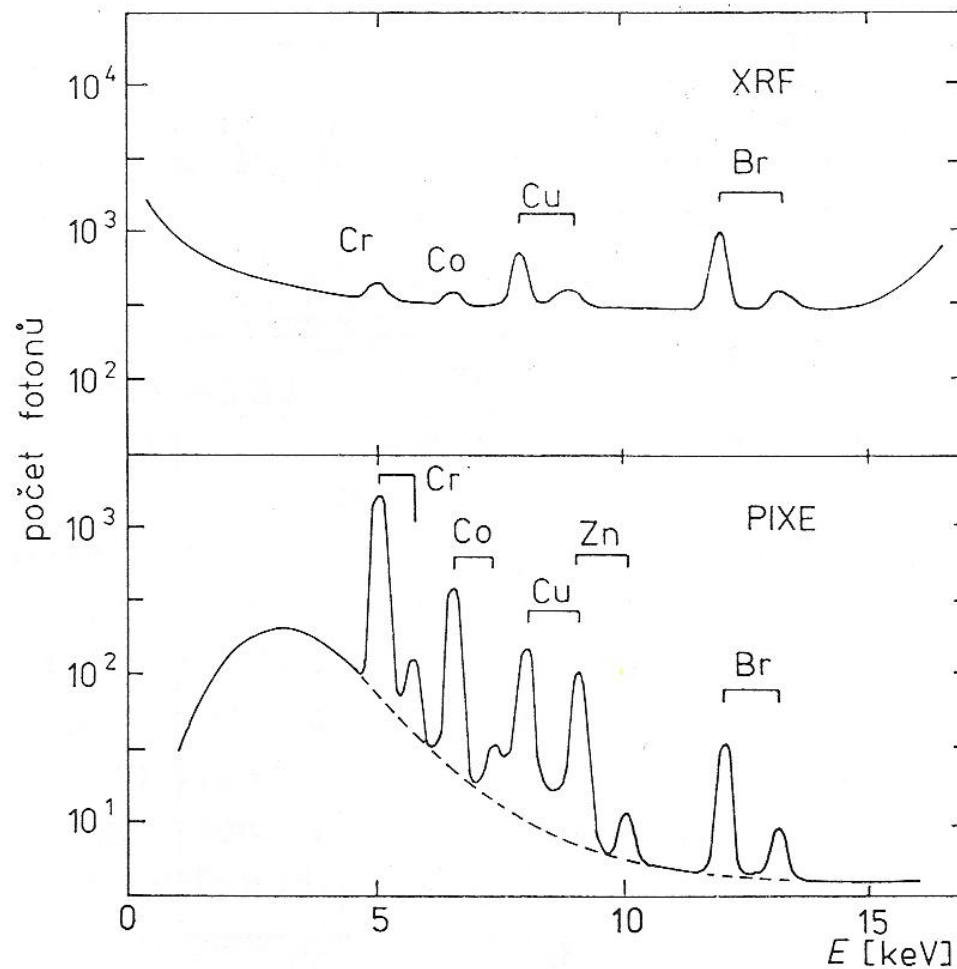
SPEKTRUM Z ANALÝZY STŘEDOVĚKÉHO BRONZOVÉHO NÁSTROJE



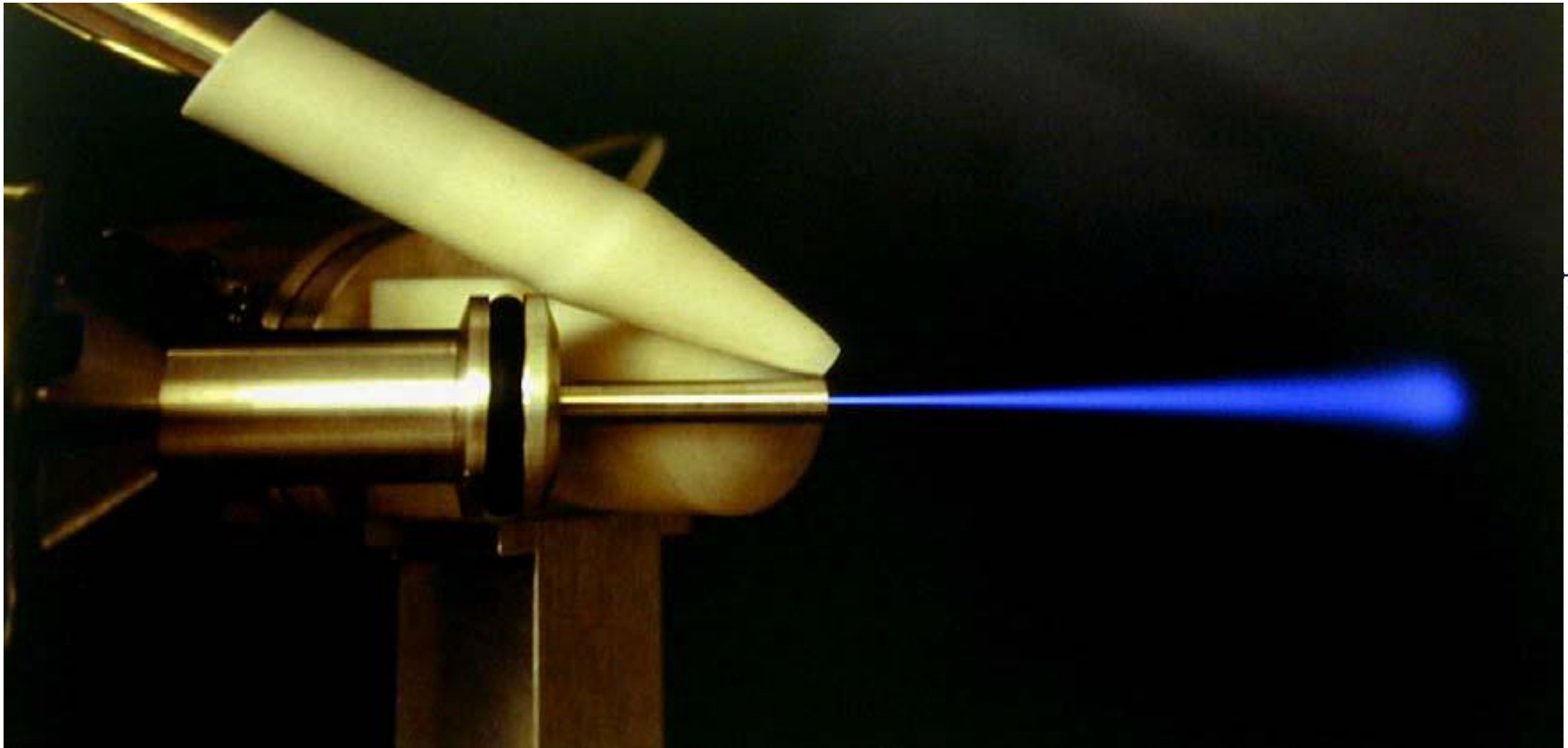
$E_p = 1.7 \text{ MeV}$,
Si(Li) detektor
s rozlišením
184 eV/5.9 keV

ANALÝZA ROZTOKŮ

- Kapalný vzorek obsahující Cr, Co, Cu, Zn a Br v koncentraci 50 $\mu\text{g/g}$
- Měřeno Si(Li) detektorem s rozlišením 175 eV/5.9 keV



EXTERNAL BEAM PIXE



2011 prof. Otruba

Here is a view of the proton beam emerging into the air in the target room. The blue light is from the interaction of the proton beam with the atoms and molecules in the air. This allows us to examine materials which could not be explored in vacuum, as would be required with some other ion beam analysis techniques.

