

Des ions atomiques aux nanoparticules de haute énergie pour sonder la surface et obtenir une image ionique.

S. Della-Negra

Institut de Physique Nucléaire d'Orsay

F-91406 Orsay Cedex

E-Mail : dellaneg@ipno.in2p3.fr

Depuis les premières expériences réalisées par R.D. Macfarlane et T.D. Torgerson avec les produits de fission du Californium ²⁵²Cf, une grande quantité de données ont été obtenues grâce à la disponibilité de faisceaux d'ions atomiques de haute énergie fournis par les accélérateurs. Leurs utilisations ont permis de varier la densité d'énergie déposée près de la surface solide en ajustant la vitesse et l'état de charge de ces particules. Je vais commencer mon exposé en présentant les résultats d'émission ionique secondaire obtenus avec des ions atomiques de haute énergie. Ces études montrent que la densité d'énergie déposée dans les premières couches du solide est le paramètre principal. Une question qui se pose est le développement d'un instrument MeV-SIMS complémentaire à d'autres méthodes déjà disponibles que les techniques d'IBA en utilisant un Van de Graaff à un seul étage ou accélérateur Tandem. La possibilité de délivrer des ions lourds (cuivre d'oxygène) permet d'obtenir des micro-faisceaux pour développer la spectrométrie de masse (MS) d'imagerie ionique en corrélation avec les techniques μ -PIXE et / ou μ -RBS. Un deuxième développement concerne l'analyse SIMS à la pression ambiante. L'obtention d'une image d'un échantillon à des pressions proches de la pression ambiante est très prometteuse.

Maintenant, l'amélioration du rendement d'émission ionique secondaire conduit à une augmentation du dépôt de la densité d'énergie, donc l'utilisation d'agrégats comme projectiles. Il y a plus de vingt ans, l'intérêt fondamental des agrégats comme sonde de la surface a été établi et aussi en quelques années nous avons eu une série d'équipements, de la source d'ions aux accélérateurs permettant de couvrir une gamme étendue en énergie et en masse, du keV aux MeV et d'agrégats de quelques atomes de carbone ou d'or aux molécules comme les fullerènes. L'objet de la seconde partie de mon exposé sera de synthétiser l'information qui peut être extraite à partir de ce large domaine d'énergie et de projectiles. Ces résultats permettent de comparer les deux modes de dépôt d'énergie : les collisions élastiques et l'excitation électronique. Je préciserai certains résultats obtenus de cette interaction agrégats-solide en présentant des résultats concernant la modification de matériau induite par l'impact d'agrégats et les caractéristiques de l'émission ionique.

La troisième partie de mon exposé se concentrera sur les agrégats massifs de quelques centaines à milliers d'atomes avec une comparaison des avantages de ces ions par rapport aux projectiles « traditionnelles », que sont les faisceaux d'agrégats de bismuth ou d'or et les fullerènes. Pendant quelques années la collaboration entre l'équipe d'Orsay et l'équipe du Schweikert de TAMU a exploré les avantages des nanoparticules pour l'analyse de surface du keV au MeV grâce à une amélioration d'Orion¹ développé à l'IPNO. A la suite de ces études nous avons proposé le projet de Pégase² qui a été accepté par la NSF (Grant CHE-0750377), il a été construit à l'IPNO et installées au TAMU. Ce projet permet l'accélération de nanoparticules et d'agrégats produits par une source de LMIS (Liquid Metal Ion Source) avec une plateforme de 130 kV. L'instrument Pégase fonctionne avec succès depuis cinq ans et demi. Les résultats présentés pendant cet exposé démontrent l'intérêt de cette nouvelle sonde pour l'analyse biologique et également de surface nano-structurée. Le projet Pégase a permis de valider la conception d'un nouveau projet plus ambitieux Andromède qui a été lauréat à l'appel national pour des propositions d'EQUIPEX (Équipement d'Excellence EQUIPEX, ANR-10-EQPX-23.) qui vient d'être mis en service à l'IPNO.

Le but d'Andromède est de créer un nouvel instrument pour l'analyse par la spectrométrie de masse de nano-domaines et de micro-objets déposés sur une surface avec une résolution spatiale micrométrique³, ce dispositif est développé dans un cadre pluridisciplinaire de l'Université Paris Sud en collaboration avec l'entreprise OrsayPhysics et le groupe du TAMU. Cet instrument permettra aussi l'analyse de surface à la pression ambiante et donc l'analyse de spectrométrie de masse des surfaces biologiques hydratées natives. L'information moléculaire (la masse et structure) sera obtenue à partir de l'impact d'une nanoparticule accélérée dans le domaine de 1-4 MeV par un accélérateur électrostatique de type Van de Graaff. La mise en service de l'accélérateur de type Van de Graaff

construit par NEC (National Electrostatique Corporation, Middleton, Wisconsin USA) a été réalisée. Une tension maximale de 4,150 MV a été atteinte avec une pression de 5,5 bars de SF₆. L'accélérateur est équipé de deux sources d'ions interchangeables. Il y a une source ECR MicroganTM fournie par Pantechnik dont l'avantage réside dans le réglage du puits magnétique, qui permet de produire des ions atomiques multichargés A⁸⁺ par exemple (avec une configuration avec puits magnétique) ou des ions moléculaires intacts, comme le fullerène C₆₀³⁺ (sans minimum B). OrsayPhysics Tescan Holding, partenaire du projet Andromède, a développé la colonne ionique NAPIS (NanoParticle Ion Source) basée sur une source LMIS (Liquid Metal Ion Source) qui fournit des faisceaux d'ions atomiques, des agrégats et des nanoparticules constituées de plusieurs centaines d'atomes. Le projet sera décrit avec les objectifs scientifiques envisagés et les résultats de la R&D source d'ions seront présentés⁴.

Il faut noter que cet accélérateur dédié à l'analyse de surface sera aussi utilisé pour les études de nucléosynthèses à basse énergie : le projet Stella qui s'installera cette année et dont je présenterai les grandes lignes.

¹ Massive Clusters: Secondary emission from qkeV to qMeV. New emission processes? New SIMS Probe? S. Della-Negra, J. Depauw, C. Guillermier and E.A. Schweikert, *Surf. Interface Anal.*, 2011, **43**, 62-65.

² The Pegase project, a new solid surface probe: focussed massive cluster ion beams, S. Della-Negra, J. Arianer, J. Depauw, S.V. Verkhoturov and E.A. Schweikert, *Surf.Interface Anal.*, 2011, **43**, 66-69.

³ Single Impacts of C₆₀ on Solids: Emission of Electrons, Ions and Prospects for Surface Mapping. S. Verkhoturov, M. Eller, R. Rickman, S. Della-Negra, E.A. Schweikert. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (12), pp 5637–5644

SIMS instrumentation and methodology for mapping of co-localized molecules M. J. Eller, S. V. Verkhoturov, S. Della-Negra, and E. A. Schweikert, *Rev. Sci. Instrum.* 84, 103706 (2013)

⁴ Andromède Project: Surface Analysis and Modification with Probes from Hydrogen to Nano-Particles in the MeV Energy Range, M.J. Eller, E. Cottureau, B. Rasser, E. Verzeroli, B. Agnus, G. Gaubert, X. Donzel, A. Delobbe, S. Della-Negra, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, (2015) Volume 365, Part A, Pages 367-370

DES IONS ATOMIQUES AUX NANOPARTICULES DE HAUTE ÉNERGIE POUR SONDER LA SURFACE ET OBTENIR UNE IMAGE IONIQUE.

**MEV PARTICLES,
HUGE IMPACT,
SOFT DESORPTION**

S. Della-Negra

*Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, UMR 8608
CNRS-IN2P3, Univ. Paris-Sud, F-91406 Orsay Cedex
(dellaneg@ipno.in2p3.fr)*

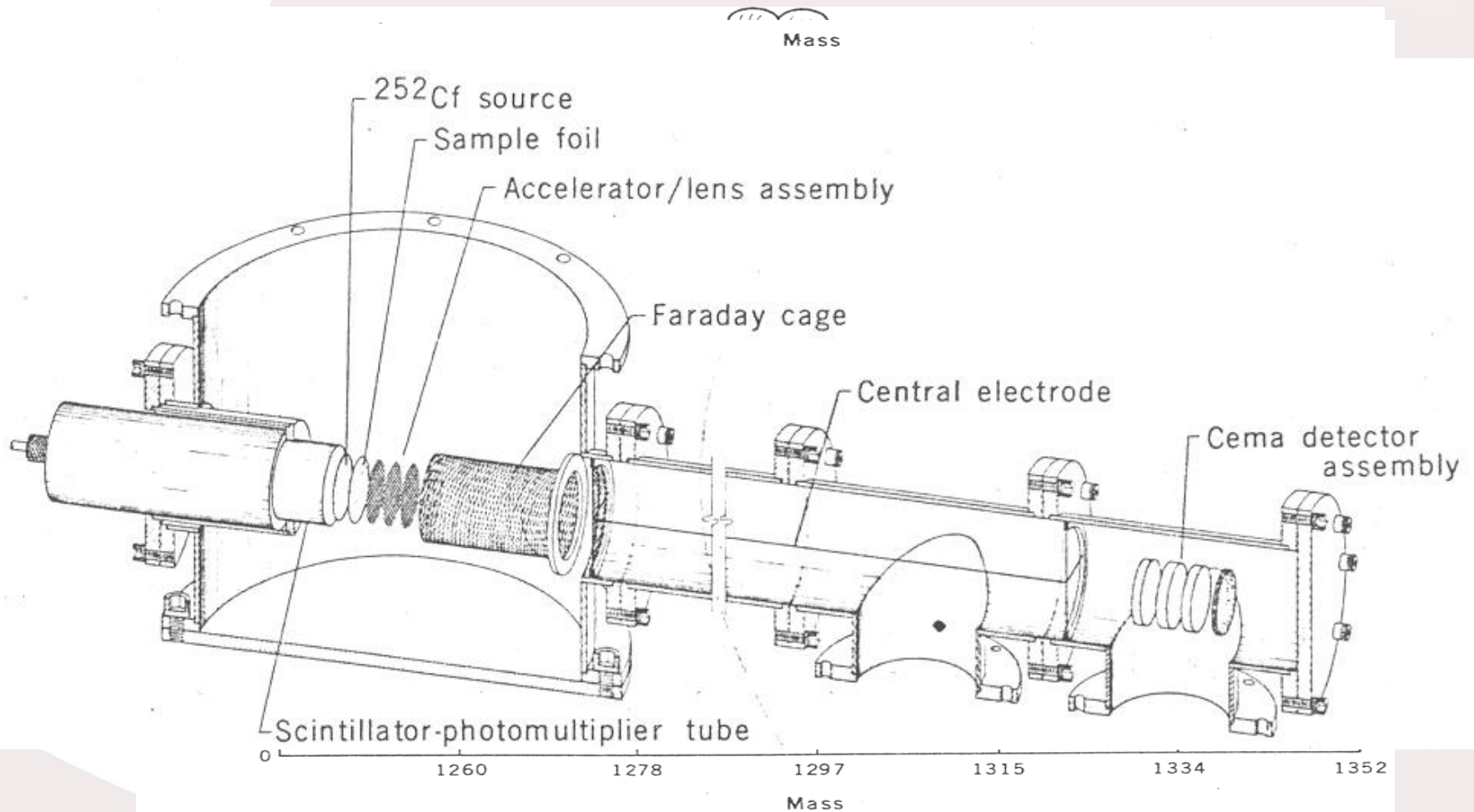
**Unité mixte de recherche
CNRS-IN2P3
Université Paris-Sud 11**

91406 Orsay cedex
Tél. : +33 1 69 15 73 40
Fax : +33 1 69 15 64 70
<http://ipnweb.in2p3.fr>

jeudi 14 avril 2016

5 MARCH 1976

SCIENCE, VOL. 191

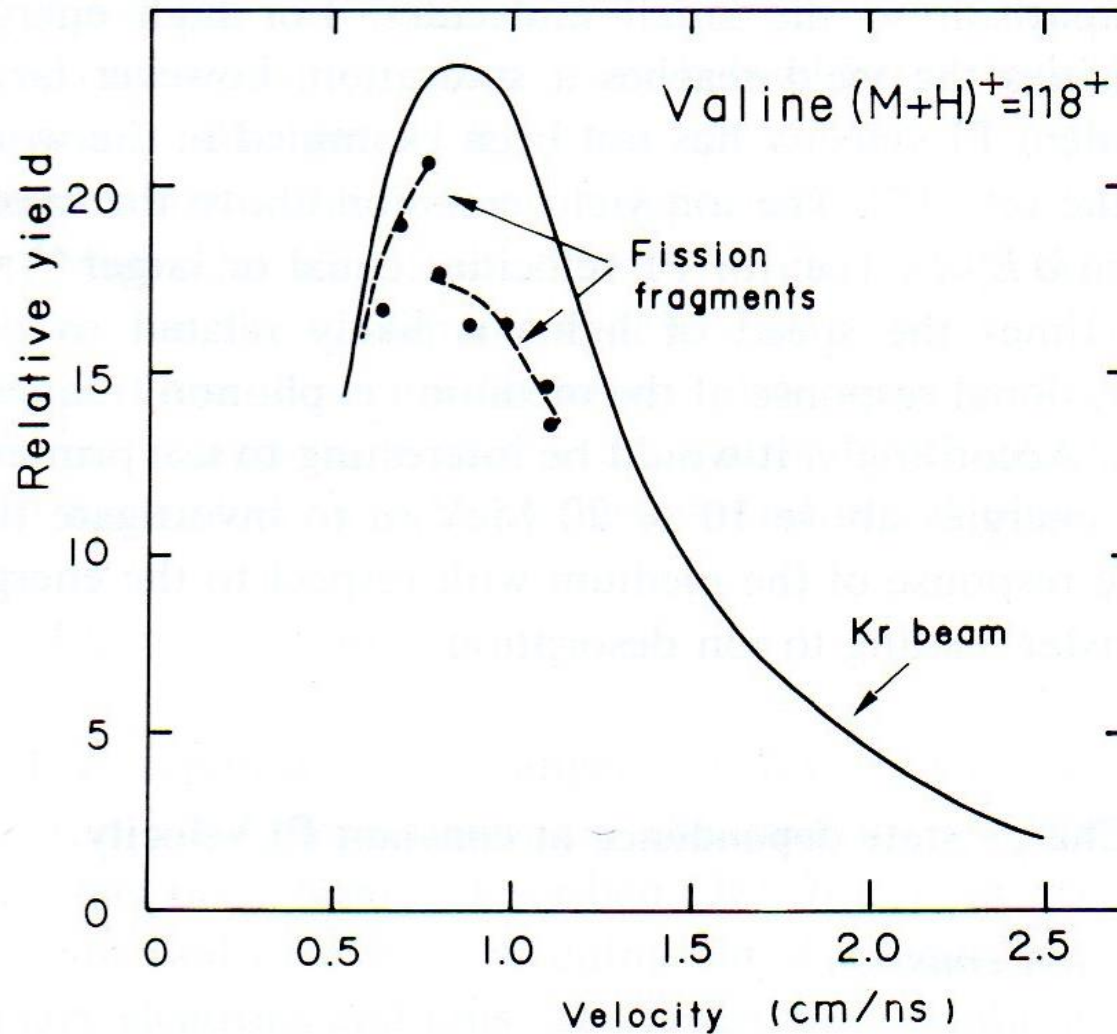


such as amino acids, ion-pair formation takes place by proton transfer within a desorbed anion.

jeudi 14 avril 2016

^{252}Cf F. F. & SWIFT ATOMIC IONS

**0.5 MeV/u
=
1 cm/ns**



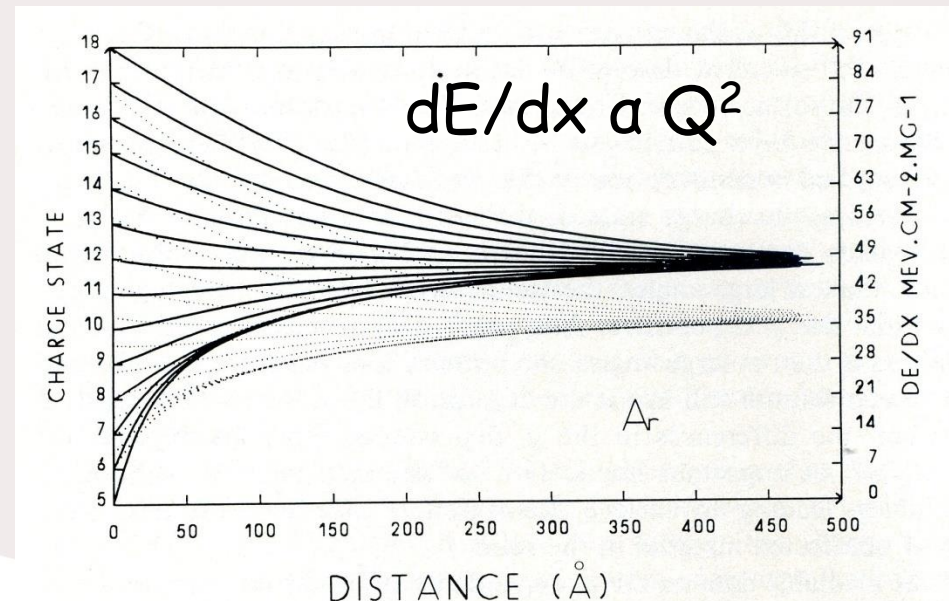
HIGH ENERGY ATOMIC IONS

Accelerator Facilities

Advantage : To control all Solid-particle interaction parameters

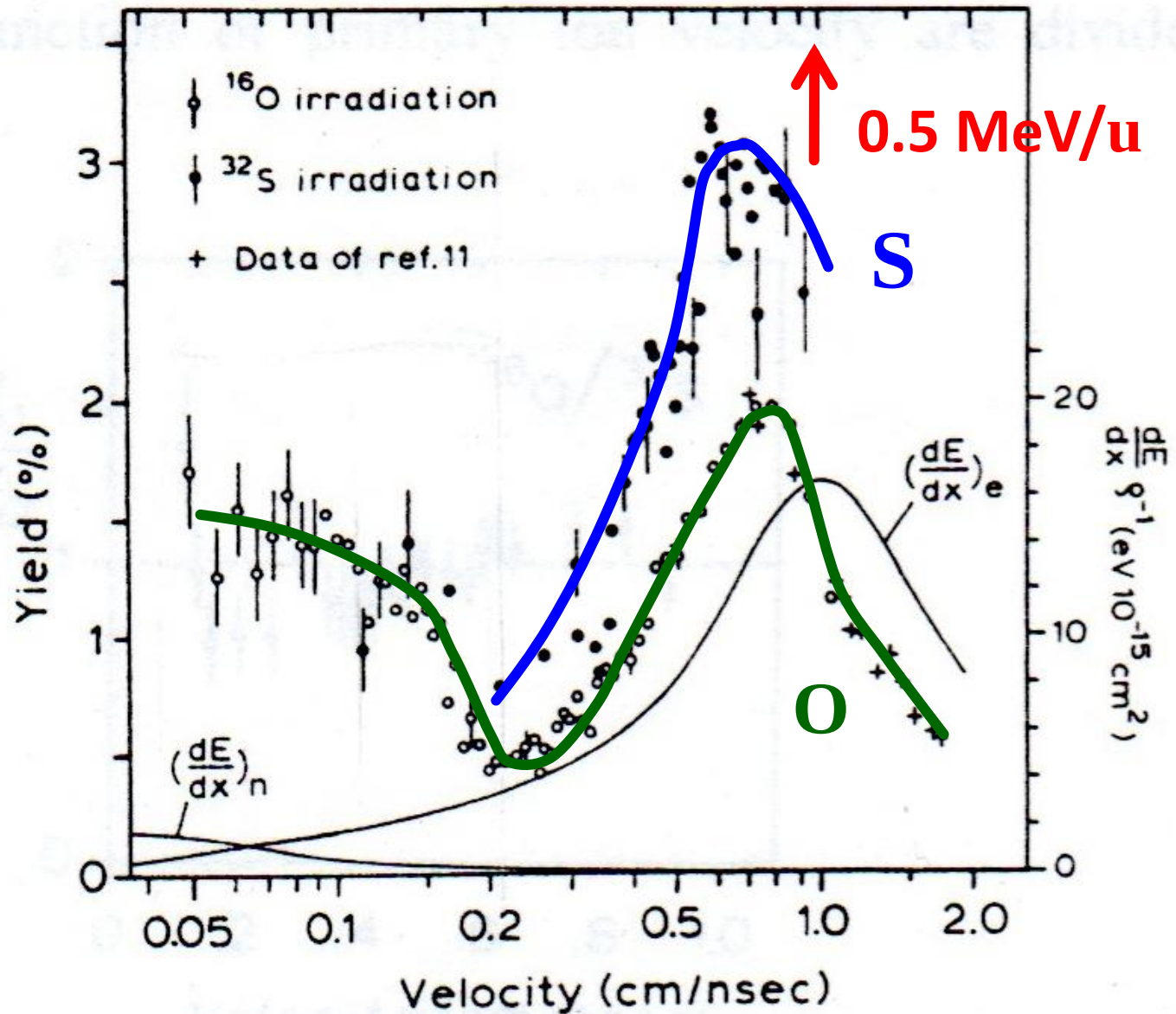
1. The energy deposited in the solids versus the energy loss measurement, dE/dx (V) = f(sample thickness)
2. The energy density versus the projectile velocity (δ electron range gives the radius of the initial track).
3. The projectile charge state permits to modify the deposited energy near the surface and to probe the emission depth

