

01.04.07
К 214

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР ПО ДЕЛАМ НАУКИ
И ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

УДК 539. 26 : 546. 26 -- 162

КАРАСОВ ВЛАДИМИР ВРЬЕВИЧ

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ И НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

01.04.07 - физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
ДИССЕРТАЦИИ на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябляск - 1991

Лх. 482 от 30.10

Работа выполнена на кафедре общей физики Челябинского
ордена "Знак Почета" государственного педагогического
института

Научный руководитель - доктор физико-математических наук,
профессор Шулепов С.В.

Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук,
профессор Шулаков А.С.
кандидат физико-математических наук,
доцент Шейнкман А.И.

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе
графита /НИИГ рафит/.

Защита диссертации состоится "27" ноября 1991 г.
в 15 часов на заседании специализированного Совета К 064.19.03
по присуждению ученой степени кандидата физико-математических
наук в Челябинском государственном университете.
454136, г.Челябинск, ул.Братьев Кашириных, 129, ком.233.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Челябинского государственного университета

Автореферат разослан " 27 " октября 1991г.

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат физико-математических
наук, доцент


Н.А.Мамаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Искусственный графит, являясь конечным продуктом пиролиза углеродсодержащих материалов, обладает многими уникальными свойствами и поэтому давно является предметом теоретического и экспериментального исследования.

Высокая тепло- и электропроводность в сочетании с небольшой плотностью и сравнительно низким коэффициентом теплового расширения, инертность к воздействию агрессивных сред, механическая прочность обуславливают широкое применение искусственного графита в электротехнике, черной и цветной металлургии, химическом машиностроении. Высокие прочностные характеристики и температура сублимации, а также способность эффективно замедлять нейтроны делают его незаменимым в атомной энергетике, технике высоких температур, ракетостроении. Подбирая состав исходного сырья и режим технологических процессов, можно получить большое количество разнообразных по своим свойствам углеродных материалов.

Специфика углерода заключается в том, что он может образовывать углерод-углеродные связи с различной гибридизацией S - и P -электронов. Это приводит к образованию большого количества самых различных промежуточных кристаллических структур, в которых графит и алмаз можно считать предельными, модельными состояниями. Возможность существенного воздействия на структуру и свойства конденсированного углерода такими факторами как температура и облучение нейтронами позволяет, во-первых, получить неравновесные материалы со специфическим набором свойств, во-вторых, поэтапно исследовать процесс взаимного превращения различных углеродных фаз.

Актуальность работы обусловлена как выбором объектов исследования - графитоподобных и алмазоподобных веществ с неравновесной структурой, так и совокупностью методов изучения: рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Важнейшей задачей физики твердого тела является выявление закономерностей трансформации энергетических зон при внешних воздействиях, обуславливающих изменение атомного строения и степени дефектности структуры. Ранее уже высказывалась гипотеза о том, что процесс графитации переходных форм углерода может быть связан с изменением степени гибридности валентных S - и P -электронов и должен сопровождаться коренной перестройкой всей

электронной системы. Однако, систематические экспериментальные исследования в данном направлении отсутствовали.

Цель работы - изучение состояний валентных электронов неравновесных форм конденсированного углерода, а также исследование влияния на них термического нагрева и нейтронного облучения. В процессе выполнения работы эта общая проблема была конкретизирована. Решалась задача изучения влияния отжига на строение валентной полосы графитоподобных углеродных веществ и исследование влияния облучения и высокой температуры на зонную структуру алмаза.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование валентной зоны переходных форм углерода с различной степенью совершенства кристаллической структуры. Изучена тонкая структура электронных состояний валентной зоны методами рентгеновской эмиссионной и электронной спектроскопии. Впервые экспериментально установлено, что в процессе графитации переходных форм углерода происходит изменение общей ширины валентной зоны и перестройка электронных состояний не только вблизи уровня Ферми, но и в глубине зоны. Изучением валентных состояний алмаза при нагреве установлено существенное изменение спектра валентных электронов. Показано, что нейтронное облучение кристаллов графита и алмаза дозами до 10^{21} нейтрон/см² приводит к изменению дальнего порядка расположения атомов в графите и к появлению фазы аморфного углерода внутри решетки алмаза. На основе сопоставления формы экспериментальных и модельных K_{α} -спектров облученных алмазов произведена оценка степени их дефектности.

