

**POLITECNICO DI MILANO**

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in  
Ingegneria Nucleare



Produzione mediante deposizione laser pulsata  
e studio del comportamento in temperatura  
di film di tungsteno per ricerche sulla fusione nucleare

Relatore: Dott. Matteo PASSONI

Correlatore: Dott. David DELLASEGA

Tesi di Laurea Specialistica di:  
Andrea PEZZOLI matr. 750644

Anno Accademico 2011-2012

# Indice

<b>Sommario</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract</b>	<b>x</b>
<b>1 Fusione nucleare</b>	<b>1</b>
1.1 Introduzione . . . . .	1
1.2 Reazioni di fusione nucleare . . . . .	3
1.3 Bilancio energetico in un sistema a fusione . . . . .	6
1.3.1 Temperatura di ignizione e criterio di Lawson . . . . .	8
1.3.2 Fattore di guadagno $Q$ . . . . .	10
1.3.3 Fattore di guadagno ingegneristico $Q_I$ . . . . .	12
1.4 Metodi di confinamento di un plasma termonucleare . . . . .	13
1.5 Impianto a fusione nucleare . . . . .	15
1.5.1 Isola Nucleare . . . . .	15
1.5.2 Sistemi secondari . . . . .	19
<b>2 Materiali di prima parete nei sistemi a confinamento magnetico</b>	<b>21</b>
2.1 Introduzione . . . . .	21
2.2 Fenomeni di danneggiamento dei materiali di prima parete . . . . .	23
2.3 Materiali di prima parete . . . . .	26
2.3.1 Materiali di prima parete a basso numero atomico . . . . .	27
2.3.2 Materiali di prima parete ad alto numero atomico . . . . .	32
2.4 Soluzioni per tokamak di nuova generazione . . . . .	36

2.4.1	Progetti ITER e DEMO . . . . .	36
2.4.2	Il progetto ITER- <i>like wall</i> su JET . . . . .	40
2.4.3	Utilizzo di film sottili . . . . .	42
2.5	Comportamento del tungsteno in applicazioni di prima parete	44
2.5.1	Ritenzione di idrogeno nel tungsteno e modalità di danneggiamento del tungsteno . . . . .	44
2.5.2	Recovery Temperature . . . . .	48
2.6	Obiettivi della tesi . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Strumentazione sperimentale</b>	<b>51</b>
3.1	Introduzione . . . . .	51
3.2	Deposizione Laser Pulsata . . . . .	51
3.2.1	Parametri di processo . . . . .	57
3.3	Apparati sperimentali utilizzati nella tesi . . . . .	61
3.3.1	Sistema PLD . . . . .	62
3.3.2	Microbilancia a cristallo di quarzo (QCB) . . . . .	65
3.3.3	Strumentazione per la caratterizzazione dei campioni .	67
3.3.4	Trattamenti Termici . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Deposizione e trattamento termico di film di Tungsteno</b>	<b>73</b>
4.1	Preparazione dei campioni . . . . .	74
4.2	Modificazioni della morfologia e della struttura dei film indotte dai parametri di deposizione . . . . .	76
4.2.1	Influenza della fluensa energetica del laser . . . . .	76
4.2.2	Influenza dell'energia dell'impulso laser . . . . .	79
4.2.3	Influenza della pressione in camera . . . . .	83
4.2.4	Sintesi dei parametri di processo individuati . . . . .	89
4.3	Trattamento termico dei campioni . . . . .	89
4.3.1	Prove preliminari sui forni . . . . .	91
4.3.2	Annealing dei campioni . . . . .	93
4.4	Realizzazione di campioni di tungsteno di interesse fusionistico	103
4.4.1	Produzione di campioni planari e omogenei . . . . .	103

4.4.2	Deposizioni su substrati di grafite e tungsteno . . . . .	106
4.4.3	Misure preliminari di resistività elettrica su campioni con diversi gradi di disordine . . . . .	108
<b>5</b>	<b>Conclusioni e sviluppi futuri</b>	<b>112</b>
5.1	Conclusioni . . . . .	112
5.2	Sviluppi futuri . . . . .	116

# Elenco delle figure

1.1	Curva dell'energia di legame per nucleone. . . . .	2
1.2	(a) Dipendenza della sezione d'urto della reazione di fusione rispetto all'energia cinetica dei nucleoni coinvolti. Si noti che $\sigma_{DD}$ è pari alla somma delle sezioni d'urto delle reazioni D-D riportate nella sezione 1.2. (b) Dipendenza di $\langle \sigma v \rangle$ rispetto alla temperatura ionica. Da [2]. . . . .	5
1.3	Possibili configurazioni di confinamento in un plasma termoneucleare. . . . .	15
1.4	Schema dei principali campi magnetici presenti in un tokamak.	16
1.5	Sezione semplificata di un tokamak. . . . .	17
1.6	Schema semplificato di un impianto a fusione nucleare basato sulla reazione D-T. Si possono osservare tutti gli stadi necessari al rifornimento di combustibile al reattore e per la produzione di energia elettrica. Questo schema si adatta sia a reattori a fusione a confinamento magnetico che a confinamento inerziale.	19
2.1	Fenomeno di sputtering. . . . .	24
2.2	Fasi cristalline del tungsteno. . . . .	35
2.3	Sezione di ITER e dettaglio sul divertore [6]. . . . .	37
2.4	Condizioni di raggiungimento del limite imposto sull'inventario di trizio per diverse configurazioni di prima parete in un reattore "ITER-like" [7]. . . . .	38
2.5	Calcolo della vita utile di ITER nelle diverse configurazioni di prima parete adottare [7]. . . . .	39

2.6	Configurazione della prima parete e del divertore di JET in configurazione ITER-like wall [21]. . . . .	41
3.1	Schema semplificato di un sistema di deposizione a laser pulsato.	52
3.2	Sistema PLD. . . . .	62
3.3	Sistema di movimentazione del substrato e del target di ablazione. . . . .	64
3.4	Cristallo piezoelettrico contattato in oro per microbilancia. . .	66
3.5	Microscopio a scansione elettronica della Zeiss presente nei laboratori (nell'immagine non è riportato il rivelatore per le analisi EDXS). . . . .	67
3.6	Schema delle riflessioni della radiazione X per l'analisi XRD. .	70
3.7	Forno tubolare della Lenton Presente nei laboratori. . . . .	71
4.1	Esempio di deposizione di W realizzata con tecnica PLD e di piuma di ablazione del bersaglio irradiato. . . . .	76
4.2	Cross section delle deposizioni realizzata con uguale atmosfera di background (60 Pa di He) ma con fluenze di ablazione diverse.	78
4.3	Spettro XRD dei campioni fatti a diversa fluenza. . . . .	79
4.4	Spettro XRD dei campioni realizzati a fluenza costante e a diversa energia di ablazione. . . . .	81
4.5	Variazione della morfologia superficiale dei campioni depositati con fluenza di $9 \text{ J cm}^{-2}$ e pressione di 60 Pa di He al variare dell'energia dell'impulso laser. . . . .	82
4.6	Cross section del campione depositato a 30 Pa; nelle due immagini è possibile notare come la morfologia del campione cambi drasticamente dal centro al bordo. . . . .	84
4.7	Variazione della morfologia superficiale dei campioni depositati con fluenza di $9 \text{ J cm}^{-2}$ e energia di impulso di 820 mJ e pressione ambientale crescente: si noti come all'aumentare della pressione il campione presenti un maggior numero di difetti. . . . .	85

4.8	Cross section del campione realizzato in vuoto; si noti la tipica crescita cristallina colonnare con una dimensione media dei grani cristallini pari a circa 15 nm. . . . .	86
4.9	Andamento dello strato colonnare di adesione nel campione depositato a 40 Pa dal centro al bordo del film sottile . . . . .	86
4.10	Spettro XRD dei campioni realizzati a diverse pressioni di background di He. . . . .	87
4.11	Dimensione media dei grani cristallini del campione al variare della pressione di deposizione. . . . .	88
4.12	Contenuto medio di ossigeno molecolare all'interno della parte centrale del film. . . . .	88
4.13	Fenomeno di delaminazione/buckling nel campioni depositati a 40 Pa con e senza lo strato colonnare di adesione. . . . .	94
4.14	Spettri XRD dei campioni trattati termicamente. . . . .	95
4.15	Curva di riferimento della pressione e della temperatura del forno. . . . .	97
4.16	Curve della pressione e della temperatura del trattamento a 650°C. . . . .	98
4.17	Spettroscopia Raman del campione depositato a 40 Pa e trattato termicamente a 650°: si può notare l'accoppiamento perfetto con lo spettro delle fasi di Magnéli [41] riportato come confronto. . . . .	99
4.18	Immagini SEM dei campioni trattati termicamente. . . . .	100
4.19	Posizioni radiali in cui sono stati acquisiti gli spettri EDXS dei campioni dopo il processo di annealing; la parte centrale più scura indica il centro della deposizione PLD. . . . .	101
4.20	Concentrazione di ossigeno nei campioni dopo il processo di annealing. . . . .	102
4.21	Rappresentazione schematica del metodo di movimentazione e deposizione per ottenere film con elevata planarità. . . . .	104

4.22	Profilometria dei campioni depositati al variare del disassamento $d$ nelle tre condizioni di pressione (vuoto, 40 Pa e 75 Pa).	105
4.23	Immagini SEM delle deposizioni di tungsteno su substrati di importanza fusionistica; si noti come il coating di tungsteno rivesta perfettamente il substrato e non siano presenti fenomeni di delaminazione/buckling.	109
4.24	Valori di resistività dei campioni di tungsteno realizzati con la tecnica PLD e trattati termicamente; le aree in evidenza rappresentano valori di resistività di film di tungsteno in fase $\alpha$ e del tungsteno in fase $\beta$ realizzati con magnetron sputtering [48, 49].	110



## Elenco delle tabelle

4.1	Dimensione media dei grani cristallini al variare della fluensa del laser. . . . .	79
4.2	Ratei di deposizione istantanea al variare dell'energia dell'impulso laser di ablazione. . . . .	80
4.3	Dimensione media dei grani cristallini al variare della fluensa del laser. . . . .	81
4.4	Ratei di deposizione istantanea al variare della pressione di He in camera di deposizione. . . . .	89
4.5	Dimensione dei grani cristallini nei campioni a seguito del trattamento termico di annealing. . . . .	96
4.6	Valori medi e variazioni medie percentuali di spessore dei film ottenuti nelle varie condizioni di disassamento e pressione. . .	106

## Sommario

Gli obiettivi principali di questa tesi sono la produzione di film sottili compatti e nanostrutturati di tungsteno, cresciuti con la tecnica di deposizione a laser pulsata (PLD) e lo studio delle loro proprietà nell'ambito di possibili applicazioni in sistemi per la fusione nucleare a confinamento magnetico. Il lavoro di deposizione è volto a comprendere le variazioni delle proprietà dei film sottili realizzati in diverse condizioni di crescita: sono state in particolare analizzate le variazioni della morfologia e della struttura dei film in funzione dei vari parametri di deposizione, quali la fluensa del laser e le condizioni ambientali di deposizione al fine di individuare la procedura più adatta per realizzare film disordinati rappresentativi di materiali danneggiati. I film realizzati sono stati trattati termicamente per comprendere come la variazione di temperatura induca modificazioni nella struttura del materiale. Al fine di produrre campioni adatti per studi in ambito fusionistico sono stati inoltre depositati film con un'elevata planarità e su substrati di interesse, come la grafite e il tungsteno. La caratterizzazione dei campioni è stata possibile utilizzando la microscopia elettronica a scansione, la spettroscopia a diffrazione di raggi X e la spettroscopia a dispersione di raggi X; inoltre è stata indagata la possibilità di valutare la resistività elettrica dei campioni per avere una quantificazione del grado di disordine presente nella nanostruttura del materiale. Con questo lavoro di tesi è stato possibile acquisire il controllo della nanostruttura del film di tungsteno durante la fase di crescita modificando i vari parametri di deposizione e la comprensione del comportamento in temperatura, aspetti di interesse per poter realizzare futuri esperimenti volti a determinare le proprietà di ritenzione e permeazione di idrogeno, gli effetti legati all'erosione se interfacciati con un plasma e le proprietà meccaniche.

## Abstract

The main aims of this thesis are the production of thin, compact and nano-structured tungsten film grown by pulsed laser deposition technique (PLD) and the study of their properties for applications in confined nuclear fusion systems. The production part of this work has been devoted to the understanding of properties variations of thin films realized in different deposition conditions: morphology and structure variations have been analyzed as a function of various deposition parameters, such as laser fluence and ambient pressure to find procedure to obtain disordered film to simulate damage materials. The films have been annealed to understand temperature effects on material structure. Films, having high-planarity and deposited on relevant substrates, such as graphite and tungsten, have been realized for future studies in the field of nuclear fusion. Samples characterization has been carried on by means of scanning electron microscopy, x ray diffraction spectroscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy; further samples electrical resistivity has been investigated in order to quantify disordering degree in the film. The main results obtained in this thesis work is the control of growth-process and the nanoscale, by means process parameters scan, and study films thermal behavior; these are interesting aspects for realizing future experiments to determine hydrogen retention and permeation, erosion effect induced by exposure to plasma and mechanical properties.

# Capitolo 1

## Fusione nucleare

### 1.1 Introduzione

In una reazione nucleare, l'energia prodotta o consumata è espressa dalla seguente quantità detta tonalità termica della reazione:

$$W = -\Delta M_{tot}c^2$$

dove  $\Delta M = M_{\text{prod}} - M_{\text{reag}}$  è la differenza tra la massa dei prodotti e dei reagenti coinvolti nella reazione nucleare e  $c$  è la velocità della luce nel vuoto. Se la tonalità termica è positiva, nella reazione nucleare è stata prodotta energia a spese della massa dei prodotti che risulta inferiore rispetto a quella dei reagenti. Viceversa, se il valore di  $W$  è negativo, allora è necessario fornire energia affinché la reazione nucleare avvenga e la massa dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti. Per la produzione di energia con reazioni nucleari, trascurando le reazioni spontanee, è necessario far avvenire reazioni di fissione o fusione nucleare con tonalità termica positiva. Analizzando la curva dell'energia di legame per nucleone, riportata in figura 1.1 è possibile notare che i nuclei più legati sono quelli prossimi al  $^{56}\text{Fe}$ .

Per numeri di massa superiori o inferiori a 56 si osserva una minore energia di legame. È possibile ottenere energia da reazioni di fissione nucleare di nuclei con  $A > 56$  e da reazioni di fusione nucleare di nuclei con  $A < 56$ . Attualmente la produzione di energia a livello commerciale avviene tramite le

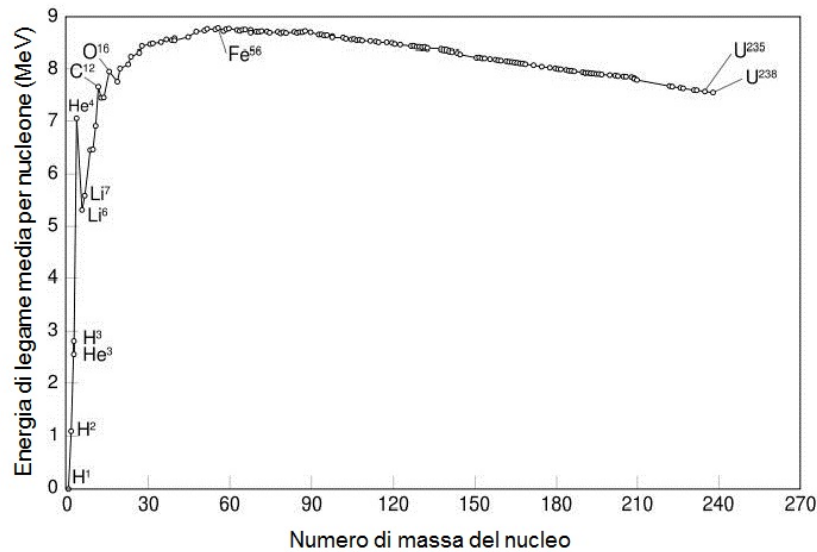


Figura 1.1: Curva dell'energia di legame per nucleone.

reazioni di fissione nucleare. Nonostante le problematiche legate alla fusione nucleare, questa rimane una strada di grande interesse. Le reazioni di fusione nucleare avvengono nelle stelle. Utilizzata come fonte per la produzione energetica terrestre presenta sia vantaggi che svantaggi. Uno dei vantaggi è rappresentato dalla reperibilità del combustibile nucleare; per le reazioni che saranno descritte nella sezione 1.2 la disponibilità di questi materiali è quasi illimitata [1]. Inoltre i prodotti di una reazione di fusione nucleare terrestre sono nuclei leggeri, non radioattivi e atossici. Gli svantaggi principali sono connessi alla competitività economica di questi impianti, necessaria per garantirne l'utilizzo da parte dei fornitori di energia elettrica e all'attivazione neutronica dei componenti strutturali dell'impianto. Tutte le reazioni di fusione nucleare devono coinvolgere due corpi che collidono tra di loro, dato che la collisione simultanea tra più di due corpi è un evento estremamente improbabile. Anche se la reazione di fusione è esotermica, è necessario che i due nuclei interagenti posseggano una energia sufficiente per consentire il superamento della barriera coulombiana generata dalle cariche dei due nuclei. La reazione di fusione nucleare può avvenire anche per effetto tunnel

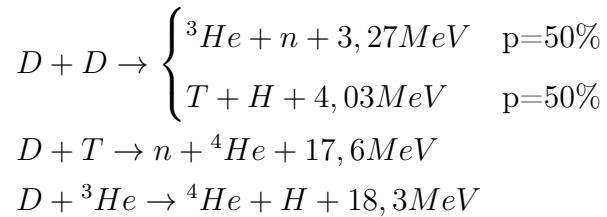
ma con una probabilità estremamente ridotta soprattutto a energie termiche basse. La probabilità di effetto tunnel aumenta all'aumentare dell'energia a seguito di un aumento della sezione d'urto per questo tipo di processo. Per poter sfruttare le reazioni di fusione nucleare è necessario portare gli atomi ad energie elevate; per ottenere questo obiettivo esistono due differenti processi:

1. **Accelerazione di ioni:** questa tecnica richiede l'utilizzo di un acceleratore ionico in grado di portare i nuclei a energie sufficienti da consentire il superamento della barriera coulombiana. Questo processo è utilizzato per la produzione di fasci neutronici veloci (sorgenti a spallazione) ma non può essere impiegato nella produzione di energia in quanto la reazione più probabile è quella di ionizzazione dei nuclei del bersaglio. Questo porterebbe a una resa energetica bassa e a un bilancio di energia sfavorevole.
2. **Plasma termonucleare:** questa strada consiste nel portare il combustibile termonucleare allo stato di plasma; le temperature raggiunte da un plasma termonucleare sono dell'ordine delle decine di keV, che corrispondono a circa  $10^7$  K. A queste temperature la probabilità di effetto *tunneling* diventa sufficientemente elevata.

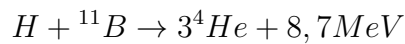
Nelle ricerche sulla fusione termonucleare a scopo energetico è stata investigata l'opzione di produrre un plasma termonucleare; risulta essenziale sviluppare sistemi di generazione e confinamento dello stesso. Per raggiungere questo obiettivo esistono due possibili metodologie per creare un plasma termonucleare: il confinamento inerziale e quello magnetico che verranno descritte in seguito

## 1.2 Reazioni di fusione nucleare

Esistono molteplici reazioni di fusione nucleare esotermiche utilizzabili in ambito energetico. Le reazioni per applicazioni energetiche coinvolgono gli isotopi dell'idrogeno; in particolare sono state considerate le seguenti reazioni:



Le sezioni d'urto di queste reazioni sono illustrate in figura 1.2. Inoltre, per applicazioni energetiche, esiste un'altra reazione di fusione nucleare ritenuta interessante di seguito riportata:



Questa reazione non presenta neutroni o nuclei radioattivi fra i prodotti della reazione e presenta reagenti non radioattivi e ben disponibili sulla Terra. Di seguito verranno descritte le peculiarità delle reazioni introdotte.

**Reazione D-D:** la reazione D-D è interessante in quanto è caratterizzata da un'elevata disponibilità di combustibile nucleare: non richiede la presenza di trizio e il deuterio è disponibile in elevate quantità (1 kg di D ogni 30 kg di acqua). Tra i prodotti della reazione sono presenti sia il trizio che i neutroni; questo induce gravi problematiche radio-protezionistiche su un ipotetico impianto che lavora con questa reazione di fusione termonucleare. Per quanto riguarda i tassi di reazione e l'energia prodotta questa reazione risulta svantaggiata rispetto alle altre.