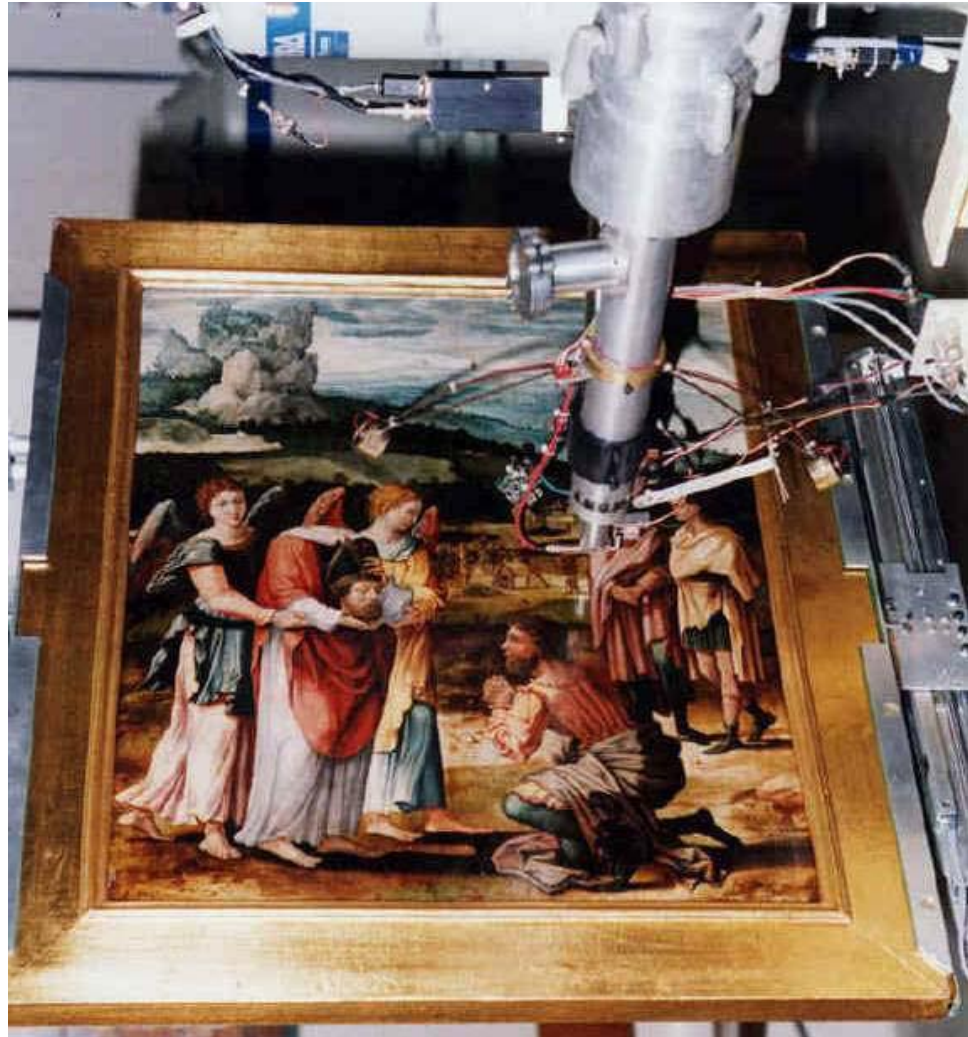
ARTWORK ANALYSIS

- PIXE can be used to examine sculptures, looking at the pigments in paint.
- Examined some Meso-American figurines and used PIXE to help understand the nature of the paints used to decorate the figurines



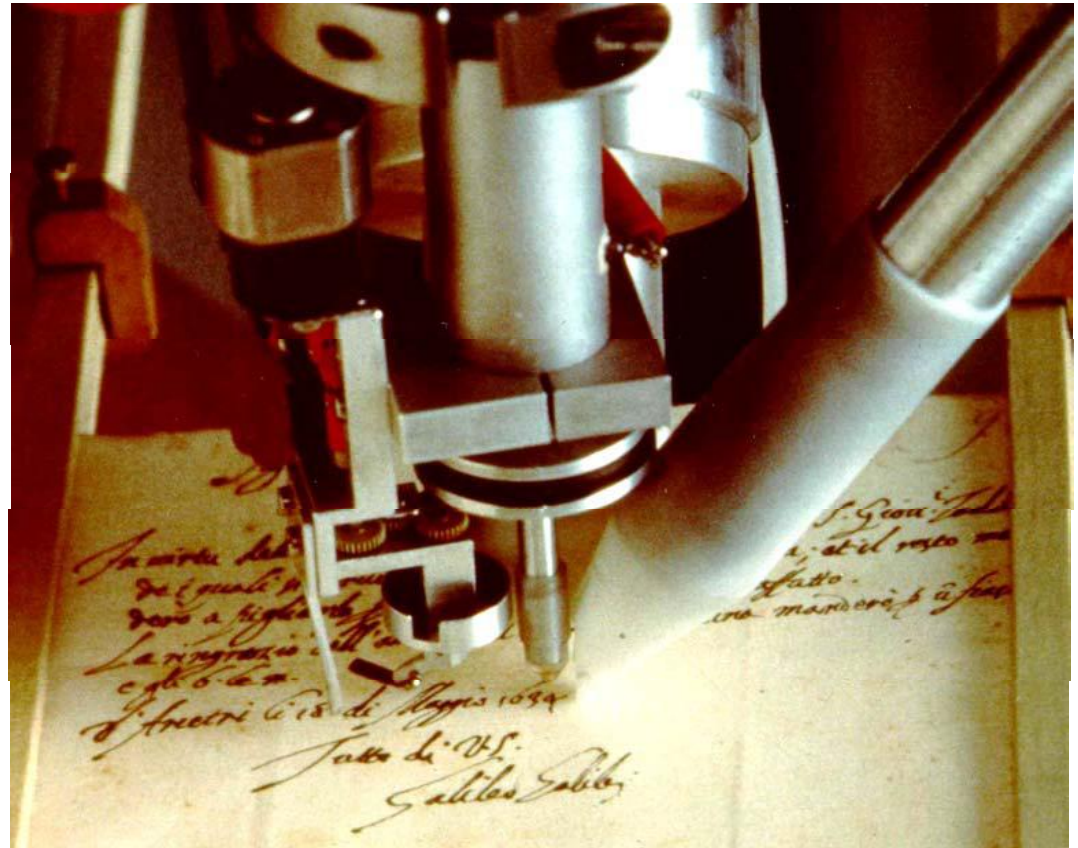
ARTWORK ANALYSIS

- PIXE is often used to examine artwork. Provenance can often be established by examining the pigments used in the paints. Forgeries can easily be distinguished by the modern components in the pigments.



HISTORIC DOCUMENT ANALYSIS

- PIXE analysis of the inks used in Galileo's documents can be used to establish a chronology of historic events.



2011 prof. Otruba

From Pier Andrea Mandò, Dipartimento di Fisica and Sezione INFN, Florence, Italy

DÜRER SILVER PEN PIXE STUDIES

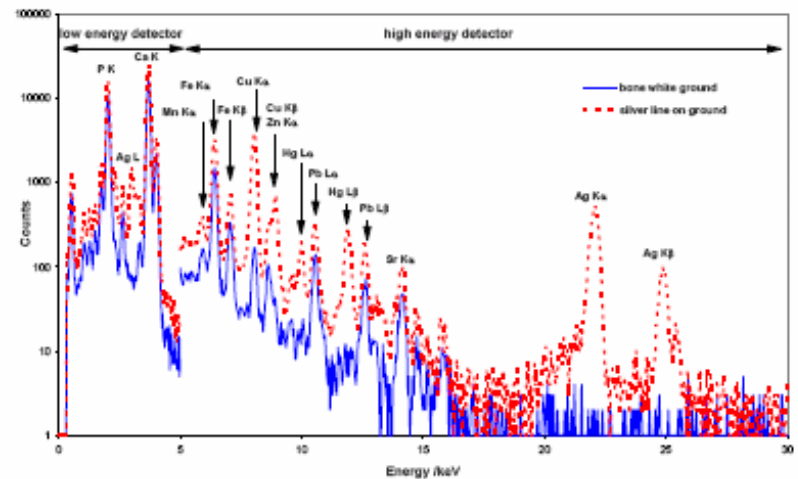


Fig. 1.A. Dürer, *A young and an old woman of Bergen-op-Zoom*, Chantilly, inv. 891v^o.