Практическая значимость. Экспериментальные результаты и выводы, сделанные в данной работе, углубляют общие представления о процессе кристаллизации углерода при термическом воздействии, дают сведения об изменениях валентной зоны углеродных материалов при модификации их кристаллической структуры. Это проливает свет на природу структурных преобразований графита и алмаза при нейтронном облучении и термическом воздействии; позволяет выявить природу существующих и наведенных (радиационных) нарушений; объяснить поведение материалов в жестких условиях работы реактора; определить границы термической стабильности алмаза. Результаты исследования внедрены при изучении свойств и контроля качества углеродной продукции на Челябинском электродном заводе. Акт о внедрении имеется.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальное решение задачи установления основных закономерностей трансформации электронных состояний в валентной зоне твердого углерода с графитоподобным ближним порядком, но неупорядоченной структурой. Выявление основных закономерностей изменения энергетического положения Γ - и π -подзон при отжиге.

2. Экспериментальное выявление основных закономерностей перестройки валентной зоны алмаза при облучении нейтронами и высокотемпературном нагреве. Установление главных черт влияния структурных превращений на изменения валентных состояний.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XIII Всесоюзном совещании по рентгеновской и электронной спектроскопии (Львов, 1981 г.), Всесоюзных семинарах "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь" (Воронеж, 1982 г.; Новороссийск, 1985 г.; Одесса, 1986 г.; Свердловск, 1990 г.), межвузовской конференции "Физика твердого тела" (Барнаул, 1982 г., 1984 г.), республиканском координационном совещании "Физика композиционных и анизотропных материалов" (Челябинск, 1983 г.), семинаре "Поверхностные и теплофизические свойства алмазов" (Киев, 1984 г.), Всесоюзной конференции "Современные достижения в области исследования, производства и эксплуатации углеродных материалов и изделий" (Москва, 1984 г.), международной конференции "X-84" (Лейпциг, 1984 г.), XIII Всесоюзном совещании по органическим полупроводникам (Ереван, 1984 г.), IV Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1985 г.), XX Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике (Киев, 1987 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов. Работа содержит 157 страниц машинописного текста, 53 рисунка, 9 таблиц и список литературы из 203 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, научная новизна, приведены положения, вынесенные на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по изучению электронной структуры углеродных материалов (УМ). Рассмотрена взаимосвязь различных аллотропных модификаций углерода, проанализировано изменение кристаллической структуры и свойств УМ при термической обработке (ТО). Дан обзор работ, посвященных различным методам расчета энергетических зон графита, рассмотрены физические принципы и экспериментальные результаты исследований по рентгеновской эмиссионной и электронной спектроскопии УМ.

Подвергая различные углеродсодержащие вещества термической обработке в интервале температур 500–3000 °С, можно получить ряд промежуточных, переходных структур от ароматических соединений до графита. При ТО происходит коренная перестройка кристаллической структуры, связанная с уменьшением межслоистых расстояний (d_c) и увеличением областей когерентного рассеивания вдоль основных кристаллографических направлений. Выдвигается предположение о том, что происходящие при этом изменения физических свойств обусловлены изменением всей электронной подсистемы как π -, так и σ -, т.е. эти изменения затрагивают глубоколежащие состояния.