**Reazione D-T:** attualmente questa reazione è la più promettente dal punto di vista energetico. Per utilizzare questa reazione è necessario creare artificialmente il trizio che è un prodotto radioattivo ( $T_{1/2} = 12,33 \text{ y}$ ) e di difficile stoccaggio. Tra i prodotti della reazione è presente un neutrone da 14,07 MeV che dà luogo a severe ripercussioni sia nel campo dei materiali utilizzati per la realizzazione del sistema che in ambito radio-protezionistico. Questo flusso neutronico veloce, oltre a indurre l'attivazione del materiale, danneggia in maniera severa le strutture del sistema. Allo stadio attuale della ricerca, si pensa che il metodo più efficiente per la produzione del trizio è quello di utilizzare delle opportune reazioni nucleari indotte sul litio. La disponibili-

tà di litio sulla terra è localizzata solo in alcune regione e si pensa che uno sfruttamento intensivo di questi giacimenti possa portare a danni ambientali non trascurabili.

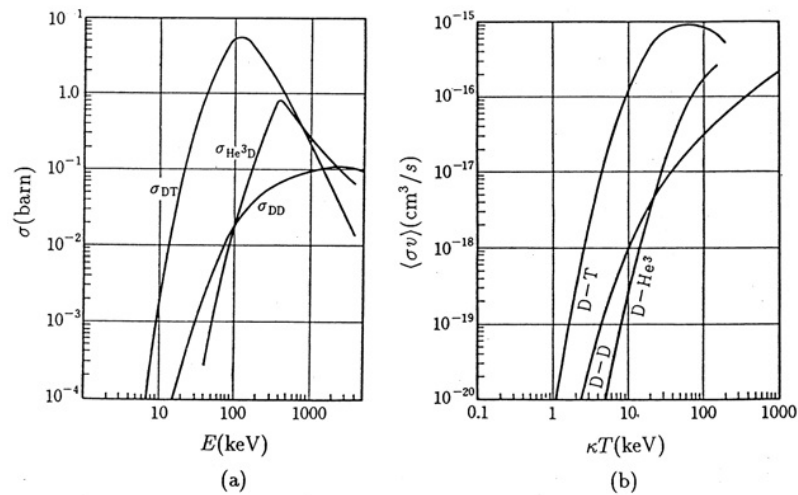


Figura 1.2: (a) Dipendenza della sezione d'urto della reazione di fusione rispetto all'energia cinetica dei nucleoni coinvolti. Si noti che  $\sigma_{DD}$  è pari alla somma delle sezioni d'urto delle reazioni D-D riportate nella sezione 1.2. (b) Dipendenza di  $\langle \sigma v \rangle$  rispetto alla temperatura ionica. Da [2].

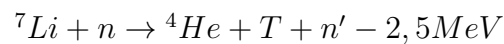
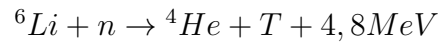
**Reazione D-<sup>3</sup>He:** questa reazione produce un'elevata quantità di energia, i reagenti e i prodotti della reazione non sono radioattivi e tra i prodotti della reazione non sono presenti neutroni. Tuttavia la concentrazione isotopica dell'<sup>3</sup>He è estremamente ridotta e la sezione d'uro della reazione è inferiore rispetto alla D-T.

**Reazione <sup>11</sup>B-H:** questa reazione non produce neutroni veloci, non presenta elementi radioattivi e i reagenti possono essere estratti in buone quantità dagli oceani. I tassi di reazione della <sup>11</sup>B-H sono estremamente ridotti aumentando le problematiche per la produzione energetica da questa fonte.

La reazione di fusione più promettente è la D-T che produce un neutrone veloce (14,07 MeV) e un nucleo di elio (3,53 MeV). Il neutrone generato dalla reazione, oltre a trasportare una quantità significativa di energia essenziale



per scopi energetici, può essere utilizzato per la produzione di trizio direttamente in reattore. La produzione di trizio con questa strategia, in un ipotetico reattore a fusione nucleare D-T, avverrebbe utilizzando un *blanket* di litio attraverso le seguenti reazioni:



Il litio naturale presenta la seguente concentrazione isotopica:

- ${}^6\text{Li}$  al 7,5%;
- ${}^7\text{Li}$  al 92,5%.

Entrambe le reazioni di produzione di trizio possono avvenire; inoltre il litio agisce da moderatore sui neutroni veloci e la sezione d'urto della prima reazione a energie più basse del neutrone incidente aumenta. La moderazione dei neutroni e le reazioni esotermiche sul  ${}^6\text{Li}$  riscaldano il termovettore consentendo la produzione di energia elettrica.

### 1.3 Bilancio energetico in un sistema a fusione

Si prenda in considerazione un plasma termonucleare di un reattore basato sulla reazione D-T costituito quindi da tre popolazioni: gli elettroni  $e^-$  e gli ioni  $T^+$  e  $D^+$ . Il tasso volumetrico di reazioni sarà esprimibile come:

$$r = n_1 n_2 \langle \sigma v \rangle_{1,2} \quad (1.1)$$

dove  $n_1$  e  $n_2$  sono rispettivamente le densità numeriche delle popolazioni di  $T^+$  e  $D^+$  e  $\langle \sigma v \rangle_{1,2}$  è definito come:

$$\langle \sigma v \rangle_{1,2} = \int v \sigma(v) f_1(\mathbf{v}_1) f_2(\mathbf{v}_2) d^3 v_1 d^3 v_2 \quad (1.2)$$

dove è stata introdotta la quantità  $v = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|$  che è pari alla velocità relativa fra una particella della popolazione 1 ed una della popolazione 2 e la quantità  $f(\mathbf{v})$  che rappresenta la distribuzione in velocità, normalizzata a 1,

delle particella della popolazione considerata. Le sezioni d'urto di reazione e di  $\langle\sigma v\rangle$  per le reazioni considerate nella sezione 1.2 sono riportate nella figura 1.2.

Moltiplicando 1.1 per la tonalità termica della reazione,  $W$ , è possibile determinare la potenza generata per unità di volume attraverso la seguente relazione:

$$S_f = W n_1 n_2 \langle\sigma v\rangle_{1,2} \quad (1.3)$$

Descrivendo il plasma attraverso il modello della magnetofluidodinamica (MHD) [3] è possibile scrivere il seguente bilancio energetico per il plasma:

$$\frac{3}{2}n \frac{dT}{dt} = -p\nabla \cdot \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{Q} + \eta|\mathbf{J}|^2 + S \quad (1.4)$$

dove  $p$  rappresenta la pressione idrodinamica del plasma quando è interpretato come singolo fluido senza distinzioni tra le popolazioni,  $\mathbf{u}$  rappresenta la velocità fluidodinamica del plasma,  $\mathbf{Q}$  rappresenta il flusso di calore nel plasma,  $\mathbf{J}$  rappresenta la densità di corrente nel plasma ed  $S$  rappresenta i termini di sorgente e pozzo di energia. Supponendo che i termini di perdita energetica per emissione radiativa siano dominanti rispetto agli altri termini di perdita energetica è possibile scrivere  $S$  come:

$$S = S_f + S_{ext} - S_r \quad (1.5)$$

dove  $S_f$  è la potenza generata per fusione,  $S_{ext}$  rappresenta le sorgenti esterne di riscaldamento del plasma e  $S_r$  il contributo di perdita energetica dovuto ai fenomeni di emissione radiativa. Si noti che il termine  $\eta|\mathbf{J}|^2$  viene spesso incluso in  $S_{ext}$ . In condizioni stazionarie e supponendo che non ci siano contributi dovuti al lavoro di espansione ( $-p\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ ) è possibile scrivere la relazione 1.4 come:

$$S_f + S_{ext} - S_r = \frac{3}{2} \frac{2n}{\tau_E} T \quad (1.6)$$

dove si è posto  $n_1 = n_2 = \frac{n}{2}$  con  $n$  pari alla densità complessiva del plasma e  $\nabla \cdot \mathbf{Q}$  è stato espresso come:

$$\nabla \cdot \mathbf{Q} \simeq \frac{3 n_i + n_e}{2 \tau_E} T = \frac{3 n}{2 \tau_E} T \quad (1.7)$$

dove  $\tau_E$  è il tempo di confinamento del plasma. La relazione 1.6 descrive il bilancio energetico del plasma nel quale non interagisce il flusso di neutroni. L'energia trasportata dai neutroni è persa dal punto di vista del plasma e va a riscaldare il termovettore in un impianto a fusione. Per evidenziare questo fenomeno è possibile sostituire nella relazione 1.6 a  $S_f$   $S_\alpha$  che identifica la potenza generata dalle sole particelle  $\alpha$  prodotte nella reazione e trasferibile al plasma termonucleare. Ricordando che la pressione del plasma è definibile come  $p = 2nT$  e sostituendo questa relazione in 1.6 posso ricavare:

$$S_\alpha + S_{ext} = S_r + \frac{3 p}{2 \tau_E} \quad (1.8)$$

Si noti che nell'LHS della relazione 1.8 sono presenti i contributi delle sorgenti energetiche mentre nell'RHS sono presenti i contributi dei pozzi energetici. Assumendo che le perdite energetiche radiative siano dominate dal fenomeno del bremsstrahlung, è possibile scrivere il termine  $S_r$  come segue:

$$S_r = S_b = c_b Z_{eff} n^2 T_e^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

dove  $Z_{eff}$  è pari al numero atomico *efficace* delle specie atomiche presenti nel plasma e  $c_b$  è una costante numerica.

### 1.3.1 Temperatura di ignizione e criterio di Lawson

Per raggiungere uno stato stazionario l'energia liberata dalle particelle cariche, generate nelle reazioni di fusione nucleare, dovrà compensare almeno le perdite energetiche per bremsstrahlung: in queste condizioni si raggiunge il cosiddetto *criterio di Lawson* in condizioni ideali. La temperatura alla quale esiste il perfetto bilanciamento tra energia persa per irraggiamento e energia prodotta viene chiamato *temperatura di ignizione ideale* ed è determinabile, partendo dalla relazione 1.6, attraverso la seguente relazione:

$$\frac{\langle \sigma v \rangle}{T_{id}^{\frac{1}{2}}} = \frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \quad (1.10)$$

dove  $K_{\alpha}$   $K_{\beta}$  sono definite attraverso le seguenti relazioni:

$$S_f = \frac{p^2}{16} \frac{\langle \sigma v \rangle}{T^2} W_{\alpha} = K_{\alpha} \frac{\langle \sigma v \rangle}{T^2} p^2$$

$$S_r = c_b Z_{eff} n^2 T_e^{\frac{1}{2}} = K_{\beta} \frac{p^2}{T^{\frac{3}{2}}}$$

Per le reazioni D-T e D-D si hanno i seguenti valori di temperatura di ignizione ideale:

- reazione D-T  $T_{id} \sim 4,4$  keV;
- reazione D-D  $T_{id} \sim 32$  keV.

È possibile osservare che la reazione D-T sia tecnicamente più realizzabile in quanto la sua  $T_{id}$  è molto minore rispetto a quella richiesta per la reazione D-D.

Si consideri ora il contributo di perdite energetiche dovuto al trasporto di calore descritto nella seguente equazione:

$$\nabla \cdot \mathbf{Q} = S_q = K_q \frac{p}{\tau_E} \quad (1.11)$$

Introducendo anche questo termine alle perdite energetiche risulta evidente che la temperatura di ignizione, per innescare le reazioni di fusione, aumenta rispetto al caso ideale analizzato in precedenza. In questo caso il plasma si autosostiene quando viene rispettata la seguente relazione:

$$S_{\alpha} \geq S_b + S_q \quad \longrightarrow \quad p\tau_E \geq p\tau_{ign} \quad (1.12)$$

Questa equazione, nota come *criterio di Lawson*, introduce un vincolo sul prodotto  $n\tau_E$  per raggiungere la condizione di ignizione. Per la reazione D-T si ha che il valore minimo di  $p\tau_{ign}$ , quando la temperatura del plasma è di 15 keV, è pari a  $p\tau_{ign} = 8,3$  atm s anche esprimibile come  $n\tau_{ign} = 2 \cdot 10^{14}$  s cm<sup>-3</sup>.

Dalla relazione 1.12 è possibile osservare che esiste un grado di libertà nella scelta di  $n$  e  $\tau_E$ : esistono infatti almeno due modalità di confinamento per applicazioni energetiche:

- **confinamento inerziale:** quando  $n$  è elevato ( $\sim 10^{24}$  particelle/cm<sup>3</sup>) e  $\tau_E$  è ridotto ( $\sim 10^{-10}$  s);
- **confinamento magnetico:** quando  $n$  è ridotto ( $\sim 10^{10}$  particelle/cm<sup>3</sup>) e  $\tau_E$  è elevato ( $\sim 10^0$  s);

In questo lavoro di tesi si farà riferimento alla configurazione di confinamento magnetico in cui si sfrutta una particolare configurazione di campo magnetico per mantenere confinato il plasma per tempi paragonabili ai secondi.

### 1.3.2 Fattore di guadagno $Q$

Nel campo delle ricerche sulla fusione nucleare è stata introdotta una grandezza che descrive il bilancio energetico del reattore e riassume le considerazioni fatte nella sezione 1.3.1. Tale grandezza, detta *fattore ingegneristico*  $Q$ , è definita come:

$$Q = \frac{\text{Potenza termica netta prodotta}}{\text{Potenza termica introdotta da fonti esterne}} = \frac{S_{out} - S_{ext}}{S_{ext}} \quad (1.13)$$

Questa grandezza permette di considerare anche il contributo legato all'immissione di energia dall'esterno, ad esempio per scaldare o mantenere in temperatura il plasma termonucleare, e può assumere valori che vanno da 0 ( $S_{out} = S_{ext}$ ) a  $+\infty$  ( $S_{ext} = 0$ ). Un grande obiettivo nella ricerca sulla fusione nucleare sarà raggiunto quando si arriverà alla condizione di  $Q = 1$ . Questa condizione implica che la potenza prodotta dal sistema è pari alla potenza esterna immessa. Risulta vantaggioso esprimere la frazione di potenza generata dalle particelle cariche prodotte dalle reazioni di fusione rispetto alla potenza totale necessaria per il riscaldamento del plasma:

$$f_\alpha = \frac{S_\alpha}{S_\alpha + S_{ext}} \quad (1.14)$$

La grandezza appena introdotta  $f_\alpha$  può assumere valori che vanno da 0 (condizione nella quale il plasma è riscaldato solo da fonti esterne) a 1 (condizione di ignizione del plasma).

Per determinare il corretto valore di  $Q$  è necessario sostituire in 1.13 gli esatti valori di  $S_{out}$  e  $S_{ext}$ . La potenza termica prodotta dal reattore,  $S_{out}$ , è determinabile considerando tre contributi:

- l'energia ceduta al blanket dai neutroni;
- la conduzione termica del plasma verso la prima parete del sistema di confinamento;
- l'energia emessa per bremsstrahlung.

Il contributo delle particelle cariche generate dalle reazioni di fusione è utilizzato in maggior parte per il riscaldamento del plasma. Nonostante i fenomeni di trasferimento di energia fra le particelle presenti in un sistema a confinamento magnetico siano molto complicati, è ragionevole assumere che l'energia delle particelle cariche generate dalle reazioni di fusione si depositi nella zona centrale del plasma. Dato che per una reazione D-T  $S_n = 4S_\alpha$  possiamo osservare che:

$$Q = \frac{4S_\alpha + S_q + S_b - S_{ext}}{S_{ext}} \quad (1.15)$$

Se si considera una situazione stazionaria in cui  $S_\alpha + S_{ext} = S_q + S_b$  allora è possibile esprimere  $Q$  attraverso la seguente relazione:

$$Q = 5 \frac{S_\alpha}{S_{ext}} = 5 \frac{p\tau_E}{(p\tau_E)_{ign} - p\tau_E} \quad (1.16)$$

dove  $(p\tau_E)_{ign}$  è il valore necessario per giungere alla condizione di ignizione ( $Q \rightarrow +\infty$ ). Combinando le relazioni 1.14 e 1.16 è possibile scrivere:

$$f_\alpha = \frac{Q}{Q + 5} \quad (1.17)$$

Gli attuali esperimenti sulla fusione nucleare a confinamento magnetico presentano ancora  $Q < 1$ ; il valore più elevato durante un esperimento basato

sulla reazione D-T è stato raggiunto con la macchina JET, *Joint European Torus*, e ha raggiunto un valore  $Q \simeq 0,7$ . Per il nuovo reattore ITER, *International Thermonuclear Experimental Reactor*, attualmente in costruzione presso il centro di ricerca di Chadarache, è previsto un fattore di guadagno  $Q = 10$  in regime impulsato e  $Q = 5$  in regime stazionario.

### 1.3.3 Fattore di guadagno ingegneristico $Q_I$

Per applicazioni energetiche è necessario considerare il bilancio fra le potenze elettriche in ingresso e in uscita. Risulta necessario definire un nuovo fattore di guadagno ingegneristico,  $Q_I$ , che consideri anche le efficienze di conversione dalla potenza termica alla potenza elettrica. Tale grandezza è definita come:

$$Q_I = \frac{\text{Potenza elettrica netta prodotta}}{\text{Potenza elettrica introdotta da fonti esterne}} = \frac{S_{out}^E - S_{in}^E}{S_{in}^E} \quad (1.18)$$

Adottando un moderatore di litio liquido è possibile assorbire la potenza generata dai neutroni. I neutroni veloci termalizzano nel litio cedendogli energia; raggiunte energie termiche i neutroni possono attivare la reazione  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  che ha una tonalità termica pari a  $W_{mod} = 4,8$  MeV. È possibile esprimere quindi la potenza elettrica generata da un reattore a fusione come:

$$S_{out}^E = \eta_{th} \left( S_n + S_{mod} + S_r + S_q + (1 - \eta_a) \frac{S_{ext}}{\eta_a \eta_e} \right) \quad (1.19)$$

dove:

- $S_{mod} = \frac{W_{mod}}{W_\alpha} S_\alpha$  è la potenza termica generata nel moderatore;
- $S_r$  è la potenza termica dovuta ai fenomeni di irraggiamento e convertita in calore utile nel termovettore;
- $S_q$  è la potenza termica di conduzione dal plasma verso la prima parete;
- $(1 - \eta_a) \frac{S_{ext}}{\eta_a \eta_e}$  è la potenza termica introdotta dall'esterno e riflessa dal plasma che può essere assorbita dal termovettore.

I rendimenti presenti nella relazione 1.19 hanno i seguenti significati e valori per un sistema di confinamento magnetico:

- $\eta_{th}$  rappresenta il rendimento del ciclo termodinamico ( $\eta_{th} \sim 0,3-0,4$ );
- $\eta_e$  rappresenta il rendimento di conversione da energia elettrica a energia termica ( $\eta_e \sim 0,6$ );
- $\eta_a$  rappresenta il rendimento di assorbimento di energia termica da parte del plasma ( $\eta_a \sim 0,8$ ).

È quindi possibile legare le grandezze  $Q$  e  $Q_I$  come segue:

$$Q = \frac{W_f}{W_f + W_{mod}} = \frac{Q_I + 1 - \eta_{th}\eta_e}{\eta_{th}\eta_e\eta_a} \quad (1.20)$$

Considerando i valori tipici dei rendimenti, espressi precedentemente, per un sistema a confinamento magnetico è possibile riscrivere 1.20 come  $Q \simeq 5,1(Q_I + 0,8)$ . A titolo di esempio per  $Q = 10$ , condizione che si dovrebbe ottenere con ITER, si dovrebbe ottenere un valore  $Q_I = 1,2$ . Per rendere competitivi dal punto di vista economico impianti di produzione di energia elettrica basati sulla fusione termonucleare a confinamento magnetico è necessario raggiungere  $Q \simeq 55$  per avere  $Q_I \simeq 10$ .

## 1.4 Metodi di confinamento di un plasma termonucleare

Uno dei maggiori problemi nella ricerca sulla fusione nucleare controllata è rappresentato dalla creazione e dal confinamento del plasma nelle condizioni necessarie per la produzione energetica. È infatti necessario scaldare il plasma fino alla temperatura di ignizione e mantenerlo confinato per un tempo tale da soddisfare il criterio di Lawson. Nei plasmi termonucleari astrofici il confinamento è di tipo gravitazionale: la forza di gravità equilibra la pressione del plasma e si ottengono sistemi stabili per  $10^9$  anni. Un tale sistema di confinamento non è ovviamente realizzabile sulla terra ed è quindi necessario



studiare vie alternative.