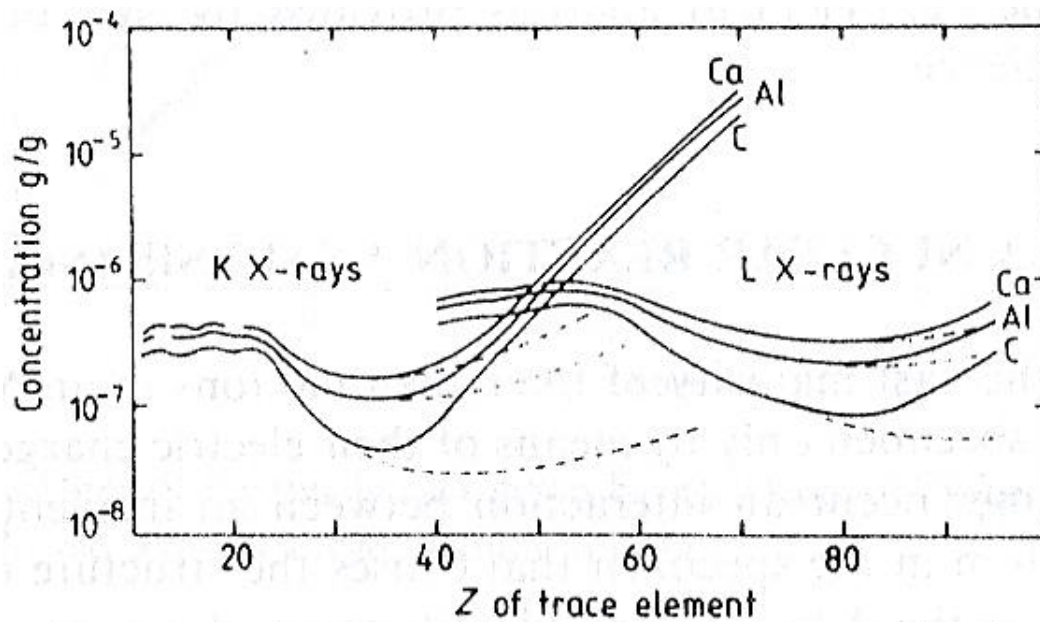
Fig. 2.A. Dürer, *Sitting bishop and portrait of a man with a fur cap*, Berlin, KdZ 34r^o.

Sketches attributed to Albrecht Dürer, made using the silver pen technique, were analyzed using PIXE to establish provenance.



ANALYTICKÉ VLASTNOSTI PIXE

- Hloubkový dosah je typicky kolem $5 \mu\text{m}$
- Hloubkové rozlišení je nízké (μm)
- NDK je asi $0.1 - 1 \mu\text{g/g}$
- Lze detekovat příměsi na úrovni 10^{-15} g



Detekční limity pro typická měření
Čárkované čáry jsou za předpokladu
nízkého pozadí

PIXE - ATMOSPHERIC AEROSOLS

This application has been very popular since the beginning of the technique. The air-pollution (mainly the heavy metals) is very easily analysed this way. Aerosols are collected on a thin film or filter made of light elements (e.g. Nuclepore polycarbonate filter, Mylar films, Kapton). These filters are afterwards analysed by PIXE. Analysis of e.g. S, V, Ni, Cu, Zn, As, Pb can be done in 5 minutes. Air pollution analysis is requested indoors (e.g. in working environments) and outdoor near specific pollution sources or urban pollution of large cities.

PIXE - ART AND ARCHAEOLOGY

- e.g. for authenticity, provenance, deterioration and conservation questions
- PIXE is very convenient for art and archaeology samples analysis because of its non-destructivity, when possible. By samples bigger than space at the target position of the PIXE chamber or fragile samples (e.g. analysis of ink in the Gutenberg Bible), very small piece of the object is extracted and analysed. The questions of authenticity, provenance, deterioration and conservation are possibly solved this way (e.g. provenance of pottery). . Large samples need to be analysed in external beams (proton beam is focused out of the guide-line to the target position on air. If matrixes of the samples are of high Z elements (bronze, copper, gold,...), then filters and corrections are needed

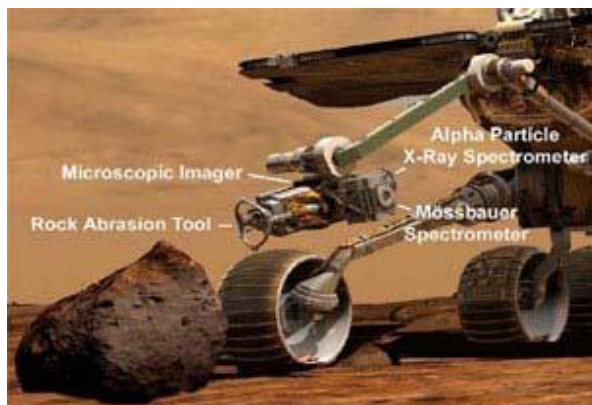
PIXE - EARTH SCIENCES AND MATERIALS ANALYSIS

- PIXE is used in aquatic systems science for sea water analysis. Ice cores drilled from glaciers (variation with depth gives information on climatic changes) are analysed by PIXE too. Another applications are e.g. mineral prospecting (filtering geogas or analysing drill cores) and study of liquid inclusion in minerals by micro-pixe.
- PIXE is used to study corrosion and erosion in Solid-State Physics, to study impurities in single crystals by “channelling PIXE” vs. “common PIXE” analysis. Another possibility is to study high-temperature semi-conductors based on ceramics with oxides of rare elements.

PIXE - MEDICINE AND BIOLOGY

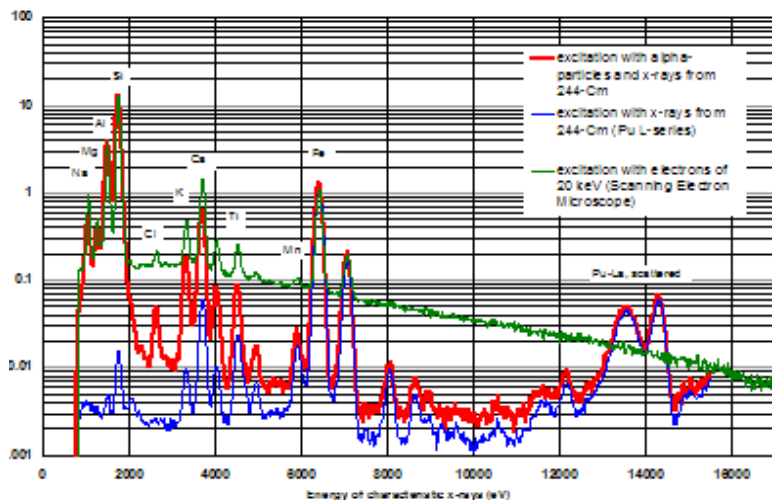
- There is an interest in ultratrace analysis of K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Se,... in organic material. Due to the biodiversity of organic samples, high number of samples is required to make statistical analysis. Samples are either solid and then no preceding preparation is required:
 - bones, finger nails, teeth, hairs (comparison of healthy vs. sick person)
 - wood (tree cores - acidic rains change Ca content and Ca/Mn ratio)
- In case of soft tissues and liquids, preceding preparation before analysis is required. This means mainly freeze-drying or wet-ashing with addition of internal standards:
 - brain (Alzheimer), liver, ...
 - single cells (with microbeam)
 - blood, urine

MARTIAN PIXE



2011 prof. Otruba

Each of the Mars Exploration Rovers which attracted worldwide attention for their exploits in 2004/5 carries an Alphaparticle X-Ray Spectrometer (APXS).