$$Q(V) = f(\text{sample thickness})$$

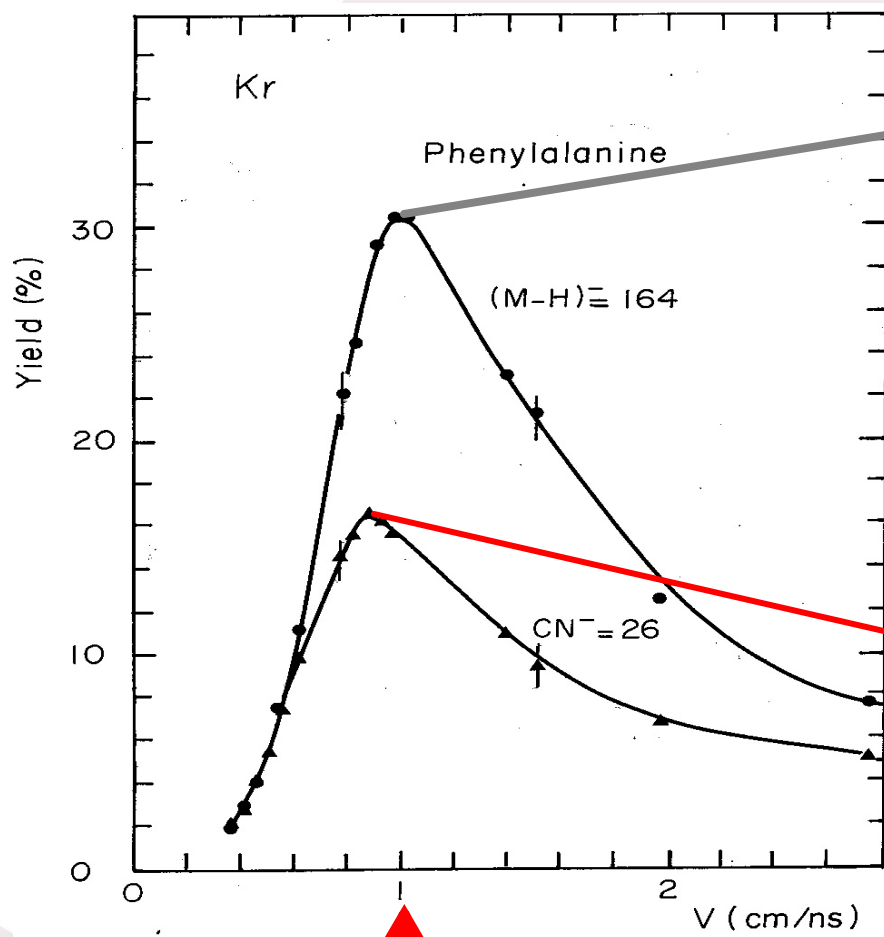


HIGH ENERGY ATOMIC IONS,

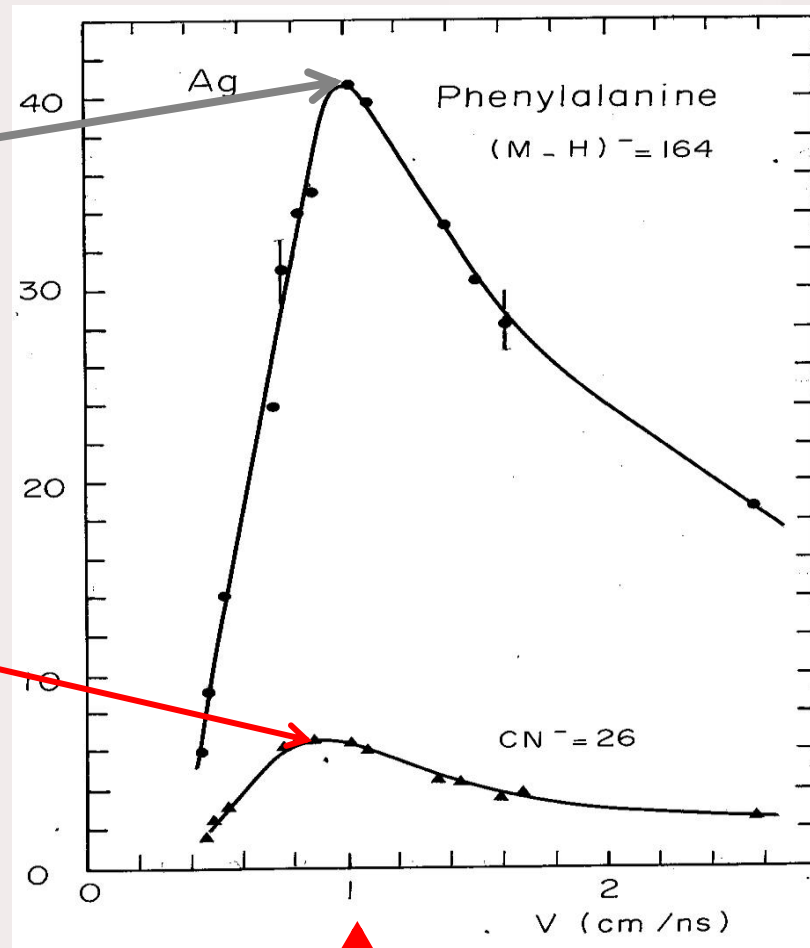
jeudi 14 avril 2016



SECONDARY ION YIELD VERSUS PROJECTILE AND VELOCITY

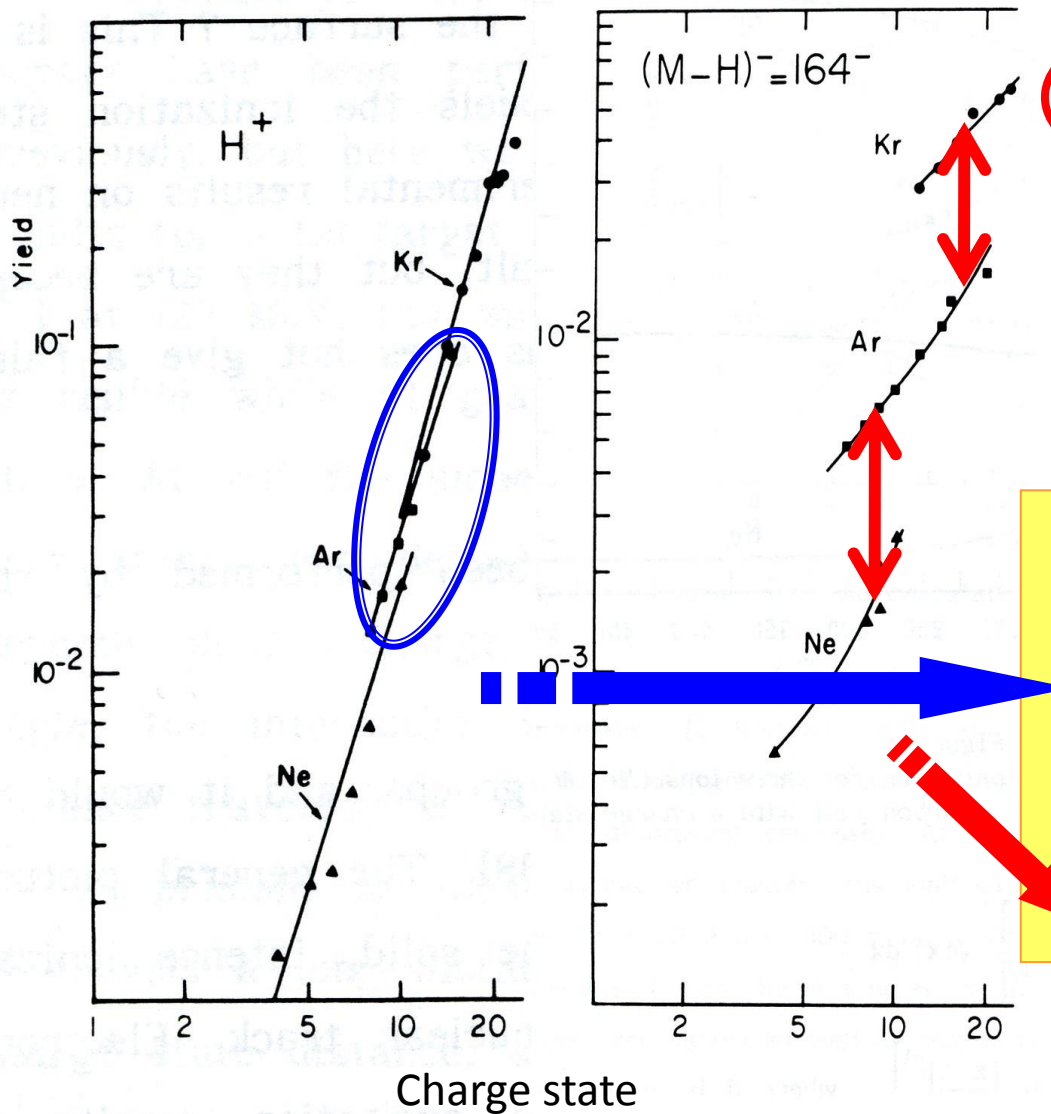


0.5 MeV/u

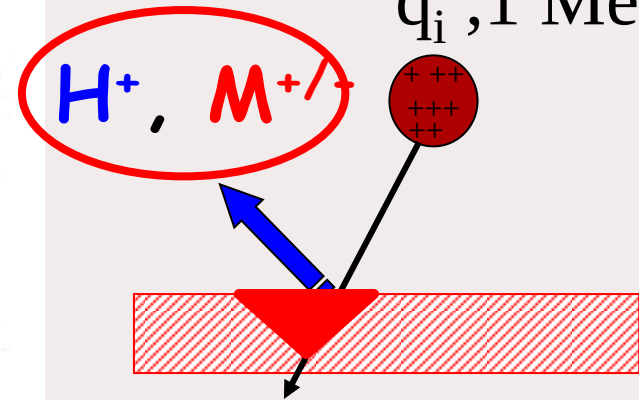


0.5 MeV/u

EMISSION DEPENDENCE ON INCIDENT CHARGE STATE



$q_i, 1 \text{ MeV/u}$

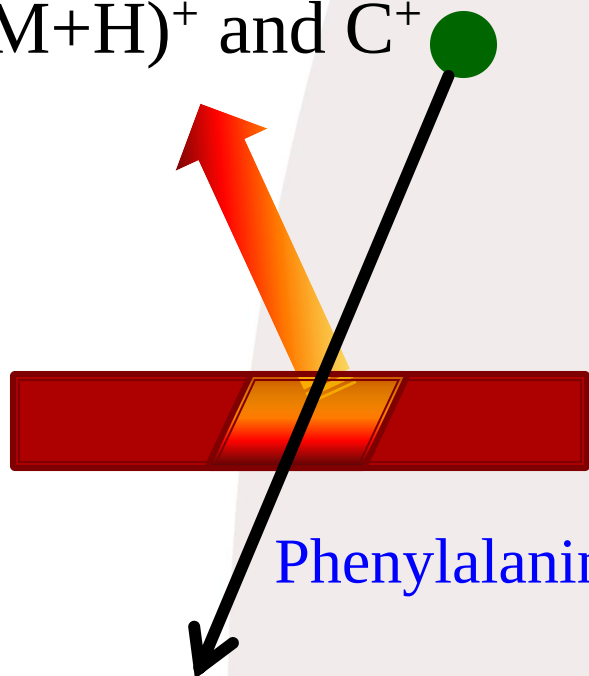


H^+ emission independent
of the projectile
Surface interaction $< 1 \text{ nm}$
And
molecular ion emission: NO
Volume of interaction
Depth $\sim 10\text{-}20 \text{ nm}$

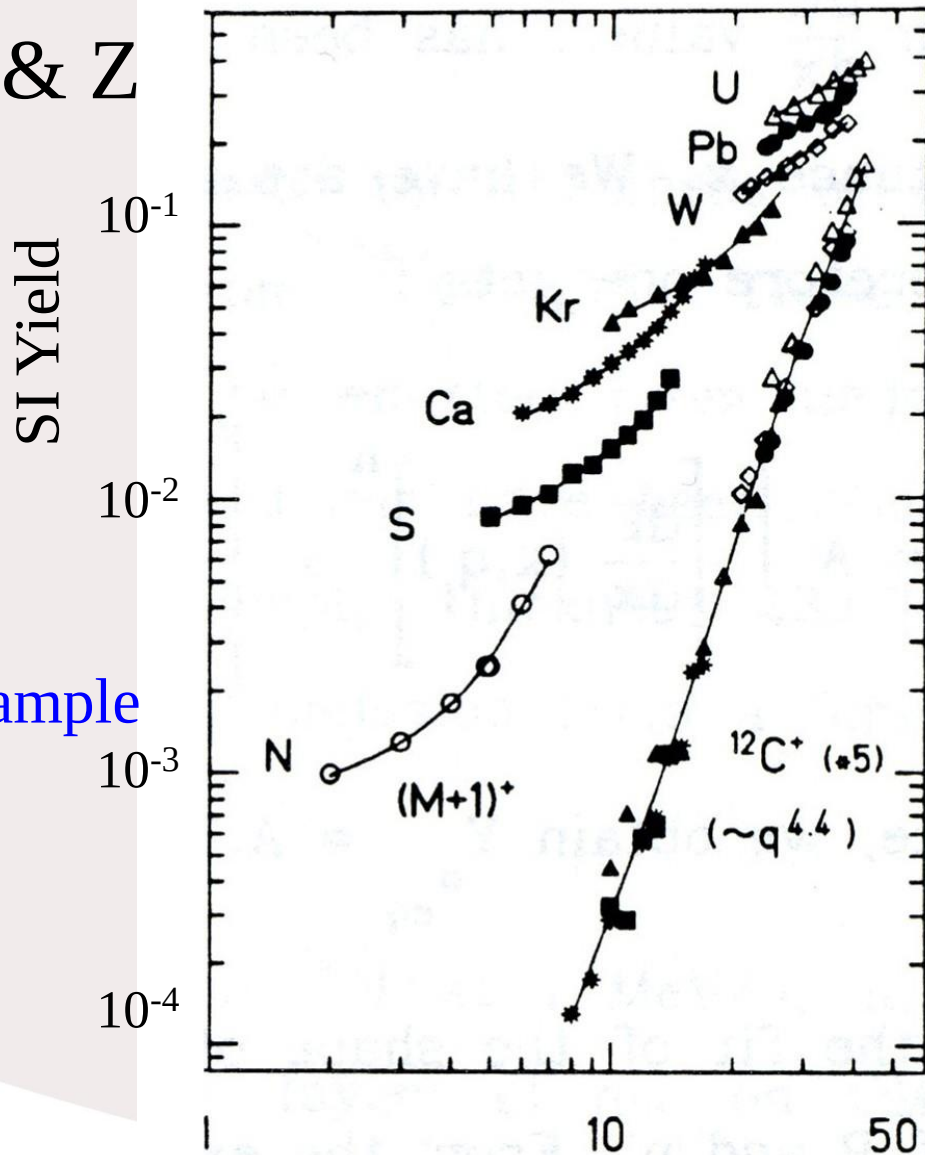
INFLUENCE OF THE INCIDENT CHARGE STATE (PART II)

PI : q, M & Z

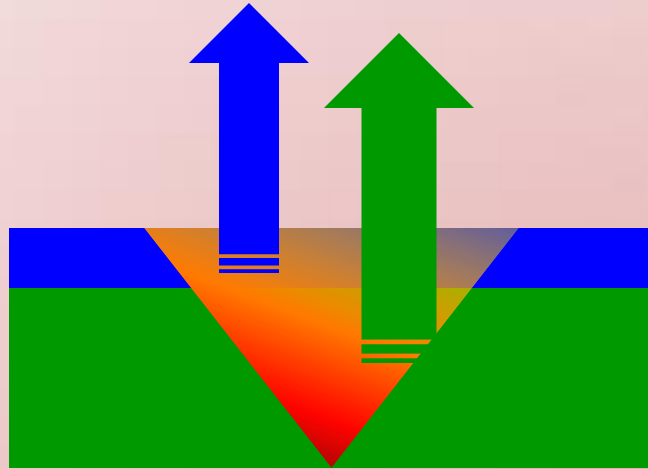
$(M+H)^+$ and C^+



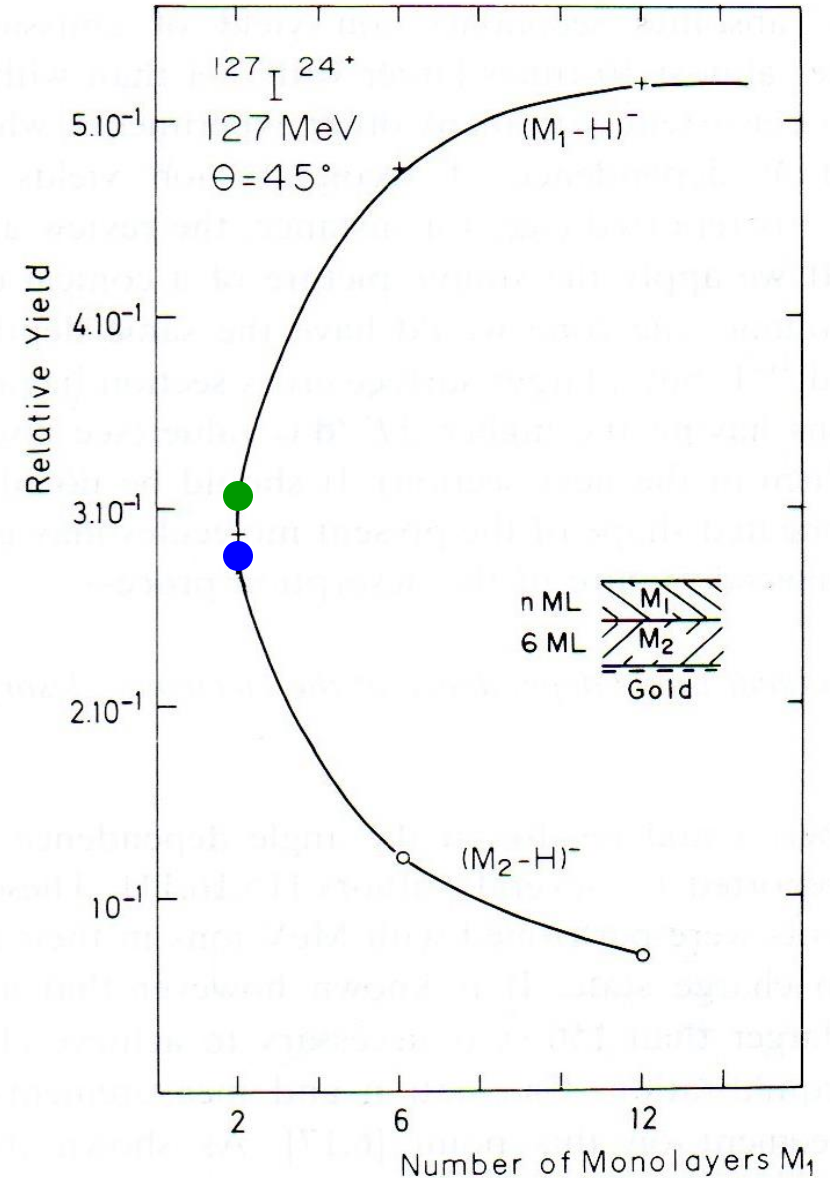
Phenylalanine Sample



EMISSION DEPTH



2 M1/6 M2



HIGH ENERGY ATOMIC IONS FROM MEV TO GEV

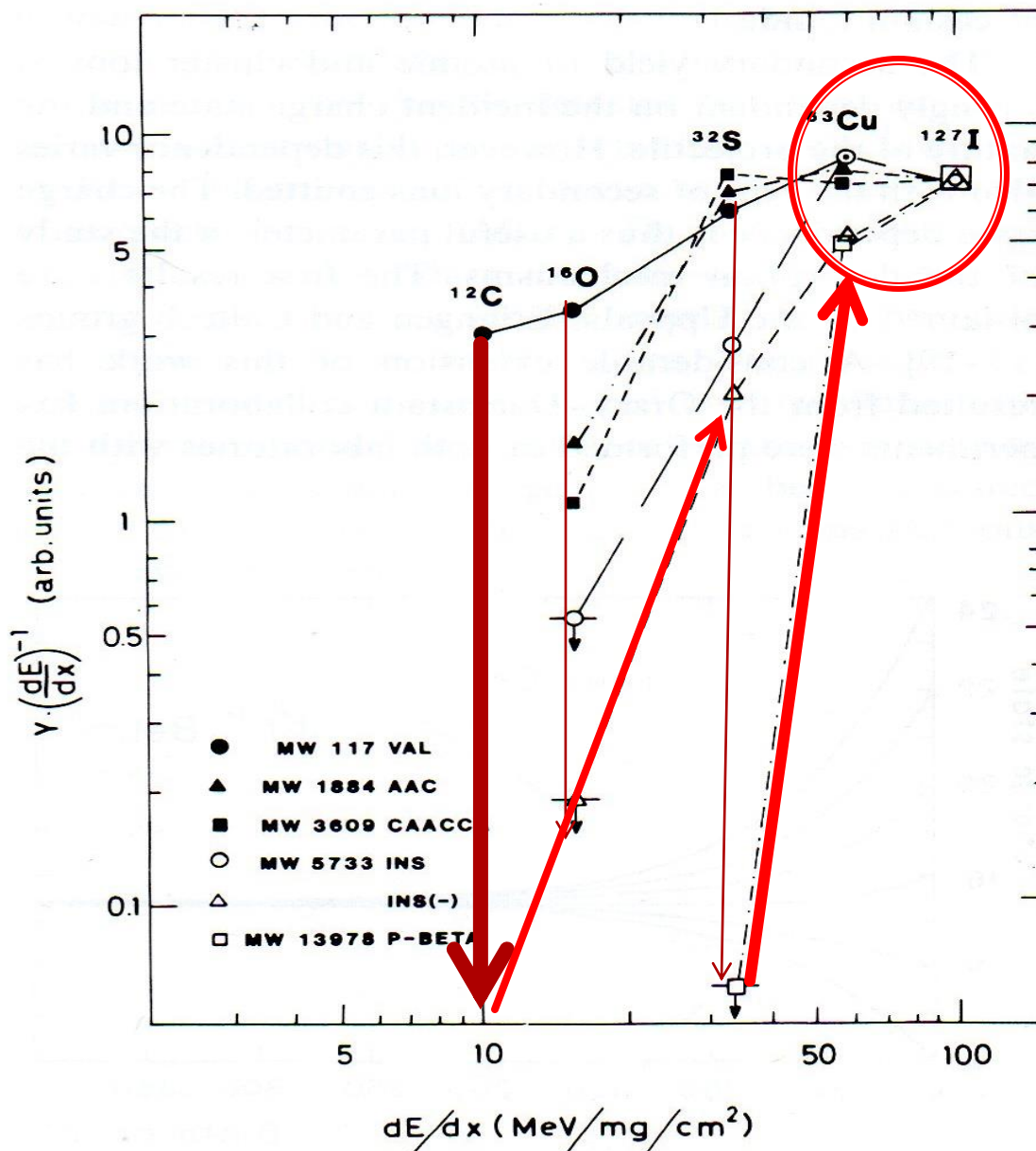
- The maximum SI yield is reached around 0.5 Mev/u (1 cm/ns)
- The studies of the projectile velocity and the energy loss in the matter demonstrate that the energy density in the track is the main parameter.

$$\text{SI yield} \sim \int (dE/dx)^2$$

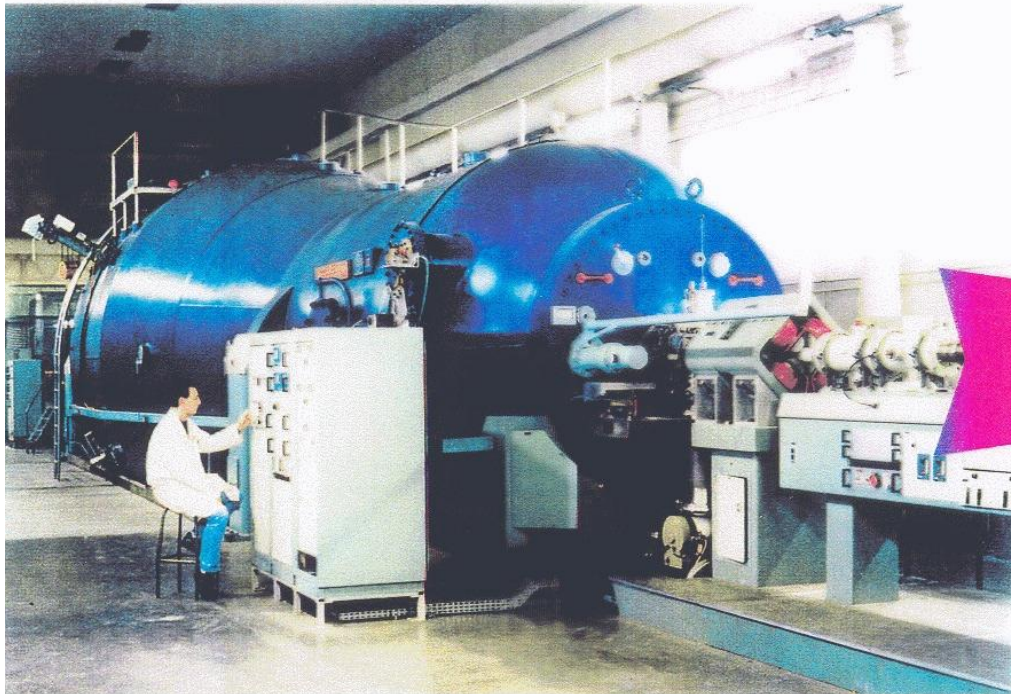
- The knowledge of the charge state evolution inside the solid and thus of the energy loss permits to probe the energized volume taking part in the ionic emission

- H^+ and C^+ ions are emitted from the zone of impact in a time of about 10^{-15} sec and the emission depth is around 1 nm;
- On the contrary the molecular and cluster ion emission are emitted from the deep layers. The volume of interaction depth is between 10 and 20 nm and the maximum depth for the ionic emission is 10 nm.

THE RÔLE OF THE SAMPLE (MOLECULAR WEIGHT)

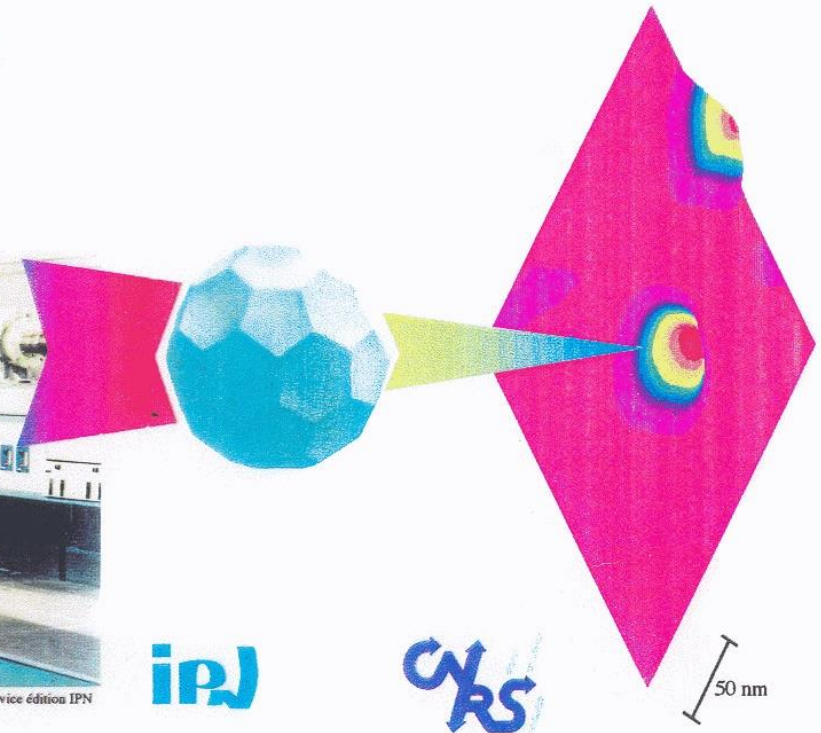


POLYATOMIC MEV ION SOURCE !!!



