

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 35 (1962)

Heft: VII-VIII

Artikel: Spin-Resonanz in neutronenbestrahlten Einkristallen von Graphit

Autor: Müller, K.A.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113290>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Spin-Resonanz in neutronenbestrahlten Einkristallen von Graphit

von **K. A. Müller**

Battelle Memorial Institute, Genf, Schweiz

(12. II. 1962)

Inhaltsverzeichnis

Summary	617
I. Einleitung	619
II. Die elektronischen Eigenschaften des Graphits	620
III. Theorie der Elektronenspin-Resonanz von beweglichen Ladungsträgern	626
IV. Durchführung der Experimente	630
V. Der Asymmetrie-Parameter	633
VI. Der g -Faktor	635
VII. Die Linienbreiten	638
VIII. Die Intensität	640
IX. Vergleich mit anderen elektronischen Messungen	642
X. Vergleich mit strukturellen Arbeiten	645
XI. Ein Modell der Fangstellen in strahlungsgeschädigtem Graphit	646
XII. Schluss	650
XIII. Literaturverzeichnis	650

Summary. In the present paper an investigation of the conduction carrier spin resonance line of single crystals of graphite irradiated up to doses of 4.9×10^{19} nvt thermal neutron flux at room temperature and to 3.9×10^{20} nvt at 300°C is discussed in detail. The line shows the characteristic Dysonian shape. The resonance line observed in polycrystalline samples irradiated at 20°C to a maximum dose of 8×10^{20} nvt has been compared to that found with single crystals from which it becomes apparent that both have the same origin.

The asymmetry parameter A/B was found to be slightly anisotropic in the un-irradiated single crystals. This anisotropy having a ratio of 1.5 decreases upon irradiation. For doses of 5×10^{19} nvt A/B reaches the Bloembergen limit of slow diffusion.

The g -value for a magnetic field orientation parallel to the graphite c -axes decreases monotonically as a function of the irradiation and approaches the free g -value from the positive side. From this it is concluded that the Fermi level in graphite is lowered into the valence band; i.e. acceptors or electron traps are produced by the neutron irradiation. This is in agreement with the conclusions of others deduced from electrical, Hall effect, and susceptibility measurements. It is

pointed out that the Elliott theory for the g -shift in good conductors cannot be applied in the case of graphite to estimate the position of the Fermi level because the spin orbit coupling constant is comparable to the mean energy of the carriers. This explains the marked anisotropy of the g -value. A special theory for graphite which takes into account the known band structure is needed.

The line width was also found to be anisotropic. In unirradiated graphite when H is parallel to the c -axes the width was found to be larger by a factor of 1.5 as compared to that in the direction perpendicular to it. This implies an incomplete motional narrowing in the mobile carriers spin resonance at least for $H \parallel c$ and is ascribed to the large spread in g -values of the carriers for this orientation. With irradiation the anisotropy as well as the width decreases as the hole concentration grows. The change in line width as a function of irradiation and temperature is interpreted as due to a change in the spin lattice relaxation time T_1 which is caused by carrier scattering via the spin-orbit interaction. On cooling the line width for a crystal irradiated up to 5×10^{18} nvt narrowed only slightly. Taking into account the small decrease in the g_{\parallel} -value, this can be understood if the mean free path of the carriers is determined by scattering at neutral damage centers in the crystal.

The intensity of the resonance as a function of room temperature irradiation shows a marked increase. From the change in the intensity at zero dose, a trap production rate of 30 per nvt per cm^3 is computed. This value compares favourably with that obtained by others from relative electrical and susceptibility measurements on polycrystalline material and recent Hall effect measurements on pyrolytic graphites.

The room temperature trap production rate has been compared to the number of displaced atoms as is estimated from the electron transmission microscopy pictures of BOLLMANN. A maximum value of one trap per displaced carbon atom is estimated which is compared to the value of 2 assumed by others and based on the point defect model. Our smaller ratio of traps per displaced carbon atom is discussed in terms of an amorphous region model for neutron irradiated graphite. In this model regions of amorphous carbon atoms are thought to be formed in the graphite by the energy released by ionised primary or secondary carbon atoms. These traps would be formed by broken bonds within the amorphous regions. The larger number of displaced carbon atoms per nvt estimated from the electron transmission microscopy pictures compared to the one obtained by others based on energy considerations and neutron diffraction measurements is understandable. The formation of the amorphous state requires less energy per atom than the formation of true vacancy-interstitial pairs, upon whose creation the investigations mentioned earlier were based.

The annealing of the traps formed has been studied with single crystals irradiated at room temperature. At 300°C only 1/13 of the trap concentration formed at 20°C is present. The recrystallization of the amorphous regions is therefore expected to take place at about 200°C unless the irradiation reaches the critical dose of 5×10^{20} nvt where the amorphous regions become so dense that they overlap. If the irradiation dose is sufficiently lower than the critical dose, the annealing rate does not depend on the dosage as is demonstrated by the nearly identical relative annealing rates of two single crystals which were irradiated up to 1×10^{19} nvt and 4.9×10^{19} nvt at room temperature.

Radiation annealing has been observed with single crystals irradiated at 300°C . A trap concentration was found which is lower by a factor of 10 than that which would have been found had the crystals been irradiated at 20°C and then annealed at 300°C . During high temperature irradiation an amorphous region recrystallizes before a neighbouring one which would hinder it is formed.

The annealing of the spin resonance line of polycrystalline material irradiated by HENNIG and HOVE with doses comparable to the critical one is discussed in terms of the present model. For these doses annealing at 1500°C yields a trap concentration which is reduced to a fraction of the initial value in agreement with the lattice restoration found by BACON with X-ray analysis.

I. Einleitung

Ein Modell der Strahlungsschädigung im Graphit wurde vor einiger Zeit von HENNIG und HOVE¹⁾ vorgeschlagen, welches alle damals bekannten Messungen an neutronenbestrahltem Graphit, wie etwa Messungen der Gitterkonstanten, der elektrischen Leitfähigkeit und des Hall-Effektes, berücksichtigte. Das Modell beruhte teilweise auf der Interpretation einer Elektronenspin-Resonanzlinie, die in polykristallinem bestrahltem Material gefunden worden war. Die Intensität dieser Linie vergrößert sich in Funktion der Bestrahlung monoton. Die Linie wurde paramagnetischen Kohlenstoffzentren zugeschrieben. Nun berichtete kürzlich WAGONER²⁾ über seine Elektronenspin-Resonanzuntersuchung an unbestrahlten Einkristallen von Graphit, bei der er ebenfalls eine Linie fand. Er wies nach, dass diese Linie von den Leitungsladungsträgern, das heisst Elektronen und Defekt-Elektronen, herrührt. Wir dachten, es sei deshalb von Wert, zu untersuchen, wie sich diese Linie in Funktion der Bestrahlungsdosis verhalte.

Im Verlauf unserer Untersuchung zeigte es sich, dass die Linie im neutronenbestrahlten Graphit von beweglichen Defekt-Elektronen herrührt³⁾. Sie bestätigt somit die Erzeugung von Fangstellen durch die Bestrahlung, wie sie H. & H. in ihrem Modell benützten und auf die KINCHIN⁴⁾ schon früher auf Grund des Hall-Effektes hinwies. Die von uns aus der Intensität berechnete Anzahl der Fangstellen stimmt quantitativ annehmbar mit derjenigen überein, die H. & H. auf Grund elektrischer Messungen erhielten. Damit kann jedoch die Interpretation der Resonanzlinie, welche H. & H. gaben, nicht aufrechterhalten werden. Im weiteren fanden wir, dass die Spin-Gitter-Relaxationszeit werde durch die Streuung der Leitungsladungsträger im Gitter verursacht und nicht durch Verunreinigungen wie WAGONER annahm.

In ihrem Modell der Strahlungsschädigung nahmen H. & H. an, dass im wesentlichen einzelne Gitterfehler bei kleinen Strahlungsdosen gebildet werden. Nun hat kürzlich BOLLMANN⁵⁾ bei einer Elektronen-Transmissions-Mikroskopie-Untersuchung schon bei Dosen von 10^{19} nvt im Dunkelfeld-Verfahren in den Gitterebenen Fehler bis zu 60 Å Durchmesser gefunden. Wir haben die mittels Elektronenspin-Resonanz feststellbare Anzahl der gebildeten Ladungsträger mit der Anzahl der verschobenen Kohlenstoffatome verglichen, die man aus den Aufnahmen

von BOLLMANN abschätzt. Es zeigt sich, dass die letztere Anzahl eher höher liegt, das heisst, man erhält im Mittel pro verschobenes Kohlenstoffatom höchstens einen neugebildeten Ladungsträger. In Verbindung mit der kürzlichen umfangreichen Arbeit von KLEIN⁶⁾ über elektrische und galvanomagnetische Messungen an pyrolytischem Graphit wird eine Deutung der durch das Bombardement verursachten Fangstellen gegeben. Diese werden Gitterfehlern zugeschrieben, bei welchen das Graphitgitter zufolge der Bestrahlung in den amorphen Zustand übergegangen ist (thermal spikes). Die isochronal aufgenommenen Ausheilkurven der Fangstellen von, bei Zimmertemperatur, unterkritisch bestrahlten Einkristallen stützen das vorgeschlagene Modell. Mit Hilfe der Ausheilkurven konnte an bei 300° C bestrahlten Kristallen eindeutig sogenanntes Strahlungsausheilen der Fangstellen nachgewiesen werden.

II. Die elektronischen Eigenschaften des Graphits

Der Graphit besteht aus hexagonalen Ebenen, die im Idealfall in der Sequenz ABAB übereinandergestapelt sind (siehe Fig. 1). Die schwarz gekennzeichneten Atome haben somit Nachbarn in der nächsten Ebene, die weiss gezeichneten sind über- und unterhalb der Mitte der Sechsecke gelegen. Jedes Kohlenstoffatom hat vier Valenzelektronen. In den Ebenen ist das C-Atom durch sp^2 -Hybriden gebunden. Die dafür benötigten drei Elektronen gehen starke kovalente σ -Bindungen mit den nächsten Nachbarn ein. Dies ist aus der kurzen Nächsten-Nachbar-Distanz von 1,42 Å ersichtlich. Senkrecht zu den Ebenen befindet sich das vierte überzählige Elektron in einer $2p \cdot \pi$ -Bahn. Die einzelnen Ebenen sind nur sehr lose gebunden. Ihr Abstand beträgt $c_0/2 = 3,36$ Å und ist damit relativ gross. Die starke mechanische und elektrische Anisotropie des Graphits wird damit verständlich. Die Leitfähigkeit in Richtung der c -Achse wurde bei Einkristallen zu $\sigma_c = 2 \cdot 10^2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ und parallel der Graphit-Ebenen $\sigma_a = 2,5 \cdot 10^4 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ bestimmt^{6) 7)}. Das Verhältnis σ_a/σ_c ist somit 1:130. Weiter kommt zum Beispiel bei mechanischer Reibung, wegen der losen Bindung, ein Aufrollen der einzelnen Ebenen zustande, welche mit den guten Schmier-Eigenschaften des Graphits zusammenhängt⁸⁾.

Die elektronische Leitung erfolgt im Graphit durch die π -Elektronen. WALLACE⁹⁾ war der erste, der Berechnungen zu einem Bändermodell durchführte. Er beschränkte sich zuerst auf eine Gitterebene, das heisst den zweidimensionalen Fall, und berücksichtigte die Wechselwirkungsenergie γ_0 zwischen nächsten Nachbarn A und B (tight binding approximation). Die theoretischen Werte wurden von verschiedenen Autoren auf 1–3 eV geschätzt¹⁰⁾. Das Ergebnis war, dass das Valenz- und das Leitungsband sich an den Ecken der Brillouin-Zone berühren. Diese ist

ein Sechseck oder ein Rhombus mit Winkeln von 60° und 120° ¹¹⁾. Der Graphit stellt somit in dieser Näherung einen Halbleiter mit verschwindender Aktivierungsenergie dar. Bei $T = 0$ sollte keine Leitung stattfinden. Die σ -Bänder sind vom in Frage kommenden zweifach entarteten π -Band genügend entfernt, so dass sie in dieser Näherung nicht berücksichtigt werden müssen.

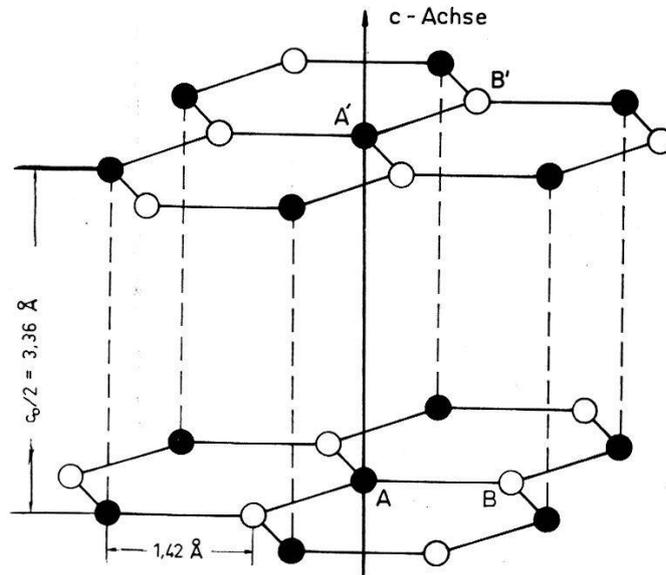


Fig. 1

Anordnung der Kohlenstoffatome im Graphitgitter

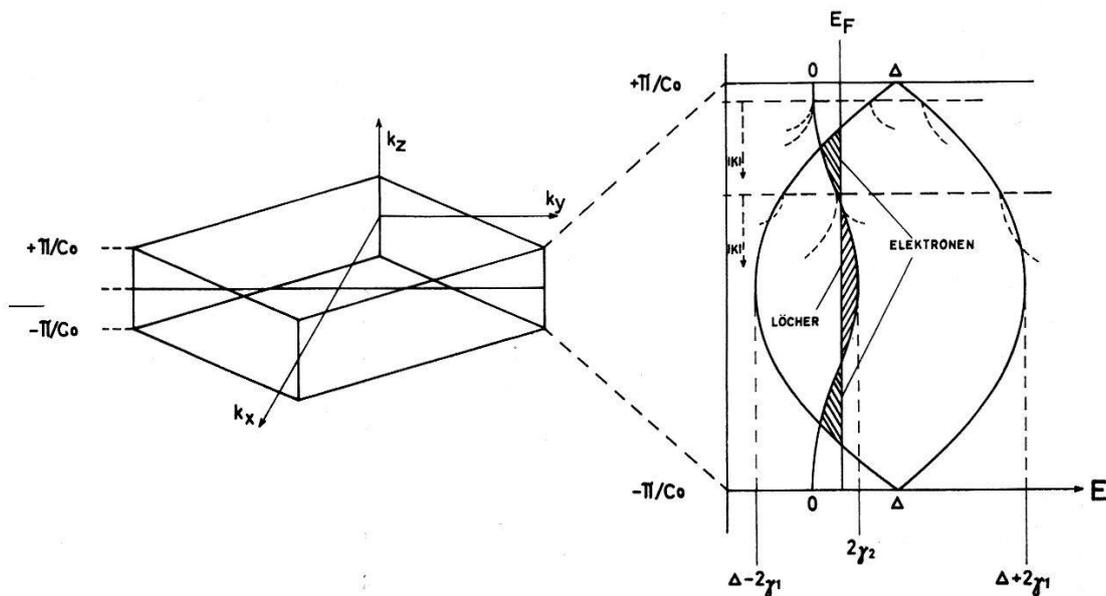


Fig. 2

Die rhomboedrische erste Brillouin-Zone von Graphit und der Verlauf der Energiebänder längs einer z -Kante der Zone nach SLONCZEWSKI und WEISS¹¹⁾ und BARRIOL¹⁰⁾.

