

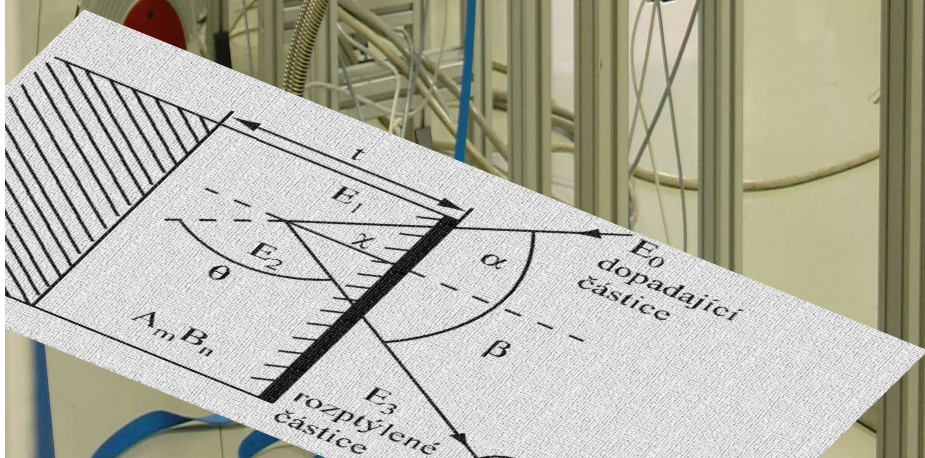
Informační bulletin

Skupina
jaderných analytických metod

Ústav jaderné fyziky AV ČR

Obsah

Kapitola I	
Úvod	3
Kapitola II	
Stávající jaderné analytické metody	5
2.1 Rutherford Back-Scattering spectrometry (RBS)	5
2.2 Analýza pružně odražených iontů (metoda ERDA)	8
2.3 Rentgenová fluorescence buzená nabitými částicemi (metoda PIXE)	9
2.4 Analýzy jadernými reakcemi (metoda PIGE)	11
2.5 Rozptyl protonů na lehkých prvcích (metoda PESA)	12
2.6 Simultánní využití jaderných analytických metod	13
Kapitola III	
Analytické metody realizované na novém urychlovači	14
3.1 RBS-channeling	14
3.2 TOF-ERDA	16
3.3 Iontová mikrosonda	17
3.4. Urychlovačová hmotnostní analýza (metoda AMS)	17
Kapitola IV	
Využití urychlovače nabitých částic v mezioborovém výzkumu	18
4.1 Iontová implantace a syntéza nových materiálů	18
4.2. Iontová litografie a mikroobrábění iontovými svazky	19
4.3 Syntéza biokompatibilních materiálů a studium biologických účinků nabitých částic	19
4.4 Jaderné reakce pro jadernou fúzi a astrofyziku	20
4.5 Studium radiačního poškození	20
4.6 Průchod nabitých částic prostředím	21
4.7 Testování nových detekčních systémů	21
4.8 Neutronové hloubkové profilování (NDP)	21
Závěr	22
Seznam publikací	23



Kapitola I

Úvod

Účelem této publikace je stručná informace o aktivitách skupiny nukleárních analytických metod v Ústavu jaderné fyziky Akademie věd České republiky a zejména o možnostech využití nového urychlovače typu Tandetron 4130 MC, který byl uveden do provozu v roce 2005. V následujícím období bude urychlovač postupně doplněn dalším experimentálním zařízením umožňujícím jeho efektivní využití (iontové trasy). Nový urychlovač představuje moderní, univerzální zařízení využitelné v mnoha oblastech základního a aplikovaného výzkumu, při školení studentů v oborech jaderná fyzika, jaderné analytické metody, modifikace látek iontovými svazky, radiační chemie, dozimetrie ionizujícího záření, radiobiologie a materiálový výzkum. Ústav jaderné fyziky má mimořádný zájem na účelném a mnohostranném využití nového urychlovače a vyzývá studenty a zainteresované vědecké pracovníky k účasti na budování experimentálních zařízení, na jejich budoucím provozování a využívání.

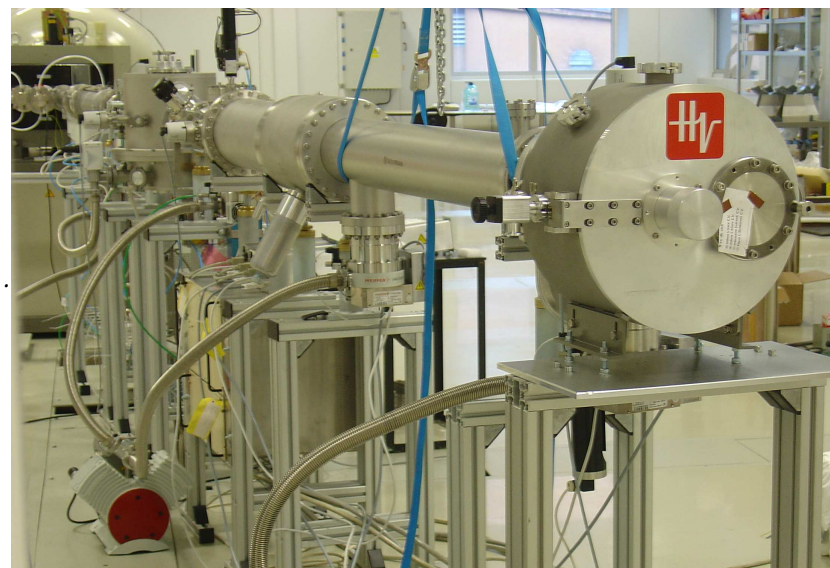
Počátek rozvoje a širšího využití jaderných analytických metod v Ústavu jaderné fyziky Akademie věd České republiky (ÚJF AV ČR) spadá do první poloviny 60. let 20. století. Jednalo se především o neutronovou aktivační analýzu a o promptní metody analýz na svazcích termálních neutronů a nabitých částic. Během uplynulého období byla zavedena řada dalších analytických metod, byly získány praktické zkušenosti s jejich aplikací a navázána spolupráce s mnoha českými a zahraničními výzkumnými pracovišti.



Obr. 1. Urychlovač Tandetron 4130 MC

Svazky urychlených iontů se využívají k modifikaci povrchových vrstev pevných látek a pro analýzu jejich složení a struktury. Tyto metody mají řadu unikátních vlastností a nemohou být nahrazeny jinými alternativními postupy. V ÚJF se pro tyto účely využíval elektrostatický urychlovač Van de Graaffova typu. V průběhu posledních 10 let byly v ÚJF vybudovány aparatury pro analýzy protonovou fluorescenční analýzou (PIXE), pružným rozptylem nabitých částic (RBS, ERDA), a metodami využívajícími různé typy jaderných reakcí (PIGE, NRM) a byly získány značné praktické zkušenosti s využitím těchto analytických postupů v základním a aplikovaném výzkumu. Široce pojatý interdisciplinární výzkum se provádí v těsné spolupráci se specializovanými pracovišti v ČR a v zahraničí. Dosavadní činnost je zaměřena zejména na studium tenkých vrstev a na sledování fyzikálních a chemických procesů v těchto strukturách, ovlivněných různými depozičními podmínkami. Jedná se o tenké vrstvy a vrstevnaté struktury s význačnými mechanickými, elektrickými, magnetickými, optickými, chemickými a biologickými vlastnostmi. Značná pozornost se věnuje také analýze vzorků životního prostředí, biologických objektů a vzorků pro lékařský výzkum. Při využití iontových svazků pro analýzy a modifikace látek dosahuje ÚJF srovnatelné mezinárodní úrovně.