N2P3 CNRS UNIVERSITÉ PARIS-SUD IPN 91406 Orsay cedex Tél. 01 69 15 73 18 Fax. 01 69 15 64 70

Service édition IPN



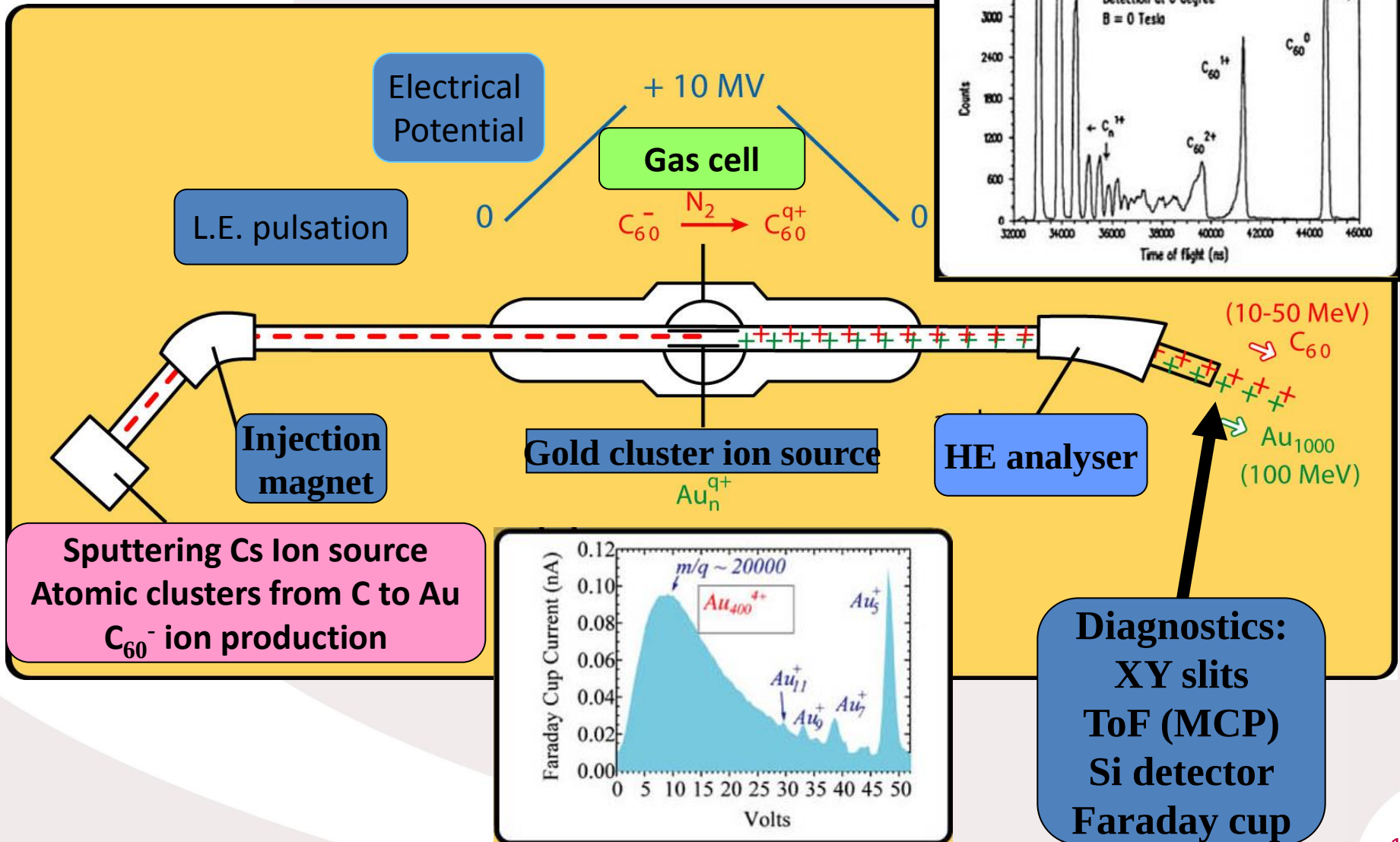
IPN

CNRS

50 nm

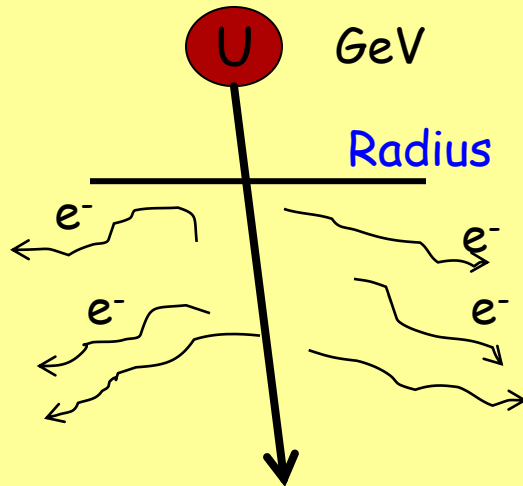
Orion project (1990-1993)

15 MV Tandem Accelerator



THE ENERGY DENSITY IN THE TRACK

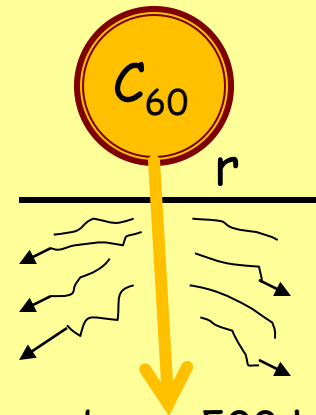
U ions at 1 GeV $\rightarrow dE/dx \approx 4 \text{ keV/\AA}$



Large range of electrons ($R > 100 \text{ nm}$)
 { Large volume of transient
 energy deposition

SMALL DENSITY

C_{60} at 30 MeV $\rightarrow dE/dx > 4 \text{ keV/\AA}$
 $dE/dx (C_n) = n dE/dx (C_1)$



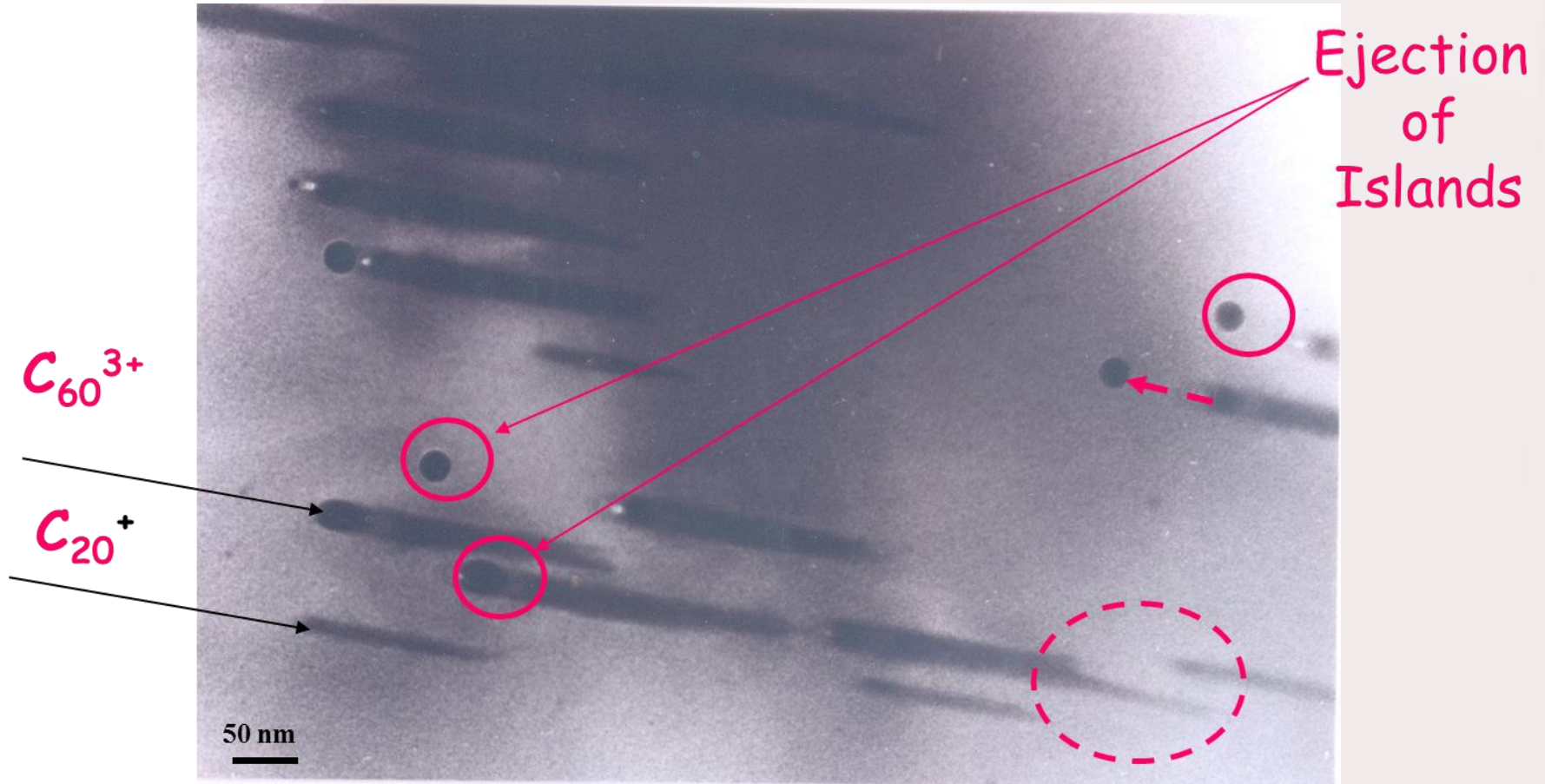
Each carbon = 500 keV

small range of electrons ($r \sim \text{nm}$)
 { Small volume of transient
 energy deposition

LARGE DENSITY

**FAST CLUSTER IONS : A UNIQUE WAY TO DEPOSIT A
 LARGE VOLUMIC ENERGY DENSITY IN A SOLID**

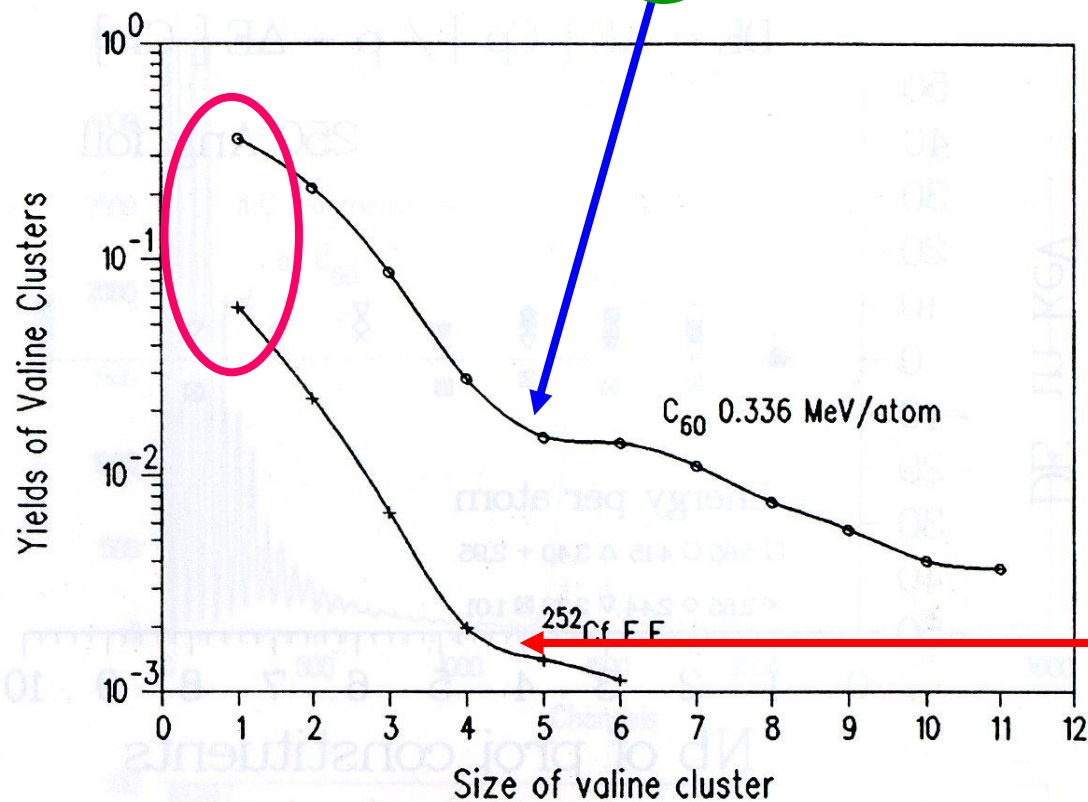
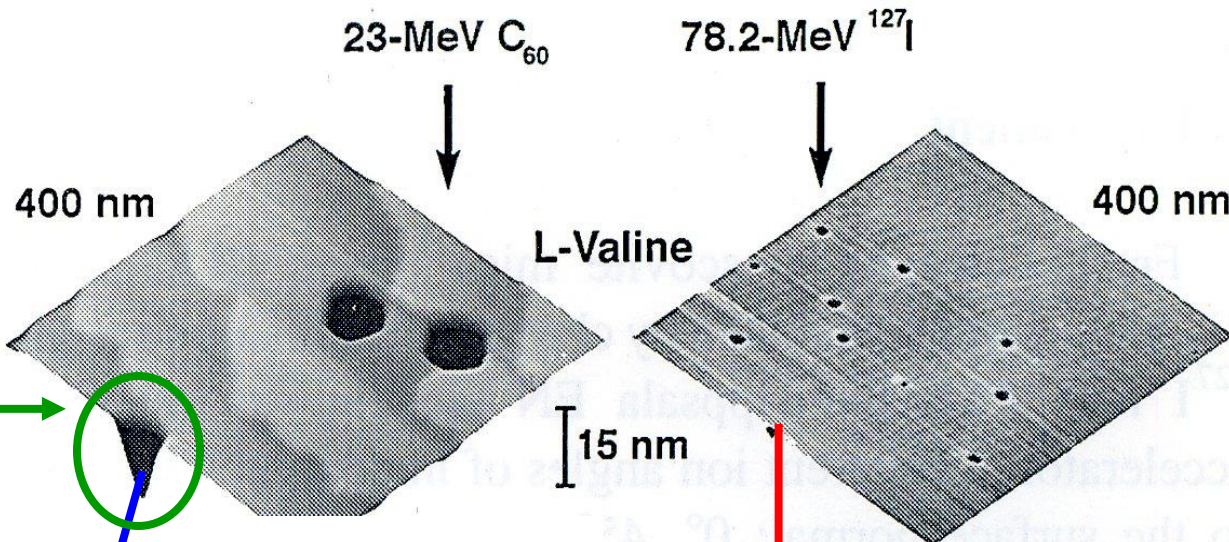
TRACKS IN YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)



