

УДК 539.2

## АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ АЛЛОТРОПНОЙ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ ВОЛЬФРАМА И УГЛЕРОДА, ПОДВЕРГШИХСЯ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ, С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2025 г. В. П. Афанасьев<sup>а, \*\*</sup>, Л. Г. Лобанова<sup>а, \*</sup>, М. А. Семенов-Шефов<sup>а</sup>,  
А. М. Завгородняя<sup>а</sup>, С. Д. Федорович<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

\*e-mail: lida.lobanova.2017@mail.ru

\*\*e-mail: v.af@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2025 г.

После доработки 25.02.2025 г.

Принята к публикации 25.02.2025 г.

Развита методика обработки сигнала, полученного с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, основанная на расшифровке как области пиков, так и примыкающей к пикам области потерь энергии фотоэлектронов. Методика основана на методе парциальных интенсивностей. Результаты расчета парциальных коэффициентов, полученных в малоугловом приближении, находятся в хорошем соответствии с расчетами, выполненными на основе моделирования методом Монте-Карло. Отметим, что время расчета с помощью полученных предложенным методом аналитических выражений значительно меньше времени расчета, традиционно применяемым методом Монте-Карло. Данная методика позволила проанализировать изменения аллотропной структуры материалов, подвергнутых воздействию гелиевой плазмы, имитирующей условия на границе плазма–стенка в термоядерных установках. Исследовано изменение аллотропного вида графита марки МПГ-8 и вольфрама, происходящее под воздействием плазмы. Показано, что поверхность образца МПГ-8 в результате воздействия плазмы приобретает структуру пиролитического графита. Установлено, что диэлектрическая проницаемость вольфрама при возникновении на поверхности образца вольфрамового “пуха” под действием плазмы не изменяется. Стоит отметить возникновение слоя карбида вольфрама в результате воздействия плазмы.

**Ключевые слова:** рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод парциальных интенсивностей, аллотропные разновидности, вольфрам, углерод, внутрикамерные материалы термоядерных установок.

DOI: 10.7868/S3034573125100113

### ВВЕДЕНИЕ

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), основанный на явлении рентгеновской фотоэлектронной эмиссии, позволяет получить как качественную, так и количественную информацию об исследуемом образце. Возрастание популярности данного метода, определяемое экспоненциальным ростом числа публикаций, объясняется широкими возможностями анализа приповерхностных характеристик

образцов. Наиболее полно представлен набор методик расшифровки РФЭС-сигнала, основанных на анализе пиков, сформированных фотоэлектронами, вышедшими в вакуум без неупругих потерь энергии (Peak Shape Analysis) [1, 2].

Процедура анализа поверхности образцов, основанная на расшифровке РФЭС-сигнала, построена на решении обратной задачи, некорректной с математической точки зрения [3]. Последовательное и полное исследование образцов

с помощью метода РФЭС возможно, если наряду с анализом фотоэлектронных пиков выполнять расшифровку области потерь энергии, прилегающей к пикам (Photoelectron Spectra Analysis). Некорректность метода анализа пиков, в рамках которого информация о содержании компонентов мишени ограничивается лишь площадью под пиками, продемонстрирована в работе [4], в которой показано множество вариантов распределения компонент в приповерхностной области образца и неизменная структура фотоэлектронных пиков для каждого из этих образцов. Для выполнения анализа пиков создано множество учебных пособий [1, 2] и программных продуктов, например CasaXPS [5]. Методика РФЭС-анализа, основанная на расшифровке широкой области фотоэлектронных спектров, включающей как пики, так и область потерь энергии в интервале до нескольких десятков эВ, находится на стадии становления. Наиболее эффективный метод решения данной задачи основан на методе парциальных интенсивностей [6], основанный на гипотезе о независимости процессов упругого и неупругого рассеяния фотоэлектронов. Решение данным методом построено следующим образом: сперва рассматривают задачу только упругого рассеяния, решением которой является распределение фотоэлектронов по длине пробега в мишени (Emission Depth Distribution Function)  $Q(s, \mu_0, \mu, \varphi)$ ; затем описывают спектр только неупругих потерь энергии фотоэлектронов; финальным шагом является определение энергетического спектра фотоэлектронов путем свертки решения задачи упругого и неупругого рассеяния. Традиционно определение  $Q(s, \mu_0, \mu, \varphi)$  строят на основе моделирования методом Монте-Карло (МК) или в рамках транспортного приближения. В настоящей работе представлено аналитическое малоугловое (при рассеянии фотоэлектронов на малые углы) решение уравнений для нахождения функции распределения фотоэлектронов по длине пробега в мишени.

Целью настоящей работы являлось определение изменений в электронной структуре графита марки МПГ-8 и вольфрама, происходящих в результате воздействия плазмы с параметрами, аналогичными наблюдаемым в пристеночных областях токамаков [7], на основе представленной в работе аналитической методики анализа спектров фотоэлектронов.

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Определение  $Q(s, \mu_0, \mu, \varphi)$  построено на решении граничной задачи для уравнения упругого переноса электронов для полубесконечной среды с однородным расположением внутренних источ-

ников фотоэлектронов методом инвариантного погружения Амбарцумяна:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial s} Q(s, \mu_0, \mu, \varphi) + \frac{1}{\mu} Q(s, \mu_0, \mu, \varphi) = & F(\mu_0, \mu, \varphi) \times \\ & \times \delta(s) + \int_0^{2\pi} \int_0^1 F(\mu_0, \mu', \varphi - \varphi') \times R(s, \mu', \varphi', \mu) \frac{d\mu'}{\mu'} \times \\ & \times d\varphi' + \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} Q(s, \mu_0, \mu', \varphi - \varphi') x_{el}(\mu', \mu, \varphi') \times \\ & \times \frac{d\mu'}{\mu'} d\varphi' + \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^1 Q(s - s', \mu_0, \mu', \varphi') \times \\ & \times \int_{-1}^0 x_{el}(\mu', \mu'', \varphi'' - \varphi') R(s', \mu'', \mu, \varphi'' - \varphi) \times \\ & \times \frac{d\mu'}{\mu'} d\varphi' \frac{d\mu''}{\mu'} d\varphi'', \end{aligned} \quad (1)$$