Il problema del confinamento è complesso in quanto il plasma è uno stato della materia in cui si possono sviluppare molti fenomeni di instabilità che possono portare al collasso del plasma prima che sia raggiunta la condizione di ignizione. Non è possibile realizzare il confinamento del plasma utilizzando solo pareti solide a causa dell'elevate temperature richieste dal criterio di Lawson e degli elevati carichi termici a cui sarebbero sottoposte. Un contatto diretto delle pareti con il plasma, oltre che a generare il danneggiamento delle pareti stesse, porterebbe all'iniezione di impurezze nel plasma che, per via dei fenomeni di irraggiamento descritti nella sezione 1.3, si raffredderebbe allontanandosi dalla temperatura necessaria per l'ignizione. Come ricordato nella sezione 1.3.1 esistono due tecniche di confinamento: il *confinamento inerziale* e il *confinamento magnetico*.

Nel confinamento inerziale l'obiettivo è quello di raggiungere densità di plasma elevate in un tempo inferiore rispetto al tempo caratteristico di espansione del plasma ( $\leq 10^{-9}$  s); con queste modalità è possibile ottenere l'ignizione del plasma prima della sua espansione. Opportunamente riscaldato questo è funzionamento che si trova anche negli ordigni termonucleari. Negli esperimenti di fusione a confinamento inerziale vengono focalizzati, su un pellet sferico di combustibile nucleare, un opportuno numero di fasci laser (o di particelle a elevata energia).

Nel confinamento magnetico si confina il plasma attraverso l'iterazione delle particelle cariche del plasma stesso con campi magnetici opportunamente dimensionati. Con questa tecnica si prevedono tempi di confinamento paragonabili ai secondi. Le configurazioni di campo magnetico possono essere suddivise in due categorie: sistemi aperti e sistemi chiusi a geometria toroidale. Nella seconda categoria, riportata nella figura 1.3, la configurazione a tokamak, di cui verranno descritte le principali caratteristiche in 1.5, ha acquisito una notevole importanza nelle ricerche sulla fusione termonucleare controllata a confinamento magnetico.

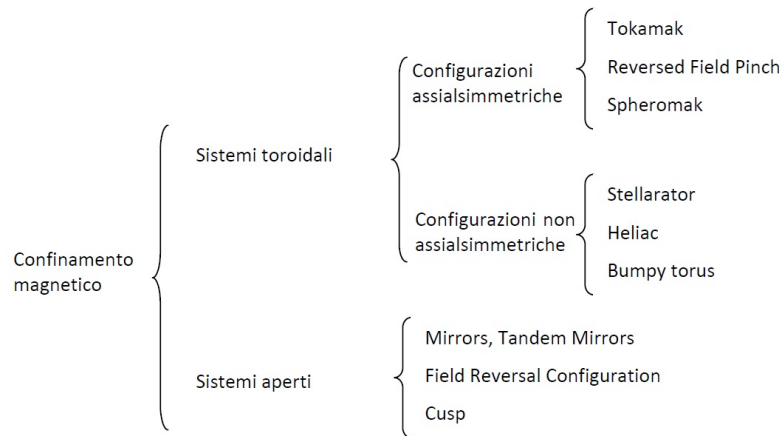


Figura 1.3: Possibili configurazioni di confinamento in un plasma termonucleare.

## 1.5 Impianto a fusione nucleare

### 1.5.1 Isola Nucleare

L'isola nucleare di un impianto a fusione identifica la zona in cui avvengono le reazioni e dove quindi è confinato il plasma termonucleare. Nel confinamento magnetico il plasma viene confinato in una precisa regione dello spazio per tempi paragonabili ai secondi grazie ad una adeguata configurazione di campi magnetici. Esempi di reattori a confinamento magnetico includono i *tokamak*, le *bottiglie magnetiche* e gli *stellarator*. Il reattore sperimentale ITER sarà realizzato nella configurazione tokamak e risulta quindi necessario approfondire questa tipologia di reattore. Il tokamak è un sistema toroidale assialsimmetrico che sfrutta un campo magnetico toroidale per confinare il plasma. Il solo campo toroidale non è sufficiente a garantire l'instaurarsi di una condizione di equilibrio per il plasma. Risulta necessaria l'introduzione di un campo di tipo poloidale e nei tokamak questo campo è generato attraverso una corrente che scorre all'interno del plasma. La generazione di questa corrente avviene sfruttando il cosiddetto *effetto trasformatore*: il plasma viene concatenato con il flusso prodotto da un avvolgimento primario

sul trasformatore. La variazione di tale flusso induce una corrente nel plasma che funge da circuito secondario per il trasformatore. Per questa motivazione il tokamak deve operare in regime impulsato. La configurazione dei campi magnetici all'interno di un tokamak è illustrata in figura 1.4.

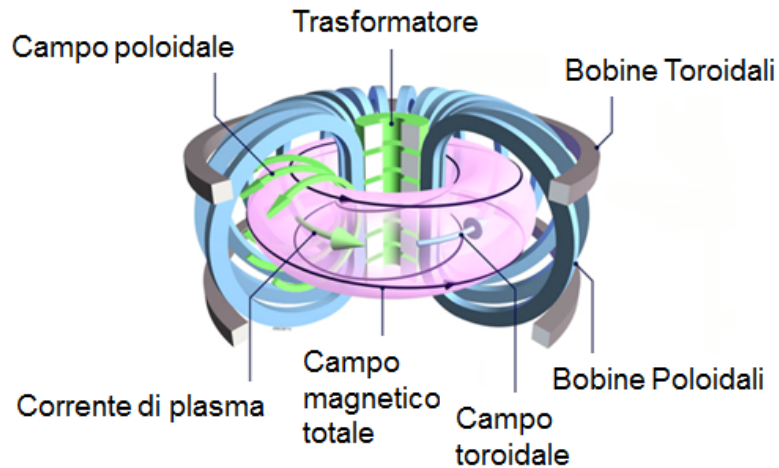


Figura 1.4: Schema dei principali campi magnetici presenti in un tokamak.

Per raggiungere la temperatura richiesta per l'ignizione del combustibile nucleare è necessario far uso di diversi sistemi di riscaldamento in quanto il solo effetto Joule, dovuto alla corrente nel plasma, non è sufficiente a garantire il raggiungimento della condizione di plasma termionucleare. A tale scopo sono state sviluppate due metodologie di riscaldamento:

- assorbimento non collisionale di onde elettromagnetiche a radiofrequenza;
- iniezione nel plasma di atomi neutri (delle stesse specie presenti nel plasma) ad elevate velocità, i quali interagiscono per scambio di carica con gli ioni presenti nel plasma.

La sezione semplificata di un tokamak è rappresentata in figura 1.5.

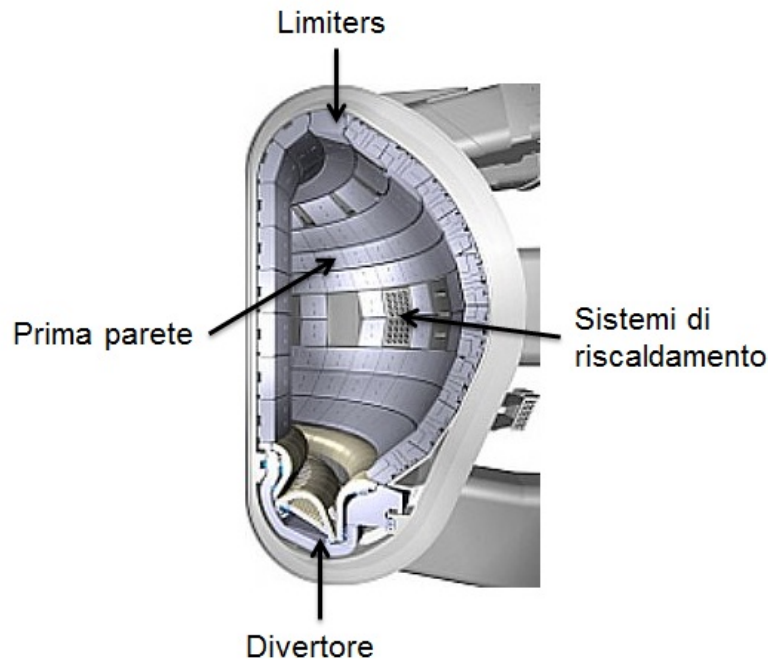


Figura 1.5: Sezione semplificata di un tokamak.

Possiamo notare la zona del *divertore*, dei *limiters*, della prima parete e dei sistemi di riscaldamento del plasma. La prima parete di un sistema a fusione nucleare, come verrà descritto con maggiore dettaglio nel capitolo 2, è un sistema che si interfaccia direttamente al plasma termonucleare e che quindi è soggetta a condizioni ambientali estreme. È necessario porre molta attenzione sulla progettazione e la realizzazione di tale sistema per evitare un suo eccessivo danneggiamento che può portare allo spegnimento del plasma termonucleare.

Il plasma termonucleare viene confinato all'interno di superfici magnetiche chiuse, la cui forma è determinata dalla configurazione dei campi magnetici utilizzati. L'ultima superficie magnetica chiusa, detta *Last Closed Flux Surface* (LCFS), risulta determinante nell'analisi dei fenomeni d'iterazione fra il plasma ed i materiali utilizzati per il confinamento. La forma e la posizione della LCFS vengono controllate attraverso opportuni sistemi: i *limiters* e il *divertore*. Questi dispositivi, oltre a influenzare la qualità di confinamento

del plasma, consentono anche un controllo delle interazioni fra le particelle del plasma e la prima parete del sistema di confinamento.

La prima soluzione, rappresentata dai *limiters*, consiste nell'inserimento di un anello di materiale nella camera di confinamento posto a diretto contatto con il plasma. In questo modo è possibile concentrare le interazioni fra il plasma e la parete su questo dispositivo che può essere sostituito quando necessario.

Il divertore di un tokamak rappresenta un dispositivo recentemente sviluppato con prestazioni migliori rispetto al limiter. Una opportuna forma dei campi magnetici presenti all'interno del reattore consente di concentrare le interazioni fra plasma e pareti su una superficie di ridotte dimensioni, detta *piastra* del divertore. La piastra del divertore può essere realizzata con materiali adatti a sopportare elevati carichi termici senza la necessità di realizzare l'intera prima parete di questo materiale. In alcuni impianti sperimentali è stato realizzato il divertore con un materiale ad elevato numero atomico, quale ad esempio il tungsteno, e la prima parete con un materiale a basso numero atomico, quale ad esempio il carbonio. Inoltre le piastre del divertore sono poste ad una certa distanza dal plasma termonucleare vicino ai sistemi di pompaggio della camera a vuoto. Questo consente di ridurre gli effetti di inquinamento del plasma dovuti in particolare, in questa configurazione, all'erosione delle piastre del divertore [4]. Nel caso dei limiters, a causa della loro vicinanza con il plasma termonucleare, gli effetti di inquinamento sono più evidenti e accentuati.

La generazione di campi magnetici necessari per il confinamento è garantita utilizzando magneti superconduttori collocati esternamente alla camera a vuoto del reattore. Lo sviluppo e il funzionamento di questi sistemi è molto complesso: infatti esistono sistemi di confinamento magnetico molto interessanti per quanto riguarda la stabilità del plasma raggiungibile teoricamente ma che sono incappati in alcuni insuccessi a causa di problematiche di generazione del campo magnetico di confinamento (un esempio di ciò è rappresentato dai cosiddetti *spheromak*).

All'interno di un reattore a fusione sono presenti innumerevoli dispositivi

diagnostici e di controllo delle proprietà del plasma termonucleare che devono sopportare le condizioni estreme presenti nella macchina e garantire il funzionamento nominale. Le diagnostiche di plasma costituiscono uno dei punti principali della ricerca sulla fusione nucleare controllata.

### 1.5.2 Sistemi secondari

In figura 1.6 è rappresentato lo schema semplificato di un impianto a fusione nucleare basato sulla reazione D-T: è possibile notare l'estrema complessità di un tale impianto.

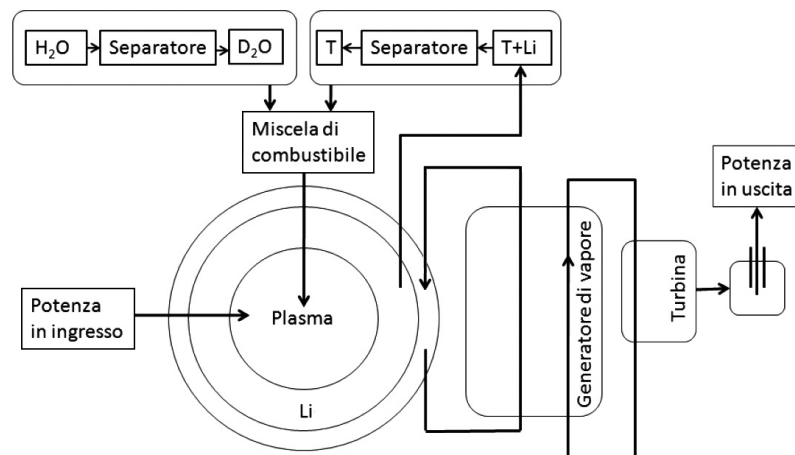


Figura 1.6: Schema semplificato di un impianto a fusione nucleare basato sulla reazione D-T. Si possono osservare tutti gli stadi necessari al rifornimento di combustibile al reattore e per la produzione di energia elettrica. Questo schema si adatta sia a reattori a fusione a confinamento magnetico che a confinamento inerziale.

Attorno al reattore a fusione viene collocato il mantello termovettore per il quale sono state proposte diverse soluzioni come ad esempio il litio liquido o l'elio. Nel mantello sarà anche presente un *breeder* di litio per la generazione di trizio. Tale isotopo dovrà essere separato mediante opportuni sistemi. Nel termovettore e nel breeder sarà anche depositata buona parte dell'energia

dei neutroni veloci generati dalla reazione di fusione. Per questo motivo è presente un generatore di vapore che consente di raffreddare il termovettore presente nel circuito primario e riscaldare quello presente nel circuito secondario dal quale sarà possibile generare potenza elettrica attraverso una turbina e un trasformatore.

## Capitolo 2

# Materiali di prima parete nei sistemi a confinamento magnetico

### 2.1 Introduzione

I plasmi termonucleari richiedono l'uso di un sistema di confinamento che si deve interfacciare direttamente con il plasma, con le conseguenti interazioni tra i due stati della materia (solido e plasma). Le interazioni tra il plasma e le pareti solide di confinamento, indicate con PSI (*Plasma Surface Interaction*), hanno ripercussioni importanti sia sul plasma che sul materiale che costituisce la prima parete (ossia la superficie solida direttamente affacciata con il plasma). Lo sviluppo tecnologicamente fattibile di un reattore a fusione nucleare deve tenere conto di queste interazioni; ad esempio la scelta di un materiale non adatto per le condizioni di prima parete può portare all'insostenibilità dell'intero sistema. All'interfaccia tra i due sistemi si forma spontaneamente un sottile strato di carica detto *sheath di Debye*. La presenza dello strato di Debye ha conseguenze importanti sul flusso di particelle e sul flusso di energia dal plasma alla parete e crea un legame indissolubile tra la parete e le proprietà del plasma [4]. L'utilizzo di campi magnetici per confinare il plasma consente la riduzione degli effetti di interazione tra plasma e parete ma non consente di eliminarli del tutto. Inoltre la prima parete rappresenta la prima



barriera di contenimento di vari aspetti quali ad esempio i carichi termici, il combustibile, la radioprotezione, etc. Risulta quindi necessario comprendere e controllare le conseguenze di questi fenomeni con riferimento alle proprietà del plasma e alla selezione dei materiali di prima parete. Questo secondo aspetto rappresenta il contesto di maggiore interesse relativamente allo sviluppo di questo lavoro di tesi. Per questo motivo nella sezione 2.2 verranno descritti i principali fenomeni di danneggiamento dei materiali di prima parete indotti dal plasma termonucleare; nella sezione 2.3 verranno presentate le possibili scelte di materiali che sono stati utilizzati o che si pensa di utilizzare in sistemi di ricerca sulla fusione termonucleare a confinamento magnetico; nella sezione 2.4 verranno presentati i progetti di prima parete per ITER e DEMO, il progetto *ITER-like-wall* in corso di sviluppo sul tokamak JET e alcune soluzioni di nuova concezione basate sullo sviluppo e utilizzo di film sottili. Nella sezione 2.5 verranno illustrate alcune delle principali tematiche che caratterizzano l'utilizzo del tungsteno, materiale oggetto della presente tesi, in applicazioni di prima parete e/o barrier:

- i. le problematiche legate alla ritenzione degli isotopi dell'idrogeno nel tungsteno danneggiato (sezione 2.5.1);
- ii. gli studi sul danneggiamento del tungsteno con ioni pesanti e neutroni e la conseguente variazione delle proprietà di ritenzione e permeazione (sezione 2.5.1);
- iii. gli effetti della temperatura sulla ritenzione di idrogeno nelle pareti e sulla presenza di difetti nel tungsteno (sezione 2.5.2).

Infine nella sezione 2.6 verranno messi in luce gli obiettivi di questo lavoro di tesi.

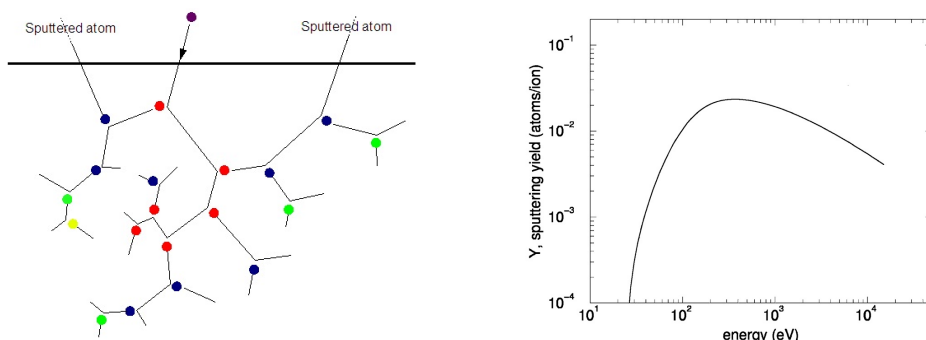
## 2.2 Fenomeni di danneggiamento dei materiali di prima parete

L'interazione tra il plasma termonucleare e la parete porta ai seguenti fenomeni di danneggiamento di quest'ultima:

1. erosione da fenomeni di *sputtering* fisico e chimico;
2. danneggiamento indotto da fluenza neutronica e ionica;
3. carichi termici elevati che portano alla fusione del materiale;

1. Nel processo di *sputtering* le particelle ad elevata energia presenti nel plasma che colpiscono la superficie solida della prima parete possono causare il distacco di atomi dal reticolo cristallino del materiale. Con l'aumento della fluenza di particelle interagenti con la superficie solida il fenomeno di *sputtering* ne causa l'erosione e quindi il danneggiamento. Gli atomi che hanno subito *sputtering* vengono a trovarsi nel plasma e possono andare incontro a fenomeni di ionizzazione. Il materiale che costituisce la prima parete non coincide con le specie presenti nel plasma; il fenomeno di *sputtering* porta quindi all'immissione nel plasma di contaminanti che ne causano l'inquinamento e la diluizione. Il fenomeno più rilevante è lo *sputtering fisico* per il quale non esistono tecniche in grado di eliminarlo. Questo fenomeno presenta un'energia di soglia, un punto di massima resa di *sputtering* a cui segue una decrescita all'aumentare dell'energia delle particelle incidenti. Questo calo è dovuto all'instaurarsi di fenomeni di collisioni a cascata all'interno del materiale che causano un aumento della profondità di penetrazione della particella incidente e la conseguente riduzione della resa di *sputtering*. In figura 2.1(a) è schematizzato un tipico processo di collisione a cascata con *sputtering* associato; in figura 2.1(b) è rappresentato in maniera qualitativa il tasso di *sputtering* fisico in funzione dell'energia della particella incidente.

Lo *sputtering chimico* è dovuto alla possibile reattività chimica tra il gas *sputterante* e il materiale eroso e dipende debolmente dall'energia della particella incidente. In questo fenomeno il bombardamento ionico del materiale



(a) Illustrazione schematica del fenomeno di sputtering e di collisione a cascata (dpa). (b) Tasso di sputtering del B in funzione dell'energia della particella di H incidente [10].

