

## РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЛОЖНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$

Д-р хим. наук М. В. Кузнецов<sup>1</sup>, д-р техн. наук В. С. Кийко<sup>2</sup>, д-р хим. наук А. Л. Ивановский<sup>1</sup>  
(e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru)

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН (Россия, г. Екатеринбург)

<sup>2</sup> Уральский государственный технический университет – УПИ (Россия, г. Екатеринбург)

*На примере керамики системы  $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  обсуждаются методические аспекты применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования химического состава, зарядового состояния и электронных параметров поверхности сложной оксидной керамики, содержащей участки с разной электронной проводимостью. Рассмотрены вопросы подготовки поверхности керамики с помощью ионной  $\text{Ar}^+$ -бомбардировки и механической чистки алмазным скребком в вакууме*

**Ключевые слова:** керамика  $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$ , поверхность, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Оксидная керамика составляет обширный класс функциональных материалов (огнеупорных, износостойких и т. д.) с широким спектром практического применения. Сложные химический состав и макро- и микроструктура, наличие развитых границ раздела и межзеренных взаимодействий, а также ряд иных факторов обуславливают значительные трудности, возникающие при использовании многих традиционных физико-химических методов детального описания структуры и свойств этих материалов. Проблематично и изучение поверхности этих материалов, свойства которой могут существенно влиять на эксплуатационные характеристики конкретных керамических композитов.

Одним из эффективных методов изучения свойств поверхности керамических материалов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

В настоящей работе на примере керамики системы  $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  обсуждается ряд методических аспектов применения метода РФЭС для исследования химического состава, зарядового состояния и электронных параметров поверхности сложной оксидной керамики, содержащей участки с разной электронной проводимостью. Рассмотрены вопросы подготовки поверхности керамики с помощью ионной  $\text{Ar}^+$ -бомбардировки и механической чистки алмазным скребком в вакууме.

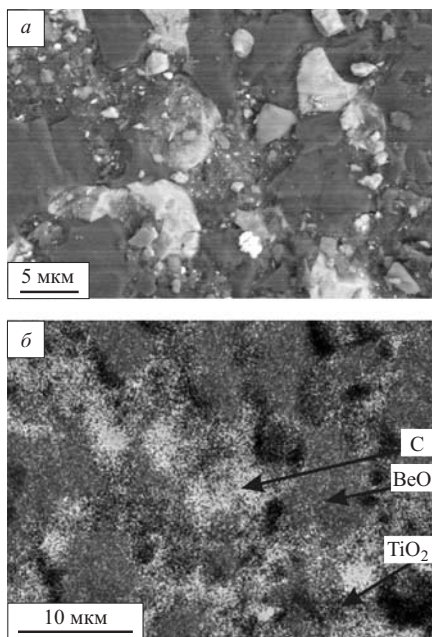
Отметим, что керамика на основе монооксида бериллия  $\text{BeO}$  применима, например, в качестве огнеупоров в специальной металлургии, конструкционных материалов в электронной технике, материалов тепловыделяющих матричных элементов в ядерных реакторах, отражателей нейтронов, нейтронных фильтров и т. д. [1 – 5]. Предпринимаются попытки дальнейшей оптимизация функциональных характеристик бериллий-оксидной керамики за счет ее модификации различными добавками (например, диоксидом титана  $\text{TiO}_2$  и углерода [6, 7]) которые способны создавать разнообразные поверхностные микроструктуры на границах кристаллитов  $\text{BeO}$ -керамики [4].

### МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы керамики  $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  готовили по технологии [6]. В качестве исходных реагентов использовали оксид бериллия квалификации х.ч. и диоксид титана квалификации ос.ч. Была приготовлена шихта из  $\text{BeO}$  с добавкой 30 %\*  $\text{TiO}_2$ . Порошок  $\text{BeO}$  прокачивали при температуре 1470 К для придания ему стабильных физико-химических свойств. Порошок  $\text{TiO}_2$  предварительно подвергали термообработке при температуре 1070 К. Изделия формовали методом шликерного литья с использованием органической связки. Шихту готовили путем мокрого перемешивания исходных оксидов в шаровой мельнице в течение 4 ч. Шликер на воскопарафиновой связке готовили в подогреваемой мешалке при температуре 348 – 358 К. Количество органической связки в шликере составляло 10 – 13 %. Из изделия органическую связку выжигали при температуре 1470 К в течение 4 ч. Спекание проводили в форвакуумной печи с графитовыми нагревателями в атмосфере монооксида углерода (в графитовых тиглях и графитовой засыпке, где давление  $\text{CO}$  изменялось в пределах  $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.) при максимальной температуре около 1810 К. Образец для исследования (темный с сероватым оттенком) был изготовлен в виде пластины  $10 \times 10 \times 2$  мм.

