- 7) 松尾ほか, 大工試季報 投稿中
8) P.L. Walker, Jr., C.R. Kinney, and D.O. Baumbach, J. Chimie Physique 58, 86 (1961)

- 9) 竹内, 工化, 68, 1032 (1965)
10) R.E. Nightingale, "Nuclear Graphite" p.39, Academic Press (1962)

照射黒鉛の焼鈍過程における常磁性共鳴吸収

湯郷成美*・都竹卓郎*

(昭和43年6月25日受理)

Paramagnetic Resonance Absorption in Annealing Process of Radiation-Damaged Graphite

Shigemi Yugo and Takuro Tsuzuku

The Physical Science Laboratories, Nihon University
at Narashino, Narashinodai, Funabashi, Chiba-ken

An ESR study has been made of the isothermal annealing of radiation damage in a reactor-grade polycrystalline graphite after fast neutron bombardment at room temperature to total dose of 5.8×10^{20} nvt. The absorption found for the specimens annealed below 950°C is concluded to be due to the unpaired electrons which as pointed out by Mrozowski are localized to the radiation-induced defects. On the other hand, for those annealed above 1450°C the Pauli-McClure type paramagnetism due to conduction carriers takes main part in ESR, while the localized spin centers still participate to some extent. In the annealing range between 1000°C and 1400°C no absorption signals have been observed, which is likely due not to the complete extinction of spin species but to the extreme broadening of line originating from some structural reasons.

1. はし が き

照射黒鉛の欠陥構造を調べる有力な研究手段の一つとして電子スピン共鳴 (ESR) がある。

Müller¹⁾は $10^{17} \sim 10^{18}$ nvt という比較的少量の中性子照射をうけた黒鉛単結晶についてこの種の研究を行なった結果, 常磁性スピンの担い手は Hennig と Hove²⁾ がいうようなイオン化した knocked-on atoms ではなく, むしろ Wagoner³⁾ により観測された黒鉛の charge carriers であると主張した。一方 Mrozowski⁴⁾ は多結晶の照射試料について, 吸収強度と g 値の温度依存性をしらべ, 局在型のスピンと非局在スピンとが混在していることを示した。同様な解析は水島⁵⁾ によってさらに照射量の高い試料についても試みられている。最近, Harker 等⁶⁾ は, 照射量に対する ESR 吸収強度と, X 線回折から決定した基底面間隔との挙動の対応関係をくわしく解析し, スピン中心は主として局在型であるとする Mrozowski の立場を支持している。

我々は 10^{20} nvt 以上というきわめて高い照射をうけた黒鉛に段階的に焼鈍処理を加え, その欠陥状態の推移を ESR によって調べてみた。これは単に放射線損傷の

研究というだけではなく, ほとんど無秩序に配列した炭素原子の集団が黒鉛的規則性を連続的に回復してゆく過程 — 有機物から出発するのではなく, 純粋な炭素の "黒鉛化" — のモデル実験としても重要な意味がある。

2. 実験方法および試料

使用したマイクロ波分光計の波長は 3 cm, 空洞共振器中のモードは TE_{102} , 変調磁場は 100 kG である。測定は $77^\circ \sim 400^\circ\text{K}$ の雰囲気温度で行なった。

温度制御には液体窒素デューワー中にヒーターを投入し, その放熱により沸騰する窒素ガスを空洞共振器の石英二重管に導く方法をとったが, なお共振器中の Q はほとんど変化しなかった。また, マイクロ波の入力電力は一定とし, 飽和のないところで測定した。試料は東海電極製の原子炉用黒鉛に, 米国 Hanford の材料試験炉で 5.6×10^{20} nvt の中性子照射を与えたもので, 表皮効果の影響を除くため充分細かく粉碎したのち, $200^\circ \sim 2000^\circ\text{C}$ 間の 15 段階において, 各 30 分の真空焼鈍処理を行なった。測定には, パイレックス管に試料を封入後 200°C で充分ガス出しを行ない真空封じしたものと, パラフィン中に分散したものを適宜使用した。 g 値および吸収

* 日本大学理工系習志野校舎物理学教室 (千葉県船橋市習志野台)

強度は DPPH との比較測定により決定した。

3. 実験結果

焼鈍処理による g -値、吸収強度及びライン巾の変化を Fig. 1 に示す。この結果を、焼鈍温度（以後、A.T. と略記）に対して、大きく次のように仕分けすることが出来る。

Fig. 1 Variation of the g -value, intensity and line width with annealing temperature.

