

# Effetti indotti dall'irraggiamento sui solidi amorfi

C.M.Compri - rel. M.Beghi

20 marzo 2011

## 1 Estratto

L'irraggiamento di un solido disordinato é l'oggetto di questo elaborato, che tenta di fornire un quadro sintetico degli studi piú recenti che coinvolgono materiali amorfi colpiti da radiazione e conseguenti modificazioni nelle loro proprietà peculiari. Dopo una breve introduzione a questi materiali e al danno da radiazione che colpisce tipicamente un corpo dotato di reticolo cristallino, l'attenzione si concentra sulle modificazioni alle proprietà meccaniche ed ottiche e sui fenomeni di cristallizzazione e densificazione. La trattazione procede attraverso l'analisi di casi presi in esame in letteratura, la maggior parte dei quali riguarda non direttamente gli effetti dell'irraggiamento, bensí caratteristiche che coinvolgono la radiazione come processo costruttivo o analisi di altro fenomeno.

L'analisi del danno da radiazione viene osservata anzitutto tramite la caratterizzazione delle modifiche microstrutturali che il solido amorfo subisce. Viene presa in esame ad esempio la silice, che presenta difetti tipici come l'NBOHC (una buca intrappolata in un ossigeno non di ponte tra due tetraedri di Si e O) o i centri cosiddetti E'. Si osserva per essi un andamento lineare e di tipo radice quadrata nel loro aumento con l'incremento della dose a cui sono sottoposti i campioni.

Altri vetri sono stati presi in considerazione, come i vetri borati, in cui emerge una modificazione delle unità costitutive la matrice, da strutture trigonali a strutture tetraedriche. La destrutturazione e la rottura dei principali legami chimici sono fenomeni che colpiscono gli anelli che caratterizzano lo zolfo amorfo, i vetri calcolgenidi e i polimeri, citati in questo discorso perché spesso presentano configurazione quasi cristallina o direttamente amorfa.

La densificazione é un fenomeno non sconosciuto nei materiali cristallini, e qui osservato anche per i materiali meno ordinati. Viene in particolare preso in considerazione il caso dell'ossido di silicio amorfo, il cui compattamento é ampiamente teorizzato sia nel caso di radiazioni che provocano fenomeni di *knock-on*, sia nel caso di semplice ionizzazione. Il principio é la riduzione dell'angolo che collega due tetraedri di Si e O. Nei vetri borati l'incremento di densità é invece dovuto al cambiamento di struttura citato poco sopra, per cui le configurazioni tetraedriche risultano piú compatte delle trigonali.

L'aumento della densità mantiene un ordine di grandezza attorno al punto percentuale (2 – 3 %), lontano dai valori tipici della densificazione da sollecitazione meccanica che può raggiungere il 20 %.

Dal punto di vista delle proprietà ottiche il fenomeno che domina a seguito di irraggiamento é il *darkening*, ovvero la diminuzione della trasparenza, l'aumento dello spettro di assorbimento, dovuto sostanzialmente alla generazione dei difetti che incrementano la sensibilità della matrice al sopraggiungere della radiazione luminosa. A ragione di ciò si osserva spesso l'aumento di intensità in corrispondenza di particolari valori della lunghezza d'onda nello spettro osservato, effetto peraltro che viene adottato molte volte nella rivelazione diretta dei difetti generati dalla radiazione.

Nei vetri calcogenidi viene introdotta una relazione, quella di De Bast-Gillard, che lega il coefficiente di assorbimento del materiale alla dose ricevuta in fase di irraggiamento.

I fenomeni che toccano le proprietà ottiche presentano nella maggior parte dei casi capacità di recupero della trasparenza, attraverso il riscaldamento del campione o semplicemente lasciandolo a riposo per diverse ore.

Anche spettri di emissione indotta vengono presi in considerazione. In questo caso si tratta di termoluminescenza nel vetro siliceo, che devia dal suo comportamento normale nel caso in cui il campione venga irraggiato, incoraggiandone l'intensità.

Vengono presi in considerazione i parametri tipici della caratterizzazione meccanica di un materiale, anche se in questo caso quanto trovato in letteratura non è molto. In un unico studio ad esempio si osserva l'effetto della radiazione sul coefficiente di espansione termica, che subisce un'inibizione probabilmente dovuta all'incremento di densità osservato nelle sezioni precedenti.

Parametri meccanici, quali lo sforzo limite a rottura, la durezza (misurata attraverso indentazione) e il modulo elastico, subiscono l'effetto dell'irraggiamento in maniera strettamente dipendente da qualità e quantità degli elementi che formano o modificano la matrice. Nei vetri borati si osserva proprio come queste caratteristiche meccaniche, a seguito di esposizione a radiazioni  $\gamma$  per dosi attorno alla decina di kGy, subiscano incremento o diminuzione in valore assoluto a seconda della frazione molare di ossido di bismuto in matrice.

Infine viene osservato il fenomeno della ricristallizzazione, anche nel caso di leghe metalliche in fase amorfa (che nei campi precedentemente osservati erano state volutamente trascurate). Il passaggio da stati disordinati a stati di maggior ordine e simmetria viene relazionato alla capacità di rilassamento del solido. L'irraggiamento incoraggia la mobilità dei difetti, oltre che indurre la generazione, che tendono a legarsi a strutture cristalline già presenti in matrice. È il caso dei fenomeni concorrenti dell'IBIEC e IBIIA, che governano il movimento dell'interfaccia tra due fasi di uno stesso composto, uno spessore amorfo e uno cristallino che si guardano.

Nel caso delle leghe metalliche amorfe viene presentata una generalizzazione teorica del fenomeno, basata sull'iniezione, l'accumulo e dissipazione dell'energia proveniente dalla collisione tra la radiazione (spesso fasci di ioni) e il materiale in esame. L'idea che emerge è la possibilità di promuovere la nucleazione cristallina e la conseguente aggregazione ricristallizzante in un amorfo a scapito dell'amorfizzazione stessa attraverso ben determinate condizioni di temperatura ed energie cedute tramite irraggiamento.

## Indice

<b>1 Estratto</b>	<b>1</b>
<b>2 Introduzione</b>	<b>5</b>
<b>3 Solidi amorfi</b>	<b>7</b>
3.1 Ordine e disordine . . . . .	7
3.2 Modelli di disordine . . . . .	8
3.2.1 Entropia e disordine . . . . .	8
3.2.2 Funzioni di distribuzione . . . . .	9
3.3 La transizione vetrosa . . . . .	11
3.4 Solidi amorfi, proprietà e applicazioni . . . . .	12
3.4.1 Polimeri amorfi . . . . .	12
3.4.2 Leghe metalliche amorfe . . . . .	14
3.4.3 Vetri . . . . .	15
<b>4 Danno da radiazione</b>	<b>20</b>
4.1 Principi di danno da radiazione sui cristalli . . . . .	20
4.2 Difetti dovuti a irraggiamento . . . . .	21
4.3 Effetti macroscopici dovuti all'irraggiamento . . . . .	22
4.3.1 Indurimento . . . . .	22
4.3.2 Infragilimento . . . . .	24
4.3.3 Swelling . . . . .	24
4.3.4 Creep . . . . .	24
4.3.5 Crescita . . . . .	25
4.3.6 Segregazione, precipitazione, amorfizzazione . . . . .	25
<b>5 Danno da irraggiamento su solidi amorfi</b>	<b>27</b>
5.1 Formazione di difetti nella silice . . . . .	27
5.2 Formazione di difetti su vetri alcalini borati . . . . .	33
5.3 Trasformazioni strutturali in vetri calcogenidi . . . . .	33
5.4 Difetti nello zolfo amorfo . . . . .	36
5.5 Danno su polimeri . . . . .	37
<b>6 Densificazione di amorfi per irraggiamento</b>	<b>42</b>
6.1 Aumento e diminuzione di densità: il caso del vetro aluminoborosilicato . . . . .	42
6.2 Densificazione di vetri silicati . . . . .	43
6.2.1 Modello teorico della densificazione della silice . . . . .	45
6.3 Densificazione da irraggiamento su vetri borati . . . . .	50
6.4 Effetti dell'irraggiamento su vetri calcogenidi . . . . .	52

<i>INDICE</i>	5
<b>7 Modificazioni nelle proprietà ottiche</b>	<b>54</b>
7.1 Modificazioni nello spettro di assorbimento . . . . .	54
7.2 Altri effetti ottici . . . . .	63
<b>8 Modificazioni nelle proprietà meccaniche</b>	<b>68</b>
8.1 Effetto della radiazione sull'espansione termica . . . . .	68
8.2 Durezza e parametri elastici . . . . .	69
<b>9 Fenomeni di ricristallizzazione</b>	<b>78</b>
9.1 Ricristallizzazione in materiali semiconduttori . . . . .	78
9.2 Ricristallizzazione in leghe amorfe . . . . .	85
<b>10 Conclusioni</b>	<b>90</b>

## 2 Introduzione

Negli ultimi cinquant'anni molti fattori tra loro correlati, tra cui la crescita della popolazione e l'intenso sviluppo tecnologico, hanno portato l'energia, in termini di generazione e distribuzione, ad essere un punto fondamentale per la sopravvivenza della civiltà come la conosciamo oggi. La prospettiva di un futuro esaurimento delle fonti energetiche conosciute nei secoli precedenti a quello appena trascorso ha portato ad una rapida evoluzione nella progettazione degli impianti di produzione di energia nucleare.

La ricerca nucleare sta vivendo la sua IV generazione, che partendo dall'esperienza accumulata dalle tre precedenti pone l'attenzione in particolare su sicurezza, ritrattamento dei rifiuti radioattivi, sostenibilità, affidabilità, resistenza a proliferazione e sfruttamento delle risorse.

In questa direzione avanzano diverse concezioni già oggetto di studio negli ultimi decenni. Tra queste spicca la scelta di adottare come liquido termovettore un elemento diverso dall'acqua, ad esempio i sali fusi e il piombo. Tuttavia in particolare quest'ultimo obbliga il progettista nucleare a concentrarsi sul problema fondamentale della corrosione degli elementi costitutivi l'impianto stesso (acciaio e leghe metalliche fondamentalmente), problema peraltro da affrontare anche nel caso dell'acqua.

Il contatto tra acciaio e piombo ad esempio, favorisce la formazione di uno strato protettivo di ossido superficiale, ma tale protezione è efficace per temperature non superiori a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e in presenza della giusta concentrazione di ossigeno. Al di fuori di queste condizioni gli acciai austenitici soffrono di attacchi dissolutivi per l'assottigliamento progressivo del film protettivo, mentre altri acciai, come i martensitici, garantiscono la crescita continua dello strato che nel caso raggiunga lo spessore critico rischia di staccarsi, lasciando scoperto il metallo sottostante.

Una soluzione possibile a questo problema investigata recentemente è l'aumento del tenore di alluminio sullo spessore superficiale della lega metallica adottata, unitamente al discioglimento della giusta quantità di ossigeno. In tal caso si sviluppa uno strato di qualche nanometro di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), che nelle condizioni di esercizio di un reattore nucleare presenta una struttura amorfa.

Da qui trae spunto l'idea di questo elaborato. I materiali in fase amorfa, come vetri, ceramiche o ossidi di metalli (non leghe metalliche in fase amorfa), presentano caratteristiche meccaniche interessanti che fanno pensare alla possibilità di adoperare questo tipo di materiali come *coating* superficiale ai componenti a contatto col liquido termovettore o moderatore. Come segnalato in seguito, essi presentano in particolare una efficace resistenza alla corrosione.

Molto meno indagato è l'effetto che l'irraggiamento induce sui solidi amorfi. Collocare uno strato protettivo all'interno del nocciolo di un reattore significa esporre il materiale a possibili modificazioni sostanziali alle sue proprietà meccaniche e strutturali. In particolare l'interfaccia di adesione tra il metallo e l'amorfo può presentare notevoli problemi nel momento in cui entrambi gli strati così microscopicamente differenti vengono colpiti dalla pressoché medesima intensità di irraggiamento.

Premesso il contesto, lo scopo di questo lavoro é giungere ad una visione piú ampia possibile degli effetti indotti da irraggiamento che si osservano in un solido amorfo, attraverso la ricerca dello stato dell'arte di questo particolare ambito di studio del danno da radiazione nei materiali, focalizzando l'attenzione sugli studi piú recenti tesi a valutarne le modificazioni del comportamento meccanico.

Nelle sezioni seguenti saranno analizzati per completezza oltre a quest'ultimo aspetto anche gli effetti principali che ne inficiano le proprietá ottiche e il fenomeno della ricristallizzazione da irraggiamento.

### 3 Solidi amorfi

#### 3.1 Ordine e disordine

La definizione di amorfo risulta evidentemente imprescindibile dalla definizione di ordine. Come riportato da (riferimento a Ossi), il dizionario fornisce un'idea di tale concetto come "disposizione funzionale e conveniente, che si realizza specialmente come distribuzione, successione, sistemazione, assetto". Si sottolinea inoltre all'interno di tale ambito la distinzione tra due concetti fondamentalmente differenti: quello di *ordine* e quello di *regolarità*. Esistono strutture ordinate, ma non regolari. Il concetto di regolarità si basa su quello di ripetizione di uno o più elementi geometrici, mentre quello di ordine ha un'accezione probabilistica e fa capo al concetto di unicità, nel senso che a una data struttura macroscopica corrisponde una unica configurazione microscopica. I cristalli ad esempio sono sia ordinati che regolari. Tutte le principali proprietà emergono fondamentalmente dalla loro caratteristica di periodicità, ovvero l'invarianza per traslazione di geometrie spaziali che ne caratterizzano la struttura. Un solido amorfo è un solido disordinato. Un solido disordinato è un solido in cui non vi è ordine, o vi è un ordine solo parziale, come si può osservare facilmente dalla rappresentazione in Figura 1. A partire da ciò si può di seguito ammettere una infinità di gradi di disordine, da cui diverse tipologie di *amorfia*.

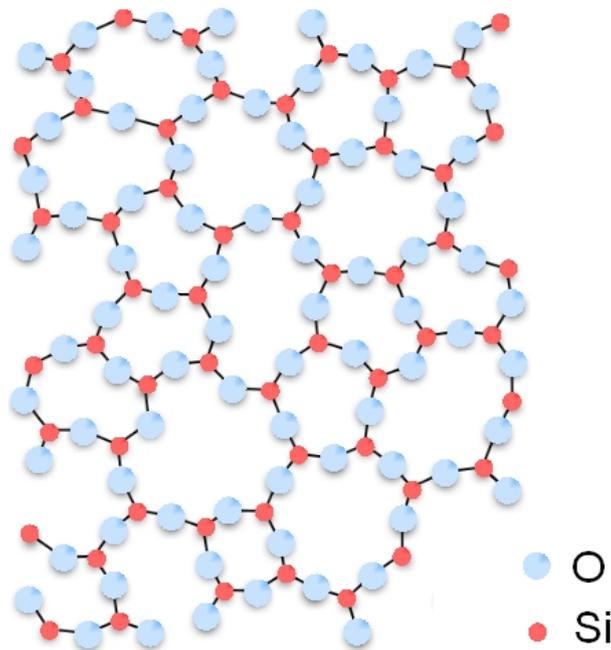


Figura 1: Rappresentazione della disposizione degli atomi di Si e O nella silice.

Non ultimo è fondamentale sottolineare il concetto di *ordinamento*. Per risultare ordinato un solido deve presentare una *regola*, appunto di ordinamento, che risulti precisa e quantitativa. Si parla di una unica disposizione spaziale, una unica spaziatura tra gli

elementi di un cristallo, un'unica orientazione di una catena di elementi, etc... Da qui poi si possono andare a definire ed osservare diversi parametri d'ordine.

### 3.2 Modelli di disordine

In queste definizioni si fa riferimento a modelli di solidi, a strutture essenzialmente matematiche. Nessun cristallo presenta una purezza perfetta. Tuttavia la corrispondenza tra un reticolo di Bravais, ad esempio, e la maggior parte dei solidi cristallini esiste e permette di spiegarne i fenomeni e rapportarsi quantitativamente oltre che qualitativamente con essi. Nella maggior parte dei casi i sistemi fisici non sono dunque né perfettamente ordinati, né completamente disordinati. Quando ci si riferisce a solidi amorfi si fa riferimento a sistemi con un *grado di disordine*, al quale comunemente si associa un parametro (solitamente identificato dalla lettera  $\eta$ ), che ne fornisce una misura quantitativa. Tale parametro si riferisce a molteplici configurazioni di disordine, accumulate appunto dallo stesso *grado*. Si può definire anche un parametro d'ordine a *corto raggio*, un indice del grado di ordine locale attorno ad un atomo di riferimento. Si può andare a discriminare tra ordine a corto, lungo o medio raggio, a seconda che ci si riferisca ai primi vicini, a una porzione macroscopica di solido o ad un intorno individuato da una precisa lunghezza (tipicamente da 0,5 e qualche nanometro).

Si passa quindi da una regola precisa di ordinamento ad una regola *probabilistica*, per cui la perfezione è raggiunta solo statisticamente, non solo dal punto di vista fisico e strutturale del solido realisticamente concepito, ma nel modello stesso con cui quest'ultimo viene studiato.

#### 3.2.1 Entropia e disordine

Un primo approccio alla descrizione del disordine è l'adozione dell'entropia  $S$  di un sistema come grandezza descrittiva della sua configurazione. Più precisamente, connesso al concetto di entropia è la corrispondenza non univoca tra un singolo stato termodinamico e la struttura e disposizione degli elementi costituenti il sistema osservato. Ci sono molte configurazioni microscopiche compatibili con il macrostato in esame, con una certa distribuzione di probabilità.

Si definisce l'entropia come

$$S = k \cdot \ln M, \quad (1)$$

dove con  $M$  si intende indicare il numero effettivo di stati quantici su cui è distribuita ad ogni istante la probabilità. Se si considera ad esempio una distribuzione uniforme, per cui al singolo stato corrisponde la probabilità  $p = 1/M$ , si avrà

$$S = -k \cdot \ln p. \quad (2)$$

Interessante è il caso in cui un sistema macroscopico presenti un numero definito e numerabile di configurazioni,  $W$ , ovvero il numero di stati che contribuiscono significativamente all'energia media del sistema. Per esso sono definiti un numero di particelle

$N$ , un volume  $V$  e una temperatura  $T$ . Attraverso la definizione di entropia secondo Boltzmann e Gibbs e sulla base di quest'ultima osservazione, si può definire un contributo configurazionale dell'entropia

$$S = k_B \cdot \ln W, \quad (3)$$

con  $k_B$  costante di Boltzmann.

A titolo di esempio si consideri una situazione semplificata: un sistema binario generato dal miscelamento di due specie atomiche pressoché identiche. La natura dell'esempio sia tale per cui lo scambio tra le diverse posizioni atomiche dei diversi atomi non produca modificazioni sostanziali nella struttura del sistema, né cambiamenti importanti a livello di forze interatomiche. In tal modo l'entalpia dovuta al rimescolamento delle diverse specie atomiche risulta nulla, mentre l'unica componente nella variazione di energia libera di Gibbs risulta essere la variazione di entalpia dovuta al miscelamento,

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S_{mix}. \quad (4)$$

Si consideri il cristallo misto Mo-W, per cui gli atomi di Molibdeno e Tungsteno possono occupare indifferentemente qualsiasi sito reticolare.  $W$  rappresenta tutte le diverse configurazioni ottenibili all'interno del cristallo, per cui

$$W = \frac{(N_{Mo} + N_W)!}{N_{Mo}!N_W!}. \quad (5)$$

Considerando  $X_{Mo}$  e  $X_W$  le rispettive frazioni molari, per cui

$$N_{Mo} = X_{Mo}N_{Av} \text{ e } N_W = X_W N_{Av} \quad (6)$$

e adoperando l'approssimazione di Stirling si ottiene facilmente

$$\Delta S_{mix} = -R \cdot (X_{Mo} \ln X_{Mo} + X_W \ln X_W). \quad (7)$$

L'entropia risulta positiva e si ha un aumento di tale grandezza in corrispondenza del mescolamento tra le due specie atomiche. L'entropia fornisce una misura di disordine nel senso che sintetizza in una unica grandezza la mancanza di dettaglio nella conoscenza dello stato microscopico in cui un sistema si trova.

La distinzione sostanziale tra il concetto di disordine e di entropia resta. Il secondo si associa alla probabilità legata alla distribuzione statistica di una serie di configurazioni possibili, per cui non avrebbe senso discutere sull'entropia di una singola configurazione, mentre la determinazione di un grado di disordine di una singola configurazione costituisce un problema significativo.

### 3.2.2 Funzioni di distribuzione

La struttura di molti solidi amorfi è *non casuale*, almeno su certe scale di lunghezza, seppur in assenza di una periodicità globale. Se si osservano ad esempio i silicati vetrosi ( $SiO_4$ )

si evidenziano strutture rigide tetraedriche, per cui regolari singolarmente, connesse però tra loro in maniera disordinata. Il sistema presenta un parziale grado di ordine.

Si può apprezzare ad una descrizione *strutturale* del sistema ricorrendo a dati e concetti legati alla statistica, come ad esempio la posizione dei primi vicini ad un atomo di riferimento, o alle distanze medie tra essi.

Si costruisce e si osserva  $J(x)$ , la funzione distribuzione radiale (RDF), ovvero la densità di probabilità legata alla presenza di atomi vicini via via che ci si allontana da un atomo preso come riferimento. La grandezza  $J(x)dx$  rappresenta la probabilità di trovare un atomo tra  $x$  e  $x + dx$ , dove  $x = 0$  rappresenta un atomo qualsiasi scelto come origine. E' intuitivo pensare come possa essere la forma di tale funzione per un reticolo cristallino: una serie di delta di Dirac in corrispondenza dei siti reticolari. Un sistema non cristallino, sia liquido che solido, presenta appunto una distribuzione di posizioni atomiche non regolarmente spaziate. Tale distribuzione risulta oscillante attorno ad un andamento a parabola monotona crescente, curva quest'ultima corrispondente al caso di un gas perfettamente diluito, per cui non avrebbe senso parlare di distanze interatomiche.

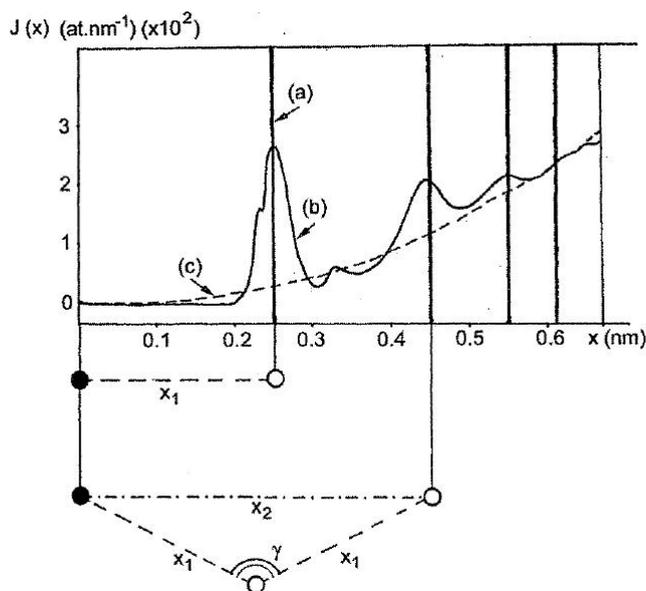


Figura 2: Andamento schematico della funzione di distribuzione radiale.

Si deve osservare come  $J(x)$  sia una rappresentazione unidimensionale di una struttura tridimensionale e risulta essere meno valida via via che il sistema risulta meno isotropo. Tuttavia fornisce molte informazioni utili a descrivere il sistema. Si pensi ad esempio come l'integrale di un dato picco indichi sostanzialmente il numero di coordinazione effettivo, e come la larghezza del picco stesso dia un'idea del grado di casualità e di disordine stesso della configurazione in esame.

### 3.3 La transizione vetrosa

Portare un liquido sotto il punto di fusione di equilibrio,  $T_f$ , significa fare in modo che avvii un processo di cristallizzazione, tramite nucleazione e crescita. Mano a mano che la temperatura decresce, la velocità di risistemazione che caratterizza il fenomeno di cristallizzazione decresce. Quando si raggiunge la temperatura critica  $T_g$ , la temperatura di transizione vetrosa, gli effetti macroscopici divengono impercettibili: il liquido che viene raffreddato in maniera sufficientemente veloce resta *congelato* in una configurazione di non equilibrio, che in caso di evoluzione a velocità adeguate verrebbe presto processata.

A livello pratico ciò che distingue immediatamente un liquido da un solido è la capacità di resistere agli sforzi di taglio, ovvero la fluidità. Si identifica convenzionalmente  $T_g$  con un punto nello stretto intervallo di temperatura entro il quale la viscosità di taglio misurata raggiunge crescendo il valore tipico di  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ .

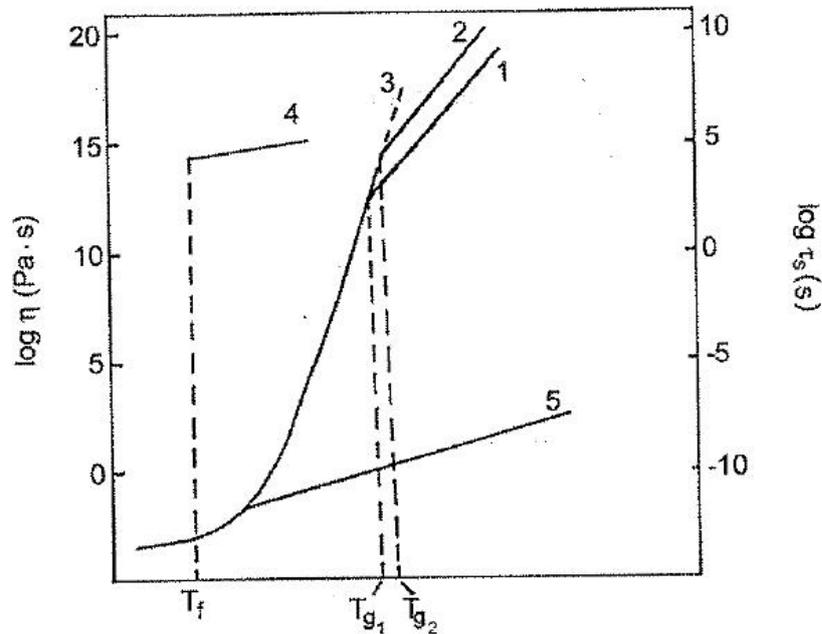


Figura 3: Andamento della viscosità in funzione della temperatura in un sistema metallico nella regione di transizione solido-liquido.

Dalla Figura 3 si osserva come a diverse velocità di raffreddamento corrispondono diverse curve di viscosità in funzione della temperatura. Le curve 1 e 2, in cui la velocità di raffreddamento del primo caso è più lenta di quella del secondo, seguono l'andamento del vetro ideale (curva 3) e risultano diverse dall'andamento discontinuo dovuto al raffreddamento sufficientemente lento da permettere cristallizzazione, rappresentato dalla curva 4. La velocità di raffreddamento necessaria per congelare un liquido in uno stato solido *metastabile* è un parametro critico, dipende dalla natura dei legami tra gli elementi della sostanza in esame e spazia su di un intervallo di almeno undici ordini di grandezza. Nei

vetri silicati si raggiunge amorfizzazione facilmente, tramite velocità di raffreddamento attorno ai  $10^{-2} K \cdot sec^{-1}$ , mentre i metalli liquidi possono richiedere velocità di raffreddamento superiori a  $10^9 K \cdot sec^{-1}$ . Concettualmente tale criticità sottostà alla capacità di inibire la diffusione degli elementi disordinati di una determinata sostanza nel momento in cui tendono a raggiungere la posizione stabile nella configurazione cristallina che più si confà alla sostanza stessa.

Un solido amorfo può essere creato a partire da uno cristallino attraverso l'irraggiamento, tipicamente da parte di fasci di ioni pesanti. Vi sono campioni chimicamente puri di metalli, come il Titanio, lo Zirconio e il Cobalto, che possono essere vetrificati sotto bombardamento a base di ioni accelerati ad energie dell'ordine del GeV.

In linea di principio qualsiasi cristallo può venire amorfizzato. La chiave dell'amorfizzazione di una sostanza è la tecnica di *frenamento* della dinamica atomica di cristallizzazione in fase di solidificazione. Si tratta produrre un solido in fase di fatto *metastabile* che sia in grado di espletare in maniera compiuta l'applicazione tecnologica per cui viene adottato.

### 3.4 Solidi amorfi, proprietà e applicazioni

I sistemi disordinati per eccellenza sono le sostanze in fase liquida, che possono essere caratterizzati attraverso le loro interazioni intermolecolari. Vi sono quelli *semplici*, caratterizzati dalla presenza delle sole forze di Van der Waals; i sali fusi, in cui prevalgono le forze ioniche di tipo elettrostatico; i metalli fusi.

Oggetto del presente elaborato sono tuttavia le sostanze solide disordinate.

Leghe amorfe contenenti molti elementi (fino a otto) sono di facile preparazione e di elevata stabilità. Esistono importanti leghe binarie amorfe, di metalli semplici o poivalenti (CaZn), metalli di transizione (NiZr), nobili e semiconduttori (AuSi), metalli di transizione e metalloidi (FeB). Vi sono pochi sistemi amorfi metallici puri, quali Stagno, Germanio e Bismuto.

Spesso sinonimo di amorfo è la parola *vetroso*. Tradizionalmente si intende per vetro un amorfo ottenuto sovraraffreddando un liquido in modo da attraversare con continuità la transizione del prim'ordine liquido-solido. Alla luce della distinzione tra solido e liquido basata sul concetto di viscosità, con la definizione macroscopica di vetro si assume che un valore di viscosità di  $10^{12} Pa \cdot sec$  sia tale da inibire qualsiasi manifestazione di fluidità.

Appartengono alla famiglia dei vetri *tradizionali* sono i vetri silicati, quali  $SiO_2$  e  $B_2O_3$ , e i vetri calcogenuri, fra cui  $As_2S_3$ ,  $As_3Se$  e  $GeSe_2$ . Si menzionano inoltre per completezza i vetri metallici, prodotti con un'ampia varietà di tecniche.

Nelle applicazioni ingegneristiche i solidi amorfi che usualmente vengono impiegati sono i vetri e affini, i polimeri amorfi, le leghe metalliche amorfe.

#### 3.4.1 Polimeri amorfi

I polimeri amorfi sono tipicamente in forma di resine e gomme, per cui solitamente non trovano un uso in ambito strutturale. Oltre a questi vi sono polimeri semicristallini, che non presentano una struttura reticolare, tuttavia sono caratterizzati da una certa

regolarità. Così come per tutti i materiali amorfi, ancor più per quelli polimerici la temperatura di transizione rappresenta un parametro di elevata criticità. Al di sotto i polimeri amorfi conservano una struttura vetrosa, al di sopra gommosa. Esempi di polimeri amorfi gommosi sono il polistirene, il polimetilmetacrilate e il policarbonato. Gommoso è ad esempio il copolimero butadiene-stirene.

Le temperature di transizione vetrosa si aggirano per la maggior parte attorno ai 100 °C. Per temperature molto minori della temperatura di transizione (stato vetroso) si osserva un comportamento fragile, associato ad uno snervamento per *crazing* (fessurazione).

Modulo elastico e sforzo di rottura elevati, deformazione a rottura modesta caratterizzano la curva di carico. L'ordine di grandezza per E è attorno a  $10^9$  Pa. A temperature di poco sotto la temperatura di transizione il materiale non può essere impiegato per applicazioni strutturali in quanto la sua risposta meccanica fortemente variabile. Allo stato gommoso E torna all'ordine del milione di Pa e la deformazione limite aumenta notevolmente.



Figura 4: Il SUPERPALST un polimero amorfo che si presenta in granuli semimorbidi e flessibili. E' utilizzato per la produzione di tutti i conglomerati bituminosi in cui debba essere effettuata una modifica del bitume, allo scopo di poter migliorare le caratteristiche ed aumentare le resistenze meccaniche della pavimentazione.

Esempio tipico è il PVC (polivinilcloruro), che si trova allo stato amorfo sia in forma plastica che in forma gommosa. Tra i suoi vantaggi c'è il basso costo di produzione, la resistenza chimica e alla fiamma. Presenta tuttavia una bassa resistenza termica e tende ad ingiallire se esposto ai raggi UV. Dallo schema in Figura 5 si può facilmente avere un'idea dell'ampio campo di applicazioni.

Il polimetilmetacrilate è si trova sempre applicato nello stato amorfo, di tipo vetroso, con transizione a 105 °C, dal costo di circa 2 euro al kg. E' caratterizzato da un'ottima trasparenza e resistenza ai raggi UV, il che lo rende adatto come materiale sostitutivo del vetro anche in applicazioni in ambiente esterno, come lampioni, lucernari, fanalini

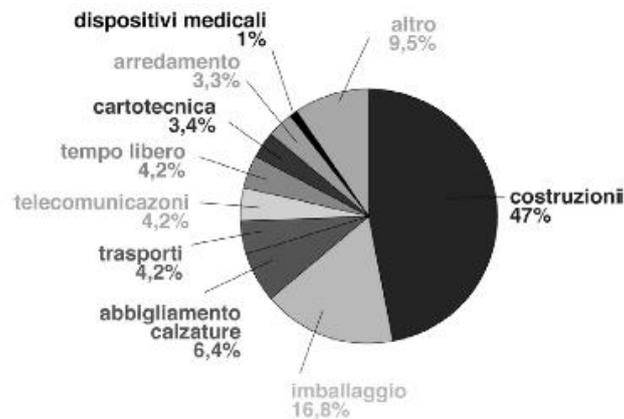


Figura 5: Principali applicazioni del pvc.

posteriori delle auto, vasche, lavabi e insegne luminose. Snerva per fessurazione, tuttavia possiede deformabilità piuttosto elevata.