WALLACE erweiterte dann das Modell für den dreidimensionalen Fall. Die erste reduzierte Brillouin-Zone ist ein gerades Prisma mit den oben erwähnten sechseckigen oder rhomboedrischen Basisflächen, die in der xy -Ebene liegen soll (siehe Fig. 2). Da im dreidimensionalen Fall nicht zwei Atome A, B , sondern vier A, B, A', B' , in der Einheitszelle vorhanden sind, erhält man zwei zweifach entartete π -Bänder. Diese sind nun längs den Kanten parallel der z -Richtung der Prismen entartet. Je zwei gehören dem Leitungs- und je zwei andere dem Valenzband an. WALLACE zeigte weiter, dass die Wechselwirkung γ_1 zwischen zwei nächsten Nachbarn AA' aus zwei benachbarten Ebenen zu einer Aufspaltung $4\gamma_1$ eines der beiden zweifach entarteten Bänder in der Mitte der Kante, das heißt für $k_z = 0$, führt, jedoch an den oberen und unteren Ecken, das heißt bei $k_z = \pm \pi/c_0$, die vierfache Entartung bestehen bleibt. γ_1 wurde theoretisch auf 0,1–0,3 eV geschätzt. WALLACE sagte mit seinem Modell die Leitfähigkeitsverhältnisse σ_a/σ_c bei 300°K voraus, wie wir sie hier angegeben haben.

Für die Transportphänomene sind im Bändermodell wegen der Entartung nur die unmittelbare Umgebung der Ecken bzw. Kanten der Brillouin-Zone von Bedeutung. Nach WALLACE wurde, um eine Information über die Aufhebung der Entartung zu erhalten, eine ganze Reihe von Arbeiten unternommen, welche die Wechselwirkung zu weiter entfernten Atomen berücksichtigten. Wegen der schwer abzuschätzenden Näherungen, die unbefriedigend waren, wurde ein neuer Weg eingeschlagen: Die Topologie der Bänder für $k_z, k_y \sim 0$ wurde auf Grund gruppentheoretischer Studien unter Verwendung einer minimalen Anzahl Konstanten festgelegt. SLONCZEWSKI und WEISS¹¹⁾ gingen von einer zweidimensionalen gruppentheoretischen Studie aus, bei der sie die schwache Wechselwirkung der in den nächsten Ebenen liegenden Atome mittels Störungsrechnung berücksichtigten und so zu einem dreidimensionalen Modell gelangten (SW-Modell). In diesem Modell wurden die Konstanten γ_n der Wechselwirkung zwischen den Atomen, wie wir sie vorher teilweise beschrieben, so weit als möglich beibehalten; sie können aber auch auf Grund der Experimente direkt festgelegt werden. So beschreibt der Quotient γ_1/γ_0^2 die effektiven Massen in den Gitter-Ebenen. Beim SW-Modell sind nun die zwei zweifach entarteten π -Bänder, auf die wir weiter oben schon hinwiesen, um einen Betrag Δ von ungefähr 0,01 eV, der vom Unterschied zwischen den A - und B -Atomen im Gitter herrührt, gegeneinander verschoben (siehe Fig. 2). Das eine zweifache π -Band ist in der Mitte der Kante, $k_z = 0$, wie vorher um den Betrag $4\gamma_1$ aufgespalten. Das energetisch tiefer gelegene Band ist für $k_x, k_y \neq 0$ -Werte hyperbolisch zu tieferen Werten gekrümmt (Valenzband), das obere (leere) hyperbolisch nach höheren Energie-Werten (Leitungsband). Das andere doppelte Band

bleibt für $k_x = k_y = 0$ zweifach entartet, variiert jedoch in der Energie in Funktion des Wellenzahl-Vektors k_z cosinusförmig um $\gamma_2 \sim 0,01$ eV, was von der Wechselwirkung zwischen B - und B -Atomen aus über-nächsten Ebenen herrührt. Für $k_x, k_y \neq 0$ wird die Entartung aufgehoben. Das eine (fast gefüllte) Band weist ebenfalls eine hyperbolische Krümmung zu tieferen Werten auf (Valenzband), das andere eine solche zu höheren Werten (Leitungsband). Aus der cosinusförmigen Funktion der entarteten Flächen längs k_z für $k_x, k_y = 0$ ergibt sich ein Gleichgewicht von Elektronen und Defekt-Elektronen selbst bei $T = 0$. Dies bedeutet, dass sich die Bänder um einen Betrag von $2\gamma_2$ überlappen, wobei aus der Gleichgewichtsbedingung folgt, dass sich die Fermi-Energie zwischen den überlappenden Bändern befinden muss. Im \mathbf{k} -Raum erhält man in erster Näherung für die Fermi-Fläche Rotationsellipsoide längs der z -Richtung der Kanten sowohl für die Elektronen als auch für die Defekt-Elektronen. Das Achsenverhältnis dieser Ellipsoide wurde theoretisch auf 1:10–15 geschätzt¹²⁾. Die Durchdringung der Ellipsoide geschieht jedoch nicht in einem Punkte, sondern in einer relativ komplizierten Figur¹¹⁾ trigonaler Symmetrie. Das Ausmass der Abweichung ist durch den Parameter γ_3 gegeben, der von der Wechselwirkung zwischen B - und B' -Atomen herrührt und von der Grössenordnung 0,1–0,3 eV ist¹³⁾. Demzufolge muss man eher von einer Verteilung als von diskreten effektiven Massen sprechen.

Das SW-Modell hat sich als sehr fruchtbar erwiesen. SHOENBERG¹⁴⁾ hat erstmals den de-Haas-van-Alphen-Effekt an Graphit gemessen, wobei er für die effektive Masse der Elektronen für $H \parallel c$ $0,03 m_0$ und $0,07 m_0$ für die Löcher erhielt. J. W. McCLURE¹²⁾ gelang es mit dem SW-Modell die de-Haas-van-Alphen-Messungen zu analysieren. Er erhielt für den Wert γ_0^2/γ_1 25 eV, für $2\gamma_2 \approx 0,03$ eV und für $\Delta = 0,025$ eV: Die Konzentrationen der Majoritäts-Elektronen und Defekt-Elektronen entsprachen sich ungefähr. Für das Verhältnis der effektiven Massen parallel und senkrecht der c -Achse für beide Arten von Ladungsträgern erhielt er 1:130 oder für das Achsenverhältnis der Ellipsen 1:11. Kürzlich berechnete derselbe Autor¹³⁾ aus den gleichen Messdaten genauere Konzentrationen der Ladungsträger bei 4,2° K zu $n_e = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für die Elektronen und $n_h = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für die Löcher und erhielt nun $\gamma_2 = 0,017$ eV und den Abstand der Fermi-Energie vom Rande des Leitungsbandes 0,022 eV.

NOZIÈRES¹⁵⁾ analysierte mit dem SW-Modell erfolgreich die Cyklotronresonanz-Messung von J. K. GALT *et al.*¹⁶⁾. Er erhielt für γ_0^2/γ_1 ebenfalls 25 eV, für γ_1 0,14 eV, daraus $\gamma_0 = 1,9$ eV, $\gamma_2 = 0,016$ eV und ebenfalls $\Delta = 0,025$ eV. Aus den Amplituden der Resonanz schloss er, dass die Konzentrationen der Elektronen und Löcher etwa die gleichen sein

müssen. Aus den γ_n -Werten errechnete er mittlere «de-Haas-van-Alphen-Massen» von $0,031 m_0$ und $0,066 m_0$ für die beiden Arten von Ladungsträgern.

BERLINCOURT und STEELE¹⁷⁾ wie auch SOULE¹⁸⁾ fanden bei der Temperatur des flüssigen Heliums auch de-Haas-van-Alphen-artige Oszillationen beim Hall-Effekt und der magnetischen Widerstandsänderung bei hohen Feldern, welche die gleiche Periodenlänge hatten wie diejenigen der Suszeptibilität. Die Analyse dieser Experimente führte bezüglich der effektiven Massen in den Graphit-Ebenen zu $m_e = 0,030 m_0$ und $m_h = 0,060 m_0$. Der Abstand der Fermi-Energie vom Rande des Leitungsbandes E_F^e wurde zu $0,018$ eV bestimmt, derjenige zum Rande des Valenzbandes zu $0,012$ eV. Daraus ergibt sich eine Bandüberlappung von $0,030$ eV oder $\gamma_2 = 0,015$ eV, die mit der aus dem de-Haas-van-Alphen-Effekt und der Cyklotronresonanz bestimmten ungefähr übereinstimmt. Für die Konzentration der Ladungsträger wurde ebenfalls Übereinstimmung mit $n_e = 2,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n_h = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erhalten.

Die Messungen der oszillatorischen galvanomagnetischen Effekte wurden später von SOULE in Funktion des Winkels des äusseren Magnetfeldes bezüglich der c -Achse ausgeführt¹⁹⁾. Er erhielt Achsenverhältnisse der Ellipsoide von $1:12,6$ für die Elektronen und $1:11$ für die Defekt-Elektronen. Auch die Abweichung von der idealen Ellipsoid-Form konnte er so bestimmen. Diese hat die Existenz von Minoritäts-Ladungsträgern zur Folge. Letztere wurden vom gleichen Autor schon früher durch galvanomagnetische Messungen bei sehr schwachen Magnetfeldern bei Temperaturen zwischen 300° K und $4,2^\circ \text{ K}$ gefunden²⁰⁾. Auf Grund dieser Arbeit konnte auch für die Majoritäts-Ladungsträger geschlossen werden, dass ihre Konzentration wie auch ihre Beweglichkeit in der Richtung senkrecht der c -Achse bei allen Temperaturen ungefähr die gleichen sind. Somit rufen schon relativ kleine Änderungen der Störstellenkonzentration grosse Änderungen des Hall-Effektes hervor. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit folgt im Bereich der Phononen-Streuung, das heisst von etwa 50° K an aufwärts, einem $T^{-1,2}$ -Gesetz, was einen Mittelwert zwischen metallischem Leiter und Halbleiter bedeutet. McCLURE²¹⁾ analysierte die nicht-oszillatorischen galvanomagnetischen Daten von SOULE²⁰⁾ in Funktion der Temperatur ausführlicher unter Berücksichtigung der Minoritäts-Ladungsträger. Er erhielt für die Minoritäts-Ladungsträger-Konzentration bei 300° K $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher. Die Konzentration der Majoritäts-Ladungsträger betrug bei der gleichen Temperatur $n_e = n_h = 7,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Für die Beweglichkeit der Elektronen erhielt er $\mu_e = 1,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V sec}$, $b = \mu_e/\mu_h = 1,1$. Bei 77° K war die Anzahl der Minori-

täts-Ladungsträger eine Grössenordnung höher, diejenige der Majoritäts-Ladungsträger $n_e = n_h = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_e = 6,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V sec}$, $b = 0,8$. Für die Fermi-Grenzenergie schloss er aus dem Knick in der Leitfähigkeits-Kurve bezüglich der Temperatur²²⁾ $\gamma_2 \sim E_F^h \sim E_F^e \sim 0,1 \text{ eV}$, das heisst etwa 1/3 weniger als aus den vorher besprochenen Messungen.

Da man sich bei 77° K beim Graphit unterhalb der Entartungs-Temperatur der Ladungsträger befindet, ändert sich deren Konzentration beim Abkühlen zu noch tieferen Temperaturen nicht mehr. Sie entspricht den aus den oszillatorischen galvanomagnetischen Effekten bei $4,2^\circ \text{ K}$ erhaltenen. Mit Hilfe der bekannten effektiven Masse der Majoritäts-Ladungsträger in den Gitterebenen bestimmte McCCLURE die mittlere Stosszeit τ der Ladungsträger in denselben zu $\tau_e = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$, $\tau_n = 3,4 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$ bei 300° K . Bei 77° K ist sie für die Elektronen 5,5- und für die Löcher 7,4mal länger. Aus der mittleren kinetischen Energie der Ladungsträger und der effektiven Massen wurde weiter die mittlere Geschwindigkeit und daraus mit Hilfe der Stosszeit die mittlere freie Weglänge bei 300° K für beide Arten von Ladungsträgern zu $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ermittelt. Bei 77° K ist sie 3–4mal länger. Die aus der Intensität der Elektronenspin-Resonanzlinie der Ladungsträger im Graphit für 77° K und für 300° K ermittelte Summe der Konzentration der beiden Majoritäts-Ladungsträger von $(n_e + n_h)$ durch WAGONER²⁾ stimmte innerhalb der Fehlergrenze mit den von McCCLURE²¹⁾ auf Grund der galvanomagnetischen Messungen bestimmten ebenfalls überein. Die Asymmetrie der Spin-Resonanzlinie, deren g -Faktor und die Linienbreite werden wir in den Abschnitten V, VI und VII zusammen mit unseren Messungen diskutieren.

Kürzlich gelang es McCCLURE¹³⁾, die nicht-oszillatorische, stark diamagnetische und temperaturabhängige Suszeptibilität des Graphits zu erklären, wenn er Werte von $\gamma_0 = 2,8 \text{ eV}$, $\gamma_1 = 0,30 \text{ eV}$, $\gamma_2 = 0,017 \text{ eV}$ und $E_F^e \sim 0,022 \text{ eV}$ benützte. Somit ist also $E_F^h = 0,012 \text{ eV}$ wie bei SOULE¹⁸⁾.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die auf Grund des SW-Modelles aus vielen Messmethoden bestimmten charakteristischen elektronischen Grössen des Graphits untereinander gut und mit den theoretisch bekannten Werten auf 20–50% innerhalb der Erwartung übereinstimmen¹³⁾. Die einzige Ausnahme bildet die genaue Lage der Fermi-Grenzenergie, deren Abstand E_F^e zwischen 0,01 und 0,022 eV vom Leitungsbandrand aus beträgt. Wie wir in Abschnitt VI sehen werden, könnte eine exakte Theorie des g -Faktors der Spin-Resonanz für den Graphit die genaue Lage bestimmen. Die bestehende Theorie des g -Faktors für isotrope Leiter, der Linienform der Resonanz sowie ihren Relaxationsmechanismus wollen wir nun im nächsten Abschnitt skizzieren.

III. Theorie der Elektronenspin-Resonanz von beweglichen Ladungsträgern

Bei der Spin-Resonanz von Graphit handelt es sich um die Resonanz von Ladungsträgern, das heisst beweglichen Elektronen und Defekt-Elektronen (Löchern). Solche kommen in Metallen und Halbleitern vor. Bei den Metallen wurde die Spin-Resonanz jedoch nur in Li, Na, K und Be²³⁾, weiter im Cs²⁴⁾, Sn²⁵⁾ und Sb^{25 a)} gefunden, bei den Halbleitern im Si²⁶⁾, Ge²⁷⁾ und InSb²⁸⁾. Der Graphit²⁾ stellt einen Übergangsfall dar. Neuerdings wurde die Resonanz auch in den Metall-Graphit-Verbindungen C₈K, C₂₄K und C₈Rb, C₂₄Rb untersucht²⁹⁾. Keine Resonanz wurde bisher im Ag, Au und Al beobachtet. Diese Tatsache hängt mit der Spin-Bahn-Koppelung zusammen. In einfachster Form stellt sich die Energie der Spin-Bahn-Koppelung als $\lambda \mathbf{L} \mathbf{S}$ dar. Sie koppelt Spin-Koordinaten mit Ortskoordinaten ($\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$). Jedesmal, wenn ein Elektron oder Defekt-Elektron an den Phononen des Gitters oder an einer Fehlstelle gestreut wird, existiert eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, dass der Spin S seinen Zustand ändert.