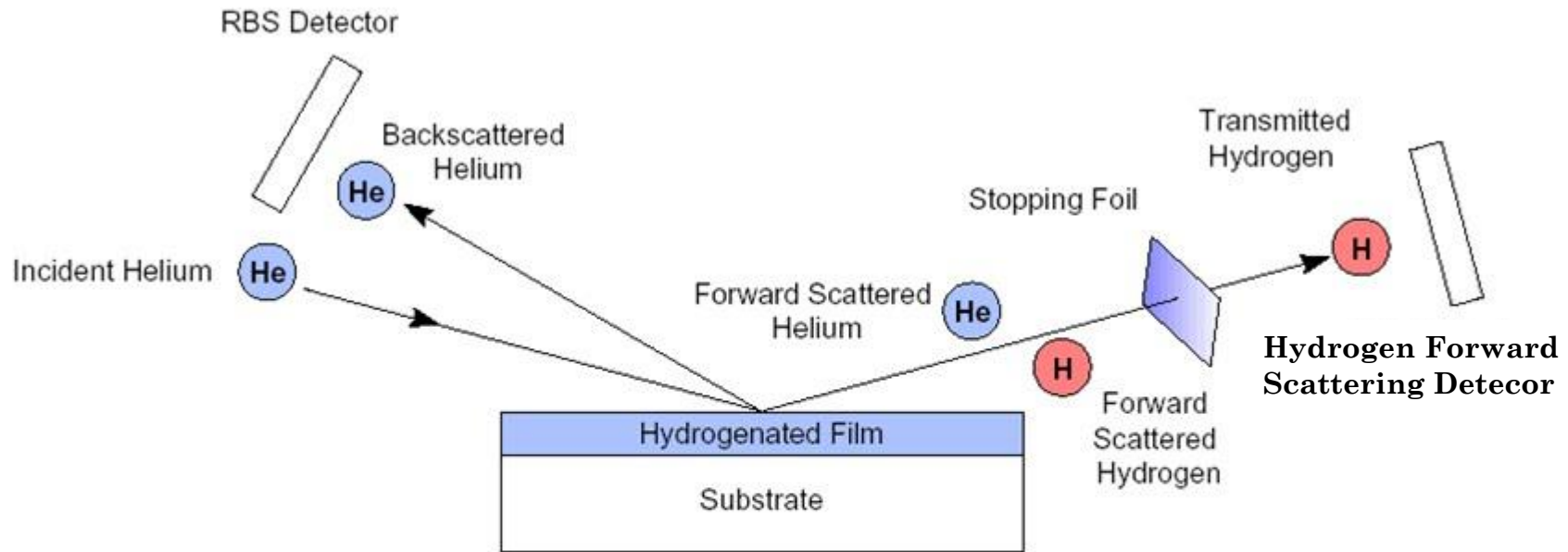
PIGE (PARTICLE INDUCED GAMMA-RAY EMISSION)

- je založená na jaderných reakcích nepružného rozptylu nebo reakcí typu (p, α, γ) , $(p, n \gamma)$.
- Je vhodná především k analýze lehkých prvků jako jsou B, Li, F, Na, Mg, Al, P
- je tak komplementární k metodě PIXE. V metodě PIGE je absorpce záření gama ve vzorku zanedbatelná což výrazně zpřesňuje analýzy.
- Není 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).

ERDA (ENERGY RECOIL DETECTION ANALYSIS)

- 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.

Generally known as Elastic Recoil Detection (ERD)



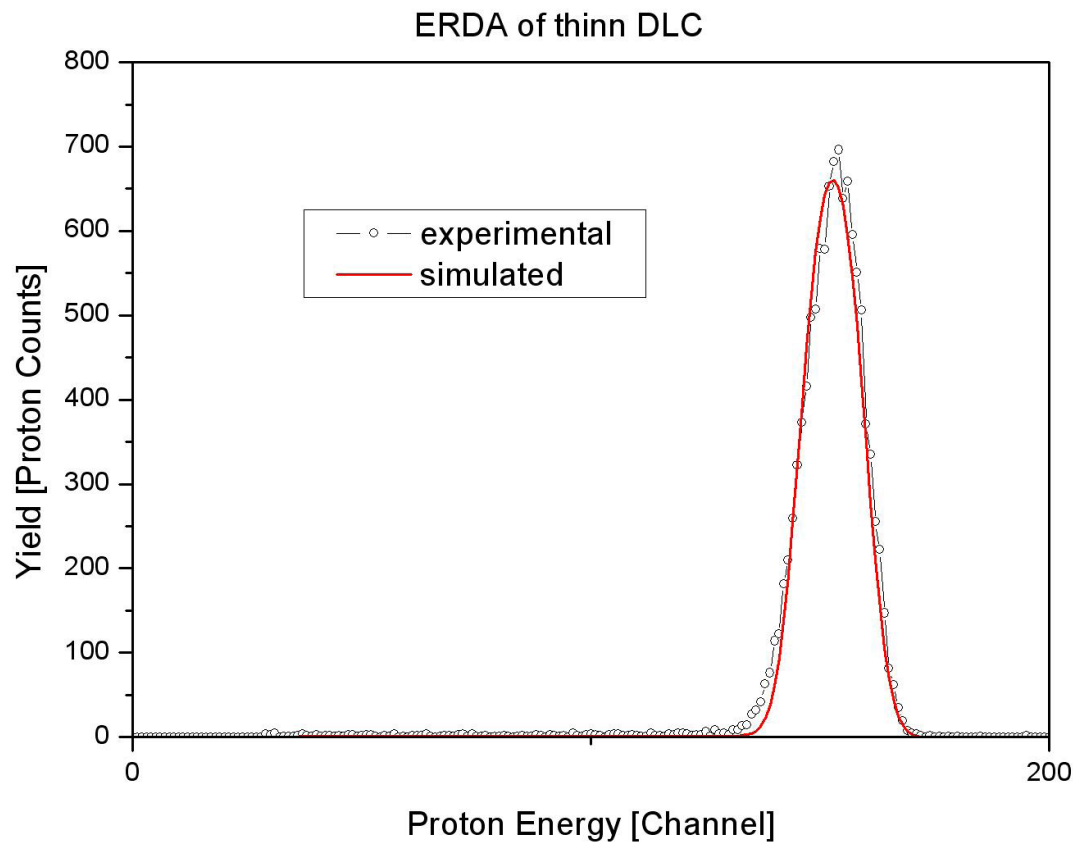
Charles Evans and Assoc., RBS APPLICATION SERIES NO. 3

- Quantitative hydrogen and deuterium profiling
- Good sensitivity ($\sim 0.01\text{at\%}$ of H)
- Can be performed simultaneously with RBS and PIXE
- Profiling with any light element in solid (using heavy ion beam, ERD)

CHARAKTERISTIKY METODY ERDA

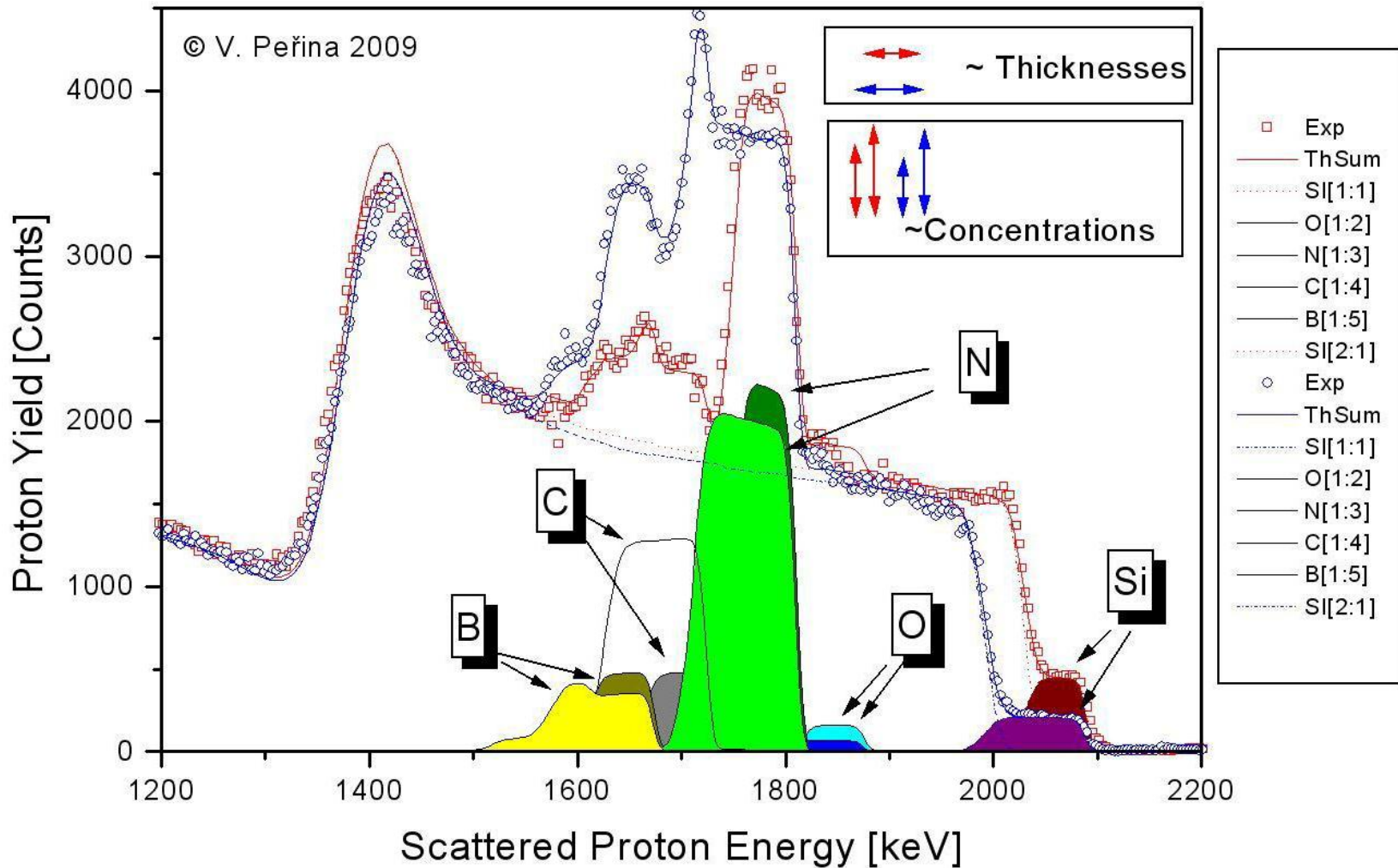
- Jako projektily se užívají ionty He, Li či těžší; mají energii několika málo MeV
- Svazek iontů má průřez cca 1mm^2 a běžnou hustotu proudu do 100 nA/mm^2
- **Hlubkový koncentrační profil prvků lehčích než projektil** se měří simultánně
- **Hlubkové rozlišení** vodíkového koncentračního profilu se v oblasti blízko povrchu odhaduje na **25 až 50 nm** (při použití He iontů o energii 1 MeV)
- **Citlivost stanovení** vodíku pod 0.1 at.%
- **Použití ERDA:**
 - Hlubkové koncentrační profily vodíku a lehkých prvků v přepovrchové oblasti
 - Analýza povrchu materiálů