Pro udržení dosavadní úrovně a dalšího pokroku v oblasti modifikace látek iontovými svazky a jejich analýz nukleárními metodami byl zakoupen nový elektrostatický urychlovač typu Tandetron 4130 MC od firmy High Voltage Engineering Europa B.V. Urychlovač poskytuje svazky iontů od vodíku po zlato s iontovými toky do desítek μA a energiemi od stovek keV do desítek MeV.



Obr. 2. Implantační iontová trasa

Nový urychlovač, jediný svého druhu v ČR, umožní podstatným způsobem rozšířit dosavadní analytické možnosti, zavést nové způsoby modifikace látek a syntézy nových materiálů a struktur. Otevírá nové možnosti v základním a aplikovaném výzkumu v jaderné a atomové fyzice, v radiační chemii a biologii.

Uvažujeme také o dalším rozvoji metody neutronového hloubkového profilování (NDP) na horizontálním neutronovém svazku z reaktoru WR15 zejména z hlediska zlepšení prostorového rozlišení a mezí detekce. Metoda NDP je nezastupitelná pro analýzu vybraných lehkých prvků (^3He , ^6Li , ^{10}B aj.).

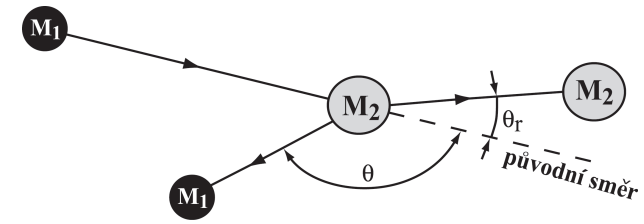
V souvislosti s instalací nového urychlovače počítáme v budoucnosti s posílením výzkumu zejména v oblastech materiálového inženýrství, radiobiologie, radiační chemie a interakce nabitých částic s prostředím. V současné době je naše pracoviště vybavováno dalšími zařízeními pro depozici tenkých vrstev a pro sledování fyzikálně-chemických procesů v povrchových vrstvách látek *in situ*. Hodláme spolupracovat s tradičními i novými partnery, kteří mohou zajistit přípravu materiálů a struktur speciálními metodami, které nejsou v ÚJF k dispozici. Tato pracoviště rovněž zajišťují diagnostiku materiálů komplementárními metodami optické spektroskopie (FTIR, UV-VIS, Ramanova spektroskopie), elektronové mikroskopie (HRTEM, TEM), atomové tunelovací mikroskopie (AFM), elektronové spektrometrie (XPS), difrakce RTG záření (XRD) a neutronových svazků, a klasickým měřením elektrických parametrů a povrchové polarity.

Kapitola II Stávající jaderné analytické metody

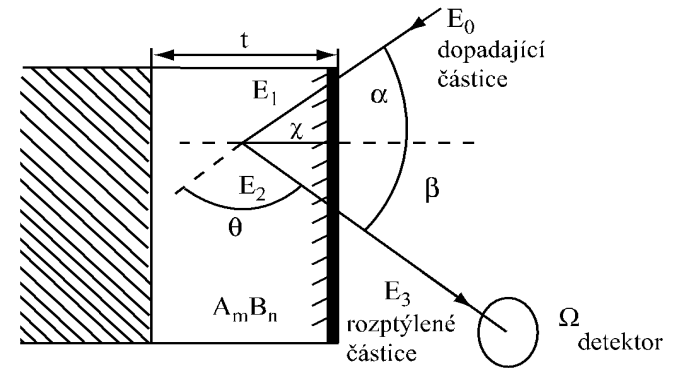
2.1 Rutherford Back-Scattering spectrometry (RBS)

Metoda RBS je nedestruktivní analytická technika, která je hojně využívána pro studium tenkých vrstev i mnohvrstevnatých systémů o tloušťce od jednotek nm po desítky μm . Tato metoda je vhodná pro nedestruktivní stanovení hloubkových koncentračních profilů prakticky všech prvků. Je vhodná pro studium materiálů jak amorfních tak krystalických, které jsou připravovány nejrůznějšími metodami. Metoda RBS je založená na registraci energetických spekter pružně rozptýlených částic, viz. obr. 3. Těžké ionty z nového urychlovače Tandetron umožní dosáhnout lepšího hmotnostního a hloubkového rozlišení, což je významné pro uplatnění metody RBS v moderních nano-technologiích. Široké spektrum urychlovaných iontů umožní optimalizaci analytického postupu pro každý konkrétní materiál.

Velikost energie zpětně odražených iontů, které detekujeme pod určitým úhlem, je určena ztrátou energie při srážce s jádrem atomu vzorku a ztrátou energie způsobenou průchodem částice ve vzorku. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí 10^{11} - 10^{15} atomů/ cm^2 , hloubkové rozlišení činí průměrně 10 nm; ve vhodné geometrii měření může být rozlišení ještě lepší.



Obr. 3 . Pružný rozptyl iontů s hmotností M_1 na jádrech s hmotností M_2 , Θ_r - úhel zpětného rázu a Θ - úhel rozptylu.



Obr. 4. Schéma rozptylu nabitě částice na jádre atomu ležícím v hloubce x pod povrchem vzorku ve vrstvě, která je deponována na lehčím substrátu. Svazek nabitých částic s energií E_0 dopadá šikmo pod úhlem α vzhledem k normále k povrchu vzorku, rozptýlené částice se registrují detektorem umístěným pod úhlem α . V hloubce x se dopadající částice s okamžitou energií E_1 pružně rozptyluje, těsně po rozptýlu má energii E_2 a při vstupu do detektoru energií E_3 . Ω je prostorový úhel detektoru.

Příklady použití metody RBS

Planární optické vlnovody ve sklech, využívané jako základní komponenty v integrovaných optických strukturách jako multiplexory, splitterly atd., mají celou řadu výhod. Sklo je relativně levný materiál, má transparentní vlastnosti, vysoký práh optického poškození, a je dostupné i ve větších rozměrech. Optické vlastnosti jsou získány dopací laserově aktivních iontů, např. Er^{3+} , metodou difúze s použitím elektrického pole, kdy tento iont difunduje do skla a vytváří tak obohacenou vrstvu využitelnou jako planární vlnovod v oblasti laserových vlnových délek.

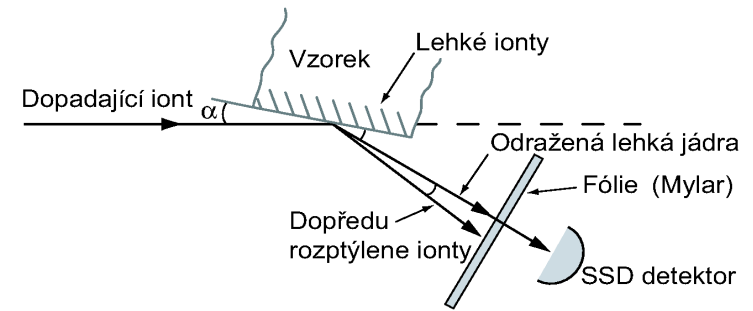
Na obr. 5 vidíme vlevo RBS spektrum skla, které neobsahuje těžké příměsi, a signál od erbia, které nadifundovalo do určité hloubky. Použitá geometrie měření je naznačena v levém obrázku nahoře.