где  $Q(s, \mu_0, \mu, \varphi)$  — плотность потока фотоэлектронов;  $s = z/l_{el}$  — пробег фотоэлектронов в мишени;  $z$  — глубина в мишени;  $l_{el}$  — средняя длина свободного пробега электронов между двумя актами упругого рассеяния;  $\mu_0, \mu$  — косинус полярного угла между направлением зондирования рентгеновским излучением и нормалью к поверхности и направлением вылета фотоэлектронов и нормалью к поверхности соответственно;  $\varphi$  — азимутальный угол;  $F(\mu_0, \mu, \varphi) = (\sigma_{x \rightarrow e} / 4\pi) [1 - (\beta/4)(3\cos^2\theta - 1)] = (\sigma_{x \rightarrow e} / 4\pi) [1 - (\beta/2)P_2(\cos\theta)]$  — элементарная функция фотоэмиссии;  $\sigma_{x \rightarrow e}$  — сечение фотоэмиссии;  $\beta$  — параметр асимметрии сечения фотоэмиссии;  $\theta$  — полярный угол между направлением падения рентгеновского излучения и направлением вылета фотоэлектронов;  $\cos\theta = \mu_1 = \mu_0\mu + (1 - \mu_0)^{1/2}(1 - \mu)^{1/2}$ ;  $P_2(\cos\theta)$  — полиномы Лежандра;  $R(s, \mu_0, \mu, \varphi)$  — функция отражения;  $x_{el}(\mu_0, \mu, \varphi)$  — нормированное на единицу дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов;  $\delta$  — дельта-функция.

Решение уравнения (1) определим в малоугловом приближении, которое справедливо благодаря “сильной вытянутости” сечения упругого рассеяния:

$$x_{el}(0) \gg x_{el}(90). \quad (2)$$

Условие (2) позволяет упростить уравнение (1), сведя его к виду:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial s} Q(s, \mu_0, \mu, \varphi) + \frac{1}{\mu} Q(s, \mu_0, \mu, \varphi) = & \\ = \frac{\sigma_{x \rightarrow e}}{\sigma_{el}} F(\mu_0, \mu, \varphi) \delta(s) + \frac{1}{\mu} \int_0^{2\pi} \int_0^1 Q(s, \mu_0, \mu', \varphi - \varphi') \times & (3) \\ \times x_{el}(\mu', \mu, \varphi') d\mu' d\varphi' - \frac{1}{\mu} \int_0^{2\pi} \int_0^1 Q(s, \mu_0, \mu', \varphi - \varphi') \times & \\ \times x_{el}(\mu', \mu, \varphi') d\mu' d\varphi', & \end{aligned}$$

где  $\sigma_{el}$  — полное сечение упругого рассеяния электронов.

Последнее слагаемое в уравнении (3) можно вычислить, если представить сечение  $x_{el}(\mu, \varphi, \mu', \varphi')$  в транспортном приближении [8, 9]:

$$x_{el}(\mu', \varphi', \mu, \varphi) = \frac{\xi \sigma_{tr}}{2\sigma_{el}} + \left(1 - \frac{\xi \sigma_{tr}}{\sigma_{el}}\right) \delta(\mu' - \mu) \delta(\varphi' - \varphi), \quad (4)$$

где  $\sigma_{tr}$  — транспортное сечение упругого рассеяния электронов.

При параметре  $\xi \leq 1$  формула (4) изменяется с учетом особенности дифференциального сечения упругого рассеяния фотоэлектронов с энергиями меньше или порядка 1 кэВ. Отметим, что  $\xi = 1$  в случае сечения Резерфорда при энергии электронов, превосходящей десятки кэВ [8, 9].

Решим уравнение (3), представив плотность потока фотоэлектронов  $Q(s, \mu_0, \mu, \varphi)$  и нормированное дифференциальное сечение упругого рассеяния  $x_{el}(\mu, \varphi, \mu', \varphi')$  в виде разложения в ряд по сферическим функциям  $Y_{lm}$  с коэффициентами разложения, соответственно,  $Q_l(s)$  и  $x_l$ :

$$Q(s, \mu, \varphi) = \sum_{l,m=0}^{\infty} Q_l(s) Y_{lm}(\mu, \varphi), \quad (5)$$

$$x_{el}(\mu', \varphi', \mu, \varphi) = \sum_{l,m=0}^{\infty} x_l Y_{lm}(\mu, \varphi) Y_{lm}(\mu', \varphi'). \quad (6)$$

Таким образом, для коэффициентов  $Q_l(s)$  получаем:

$$\frac{\partial}{\partial s} Q_0(s) + \frac{\xi l_{el}}{2l_{tr}} Q_0(s) = \mu \frac{\sigma_{x \rightarrow e}}{2} \delta(s), \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial s} Q_2(s) + (1 - x_2) Q_2(s) = \mu \frac{\sigma_{x \rightarrow e}}{2} \frac{\beta}{2} \delta(s). \quad (8)$$

Решив полученную систему уравнений (7), (8), определим распределение фотоэлектронов по длине пробега в мишени:

$$Q(s_{tr}, \mu, \mu_1) = \mu \frac{\sigma_{x \rightarrow e}}{2} \times \left[ \exp\left(-\frac{\xi s_{tr}}{4}\right) - \frac{\beta}{4} \exp\left(-\frac{(1-x_2)}{(1-x_1)} s_{tr}\right) (3\mu_1^2 - 1) \right], \quad (9)$$

где  $s_{tr} = s/l_{tr}$  — пробег в мишени, выраженный в длинах транспортного пробега  $l_{tr}$ .