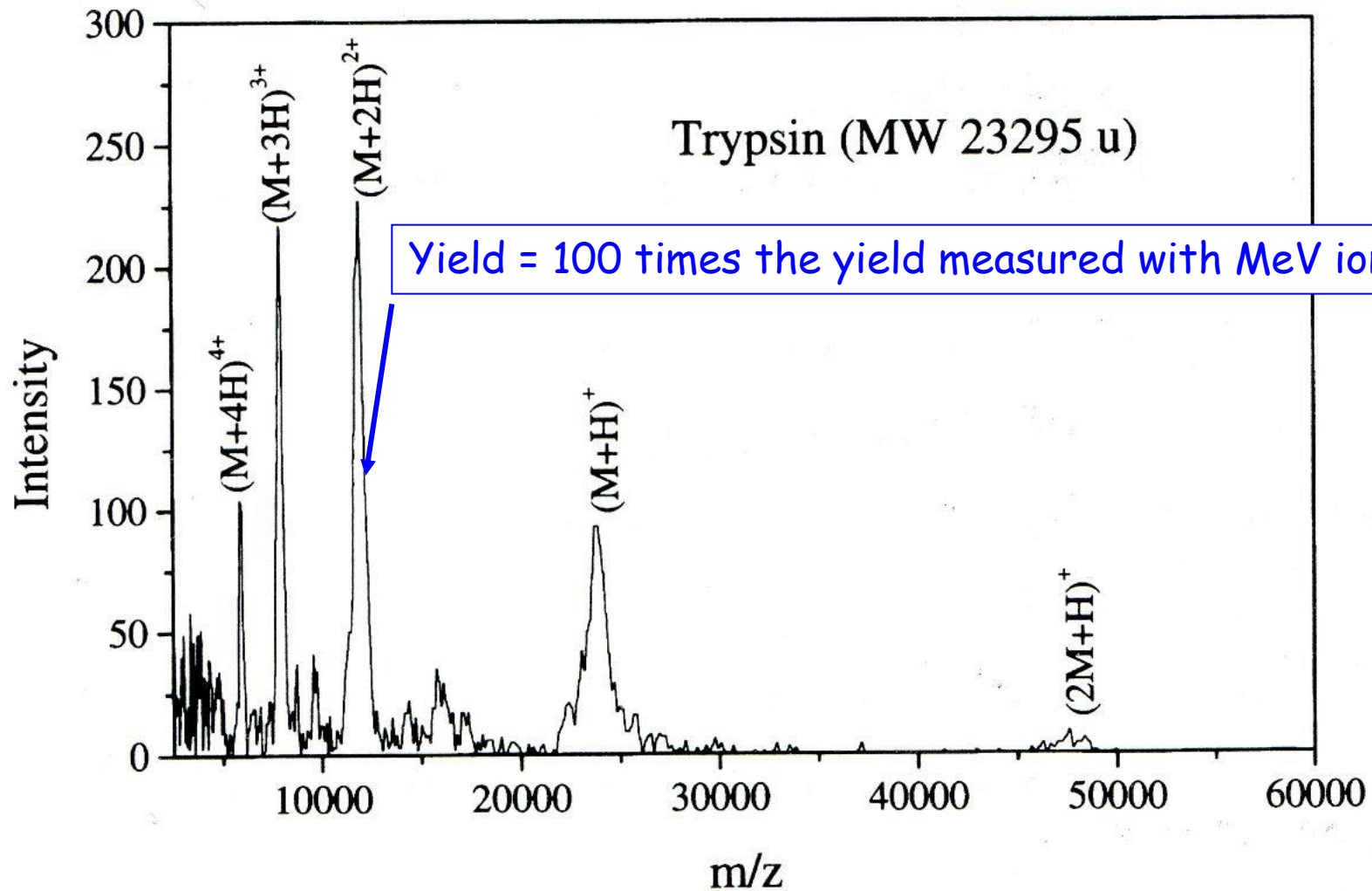
Straggling effect

jeudi 14 avril 2016

10^7 amu



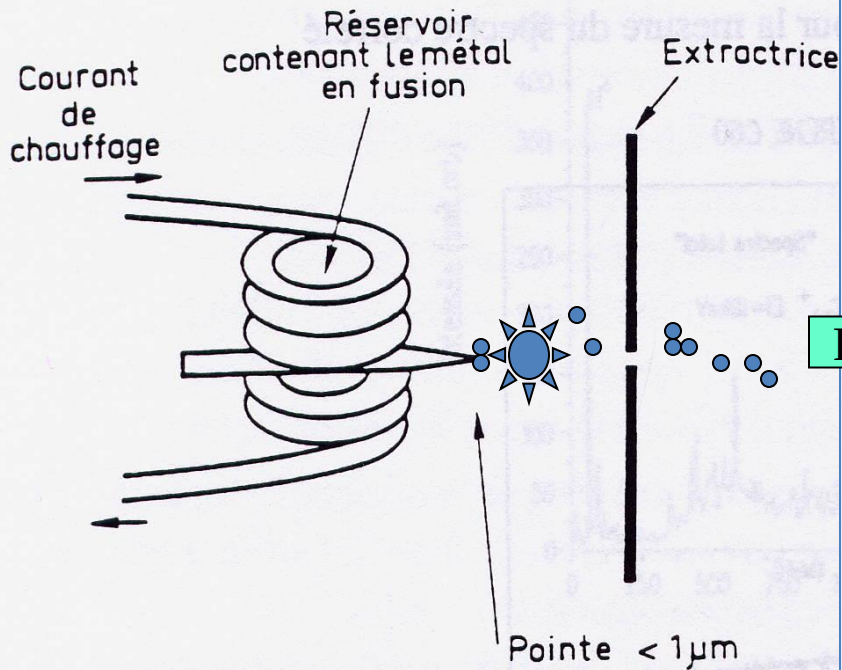
DESORPTION OF LARGE BIOMOLÉCULES



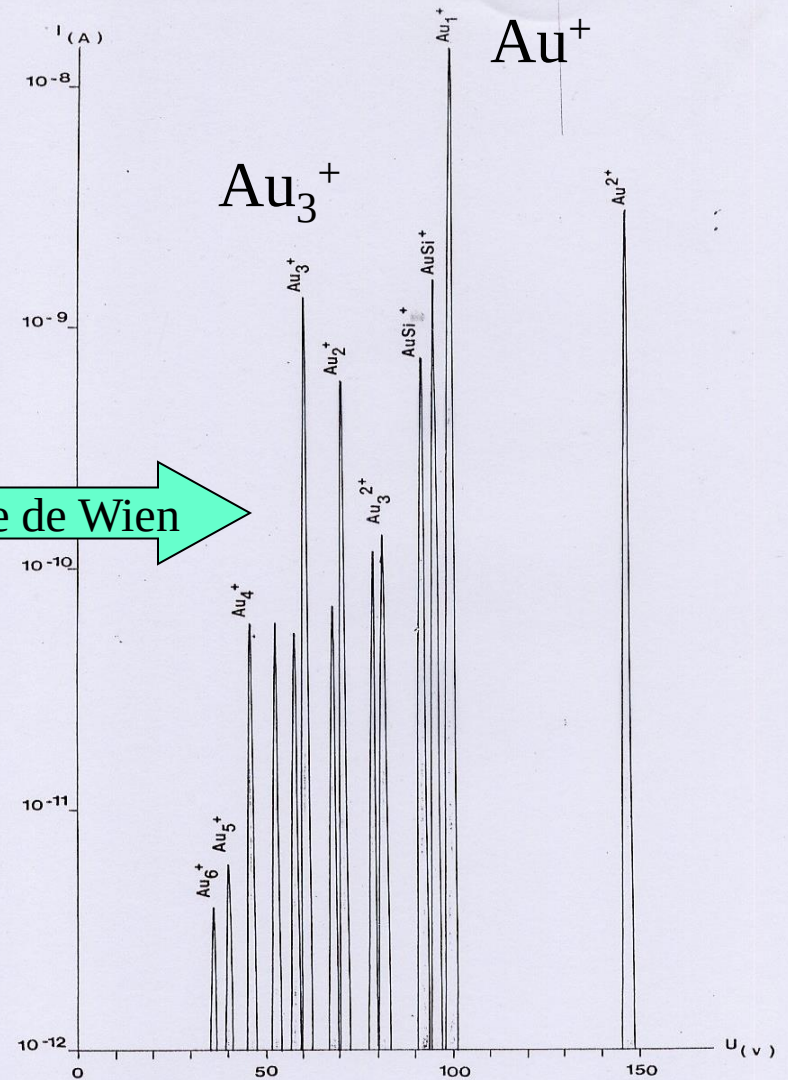
Gold cluster beams

Nuclear stopping Power
Elastic collisions

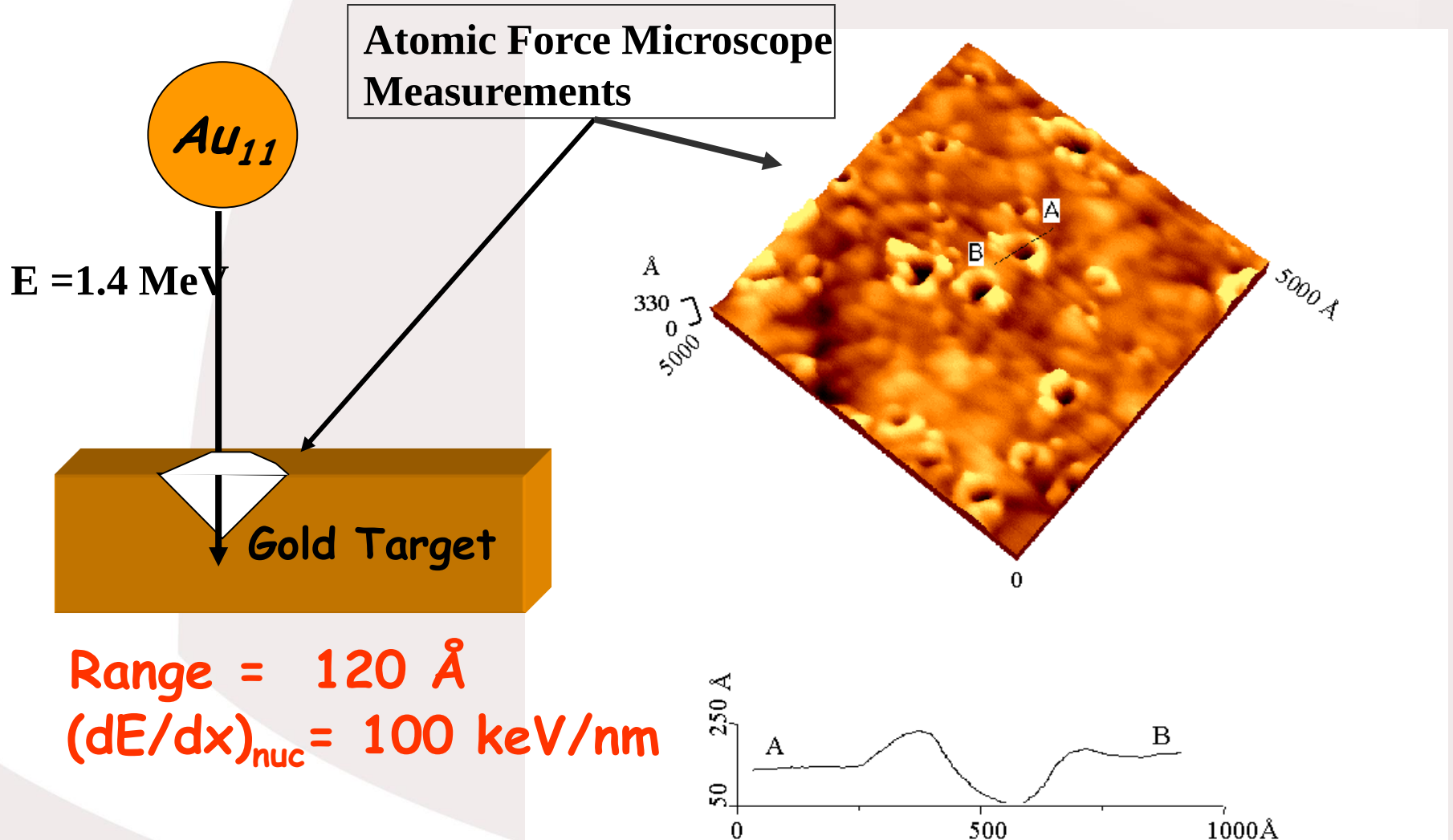
L.M.I.S. (Liquid Metal Ion Source)



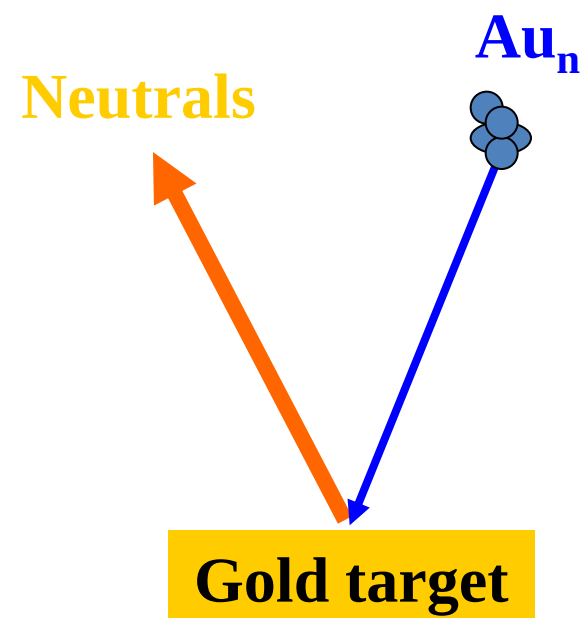
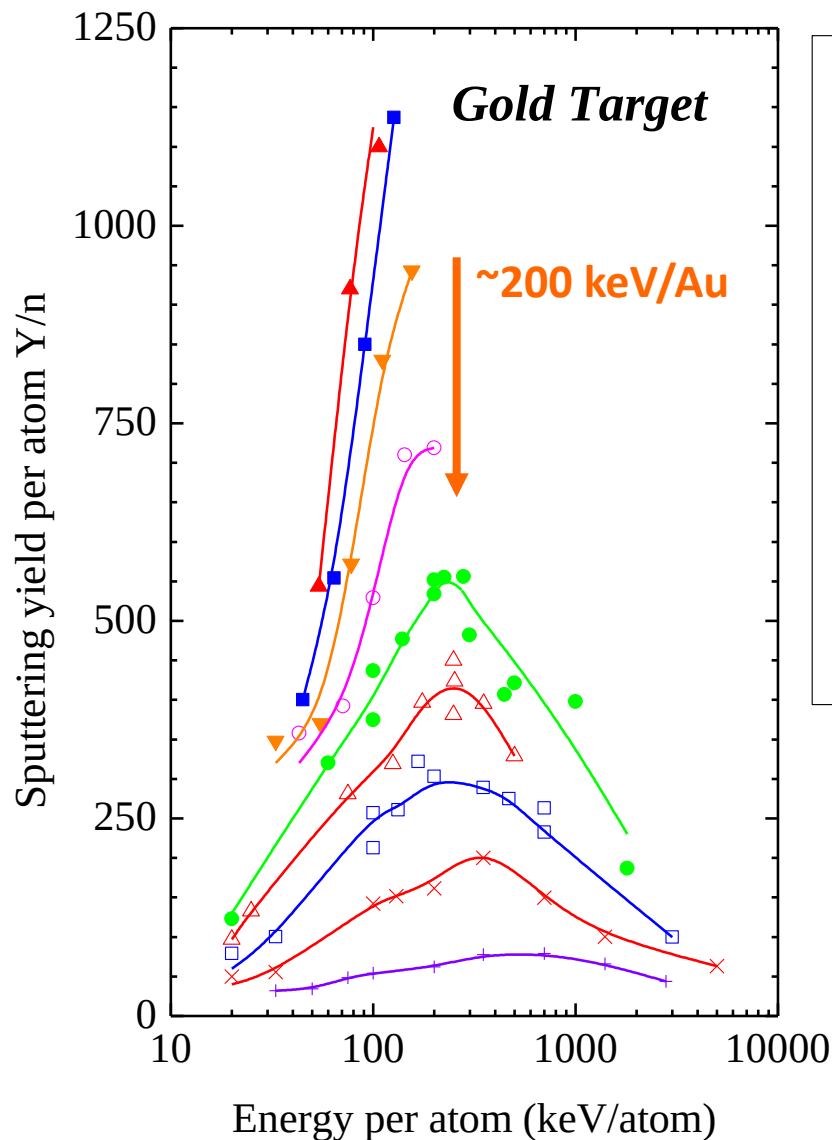
Filtre de Wien



GOLD CLUSTER IN THE MEV RANGE

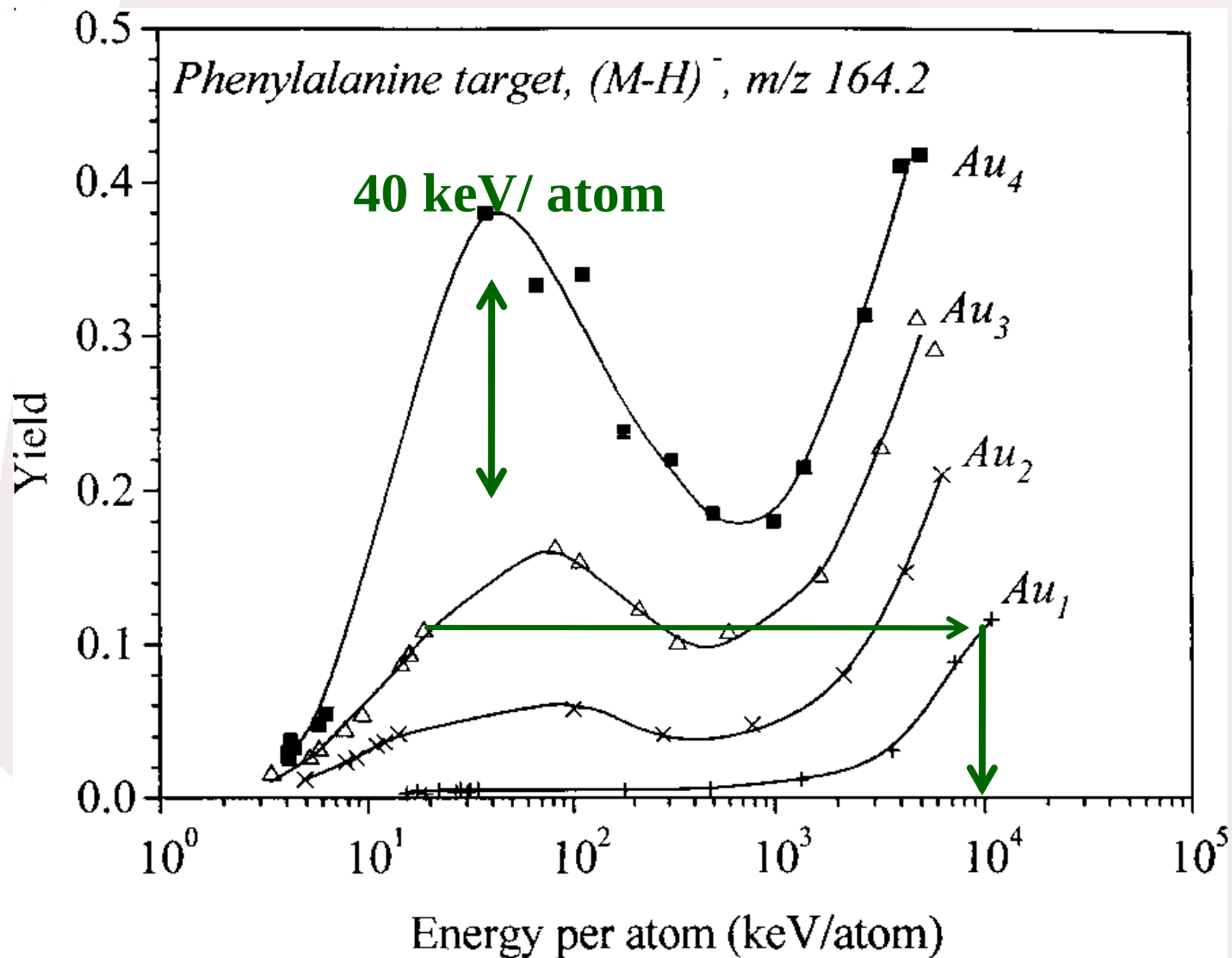


GOLD CLUSTER IMPACT ON METALLIC SURFACE



Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5433.
Phys. Rev. B **65** (2002) 144106

GOLD CLUSTERS IN THE MEV RANGE

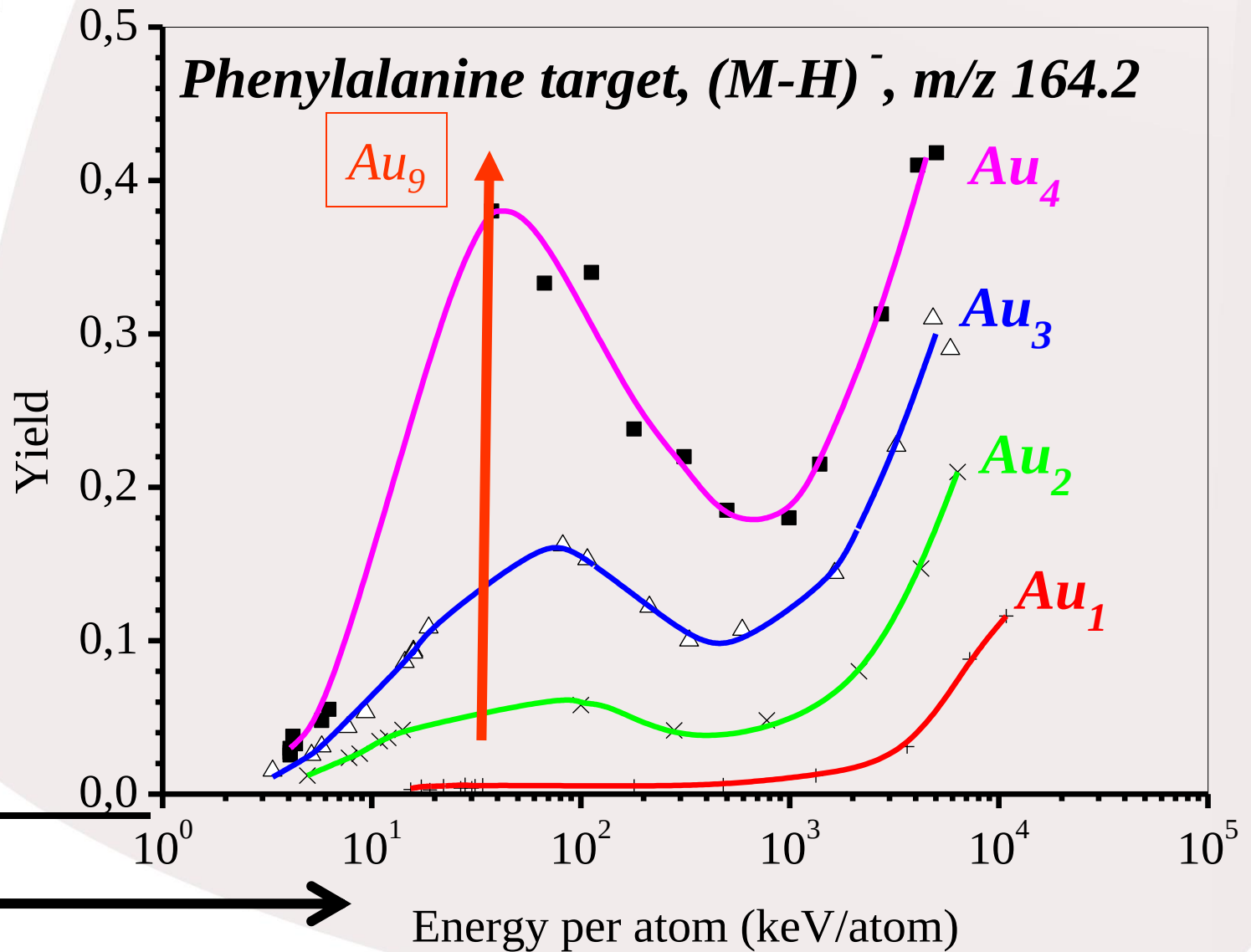


GOLD CLUSTER IN THE MEV RANGE

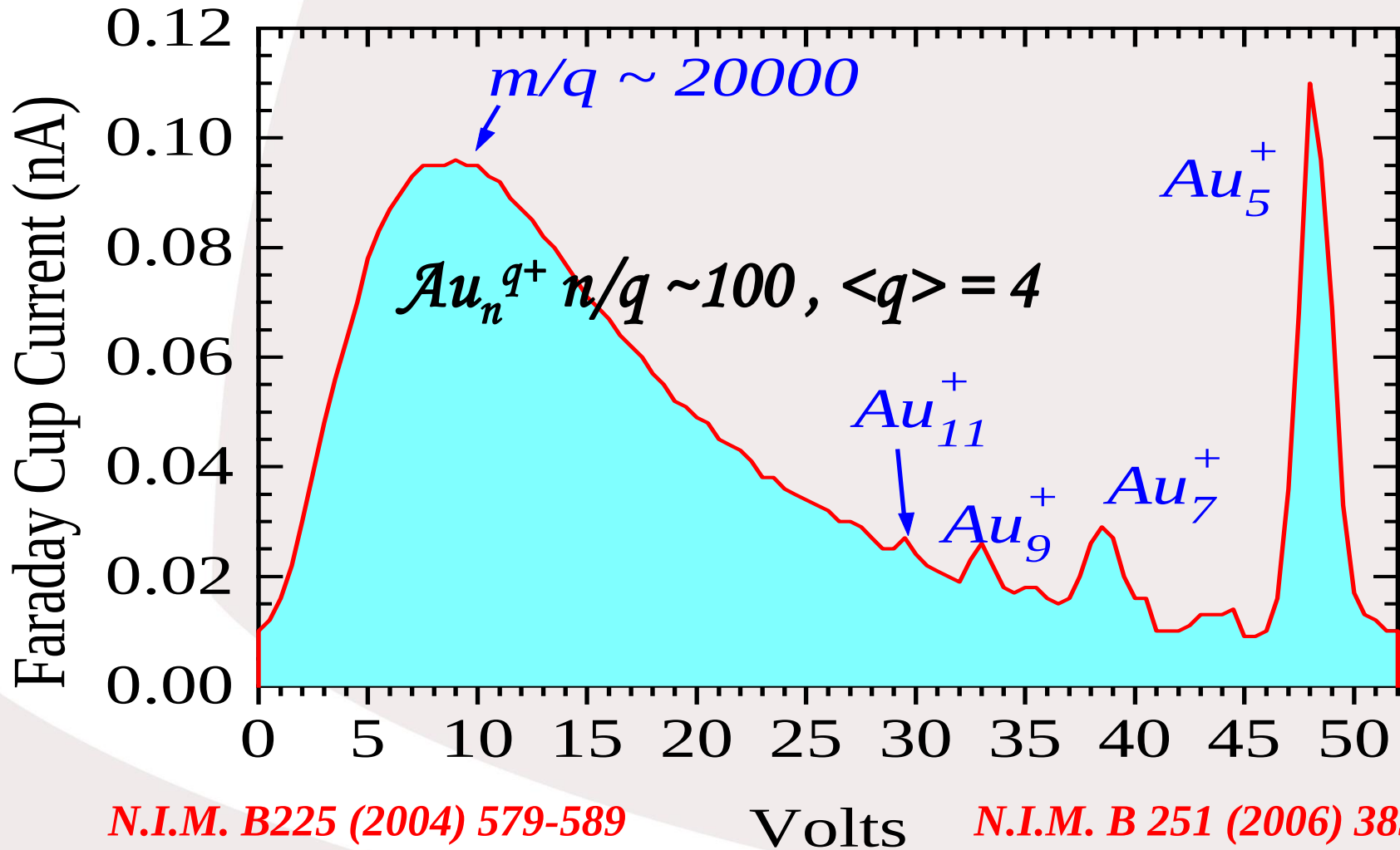
Au_{400}^{4+}

?

0.1 keV
10 keV



MASSIVE CLUSTERS OR NANODROPLETS

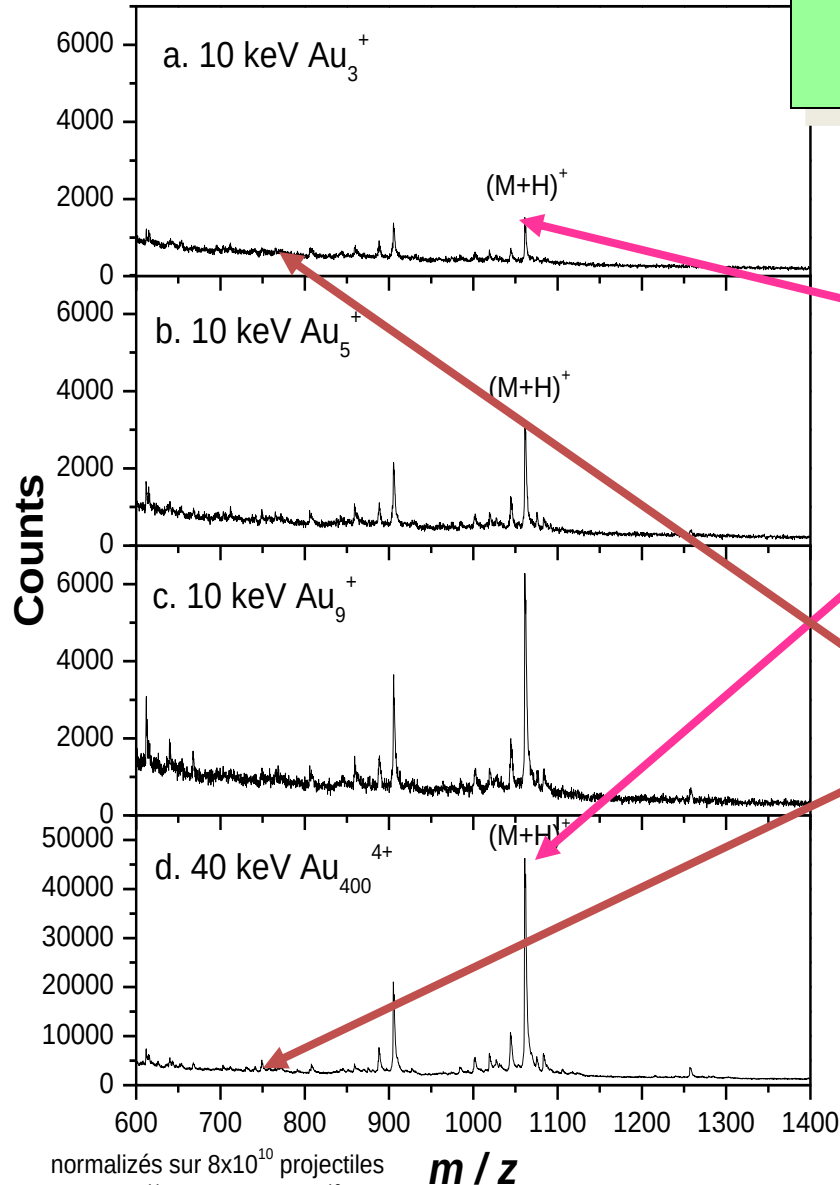


Gold nanoparticle beams

From 10 to 4000 qkeV

Bradikinin

Influence of the cluster mass
at the same energy per charge



Increase of the S.I. Yield

Increase of the ratio signal to noise

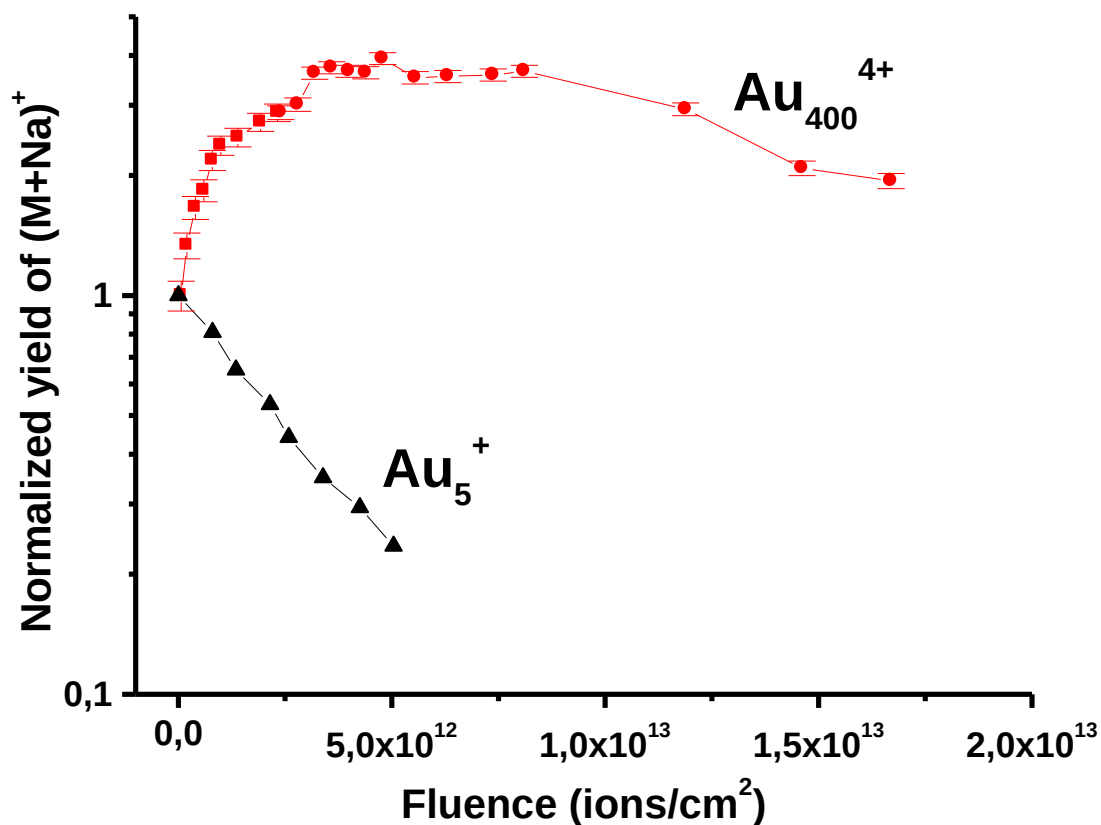
The degree of fragmentation
decreases

normalisés sur 8×10^{10} projectiles
a: 1.4×10^{11} proj. c: 2.4×10^{10} proj.
b: 7.2×10^{10} proj. d: 6.2×10^{10} proj.