2.2 Analýza pružně odražených iontů (metoda ERDA)

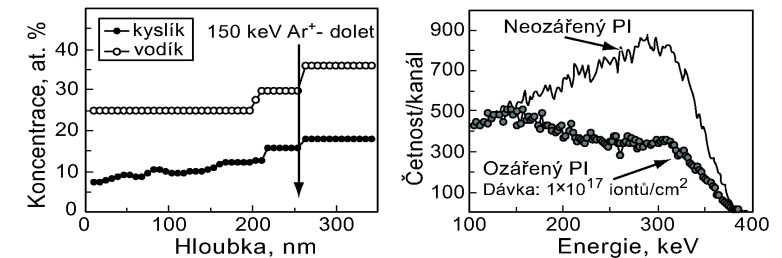
Metoda ERDA je založena na detekci atomů vyražených dopadajícími ionty. Při vhodné zvolené geometrii (viz. obr. 7) lze detekovat vyražené částice a měřením spektra jejich energie a četnosti lze stanovit hloubkový profil detekovaného prvku. Standardní metoda ERDA je v případě současného uspořádání v ÚJF s využitím svazku He^+ iontů využívána ke studiu hloubkových profilů lehkých prvků jako je vodík nebo deuterium. Novým urychlovačem Tandetron urychlené těžší ionty nám umožní výrazně rozšířit možnosti detekce dalších lehčích prvků jako jsou uhlík, dusík, kyslík atd.

Příklady použití metody ERDA

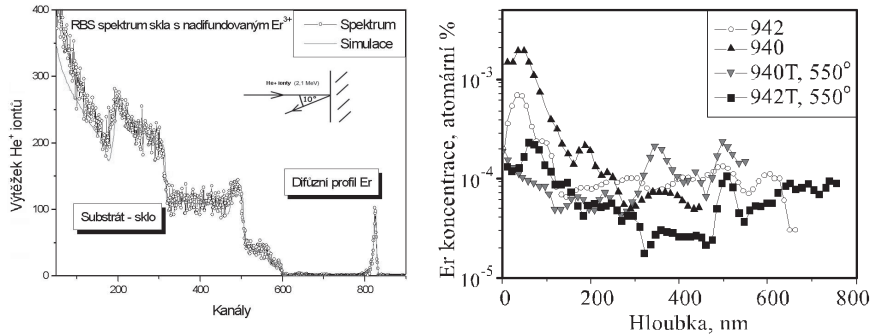
Ozáření polymerů velkou dávkou energetických iontů můžeme docílit nevratné změny v jejich makromolekulární struktuře. Dochází ke štěpení makromolekul, vzniku nových vazeb a emisi produktů degradace bohatých na vodík. Kontrolovaná aplikace záření umožňuje cíleně měnit mechanické a chemické vlastnosti povrchové vrstvy. Metody RBS a ERDA se s výhodou využívají ke stanovení změn složení modifikovaných polymerů, zejména obsahu H a O.



Obr. 7. Použití metody ERDA pro studium vodíku.



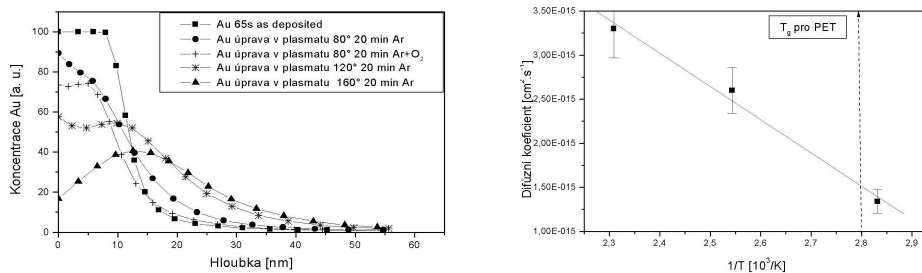
Obr. 8. Vlevo: Hloubkové profily prvků v polymerech implantovaných Ar^+ (150keV, použité metody RBS a ERDA). Vpravo: Spektrum vodíku v implantovaném polymeru získané metodou ERDA [3].



Obr. 5. Difúze Er^{3+} laserově aktivních iontů do skla, hloubkové profily Er [1].

Z RBS spektra můžeme pomocí programu GISA určit hloubkové koncentrační profily erbia ve skle. Vpravo na obr. 5 vidíme hloubkové profily pro vzorky u nichž se lišily podmínky difúze asistované elektrickým polem a hloubkové profily erbia pro tytéž vzorky, které byly žíhány při teplotě 550 °C. Při zvýšené teplotě se erbové ionty dostávají hlouběji do skla.

Metodou RBS také zkoumáme zajímavou problematiku interakce kovů a polymerů. Metalizované polymery jsou velmi perspektivní pro použití v mikroelektronice. Výzkum byl zaměřen na studium mobility kovových klastrů event. nano-klaustrů v polymerní matici v souvislosti s jejich elektrickými vlastnostmi.

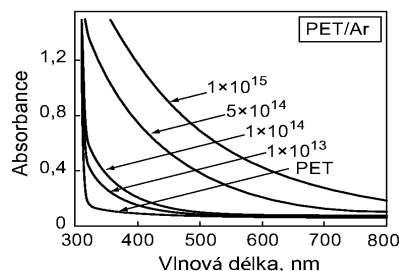


Obr. 6. Vlevo - RBS spektrum odpovídající Au signálu měnící se s podmínkami úpravy vzorku. Vpravo - odpovídající extrahované difúzní koeficienty Au v PET pro jednotlivé teploty [2].

RBS měření nám poskytuje informaci o hloubkovém profilu Au do polymeru PET viz. obr. 6 vlevo, z něhož lze extrahovat difúzní koeficienty charakterizující aktivitu kovových částic v polymeru. Difúzní koeficienty jsou vyneseny v Arrheniově grafu v závislosti na reciproké teplotě viz. obr. 6 vpravo.

Sledovali jsme změny složení například v polymeru PET (mylar) implantovaném ionty Ar^+ , s energií 150 keV (viz. obr. 8). V případě nejvyšších dávek $5 \times 10^{14} - 1 \times 10^{15}$ iontů/cm² vykazoval polymer úbytek vodíku a kyslíku v povrchové vrstvě, jejíž tloušťka odpovídá střednímu doletu těchto iontů v polymeru PET. Na obr. 8 vpravo byl metodou ERDA určen výrazný úbytek vodíku v povrchové vrstvě polyimidu ozářeném ionty Fe^+ s energií 60 keV.

Jedním z procesů probíhajících pod vlivem ozařování ionty je vznik konjugovaných dvojitých vazeb v polymerních řetězcích. Kvantitativně lze množství těchto vazeb odhadnout na základě míry absorpce v oboru UV-VIS záření. Na obr. 9 vidíme prudký nárůst absorpance pro použité vyšší dávky iontů Ar^+ .



Obr. 9. UV-VIS absorpce u PET implantovaného ionty Ar^+ s energií 150 keV [3].

2.3 Rentgenová fluorescence buzená nabitými částicemi (metoda PIXE)

Metoda PIXE je založená na principu buzení charakteristického rentgenova záření (záření X) ve vzorku svazkem urychlených iontů (nejčastěji protonů) a jeho následné detekci. Jedná se o mnoha-prvkovou nedestruktivní spektroskopickou analytickou metodu obecně řazenou mezi jaderné analytické metody. Metoda je podobná metodě XRF (rentgenová fluorescence) nebo metodě EDXS (buzení charakteristického záření svazkem elektronů), ale dosahuje podstatně příznivějších mezí detekce.