Энергетический спектр фотоэлектронов определяется сверткой решения (9) с функцией Ландау  $N(s, \Delta)$  [10]:

$$Q(\Delta, \mu, \mu_1) = \int_0^{\infty} Q\left(\frac{z}{l_{el}}, \mu, \mu_1\right) N\left(\frac{z}{l_{in}}, \Delta\right) dz, \quad (10)$$

где  $l_{in}$  — средняя длина свободного пробега электронов между двумя актами неупругого рассеяния;  $\Delta$  — потери энергии фотоэлектронами.

Подставив уравнение (9) в (10), определим плотность потока фотоэлектронов, движущихся под углом  $\mu$  к нормали к поверхности и потерявших энергию  $\Delta$ :

$$Q(\Delta, \mu, \mu_1) = \sum_{k=0}^{\infty} \mu l_{in} \frac{\sigma_{x \rightarrow e}}{4} \times \left[ \frac{1}{\left(1 + \frac{\xi l_{in}}{4 l_{tr}}\right)^{k+1}} - \frac{\beta}{4} \frac{(3\mu_1^2 - 1)}{\left(1 + \frac{(1-x_2) l_{in}}{(1-x_1) l_{tr}}\right)^{k+1}} \right] x_{in}^k(\Delta), \quad (11)$$

где  $x_{in}(\Delta)$  — нормированное на единицу дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов;  $x_{in}^k(\Delta)$  — свертка  $k$ -й кратности  $x_{in}(\Delta)$ .

Представление спектра фотоэлектронов, излученных с данного энергетического уровня атома мишени, в виде (11) носит название представления парциальных интенсивностей.

В настоящей работе для расчета нормированных дифференциальных сечений неупругого рассеяния  $x_{in}(\Delta)$  использован подход, основанный на теории Друде–Лоренца и хорошо согласующийся с результатами, представленными в работах [11–13]:

$$x_{in}(\Delta) = n l_{in} \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{2m/\hbar^2} (\sqrt{E} + \sqrt{E-\Delta})}{\sqrt{2m/\hbar^2} (\sqrt{E} - \sqrt{E-\Delta})} \times \frac{A_i \hbar \gamma_i \Delta}{\left[ \left( \hbar \omega_{0i} + \alpha_i \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) - \Delta^2 \right]^2 + \Delta^2 \hbar^2 \gamma_i^2} \frac{dk}{k}, \quad (12)$$

где  $n$  — концентрация атомов мишени;  $m$  — масса электрона;  $\hbar$  — постоянная Планка;  $A_i$  — амплитуда плазмонного возбуждения;  $\hbar \gamma_i$  — ширина плазмонного возбуждения;  $\hbar \omega_{0i}$  — энергия плазмонного возбуждения;  $\alpha_i$  — дисперсия;  $\hbar k$  — импульс электрона.

На рис. 1 представлен вид сечений для некоторых материалов, в том числе и аллотропных

модификаций углерода, полученных на основе представления Друде–Лоренца [11–13].

### ЭКСПЕРИМЕНТ

РФЭС-эксперименты выполнены на установке Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического излучения  $AlK_{\alpha}$  в геометрии “магический угол” (magic angle). Проведено исследование образцов высоко ориентированного пиролитического графита (High Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) и вольфрамовой фольги, необработанной плазмой. Проанализировано влияние плазменного воздействия на образцы графита марки МПГ-8 и вольфрамовую фольгу. Образцы вольфрама предварительно прогревали в вакууме при температуре  $600^{\circ}C$  и очищали потоком ионов Ar. Содержание кислорода в вольфрамовых образцах после прогрева не превышало 0.5%. Образцы из углерода подвергали очистке только ионами Ar.

Плазменная обработка трех графитовых образцов марки МПГ-8 размером  $8 \times 8 \times 4$  мм и вольфрамовой фольги выполнена на установке “ПЛМ” в НИУ “МЭИ”. Время плазменного воздействия на образцы МПГ-8 — 65 мин. Доза (флуенс) ионов гелия до  $3 \times 10^{25}$  ионов/м<sup>2</sup>. Температура поверхности образцов по показаниям пирометра:  $t = 480^{\circ}C$  (образец № 2),  $t = 650^{\circ}C$  (образец № 3),  $t = 800^{\circ}C$  (образец № 4). Образец № 1 — необработанный плазмой образец МПГ-8.

При обработке мишеней из вольфрама ток плазменного разряда достигал значения 15 А,

плотность плазмы до  $3 \times 10^{18}$  м<sup>-3</sup>, электронная температура до 4 эВ с фракцией горячих электронов до 30 эВ, стационарный разряд — более 200 мин, плазменно-тепловая нагрузка на испытуемые образцы 1–5 МВт/м<sup>2</sup>, ионный поток до  $3 \times 10^{21}$  м<sup>-2</sup>/с, рабочий газ — гелий.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены изменения РФЭС-спектров четырех образцов графита марки МПГ-8 в области малых потерь энергии (3–15 эВ), происходящих в результате плазменного воздействия при разных температурных режимах. Следует отметить, что данные изменения не зависят от величины плазменной нагрузки. Данная область потерь энергии сформирована фотоэлектронами, потерявшими энергию на возбуждение  $\pi$ -плазменных колебаний величиной 7 эВ. Явно виден пик при 10 эВ. Рис. 2 указывает, что область энергетического спектра, в которой можно наблюдать существенные различия между образцами, находится в интервале потерь энергии от 0 до ~15 эВ.

Чтобы однозначно определить электронную структуру исследуемых материалов и с уверенностью утверждать, что именно представляют собой обработанные плазмой образцы, необходимо восстановить вид дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов в рассматриваемом материале, которое является однозначной характеристикой того или иного материала.