Figura 2.1: Fenomeno di sputtering.

favorisce la rottura dei legami chimici del materiale di prima parete e l'instaurarsi di reazioni chimiche che portano alla formazione e all'emissione di composti volatili: ad esempio un plasma di deuterio è in grado di indebolire i legami chimici del carbonio favorendo la formazione di particolato che immesso nel plasma ne inquina le proprietà. Un ulteriore esempio di questo fenomeno è rappresentato dal bombardamento con idrogeno, carbonio e ossigeno di vari metalli che incorrono così nella formazione di ossidi, carburi e nitruri.

2. In un sistema a fusione termonucleare a confinamento magnetico, basato sulla reazione D-T, sono presenti flussi neutronici dell'ordine dei  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  con neutroni da circa 14 MeV. Il conseguente danneggiamento da flusso neutronico contribuisce alle seguenti problematiche:

- riduzione della conducibilità termica del materiale a seguito della distruzione del reticolo cristallino (formazione di difetti);
- instaurazione di fenomeni di *swelling* con conseguente formazione di vuoti e bolle nel materiale;
- peggioramento delle proprietà meccaniche del materiale come ad esem-

pio l'aumento della temperatura di transizione tra la fase duttile e quella fragile del materiale (DBTT, *Ductile-brittle transition temperature*);

- trasmutazione degli elementi presenti nella prima parete per attivazione neutronica con conseguente attivazione del materiale e modificazione della sua composizione elementare e delle sue proprietà ad essa associate.

Nelle future macchine a fusione termonucleare a confinamento magnetico di avvicinamento a reattori a fusione commerciali, come ad esempio ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), sono previsti danneggiamenti dell'ordine di 1 dpa nella prima parete e di circa 0,7 dpa nella zona del divertore. Per i futuri reattori commerciali basati sulla fusione termonucleare a confinamento magnetico (DEMO) i danneggiamenti previsti sono dell'ordine delle decine di dpa.

3. Il comportamento di materiali sottoposti a carichi termici elevati presenta diverse caratteristiche dipendenti dal materiale considerato.

I metalli, all'incremento del carico termico e fino a valori sufficientemente elevati, vanno incontro a una prima fase di fusione omogenea seguita da una fusione esplosiva che comporta l'immissione nella camera di confinamento del tokamak di materiale fuso. Incrementando ulteriormente il carico termico i metalli vanno incontro a fenomeni di ebollizione. I non-metalli, come ad esempio il carbonio, si comportano in maniera del tutto differente: per carichi termici inferiori ad un dato valore di soglia sublimano mentre per carichi superiori si va incontro al fenomeno della cosiddetta distruzione per infragilimento (*brittle destruction*), con emissione di particolato di dimensioni millimetriche. I carichi termici in una macchina a fusione a confinamento magnetico sono estremamente elevati. In condizioni stazionarie essi possono raggiungere l'ordine dei  $10 \text{ MW m}^{-2}$ . Tuttavia in caso di fenomeni transienti come l'instaurarsi nel plasma di ELMs (*Edge Localized Modes*) o *disruptions* i carichi termici che deve sopportare la prima parete sono nell'ordine dei

$10 \text{ GW m}^{-2}$  per periodi di tempo dell'ordine dei ms che possono portare a temperature superficiali maggiori di 6000 K, superiori alla temperatura di ebollizione di qualunque materiale. Inoltre le macchine a confinamento magnetico funzionano in regime impulsato e risulta necessario quindi considerare il carico a fatica a seguito dei cicli termici che il componente deve sopportare durante la propria vita utile.

Tutte queste problematiche limitano le scelte di possibili materiali di prima parete; nella sezione seguente verranno illustrate le possibili scelte di materiali che è possibile utilizzare per applicazioni di prima parete: si illustreranno sia i loro pregi che i loro difetti.

## 2.3 Materiali di prima parete

L'interazione tra il plasma e la prima parete porta a conseguenze sia sulla qualità del plasma confinato sia sulla durata dei componenti della prima parete; in questa sezione si farà particolare riferimento agli aspetti legati al secondo punto precedentemente citato.

Per studiare questi fenomeni sono state condotte diverse analisi sperimentali, numeriche e teoriche molte delle quali riassunte in [7]. Le principali problematiche legate a questi fenomeni sono:

- tempo di vita dei componenti di prima parete;
- erosione dei materiali di prima parete e conseguente generazione di particolato e inquinamento del plasma;
- ritenzione e permeazione di trizio.

Durante la ricerca sulla fusione nucleare controllata per confinamento magnetico sono stati analizzati diversi materiali candidati per l'utilizzo in prima parete. Da questo punto di vista i materiali possono essere utilmente classificati in due categorie:

- materiali a basso numero atomico  $Z$  (in particolare berilio e carbonio) adottati con l'obiettivo primario di avere impurità nel plasma a basso numero atomico (2.3.1);
- materiali a elevato numero atomico  $Z$  (in particolare molibdeno e tungsteno) adottati con l'obiettivo primario di avere una resa di sputtering molto bassa (2.3.2).

Per ricercare materiali con proprietà innovative e migliori rispetto al materiale *bulk* è stata anche intrapresa la strada di depositare, con opportune tecniche, dei rivestimenti sottili con spessori compresi fra i  $\mu\text{m}$  e i  $\text{mm}$ , di un dato materiale su un substrato di natura differente. Questo consente di poter controllare le proprietà superficiali del materiale senza intaccare le proprietà del materiale bulk scelto sulla base di esigenze differenti. Il materiale così depositato con spessori micrometrici può presentare proprietà molto differenti rispetto al materiale bulk. La modifica delle proprietà superficiali porta oltre che a notevoli vantaggi anche a notevoli problematiche alcune delle quali verranno brevemente descritte nella sezione 2.4.3.

### 2.3.1 Materiali di prima parete a basso numero atomico

Negli ultimi 30 anni di ricerca i sistemi di confinamento hanno operato in condizioni di plasma e di campi magnetici relativamente moderati se confrontati con i requisiti operativi associati all'obiettivo finale di realizzare un reattore a fusione. Queste macchine hanno adottato come materiali di prima parete principalmente elementi a basso numero atomico, così da poter garantire un buon confinamento del plasma riducendo le perdite per irraggiamento. Questa scelta è stata adottata alla luce dei risultati poco soddisfacenti ottenuti in precedenti dispositivi, realizzati nei primi anni di ricerche sulla fusione a confinamento magnetico, che utilizzavano come materiali di prima parete elementi ad elevato  $Z$ : alcuni esempi di queste macchine sono *Princeton Large Torus* (PLT), *Japan Torus* (JT-60) e *Tokamak de Fontenay-aux-Roses* (TFR) che hanno evidenziato notevoli limitazioni sul controllo del plasma

generato legate soprattutto alle perdite energetiche per bremsstrahlung. Utilizzando carbonio-grafite è stato possibile migliorare notevolmente la qualità del confinamento magnetico del plasma e di sviluppare in modo determinante le conoscenze legate alla fisica del confinamento di plasmi termonucleari. Attualmente l'uso di materiali leggeri in prima parete è ancora spesso essenziale per avere un confinamento controllabile del plasma in molti tokamak. Tuttavia si ritiene che sarà necessario sostituire questi materiali, per diversi motivi. La preoccupazione principale è connessa alla loro elevata resa di sputtering anche in condizione di bassa temperatura di plasma alle pareti e quindi di energia media bassa di impatto delle particelle sulla parete. Questa peculiarità dei materiali a basso  $Z$  porta a una rapida erosione degli stessi e quindi a una riduzione drastica della loro vita utile (manutenzioni frequenti dell'impianto). Le manutenzioni della prima parete di un sistema a confinamento magnetico per plasmi costituiscono operazioni ingegneristicamente molto complesse [5, 7, 9]. Oltre ad avere un effetto deleterio sulla vita utile del componente, l'erosione porta al fenomeno della ri-deposizione del materiale precedentemente distaccato. Questi depositi possono contenere elevate quantità di trizio incorporato a seguito del fenomeno della co-deposizione e sono meccanicamente poco stabili. Il loro distaccamento produce polveri che vanno ad inquinare il plasma e provocano problemi radio-protezionistici nell'impianto in quanto contengono trizio.

L'utilizzo di materiali a basso  $Z$ , come il carbonio, in un futuro reattore a fusione sarà possibile solo se verranno sviluppati sistemi adeguati per inibire la ri-deposizione del materiale eroso e per sostituire in maniere ingegneristicamente fattibile i componenti della prima parete.

Nella seguente parte di questa sezione verranno descritti i due elementi a basso numero atomico più importanti per applicazioni fusionistiche: il carbonio e il berillio .

## Carbonio

Il carbonio ha numero atomico  $Z = 6$ , ha una bassa pressione di vapore, presenta un ottimo comportamento ad elevate temperature ed è disponibile in grandi quantità e in elevata purezza a costi relativamente contenuti. In particolare il carbonio sublima a 3915 K e in forma di grafite di grado nucleare presenta una conducibilità termica di  $165 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Diversi sistemi di confinamento hanno utilizzato questo materiale negli impieghi di prima parete; alcuni esempi sono *Axially Symmetric Divertor EXperiment* (ASDEX), il tokamak sperimentale sovietico TM-3 e *Joint European Torus* (JET).

I materiali a base di carbonio utilizzati nelle ricerche di fusione nucleare sono:

- la grafite di grado nucleare;
- materiali compositi, come ad esempio le fibre di carbonio composite (CFC).

Le CFC sono costituite da carbonio puro e presentano delle buone proprietà di tipo meccanico. La loro densità teorica è di  $2,25 \text{ g cm}^{-3}$ ; le odierne tecniche di fabbricazione consentono di raggiungere delle densità di  $1,8-1,9 \text{ g cm}^{-3}$ . Con processi opportunamente studiati possono essere raggiunte delle densità pari a  $2 \text{ g cm}^{-3}$ . Le CFC presentano delle buone proprietà meccaniche, in particolare se confrontate con quelle della grafite, e delle buone proprietà di conducibilità termica. Il loro utilizzo è limitato dal costo elevato; questo porta, in molte applicazioni, a utilizzare la grafite.

I materiali di prima parete realizzati in carbonio presentano una elevata conducibilità termica e una buona resistenza agli shock termici. Nonostante gli sviluppi tecnologici nella produzione di questi materiali non è stato possibile ridurre a livelli accettabili gli effetti di danneggiamento indotti dalla radiazione incidente. È noto che il carbonio esposto a flussi neutronici elevati peggiora la propria conducibilità termica che è una delle qualità fondamentali per cui ne è stato finora deciso l'utilizzo.

Inoltre, come accennato precedentemente, il carbonio presenta una resa di sputtering molto elevata, oltre al fatto di essere chimicamente reattivo con



l'idrogeno; questo porta un ulteriore contributo allo sputtering, il cosiddetto sputtering chimico. Un ulteriore problema legato all'utilizzo del carbonio è rappresentato dalla *brittle destruction*, descitta nella sezione 2.2. Il particolato generato da questo fenomeno, che va ad inquinare il plasma termonucleare, può provocare una caratteristica tipologia di perdita di confinamento detta *disruption*.

Quando gli isotopi dell'idrogeno presenti nel plasma termonucleare interagiscono con il carbonio esistono quattro fenomeni fondamentali che si possono verificare e portare alla ritenzione dell'idrogeno nel carbonio [11]:

- saturazione della zona di impiantazione ionica;
- co-deposizione del carbonio eroso e dell'idrogeno sulla superficie della prima parete;
- adsorbimento nelle porosità interne;
- diffusione nei bordi di grano con successivo intrappolamento.

La saturazione della zona di impiantazione ionica è presente su tutte le superfici di carbonio esposte al plasma, fatta eccezione per quelle che si trovano a temperature superiori ai 1200 K durante la scarica. Per via del limitato spessore di impiantazione questo fenomeno non ha praticamente alcun effetto sull'inventario di trizio. Lo strato di ri-deposizione invece può contenere una quantità pressoché illimitata di trizio ed è di difficile rimozione. Le tecniche attualmente utilizzate per rimuovere questo strato o richiedono tempi lunghi oppure lasciano delle impurità residue sulla superficie pulita. Le porosità interne del carbonio consentono di adsorbire una elevata quantità di trizio che può diffondere facilmente nel materiale generando un elevato inventario di trizio nella prima parete. Il danneggiamento da neutroni veloci prodotti dalla reazione D-T esalta questo fenomeno di adsorbimento a causa della creazione di difetti micrometrici nel materiale di prima parete [11]. La porosità della grafite e delle CFC gioca un ruolo fondamentale nella dinamica di intrappolamento dell'idrogeno. Si noti inoltre che le proprietà di ritenzione

della grafite e delle CFC sono simili. L'utilizzo del carbonio come materiale di prima parete è stato alla base di fondamentali sviluppi sulle ricerche di fusione termonucleare controllata a confinamento magnetico [12]. Tuttavia le non eccellenti proprietà descritte hanno portato il carbonio a non essere più un materiale di prima scelta per la parete di un reattore a fusione termonucleare basato sulla reazione D-T.

### Berillio

Il berillio presenta numero atomico  $Z = 4$ . Il berillio è un metallo molto raro con un'ottima conducibilità termica ( $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ma una temperatura di fusione relativamente limitata (1550 K). La bassa temperatura di fusione rappresenta una delle principali limitazioni nel suo utilizzo come materiale di prima parete: è infatti necessario limitare in via di progetto i massimi carichi termici sopportabili da una parete realizzata in questo elemento oppure è limitarne l'utilizzo a zone a carico termico sufficientemente ridotto. È interessante, come possibile materiale di prima parete, per via di alcune sue proprietà. Rimuove efficacemente, per adsorbimento chimico, le impurità di ossigeno presenti nel plasma e adsorbe, per poi rilasciare in tempi molto brevi l'idrogeno durante scariche di durata limitata [11]. Una delle problematiche più rilevanti nell'utilizzo operativo del berillio risiede nella sua elevata tossicità chimica che costringe ad utilizzare tecniche di fabbricazione opportune ed assai costose.

Per quanto riguarda l'interazione con l'idrogeno il berillio non si comporta come gli altri metalli. Infatti il berillio sottoposto all'interazione con l'idrogeno del plasma genera delle porosità che fungono da sito di adsorbimento chimico per le impurezze di ossigeno presenti nel plasma e da sito di assorbimento per l'idrogeno. L'interazione tra il berillio e l'ossigeno genera la formazione di un sottile strato di ossido di berillio con una tipica struttura a nido d'ape. L'idrogeno presenta una forte affinità con gli ossidi metallici e quindi lo strato di ossido di berillio consente un forte adsorbimento dell'idrogeno da parte della prima parete. Lo stesso processo chimico avviene anche per il berillio

eroso e ri-depositato sulla superficie della prima parete. Al termine della scarica l'idrogeno intrappolato viene desorbito dal materiale con tempi caratteristici dell'ordine delle decine di secondi; questo fenomeno permette di ridurre notevolmente l'inventario di trizio presente nelle pareti.

Il problema di ritenzione di trizio in una prima parete di berillio non è da ricercare nei meccanismi precedentemente descritti; deriva infatti dal danneggiamento neutronico. I neutroni veloci generano del trizio in siti interni al materiale per via di alcune reazioni nucleari con il berillio che con l'aumentare della fluenza neutronica verrà accumulato sempre in maggiori quantità. Sono stati calcolati inventari di trizio sull'ordine dei kg dopo qualche anno di attività [11].

Fino ad ora questo materiale non è stato mai impiegato in sistemi di confinamento magnetico: solo recentemente è stato installato su JET all'interno del progetto *ITER-like wall* (ILW) che verrà illustrato nella sezione 2.4.2. Nonostante la mancanza di dati sperimentali, che si dovrebbero ottenere dal progetto ILW, si ritiene che il comportamento del berillio all'interno di un sistema di confinamento magnetico sia, con buona approssimazione, noto (per maggiori informazioni sulle ricerche che hanno condotto a questa affermazione si faccia riferimento a [11] e alla bibliografia in essa presente).

### 2.3.2 Materiali di prima parete ad alto numero atomico

Recentemente si è osservato un aumento di interesse nell'applicazione di materiali ad elevato numero atomico nella prima parete di sistemi di confinamento per plasmi. Diversi esperimenti hanno confermato la fattibilità di utilizzo di tali materiali: essi includono *Alcator C-Mod*, *Frascati Tokamak Upgrade* (FTU), *JET-Upgrade* e *ASDEX-Upgrade* e hanno fatto uso in modalità differenti di materiali ad elevato numero atomico nella prima parete del sistema di confinamento.

L'utilizzo di materiali ad elevato  $Z$  consente di avere i seguenti possibili vantaggi dipendenti anche dallo specifico materiale selezionato:

- basso tasso di sputtering;

- buone proprietà termomeccaniche;
- elevata temperatura di fusione.

I principali svantaggi sono rappresentati dalle perdite energetiche per fenomeni di bremsstrahlung (come discusso nella sezione 1.3) da parte delle impurezze ad elevato numero atomico introdotte nel plasma dall'inevitabile corrosione dei materiali direttamente affacciati al plasma. Analizzando la relazione 1.9, è possibile osservare che le perdite energetiche per bremsstrahlung dipendono dalla grandezza  $Z_{\text{eff}}$ . Tale grandezza, che rappresenta il *numero atomico medio* delle specie presenti nel plasma, può subire un forte incremento anche a seguito di concentrazioni estremamente basse di impurezze ad elevato numero atomico. Come ricordato nella sezione 2.3.1 questo svantaggio ha portato, nella storia recente della fusione nucleare a confinamento magnetico, ad adottare materiali di prima parete a basso numero atomico per poter raggiungere una buona qualità di confinamento del plasma. Tuttavia le limitazioni imposte dall'utilizzo di materiali a basso  $Z$  ora rendono necessario, per lo sviluppo della nuova generazione di tokamak volti alla produzione di plasmi dalle prestazioni richieste per un reattore a fusione termonucleare commerciale, ritornare ad adottare materiali ad elevato numero atomico e lo sviluppo di sistemi dedicati volti a ridurre la concentrazione di impurezze nel plasma. I materiali più interessanti da questo punto di vista e che verranno descritti nei loro pregi e difetti sono il molibdeno e il tungsteno.

### Molibdeno

Il molibdeno è un metallo refrattario con numero atomico  $Z = 42$ . Presenta le seguenti proprietà:

- una elevata temperatura di fusione (2880 K);
- una struttura cristallina cubica a corpo centrato (bcc);
- una buona conducibilità termica ( $\approx 139 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

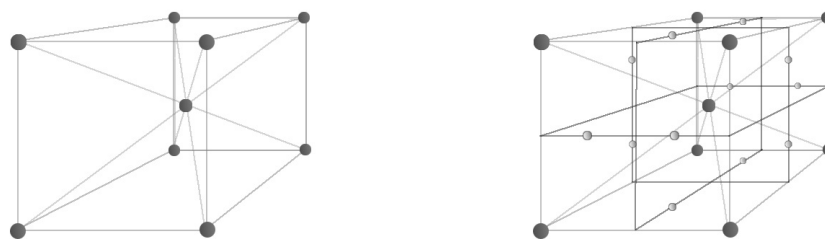
Il molibdeno è presente sulla crosta terrestre con concentrazioni si 1-2 parti per milione (*ppm*). Il molibdeno è considerato un possibile candidato per costituire la prima parete di un reattore a fusione nucleare e alcuni esperimenti fanno uso o han fatto uso di una parete completamente realizzata in molibdeno (*Alcator C-Mod* e FTU). Il molibdeno esibisce alcune proprietà interessanti come la refrattarietà e il ridotto tasso di erosione [13]. Grazie al numero atomico *intermedio* è ridotta l'intensità dei fenomeni di bremsstrahlung. Il molibdeno presenta una bassa ritenzione di idrogeno (secondo quanto osservato in [14] al di sotto dei 700 K). Grazie a recenti miglioramenti nella fabbricazione metallurgica del molibdeno è stato possibile ridurre la temperatura di transizione tra la fase duttile e la fase fragile del metallo (DBTT) a valori inferiori ai 300 K. Grazie a questa miglioria sarebbe possibile utilizzare piastre di molibdeno in condizioni di carichi termici tipici del divertore garantendo le proprietà richieste per il corretto funzionamento del dispositivo stesso.

Tuttavia il molibdeno presenta un'elevata attivazione neutronica anche a fluenze relativamente limitate; per questo motivo si pensa che il suo utilizzo in un reattore basato sulla reazione D-T sarà molto limitato.