Metoda se využívá ke stanovení koncentrací prvků v analyzovaném vzorku nebo ke stanovení jejich absolutního množství. Pomocí PIXE lze současně stanovovat v jednom vzorku všechny prvky vyskytující se nad mezí stanovitelnosti s protonovým číslem větším než přibližně 10 (tj. od Na). Ve speciálním uspořádání s bezokénkovým detektorem záření X je možné detekovat i tak lehké prvky jako je O a C. Metodou lze stanovovat široký rozsah koncentrací od jednotek $\mu\text{g/g}$ až po 100%. Částečnou výhodou je i velmi malé množství vzorku potřebné k analýze. U tlustých vzorků bývá charakteristická hmotnost analyzované části vzorku obvykle menší než 1 mg. U tenkých vzorků je ještě podstatně nižší a absolutní meze detekce pro řadu prvků se pohybují pod 0,1 ng.

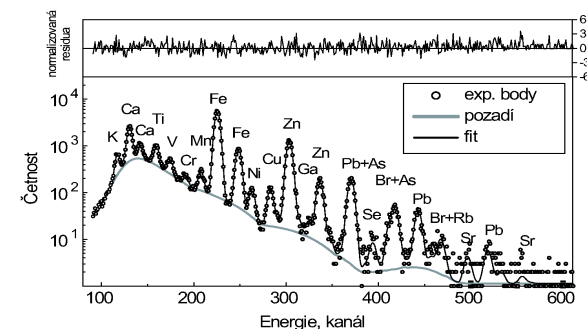
Analýzy PIXE v ÚJF většinou provádíme s energiemi protonů 1-3 MeV. Nižší

energie protonů jsou vhodné spíše pro stanovení lehčích prvků zatímco vyšší energie především pro analýzy prvků těžších. K detekci záření X slouží v současnosti dva polovodičové Si(Li) detektory s plochou 80 a 25 mm².

K vyhodnocení spekter slouží program PIXE-INP vyvinutý na našem pracovišti [4]. Program je založený na fitování celého spektra s využitím nelineární metody nejmenších čtverců a gaussovským tvarem spektrálních linek. Porovnáním výsledků analýz získaných při dvou různých energiích protonového svazku můžeme stanovit efektivní tloušťku měřeného depositu a pomocí modelu ELT [5] (equivalent layer thickness) provést příslušné maticové korekce.

Příklady použití metody PIGE

Výzkum atmosférických aerosolů z hlediska chemického složení a rozdělení podle velikosti, případně jejich dalších fyzikálně chemických vlastností, nabývá v poslední době na významu především z několika hledisek. Atmosférické aerosoly (jemné částičky velikosti od několika nm do cca 100 μm volně rozptýlené v okolní atmosféře) hrají významnou roli v dálkovém přenosu znečišťujících látek. Přímou i nepřímou ovlivňují radiační bilanci Země opačným směrem než skleníkové plyny (tzv. whitehouse effect). V neposlední řadě mají vliv také na zdravotní zátěž obyvatelstva i na životnost a stav řady staveb.



Obr. 10. PIXE spektrum vzorku jemné frakce ($<2.5 \mu\text{m}$ EAD) atmosférických aerosolů. (2.35 MeV protony, 0,9 mm PE absorbér záření X, fitováno programem PIXE-INP) [4, 6].

Na obr. 10 je spektrum PIXE ze vzorku jemného aerosolu odebraného v Praze-Libuši na tenký nucleoporový filtr [6]. Výsledky provedené analýzy přepočtené na m³ prosátého vzduchu, udávající atmosférickou koncentraci stanovených prvků obsažených v jemné aerosolové frakci, jsou uvedeny v tab. 1.

Prvek	Koncentr. [ng/m ³]	Nejistota [ng/m ³]	Prvek	Koncentr. [ng/m ³]	Nejistota [ng/m ³]	Prvek	Koncentr. [ng/m ³]	Nejistota [ng/m ³]
Al	190	10	V	3,2	0,3	Ga	0,3	0,1
Si	315	15	Cr	<1		As	8,5	0,6
S	850	50	Mn	2,7	0,2	Se	0,6	0,1
Cl	180	10	Fe	100	5	Br	3,6	0,3
K	92	5	Ni	0,7	0,3	Rb	0,4	0,3
Ca	149	7	Cu	2,5	0,2	Sr	0,6	0,3
Ti	14,5	0,5	Zn	45	2	Pb	16,6	0,9

Tab. 1. Typické výsledky měření PIXE [6].

Z delší časové řady takovýchto měření můžeme na základě matematických metod, jako je například faktorová analýza, získat informace o jednotlivých zdrojích místního znečištění, o jejich procentuálním zastoupení i jejich časové proměnlivosti.

2.4 Analýzy jadernými reakcemi (metoda PIGE)

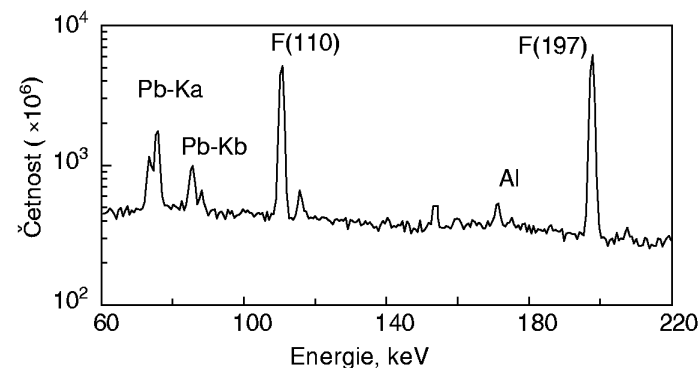
Metoda PIGE (Particle Induced Gamma Ray Emission) je založená na detekci promptních fotonů záření gamma vznikajícího v jaderných reakcích s jádry atomů v analyzovaném vzorku. Pro daný vzorek a energii nalétávajících částic (většinou protonů) je počet registrovaných kvant gama přímo úměrný počtu iontů dopadlých na analyzovaný vzorek a koncentraci analyzovaného prvku ve vzorku (přesněji koncentraci daného izotopu – metoda PIGE je izotopově závislá). Při srovnání vzorků s různou maticí se dále uplatňuje faktor ionizačních ztrát. Vzorky s nižší hodnotou ionizačních ztrát mají vyšší výtěžek záření gamma. U tlustých terčů je výtěžek přímo úměrný poměru převrácených hodnot středních ionizačních ztrát v měřeném a referenčním vzorku.

Metoda PIGE je vhodná především k analýzám lehkých prvků jako Li, B, F, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, z nichž pro některé jako je F, Li nebo Na lze dosáhnout velmi příznivých mezí detekce a to až na úrovni jednotek $\mu\text{g/g}$. K buzení jaderného záření gamma se používají většinou protony s energiemi od asi 1 do 5 MeV. Je ale známa celá řada prací, kde byly použity vyšší energie svazku (výjimečně i nižší) nebo jiné urychlené ionty jako D, T, He, případně některé těžší ionty.

Příklady použití metody PIGE

Metoda PIGE je například velmi vhodná pro stanovení celkového množství fluoru ve vzorcích již od koncentrací několika jednotek až desítek mg/kg . Metoda je také vhodná pro stanovení dalších lehkých prvků jako jsou Na, Al a P ve zkoumaných maticích. Je méně závislá na homogenitě a především zrnitosti

zkoumaného materiálu, než-li metoda PIXE. Při analýze Na, Al, a P tak často poskytuje výsledky s nižší nejistotou stanovení, než je tomu u metody PIXE. V půdách a nerostech je možno použít metodu PIGE ke stanovení Li. Při vyšších koncentracích (například ve sklech) lze metodou PIGE stanovovat také B.