В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных расчету энергетических зон графита как в двумерном приближении, так и с учетом межслоевого взаимодействия. В разделе I.4 приведен обзор и сопоставление результатов таких расчетов. Преимущество этих расчетов заключается в том, что они позволяют выяснить структуру энергетических зон в широком интервале энергий и поэтому обычно используются для интерпретации данных по рентгеновской, электронной и Оже-спектроскопии. Анализ имеющихся результатов расчета электронной структуры валентной зоны графита показал, что пока отсутствует полная ясность в количественной оценке основных характеристик зоны. Даже для случая идеального графита сильно отличались результаты оценки ширины σ - и π -подзоны, степени их перекрытия, а также общей ширины валентной зоны. Теоретические данные о возможном изменении энергетического спектра валентных электронов в процессе графитации углеродных материалов отсутствовали. Тем не менее, анализ работ по данной проблеме позволил сделать следующие выводы о строении валентной зоны. Полная ширина валентной зоны составляет 18–20 эВ, ширина π -зоны 6 эВ, между σ - и π -зона-

ми имеются перекрытия порядка 2-3 эВ.

В разделе I.5 изложены физические основы методов рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РС) и рентгеновской электронной спектроскопии (РЭС). Здесь же рассматривается их применение к изучению углеродных материалов.

Для интенсивности эмиссионной полосы твердого тела можно записать:

$$J_{PC}(\epsilon) = \int_{S(\epsilon)} \frac{P(\epsilon(\vec{k}))}{|V_k \epsilon|} ds d\epsilon \quad (1),$$

где $P(\epsilon(\vec{k}))$ - есть вероятность перехода электрона из состояний с энергией ϵ и волновым вектором \vec{k} в состояние внутриатомного характера. Если ввести среднее для всех волновых векторов значение $P(\epsilon)$, то можно прийти к выражению:

$$J_{PC}(\epsilon) \sim P(\epsilon) \cdot N(\epsilon) \quad (2),$$

где $N(\epsilon)$ - есть плотность электронных состояний.

Выражение (2) не упрощает задачу анализа эмиссионных спектров твердого тела, однако позволяет отдельно обсуждать влияние вероятности перехода и плотности состояния на вид экспериментального спектра.

В атоме углерода может возбуждаться только одна K_{α} - полоса, которая имеет максимум при длине волны около 4,5 нм и относится к ультрамягкому диапазону рентгеновского излучения.

Излучение CK_{α} - полосы обусловлено переходом внешних валентных электронов на $1s$ - уровень. Наибольшей энергией (около 285 эВ) будут обладать рентгеновские фотоны, возникающие при переходе с потолка валентной зоны, а минимальной - с ее дна. При этом из-за того, что в пределах атома переходы $2p \rightarrow 1s$ запрещены, рентгеновские K_{α} - полосы отражают только p - состояния в валентной зоне.

Для интенсивности электронного спектра, в первом приближении, можно записать:

$$J_{PЭС}(\epsilon) \approx N(\epsilon) \cdot \sigma(h\nu, \epsilon) \quad (3),$$

где $\sigma(h\nu, \epsilon)$ - сечение фотоионизации, зависящее от энергии возбуждающих квантов и вида волновых функций s - и p - электронов, обладающих равной пространственной симметрией. Следует учесть, что для углерода при возбуждении $Ac K_{\alpha,1,2}$ излучением (энергия 1486,6 эВ) сечение фотоионизации для валентных $2s$ электронов

в несколько десятков раз выше, чем для $2p$. Поэтому в спектрах РЭС отражаются в основном S - состояния.

В углеродных материалах, для которых значительна гибридизация S - и p - орбиталей, ни один из методов не дает полной картины распределения валентных электронов в зоне. Однако, описанные выше методы хорошо дополняют друг друга.

В конце раздела дан обзор имеющихся в литературе экспериментальных результатов по РЭС и РС различных углеродных материалов.

Во второй главе рассматривается методика синтеза и обработки, а также электрофизические свойства поликристаллических углеродных образцов. Описана методика получения спектров. Основное внимание сосредоточено на выяснении влияния термического воздействия на структуру валентной зоны углеродных материалов.