R. J. ELLIOTT³⁰⁾ hat diese Möglichkeit theoretisch untersucht. Zuerst betrachtete er den g -Faktor, bzw. $\Delta g = g - g_{frei}$, wobei $g_{frei} = 2,0023$, der g -Faktor des freien Elektrons, ist. Er fand $\Delta g \sim \lambda/E$, wobei

$$\left. \begin{aligned} E &= kT \quad \text{für } E_F \ll kT, \\ E &= E_F \quad \text{für } kT \ll E_F. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Dies gilt noch für Ladungsträger, deren Zustände sich in der Nähe eines (Spin-) entarteten Bandes befinden, falls ihre kinetische Energie genügend gross ist gegenüber der durch die Spin-Bahn-Koppelung bewirkten Aufspaltung der Bänder. Für den Fall der tiefen Temperaturen in (1) muss E_F zum (entarteten) Bandrand gemessen werden*). Für diesen wird Δg um so kleiner werden, je grösser E_F ist, das heisst um so näher liegt g an g_{frei} .

Für die Alkalimetalle gilt $T_1 = T_2$, das heisst es existiert eine Bewegungsverschmälerung der Linie. Die Zeit des Phasengedächtnisses T_2 ist die gleiche wie diejenige, die benötigt wird um die magnetische Energie des Spin-Systems an das Gitter abzugeben ist³¹⁾. ELLIOTT³⁰⁾ fand

$$T_1 \sim \frac{\tau_R}{(\Delta g)^2}. \quad (2)$$

τ_R bedeutet die mittlere Relaxationszeit (Stosszeit) der Ladungsträger und ist von der Grössenordnung 10^{-10} bis 10^{-15} sec. Formel (2) bedeutet,

*) Diese Theorie gilt somit nicht für die von G. BEMSKI²⁸⁾ gefundene Resonanz der Elektronen im InSb (siehe dort).

dass die Relaxationszeit um so kürzer ist, je grösser die Spin-Bahn-Kopplungskonstante bei einem bestimmten Element ist, und erklärt weshalb in den meisten Leitern bis dahin keine Elektronenspin-Resonanz beobachtet wurde.

In den Fällen, wo die Resonanz an Leitern beobachtet wird, deren Dimension gross ist gegenüber der Skin-Tiefe $\delta = c/\sqrt{2\pi\sigma\omega}$, hat sie eine charakteristische Form. Die Ursache dafür ist einerseits das unvollständige Eindringen des Hochfrequenzfeldes in die Probe und andererseits die Diffusion der Ladungsträger. Es existiert eine charakteristische Zeit $T_D = 3\delta^2/2vA$, bis die Ladungsträger aus der Skin-Tiefe herausdiffundiert sind. Dabei bedeutet v die mittlere Geschwindigkeit und A die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger bei isotroper Diffusion. Je nach dem Verhältnis der Zeit T_2 zu T_D ist die Linienform verschieden. Im Falle $T_D/T_2 \rightarrow \infty$, also verschwindender Diffusion, wurde die Form von BLOEMBERGEN³²⁾ klassisch gerechnet. Aus seiner Arbeit folgt, dass die Absorption der Mikrowellen, das heisst der Pointingsche Vektor P an der Oberfläche der als eben angenommenen Probe, proportional $\chi' + \chi''$ ist. Besteht eine Bewegungsverschmälerung der Linie, deren frequenzabhängige Suszeptibilität als $\chi(\omega) = \chi' - i\chi''$ geschrieben wird, so ist die Linienform die bekannte Lorentz-Linie³³⁾. Da wir die Ableitung dP/dH aufnehmen, stellt die Kurve die Summe der Ableitungen von χ' und χ'' einer Lorentz-Linie dar. Die analytische Formel lautet^{2) 23) 32)}:

$$\frac{dP}{d\omega} = \left[\frac{\omega H_1^2}{4} (\delta A) \frac{\omega \chi_0 T_2}{2} \right] \left(\frac{T_2}{2} \right) \frac{T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 - 2 T_2 (\omega - \omega_0) - 1}{[T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + 1]^2}, \quad (3)$$

wobei H_1 die Amplitude des linear polarisierten Hochfrequenz-Magnetfeldes ist, χ_0 der paramagnetische Anteil der Suszeptibilität und A die Oberfläche der Probe bedeuten. Man kann die Kurve mit dem Asymmetrie-Parameter A/B charakterisieren, wobei A von $dP/dH = 0$ bis zum Maximum und B von 0 bis zum Minimum von dP/dH zu messen sind. Man erhält als Wert für $A/B = 2,55$. Der Punkt, an dem $h\omega_0 = g\beta H$ wird, ist gegenüber dem Maximum von dP/dH um 0,26mal die Breite der Linie in der Höhe $A/2$ nach höherem H verschoben (siehe FEHER und KIP²³⁾). In Figur 3 ist dP/dH in Funktion von $T_2(\omega - \omega_0)$ nach Gleichung (3) wiedergegeben ($T_D/T_2 \rightarrow \infty$).

Diffundieren die magnetischen Momente, so erhalten sie jedesmal einen Hochfrequenzimpuls der mittleren Dauer T_D , wenn sie sich in der Nähe der Oberfläche innerhalb der Skin-Tiefe δ befinden. Dazwischen verstreicht eine Zeit T , die stochastisch variiert. Man könnte nun meinen, dass dies zu einer Linienbreite $1/T_D$ führt, was für den Fall rascher Diffusion, das heisst $T_D \ll T_2$, zu einer grossen Breite führt. Dem ist aber

nicht so: Das Hochfrequenzfeld, das das Elektron sieht, hat die Form $F(t) = f(t) e^{-i\omega t} + KK$. Für einen Impuls wird der Modulationsfaktor $f(t)$ in einem Frequenzbereich der Grösse $1/T_D$ verschieden von 0 sein, das heisst die Linienform der Absorption wird eine Breite von $\sim 1/T_D$ haben. Ein Elektron, das ein zweites Mal bis zur Oberfläche diffundiert, wird einen weiteren Hochfrequenzimpuls erhalten. Da angenommen werden kann, dass sich die Phase des Hochfrequenzfeldes an der Oberfläche nicht geändert hat, besteht eine feste Phasenbeziehung zwischen dem ersten und dem zweiten Impuls. Dies hat zur Folge, dass die Hochfrequenzamplitudenverteilung $A(\omega)$ der Funktion $F(t)$ eine Interferenzfigur darstellt. Diese hat Maxima, die $1/T$ auseinanderliegen, über eine Breite $1/T_D$. Mit Sicherheit besteht an der Stelle $\omega = \omega_0$ die grösste Amplitude des Hochfrequenzfeldes. Für viele solche Impulse mit variablen Zeiten T wird es immer eine Superposition an dieser Stelle geben. Die spektrale Breite der Hochfrequenzamplitude $A(\omega)$ kann also für diesen Wert bei sehr vielen Impulsen beliebig klein werden. Es ist jedoch nicht sinnvoll, eine höhere Dauer als T_2 zu betrachten, da dann der Spin sein Gedächtnis zum Hochfrequenzfeld verliert. Dies führt für die Hochfrequenzamplitude der Frequenz $\omega = \omega_0$ zu einer Breite $1/T_2$. Dazu kommen noch die anderen Hochfrequenzamplituden, welche eine schwache Absorption bis zu einer Breite $1/T_D$ hervorrufen.

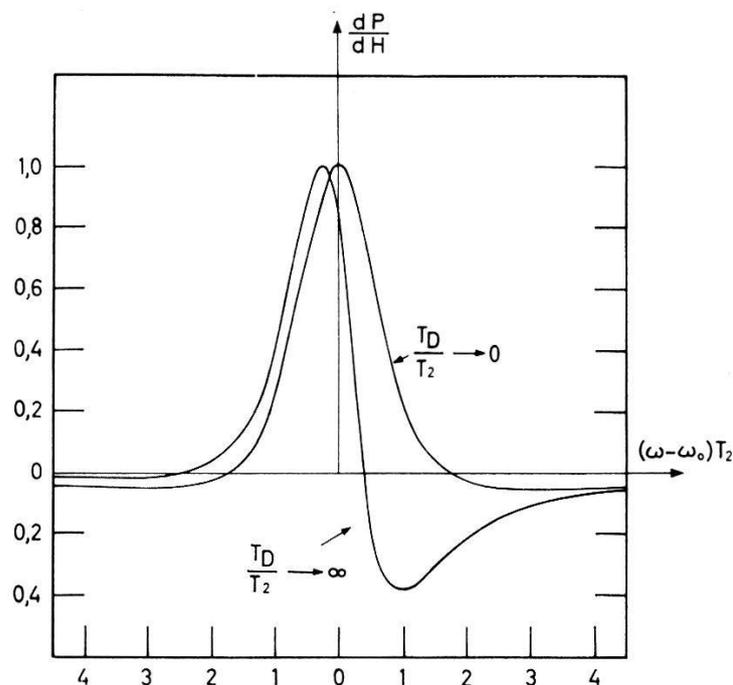


Fig. 3

Die Ableitung der Mikrowellenabsorption an der Oberfläche einer ebenen Platte in Funktion der Kreisfrequenzdifferenz der Spinresonanz für $T_D/T_2 \rightarrow \infty$ und $T_D/T_2 \rightarrow 0$ nach FEHER und KIP²³⁾.

Das ergibt eine charakteristische Form der Linie. Sie ist in Figur 3 für das Verhältnis $T_D/T_2 \rightarrow 0$ ebenfalls wiedergegeben. Ihre analytische Form stellt einen Sonderfall der allgemeinen theoretischen Arbeit von DYSON³⁴⁾ dar, welcher wir auch die vorhergehende qualitative Betrachtung entnommen haben. Die mathematische Erfassung des Problems stellt einige Anforderungen, da der Modulationsfaktor $f(t)$ von der Diffusion der Ladungsträger zur Oberfläche abhängt, also die Lösung der Diffusionsgleichung nötig macht. $F(t) = f(t) e^{-i\omega t}$ bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit der magnetischen Momente und macht eine zeitabhängige Störungsrechnung notwendig. Die Mittelwerte der Magnetisierung, bzw. der Hochfrequenz-Suszeptibilitäten müssen natürlich mit den Maxwellgleichungen verträglich sein. DYSON konnte die geschlossene Lösung für den Fall der ebenen Platte angeben. Er setzte isotrope Diffusion der Ladungsträger voraus. Vom geschlossenen Ausdruck leitete er Näherungsformeln ab für die Fälle, dass die Platte dünn, vergleichbar oder dick sei gegenüber der Eindringtiefe δ des Mikrowellenfeldes. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, trifft für unsere Graphit-Einkristalle der letztere Fall zu. Die von DYSON³⁴⁾ angegebene Formel (82) lautet

$$P = - \left[\frac{\omega H_1^2}{4} (\delta A) \frac{\omega_0 \chi_0 T_2}{2} \right] \left(\frac{T_D}{2 T_2} \right) \left\{ \left[\frac{R^4 (x^2 - 1) + 1 - 2 R_x^2}{[(R^2 x - 1)^2 + R^4]^2} \right] \times \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{2 \xi}{R (1 + x^2)^{1/2}} + R^2 (x + 1) - 3 \right\} + \left\{ \frac{2 R^2 - 2 x R^4}{[(R^2 x - 1)^2 + R^4]^2} \right\} \times \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{2 \eta}{R (1 + x^2)^{1/2}} + R^2 (x - 1) - 3 \right\} \right] \quad (4)^*$$

wobei $x = (\omega - \omega_0) T_2$, $\xi = (\text{Vorzeichen von } x) [(1 + x^2)^{1/2} - 1]^{1/2}$,
 $\eta = [(1 + x^2)^{1/2} + 1]^{1/2}$ und $R = (T_D/T_2)^{1/2}$ bedeuten.

Diese Formel wurde von FEHER und KIP²³⁾ (ihre Formel 3.3) numerisch für beliebige Verhältnisse von T_D/T_2 ausgerechnet und graphisch differenziert. Aus den so erhaltenen Kurven dP/dH wurde der Asymmetrie-Parameter A/B entnommen und in einer graphischen Darstellung in Funktion des Verhältnisses $(T_D/T_2)^{1/2}$ aufgetragen (siehe ihre Figur 7). Weiter wurde in einer zweiten Figur der Wert δH , um den das Maximum der Linie dP/dH vom Werte $H = H_0$ der Resonanz gegen tiefere Werte des Magnetfeldes verschoben ist, in Funktion von $(T_D/T_2)^{1/2}$ aufgetragen.

*) Gleichungen (3) und (4) sind um einen Faktor $1/2$ kleiner als DYSON³⁴⁾ (82) angibt und die FEHER und KIP²³⁾ exakt übernahmen (3.3). Der Grund ist eine um einen Faktor 2 zu kleine Definition von P (seine Gleichung 26) bei ihm (also $P \times 2$, P aus Gl. 82). Dazu kommt, dass die von uns (und FEHER und KIP) benutzte Amplitude des Hochfrequenzfeldes H_1 ($H_0 = H_1 \cos \omega t$) $H_1 = (1/2) H_{10}$ derjenigen ist, die DYSON benützt [also $(P \times 2) (1/2)^2$].

Er beträgt 0 für $T_D/T_2 \rightarrow 0$ und $0,26 \cdot 1/\gamma T_2$ für $T_D/T_2 \rightarrow \infty$. In der gleichen Figur ist auch der Wert angegeben, um den die Linienbreite ΔH , gemessen in der Höhe $A/2$, zu multiplizieren ist, um T_2 zu bestimmen. Sie variiert zwischen 1,0 für $T_D/T_2 \rightarrow \infty$ und $1,33 = \gamma \Delta H \cdot T_2$ für $T_D/T_2 \rightarrow 0$. Mit Hilfe der genannten Figuren ist es somit möglich, aus dem Asymmetrie-Parameter T_D/T_2 , den g -Faktor und die Linienbreite zu bestimmen.

FEHER und KIP²³⁾ geben noch zwei Näherungsformeln für dP/dH für den Fall der ebenen Platte an: a) wenn $T_D/T_2 \rightarrow 0$ (ihre Formel 3.5), es ist dies die differenzierte Formel (88) nach DYSON,

$$\frac{dP}{d\omega} = - \left[\frac{\omega H_1^2}{4} (\delta A) \frac{\omega_0 \chi_0 T_2}{2} \right] \frac{T_2}{2} \left(\frac{T_D}{T_2} \right)^{1/2} \left\{ \frac{[2 - (1 + x^2)^{1/2}] [(1 + x^2)^{1/2} + 1]^{1/2}}{(1 + x^2)^{3/2}} \right\},$$

aus der die 2. Linie in Figur 3 konstruiert wurde, weiter b), falls $T_D/T_2 < 1$ (ihre Formel 3.6), sowie die schon angegebene von BLOEMBERGEN³²⁾ für $T_D/T_2 = \infty$.

DYSON³³⁾ erweiterte seine Theorie auch für den Fall von Oberflächenrelaxation. WAGONER²⁾ konnte jedoch zeigen, dass dies im Graphit keine Rolle spielt, da sich die Linienbreite beim Sandstrahlen von Graphit nicht ändert. Wir müssen sie deshalb nicht berücksichtigen. KITTEL²³⁾ erweiterte die Theorie von DYSON für den Fall des anomalen Skin-Effektes, wo die freie Weglänge λ grösser ist als die Eindringtiefe des Mikrowellenfeldes. Wie wir zeigen werden, ist dies beim Graphit bei 300° K, wo wir die meisten Messungen ausführten, nicht der Fall, so dass wir auch darauf nicht näher einzugehen brauchen.

IV. Durchführung der Experimente

10 Einkristalle von natürlichem Graphit, deren Basisflächen zwischen 0,056 und 0,183 cm² und deren Dicken etwa 0,1 bis 0,2 mm massen, wurden stufenweise bis zu einer Dosis von $4,9 \cdot 10^{19}$ nvt (thermischer Neutronenflux) im Schwimmbassinreaktor Saphir in Würenlingen bestrahlt. Dieser Reaktor erzeugt einen integrierten Neutronenflux von 0,5 bis $1 \cdot 10^{13}$ Neutronen/cm² und sec bei Zimmertemperatur (300° K). Es war wichtig, die Kristalle bei Temperaturen zu bestrahlen, die so tief sind, dass ein zu starkes Ausheilen der Defekte vermieden wird. Vier Einkristalle wurden lose in Quarzwolle gepackt, bestrahlt und einzeln ausgemessen. Die übrigen sechs wurden je zu zweit und zu viert mit Amylzetat auf Polystyrol-Träger aufgeklebt. Die Resultate aller Proben entsprachen sich innerhalb der Fehlergrenze. Das Spin-Resonanz-Spektrometer arbeitete bei 3,2 cm Wellenlänge. Es war vom magischen T -Reflexionstypus und benützte einen Superheterodyn-Empfänger mit Zwei-Dioden-Brückenschaltung.

