放射線照射下における C_{60} の欠陥導入過程

坂口直史^{1,*} 阿部弘亨² 片野吉男² 鬼塚貴志² 関村直人¹

¹東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

²東京大学大学院工学系研究科原子力専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 218–222

© 2007 The Japan Institute of Metals

Defect Formation in C_{60} Molecules under Irradiations with Electrons and γ -ray

Naofumi Sakaguchi^{1,*}, Hiroaki Abe², Yoshio Katano², Takashi Onitsuka² and Naoto Sekimura¹

¹Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo, Tokyo 113–8586

²Department of Nuclear Professional School, The University of Tokyo, Tokai, Naka, Ibaraki 319–1188

Defect formation, polymerization and resulting amorphization in C_{60} under irradiations with electrons and γ -ray were studied by micro-Raman spectroscopy. In the case of electron irradiation, amorphization was induced through accumulation of defects and/or polymerization. Under the electron irradiation above 150 keV, the effect of atomic displacement was evident for amorphization. On the other hand, below 150 keV, the electronic excitation induces amorphization through polymerization. In the case of γ -ray irradiation, polymerization was mainly introduced within the experimental conditions. Although the amorphization was not detected under γ -ray irradiation, the result of Raman spectroscopy indicated that bond opening in intramolecular C–C bondings partially occurred implying the preservation of its spherical shape.

(Received October 16, 2006; Accepted December 22, 2006)

Keywords: fullerene, defect, electron irradiation, polymerization, amorphization, γ -ray irradiation

1. 背景

フラーレン¹⁾は電子デバイスや医薬品など、様々な分野への応用研究が盛んな材料の 1 つである。その中でも原子内包フラーレンは、内包原子に起因した新機能の発現が期待される上、内包原子の長期安定性が期待でき、核種の封入材や保護材として有効であると考えられる。

原子の内包手段としてはいくつかの報告例があるが、そのうち C_{60} と希ガスを高温高压条件環境においた希ガス分子の内包実験では、600 °C、300 MPa における Ar@ C_{60} や Kr@ C_{60} の合成収率は 0.3% 程度であり、非常に低い²⁾。このことは六員環の隙間のサイズ(直径約 0.25 nm)と原子半径 (Ar: 0.19 nm, Kr: 0.20 nm)からみてある程度予測可能である。これに対し、化学的開孔と閉孔を応用した手法³⁾の場合、収率は 8% 程度である。しかし数段階にわたる化学反応のため、工学的応用にあたり多量の廃棄物が発生すると考えられる。

そこで我々は、物理的手法を用い C_{60} 分子に穿孔する技術の開発を志向した。特に放射線照射によるグラファイトの破壊⁴⁾や回復⁵⁾を応用し、放射線照射によってフラーレン分子に欠陥を導入し、より平易な高温高压条件下で異種原子を内包する手法の開発を目標とする。本研究ではその基礎段階として欠陥導入技術の開発に着目し、透過型電子顕微鏡

(TEM)を用いた電子線照射実験と γ 線照射実験を C_{60} に対して行い、分子構造を顕微ラマン分光分析し、放射線照射下の C_{60} 分子の欠陥導入過程を調べることを目的とした。

2. 実験方法

試料には C_{60} のひげ状結晶であるフラーレンナノウィスカー(以下 FNW)⁶⁾および粉末状の C_{60} を使用した。FNW は C_{60} 飽和トルエン溶液とイソプロピルアルコールを用いて液-液界面析出法⁶⁾にて作製したものをを用いた。FNW と粉末状の C_{60} のラマンスペクトルが同一であることは確認済みである⁷⁾。このようにして作製した試料に対し、電子線照射および γ 線照射を室温にて行った。まず、加速電圧を 100 kV、150 kV、200 kV に設定した透過型電子顕微鏡内にて電子線照射を行った。このとき、フラックスは 1.4×10^{21} e/m² s に固定し、そして予め定めた照射量まで照射した後、電子顕微鏡から取り出し室温大気中で顕微ラマン分光測定を行った。この所作を照射量 7.6×10^{24} e/m² まで繰り返した。また、その際に照射/測定する部位を固定し、同一箇所における実験を行った。次に、 γ 線照射では粉末状の C_{60} をガラス管内に真空封入したサンプルを複数用意し、それぞれを目的の線量まで ⁶⁰Co γ 線照射装置を用いて照射した後、顕微ラマン分光測定を行った。