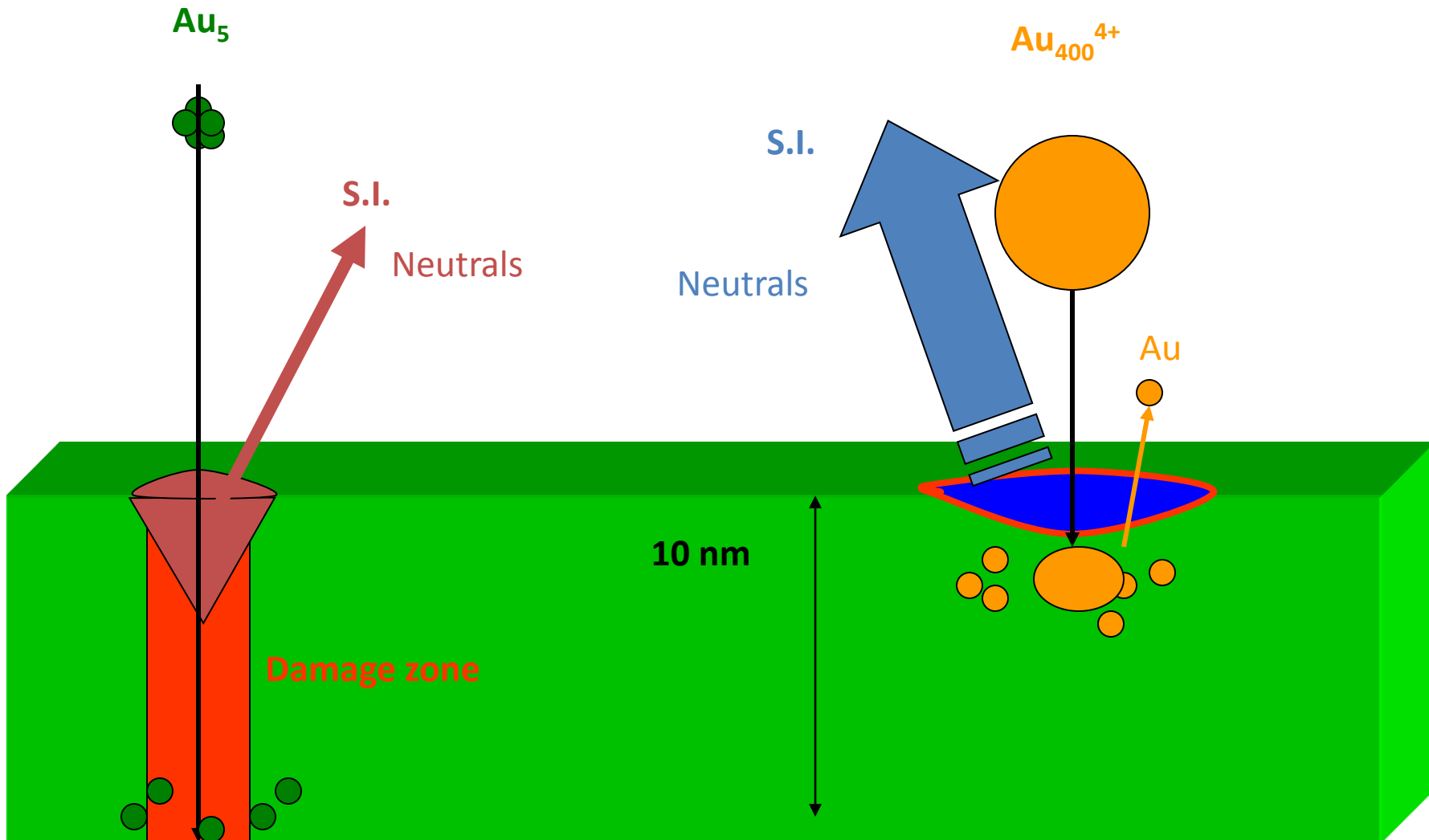
Rapid Comm. Mass Spectrom., 18, 371 (2004)

Au₄₀₀ projectiles are not destructive for bio-organic samples !

Gramicidin S (M+Na)⁺ ion yield as a function of fluence of 40 keV Au₄₀₀⁴⁺ and 10 keV Au₅⁺ projectiles

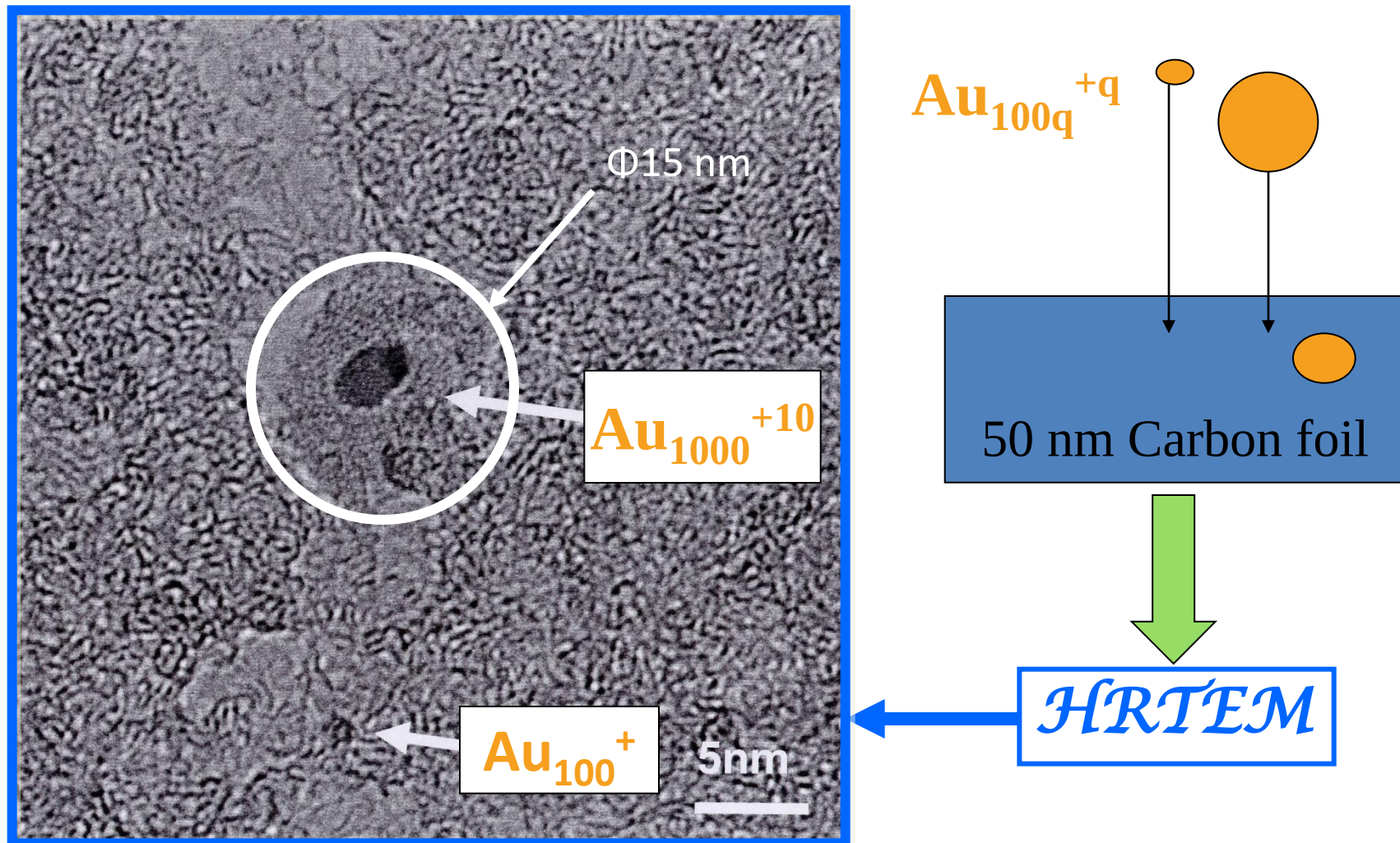


Differences between Au_5 and Au_{400}^{4+}



Massive Gold Cluster on Carbon film

Int. Journal of Mass Spect., 275 (2008) 86-90



Conclusions

- 75 % of the projectile final state is a :
 Nano-crystal >>>> Coherent Motion
- Large range - $14 \text{ nm} < R < 17 \text{ nm}$

S. J. Carroll, et al, Phys Rev Lett, **84** (2000) 2654-2657.

C. Anders, H. M. Urbassek, Nucl. Instrum. Meth. B 228 (2005) 57.

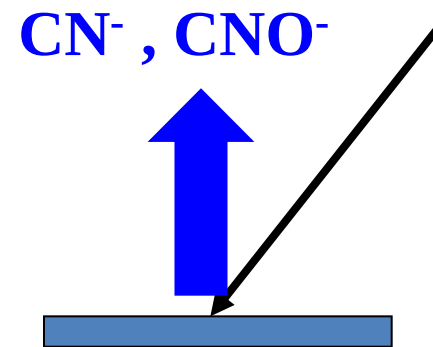
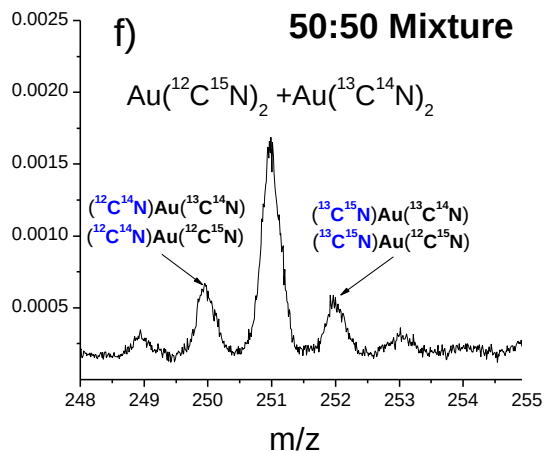
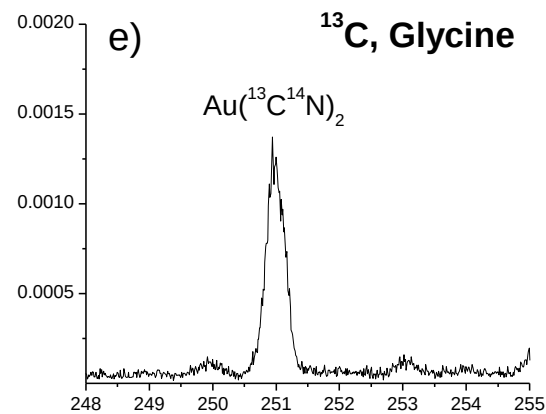
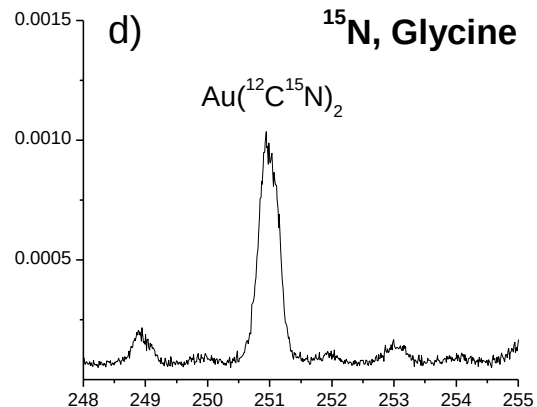
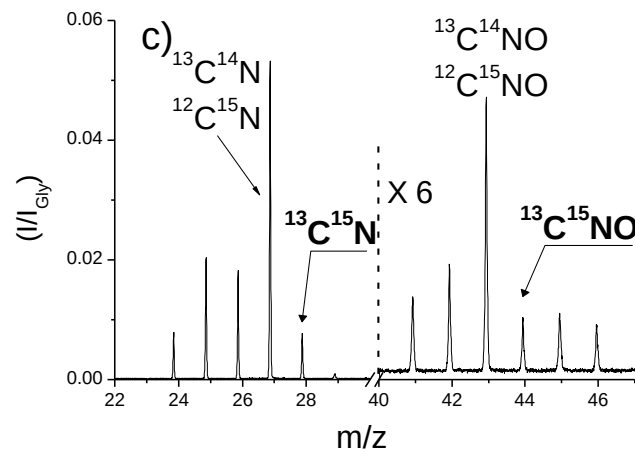
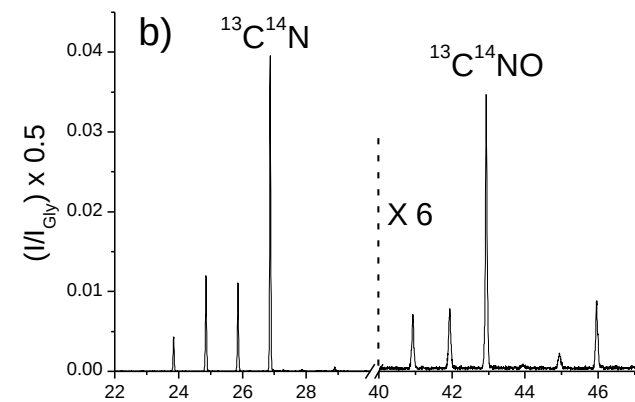
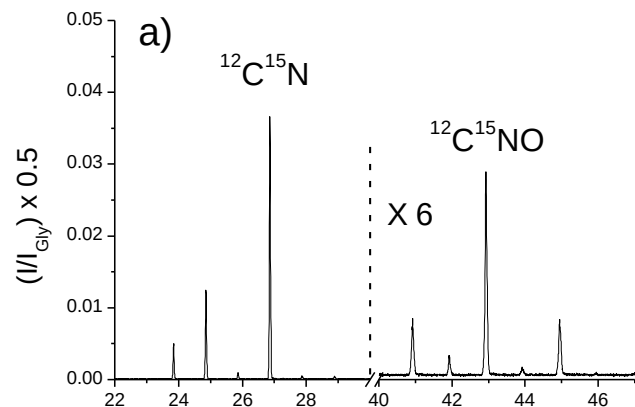
clearing the way effect

Hydrodynamic regime

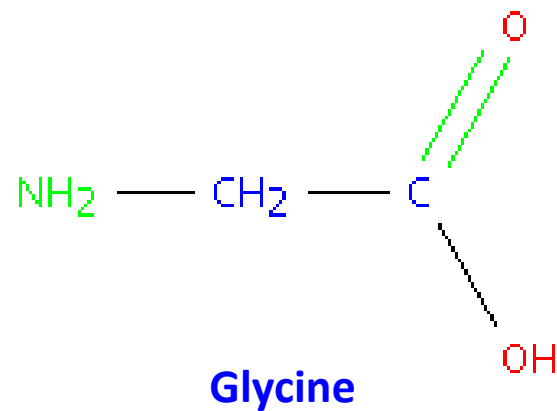
Friction ?

-temperature, pressure ?

-atom and electron stripping processes ?



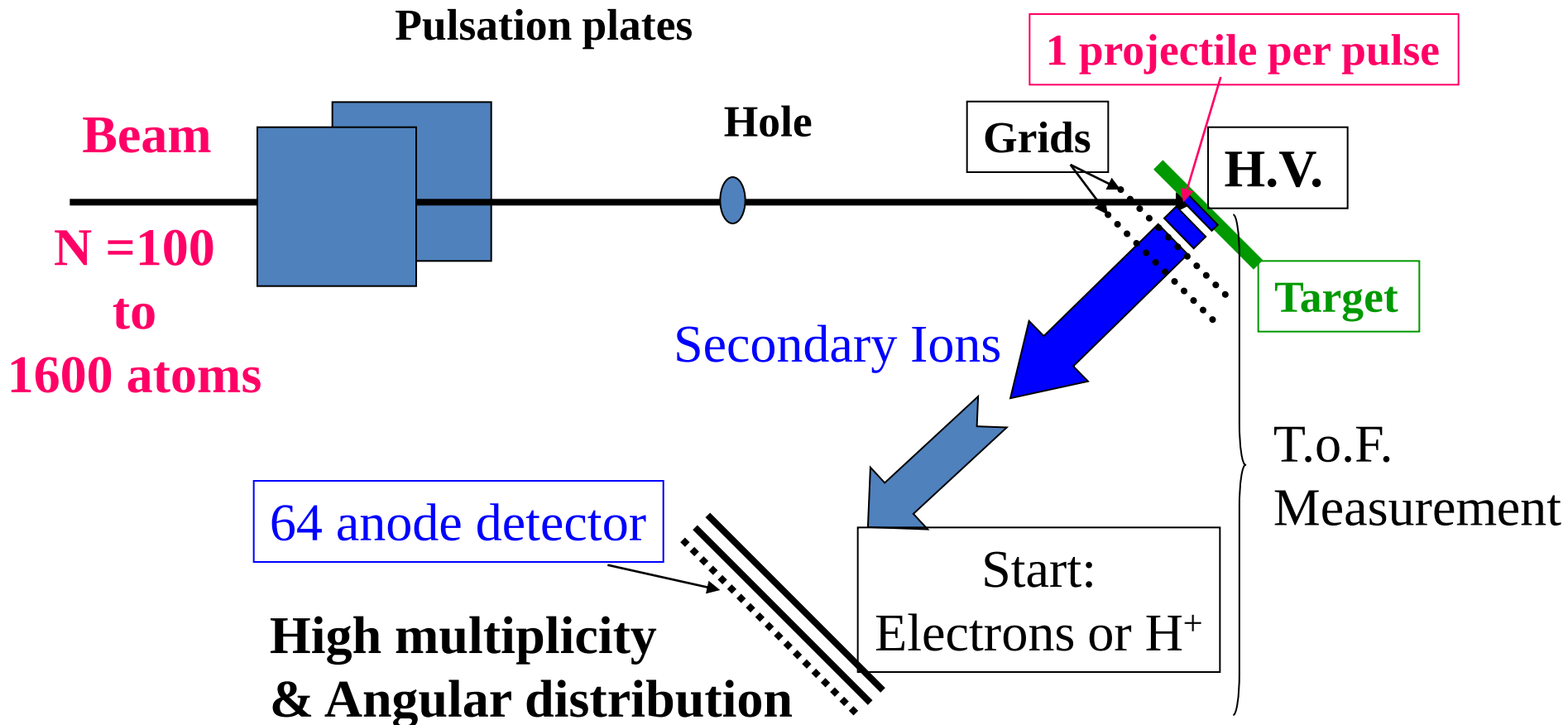
^{15}N Glycine
or
 ^{13}C Glycine
Or
50/50 mixture