Altri polimeri come il policarbonato amorfo presentano snervamento per scorrimento, mostrando una caratteristica di tenacità.

### 3.4.2 Leghe metalliche amorfe

Tipicamente i metalli convenzionali vengono intaccati, deteriorati e arrivano a frattura a causa della presenza di difetti intrinseci, come bordi di grano, dislocazioni, difetti di punto, i quali sono presenti in grandi quantità all'interno di un materiale reticolato. Tali difetti inoltre fungono da punti di partenza per l'ossidazione. I metalli amorfi non avendo una struttura cristallina, hanno delle caratteristiche intrinseche quali elevata elasticità (la deformazione può raggiungere il 2% in campo elastico, paragonabile a quella dei tecnopolimeri), elevata durezza e resistenza alla corrosione. Le loro proprietà sono interessanti sia in campo meccanico, essendo particolarmente duri e tenaci, che in campo elettrico. La loro resistività, a differenza di quella dei metalli cristallini, ha una bassa variabilità con la temperatura.

Le leghe amorfe variano notevolmente le loro proprietà chimiche, fisiche, meccaniche ed elettriche in base agli elementi di cui si costituiscono: si possono avere solitamente leghe speciali a base Zirconio, Titanio, Nickel, Rame e Berillio.

La resistenza elevata dei metalli amorfi non è l'unico pregio. Una caratteristica fondamentale di questo materiale è la possibilità di essere iniettato come un polimero, ottenendo particolari quasi finiti che riducono al minimo la necessità di lavorazioni meccaniche. L'idea, dunque, che si possa stampare un metallo con le forme complesse tipiche dei polimeri iniettati mantenendo elevata durezza superficiale e resistenza meccanica è piuttosto rivoluzionaria nel mondo dei metalli.

I metalli amorfi presentano deformazione plastica trascurabile e dunque sono fragili oltre il campo elastico. Tendono ad avere a rottura fragile senza deformazione perché

le cricche si propagano nella sezione in assenza dell'ostacolo dovuto ai piani cristallini, come avviene per i normali metalli. Il problema è spesso risolto creando sulla superficie del materiale delle strutture dendritiche che vanno a bloccare il propagarsi delle cricche all'interno del pezzo. La spinta alla risoluzione di questo problema è venuta dal mondo sportivo, in particolare dal golf, nel quale le mazze realizzate con questo materiale hanno il vantaggio di presentare grande risposta elastica pur garantendo elevata resistenza all'impatto.



Figura 6: Nastro in lega amorfa a base di Fe.

Sono molteplici i campi in cui ulteriormente viene adoperato. Ad esempio grazie all'elevata resistenza all'abrasione viene depositato come *coating* nelle trivelle di perforazione dei pozzi petroliferi, riducendo in maniera sostanziale i costi dovuti ai fermi dell'impianto per manutenzione.

Altre caratteristiche peculiari di questo materiale sono l'elevato rapporto resistenza-peso, che rende possibile la realizzazione di pezzi molto sottili con elevata resistenza meccanica.

Posseggono inoltre la proprietà di non rilasciare sostanze dannose per l'organismo. Per questo attuali settori in cui i metalli amorfi stanno trovando proficua applicazione, oltre al militare e all'aerospaziale, sono quelli dell'articolo sportivo, delle protesi biomedicali, dell'elettronica di largo consumo e dei beni di lusso, in particolare grazie alle nuove leghe amorfe di oro e palladio.

Il presente elaborato tuttavia non prende in considerazione l'effetto dell'irraggiamento sulle leghe metalliche amorfe, focalizzandosi su vetri o al più sui polimeri amorfi.

### 3.4.3 Vetri

Il vetro viene prodotto per progressiva solidificazione di un liquido viscoso ottenuto per fusione di minerali cristallini. La *storia tecnica* (durata e intensità della fusione, durata e curva termica del raffreddamento) ha una notevole influenza sulle qualità fisiche e chimiche del vetro risultante. Secondo la sua composizione e la sua storia termica, il vetro può essere trasparente, translucido o opaco, incolore o colorato. È fragile, non è poroso. È di forte e caratteristica lucentezza, rifrange in modo notevole i raggi luminosi. Dilata solo leggermente al calore, di cui è un cattivo conduttore. Non si scioglie nell'acqua e negli

acidi, anche se concentrati, eccettuato l'acido fluoridrico. Si può sciogliere invece nelle soluzioni basiche. Non brucia, non si lascia calcinare. Sotto l'azione di forte calore passa attraverso vari stati di viscosità: all'incandescenza bianca è fluido, alla rossa è molle e pastoso. E' in quest'ultimo stato di viscosità che il vetro viene modellato.

Il vetro è composto da una miscela omogenea di ossidi in proporzioni variabili, distinti in *formatori* e *modificatori*. Tra i primi i principali sono la silice ( $SiO_2$ ) e l'anidride borica ( $B_2O_3$ ), ma numerosi altri ossidi tri o tetraivalenti (come quelli al fosforo o al germanio) hanno queste caratteristiche. I modificatori si distinguono in *fondenti* (ossidi alcalini, principalmente di sodio e potassio) e *stabilizzanti* (ossidi alcalino-terrosi di calcio, magnesio, bario, ad esempio). Gli ossidi di alcuni elementi come il piombo possono essere sia formatori che modificatori. I vetri silicati, i più numerosi, sono costituiti da una struttura semi reticolare, nella quale si osserva la presenza di atomi di silicio e di ossigeno legati tra loro da forti legami chimici covalenti e altri elementi che interrompono la *continuità* (e per questo sono detti modificatori) creando legami di tipo ionico.

Il vetro si ottiene per fusione in forno ad alta temperatura di una miscela omogenea di minerali (miscela vetrificabile), mescolati in opportune proporzioni in peso, e di rottame di vetro. L'omogeneità della miscela è un parametro critico e per favorirla, oltre alla dimensione dei grani delle singole materie prime, è fondamentale la buona qualità della miscelazione e l'aggiunta di piccole quantità di acqua (2-4%) che impedisca la separazione tra le fasi.

Il vetro esiste anche allo stato naturale. Il più abbondante è l'ossidiana, un materiale lucido scuro, molto duro, formatosi nelle rocce vulcaniche e che l'uomo imparò a lavorare per preparare manufatti oltre un milione di anni fa. Le tectiti sono piccoli ciottoli vetrosi formati per impatto di meteoriti con la superficie terrestre. Basta anche un fulmine improvviso su una spiaggia per trasformare la silice in fili, o blocchi di vetro: le folgoriti.

Tra i materiali artificiali, il vetro è uno dei più utilizzati e certamente il più versatile, con numerose proprietà particolarmente interessanti in campo ingegneristico: facile da modellare, trasparente, durevole, poco costoso.

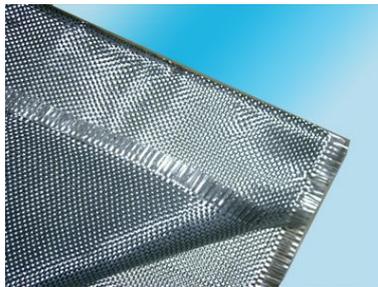


Figura 7: Esempio di tessuto costituito da fibre vetrose.

Esistono numerosi tipi di vetro che possono essere classificati in diversi modi in base alla tecnica di lavorazione (soffiato, pressato, stampato, ad esempio), all'impiego, all'aspetto (colorato, incolore, trasparente, opaco,...), a particolari proprietà (neutro, biocompatibile, atermico...), alla resistenza chimica o alla composizione chimica.



Figura 8: Tastiera in vetro.

Le tipologie di vetro sono molteplici. Il quarzo fuso (vetro di silice) é una sostanza vitrea ideale per caratteristiche chimiche e fisiche, ma di produzione costosa per le difficoltà della sua fusione ad altissima temperatura (oltre  $1700^{\circ}\text{C}$ ).



Figura 9: Esempio di utilizzo del vetro in ambito edilizio.

Il silicato sodico, comunemente chiamato *vetro solubile*, é un prodotto trasparente, facilmente solubile in acqua, che trova larga applicazione in molte industrie. Viene principalmente utilizzato nel detersivo per lavastoviglie ma trova impiego, con opportuni impasti, anche nella produzione di pietre d'arte artificiali o per l'indurimento dei cementi.

Al gruppo del vetro silico-sodico-calcico (vetro comune), appartiene la piú vasta produzione vetraria: le lastre per edilizia, arredamento e auto, le bottiglie, il vetro da tavola, ad esempio. L'ossido di calcio, che nella miscela vetrificabile non supera, in peso, il 12 – 13%, viene in parte sostituito da altri ossidi bivalenti quando si vuole ottenere vetro con particolari proprietà chimico-fisiche, come  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$  e  $\text{ZnO}$ . Di particolare interesse risulta essere l'allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), introdotta nel vetro al posto della silice: agisce sulla viscosità, sul coefficiente di dilatazione, sulla resistenza meccanica e chimica del vetro. L'allumina utilizzata nelle applicazioni é classificata come allumina pura e contiene 99.5 – 99.6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.06 – 0.12 %  $\text{SiO}_2$ , 0.03 – 0.06 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 0.04 – 0.20 %  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ha una densità di  $3650 - 3900 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Le caratteristiche fondamentali sono:

- la buona stabilità termica;

Densità	$[g \cdot cm^{-3}]$	$2,2 \div 6,3$
Indice di rifrazione	$[-]$	$1,5 \div 1,8$
Calore specifico a pressione costante	$[J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}]$	$\sim 800$
Coefficiente di dilatazione termica	$[K^{-1}]$	$30 - 90 \cdot 10^{-7}$
Conduttività termica	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	$0,0015 - 0,003$
Resistenza a trazione	$[MPa]$	$4 \cdot 10^6$
Resistenza a compressione	$[MPa]$	1000
Modulo di elasticità longitudinale	$[MPa]$	$37 \div 99 \cdot 10^3$
Durezza di Mohs	$[-]$	$5 \div 7$

Tabella 1: Valori caratteristici indicativi del vetro

- l'elevata difficoltà ad ossidare;
- la durezza eccellente, essendo un materiale prossimo al diamante, raggiungendo una durezza di Vickers di 1600 MPa rispetto a quella di un acciaio tipicamente dell'ordine dei 900 MPa;
- l'eccellente resistenza all'usura : un componente ceramico nelle applicazioni in condizioni di usura possiede una vita superiore a quella dello stesso componente di acciaio di 10-14 volte;
- l'eccellente resistenza alla corrosione in ambienti acidi o alcalini;
- é un buon isolante elettrico;
- é un buon isolante termico;
- possiede elevata area specifica, in particolare nella forma microporosa o nanoporosa, dove raggiunge aree di  $300 m^2 \cdot g^{-1}$
- possiede eccellente biocompatibilità.

I vetri borosilicati sono di elevata resistenza chimica e per questo detti neutri. Hanno composizione molto varia. Contengono in genere quantità relativamente elevate di allumina e anidride borica ( $B_2O_3$ ). Vengono usati ad esempio per la fabbricazione di contenitori per medicinali (flaconi e fiale), per apparecchiature da laboratorio chimico, per inertizzare le scorie radioattive. Per le loro proprietà quali la modesta dilatazione termica e l'elevata resistenza al calore, trovano numerosi impieghi per manufatti da forno (vetro Pyrex) o per particolari applicazioni.

Al gruppo dei vetri al piombo appartengono vetri particolarmente puri con quantità di ossido di piombo superiori al 24%. Esigono materie prime di grande purezza e sono caratterizzati da una grande lucentezza (elevato indice di rifrazione). Sono usati nel settore artistico e nella realizzazione di schermature per proteggere da radiazioni ionizzanti.

Fra tutte i vetri per ottica sono la tipologia piú pregiata. La loro composizione é molto varia e risponde spesso alla necessitá di conseguire i rapporti adeguati tra rifrazione e dispersione. Esempi comuni sono il *flint* (vetro piombico con anidride borica e ossido di bario), il *crown* (vetro calcico con anidride borica, ossido di bario, di zinco e fosfati) nonch  i borosilicati con elevato tenore di boro.

Vi sono poi un'infinitá di vetri speciali, con composizioni diverse, usati per applicazioni particolari come gli alluminio-silicati (per fibre e manufatti da sottoporre a tempra chimica), vetri fosfatici (privi di silice, dove il vetrificante é l'anidride fosforica), vetri privi di ossigeno come i calcogenuri (arseniuri, solfuri) che trovano impiego in optoelettronica ed i vetri alogenuri utilizzati per speciali fibre ottiche che trasmettono nell'infrarosso.

La tabella riassume le principali caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche proprie del vetro, con validitá indicativa e generale.

## 4 Danno da radiazione

La costruzione di un impianto nucleare e di ogni componente di cui l'impianto si costituisce deve tenere conto del danno materiale generato dagli intensi campi di radiazione di diverso tipo coinvolte intrinsecamente nel problema. Dal punto di vista economico uno dei parametri critici risulta senza dubbio il bruciamento del combustibile. Per reattori LWR il bruciamento resta nell'ordine dei  $50 \text{ MWd} \cdot \text{kg}^{-1}$  e nel caso di reattori veloci può raggiungere i  $150 - 200 \text{ MWd} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Spesso la limitazione al burn-up non proviene dalla tecnologia legata al combustibile, ma direttamente dall'eccessiva esposizione al violento irraggiamento neutronico subita dai materiali che compongono il nocciolo e i componenti del circuito. Basta osservare i dati in Tabella 2 per avere un'idea quantitativa dei flussi e delle esposizioni in gioco nelle diverse tipologie di reattore.

Parameter	Research reactor	LWR	PHWR	FBR	Fusion reactor (tokamak)
Temperature (K)	< 370	~ 575	~ 575	~ 825	~ 600-1300
Neutron flux <sup>a</sup> ( $\text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	~ $10^{12}$	~ $10^{14}$	~ $10^{14}$	~ $5 \times 10^{15}$	~ $5 \times 10^{15}$ (14 MeV)
Neutron fluence ( $\text{n cm}^{-2}$ )	~ $10^{18}$	~ $10^{22}$	~ $10^{22}$	~ $3 \times 10^{23}$	~ $3 \times 10^{23}$ (14 MeV)
Atomic displacement rate ( $\text{dpa s}^{-1}$ )	~ $10^{-13}$	~ $10^{-8}$	~ $10^{-8}$	~ $10^{-6}$	~ $10^{-6}$
Fuel burn-up <sup>b</sup> $\text{MWd kg}^{-1}$	~ 1	30-40	7-10	150-200	
% atoms fissioned	< 0.1	~ 3-4	~ 1	~ 15-20	
Radiation damage (dpa)		~ 1	~ 1	~ 100	~ 100
Helium production ( $\text{appmyr}^{-1}$ )	Negligible	~ 1	~ 1	~ 10	

a The neutrons in a fusion reactor have energies of ~ 14 MeV. Fission neutrons have an initial energy of ~ 2 MeV; the flux and fluence indicated for fission reactors are for fast neutrons, i.e., with an energy > 0.1 MeV. As explained in the text, the dpa unit takes into account the spectrum of neutron energies by integration between the minimum and maximum. b Burn-up is a measure of the extent of fission of the fuel. The unit  $\text{MWd kg}^{-1}$  measures the fission energy extracted per unit mass of the fissile atom;  $10 \text{ MWd kg}^{-1}$  is approximately equivalent to 1% fission in the fuel.

Tabella 2: Flussi tipici nei reattori nucleari

Il danno da radiazione é stato ampiamente studiato relativamente ai solidi cristallini, in particolare gli acciai, per il motivo sopra detto. In questa sezione si descriverá sinteticamente cosa accade su questi tipi di solido, per poi passare al caso degli amorfi.

### 4.1 Principi di danno da radiazione sui cristalli

Il danno da radiazione può essere distinto in danno dovuto a dislocazione atomica e modifica a livello molecolare. Il primo tipo coinvolge in particolare i metalli, il secondo i non-metalli. Più spesso i fenomeni avvengono in parallelo. Comunque sia l'interesse in questa sezione focalizzerá sostanzialmente sui solidi cristallini, in particolare metallici, esposti a radiazione neutronica.

Attraversando un reticolo cristallino un neutrone perde parte della sua energia interagendo con gli atomi componenti il sistema. Nell'interazione un atomo può venire spostato dal suo sito originale, possono avvenire cambiamenti nella composizione chimica dovuti alla cattura del neutrone seguiti da trasmutazione, oppure possono essere eccitati gli elettroni della sostanza cristallina provocando la ionizzazione degli atomi all'interno (effetto che tipicamente non produce un danno permanente).

In caso di urto elastico, l'energia trasferita da un neutrone di massa  $m$  all'atomo colliso di massa  $M$  é descritta sufficientemente bene dalla seguente:

$$T = \frac{4Mm}{(M+m)^2} E \sin^2 \theta/2, \quad (8)$$

dove E é l'energia della particella incidente e  $\theta$  l'angolo di scattering.

Nel caso di collisione inelastica si dovrà tenere conto dell'energia inelastica persa Q attraverso il bilancio

$$E = T + E' + Q, \quad (9)$$

dove T ed E' sono rispettivamente le energie post-collisione di atomo del reticolo e particella.

L'energia di un atomo che viene dislocato dalla sua naturale posizione reticolare può andare da 0 a un'energia cinetica massima  $T_{max}$ , a seconda del tipo di collisione e dell'angolo con cui essa avviene. L'atomo viene definito PKA (primary knock-on atom). Solitamente alla generazione di un PKA segue la creazione di una coppia vacanza-interstiziale all'interno della struttura cristallina, detta coppia di Frenkel.

E' intuitivo pensare che la dislocazione di un atomo dalla sua posizione necessiti di un'energia di collisione minima, di threshold, perché il fenomeno avvenga. Se si prende in esame un metallo, l'energia per un singolo evento deve essere maggiore o uguale a 1 MeV per un elettrone, 1 keV per un neutrone e 100 eV se si tratta di ioni. In caso di mancato raggiungimento di tale soglia, l'evento non produce lo scostamento, ma semplicemente un aumento locale di temperatura, a cui si allude genericamente quando si parla di *thermal spike*.

Il PKA dá inizio ad una cascata di dislocazioni, le quali a loro volta possono causarne di nuove, dipendentemente dall'energia trasferita dalla collisione iniziale. Avviene un collettivo riarrangiamento atomico nell'intorno della cascata collisionale, spesso definito *displacement spike*, costituito dalla creazione di vacanze e difetti dovuti all'involuppo di interstiziali, come rappresentato in Figura 10.

La relazione di Norgett-Robinson-Torrens fornisce il numero di coppie di Frenkel  $\nu$  generate a seguito di un PKA di energia T:

$$\nu(T) = k \frac{T - Q}{2 \langle T_d \rangle}, \quad (10)$$

dove k é l'efficienza di dislocazione e  $\langle T_d \rangle$  é l'energia di threshold di collisione mediata sulle direzioni cristallografiche.

Dalla seconda metà degli anni '70 l'unità di misura del danno da dislocazione più comunemente adottata é il dpa (displacement per atom).

## 4.2 Difetti dovuti a irraggiamento

I difetti in un cristallo possono variare da un singolo interstiziale, delle dimensioni quindi di un diametro atomico, fino vuoti o bolle di He che raggiungono le decine di nanometri. La loro evoluzione strutturale é strettamente legata alla temperatura. Tra 0,1 e 0,3 volte la temperatura di fusione  $T_f$  gli interstiziali acquistano una prima mobilità e diffondono,

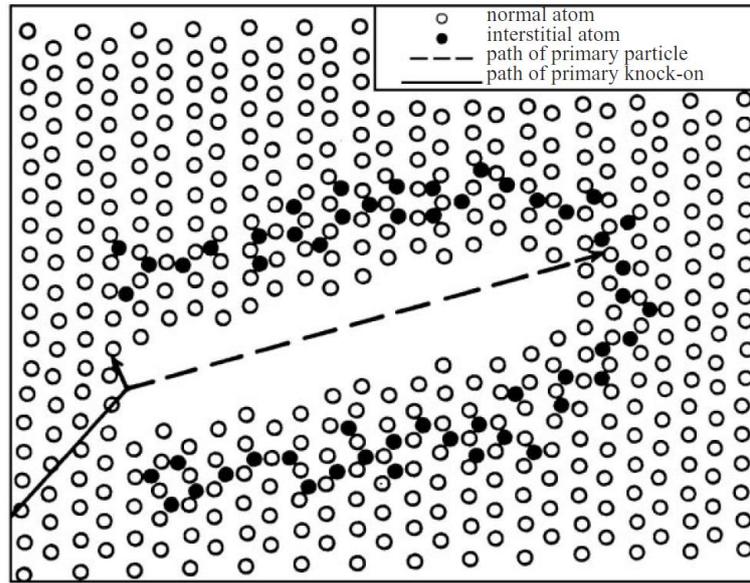


Figura 10: Rappresentazione del fenomeno del displacement spike.

Temperature ( $T/T_m$ )	Defect	Size
0	Point defects: vacancies and interstitials	One atomic diameter
0.1	Multiple point defects, clusters of point defects, complexes of vacancies, and interstitials with solutes	A few atomic diameters
↓	Vacancy clusters, loops, and depleted zones	~ 100 nm length, ~ 20 nm width
0.3	Interstitial loops	> 7 nm
↓	Rafts (agglomerates of clusters and small loops)	6–10 nm thick, 100–200 nm in length and width
↓	Voids	10–60 nm
0.5	Helium bubbles, transmutation of atoms (produced at all temperatures but agglomerate at $T/T_m > 0.5$ )	3–30 nm

Tabella 3: Principali difetti nei solidi cristallini

arrivando ad annichilire con le rispettive vacanze o aggregandosi in *cluster*. A temperature piú alte,  $0,3 - 0,5T_f$ , anche le vacanze acquistano mobilità.

L'irraggiamento può causare anche trasmutazioni di specie atomiche. Quella di principale interesse é la generazione di bolle di He, che emerge dalla reazione  $(n, \alpha)$ . Unitamente alla sua mobilità, oltre  $0,5T_f$ , e all'intrinseca ed elevata insolubilità, i nuclei di He precipitano e si aggregano.

In Tabella 3 sono riportati sinteticamente i difetti che tipicamente vengono introdotti dall'irraggiamento nei reticoli metallici.

### 4.3 Effetti macroscopici dovuti all'irraggiamento

#### 4.3.1 Indurimento

Comunemente gli effetti macroscopici sul comportamento meccanico dovuti al danno da radiazione in solidi metallici sono l'indurimento, ovvero l'aumento del limite elastico; un

aumento (di minore entità rispetto al precedente effetto) dello sforzo limite di cedimento; la diminuzione del rateo di incrudimento; la diminuzione dell'elongazione totale.

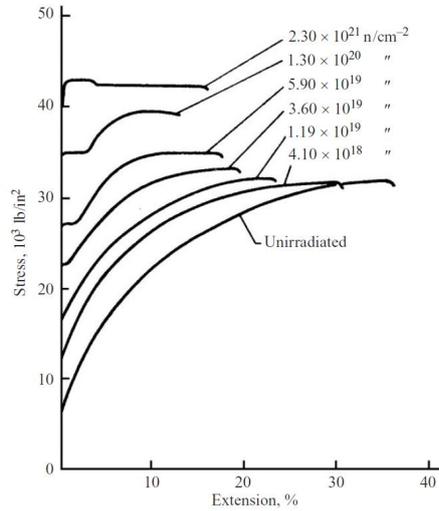


Figura 11: Curva caratteristica di un acciaio con reticolo a facce centrate.

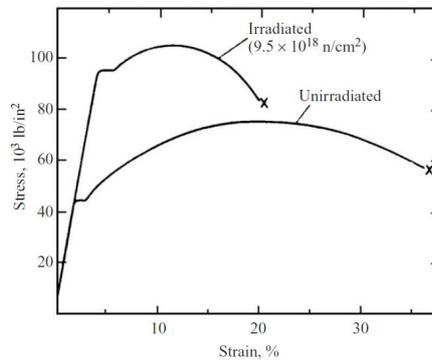


Figura 12: Curva caratteristica di un acciaio con reticolo a corpo centrato.

Come si evince da Figura 11 e Figura 12, il comportamento a seguito di irraggiamento é distinto nel caso in cui il cristallo sia a corpo centrato o a facce centrate. Un aspetto interessante é proprio la comparsa in questi ultimi di un marcato punto di snervamento. Ciò fa intuire come il difetto dovuto a irraggiamento provochi un blocco nella mobilità delle dislocazioni. Tali *barriere* al movimento delle dislocazioni hanno la forma di *atmosfera* che circondano la dislocazione impedendone il movimento e possono essere a corto e lungo raggio. Queste sono responsabili rispettivamente della componente termica e atermica del flusso di sollecitazione. L'irraggiamento accentua entrambe le tipologie di barriera.

### 4.3.2 Infragilimento

La perdita di duttilità dipende fondamentalmente dalla temperatura alla quale avviene l'irraggiamento, oltre che dalla struttura cristallina e alla fluenza. A basse temperature l'infragilimento da irraggiamento è dovuto all'indurimento conseguente alla formazione di difetti, alla loro aggregazione, alla formazione delle barriere di cui si parlava poc'anzi.

Nei metalli bcc la decrescita della temperatura si accompagna solitamente alla transizione duttile a fragile, che avviene convenzionalmente ad una determinata temperatura, chiamata NDTT (nil-ductility transition temperature). Al di sotto di essa l'energia necessaria a raggiungere la frattura in un pezzo inizia a diventare piccola per le applicazioni tipiche degli elementi metallici. L'irraggiamento ha un doppio effetto in questo caso. Nei bcc fa aumentare la NDTT e abbassa l'energia necessaria alla frattura anche in campo duttile. Il problema di andare incontro a frattura in un componente nucleare è chiaramente di primaria importanza. Ad esempio, per gli acciai ferritici i codici di dimensionamento non permettono che la temperatura di esercizio di un componente di tale materiale sia meno di 37 K più alta della temperatura di transizione.

Simile risulta l'effetto sui cristalli fcc. In particolare su di essi l'irraggiamento è accompagnato dal fenomeno dell'*incanalamento* di dislocazione. Nei primi istanti di deformazione può accadere che agglomerati di difetti vengano apparentemente assorbiti da parte di dislocazioni che si muovono lungo i loro bordi. In tal modo si generano linee e piani preferenziali lungo i quali si muovono i difetti all'interno del cristallo, causando instabilità plastiche.

Non di minore importanza è l'infragilimento da He, fenomeno tipico degli acciai austenitici (fcc), che influenza notevolmente i fenomeni di frattura ad elevate temperature. Il problema viene particolarmente sentito nella progettazione di reattori veloci. L'effetto netto è quello di un infragilimento intergranulare.

### 4.3.3 Swelling

Lo swelling è un'espansione volumetrica del materiale, dovuta alla formazione di vuoti. Questi nucleano e crescono in un range di temperature compreso tra 0,3 e 0,5 volte la temperatura di fusione.

Per gli acciai austenitici il fenomeno è notevolmente influenzato dalla composizione. Negli austenitici la diffusione risulta più marcata e la ricombinazione tra vacanze e interstiziali inibisce il fenomeno, che risulta quindi meno sentito per questo tipo di cristalli.

### 4.3.4 Creep

Il creep è una deformazione tempo dipendente di un materiale sotto un campo di sollecitazioni. A basse temperature, sotto  $0,3 T_f$ , si assiste ad una riduzione della velocità di deformazione dovuta a creep, a causa dell'irrigidimento della struttura. Tuttavia l'irraggiamento a temperature maggiori può agevolare il fenomeno. Questo comportamento è dovuto al fatto che mentre a basse temperature i movimenti reticolari seguono una logica di scivolamento attorno a grani e agglomerati di difetti, ad alte temperature la presenza

dei difetti non impedisce la mobilità, dato che quest'ultima é caratterizzata dallo scavalcamento dei difetti. In tali condizioni l'eccesso di vacanze dovuto al danno da radiazione aiuta la deformazione reticolare e quindi il creep.

#### 4.3.5 Crescita

La crescita (il fenomeno di *growth*, in inglese) si riferisce al cambiamento di forma a volume costante del materiale in esame. Avviene anche a basse temperature e accompagna solitamente i fenomeni di infragilimento. La generazione di vuoti, la dimensione degli aggregati, l'addensarsi dei precipitati, sono tutti fenomeni che hanno a che fare con la crescita del pezzo. Di particolare interesse é l'effetto che si osserva sulle barrette di combustibile, tipicamente in lega a base di zirconio: proprio la notevole modificazione della loro forma dovuta unitamente ai fenomeni di *growth* ed espansione termica rappresenta uno dei limiti principali al burn-up.

#### 4.3.6 Segregazione, precipitazione, amorfizzazione

I difetti di punto tendono naturalmente a migrare in *pozzi* di difetti, cosí come accade per i bordi di grano. Il continuo flusso dovuto a creazione e annichilazione di difetti accentua questo fenomeno, che prende l'acronimo di RIS (radiation-induced segregation), una segregazione *non di equilibrio* dovuta all'accoppiamento preferenziale dei difetti in movimento. La segregazione si basa fundamentalmente sulle diverse velocità di diffusione degli elementi all'interno del reticolo. Ad esempio nelle leghe Fe-Cr-Mn é il manganese ad avere la maggiore velocità di diffusione e segregare. Il fenomeno si manifesta in particolare a temperature intermedie, condizione nella quale il flusso di difetti risulta massimo.

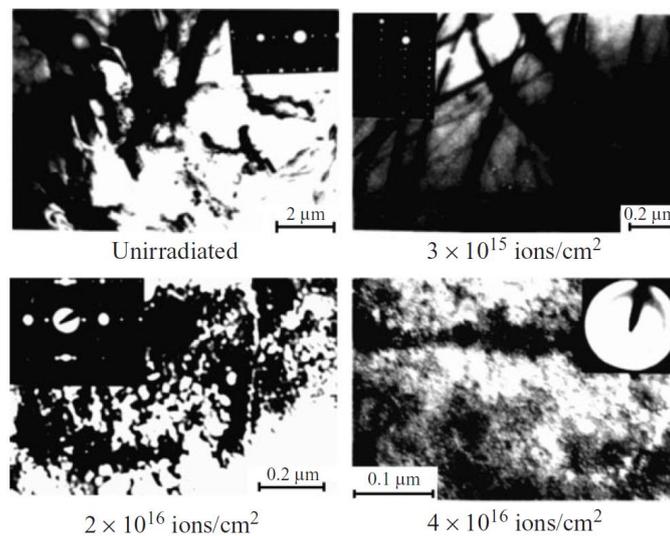


Figura 13: Immagine al microscopio elettronico dell'effetto di amorfizzazione dovuto a irraggiamento tramite fasci di ioni.

Effect	Temperature range	Important for
Irradiation-induced segregation and changes in precipitate structure	$T > 0.2T_m$	Corrosion, weldability, and indirect influence on all following effects
Low-temperature embrittlement, increase of NDTT	$T < 0.3T_m$	B.c.c. steels and refractory alloys for pressure vessels
Irradiation creep	$0.2T_m < T < 0.4T_m$	Most in-core structural materials
Irradiation growth	$0.1T_m < T < 0.3T_m$	Anisotropic materials (zirconium alloys, metallic uranium fuel and graphites)
Void swelling	$0.3T_m < T < 0.5T_m$	Austenitic steels for core components in LMFBRs and first wall components in fusion reactors
Helium high-temperature embrittlement	$T > 0.45T_m$	First wall structures in fusion reactors, core components of fast breeder reactors

Tabella 4: Sintesi degli effetti macroscopici riscontrabili attraverso l'irraggiamento di solidi cristallini, in dipendenza dalla temperatura di irraggiamento

L'irraggiamento influenza la nucleazione dei precipitati, grazie alla formazione di vacanze e interstiziali che agevolano l'accomodarsi di tali nuclei.

Non ultimo il fenomeno dell'amorizzazione. L'incremento di difetti e l'aumento dell'energia interna dovuto a forti dosi di irraggiamento in un reticolo cristallino può portare effetti di forte disordinamento e amorizzazione. La transizione da cristallo ad amorfo è incentivata quando la diffusione di difetti risulta lenta e inibita.

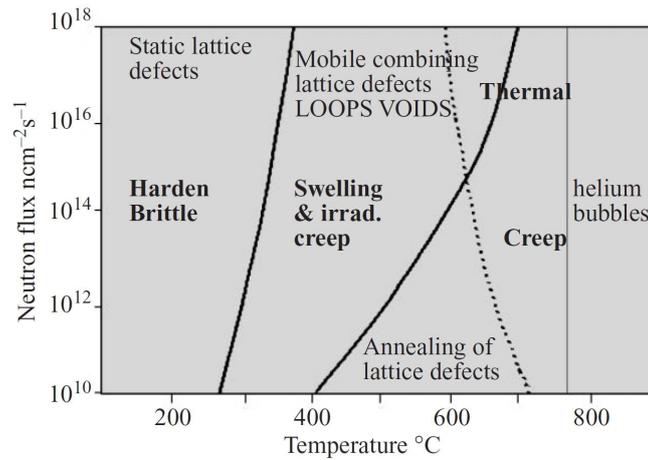


Figura 14: Schema delle diverse tipologie di danno da radiazione in relazione al flusso neutronico e alla temperatura.

In Figura 14 e in Tabella 4 si può osservare una sintesi degli effetti principali del danno da radiazione, governati da flusso e temperatura.

## 5 Danno da irraggiamento su solidi amorfi

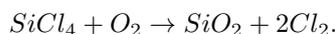
In un solido amorfo, non esistendo una disposizione determinata di tipo reticolare ma al massimo *quasi* ordinata, é difficile parlare di vacanze, interstiziali, dislocazioni, anche se per strutture amorse sufficientemente regolari si possono individuare comportamenti analoghi a seguito di cascate collisionali.