## Tungsteno

Il materiale ad alto numero atomico più promettente per le applicazioni di prima parete è il tungsteno ( $Z = 74$ ). Il tungsteno è un metallo refrattario con temperatura di fusione di circa 3680 K con una struttura cristallina di tipo cubico a corpo centrato anche detta fase  $\alpha$ . Il tungsteno può presentare anche una fase  $\beta$  metastabile con una struttura di tipo cubico A15 [15]. Le strutture del tungsteno sono rappresentate in figura 2.2.

Questo metallo ha una bassa pressione di vapore ( $1,3 \cdot 10^{-7}$  Pa al punto di fusione), una buona conducibilità termica ( $\approx 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a temperatura ambiente e poco sensibile al variare della temperatura) ed è in grado di resistere agli attacchi chimici per via della presenza di uno strato passivante di ossido di tungsteno con elevata resistenza chimica. La DBTT del tungsteno



(a) Fase  $\alpha$  del tungsteno (bcc)

(b) Fase  $\beta$  del tungsteno (cubico A15)

Figura 2.2: Fasi cristalline del tungsteno.

è compresa tra i 420 K e i 670 K; questo rende problematico l'utilizzo di questo materiale a livello industriale alle basse temperature.

Il tungsteno presenta una resa di sputtering molto bassa se interfacciato con un plasma a bassa temperatura come quello che si può trovare nella zona del divertore se vengono adottati particolari sistemi di raffreddamento del plasma, come ad esempio il *gas puffing*. Il tungsteno esibisce una bassa ritenzione agli isotopi dell'idrogeno quando si trova nella sua fase ordinata. Per valutarne le proprietà nelle condizioni operative di interesse sono state effettuate analisi sulle proprietà di ritenzione di trizio del tungsteno sottoposto a condizioni ambientali tipiche di un sistema a fusione a confinamento magnetico [11]. Dai risultati di questi esperimenti si è concluso che, in assenza di creazione di siti trappola aggiuntivi creati dai neutroni veloci presenti nel sistema, la ritenzione di trizio in un reattore con prima parete in tungsteno sarebbe accettabile lungo l'intera vita utile. Tuttavia è necessario notare che le prove condotte non sono esaustive e necessitano di ulteriori studi [9]. Questo tema è ancora oggetto di ricerche attive e quindi esistono molti punti aperti sia nello sviluppo di modelli teorici che nella ricerca sperimentale. Oltre a queste problematiche ne esistono altre: un problema nell'utilizzo di questo metallo come materiale da prima parete è da ricercare nell'effetto che ha sul bilancio energetico del plasma e sulle sue proprietà di trasporto. Piccole concentrazioni di tungsteno danno origine a forti perdite energetiche per

bremstrahlung con conseguente raffreddamento del plasma.

Un altro svantaggio è rappresentato dalla fragilità di questo elemento al di sotto della DBTT; dal punto di vista progettuale è quindi necessario rimanere al di sopra di questo limite e impedire transizioni cicliche del materiale dalla sua fase duttile alla sua fase fragile.

Nei futuri progetti di prototipi di reattori a fusione per applicazioni energetiche si prevede di far uso di tungsteno o di opportune leghe a base di tungsteno come materiale di prima parete. Per la sua natura refrattaria e la sua bassa attivazione neutronica il tungsteno è stato proposto anche come materiale strutturale della prima parete. L'utilizzo su larga scala del tungsteno come unico materiale di prima parete richiede ulteriori analisi di compatibilità dello stesso con i vari scenari di plasma studiati per il funzionamento di un reattore a fusione basato sul confinamento magnetico.

## 2.4 Soluzioni per tokamak di nuova generazione

### 2.4.1 Progetti ITER e DEMO

Attualmente il più grande esperimento mondiale per la fusione termonucleare a confinamento magnetico è rappresentato da ITER. Il progetto di questo reattore sperimentale prevede una prima fase di funzionamento basata sull'utilizzo di plasmi di H con prima parete in berillio e un divertore costituito da due diversi tipi di materiali: CFC per le piastre di impatto del divertore e tungsteno per il duomo e il deflettore del divertore. Le componenti del divertore sono rappresentate in figura 2.3(a) mentre una sezione della camera a vuoto di ITER è illustrata in figura 2.3(b).

Le piastre del divertore sono realizzate in CFC per garantire un buon comportamento ai carichi termici e ridurre le impurezze ad elevato numero atomico nel plasma termonucleare (sezione 2.3.1). La scelta del berillio è stata fatta

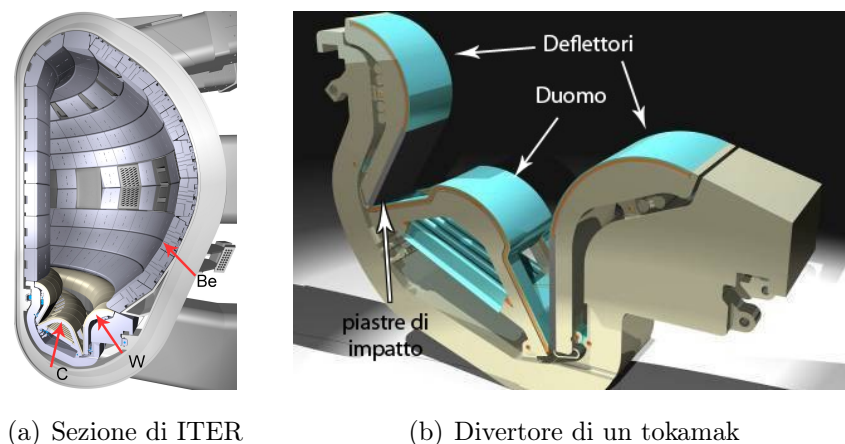


Figura 2.3: Sezione di ITER e dettaglio sul divertore [6].

in quanto questo elemento ha un numero atomico basso e non ritiene trizio (sezione 2.3.1). Nella seconda fase della vita di ITER si sperimenterà il funzionamento D-D e D-T del reattore. È stato calcolato [7] che l'utilizzo di carbonio come materiale di prima parete in un sistema "ITER-like" porterebbe in tempi estremamente brevi ad un inventario di trizio inaccettabile dal punto di vista radio-protezionistico e economico: in figura 2.4 è possibile osservare come un reattore "ITER-like" con prima parete interamente in carbonio presenterebbe un accumulo di trizio non accettabile prima di avere completato 250 scariche da 400 s; sempre nella figura è possibile osservare i benefici, dal punto di vista dell'inventario di trizio, della rimozione del carbonio.

Per questo motivo è prevista, per questa seconda fase, una modifica nei materiali utilizzati in prima parete: in particolare il divertore sarà costituito interamente da tungsteno. La scelta di sostituire le piastre del divertore in CFC in tungsteno è quindi principalmente dovuto alla necessità di poter controllare l'inventario di trizio nel reattore.

Nell'ultima fase di ITER è prevista un'ulteriore modifica: la rimozione della parete in berillio e l'installazione di una parete completamente costituita da tungsteno. Questa scelta è ancora affetta da notevoli incertezze che potranno essere sanate solo conoscendo i dati provenienti dalla sperimentazione di



ITER nelle sue precedenti configurazioni. I dati di interazione tra il plasma e la parete di tungsteno raccolti in queste fasi saranno di importanza fondamentale per lo sviluppo del primo prototipo di reattore a fusione commerciale, DEMO.

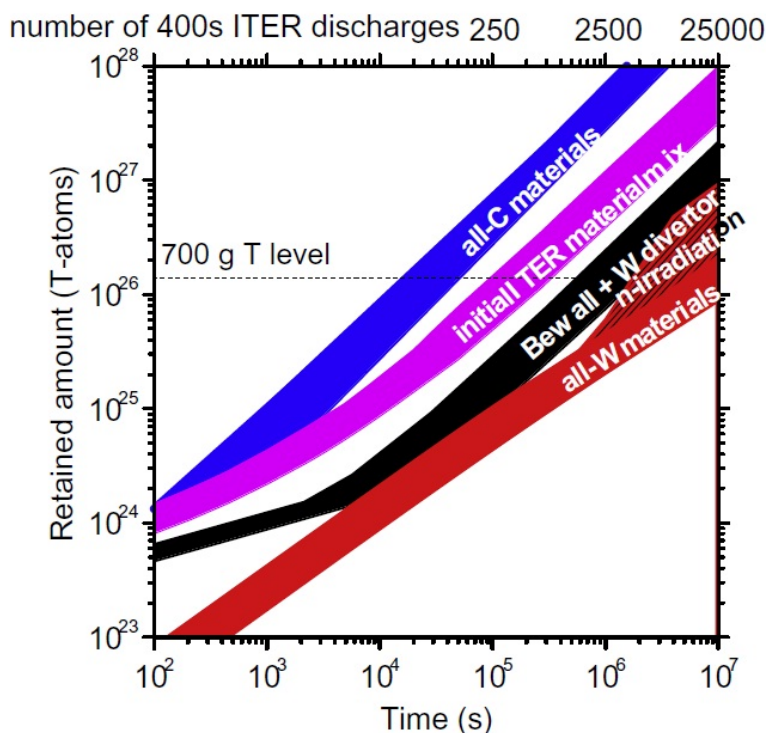


Figura 2.4: Condizioni di raggiungimento del limite imposto sull’inventario di trizio per diverse configurazioni di prima parete in un reattore “ITER-like” [7].

Le conclusioni per ora raggiunte da questi studi, ulteriormente rafforzate dal progetto *ITER-Like Wall* (ILW, sezione 2.4.2), consentono di individuare i vincoli progettuali e gli scenari di plasma possibili in ITER. In figura 2.5 [7] sono rappresentati i risultati ottenuti da questa campagna di indagine.

Si nota come sulla base delle conoscenze attuali il tungsteno rappresenti un’ottima scelta. Tuttavia per l’effettivo utilizzo di questo materiale non si dispongono ancora di dati sufficienti; in particolare non si conosce a fondo la compatibilità del tungsteno con il plasma generato da ITER [7, 8] ed è

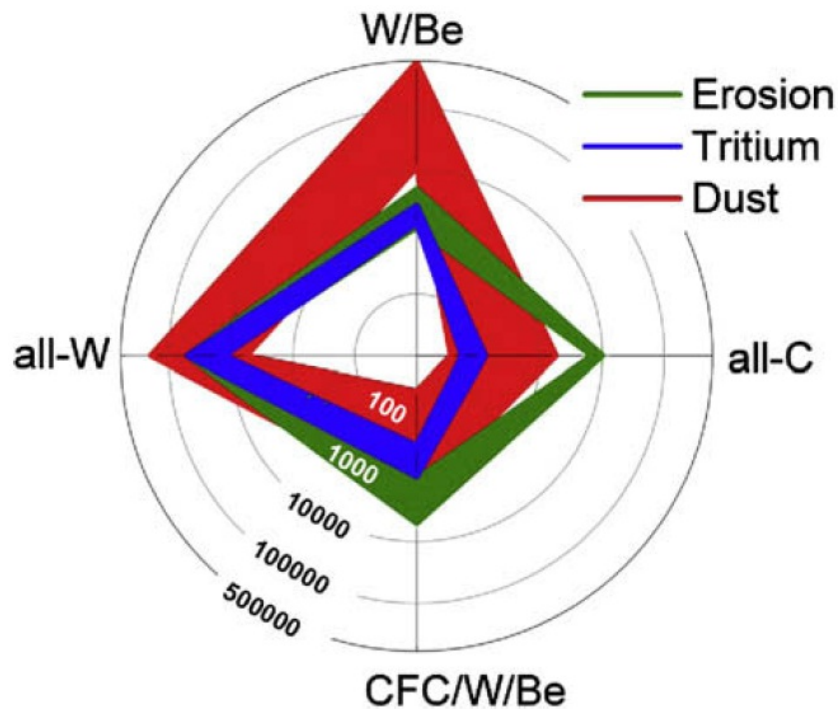


Figura 2.5: Calcolo della vita utile di ITER nelle diverse configurazioni di prima parete adottate [7].

inoltre necessario studiare dei sistemi che consentano di ridurre la quantità di impurezze di tungsteno nella zona calda del plasma. La presenza di contaminanti in concentrazioni eccessive porta ad avere condizioni di ignizioni più stringenti [9]. Molti di questi interrogativi potranno essere risolti solo attraverso analisi sperimentali in sistemi di confinamento come ad JET, in configurazione ILW (sezione 2.4.2), e ovviamente ITER che sarà in grado di avvicinare le condizioni di funzionamento di un reattore commerciale a fusione termonucleare a confinamento magnetico (DEMO). Oltre a queste sperimentazioni su tokamak saranno necessarie anche sperimentazioni in laboratorio per poter incrementare le conoscenze su questo tipo di problemi.

### 2.4.2 Il progetto ITER-*like wall* su JET

Nel corso delle ricerche sulla fusione termonucleare controllata gli ipotetici materiali utilizzati in ITER sono stati testati in modo indipendente in diversi sistemi: tokamak, simulatori di plasma, macchine che simulano un forte bombardamento ionico e elevati carichi termici, etc. Inoltre sono stati condotti esperimenti nei quali si è adottata una prima parete costituita da piastre di CFC o grafite rivestite da tungsteno o altri materiali ad elevato Z [16, 17]. Lo scopo di queste ricerche è quello di simulare la prima parete del futuro reattore ITER e quello di capire il comportamento e le proprietà dei materiali rivestiti da un film sottile nelle estreme condizioni della prima parete di un sistema termonucleare. Una prova sperimentale integrata in cui sia possibile capire la compatibilità di questi materiali è stata implementata solo di recente sul tokamak JET, grazie allo sviluppo del progetto ITER-*like wall*. In questo esperimento di avvicinamento alla configurazione di prima parete di ITER è stata rimossa la prima parete in CFC di JET ed è stata sostituita con una prima parete in berillio e un divertore in tungsteno [20]. In particolare nella camera principale si hanno le seguenti soluzioni:

- nelle zone ad elevato flusso di calore sono state installate piastrelle di CFC con un rivestimento di tungsteno;
- nelle zone a basso flusso di calore sono state utilizzati supporti di acciaio Inconel rivestiti da un film di 8 mm di berillio
- nelle zone a flusso intermedio è stata adottata la soluzione di berillio bulk posizionato su un supporto di acciaio Inconel.

Il divertore è stato realizzato interamente in tungsteno:

- nello *strike point* del divertore sono state installate piastrelle di tungsteno bulk;
- nelle altre zone le piastrelle di prima parete sono di CFC rivestite da un film di tungsteno.

In figura 2.6 è possibile osservare l'interno di JET in configurazione ILW e la posizione delle scelte sopra elencate.

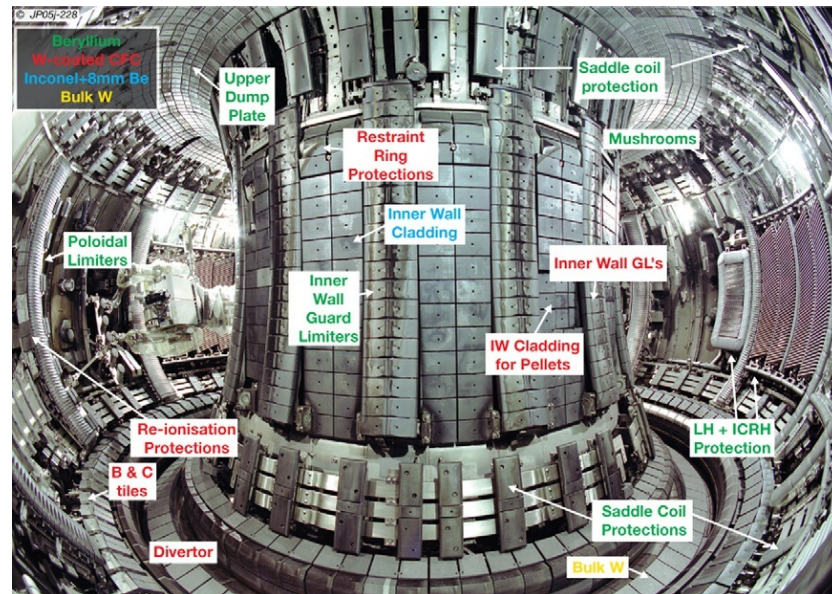


Figura 2.6: Configurazione della prima parete e del divertore di JET in configurazione ITER-like wall [21].

Gli obiettivi principali di questa ricerca, avviata nel maggio 2011 dopo alcuni anni di lavori di adeguamento della prima parete del JET, saranno di comprendere:

1. il comportamento della parete ITER-like. In particolare sarà necessario capire:
  - le dinamiche di intrappolamento del trizio e la migrazione nel sistema dei materiali erosi dalla parete;
  - il comportamento e i limiti dei materiali nel loro utilizzo per lunghi periodi di tempo;
  - i carichi termici che la prima parete dovrà sopportare sia in condizioni stazionarie che transienti;

2. gli scenari di plasma che si realizzeranno con l'utilizzo di una parete ILW;
3. la comprensione accurata di scenari fisici quali gli ELMs, le disruptions, le instabilità magnetofluidodinamiche, etc.

Dalle scelte utilizzate in questa configurazione ITER-*like* è possibile notare come siano stati utilizzati sia materiali di tipo bulk sia materiali in forma di film sottili. La tecnica utilizzata per la deposizione di questi film è stata selezionata a valle di un programma di ricerca e di sviluppo. Durante questa sperimentazione sono stati testati diversi rivestimenti di 10  $\mu\text{m}$  di tungsteno, realizzati con diverse tecniche PVD ( *Physical Vapor Deposition*) e CVD ( *Chemical Vapor Deposition*), su piastrelle di CFC. La scelta finale è ricaduta sulla tecnica del *magnetron sputtering* combinata con impiantazione ionica ( *Combined Magnetron Sputtering and Ion Implantation*, CMSII)[17]. Questi aspetti mostrano come sia diventato essenziale comprendere il comportamento, i benefici e le problematiche che una soluzione in configurazione di film sottile porta. Nella sezione 2.4.3 saranno evidenziate alcune peculiarità dell'utilizzo di questi materiali. L'importanza di questa tematica è ulteriormente confermata dal fatto che oltre al progetto JET in configurazione ITER-*like-wall* esistono altri esperimenti in cui è stata sostituita la prima parete a basso numero atomico con una ad alto numero atomico per verificare la compatibilità di questi materiali con il plasma generato in un tokamak: alcuni esempi sono FTU, TEXTOR e ASDEX-*Upgrade*. In particolare nel progetto ASDEX-*Upgrade* è stata rimossa la prima parete in CFC ed è stata sostituita con piastrelle in CFC rivestite da un film sottile in tungsteno [22] di cui ne sono state testate le proprietà e la compatibilità con il plasma.

### 2.4.3 Utilizzo di film sottili

Dalla sezione precedente risulta essenziale capire le proprietà e il comportamento di un film sottile nelle estreme condizioni della prima parete di un tokamak. Come già detto nella sezione 2.3 un film sottile presenta in genera-

le delle proprietà superficiali del tutto differenti rispetto al materiale bulk e può essere depositato su un substrato di natura differente: questo porta sia notevoli vantaggi che notevoli problematicità.

È possibile osservare che la crescita di un film sottile causa la formazione di un interfaccia tra il substrato e la deposizione sottile. La loro esistenza da luogo a conseguenze molto complesse ancora oggetto di ricerca attiva.

Un'altro problema è dato dall'adesione del film sul substrato. La scarsa adesione può dar luogo al distacco del film dal substrato. Anche lo studio delle proprietà di adesione è oggetto di ricerca attiva. I carichi termici presenti in macchine di questo tipo risultano molto elevati; quindi è vantaggioso avere un substrato con una elevata resistenza termica a questo tipo di sollecitazioni; come ricordato nella sezione 2.3.1 un ottimo candidato da questo punto di vista è rappresentato dal carbonio che tuttavia crea altri tipi di problemi; per questi motivi risulta vincente pensare di avere un bulk di carbonio rivestito da un film, ad esempio di tungsteno, così da avere delle buone proprietà di interazione con il plasma e delle buone proprietà rispetto alle sollecitazioni termiche. Un altro vantaggio nell'utilizzo di questa soluzione tecnologica è quello di poter abbattere i costi di produzione della prima parete che derivano dal costo del materiale scelto: risulta infatti possibile scegliere un bulk economicamente accessibile e con le proprietà desiderate sul quale poi depositare solo un sottile strato, dell'ordine dei  $\mu\text{m}$ -mm, del materiale che si vuole direttamente interfacciare al plasma. Come accennato nella sezione 2.4.1 la configurazione finale pensata per ITER è quella con una prima parete interamente in tungsteno. Pensare di avere delle piastrelle interamente in tungsteno rappresenterebbe un grande problema logistico visto l'elevato peso specifico del tungsteno. Avere un *coating* che ricopre un substrato con un peso inferiore rappresenta un grande vantaggio sia per il trasporto del pezzo che per la sua movimentazione nella camera da vuoto. Inoltre lo studio di questi film di tungsteno ha acquisito particolare interesse anche per quanto riguarda l'analisi delle proprietà di ritenzione e permeazione del materiale agli isotopi dell'idrogeno [16]; una linea di ricerca particolarmente attiva, anche nei laboratori dove è stata svolta questa attività di tesi, è quella dello

sviluppo di film sottili di tungsteno con particolari proprietà che svolgano il ruolo di *barrier* alla diffusione del trizio. Film con una struttura altamente disordinata presentano elevate proprietà di ritenzione e una bassissima permeazione all'idrogeno che li rende degli ottimi candidati per questo tipo di utilizzo in sistemi a fusione termonucleare controllata.