Im Hohlraum-Resonator wurden gleichzeitig mit den Kristallen kalibrierte Proben von einigen mg ZnS-Pulver, das Mn^{++} -Ionen mit einer Konzentration von 10^{-4} enthielt, plaziert. Wegen des Pulvers und der kleinen Zeeman-Modulationsamplituden von 2 Gauss oder weniger wurden nur die nahezu orientierungsunabhängigen $M = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ Linien des Mn^{++} ($S = 5/2$) aufgenommen. Die $m = -3/2, -1/2$ und $+1/2$ Linien des Mn^{55} ($I = 5/2$) wurden als Referenz für die Amplitudenänderung der Graphitresonanz und als grobe Magnetfeldmarkierung zum Errechnen der Linienbreiten benützt. Die Kernresonanzfrequenz der Protonen im Wasser, die mittels eines Servomechanismus der langsamen Feldänderung des Magneten folgte, wurde für die genauen Magnetfeldmessungen benützt, die für die g -Werte nötig waren. Die letzteren und die Linienbreite wurden nach den Figuren (5) und (7) der Arbeit von FEHER und KIP²³⁾ ausgewertet, indem vom Asymmetrie-Parameter A/B ausgegangen wurde (siehe den vorhergehenden Abschnitt). Dies ist natürlich nur statthaft, solange die Voraussetzungen, unter welchen die Formeln erhalten wurden, erfüllt sind. Die erste ist, dass die Eindringtiefe des Mikrowellen-Feldes δ klein sei gegenüber der Dicke der Platte. Aus der Leitfähigkeit $\sigma_a = 2,5 \cdot 10^4 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ parallel den Graphit-Ebenen wird bei einer Frequenz von 9200 MHz die Eindringtiefe $\delta = 3,2 \cdot 10^{-4}$ cm und ist damit klein gegenüber der Höhe der Einkristalle von 10^{-2} cm. Als weitere Voraussetzung muss die Eindringtiefe δ gross sein gegenüber der freien Weglänge in Richtung der c -Achse Λ_c . Die freie Weglänge Λ_a beider Arten von Ladungsträgern in den Graphit-Ebenen beträgt $3 \cdot 10^{-5}$ cm (siehe Abschnitt II). (Index a bedeutet Richtung a -Achse, d. h. parallel den Graphitebenen.) Aus

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_a} = \frac{\mu_c}{\mu_a} \sqrt{\frac{m_c}{m_a}}$$

für beide Arten von Ladungsträgern erhält man mit $\mu_c = 1/130 \mu_a$ und $(m_c/m_a)^{1/2} \sim 12$, was das Verhältnis der Rotationsellipsoid-Achsen ist,

$$\Lambda_c = 1/10 \Lambda_a = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}.$$

Diese Voraussetzung ist also auch erfüllt. Da bei der Bestrahlung der Widerstand und somit auch die Eindringtiefe schwach zunimmt³⁴⁾ und die freie Weglänge wegen der stärkeren Streuung abnimmt, bleiben beide Voraussetzungen für den ganzen Bereich unserer Untersuchung erfüllt.

Figur 4 zeigt drei Aufnahmen für $H \parallel c$ bei Zimmertemperatur, welche mit der Probe, die aus vier Einkristallen bestand, gemacht wurden; die oberste im unbestrahlten Zustand, die zweite nach einer Bestrahlung von $1,04 \cdot 10^{18}$ nvt und die unterste nach einer Bestrahlung von $3,11 \cdot 10^{18}$ nvt.

Die Graphitlinien zeigen die charakteristische Linienform nach DYSON³³). Neben der Graphitlinie und den Bezugslinien des Mangans ist noch eine Linie bei $g = 2,00$ sichtbar, welche von freien Radikalen herrührt, die bei der Bestrahlung im Polystyrolträger gebildet werden. Bei der Aufnahme mit einer Bestrahlungsdosis von $1,04 \cdot 10^{18}$ nvt überdeckt die Graphitlinie teilweise die $M = -1/2 \leftrightarrow +1/2$, $m = -1/2$ -Linie des Mangans.

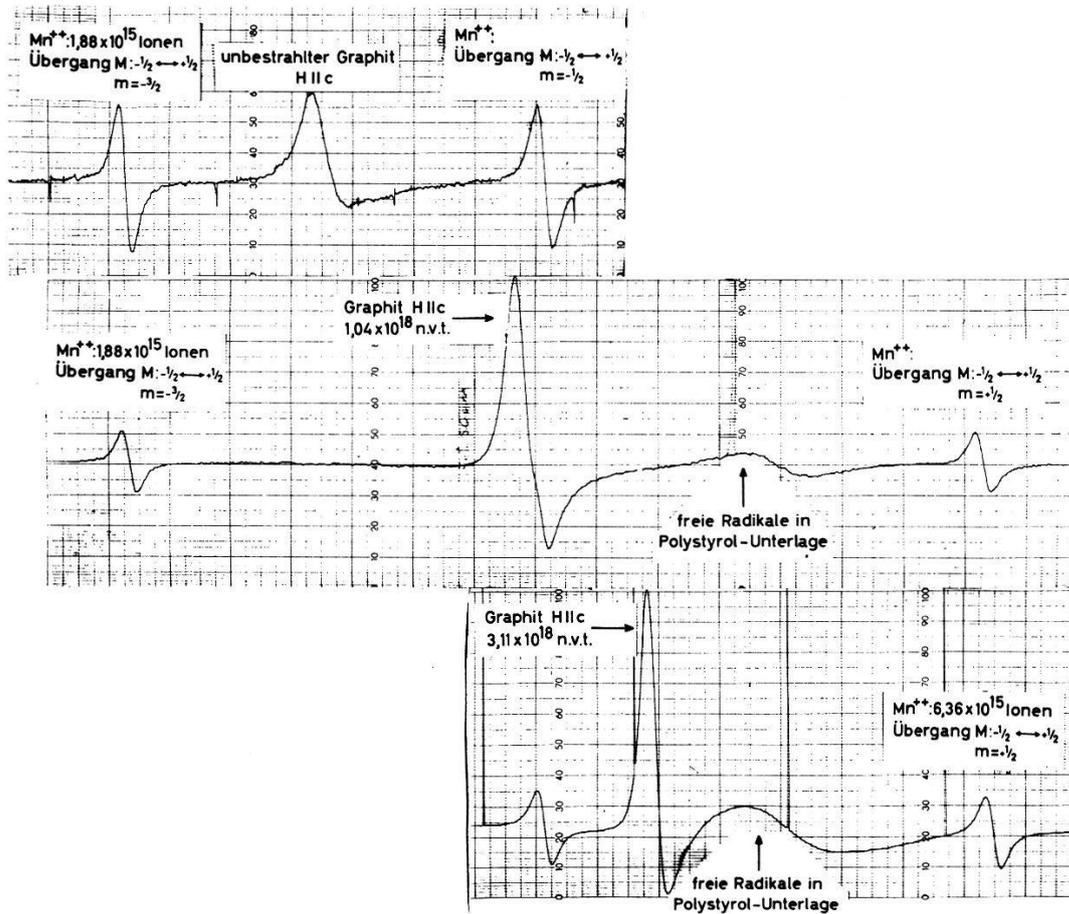


Fig. 4

Paramagnetische Resonanz von Einkristallen von Graphit für $H \parallel c$ bei 300°K

- unbestrahlt (oben)
- bestrahlt bis zu $1,04 \cdot 10^{18}$ nvt bei 300°K (Mitte)
- bestrahlt bis $3,11 \cdot 10^{18}$ nvt bei 300°K (unten)

Aus der Lage und Amplitude der Graphitlinie bezüglich derjenigen des Mangans, deren Hyperfeinstrukturkonstante $A = 68,4$ Gauss beträgt, ist ersichtlich, dass sich die Graphitlinie bei Bestrahlung zu höheren Magnetfeldern verschiebt; dabei wird ihre Intensität grösser und die Breite schmaler. Es ist nachzutragen, dass bei den beiden ersten Aufnahmen die Anzahl der Mangan-Ionen im Hohlraumresonator $1,88 \cdot 10^{15}$ und bei der letzten Aufnahme $6,36 \cdot 10^{15}$ betrug.

Figur 5 zeigt die Aufnahme eines Einkristalles von $0,125 \text{ cm}^2$ Basisfläche, wieder für $H \parallel c$ bei Zimmertemperatur, der bis zu einer Dosis von $4,9 \cdot 10^{19}$ nvt bestrahlt worden ist. Die Dyson-Linienform ist hier gut wiedergegeben. Die Linie ist um 72,8 Gauss gegenüber ihrer unbestrahlten Lage nach der höheren Magnetfeldseite verschoben, ihre Intensität hat sich um einen Faktor 50 vergrößert, und sie ist nur noch 1,0 Gauss breit.

Zwei Einkristalle, von denen einer eine Dosis von $9,6 \cdot 10^{18}$ nvt und der andere eine solche von $4,86 \cdot 10^{19}$ nvt erhalten hatte, wurden von Zimmertemperatur an von 30 zu 30° aufwärts bis zu 290°C an der Luft während je 2 Stunden getempert, um das Ausheilen der Fangstellen zu studieren. Für das gleiche Ziel wurden auch zwei Einkristalle bei 300°C bis zu einer Dosis von $3,9 \cdot 10^{20}$ nvt im Pluto-Reaktor in Harwell bestrahlt. Sie befanden sich während der Bestrahlung in einem Graphit-Probenträger. Ihr g_{\parallel} -Faktor beträgt 2,0203, die Linienbreite $\Delta H_{\parallel} = 2,67$ Gauss, $\Delta H_{\perp} = 1,82$ Gauss und die Intensitätsvergrößerung gegenüber reinem, unbestrahltem Graphit 4,2.

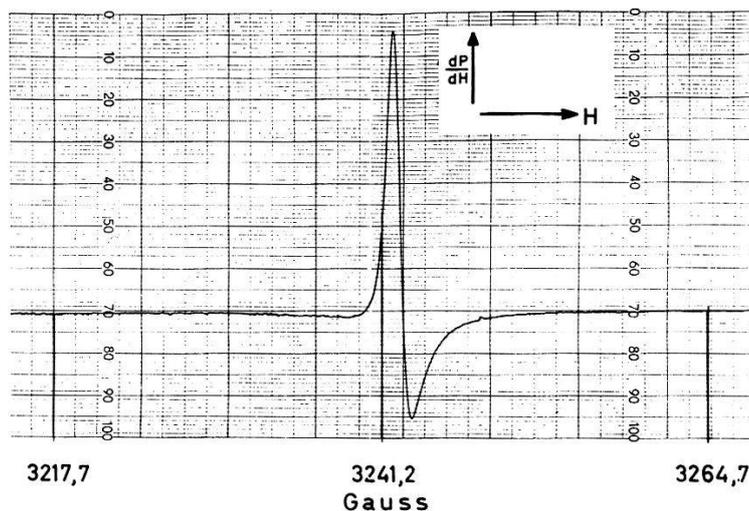


Fig. 5

Die Leitungs-Ladungsträger-Resonanzlinie eines Einkristalles von Graphit, der bei 300°K bis $4,9 \cdot 10^{19}$ nvt bestrahlt wurde, aufgenommen für $H \parallel c$ bei 9091 MHz.

V. Der Asymmetrie-Parameter

Zum Auswerten der g -Faktoren und Linienbreiten wurde vom Asymmetrie-Parameter A/B ausgegangen, wie wir bereits erläuterten. In Figur 6 ist der Wert A/B für $H \parallel c$ und $H \perp c$ in Funktion der Bestrahlung aufgetragen. Daraus ist zunächst eine Anisotropie ersichtlich, und zwar ist sie am grössten für den unbestrahlten Graphit. Eine solche kann natürlich auf Grund der Theorie von DYSON³³⁾ nicht erwartet werden, da

dieser nur isotrope Diffusion voraussetzte. Weiter besteht die Möglichkeit einer Änderung der Diffusionszeit T_D im Graphit in Funktion des Winkels, den das etwa 3200 Gauss betragende äussere Magnetfeld zur c -Achse des Graphits hat.

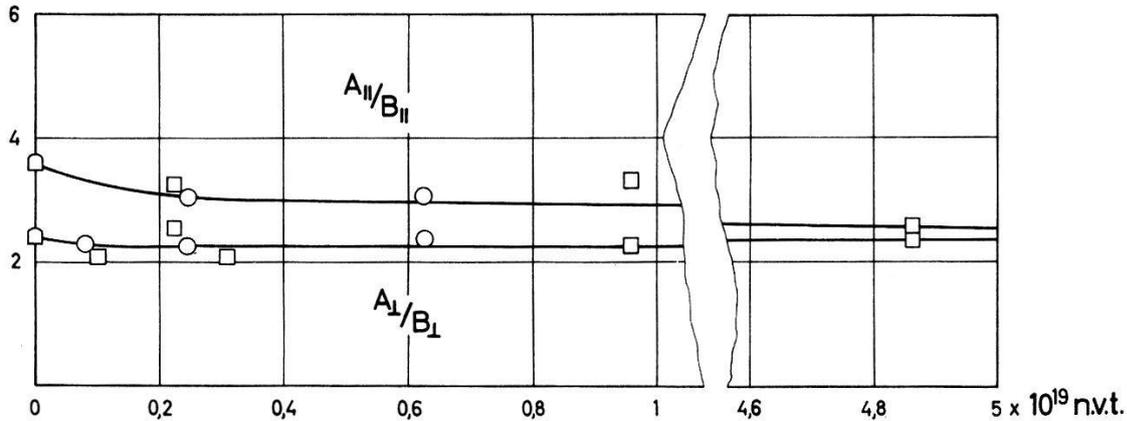


Fig. 6

Die Asymmetrie-Parameter der Spin-Resonanz-Linie von Graphit in Funktion der Bestrahlung, die bei Zimmertemperatur erfolgte.

Der Wert des Parameters A/B für $H \parallel c$ des unbestrahlten Graphits betrug 3,6 und ist leicht höher als derjenige, welchen WAGONER²⁾ angibt, derjenige für $(A/B)_\perp$ ist kleiner und beträgt 2,5. In Funktion der Bestrahlung nehmen $(A/B)_\parallel$ wie auch $(A/B)_\perp$ zunächst schwach ab. Dies ist zu erwarten, da einerseits die Linien schmaler werden und somit T_2 zunimmt, und andererseits T_D abnimmt, weil die mittlere freie Weglänge durch die vermehrte Streuung der Ladungsträger am Gitter verkleinert wird. Bei $3 \cdot 10^{18}$ nvt erreicht $(A/B)_\perp$ den Wert von 2,4, der aber innerhalb der Fehlergrenze demjenigen für $T_D/T_2 \rightarrow \infty$ von 2,55 des Grenzfalles nach BLOEMBERGEN³¹⁾ entspricht. $(A/B)_\parallel$ erreicht bei der gleichen Konzentration einen Wert von 3,2, der ausserhalb der Fehlergrenze grösser als der theoretische ist. Da $(A/B)_\parallel$ von der gleichen Dosis an nahezu konstant ist, können wir annehmen, dass dies ebenfalls $T_D/T_2 = \infty$ bedeutet. Jedoch auch ohne diese Annahme ist aus den graphischen Darstellungen von FEHER und KIP²³⁾ ersichtlich, dass man für alle Werte von A/B , die wir gemessen haben, nach demjenigen des Grenzwertes $T_D/T_2 = \infty$ auswerten kann. Es wurde also $\gamma(\Delta H)T_2 = 1$ und $\gamma(\delta H)T_2 = 0,26$ benützt. Für die höchsten von uns untersuchten Bestrahlungsdosen bei Zimmertemperatur, das heisst der höchsten Gitterfehlerkonzentration, nähert sich A_\parallel/B_\parallel dem Werte A_\perp/B_\perp und beide dem Grenzwerte von 2,55. Aus dieser Tatsache können wir jedoch nicht eine der zu Beginn dieses Abschnittes angeführten möglichen Ursachen der Anisotropie ausschliessen.