顕微ラマン分光測定は室温大気中で行い、レーザー強度、測定面積、測定時間等の実験パラメータを同一となるように調整した。電子線照射の試料では同一箇所を測定し、また γ

* 東京大学大学院生(Graduate Student, University of Tokyo)

線照射試料では同一形状および同一径の試料片を選定し、分光強度の比較が可能となるように設定した。

3. 実験結果

3.1 電子線照射

まず、200 kV 電子線を照射した試料のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。電子線照射後に得られたラマンスペクトルを照射量ごとに示した。非照射時および照射初期には C_{60} に特有の Ag, Hg 振動モードによるピークが観察されるが、照射量の増加と共にこれらのピーク強度は減少し最終的には消失した。一方、照射量 $4.2 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ 以上では 1390 cm^{-1} と 1594 cm^{-1} の2つの比較的にブロードなピークのみとなった。この2つのピークはアモルファスカーボンに見られる特有のピークであり⁸⁾、それぞれ D ピーク、G ピークと呼ばれる。従って、照射量 $3.4 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ と $4.2 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ の間で C_{60} からアモルファスカーボンへと変化していることがわかる。また、このスペクトル変化は以下に述べる低エネ

ルギー照射と比較して急峻であった。

次に 150 kV 電子線照射をした試料のラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。200 kV の結果と同様に C_{60} 特有のピーク強度が照射量と共に次第に減衰し、やがて照射量 $2.5 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ から $3.8 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ の間で D ピーク、G ピークが現れた。200 kV 電子線照射と比較してアモルファス化に要するフルエンスは増大した。ただし、照射量が $3.8 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ では Ag(2) ピークがわずかに残っており、 C_{60} とアモルファスカーボンが混在した状態であることがわかる。さらに、Ag(2) ピーク強度の減衰速度が小さくなっていることがわかる。

最後に 100 kV 電子線照射をした試料のラマンスペクトルを Fig. 3 に示す。照射量と共に C_{60} 特有のピーク強度が減少し、照射量 $5.0 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ から D ピーク、G ピークが現れ、照射量 $7.6 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ ではほぼアモルファスカーボンのピークのみとなった。高エネルギー電子線照射と比較してアモルファス化に要する時間は長くなった。また、照射量 $5.0 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ および $6.3 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ では Ag(2) ピークが残っ

Fig. 1 Change in Raman spectra under 200 keV electron irradiation at room temperature. The electron flux was $1.4 \times 10^{21} \text{ e/(m}^2 \cdot \text{s)}$.

Fig. 3 Change in Raman spectra under 100 keV electron irradiation at room temperature. The electron flux was $1.4 \times 10^{21} \text{ e/(m}^2 \cdot \text{s)}$.

Fig. 2 Change in Raman spectra under 150 keV electron irradiation at room temperature. The electron flux was $1.4 \times 10^{21} \text{ e/(m}^2 \cdot \text{s)}$.

Fig. 4 Change in Raman spectra under γ -ray irradiation at room temperature in air.

ており, C_{60} とアモルファスカーボンが混在していることがわかる. 他に $Ag(1)$, $Hg(1)$ ピークなども有意な強度を持ったピークとして観察され, 200 kV 電子線照射の場合と比べて終状態には大きな差異があることがわかった.

3.2 γ 線照射

γ 線照射をした試料のラマンスペクトル変化を Fig. 4 に示す. 電子線照射の結果と同様に C_{60} 特有のピーク強度が照射時間とともに減少する様子が確認された. Ag ピークに比べて Hg ピーク強度の減衰速度が小さかった. $Ag(1)$ ピーク近傍低波数側に観察されるピークは測定時に混入したノイズと考えられるが精査中である. また, 高照射試料において $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ にブロードなピークが出現した. $Ag(2)$ ピークの半値幅は明らかに広がり, $Ag(2)$ と $Hg(7)$ ピークの間に新たにピークが出現した.

4. 考 察

電子線照射試料のラマンスペクトルの結果から $Ag(2)$ ピーク位置の照射時間依存性を Fig. 5 に示す. $Ag(2)$ ピークは C_{60} のラマンスペクトルに見られる最も強いピークであり C_{60} の五員環の収縮振動に対応する⁹⁾. 200 kV 電子線照射の照射量 $1.7 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ まで, および 150 kV, 100 kV において $Ag(2)$ ピーク位置が照射量と共に低波数側へとシフトした. C_{60} の重合に伴う C_{60} 分子間距離と $Ag(2)$ ピーク位置の相関関係の報告¹⁰⁾ によれば C_{60} 分子間の重合により, $Ag(2)$ ピーク位置が低波数側へとシフトすることがわかる. これより, 電子線を照射した FNW では重合反応が生じているといえる.