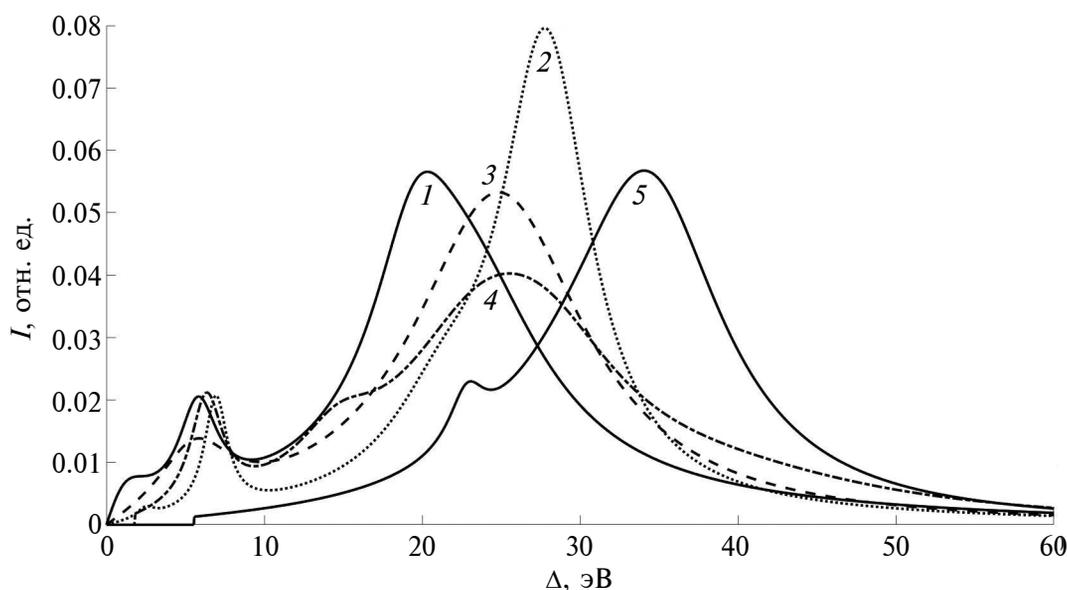


Рис. 1. Нормированные на единицу дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в стеклоуглероде (1), графите (2), аморфном углероде (3),  $C_{60}$  (4) и алмазе (5) [11–13].

На рис. 3 представлены дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов, восстановленные из измеренных РФЭС-спектров для образца МПГ-8 № 4 (сплошная линия) и высоко ориентированного пиролитического графита в случае его зондирования по нормали к поверхности (штриховая линия), а также сечение графита, полученное в работах [11–13] (штрихпунктирная линия). Рис. 3 демонстрирует качественные и количественные различия

в представленных сечениях: отсутствие возбуждения при энергии 10 эВ в сечении, полученном из работ [11–13], сдвиг  $\pi$ - и  $(\pi+\sigma)$ -плазмонного пика в область меньших потерь энергии для восстановленных в настоящей работе сечений. Рис. 3 позволяет однозначно утверждать, что атомы на поверхности обработанного плазмой образца МПГ-8 и на поверхности высоко ориентированного пиролитического графита имеют одинаковую электронную структуру.

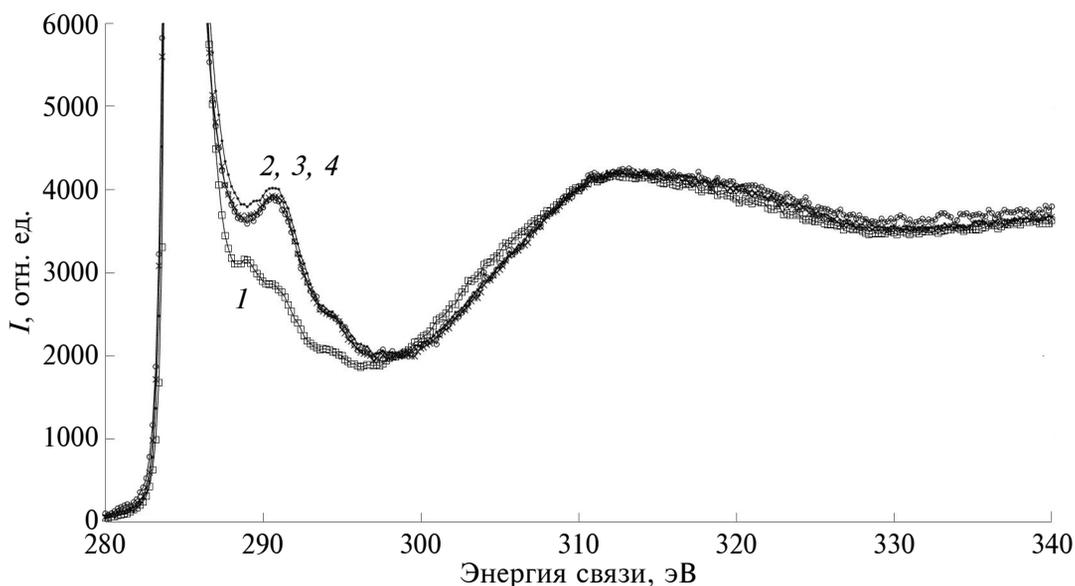


Рис. 2. Экспериментально измеренный РФЭС-спектр в области  $1s$ -линии исходного образца МПГ-8 (1) и образцов, обработанных плазмой (2–4, в соответствии с номером образца).