DIAMOND-LIKE-CARBON (DLC)



*ERDA měření obsahu vodíku v DLC ~ CH₂ o tloušťce 1300*10¹⁵ at/cm²*

Quaternary Hard & High Temperature Resistant Coating Investigated by Nuclear Analytical Methods



Ukázka RBS velmi složitého systému měřeného s 2.7MeV protony, pro přesné stanovení je ještě měřeno s protony ech 1.74, 2.3 MeV, s alfa částicemi 3.04 MeV a výše a ERDA s alfa částicemi 2.7 MeV. Výsledné složení je získáno kompilací až 10 spekter.

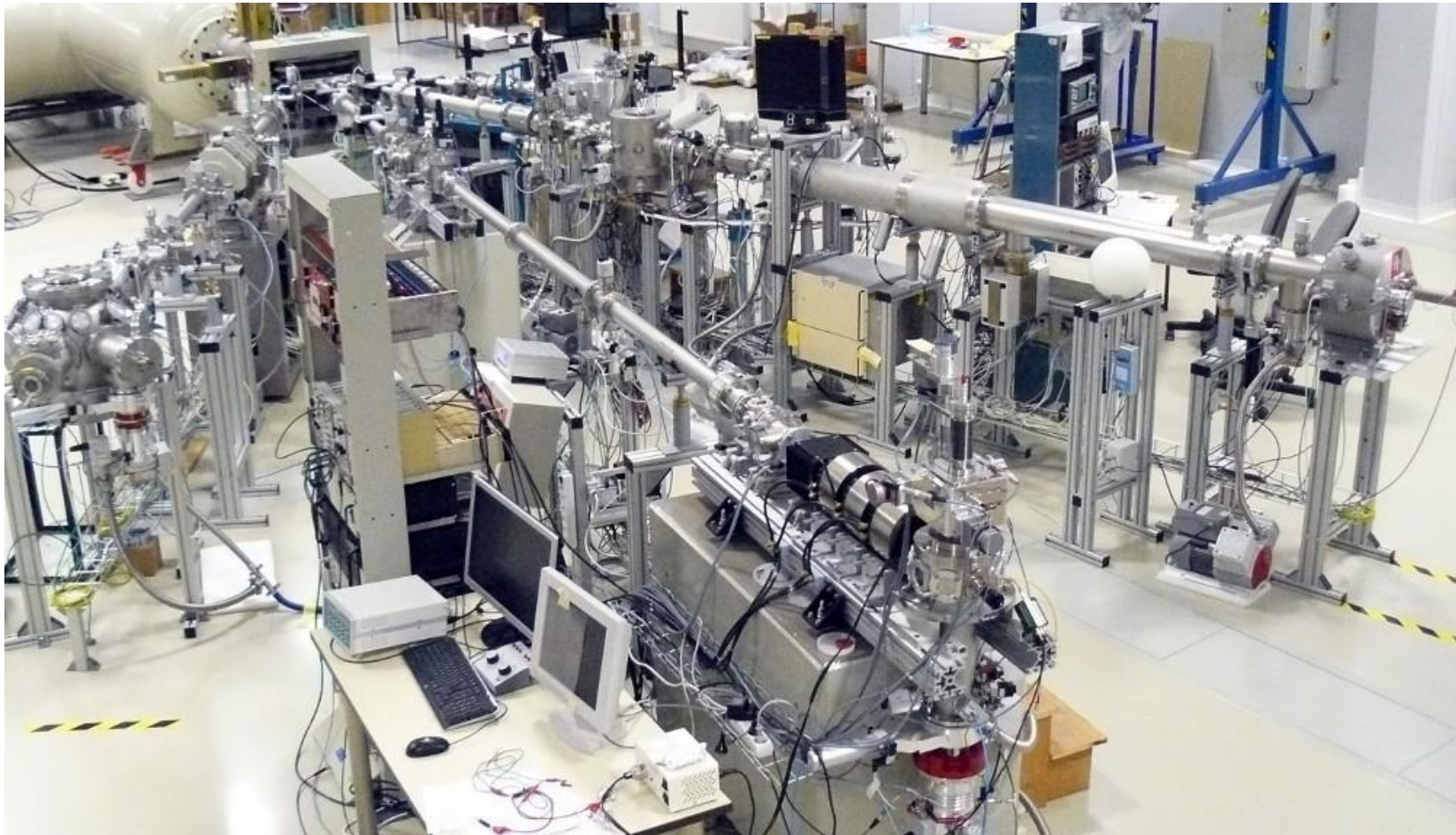
PESA (PROTON ELASTIC SCATTERING ANALYSIS)

- 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.

IONTOVÁ MIKROSONDA

- Analytické metody na iontových svazcích 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.
- Pro fokusaci MeV iontů bylo potřeba využít příčné pole magnetických kvadrupólů, které mají řadu parazitických aberací. Zpočátku, podle provedených výpočtů, se zdálo, že nebude možné ionty fokusovat lépe, než na několik desítek μm .
- 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.