## 2.5 Comportamento del tungsteno in applicazioni di prima parete

Come illustrato nelle sezioni precedenti il tungsteno rappresenta un possibile candidato per utilizzi di prima parete in sistemi a fusione termonucleare a confinamento magnetico. Inoltre grazie alle stesse proprietà, esso risulta di interesse anche per lo sviluppo di barriere alla permeazione di idrogeno in questi sistemi. Le principali problematiche che è necessario risolvere per poterlo effettivamente utilizzare in futuri reattori commerciali sono: la ritenzione di idrogeno e la contaminazione che induce nel plasma, l'infragilimento e il comportamento dei componenti a seguito di carichi termici ciclici e di radiazioni e il limitato tempo di vita dei componenti. Questi aspetti verranno discussi nelle sezioni 2.5.1 e 2.5.2

### 2.5.1 Ritenzione di idrogeno nel tungsteno e modalità di danneggiamento del tungsteno

Come ricordato nella sezione 2.3.2 il tungsteno ordinato è molto promettente per quanto riguarda la ritenzione di idrogeno. È stato osservato [18] che l'idrogeno che può essere accumulato nel tungsteno è proporzionale alla densità di difetti del materiale. Questi difetti agiscono come siti trappola per l'idrogeno e tipicamente hanno una concentrazione minore o uguale a  $10^{-4}$  nel tungsteno in fase ordinata. L'azione del danneggiamento da radiazione (neutroni veloci e ioni) provoca un incremento di questa densità *intrinseca*. A differenza degli ioni, che producono un danneggiamento limitato alla superfi-

cie del materiale, i neutroni creano prevalentemente siti trappola all'interno del materiale, aumentando di molto le capacità di ritenzione di idrogeno nel componente.

La creazione dei siti trappola e il loro riempimento dipendono dalle condizioni operative in cui si trova il materiale sulla prima parete, in particolare la temperatura e la fluenza ionica e neutronica a cui è sottoposta.

Le trappole per l'idrogeno nel tungsteno sono di tre tipi:

- trappole intrinseche al materiale. Esse presentano una bassa energia di attivazione (0,8-1,1 eV); gli isotopi dell'idrogeno vengono intrappolati in forma atomica nelle impurità, nelle dislocazioni e nei bordi di grano presenti intrinsecamente nel materiale;
- trappole indotte dal bombardamento ionico. Esse presentano energie di attivazioni intermedie (1,3-1,5 eV); in questi siti si ha l'intrappolamento degli isotopi dell'idrogeno in forma molecolare oppure in forma atomica nelle vacanze presenti nel reticolo cristallino del materiale;
- trappole indotte dalla fluenza neutronica. Esse hanno un'elevata energia di ionizzazione (1,7-2,1 eV); queste trappole sono associate alla presenza di vuoti o bolle generati nel materiale a seguito dell'irraggiamento.

Inoltre gli ioni, oltre a generare cascate collisionali superficiali quando posseggono un'energia superiore a quella di soglia, formando le trappole a energia di attivazione intermedia precedentemente descritte, possono saturare la zona di impiantazione generando così degli sforzi interni ai materiali che portano alla formazione di cricche e bolle interne al materiale: questi difetti causano un peggioramento delle proprietà termo-meccaniche del materiale e una maggiore capacità del materiale di ritenere idrogeno.

Per quanto riguarda i difetti e le trappole generate da neutroni è necessario fare alcune precisazioni. I neutroni generati da una reazione D-T in ITER presentano un'energia 14,3 MeV e un flusso di circa  $10^{13}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> e attualmente non esistono macchine in grado di riprodurre uno scenario del genere.



Il progetto IFMIF [19], che porterà alla realizzazione di una sorgente neutronica a spallazione, permetterà di sopperire a questa mancanza e consentirà di irraggiare i materiali desiderati con fasci di neutroni veloci con energie dell'ordine delle decine di MeV.

Nonostante si siano riusciti a stimare i livelli di danneggiamento per il divertore (0,6-0,7 dpa) e per la prima parete (1 dpa) a fine vita per ITER, rimane ancora sconosciuto il legame che intercorre tra la modificazione del materiale, l'intrappolamento dell'idrogeno e il ruolo della temperatura: a titolo di esempio facciamo notare che l'aumento di temperatura provoca tre effetti totalmente differenti: il primo è il rilascio dell'idrogeno intrappolato nei siti a bassa energia di attivazione, il secondo è l'aumento della diffusività dell'idrogeno nel materiale che lo porta ad occupare i siti di intrappolamento più profondi nel bulk del materiale e il terzo è la possibile ricristallizzazione del materiale in seguito all'incremento di temperatura che verrà descritta nella sezione 2.5.2.

La comprensione del danneggiamento per irraggiamento delle pareti e del divertore di un sistema a fusione termonucleare controllata a confinamento magnetico è essenziale per capire come i componenti strutturali di ITER si comporteranno in queste condizioni e come progettare le parti di DEMO per evitare problematiche di funzionamento.

Per studiare l'intrappolamento di idrogeno e la sua saturazione nei materiali strutturali sono state condotte svariate campagne sperimentali, alcune delle quali sono riportate in Refs. [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. Il danneggiamento da neutroni viene in questi casi simulato con impiantazione di ioni nel bulk di tungsteno. Gli ioni pesanti impiegati, tungsteno [23] oppure ferro [29], vengono opportunamente accelerati e quindi impiantati nel materiale. Questo processo genera cascate collisionali simili a quelle indotte da neutroni impedendo oltretutto la modificazione chimica del tungsteno stesso.

In [23] il danneggiamento è stato simulato irraggiando con ioni tungsteno ed è possibile osservare come la ritenzione di isotopi dell'idrogeno aumenti all'aumentare dei dpa dovuti al danneggiamento del materiale. Inoltre si nota come un materiale non danneggiato presenti solo trappole a bassa energia,

caratterizzate da fenomeni di desorbimento a circa 550 K, mentre nel caso di danneggiamento le trappole a bassa energia aumentano di densità e si creano anche trappole a alta energia posizionate in zone non superficiali del materiale, con temperatura di desorbimento pari a circa 850 K.

In [27, 28, 29] è stata condotta un'interessante analisi sul diverso tipo di danneggiamento che si genera irraggiando con ioni pesanti (nella fattispecie ferro) oppure con un flusso neutronico termico ed epitermico. I campioni danneggiati e il campione di riferimento non danneggiato sono stati esposti a una sorgente di plasma. Dopo le analisi di ritenzione è stato possibile osservare che nel caso del campione non danneggiato i risultati ottenuti sono del tutto in accordo con i valori riportati in [23] e lo stesso vale per il campione irraggiato con ioni di ferro. Tuttavia è stato dimostrato come invece, a parità di dpa del materiale, il provino danneggiato da neutroni si comporti in maniera del tutto differente: questo campione non presenta infatti i picchi di desorbimento dell'idrogeno osservati per i campioni irraggiati con ioni. Inoltre a parità di dpa il campione danneggiato con neutroni presenta una concentrazione di idrogeno molto maggiore rispetto al campione danneggiato con ioni. Questo può essere spiegato osservando che i neutroni hanno una capacità penetrativa del materiale superiore rispetto agli ioni, il che permette loro di arrivare a danneggiare il materiale più in profondità: nei campioni irraggiati con ioni il danneggiamento indotto arriva a profondità di circa 3  $\mu\text{m}$  mentre nel caso dei neutroni il danneggiamento va ben oltre i 5  $\mu\text{m}$  di profondità. Inoltre questo spiega anche la presenza di fenomeni di desorbimento fino a 1100 K.

Questo risultato sperimentale rende ancora più necessario il completamento della sorgenti di neutroni da spallazione per poter risolvere questa che rimane una questione aperta di fondamentale importanza.

Una strada alternativa per simulare un materiale altamente danneggiato è quella di depositare un film di tungsteno, con opportune tecniche, con una struttura altamente disordinata caratterizzata da un alto numero di difetti, in particolare bordi di grano. Questa struttura dovrebbe simulare in maniera efficace un danneggiamento di diversi dpa indotto da neutroni in un mate-

riale. È questa la direzione che motiva gli obiettivi del presente lavoro di tesi, illustrati nella sezione 2.6.

### 2.5.2 Recovery Temperature

Un punto fondamentale per la comprensione dei fenomeni di danneggiamento e di ritenzione è il comportamento del materiale in funzione della temperatura.

Dalla letteratura ([24] e bibliografia contenuta) si può apprendere che i difetti indotti da neutroni possono essere annichilati nel range di temperature che vanno da  $0,15 T_m$  a  $0,31 T_m$  dove  $T_m$  è la temperatura di fusione del tungsteno bulk. La temperatura di  $0,15 T_m$  è chiamata *Stage III* e in questo regime si osserva l'annichilazione degli interstiziali presenti nel materiale. Nello *Stage IV* (temperature intorno ai  $0,31 T_m$ ) si osserva il risanamento delle vacanze e dei cluster di vacanze presenti nel materiale. Per quanto riguarda il tungsteno la completa rimozione di difetti dovuti a irraggiamento neutronico avviene intorno ai 1350 K [24].

Come ricordato nella sezione 2.5.1 le proprietà di ritenzione e permeazione dell'idrogeno nel tungsteno sono proporzionali alla quantità di difetti presenti nel materiale. La possibilità di ridurre il numero di difetti presenti in un dato materiale sfruttando il risanamento con la temperatura è di fondamentale importanza dal punto radio-protezionistico, economico e della resistenza termomeccanica del materiale. Ricordando che le temperature previste per il funzionamento di ITER vanno dai 300 K ai 1300K e che i materiali impiegati in prima parete subiranno un forte danneggiamento della loro struttura cristallina a seguito della presenza di un intenso flusso neutronico e di ioni fortemente energetici, diventa ancora più fondamentale capire come un materiale altamente danneggiato si comporti in funzione della temperatura.

## 2.6 Obiettivi della tesi

Sulla base delle tematiche discusse in questo capitolo, gli obiettivi principali di questa tesi consistono in tre punti:

- produzione di film nanostrutturati di tungsteno depositato su opportuni substrati attraverso la tecnica sperimentale di deposizione mediante laser pulsato (*Pulsed Laser Deposition*, PLD). Modificando i vari parametri di deposizione si ha l'obiettivo di ottenere film con diversi livelli di disordine per poter *simulare* in laboratorio una morfologia e struttura caratterizzate da diversi gradi di danneggiamento del materiale;
- selezione dei parametri di processo per ottenere la morfologia e le caratteristiche desiderate nel film sottile depositato;
- studio del comportamento di questi film nanostrutturati al variare della temperatura (*annealing*): lo scopo di queste è comprendere le modificazioni a cui incorre il film disordinato a seguito di annealing a diverse temperature, ossia capire come il materiale altamente disordinato si comporti in funzione della temperatura e la temperatura alla quale i difetti presenti nel materiale vengono risanati.

Più in particolare, gli obiettivi specifici sono:

- Controllo della nano-struttura: attraverso la modifica dei parametri di deposizione è possibile influenzare le proprietà del campione in crescita. L'acquisizione di questo controllo permette di avere la possibilità di simulare sperimentalmente le condizioni del materiale in seguito all'esposizione alle condizioni estreme presenti in un sistema di confinamento. È possibile in particolare creare strutture quasi amorfe che possono simulare un materiale che ha subito un danneggiamento neutronico di diversi dpa.
- Comprensione, in relazione alle possibili nanostrutture del film, delle proprietà di ritenzione e di permeazione del film. Entrambi gli aspetti

citati sono di fondamentale importanza in quanto un obiettivo è avere un materiale che ritiene poco idrogeno e l'altro è avere dei sistemi che blocchino la diffusione dell'idrogeno nel sistema di confinamento (*barrier*).

- Comprensione del comportamento in temperatura dei film disordinati: ricordando il range di temperature a cui opererà il tungsteno all'interno di ITER (300 K - 1330 K), risulta necessario capire come un materiale con un elevato grado di disordine, come quelli realizzati in questo lavoro di tesi, si comporti in funzione della temperatura sia per quanto riguarda gli effetti benefici (risanamento dei difetti) sia quelli deleteri (instabilità termo-meccaniche).
- Realizzazione di campioni su aree dell'ordine dei  $7 \text{ cm}^2$  con un elevato grado di planarità e di uniformità nella morfologia del campione
- Comprensione del comportamento di film sottili su substrati rilevanti dal punto di vista fusionistico: risulta importante capire come un film sottile disordinato, che simula un materiale disordinato, si comporti su substrati di natura differente in quanto è previsto l'utilizzo di questa tipologia di materiali nella camera a vuoto dei tokamak di nuova generazione.
- Comprensione del livello di danneggiamento dei campioni disordinati realizzati con la tecnica PLD attraverso prove di resistività sia pre-annealing sia post-annealing.

# Capitolo 3

## Strumentazione sperimentale

### 3.1 Introduzione

In questo capitolo verrà presentata la strumentazione sperimentale utilizzata in questo lavoro di tesi. Verrà descritto il metodo di deposizione di film sottili mediante laser pulsato (PLD) per quanto riguarda i processi fisici coinvolti, i parametri di processo e l'apparato strumentale (3.2, 3.3.1). Nella sezione 3.3.2 verrà illustrato il funzionamento della microbilancia al cristallo di quarzo (QCM). Successivamente verrà descritto il funzionamento della strumentazione per la caratterizzazione, composta da un microscopio a scansione elettronica (SEM) che può eseguire anche analisi EDXS e l'apparato per eseguire misure di dispersione di raggi X (XRD, 3.3.3). Infine verrà illustrata l'apparecchiatura per il trattamento termico dei campioni (forno tubolare, forno ad alto vuoto 3.3.4).

### 3.2 Deposizione Laser Pulsata

La deposizione mediante laser pulsato (PLD da *Pulsed Laser Depositon*) è una tecnica di crescita di film sottili e film nanostrutturati che negli ultimi anni ha trovato svariate applicazioni in diversi campi che vanno dall'elettronica alla scienza dei materiali e delle superfici. La tecnica PLD utilizza un

impulso laser di breve durata e con energia elevata per ablatere il materiale che si vuole depositare. Nonostante l'apparato sperimentale sia semplice i processi fisici che regolano l'ablazione non sono ancora del tutto chiari e sono oggetto di ricerca.

Il bersaglio del materiale che si vuole depositare è posto in una camera a vuoto e viene irradiato con un fascio laser con lunghezza d'onda che va dall'IR all'UV e con durata dell'ordine dei ns. L'irraggiamento provoca l'ablazione del materiale che si espande in una piuma di plasma che ha direzione pressoché perpendicolare alla posizione di ablazione. Di fronte alla piuma viene posto il substrato su cui si vuole depositare il film. I film depositati hanno spessori dell'ordine dei  $\mu\text{m}$  su una superficie di qualche  $\text{cm}^2$ . La deposizione avviene in vuoto (pressioni comprese tra  $10^{-3}$  e  $10^{-6}$  Pa) oppure in presenza di un gas ambientale inerte o reattivo. Il bersaglio di ablazione è posto in rotazione per garantire un'ablazione uniforme. In figura 3.1 è possibile osservare una rappresentazione schematica di un apparato sperimentale per la deposizione PLD.

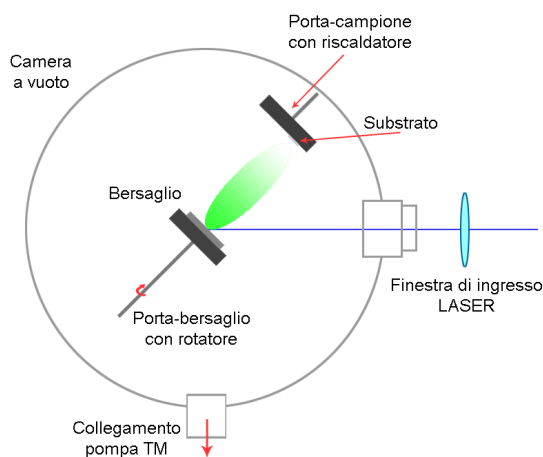


Figura 3.1: Schema semplificato di un sistema di deposizione a laser pulsato.

Possiamo riassumere i vantaggi della tecnica PLD nei seguenti punti [30, 31]:

- l'interazione tra laser e bersaglio di ablazione è del tutto scollegata

dai restanti parametri di processo come, ad esempio, la pressione di deposizione, il gas ambientale usato, etc.;

- gli atomi e gli ioni presenti nella piuma di plasma hanno energie cinetiche diversi ordini di grandezza superiori all'energia di eccitazione termica; questo provoca un aumento della loro adesione al substrato e un aumento della loro mobilità sul substrato stesso: quindi è possibile modificare l'energia delle specie ablate ed ottenere film con diversa morfologia e struttura;
- è una tecnica di tipo impulsato che consente di controllare il numero di particelle che giungono sul substrato e quindi la morfologia del film che si vuole far crescere;
- il film conserva la stechiometria del materiale target anche nel caso di composizioni molto complesse

Gli svantaggi sono legati alla difficoltà di realizzare deposizioni su grandi superfici e alla presenza di particolato sui campioni; per risolvere questi problemi sono stati sviluppati delle varianti alla tecnica di deposizione classica che abbiamo descritto [30, 32]. I processi fisici coinvolti durante la deposizione sono [31]:

- interazione laser-materia;
- ablazione;
- formazione della piuma di plasma;
- espansione e condensazione del plasma;
- crescita del film.

Questa tecnica permette di controllare finemente il grado di cristallinità del film sottile e consente di crescere diversi tipi di strutture. In condizioni nominali è possibile osservare che l'energia cinetica delle specie ablate rimane al di sotto dei 50 eV che rappresenta la soglia di danneggiamento per sputtering fisico del substrato [10].



## Ablazione

Supponendo che l'energia della radiazione incidente sia maggiore del valore di soglia, l'ablazione del bersaglio avviene secondo uno dei seguenti fenomeni fisici [35]:

- *sputtering associato a fenomeni termici*:
  - *evaporazione normale*: l'energia assorbita termalizza provocando l'evaporazione superficiale del materiale che viene espulso con una distribuzione maxwelliana delle velocità;
  - *ebollizione normale*: per impulsi laser di sufficiente durata e per fluenze elevate si assiste alla nucleazione eterogenea di bolle di vapore all'interno del target;
  - *ebollizione esplosiva*: se la potenza incidente è tale da portare il materiale in prossimità della temperatura critica termodinamica  $T_{cr}$  avviene la transizione di fase liquido-vapore con nucleazione omogenea. Il materiale diventa una miscela di vapore e goccioline liquide. Questo fenomeno non avviene in condizioni normali;
  - *sovrariscaldamento sub-superficiale*: la regione del materiale a più elevata temperatura è lo strato sub-superficiale; se la differenza di temperatura tra le due regioni fosse abbastanza elevata si assisterebbe a un'esplosione con effetti simili a quelli dell'esplosione di fase.
- *sputtering collisionale*: gli ioni del plasma accelerati dall'interazione con l'impulso laser possono provocare dei fenomeni di sputtering sulla superficie del bersaglio;
- *eiezione per rinculo*: la piuma in espansione adiabatica genera una forza di rinculo sugli strati superficiali fusi del bersaglio producendo l'esplosione di particolati con dimensioni paragonabili al  $\mu\text{m}$ ;

Nel caso in cui l'energia dell'impulso sia sotto soglia non si generano fenomeni esplosivi e l'energia ceduta al bersaglio provoca: riscaldamento, liquefazione, evaporazione e successiva risolidificazione. In questo regime si innescano:

1. fenomeni di *esfoliazione* della superficie del target (distacco di scaglie di materiale);
2. *sputtering idrodinamico* (fuoriscita di gocce di materiale fuso).