Рентгенофазовый анализ керамики выполнен на автодифрактометре STADI-P с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  рентгеновского источника в области  $2\theta$ -углов от 2 до  $100^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ . Электронная микроскопия поверхности керамики с EDX-анализом проведена на приборе JOEL JSM 6390LA+JED-2300.

РФЭС измерения керамики выполнены на электронном спектрометре ESCALAB МК II с использованием немонохроматического  $\text{MgK}_\alpha$ -излучения,  $h\nu = 1253,6$  эВ. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ, шаг сканирования — 0,1 эВ, энергетическое разрешение спектрометра оценивалось по шири-



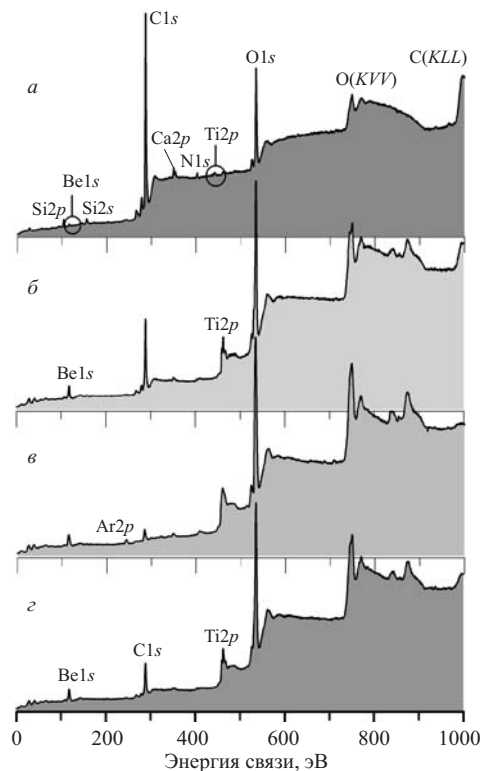
**Рис. 1.** Изображение поверхности керамики BeO – TiO<sub>2</sub> – C в отраженных электронах (*a*) и комбинированное изображение поверхности в характеристическом излучении SK<sub>α</sub>, OK<sub>α</sub> и TiK<sub>α</sub> (*б*)

не линии Ag3d на полувысоте 0,85 эВ, калибровка энергетической шкалы осуществлялась по линии C1s от поверхностных углеводородов (284,5 эВ). Вакуум во время измерений поддерживался на уровне 10<sup>-8</sup> Па. Как известно, метод РФЭС анализирует поверхностный слой образца на глубину ~ 5 нм, поэтому для изучения “объемных” характеристик керамики важно подобрать методику очистки поверхности спеченного образца от поверхностных загрязнений. В работе использованы два способа: распыление поверхностных слоев ионным пучком аргона (*E* = 5 кэВ, *I* = 20 мкА) и механическая чистка поверхности алмазным скребком в вакуумной камере электронного спектрометра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа, основу исследуемой керамики BeO – TiO<sub>2</sub> – C составляют кристаллические оксиды BeO и TiO<sub>2</sub>; кроме того, наблюдаются слабые дополнительные дифракционные пики — 1 – 2 % (отн. ед.), которые относятся к неидентифицированным фазам. Содержание фазы TiO<sub>2</sub> в образце составляло около 19 %, что соответствует формуле BeO – 0,08TiO<sub>2</sub> – C.