VI. Der g -Faktor

Δg zeigt die Abweichung des magnetischen Momentes der Elektronen vom freien Wert an und ist durch den Einfluss der Bahn bedingt. Je grösser die Koppelung des Spins des Elektrons mit seiner Bahn ist, desto grösser wird Δg sein. Die Leitfähigkeit der Elektronen und Löcher parallel zu den hexagonalen Ebenen ist wesentlich grösser als diejenige senkrecht zu ihnen⁷⁾. In erster Näherung kann man somit die Beweglichkeit parallel zur c -Achse vernachlässigen. Man erwartet demzufolge einen g -Faktor für $H \perp c$, der nahe dem Werte des freien Elektrons liegt, während für $H \parallel c$, wo die Bahn im Magnetfeld eine Rolle spielt, eine mehr oder weniger starke Abweichung möglich erscheint. Bei Zimmertemperatur betragen die Faktoren $g_{\parallel} = 2,0495 \pm 0,0003$ und $g_{\perp} = 2,0032 \pm 0,0002$. g_{\perp} ist tatsächlich sehr nahe dem Werte des freien Elektrons. Die hier wiedergegebenen Werte wurden von uns gemessen und stimmten innerhalb der Fehlergrenze mit denjenigen von WAGONER²⁾ überein, der seine Kristalle mit Chlor bei 3000°C gereinigt hatte. Da g_{\parallel} stark von der Konzentration der Elektronen und Defekt-Elektronen abhängt, beweist die Übereinstimmung, dass unsere Kristalle sich auch in der Eigenleitung befanden.

Wie vergleichen sich nun die gemessenen Δg -Werte mit den Resultaten der unter Abschnitt III angegebenen Theorie von ELLIOTT³⁰⁾? Zuerst muss festgehalten werden, dass es zwei Anteile zu Δg gibt, denjenigen der Elektronen und denjenigen der Defekt-Elektronen. Der erste ist negativ, der zweite positiv (dies wurde von WAGONER beim Vergleich seiner Experimente mit der Theorie nicht berücksichtigt²⁾). Man beobachtet jedoch nur eine Resonanzlinie, die einen Mittelwert aus den beiden Δg -Werten darstellt, weil das Phasengedächtnis des Spins bei einigen Gauss Linienbreite ca. $2 \cdot 10^{-8}$ sec beträgt, also etwa einen Faktor 10^5 länger ist als die mittlere Stosszeit von $3 \cdot 10^{-13}$ sec der Ladungsträger bei Zimmertemperatur. Dies bedeutet, dass im \mathbf{k} -Raum etwa 10^5 verschiedene Werte der Energie bis zum Erlöschen der Phasenbeziehung angenommen werden. Für tiefe Temperaturen ist die Energie natürlich konstant und gleich der Fermi-Grenzenergie, welche im \mathbf{k} -Raum eine Fläche $E_F(\mathbf{k})$ ist. Je nach der Streuung, das heisst dem nach dem Stoss angenommenen \mathbf{k} -Wert, kann der Spin einem Defekt-Elektron oder einem Elektron angehören.

Für tiefe Temperaturen, wo die Energie kT klein ist gegenüber dem Abstände der Fermi-Energie vom Leitungsbandrande E_F^e und dem Abstände vom Valenzbandrand E_F^h , müssen wir entsprechend der Theorie von ELLIOTT³⁰⁾ die zwei Anteile $\Delta g_e \sim \lambda/E_F^e$ und $\Delta g_h \sim \lambda/E_F^h$ von entgegengesetztem Vorzeichen betrachten. Beide sollten das gleiche Gewicht haben, da im reinen Graphit die Anzahl der Löcher derjenigen der Elektronen entspricht. Nach unseren Ausführungen in Abschnitt II beträgt je nach der Messmethode $E_F^h \approx 0,010 - 0,012$ eV und $E_F^e \approx 0,010 - 0,022$ eV.

Da ein positives $\Delta g = 0,125$ bei 77°K gemessen wurde²⁾, liegt der Schluss nahe, E_F^e sei tatsächlich grösser als E_F^h , und bei Benützung der Spin-Bahn-Koppelungskonstante $|\lambda| = 0,0037 \text{ eV}$ ²⁰⁾ sei das Fermi-Niveau zu lokalisieren. Nun ist aber λ nicht mehr genügend klein gegenüber E_F^h , damit die Elliottsche Voraussetzung einer genügend kleinen Aufspaltung der Spin-entarteten Bänder gegenüber den kinetischen Energien sicher erfüllt sei. Somit darf man die Lage der Fermi-Grenzenergie aus den gegebenen Beziehungen nicht errechnen, da die Möglichkeit besteht, dass der Anteil der Defekt-Elektronen grösser ist als derjenige der Elektronen (dem könnte mittels zweier effektiver Spin-Bahn-Koppelungskonstanten Rechnung getragen werden). Auf diese Möglichkeit schliesst man nun, wenn man die Temperaturabhängigkeit von Δg_{\parallel} für hohe Temperaturen $kT \geq E_F^e, E_F^h$ betrachtet. WAGONER konnte zeigen, dass Δg_{\parallel} proportional $1/T$ verläuft, wie man es auf Grund der Theorie von ELLIOTT für die eine oder andere Art der Ladungsträger erwartet. Für beide erwartet man ein verschwindendes Δg bei gleicher effektiver Spin-Bahn-Koppelung, da auch bei höheren Temperaturen die Anzahl der Löcher gleich derjenigen der Elektronen ist. (Jede Art von Ladungsträgern gibt einen Anteil λ/kT von entgegengesetztem Vorzeichen.) Bei diesen Temperaturen ist deshalb der Anteil der Löcher grösser als derjenige der Elektronen. Wir werden diese Tatsache, auf die von uns erstmals hingewiesen wurde³⁾, bei der Diskussion des Einflusses der Strahlung auf den Graphit berücksichtigen.

Bis jetzt wurde nur Δg_{\parallel} besprochen, Δg_{\perp} ist zwei Grössenordnungen kleiner. Bei unseren Beobachtungen am neutronen-bestrahlten Graphit bei konstanter Temperatur von $T = 300^\circ \text{K}$ war Δg_{\parallel} stets dem Δg_{\perp} proportional. Bei tiefen Temperaturen, wo nur diejenigen Ladungsträger beweglich sind, deren Energie der Fermi-Energie entspricht, wird nach der Theorie von ELLIOTT ein isotropes Δg erwartet. Die Fermi-Energie muss ja in diesem Falle einfach zum Bandrand gemessen werden. Für höhere Temperaturen, also für $kT > E_F^e$ und E_F^h , wird nach derselben Theorie ebenfalls Isotropie erwartet, und zwar in beiden Fällen unter der Voraussetzung, dass die kinetische Energie also entweder $\sim E_F$ oder $\sim kT$ gross sei gegenüber der Aufspaltung der einzelnen Bänder. Da ein anisotroper g -Faktor gemessen wird, zeigt es sich erneut, dass die genannten Voraussetzungen bezüglich der Grösse und möglicherweise auch der Isotropie der Spin-Bahn-Koppelung nicht erfüllt sind.

Wir sind der Ansicht, dass eine Theorie der g -Faktoren für den Graphit diese Frage abklären könnte. Mit ihr ist es vermutlich möglich, unter Benützung der Werte, die wir bestimmt haben, die genaue Lage der Fermi-Grenzenergie zu bestimmen.

Figur 7 zeigt die Verschiebung von Δg_{\parallel} bei 300°K von Graphiteinkristallen in Funktion des thermischen Neutronen-Fluxes. Es ist deut-

lich ein monotones Absinken des Δg_{\parallel} -Wertes mit zunehmender Dosis festzustellen. Zwei Erklärungsmöglichkeiten sind zu diskutieren: a) es werden Donatoren gebildet, das heisst Elektronen befreit, oder b) es werden Akzeptoren bzw. Fangstellen erzeugt, das heisst Defekt-Elektronen frei. Im ersten Falle nimmt die Fermi-Grenzenergie zu, im zweiten nimmt sie ab. Würde a) zutreffen, so könnte man wegen der grösseren Anzahl der Elektronen und ihres negativen Beitrages zu Δg_{\parallel} bei hohen Dosen ein Absinken der g -Verschiebung erwarten*). Dies müsste aber für hinreichend hohe Dosen trotz dem grösseren positiven Beitrage der Defekt-Elektronen zu einer Vorzeichenumkehr von Δg_{\parallel} führen, und die Null-Linie würde dann von der negativen Seite approximiert, weil der Anteil $\Delta g_{\parallel}^e \sim \lambda/E_F^e$ stets kleiner wird durch das Wachsen von E_F^e (**). Dies trifft nicht zu. Möglichkeit b) vermag dagegen das beobachtete Verhalten gut wiederzugeben. Hier wird in unserer zuerst angegebenen Formel (1) E_F^h grösser, weil Löcher erzeugt werden (Absinken der Fermi-Energie).

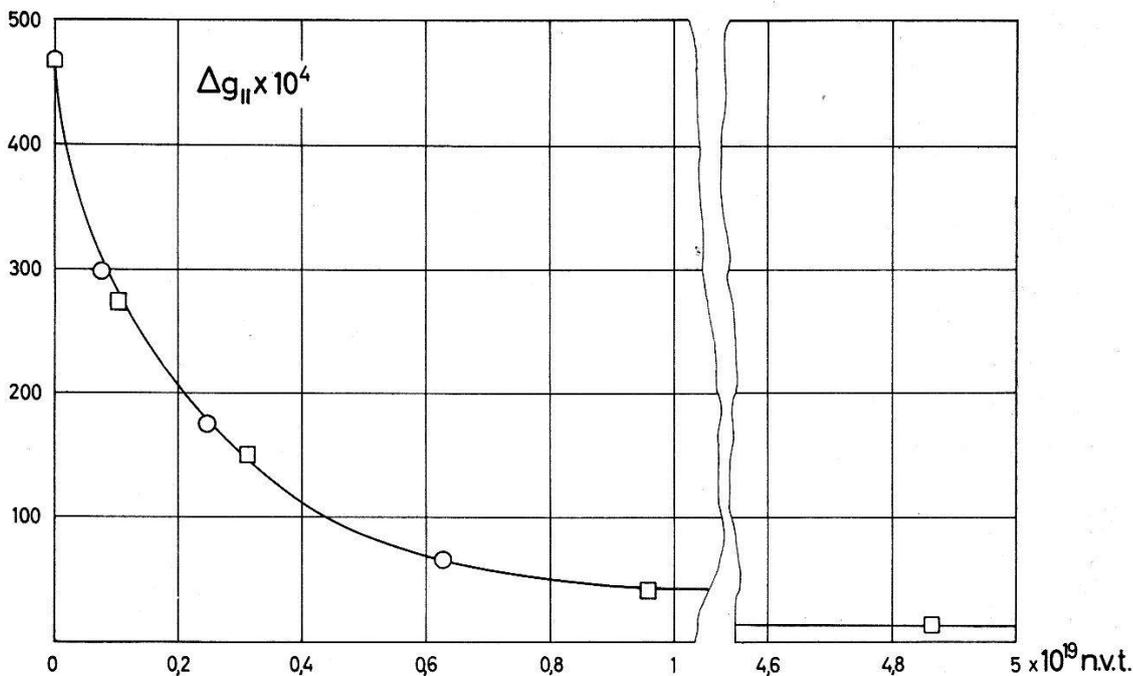


Fig. 7

Die g -Faktor-Verschiebung für $H_{\parallel}c$ der Spinresonanz-Linie von Graphit in Funktion der Bestrahlungsdosis, die Messung wie auch die Bestrahlung erfolgte bei Zimmertemperatur.

*) Bei ganz kleinen Dosen und tiefen Temperaturen wäre eventuell ein Ansteigen von Δg_{\parallel} wegen des grösseren Beitrages der Löcher und des Kleinerwerdens von E_F^h möglich.

**) Ein negatives Δg_{\parallel} wurde kürzlich in der Metall-Graphit-Verbindung $C_{24}K$ bei $77^{\circ}K$ beobachtet³⁵⁾.

Der Anteil der Löcher $\Delta g^h \sim \lambda/E_F^h$ wird kleiner, der Anteil der Elektronen wird durch das Sich-Verkleinern von E_F^e ebenfalls einen negativen Beitrag geben, falls er nicht wegen seines kleineren Gewichtes von Anfang an zu vernachlässigen ist. Jedenfalls spielt er bei genügend hohen Dosen sicher keine Rolle mehr, da bei einer Bestrahlung von 10^{19} nvt die Konzentration der Löcher (bzw. Elektronen im Falle a)) 40mal grösser ist, wie wir in Abschnitt VIII sehen werden. Unsere Folgerung, dass durch die Bestrahlung Defekt-Elektronen gebildet werden, stimmt mit derjenigen von KINCHIN⁴⁾ sowie HENNIG und HOVE¹⁾ überein, die aus Messungen des Hall-Effekts und der Suszeptibilität an polykristallinen Proben zu demselben Ergebnis kamen. Beim Dotieren von Graphiteinkristallen mit HSO₄⁻-Akzeptoren mittels Elektrolyse in Schwefelsäure haben wir ebenfalls ein Absinken von Δg_{\parallel} festgestellt.

VII. Die Linienbreiten

Im reinen Graphit wurde eine anisotrope Linienbreite gefunden. Sie betrug für $H \parallel c$ $4,6 \pm 0,2$ und für $H \perp c$ $3,0 \pm 0,2$ Gauss, das heisst die von uns gefundene Breite für $H \perp c$ war schmaler als die etwa 4 Gauss breite, die WAGONER bei seinen mit Chlor bei hohen Temperaturen gereinigten Kristallen fand. Da unser g_{\parallel} -Faktor mit demjenigen der Chlorgereinigten Kristalle übereinstimmt (der g_{\parallel} -Faktor variiert, wie aus Abschnitt V hervorgeht, bei kleiner Änderung der Eigenleitungs-Ladungsträgerkonzentration), konnten wir annehmen, dass unsere Kristalle mindestens so rein sind wie die von WAGONER benützten. Wir sahen daher von einer Chlorbehandlung ab.