L'evaporazione normale è il fenomeno desiderato per avere un buon film depositato in quanto tutti gli altri processi descritti generano del particolato liquido e solido che limita l'omogeneità del film prodotto.

### **Crescita del film**

La crescita del film può avvenire atomo per atomo o per cluster. I modelli usati per descrivere la crescita atomo per atomo sono gli stessi utilizzati per altri sistemi di deposizione, quali l'evaporazione termica e la deposizione mediante vapori chimici (CVD); essi sono [33]:

- crescita di isole tridimensionali (**Volmer-Weber**): sulla superficie del substrato si generano grossi agglomerati che con l'aumentare del tempo di deposizione si ingrandiscono e si fondono tra di loro. Questa tecnica genera film rugosi dove l'adesione tra gli atomi del film è superiore a quella tra gli atomi del film e il substrato;
- crescita layer-by-layer (**Frank-Van der Merwe**): se la coesione tra gli atomi del film e il substrato è maggiore di quella all'interno del film la crescita avverrà ad un layer alla volta; il film presenta una superficie liscia;
- crescita mista (**Stranski-Krastinov**): inizialmente la crescita avviene per piani, poi inizia una fase di nucleazione a seguito di variazione delle condizioni energetiche durante la crescita del film; i film presentano delle caratteristiche intermedie.

La presenza del gas ambientale consente di regolare l'energia cinetica delle specie ablate attraverso dei fenomeni di collisione. Queste collisioni favoriscono l'aggregazione fra gli atomi presenti nella piuma di plasma con conseguente formazione di cluster antecedentemente al deposito sul substrato. L'energia cinetica dei cluster ne influenza il grado di coalescenza e l'adesione fra la particella e il substrato. La natura della superficie del substrato influenza:

- la mobilità dei cluster;
- la formazione di difetti
- come l'energia di impatto viene dissipata e ridistribuita.

Confrontando l'energia cinetica media per atomo del cluster,  $E/N$ , e l'energia coesiva media per singolo atomo del cluster,  $\epsilon$ , è possibile distinguere tra due regimi di deposizione in presenza di gas ambientale:

- per  $\epsilon \gg E/N$  prevale la coesione: il cluster mantiene memoria della sua forma e non si frammenta all'impatto; il film nanostrutturato ottenuto presenta una struttura molto porosa con granularità paragonabile alle dimensioni del cluster;
- per  $\epsilon \ll E/N$  prevale la coalescenza: i cluster si frammentano all'impatto e possono verificarsi modificazioni superficiali del substrato e fenomeni di impiantazione. Il film presenta una struttura amorfa con densità prossima a quella cristallina.

Per regimi intermedi i cluster modificano la loro morfologia senza frammentarsi e senza indurre modifiche alla superficie del substrato. Le proprietà del film sottile che si deposita con la tecnica della PLD dipendono da vari parametri molti dei quali direttamente controllabili; questi parametri saranno descritti nella sezione seguente.

### **3.2.1 Parametri di processo**

In questa sezione verranno descritti i parametri di processo modificabili e controllabili durante una deposizione con tecnica PLD. Un'opportuna selezione di questi parametri consente di modificare la struttura e le proprietà dei film sottili che verranno cresciuti.

#### **Frequenza e durata degli impulsi**

La frequenza di ripetizione degli impulsi laser consente di controllare la velocità di crescita del film. Se si adotta una frequenza elevata si ha un aumento dell'emissione di particolato per via della fusione e della successiva parziale risolidificazione del bersaglio di ablazione. Questo inconveniente può essere risolto mettendo in rotazione il target e usando un filtro per il particolato. Il vero fattore limitante della frequenza di ablazione è la necessità di non surriscaldare eccessivamente le ottiche che guidano il fascio laser (specchi e lenti).

Variando la durata dell'impulso è possibile selezionare i fenomeni di rimozione del materiale dal target. Per impulsi con durata pari ai nanosecondi la soglia di ablazione risulta essere di due ordini di grandezza superiore rispetto ad impulsi di durata pari ai femtosecondi. con impulsi di durata ancora più breve è possibile osservare un miglioramento del confinamento spaziale della piuma di ablazione; inoltre cambiano le distribuzioni spaziali delle velocità delle specie ablate e il grado di ionizzazione del plasma [34].

#### **Lunghezza d'onda del laser**

A lunghezze d'onda minori corrispondono energie fotoniche maggiori e quindi una maggiore energia assorbita per unità di volume nel bersaglio. Inoltre un atomo raggiunge con maggiore probabilità l'energia di soglia se interagisce con un numero ridotto di fotoni ad elevata energia. Nella regione dell'UV si assiste a fenomeni ad un fotone; nella regione dell'IR invece, soprattutto per materiali isolanti, si assiste a fenomeni a più fotoni. Questi processi spiegano

la maggiore densità ed energia cinetica del materiale ablato di fronte a una diminuzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente [30].

### **Dimensione dello spot di ablazione**

La dimensione dello spot di ablazione influenza poco l'energia delle specie ablate ma influenza i fenomeni di espansione della piuma di plasma. Aumentando la dimensione dello spot la piuma acquisisce una maggiore direzionalità perpendicolare al target; così facendo viene anche ridotta la quantità di particolato emesso.

### **Fluenza energetica della radiazione laser**

Fissata la lunghezza d'onda della radiazione laser (energia fotonica costante) è possibile osservare che un aumento della fluenza, espressa come l'energia depositata per unità di area del bersaglio) porta a un aumento del grado di ionizzazione e dell'energia delle specie ablate. L'aumento dell'energia incidente a parità di area di spot porta a un incremento della densità ionica della piuma e quindi a un aumento del gradiente di pressione tra l'interno e l'esterno della piuma di plasma; cresce quindi la quantità di energia termica disponibile per essere trasformata in energia cinetica delle specie durante la fase di espansione. Aumentando eccessivamente la fluenza si incorre nel rischio di un aumento indesiderato del particolato espulso durante l'ablazione. Per limitare questo fenomeno si possono utilizzare fluenze poco al di sopra della soglia di ablazione. Per modificare la fluenza è possibile agire o modificando l'energia del laser oppure modificando la focalizzazione del fascio sul target e quindi anche la dimensione di macchia.

### **Gas ambientale**

Il gas utilizzato in camera può essere di natura inerte oppure di natura reattiva. I gas inerti più usati sono He e Ar per via della loro facile reperibilità e per il costo limitato; il Kr viene utilizzato raramente in quanto è difficilmente

reperibile e possiede un'elevata capacità confinante a seguito della sua elevata massa atomica. Tra i gas reattivi si impiegano  $O_2$ ,  $NH_4$ ,  $H_2$  e  $CH_4$ , tutti facilmente reperibili, non eccessivamente costosi e adatti per deporre ossidi, nitruri, idruri e carburi a partire da target metallici. La presenza di un gas ambientale influenza la dinamica di espansione della piuma [31, 36, 37]. Il gas influisce sulla distribuzione energetica delle specie ablate, le quali vanno incontro a un rapido processo di termalizzazione con successiva diffusione nel gas ambientale. In atmosfera reattiva vengono promosse le reazioni chimiche fra il gas e le specie ablate con la conseguente formazione di composti con stechiometria non nota a priori; questo è dovuto alla complessità nella distribuzione energetica delle specie in camera e della non completa conoscenza delle reattività chimiche dei costituenti ionizzati del plasma. L'aggregazione e le caratteristiche superficiali di ciascun ultimo strato depositato consentono di determinare la tipologia di crescita del film sottile. La frequenza di collisione tra gli atomi (o molecole) del gas ambiente e le specie ablate è controllata dalla densità dei costituenti del plasma, degli aggregati in volo nella piuma e del gas ambiente. L'efficacia delle collisioni al fine della termalizzazione della piuma cresce all'aumentare della massa molare del gas; se si ipotizzano urti elastici, la frazione di energia trasferita da una particella ad elevata quantità di moto della piuma a una a bassa quantità di moto del gas ambientale è pari a:

$$\alpha = \frac{2m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (3.1)$$

dove  $m_1$  e  $m_2$  sono le masse della specie della piuma e della molecola di gas ambiente.

### **Distanza target-substrato**

Per deposizioni in vuoto questo parametro non ha grande importanza per quanto riguarda la morfologia della deposizione; aumentando la distanza target substrato si osserva una riduzione dello spessore massimo depositato e un aumento dell'area di deposizione. La variazione dello spessore massimo

in funzione della distanza target-substrato ha un andamento descritto dalla relazione  $d^{-n}$  dove  $n$  è un parametro che consente di descrivere le caratteristiche di espansione della piuma (si ha  $n = 1$  quando la piuma è molto direzionata e  $n = 3$  quando è perfettamente sferica).

In presenza di un gas ambientale esistono due regimi di deposizione a seconda che  $d$  sia maggiore o minore della lunghezza confinata di piuma  $L$ , data dalla massima lunghezza di espansione del fronte d'onda nel gas ambientale. Tali regimi di deposizione sono:

- $d < L$ : ponendo il substrato a distanze inferiori a  $L$  le dimensioni e la densità degli aggregati che si formano non risultano particolarmente variabili;
- $d > L$ : ponendo il substrato al di fuori della massima distanza di espansione della piuma di ablazione si ottengono film costituiti da aggregati di dimensioni considerevolmente maggiori rispetto al caso  $d < L$ . Le specie raggiungono il substrato avendo perso quasi interamente la loro energia cinetica.

Un aumento della pressione del gas ambientale o della distanza target-substrato ha l'effetto di far giungere sul substrato delle specie con bassa energia il che si ripercuote nella crescita di un film con densità inferiore rispetto al target da cui è avvenuta l'ablazione.

### **Angolo di incidenza della radiazione laser**

L'angolo di incidenza è dettato da un compromesso fra le dimensioni dello spot laser ed il tentativo di ridurre gli effetti di schermo del plasma. Tipicamente si selezionano angoli di incidenza sui  $45^\circ$  che presentano come effetto una non ortogonalità della piuma con il bersaglio di ablazione. Per limitare i fenomeni diffusivi e portare un aumento della velocità di crescita e un aumento dell'omogeneità del film, il substrato viene posto ortogonalmente alla direzione di propagazione delle specie ablate.

### **Temperatura del substrato**

La temperatura del substrato influenza le modalità di crescita del film; un aumento della temperatura favorisce la diffusione superficiale delle specie adsorbite; un aumento eccessivo può portare alla disgregazione del materiale depositato quando giunge alla superficie aggregato in forma di cluster. Riscaldare il substrato può favorire la crescita epitassiale del film in quanto fornisce alle specie depositate l'energia necessaria per una riorganizzazione delle stesse in aggregati ad energia inferiore; al di sopra di una certa temperatura si produce una rievaporazione del film e dei costituenti più volatili favorendo la selezione di fasi o componenti più stabili [30]. La temperatura del substrato varia durante il processo di ablazione a causa dell'impatto con le specie ablate. Essa decresce al crescere dello spessore del film depositato in quanto si comporta come resistenza termica. La temperatura del substrato può essere pilotata dall'esterno facendo uso di un riscaldatore con lo scopo di modificare le dinamiche di aggregazione delle particelle sul substrato e le modalità con cui queste vi aderiscono. Operando in presenza di gas ambientale la pressione in camera deve essere selezionata anche in funzione della temperatura del substrato. Per ogni valore di temperatura esiste un valore ottimale di pressione per poter ottenere la stechiometria desiderata nel film sottile.

## **3.3 Apparati sperimentali utilizzati nella tesi**

In questa sezione verranno descritti le strumentazioni utilizzate durante il lavoro di tesi per la produzione, la caratterizzazione e il trattamento termico dei campioni. Verrà descritto il sistema di deposizione PLD (3.3.1), la microbilancia a cristallo di quarzo (3.3.2), la strumentazione di caratterizzazione dei campioni (3.3.3) e gli apparati per il trattamento termico (3.3.4).



### 3.3.1 Sistema PLD

Il sistema di deposizione, illustrato in figura 3.2 è composto da una camera di deposizione cilindrica, dalla catena di pompaggio che consente di raggiungere le condizioni di vuoto desiderate, da un sistema di manipolazione del substrato, dal sistema di movimentazione del target di ablazione e dal laser che fornisce l'energia necessaria per l'ablazione previa focalizzazione del fascio attraverso un sistema di specchi e ottiche.

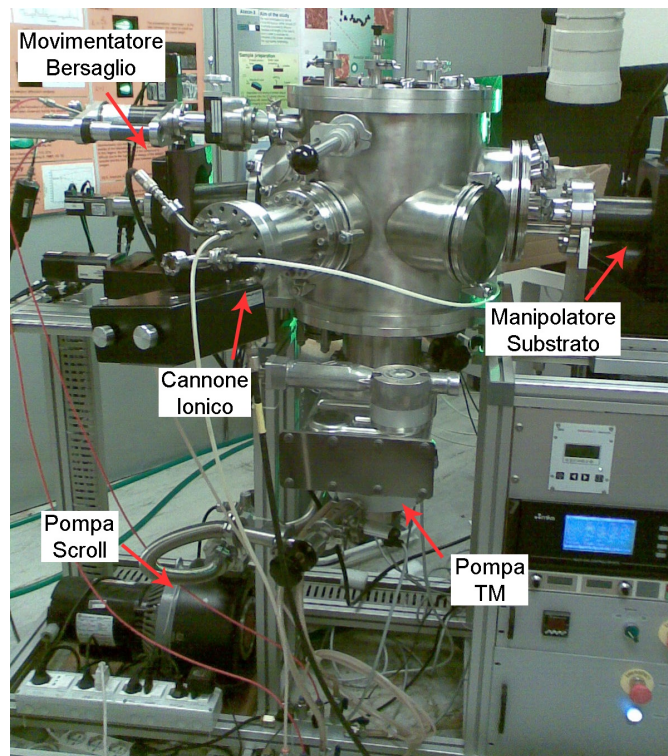


Figura 3.2: Sistema PLD.

#### Camera di deposizione

La camera di deposizione è realizzata in acciaio, ha forma cilindrica e presenta un'altezza e un raggio pari a 40 cm. E' dotata di numero flange per consentire l'accesso di strumenti di analisi, come ad esempio la microbilancia a cristallo di quarzo (QCM), o di altre componenti come ad esempio il

cannone ionico. Le flange di accesso vengono sigillate attraverso l'utilizzo di *O-ring* in Viton.

### **Controllo dell'atmosfera di deposizione**

Attraverso la catena di pompaggio la camera può raggiungere pressioni dell'ordine dei  $10^{-4}$  Pa. Il sistema di pompaggio è costituito da:

- la **pompa scroll** consente di raggiungere pressioni paragonabili ai 10 Pa (vuoto primario). La pompa scroll è costituita da due spirali di Archimede accoppiate, di cui una fissa (statore) e una in movimento (rotore) rototraslazionale, che consente di intrappolare e comprimere il gas tra le due spirali. Rispetto a una pompa rotativa la pompa scroll ha il vantaggio di avere un minor numero di parti meccaniche in movimento e di poter funzionare senza l'utilizzo di lubrificanti.
- la **pompa turbomolecolare** (TMP) consente di ottenere pressioni in camera pari a  $10^{-4}$  Pa. La TMP opera secondo il principio di funzionamento dei comuni ventilatori: quando una molecola di gas urta una sua superficie in movimento ad essa viene trasferito un momento nella stessa direzione di moto della superficie. La turbina ruota con una frequenza massima di 888 Hz. Risulta possibile convogliare tutte le molecole in una camera di compressione dalla quale verranno poi espulse verso il condotto che porta alla pompa scroll e da qui verso l'esterno.

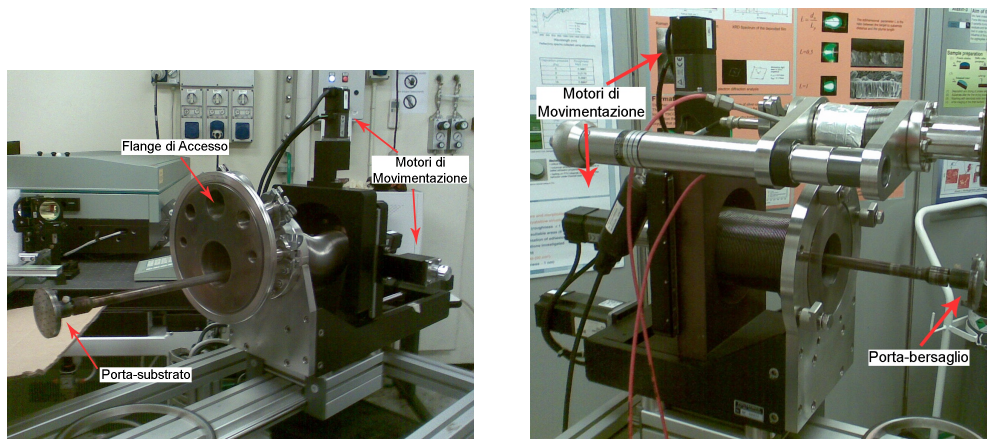
La pressione della camera è controllata da due misuratori di pressione: uno capacitivo con intervallo di operatività compreso  $10^3 \div 10^{-1}$  Pa e l'altro *full-range* che è costituito da due rivelatori: un Bayard-Alpert ed un Pirani (intervallo di operatività  $10^5 \div 10^{-4}$  Pa).

Per inserire un gas in camera è presente un sistema di flussimetri collegati a bombole che consentono di fornire un flusso di gas con una precisione di 0,1 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) e di garantire un corretto

rapporto fra flussi nel caso in cui si operi con una miscela di più gas. Il controllo della pressione è di tipo dinamico: si instaura un bilancio tra l'azione della TMP ed il flusso di gas immesso nella camera. Tale controllo permette di ottenere pressioni variabili da  $10^2 \div 10^1$  Pa.

### Sistemi di movimentazione del target e del substrato

Il sistema di manipolazione del substrato è illustrato in figura 3.3(a). Il manipolatore presenta 4 gradi di libertà (tre traslazionali e uno di rotazione) ed è munito di un sistema di riscaldamento del substrato.



(a) Sistema di manipolazione del substrato

(b) Sistema di movimentazione del bersaglio di ablazione

Figura 3.3: Sistema di movimentazione del substrato e del target di ablazione.

In figura 3.3(b) è rappresentato il sistema di movimentazione del bersaglio di ablazione: è costituito da una ghiera per il bloccaggio del target di ablazione e da un sistema di motori elettrici che ne garantisce la movimentazione che avviene con 3 gradi di libertà (due traslazioni e una rotazione nel piano perpendicolare all'asse del bersaglio). La movimentazione del bersaglio consente alla macchia laser di muoversi lungo un percorso a spirale opportunamente ottimizzato.

### **Laser e ottiche**

La sorgente laser è costituita da un laser a stato solido avente come mezzo attivo un cristallo di Nd:YAG. Il laser (Continuum Powerlite II 8010) consente di produrre impulsi alla frequenza fondamentale ( $\lambda = 1064$  nm, IR) di durata compresa tra  $5 \div 7$  ns e con energia massima per impulso pari a 165 mJ. Il laser funziona in regime impulsato grazie a un Q-Switch elettro-ottico e la massima frequenza di ripetizione è di 10 Hz. Grazie alla presenza di vari cristalli non lineari in cascata è possibile raddoppiare la frequenza emessa ( $\lambda = 532$  nm, verde), triplicarla ( $\lambda = 355$  nm, blu/UV) oppure quadruplicarla ( $\lambda = 266$  nm, UV).

il fascio laser è prodotto con geometria circolare con un diametro della macchia pari a 9 mm. Prima di entrare in camera viene focalizzato utilizzando una lente piano convessa. Il bersaglio di ablazione viene posto all'interno della distanza focale della lente ed è possibile focalizzare o defocalizzare il fascio muovendo la lente lungo un opportuno binario con conseguente variazione della fluenza incidente sul target. E' necessario evitare focalizzazioni molto spinte poiché si corre il rischio di danneggiare la finestra di ingresso in camera.

### **3.3.2 Microbilancia a cristallo di quarzo (QCB)**

La QCB è un dispositivo in grado di misurare la massa depositata sulla superficie di un cristallo piezoelettrico (quarzo) di area nota.