IONTOVÁ MIKROSONDA V ŘEŽI U PRAHY

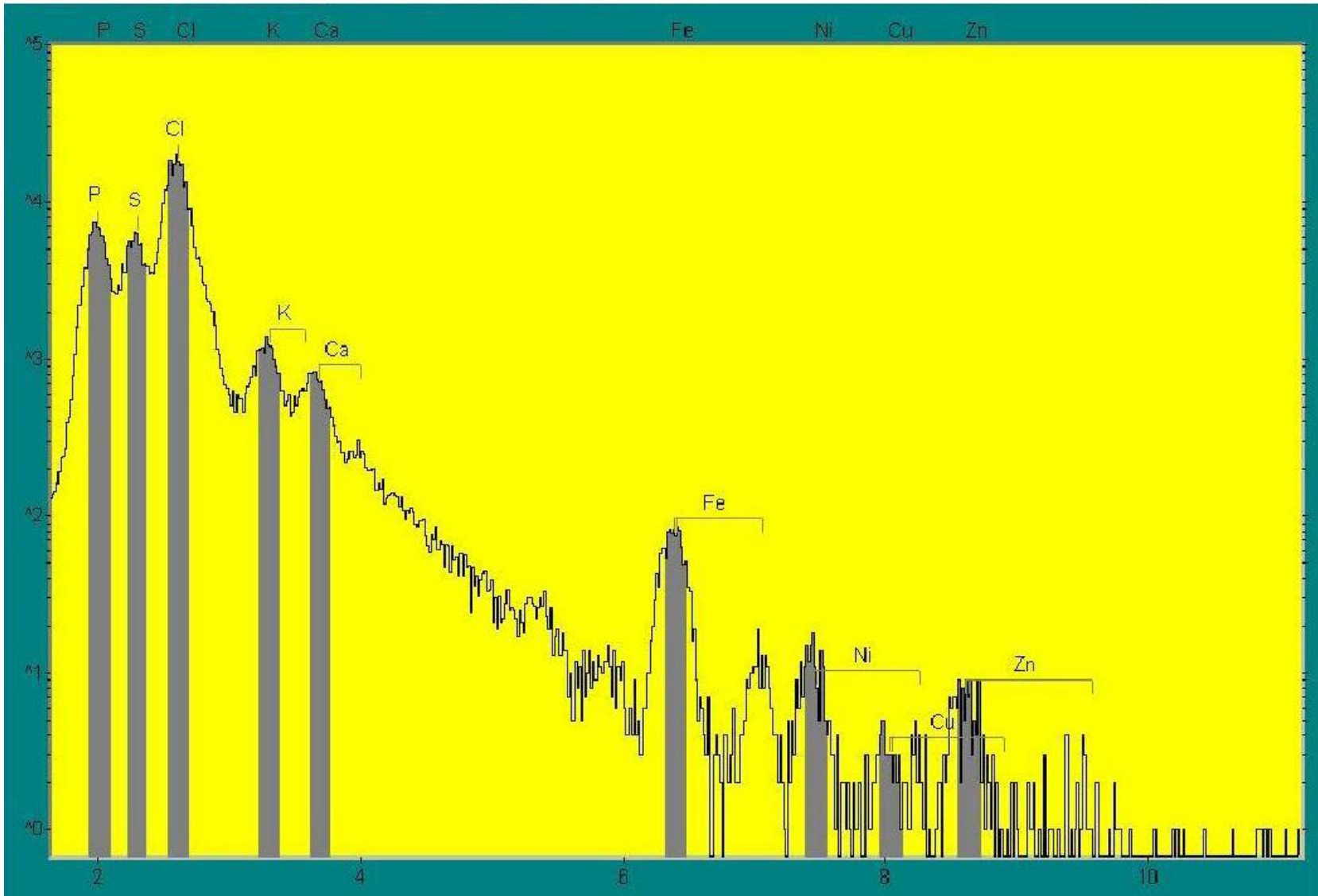


Pohled na iontové trasy Tandetronu. V popředí tečíková komora mikrosondy s manipulátorem vzorků a turbomolekulární vývěvou spolu s tripletem fokusujících kvadrupolových čoček, upevněné na betonovém stabilizačním bloku

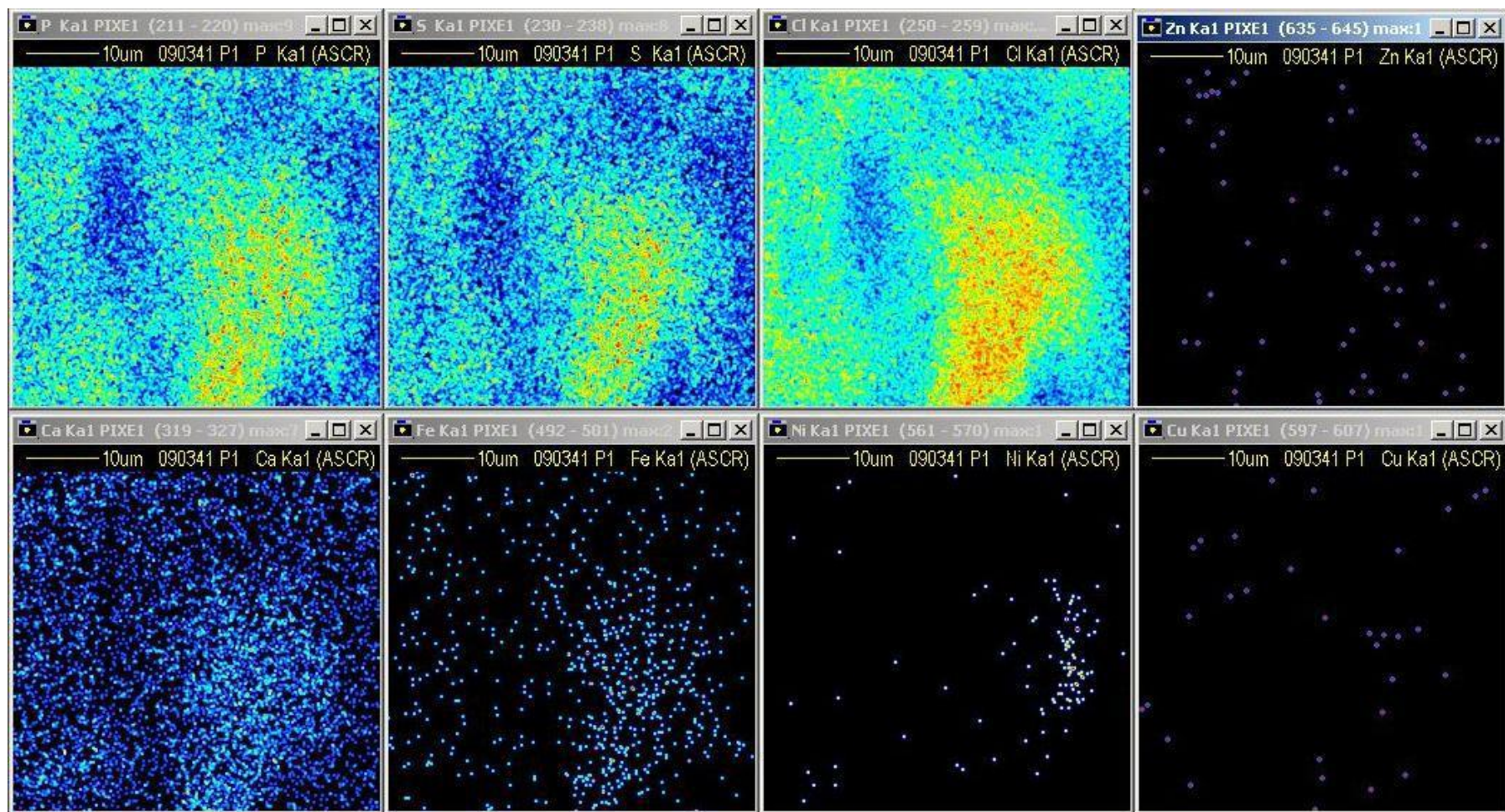
PŘÍKLADY POUŽITÍ: VÝZKUM NEURODEGENERATIVNÍCH PROCESŮ V MOZKU HLODAVCŮ

- V rámci výzkumného projektu “Prvková analýza vnitrobuněčných struktur neuronů“ byla zkoumána možnost mapování rozložení prvků v jednotlivých neuronech mozkové tkáně. Důraz byl na mapování stopových obsahů Fe, Zn a Cu.
- Vzorky tenkých řezů mozkové tkáně (cca 30 μ m před vysušením) byly nanесeny 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. 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 μ m a doba měření 1h 45min

