

走査型アトムプローブ法における検出イオンの相関解析

(金沢工大・化学系¹, 東大院理・地球惑星²)○谷口 昌宏¹, 西川 治¹, 山岸 皓彦²

【序】 走査型アトムプローブ (Scanning Atom Probe: SAP) とは、アトムプローブ (AP) を発展させた装置・手法であり、高電界によって電子のトンネル現象を試料表面で起こさせ、イオン化して脱離した表面原子を一つ一つ飛行時間法で質量分析する手法である。本研究は、AP 分析によって得られるデータから原子の分布情報を別な観点から抽出することを試みたので報告する。

近年 AP、SAP においては、既に多くの実績がある原子一層ごとの一次元 (深さ方向) の分布に加えて、二次元の位置感知型検出器を導入することで、深さ方向に面内の分布を加えた三次元の元素情報を分析することに興味を持たれている (3D-AP)。

通常の AP で得られるデータは、パルスで印加した電界によって蒸発した原子 (イオン) 1 個 1 個のデータが検出順に記録されたものであり、一次元のデータの場合は、データの順番が深さ方向に対応していると解釈される。二次元検出器を用いた 3D-AP の場合には、イオンの到着位置を飛来方向に対応させ、原子の試料表面での位置とみなす。

本研究では、検出シーケンスを位置情報としてではなく、イオン間の相関を現わすものとみなし、イオンの検出シーケンスにおいて、ある質量のイオンが検出される前後にどのようなイオンが検出されるかを調べた。測定対象としては、分子性化合物、層状構造を持つチタン酸化物 (レピドクロサイト型) を単層剥離した試料、などを用いた。

【実験】 **装置** 測定に用いた SAP 装置は自作のものであり、AP に引出電極の走査機構を組み込んだものである。AP では前もって試料を鋭い針状に加工しておくことで電界を試料の先端に集中させるのに対し、SAP では試料と別個に微小な引出電極を設けて接近させることによって電界を試料の突起に集中させる。これによって SAP では試料の形状に対する要請を大幅に緩和している。本研究では伝導性の小さい層状酸化物や分子性化合物を分析するためにパルスレーザーを併用した。照射したレーザー光は YAG レーザーの 2 倍波 ($\lambda = 532\text{nm}$) であり、パルス幅 5ns 以下、15mJ/shot である。このレーザー光照射によって試料表面での電界が持ち上げられ、電界蒸発が起こると考えられる。質量分析においてはこのレーザーの照射時刻を飛行時間 (TOF) の起点として分析を行った。

試料 レピドクロサイト型酸化チタンはイオン交換による単層剥離処理の後、透析と遠心分離により分散液中の余分な電解質を除去したものである。色素分子にはクリスタルヴァイオレット (CV^+ 、 $\lambda_{\text{max}} = 590\text{nm}$) 塩化物をメタノールに溶かしたものをを用いた。電解研磨したタングステン針を下地として用い、タングステン針を試料溶液・分散液に浸漬した後空気浴中で乾燥させてから SAP 装置にマウントした。

解析 検出シーケンスの解析は次のように行った。一次元 AP 分析結果のデータを順に読み込んでいき、あるイオンについてその質量を横軸にとり、そのイオンの前または後の一定個数のイオンについて、それらの質量を縦軸にとって集積する。この操作を、検出シーケンスの最初から最後まで反復してマッピングを行なった。