На рис. 1 представлены изображения поверхности керамики, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Можно заключить, что керамика BeO – TiO<sub>2</sub> – C представляет собой механическую смесь оксидов, химически слабо взаимодействующих между собой. Распределение кристаллитов TiO<sub>2</sub> в BeO неомогенное, встречаются включения областей сгруппированных микрокристаллов TiO<sub>2</sub> со средним размером 30 – 70 мкм. Микроанализ латерального распределения элементов по поверхности керамики не обнаруживает присутствия карбидов (или оксикарби-



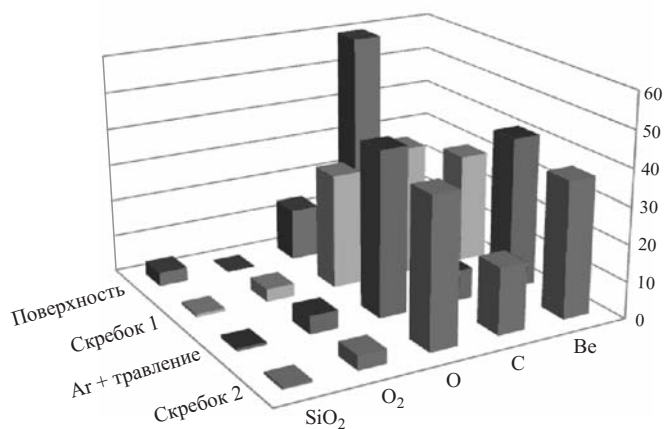
**Рис. 2.** Обзорные спектры РФЭС поверхности керамики BeO – TiO<sub>2</sub> – C

*a* — исходный образец; *б* — механическая обработка поверхности алмазным скребком; *в* — ионная бомбардировка; *г* — повторная механическая обработка

дов) титана в виде отдельных кристаллитов или слоев на поверхности TiO<sub>2</sub>. Тонкий слой углерода, по-видимому, в свободном состоянии присутствует на границах TiO<sub>2</sub> и BeO кристаллитов (рис. 1, *б*), однако точная идентификация его химической формы методом EDX затруднена. Для анализа химического состояния углерода, титана и бериллия на границах микрокристаллов керамики требуется специальный поверхностно-чувствительный метод, в качестве которого была применена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

На рис. 2 представлены обзорные спектры РФЭС поверхности керамики BeO – TiO<sub>2</sub> – C для четырех вариантов ее предварительной подготовки: для исходной поверхности керамики после спекания (*a*); поверхности после механической чистки скребком в вакууме (*б*); после ионного распыления поверхностных слоев Ar<sup>+</sup>-пучком (*в*) и после повторной механической чистки скребком в вакууме (*г*).

В обзорном спектре поверхности исходного образца доминируют линии углерода и кислорода от поверхностных загрязнений, также присутствуют максимумы от Ti, Be, кремния, азота и кальция. Последние три элемента входят наряду с C и O в состав поверхностных загрязнений. Сильная загрязненность поверхности исходных образцов диктует необходимость специальной ее подготовки перед измерениями. Получить скол бериллиевой керамики в вакуумной камере РФЭС спектрометра крайне сложно, поэтому были примене-



**Рис. 3.** Элементный состав поверхности керамики BeO – TiO<sub>2</sub> – C по данным анализа РФЭС в зависимости от способа ее очистки

ны альтернативные методики — механическая чистка в вакууме и ионное распыление поверхностных слоев. После механической чистки поверхности скребком в вакууме полосы кремния, азота и кальция в обзорном спектре практически исчезают, интенсивность линий углерода ослабевает, возрастают максимумы от электронных состояний титана и бериллия (см. рис. 2, б).

Несмотря на то что полоса Be1s состояний в спектрах РФЭС относительно слабая (за счет низкого сечения фотоионизации), пересчет интенсивностей полос Be1s, Ti2p, O1s и C1s в атомные концентрации показывает, что на поверхности керамики доминирует фаза BeO. Количественные РФЭС-оценки брутто-состава керамики в единицах, приведенных к содержанию бериллия, дают условную формулу BeO · 0,09TiO<sub>2</sub> · xC, что разумно согласуется с данными РФА-анализа. Здесь не выделяем титан, связанный с кислородом в TiO<sub>2</sub> и титан, который, возможно, присутствует в керамике в других формах, например карбида TiC за счет взаимодействия TiO<sub>2</sub> и C при спекании в вакууме.