また, Fig. 5 において加速電圧 200 kV では照射量 $1.7 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ 以降において高波数側へとシフトしたが, 100 kV, 150 kV ではこの傾向は見られなかった. この差異は欠陥導入過程が電子線エネルギーに依存して異なることを示している. そのために電子の阻止能を McKinley-Feshbach の式¹¹⁾ を用いて計算した. その結果を Fig. 6 に示す. ここで, はじき出しの閾エネルギーとして高配向性熱分解黒鉛 (HOPG)

の結果⁴⁾を採用した. それによると, はじき出し効果が現れるのは加速電圧 150 kV 程度であり, 100 kV でははじき出しの効果は見られず, 200 kV でははじき出し効果があることがわかる. 一方で, 電子励起とはじき出しを生じない弾性衝突の効果はエネルギーと共に単調減少し, 実験結果の傾向を説明することができない. 以上より, $Ag(2)$ ピークの高波数側へのシフトの原因は C_{60} 分子同士の結合をはじき出しにより切断し, 分子間の束縛が弱くなったことによって振動エネルギーが下がったと考えられる.

高照射試料のスペクトルは Fig. 7 に示すアモルファスカーボンのスペクトル⁸⁾と一致する. 従って, 100~200 kV 電子線で照射した FNW はアモルファス化したといえる. 同様の結論は電子回折法によっても確認した. この2つのブロードなピークは G ピーク, D ピークといわれるもので, G ピークはグラファイトの六員環の格子振動に起因する. D ピークはグラファイトの格子欠陥に起因し, 六員環の breathing mode に対応する. これは完全なグラファイトでは不活性だが, 格子欠陥などの格子の乱れによりラマン活性となる⁸⁾. 得られたアモルファスカーボンは G ピーク位置からグラファイトの微小な結晶が集まった構造と言え⁸⁾, C_{60} が sp^2 炭素の集合体であること, 黒鉛の照射誘起非晶質化研究^{4,5,12)}とも整合する.

ガウス関数でフィッティングし, アモルファスカーボンの G ピークと D ピークの位置を求めた結果を Fig. 8 に示す.

Fig. 6 Calculated stopping powers of electrons in graphite. The S_e and S_n shows the electronic and the nuclear stopping powers, respectively. Note that the nuclear stopping power is calculated for displacive collisions assuming the displacement threshold energy as 27.5 eV^{4,5)}.

Fig. 5 Fluence dependence of $Ag(2)$ peak position under electron irradiation.

Fig. 7 Raman spectra of the sample irradiated with 150 keV electrons fluence of $7.6 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ (left) and the amorphous carbon⁸⁾ (right).

Fig. 8 Fluence dependence of G and D peak positions under electron irradiation.

Fig. 9 Dose dependence of Ag(2) position under γ -ray irradiation.

G ピークは電子加速電圧によらずほぼ一定であったのに対し、D ピークには依存性がみられ、200 kV 電子照射で約 1390 cm^{-1} 、150 kV および 100 kV 照射では約 1409 cm^{-1} であった。この結果より、 C_{60} 対応ピークの消失と G、D ピークの出現から電子線照射によるアモルファス化が確認されるが、D ピーク位置の違いから、その微細構造は照射電子線のエネルギーによって異なるものと考えられる。 C_{60} の分子破壊の素過程には電子励起による結合の切断とはじき出しによる切断が考えられ、その重畳によりアモルファス化に至ることからはじき出し効果の有無が長時間照射後のアモルファスカーボンの微細構造の差の原因であると考えられる。電子励起によって結合が切断されてアモルファス化する場合は低エネルギー照射の結果に見られるように Ag(2) ピーク強度の減衰速度は小さく、アモルファス化の過程で C_{60} の形が比較的保たれていると考えられる。これに対して、はじき出しによって結合が切断されアモルファス化する場合は高エネルギー照射の結果に見られるように C_{60} の崩壊がより速やかに進み、急激にアモルファスへと変化し、その過程で C_{60} の形状は喪失しているものと考えられる。

γ 線照射試料のラマンスペクトルの Ag(2) ピーク位置の照射量依存性を Fig. 9 に示す。電子線照射試料と同様に低波

Fig. 10 Dose dependence of Ag(1), Ag(2) and Hg(8) peak intensities under γ -ray irradiation.