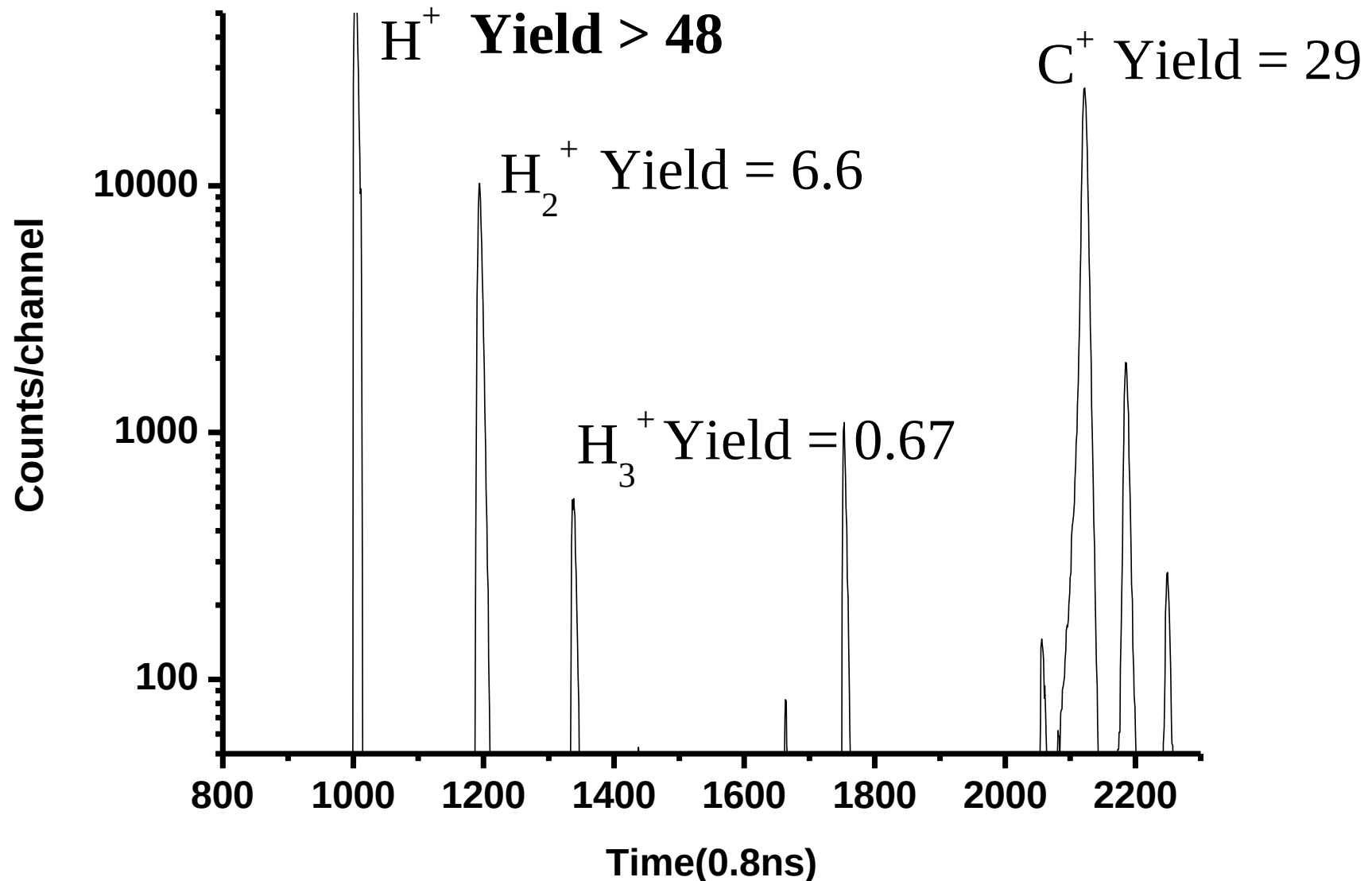
Cluster Impact @ High Energy

From 200 to 4000 qkeV

Targets : Glycine (^{13}C and ^{15}N), guanine, fulleren, lipidA and gold



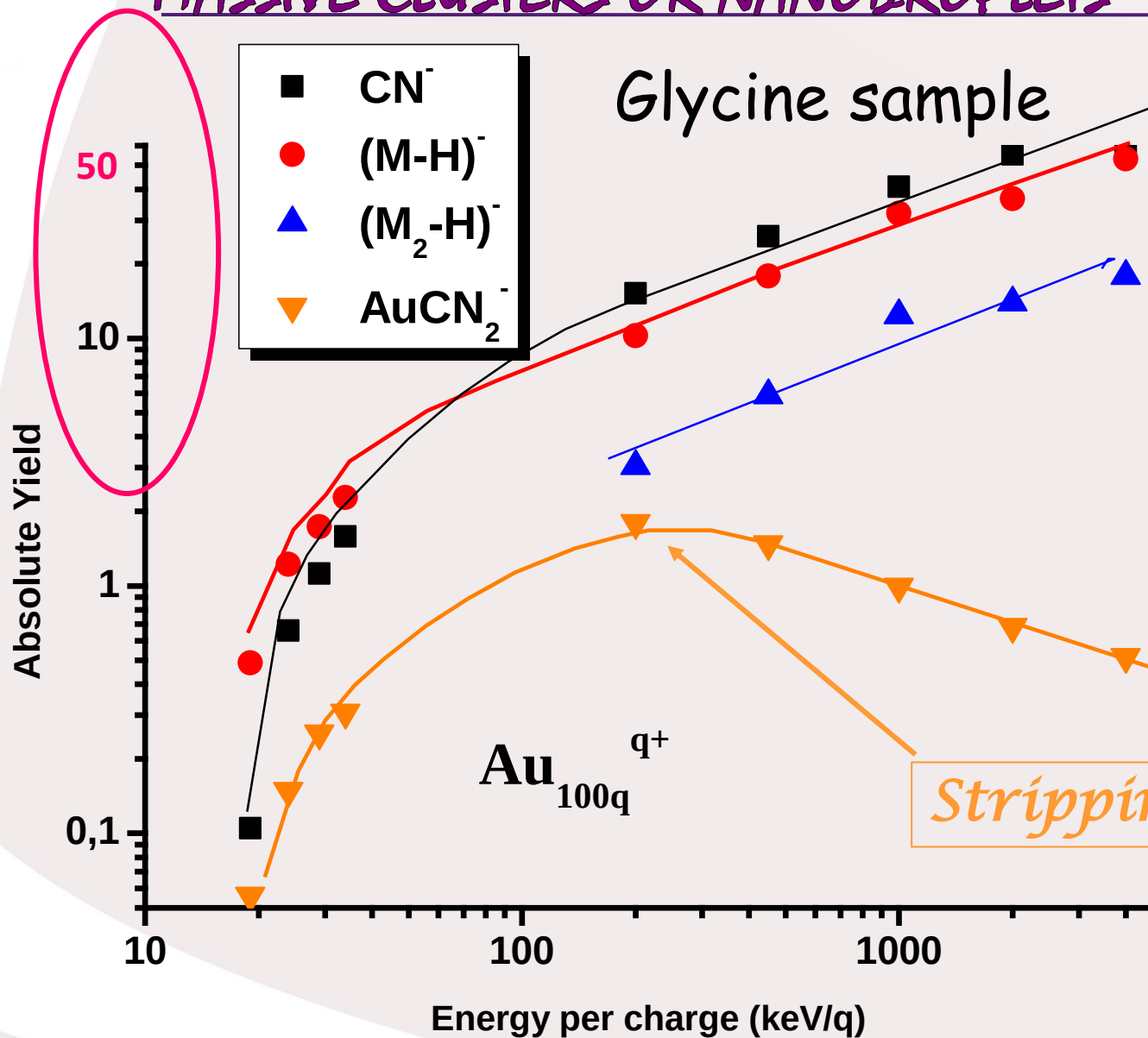
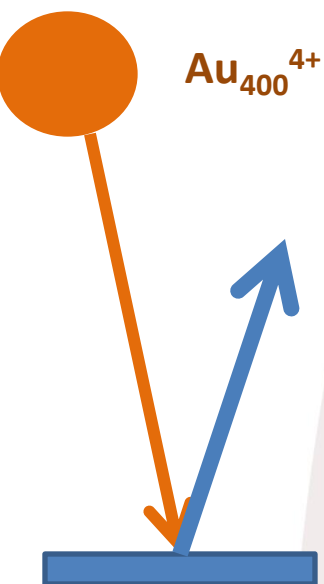
C_{60} Target (thickness: 200 nm), Au_{100q}^{q+} projectiles @ 2 qMeV



Electronic stripping, electronic friction

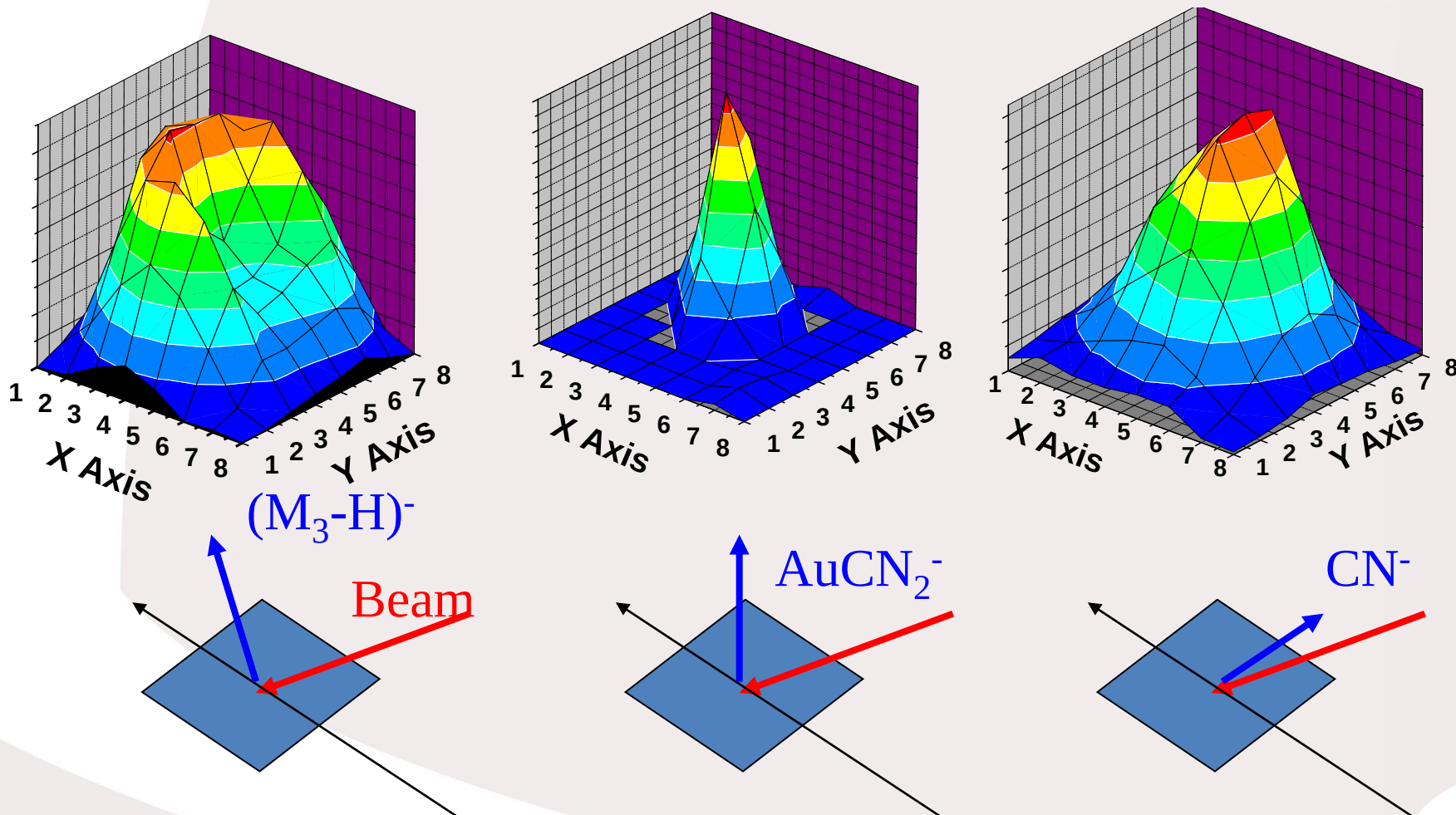
jeudi 14 avril 2016

MASSIVE CLUSTERS OR NANODROPLETS



MASSIVE CLUSTERS OR NANODROPLETS

Radial Velocity Distribution



Conclusions

- With a “reasonable” energy of about a hundred keV per charge the massive projectiles induce emission rates of several tens to hundreds of ions per impact.
- The ion emission yields reach large values for bio molecules, for example the molecular ion yield is 30 % for lipid A (MW ~1300-1800 u). There is an increase of almost a factor 50 with respect to Au₉ at 200 keV for complex molecules like lipid A.
- It is possible to obtain a Time of Flight spectrum with only one impact and thus corresponding to a surface of approximately 100 nm² and a volume of 10³ nm³. These spectra permit to characterize light molecules (MW~ a few hundreds) with their fragments and intact molecular ion peaks.

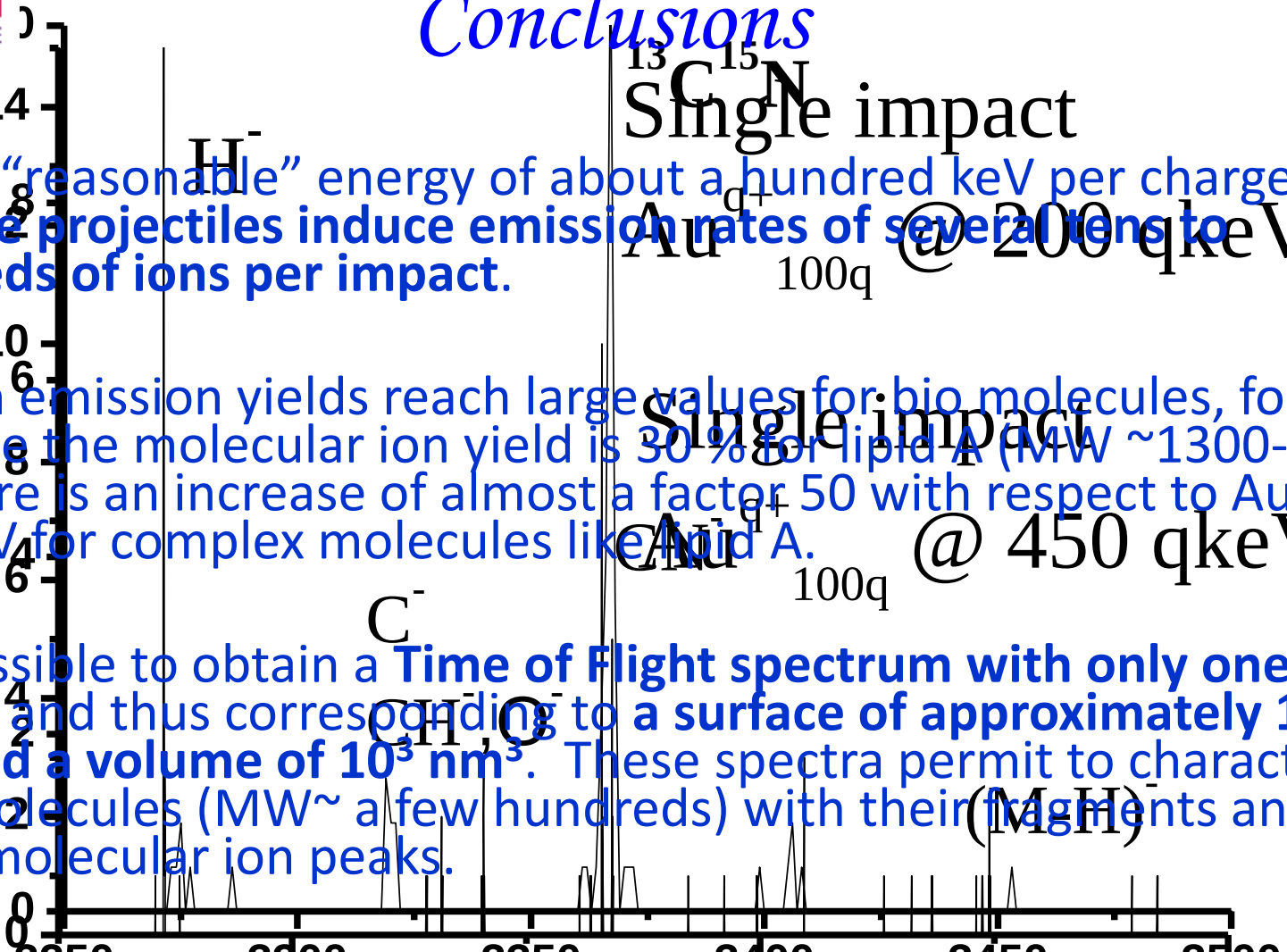
Single impact

Au^{q+} @ 200 qkeV

Single impact

Au^{q+} @ 450 qkeV

Coumestrol



The availability of massive clusters at 150 keV with the Pegasus project (Grant CHE-0750377)..and the future Andromeda Project in the MeV range opens promising prospects for probing nano-domains.

The Pegase project

project financed by NSF (Grant CHE-0750377)



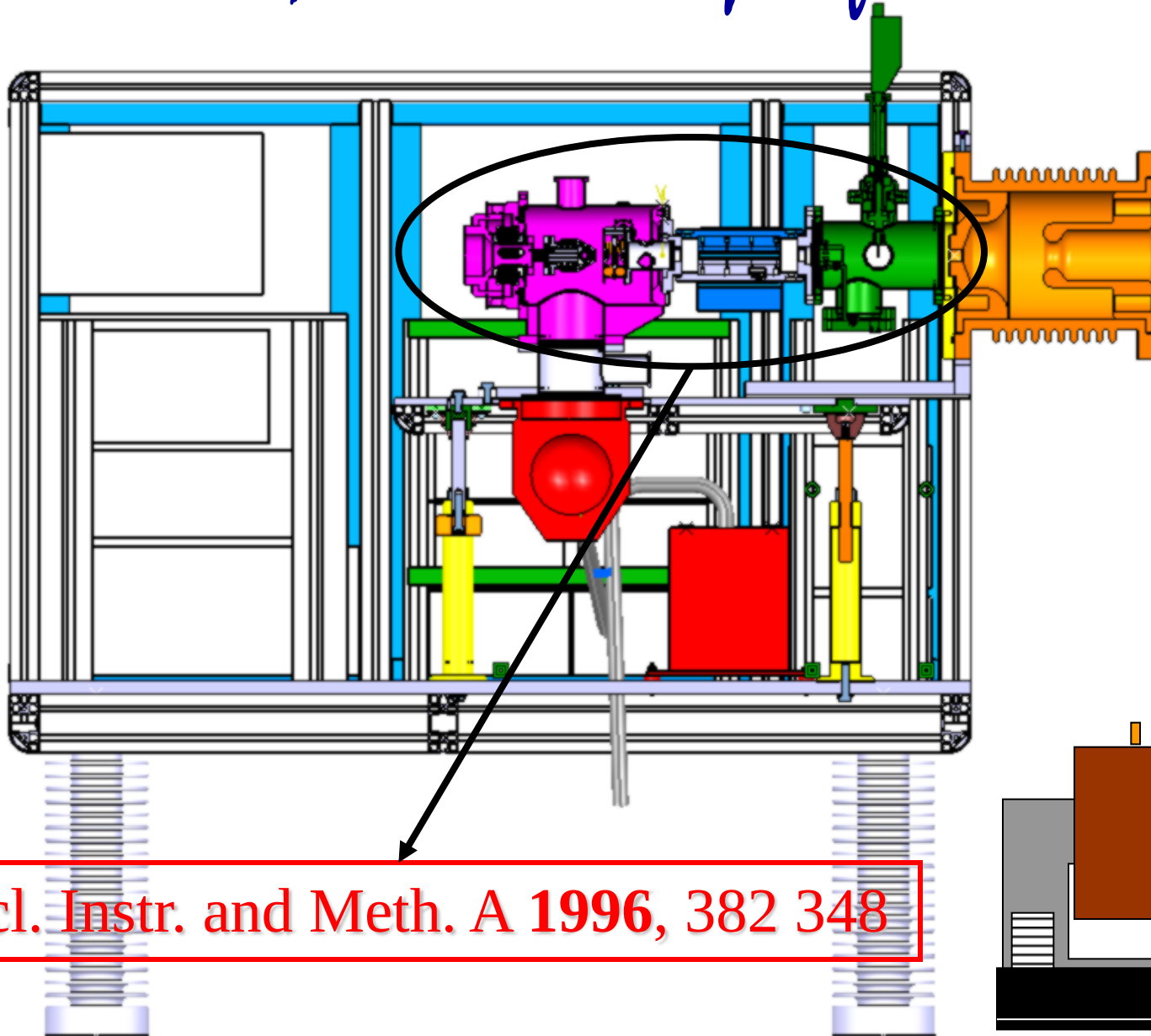
IPN Orsay

S. Della-Negra,
J. Arianer, J. Depauw,

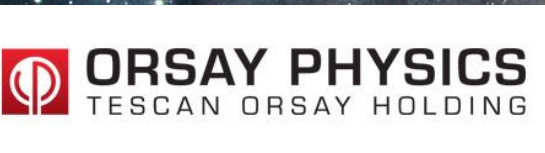
Texas A&M U

S.V. Verkhoturov, E.A. Schweikert

PEGASE: 130 kV platform

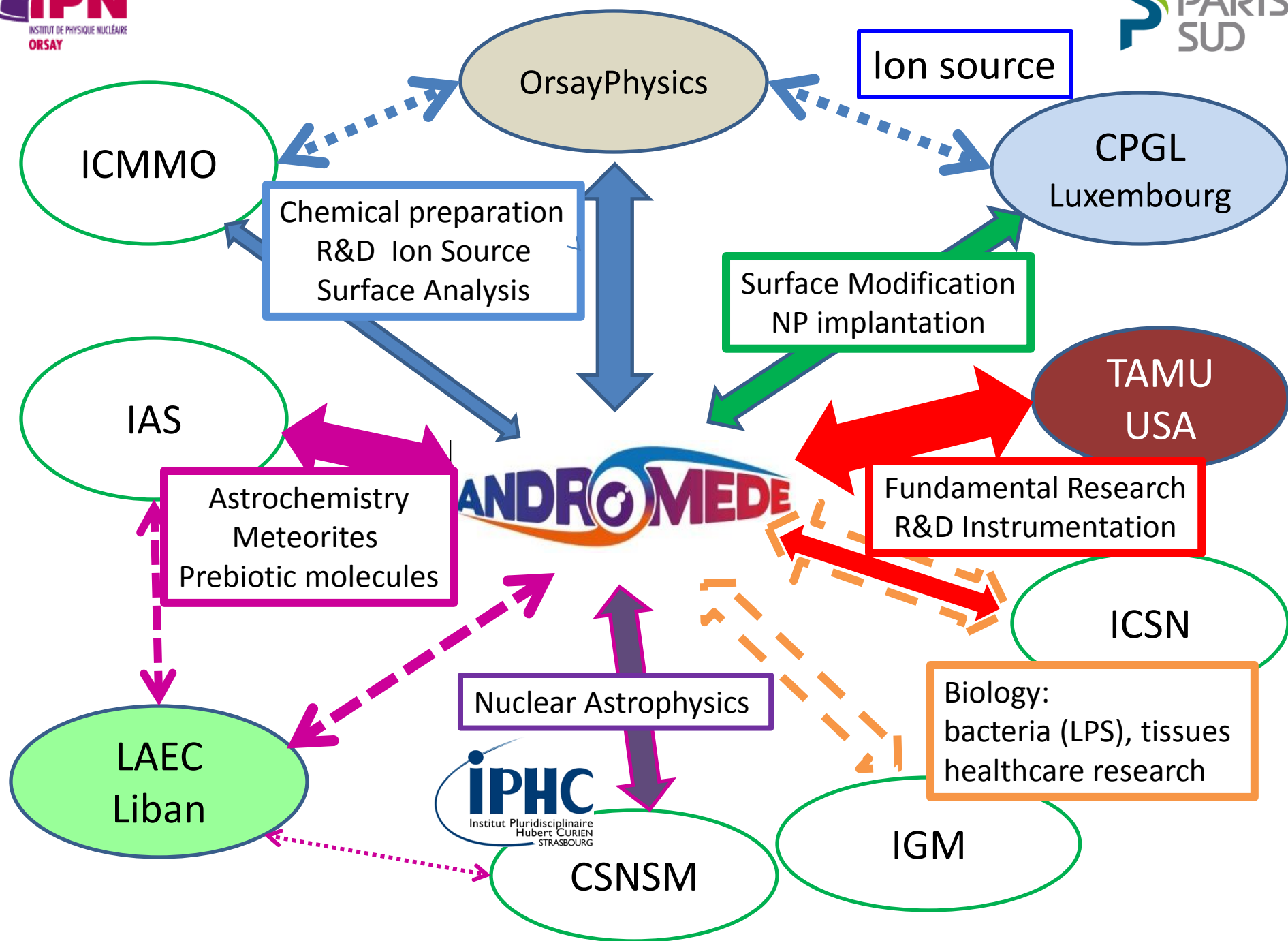


Nucl. Instr. and Meth. A **1996**, 382 348



Andromède

De la nucléosynthèse à la chimie prébiotique



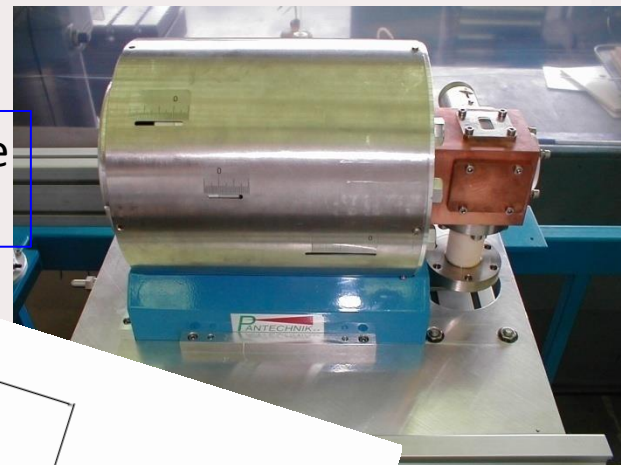
Work supported by the EQUIPEX program – Ministère de la recherche, CNRS-IN2P3 and Université Paris Sud XI (ANR-10-EQPX-23)

The goal of Andromeda is to create a new instrument for the analysis by mass spectrometry of nano-fields and objects present on a surface with a spatial resolution of $\sim$ 20 nm

Moreover this instrument will permit the surface analysis at the ambient pressure and therefore the mass spectrometry analysis of native hydrated biological surfaces. This project is a very efficient alternative to the Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS. Molecular information (mass and structure) will be obtained from the impact of a Nano-Particle accelerated in the MeV range by a 1 to 4 MV single stage electrostatic accelerator

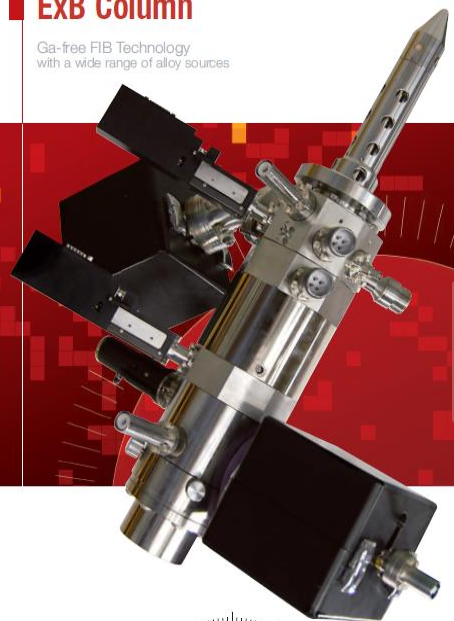
NEC 4 MV Van de Graaff Accelerator

10 GHz ECRI Source
Pantechnik



ExB Column

Ga-free FIB Technology
with a wide range of alloy sources



LMIS & NAPIS
OrsayPhysics

nuclear astrophysics
research

Cluster
MeV-SIMS
&
Material
modification

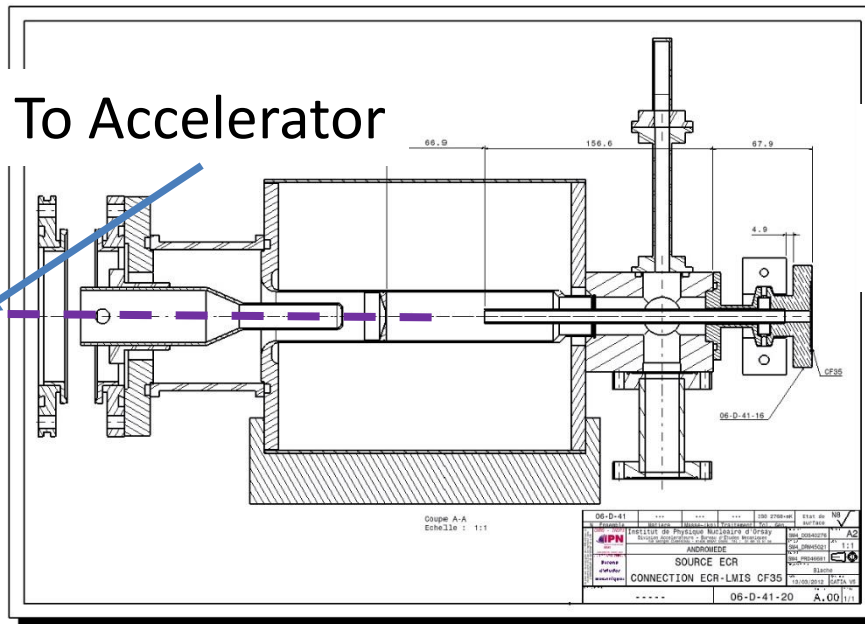
μ -IBA

Antenna/Oven

To Accelerator

Available Projectiles:
 Ar^{+1-7} , SF_5^+ , He^+ , C_{60}^{+1-3} etc.