Bei der Spin-Resonanz von Leitungs-Elektronen oder Defekt-Elektronen wurde mit einer Ausnahme^{28)*)} bis jetzt stets beobachtet, dass die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 mit der Zeit T_2 des Phasengedächtnisses, das heisst mit derjenigen Zeit, welche man aus der Linienbreite berechnet, übereinstimmt. Da es unwahrscheinlich erscheint, dass T_1 anisotrop ist, bedeutet unsere Beobachtung einer anisotropen Linienbreite, dass $T_1 \neq T_2$ ist. Vermutlich ist die Zahl der Stösse von 10^5 nicht genügend gross, um über die erhebliche Verteilung von g -Werten für $H \parallel c$ zu mitteln. Zur gleichen Erklärung, das heisst einer Verteilung von g -Werten, gelangte man auch im Falle des Phosphor-dotierten Germaniums²⁸⁾. T_1 ist wahrscheinlich nahe dem Wert, den man aus ΔH_{\perp} errechnet, und zwar $2 \cdot 10^{-8}$ sec. Mit zunehmender Bestrahlung nimmt die Anisotropie

*) Auf diese Arbeit wurden wir erst nach unserer Veröffentlichung³⁾ aufmerksam. Es handelt sich um die beginnende Stör-Halbleitung an Phosphor-dotiertem Germanium²⁸⁾. Aus den g -Faktoren wurde hierbei geschlossen, dass die Elektronen bei den verwendeten Dotierungen noch wesentlich lokalisiert sind, was beim Graphit nicht der Fall ist.

ab. (Die Verteilung der g -Werte vermindert sich, da nur noch Löcherleitung besteht.) Bei der Dosis von 10^{19} thermischen nvt ist die Linie nahezu isotrop und 1,3 Gauss breit, das heisst $T_1 \sim T_2$ (siehe Fig. 8). Bei $5 \cdot 10^{19}$ nvt findet man eine wieder etwas stärkere Anisotropie, und zwar ist nun $\Delta H_{\perp} > \Delta H_{\parallel}$. τ_R dürfte sich für diese Bestrahlungsdosis beim Abkühlen kaum ändern, da einerseits die mittlere Energie der Ladungsträger wegen $E_F^h \geq kT$ nahezu konstant sein wird und andererseits die freie Weglänge der Defekt-Elektronen durch die Streuung an den Gitterschäden gegeben ist. Sie liegt wesentlich unter derjenigen, die man bei Streuung an Phononen erhält. Diese beitragen in den Graphitebenen 30000 Å und mehr²¹⁾. Die mittlere Distanz der Gitterfehler für eine Bestrahlungsdosis von 5×10^{18} nvt sollte auf Grund der Aufnahmen von BOLLMANN⁵⁾ zwischen 100 bis 3000 Å liegen.

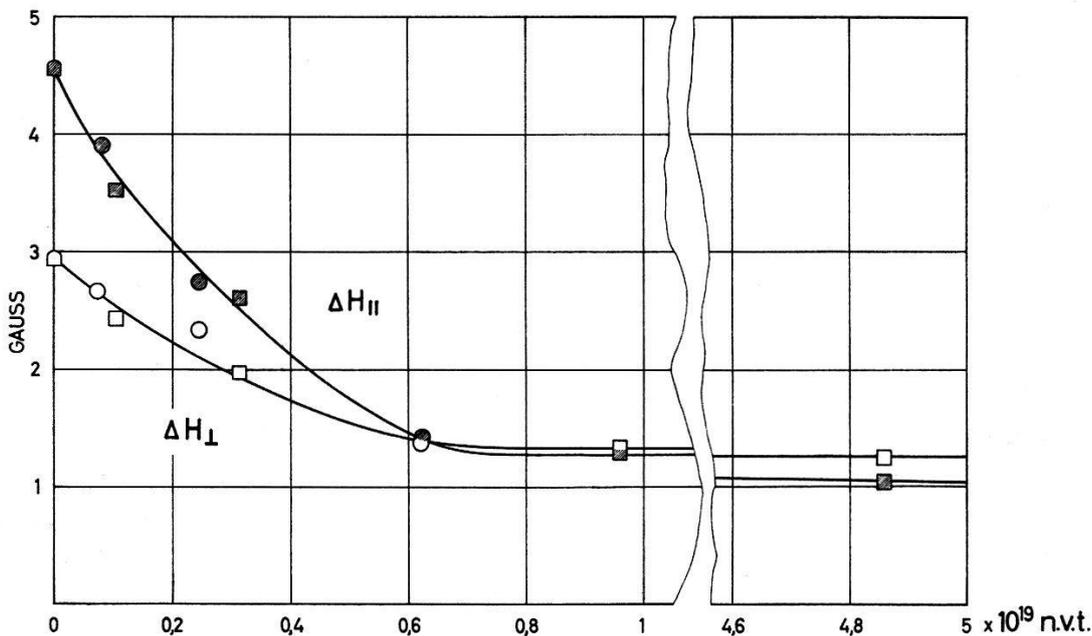


Fig. 8

Die Linienbreiten der Spinresonanz von Einkristallen von Graphit in Funktion der Bestrahlungsdosis bei 300° K

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 kann auf Grund der Gitterstreuung der Ladungsträger relativ einfach erklärt werden. Die Formel (2) in Abschnitt III wurde zwar von ELLIOTT im wesentlichen für das Diamantgitter angegeben, so dass ihr für unseren anisotropen Fall höchstens eine qualitative Bedeutung zukommt. Da T_1 als isotrop angenommen werden darf, muss in Formel (2) Δg als ein Mittelwert zwischen Δg_{\parallel} und Δg_{\perp} angesehen werden. Als erste Prüfung führten wir, da keine Gewichtsfunktion für Δg_{\parallel} und Δg_{\perp} bekannt ist, die zwei Werte des reinen Graphits, gemessen bei Zimmertemperatur, in (2) ein und fanden, dass T_1 zwischen

$3 \cdot 10^{-7}$ und 10^{-9} liegen muss. Dies vergleicht sich günstig mit unserer vorherigen Abschätzung von T_1 zu $2 \cdot 10^{-8}$ sec*).

WAGONER fand, dass die Linienbreite der Resonanz im reinen Graphit mit zunehmender Temperatur abnimmt. Zwar wird τ_R wegen der höheren Temperatur, das heisst der grösseren Phononenstreuung, kürzer, aber wegen der kleineren Koppelung des Spins an die Bahn ($\Delta g_{\parallel} \sim 1/T$), die in Formel (2) umgekehrt proportional zum Quadrat eingeht, nimmt T_1 doch zu. Das Analoge ereignet sich bei zunehmender Konzentration der Defekt-Elektronen bei der Bestrahlung. τ_R wird wegen der abnehmenden freien Weglänge der Ladungsträger durch die erzeugten Defekte im Gitter kürzer werden. Δg_{\parallel} und Δg_{\perp} nehmen ab, wie wir früher diskutiert haben (dieses Mal wegen des Anwachsens von E_F^h). Dies bedeutet, dass die Koppelung zu den Bahnen und damit zum Gitter wieder abnimmt, das heisst auch der Mittelwert Δg : Also wird T_1 wieder länger, was sich durch die Abnahme von ΔH_{\parallel} und ΔH_{\perp} (siehe Figur 8) bestätigt.

Als letzter Hinweis, dass T_1 durch den Elliott-Mechanismus bewirkt wird, kann die Beobachtung angesehen werden, dass für Proben, welche mit einer Dosis von mehr als $5 \cdot 10^{18}$ bestrahlt wurden, und wo Δg_{\parallel} beim Abkühlen leicht abnimmt, auch eine Verschmälerung der isotropen Linie eintritt. 0,9 Gauss wurden bei einer Temperatur von 90° K gemessen.

VIII. Die Intensität

Bei den Aufnahmen wurde die Ableitung der Energieabsorption registriert. Die Intensität müsste daraus durch doppelte Integration gewonnen werden. Dies würde aber, wegen der Ausdehnung der schwachen Absorption bis weit in die Flanken hinaus, sehr ungenau. (Die Ausdehnung ist durch die Diffusion bedingt; siehe Abschnitt III.) Eine Möglichkeit besteht, die Amplitude der Ableitung der Absorption zu nehmen und bei bekanntem Asymmetrie-Parameter aus den ursprünglichen Gleichungen von DYSON, welche die Kurven auf Prozente genau wiedergeben, die Intensität zu errechnen. Diese Methode wurde von WAGONER im Falle des reinen Graphits durchgeführt, und er erhielt mit Berücksichtigung der Eindringtiefe eine gute Übereinstimmung der so bestimmten Anzahl der freien Ladungsträger mit den errechneten Werten von McCLURE²¹⁾ in Funktion der Temperatur. Da die Asymmetrie-Parameter bis zur höchsten Dosis nur wenig schwankten, beschränkten wir uns darauf, als Mass für die Intensität das Quadrat der Linienbreite mal die

*) WAGONER übersah, dass in der Arbeit von ELLIOTT ein Druckfehler vorhanden ist, wo Formel (2) als $\tau_1 \sim \tau_R (\Delta g)^2$ wiedergegeben ist. Indem er diesen unrichtigen Ausdruck benützte, berechnete er eine Relaxationszeit T_1 , die um einen Faktor 10^7 mit der Erfahrung nicht übereinstimmte und schloss daraus, dass die Spin-Gitter-Relaxationszeit durch Verunreinigungen hervorgerufen werde.

Amplitude des Signals pro Basisfläche des verwendeten Kristalls zu benützen. Die so ermittelten Intensitätswerte waren für $H \parallel c$ und $H \perp c$ innerhalb des Messfehlers, trotz den verschiedenen Linienbreiten, dieselben. Der Mittelwert der beiden ist in Funktion der Bestrahlung in Figur 9 aufgetragen. Als Einheit wurde die Intensität des reinen unbestrahlten Graphits benützt.

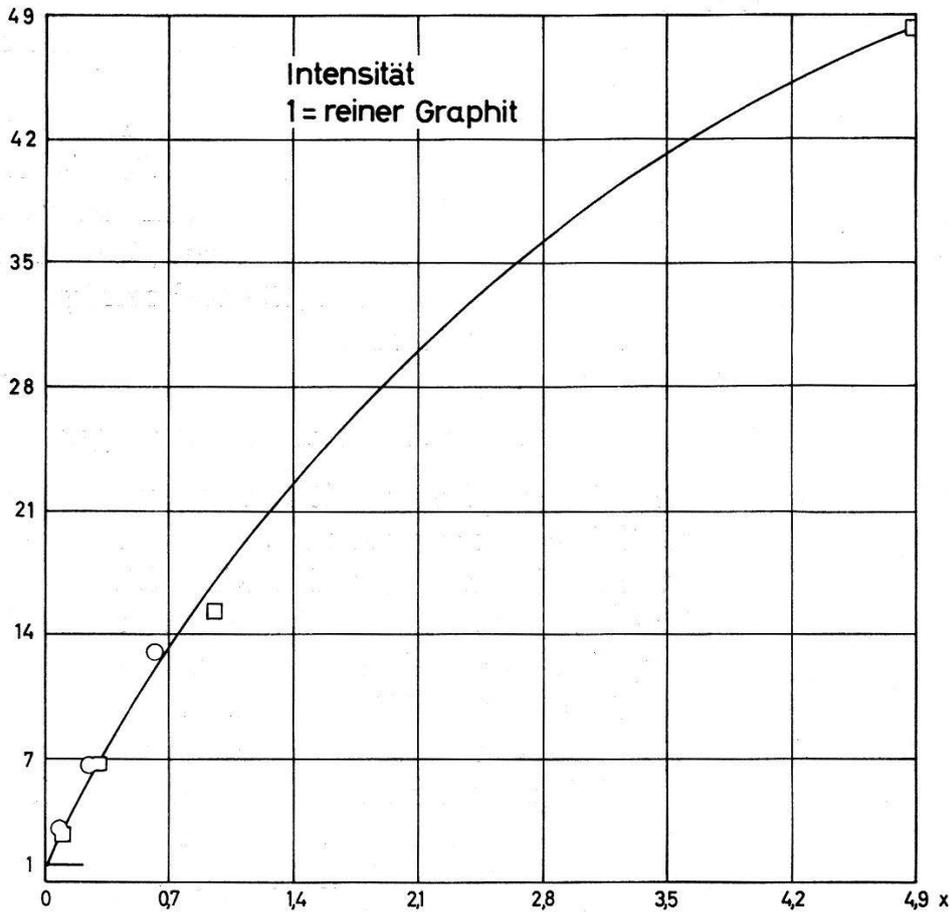


Fig. 9

Die Intensität der Spinresonanz-Linie von Graphit in Funktion der bei Zimmertemperatur erfolgten Bestrahlung

Für die relativ schwachen Dosen von bis zu 10^{19} nvt sollte der erzeugte totale Betrag der Ladungsträger proportional der Dosis sein. Nach den Arbeiten von BOLLMANN⁵⁾, auf die wir im nächsten Abschnitt näher eingehen, sollte eine Sättigung der Strahlungsschäden frühestens bei Dosen von ca. $2 - 5 \cdot 10^{20}$ nvt beginnen (Überlappen der Spikes; siehe Abschnitt IX). Bei der Intensität des Resonanzsignales ist für Dosen, die höher als $5 \cdot 10^{18}$ nvt sind, jedoch eine Abweichung von der Linearität gegen kleinere Werte zu beobachten. Dies lässt sich leicht durch ein Grösserwerden der Fermi-Grenzenergie E_F^h der Löcher erklären. (Der Suszeptibilitätsausdruck der Ladungsträger (Löcher) nach LANGWIN für $S = 1/2$, $\chi = n \mu^2 / k T$ muss durch den Pauli-Term $\chi = n \mu^2 / E_F^h$ ersetzt werden, E_F^h wächst.)

Diese Erklärung ist um so wahrscheinlicher, als die Leitfähigkeit des Graphits in Richtung der c -Achse bei der Bestrahlung schwach abnimmt³⁵). Demzufolge nimmt die Eindringtiefe zu und mehr Spins werden vom Hochfrequenzfeld gesehen. Dies sollte ein Aufwärtsbiegen der Kurve in Figur 9 zur Folge haben. Dass trotz der höheren Konzentration der Löcher die Leitfähigkeit abnimmt, ist durch Abnahme der Beweglichkeit bedingt. Diese wird durch eine vermehrte Streuung der Ladungsträger an Gitterfehlstellen hervorgerufen, auf die wir schon am Schlusse des letzten Abschnittes eingegangen*).

Aus der Steigung und Grösse der Intensität bei Dosis Null, bei der sowohl die Änderung der Skin-Tiefe als auch diejenige des Fermi-Niveaus vernachlässigt werden kann, ist es möglich, die mittlere Zahl der pro thermischem nvt und cm^3 gebildeten Löcher zu bestimmen, da die totale Anzahl des unbestrahlten Graphits bei 300°K $1,45 \cdot 10^{19}$ beträgt²¹). Wir erhielten einen Wert von 30 pro nvt und cm^3 .

IX. Vergleich mit anderen elektronischen Messungen

Das Modell der Strahlenschädigung im Graphit von HENNIG und HOVE⁴) basierte teilweise auf einer Spin-Resonanzmessung an neutronenbestrahltem polykristallinem Material. Die Linie, über die sie berichteten, welche eine Breite von ungefähr einem Gauss hatte, wurde einzelnen Kohlenstoffatomen zugeschrieben, die sich auf Zwischengitterplätzen befinden. Wir haben keine andere Linie bei unseren Einkristallmessungen gefunden als diejenige der Leitungs-Ladungsträger. Für hohe Bestrahlungsdosen wird, wie wir zeigten, der g -Faktor und die Linienbreite mehr und mehr isotrop und ΔH nähert sich einem Gauss. Es schien uns deshalb wahrscheinlich, dass die Linie, über die H. & H. berichteten, von beweglichen Ladungsträgern herrührte. Um dies zu prüfen haben wir die Resonanz von polykristallinem Graphit, welcher bei Zimmertemperatur bis zu 10^{19} , 10^{20} und $8 \cdot 10^{20}$ nvt bestrahlt worden war, gemessen. (Diese drei Proben wurden aus dem gleichen Material hergestellt, das Dr. BOLLMANN für seine elektronenmikroskopische Untersuchung verwendete.) Bei der Dosis von $1,3 \cdot 10^{19}$ nvt betrug der g -Faktor 2,0033, was sich annehmbar mit den Einkristalldaten bei 10^{19} nvt von $g_{\parallel} = 2,0072$ und $g_{\perp} = 2,0023$ vergleicht. Dies um so mehr, als wir zur Berechnung von g bei den polykristallinen Proben lediglich den Null-Durchgang verwendeten. Die

*) In Richtung der a -Achse beträgt die freie Weglänge der Ladungsträger (Elektronen und Löcher) 30000 \AA ²¹). Nach PRIMAK und FUCHS³⁵) nimmt bei der Bestrahlung die Leitfähigkeit in Richtung $a \perp c$ um einen Faktor 20 ab, während die Ladungsträger-Konzentration, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, erheblich steigt. Für die Eindringtiefe ist ja die Leitfähigkeit in Richtung a massgebend²).