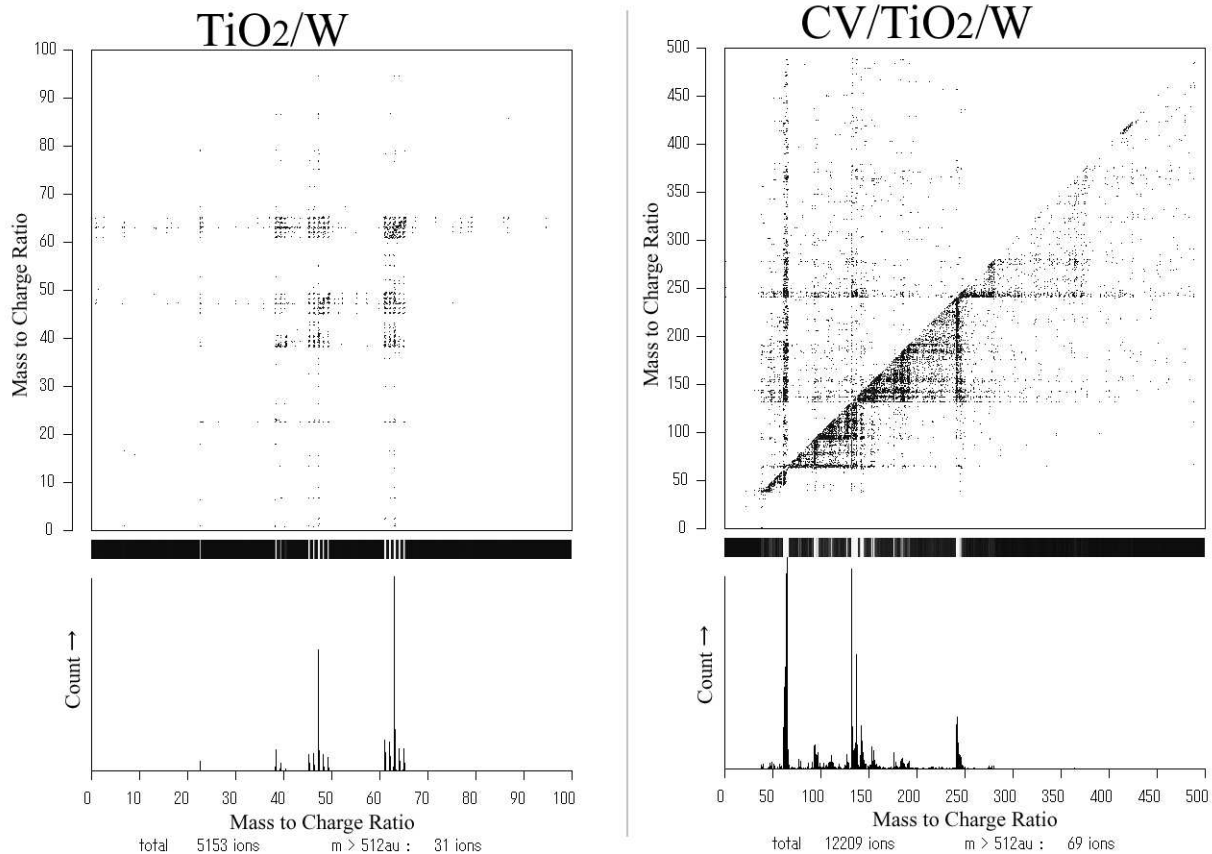


図 タングステンの上に担持した層状チタン酸化物ナノシートの質量スペクトル (左) とさらにそこにカチオン性色素を吸着させた試料の質量スペクトル (右) 質量スペクトルの上の枠の中は横軸に対応する質量のイオンが検出された際、その直前に検出された3個のイオンの分布を縦軸にマッピングしたもの。この図と同時に、直後に検出されたイオンのマッピングもできる。各イオンの検出 (脱離) がランダムであれば、この分布は左下から右上に引いた線で対称になるはずである。

【結果と考察】 実験の結果、チタン酸化物、および分子性試料の AP 質量分析ができた。金属試料の AP 分析については多くの報告がなされており、通常は単原子イオンが検出され、表面の状態がイオンの価数に反映されることがよく知られている。それに対して、共有結合を含む試料では、結晶性、分子性、いずれの場合でもクラスターイオン (分子イオン) が検出され、その場合、検出された単原子イオンデータの単純な積み重ねによる三次元再構築は不可能である。

下地のタングステンや層状酸化チタンの AP データについては、今回の結果からはイオンの相関がほとんど見出されなかった。これは検出されたイオンの順列が単純に深さ方向の位置と関連付けられることを示し、電界イオン顕微鏡による電界蒸発の観察と一致している。それに対して、色素分子 CV⁺ を含む系では、検出されるイオンの間に相関があることが見出された。これは化学構造 (分子構造) 由来の情報が検出シーケンスに含まれていることを意味すると同時に、特定イオン間の相関を考慮することが三次元再構築を行うにあたり重要であることを示唆している。CV⁺ を直接タングステンに担持した場合には CV⁺ の分子量に対応した分子イオンが検出された。一方、CV⁺ をチタン酸化物にイオン交換的に吸着させると、分子イオンのピークは消失し、同時にフラグメントの分布が変化することから、光反応が並行して起こっていることが推測される。発表においては、マスピークの帰属と他のイオンとの相関を議論する予定である。