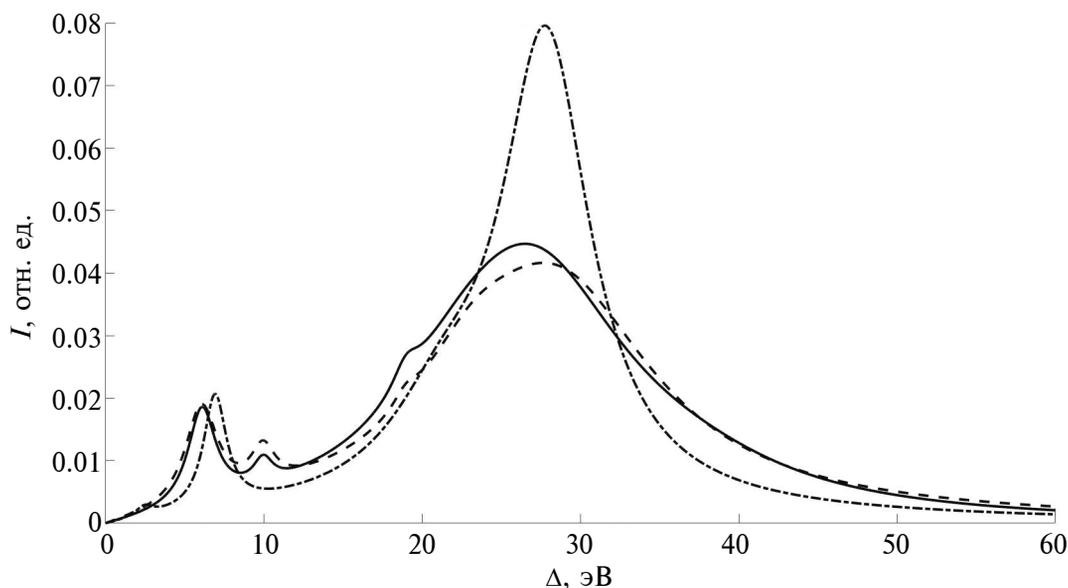


Рис. 3. Восстановленные нормированные на единицу дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в МПГ-8 (образец № 4 — сплошная линия), высоко ориентированном пиролитическом графите (штриховая линия). Штрихпунктирная линия — сечение в графите [11–13].

При взаимодействии с гелиевой плазмой на вольфрамовой поверхности могут возникать нановолокна — так называемый вольфрамовый “пух”. Образование “пуха” наблюдали на линейных симуляторах и токамаках при воздействии гелиевой плазмы с параметрами, ожидаемыми в ИТЭР [14, 15] (доза  $\sim 10^{20} - 10^{21}$  см $^{-2}$ ,  $t \sim 1000 - 2000$  К, энергия ионов  $\sim 20 - 200$  эВ). Образование “пуха” на обращенной к плазме поверхности приводит к значительным изменениям характера ее взаимодействия с плазмой, например, зажигание дуг. Вольфрамовый “пух” состоит из переплетенных нановолокон вольфрама, внутри которых содержатся гелиевые пузырьки. Установлено, что плотность “пуха” составляет 6% от плотности вольфрама.

Для того чтобы установить, образуется ли новая аллотропная форма вольфрама при его взаимодействии с плазмой (при образовании вольфрамового “пуха”), необходимо восстановить дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов в вольфраме и вольфрамовом “пухе”. Для описания потерь энергии электронов в вольфраме необходимо использовать модель твердого тела, учитывающую различия процесса потерь энергии электронов в однородном массиве, удаленном от поверхности — (bulk)  $x_{inB}(\Delta)$ , и в приповерхностной области — (surface)  $x_{inS}(\Delta)$  [16]. На рис. 4б представлен вид дифференциальных сечений  $x_{inB}(\Delta)$  и  $x_{inS}(\Delta)$  для вольфрама.