Далее поверхность бериллиевой керамики чистили с помощью ионной бомбардировки пучком Ag<sup>+</sup> энергией 5 кэВ в течение 10 мин. При этом в обзорном РФЭС спектре произошли существенные изменения (см. рис. 2, в). Во-первых, значительно снизилась интенсивность полосы C1s и появились линии Ar2p от имплантированного в поверхностные слои аргона. Во-вторых, вырос и трансформировался спектр Ti2p. РФЭС-оценки состава показывают, что содержание кислорода в поверхностных слоях керамики после ионной чистки резко падает, что сказывается на степени окисления металлов, в первую очередь титана. Повторная процедура механической чистки поверхности керамики скребком в вакууме восстанавливает состав поверхности керамики — до ее состояния перед ионной бомбардировкой — с несколько меньшим содержанием углерода (см. рис. 2, г).

Состав поверхности керамики BeO – TiO<sub>2</sub> – C на разных этапах ее обработки показан на рис. 3, где в виде гистограмм приведены концентрации атомов ком-

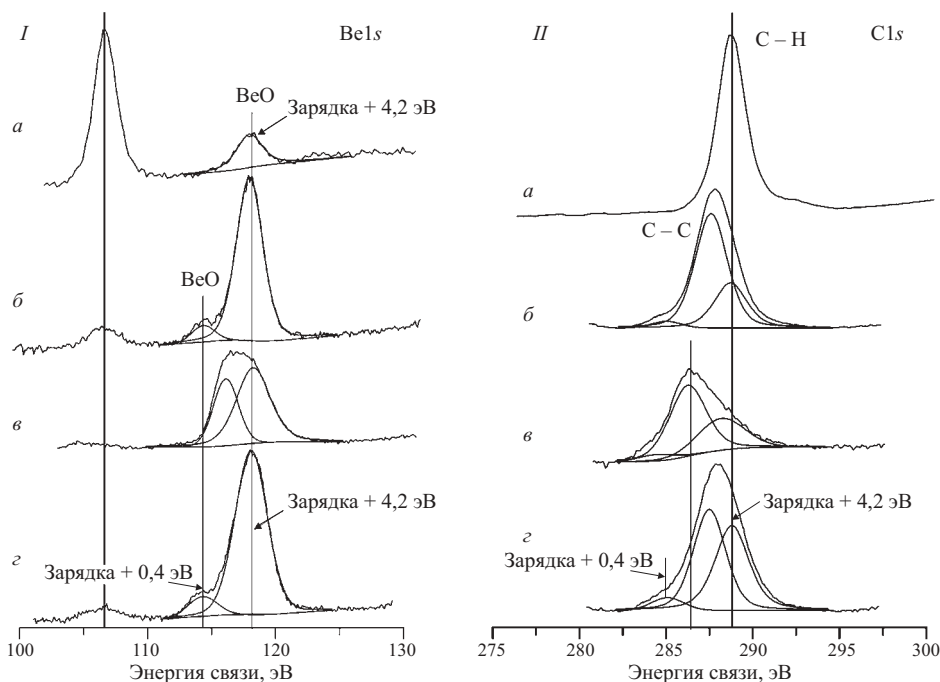
понентов. Обратим внимание на гистограмму поверхности керамики после заключительной механической чистки. Видно, что основу керамики составляет BeO. Примерно 9 % основной массы составляет TiO<sub>2</sub>; кроме того, в составе керамики присутствует углерод, содержание которого значительно выше, чем титана. Если у исходного образца этот факт можно было объяснить поверхностными загрязнениями, то после ионной чистки и механической обработки данный результат указывает на присутствие углерода в керамике либо в виде самостоятельной фазы (сажа, графит и т. д.), либо в виде карбида (оксикарбида) титана на поверхности TiO<sub>2</sub> кристаллитов.

Используя результаты РФЭС-исследований, остановимся на вопросе присутствия в изучаемой керамике помимо TiO<sub>2</sub> кубического карбида или оксикарбида TiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Возможно также присутствие низших оксидов Ti на поверхности TiO<sub>2</sub>-частиц. Данные формы не регистрируются РФА-методом, но могут существовать на поверхности TiO<sub>2</sub> за счет возможного восстановления диоксида в вакууме в присутствии углерода, что должно проявляться в фотоэлектронных спектрах Ti2p и C1s.