В соответствии с поставленной задачей выбраны образцы для эксперимента. Их можно условно разделить на 3 группы: 1) кристаллы алмаза и графита, которые служили для аттестации спектроскопических установок, а также для сопоставления со спектрами поликристаллических углеродных материалов. В качестве кристалла графита выбран высокоориентированный пирографит марки УПВ-1Т, аттестованный с помощью рентгеноструктурного анализа. В качестве кристаллического алмаза выступали порошки синтетического алмаза марки АСМ 1/0,5; 2) поликристаллические графитоподобные образцы, полученные из смеси кокса и связующего и имеющие турбостратное атомное строение. Эти образцы подвергались ступенчатому нагреванию в интервале температур 1500-2500 °С с целью уменьшения степени дефектности их структуры; 3) порошкообразные природные алмазы, облученные дозами $(0,15-10,4) \cdot 10^{20}$ нейтрон/см², а также образцы синтетических алмазов, подвергнутые термической обработке при температурах 1000-2100 °С.

Кристаллическое состояние всех образцов определялось по стандартной методике методом рентгеноструктурного анализа. На этих же образцах кроме того проведен комплекс электрофизических исследований (электропроводность, термо-ЭДС), расширяющих информацию об их строении и свойствах.

В разделе 2.3 описана методика получения электронных и рентгеновских спектров. Спектры РЭС были получены на электростатическом спектрометре ИР5950А в вакууме 10^{-7} Па. В качестве источника фотонов использовалось AlK_{α_1} - излучение с энергией рентге-

новских квантов 1486,6 эВ. Калибровка спектра производилась по линии $Au\ 4f_{7/2}$, для которой принималось значение энергии связи 83,8 эВ, а также по $C\ 1s$ - линии эталонного образца пирографита (284,7 эВ). Разрешение прибора, определяемое по полуширине линии золота, равно 0,6 эВ. Точность определения максимумов линии $\pm 0,5$ эВ, полуширины линии $\pm 0,05$ эВ. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

Рентгеновские спектры были получены на спектрометре-монстраторе РСМ-500, в котором, для снижения содержания углеводородов в системе, были установлены вакуумные адсорбционные насосы. Регистрация спектров производилась вторичным электронным умножителем ВЭУ-6. Все спектры получены в первом порядке с разрешением 0,4 эВ, при ускоряющем напряжении 6 кВ и анодном токе 0,5 мА. Спектры получались путем усреднения по четырем измерениям и были пронормированы по интенсивности главного максимума на ЭВМ. Калибровка спектра проводилась с помощью родиевого эталона.

Учитывая высокую чувствительность метода РЭС к качеству поверхности, особое внимание было уделено контролю ее состояния.

В разделе 2.4 рассмотрены различные способы чистки поверхности УМ и делается вывод о преимуществах механической чистки и наличия высокого вакуума. Используя преимущества метода РЭС, позволяющие проводить в процессе съемки контроль элементного состава исследуемого образца, показано, что единственной существенной примесью на поверхности является кислород.

Проведенные исследования влияния окисления на воздухе на интенсивность $1s$ - линии кислорода, показали, что механическая чистка позволяет снизить содержание кислорода на поверхности до 0,9 ат.%. Сопоставление спектра валентной зоны высокоориентированного образца пироуглерода с опубликованными спектрами сходных образцов, полученными после рассеяния образца в вакууме 10^{-8} Па, показало хорошее совпадение основных особенностей спектров. Этот факт убеждает в том, что используемый в данной работе способ подготовки поверхности позволяет получить неискаженную валентную полосу УМ.

