

ポストイオン化を新機軸としたサブミクロンスケール局所同位体分析手法の開発 Development on Multi-Turn TOF-SIMS with a Femto-second Laser for Post-Ionization: First Application of OPTIMA (Osaka Post-T-Ionization MASS spectrometer) for Presolar SiCs

(個人推薦)

代表研究者	大阪大学	寺田 健太郎	Osaka University	Kentaro TERADA
協同研究者	大阪大学	豊田 岐聡	Osaka University	Michisato TOYODA
	大阪大学	河井 洋輔	Osaka University	Yosuke KAWAI

In the Earth and Planetary science, high-sensitive, high-spacial resolution and high-mass resolution mass spectrometer is indispensable. So far, Secondary Ion Mass Spectrometers (SIMSs), of which spacial resolution is 1~10 μm , have been used for isotopic measurement of individual minerals in the terrestrial/extraterrestrial rocks. However, it is known that secondary ion yield of SIMS is very low (less than 1 %) and that most of sputtered “neutral” atoms/molecules are wasted. To overcome this weakness of SIMSs, we designed and has developed the post-ionization system using high-intensity laser, which enables to ionized the neutrals after the sputtering (we call it, “post-ionization”). Here we report on our recent progresses of a development of multi-turned TOF-SIMS with a femto-second laser for post-ionization (OPTIMA: Osaka Post-T-Ionization Mass spectrometer) and also report the first application for presolar SiC grains from Murchison meteorite.

研究目的

太陽系の起源や進化を探る上で、岩石／化石試料の局所同位体測定は最も重要な分析手法の1つである。例えば岩石中のジルコン(ZrSiO_4)のアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$)のウランや鉛の同位体比はその岩石が固化してから現在までの年代(時間)を[1]、隕石中に稀に見つかるシリコンカーバイド(SiC)の炭素、ケイ素、ユーロピウムなどの同位体比は元素合成時の物理情報(天体の起源や、天体内部の温度や中性子密度)を我々に与える[2]。これまで、固体試料の感度の高い局所同位体分析法として、市販の2次イオン質量分析計(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometer)が用いられてきた。一般にSIMSの原理は、10-13kVで加速したイオン(一次イオンと呼ぶ。例えば O^- や Cs^+ など)を、固体試料のサンプル表面の数 μm から数十 μm の領域に照射し、スパッタされたイオン(2次イオンと呼ぶ)を10-13kVの電場で引き出し、その後、磁場や電場で質量分離し、最終的にコレクターでイオンを検出するシステムとなっている(例えば、[1])。しかしSIMSの場合、1次イオンビームでスパッタされた原子がイオン化する効率が約1%以下と低いことが弱点であった(すなわち、残りの99%以上の原子は中性の状態で質量分離部に運ばれることなく真空ポンプに排気されてい

た)。そこで申請者等は、従来のSIMSの弱点を克服するべく、高出力フェムト秒レーザーによる「中性原子のポストイオン化」を新機軸とした次世代の

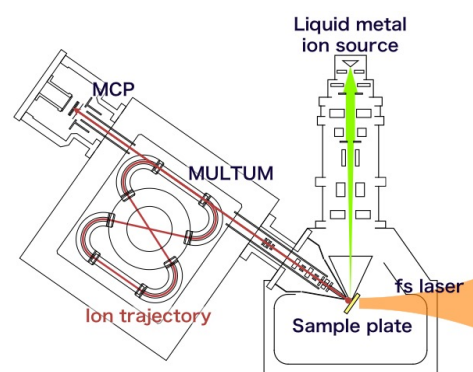


Fig. 1. Schematic view of multi-turned TOF SIMS with a femto-second laser.