Спектры 1s бериллия представлены на рис. 4. Для удобства спектры приводятся без учета зарядки образца, которая составляет ~ 4,2 эВ. Зарядка образца происходит при облучении поверхности керамики рентгеновским пучком и эмиссии с поверхности фотоэлектронов. Величина зарядки образца зависит от диэлектрических свойств материала, его размеров и крепления к проводящей подложке, мощности рентгеновского излучения и т. д. В рассматриваемом случае, поскольку BeO является изолятором, зарядка образца существенна. Но исследуемый образец — не просто BeO-керамика, он содержит диоксид титана, углерод и, возможно, карбид титана. Последние два компонента керамики являются проводниками и могут снижать диэлектрические характеристики образца и, соответственно, величину энергетического сдвига РФЭС спектров.

Наличие зарядки изучаемого керамического образца приводит к определенным сложностям в интерпретации его РФЭС-спектров. Комплексный анализ спектров Be1s, C1s, O1s, Ti2p выявил достаточно редкую ситуацию — неравномерную зарядку поверхности керамики при РФЭС-анализе. В результате во всех фотоэлектронных спектрах присутствуют несколько полос, сдвинутых по энергетической шкале на разную величину ΔE. При этом полосы соответствуют одной химической форме рассматриваемых элементов. Если не учитывать указанное явление, то можно приписать наблюдаемые линии разным химическим состояниям и сделать ошибочные выводы о присутствии того или иного соединения в керамике.

На исходной поверхности керамики линия состояний Be1s при 118,2 эВ (с учетом зарядки 114,0 эВ) отражает химическую форму бериллия в BeO [8]. Помимо полосы бериллия в спектре присутствует интенсив-



**Рис. 4.** Спектры РФЭС  $Be1s$  (I)  $C1s$  (II) керамики  $BeO - TiO_2 - C$  *a* — исходная поверхность; *б* — после механической чистки; *в* — после  $Ag^+$ -бомбардировки; *г* — после повторной механической чистки алмазным скребком

ная полоса кремния  $Si2p$  от поверхностных загрязнений (см. рис. 4). Эта полоса сохраняется после обработки поверхности скребком и ионным пучком, ослабевающая примерно на порядок. После механической чистки поверхности скребком в вакууме в спектре  $Be1s$  появляется дополнительная составляющая со стороны низких энергий связи (сдвинута на 3,8 эВ). Данная линия также отвечает  $BeO$ , но входящим в состав фрагментов керамики с более высокими проводящими свойствами, где зарядка составляет всего 0,4 эВ.

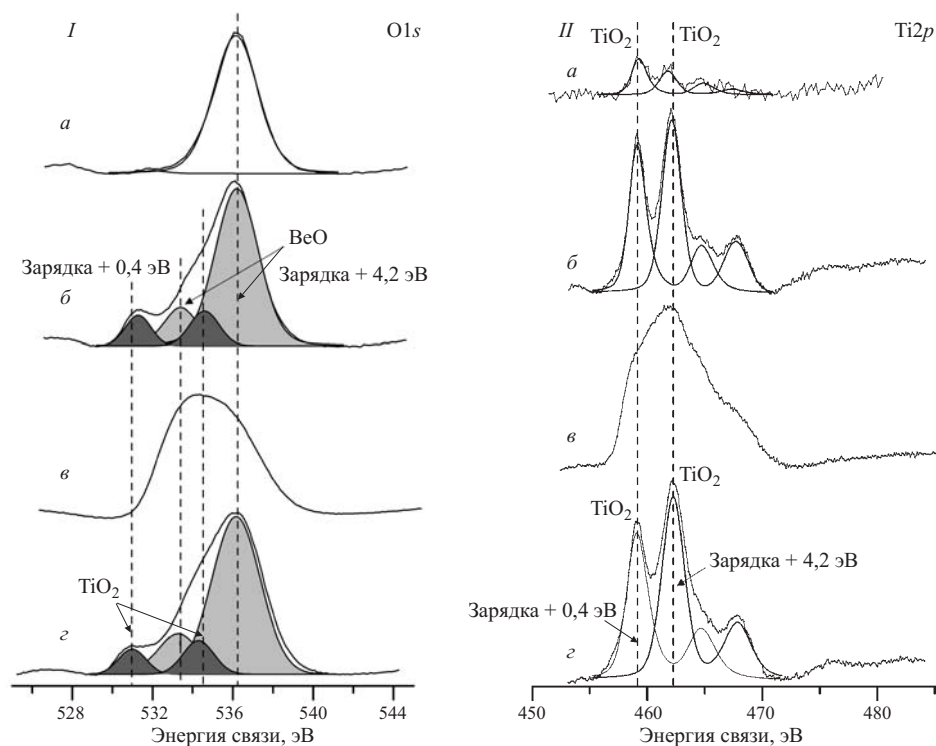
В случае ионной бомбардировки поверхности керамики  $Ag^+$ -пучком ( $E = 6$  кэВ) спектр  $Be1s$  расширяется за счет появления дополнительной составляющей со стороны меньших энергий связи. Новая линия, сдвинутая на 2,3 эВ, либо связана с  $BeO$  на участках поверхности с иной проводимостью, индуцированной ионным пучком, либо отвечает восстановленным формам бериллия [8]. Повторная механическая чистка поверхности керамики возвращает спектр  $Be1s$  к виду, наблюдаемому после первой обработки поверхности алмазным скребком (см. рис. 4).