Linien waren aber wegen des anisotropen g -Faktors schwach asymmetrisch mit grösseren Amplituden bei tieferem Magnetfeld. Dies bedeutet, dass der mittlere wahre g -Faktor höher liegt. Die Linienbreite betrug 5,3 Gauss und sollte, falls unsere Zuordnung richtig ist, durch die g -Faktor-Anisotropie bedingt sein. Dies bestätigt sich, da bei der Probe von 10^{20} nvt die Linie nur noch eine Breite von 2,2 Gauss zwischen dem Maximum und Minimum der Ableitung hatte und sich g_{\parallel} noch mehr g_{\perp} annähert, wie aus den Resultaten der Einkristallmessungen für g_{\parallel} bei 5×10^{19} nvt Bestrahlung (Fig. 7) hervorgeht. Der g -Faktor der polykristallinen Probe betrug 2,0022. Der wahre Wert wird um 0,0003 höher geschätzt. Bei der Probe, die mit $8 \cdot 10^{20}$ nvt bestrahlt worden war, betrug $\Delta H = 2,7$ Gauss und $g = 2,0020$. Zählt man noch den oben erwähnten Wert von 0,0003 dazu, so kommt man auf den g -Faktor des freien Elektrons. Die Fermi-Energie E_F^h und damit die Konzentration der Ladungsträger ist noch weiter angestiegen. Das Gitter ist bei dieser Dosis schon ziemlich stark zerstört. Eventuell lässt sich das leichte Ansteigen der Linienbreite um 0,5 Gauss auf eine sich bemerkbar machende kürzere mittlere Stosszeit τ_R der Ladungsträger zurückführen.

HENNIG und HOVE fanden eine Linienverschmälerung bei schwach dotierten Proben, die von 77°K auf 300°K erwärmt wurden. Diese Beobachtung ist eventuell als eine Anisotropieverschmälerung zu deuten, welche durch die Temperaturabhängigkeit von g_{\parallel} erzeugt ist. Indem H. & H. die von ihnen geschätzte Anzahl der verschobenen C-Atome mit der Intensität der Resonanzlinie der polykristallinen Proben verglichen, kamen sie zum Schlusse, dass nur ein kleiner Teil der verschobenen Kohlenstoffatome Anlass zu Paramagnetismus gab, im Gegensatz zu unserer Untersuchung. Dieser Unterschied dürfte durch die polykristallinen Proben (Anisotropieverbreiterung), den Diffusionsmechanismus, den Skin-Effekt und die hohe Fermi-Grenzenergie E_F^h bei den hohen von ihnen verwendeten Dosen bedingt sein, welche alle zu einer Unterschätzung der effektiven Intensität der Linie führen.

Aus einer kurzen Notiz von WAGONER²⁾ geht hervor, dass er eine analoge Untersuchung wie wir durchführte. Er erhielt einen Wert von $2,5 \cdot 10^{18}$ gebildeten Akzeptoren oder Fangstellen pro cm^3 für eine einzelne Bestrahlung von $6 \cdot 10^{16}$ nvt mit Neutronen, deren Energie grösser als ein MeV war. Man kann annehmen, dass der thermische Neutronenflux etwa 5mal höher war³⁷⁾. Dies ergibt für seine Proben sechs erzeugte Akzeptoren pro thermisches nvt pro cm^3 und lässt vermuten, dass seine Bestrahlung bei einer höheren Temperatur durchgeführt wurde, wo das Ausheilen bereits stärker ist (siehe Abschnitt XI).

HENNIG und HOVE¹⁾ bestimmten die Anzahl der Fangstellen im polykristallinen, bei 300°K bestrahlten Graphit zu 10^{-4} pro Kohlenstoffatom

bei 1 MWD Bestrahlung, indem sie die elektrischen Eigenschaften mit Graphit verglichen, der mit chemischen Fangstellen, wie HSO_4^- - oder Br^- -Ionen, dotiert worden war. Bei ihrer speziellen Bestrahlungsmöglichkeit im Hanford-Reaktor entspricht 1 MWD = $5 \cdot 10^{17}$ thermischen nvt. Dies führt auf einen Wert von 23 Fangstellen pro thermischem nvt. Bedenkt man, dass die Verteilung der Energien der Neutronen im Hanford-Reaktor von derjenigen in Würenlingen erheblich abweichen kann, so ist ihr Wert verglichen mit dem unseren von 30 Fangstellen pro nvt sehr befriedigend.

HOVE³⁶⁾ schätzte auf Grund der Suszeptibilitäts-Änderung bei Bestrahlung die Anzahl der Fangstellen ebenfalls ab, indem er sie mit der Suszeptibilität von bromiertem Graphit verglich. Er erhielt $1,4 \cdot 10^{-4}$ gefangene Elektronen pro Kohlenstoffatom bei einer Dosis von $1,7 \cdot 10^{17}$ nvt schneller Neutronen. Dies dürfte ungefähr $7,5 \cdot 10^{17}$ thermischen nvt entsprechen³⁷⁾ und führt uns auf einen Wert von 22 Fangstellen pro thermischem nvt, also nahezu auf den gleichen Wert, wie er auf Grund der elektrischen Messungen erhalten wurde.

Die Bestimmung der Fangstellen mittels Hall-Effekts-Messungen war weniger befriedigend. Die Beweglichkeitsdifferenz der Elektronen und Defekt-Elektronen, das heisst Transportgrössen, geht in die Formel ein, was zu grossen Fehlern führen kann. Solche Bestimmungen ergaben in zwei Fällen^{4) 38)} um mehr als eine Grössenordnung kleinere Werte als die mittels anderer elektronischer Messmethoden gefundenen *).

In der Tabelle wurde die mittlere Anzahl Fangstellen pro thermischem nvt bei 300° K auf Grund der verschiedenen Messungen zusammengestellt.

Tabelle

Messmethode	Anzahl Fangstellen (traps) pro thermischem nvt bei 300° K
Spin-Resonanz ³⁾	30
Relative elektrische Messungen ¹⁾	23
Relative Suszeptibilitätsmessungen ³⁶⁾ . .	22
Hall-Effekt ^{4) 38)}	0,5–2 37*)

*) Nach Einreichung des Manuskriptes wurden wir auf die Arbeit von L. C. BLACKMAN, G. SAUNDERS and A. R. UBBELOHDE, Proc. Phys. Soc. 78, 1048 (1961) aufmerksam, welche kürzlich Hall-Effekts-Messungen an orientiertem, bestrahltem pyrolytischem Graphit ausführten und $1,7 \times 10^{-4}$ Fangstellen pro Kohlenstoffatom pro mwd, also 70 %₀ mehr als H. & H. erhielten. Dies entspricht somit 37 Fangstellen pro thermisches nvt.

X. Vergleich mit strukturellen Arbeiten

BOLLMANN⁵⁾ fand in seiner kürzlichen elektronenmikroskopischen Dunkelfeld-Untersuchung an Graphit-Flocken, welche bis 10^{20} nvt bestrahlt worden waren, schwarze und weisse Flecken. Seine Hypothese war, dass die schwarzen Punkte «Löcher» seien (Brinkman-Spikes), welche in den Schichten durch Verdampfen der Kohlenstoffatome entstehen. Er begründete diese Möglichkeit mit der hohen Energie, welche Primär- oder Sekundär-Kohlenstoffatome in kurzer Zeit während ihres Abbremsens an einzelne Punkte der Graphit-Schichten abgeben. Die Flecken zeigen Durchmesser von 60 Å abwärts bis zu 10 Å. Dies war die Grenze der Auflösung des Elektronenmikroskopes. Zieht man in Betracht, dass die kleineren Ereignisse etwas häufiger sind, so scheint ein mittlerer Durchmesser von 25 Å angemessen. Dies führt uns im Mittel zu etwa 200 Kohlenstoffatomen pro Ereignis, die ihren Gitterplatz verlassen, das unter der Annahme, dass nur ein Spike pro Neutron gebildet wird und nur eine Gitterebene sich verändert. Dieser Wert stellt somit eine unterste Grenze dar.

Wir wollen nun den eben erhaltenen Wert mit der Anzahl der pro nvt gebildeten Fangstellen vergleichen. Bei 300° K heilt etwa die Hälfte der durch Strahlungsschädigung gebildeten Gitter-Ausdehnung des Graphits in Richtung der *c*-Achse aus. Daraus scheint es uns annehmbar zu folgern, dass mindestens die Hälfte des bei tiefer Temperatur verursachten Schadens, also des total möglichen, bei Zimmertemperatur ausheilt. Die mittlere freie Weglänge eines Neutrons im Graphit wird mit 3–4 cm angegeben. Da die Einheit nvt doppelt so viele Neutronen angibt³⁷⁾, als eine Fläche von 1 cm² von diesen durchflossen wird, erhält man auf Grund der Elektronen-Transmissions-Aufnahmen eine unterste Grenze von 15 verschobenen Kohlenstoffatomen pro nvt (thermischer Neutronenflux). Berücksichtigt man nun, dass ein Neutron wahrscheinlich mehr als einen Spike bildet oder dass mehrere Gitterebenen beschädigt werden, so kommt man zum Schluss, dass höchstens so viele Fangstellen gebildet werden, wie Kohlenstoffatome im Graphit ihren Gitterplatz verlassen. Bisher wurde angenommen, dass zwei Elektronen pro verschobenes Gitteratom gefangen werden³⁷⁾.

HENNIG und HOVE¹⁾ schätzten auf Grund von Energiebetrachtungen, dass etwa 50 Kohlenstoffatome pro stossendes Neutron verschoben werden. Dieser Wert ist mindestens um einen Faktor 2 kleiner als unsere Abschätzung auf Grund der Arbeit von BOLLMANN⁵⁾. Er wurde erhalten unter der Voraussetzung der Bildung einzelner Zwischengitteratome plus Gitterdefekte, was nach den Elektronen-Transmissions-Aufnahmen zumindest teilweise sicher nicht der Fall ist.

ANATAL, WEISS und DIENES³⁹⁾ haben die Transmission von langsamen Neutronen an unbestrahlten und mit $2,5 \cdot 10^{20}$ thermischen nvt bestrahl-

ten Graphitproben untersucht. Sie erhielten eine Konzentration $f = 5\%$ von Streuzentren, indem auch sie annahmen, es existierten nur einzelne Gitterfehlstellen und Zwischengitteratome. Mit dieser Voraussetzung gaben sie die Anzahl der verschobenen Atome zu $f/2$ oder 5 verschobene Kohlenstoffatome pro nvt (thermischer Neutronenflux) an. Auf Grund der Elektronen-Transmissions-Arbeiten ist zu bemerken, dass a) wegen der nur zu einem kleineren Prozentsatz erfüllten Bedingung einer Zwischengitteratom-Gitterdefekt-Bildung eher f als $f/2$ für die Anzahl der verschobenen Kohlenstoffatome benützt werden muss und b) wegen der Grössen der Gitterdefekte auch diese Zahl noch zu klein ist, da ein grosser Defekt ein erheblich kleineres Streuvermögen pro C-Atom aufweist.

XI. Ein Modell der Fangstellen in strahlungsgeschädigtem Graphit

Das Modell von HENNIG und HOVE¹⁾ basierte einerseits auf der Seitzschen Vorstellung von einzelnen Kohlenstoffatomen, die ihren Gitterplatz verlassen haben, was nach den Elektronen-Transmissions-Mikroskopie-Arbeiten teilweise nicht der Fall ist; andererseits gibt es einer unrichtigen Interpretation der Elektronenspin-Resonanzlinie ein zu grosses Gewicht. Aus diesem Grunde wollen wir im folgenden ein Modell der Fangstellen im neutronenbestrahlten Graphit zur Diskussion stellen, das uns in sich konsistenter erscheint und den genannten neuen Resultaten Rechnung trägt.

Im letzten Abschnitt sahen wir, dass im Mittel höchstens so viele Elektronenfangstellen durch das Bombardement gebildet werden, als nach den Elektronen-Transmissions-Mikroskopie-Bildern Kohlenstoffatome verschoben werden. Da das Auflösungsvermögen des benützten Siemens-Mikroskopes 10 Å beträgt, können keine *Einzelfehlstellen* mehr gesehen werden. Nun bemerkt KLEIN⁶⁾ in Fussnote 72 seines Berichtes R-58 über pyrolytischen Graphit, dass ein einzelner Gitterdefekt zwei bis drei Elektronen einfangen könnte, da ja in der hexagonalen Ebene, wenn ein Kohlenstoffatom fehlt, drei σ -Valenzen frei werden. Über die Anzahl der gebildeten einzelnen Gitterfehler durch sekundäre, ternäre oder quaternäre ionisierte Kohlenstoffatome im Verhältnis zu den grossen Spikes ist zurzeit nichts bekannt. Würden nach dem ursprünglichen Vorschlag von BOLLMANN⁵⁾ bei den grösseren Spikes die Kohlenstoffatome wegdiffundieren, so kämen als Fangstellen nur die freien Valenzen an den Rändern bzw. an der Oberfläche der Löcher in Frage. Dies würde pro verschobenes Kohlenstoffatom im Mittel eine sehr kleine, das heisst eine unter 1 liegende Anzahl von Fangstellen ergeben. Immerhin wäre im Mittel über die grossen, mittleren und kleinen Gitterdefekte ein Verhältnis von der Grössenordnung 1 denkbar.

Nun kann aber mit einiger Sicherheit angenommen werden, dass die Einzelfehlstellen bei Zimmertemperatur, das heisst im Bereiche unserer Untersuchung, zu einem wesentlichen Teil ausheilen⁴⁰⁾. Es ist ja bekannt, dass einzelne Atome auf Zwischengitterplätzen bei etwa -130°C zum Beispiel in InSb⁴¹⁾ wie auch in Ionenkristallen zu diffundieren beginnen*). Damit würde das Verhältnis Fangstellen zu aus Gitterplätzen verschobenen Kohlenstoffatomen in der vorher diskutierten Möglichkeit weit unter 1 sinken.

KLEIN⁶⁾ weist in seiner Arbeit über pyrolytischen Graphit zusammenfassend auf die Tatsache hin, dass der pyrolytische Graphit (P.G.) um so stärker ρ -leitend ist, je weniger gut er auskristallisiert, das heisst je kleiner die Kristallit-Grösse in diesem Material ist oder je amorpher sein Zustand ist. Der Hall-Effekt in gut kristallisiertem P.G. ist negativ. Nimmt die Kristallit-Grösse ab, so ändert sich das Hall-Vorzeichen und durchläuft ein positives Maximum. Reaktorgraphit weist vor der Bestrahlung auch einen negativen Hall-Effekt auf, der bei schon relativ kleinen Dosen sein Vorzeichen ändert und ein positives Maximum durchläuft^{1) 4) 46)}. Dies bedeutet, dass in beiden Fällen mehr Fangstellen existieren und die Fermi-Grenze tiefer im Valenzband liegt. Aus den Elektronen-Transmissions-Aufnahmen braucht man ausserdem nicht zu schliessen, die Spikes seien leer.

Würde durch ein einfallendes ionisiertes Kohlenstoffatom dem Gitter nur soviel Energie übertragen, dass die Atome sich im Mittel nicht oder nur wenig verschieben, sondern dass lediglich ihre Bindung gebrochen wird, das heisst dass das Graphitgitter in einer Zone von bis zu 60 \AA in einen amorphen Zustand versetzt wird, so würde wegen der Zerstörung der Periodizität im Dunkelfeld-Verfahren kein Bild dieser Zone entworfen. Eine solche Möglichkeit würde auch der Tatsache besser gerecht, dass man selbst unter der Annahme ein Neutron verursache nur einen Spike, wie wir dies in dieser Arbeit taten, notwendigerweise auf eine grössere Anzahl C-Atome kommt als H. & H.¹⁾ und DIENES und VINEYARD³⁷⁾ auf Grund ihrer energetischen Betrachtungen. Die genannten Autoren nahmen an, ein Kohlenstoffatom werde ganz auf einen Zwischengitterplatz verschoben. Bei der Annahme, dass die Atome bei der Bestrahlung im Mittel am Orte bleiben und lediglich in den amorphen Zustand übergehen, wäre die dabei nötige kleinere Energie pro Atom durchaus verständlich. Ist diese Annahme richtig, so lässt sich das Schliessen der Gitterfehlstellen in der 200°C -Ausheilstufe als Rekristallisation des amorphen Kohlenstoffes zwanglos erklären. Die Gitterfehlstellen würden sich teilweise falsch

*) Auch die Möglichkeit, dass die im Reaktor vorhandene γ -Strahlung einzelne Atome im Gitter deplazieren kann⁴²⁾, muss deshalb nicht weiter berücksichtigt werden.

schliessen, was Dislokations-Dipole zur Folge hat⁵⁾). Diese Dislokations-Dipole würden erst bei Temperaturen von 500°C an beweglich werden. Ihr Ausheilen würde bis zu etwa 1500°C erfolgen^{5) 43)}).