SIMSの開発に取り組み、天然鉱物試料の局所同位体分析の実用化を目指した。

研究経過

まず初めに、大阪大学で開発している装置OPTIMA (Osaka Post-T-Ionization Mass spectrometer)

の概要について示す (Figure 1)。この本装置は、1次イオン源部の Focused Ion Beam (FIB)、ポストイオン化部の大強度フェムト秒レーザー、多重周回質量分離部の MULTUM (MULTi-TUrn time-of-flight Mass spectrometer)、検出部の Micro Channel Plate (MCP) から構成されている[3]。FIBはビーム径を40nmから2 μ mまで段階的に変えられる SII NanoTechnology 社の SMI3050 を採用している。Ga⁺イオンは最大加速電圧30kV、最大電流密度30 A/cm²で試料表面に照射される。このイオンビームは、パケット長1マイクロ秒のパルスビームで、周波数1 kHzで後述のフェムト秒レーザーと同期させている。

Ga⁺イオンでスパッタされた試料由来の中性の原子や分子は、Spectra Physics 社の大強度フェムト秒レーザー Solstice によってポストイオン化される(波長780nm、40フェムト秒の1パルス当たり3.5mJ)。

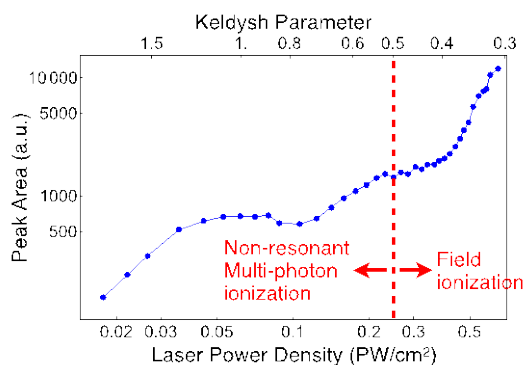


Fig.2. Correlation between Laser Power density and Secondary ion intensity. Inlet shows the mass spectra of lead

Figure 2 に、レーザーのパワー密度と、2次イオン強度(ポストイオン化しない場合の2次イオン強度で規格化)の相関を示す。ここで、イオン化の原理を示す Keldysh Parameter (KP)も併せて表記している)。2次イオン強度は、レーザーのパワー密度とともに増加するが 0.3-0.4 PW/m² (KP=0.4-0.5)あたりで一旦横ばいになり、その後、急激に増加していることがわかる。この傾向は、KP=0.5付近で、イオン化のメカニズムが非共鳴多光子吸収から、トンネルイオン化に移行したことで説明できる。増幅率自体は、サンプル直上通過時のレーザービーム径(約 ϕ 100 μ m)、拡散する中性原子のプリュームの照射位置(約300 μ mのオフセット)、Gaビーム照射とのレーザー照射の時間差(典型的には3 μ 秒)など、様々な要因で変動するが、本研究で測定条件を最適化し、増幅率10000倍(KP=0.3)となる条件の分析ルーチン確立した。

ここでプラスにイオン化された原子や分子は、阪大が開発した多重周回飛行時間型質量分離部(MULTUM)に導入される。核種を選ばずイオン化する本システムでは、ありとあらゆる種類の原子や分子の同重体イオンが多く存在する。例えば、注目しているウラン238の娘核種の²⁰⁶Pb(=205.974Da)付近

には¹⁷⁴Hf¹⁶O₂(=205.928Da)が存在するため、質量差0.054Daの違いを分解しなくてはならない。一般に飛行時間型(Time of Flight型)の質量分解能はその飛行距離が長ければ長くなるほど良くなる。阪大理学部で開発されたMULTUMの場合、一周約1.2mのイオン軌道ながら、2次イオンを「8」の字型に多重周回させることでM/ Δ M=数十万の高い質量分解能を実現できる[4]。Figure 3に、本システムのMULTUMの周回数に対する質量分解能(赤線)、2次イオン強度の透過度(青線)の変化を示す。50周回において(飛行距離60mに相当)、質量分解能M/ Δ M=20000(@FWHM)、トランスミッション40%を達成しており、市販の扇形地場型のSIMSの質量分解能(M/ Δ M=5000-9000)と比べ2倍以上の性能となっている。