数側へシフトしており、 C_{60} の重合が確認された。また、Fig. 10 に Ag(1)、Ag(2)、Hg(8) のピーク強度の照射量依存性を示すが、Ag(1)、Ag(2) ピーク強度が照射量とともに減少しているのに対し、Hg(8) ピーク強度はほとんど変化しないことがわかる。ほかの Hg ピークに関しても Ag ピークに比べ、ピーク強度の減衰速度が小さい。Ag ピークはフラーレン全体の収縮振動と五員環の収縮振動に対応し、振動することによる C_{60} 全体の形状変化はない。これに対し、Hg ピークは C_{60} の炭素間結合の変角振動に対応し、振動することによって C_{60} 全体の形状が変化する⁹⁾。つまり、欠陥を有しない C_{60} があれば Ag ピークは観測され、 C_{60} 分子内の炭素間結合の一部が切れたり他の原子と結合することで C_{60} に欠陥が生じると C_{60} の形状が歪み Ag ピークは観測されなくなる。一方、Hg ピークは、 C_{60} 全体の形状が歪む振動であるため、 C_{60} にわずかな欠陥が入り形状が歪んでも観測されると考えられる。従って、 γ 線照射により C_{60} 分子の重合と、一部の炭素間結合の切断が考えられる。照射量の多いサンプルにおいて観測された $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ のブロードなピークは一次元的に重合したポリマーのラマンスペクトル¹⁰⁾に類似しており、その可能性を示唆している。また、Fig. 4 において観察された Ag(2) ピークの半値幅の広がりや、Ag(2) ピークと Hg(7) ピーク間に出現したピークは、欠陥を含有した C_{60} において対称性の崩れにより縮退が解けたことによって生じたと考えられる⁹⁾。ただし、強度の低いピークの評価が必ずしも厳密ではなく、さらにアモルファスカーボンのピークとの重複などもあり、詳細な検討は今後の課題である。

5. 結 論

C_{60} の放射線照射下安定性をラマン分光法により調べた。電子線照射によりアモルファス化することが確認された。100, 150 kV 電子線照射では、電子励起による結合の切断の反応が起こることにより、アモルファス化した。200 kV 電子線照射では、電子励起とはじき出しによる切断反応が生じ

アモルファス化した。また、 γ 線照射による C_{60} のポリマー化が確認された。100 kV 電子線照射量 $3.8 \times 10^{24} \text{ e/m}^2$ および γ 線照射量 1062 kGy においては C_{60} のかご型分子構造を比較的保ち、かつ一部に欠陥を有する構造となっていると考えられる。

本研究の遂行に当たりご助力いただいた東京大学大学院工学系研究科原子力専攻 岩井岳夫助手と尾亦孝男技術職員にこの場を借りて感謝いたします。

文 献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature* **318**(1985) 162.
- 2) M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jimenez-Vazquez, R. Shimshi and A. Khong: *Science* **271**(1996) 1693.
- 3) K. Komatsu, M. Murata and Y. Murata: *Science* **307**(2005) 238.
- 4) H. Abe, H. Naramoto and C. Kinoshita: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **373**(1995) 383.
- 5) H. Abe, H. Naramoto, A. Iwase and C. Kinoshita: *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **127/128**(1997) 681.
- 6) K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi and M. Kuwabara: *J. Mater. Res.* **17**(2002) 83.
- 7) H. Nakao, H. Abe, T. Fukui and N. Sekimura: 私信(2006).
- 8) A. C. Ferrari and J. Robertson: *Phys. Rev. B* **61**(1999) 14095.
- 9) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund: *J Raman Spec.* **27**(1996) 351.
- 10) A. M. Rao, P. C. Eklund, J.-L. Hodeau, L. Marques and M. Nunez-Regueiro: *Phys. Rev. B* **55**(1997) 4766.
- 11) W. A. McKinley Jr. and H. Feshbach: *Phys. Rev.* **74**(1948) 1759.
- 12) K. Niwase: *Phys. Rev. B* **52**(1995) 15785.

1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E.