SPEKTRUM CHARAKTERISTICKÉHO ZÁŘENÍ X ZÍSKANÉHO METODOU PIGE

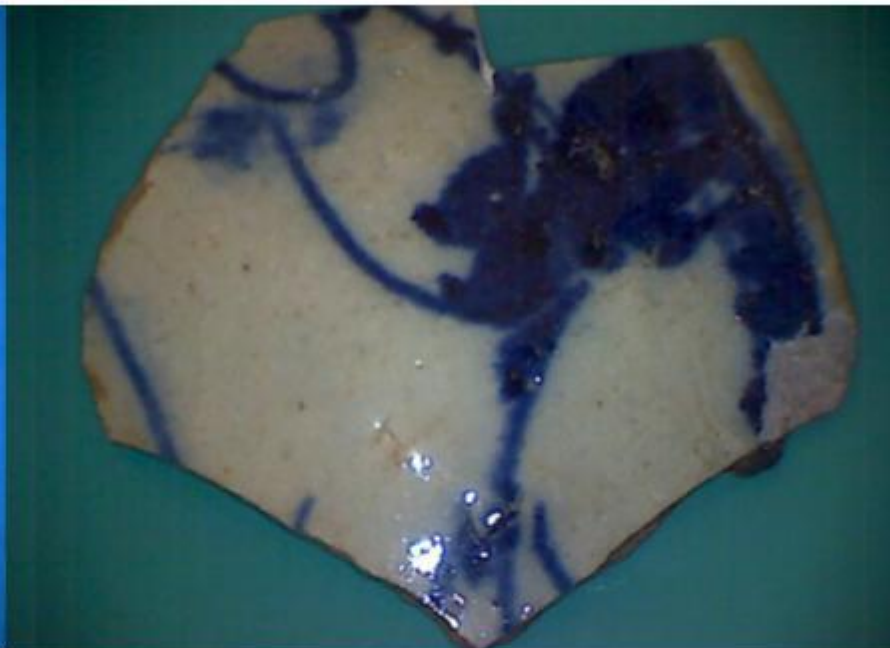
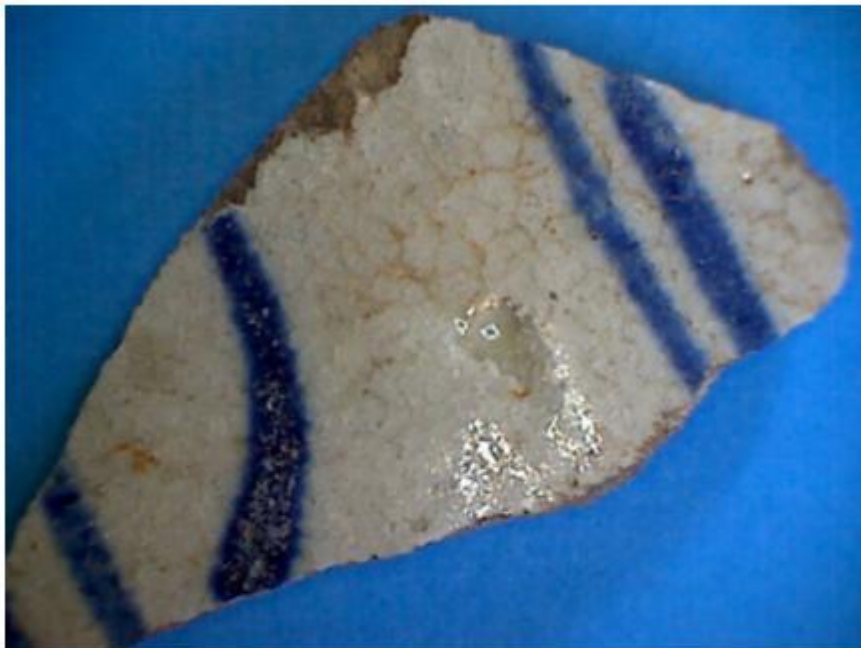


PRVKOVÉ MAPY ROZLOŽENÍ JEDNOTLIVÝCH PRVKŮ V RÁMCI JEDINÉHO NEURONU.



ANALÝZY STŘEPŮ 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 byly vybrány dva bílé střepy s kobaltovou modrou kresbou. 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.

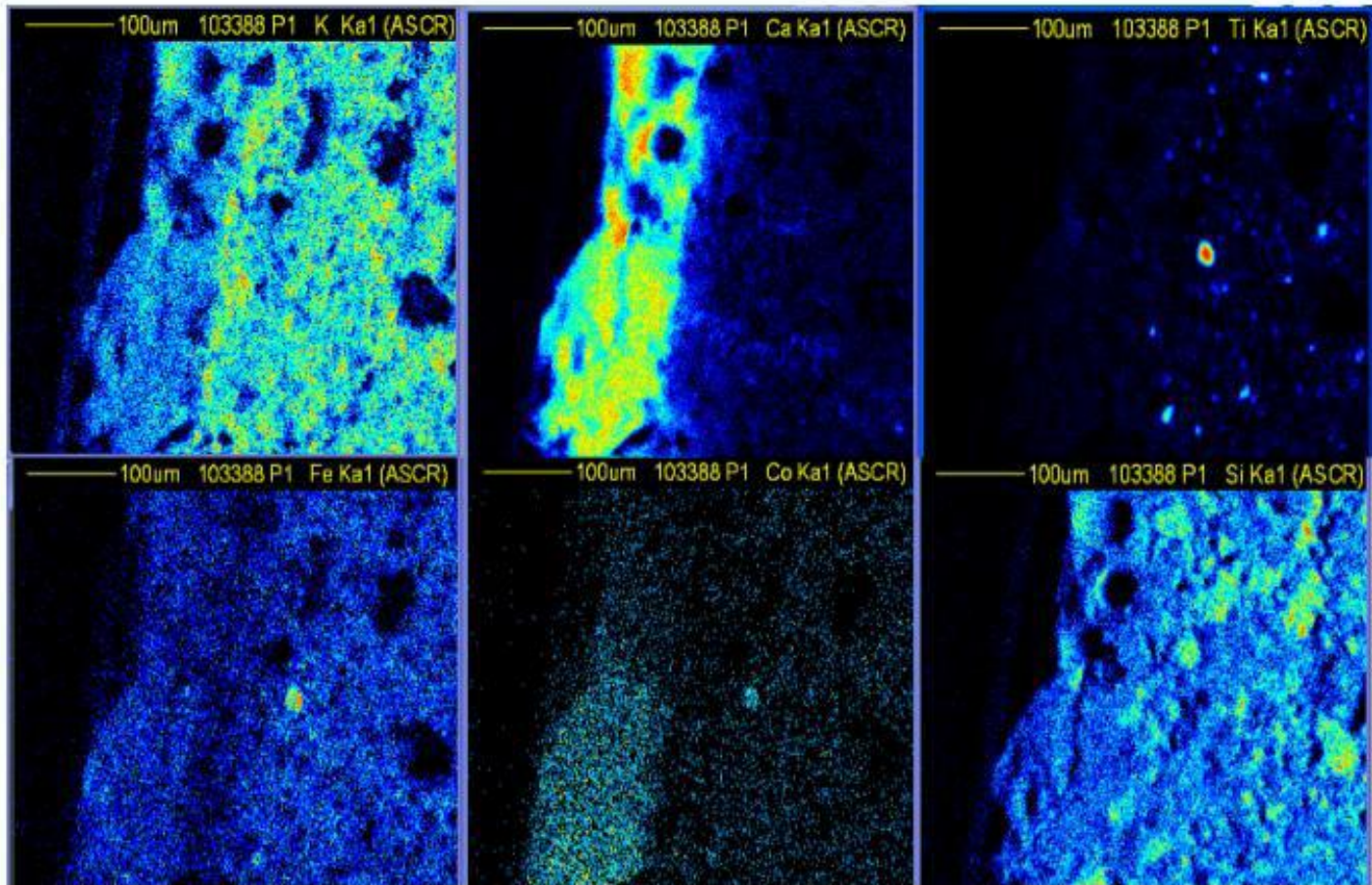


The sherds were first irradiated with protons frontally (Van de Graaff Generator) and transversally (Microbeam) of medium thin (~2 mm) slices cut from the original pieces.