Beam
Direction



Gas Inlet

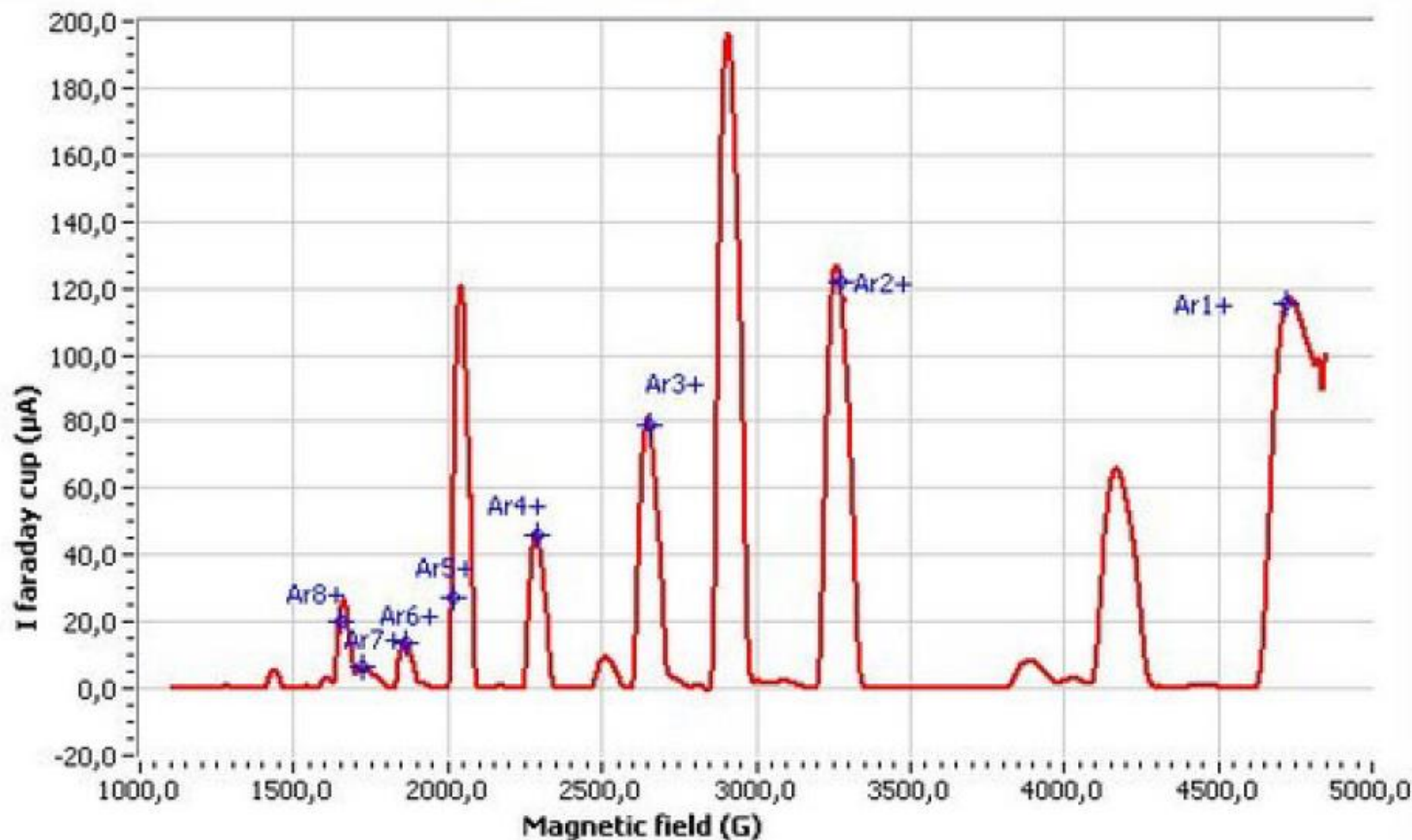


Illustration 12: Ar spectra with oxygen gas support

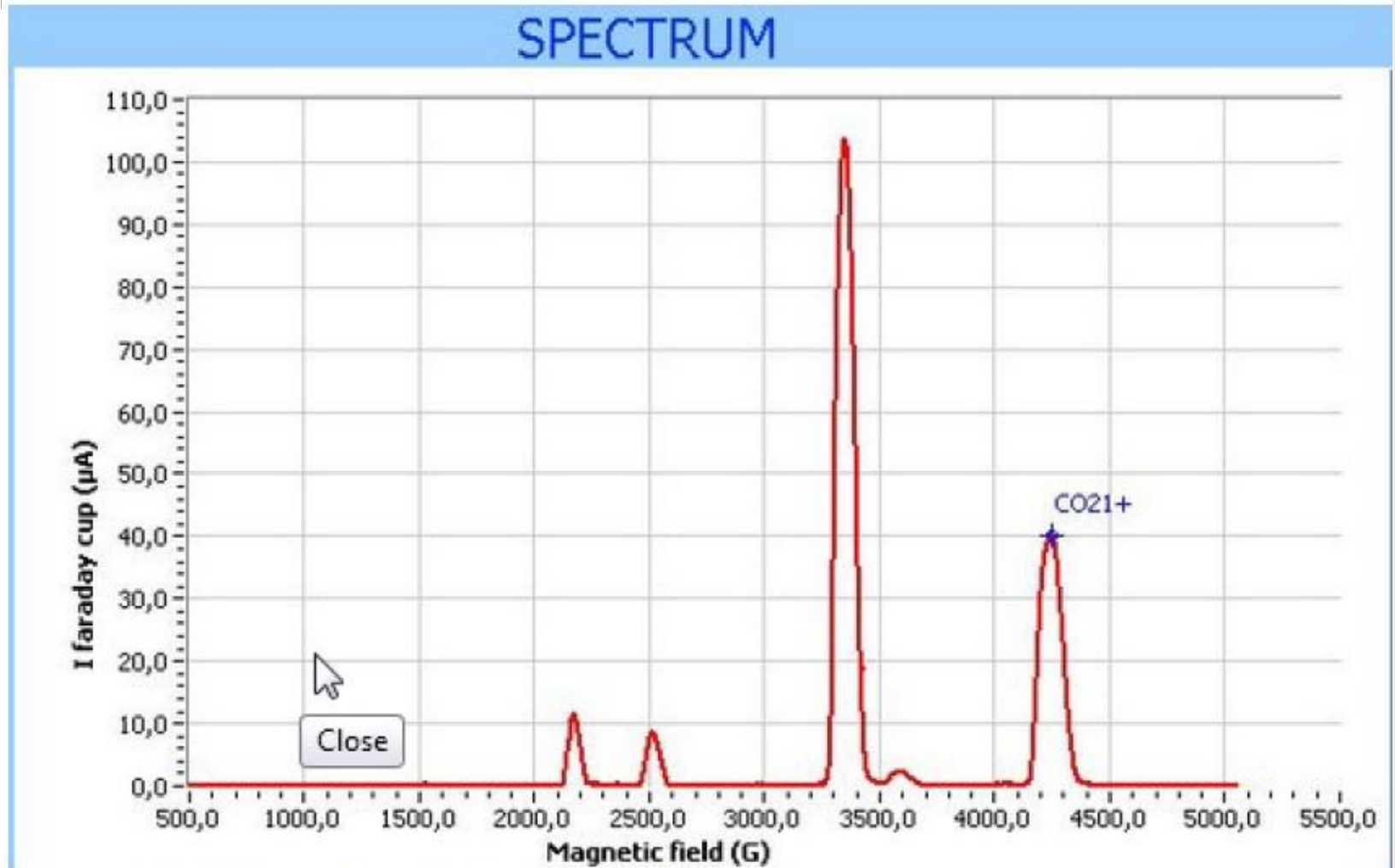


Illustration 21: CO_2^+ spectrum with flat magnetic field

Four de la source ECR Microgan

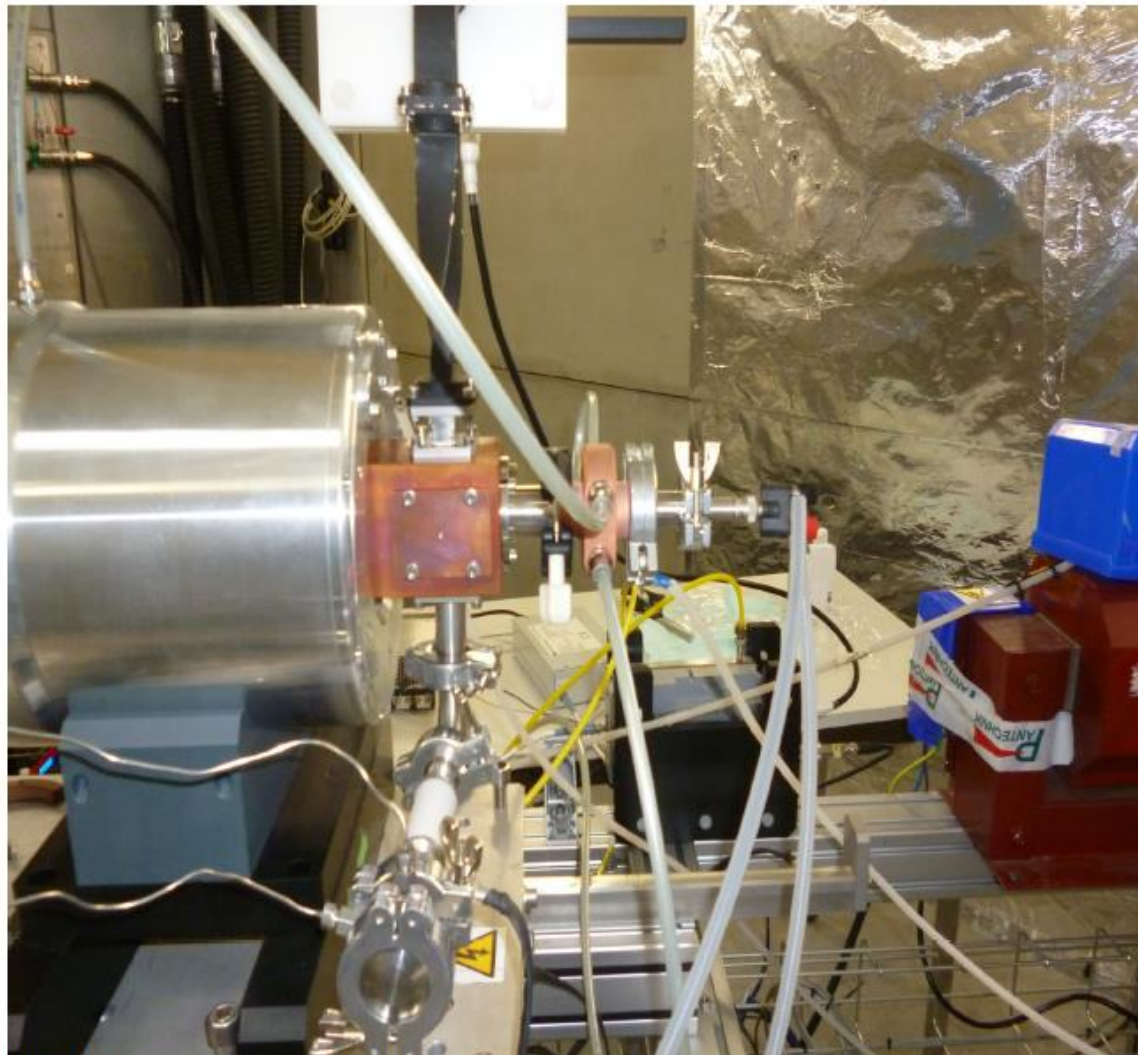
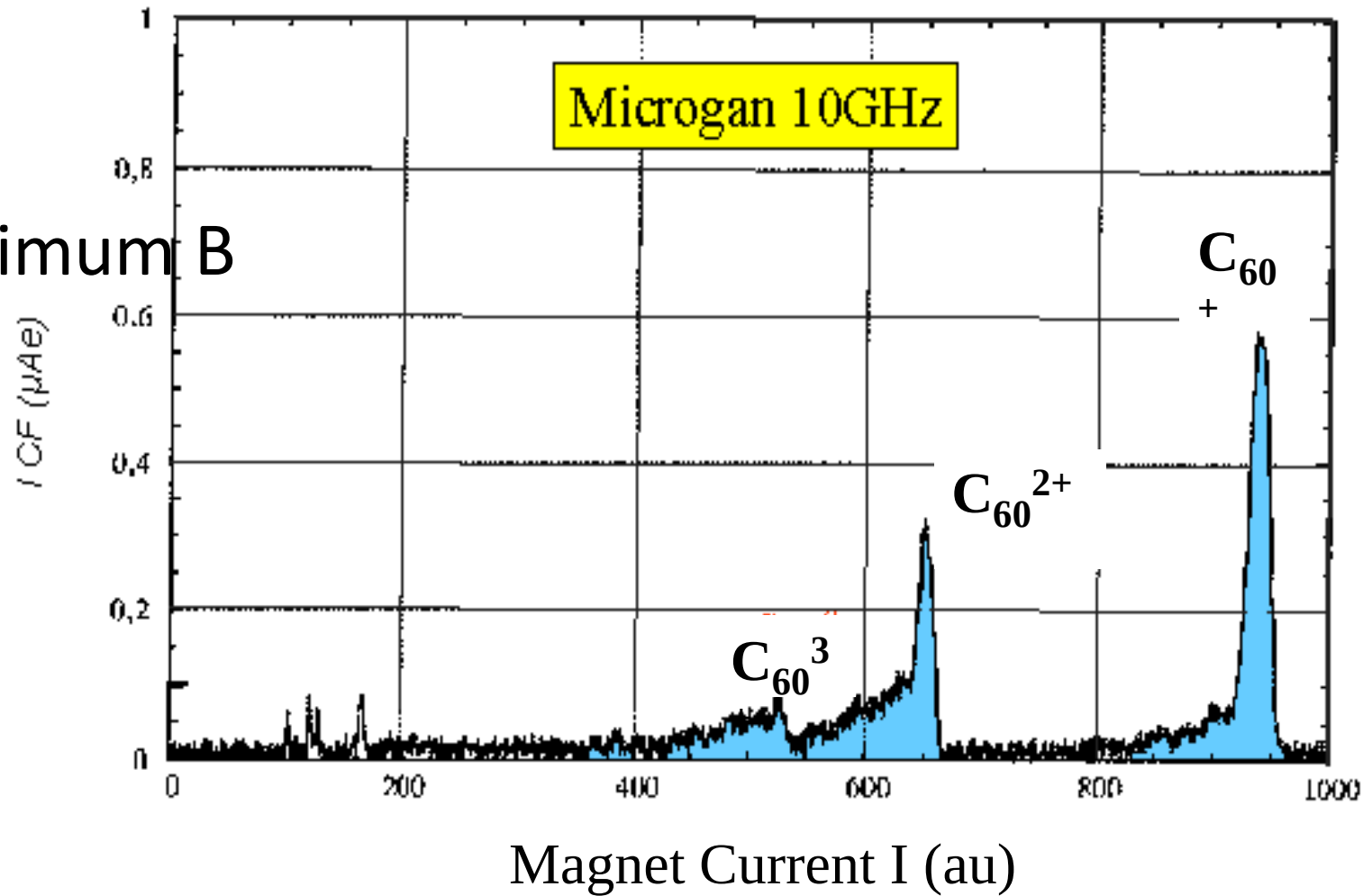


Illustration 2: Oven system with source body

Sans Minimum B



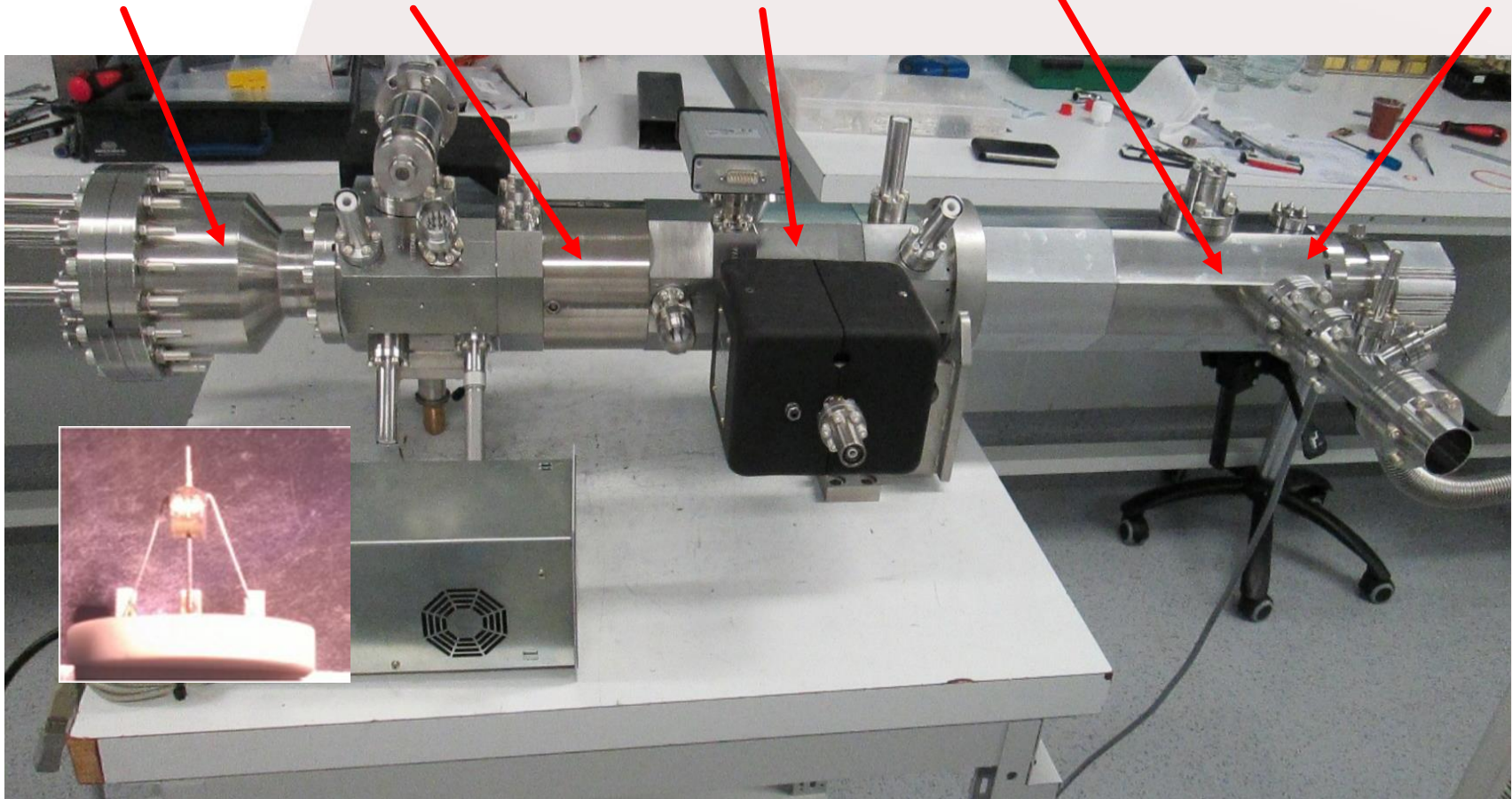
Au LMIS

Wien Filter

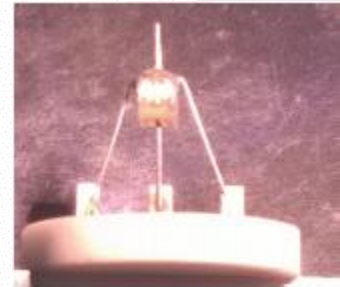
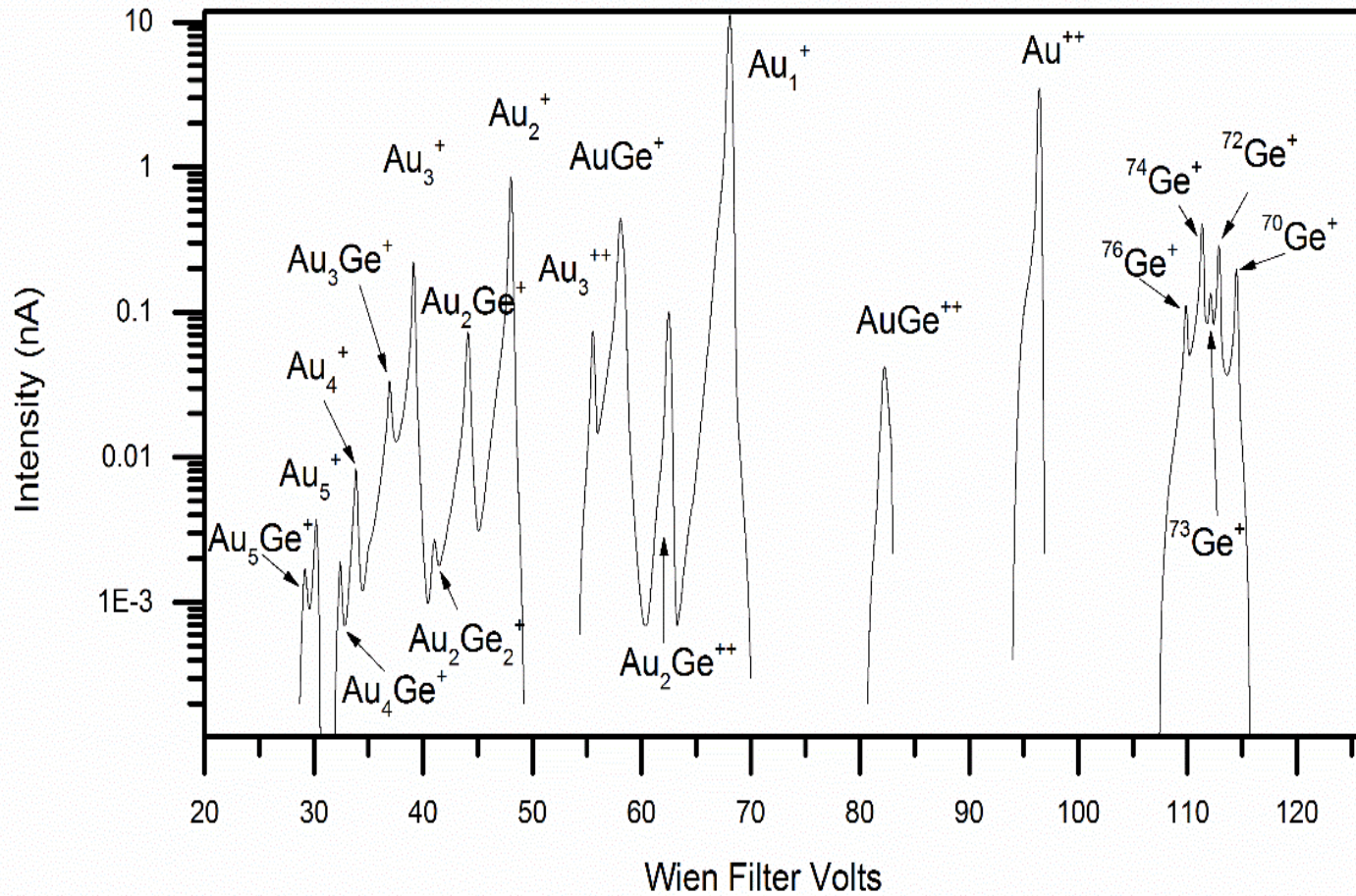
Faraday Cup