В разделе 2.5 рассмотрены результаты изучения электронных спектров поликристаллических углеродных образцов, подвергнутых ТО в интервале температур 1500-2500 °С. Электронный спектр представляет широкую полосу (25-30 эВ) с максимумом, приходя-

формой кривой плотности состояний и распределением интенсивности в спектрах, несмотря на то, что ширина рассчитанной валентной зоны меньше, чем экспериментальной.

Термическая обработка УМ приводит к существенному изменению спектра валентных электронов. Это прежде всего проявляется в изменении формы главного максимума РЭС, который с ростом Т₀ смещается в глубину зоны. Происходит изменение энергетического положения и относительной интенсивности и других структур.

Детальный анализ изменений энергетического распределения интенсивности спектров при Т₀ свидетельствует о перераспределении электронной плотности, стимулированном термической обработкой первоначально неупорядоченных УМ. Эти изменения затрагивают как π -, так и глубоко лежащие σ - состояния. Термическая обработка УМ приводит к увеличению ширины валентной зоны.

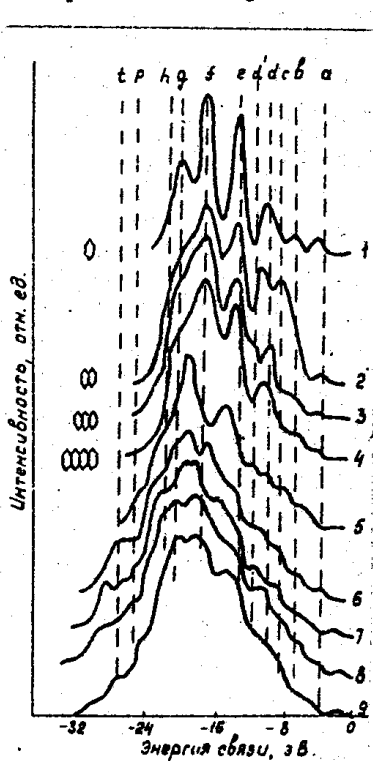


Рис. 2

Изменения тонкой структуры электронных спектров углеродных образцов, обработанных при разной температуре, хорошо видны из рис.2. Здесь они приведены вместе со спектрами полиаценов (1-4), взятыми из литературы. Номерами (5-8) обозначены спектры образцов, обработанных соответственно при температурах 1500, 1800, 2200 и 2500 °С, 9 - спектр высокоориентированного графита, полученный в данной работе. Сопоставление результатов по РЭС и РС, представленное в разделе 2.8, позволило выделить общие и индивидуальные особенности, присущие только УМ или только аценам.

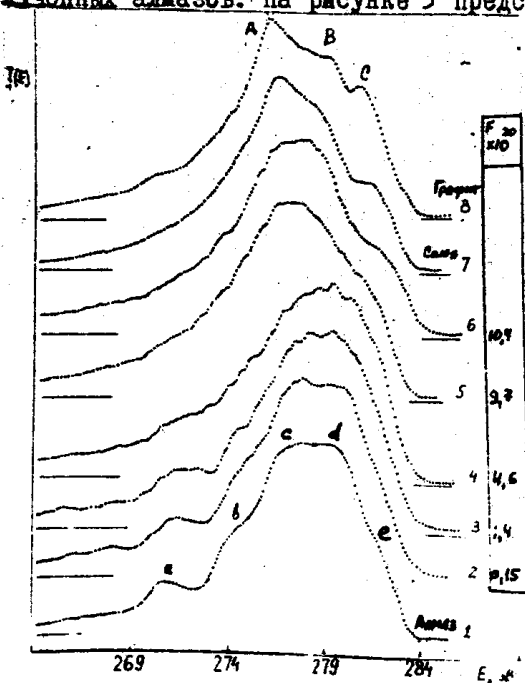
В третьей главе исследуется влияние нейтронного облучения и термического нагрева на электронную структуру алмаза. Описаны условия получения и характеристики исследованных образцов (раздел 3.1).