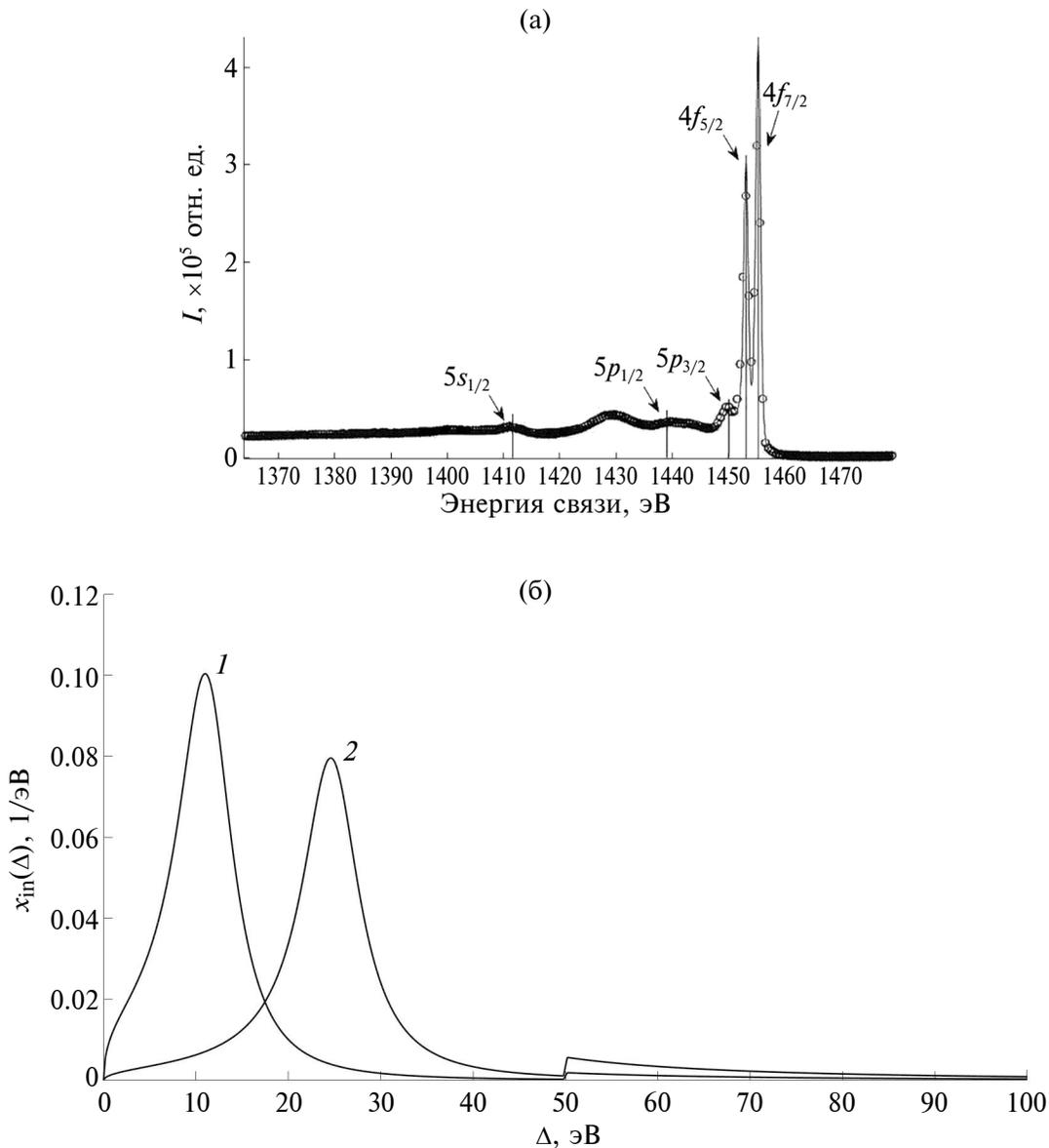
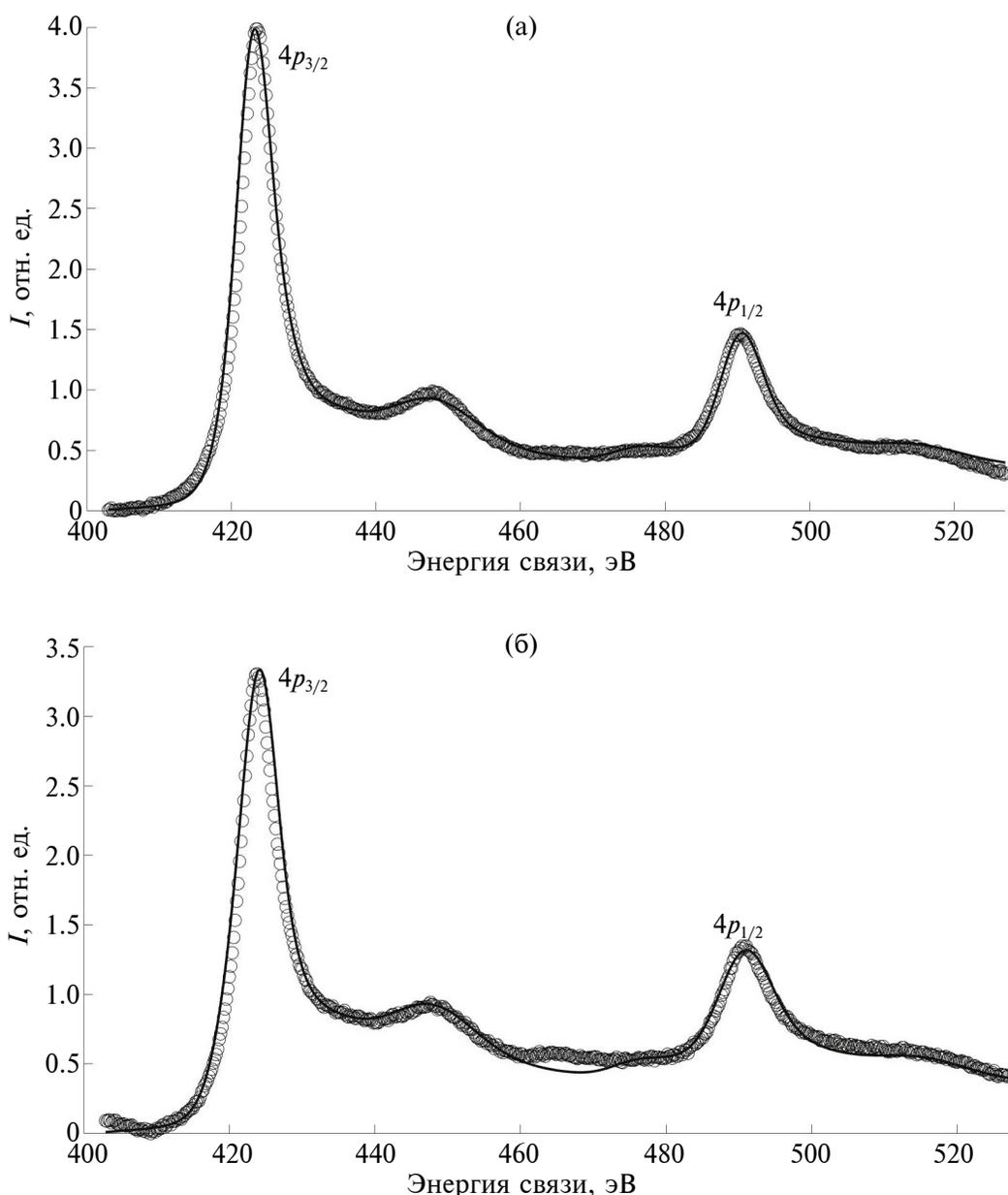


Рис. 4. РФЭС-спектр вблизи 4f-линии вольфрама(а): точки — эксперимент, линия — расчет по формуле (11) с учетом потерь энергии электронов в приповерхностном слое. Дифференциальные сечения  $x_{inS}(\Delta)$  (1) и  $x_{inB}(\Delta)$  (2) вольфрама (б).