1) A.T. < 1000°C

g -因子は自由スピン値の近辺に停留するが、吸収強度は A.T. と共に急激に減少する。

またはじめ数 Gauss 程度であったライン巾は 900°C ~ 1000°C 間で著しい増加傾向を示す。

2) 1000°C < A.T. < 1450°C

真空中での測定ではスペクトルは全く観測されなかった。これは恐らくライン巾の極端な broadening によるもので、スピン自体の消滅とは考えられない。

3) A.T. > 1450°C

1450°C でスペクトルは再び現われるが、 g -値は以前より増加して 2.008 程度となる。吸収強度は次第に飽和して、A.T. 1700°C 以上では一定値に収束する。ライン巾は A.T. と共に下がるが、15 G 程度の値に、level-off するように見うけられる。

Figs. 2, 3 に上記の各パラメータと零曲気温度 (T)

との関係を示す。A.T. < 1000°C (Fig. 2) の領域では g -値、ライン巾共に温度依存性を持たないが、吸収強度は $1/T$ に対してかなり良い直線性を示す。しかし、A.T. が 1000°C 近辺になると Curie 則からのずれがわずかながら認められた。A.T. > 1400°C (Fig. 3) の領域における g -値、ライン巾は温度の上昇と共に減少するが吸収強度は零曲気温度に対してほとんど依存性を示さない。

Fig. 2 Variation of the para magnetic susceptibility, g -value and line width with ambient temperature. (A.T. < 1000°C)

Fig. 3 Variation of the para magnetic susceptibility, g -value and line width with ambient temperature. (A.T. > 1000°C)

Fig. 4 は代表的な吸収スペクトルの微分曲線であるが、この場合も A.T. = 1000°C を境にして Lorentz 型から Gauss 型になり、対称性もくずれて Dysonian 図型に移行している。最後にパラフィン分散試料の測定値はほとんど真空中測定のもので変わらないが、A.T. = 1080°C の試料でスペクトルの復活するものもあった。

4. 考 察

この試料の X 線回折による解析が稲垣等⁷⁾により行なわれたが、基底面間隔は未焼鈍試料の場合の 3.5 Å 以上

Fig. 4 ESR spectrum of damaged graphite with annealing temperature (600° and 1950°C A.T.)

という大きな値から次第に減少し、A.T. = 1600°C では 3.365 Å という照射前の値まで回復する。また(110)ラインは A.T. = 1000°C 附近から現われ、A.T. = 1600°C ではほとんどの3次元回折線が出揃う。これらの事実と我々の測定結果とを見比べると、まず焼鈍にともなう U_0 と吸収強度の減少は一意に対応している。これは Harker 達のいうように interstitial atoms の回復と、それらに附随するスピン中心の減少を意味するものである。

一方、X線の方で3次元構造を取り始める A.T. = 1000°C 附近から、スピン共鳴のスペクトルの broadening が起る。これは結晶の層面配列の影響がスピン中心に効き始めるためと考えられ、極めて興味ある現象ということが出来よう。なお一般にこの領域では、外的条件に対して試料自体が敏感になるとも考えられる。A.T. 1600°C 以上ではX線的には照射による損傷は全く回復したとみなされるにもかかわらず、ESRの側ではライン巾や g 値に変化が見られ、ミクロな立場から見た回復はまだ完結していないことを暗示している。一方、スピンの性状をチェックする意味で雰囲気温度依存性を検てみると、A.T. < 1000°C (Fig. 2) では、吸収強度(常磁性磁化率)はほぼ Curie 則に従う一方、 g 値およびライン巾がほとんど温度依存性を示さないことから、この領域での共鳴吸収の主役は損傷欠陥に附随した局在型スピンとみなされる。これに対して A.T. > 1000°C (Fig. 3) の領域では、スピンの性質は全く一変する。吸収強度は焼鈍が進むとほとんど雰囲気温度に対する依存性を示さなくなるのに代って、 g 値とライン巾に負の勾配が現われる。

これらの傾向は、Fig. 4 の Dysonian 図形とも関連して、共鳴吸収の主因が伝導電子による Pauli 常磁性に移行したことを示唆するもので、黒鉛に対する McClure⁸⁾ の理論とも定性的には符合する。ここではそのような非局在スピンと、残存欠陥に附随する局在スピンの混在し、いわゆる motional narrowing を通して単一の吸収線を与えているのである。パラフィン分散試料を用いたのは粒子間の電荷移動の可能性を封ずることにあったが、真空中の測定結果とさしてかわらず格別の知見は得られなかった。

5. む す び

以上、照射欠陥の回復に伴う黒鉛の構造変化を、ESR によって調べてきたが、ここに見られた一連の現象が有機物の炭化および黒鉛化の過程と酷似していることはたいへん興味深い。

最後に本実験に終始協力していただいた東京電気精機 K. K. の福井常則氏に厚く感謝します。

文 献

- 1) K. A. Müller : Phys. Rev. **123**, 5 (1961) p 1550
- 2) G. R. Hehnig and J. E. Hove : Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, **7**, (1956) p 472
- 3) G. Wagoner : Phys. Rev. **118**, 3 (1960) p 647
- 4) S. Mrozowski : Carbon **3**, (1965) p 305
- 5) 水島三知 : 第4回炭素材料に関する夏季セミナー (1966) p 76
- 6) H. Harker and J. B. Horsley : Phil Mag. **16** (1967) p 23
- 7) 稲垣道夫 : 私信
- 8) J. W. McClure and L. B. Smith : Proceeding of the Fifth carbon conference (Pergamon Press Vol 2, 1962) p 3