Изучены порошки облученных природных алмазов с размерами частиц в несколько десятков микрон и образец облученного графита. Облучение проводилось в реакторе МР ИАЭ при температуре 100 °С; алмазы - дозой от (0,15 до 10,4) · 10²⁰ нейтрон/см²; графит - 4 · 10²⁰ нейтрон/см². Энергия нейтронов превышала 0,18 МэВ.

Влияние Т0 было изучено на образцах синтетических алмазов марки АСМ 0,5/1, которые были подвергнуты ступенчатому нагреву в интервале температур 1000-2100 °С с часовой выдержкой при максимальной температуре.

Известно, что в зависимости от условий и дозы облучения существенно изменяются физические характеристики углеродных материалов. В графите и алмазе они особенно сильно изменяются при малых дозах менее 10²⁰ нейтрон/см². Эти изменения свойств при облучении неизбежно должны быть связаны с изменением энергетического спектра валентных электронов. При этом, в отличие от процесса графитации облучение приводит к искажению кристаллической решетки, уменьшению размеров кристаллов. В этом смысле нейтронное облучение можно считать процессом, обратным графитации.

В разделе 3.2 описаны рентгеновские и электронные спектры облученных алмазов. На рисунке 3 представлены СК_α-полосы облученных алмазов. Здесь же приведены спектры необлученного алмаза (1), аморфного углерода (7) и графита (8).



Здесь же приведены спектры необлученного алмаза (1), аморфного углерода (7) и графита (8). Облучение приводит к существенному изменению спектров, заключающемуся в сдвиге максимума в глубину валентной зоны и сглаживанию тонкой структуры. Все исследованные образцы можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся образцы (2-4), облученные

Рис. 3

дозами $(0,15 - 4,6) \cdot 10^{20}$ нейтрон/см², ко второй - образцы (5-6), облученные дозой $(9,7 - 10,4) \cdot 10^{20}$ нейтрон/см². Спектры образцов первой группы по форме и положению максимума близки к спектру необлученного алмаза. Однако, наблюдается уширение спектральной линии. Постепенно исчезает также типичная для алмаза структура, обозначенная буквой (а) на рис. 3. Резко отличаются спектры образцов второй группы, которые по форме подобны спектру аморфного графита.

В диссертации описаны результаты изучения SK_{α} -спектров модельных смесей, содержащих углерод в двух аллотропных модификациях. Используя свойство аддитивности рентгеновских спектров качественно оценена степень дефектности облученных алмазов. Например, показано, что при дозе $10,4 \cdot 10^{20}$ нейтрон/см² около 50 % атомов в решетке алмаза выведено из равновесных позиций.

В случае графита (раздел 3.3) облучение нейтронами приводит к искажению лишь верхней части валентной полосы (около 4-8 эВ). Видимо, в графите, как термодинамически более равновесной системе, нейтронное облучение приводит лишь к нарушению дальнего порядка расположения атомов, оставляя неизменным ближний порядок.

Влияние термической обработки на электронную структуру алмаза рассматривается в разделе 3.4. Спектроскопическими методами выявлен механизм фазовых превращений в системе алмаз - графит при термическом нагреве.

Получена серия рентгеновских эмиссионных спектров алмазов, которые обработаны при разных температурах. Результаты, по нашему мнению, указывают на возможный двухступенчатый механизм процессов структурного превращения при Т0 алмаза.

На первой стадии (до температур 1500 °С) этот механизм можно представить в виде перехода кубического алмаза в гексагональный (лонсдейлит). SK_{α} -спектры образцов, обработанных в этом интервале, имеют много сходных черт со спектром алмаза, но характеризуются сдвигом главного максимума к потолку валентной зоны и изменением тонкой структуры вблизи него. Структурные преобразования, происходящие на первой стадии, по нашему мнению, завершаются образованием относительно независимого "гофрированного" слоя углеродных атомов с эффективной толщиной около $0,5 \text{ \AA}$, к которому прикреплены промежуточные атомы углерода.