Obr. 11. Příklad nízkoenergetické části PIGE spektra změřeného na vzorku hnědého uhlí s linkami fluru 110 a 197 keV z reakce $^{19}\text{F}(p,\alpha)$. Obsah fluoru ve vzorku byl $1030 \mu\text{g/g}$. [5]

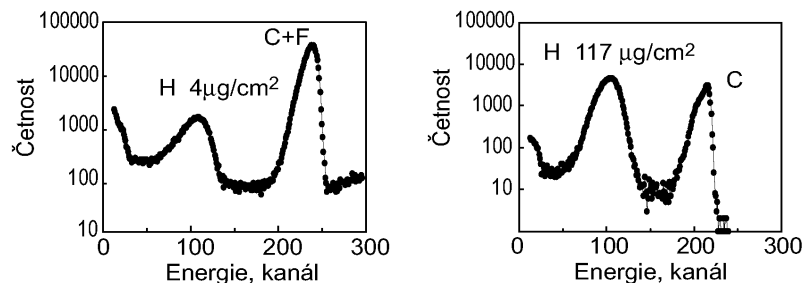
Příklad použití metody PIGE ke stanovení fluoru ve vzorku hnědého uhlí je ukázán na obr. 11. Výhodou metody PIGE v tomto případě je, že stanovuje celkový obsah fluoru ve vzorku a výsledek analýzy není závislý na výtěžnosti chemického rozkladu vzorku, jak je tomu u klasických chemických metod. Běžně se také metoda PIGE využívá ke stanovení F, Na a Al v depozitech atmosférických aerosolů.

2.5 Rozptyl protonů na lehkých prvcích (metoda PESA)

Metoda PESA (Proton Elastic Scattering Analysis) je založena na pružném rozptylu urychlených protonů na jádrech vodíku ve vzorku. Metoda je vhodná pro stanovení celkového obsahu vodíku v tenkých vzorcích. Rozptýlené i vyražené protony jsou detekovány polovodičovým detektorem na předních úhlech rozptylu.

Metoda se využívá například ke stanovení obsahu vodíku v depozitu atmosférických aerosolů odebraných na tenké teflonové filtry. Teflon je použit proto, že neobsahuje vodík. Příklad takové analýzy je zobrazen na obr. 12. Znalost obsahu vodíku v aerosolech je důležitá pro odhad podílu organické hmoty na celkové hmotnosti aerosolu a pomáhá odhalit původ a složení aerosolových částic v místě odběru.

Metodu PESA je možno provozovat simultánně s ostatními metodami jako jsou RBS, PIXE a PIGE a přispívá k úplnější informaci o zkoumaném vzorku [7].



Obr. 12. PESA spektrum jemné aerosolové frakce (PM2.5) deponované na tenkém teflonovém filtru (vlevo), a spektrum 8 µm tlusté polyethylenové fólie použité ke kalibraci (vpravo). Spektra byla změřena s energií protonů 2.9 MeV, úhel rozptylu byl 45°. [8]

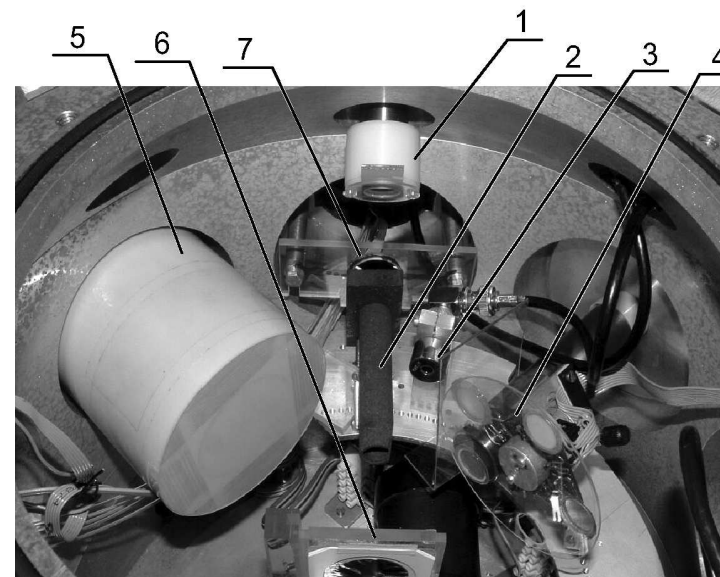
2.6 Simultánní využití jaderných analytických metod

V mnoha případech je vhodné při analýze vzorku kombinovat výsledky více metod, neboť každá poskytuje jiné informace o jeho složení a struktuře. Bez vzájemné kombinace několika metod často nelze jednoznačně vyhodnotit naměřená spektra. Například znalost poměru koncentrací prvků s blízkou atomovou hmotností, nerozlišitelných metodou RBS, avšak stanovených metodou PIXE, umožní správně vyhodnotit spektra RBS. Na druhou stranu metoda PIXE neposkytne žádnou informaci o hloubkovém profilu, a tudíž ani o tloušťce či pořadí analyzovaných vrstev. V tomto případě naopak znalost RBS spekter pomůže správně stanovit maticové korekce potřebné ke správnému vyhodnocení PIXE analýz středně tlustých a tlustých vzorků.

Jednotlivé analýzy můžeme provést postupně, v různých experimentálních komorách, při různých podmínkách měření. Výhodou metod využívajících svazky urychlených nabitých částic je, že takovéto analýzy můžeme v řadě případů provést i najednou během jediného měření. Vzorek vložený do svazku urychlených iontů můžeme simultánně zkoumat více metodami. Tím ušetříme drahý urychlovačový čas potřebný k analýzám, a zároveň máme identické experimentální podmínky pro všechna nabíraná spektra, což pomůže snížit nejistotu měření.

Simultánní měření poskytují ucelenější informaci o složení zkoumaného vzorku. V řadě případů také stanovíme koncentraci stejného prvku více metodami. Takovéto stanovení lze za určitých podmínek pokládat za nezávislá a mohou sloužit ke kontrole analytického postupu.

Na obr. 13 je fotografie vnitřku nedávno zkonstruované v současnosti v naší laboratoři používané experimentální terčíkové komory. Komora umožňuje simultánní měření metodami PIXE, RBS, PIGE a PESA, a je využívána především pro analýzy atmosférických aerosolů, biologických a minerálních vzorků. Flexibilní uspořádání komory dovoluje její použití také v řadě dalších aplikací.



Obr. 13. Experimentální komora pro simultánní měření metodami PIXE, RBS, PIGE a PESA [7]. 1 - Si(Li) detektor pro analýzy PIXE určený k detekci lehkých prvků (Al-Fe); 2 - uhlíkové stínění; 3 - RBS detektor, stanovení maticových prvků (C, N, O ...); 4 - Si(Li) detektor pro PIXE ke stanovení těžších prvků (Ca - U) s otočným výměníkem absorbérů záření X; 5 - HPGE detektor pro analýzy PIGE (stanovení Li, B, F, Na, Mg); 6 - tříosý výměník vzorků; 7 - 0.5 mm Ni fólie RBS detektoru. Polovodičový detektor pro měření metodou PESA se nachází na předním úhlu rozptylu a není na obrázku vidět.

Kapitola III Analytické metody realizované na novém urychlovači

Nový urychlovač Tandetron, který poskytuje svazky různých iontů v širokém energetickém rozsahu a vyniká vysokou stabilitou umožní instalaci nových analytických metod, které v ČR nebyly dosud k dispozici. Níže je uveden stručný přehled metod, jejichž instalace probíhá nebo o kterých se v delším časovém horizontu uvažuje.