Risulta invece piú probabile l'interazione tra le particelle che colpiscono il solido amorfo e i legami che lo caratterizzano. Amorfi formati da catene di legami omopolari ed etero polari se colpiti da radiazione possono presentare comportamenti di ricombinazione strutturale o creare radicali liberi al loro interno, modificando anche le loro proprietà macroscopiche. Questo tipo di effetto difficilmente si presta a generalizzazioni. Si tenta di presentare in questa sezione qualche fenomeno significativo legato a particolari materiali amorfi colpiti da radiazione, senza soffermarsi sugli effetti macroscopici, che verranno analizzati nelle prossime sezioni.

In letteratura questo tipo di effetti é stato studiato particolarmente in ambito elettronico, per materiali amorfi, come film sottili, adibiti a conduttore o isolante.

### 5.1 Formazione di difetti nella silice

La silice é un composto binario del silicio la cui formula é  $SiO_2$ . Purissima viene ottenuta dalla reazione in fiamma fra il tetracloruro di silicio e l'ossigeno:



La silice amorfa si distingue in due categorie: la silice amorfa precipitata e la silice *fumed*. La prima viene tipicamente usata come rinforzo per materie plastiche ed elastomeri, mentre la seconda trova diversi ambiti di applicazione. La prima viene prodotta tramite processo umido, trattando il silicato di sodio con l'acido solforico. La seconda é prodotta con la reazione piú comune riportata sopra.

Uno studio del 2007 ha evidenziato i principali effetti della radiazione  $\gamma$  sulla silice amorfa precipitata, esponendola a radiazione in presenza di aria da parte di una sorgente di  $^{60}Co$ , con ratei di dose di  $6 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ . Sono stati usati tre campioni, con assorbimenti di dose rispettivamente di 333 kGy, 666 kGy e 1 MGy.

Nella silice ogni atomo di Si é connesso quasi sempre con quattro atomi di O in una geometria tetraedrica. Nel silicio amorfo i tetraedri sono interconnessi in maniera caotica tra loro in una rete tridimensionale. Gli atomi di O possono essere connessi con atomi di Si o al piú di H, soprattutto se si trovano sulla superficie. In Figura 15 sono riportate le principali configurazioni all'interno della struttura amorfa, indicizzate con la lettera Q. Si osserva in particolare come i gruppi OH annessi ad un Si possano trovarsi in configurazione geminale ( $Q_2$ ) o isolata ( $Q_3$ ), oltre ad una variante detta *vicinale* ( $Q_3^*$ ). Infine é presente la classica configurazione con un O connesso a quattro Si ( $Q_4$ ) o la stessa modificata in superficie (*siloxane*).

Le osservazioni sono state fatte attraverso la spettroscopia  $^{29}Si$  CP-MAS NMR, che si basa sulla capacità dei diversi siti sopra descritti di andare in risonanza e partecipare

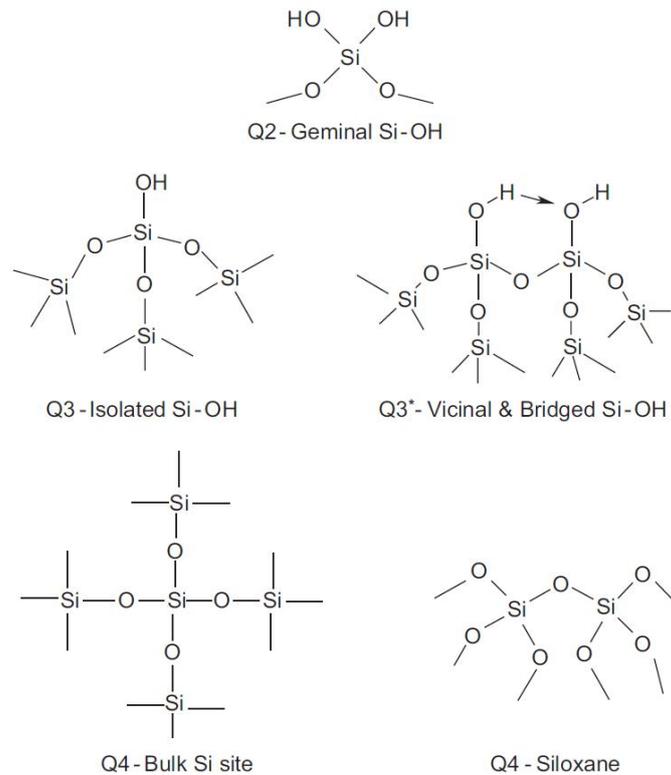


Figura 15: Rappresentazione dei diversi tipi di sito e configurazione che può formare la silice.

dell'intensità del segnale in relazione alla loro concentrazione. In tal modo è possibile osservarne l'evoluzione a seguito di irraggiamento.

Si perviene ad una redistribuzione delle diverse concentrazioni dei gruppi presenti nell'amorfo. Le configurazioni geminali di OH scompaiono mentre quelle isolate diminuiscono. Aumentano i siti di tipo  $Q_4$ . Effetti radiolitici trasformano siti  $Q_3$  in siti  $Q_4$ .

Si forma inoltre un certo numero di difetti, non sempre univocamente definibili e a volte oggetto di interpretazione. Tipico il caso dei cosiddetti centri E', siti descritti come un atomo di Si connesso a soli tre O e un elettrone spaiato, come riportato in Figura 16.

Altro difetto comune è l'NBOHC (non-bridging oxygen hole center), una buca intrappolata su di un ossigeno non connesso al suo idrogeno, come mostra la Figura 17.

I difetti *paramagnetici* che si formano tendono a restare intrappolati se le dosi sono basse. Ma ad alte dosi iniziano a migrare verso le superfici libere, dove tendono a ricombinarsi. Un effetto tipico è il rilascio di H. Viene rilasciato tramite radiolisi dal gruppo

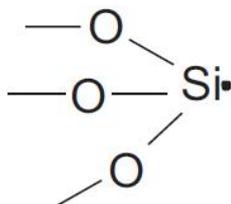


Figura 16: Schema configurazione del centro E'.



Figura 17: Struttura dell'NBOHC.

silanolo, come descritto in Figura 18, per poi combinare, spesso in superficie, o legarsi formando molecole  $\text{H}_2$ .



Figura 18: Schema del silanolo con perdita di un idrogeno.

Il silanolo a sua volta può interagire con altri difetti e unità configurazionali, andando a spiegare il comportamento della distribuzione dei diversi gruppi dell'amorfo prima descritto a seguito di irraggiamento.

In conclusione l'effetto netto dell'irraggiamento risulta essere soprattutto l'aumento dei siti tipo  $Q_4$ , dovuto in particolare al comportamento di *crosslinking* dei gruppi silanolo che interagiscono all'interno del solido. Effetto non di secondaria importanza è la migrazione e l'eventuale rilascio in superficie dell'idrogeno.

Altri studi hanno approfondito la presenza di altre tipologie di difetto dovute a radiazione  $\gamma$  e raggi X, andando ad osservare anche il loro legame con la dose assorbita. I difetti principali restano comunque i centri E' e NBOHC.

I difetti paramagnetici possono formarsi attraverso la trasformazione di unità diamagnetiche già presenti nell'amorfo oppure a seguito di rottura dei legami  $\text{Si} - \text{O}$ . Un meccanismo di formazione del centro E' può essere l'intrappolamento di una buca da parte di una unità ossigeno-deficiente, chiamata ODC (oxygen-deficient center), come un legame  $\text{Si} - \text{Si}$  :

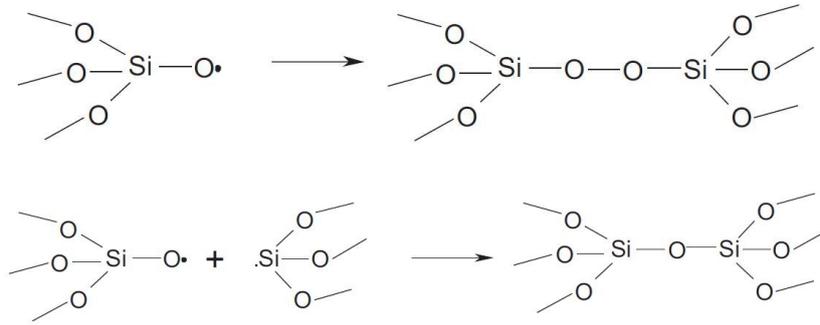
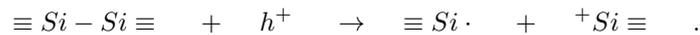
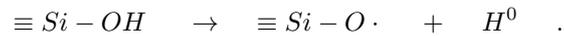
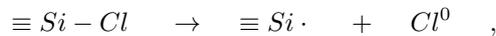
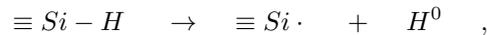


Figura 19: Schema delle tipiche reazioni del silanolo.

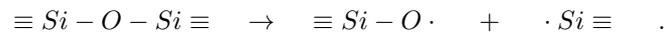


Difetti paramagnetici vengono facilmente generati grazie alla presenza di impurità all'interno dell'amorfo:



Altri difetti paramagnetici possono essere ad esempio legati alla presenza di P nel solido, i POHC (phosphorus-oxygen-hole center).

Gli stessi centri possono formarsi attraverso la reazione



Si è osservato come la formazione di centri E' può avvenire grazie alla presenza di impurità oppure difetti diamagnetici già presenti. Questo implica una dipendenza dalla storia precedente del campione e dal tipo di vetro in esame. Il difetto viene indicato come *estrinseco*.

La rottura del legame è spesso connessa alla liberazione di un eccitone intrappolato che decade a seguito della radiazione. In questo caso il difetto è identificabile come *intrinseco*. Lo schema seguente (Figura 20) sintetizza la formazione di difetti nel vetro siliceo dovuta a irraggiamento.

Si assiste alla coesistenza di due processi in parallelo: la creazione di nuovi difetti e l'attivazione di difetti pre-esistenti. Alla luce di questa caratteristica, il legame tra la dose e la formazione di difetti viene distinto in silice più o meno ricca di unità definibili come

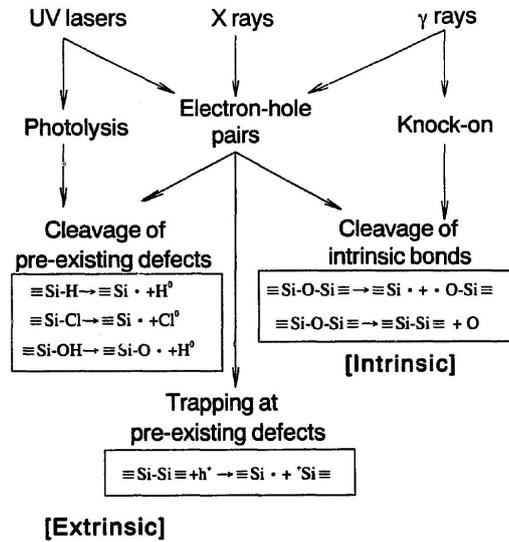


Figura 20: Sintesi dei difetti intrinseci ed estrinseci nell'irraggiamento di matrici vetrose.

precursori di centri E' o NBOHC. Nei grafici seguenti si osservano i diversi comportamenti sotto irraggiamento.

Nel primo (Figura 21) si osserva un campione di silice ricco di legami  $\text{Si} - \text{Si}$  e  $\text{Si} - \text{H}$ , considerati *precursori* di centri E', irradiata attraverso una sorgente di  $^{60}\text{Co}$ . La concentrazione dei centri E' aumenta linearmente fino a raggiungere saturazione a dosi di circa  $10^4$  Gy. In caso di presenza di Cl come precursore, la saturazione arriva a livelli di dose anche di due ordini di grandezza più elevati. La concentrazione di difetti di tipo NBOHC risulta notevolmente inferiore.

In secondo luogo si è irraggiato un campione il più possibile privo di unità precursori, tramite la stessa sorgente. Questa volta la crescita risulta esplicitamente tipo radice quadrata della dose assorbita, e le concentrazioni di centri E' ( $C_{E'}$ ) e NBOHC ( $C_{NBOHC}$ ) evolvono in parallelo e col medesimo andamento, indicando una relazione del tipo

$$C_{E'} = C_{NBOHC} = kD^{0,5}, \quad (11)$$

dove D è la dose assorbita e k una costante. In Figura 22 l'andamento dei dati sperimentali in diversi campioni in funzione della dose nel caso appena esposto.

Sotto irraggiamento da radiazione X il comportamento è simile, anche se la formazione dei difetti non può essere paragonata al caso di radiazione  $\gamma$  per il fatto che nel caso di raggi X i difetti vengono generati sulla superficie del solido, a differenza del primo caso, in cui la formazione risulta essere più penetrante.

I difetti dovuti a irraggiamento da parte di ioni pesanti vengono considerati comunque *intrinseci*, alla luce della natura della loro formazione attraverso il processo di collisione diretta e dislocazione atomica (*knock-on*). In figura sono rappresentati i risultati di uno studio su film di silice irraggiati da una sorgente di ioni di Ar. Si raggiunge anche qui

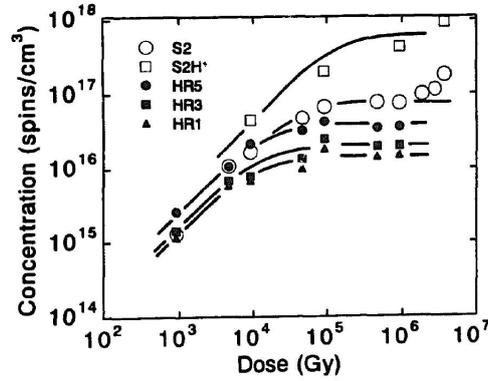


Figura 21: Curva sperimentale della formazione di centri E' in un campione ricco di *precursori* irraggiato da una sorgente di fotoni.

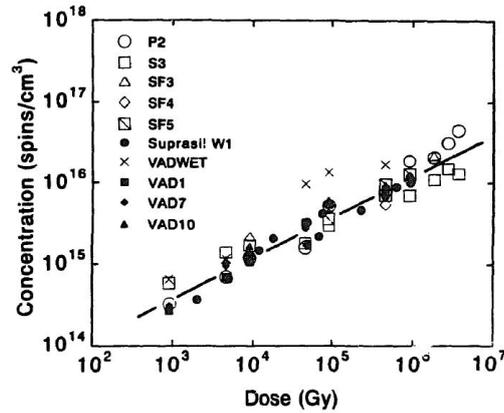


Figura 22: Curva sperimentale della formazione di centri E' in un campione povero di *precursori* irraggiato da una sorgente di fotoni.

una stima della concentrazione di saturazione di circa  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , tenendo presente uno spessore di impianto ionico di circa  $10^{-5} \text{ cm}$ . La saturazione può essere dovuta alla ricombinazione dei centri E' tra loro a seguito di continue collisioni.

La relazione tra dose  $D$  e concentrazione di centri E' ( $C_{E'}$ ) può quindi essere espressa attraverso una relazione di rateo di reazione al primo ordine, del tipo

$$\frac{dC_{E'}}{dD} = k' C_p, \quad (12)$$

con  $k'$  costante e  $C_p$  concentrazione di precursori. La soluzione, data una concentrazione di centri iniziale  $E'_0$ , sarà

$$C_{E'} = E'_0 \left(1 - e^{-k'D}\right). \quad (13)$$

Ad ogni modo, la creazione di difetti a causa dell'irraggiamento nel vetro siliceo deve essere osservata come combinazione di un comportamento *intrinseco* tipo radice quadrata e un comportamento *estrinseco*, tramite la relazione appena sottolineata.

## 5.2 Formazione di difetti su vetri alcalini borati

Matrici vetrose di questo tipo vengono spesso adottate nello stoccaggio delle scorie da impianto nucleare, per l'elevata energia di frenamento della radiazione dovuta all'elevata densità. Si può peraltro procedere alla vetrificazione in matrice direttamente col materiale da stoccare all'interno. A questo scopo numerosi studi sono stati effettuati per sondare gli effetti della radiazione sulla generazione di difetti nella matrice amorfa.

Il metodo di analisi principalmente usato per queste analisi è l'EPR (electron paramagnetic resonance), una tecnica spettroscopica impiegata per individuare e analizzare specie chimiche contenenti uno o più elettroni spaiati (le specie paramagnetiche).

Si riportano gli effetti della radiazione su tre tipi di vetro, al borato di sodio, di litio e di potassio, preparati con o senza l'aggiunta di allumina ( $Al_2O_3$ ), irraggiati con una sorgente  $\gamma$  di  $^{60}Co$ , per dosi assorbite fino a 50 kGy.

Anche qui l'esposizione a radiazioni altamente energetiche porta alla formazione di svariati difetti, che si formano a partire dalla configurazione naturale dei vetri borati. Questi sono formati da gruppi trigonali  $BO_{3/2}$ , legati ad atomi di ossigeno. L'aggiunta di ossidi alcalini ( $A_2O$ ) oltre al 20 % è responsabile della conversione dei gruppi trigonali in gruppi tetraedrici  $BO_{4/2}^-$ , che a loro volta formano il legame ionico uno a uno con l'alcalino  $A^+$ .

Lo spettro dei campioni irraggiati presenta una complessa struttura a picchi che evidenzia la formazione di diverse specie paramagnetiche. Tipico è il BOHC (boron bound oxygen hole center) di cui se ne possono evidenziare addirittura due tipologie. Questo tipo di difetto è essenzialmente dovuto all'effetto di una buca intrappolata che interagisce con gli atomi di boro nelle vicinanze. Il BOHC è attribuibile alla presenza del legame



in cui l'ossigeno è legato da una parte ad un boro tricoordinato ( $BO_{3/2}$ ) e dall'altra ad un quadricordinato ( $BO_{4/2}^-$ ).

Da questo studio emerge inoltre una dipendenza della formazione dei difetti dalle dimensioni degli ioni irraggiati. I piccoli ioni, come il litio, evidenziano un aumento della mobilità e una conseguente maggior facilità nella formazione di specie paramagnetiche.

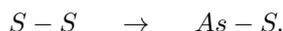
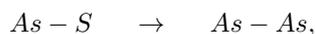
## 5.3 Trasformazioni strutturali in vetri calcogenidi

I vetri calcogenidi sono strutture amorfe formate da un calcogene (elemento del VI gruppo, come O, S o Te) legato ad uno o più elementi elettropositivi. Studi condotti attraverso irraggiamento di questi tipi di materiale da parte di sorgenti di  $^{60}Co$  con fotoni di energie superiori al MeV hanno evidenziato la creazione/modificazione della struttura principale

del composto. Sono difetti consistenti in coppie diamagnetiche di atomi sotto o sovracoordinati con carica elettrica positiva o negativa, i difetti di coordinamento (CD). Il principio della loro formazione si basa sullo *switch* di alcuni legami covalenti, che mantiene tuttavia il numero medio di legami nel solido.

Lo studio di riferimento riguarda l'esposizione di campioni di semiconduttori calcogenidi amorfi (AChS), come  $As_2S_3$ , sottoposti a dosi di  $25 Gy \cdot sec^{-1}$ . L'uso di questo composto come oggetto di studio é decisamente indicato per l'ottima risposta alla complessa struttura a banda attraverso la quale si distinguono le diverse unitá strutturali grazie alla spettroscopia IR di Fourier.

A seguito di irraggiamento si osserva subito l'incremento di legami omopolari tipo As-As e una diminuzione dell'intensitá di segnale relativa alle bande legate al legame eteropolare As-S ed omopolare S-S. L'effetto é dovuto alla creazione di CD e alla distruzione e polimerizzazione degli elementi strutturali. Le reazioni principali sono



Si osservano anzitutto, come sintetizzato in Figura 23, tutte le possibili modificazioni che possono avvenire nella struttura. Le unitá presenti nella stragrande maggioranza del solido prima dell'irraggiamento sono il legame eteropolare As-S in struttura piramidale, i complessi *ponte* tipo As-S-As e qualche legame omopolare As-As o S-S presente in zone di locale polimerizzazione. Gli schemi topologici possibili sono 16, tutti riportati in Figura 23. Ogni schema rappresenta un possibile *switch* di legame. Il simbolo superiore rappresenta la carica, quello inferiore il numero di coordinazione. Le varietá risultanti sono 4 e rispettano la conservazione della carica nel totale della struttura swicciata:  $S_1^-$ ,  $S_3^+$ ,  $As_2^-$  e  $As_4^+$ .

I primi quattro indicano passaggi di legami omopolari in legami eteropolari, dal nono al dodicesimo il contrario. Nei restanti la natura del legame é rimasta. Vengono inoltre identificati gli ordini di difetto, legati dalla presenza di un legame omopolare *sbagliato* in corrispondenza del difetto di coordinamento appena creato. Ad esempio la coppia CD  $As_2^-$  e  $S_3^+$  presente nel primo schema é di ordine 0, perché non presenta legami omopolari sbagliati nelle vicinanze.

I dati sperimentali rilevano la presenza di difetti dello schema 9, 10, 3 e 4. Dalla spettroscopia emerge inoltre una concentrazione dopo l'irraggiamento pressoché nulla dei cosiddetti difetti sbagliati: ciò indica la presenza dei soli siti di tipo 3 e 9 come fisicamente possibili e rispondenti le reazioni sopra riportate. In entrambi i casi é presente la formazione dei due CD  $As_4^+$  e  $S_1^-$ .

Infine si evidenzia come a seguito di trattamento termico la maggior parte di questo tipo di difetti tende a ricombinarsi.

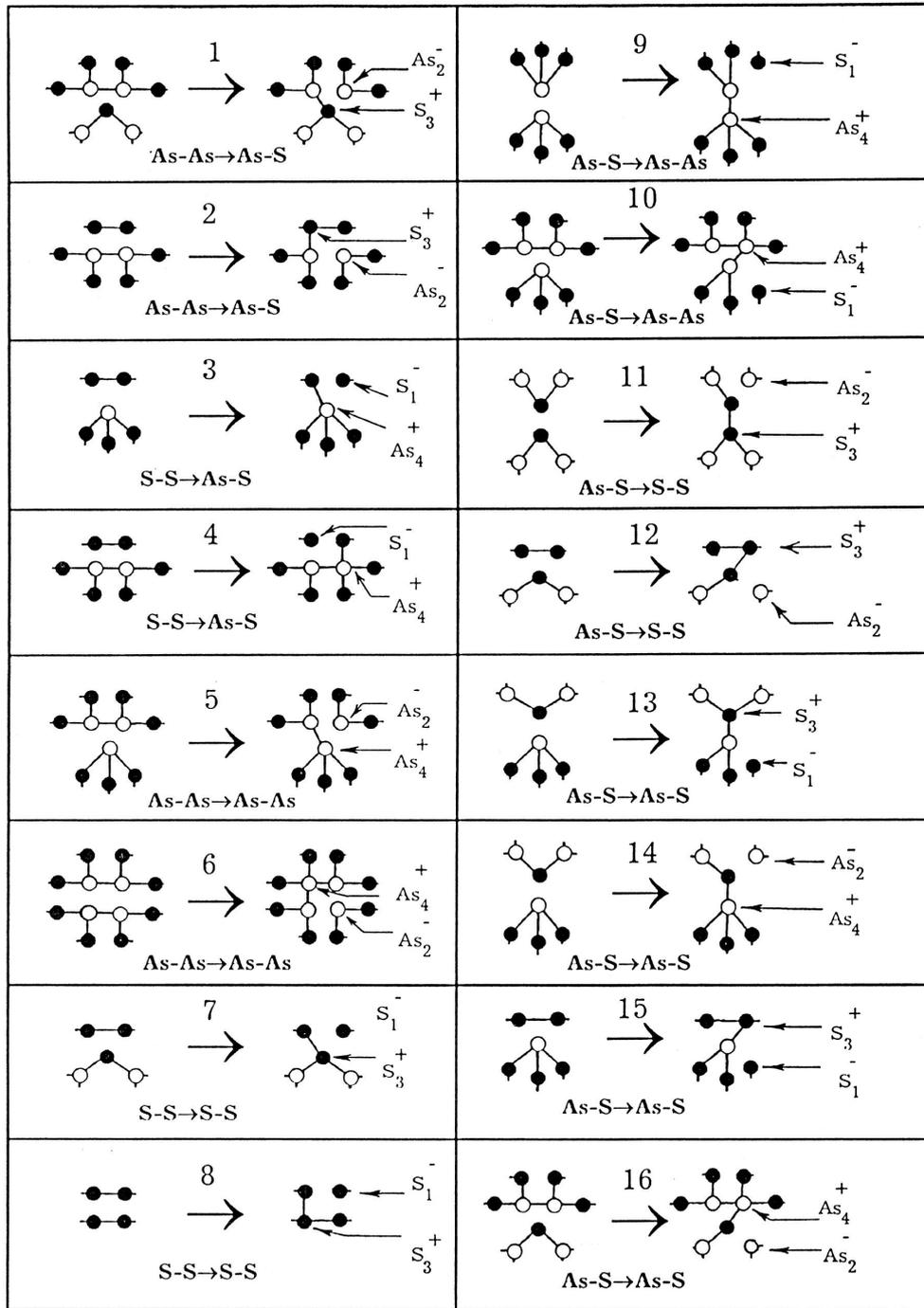


Figura 23: Sintesi di tutte le possibili configurazioni e switch di legame tra As e S nel vetro calcogenide.

## 5.4 Difetti nello zolfo amorfo

Un caso interessante per l'approccio quantitativo con cui é stato analizzato é il fenomeno del danno da irraggiamento osservato nello zolfo amorfo, attraverso la spettroscopia EPR, che resta sempre il metodo piú semplice per rilevare elementi paramagnetici in un solido.

Lo zolfo in fase cristallina é stabile in conformazione ortorombica e la sua struttura puó essere descritta come una serie di anelli formati da otto atomi di S ( $S_8$ ). Quando raggiunge fusione, tali elementi mantengono la loro struttura anulare, diluendosi casualmente nel sistema. Raffreddato rapidamente raggiunge poi una struttura intermedia, in cui gli anelli si dispongono caoticamente.

Quando viene irraggiato attraverso raggi UV, il sistema amorfo presenta due difetti paramagnetici, che vengono definiti *cisconfigurazionali* ( $S_1$ ) e *transconfigurazionali* ( $S_2$ ). Esistono diverse ipotesi riguardo alla loro natura. La principale si basa sulla rottura degli anelli  $S_8$  costituenti il sistema. I due difetti avrebbero quindi la forma di catene radicali spezzate dalla radiazione interagente,  $-(S)_n - S$ .

La cinetica di questo fenomeno viene descritta tramite due reazioni concorrenti, ognuna che governa uno dei due difetti tramite un rateo di formazione,  $k_1$  e  $k_2$  rispettivamente:

$$\frac{dC_{S1}}{dt} = k_1 C_S, \quad (14)$$

$$\frac{dC_{S2}}{dt} = k_2 C_S, \quad (15)$$

dove C indicizzato si riferisce alla concentrazione, per cui

$$-\frac{dC_S}{dt} = (k_1 + k_2) C_S. \quad (16)$$

Da queste si risolve per concentrazioni iniziali di difetti nulle e concentrazione iniziale di S pari a  $S_0$ :

$$C_S(t) = S_0 e^{-(k_1+k_2)t}, \quad (17)$$

$$C_{S1}(t) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} S_0 \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right), \quad (18)$$

$$C_{S2}(t) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} S_0 \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right). \quad (19)$$

Il rapporto tra le concentrazioni risulta per cui

$$\frac{C_{S1}}{C_{S2}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (20)$$

Ne emerge una cinetica esponenziale a saturazione, che risponde bene ai dati sperimentali osservati in un caso pratico. La crescita delle due specie di difetto risulta in definitiva

$$C_{Si}(t) = A_i(1 - e^{-B_i t}), \quad i = 1, 2, \quad (21)$$

come si osserva dal fit in Figura 24, dove le due categorie  $S_1$  ed  $S_2$  sono indicate con la lettera H.

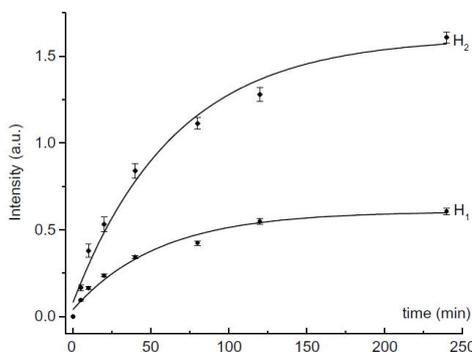


Figura 24: Curva sperimentale della formazione di difetti nello zolfo amorfo, all'aumentare della dose assorbita col tempo di esposizione

Per averne un'idea, dai dati sperimentali i valori che emergono sono ad esempio

$$\begin{aligned}
 B_1 \simeq B_2 &= 0,02 \text{ sec}^{-1}, \\
 A_1 &= 0,06 \text{ mol}, \\
 A_2 &= 1,61 \text{ mol}, \\
 k_1 &= 5,44 \text{ sec}^{-1}, \\
 k_2 &= 1,45 \text{ sec}^{-1},
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

## 5.5 Danno su polimeri

L'esposizione alle radiazioni sui polimeri, compresi quelli di natura amorfa, é un procedimento collaudato da tempo e utilizzato direttamente per la loro mirata modifica. La lavorazione tramite radioisotopi é preferita alla lavorazione chimica per numerosi motivi, specialmente tecnici (legati ad esempio alla temperatura di processo) ed economici.

L'irraggiamento con radiazioni ionizzanti, come raggi X, fotoni, elettroni accelerati o fasci di ioni pesanti, porta alla formazione di interstiziali, radicali liberi, ioni e stati eccitati all'interno della struttura. A queste trasformazioni seguono solitamente meccanismi di riarrangiamento, estrazione di idrogeno, formazione di nuovi legami. Il grado di tutte queste trasformazioni dipende dalla natura del polimero e della radiazione.

Anche per polimeri di un certo grado di ordine é interessante osservare il comportamento dovuto al danno da irraggiamento. Questo perché comunque siano distribuiti nello spazio le unità elementari che lo sostituiscono, l'effetto dovuto alla radiazione risulta spesso indipendente dall'ordine configurazionale, ma maggiormente legato alla composizione stessa del materiale in esame, come accade per i materiali *piú amorfi*. Le strutture polimeriche in ogni caso conservano sempre un certo grado di disordine, considerevolmente piú alto di un cristallo, come rappresentato in Figura 25.

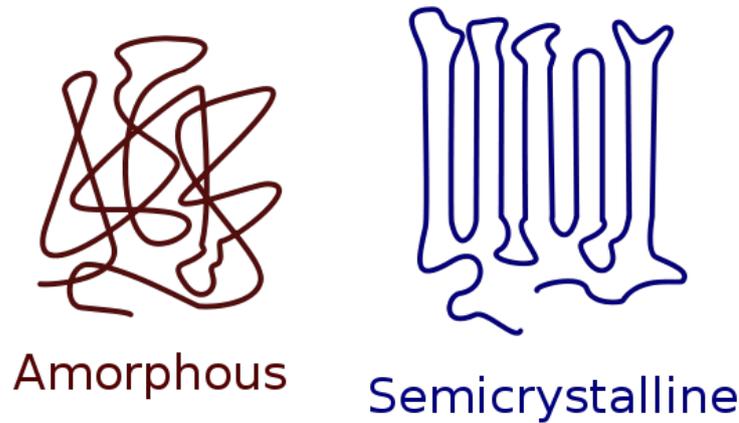
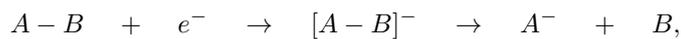
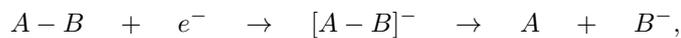
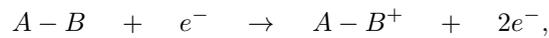


Figura 25: Rappresentazione dei diversi tipi di configurazione delle catene polimeriche, in schema amorfo e policristallino

Un esempio notevole viene presentato da uno studio effettuato su tre composti polimerici di primaria importanza in campo industriali: polietilene, polistirene e politetrafluoroetilene. Nello studio l'interesse trae spunto dal loro utilizzo in campo aerospaziale. Tali materiali infatti entrano in contatto con l'ambiente severo della cosiddetta LEO (low earth orbit, 150 – 1000  $km^7$ ), dove le superficie degli oggetti mandati nello spazio interagiscono con le particelle altamente energetiche provenienti da sole (vento solare) o dalla galassia (la GCR, galactic cosmic radiation). In quest'ambito sono predominanti le radiazioni da protoni accelerati e nuclei di elio.