На второй стадии вследствие высокотемпературной диффузии происходит удаление промежуточных атомов углерода, а также час-

тичное выпрямление слоя. Именно удаление промежуточного углерода есть результат перехода от тетраэдрического окружения с координационным числом 4 к тригональному с координационным числом 3.

Сделан вывод о том, что структурные преобразования, происходящие при термическом нагреве алмаза, связаны с нарушением вначале трехслойного, а затем и двухслойного упорядочения атомов, приводя к образованию турбоэпитактиального алмаза, основным структурным элементом которого является гофрированный слой атомов углерода.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Совокупность экспериментальных данных и их анализ, описанные в диссертации, позволяют выделить следующие основные результаты работы.

Электронное строение валентной зоны различных по структуре углеродных образцов имеет много сходных черт. Совместный анализ данных рентгеновской фотоэлектронной и эмиссионной спектроскопии позволил выявить как основные сходства в электронном строении углеродных материалов с графитоподобной и алмазоподобной структурой, так и их главные отличия. Для идентификации тонкой структуры спектров разной природы они сопоставлены с результатами проведенных ранее исследований. Проведено сопоставление спектров углерода в исследованных материалах со спектрами углерода в полиаценах. Подчеркнута преэминентность в формировании строения валентной полосы твердого углерода, связанная с увеличением числа беззональных колец в углеродной системе.

Наиболее важные результаты работы связаны с изучением закономерностей трансформации валентной зоны углеродных материалов под влиянием температуры и облучения нейтронами. Впервые установлен не только факт "нежесткости" энергетических зон в образцах конденсированного углерода с разным координационным окружением, но также и направления взаимного смещения подзон и перераспределение электронной плотности, обусловленное этим смещением.

В графитоподобных углеродных системах, обладающих неупорядоченностью, эти изменения касаются как π - состояний, так и глубоководных σ - состояний. Например, появление вследствие термической обработки максимума с энергией связи 2-2,5 эВ обус-

довлено трехмерным упорядочением структуры, а максимума при 18-20 эВ - изменением характера внутрислового взаимодействия валентных электронов. Вследствие взаимного смещения подзон происходит изменение полной ширины валентной полосы.

Спектроскопические данные дополнены совокупностью электрофизических и рентгеноструктурных исследований. Их интерпретация согласуется с общим выводом диссертации о перестройке электронной структуры валентной полосы в углеродных материалах.

Исследование влияния облучения и отжига кристаллов алмаза на строение валентной полосы, интерпретировано в терминах фазовых переходов в углероде при изменении степени гибридизации электронов определенной части атомов под влиянием внешнего фактора. Установлены закономерности трансформации валентной зоны в процессе фазового превращения алмаз - графит, обусловленные выделением в электронной системе одного π - электрона.

В В В О Д Ы

1. Изменение плотности состояний в валентной зоне при термообработке, определенное по данным электронной и эмиссионной спектроскопии, обусловлено "нежесткостью" энергетических зон углеродных материалов. Отжиг дефектов в графитоподобных неравновесных формах углерода способствует изменению электронной плотности G - состояний вблизи дна валентной зоны и появлению максимума в π - подзоне, связанного с трехмерным упорядочением. Увеличение ширины валентной зоны обусловлено совокупным влиянием обоих факторов.

2. Облучение нейтронами по-разному влияет на электронное строение алмаза и графита. В алмазе значительные дозы облучения обуславливают появление экстремумов в спектре валентных состояний, которые соответствуют аморфной составляющей с sp^2 - гибридным ближним порядком. Спектры графита, облученного значительными дозами нейтронов, свидетельствуют о перестройке междолевых π - связей.

3. Установлен двухступенчатый механизм трансформации электронной структуры алмаза при высокотемпературном нагреве. Первый этап ($T < 1600$ °C) соответствует превращению электронной структуры кубического алмаза в гексагональную (лонсдейлит). На втором этапе (стадия графитации) валентная зона алмаза становится сходной с валентной зоной неупорядоченных графитоподобных материалов.