Wäre das vorgeschlagene Modell zutreffend, so müssten bei niedrigen Bestrahlungsdosen, wo sich die einzelnen Spikes noch nicht überlappen (unterhalb $5 \cdot 10^{20}$ nvt), die Fangstellen bis ca. 300°C ausheilen. Weiter müssten die relativen Ausheilkurven von Kristallen, die bei verschiedenen Dosen bestrahlt worden waren, dieselben sein, wenn sie unterhalb der kritischen Dosis liegen. Um dies nachzuprüfen, wurden zwei Einkristalle, die bei Zimmertemperatur bis zu 10^{19} und $4,9 \cdot 10^{19}$ nvt bestrahlt worden waren, von 30° zu 30° je 2 Stunden an der Luft getempert. Die dabei erzielte Reduktion der Intensität entsprach innerhalb der Fehlergrenze immer der g_{\parallel} -Faktor-Vergrößerung und der Linienverbreiterung, wie sie von Figur 7, 8 und 9 für eine bestimmte Dosis, das heisst Fangstellenkonzentration abgelesen werden kann. Als Mass für das Ausheilen wurde deshalb direkt die Abszisse von Figur 9, und zwar 10^{19} nvt = 100%, bzw. $4,9 \cdot 10^{19}$ nvt = 100%, gewählt. Figur 10 zeigt die so erhaltenen Ausheilkurven der Fangstellen, die nahezu identisch sind; dass der bis zu $5 \cdot 10^{19}$ nvt bestrahlte Kristall erst bei 50°C auszuheilen beginnt, deutet darauf hin, dass er bis zu dieser Temperatur im Reaktor erwärmt wurde. Aus den Kurven ist weiter ersichtlich, wie tatsächlich eine starke Abnahme der Fangstellen bis zu 300°C stattfindet. Bei 290°C sind es etwa 1/13 der bei Zimmertemperatur vorhandenen. Das vorgeschlagene Modell wird durch die Gleichheit und Form der Kurve gut gestützt. Um es weiterhin zu prüfen, wurden zwei Einkristalle bei 300°C, also gerade oberhalb der für die Fangstellen notwendigen Ausheiltemperatur, bis zu einer Dosis von $3,9 \cdot 10^{20}$ nvt im Pluto-Reaktor in Harwell bestrahlt. Die Kristalle wurden in einem Graphit-Probenträger der Strahlung ausgesetzt. Die Dosis ist etwa 10mal höher als diejenige, welche die bei 300° K bestrahlten Einkristalle höchstens erhalten hatten; sie liegt bei der kritischen Dosis, bei der eine wesentliche gegenseitige Beeinflussung der Fehlstellen überhandnimmt. Aus $g_{\parallel} = 2,0203$, $\Delta H_{\parallel} = 2,67$ Gauss, $\Delta H_{\perp} = 1,82$ Gauss und der Intensität von 4,2 relativ zum unbestrahlten Graphit, die wegen der Unsicherheit der Intensität sich innerhalb der Fehlergrenze entsprechen, konnte die Fangstellenkonzentration bestimmt werden. Sie entspricht derjenigen von Einkristallen, die bei Zimmertemperatur bis zu einer Dosis von $2 \cdot 10^{18}$ nvt bestrahlt wurden. Dies bedeutet, dass bei einer Bestrahlung bei 300°C die Fangstellenkonzentration um einen Faktor 10 kleiner ist, als wenn sie bei Zimmertemperatur bestrahlt und dann bei 300°C getempert worden wären. Die einzelnen Spikes heilen somit bei 300°C aus, bevor sie durch einen in ihrer Nähe gebildeten neuen daran gehindert werden. Dies ist bei Zimmertemperatur nicht der Fall. Man

muss deshalb auf eine höhere Temperatur heizen, um die Wechselwirkung und damit die Fangstellenkonzentration auf einen gleichen Betrag pro C-Atom zu reduzieren. Dieses sogenannte Strahlungsausheilen ist bezüglich der Gitterausdehnung von BACON⁴⁴⁾ untersucht worden. Aus seiner Arbeit geht hervor, dass oberhalb 300°C das Strahlungsausheilen bei Proben, die eine Dosis von 10^{20} nvt erhalten hatten, fast vollständig ist.

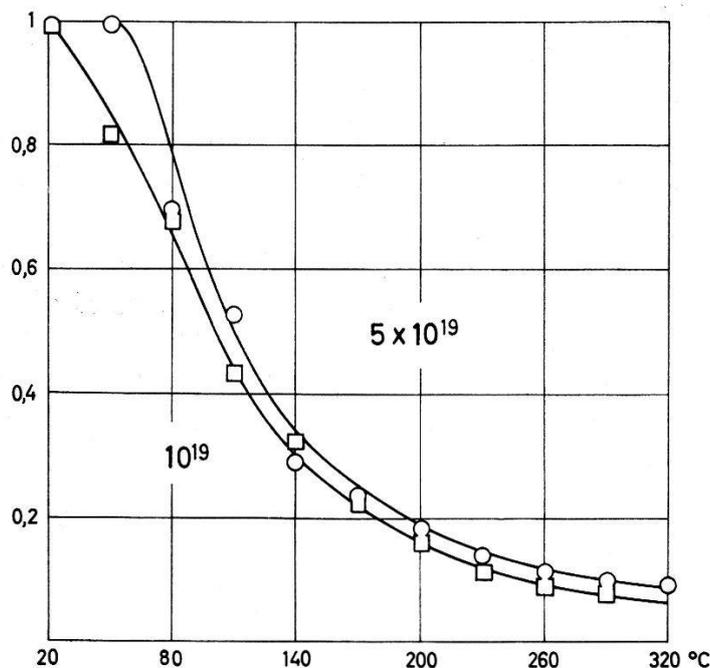


Fig. 10

Die auf gleiche Einheit reduzierten Ausheilkurven der Fangstellen von 2 Einkristallen von Graphit, welche bei Zimmertemperatur bis zu einer Dosis von 10^{19} und $4,9 \cdot 10^{19}$ bestrahlt worden waren.

Wird der Graphit mit hohen Dosen bestrahlt, so heilen die Fangstellen erst bei höheren Temperaturen aus, wie dies zum Beispiel die Spin-Resonanzmessungen an polykristallinem Material, über die H. & H.¹⁾ berichteten, deutlich zeigen (siehe ihre Figur 12, Kurven B und C). Kurve A entspricht ungefähr der von uns an den zwei Einkristallen erhaltenen. Kurven A und B weisen aber darauf hin, dass ihre Proben schon vor dem Tempern, vielleicht bei der Bestrahlung im Reaktor, auf über 100°C erhitzt worden waren, da für die Proben A und B erst oberhalb 100°C ein Abfall sichtbar wird. Weiter ist bei diesen Kurven zu berücksichtigen, dass sich beim Tempern der g-Faktor und entsprechend am polykristallinen Material die Form der Absorptionskurven wesentlich ändert. Damit ist es wohl kaum möglich, relativ richtige Intensitäten zu berechnen. Somit sollte den dort wiedergegebenen Kurvenformen keine zu grosse Bedeutung beigemessen werden. Aus Kurve C kann man aber entnehmen, dass für eine Dosis von $6 \cdot 10^{20}$ nvt, also der kritischen Dosis, die Fang-

stellenkonzentration bei 1000°C auf einen Bruchteil der Zimmertemperaturkonzentration gesunken ist. Bei Bestrahlungen mit dieser Dosis bei 300° K konnte BACON⁴⁴⁾ durch Röntgenstrahlenanalyse nachweisen, dass das Graphitgitter durch Tempern bei 1500° wieder ganz hergestellt wird.

Bei starkem Bombardement überdecken sich die einzelnen Fehler so stark, dass man nicht mehr von einem Gitter im eigentlichen Sinne des Wortes sprechen kann⁵⁾. Das ursprüngliche Gitter ist gegenüber dem gebildeten amorphen Kohlenstoff nur noch zu einem kleinen Prozentsatz vorhanden. Damit werden die Temperaturen, bei denen aller Kohlenstoff wieder zu Graphit zurückverwandelt wird, wesentlich höher. Bei sehr hohen Bestrahlungen muss bis auf die Graphitisierungstemperaturen gegangen werden^{44) 45)}.

Dass bei den Dosen um $5 \cdot 10^{20}$ nvt der Graphit seine Struktur ändert, kann auch aus den Röntgenaufnahmen von WOODS *et al.*⁴⁶⁾ und BACON und WARREN⁴³⁾ geschlossen werden. Die (002)-Röntgenlinien verschieben sich in Funktion der Bestrahlung, das heisst der Gitterabstand in Richtung c vergrössert sich, und zwar linear. Ihre Breite bleibt jedoch im wesentlichen dieselbe bis zur kritischen Dosis. Dann wird ein breiter Buckel sichtbar, auf dem eine schmale Linie sitzt. Bis zu einer Dosis von ca. 10^{21} nvt verschwindet dann die schmale Linie, welche sich mit dem ungestörten Kristallgitter identifizieren lässt, und nur noch der breite Buckel, welcher vom gestörten und amorphen Gitter herrührt, bleibt sichtbar. Der Zusammenhang zwischen der Ausdehnung des ungestörten Gitters und der Bestrahlung wurde kürzlich ebenfalls untersucht⁴⁷⁾.

XII. Schluss

Herrn Dr. W. BOLLMANN möchte ich an dieser Stelle für die vielen interessanten Diskussionen bestens danken, ebenso für die Zurverfügungstellung von 2 seiner Arbeiten vorgängig ihrer Veröffentlichung. Sehr wertvoll war die kritische Durchsicht von Teilen oder der ganzen vorliegenden Arbeit durch die Herren Professoren E. BRUN, und B. ELSCHNER.

Ferner danke ich Frau R. KLEINER und Herrn W. BERLINGER für ihre Hilfe bei den Experimenten und deren Auswertung herzlich.

Die Arbeit wurde durch die Unterstützung der Firmen AGIP Nucleare und Laboratore Riuti (LRSR), Mailand ermöglicht, denen ich ebenfalls für die Gewährung der Publikationserlaubnis meinen besten Dank ausspreche.

Literaturverzeichnis

- 1) G. R. HENNIG and J. E. HOVE, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy 1956, Vol. 7, p. 666.
- 2) G. WAGONER, Phys. Rev. 118, 647 (1960).
- 3) K. A. MÜLLER, Phys. Rev. 123, 1550 (1961).

- 4) G. H. KINCHIN, *J. Nuclear Energy* 1, 124 (1954).
- 5) W. BOLLMANN, *J. Appl. Phys.* 32, 869 (1961).
- 6) C. A. KLEIN, *Rev. Mod. Phys.* 34, 56 (1962).
- 7) W. PRIMAK, *Phys. Rev.* 103, 544 (1956).
- 8) W. BOLLMANN and J. SPREADBOROUGH, *Nature* 186, 29 (1960).
- 9) P. R. WALLACE, *Phys. Rev.* 71, 622 (1947).
- 10) J. BARRIOL, *Journ. de Chim. Phys.* 57, 10 (1960).
- 11) J. C. SLONCZEWSKI and P. R. WEISS, *Phys. Rev.* 109, 272 (1958).
- 12) J. W. McCLURE, *Phys. Rev.* 108, 612 (1957).
- 13) J. W. McCLURE, *Proc. fourth Carb. Conf. Pergamon Press* 1960, p. 177.
- 14) D. SHOENBERG, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 245, 1 (1952).
- 15) PH. NOZIÈRES, *Phys. Rev.* 109, 1510 (1958).
- 16) J. K. GALT, W. A. YAGER, and H. W. DAIL, JR., *Phys. Rev.* 103, 1586 (1956).
- 17) T. G. BERLINCOURT and M. C. STEELE, *Phys. Rev.* 98, 956 (1955).
- 18) D. E. SOULE, *Phys. Rev.* 112, 708 (1958).
- 19) D. E. SOULE, *Proc. fourth Carb. Conf. Pergamon Press* 1960, p. 183.
- 20) D. E. SOULE, *Phys. Rev.* 112, 698 (1958).
- 21) J. W. McCLURE, *Phys. Rev.* 112, 715 (1958).
- 22) D. E. SOULE and J. W. McCLURE, *J. Phys. Chem. Solids* 8, 29 (1959).
- 23) G. FEHER and A. F. KIP, *Phys. Rev.* 98, 337 (1955).
- 24) R. A. LEVY, *Phys. Rev.* 102, 31 (1956).
- 25) M. S. KHAIKIN, *J. Exptl. Theor. Phys. (USSR)* 39, 899 (1960).
- 25a) C. E. SMITH, J. K. GALT, and F. R. MERRITT, *Phys. Rev. Lettets* 4, 276 (1960) & W. R. DATARS, *Phys. Rev.* 126, 975 (1962).
- 26) A. M. PORTIS, A. F. KIP, C. KITTEL, and W. H. BRATTAIN, *Phys. Rev.* 90, 988 (1953).
- 27) G. FEHER, D. K. WILSON, and E. A. GERE, *Phys. Rev. Letters* 3, 25 (1959).
- 28) G. BEMSKI, *Phys. Rev. Letters* 4, 62 (1960).
- 29) K. A. MÜLLER und R. KLEINER, *Phys. Letters* 1, 98 (1962).
- 30) R. J. ELLIOTT, *Phys. Rev.* 96, 266 (1954).
- 31) D. PINES and CH. P. SLICHTER, *Phys. Rev.* 100, 1014 (1955).
- 32) H. BLOEMBERGEN, *J. Appl. Phys.* 23, 1383 (1952).
- 33) P. W. ANDERSON and P. R. WEISS, *Rev. Mod. Phys.* 25, 269 (1953).
- 34) F. J. DYSON, *Phys. Rev.* 98, 349 (1955).
- 35) W. PRIMAK and H. FUCHS, *Phys. Rev.* 103, 541 (1956).
- 36) J. E. HOVE, *Phys. Rev.* 100, 1806 (1955).
- 37) G. J. DIENES and G. H. VINEYARD, *Radiation Effects in Solids*, Interscience Publishers New York 1957, p. 76.
- 38) D. F. JOHNSTON, *J. Nuclear Energy* 1, 311 (1955).
- 39) J. J. ANATAL, R. J. WEISS, and G. J. DIENES, *Phys. Rev.* 99, 1081 (1955).
- 40) W. BOLLMANN, persönliche Mitteilung.
- 41) F. H. EISEN, *Phys. Rev.* 123, 736 (1961).
- 42) E. BRUN, persönliche Mitteilung.
- 43) G. E. BACON and B. E. WARREN, *Acta Cryst.* 9, 1029 (1956).
- 44) G. E. BACON, *Proc. third Carb. Conf. Pergamon Press* 1957, p. 475.
- 45) R. E. NIGHTINGALE, J. M. DAVIDSON, and W. A. SNYDER, *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy* 1958, Vol. 7, p. 295.
- 46) W. K. WOODS, P. L. BUPP, and J. F. FLETCHER, *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy* 1956, Vol. 7, p. 455.
- 47) W. BOLLMANN und K. A. MÜLLER, demnächst.