L'urto anelastico é la modalit  interattiva principale di queste particelle, che genera una cascata di elettroni secondari lungo il cammino. Il risultato netto é la rottura dei legami che si trovano lungo il cammino della particella, la creazione di specie ioniche o radicali liberi, la dissociazione delle unit  compositive del materiale e l'eccitazione di particelle che in un secondo momento decadono, come sintetizzato nelle seguenti relazioni:



I risultati sperimentali si riferiscono ai tre campioni di polimero irradiati da un fascio di elettroni di 5 keV a temperature variabili tra 10 e 200 K. Sono stati preceduti da diverse simulazioni tramite metodo montecarlo, da cui é emersa una profondit  di penetrazione

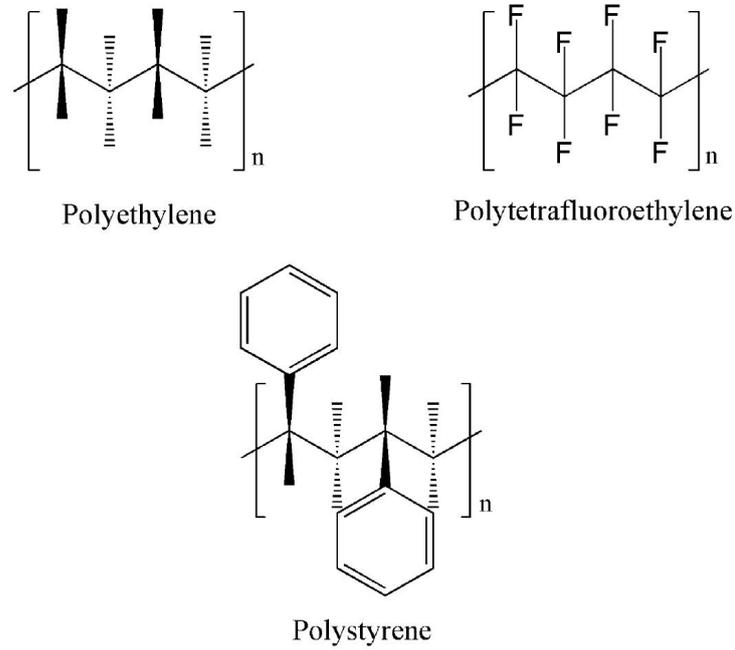


Figura 26: Schemi delle strutture del polistirene, politetrafluoroetilene e polietilene

di circa  $1 \mu m$ , per cui solo le catene polimeriche superficiali risultano esposte alla piena energia radiazionale.

Viene indicato inoltre un semplice procedimento di calcolo per avere un'idea della dose a cui si espone un singolo monomero. Il volume irraggiato é il prodotto tra l'area di esposizione  $A$  del fascio e la profonditá di esposizione  $d$ . Il numero totale dei monomeri irraggiati  $\Sigma$  risulta

$$\Sigma = Ad\rho \frac{N_a}{M_m}, \quad (23)$$

dove  $\rho$  é la densitá del polimero,  $N_a$  il numero di Avogadro e  $M_m$  la massa del singolo monomero. A questo punto viene calcolata l'energia totale di irraggiamento  $E$  tramite l'intensitá di corrente del cannone elettronico  $I$ , l'energia cinetica del singolo elettrone  $E_k$  (5 keV), l'efficienza di estrazione elettronica  $F$  (pari a 0,788), il tempo di radiazione  $t$  ( $1,08 \cdot 10^4$  sec) e la carica elementare  $e$ , attraverso la relazione

$$E = IE_k F \frac{t}{e}. \quad (24)$$

Si ha subito un'idea della dose  $D$  assorbita dal singolo monomero attraverso la seguente:

$$D = \frac{E}{\Sigma}. \quad (25)$$

Si tratta di energie assorbite dal singolo monomero attorno ai 650 eV: il tipico legame tra carbonio e idrogeno si assesta attorno ai 5 eV, decisamente inferiore all'energia da cui viene investito una singola unità del polimero.

Nel polietilene si assiste alla formazione di trans-vinilene, secondo la reazione



La concentrazione di questo composto, che si forma a seguito dell'irraggiamento, raggiunge saturazione per tempi attorno ai 2000 sec.

La concentrazione del transvinilene risponde con un certo grado di approssimazione alla relazione temporale per cui

$$C_{tv}(t) = C_{tv0}(1 - e^{-k_1 t}), \quad (27)$$

dove  $C_{tv}(t)$  e  $C_{tv0}$  sono rispettivamente la concentrazione al tempo  $t$  e la concentrazione di saturazione.  $k_1$  è il rateo di reazione della trasformazione appena vista.

In realtà tale concentrazione ha una tendenza decrescente dopo aver raggiunto il massimo valore. Questo suggerisce di adottare un modello che preveda il consumo o comunque la disgregazione di questo composto, come fosse un passaggio intermedio. La sua formazione resta comunque l'effetto principale dell'irraggiamento. In particolare, per temperature che presentano la massima efficienza rispetto a questo processo (10 K), ben l'1,5% dei monomeri etilene viene convertito.

Non mancano poi numerosi fenomeni di *cross-linking*, che spesso accompagnano l'irraggiamento nei polimeri, specialmente se avvengono in corrispondenza di rotture all'interno della catena polimeriche e se la temperatura permette maggiore mobilità delle catene stesse.

Il politetrafluoroetilene presenta come meccanismo privilegiato a seguito di irraggiamento la rottura delle catene polimeriche. Ciò promuove la formazione di unità terminali, come  $-CF = CF_2$  o specie frammentate quali  $CF_2$ ,  $CF_4$  e  $C_2F_6$ . Oltre le tre ore di esposizione aumenta la concentrazione dei gruppi vinile, uguali al precedente gruppo terminale, e transvinile, oltre a radicali come  $CF_3$ . Anche nel caso del PTFE si può individuare una relazione di crescita temporale sotto esposizione della conversione dei gruppi  $-CF - CF_2-$  in gruppi vinile:

$$C_v(t) = C_{CF_20}(1 - e^{-k_3 t}). \quad (28)$$

Nel polistirene il principale processo di degrado da irraggiamento è l'effetto di *cross-linking*.

La Figura 27 sintetizza i diversi effetti che possono venire riscontrati dopo l'irraggiamento dei tre polimeri considerati nella presente sezione. Questo per fornire un'idea dei principali effetti dovuti ad irraggiamento su materiali polimerici, che presentano naturalmente un certo grado di disordine.

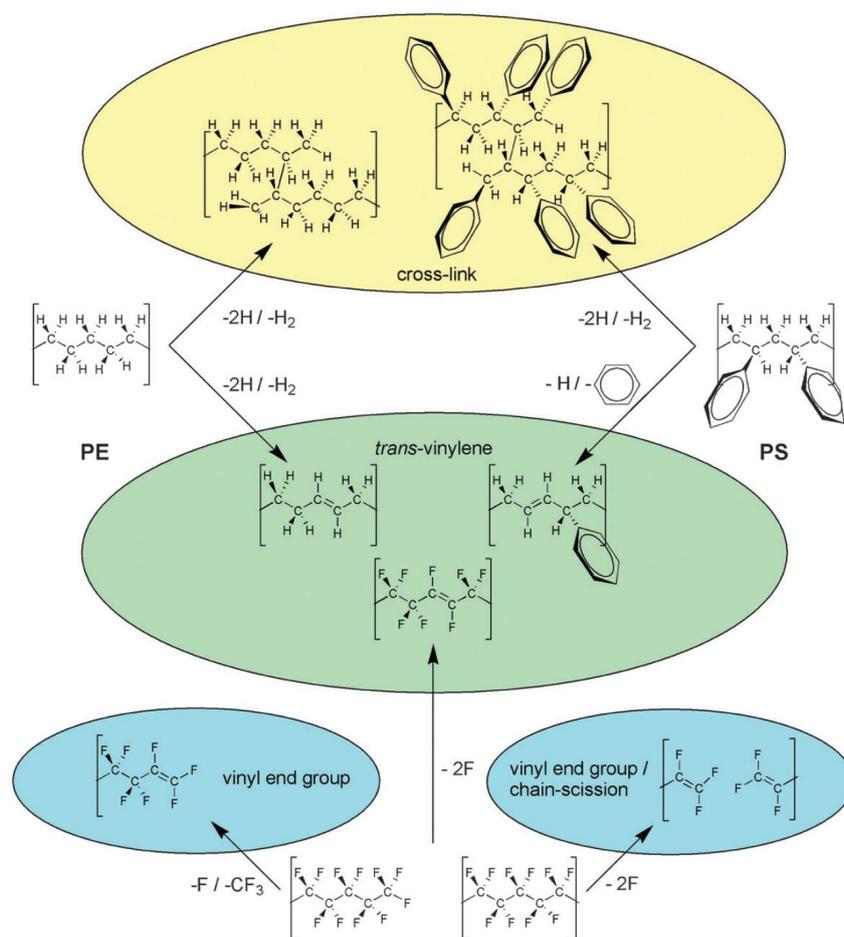


Figura 27: Sintesi degli effetti destrutturanti dovuto all'irraggiamento dei tre polimeri in esame.

## 6 Densificazione di amorfi per irraggiamento

La densificazione di un materiale a seguito di irraggiamento é un fenomeno studiato dagli albori della ricerca nucleare di ambito impiantistico. Assieme allo swelling l'incremento della densit  é un effetto critico nella progettazione di componenti fondamentali di un reattore, quali le barrette di combustibile in esercizio nel nocciolo.

La densificazione di materiali vetrosi dovuta ad esposizione alla radiazione é stata anch'essa studiata in maniera estesa. Vetri silicati esposti a dosi di  $2 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$  presentano una densificazione del 2 – 3 %. Ulteriori esposizioni possono causare dilatazione e recupero del fenomeno indotto in precedenza. Si sono osservati effetti di decremento di densit , fino al 15 % in quarzo amorfo esposto a radiazioni di  $9 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ .

Altri studi si sono concentrati sulle scorie vetrificate, che continuano ad emettere particelle pesanti e che subiscono quindi forti esposizioni. Anche qui si osserva incremento in molti casi, decremento in altri.

Ad ogni modo, quasi tutti gli studi concordano sul fatto che il processo che coinvolge l'aumento della densit  non é del tutto chiaro, ma é legato strettamente al caso esaminato e difficilmente pu  essere generalizzato.

In questo capitolo si presentano i casi notevoli in cui, attraverso un riscontro sperimentali, si pu  individuare la causa di questo importante fenomeno che riguarda in particolare l'aumento della grandezza presa in esame in questa sezione.

### 6.1 Aumento e diminuzione di densit : il caso del vetro aluminoborosilicato

Un primo esempio coinvolto nella ricerca dei meccanismi che governano la densificazione é quello del vetro alluminoborosilicato. Nello studio a cui si fa riferimento, risalente ai primi anni del 2000, é stata adottata una composizione in peso percentuale di 71,7%  $\text{SiO}_2$ , 8,33% di  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 8,56% di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,00% di  $\text{MgO}$ , 2,67% di  $\text{CaO}$  e 7,44% di  $\text{Na}_2\text{O}$  (SG7). I campioni sono stati ottenuti attraverso il raffreddamento tramite superfici a pressa, in modo da evitare eventuali separazioni tra le fasi del materiale.

Il dislocamento di atomi dalla loro posizione nella rete vetrosa dovuto all'irraggiamento pu  dare luogo a una serie di modifiche strutturali. Ma nei vetri con fase separata o disomogeneit  strutturali i processi sono molteplici, oltre al pi  noto dovuto alla densificazione nel caso dei legami  $\text{Si} - \text{O}$ . A seguito di tempre evolve nell'amorfo irraggiato una separazione tra due fasi, una ricca di  $\text{Na}$  e  $\text{B}$  e l'altra ricca di  $\text{Si}$ . Questo comportamento é in linea con l'obiettivo di questo elaborato, dato che i materiali in un reattore sono necessariamente a contatto con una fonte di calore. Tale separazione tra le fasi permette una maggiore mobilit  delle particelle. Dal dato sperimentale emerge che la modificazione della densit  avviene per la generazione di *vacanze* e *interstiziali*, intese in senso generale, dato che si tratta di strutture amorfe. A ci  si aggiunge la mobilit  degli atomi attraverso le disomogeneit  o attraverso le fasi separate del solido. Questo fenomeno di trasporto diviene pi  efficace quando la dimensione della disomogeneit  é dell'ordine di grandezza del raggio dell'atomo dislocato. Ci  dipende ovviamente dalla qualit  del gruppo in ma-

	Range ( $\mu\text{m}$ )	Straggle ( $\mu\text{m}$ )		Range ( $\mu\text{m}$ )	Straggle ( $\mu\text{m}$ )	
	<i>Alpha particles: <math>v_{\text{a/ion}} = 180</math></i>			<i>Li ions: <math>v_{\text{a/ion}} = 363</math></i>		
Longitudinal	5.29	0.16		2.47	0.18	
Lateral	0.20	0.26		0.19	0.25	
% energy	Ions	Recoils		Ions	Recoils	
	<i>Alpha particles: 1.8 MeV</i>			<i>Li ions: 1 MeV</i>		
Ionization	99.45	0.15		97.5	0.98	
Vacancies	0.01	0.01		0.02	0.05	
Phonons	0.06	0.41		0.14	1.30	
Displaced atom	$\langle E \rangle / \text{ion}$ (eV)	Range ( $\text{\AA}$ ) Less than	Number of displaced atoms/ion	$\langle E \rangle / \text{ion}$ (eV)	Range ( $\text{\AA}$ ) Less than	Number of displaced atoms/ion
	<i>Alpha particles: 1.8 MeV</i>			<i>Li ions: 1 MeV</i>		
O	57	15	110	66	15	221
Si	65	15	50	71	15	101
B	39	15	9	42	15	18
Na	50	15	11	54	15	23

Calculations made with TRIM. Alpha particles (1.8 MeV) and Li ions (1 MeV) in a borosilicate glass.

Tabella 5: Dpa e dati di collisione relativi ai diversi fasci che irradiano il campione di aluminoborosilicato, calcolati numericamente.

trice colpito dalla radiazione e dalla radiazione stessa (massa e energia della particella che colpisce la struttura), come si evince dalla Tabella 5.

Dallo studio si é osservato che i raggi di dislocamento di B, Na e Si sono circa  $10 - 15 \text{ \AA}$ , il che permette a B e Na di migrare nella regione ricca in Si. Avviene di seguito un rimpiazzo delle unitá  $\text{SiO}_2$  con gruppi  $\text{B}_2\text{O}_3$ , in cui l'ossigeno risulta in una configurazione piú compatta. Inoltre il Si migrando nelle regione ricche in B permette una attenuazione della repulsione reciproca tra i gruppi  $\text{BO}_{4/2}^-$ .

Questi sono due dei principali processi indotti dall'irraggiamento. In Tabella 6 sono elencati tutti i processi che portano a modificazione della densitá nel solido. Alcuni portano a densificazione, altri all'aumento del volume. Tuttavia i processi 4, 5, e 8 predominano sui restanti, per cui si ottiene un effetto netto di aumento della densitá.

Il trattamento termico sotto determinate condizioni puó accentuare il processo di separazione tra le fasi (fenomeno di opalescenza) del solido e portare ad una inversione dei processi fin qui osservati.

Si nota in ultima analisi come in ideale assenza di disomogeneitá, per il materiale in esame e i processi coinvolti, l'effetto sarebbe di decremento della densitá. Verrebbero coinvolti infatti solo i processi 1, 2, 3, 6 e 7. L'aumento di densitá nel vetro aluminoborosilicato avviene sostanzialmente grazie alla separazione tra le fasi e alle disomogeneitá presenti in matrice.

Il meccanismo osservato, in conclusione, si basa sulla creazione di vacanze e interstiziali e sul loro movimento attraverso la matrice a seguito della loro creazione, attraverso le inomogeneitá e le differenti fasi.

## 6.2 Densificazione di vetri silicati

I vetri silicati sono giá da un decennio a questa parte oggetto di studio per quanto concerne la variazione della loro proprietá di densitá dovuta a esposizione. Il processo che

Atom type	Mechanism considered	Observation	$\rho$
Glass former	1 – Atom is displaced from its position in the glass network by ion or other recoils, a 'vacancy' is created	• Always occurs	↓
Glass former	2 – Displaced atom, ends its trajectory in an interstitial (crystal's interstitial-like) position	• Occurs associated to mechanism 1	↓
Glass former	3 – Displaced atom ends its trajectory in an opened site of the same glass former	• Occurs associated to mechanism 1 • Needs an open structure • Needs inhomogeneities to result in a preferential direction	↑
Glass former	4 – Displaced atom ends its trajectory in an opened site of a different glass former (B incorporates in SiO <sub>2</sub> glass)	• Range of recoils > inhomogeneities size <sup>a</sup> • Occurs associated to mechanism 1 • Needs phase separation • Range of recoils > inhomogeneities size (some borosilicate glasses)	↑
Glass former	5 – Displaced atom ends its trajectory and incorporates to other oxide glass decreasing electrostatic repulsion among atomic aggregates (Si incorporates in BO <sub>2</sub> glass)	• Needs phase separation • Range of recoils > inhomogeneities size	↑
Glass modifier	6 – Atom is displaced from its position in the glass network by ion or other recoils, a vacancy is created	• Always occurs	↓
Glass modifier	7 – Displaced atom, ends its trajectory in an interstitial (crystal's interstitial-like) position	• Occurs associated to mechanism 6	↓
Glass modifier	8 – Displaced atom ends its trajectory in an open site within a different glass composition (Na from the B/Na-rich particles incomes the Si-rich matrix)	• Occurs associated to mechanism 6 • Needs phase separation to result in a preferential direction • Range of recoils > inhomogeneities size	↑

(↓: density decrease, ↑: density increase).

<sup>a</sup>Note that range of recoils (Si, O, B, Na) is not range of ions (alpha, Li).

Tabella 6: Diversi effetti concorrenti che portano a ricadute sulla densità dell'alluminoborosilicato sottoposto a irraggiamento.

porta a questo fenomeno é universalmente conosciuto come *compaction*. La relazione fondamentale che governa il comportamento macroscopico della densità in funzione della radiazione assorbita é la seguente:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = A'D^c, \quad (29)$$

dove  $\rho$  é la densità, D la dose di radiazione assorbita, A' una costante e c una costante dipendente dalla natura della radiazione. Il valore di quest'ultimo viene assunto pari a 1 per radiazioni governate da un meccanismo tipo *knock-on*, come neutroni o particelle  $\alpha$ , oppure pari a 2/3 per radiazioni ionizzanti, come fotoni, fasci di elettroni e raggi UV.

Come già descritto in precedenza, la struttura del vetro siliceo é costituita da tetraedri rigidi ( $SiO_4$ ) con un angolo  $O - Si - O$  di  $109,5^\circ$ . Questi blocchi fondamentali sono poi legati tra loro in maniera disordinata, ma presentano tipicamente un angolo *ponte* (*bridge-angle*) di  $145^\circ$  in media, distribuito tra  $120^\circ$  e  $180^\circ$ . Sotto irraggiamento la struttura tetraedrica resta invariata, é l'angolo di ponte che subisce una sensibile variazione.

Dal punto di vista fenomenologico, sottoposto a dosi intorno ai  $2 \cdot 10^{20}$  neutroni veloci al  $cm^2$ , la silice raggiunge uno stato in cui la densità é aumentata del 2 – 3 % rispetto al vetro non irraggiato. L'effetto é supportato da un incremento della lunghezza dei legami  $Si - O$ , consistente con la riduzione dell'angolo  $Si - O - Si$  medio di circa  $9,5^\circ$ . Si ricorda a titolo orientativo che la densificazione causata da pressione meccanica può raggiungere e superare il 20 % della densità originale.

Il processo di densificazione può essere reversibile o meno. Tipicamente a basse temperature si basa sulla rotazione dei tetraedri attorno ai legami ponte, per cui non sussistono

rotture di legame, e il fenomeno é reversibile. Al contrario, a temperatura ambiente e pressioni elevate, emergono modificazioni strutturali permanenti.

### 6.2.1 Modello teorico della densificazione della silice

Si postula l'esistenza di due fasi esistenti per la struttura del vetro siliceo, una di *bassa temperatura* (A), con angolo ponte di  $145^\circ$  e una di *alta temperatura* con angolo ponte di  $135^\circ$ . La termodinamica delle fasi del vetro é governata dalla funzione dell'energia libera di Gibbs, per cui

$$G = E - TS + PV, \quad (30)$$

dove T é la temperatura, S l'entropia e V il volume del sistema in esame. Al variare della temperatura il diagramma di fase di G in funzione dell'angolo di ponte  $\beta$  si modifica. In particolare quando la temperatura si trova sopra o sotto una temperatura critica, definita di transizione, il minimo assoluto dell'energia libera di Gibbs diventa uno o l'altro dei due angoli piú probabili,  $\beta_A$  e  $\beta_B$ , come si vede in Figura 28. La struttura a doppio pozzo é stata dimostrata e calcolata fisicamente grazie al Vukceвич. Profonditá e ampiezza delle curve sono dipendenti da volume e pressione oltre che dalla temperatura del sistema.

Quando ioni o neutroni bombardano il vetro, l'energia della particella viene trasferita nella matrice bersaglio, generando il meccanismo di *displacement* atomico e causando il cosiddetto *thermal spike*: le temperature localmente possono fluttuare attorno ai  $5000 - 10000^\circ C$ , le pressioni tra  $3000$  e  $7000$  atm. E' qui che avviene lo *shift* del diagramma di fase, per cui il minimo dell'energia viene a trovarsi in corrispondenza dell'angolo  $\beta_B$  in vece che  $\beta_A$ . Questa nuova fase é detta metamica, e corrisponde ad una diminuzione dell'angolo ponte di circa 10. La struttura contrae.

Tramite questo approccio si intuisce come il passaggio tra le due fasi suddette abbia una correlazione con l'energia che viene trasmessa alla matrice vetrosa. Il passaggio puó venire descritto dalla relazione seguente, dove  $\rho_0$  é la densitá osservata,  $\rho_i$  quella corrispondente alla fase A,  $\rho_f$  corrispondente alla fase B e x la porzione di matrice in fase B :

$$\rho_0 = (1 - x)\rho_i + x\rho_f = \rho_i + x(\rho_f - \rho_i). \quad (31)$$

Dato che ogni atomo dislocato genera nella silice una fase B nella regione limitrofa ( $\sim 10^4$  atomi), e dato che gli atomi dislocati sono *lontani* inizialmente tra loro, é intuitivo assumere un aumento di x lineare con la dose. Per questo motivo l'andamento lineare descritto dalla (29) risulta corretto (con  $c = 1$ ).

Tutti i risultati sperimentali in merito a collisioni tra matrice e particella secondo il meccanismo di knock-on concordano col modello presentato. Diversamente la radiazione ionizzante (fotoni, UV, elettroni a basse energie,...) presenta lacune discrepanze. Il cambiamento di fase puó avvenire attraverso il coinvolgimento di un certo numero di atomi. E' dimostrato un fenomeno di densificazione indotto da UV, tuttavia le condizioni per avere un thermal spike non sussistono in questo caso. Si osserva circa una rottura di

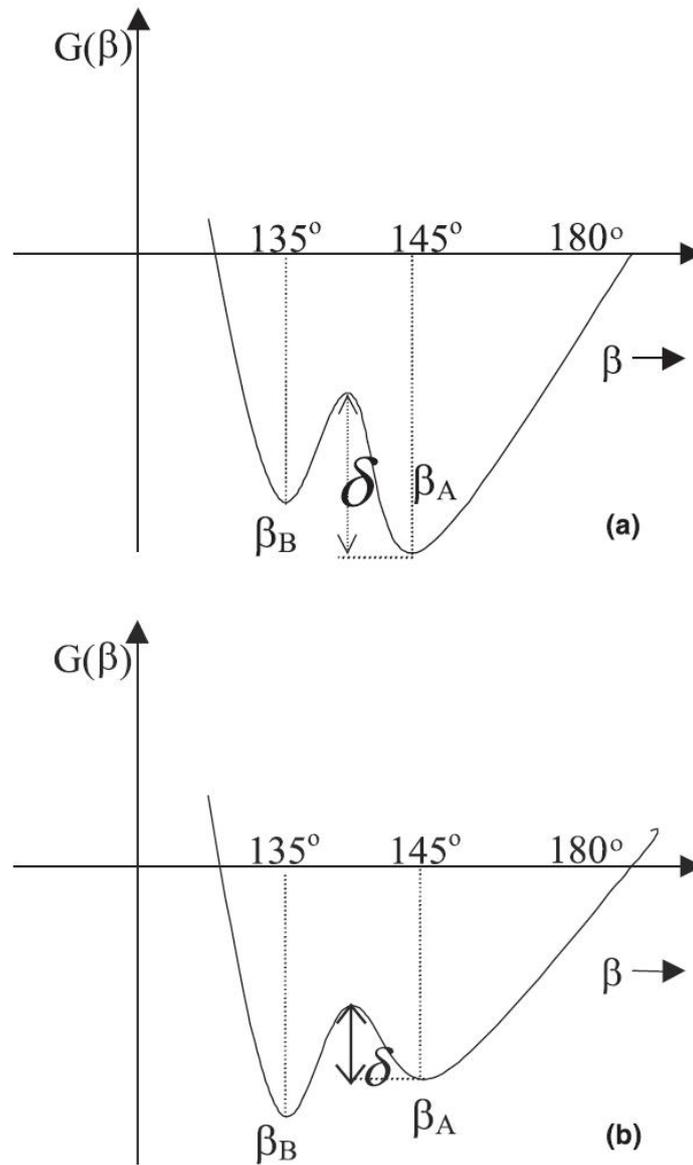


Figura 28: Energia libera di Gibbs in configurazione a doppio pozzo in funzione dell'angolo del legame ponte della matrice vetrosa.

legame  $Si-O$  ogni  $10^4$  legami presenti: queste concentrazioni sono troppo basse per permettere un meccanismo come quello visto nel caso di radiazioni neutronica o da parte di ioni. Deve esserci un secondo meccanismo che spieghi la densificazione diverso da quello del displacement atomico.

Si consideri che il valore medio dell'angolo ponte a temperatura ambiente sia  $145^\circ$ . Ora, al variare della temperatura anche l'angolo varia, secondo una distribuzione di probabilità definita. Si ponga  $\rho(\beta)d\beta$  come il numero di legami ponte  $Si-O-Si$  il cui angolo sia compreso tra  $\beta$  e  $\beta + d\beta$ . Si avrà un numero totale di legami ponte

$$N = \int \rho(\beta)d\beta. \quad (32)$$

Per trovare la distribuzione dei legami sopra citati, si approccia il problema dal punto di vista termodinamico. Si definisce  $G$  l'energia di Gibbs dell'intero sistema,  $S$  la sua entropia,  $n_i$  il numero di legami ponte con un determinato angolo  $\beta$ , ognuno con energia libera di Gibbs  $\phi_i$ , entropia  $s_i$ , volume  $v_i$  ed energia interna  $\epsilon_i$ . Si avrà

$$G(\beta_A, T) = \sum_{i=0}^m n_i \phi_i - TS, \quad (33)$$

e

$$S = k_B \ln \frac{N!}{\prod_{i=0}^m n_i!}, \quad (34)$$

dove  $n_0$  è il numero di legami con angolo di  $\beta_A$ , ovvero

$$n_0 = N - \sum_{i=0}^m n_i. \quad (35)$$

L'energia di Gibbs del singolo legame misura

$$\phi_i = \epsilon_i - T s_i + p v_i. \quad (36)$$

Si assuma che il silicio fuso sia in equilibrio nel momento in cui è stato raffreddato, per cui alla temperatura di fusione  $T_f$  si trovi in un minimo dell'energia libera di Gibbs, per cui si ottiene

$$n_i(\beta) = f(T_f) e^{-\frac{\phi_i}{k_B T_f}}, \quad (37)$$

dove  $f(T_f)$  è una costante,  $k_B$  la costante di Boltzmann e  $\phi_i = \phi_i(\beta)$ . Si usa così la funzione di Boltzmann per descrivere la funzione di distribuzione degli angoli  $\beta$  dei legami ponte  $Si-O-Si$  congelati nella struttura:

$$\rho(\beta) = f(T_f) e^{-\frac{\phi(\beta)}{k_B T_f}}, \quad (38)$$

dove  $\phi(\beta)$  è la forma funzionale continua delle  $\phi_i$ . L'energia libera può essere espansa attorno all'angolo più probabile  $\beta_A$  nella forma polinomiale

$$\phi(\beta) = \phi(\beta_A) + \frac{a}{2}(\beta - \beta_A)^2 - b(\beta - \beta_A)^3 + \dots \quad (39)$$

con  $a, b$  e  $c$  costanti. Dalle misure di diffrattometriche emerge che la distribuzione non é simmetrica, per cui il numero di legami con  $\beta < \beta_A$  é minore dei legami con  $\beta > \beta_A$ , da cui  $a$  e  $b$  risultano positive. Tale asimmetria si spiega attraverso la forte repulsione tra i tetraedri  $SiO_4$  per piccoli angoli.

In Figura 29 sono riportati i dati sperimentali ottenuti tramite diffrazione a raggi X, con un fit effettuato tramite la (38) e la (39). Nel fit si assume una temperatura  $T_f$  di  $1200^\circ$ , da cui poi i valori delle costanti risultano  $a = 1,64$  eV,  $b = 1,69$  eV e  $c = 2,67$  eV.

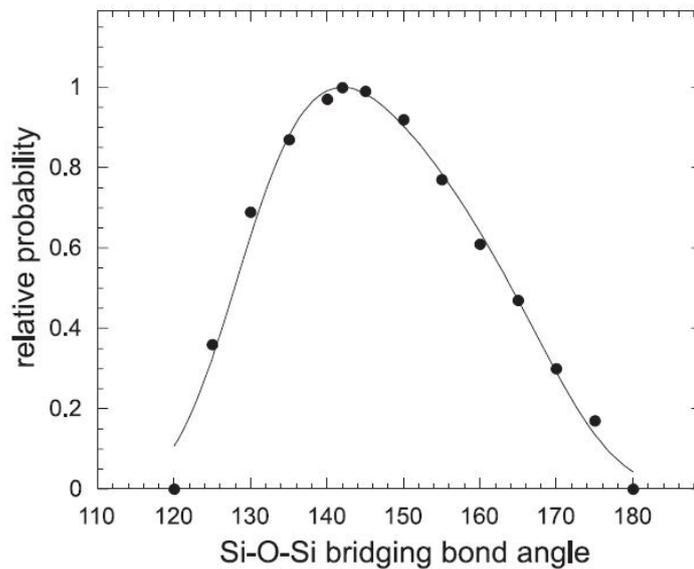


Figura 29: Curva di fit dei dati sperimentali di probabilità relativi al valore dell'angolo di legame ponte.

A seguito del congelamento dei legami, a temperatura ambiente il sistema si trova in un *non-equilibrio termico*, per cui esiste dell'eccesso di energia immagazzinata nel sistema. Tale eccesso energetico funge da *driver* per il processo di rilassamento strutturale della matrice vetrosa attraverso la rottura dei legami atomici. Durante la densificazione, la ionizzazione produce coppie elettrone-buca, fornendo vie per il riarrangiamento dei legami, effetto che macroscopicamente si osserva come incremento della densità. E' facile immaginarne il meccanismo se si pensa ad una rete di molle, ogniuna in equilibrio reciproco coi nodi della matrice ma allo stesso tempo in tensione: la rottura di una o più di esse provoca un rilassamento dell'intera struttura. Il fatto che poi la struttura sia priva di ordine reticolare estende il fenomeno a lungo raggio: si ottiene la densificazione del materiale, alla quale partecipa l'intera struttura. Con il processo di rilassamento si assiste allo shift dell'angolo medio tra i legami ponte.

Ora si assume che ogni evento di ionizzazione produca un certo ammontare di rilassamento (rappresentato dal parametro  $\omega$ ) per ogni angolo  $\beta$  scostato dal suo valore medio  $\beta_A$ . Ad esempio se esistono dieci legami ponte con valore angolare  $\beta - \beta_A = 10\omega$ , nella regione di rilassamento un evento di ionizzazione provoca una contrazione angolare pari a  $10\omega$ . Per semplicitá si può pensare il processo come un unico angolo che arriva a  $\beta_A$ , mentre i restanti nove non cambiano per nulla.

Il rilassamento per i legami ponte può essere descritto tramite l'equazione

$$dn(\beta) = -\frac{n(\beta)\omega dD}{\mu|\beta - \beta_A|}, \quad (40)$$

dove  $n(\beta)$  é il numero di legami con angolo  $\beta$ ,  $D$  la dose assorbita dalla regione di rilassamento e  $\mu$  la dose effettiva necessaria a creare un reale evento di ionizzazione. La soluzione sará

$$n(\beta, D) = \rho(\beta)e^{-\frac{\omega D}{\mu|\beta - \beta_A|}}. \quad (41)$$

Si definisce uno stato di riferimento *saturato*, per cui tutti gli angoli dei legami in esame valgono  $\beta_A$ . Si può dunque calcolare la relazione tra dose assorbita e rilassamento dei legami ponte attraverso la somma  $\Phi$  di tutti i legami ponte pesati tramite la deviazione del loro angolo da quello di riferimento:

$$\Phi(D) = \int_0^\pi (\beta - \beta_A)\rho(\beta)e^{-\frac{\omega D}{\mu|\beta - \beta_A|}} d\beta. \quad (42)$$

Sia  $(\beta - \beta_A) = \zeta$ . Si ha

$$\Phi(D) = f(T_f) \int_{-\beta_A}^{\pi - \beta_A} \zeta e^{(-a'\zeta^2 + a''\zeta^3 - a'''\zeta^4 - \nu_0 D|\zeta|^{-1})} d\zeta, \quad (43)$$

con  $a' = a_1/2k_B T_f$ ,  $a'' = a_2/k_B T_f$ ,  $a''' = a_3/k_B T_f$  e  $\nu_0 = \omega/\mu$ .

La densificazione indotta da ionizzazione é molto limitata ( $\frac{\Delta\rho}{\rho} \sim 10^{-6} - 10^{-3}$ ), dalla (40) si vede che  $\nu_0 D \ll 1$ . Quindi nella (43) sono importanti solo gli angoli con  $\zeta \ll 1$  rispetto al legame tra  $\Phi(D)$  e  $D$ , dato che  $\nu_0 D \ll a', a'', a'''$ .