3.1 RBS-channeling

Metoda kanálování nabitých částic je unikátním a nenahraditelným prostředkem pro nedestruktivní studium struktury krystalů a poruch krystalické

struktury, a chování atomů příměsí. Metoda je založena na efektu kanálování, kdy se ionty převážně pohybují v kanálech mezi atomy uspořádanými v krystalické mřížce. Měříme-li závislost počtu rozptýlených částic na úhlu natočení krystalu vůči dopadajícímu svazku částic, projeví se kanálování prudkým poklesem intenzity rozptýlených částic v okamžiku, kdy svazek vstupuje do vzorku v některém z kanálovacích směrů totožných se směrem význačných krystalových os. V porovnání s náhodným spektrem je výtěžek (počet detekovaných částic) při kanálování podstatně menší (obr. 15). Přítomnost cizích atomů v intersticiálních polohách se projeví typickými změnami úhlové závislosti výtěžku rozptylu a tvaru energetického spektra rozptýlených částic. K realizaci této metody je nezbytná instalace goniometru, který natáčí krystalický vzorek a umožní nalezení kritického úhlu pro měření kanálovacího směru v krystalickém materiálu.

Příklady použití metody RBS-channeling

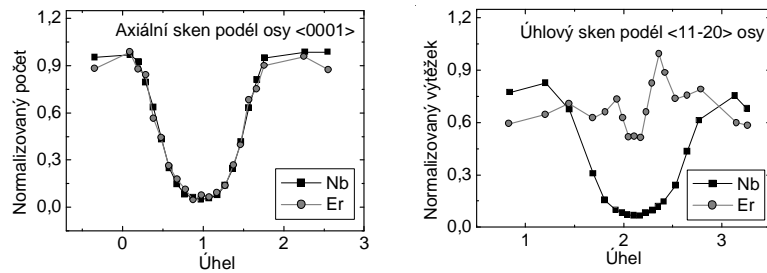
Metodou RBS channeling lze studovat následující materiály:

1. Opto-elektronické prvky, vlnovody, vlnovodné lasery na bázi monokrystalických materiálů např. LiNbO_3 , safíru Al_2O_3 . Signál od substrátu v kanálovacím spektru odražených částic je výrazně snížen, proto lze měřit i příměsí lehkých prvků a kvalitu krystalu event. hustotu defektů.

2. Polovodiče – monokrystalické epitaxní vrstvy, určování poloh dopantů, natočení krystalické mřížce epitaxní vrstvy a substrátu.

3. Nové technologie přípravy vlnovodných struktur tvořících základ planárních vlnovodných laserů, zesilovačů a konvertorů na bázi krystalických vrstev GaN, GaInN.

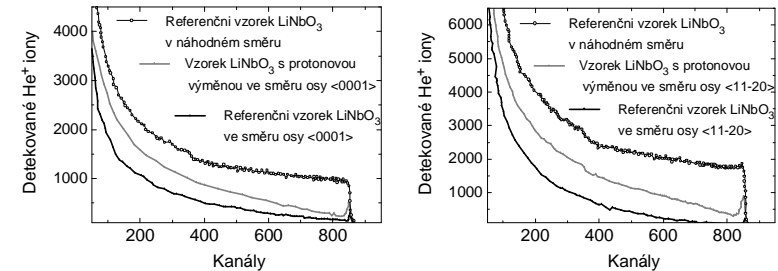
GaN, GaInN a karbidy jsou krystalické materiály, které lze velmi úspěšně použít pro integrovanou optiku. V současné době jsou připravovány vzorky tohoto typu technologií epitaxe s dopací opticky aktivními ionty Er, Yb, Nd. RBS-channeling je jedinou metodou, která může úspěšně tyto struktury zkoumat a definovat polohy a hloubkové profily opticky aktivních atomů.



Obr. 14. Úhlový scan řezu $\langle 11-20 \rangle$ a $\langle 0001 \rangle$ monokrystalu LiNbO_3 dopovaného Er^{3+} [8].

V současné době se zabýváme ve spolupráci s Forschungszentrum Rossendorf měřením dopovaných monokrystalických struktur $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ za účelem určení polohy opticky aktivního dopantu Er v krystalické mřížce. Podrobným studiem tvaru axiálního skenu, integrálního výtěžku iontů při skenu axiálního kanálu, a následně simulaci s využitím metod molekulární dynamiky a Monte Carlo algoritmu lze určit přesnou polohu dopantu Er v krystalické mřížce. Ukázka axiálního skenu řezu $\langle 11-20 \rangle$ monokrystalu $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ viz. obr. 14.

Spektra získaná metodou RBS-channeling lze rovněž využít ke studiu modifikace monokrystalického materiálu, jak jsme rovněž učinili v případě planární vlnovodné struktury, kdy původní dopovaný materiál byl metodou protonové výměny modifikován vytvořením cca $10 \mu\text{m}$



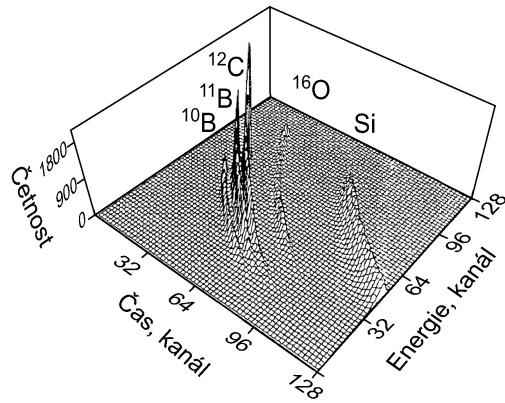
Obr. 15. Srovnání standardního RBS spektra se spektrem ve směru hlavní krystalické osy $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ a $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ modifikovaného protonovou výměnou [9].

silné vrstvy s odlišným indexem lomu. Ukazuje se, že protonová výměna působí modifikaci krystalu. Mřížková konstanta se ve dvou směrech podél krystalických os zvětší, v důsledku čehož pozorujeme pro různé řezy krystalem různé tvary spekter v kanálovacím směru (obr. 15).

Tyto práce budou pokračovat na novém zařízení pro měření RBS-kanálování, které bude uvedeno do provozu v roce 2006.

3.2 TOF-ERDA

Metoda TOF-ERDA (TOF - zkratka pro Time-of-Flight) s těžkými ionty umožňuje současné stanovení hloubkových profilů několika lehkých prvků s vysokou mírou správnosti. Metoda je založena na současném měření energie a rychlosti atomů vyražených dopadajícími ionty z povrchu vzorku. Z energie a rychlosti, která je stanovena měřením času průletu iontu mezi dvěma detektory umístěnými v definované vzdálenosti, se stanoví jejich hmotnost. Výsledkem je trojrozměrné spektrum (viz. obr. 16), v němž jsou zaznamenány počty částic v závislosti na jejich energii a čase průletu (hmotnosti). Tato metoda bude uvedena do provozu v roce 2006.



Obr. 16. Spektrum naměřené metodou TOF-ERDA.

3.3 Iontová mikrosonda

Iontová mikrosonda vyžaduje velmi stabilní svazek nabitých částic fokuzovaný na mikrometrový průměr. Ve spojení s metodami PIXE, RBS nebo ERDA umožňuje studium rozložení prvků na povrchu materiálů s mikrometrovým stranovým rozlišením a mezemi stanovitelnosti o 2-3 řády nižšími, než je běžné u elektronové mikrosondy.