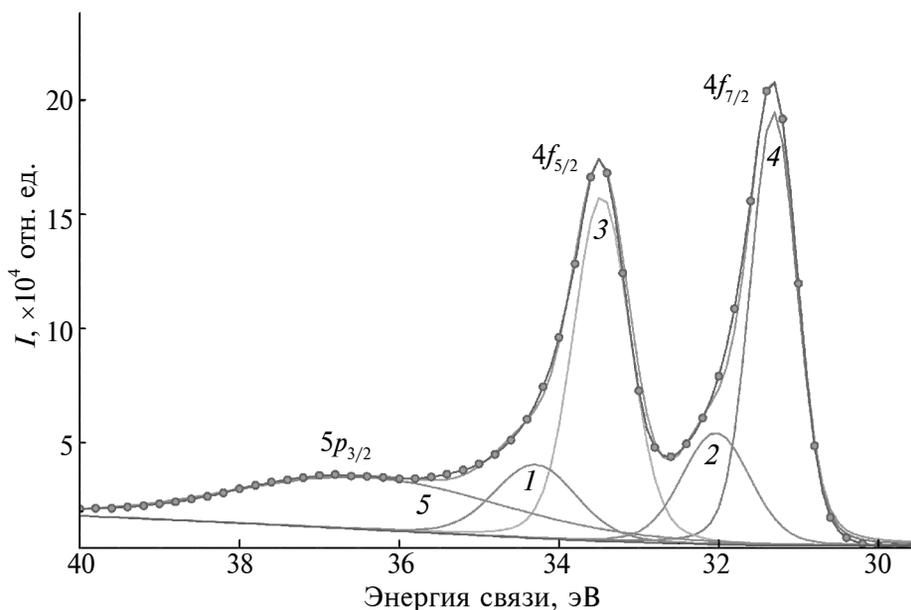
Сечения чистого вольфрама, представленные на рис. 4б, получены и апробированы в работе [16]. На основе данных сечений и с помощью представленной в настоящей работе методики (уравнение (11)) были описаны измеренные экспериментальные РФЭС-спектры как для вольфрамовой фольги, не обработанной плазмой, так и для вольфрамового “пуха”. Результаты обработки эксперимента представлены на рис. 5.

Рис. 5 демонстрирует, что используемые дифференциальные сечения неупругого рассеяния

электронов с хорошей точностью описывают как РФЭС-спектры необработанного вольфрама, так и обработанного плазмой вольфрама, т. е. вольфрамового “пуха”, что позволяет уверенно утверждать об отсутствии новой аллотропной формы вольфрама в “пухе”. Стоит отметить, что при расчете  $4p$ -линии W в РФЭС-спектрах был учтен вклад в пики, связанный с потерями энергии на внутреннее возбуждение (рис. 5а). При расчете  $4p$ -линии вольфрамового “пуха” в РФЭС-спектрах было учтено наличие карбида вольфрама (рис. 5б), что демонстрирует рис. 6.



**Рис. 5.** РФЭС-спектры вблизи  $4p$ -линии вольфрама (а) и вольфрамового “пуха” (б), снятые с высоким разрешением: точки — эксперимент, линии — расчет по формуле (11).



**Рис. 6.** РФЭС-спектр вблизи  $4f$ -линии вольфрамового “пуха”, полученный с высоким разрешением: кружки — эксперимент; сплошные линии — результат аппроксимации для пиков  $4f_{5/2}$  (1) и  $4f_{7/2}$  (2) WC и расчетов для линий  $4f_{5/2}$  (3);  $4f_{7/2}$  (4);  $5p_{3/2}$  (5).

На рис. 6 представлена область  $4f$ -линии вольфрамового “пуха”, снятая с высоким разрешением. Рис. 6 демонстрирует, что  $4f$ -пики состоят из пиков чистого вольфрама и карбида вольфрама WC, занимающего 10% поверхности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воздействие плазмы на обращенные к ней материалы приводит к модификации поверхности: внедрение частиц плазмы в материалы, распыление поверхности, образование покрытий и т. д. В настоящей работе исследовано влияние плазменной обработки на электронную структуру и диэлектрическую проницаемость материалов, изменение химических связей.

Область потерь энергии, примыкающая к пикам, сформированным фотоэлектронами, вышедшими в вакуум без потерь энергии, содержит информацию, позволяющую определить дифференциальное сечение неупругого рассеяния  $\chi_{in}(\Delta)$ , являющееся мнимой частью диэлектрической проницаемости исследуемого материала, которую принято связывать с аллотропной разновидностью данного образца.

Пики в спектрах РФЭС формируют фотоэлектроны, вышедшие в вакуум без потерь энергии, средний пробег которых в материале составляет величину  $l_{in}$ . Информационная глубина “традиционного” РФЭС-исследования, основанного на анализе пиков, составляет величину  $(2-3)l_{in}$ .

Анализ области потерь энергии (Photoelectron Spectra Analysis), примыкающей к пику, сформированной фотоэлектронами, многократно рассеянными в материале, позволяет значительно увеличить информационную глубину зондирования мишени. Представленная в настоящей работе аналитическая методика позволяет решить прямую задачу определения энергетических РФЭС-спектров на основе данных упругого и неупругого рассеяния электронов.

Изучить влияние воздействия плазмы на поверхность исследуемых материалов возможно, анализируя набор РФЭС-спектров, измеренных до и после плазменной обработки, включая наряду с рассмотрением пиков область потерь энергии, примыкающую к пикам. Показано, что наиболее заметно изменилась область спектра МПГ-8, соответствующая потерям энергии фотоэлектронов на возбуждение  $\pi$ -плазменных колебаний, ответственных за  $sp^2$ -гибридизацию. Сравнение РФЭС-спектров исходного и обработанных плазмой образцов показывает, что плазменная обработка приводит к восстановлению  $sp^2$ -гибридизованных связей. Стоит отметить эффект насыщения — время обработки плазмой практически не меняет вид восстановленного спектра. Чтобы однозначно определить аллотропную структуру обработанных плазмой образцов МПГ-8, проведено сравнение восстановленных из полученных экспериментально РФЭС-спектров сечений неупругого рассе-

яния с сечениями графита. Отметим хорошее соответствие полученных сечений известным в литературе сечениям, однако присутствуют некоторые отличия: наличие пика при энергии 10 эВ и смещение максимума  $\pi$ - и  $(\pi+\sigma)$ -плазмонного пика. Получено, что дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов в МПГ-8 очень похоже на сечение высоко ориентированного пиролитического графита, что позволяет сделать вывод, что плазменная обработка изменяет аллотропный вид поверхности МПГ-8, превращая электронную структуру его атомов в аналогичную той, что можно наблюдать у пиролитического графита.