L'integrale peraltro può essere diviso in tre parti:

$$\int_{-\beta_A}^{\pi - \beta_A} = \int_{-\gamma}^{\gamma} + \int_{-\beta_A}^{\gamma} + \int_{\gamma}^{\pi - \beta_A}, \quad (44)$$

dove  $\gamma$  é una quantitá  $\ll \beta_A$ . Si avrá quindi

$$\Phi(D) \sim f(T_f) \int_{-\gamma}^{\gamma} \zeta e^{(-a'\zeta^2 + a''\zeta^3 - a'''\zeta^4 - \nu_0 D|\zeta|^{-1})} d\zeta. \quad (45)$$

A questo punto si considera il contributo netto della componente non simmetrica della distribuzione e si espande parte dell'esponenziale attorno a  $\zeta = 0$ , per avere

$$\Phi(D) \sim 2f(T_f) \int_0^\gamma a'' \zeta^4 e^{(-a'\zeta^2 - \nu_0 D\zeta^{-1})} d\zeta, \quad (46)$$

e, ponendo  $y = \zeta^5$ ,

$$\Phi(D) \sim 2f(T_f) \int_0^\gamma a'' e^{(-a'y^{2/5} - \nu_0 D y^{-1/5})} dy. \quad (47)$$

L'argomento dell'integrale decade ora molto velocemente, per cui il contributo principale sarà quello relativo al punto stazionario della funzione ad argomento dell'esponenziale ( $a'y^{2/5} + \nu_0 D y^{-1/5}$ ). Tramite tale valore si giunge all'andamento asintotico della funzione  $\Phi(D)$ :

$$\Phi(D) \sim B e^{-\eta D^c}, \quad \text{con } c = 2/3. \quad (48)$$

B varia lentamente con D, mentre  $\eta$  é costante.

Dalla (48) si vede come l'effetto netto del rilassamento é una decrescita dell'angolo totale dei legami ponte. Sotto l'assunzione di invarianza dei legami  $Si - O$  (rigidezza perfetta del tetraedro  $SiO_4$ ), decrescita dell'angolo significa decrescita delle distanze  $Si - Si$ . La distanza media tra atomi di silicio verrà quindi modificata rispetto ad uno stato iniziale per cui  $D = 0$  secondo la relazione

$$\Delta d \propto \frac{\Phi(0) - \Phi(D)}{N}, \quad (49)$$

dove d é la distanza media tra atomi di Si e N il numero totale dei legami ponte. Ora quando  $\Delta d$  é piccolo

$$\frac{\Delta V}{V} \propto \frac{\Delta d}{d} \propto 1 - e^{-\eta D^c}, \quad (50)$$

da cui espandendo

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta \rho}{\rho} \propto D^{2/3}. \quad (51)$$

In questo secondo caso si osserva quindi che non c'è una vera e propria modificazione di  $\beta_A$ , o almeno non vi sono misure dirette di tale cambiamento nel caso di radiazioni ionizzanti, anche perché in questo secondo caso i valori di densificazione sono molto piccoli. Tuttavia le osservazioni concordano col modello appena esposto.

Si sono dunque osservati e descritti due fenomeni che governano l'interazione tra la radiazione e il vetro siliceo, quello che coinvolge il meccanismo di displacement atomico e quello che riguarda invece le radiazioni ionizzanti.

### 6.3 Densificazione da irraggiamento su vetri borati

Il fenomeno osservato in precedenza per il vetro siliceo avviene anche nelle strutture amorfe come il vetro a base di litio borato. Anche qui l'effetto é governato dall'accumulo di anomalie all'interno della rete di legami che costituiscono il solido. Vengono a crearsi a seguito di irraggiamento centri E' di silicio o boro, centri a buca d'ossigeno (HC) su legami non di ponte (nonbridging), buche intrappolate in un singolo ossigeno o difetti legati a componenti secondarie della struttura (Pb, Fe, Ti, ...). Le variazioni della densità indotte dall'irraggiamento sono molto legate alla composizione del vetro, che può presentare diversi elementi e legami, come i gruppi  $Li_2O - TiO_2 - P_2O_5$ ,  $Li_2O - TiO_2 - P_2O_5 - SiO_2$

Composition (wt.%)	$\rho$ Before irradiation	After irradiation			
		$\rho$ at $1.56 \times 10^{13}$ n cm <sup>-2</sup>	$\rho$ at $2.08 \times 10^{13}$ n cm <sup>-2</sup>	$\rho$ at $3.12 \times 10^{13}$ n cm <sup>-2</sup>	$\rho$ at $4.16 \times 10^{13}$ n cm <sup>-2</sup>
10 Li <sub>2</sub> O-90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1321	2.1398	2.1623	2.1685	2.2019
10 Li <sub>2</sub> O-85 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8905	2.1305	2.1589	2.1819	2.1629
10 Li <sub>2</sub> O-90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 PbO	2.2298	2.2350	2.3505	2.407	2.3941
10 Li <sub>2</sub> O-90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1723	2.1431	2.1998	2.2093	2.2234
10 Li <sub>2</sub> O-90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2TiO <sub>2</sub>	2.1499	2.1295	2.1702	2.1823	2.1950
10 Li <sub>2</sub> O-90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.1587	2.1396	2.1887	2.231	2.1789

Tabella 7: Effetti sensibili sulla densità di diverse composizioni di vetro borato sotto irraggiamento neutronico

o  $Li_2O - TiO_2 - P_2O_5 - SiO_2 - V_2O_5$ , che presentano diverse attitudini ai comportamenti di *cross linking* indotti da radiazione.

Sono stati effettuati studi con diverse condizioni di irraggiamento, attraverso sorgenti di neutroni veloci (Am o Be) con attività di 5 Ci, per flussi di circa  $10^{13}$  neutroni al  $cm^2$  e attraverso sorgenti di particelle  $\gamma$  di  $^{60}Co$ , con dosi da 40 ad 80 kGy.

La struttura del vetro borato si assume consista in anelli di unità di cui il B è il componente principale, interconnessi in maniera randomica tra loro e con strutture formate da ulteriori componenti presenti nella matrice, che tipicamente assumono disposizioni tetraedriche. Come visto in precedenza, la radiazione rompe legami, incoraggia le ricombinazioni delle unità strutturali e le modificazioni degli angoli di legame. L'effetto è quello di un *rilassamento* della struttura. Nel sistema binario di un metallo alcalino borato, a seguito di collisione e dislocamento dovuto alla radiazione, avviene spesso una modificazione del coordinamento dei legami, del tipo



Il gruppo tetraedrico è fortemente legato rispetto a quello triangolare. L'effetto netto risulta quindi una maggior compattezza della struttura, che si traduce in un aumento della densità.

Queste strutture possono presentare in alcuni casi, in particolare a basse dosi, un decremento della densità, dovuto a fenomeni di ricombinazione e creazione di difetti o vuoti in superficie, più che a rottura di legami e seguente rilassamento. Dalle Tabella 7 e Tabella 8 si possono osservare alcuni esempi di aumento di densità a seguito di irraggiamento.

Si sottolinea come mediamente l'incremento di densità aumenti con l'aumentare della dose.

Un'ultima osservazione deve essere fatta. Come mostrano i dati, il caso in cui il rateo di incremento di densità risulta maggiore è quello in cui il vetro contiene allumina. Ciò può essere dovuto al fatto che il gruppo  $AlO_4$  è molto grande ed ha un apporto sensibile al volume della matrice vetrosa. La rottura dei legami di quest'unità permette un notevole compattamento del sistema. Lo stesso accade per vetri contenenti gruppi di ossigeno e metalli di transizione.

Composition (wt.%)	$\rho$ Before irradiation	After irradiation	
		$\rho$ at 40 KGy	$\rho$ at 80 KGy
10 Li <sub>2</sub> O·90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1321	2.1489	2.1890
10 Li <sub>2</sub> O·85 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8905	2.1304	2.1486
10 Li <sub>2</sub> O·85 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 PbO	2.2298	2.344	2.3424
10 Li <sub>2</sub> O·90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1723	2.2097	2.2444
10 Li <sub>2</sub> O·90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 TiO <sub>2</sub>	2.1499	2.1805	2.207
10 Li <sub>2</sub> O·90 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.1587	2.1893	2.2199

Tabella 8: Effetti sensibili sulla densità di diverse composizioni di vetro borato irraggiato tramite sorgente di fotoni

#### 6.4 Effetti dell'irraggiamento su vetri calcogenidi

Gli effetti indotti da radiazione su vetri calcogenidi sono stati studiati a partire dallo scorso ventennio. Gli studi piú recenti si sono concentrati in particolare sui fenomeni indotti da radiazione  $\gamma$ . Si sono osservati matrici vetrose composte da gruppi  $Ge - As - Se$ , in configurazione stechiometrica e non.

Ciò che si osserva è un aumento di densità a partire da 115 kGy di dose. Dal grafico sperimentale in Figura 30 emerge immediatamente una dipendenza fortemente proporzionale (almeno nel caso stechiometrico) tra l'aumento di densità del solido e la percentuale in peso  $x$  della composizione del gruppo, che nello specifico è  $(GeSe_2)_{100-x}(As_2Se_3)_x$ .

L'effetto dell'irraggiamento risulta legato in modo sostanziale alla composizione dell'amorfo, come si riscontra piú volte nell'osservare diversi effetti che la radiazione induce sui solidi disordinati. Anche qui la modificazione dei legami atomici da parte della radiazione porta alla modificazione di una caratteristica macroscopica del materiale.

Nella configurazione stechiometrica i legami presenti per la maggior parte sono  $Ge - Se$  e  $As - Se$ . Il piú facile legame da rompere tra i presenti è quello tra As e un elettrone. Le catene che vengono a formarsi (di solito  $AsSe_{3/2}$ ), risultano piú corte rispetto a quelle relative ad altri legami, e la struttura si mostra piú compatta.

Cosí come in quest'ultimo, in tutti i casi presentati si evidenzia una difficoltà nell'individuare un singolo fenomeno che induce densificazione a seguito di irraggiamento in materiali amorfi. Sostanzialmente è possibile concludere che tale effetto sia dovuto al dislocamento per knock-on dei gruppi costituenti la matrice vetrosa, oppure alla ionizza-

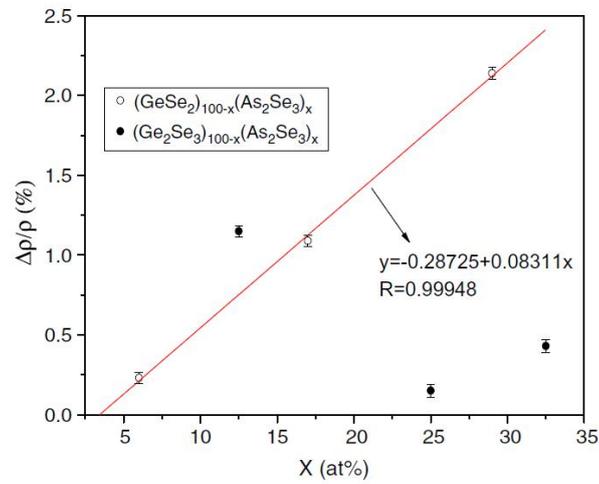


Figura 30: Andamento della densità normalizzata del vetro calcogenide in esame in funzione della dimensione stechiometrica a seguito di irraggiamento.

zione e alla rottura dei legami che induce ricombinazione e/o generazione di nuove unità configurazionali, che compattano la struttura rispetto alla configurazione di partenza.

Tra i fenomeni indotti da irraggiamento che si possono evidenziare, quello della densificazione resta il più evidente e studiato. Altri effetti di ambito meccanico e strutturale vengono presi in considerazione nelle sezioni successive.

## 7 Modificazioni nelle proprietà ottiche

Quando la radiazione interagisce con la materia, come osservato in precedenza e dipendentemente dall'intensità dell'interazione stessa, può produrre modificazioni profonde nella struttura del reticolo del solido in esame, se siamo di fronte ad un cristallo. Nel caso di un solido amorfo la radiazione modifica i legami costitutivi del materiale, più o meno profondamente. Oltre alle caratteristiche meccaniche, anche le proprietà ottiche subiscono modificazioni. In questa sezione vengono presi in considerazione i casi in cui ciò accade più frequentemente, focalizzandosi sulle proprietà maggiormente colpite dagli effetti della radiazione, come lo spettro di trasmissione, il coefficiente di assorbimento, gli effetti della corrente foto-indotta.

La modificazione delle proprietà ottiche nei materiali vetrosi risulta di notevole interesse nella progettazione non solo di apparecchiature per la rilevazione di radioattività, ma anche nella creazione di dispositivi sensoriali da mettere in esercizio in siti con elevata esposizione. Un esempio interessante che ha dato forte impulso nello studio degli effetti dell'irraggiamento in ambito ottico riguarda la progettazione di sensori per il rilevamento di diverse grandezze negli impianti di fusione nucleare, in particolare l'ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). In quest'ambito vetri e materiali ceramici vengono adottati per l'isolamento termico e chimico o come mezzo di trasmissione (*optical window*). In particolare in quest'ultimo caso la presenza di correnti indotte dalla radiazione o la modificazione dello spettro di assorbimento del materiale sono concetti da possedere per poter controllare il flusso di informazioni che transita nel dispositivo.

Come verrà sottolineato in seguito, il ruolo fondamentale è svolto dalla generazione nella matrice disordinata di difetti e centri di colore, che deviano talvolta profondamente i fenomeni ottici e di trasporto del materiale.

### 7.1 Modificazioni nello spettro di assorbimento

La modificazione dello spettro di assorbimento a causa dell'irraggiamento è un aspetto ampiamente studiato in particolare sui i vetri a base di silicio esposti a radiazione  $\gamma$  e talvolta sotto flusso neutronico. Nel 2006 sono stati osservati gli effetti indotti su 13 campioni di vetro siliceo in commercio, proveniente da diverse case produttrici. In Tabella 9 si può osservare sinteticamente il risultato dello studio.

I vetri sono stati esposti ad un flusso neutronico di  $7,5 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2$  per un tempo di 5 minuti, dopo il quale ne è stata osservata la capacità di trasmissione della luce. L'effetto che ne è emerso è quello di un oscuramento del materiale (*darkening*), ovvero una forte riduzione della capacità di trasmissione, come si evince in Figura 31,

dove è riportata la differenza di trasmissione. Detta  $T_i$  la misura di trasmissione prima dell'irraggiamento e  $T_f$  quella dopo l'irraggiamento, si definisce la differenza di trasmissione semplicemente come

$$\Delta T = T_f - T_i. \quad (53)$$

S. No.	Sample description	$T$ (%) Before irradiation	$T$ (%) After one week of Irradiation	$T$ (%) After two weeks of irradiation	$T$ (%) After three weeks of irradiation	$T$ (%) After four weeks of irradiation	$T$ (%) After annealing at 450 °C for 4 h
1	JGS1 (Chinese)	92.89	92.72	92.83	92.86	92.89	93.00
2	FK5 (Schott)	92.47	88.74	88.84	89.00	89.42	92.23
3	SF11 (Schott)	85.88	82.74	83.46	83.50	84.24	85.80
4	K5 (Chinese)	91.56	74.02	74.82	75.90	76.15	91.45
5	ZK8 (Chinese)	89.46	82.04	82.79	83.42	84.13	89.21
6	ZF2 (Chinese)	88.04	74.34	77.60	79.27	80.81	88.19
7	QK1 (Chinese)	92.68	88.23	88.63	88.76	89.08	92.20
8	ZF1 (Chinese)	89.01	77.42	80.00	81.11	81.95	88.75
9	K9 (Chinese)	91.47	78.73	79.83	80.20	81.34	91.63
10	ZRDR (Edmund,USA)	89.94	80.80	81.15	81.58	81.65	88.82
11	QIZ (Edmund,USA)	93.09	93.08	93.03	93.05	93.06	92.94
12	Suprasil (Quarzschnmelz, Germany)	93.12	92.98	93.11	93.10	93.12	93.12
13	BK 7 (Schott)	91.60	71.59	75.57	75.57	75.68	90.91

Tabella 9: Misure di trasmissione effettuate su quindici tipi di vetro

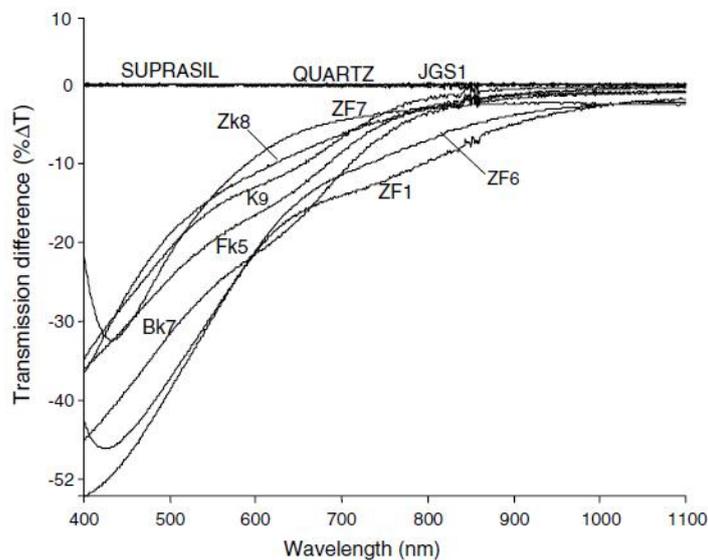


Figura 31: Differenza di trasmissione in funzione della lunghezza d'onda a seguito di irraggiamento neutronico.

Solo pochi vetri (Suprasil dalla Germania, JGS1 dalla Cina e il tipico quarzo in commercio negli USA) presentano una perdita di capacità di trasmissione inferiore all' 1%. Per i restanti la variazione resta trascurabile a elevate lunghezze d'onda, mentre le lunghezze d'onda inferiori ai 700 nm subiscono assorbimento sempre piú marcato.

Un aspetto inoltre che viene evidenziato dai dati sperimentali é quello del recupero di trasparenza a seguito di riscaldamento del materiale o semplice *invecchiamento* dello stesso.

Anche per irraggiamento  $\gamma$  i vetri silicei in esame sembrano subire una perdita di trasparenza, ancor piú marcata del caso precedente, come si osserva in Figura 32.

Un esempio per il quale la problematica dell'irraggiamento  $\gamma$  é stata recentemente

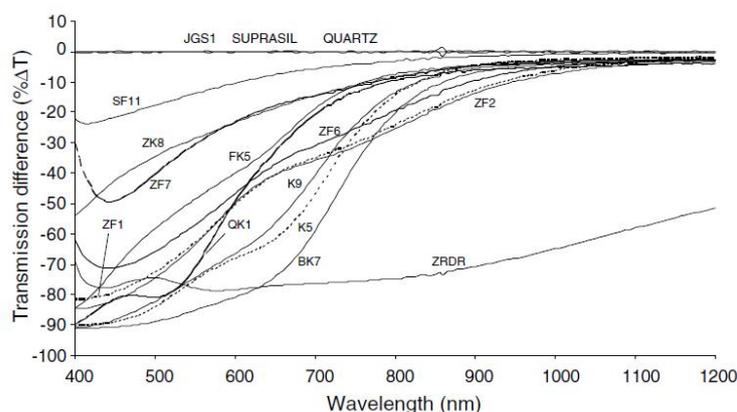


Figura 32: Differenza di trasmissione in funzione della lunghezza d'onda a seguito di irraggiamento  $\gamma$ , per una dose totale assorbita di 100 kGy.

affrontata è quello delle fibre ottiche, in particolare fibre composte da un *core* di Si puro e dopate con fluorina all'esterno. Questo materiale può essere facilmente adottato come dispositivo di trasmissione di segnale nei reattori a fusione o fissione, grazie alle proprietà di leggerezza, isolamento, reticenza agli effetti indotti da campi elettromagnetici e ampia banda ottica di trasmissione. Lo studio a cui si fa riferimento ha focalizzato l'attenzione sull'irraggiamento da parte di fotoni con dosaggi di 0, 16  $mGy/sec$  in condizioni di temperatura elevata (1273 K). Gli effetti sullo spettro di assorbimento si possono osservare in Figura 33, dove la trasmissione è normalizzata e riferita all'esposizione all'irraggiamento per un tempo nullo.

L'aumento di perdita di trasmissione è dovuto alla creazione di difetti, corrispondenti a diversi picchi dello spettro stesso. Si osservano difetti di tipo NBOHC a 650 nm e centri di deficienza d'ossigeno (ODCs) a 460 nm. Tali difetti sono causati sia dall'eccitazione dovuta all'irraggiamento sia all'agitazione causata dalla temperatura molto elevata, e si trovano nella regione delle lunghezze d'onda inferiori ai 1000 nm. La loro formazione e l'aumento di perdita subiscono un incremento all'avanzare del tempo. Oltre i 1200 nm di lunghezza d'onda la radiazione sembra promuovere la trasparenza, e l'intensità della perdita di trasmissione diviene negativa. Lo studio molto recente propone come possibile spiegazione a questo fenomeno l'introduzione di radiazione da corpo nero dalla fornace al sito danneggiato.

Nell'ambito dello studio di applicazioni di materiali amorfi per la creazione di sensori da introdurre in reattori a fusione, è stato preso in considerazione l'effetto dell'irraggiamento da neutroni (unitamente ai raggi  $\gamma$ ) su vetri a base di quarzo particolarmente studiati per questi scopi, denominati KU1, KS-4V e Infrasil301, che si differenziano per la diversa concentrazione di gruppi OH. Proprio la presenza dell'idrogeno è riconosciuta come fattore critico nella creazione dei difetti che portano poi a modificazione delle proprietà del solido.

Nello studio si sono esposti i tre vetri in esame a irraggiamento fotonico di 23,8 MGy

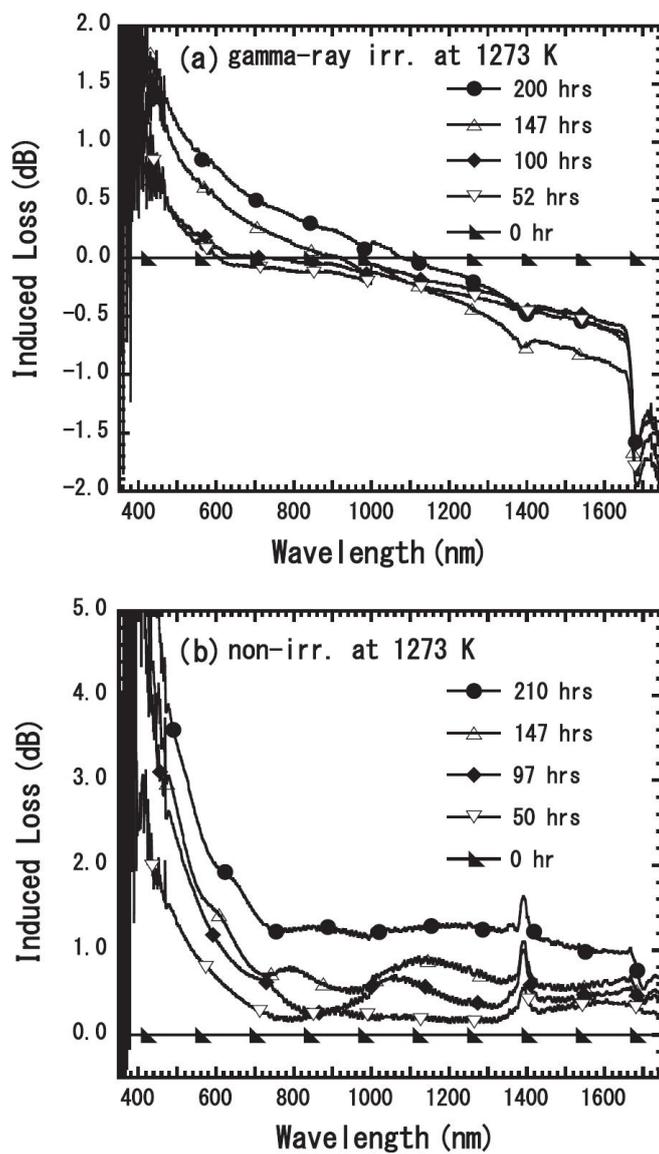


Figura 33: Modificazioni nella perdita di trasmissione ottica prima e dopo l'irraggiamento.

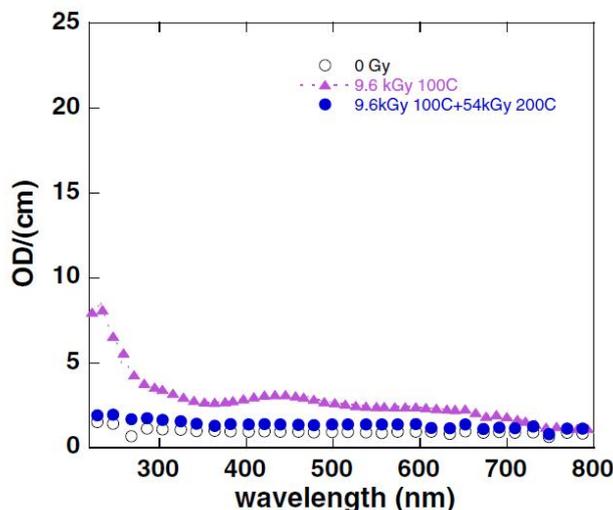


Figura 34: Spettro di assorbimento ottico per vetro irraggiato da un fascio elettronico a diverse dosi a due diverse temperature, 100 e 200 °C.

e a flussi neutronici di  $10^{21}$  e  $10^{22}$   $n/m^2$ , per dosi rispettivamente di 2 e 20 MGy. Nei grafici in Figura 35 relativi ai tre tipi di vetro si possono osservare le modificazioni nello spettro di assorbimento introdotte dall'irraggiamento neutronico.

L'effetto complessivo é quello dell'aumento della banda di assorbimento nel raggio di lunghezze d'onda che va dai 3,5 nm agli 8 nm. Si osservano poi incrementi di intensità sui picchi a 2 e 4,7 eV, associati a NBOHC, a 5 eV dovuto a ODCs e un picco a 5,75 eV tipicamente associato a centri E'.

Le prime due tipologie di vetro sono state irraggiate anche con fasci di elettroni per dosi di 10 kGy a 100 °C e 54 kGy a 200 °C, esibendo gli stessi risultati osservati per le altre due sorgenti di radiazione, come riporta il grafico in Figura 34, insinuando che per tutti i tipi di irraggiamento in tutti e due i tipi di vetro avviene la stessa generazione di difetti.

Il *darkening* indotto da irraggiamento é un fenomeno che emerge in diversi tipi di vetro, oltre ai già citati vetri silicei. L'effetto é presente anche nei vetri a base di ossido di metalli pesanti, come il *PbO*, di interesse notevole in ambito ottico soprattutto per la loro capacità eccellente di trasmissione nell'infrarosso. Il grafico in Figura 36 sintetizza in maniera inequivocabile lo spettro di assorbimento indotto da irraggiamento in diversi dosaggi.

Anche i calcogenidi esposti alla radiazione presentano la generazione di difetti nella matrice amorfa e conseguentemente una ricaduta sullo spettro di assorbimento. Sono stati fatti diversi studi nell'ultimo decennio attraverso l'esposizione di questi materiali ad una sorgente  $\gamma$  di  $^{60}\text{Co}$ , su composti a base di As-Ge-S. Tipici valori di esposizione restano nel raggio di 0,1 – 0,5 MGy, seguiti da misure di uno spettro compreso tra 200 e 900 nm.

Il comportamento interessante che si é osservato riguarda l'evoluzione del degrado

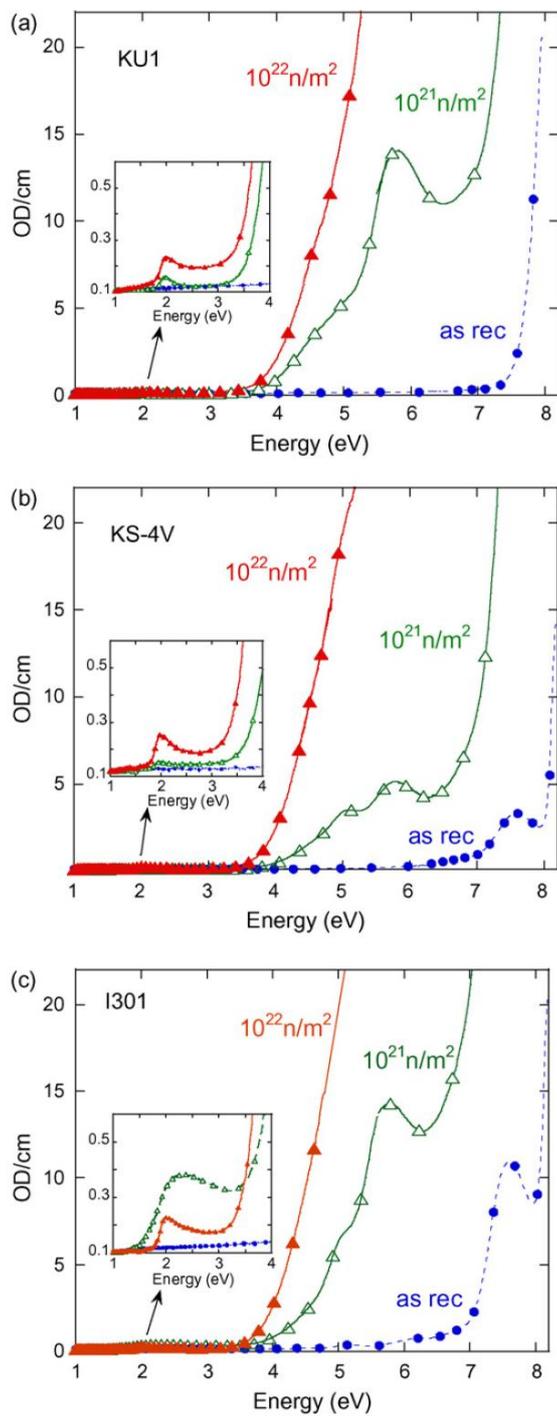


Figura 35: Spettro di assorbimento ottico per vetro irraggiato da fascio neutronico.

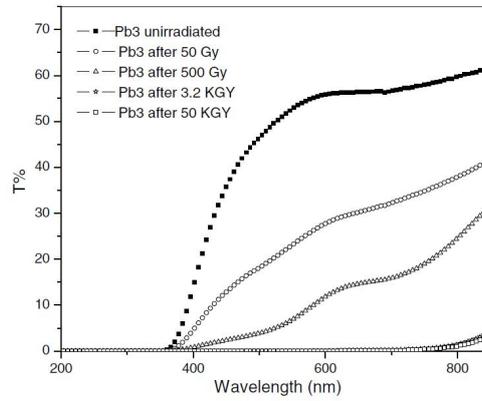


Figura 36: Spettro di trasmissione vetro a base di ossido di Pb sottoposto a radiazione  $\gamma$ .

indotto dall'irraggiamento. Il parametro indicativo é la variazione del coefficiente di assorbimento,  $\Delta\alpha$ , rapportato allo stesso coefficiente del campione non irraggiato. In Figura 37 si puó vedere tale parametro calcolato in corrispondenza del suo valore massimo, dato che tale rapporto in funzione dell'energia di assorbimento ( $h\nu$ ) presenta una forma tipo campana. Si osserva dunque, al variare del tempo,

$$\chi = \left( \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right)_{max} . \quad (54)$$

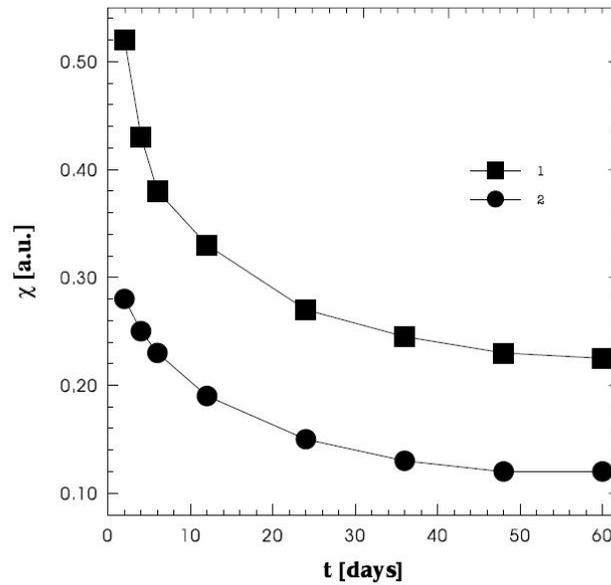


Figura 37: Curva dell'evoluzione del degrado da irraggiamento per due vetri calcogenidi di diversa composizione stechiometrica.

Il coefficiente di assorbimento é stato calcolato sperimentalmente attraverso l'intensit  di segnale trasmesso ( $\tau$ ) e riflesso ( $r$ ) tramite la relazione

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-r^2}{\tau} \right). \quad (55)$$

L'effetto del *rilassamento* ad irraggiamento avvenuto e terminato é quello di un recupero rispetto al degrado subito a causa dello stesso. L'idea che emerge é quella di un rilassamento e una ricombinazione di specifici difetti di coordinamento nella matrice, o ancora l'annichilamento delle forme diamagnetiche. La legge che sembra seguire questo fenomeno é del tipo

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n^\alpha t^\beta, \quad (56)$$

dove  $\lambda$  é una costante dipendente dalla composizione,  $\beta$  é compreso tra 0 e 1,  $\alpha$  é positivo ed  $n$  esprime la concentrazione dei difetti nella matrice.

Si pu  concludere che le modificazioni nello spettro di assorbimento tendono a presentare una componente *statica*, che non varia, ed una *dinamica*, che presenta un certo grado di decadimento nell'arco di mesi.

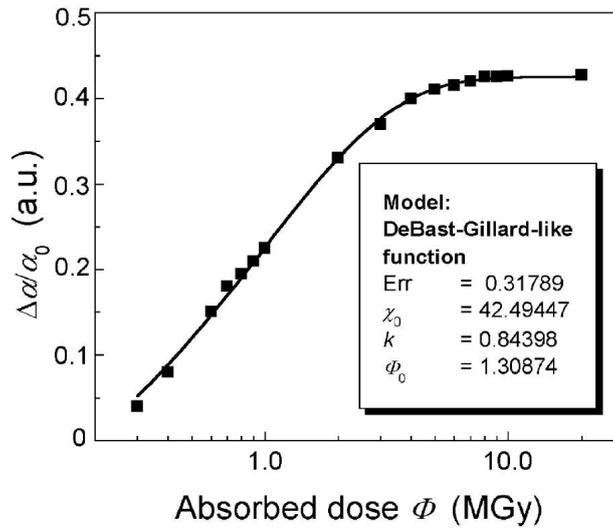


Figura 38: Dipendenza dalla dose assorbita della variazione del coefficiente di assorbimento in vetro calcogenide, con fit e relativi parametri secondo la relazione di DeBast-Gillard.