На рис. 4 представлены также  $C1s$ -спектры исходной поверхности керамики и после двух видов обработки — механической чистки и ионной бомбардировки. На поверхности доминирующей формой углерода являются поверхностные углеводородные загрязнения. Если принять во внимание зарядку образца (4,2 эВ), то полоса  $C1s$  хорошо коррелирует с позицией 284,5 эВ, соответствующей химической связи углерода C–H. После механической чистки общее содержание углерода на поверхности снижается в 2,5 раза, спектр  $C1s$  уширяется, по-видимому, за счет составляющей от элементарного углерода, входящего в состав керамики. В спектре  $C1s$  имеется еще один максимум при низких энергиях связи, который относится к атомам углерода на “проводящих” частицах ке-

рамики. Он сдвинут относительно основной составляющей C–H на величину  $\sim 3,8$  эВ — по аналогии с низкоэнергетической линией в спектре  $Be1s$ . После ионной  $Ag^+$ -чистки содержание углерода на поверхности значительно снижается, а спектр  $C1s$  еще больше “размывается” за счет различно заряженных участков поверхности. Повторная механическая обработка возвращает спектр  $C1s$  к виду, который он имел до  $Ag^+$ -бомбардировки, при этом несколько снижается общая интенсивность линии за счет состояний C–C. Основной вывод, который следует из анализа спектров  $C1s$  углерода, — это отсутствие полосы от  $TiC$  в области 281,6 эВ [8].

Таким образом, после механической чистки поверхности керамики в спектрах  $Be1s$  и  $C1s$  наблюдаются две составляющие, сдвинутые друг относительно друга на  $\sim 3,8$  эВ. Эти составляющие отвечают одинаковым химическим формам бериллия и углерода, но соответствующие элементы находятся на разных участках поверхности с индивидуальной зарядкой: одни формы Be и C принадлежат частицам с хорошей проводимостью, другие относятся к участкам с высокими диэлектрическими характеристиками. Рассмотрим с этой позиции спектры  $O1s$  кислорода и  $Ti2p$  титана.

На рис. 5 приведены спектры  $O1s$ . Как известно, энергии связи  $O1s$  для оксидов  $BeO$  и  $TiO_2$  составляют 531,6 эВ и 530,0 эВ [8] соответственно. На поверхности исследуемой керамики  $O1s$ -спектр представлен единственной широкой полосой в области 536 эВ. С учетом зарядки образца (+ 4,2 эВ) данная линия соответствует состояниям оксида  $BeO$  и кислорода, входящего в состав поверхностных загрязнений: углеводородов, сорбированных OH-групп,  $SiO_2$  и т. д. Содержание титана на поверхности невелико (см. рис. 3), поэтому вклад от  $TiO_2$  в полосу  $O1s$  кислорода несущественен.