Set of Lenses

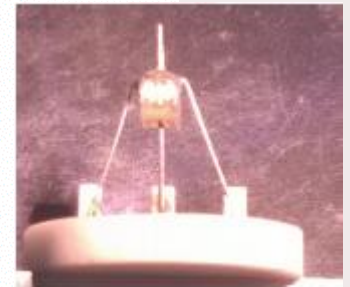
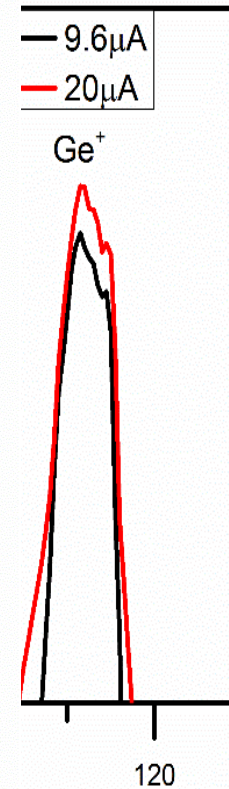
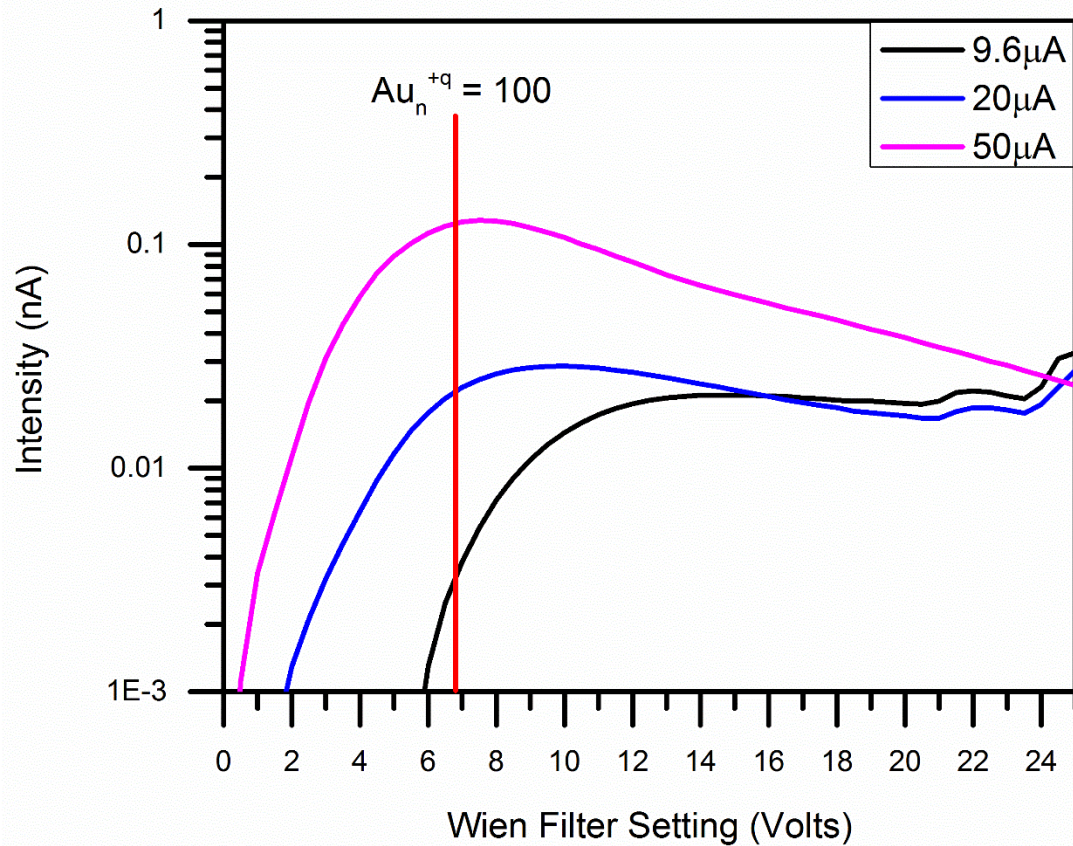
Faraday Cup



Gold Germanium Source Emission of 20 μ A with 20 μ m Mass Aperture 1.5A Magnet



Gold Nano-Particle Region 100 μ m Mass Aperture



Accélérateur, ligne de faisceau et sources d'ions

Unité mixte de recherche
CNRS-IN2P3
Université Paris-Sud 11

91406 Orsay cedex
Tél. : +33 1 69 15 73 40
Fax : +33 1 69 15 64 70
<http://ipnweb.in2p3.fr>

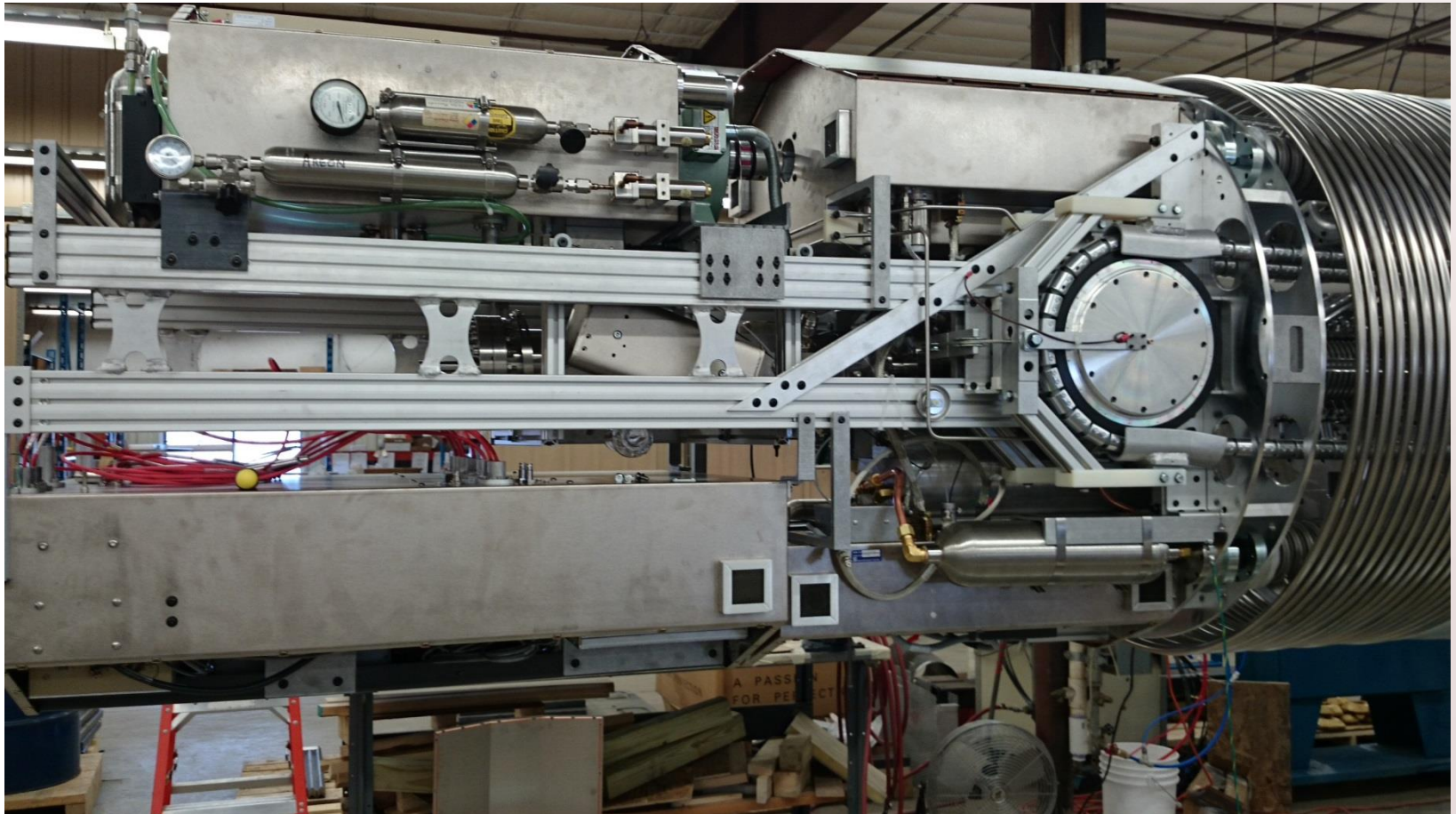


ANDROMEDE RECEPTION DE L'ACCÉLÉRATEUR CHEZ NEC



Terminal HE

ANDROMEDE RECEPTION DE L'ACCÉLÉRATEUR CHEZ NEC



Source LMIS ANDRO-NEC d'Orsay Physics TH

ANDROMEDE RECEPTION DE L'ACCÉLÉRATEUR CHEZ NEC



ANDROMÈDE PROJECT, FROM DREAM TO REALITY.

jeudi 14 avril 2016



WHY ATOMIC MEV IONS ?

1-The accelerators are available (electrostatic accelerator from 1 to 4 MV) for: IBA (MeV Ion Beam Analysis) techniques, ranging from PIXE (Particle Induced X-ray Emission) and PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission) to RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), IBIC (Ion Beam Induced Charge) and IBIL (Ion Beam Induced Luminescence). And also AMS (Accelerator Mass Spectrometry)

2-It is possible to extract MeV ions into air through a thin window.

3-A conventional scanning microprobe using a heavy ion can be used to produce MeV-SIMS maps of molecular material.

4-simultaneous PIXE, RBS and SIMS measurements can be made using the same ion beam providing complementary measurements of the sample.

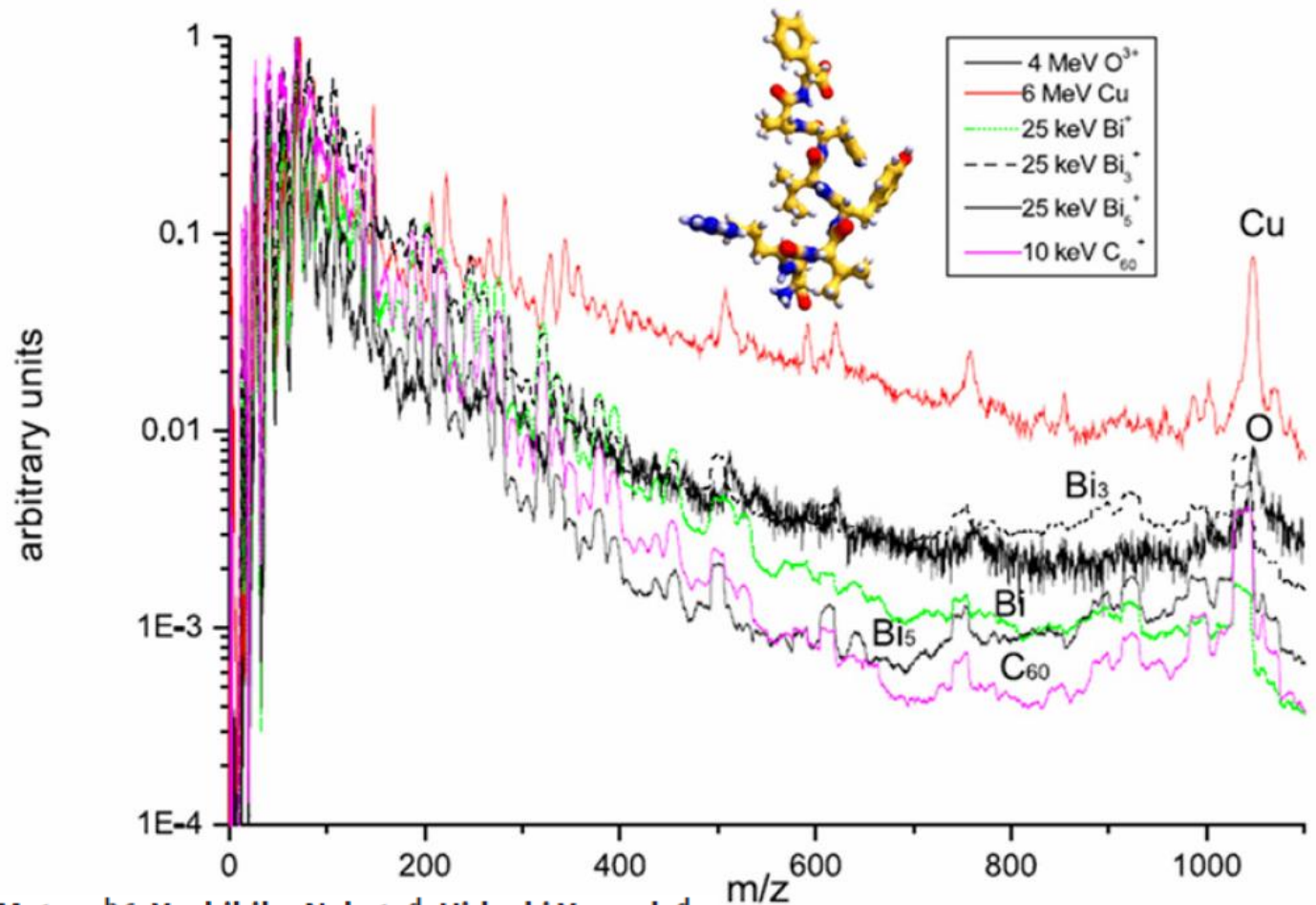
Joint IAEA-SPIRIT-Japan Technical Meeting on Development and Utilization of MeV-SIMS

IAEA
Division of Physical and Chemical Sciences
Physics Section

SIMS XVII,
Toronto

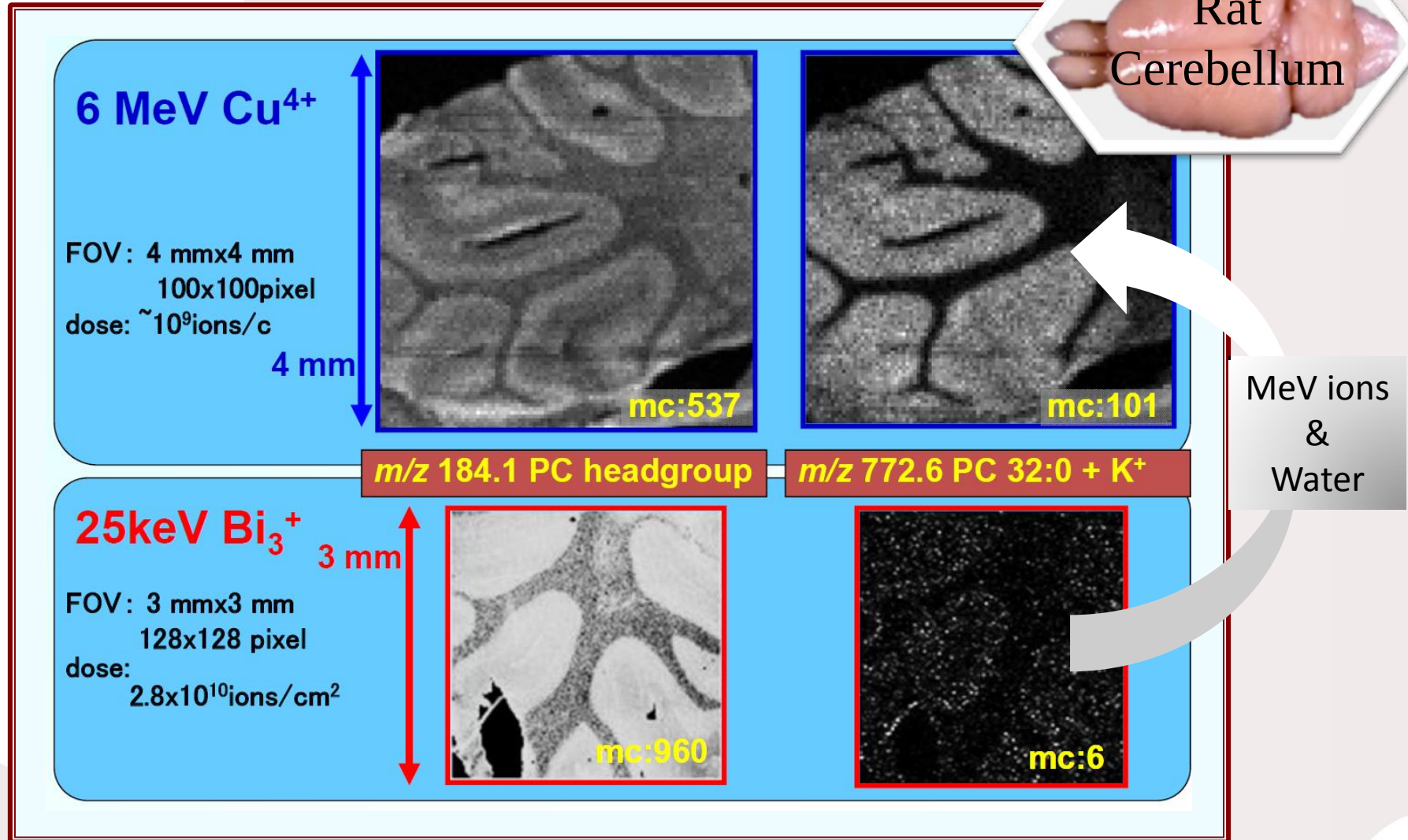
COMPARISON SIMS KEV & SIMS MEV

The Secondary Ion Mass Spectra of Angiotensin II using various primary ions and energies

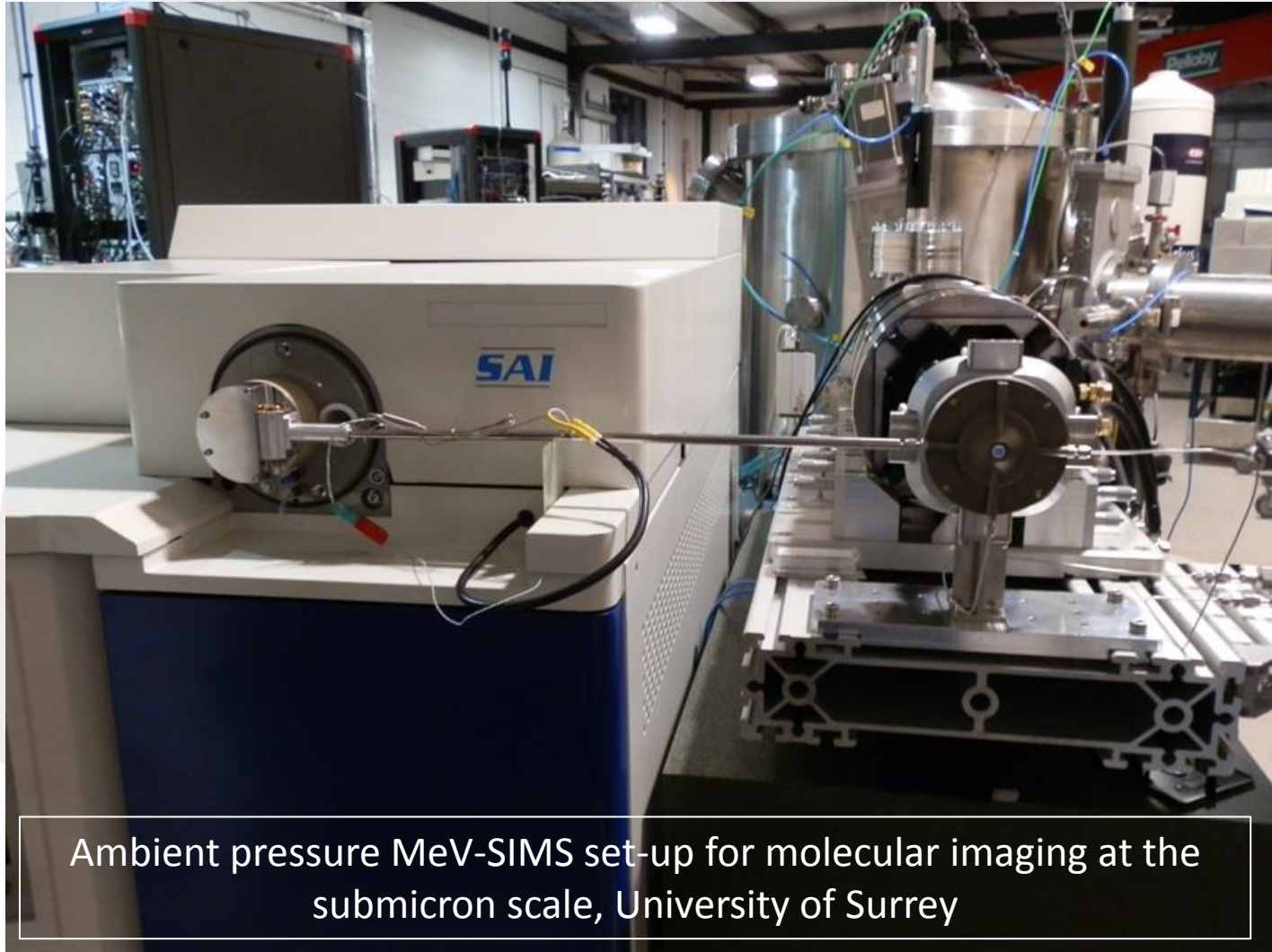


Brian N. Jones^{a*}, Jiro Matsuo^{b,c}, Yoshihiko Nakata^d, Hideaki Yamada^d,
John Watts^e, Steven Hinder^e, Vladimir Palitsin^a and Roger Webb^a

COMPARISON KEV CLUSTER-SIMS & MEV-SIMS



jeudi 14 avril 2016



<https://nucleus.iaea.org/sites/accelerators>

FORENSIC ANALYSIS AT SURREY

Dr Melanie Bailey

Department of Chemistry, University of Surrey, Guildford, UK

For fingerprint:

SIMS : high resolution imaging in situ, relative quantification, depth profiling

MeV SIMS : similar to SIMS, + in air analysis

GSR :

PIXE + MeV SIMS could give enhanced discrimination of GSR particles from different sources or for Pb-free ammunition

PIXE can solve isomeric interferences with SIMS

MeV SIMS : in air analysis is possible :

General conclusion

MeV SIMS could be useful in forensic science for applications where molecular imaging in air analysis is necessary

Deposition sequences

Fingerprint imaging

Chemical profiling of fingerprints

Gunshot residue analysis (GSR)

MJ.Bailey, B.N.Jones, S.Hinder, J.Watts, S.Bleay & R.P.Webb, Nucl. Instrum. & Meths. B, 268(11), 1929-1932, (2010)
N.J.Bright, R.P.Webb, S.Bleay, S.Hinder, N.I.Ward, J.F.Watts, K.J.Kirkby & M.J.Bailey, Anal. Chem., 84(9), 4083-4087, (2012)

Information	MALDI MS	SIMS	Ambient MS	NanoSIMS	MeV SIMS	LA-ICP-MS
Spatial resolution	10 μm	> 200 nm for organics	> 50 μm . Sub-micron in development.	50 nm	1 μm	> 100 μm
Size molecules detected	Up to ~ 150 kDa (large proteins)	Up to ~ 2 kDa (small peptides)	Up to ~ 50 kDa (medium proteins)	elemental	Up to ~ 10 kDa (large peptides)	elemental
3D ability	To be developed	Yes (5 nm depth resolution)	Potential to be developed	Yes	Potential to be developed	Some
Ambient and real time	Some (AP-MALDI)	x	✓	x	✓	x
Portable	Benchtop available	x	✓	x	x	x
Quantitative	With internal standards but difficult	Relative quantification	With internal standards	Can be with isotopic labelling	Unknown Relative Quantification	✓

G. Spoto and G. Grasso; spatially resolved mass spectrometry in the study of art and archeological objects, *Trend in Analytical Chemistry*, 2011, 30, 856-863

jeudi 14 avril 2016

High secondary ion yields are obtained with swift heavy ions in the MeV range.

MeV cluster beams are probably better

Molecular imaging has been demonstrated with μm resolution by using heavy atomic ions.

Next step MeV cluster beams

Heavy ion microprobe works at high pressure (a few tens to hundreds Pa) & permits to obtain ion imaging of tissues at the μm level. Natural matrix: the water is a good help for this analysis.

Next step : MeV nanoparticles in air without window

Simultaneous complementary analysis under vacuum or in air with μ -IBA techniques (good quality images) give elemental composition and quantitative measurements.



Commissioning : End of 2016
Operation : 2017 September