Grazie allo studio di vetri calcogenidi si é pervenuto ad una caratterizzazione analitica della dipendenza del parametro appena osservato con la dose assorbita dal materiale in esame. Tale comportamento é ben descritto dalla relazione di DeBast-Gillard:

$$\chi = \chi_0 \left( 1 - e^{-\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^k} \right), \quad (57)$$

dove  $\phi$  é la dose accumulata e  $\phi_0$ ,  $\chi_0$ ,  $k$  sono parametri di fit. Nel caso sperimentale oggetto di ottimizzazione, sono stati ottenuti i risultati osservati in Figura 38, in cui la

radiazione é stata accompagnata da riscaldamento del campione.

Fenomeni di *recovery* non sono infrequenti, soprattutto se dovuti a tempra dei campioni osservati. Ciò é stato ben messo a fuoco nell'osservazione di vetri silicei, con componenti aggiuntive di  $Na_2O$  e  $CaO$ . Il riscaldamento dei campioni non irraggiati non fa trasparire alcuna modificazione nello spettro di assorbimento, come evidenziano le curve ben sovrapposte di Figura 39.

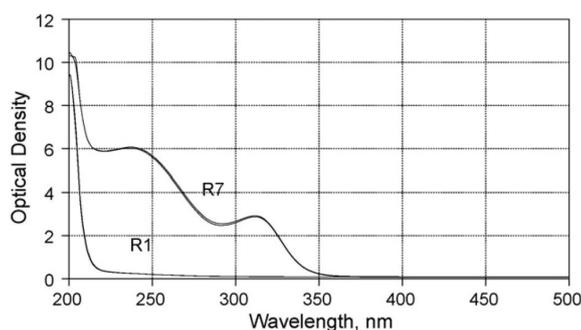


Figura 39: Spettri di assorbimento relativi a due campioni di vetro siliceo, entrambi osservati prima e dopo il riscaldamento per 24 ore a 350 °C. Le curve sono quattro, ma a due a due si sovrappongono quasi perfettamente.

Ben diverso risulta il confronto con gli spettri ottenuti a seguito di riscaldamento se si osservano rispetto agli spettri indotti dall'irraggiamento. E' evidente da Figura 40 come vi sia un effetto di recupero di trasparenza quasi totale, dopo il degrado dovuto ad esposizioni a raggi  $\gamma$ .

Non mancano controesempi rispetto al darkening, che rimarcano la forte dipendenza dalla composizione degli effetti indotti da irraggiamento nei materiali amorfi. Si osserva un incremento della trasparenza ad esempio nei film in DLC (diamond-like carbon), notoriamente a matrice amorfa. Questi sono di grande interesse soprattutto in campo medicale e nella costruzione di dispositivi di radio-rivelazione. Sono stati effettuati irraggiamenti su campioni di DLC con raggi X di energie medie intorno ai 10 MeV, mantenendo dosaggi comunque bassi, di 2 Gy.

La radiazione produce radicali liberi e gli ioni in aria tendono a legarsi e interagire con la matrice, specialmente con idrogeni non legati e ossigeni, oltre ad indurre fenomeni già osservati di rottura di legame e riarrangiamento. L'effetto resta comunque fortemente dipendente dalle condizioni sotto le quali é stato preparato il film, lo spessore e il contenuto di idrogeno della matrice. L'irraggiamento X aumenta la trasparenza del film, per diverse tipologie e composizioni di DLC osservate. Una ipotesi accreditata coinvolge nella diminuzione dell'assorbimento la variazione a seguito di irraggiamento del rapporto tra i legami  $sp^3$  e quelli  $sp^2$  (a favore di questi ultimi), a cui hanno seguito ulteriori riarrangiamenti strutturali.

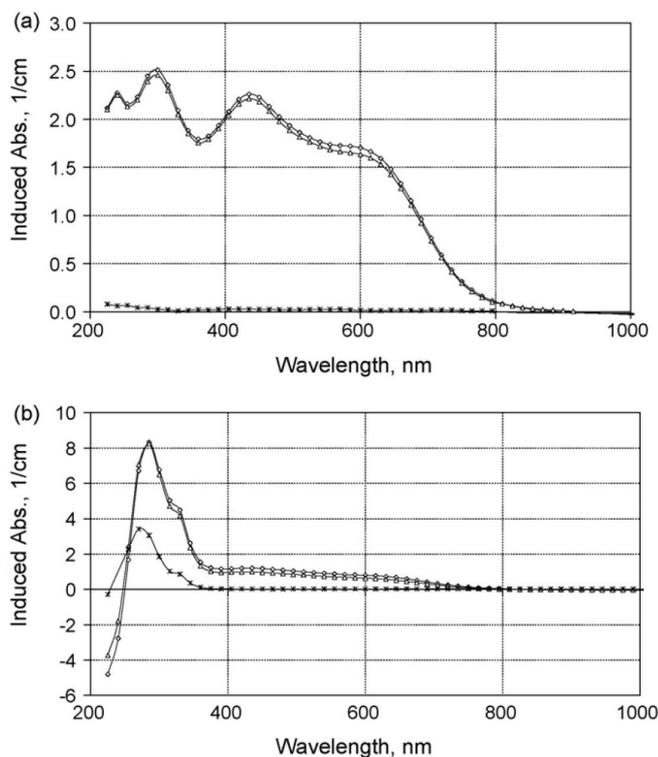


Figura 40: Spettri di assorbimento relativi a due campioni di vetro siliceo (curva (a) per uno e (b) per l'altro). ( $\diamond$ ) irraggiamento a 600 kGy a 200 °C, ( $\triangle$ ) riposo a temperatura ambiente per 2,5 mesi, (\*) 24h a 350 °C.

Un effetto ulteriore dovuto alla creazione di particolari difetti é la nascita o l'aumento in intensitá di picchi relativi a particolari lunghezze d'onda. Questo fenomeno emerge dalla presenza di difetti indotti da irraggiamento come i centri di colore, particolari configurazioni elettroniche che causano assorbimenti preferenziali della luce. Questi sono strettamente dipendenti dal tipo di vetro e generalmente risultano essere marroni, viola e rossi rispettivamente per vetri silicati, borati e al fosforo. In Figura 41 si puó osservare un esempio di questo fenomeno per un vetro a base di Pb e B.

## 7.2 Altri effetti ottici

Un fenomeno indotto da irraggiamento che si osserva solitamente nei cristalli ma che é presente anche nei vetri é la *fotoluminescenza*. Un campo di applicazione per i vetri che viene sondato in tempi recentissimi sfrutta proprio questo principio. L'effetto di fotoluminescenza é strettamente dipendente dalla temperatura a cui il materiale subisce irraggiamento e si pensa cosí di adottare questa relazione per progettare sensori di temperatura in reattori a fusione o fissione.

Uno studio recente in questa direzione é stato effettuato irraggiando vetro siliceo con

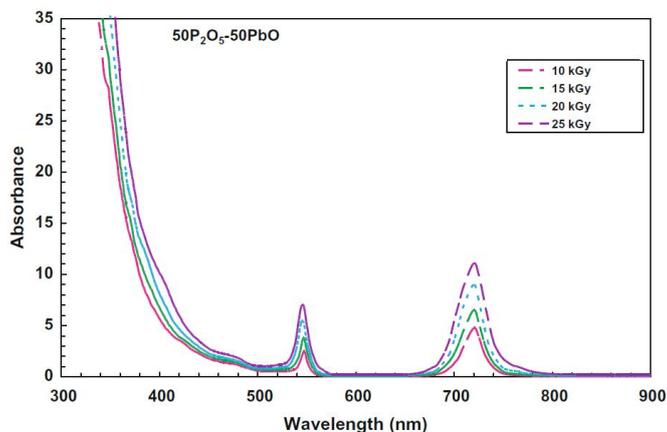


Figura 41: Spettri di assorbimento di un vetro  $50PbO - 50P_2O_5$  sotto radiazione  $\gamma$  con diversi dosaggi.

raggi  $\gamma$  di energia da 1 a 1,5 MeV, per dosi di 0,16  $mGy/sec$  per 250 h a 1273 K. La Figura 42 mostra lo spettro di emissione per fotoluminescenza per diverse ore di esposizione. Appaiono due picchi caratteristici a 1240 nm e 1390 nm. L'effetto viene però definito *termoluminescenza*. Infatti esso è legato per la maggior parte all'agitazione indotta dalla temperatura elevata, e in particolare alla *vibrazione* del legame Si-OH. Dai risultati sperimentali risulta evidente tuttavia l'influenza dell'irraggiamento su questo comportamento termo-indotto.

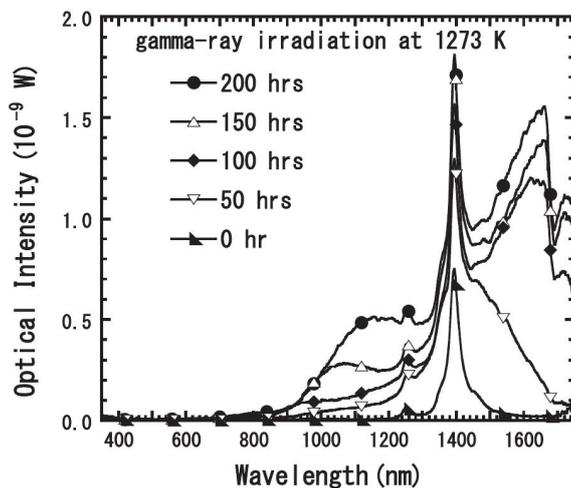


Figura 42: Spettri di emissione per luminescenza per vetro siliceo irraggiato con radiazione  $\gamma$  di 1 MeV per diverse ore.

Conseguentemente alla perdita di trasparenza l'irraggiamento influenza l'indice di rifrazione del vetro, parametro critico in molte applicazioni. Un esempio notevole si è osser-

vato attraverso lo studio di vetro a base di antimonio, in composizione  $(100 - x)SbPO_4 - (x)WO_3$ , con  $x$  percentuale molare ( $20 \leq x \leq 60$ ). Riuscire ad adottare questo tipo di materiale (che presenta un indice di rifrazione molto alto e una buona stabilità termica) in campo nucleare per dispositivi ottici significa dover interrogarsi in maniera esaustiva sul suo comportamento rifrattivo. Il *danno ottico* è stato misurato in funzione del tempo di esposizione, da 0 a 256 minuti, con un fascio laser ad una lunghezza d'onda di 532 nm, per un flusso di potenza di circa  $143 \text{ mW/cm}^2$ .

Si osserva da Figura 43 come la trasmittività del vetro diminuisca notevolmente. Il comportamento del coefficiente di variazione è piuttosto lineare inizialmente, per poi raggiungere il massimo della perdita di trasparenza e saturare.

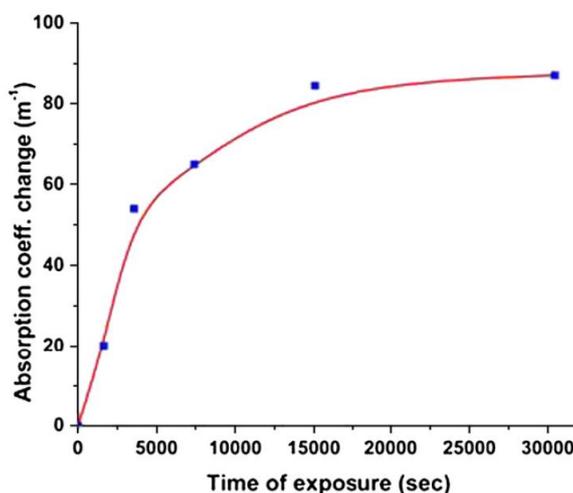


Figura 43: Fit della variazione del coefficiente di assorbimento del vetro a base di antimonio in funzione del tempo di esposizione.

L'indice di rifrazione è calcolato a partire dalla variazione del coefficiente di assorbimento  $\Delta\alpha$ , con andamento approssimato attraverso il fit visibile in Figura 43, ottenendolo a partire dalla trasformata di Kramers-Kronig, dove

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Delta\alpha(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega, \quad (58)$$

con  $\Delta n(\omega)$  variazione dell'indice di rifrazione a frequenza  $\omega$  e  $c$  velocità della luce. La Figura 44 mostra la ricaduta dell'assorbimento sulla variazione della rifrazione. Si osserva un fenomeno di risonanza attorno a un valore, corrispondente ad un effetto di risonanza ottenuto nell'osservazione della trasmissione. Appena sotto la variazione dell'indice è positiva, appena sopra negativa. Al di fuori la variazione non è elevata, tuttavia non trascurabile, soprattutto per la larghezza della risonanza stessa, che per alti valori di esposizione copre un buon range di lunghezze d'onda.

Per completezza si riporta in Figura 45 l'andamento del coefficiente di assorbimento di un vetro siliceo irraggiato attraverso ioni  ${}^4He$  di 1,5 MeV. L'influenza dell'irraggiamento

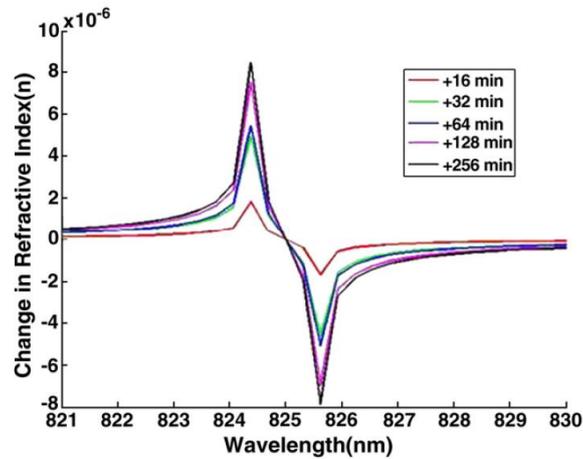


Figura 44: Curva di dispersione ottenuta attraverso la trasformata di Kramers-Kronig della variazione del coefficiente di assorbimento, al variare dell'esposizione.

risulta marcata, perché i difetti dovuti a fenomeni di knock-on si fanno sentire maggiormente che negli esempi visti fino ad ora. L'assorbimento ottico aumenta di oltre un ordine di grandezza per fluenze a partire da  $10^{16}$  *particelle/cm*.

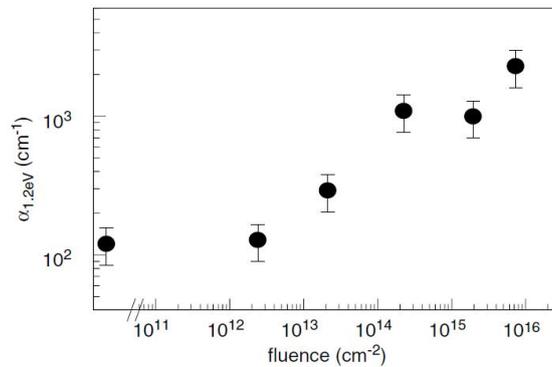


Figura 45: Curva del coefficiente di assorbimento a 1,2 eV in funzione della fluenza di irraggiamento.

In questo studio si può osservare inoltre un degrado del trasporto elettronico e delle proprietà di ricombinazione. A dimostrazione di ciò si può osservare Figura 46, che riporta l'andamento del prodotto *mobilità-tempo di vita* dei portatori di carica primari e secondari relativi agli effetti di corrente indotta da irraggiamento. Il coefficiente di assorbimento a una data energia viene spesso usato come indice di densità di difetti. Il trend mostra una proporzionalità inversa con la generazione dei difetti nella matrice. Il fenomeno viene associato alla creazione di legami spaiati nel silicio amorfo, che amplifica l'effetto di assorbimento nella regione di gap delle energie che portano un portatore ad

essere considerato in conduzione (in assenza di reticolo non si può propriamente parlare di *bande*).

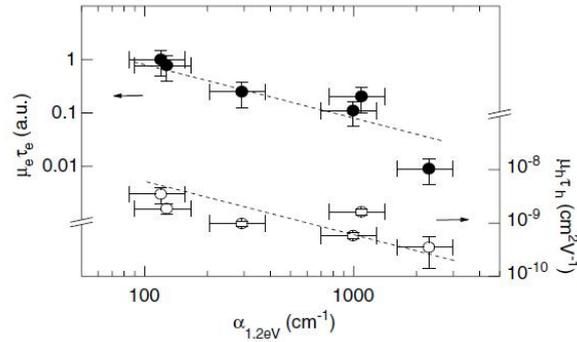


Figura 46: Dipendenza del prodotto tempo di vita-mobilità in funzione del coefficiente di assorbimento a 1,2 eV per elettroni e buche.

Le proprietà ottiche dei materiali amorfi subiscono sostanzialmente le modificazioni che si possono osservare anche nei materiali cristallini. L'effetto netto resta la formazione di difetti e la rottura dei legami strutturali costitutivi del solido, che creano lo spazio per nuove interazioni tra la radiazione luminosa e la matrice, andando cioè a intaccare la trasparenza del solido, che nel caso di un vetro risulta spesso un parametro fondamentale, in particolare nel campo delle applicazioni ottiche.

## 8 Modificazioni nelle proprietà meccaniche

Il punto di partenza da cui trae ispirazione questo elaborato sono gli effetti dell'irraggiamento sulle proprietà meccaniche dei solidi amorfi. Più che lo sfruttamento delle caratteristiche ottiche, sono le applicazioni in ambito meccanico quelle che interessano gli studi più recenti sull'adozione di materiali ceramici e vetrosi negli impianti nucleari. Questo per la loro elevata resistenza alla corrosione come caratteristica principe, che permetterebbe di usare materiali per il trasporto del calore tipo piombo o sali fusi.

Risulta chiaro che l'uso di un materiale amorfo ad esempio nella creazione di strati protettivi aderenti a componenti in esercizio implica la conoscenza di tutte le proprietà meccaniche dello stesso. Le condizioni di esercizio (temperatura, pressione e irraggiamento) complicano ulteriormente lo studio del comportamento della materia in esame. Questa sezione mette in luce i fenomeni indotti da irraggiamento che si manifestano nei solidi amorfi, in particolare nei materiali di studio recente.

### 8.1 Effetto della radiazione sull'espansione termica

L'espansione termica è una proprietà complessa connessa con l'intensità e la distribuzione delle forze agenti sul sistema. Diversi studi sono stati effettuati sulle proprietà dilatometriche dei vetri alcalino-borati, in particolari su vetri ternari di composizione  $SiO_2 - Na_2O - CaO$ , con la presenza di ossidi di Al o Zn. Campioni sono stati irraggiati attraverso radiazione  $\gamma$  con dosi di 150 kGy, incrementando le temperature di esercizio da 0 a 800 °C, con ratei di 10 °C/min.

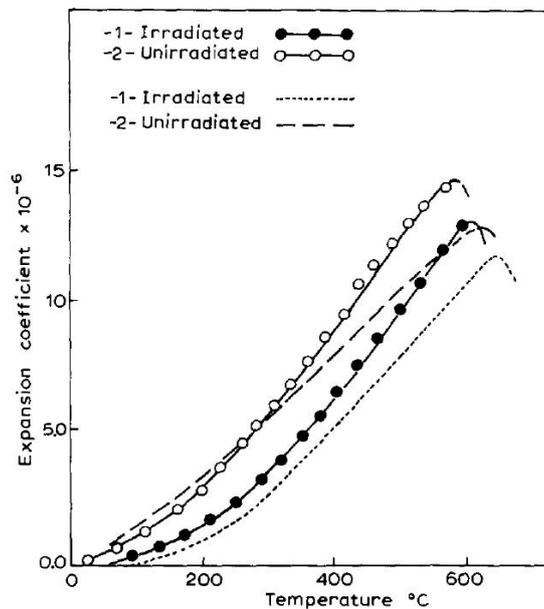


Figura 47: Relazione tra il coefficiente di espansione termica e la temperatura per due tipi di vetro siliceo irraggiato e non.

In Figura 47 si può osservare l'effetto dell'irraggiamento sulla capacità dilatatoria dei campioni in esame. Si osserva come durante il primo periodo di incremento di temperatura la curva di espansione risulta pressoché lineare. Oltre si presenta una lieve curvatura anche se l'espansione continua, fino alla temperatura prossima alla transizione (temperatura di *softening*).

Le dosi adottate sono ampiamente sufficienti per causare le rotture di legame tra Si e O nella matrice presa in considerazione. Come già osservato, questo tipo di fenomeno è seguito da un effetto di compattamento della struttura. Ciò accade più facilmente per particelle pesanti, come la radiazione  $\alpha$ , ma è causato anche dagli elettroni che emergono dallo scattering Compton dovuto a radiazione  $\gamma$ . La diminuzione del coefficiente di dilatazione termica è dovuta fondamentalmente a questo fenomeno di densificazione indotta, che inibisce la capacità di dilatazione rispetto ad un campione non irraggiato.

L'aspetto legato ai costituenti della matrice vetrosa non è di secondaria importanza. La cosa non stupisce, visto il meccanismo di modificazione legato ai materiali amorfi sempre fortemente dipendente dalle caratteristiche dei legami che costituiscono il solido.

## 8.2 Durezza e parametri elastici

La deformazione elastica e plastica osservata in un materiale governa la capacità dello stesso di adattarsi alle condizioni di carico e vincolo nelle applicazioni meccaniche di un solido, e viene sinteticamente osservata tramite parametri quali durezza ed elongazione elastica. Comportamenti come quelli che si sperimentano negli acciai in campo plastico sono notevolmente influenzati dalla presenza di difetti quali vuoti e dislocazioni. Questo per un materiale in cui tali fenomeni siano precisamente identificabili, ovvero per materiali provvisti di reticolo. Dalle teorie più recenti emerge l'idea che per tagliare plasticamente un campione di un materiale covalente debbano necessariamente rompersi i legami all'interno della coppia di elettroni legati. Questo tipo di teoria sottostima la durezza della silice. Per questo sono stati effettuati degli studi per osservarne sperimentalmente le proprietà controllandone la concentrazione di difetti tramite irraggiamento con ioni He, per fluenze da  $8 \cdot 10^{14}$  a  $3 \cdot 10^{16}$ . I dati sperimentali raccolti fanno riferimento a campioni di silicio vetroso confrontati con campioni di silicio cristallino.

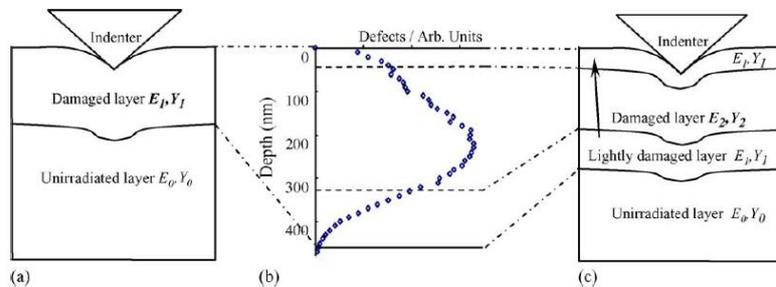


Figura 48: Schema del modello multi-spessore per ricavare i parametri meccanici H, E ed Y, con la distribuzione dei difetti lungo lo spessore ottenuta numericamente.

Le misure sono state effettuate tramite nanoindentazione, come si osserva in Figura 48 dove si vede che lo spessore é stato diviso in una prima zona danneggiata dall'irraggiamento e una seconda che non é praticamente stata raggiunta dal danno irraggiamento. La dose é stata espressa in dpa (displacement per atom) attraverso simulazione numerica dell'interazione tra flusso ionico e materia. Per fluenze alte si é diviso lo spessore anche in quattro zone, per meglio identificare la zona piú colpita. Sono stati cosí calcolati il modulo di Young  $E$ , il valore di sforzo limite  $Y$  e la durezza  $H$ , in funzione della dose assorbita. I risultati si possono osservare in Figura 49.

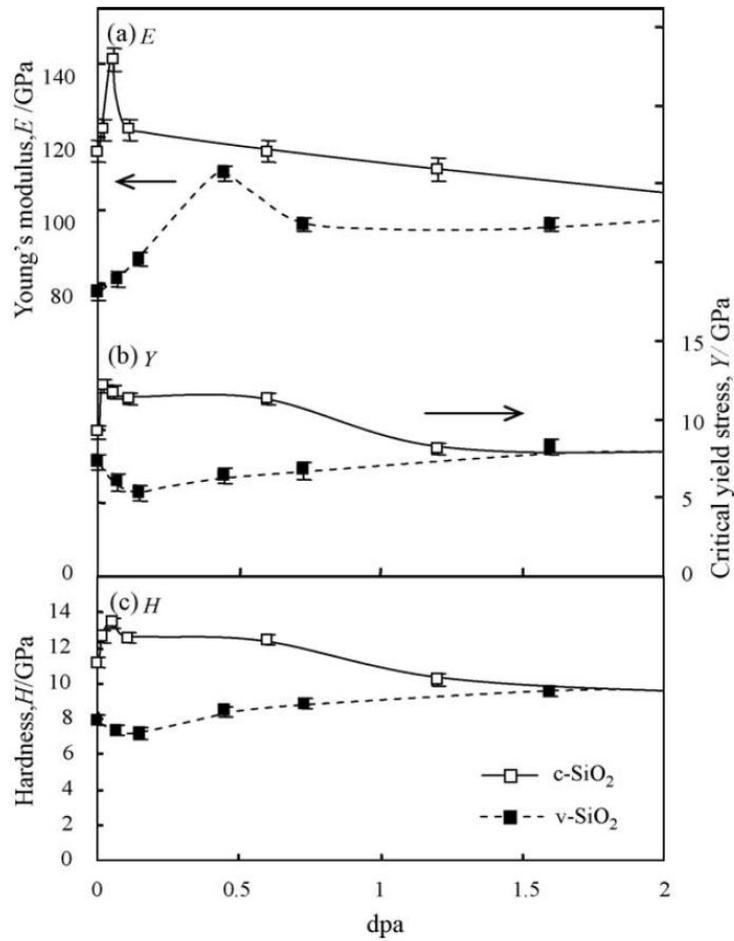


Figura 49: Proprietá meccaniche in relazione all'irraggiamento della silice.

Per il valore di  $H$  nel caso di solidi cristallini a legame covalente o ionico é stato ipotizzato un andamento teorico, basato sui parametri microscopici del materiale, secondo il quale

$$H_t = AN_a E_g, \quad (59)$$

dove  $A$  é una costante,  $N_a$  il numero di legami per unitá di area e  $E_g$  il gap energetico. Questa relazione tuttavia sovrastima in maniera sostanziale la durezza della silice, in particolare vetrosa, a causa dell'elevata mobilitá rotazionale delle sue strutture tetraedriche. Può comunque essere considerato introducendo un semplice fattore di correzione  $k$ , per cui

$$H_{SiO_2} = \frac{H_t}{k}. \quad (60)$$

Quando  $k$  aumenta, in relazione alla libertá rotazionale delle unitá strutturali della silice,  $H$  diminuisce. La relazione può venire esplicitata ulteriormente nel caso di reticoli cristallini. Cosí  $k$  può essere calcolato girando la formula e adoperando i valori ottenuti sperimentalmente, quali quelli in Figura 49.

$$k = \frac{H_t}{H_{SiO_2}}. \quad (61)$$

In Figura 50 si possono osservare i valori di  $k$  per silice cristallina e vetrosa. E' interessante sottolineare come sotto irraggiamento pesante entrambe le strutture, cristallina e amorfa, anche sperimentalmente tendano ad assumere lo stesso comportamento asintoticamente, ovvero la medesima struttura. Il parametro  $a$  entra nel calcolo teorico e rappresenta il grado di ricombinazione: dal grafico si vede come debba necessariamente essere minore di 0,4, dato che le curve non possono intercettarsi.

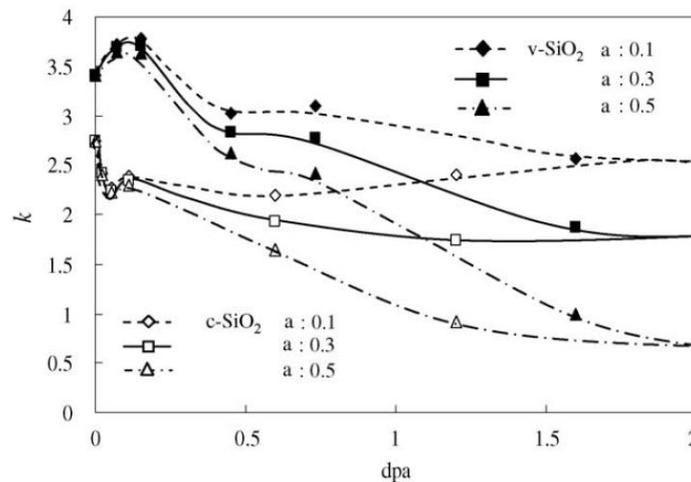


Figura 50: Grafico sperimentale del grado di libertá locale  $k$  per silice vetrosa e cristallina in funzione del valore di  $dpa$ , calcolato per diversi  $a$  (frazione di atomi dislocati che torna nella posizione originale).

I fenomeni che influenzano tale valore sono sostanzialmente due: la variazione della densitá, che limita la mobilitá delle unitá tetraedriche e che quindi fa variare  $k$  nello stesso verso; il numero di legami rotti dalla radiazione, che fa aumentare la libertá di movimento della matrice e aumenta il valore di  $k$ . Nel caso di silice vetrosa l'iniziale aumento

di  $k$  é dovuto proprio alla rottura dei legami all'interno della matrice. Oltre a 0,1 dpa é l'aumento di densitá il fenomeno che emerge, e conseguentemente la diminuzione del valore di  $k$ . Per la struttura cristallina sono altri fenomeni coinvolti, quali il movimento delle dislocazioni nella decrescita iniziale di  $k$ . La curva oltre conduce all'amorfizzazione e all'identificazione delle due strutture e conseguenti proprietá.

Questo tipo di materiale vetroso é stato studiato recentemente in merito alle applicazioni relative allo stoccaggio delle scorie radioattive. In particolare il vetro denominato R7T7, di concezione francese, a base di ossidi di silicio, boro e sodio, é stato irraggiato con ioni di Au con energie di 1, 3, 5 e 7 MeV. Questo per simulare l'effetto del decadimento delle scorie nella matrice vetrosa e raggiungere fluenze tra  $10^{11}$  e  $10^{14}$  *ioni/cm<sup>2</sup>*.

La durezza dei campioni é stata ottenuta, come nel caso precedente, per indentazione di Vickers, e il valore di  $H$  calcolato attraverso la relazione

$$H = \frac{2F \sin(136/2)}{d^2}, \quad (62)$$

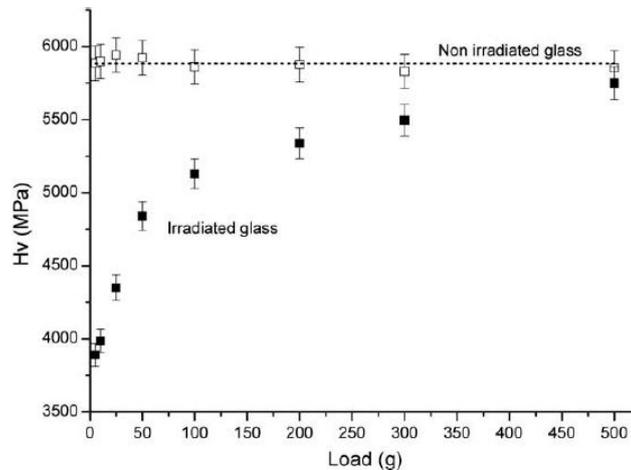


Figura 51: Grafico sperimentale della variazione di durezza di Vickers al variare del carico di indentazione.

dove  $F$  é la forza applicata e  $d$  la lunghezza media della diagonale di indentazione. Il grafico sperimentale in Figura 51 mostra una notevole variazione della durezza mano a mano che il carico aumenta, da 0 a 500 g. Questo perché per carichi elevati il campione irraggiato tende ad assumere il comportamento del campione non irraggiato, dato che l'indentazione coinvolge strati sempre piú profondi, dove il danno da irraggiamento non é presente. Lo studio suggerisce che i dati rappresentativi della durezza del campione irraggiato sono quelli compresi tra i carichi di 5 e 10 g. In Figura 52 si può osservare la variazione percentuale di durezza al variare della fluenza di irraggiamento, per quattro composizioni diverse di vetro oltre al vetro R7T7.

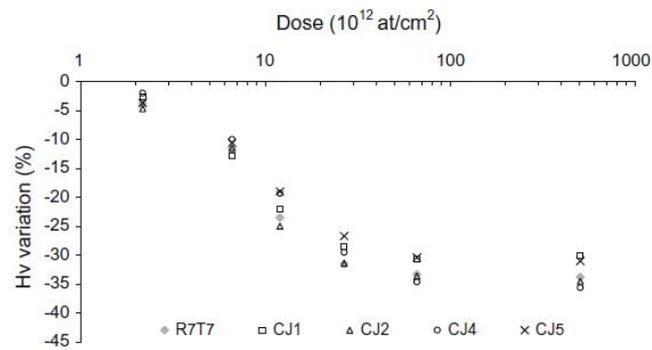


Figura 52: Grafico sperimentale della variazione di durezza al variare della fluenza di irraggiamento.