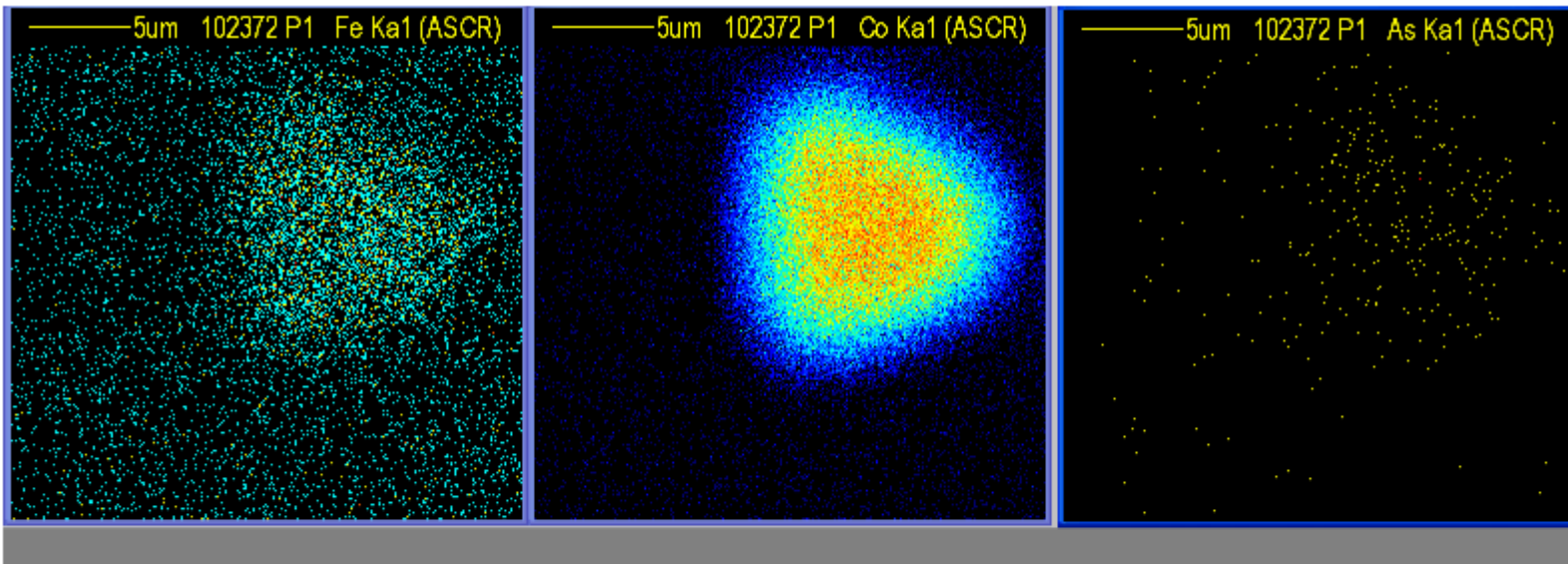


Analyzované střepy modré keramiky a jejich řezy připravené k měření na iontové mikrosondě.

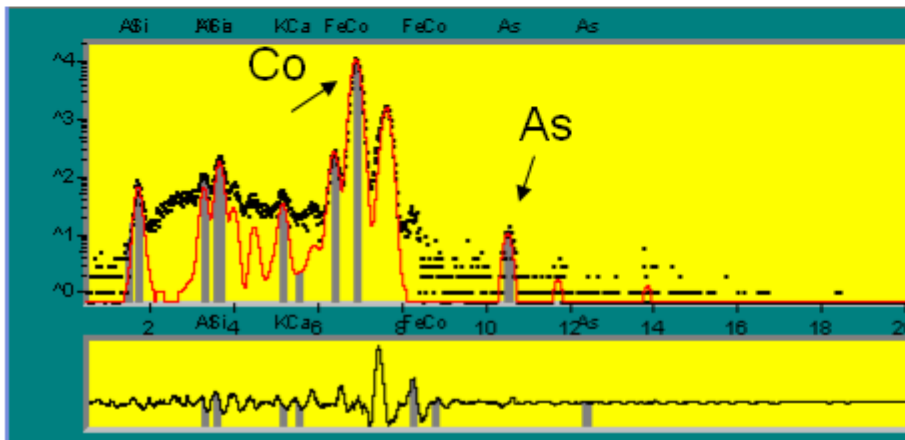
Elemental distribution maps 500x500 um



	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 %



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



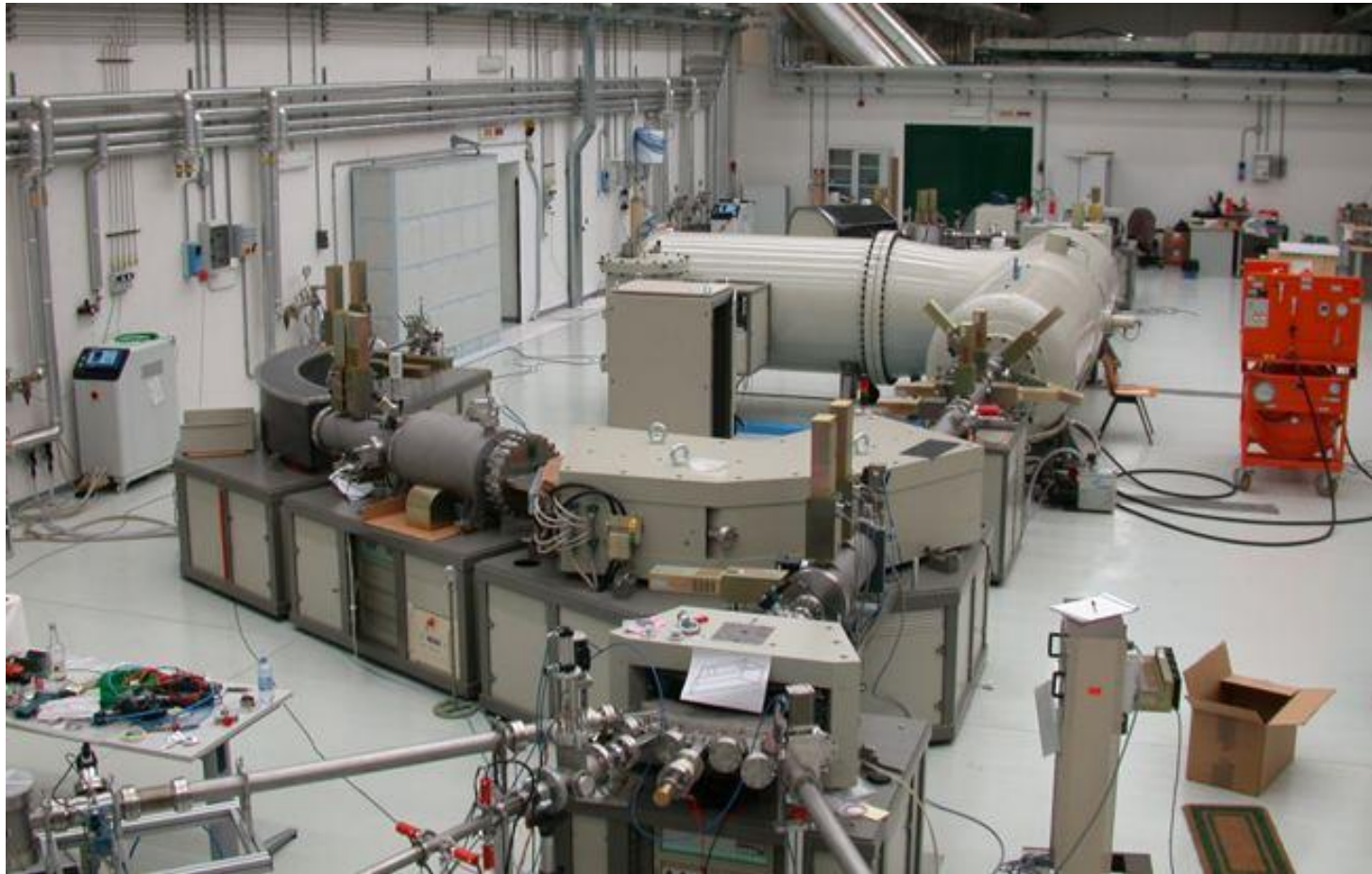
Elemental ratios

As/Co 0.006 (0.6%)

Fe/Co 0.017 (1.7%)

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 .

LABORATOŘ INFN VE FLORENCII



Laboratoř INFN ve Florencii (Italie) s urychlovačem iontů s kanály pro různé typy analýz (PIXE, PIGE, rozptyl) a s možností urychlovačové hmotnostní spektroskopie pro radiouhlíkové datování je zaměřena především na analýzy předmětů kulturního dědictví

APLIKACE PIGE



Pomocí PIGE metody byl zkoumán i obraz „Madony dei fusi“ od Leonarda – zdroj prezentace Pier Andrea Mandò, Dipartimento di Fisica

PIXE laboratories in Japan