Iontová mikrosonda se využívá pro mapování biologických objektů, uměleckých artefaktů, k identifikaci defektů na mikrostrukturách a pro iontové mikroobrábění. Iontová mikrosonda bude na urychlovači Tandetron uvedena do provozu v roce 2007-2008.

3.4. Urychlovačová hmotnostní analýza (metoda AMS)

Urychlovačová hmotnostní analýza (Accelerator Mass Spectrometry, krátce AMS) je jednou z nejcitlivějších analytických metod, která umožňuje stanovit příměsi prvků resp. izotopů v koncentracích 10^{-15} . Jde o variantu klasické hmotnostní spektrometrie s využitím výkonného urychlovače.

V zahraničí se metoda AMS široce využívá pro uhlíkové datování. Dále pro stanovení dlouho žijících radionuklidů (^3H , ^{41}Ca , ^{129}I), které jsou vedlejším produktem jaderných technologií a pokusných jaderných explozí. Metoda AMS slouží mimo jiné i pro detekci ilegálních jaderných aktivit. Významné je rovněž použití metody AMS v biologii a medicíně pro sledování migrace sloučenin značených např. izotopy ^3H a ^{14}C .

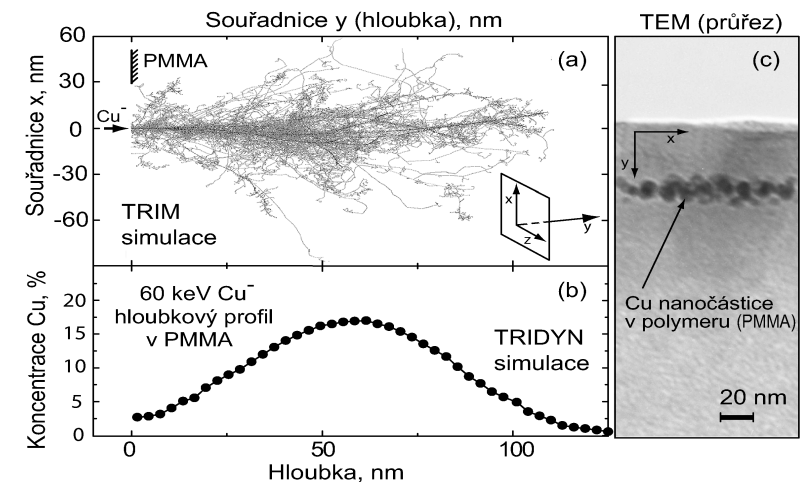
AMS se využívá i v dalších oblastech jakými jsou geologie, archeologie, historie výtvařného umění, oceánografie, fyzika, studium radioaktivity v životním prostředí atd.

V ČR zařízení pro analýzu metodou AMS není a na existujících urychlovačích ho principiálně nelze realizovat. Nový urychlovač by po doplnění dalšími speciálními zařízeními mohl být použit pro stanovení radionuklidů ^3H , ^{14}C , ^{26}Al a ^{41}Ca .

Kapitola IV Využití urychlovače nabitých částic v mezioborovém výzkumu

4.1 Iontová implantace a syntéza nových materiálů

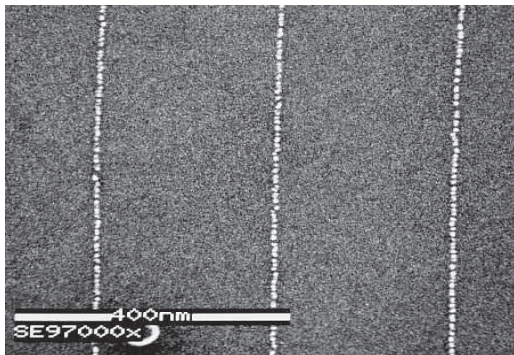
Nový urychlovač Tandetron, který urychluje ionty většiny prvků na energie od 10^2 - 10^4 keV může být využit pro iontovou implantaci, která je jednou z nejvýznamnějších technik používaných v materiálovém inženýrství pro modifikaci látek. Zařízení se srovnatelnými parametry v ČR zatím neexistuje. Předpokládá se využití iontové implantace pro vytváření struktur s význačnými optickými, elektrickými a biologickými vlastnostmi. V tomto směru navážeme zejména na existující, dlouhodobý výzkum modifikace polymerních materiálů pomocí iontové implantace. Zařízení pro iontovou implantaci bude uvedeno do provozu v roce 2006.



Obr. 17. (a) TRIM simulace procesu implantace Cu^- s energií 60keV do plexiskla (polymethylmethakrylát); (b) TRIDYN simulace hloubkového profilu Cu v PMMA (implantační dávka 10^{17} iontů/ cm^2); (c) TEM obrázek průřezu PMMA implantovaného ionty mědi s energií 60 keV a dávkou 10^{17} iontů/ cm^2 (patrný vznik kovových nanočástic).

4.2. Iontová litografie a mikroobrábění iontovými svazky

Iontová litografie a mikroobrábění iontovými svazky jsou v současné době rychle se rozvíjející obory zaměřené na přípravu mikroelektrických a optoelektrických komponent vysoké integrace, a na výrobu miniaturních mechanických zařízení s možnými aplikacemi např. v medicíně. Tuto techniku bude možné realizovat na novém urychlovači po jeho vybavení iontovou mikrosondou (viz. kapitola 3.3).

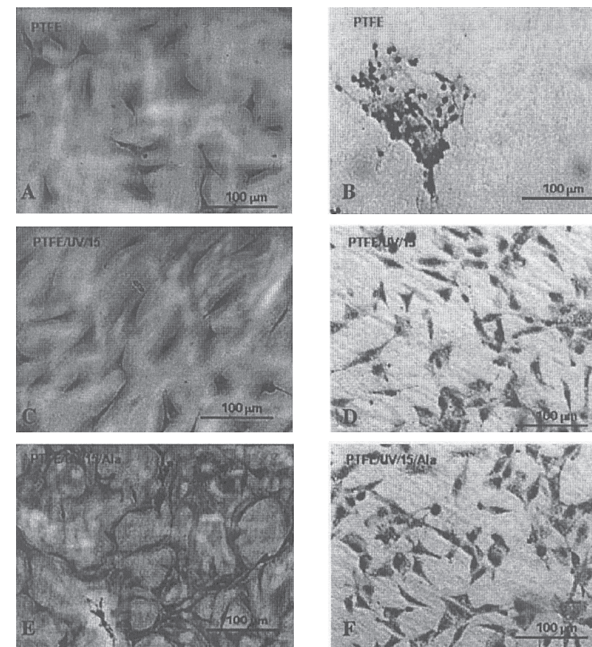


Obr. 18. Nano-vlákna ze zlata vytvořená v plastu PMMA litografií [10].

4.3 Syntéza biokompatibilních materiálů a studium biologických účinků nabitých částic

Modifikace polymerních povrchů vede ke změně jejich mechanických povrchových vlastností. Smáčivost povrchu a jejich následné pokrytí polárními chemickými skupinami umožňuje vytvořit biokompatibilní povrch, který je vhodný pro růst a rozšíření buněk. Podobný efekt lze docílit modifikací polymerů ozářením iontovými svazky, UV zářením popř. plasmatickou úpravou povrchu.

Nový urychlovač umožní studovat biologické účinky nabitých částic v závislosti na jejich energii a hmotnosti. Takový výzkum má fundamentální význam pro studium interakce nabitých částic s biologickými objekty, i praktický význam pro optimalizaci ozařování zhoubných nádorů. V této oblasti se předpokládá spolupráce s našimi specialisty v oblasti mikrodozimetrie.