Queste ulteriori si diversificano sostanzialmente per la presenza di ossidi aggiuntivi, come l'ossido di alluminio, di zirconio, di litio. Il comportamento si presenta in accordo con i diversi tipi di vetro, tutti utilizzati in ambito industriale. Il comportamento così simile suggerisce che la durezza è principalmente governata dalla formulazione comune, a base di sodio e borosilicato.

La perdita di durezza è sondabile attraverso l'osservazione delle variazioni dello spettro Raman del materiale. Come si vede in Figura 53, i picchi relativi all'analisi spettrometrica sono associati alla vibrazione dei legami e delle unità costitutive il vetro in esame. Il loro shift dimostra le modificazioni strutturali che coinvolgono anche la modificazione della durezza della struttura.

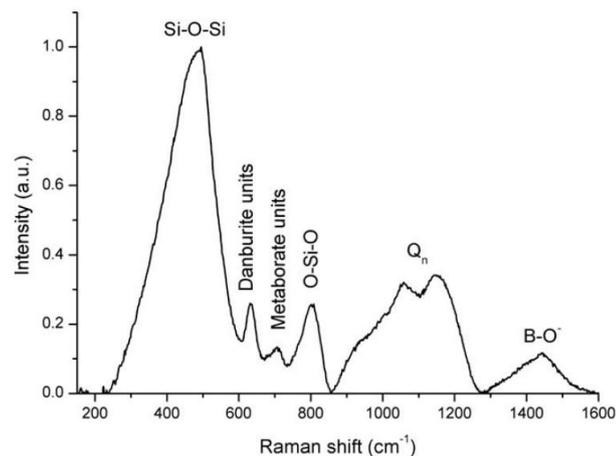


Figura 53: Spettro raman tipico di un vetro borosilicato.

Lo shift del picco principale indica l'effetto di densificazione già ampiamente osservato tipico dei vetri silicei, legato all'elongazione e alla diminuzione dell'angolo del legame

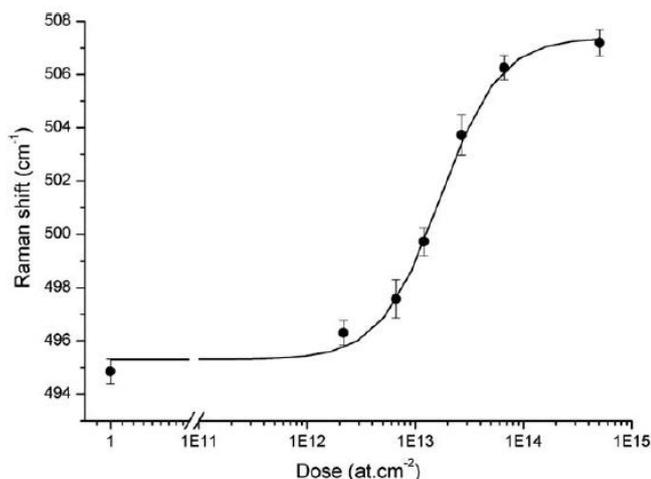


Figura 54: Posizione della prima banda di vibrazione del legame Si-O-Si al variare della dose assorbita dal vetro.

ponete Si-O-Si. Nel grafico in Figura 54 si può notare come tale picco si muova al variare della dose assorbita dal materiale. Potrebbe sembrare sorprendente la diminuzione della durezza con l'aumento della densità e della compattezza, tuttavia non è l'unico effetto che si riscontra. Un fenomeno che si presenta in maniera marcata è l'incremento della concentrazione delle specie  $Q_n$ , dedotto dalla crescita del relativo picco dello spettro, e in particolare delle specie  $Q_3$ . Queste sono le diverse difettosità tipiche degli amorfici borosilicati, e la  $Q_3$  di cui si parla nello studio fa riferimento all'elongazione del legame  $Si-O^-$ . L'aumento di concentrazione di questi difetti equivale ad un aumento dei punti di *debolezza* della matrice, in accordo con la diminuzione della durezza.

In definitiva in questo tipo di vetri la diminuzione di durezza si fa sentire particolarmente, fino a valori pari al 30 – 35 % in meno rispetto al campione non irraggiato.

Studi estesi a più parametri relativi al comportamento elastico dei materiali sono stati effettuati su vetri a base di ossidi di elementi pesanti (HMO). Sono stati irraggiati tramite raggi  $\gamma$ , per dosi fino a 2,5 kGy, vetri a base di boro e bismuto, in composizione  $xBi_2O_3 - (1-x)B_2O_3$ , per osservarne soprattutto il comportamento prima e dopo l'irraggiamento al variare della presenza in peso molare dell'ossido di bismuto.

I vetri borati presentano anelli di borossile composti da unità di  $BO_3$  che guardano all'esterno dell'anello. Sia l'irraggiamento che la variazione di composizione porta alla formazione di ossigeni non-ponte (NBO) e unità di  $BO_4$ , oltre alla creazione di ulteriori difetti come zone interstiziali, compattamenti e ricombinazioni strutturali e rottura dei legami all'interno della matrice. La variazione del modulo di elasticità e del rateo di Poisson fanno ancora una volta emergere la stretta dipendenza degli effetti da irraggiamento dalla composizione della matrice amorfa. In entrambi i casi, in Figura 55 e Figura 56, si può osservare come l'irraggiamento porti ad un aumento del valore in esame rispetto

al campione non irraggiato data una certa presenza di  $Bi_2O_3$ , e allo stesso tempo una diminuzione del valore per una diversa concentrazione in matrice.

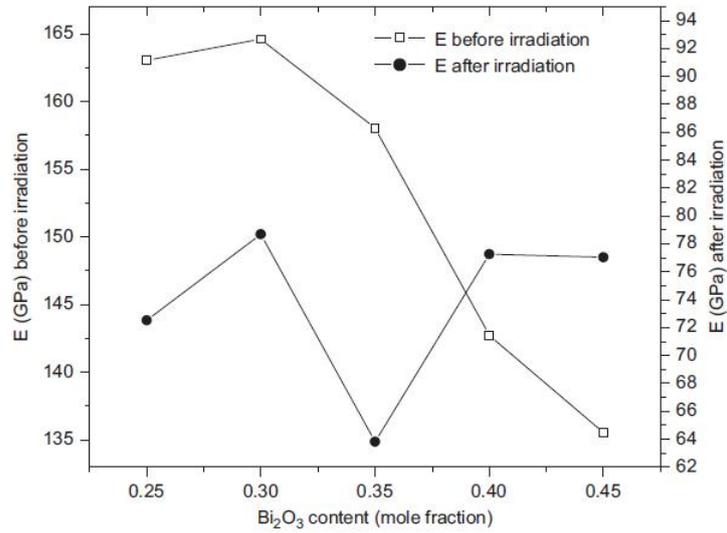


Figura 55: Variazione del modulo elastico al variare della composizione in  $Bi_2O_3$  prima e dopo l'irraggiamento  $\gamma$ .

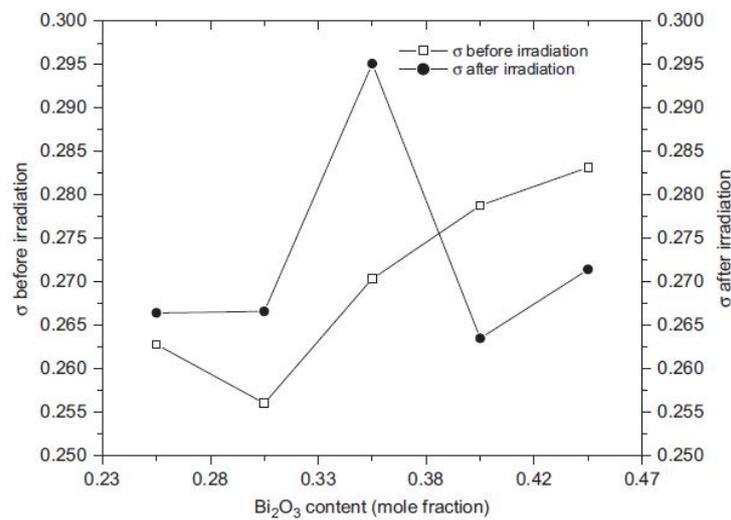


Figura 56: Variazione del coefficiente di Poisson al variare della composizione in  $Bi_2O_3$  prima e dopo l'irraggiamento  $\gamma$ .

La durezza del materiale, che si osserva nel grafico in Figura 57, sembra suggerire un trend diverso da quello osservato in precedenza, in relazione al fatto che questo tipo di struttura sia del boro che del bismuto porta ad un più facile compattamento a seguito di

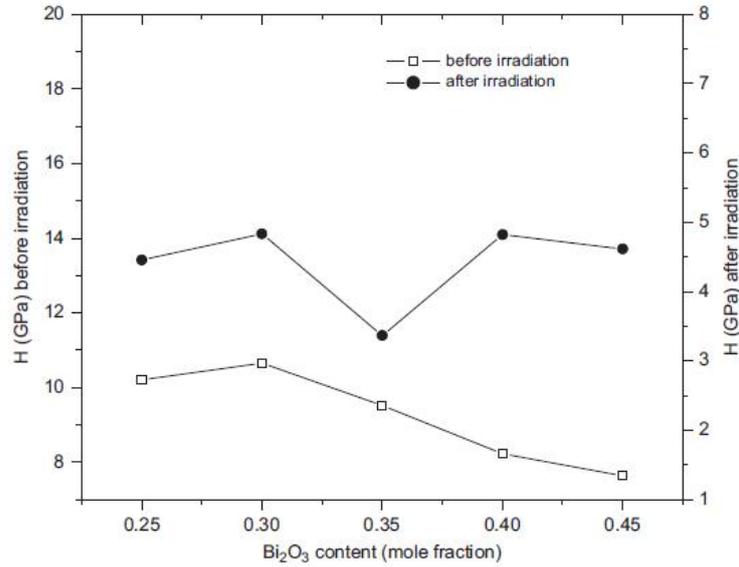


Figura 57: Variazione della durezza al variare della composizione in  $Bi_2O_3$  prima e dopo l'irraggiamento  $\gamma$ .

irraggiamento, come accade nel passaggio dalle strutture del  $BO_3$  ai piú compatti tetraedri  $BO_4$ .

Vetri a base di sodio e boro sono stati studiati in merito alla variazione indotta da irraggiamento del modulo di Young, con lo scopo di adottare matrici di ossido di sodio e boro per dosimetri asposti alla radiazione  $\gamma$ . Campioni sono stati irraggiati con dosi a partire da 1 Gy, fino a 10 Gy. In Figura 58 é mostrato l'effetto di aumento del valore del modulo elastico connesso all'irraggiamento della matrice, per vetri con diversi ossidi modificatori.

In questo caso l'incremento della rigiditá é dovuto al compattamento degli elementi in matrice, in particolare degli ossidi modificatori.

Nel considerare possibili applicazioni per ricoprimenti protettivi nell'ambito dei dispositivi medicali, piú studi sono stati effettuati irraggiando DLC amorfo in film con elettroni di elevata energia (12MeV), per osservarne il comportamento meccanico. Le dosi di esposizioni sono state mantenute entro i livelli tipici del trattamento medicale, attorno ai 2 Gy, e sono state ripetute a intervalli di tempo ravvicinati. Gli sforzi residui a seguito della prova sono stati calcolati attraverso l'equazione di Stoney

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \frac{E h_s^2}{(1 - \nu) h_f} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (63)$$

dove  $E$  é il modulo elastico,  $\nu$  il coefficiente di Poisson,  $h_f$  lo spessore del film,  $h_s$  lo spessore del wafer di silicio su cui il DLC é stato depositato,  $R_1$  ed  $R_2$  i raggi di curvatura

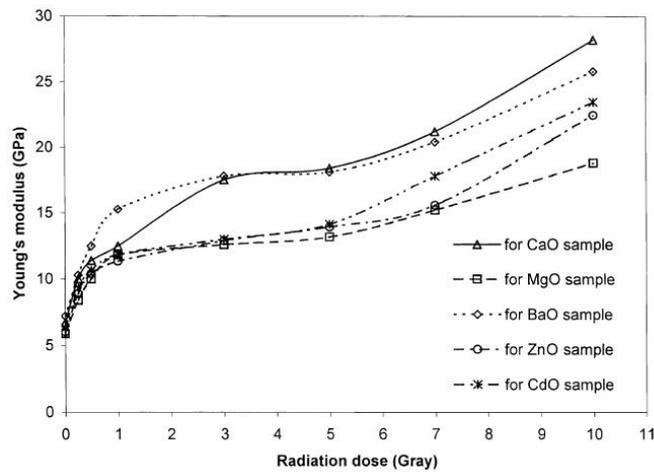


Figura 58: Relazione tra il modulo di Young e la dose di irraggiamento per vetri sodioborati con diversi modificatori.

iniziale e finale del campione, misurati attraverso un interferometro.

Come si può constatare dalla Figura 59, lo sforzo residuo nei film si osserva variare da 0,05 a 0,4 GPa, al variare della dose a cui restano esposti, dipendentemente dalla loro organizzazione strutturale e dalla modalità di deposizione, parametri che differenziano i campioni relativi alle due diverse curve. A differenza del campione denominato S15, il campione S12 é stato costruito con tempi di deposizione piú brevi e minore omogeneità di matrice, minore uniformità nella configurazione amorfa spaziale. Ciò permette una piú facile redistribuzione strutturale a seguito di prove di sforzo, e quindi una maggior presenza di effetti di ricombinazione irreversibili. In entrambi i casi si presenta una tendenza alla saturazione all'aumentare della dose.

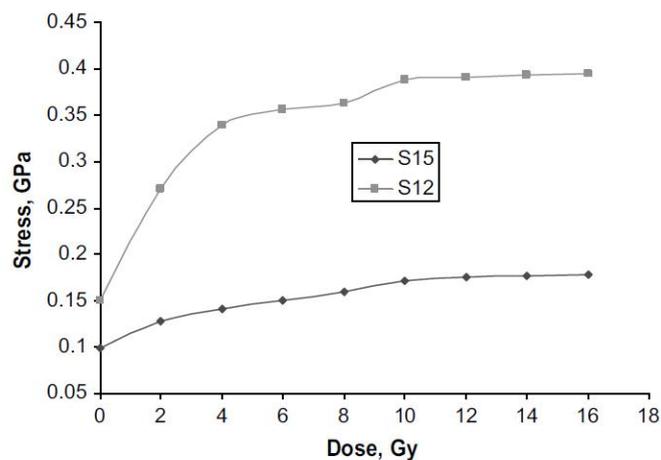


Figura 59: Sforzo residuo indotto da irraggiamento su film in DLC.

## 9 Fenomeni di ricristallizzazione

Il fenomeno della ricristallizzazione riflette sicuramente l'interesse principale di questa trattazione. L'idea che un solido amorfo a seguito di irraggiamento possa presentare anche solo parzialmente caratteristiche strutturali reticolari, tipiche dei cristalli, permetterebbe di ricondurre, anche solo in parte, l'osservazione del comportamento di materiali vetrosi irraggiati alle piú solide e ampiamente e sistematicamente studiate proprietá dei solidi cristallini, sia in campo meccanico che in campo ottico. Sotto questo punto di vista l'idea da cui parte questo elaborato, esposta in prefazione, si colloca in prima linea nel prestarsi a possibili approfondimenti in merito.

Il fenomeno risulta tuttavia non molto osservato. Tipicamente l'irraggiamento provoca l'effetto opposto, ovvero il disordinamento del reticolo, che al limite raggiunge livelli di caoticitá vetrosa. E' l'effetto di *amorfizzazione* di un cristallo indotta da irraggiamento.

In quest'ottica sono stati riportati casi che coinvolgono matrici amorse a base di metalli (leghe metalliche amorse), che fino ad ora sono sempre state trascurate perché non oggetto di questa trattazione. Questo perché in tali materiali si é riscontrato un interesse piú marcato che nelle restanti tipologie di solido amorfo.

### 9.1 Ricristallizzazione in materiali semiconduttori

Il campo della creazione di dispositivi elettronici, che coinvolge dunque i principali elementi semiconduttori, ha incontrato spesso casi di crescita di cristalliti e cristallizzazione in zone amorse come interfacce tra strati di diversi elementi e strati isolanti. In particolare é proprio nelle zone di interfaccia tra spessori di diversa organizzazione reticolare che si osservano tali fenomeni, che tipicamente risultano indotti da fasci di ioni che irraggiano la superficie del solido. E' doveroso premettere che, tranne dove specificato diversamente, nei dispositivi presi in considerazione le zone amorse sono state ottenute non per raffreddamento rapido ma per irraggiamento pesante, ovvero amorfizzazione indotta da radiazione in fase di creazione del campione.

Per capire il meccanismo di tale cristallizzazione in semiconduttori contenenti queste interfacce amorfo/cristallo si deve assumere che entrambi i fenomeni avvengano in concorrenza, la ricristallizzazione e la amorfizzazione, e in quest'ottica osservarne il bilanciamento. Studiare il movimento di tale interfaccia, ovvero la crescita e la decrescita di uno o dell'altro strato, permette di valutare l'effetto netto tra i due fenomeni tipici di questo campo: uno é chiamato amorfizzazione interfacciale indotta da fascio ionico (IBIIA, ion beam induced interfacial amorphization). L'altro cristallizzazione epitassiale indotta da fascio ionico (IBIEC, ion beam induced crystallization).

Esiste una temperatura, diciamo di *transizione*,  $T_R$ , per cui i due fenomeni nel caso preso in esame sono bilanciati. Se l'irraggiamento avviene a  $T < T_R$  domina il primo, al contrario domina il secondo. Esiste una relazione empirica che lega il valore di tale temperatura con l'energia del fascio ionico, la seguente:

$$T_R = \frac{A}{B - \ln(j\nu^2)}, \quad (64)$$

dove A e B sono costanti dipendenti dal semiconduttore in questione, la temperatura é espressa in K, j é il rateo di dose (in  $\text{ioni}/\text{cm}^2\text{sec}$ ) e  $\nu$  l'energia in  $\text{eV}$ .

Si possono riconoscere oltre a questi due fenomeni anche altri due simili e sempre in concorrenza: la nucleazione random e la crescita di cluster e zone amorse nella matrice cristallina ( $RNG_a$ ) e la nucleazione e crescita di cristalliti nello spessore amorfo ( $RNG_c$ ). Anche in questo caso esiste una dipendenza temporale. Per quanto riguarda la nascita di zone amorse nel cristallo (primo caso) oltre ad una temperatura critica ben precisa ( $T_{crit}$ ) per un dato semiconduttore il fenomeno della ricombinazione domina e la nucleazione non é piú possibile. Nel caso del secondo effetto é proprio la temperatura sufficientemente elevata (oltre ad una data  $T_N$ ) che inibisce la formazione di cristalliti e pone fine al fenomeno dell'IBIEC.

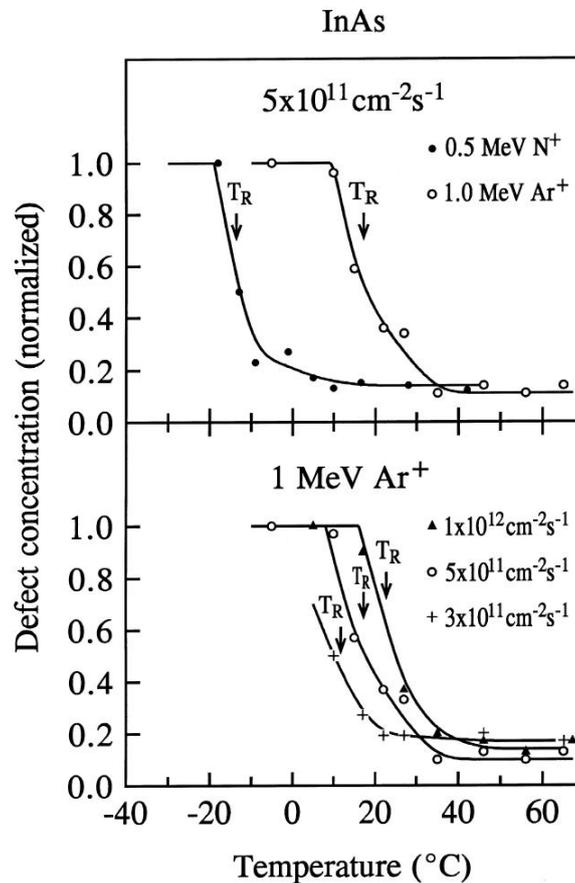


Figura 60: Concentrazione di difetti normalizzata nell'InAs in funzione della temperatura di irraggiamento per diversi valori di fluensa. Con  $T_R$  segnata con una freccia si indica la temperatura di transizione IBIEC-IBIIA per le diverse curve delle diverse intensitá di radiazione.

Tutti e quattro gli effetti sono stati osservati su composti quali GaAs, InAs, Si e Ge, irraggiati attraverso ioni  $Kr^+$  di 2,5 MeV, di  $Ar^+$  di 1 MeV ed  $N^+$  di 500 keV, per dosi

tra  $10^{11}$  e  $10^{12}$  ioni/cm<sup>2</sup>sec.

In Figura 60 si può osservare la concentrazione normalizzata dei difetti a seguito di irraggiamento per diverse temperature. Un valore pari a 1 corrisponde alla totale amorfizzazione dello spessore cristallino dietro l'interfaccia, dovuta al meccanismo dell' $RNG_a$ . Si osserva che oltre alla temperatura critica  $T_{crit}$  la concentrazione dei difetti decresce e non c'è più alcuna amorfizzazione. Con una freccia è segnata anche la posizione della temperatura critica di transizione tra il tra i fenomeni IBIEC-IBIIA, contrassegnata con  $T_R$ . Sembra esserci una correlazione, dato che risulta vicina a  $T_{crit}$  per tutti i casi, tuttavia è sempre leggermente superiore. Ciò indica che per temperature leggermente inferiori a  $T_R$  non si ha più il fenomeno di nucleazione di zone amorse nello spessore cristallino, tuttavia sull'interfaccia si assiste ancora ad una crescita amorfa.

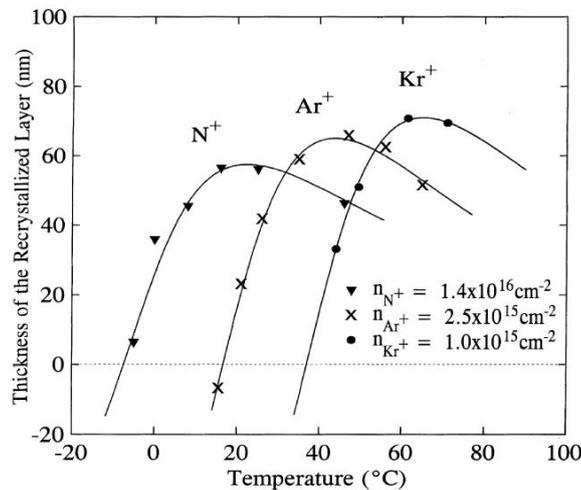


Figura 61: Spessore ricristallizzato (o amorfizzato dove i valori diventano negativi) in funzione della temperatura di irraggiamento dell'InAs.

La crescita di cristalliti nella zona amorfa si osserva a temperature sensibilmente più alte di  $T_R$ . In Figura 61 si osserva il grafico sperimentale dello spessore di strato ricristallizzato che prima dell'irraggiamento era amorfo, in funzione della temperatura alla quale avviene l'irraggiamento stesso. All'aumentare della temperatura il rateo di crescita della zona cristallina a parità di irraggiamento aumenta, segno che il fenomeno di IBIEC domina.

Le curve shiftano tutte verso temperature maggiori. Questo indica una correlazione tra i fenomeni che si stanno osservando e la massa degli ioni con cui avviene l'irraggiamento. Si noti peraltro che i diversi valori di fluensa sono adottati in modo da avere la stessa dose assorbita per ogni diverso fascio di particelle.

Nel grafico in Figura 62 si può osservare uno schema di sintesi tra i fenomeni in esame per diverse temperature di irraggiamento. Si noti che all'avanzare dello spessore ricristallizzato i cristalliti si *dissolvono* nel reticolo formato e provocano una diminuzione del rateo di crescita dello spessore ricristallizzato stesso. A ragione di ciò anche la decrescita

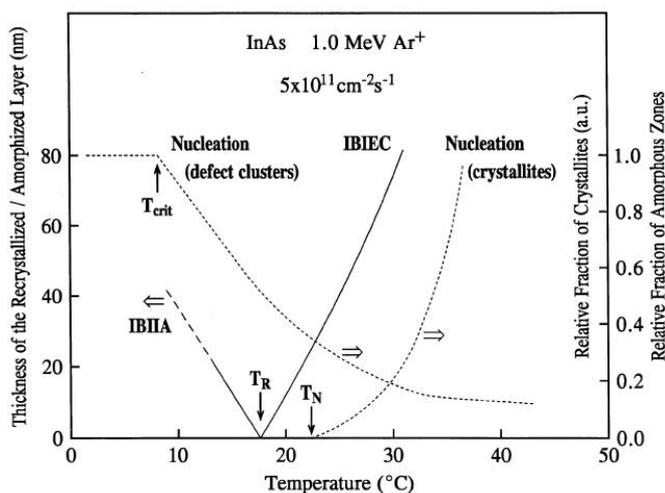


Figura 62: Spessore cristallizzato e frazione relativa delle zone di nucleazione amorfa nell'InAs, in funzione della temperatura di irraggiamento.

della curva in Figura 61 oltre una certa temperatura alla quale il rateo di avanzamento é massimo.

L'effetto di crescita dello spessore cristallino a seguito di irraggiamento si ipotizza derivi dalla mobilità dei difetti che l'irraggiamento crea in zona amorfa. Questo fenomeno é in accordo sia con l'andamento della concentrazione di difetti, che muovendosi si ricombinano (decrescita), sia con l'avanzamento deciso dello spessore di ricristallizzazione che risulta piú elevato alle alte temperature, che incentivano la mobilità delle unità costitutive della matrice amorfa.

Gli stessi fenomeni erano stati osservati qualche anno prima per il silicio amorfo, sempre relativamente alla crescita concorrenziale dello strato amorfo e dello strato cristallino di un dispositivo semiconduttore. In particolare l'attenzione si é concentrata sulla nucleazione di grani cristallini nello spessore amorfo, anche in assenza dello spessore cristallino. In questo caso é interessante come siano state ipotizzate delle relazioni tra rateo di nucleazione cristallina, intensità di irraggiamento e massa degli ioni coi quali si irraggia.

I campioni di Si interamente amorfi sono stati irraggiati a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  con ioni di Si, C, Ge e Pt, accelerati ad energie da 80 keV a 7 MeV, per dosi da  $10^{14}$  a  $10^{16}$  *ioni/cm<sup>2</sup>* (rateo di dose fisso di  $10^{12}$  *ioni/cm<sup>2</sup>sec*). Questo in modo da avere una *scala* di dpa da relazionare con gli effetti osservati, come riportato in Tabella 10, dove si possono vedere i diversi tipi di irraggiamento effettuati in ordine di numero di atomi dislocati a causa della radiazione, calcolati attraverso metodi numerici.

La prima osservazione rilevante é che il fenomeno di ricristallizzazione nel silicio amorfo presenta un valore di threshold, ovvero si presenta solo quando le dosi raggiungono i  $10^{16}$  *ioni/cm<sup>2</sup>*. Inoltre al variare del numero di atomi dislocati in matrice (N), come da Tabella 10, variano in accordo le dimensioni dei grani cristallini che si possono vedere

Energy (keV)	Ion	Displaced atoms ( $\text{nm}^{-1}$ )
3000	C	0.046
5000	Si	0.260
1000	Si	0.870
1500	Ge	4.160
80	Si	4.600
600	Ge	6.860
7000	Pt	8.580
3000	Pt	12.800
1000	Pt	20.000

Tabella 10: Valore medio di atomi dislocati dalla radiazione incidente al variare di quest'ultima.

formarsi al microscopio elettronico (TEM). Andando da ioni di Ge di 1,5 MeV a ioni di Pt di 3 MeV, i grani aumentano il volume di un fattore due, ma ne decresce il numero di un fattore sette. Ciò indica che la velocità di crescita del grano  $\nu_g$  (incremento del raggio nell'unità di tempo) aumenta all'aumentare di  $N$  mentre il rateo di nucleazione  $r$  (incremento di densità volumetrica dei grani cristallini nell'unità di tempo) diminuisce.

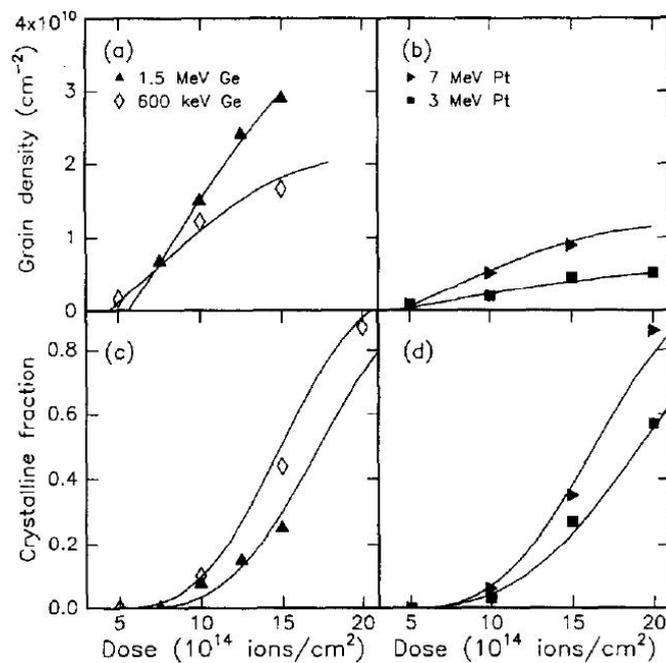


Figura 63: Densità superficiale di grani cristallini (curve a e b) e frazione cristallina dello spessore amorfo (c e d) in funzione dell'irraggiamento del silicio.

Dal grafico in Figura 63 si può osservare più precisamente il fenomeno, per quattro

tipologie di irraggiamento. Prima di raggiungere un certo grado di ricristallizzazione, in tutti i casi la densità di grani segue una retta che intercetta l'asse ad un valore di dose dipendente dal tipo di irraggiamento ( $\phi_0$ ): il rateo  $r$  risulta costante, ovvero la transizione di fase da materiale amorfo a policristallino avviene sotto condizioni di evoluzione stazionaria.

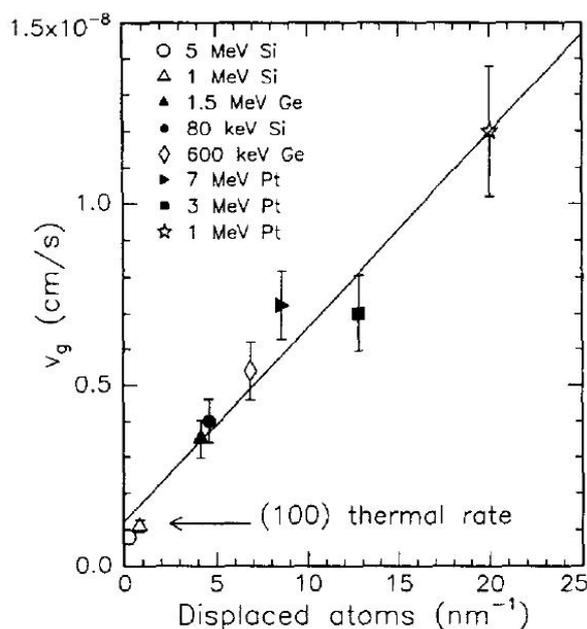


Figura 64: Velocità di crescita cristallina nel silicio irradiato in funzione del numero di atomi dislocati dalla radiazione.

La velocità di crescita dei grani, dal grafico sperimentale in Figura 64, è relazionabile ad  $N$  tramite la formula empirica

$$\nu_g = \xi N + \nu_0, \quad (65)$$

dove  $\xi = 5,39 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2/\text{sec}$  e  $\nu_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}/\text{sec}$ . Il valore di velocità di crescita  $\nu_0$  corrisponde alla cristallizzazione che avverrebbe se non ci fosse irraggiamento, ovvero puramente indotta dal riscaldamento termico a  $500^\circ\text{C}$ .

La funzione del fascio ionico risulta essere duplice. Esso genera i difetti responsabili della crescita. Inoltre produce siti preferenziali per la crescita stessa dei grani. Il fenomeno è analogo all'IBIEC, se si pensa alla competizione tra fenomeni di crescita di spessore amorfo e spessore cristallino relativamente all'interfaccia tra matrice amorfa e superficie del cluster cristallino. Lo ione penetra nel solido, provocando l'aumento della concentrazione dei difetti. Questi si aggregano in maniera ordinata se sono vicini alla superficie di un aggregato cristallino già creatosi, dipendentemente dalla temperatura di irraggiamento che regola la mobilità degli elementi nel solido. Se il tasso di arrivo aumenta, aumenta

anche il fenomeno di ricombinazione *pronta* tra difetti e la concentrazione di questi ultimi diminuisce, come mostra la Figura 65.

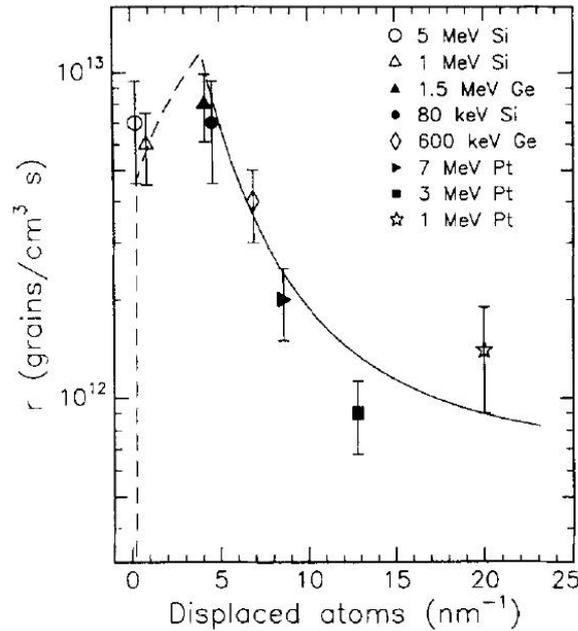


Figura 65: Rateo di nucleazione dei grani nel silicio irraggiato, in funzione del numero di atomi dislocati per unità di lunghezza di penetrazione della radiazione.