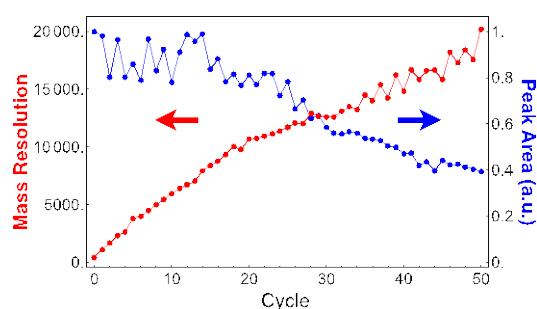


Fig. 3. Dependency of Mass resolution and transmission of MUTUM on the circulation of multi-turn Time-of-flight ion optics. At the 50 circulation (corresponds 50 m ion optics), we attained M/ Δ M of 20000 and transmission rate of 40%.

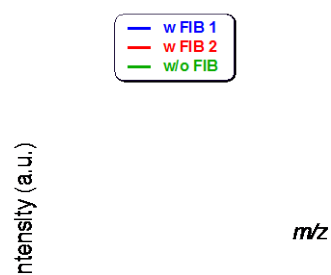


Fig. 4. Wide range mass spectra of presolar SiCs collected from Murchison meteorites. Most of peaks are systematic of this instruments (like ⁶⁹Ga, ⁷¹Ga, ⁶⁹Ga₂, and residue of atmosphere in sample chamber).

飛行時間型(ToF)のもう1つの利点は、検出器の到着時刻で核種を識別する原理のため、1台の検出器で考えられうる全ての元素を網羅して同時に測定できることである(市販の扇形磁場型の質量分析計の場合、同時に分析できる核種はコレクターの数で決

まり、せいぜい7-10元素)。Figure 4に星周塵の一種であるシリコンカーバイド(SiC)粒子のマススペクトルを示す。15-200Daの広い質量範囲の元素を同時に分析できていることがわかる。小惑星からサンプルリターンした「はやぶさ」試料や星周塵のような希少な微粒子を破壊分析する場合、できるだけ少ないサンプルロスに対し最大限の同位体情報を引き出すことが望ましい。

最終的にMCPに到達した2次イオンはイベントごとに増幅され電気パルスを生成する。これまでは電流変化を積算し質量スペクトルを取得していたがノイズまで積算するため十分なS/N比が得られなかった。そこで我々は新たに、ある数値を超えたイベント(パルス)の時刻を積算する「イオンカウンティング法」を導入し、MCPに到着したイオンの数を実測することでS/N比を劇的に改善することに成功した。これにより感度が約2桁よくなり、従来の検出感度0.1wt%が数十ppmにまで改善された[5]。

地球外物質への応用

ここまで述べて来たように、本研究により1 μ mサイズの数10~100ppmの局所分析が可能となった。そこで、隕石中に極微量に見つかる星周塵の同位体分析を試みた。一般に太陽系は誕生時に高温過程や水質変性を経験したため同位体的に極めて均質化したことが分かっている。しかしながら、1 μ mスケールの空間分解能で隕石を精査すると、太陽系形成時の同位体均質化プロセスを免れた星周塵が100ppmオーダーの存在度で発見される。これらの微粒子は、その特異な同位体比から、晩期型の赤色巨星の一種であるAGB星(Asymptotic Giant Branch Star)の周辺や、超新星爆発時のガスから凝縮した粒子と考えられており、太陽系誕生前に形成されたことからプレソーラーグレインと呼ばれる[6]。今回我々は、始原的炭素質コンドライト隕石(Murchison)から酸処理して抽出した1-2 μ mサイズのSiC粒子の炭素とケイ素の同位体分析を試みた(Figure5)。