4. Проведенное в работе экспериментальное моделирование формы эмиссионных спектров нарушенных облучением алмазов позволило предложить метод количественной оценки степени неупорядоченности структуры алмаза.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Байтингер Е.М., Карасов В.Ю., Шулепов С.В., Пекин П.В., Песин Л.А. Связь термоэлектрических и магнитных свойств углеродных материалов // Вопросы физики твердого тела. - Челябинск, 1976. - Вып. 4. - С. 20-28.

2. Песин Л.А., Пекин П.В., Карасов В.Ю. К вопросу о температурной зависимости удельного электросопротивления углеродных материалов // Вопросы физики твердого тела. - Челябинск, 1977. - Вып. 2. - С. 39-45.

3. Карасов В.Ю., Байтингер Е.М., Тетерин Ю.А., Невзоров Н.Б. Рентгеноэлектронные исследования валентной зоны углеродных материалов. - Тезисы докл. XII Всесоюз. совещ. по рентгеновской и электронной спектроскопии. - Львов, 1981. - С. 176.

4. Карасов В.Ю., Шулепов С.В., Тетерин Ю.А., Байтингер Е.М., Баев А.С. Исследование валентной зоны углеродных материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Вопросы физики твердого тела / Физические свойства углеродных материалов/. Челябинск, 1981. - С. 3-9.

5. Карасов В.Ю., Шулепов С.В., Тетерин Ю.А., Баев А.С., Байтингер Е.М. Изучение структуры валентной зоны углеродных материалов методами рентгеновской и электронной спектроскопии // ФТТ. - 1983. - Т. 25, № 7. - С. 1964-1967.

6. Карасов В.Ю., Шамин С.Н., Николаенко В.А., Курмаев Э.З., Шулепов С.В. Изучение валентной зоны алмазов, облученных нейтронами, методом рентгеновской спектроскопии // ФТТ. - 1984. - Т. 26, № 9. - С. 2873-2874.

7. Карасов В.Ю., Баев А.С., Байтингер Е.М., Тетерин Ю.А. Изменение валентной зоны конденсированных углеродов. - Тезисы докл. XIII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. - Брест, 1984. - С. 142-143.

8. Karasov V.Y., Shamin S.N., Nikolaenko V.A., Kurmaev E.Z., Shulepov S.V. The influence of neutron irradiation on the soft X-ray emission spectrum of diamond // Int. Conf. X-ray and Inner-Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids. X-34.-Leipzig, 1984.-P.27-28.

9. Карасов В.Ю., Байтингер Е.М. Изменение электронной структуры природных алмазов при нейтронном облучении // Поверхностные и теплофизические свойства алмазов. - Киев, 1965.- С. 48-50.

10. Карасов В.Ю., Байтингер Е.М., Курмаев Э.З. Модификация рентгеновских эмиссионных спектров алмаза при термообработке.- Тезисы докл. XX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. - Киев, 1987. - С. 41.

11. Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Коршак Ю.В., Байтингер Е.М., Карасов В.Ю., Кутеев Ф.Ф. Особенности электронной структуры карбина // ДАН СССР, 1987. - Т. 297, № 1. - С. 130-132.

12. Гагарин С.Г., Байтингер Е.М., Карасов В.Ю., Тетерин Ю.А., Баев А.С. Энергетические состояния искусственных графитов, обусловленные кислородом // Химия тв. топлива, 1988, № 1.

Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории рентгеновской спектроскопии ИФМ-УрО АН СССР и лаборатории ядерной спектроскопии и радиохимии ИАЭ им. И.В.Курчатова.

Д.ф.-м.н. Курмаев Э.З. руководил экспериментом по РС и принимал участие в обсуждении результатов.