Obr. 19. Fotografie rozšíření buněk pořízená optickým mikroskopem na nemodifikovaném polymeru PTFE (A, B), PTFE modifikovaném ultrafialovým zářením po dobu 15 min. v atmosféře NH_3 (C, D) a PTFE modifikovaném ultrafialovým zářením po dobu 15 min. v atmosféře NH_3 a následně pokrytém molekulami alaninu (E, F) [11].

4.4 Jaderné reakce pro jadernou fúzi a astrofyziku

Nový urychlovač poskytne nové možnosti pro studium jaderných reakcí významných pro realizaci řízené termojaderné reakce a pro astrofyziku. V tomto směru budou experimenty na novém urychlovači navazovat na experimenty, kterými se ÚJF tradičně zabývá.

4.5 Studium radičního poškození

Mechanismy radičního poškození konstrukčních materiálů mají základní význam pro odhady životnosti jaderných zařízení, pro plánování úložišť jaderných odpadů a nových zařízení určených pro likvidaci jaderných odpadů (projekty ADTT transmutace jaderných odpadů), i pro projektování zařízení pro řízenou termojadernou reakci jako nového zdroje energie.

4.6 Průchod nabitých částic prostředím

Znalost energetických ztrát nabitých částic při průchodu prostředím má zásadní význam pro jaderné analytické metody, dozimetrii a konstrukci detektorů nabitých částic. Široké spektrum a rozsah energií iontů z nového urychlovače Tandetron umožní detailní studium procesů jako je excitace atomů a s tím spojená emise charakteristického röntgenova záření, desorpce atomů při dopadu nabitých částic (sputtering), emise elektronů při interakci nabitých částic s látkami atp. Studium těchto procesů je aktuální jak z hlediska fundamentálního, tak z hlediska rozvoje metod pro analýzu povrchových vrstev látek.

4.7 Testování nových detekčních systémů

Předpokládá se využití nového urychlovače pro testování detektorů, resp. detekčních systémů nabitých částic vyvíjených pro experimenty na velkých urychlovačích v zahraničí (viz obr. 20). V tomto směru by bylo možné využít i metodu IBIC (Ion Beam Induced Current) pro zjišťování účinnosti sběru náboje a délky driftu nosičů náboje zejména v polovodičových materiálech. Tato metoda spočívá v bombardování objektu mikrosvazkem iontů nebo jednotlivými ionty, a v následném měření elektrické odezvy. Metoda má význam pro optimalizaci mikroelektronických komponent a zjišťování jejich radiační odolnosti. U této problematiky se předpokládá spolupráce s pracovišti na ČVUT.

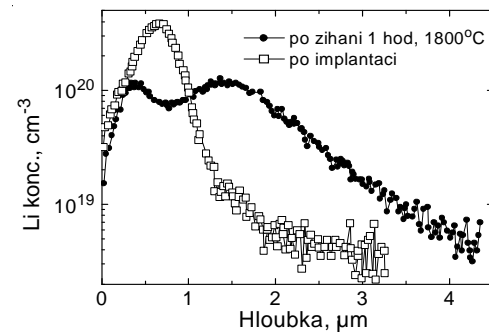


Obr. 20. Křemíkové povrchově pasivované implantované planární detektory (PIPS)

4.8 Neutronové hloubkové profilování (NDP)

Jaderné analytické metody s urychlenými ionty jsou účinným, v mnoha případech nepostradatelným nástrojem pro studium struktury a složení látek. Podobně jako jiné analytické metody však nemohou poskytnout o zkoumaném objektu vyčerpávající informaci. Doplňující údaje musí být získány jinými, komplementárními postupy. Jednou z metod, která je rovněž rozvíjena v ÚJF, je neutronové hloubkové profilování (NDP), které k analýze zvláště lehkých prvků (He, Li, Be, B, N, aj.) využívá jaderných reakcí těchto prvků s neutrony, a následné

detekce produktů reakce. Příkladem použití metody NDP je studium difúze atomů Li v tantalu (viz obr. 21).



Obr. 21. Hloubkové profily Li v tantalu měřené metodou NDP.

Závěr

Instalace Tandetronu 4130 MC rozšířila významně analytické možnosti pro studium progresivních materiálů a spektrum výzkumných problémů v laboratoři jaderných analytických metod ÚJF AV ČR. Snahou bulletinu bylo poskytnout stručný a výstižný popis stávajících a naplánovaných zařízení, analytických metod a současně nastinit možnosti nových výzkumných problémů. Jsme otevřeni spolupráci s novými partnery a předpokládáme, že řada pracovišť bude mít možnost realizovat svou vlastní výzkumnou tematiku v naší laboratoři.

V případě zájmu najdete další informace na našich webovských stránkách <http://omega.ujf.cas.cz/vdg> nebo nás můžete kontaktovat.



Seznam publikací:

- [1] A. Macková, V. Peřina, V. Havránek, P. Třešňáková-Nebolová, J. Špírková, O. Telezhnikova: Ion-beam method characterization of erbium incorporation into glass surface for photonics applications, *Surface Science* 566-568 (2004) 111-114.
- [2] A. Macková, V. Peřina, V. Švorčík, J. Zemek: RBS, ERDA and XPS study of Ag and Cu diffusion in PET and PI polymer foils, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240 (2005) 303-307.
- [3] A. Macková, V. Havránek, V. Švorčík, A. Djourelov, T. Suzuki: Degradation of PET, PEEK and PI induced by irradiation with 150 keV Ar⁺ and 1.76 MeV He⁺ ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240 (2005) 245-249.
- [4] V. Havránek, V. Hnatowitz, J. Kvítek, I. Obrušník: PIXE-INP Computer code for analyses of thin and thick samples, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 85 (1994) 637-641.
- [5] V. Havránek, J. Kučera, J. Horáková, V. Voseček, J. Smolík, J. Schwarz, I. Sýkorová: Matrix effects in PIXE analysis of aerosols and ashes, *Biological Trace Element Research*, Vol. 71-72 (1999) 431-442.
- [6] J. Kučera, V. Havránek, J. Smolík, J. Schwarz, V. Veselý, J. Kugler, I. Sýkorová, J. Šantroch: INAA and PIXE of Atmospheric and Combustion Aerosols, *Biological Trace Element Research*, Vol. 71-72 (1999) 233-245.
- [7] V. Havránek, V. Voseček, J. Novotný: New experimental target chamber for simultaneous PIXE, PIGE, RBS and PESA analysis. *Proceedings 10th international conference on particle induced X-ray emission and its analytical applications, PIXE 2004, Portorož, Slovenia, (2004) 822.1-822.3, ISBN 961-6303-62-7.*
- [8] A. Macková, R. Groetzschel, F. Eichhorn, P. Nekvindová, J. Špírková: Characterization of Er:LiNbO₃ and APE:Er:LiNbO₃ by RBS-channeling and XRD techniques, *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 949-951.
- [9] A. Macková, V. Peřina, V. Havránek, P. Třešňáková-Nebolová, J. Špírková, O. Telezhnikova: Ion-beam method characterization of erbium incorporation into glass surface for photonics applications, *Surface Science*, 566-568 (2004) 111-114.
- [10] Ch. Vieu, F. Carcenac, H. Launois: *Condensed Matter News*, 22-30 (1998) 6 (3-4).
- [11] J. Heitz, v Švorčík, L. Bačáková, K Ročková et al.: *Journal of Biomedical Material Research*. 130-137 (2003) 67A.

**Laboratoř jaderných analytických metod
Ústav jaderné fyziky AV ČR
Husinec-Řež 130
250 68
telefon: 266172106, 266172102.**