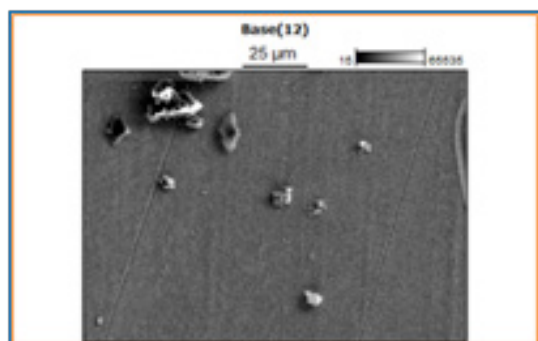


Fig. 5. Mass spectra around Si. Inlet shows high-mass resolution spectra where ^{29}Si are clearly distinguished from ^{28}SiH

正確に $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ の同位体比を算出するためには、 $^{29}\text{Si}^+$ (=28.97649Da)と $^{28}\text{SiH}^+$ (=28.98475Da)の0.08Daの質量差を分離することが必要不可欠である。そこで多重周回飛行時間型質量分離法(MULTUM)で40周回させることにより(飛行距離約52mに相当)、質量分解能15000を達成し、干渉ピークを分離した(Figure6)。

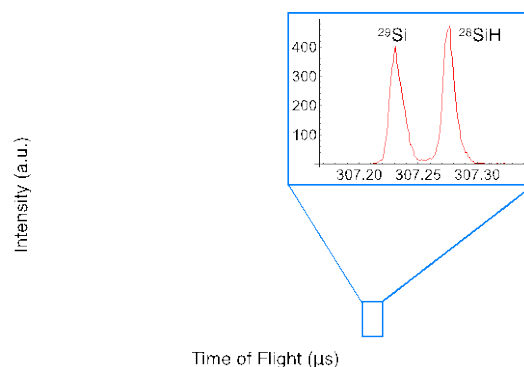


Fig. 6. Mass spectra around Si. Inlet shows high-mass resolution spectra where ^{29}Si are clearly distinguished from ^{28}SiH

これにより、一部のSiC粒子のケイ素同位体比は、太陽系の平均同位体組成と比べ、優位に重い同位体組成を示すことが明らかになった(Figure7)。また、 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比は太陽系の平均組成よりも有意に小さいことが明らかになった。元素合成の理論から予言される同位体比や、AGB星周辺の分光観測から示唆される炭素同位体の値と比較すると、今回分析したSiC粒子は、AGB星の星周ダスト起源であることが明らかになった。今後、分析感度をもう一桁向上させることができれば、微量元素であるSrやBa

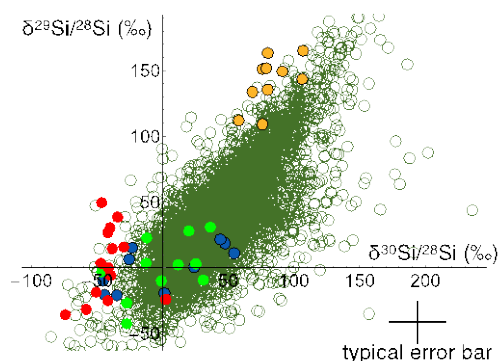


Fig. 7. Three isotope plot of silicon for SiCs. Green open plots are cited from database of presolar grains. Yellow and red symbols are observed data from KC and KI fractions in Amari et al. [13], respectively. Filled green and blue show those of terrestrial standard metal. Typical error bars are also shown.