**Рис. 5.** Спектры РФЭС O1s (I) и Ti2p (II) керамики BeO – TiO<sub>2</sub> – C а — исходная поверхность; б — после механической чистки; в — после Ag<sup>+</sup>-бомбардировки; г — после повторной механической чистки поверхности алмазным скребком

После механической чистки в спектре O1s керамики появляются дополнительные максимумы, сдвинутые в область низких энергий связи. Разложить полученный спектр на отдельные составляющие сложно. Основываясь на предположении, что на поверхности имеется два типа участков с зарядкой + 4,2 и + 0,4 эВ и, зная химический сдвиг уровня O1s в BeO относительно TiO<sub>2</sub>, спектр кислорода разложили на четыре максимума: одна пара полос соответствует состояниям кислорода в TiO<sub>2</sub>, другая – в BeO. Спектр второй полосы по своему виду согласуется со спектром Be1s на рис. 4 и отражает состояния кислорода в BeO в двух различно заряженных фрагментах керамики в пропорции ~ 6 : 1 в пользу основной диэлектрической части. В случае TiO<sub>2</sub> составляющей спектра O1s, напротив, наблюдается примерно равная пропорция между максимумами от “диэлектрических” и “проводящих” частей химического соединения, соответствующего диоксиду титана. Получается, что на участках керамики с высокой проводимостью содержание титана существенно выше, чем бериллия.

Ионная бомбардировка в значительной степени размывает форму спектра O1s, что не позволяет корректно интерпретировать химические состояния кислорода на поверхности керамики. После повторной механической чистки в вакууме спектр O1s повторяет таковой после первой механической обработки. Воспроизводимость результатов указывает на предпочтительность данного способа подготовки поверхности BeO – TiO<sub>2</sub> – C керамики перед РФЭС-анализом.

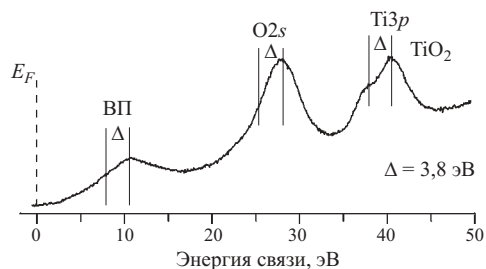
На рис. 5 представлены также спектры РФЭС состояний титана 2p. Вид данных спектров легко может привести к ошибочным заключениям относительно химического соединения титана в составе BeO –

TiO<sub>2</sub> – C-керамики. Действительно, полоса 2p<sub>3/2</sub> + 2p<sub>1/2</sub> со стороны высоких энергий связи однозначно связана с диоксидом TiO<sub>2</sub>: с учетом зарядки образца энергия связи E<sub>св</sub> уровня Ti2p<sub>3/2</sub> данного дублета составляет 458,0 эВ, что соответствует степени окисления титана Ti<sup>4+</sup> [8]. Логично предположить, что второй дублет при меньших E<sub>св</sub> должен отвечать более низкой степени окисления титана. При энергетическом сдвиге ΔE между дублетами ~ 3 эВ максимум уровня Ti2p<sub>3/2</sub> второго дублета имеет энергию связи 545,0 эВ, что хорошо согласуется с аналогичными величинами для TiC<sub>x</sub> или TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [8].

Однако более детальный анализ приводит к иным выводам. Во-первых, форма спектра Ti2p карбида титана сильно отличается от таковой для TiO<sub>2</sub>, в то время как полученные два дублета имеют одинаковые параметры разложения, соответствующие диоксиду титана. Во-вторых, аналогичный энергетический сдвиг (ΔE = 3,8 эВ) наблюдается во всех исследованных спектрах (Be1s, C1s, O1s, Ti2p) и, следовательно, определяется не иной химической (валентной) формой титана (бериллия и т. д.), а зарядкой образца под рентгеновским пучком. Наконец, интенсивности двух Ti2p-дублетов (см. рис. 5) близки между собой, что согласуется пропорциональным соотношением двух линий кислорода, которые связаны с TiO<sub>2</sub>.

Таким образом, в Ti2p-спектрах титана присутствуют две составляющие примерно в равной пропорции, отвечающие единственному химическому соединению титана — TiO<sub>2</sub>, но характеризующие структурные фрагменты керамики BeO – TiO<sub>2</sub> – C с различающимися проводящими свойствами.

После ионной бомбардировки поверхности спектр Ti2p титана размывается и, строго говоря, не может



**Рис. 6.** Спектр РФЭС валентной полосы поверхности керамики  $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  после механической чистки алмазным скребком (зарядка образца не учитывалась)

быть однозначно разложен на индивидуальные химические соединения титана (см. рис. 5). Известно, что при ионной бомбардировке поверхностные слои  $\text{TiO}_2$  частично восстанавливаются до  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , в спектре  $\text{Ti}2p$  им соответствуют полосы со стороны низких энергий связи относительно дублета  $2p$  от  $\text{TiO}_2$  [8]. Кроме того, частицы  $\text{TiO}_2$  с восстановленной поверхностью обладают лучшей проводимостью, и соответствующие им  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  полосы также сдвигаются в направлении низких  $E_{\text{св}}$  за счет уменьшения зарядки частиц.