Воздействие плазмы на вольфрам приводит к тому, что его поверхность покрывается слоем нановолокон — вольфрамовым “пухом”. Таким образом, возникает вопрос об электронной структуре новообразования. В настоящей работе проведен анализ РФЭС-спектров исходного вольфрамового образца и образца, покрытого вольфрамовым “пухом”. Показано, что измеренные РФЭС-спектры как для исходного образца вольфрама, так и для обработанного плазмой, с одинаковой точностью можно описать одними и теми же сечениями: дифференциальным сечением неупругого рассеяния электронов в однородном массиве, удаленном от поверхности —  $x_{\text{inB}}(\Delta)$ , и в приповерхностной области —  $x_{\text{inS}}(\Delta)$ , что однозначно утверждает о неизменности аллотропного вида вольфрама в результате плазменной обработки. Другими словами, электронная структура атомов вольфрамового “пуха” идентична электронной структуре атомов вольфрама. Однако отмечено, что поверхность “пуха”, в отличие от поверхности вольфрама, частично покрыта карбидом вольфрама.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено в Национальном исследовательском университете “МЭИ” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2025-0001.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Briggs D., Grant J.T.* Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester: IM Publ, 2003. 899 p.
2. *Hoffman S.* Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Material Science. Berlin Heidelberg: Springer, 2012. 528 p.
3. *Tikhonov A.N., Arsenin V.A.* Solutions of ill-posed problems. Washington: Halsted Press, 1977. 258 p.
4. *Tougaard S.* // J. Vac. Sci. Tech. A. 1996. V. 14. Iss. 3. P. 1415.  
<https://www.doi.org/10.1116/1.579963>
5. CasaXPS (2022) Casa Software Ltd. <http://www.casaxps.com>
6. *Werner W.S.M.* // Surf. Interface Anal. 1995. V. 23. Iss. 11. P. 737.  
<https://www.doi.org/10.1002/sia.740231103>
7. *Будаев В.П., Федорович С.Д., Лукашевский М.В., Мартыненко Ю.В., Губкин М.К., Карпов А.В., Лазукин А.В., Шестаков Е.А.* // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2017. Т. 40. Вып. 3. С. 23.  
<https://www.doi.org/10.21517/0202-3822-2017-40-3-23-36>
8. *Тилинин И.С.* // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. Вып. 4. С. 1291.
9. *Tilinin I.S., Werner W.S.M.* // Surf. Sci. 1993. V. 290. Iss. 1–2. P. 119.  
[https://www.doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90594-A](https://www.doi.org/10.1016/0039-6028(93)90594-A)
10. *Ландау Л.Д.* // Собрание трудов. М.: Наука, 1969. 512 с.
11. *Pauly N., Novák M., Tougaard S.* // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. Iss. 4. P. 811.  
<https://www.doi.org/10.1002/sia.5167>
12. *Garcia-Molina R., Abril I., Denton C.D., Heredia-Avalos S.* // Nucl. Instrum. Meth. 2006. V. 249. Iss. 1–2. P. 6.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2006.03.011>
13. *Strehlow W.H., Cook E.L.* // J. Phys. Chem. Ref. 1973. V. 2. Iss. 1. P. 163.  
<https://www.doi.org/10.1063/1.3253115>
14. *Baldwin M.J., Doerner R.P.* // J. Nucl. Mater. 2010. V. 404. Iss. 3. P. 165.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.06.034>
15. *Wright G.M., Brunner D., Baldwin M.J., Doerner R.P., Labombard B., Lipschultz B., Terry J.L., Whyte D.G.* // Nucl. Fusion. 2012. V. 52. № 4. P. 042003.  
<https://www.doi.org/10.1088/0029-5515/52/4/042003>
16. *Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Efremenko D.S., Kaplya P.S.* // Vacuum. 2017. V. 136. P. 146.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.021>
17. *Salvat F., Jablonski A., Powell C.J.* // Comput. Phys. Comm. 2005. V. 165. Iss. 2. P. 157.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.cpc.2004.09.006>
18. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // Surf. Interface Anal. 2005. V. 37. Iss. 1. P. 1.  
<https://www.doi.org/10.1002/sia.1997>

## X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Changes in the Allotropic Structure of Samples of Tungsten and Carbon Subjected to Plasma Treatment

V. P. Afanas'ev<sup>1, \*\*</sup>, L. G. Lobanova<sup>1, \*</sup>, M. A. Semenov-Shefov<sup>1</sup>, A. M. Zavgorodnaya<sup>1</sup>,  
S. D. Fedorovich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow, 111250 Russia*

*\*e-mail: lida.lobanova.2017@mail.ru*

*\*\*e-mail: v.af@mail.ru*

A signal processing technique for X-ray photoelectron spectroscopy has been developed, based on the interpretation of both the peak area and the energy loss region adjacent to the peaks of photoelectrons. The methodology is based on the method of partial intensities. The results of the calculation of partial coefficients obtained in the small-angle approximation are in good agreement with calculations performed using Monte Carlo simulation. It is noted that the calculation of partial coefficients, carried out in the small-angle approximation, allows for obtaining analytical expressions that significantly reduce computation time compared to the Monte Carlo simulation method, which is traditionally used for such calculations. This methodology has enabled the analysis of changes in the allotropic structure of materials subjected to helium plasma, simulating conditions at the plasma-wall interface in nuclear fusion devices. The changes in the allotope type of MPG-8 grade graphite and tungsten under plasma exposure have been studied. It has been shown that the surface of the MPG-8 sample acquires a structure resembling pyrolytic graphite as a result of plasma exposure. It has been established that the dielectric permittivity of tungsten does not change when tungsten “fuzz” forms on the surface of the sample due to plasma action. There is a noted growth of tungsten carbide as a result of plasma exposure.

**Keywords:** X-ray photoelectron spectroscopy, partial intensities method, allotropic modifications, tungsten, carbon, plasma faced components.