などの重元素の同位体比分析が可能となり、AGB 星内 He 層で起こっている「遅い中性子捕獲反応 (“slow” neutron capture process)」の物理環境（温度や中性子密度）の情報をダイレクトに引き出せることから、太陽系の重元素の起源解明に迫ることができると期待される。

参考文献

- [1] Terada, K. and Sano, Y. (2012) In-situ U-Pb dating of apatite by Hiroshima-SHRIMP: Contributions to Earth and Planetary Science Mass Spectrometry, **1**, A0011.
- [2] Terada K., Itoh K., Hidaka H., Yoshida T., Iwamoto N., Aoki W. and Williams I. S. (2006) Eu isotope measurements on single SiC grains from the Murchison meteorite: A new probe of s-process conditions in parent Asymptotic Giant Branch stars, *New Astronomy Reviews* **50**, 582-586.
- [3] M. Ishihara et al.: *Surface and Interface Analysis* **42** (2010) 1598.
- [4] M. Toyoda et al.: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **60**(2012) 87.
- [5] Terada K., Kawai Y., Toyoda M., Ishihara M., Aoki J., Yabuta H., Miya K., Suwa T. and Nakamura R. Development on Multi-Turn TOF-SIMS with a Femto-second Laser for Post-Ionization: First Application of OPTIMA (Osaka Post-Ionization Mass spectrometer) for Presolar SiCs, *JPS Conference Proceedings*, **14**, 011103 (2017)
- [6] L. R. Nittler and F. Ciesla: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **54** (2016) DOI: 10.1146/annurev-astro-082214-122505

研究の発表

口頭発表 (2015 年 10 月以降)

1. サブミクロン局所同位体分析に向けたレーザーポストイオン化 SNMS の開発、河井洋輔、日本質量分析学会同位体比部会 2015、おごと温泉湯の宿 木もれび、雄琴、2015.11.25-27.
2. Development of a Secondary Neutrals Mass Spectrometer with a Laser Post-Ionization for in-situ Isotopic Analysis, Yosuke Kawai, *Cosmochemistry*

seminar at Hokudai, 北海道大, 札幌, 2015.11.3.

3. 局所 U-Pb 年代分析で拓く太陽系年代学の新展開、寺田健太郎、第 64 回質量分析学会総合討論会、ホテル阪急エキスポパーク、大阪、2016. 5. 18-20. 特別講演
4. “サイエンス”指向型マスマススペクトロメーターで拓く宇宙・地球・生命科学、寺田健太郎、豊田岐聡、平田岳史、日本地球惑星科学連合 2016 年大会、幕張メッセ国際会議場、横浜、2016. 5. 22-26. 招待講演
5. SNMS による局所 U-Pb 分析の現状、松田貴博、「惑星物質科学のフロンティア」研究会、東京大学宇宙線研究所、千葉、2017. 3. 30-31.
6. “Isotopic Analyses of Murchison SiCs with the MULTUM-SNMS”, Miya K., Terada K., Kawai Y., Matsuda T., Yabuta H., Toyoda M., Aoki J., Ishihara M. and Nakamura R., 日本学術振興会研究拠点形成事業「初期太陽系および系外惑星系における物質の起源と輸送」、Hotel Le Saint Paul, Nice, France, 2017. 2. 18-24
7. MULTUM-SNMS を用いた Murchison SiC の同位体分析、宮晃平、「プレソーラー粒子から探る星間ダストの進化と太陽系の起源」研究会、国立天文台三鷹キャンパス、東京、2016. 9. 26-27.

誌上発表

1. Terada K., Kawai Y., Toyoda M., Ishihara M., Aoki J., Yabuta H., Suwa T. and Nakamura R. Development on Multi-Turn TOF-SIMS with a Femto-second Laser for Post-Ionization: First Application to extraterrestrial materials, *LPI Contribution No. 1903*, p.1958 (2016)
2. Terada K., Kawai Y., Toyoda M., Ishihara M., Aoki J., Yabuta H., Miya K., Suwa T. and Nakamura R. Development on Multi-Turn TOF-SIMS with a Femto-second Laser for Post-Ionization: First Application of OPTIMA (Osaka Post-Ionization Mass spectrometer) for Presolar SiCs, *JPS Conference Proceedings*, **14**, 011103 (2017)