Таким образом, ионная  $\text{Ag}^+$ -чистка поверхности керамики негативно сказывается на спектрах состояний  $\text{Ti}2p$  (а также  $\text{Be}1s$ ,  $\text{C}1s$ ,  $\text{O}1s$ ), внося изменения как в состав поверхности, так и в химические формы атомов компонентов. Очевидно, что данный метод подготовки поверхности керамики является малоэффективным. При механической чистке поверхности скребком в вакууме, напротив, удастся избавиться от поверхностных загрязнений и приблизить состав поверхности к параметрам объема керамики.

В заключение приведем спектр валентной полосы (ВП) исследованного образца керамики  $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  после механической чистки скребком в вакууме, (рис. 6). Общий спектр представляет собой суперпозицию двух одинаковых спектров ВП, сдвинутых друг относительно друга на величину зарядки двух фракций керамики ( $\Delta E = 3,8$  эВ). Полученный результат еще раз доказывает, что для исследуемой керамики имеет место неравномерная зарядка участков ее поверхности, а не химически различные соединения элементов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обсужден ряд методических аспектов применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования химического состава, зарядового состояния и электронных параметров

поверхности сложной оксидной керамики  $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$ .

При анализе фотоэлектронных спектров  $\text{Be}1s$ ,  $\text{C}1s$ ,  $\text{O}1s$ ,  $\text{Ti}2p$  обнаружена достаточно редкая ситуация: неравномерная зарядка поверхности керамики, когда во всех фотоэлектронных спектрах присутствуют несколько полос, сдвинутых по энергетической шкале на разную величину  $\Delta E$ . При этом полосы соответствуют одной химической формуле рассматриваемых элементов. Основная фракция бериллиевой керамики проявляет выраженные диэлектрические свойства. Однако существует небольшая составляющая, проявляющая хорошую электропроводность. Согласно данным РФЭС, примерно половина атомов титана в соединении  $\text{TiO}_2$  входит в состав этой “проводящей фазы”.

Сопоставляя два способа подготовки поверхности керамики перед анализом РФЭС: ионное распыление поверхности  $\text{Ag}^+$ -пучком и механическую чистку поверхности алмазным скребком в вакууме, можно констатировать очевидные преимущества последнего. При ионной бомбардировке поверхности керамики происходит искусственное восстановление оксида титана до низших форм и значительное изменение брутто-состава поверхности.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 08-08-00178-а.*

*Авторы выражают благодарность А. П. Тютюнику и Н. В. Таракиной за выполнение РФА и электронного микроанализа образцов керамики  $\text{BeO} - \text{TiO}_2 - \text{C}$ .*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев Р. А. Окись бериллия. М.: Атомиздат, 1980. 224 с.
2. Кийко В. С. Аномальные свойства  $\text{BeO}$  и керамики на его основе // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 11. С. 1397 – 1401.
3. Ивановский А. Л., Макурин Ю. Н., Кийко В. С. и др. Электронная структура и свойства оксида бериллия // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 3. С. 223 – 234.
4. Кийко В. С., Макурин Ю. Н., Ивановский А. Л. Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 440 с.
5. Акишин Г. П., Турнаев С. К., Вайспанур В. Я. и др. Теплопроводность бериллий-оксидной керамики // Новые огнеупоры. 2009. № 12. С. 43 – 47.
6. Кийко В. С. Влияние добавок диоксида титана на физико-химические и люминесцентные свойства бериллиевой керамики // Неорган. материалы. Т. 30. № 5. 1994. С. 688 – 693.
7. Кийко В. С., Горбунова М. А., Макурин Ю. Н. и др. Микроструктура и электропроводность композиционной ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ ) керамики // Новые огнеупоры. 2007. № 11. С. 68 – 74.
8. Moulder J. F., Stickle F. W., Sobol P. E., Bomben K. D. Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. J. Chastain and R. C. King. N.Y.: Physical Electronics, Inc., 1995.