Un ultimo effetto di cui tenere conto é dovuto all'amorizzazione dei grani: rispetto al caso in cui un grano non abbia interazione con la radiazione, anche i grani interagiscono con essa e possono venire amorfizzati, ovvero diminuire le loro dimensioni. Ciò viene facilmente descritto dalla teoria classica di nucleazione e crescita. Se  $N_i$  é la concentrazione di cluster cristallini nella matrice amorfa che conta  $i$  atomi, essa subirá una diminuzione se si tiene conto del solo effetto di amorizzazione, secondo la relazione ricorsiva

$$N_{i+1} = N_i \frac{e^{-\frac{\Delta g_i}{2kT}}}{e^{\frac{\Delta g_i}{2kT}} + \eta \left(\frac{i+1}{i}\right)^{2/3}}, \quad (66)$$

dove  $\Delta g_i = \Delta g_v + (O_{i+1} - O_i)\Delta g_s$ .  $\Delta g_s$  é positivo e pari all'incremento di energia libera associato ad ogni atomo che si trova sulla superficie del grano,  $O_i$  é il numero di atomi sulla superficie del grano,  $\eta$  é un parametro adimensionale associato al volume di amorizzazione e al numero di difetti presenti,  $\Delta g_v$  é negativo e rappresenta la differenza di energia netta tra fase cristallina e fase amorfa, relativa ad un atomo.

Mantenendo il silicio come materiale sotto osservazione, si trovano in letteratura diversi articoli che sviluppano le conoscenze del fenomeno dell'IBIEC relativamente al campo dei dispositivi elettronici. Far evolvere un'interfaccia amorfo-cristallo é un processo effettuato in ambito industriale tramite tempra. Il vantaggio della ricristallizzazione indotta da fascio ionico é nella possibilitá di adottare temperature sensibilmente piú basse.

## 9.2 Ricristallizzazione in leghe amorfe

Come per amorfi quali il silicio, anche in altri materiali disordinati la ricombinazione e la diffusione di difetti in matrice indotti dalla radiazione é indicata come meccanismo principale nei fenomeni di ricristallizzazione, sia in presenza di superfici e interfacce cristallo/amorfo, sia in caso di nucleazione cristallina e crescita.

In Figura 66 si può osservare il meccanismo di precipitazione di nanocristalli in lega  $Fe_{85}B_{15}$  irraggiata con elettroni di 2 MeV con un flusso di  $4 \cdot 10^{24}$  *elettroni/m<sup>2</sup>sec* per 450 sec. La cristallizzazione qui avviene in una regione estremamente piccola, dipendentemente dalle dimensioni del fascio di elettroni, mentre il resto della struttura mantiene la configurazione amorfa di partenza.

In prima analisi la collisione con il fascio produce trasferimento di energia agli atomi nella struttura. Ciò provoca in prima istanza un passaggio verso configurazioni e stati di disordine maggiore. Ma d'altra parte, la struttura disordinata prodotta ha sempre la tendenza a transire verso stati più ordinati, attraverso la ricombinazione e il riarrangiamento delle sue unità compositive e questo accade nell'intervallo di tempo che intercorre tra due collisioni successive, tempo in cui l'energia iniettata viene trasferita dalla zona *calda* al resto del solido, tramite conduzione del calore. Questo tipo di meccanismo che coinvolge energia iniettata ed energia trasferita é assente in caso di equilibrio termodinamico: la zona di interesse é un sistema aperto di non equilibrio. Per questo il criterio di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs non é applicabile a rigore.

Sempre in Figura 66 si può vedere uno schema del trasferimento di energia nel caso di irraggiamento. L'energia iniettata per l'irraggiamento  $\Delta E_n$  viene rilasciata nel solido attraverso il riarrangiamento per una parte ( $\Delta E_{dis}$ ), mentre per una seconda parte é *stoccata* sottoforma di configurazione disordinata e difetti di punto ( $\Delta E_{sto}$ ), per cui

$$\Delta E_n = \Delta E_{sto} + \Delta E_{dis}. \quad (67)$$

Il riarrangiamento atomico tende ad assumere configurazioni ad energia libera minima, ovvero tipo cristallo, poiché lo stato amorfo é ad alta energia e metastabile. Come si vede in Figura 66, l'energia rilasciata  $\Delta E_r$  é data dalla somma di

$$\Delta E_r = \Delta E_{dis} + \Delta E_{rea}, \quad (68)$$

dove  $\Delta E_{rea}$  é la differenza di energia che si ottiene tra l'energia libera dello stato amorfo e quella a seguito del riarrangiamento atomico. Il cambiamento di energi complessivo si ottiene dunque come

$$\Delta E_t = -\Delta E_r + \Delta E_n, \quad (69)$$

dove col segno meno si indica una energia in uscita dal sistema.

L'irraggiamento é dimostrato promuovere la mobilità dei difetti e delle unità costitutive la matrice, per cui promuove la dissipazione dell'energia tramite il riarrangiamento della struttura atomica. Può accadere che un numero sufficiente di atomi riescano a ridisporsi

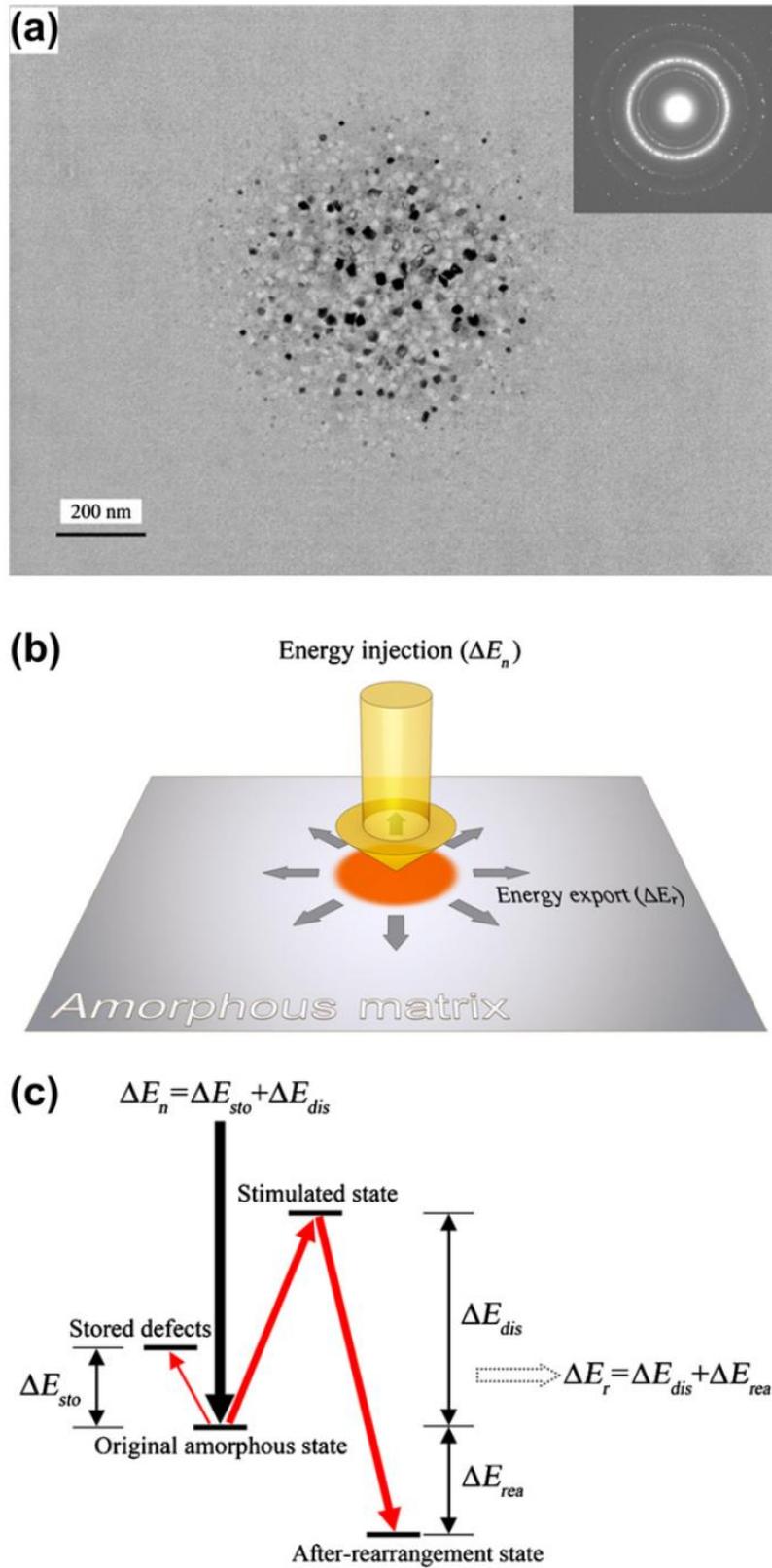


Figura 66: Meccanismo di dissipazione dell'energia a seguito di irraggiamento di una lega amorfa che porta a cristallizzazione. In un'immagine al microscopio elettronico.

durante l'irraggiamento. Cos facendo si può arrivare al punto in cui l'energia in uscita é piú grande di quella iniettata, ovvero

$$\Delta E_r > \Delta E_n \text{ ovvero } \Delta E_{rea} > \Delta E_{sto}, \quad (70)$$

di modo che  $\Delta E_t < 0$ .

Secondo studi di meccanica statistica di non equilibrio come quelli di Prigogine, il riordino di un sistema può avere luogo nel momento in cui l'entropia in uscita del sistema,  $\Delta S_{exp}$  eccede quella prodotta internamente,  $\Delta S_{pro}$ . Posta  $T_e$  la temperatura di irraggiamento nella zona irraggiata e  $T_0$  la temperatura della matrice amorfa attorno ad essa, si può approssimare l'entropia con  $\Delta E_n/T_e$  e  $\Delta E_r/T_0$  rispettivamente.

Soddisfare la (9.2) significa avere una variazione di entropia negativa nella regione irraggiata, ovvero

$$\Delta S = -\Delta S_{exp} + \Delta S_{pro} < 0. \quad (71)$$

Ciò significa che avviene un processo di ordinamento, ovvero l'irraggiamento può indurre all'ordine atomico il solido amorfo.

Questa conclusione é supportata da diversi lavori, ad esempio quelli di Kopcewicz e Dunlop sulle leghe  $Fe_{40}Ni_{35}Si_{10}B_{15}$  e  $Fe_{73,5}Nb_3Cu_1Si_{13,5}B_9$ , attraverso irraggiamento con ioni di Pb di 6 GeV alla temperatura di azoto liquido: gli atomi tendono a disporsi in siti simmetrici reciprocamente.

Molto dipende dalle condizioni in cui avviene l'irraggiamento. Ad esempio, nelle leghe  $Pd_{80}Si_{20}$  l'ordine aumenta sotto irraggiamento da parte di neutroni con energie sopra il MeV alla temperatura di 423 K, ma diminuisce sotto bombardamento di particelle  $\alpha$  di 8 MeV a 120 K. La stessa tendenza e dipendenza dalle condizioni sperimentali é mostrata da SiC e MoNi sotto irraggiamento ionico.

Ulteriormente si può osservare il meccanismo che porta al soddisfacimento della (9.2). Si prenda in considerazione per semplicitá un amorfo ad elemento singolo in cui appaiono un certo numero di difetti causati dall'irraggiamento, dei quali una parte,  $N_{rea}$  scompare a seguito di ricombinazione atomica e una parte,  $N_{sto}$ , resta presente nella regione d'interesse. Si potrà scrivere dunque

$$\Delta E_{rea} = N_{rea}\Delta\mu \text{ e } \Delta E_{sto} = N_{sto}\Delta\epsilon, \quad (72)$$

dove  $\Delta\mu$  é la variazione nel potenziale chimico tra la configurazione post-riarrangiamento e la configurazione amorfa di partenza dell'unitá colpita dal difetto, ovvero la *forza* che porta alla cristallizzazione, mentre  $\Delta\epsilon$  é l'incremento di energia che risulta dalla creazione di una coppia-difetto. Ora, in accordo con la (9.2), grandi  $\Delta\mu$  e piccoli  $\Delta\epsilon$  favoriscono il riordino. Si aggiunga che in molti casi l'annichilamento delle difettositá domina sulla loro generazione, per cui  $N_{sto} \ll N_{rea}$ .

A partire da diversi studi sul silicio amorfo, anche per le leghe metalliche amorphe può valere il modello di Jackson di *annichilazione bimolecolare*, per cui l'evoluzione della popolazione di difetti dipende dal rateo di decadimento degli stessi,  $\gamma$ , che presenta importanti dipendenze come mostra la seguente

$$\gamma = \frac{N_0 \sigma^2 a \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}}{l_0^2 \phi}, \quad (73)$$

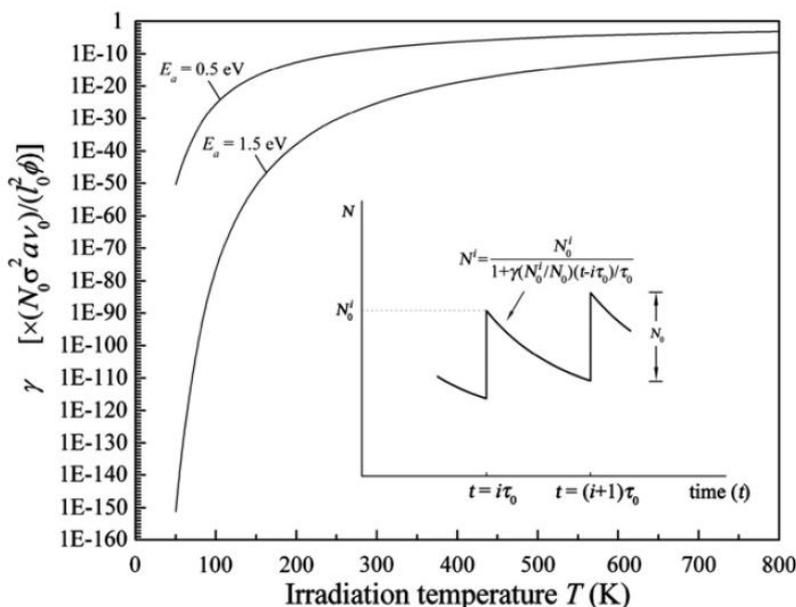


Figura 67: Variazione di  $\gamma$  in funzione di  $T$  ed  $E_a$ . All'interno, andamento del decadimento dei difetti tra collisioni successive.

dove  $N_0$  è la densità di difetti generata da una singola particella,  $\sigma^2$  la sezione d'urto di cattura per i difetti stessi,  $a$  la distanza interatomica media,  $E_a$  l'energia di attivazione del movimento del difetto per il suo riarrangiamento,  $k_B$  la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura di irraggiamento,  $l_0$  la distanza media di distribuzione dei difetti lungo il percorso della particella che collide col solido e  $\phi$  il flusso incidente. Dal punto di vista quantitativo, per avere un'idea degli ordini di grandezza in gioco, nel caso di irraggiamento di silicio amorfo con ioni di Xe di 1,5 MeV per flussi di  $5 \cdot 10^{13}$  ioni/cm<sup>3</sup>sec,  $N_0$  risulta intorno a  $10^{20}$  difetti al cm<sup>3</sup>,  $\sigma^2$  attorno a  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>, energie di attivazione di mobilità nell'ordine dell'elettronvolt,  $l_0$  di  $10^{-6}$  cm e  $\tau_0$  di 1/45 di secondo. Risulta chiaro come la dipendenza maggiore sia data dal termine esponenziale, per cui  $T$  ed  $E_a$  rappresentano i fattori principali che influenzano il fenomeno dell'annichilazione dei difetti, come si può osservare dal grafico in Figura 67, dove si evince come  $\gamma$  aumenti all'aumentare della temperatura.

L'evoluzione della popolazione di difetti  $N^i$  nell'intervallo tra l' $i$ -esima collisione e l'arrivo della successiva particella segue la legge

$$N^i = \frac{N_0^i}{1 + \gamma(N_0^i/N_0) \frac{t-i\tau_0}{\tau_0}}, \quad (74)$$

dove  $N_0^i$  é la popolazione dei difetti immediatamente dopo l'arrivo dell' $i$ -esima particella e  $\tau_0$  l'intervallo di tempo tra due arrivi successivi. Il grafico interno alla Figura 67 mostra come piú difetti prodotti dalla singola collisione scompaiano prima che sopraggiunga la seconda particella. Molti atomi rilassano verso stati di energia minore e a temperature elevate la dissipazione dell'energia é assicurata. Anche sperimentalmente questo comportamento conferma la tendenza alla cristallizzazione e al riordino della struttura.

L'effetto di riordino della struttura interna diventa proibitivo nel momento in cui l'energia trasferita resta nella matrice senza essere rilasciata tramite rilassamento. Per irraggiamento ionico o elettronico ad energie e flussi elevati la densità di difetti generati nel solido da parte della singola particella non riesce ad essere rapidamente ricombinata prima che sopraggiunga la successiva collisione, e la (9.2) perde di efficacia. Anche la bassa temperatura di irraggiamento catalizza questo effetto di mancato riarrangiamento e quindi di accumulo di energia nella zona irraggiata, sottoforma di difetti e disordine.

In conclusione, sia nel caso di leghe metalliche amorfe che nel caso di altri solidi amorfi, come gli ossidi osservati in questa sezione, la nucleazione e cristallizzazione é un processo di passaggio da uno stato disordinato o parzialmente disordinato ad uno piú ordinato, in cui gioca un ruolo fondamentale il bilancio tra due fenomeni concorrenti, quello dell'amorizzazione e quello della ricombinazione ordinata verso configurazioni a energie minori. La sintesi tra i due effetti é governata dalla capacità della struttura interna di ricombinare le proprie unità costitutive, in modo da annichilire i difetti generati dall'irraggiamento, ovvero la tendenza ad un rilassamento della matrice invece che all'immagazzinamento dell'energia iniettata dagli agenti esterni. La temperatura di irraggiamento e l'intensità dello stesso sembrano essere i parametri critici del fenomeno.

Quanto visto fino ad ora fa pensare che una combinazione corretta di queste due grandezze riesca a indurre il fenomeno in esame nella maggior parte dei solidi amorfi.

## 10 Conclusioni

Il dato che emerge piú di ogni altro nell'osservazione dei diversi studi fino ad ora riportati é l'impossibilitá di una vera generalizzazione degli effetti indotti da irraggiamento su di un solido amorfo. La modificazione a livello microscopico causata da *knock-on* o ionizzazione risulta piú efficace in una matrice di unitá strutturali tra loro disordinate, rispetto ad un reticolo cristallino. Ovvero il danno in una struttura disordinata appare meno evidente che in una ordinata. In questo senso le proprietá presenti prima dell'irraggiamento non vengono radicalmente stravolte, ma talvolta lievemente deviate. Spesso l'irraggiamento modifica la risposta del solido ad ulteriori sollecitazioni esterne, come accade per la diminuzione della trasparenza e per l'espansione termica.

Modificazioni alle proprietá meccaniche quali la densificazione, pur presentando valori timidi rispetto ad altre cause di induzione, risultano sensibili e non trascurabili, come accade nell'osservazione del fenomeno di densificazione, ancor piú alla luce di problematiche ulteriori legate all'adesione con altri materiali, come citato in prefazione.

Il fenomeno della ricristallizzazione, bench osservato, non sembra tale da poter identificare due fasi dello stesso composto, amorfa e cristallina, in modo tale da poter trattare un solido disordinato irraggiato come un solido cristallino, almeno per quanto concerne gli studi analizzati nel presente lavoro.

La dipendenza dalla composizione della matrice amorfa resta una caratteristica imprescindibile. Nella maggior parte dei casi, anche solo l'aumento o la diminuzione delle concentrazioni dei singoli componenti del solido incide fortemente sugli effetti indotti dall'irraggiamento, come osservato per il modulo di elasticitá e lo sforzo limite nei vetri al boro e bismuto. L'adozione di un materiale disordinato a per gli scopi esposti nell'introduzione a questo elaborato non puó prescindere da un'attento e preciso studio sperimentale dei comportamenti differenti nelle differenti composizioni di un materiale vetroso.

## Riferimenti bibliografici

- [1] P.Ossi : *Introduzione ai materiali disordinati*, Cedam, 2000.
- [2] F.Cataldo, D.Capitani, N.Proietti, P.Ragni :  $\gamma$  radiolized amorphous silica: a study with  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR spectroscopy, *Radiation Ph. Chem.*, 77(2007), 267-272.
- [3] O.I.Shpotyuk, V.O.Balitska, M.M.Vakiv : *Effect of electron-induced dichroism in vitreous  $\text{As}_2\text{S}_3$* , *J. Non-cryst. Solids*, 227-230(1998), 837-841.
- [4] L.Singh, K.Singh Samra, R.Singh, I.Solania, D.K.Avasthi : *Degradation of Nickel (86 MeV) ion irradiated polystyrene*, *J. Non-cryst. Solids*, 354(2008), 41-48.
- [5] S.Shah, N.L.Singh, A.Qureshi, D.Singh, K.P.Singh, V.Shrinet, A.Tripathi : *Dielectric and structural modification of proton beam irradiated polymer composite*, *Nuc. Instr. Meth. B*, 266(2008), 1768-1774.
- [6] D.Singh, N.L.Singh, A.Qureshi, P.Kulriya, A.Tripathi, D.K.Avasthi, A.N.Gulluoglu : *Radiation induced modification of dielectric and structural properties of Cu/PMMA polymer composites*, *J. Non-cryst. Solids*, 356(2010), 856-863.
- [7] H.Imai, H.Hirashima : *Intrinsic and extrinsic defect formation in silica glasses by radiation*, *J. Non-cryst. Solids*, 179(1995), 202-213.
- [8] S.Baccaro, N.Catallo, A.Cemmi, G.Sharma : *Radiation damage of alkali borate glasses for application in safe nuclear waste disposal*, *Nuc. Instr. Meth. B*, 269(2010), 167-173.
- [9] O.I.Shpotyuk, J.Filipecki, R.Y.Golovchak, A.P.Kovalskiy, M.Hyla : *Radiation defects in amorphous As-Ge-S studied by positron annihilation techniques*, *J. Optoelectronics Adv. Mat.*, 3(2001), 329-332.
- [10] V.O.Balitska, O.I.Shpotyuk : *Radiation induced structural transformations in vitreous chalcogenide semiconductors*, *J. Non-cryst. Solids*, 354(2008), 227-230(1998), 723-727.
- [11] D.Adliené, J.Laurikaitiené, V.Kopustinskas, S.Meskinis, V.Sablinskas : *Radiation induced changes in amorphous hydrogenated DLC films*, *Mat. Sc. Eng. B*, 152(2008), 91-95.
- [12] C.P.Ennis, R.I.Kaiser : *Mechanistical studies on the electron induced degradation of polymers: polyethylene, polytetrafluoroethylene and polystyrene*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(2010), 14833-15148.
- [13] V.Balitska, Y.Shpotyuk, J.Filipecki, O.Shpotyuk, M.Iovu : *Post irradiation relaxation in vitreous arsenic/antimony trisulphides*, *J. Non-cryst. Solids*, 357(2011), 487-489.

- [14] H.El Mkami, G.M.Smith : *Kinetic study of UV-irradiated amorphous sulfur by EPR spectroscopy*, Nuc. Instr. Meth. B, 229(2005), 392-396.
- [15] M.O.Prado, N.B.Messi, T.S.Plivelic, I.L.Torriani, A.M.Bevilaqua, M.A.Arribiere : *The effects of radiations on the density of an aluminoborosilicate glass*, J. Non-cryst. Solids, 289(2001), 175-184.
- [16] Q.An, L.Zheng, S.Luo : *Vacancy induced densification in silica glass*, J. Non-cryst. Solids, 352(2006), 3320-3325.
- [17] W.Oldham, E.E.Haller : *Ultraviolet induced densification of fused silica*, J. App. Phys., 87(2000), 3287-3293.
- [18] N.Ollier, B.Champagnon, B.Boizot, Y.Guyot, G.Panczer, B.Padlyak : *Influence of external  $\beta$ -irradiation in oxide glass*, J. Non-cryst. Solids, 323(2003), 200-206.
- [19] N.A.El Malak : *Ultrasonic studies on irradiated sodium borate glasses*, Mat. Chem. Phys., 73(2002), 156-161.
- [20] M.Sniureviciute, J.Laurikatiene, D.Adliene, L.Augulis, Z.Rutkuniene, A.Jotautis : *Stress and strain in DLC films induced by electron bombardment*, Vacuum, 83(2009), S159-S161.
- [21] J. de Bonfils, S.Peuget, G.Panczer, D.de Ligny, S.Henry, P.Y.Noel, A.Chenet, B.Champagnon : *Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation*, J. Non-cryst. Solids, 356(2010), 388-393.
- [22] S.Nakano, S.Muto, T.Tanabe : *Irradiation induced hardening/softening in  $SiO_2$  studied with instrumentated indentation*, Mat. Sci. Eng. A, 400-401(2005), 382-385.
- [23] F.Xia, S.Baccaro, H.Wang, W.Hua, H.Zeng, X.Zhang, G.Chen :  *$\gamma$ -ray irradiation induced multiple effects on Ge-As-Se chalcogenide glasses*, J. Non-cryst. Solids, 354(2008), 1365-1368.
- [24] F.M.Ezz Eldin, H.A.El Batal : *Radiation effects on thermal expansion of some ternary alkali-silicate glasses*, J. Non-cryst. Solids, 152(1993), 195-200.
- [25] G.Sharma, V.Rajendran, K.S.Thind, G.Singh, A.Singh : *Structural investigation of bismuth borate glasses under influence of  $\gamma$  irradiation through ultrasonic studies*, Phys. B, 404(2009), 3371-3378.
- [26] C.Spinella, F.Priolo, S.Lombardo, S.U.Campisano : *Nuclear energy and cascade effects on ion assisted crystal nucleation in amorphous silicon*, Nuc. Instr. Met. B, 120(1996), 198-202.
- [27] W.Qin, J.A.Szpunar, Y.Umakoshi : *Electron or ion irradiation induced phase change mechanism between amorphous and crystalline state*, Acta Mat., 59(2011), 2221-2228.

- [28] G.S.Virdi, B.C.Pathak, D.K.Avashti, D.Kanjilal : *Swift heavy ion induced recrystallization of silicon-on-insulator (SOI) structures*, Nuc. Instr. Met. B, 187(2002), 189-200.
- [29] A.J.Ardell, K.Janghorban : *Crystallization of amorphous  $Ni_{35}Zr_{65}$  and  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  under proton irradiation*, J. Non-cryst. Solids, 65(1983), 73-86.
- [30] G.Rizza, A.Dunlop, G.Jaskierowicz, M.Kopcewicz : *Local crystallization induced in Fe-based amorphous alloys by swift heavy projectiles*, Nuc. Instr. Met. B, 226(2004), 609-621.
- [31] L.Rico, B.J.Gomez, J.Feugeas, O.de Sanctis : *Crystallization of amorphous zirconium thin film using ion implantation by a plasma focus of 1 kj*, App. Surf. Sci., 254(2007), 193-196.
- [32] W.D.Luo, B.Yang, G.L.Chen : *Effect of  $Ar^+$  ion irradiation on the microstructure and properties of Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass*, Scripta Mat., 64(2011), 625-628.
- [33] P.K.Sahoo, S.Som, D.Kanjilal, V.N.Kulkarni : *Swift heavy ion beam induced recrystallization of amorphous Si layers*, Nuc. Instr. Met. B, 240(2005), 239-244.
- [34] E.Glaser, T.Fehlhaber, B.Breeger : *Comparison of nucleation and growth of crystalline and amorphous phase during MeV-ion irradiation of amorphous/crystalline interfaces*, Nuc. Instr. Met., 148(1999), 426-431.
- [35] A.Chartier, T.Yamamoto, K.Yasuda, C.Meis, S.Matsumura : *Frenkel pair accumulation induced crystallization of amorphous  $MgAl_2O_4$* , J. Nuc. Mat., 378(2008), 188-192.
- [36] E.Morgado, R.Schwartz, T.Braz, C.Casteleiro, A.Macarico, M.Vieira, E.Alves : *Radiation induced defects in a  $aSi:H$  by 1,5 MeV  $^4He$  particles studied by photoconductivity and photothermal deflection spectroscopy*, J. Non-cryst. Solids, 352(2006), 1071-1074.
- [37] M.Ahlatvat, G.V.Vazquez, M.Nalin, Y.Messaddeq, S.Riberio, R.Kashyap : *Refractive index changes in photocromic  $SbPO_4 - WO_3$  glass by exposure to band gap radiation*, J. Non-cryst. Solids, 356(2010), 2360-2362.
- [38] N.A.El Alaily, M.N.Mohamed : *Effect of irradiation on some optical properties and density of lithium borate glass*, Mat. Sci. Eng., B98(2003), 193-203.
- [39] A.Morono, P.Martin, A.Gusarov, E.R.Hodgson : *Radiation induced absorption and luminescence of selected alternative radiation resistant glasses*, J. Nuc. Mat., 386-388(2009), 1030-1033.
- [40] B.Tsuchiya, S.Kondo, T.Tsurui, K.Toh, S.Nagata, T.Shikama : *Correlation between radiation induced defects and optical properties of pure fused silica core optical fiber, under gamma ray irradiation in air at 1273 K*, J. Nuc. Mat., xxx(2011), xxx-xxx.

- [41] A.K.Islamov, E.M.Ibragimova, I.Nuritdinov : *Radiation optical characteristics of quartz glass and sapphire*, J. Nuc. Mat., 362(2007), 222-226.
- [42] F.Xia, S.Baccaro, D.Zhao, M.Falconieri, G.Chen : *Gamma ray irradiation induced optical band gap variations in chalcogenide glasses*, Nuc. Instr. Meth., B234(2005), 525-532.
- [43] F.Lin, P.Lucas : *Competition between photorelaxation and photoexcitation in chalcogenide glasses and the effect of aging*, J. Non-cryst. Solids, 357(2011), 888-892.
- [44] B.Costantinescu, R.Bugoi, E.R.Hodgson, R.Vila, P.Ioan : *Studies in proton irradiation induced modification of KU1 and KS-4V quartz glasses ultraviolet transmission properties* , J. Nuc. Mat., 367-370(2007), 1048-1051.
- [45] S.El Deen, M.S.Al Sahli, M.M.Elkoly : *Radiation induced colour centers in 50PbO – 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass*, J. Non-cryst. Solids, 354(2008), 5453-5458.
- [46] S.Baccaro, Monika, G.Sharma, K.S.Thind, D.P.Singh : *Variation of optical band gap with radiation dose in PbO – P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses*, Nuc. Instr. Meth., B266(2008), 594-598.
- [47] A.Gusarov, S.Huysmans, F.Berghmans, L.Glebova, L.Glebov, E.R.Hodgson : *Induced optical absorbtion of silicate due to gamma irradiation at high temperatures*, Fusion Eng. Design, 85(2010), 1-6.
- [48] D.Adliené, J.Lurikatiené, S.Tamulevicius : *Modification of amorphous DLC films induced by MeV proton irradiation*, Nuc. Instr. Meth., 266(2008), 2788-2792.
- [49] A.A.Othman : *Photo induced optical changes in amorphous GaS thin films*, Radiation Phys. Chem., 61(2001), 563-565.
- [50] V.Balitska, R.Golovchak, A.Kovalskiy, E.Skordeva, O.I.Shpotyuk : *Effect of <sup>60</sup>Co gamma irradiation on the optical properties of As-Ge-S glasses*, J. Non-cryst. Solids, 326-327(2003), 130-134.
- [51] V.Balitska, J.Filipeki, O.Shpotyuk, J.Swiatek, M.Vakiv : *Dynamic radiation induced effects in chalcogenide vitreous compounds*, J. Non-cryst. Solids, 287(2001), 216-221.
- [52] M.Leon, P.Martin, R.Vila, J.Molla, A.Ibarra : *Neutron irradiation effects on optical absorbtion of KU1 and KS-4V quartz glasses and Infrasil 301*, Fusion Eng. Design, 84(2009), 1174-1178.
- [53] S.M.J.Akhtar, M.Ashraf, S.H.Kahn : *A study of neutron and gamma radiation induced effects on transmission of various types of glasses, optical coatings, cemented optics and fiber*, Opt. Mat., 29(2007), 1595-1603.

- [54] M.Decreton, T.Shikama, E.Hodgson : *Performance of functional materials and components in a fusion reactor: the issue of radiation effects in ceramics and glass materials for diagnostics*, J. Nuc. Mat., 329-333(2004), 125-132.
- [55] G.Sharma, K.S.Thind, Monika, H.Singh, Manupriya, R.Gerward : *Optical properties of heavy metal oxide glasses before and after gamma irradiation*, Phys. Stat. Sol. A, 204(2007), 591-601.
- [56] R.H.Zee, W.Y.Wu, B.A.Chin : *Electrotransport and radiation effects in alumina insulators during high temperature reactor applications*, J. Nuc. Mat., 362(2007), 222-226.
- [57] A.G.Chmielewski, M.Haji Saeid, S.Ahmed : *Progress in radiation processing of polymers*, Nuc. Instr. Meth., B236(2005), 44-54.
- [58] A.A.V.V : *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd.(2001), 6349-6361.