Il cristallo di quarzo (figura 3.4), opportunamente tagliato e contattato con due elettrodi è stimolato da un segnale periodico. A determinate frequenze del segnale si instaura una condizione di risonanza elettro-meccanica ed il sistema complessivo si comporta come un oscillatore quasi-armonico stabile. Le frequenze proprie di oscillazione del cristallo dipendono dalla sua forma, dal suo spessore e dalla sua temperatura. Il taglio dei cristalli deve minimizzare la dipendenza delle frequenze proprio di oscillazione dalla temperatura di operazione nell'intorno di  $T \approx 25^\circ C$  e fare in modo che il moto di oscillazione sia di tipo basculatorio.



Figura 3.4: Cristallo piezoelettrico contattato in oro per microbilancia.

Il piezoelettrico è montato su un supporto metallico che lo mantiene sospeso all'interno della camera di deposizione, lo mette in contatto con il circuito elettronico della microbilancia e permette, attraverso un sistema di orientazione, di selezionare la posizione in camera. Per mantenere la temperatura dell'oscillatore prossima alla temperatura ambiente è termostato per mezzo di un circuito di raffreddamento a liquido in circolazione forzata.

La massa che si deposita sul cristallo determina un abbassamento della frequenza propria di oscillazione; questa variazione dipende da molteplici fattori quali ad esempio: la massa, le proprietà visco-elastiche, la morfologia del film, etc. Nel caso ideale di basso carico ( $M_{film} \ll M_{quarzo}$ ) e di accoppiamento meccanico-acustico quasi-perfetto tra cristallo e film si osserva che:

$$\frac{M_{film}}{M_{quarzo}} = \frac{\Delta f}{f_{quarzo}} \quad (3.2)$$

La frequenza di risonanza del sistema varia linearmente con la massa di film depositato nei casi. Il caso ideale è rappresentato da film compatti, uniformi e con un buon indice di adesione. La microbilancia utilizzata in questo lavoro di tesi è una Inficon-XTC-2 che utilizza il seguente algoritmo per legare la variazione di frequenza all'aumento di spessore:

$$t_{film} = K \frac{\Delta f}{\rho_{film}} \quad (3.3)$$

dove  $t_{\text{film}}$  è lo spessore del film,  $\rho_{\text{film}}$  è la sua densità e  $K$  è una costante del cristallo di quarzo utilizzato.

### 3.3.3 Strumentazione per la caratterizzazione dei campioni

#### SEM/EDXS

Le immagini dei campioni illustrate in questo lavoro di tesi sono state acquisite con un microscopio a scansione elettronica (SEM) prodotto dalla Zeiss (modello Supra-40).

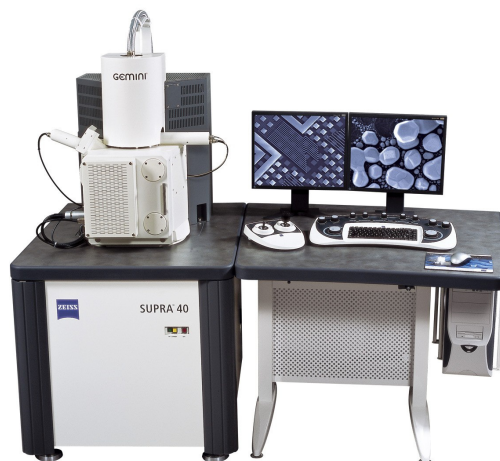


Figura 3.5: Microscopio a scansione elettronica della Zeiss presente nei laboratori (nell'immagine non è riportato il rivelatore per le analisi EDXS).

Il microscopio accelera e focalizza un fascio di elettroni sulla superficie da analizzare causando l'eccitazione degli atomi del campione. La diseccitazione avviene attraverso l'emissione di elettroni secondari che vengono rivelati ed elaborati per formare un'immagine.

il fascio è prodotto per emissione di campo da un filamento di tungsteno ricoperto di zirconia per poi venire focalizzato da ottiche elettroniche ed accelerato da un differenza di potenziale che può raggiungere i 30 kV. Questo

strumento viene utilizzato sia per microscopia SEM che per microscopia a trasmissione elettronica STEM. Il cannone elettronico si trova in ultra-alto vuoto ( $10^{-7}$  Pa); la camera in cui si trova il campione da analizzare viene messa in comunicazione con il cannone ionico quando si trova a pressioni inferiori ai  $10^{-3}$  Pa.

I campioni sono agganciati su un supporto metallico, che può essere movimentato, mediante adesivi conduttori. Ciò risulta necessario per evitare un accumulo di carica sul campione che causerebbe la repulsione del fascio incidente saturando così i rivelatori (la qualità dell'immagine sarebbe notevolmente ridotta). Si potrà osservare che la bontà delle immagini SEM acquisite sarà strettamente legata alle proprietà conduttive del film e del substrato sotto analisi.

Nel microscopio sono installati tre diversi rivelatori, due dedicati alla rivelazione di elettroni secondari e il terzo dedicato alla rivelazione degli elettroni retrodiffusi dal campione.

Un rivelatore per gli elettroni secondari è posizionato nella camera a vuoto principale ed è utilizzato per applicazioni a bassa risoluzione (immagini a bassa risoluzione e operazioni iniziali di focalizzazione del fascio). Il secondo (In-Lens detector) è installato all'interno del cannone elettronico; la minore distanza di questo rivelatore dal campione consente di acquisire immagini ad elevata risoluzione dato che non raccoglie gli elettroni provenienti da aree che non siano quella di indagine.

Il rivelatore per gli elettroni retrodiffusi è sensibile alla loro intensità: è quindi possibile, attraverso il software di acquisizione, costruire una immagine a falsi colori. Poiché l'energia ceduta dagli elettroni primari risulta dipendente dalla tipologia di atomi irradiati, l'immagine a falsi colori è sensibile alla composizione della superficie analizzata. L'energia del fascio primario consente di determinare la risoluzione dell'analisi: per campioni ad elevata conducibilità consentono di raggiungere risoluzioni tali da permettere una buona acquisizione di immagini fino a  $10^6$  ingrandimenti. Viceversa per semiconduttori o isolanti è necessario ridurre l'energia del fascio primario per evitare la formazione di zone localmente cariche che comporta una riduzione

della risoluzione delle immagini acquisite.

Nel microscopio utilizzato è installato anche un rivelatore per analisi EDXS (Energy Dispersive X-Ray Spettroscopy); in queste analisi viene sfruttato il fenomeno di generazione di raggi X caratteristici dagli atomi del campione a seguito dell'irraggiamento con il fascio elettronico. Gli elettroni del fascio primario eccitano gli atomi del campione che possono diseccitarsi emettendo radiazione X caratteristica. Per effettuare l'analisi della radiazione X si utilizza un rivelatore al HPSi. Gli spettri acquisiti vengono elaborati dal software di acquisizione ed è possibile eseguire l'analisi quantitativa della composizione del campione (micro-analisi).

## **XRD**

La diffrazione di radiazione X è una tecnica sperimentale volta a determinare le proprietà strutturali e delle fasi presenti nel campione sotto analisi. L'analisi è basata sulla rivelazione degli effetti subiti da un fascio collimato di raggi X a seguito dell'interazione con il campione. La radiazione elettromagnetica diffratta dai piani cristallini e per avere interferenza costruttiva è necessario che la differenza di cammino ottico dei fasci diffratti dai piani cristallini successivi rispetti la legge di Bragg, data da:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda \quad (3.4)$$

dove  $d_{hkl}$  è la distanza fra due piani cristallini successivi di indici cristallografici (h k l),  $\vartheta_{hkl}$  è pari all'angolo fra i piani (h k l) e il fascio e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del fascio incidente (tipicamente si sfrutta la riga  $K_\alpha$  del rame pari a 15,4056 nm). il fattore n considera le riflessioni di ordine superiore al primo. Come si può osservare in figura 3.6 per rivelare la diffrazione  $\vartheta$  della radiazione X è necessario che il sensore sia posizionato ad un angolo  $2\vartheta$  rispetto alla direzione del fascio incidente.

Questa geometria di acquisizione è detta  $\vartheta - 2\vartheta$  o di Bragg-Bretano. Lo strumento usato per l'acquisizione degli spettri XRD è basato su una variazione del metodo Bragg-Bretano: il generatore del fascio di radiazione e il rivela-



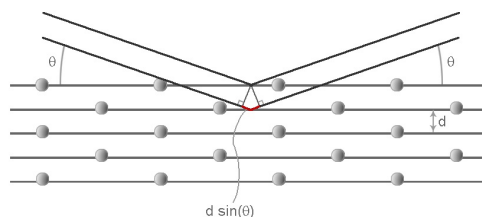


Figura 3.6: Schema delle riflessioni della radiazione X per l'analisi XRD.

tore vengono ruotati ad una velocità angolare costante mentre il campione viene tenuto fermo. Con questa movimentazione è possibile mantenere valida la condizione di Bragg e scansionare l'intero regime angolare di interesse. Le analisi XRD consentono di determinare le dimensioni caratteristiche dei grani cristallini, delle orientazioni preferenziali nella crescita del campione e della eventuale presenza di difetti.

Lo strumento usato per l'acquisizione degli spettri XRD è un X'pertPro prodotto dalla PANalytical con diffrattometro Xicelerator, messo a disposizione delle sezione distaccata di Milano dell'*Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali* (misure effettuate da Claudia Conti). Il fascio di raggi X è emesso con lunghezza d'onda della riga  $k_{\alpha}$  del rame.

### 3.3.4 Trattamenti Termici

Per i trattamenti termici dei campioni sono stati utilizzati due diversi tipi di forni: un forno tubolare e un forno in alto vuoto.

#### Forno tubolare

Il forno tubolare (figura 3.7), prodotto dalla Lenton, può raggiungere i  $1000^{\circ}\text{C}$  e il riscaldamento è fornito da un elemento resistivo. La struttura è isolata termicamente per garantire tassi di reazioni rapide ed una buona efficienza termica; con questi accorgimenti è possibile avere rampe di aumento di temperatura al massimo di  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



Figura 3.7: Forno tubolare della Lenton Presente nei laboratori.

I campioni da trattare vengono inseriti in una camera tubolare collegata con una pompa rotativa e una TMP per poter effettuare la procedura in vuoto ( $10^{-2} \div 10^{-3}$  Pa). Inoltre è stato realizzato un circuito di raffreddamento forzato di azoto dotato di flussimetro che permette di controllare la quantità di gas introdotta. Il controller del forno consente di selezionare la velocità di salita in temperatura e il tempo di permanenza a tale temperatura.

### **Forno ad alto vuoto**

Il forno ad alto vuoto, progettato e realizzato nei laboratori da Antonio Mantegazza, presenta una camera a vuoto di piccole dimensioni collegata a un circuito di pompaggio costituito da una pompa rotativa per il pre-vuoto e una TMP che consente di raggiungere pressioni dell'ordine di  $10^{-4} \div 10^{-5}$  Pa.

Il riscaldatore di questo forno è un circuito elettrico resistivo controllato in tensione; le resistenze elettriche sono di tungsteno e rivestite da materiale ceramico. La temperatura è raggiunta per effetto Joule: la corrente che passa nelle resistenze le porta ad elevata temperatura. Il sistema resistivo è messo in contatto fisico con un supporto di rame che viene riscaldato. Attraverso un generatore di tensione è possibile selezionare la potenza termica generata dal sistema resistivo e quindi la temperatura a cui si porta il supporto di rame. I campioni sono posti sopra questo supporto e si è supposto che la temperatura

che raggiungono sia a pari a quella del supporto. Inoltre è possibile sotto una data temperatura (circa di 200°C) forzare il raffreddamento del forno con l'immissione di gas argon. La temperatura massima di esercizio in questa configurazione è di circa 700°C per problemi strutturali del supporto di rame. Con questo apparato è possibile instaurare rampe di salita nell'ordine di  $20 \div 30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Questo forno, oltre ad avere un miglior vuoto, ha un inerzia termica molto inferiore rispetto al primo e ciò consente di avere dei tempi di riscaldamento e raffreddamento più rapidi: questo si ripercuote su un miglior controllo del tempo di processo.

## Capitolo 4

# Deposizione e trattamento termico di film di Tungsteno

Gli obiettivi del lavoro di tesi, già discussi nella sezione 2.6, sono la produzione, mediante la tecnica PLD, di film di tungsteno con diversi gradi di disordine attraverso la modifica dei parametri sperimentali di deposizione al fine di ottenere campioni con le caratteristiche e le proprietà desiderate e lo studio del loro comportamento in temperatura. Le attività saranno presentate in questo capitolo. Nella sezione 4.1 verrà descritto il processo di preparazione dei campioni di tungsteno colonnare e *amorphous-like* al variare dei vari parametri di processo. In particolare nella sezione 4.2 verranno messi in luce i seguenti punti: la dipendenza della morfologia del campione dalla fluensa del laser (4.2.1), dall'energia di ablazione dell'impulso laser (4.2.2) e dalla pressione di deposizione (4.2.3). Nella sezione 4.3 si discuteranno i trattamenti termici dei campioni realizzati per indagare il loro comportamento in temperatura: in particolare nella sezione 4.3.1 si discuteranno le prove preliminari, volte ad individuare una procedura sperimentale riproducibile e affidabile, condotte sui due tipi di forni presenti nel laboratorio e descritti nella sezione 3.3.4. Nella sezione 4.3.2 si descriverà lo studio del comportamento dei campioni a seguito del trattamento termico, che rappresenta il secondo degli obiettivi posti per questo lavoro di tesi. Infine verranno presentate le attività condotte per la realizzazione di campioni di effettivo interesse per

studi fusionistici. In particolare, si sono realizzati campioni aventi una elevata planarità e omogeneità, ottenuta con tecniche di movimentazione del substrato durante la deposizione: questo punto verrà mostrato nella sezione 4.4.1. Con questa tecnica sono stati depositati campioni su substrati di natura differenti e di maggiore interesse dal punto di vista fusionistico, come la grafite e il tungsteno: questo verrà illustrato nella sezione 4.4.2. Nella sezione 4.4.3 verranno infine illustrate le prove preliminari aventi l'obiettivo di misurare il grado di disordine presente nel materiale attraverso misure di resistività elettrica dei campioni depositati con la tecnica PLD.

### 4.1 Preparazione dei campioni

I film sono stati depositati con la tecnica PLD, descritta nella sezione 3.3, utilizzando un bersaglio di tungsteno metallico con purezza  $> 99,95\%$ . I substrati su cui si è depositato sono:

- silicio (100) ricavato attraverso la tecnica del clivaggio da wafer di silicio commerciali scelto e utilizzato per permettere una facile caratterizzazione del campione attraverso le tecniche descritte nella sezione 3.3.3 al fine di raggiungere il controllo della struttura e della morfologia del campione in funzione dei parametri di deposizione;
- grafite e tungsteno, per avere deposizioni su materiali di rilevanza fusionistica, da poter utilizzare in future prove di ritenzione di idrogeno e di esposizione a un simulatore di plasma di divertore;
- vetro per poter realizzare le prove di resistività dei campioni depositati.

Prima di procedere con la deposizione, i substrati sono stati puliti in un bagno ultrasonico di isopropanolo.

Per tutte le attività di deposizione la lunghezza d'onda del laser è stata fissata a 532 nm (verde) con un *repetition rate* pari a 10 Hz e la distanza target-substrato è stata posta pari a 6 cm. Il gas usato nella camera di deposizione

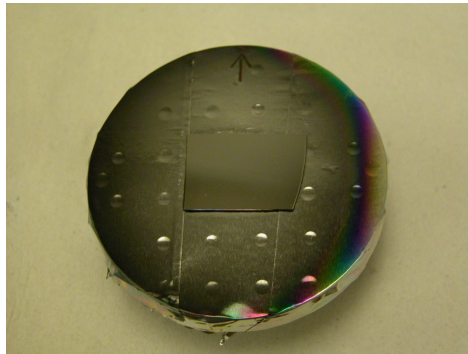
è l'He, con pressioni variabili dai  $10^{-3}$  Pa (vuoto) fino ai 200 Pa. Sono stati esplorati valori di fluensa del laser compresi tra  $3 \text{ J cm}^{-2}$  e a  $9 \text{ J cm}^{-2}$ ; tali valori sono stati ottenuti modificando l'energia dell'impulso laser e la sua focalizzazione.

A titolo esemplificativo in figura 4.1(a) è rappresentata una deposizione ottenuta con la tecnica PLD, mentre la figura 4.1(b) rappresenta la piuma di plasma che si ottiene durante una deposizione.

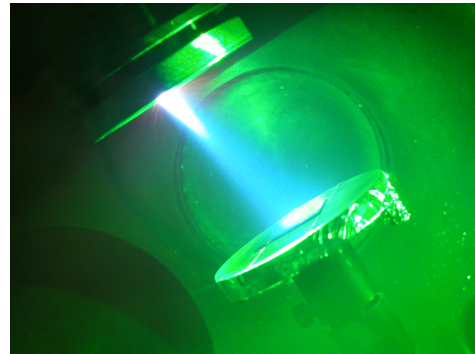
I film di tungsteno realizzati in vuoto con la tecnica PLD presentano una struttura colonnare compatta con dimensione media dei grani cristalli pari a circa 15 nm. Come descritto nella sezione 4.2, l'analisi ha mostrato che per ottenere una struttura amorfa morfologicamente compatta i parametri di processo chiave da modificare durante la deposizione sono la pressione in camera, il tipo di gas utilizzato e i ratei di deposizione. La prima campagna di deposizioni è stata condotta facendo variare i parametri del laser (energia dell'impulso, focalizzazione e fluensa) e mantenendo costante la condizione di gas background ambientale. In questa configurazione sono state analizzate le variazioni della morfologia e della struttura del film. Dopo questa serie, necessaria per individuare il valore opportuno dei parametri del laser per la deposizione, è stata realizzata una seconda campagna sperimentale volta a analizzare la dipendenza della morfologia del film dalla pressione in camera. Sia nella prima che nella seconda campagna sono stati misurati i ratei di deposizione attraverso l'uso della microbilancia a cristallo di quarzo.

L'obiettivo principale è stato l'identificazione dei parametri per realizzare campioni di tungsteno con struttura quasi-amorfa (a-W) che è una particolare configurazione metastabile del tungsteno metallico in cui i grani sono di dimensione nanometrica e quindi i difetti di punto e di linea sono in elevata concentrazione nel film. Dopo aver selezionato i parametri di processo che consentono di avere le caratteristiche desiderate nel campione è stata condotta una terza campagna di deposizione in cui l'obiettivo è stato di ottenere, movimentando opportunamente il campione, delle deposizioni omogenee e planari su substrati di interesse fusionistico, quali la grafite e il tungsteno. La modifica nella scelta del substrato è dovuto alla necessità di poter testare

le deposizioni in simulatori di plasma e in sistemi che misurano la ritenzione di idrogeno nel film: queste prove non sono realizzabili utilizzando come substrato il silicio. Per la caratterizzazione dei film di tungsteno sono state effettuate misure XRD, SEM e EDXS descritte nella sezione 3.3.3.



(a) Deposizione di un film di W ottenuta con la tecnica PLD



(b) Piuma di ablazione di un bersaglio di tungsteno irradiato con luce laser a 532 nm

Figura 4.1: Esempio di deposizione di W realizzata con tecnica PLD e di piuma di ablazione del bersaglio irradiato.

## 4.2 Modificazioni della morfologia e della struttura dei film indotte dai parametri di deposizione

### 4.2.1 Influenza della fluenza energetica del laser

La prima parte di questa campagna sperimentale è stata volta a verificare le modificazioni di struttura e di morfologia del campione depositato al variare della fluenza dell'impulso laser, mantenendo gli altri parametri di deposizione costanti. La fluenza è un parametro chiave per poter controllare in maniera efficace la struttura e la morfologia del film. E' nostro interesse avere un film compatto, poco poroso e in cui non sia presente la crescita di difetti

micrometrici. La fluena dell'impulso laser utilizzato per ablare il target è definita come:

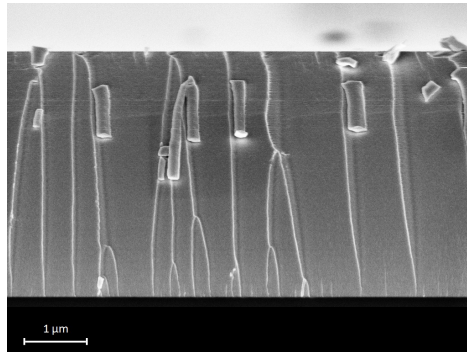
$$F = \frac{E_{impulso}}{A_{spot}} \quad (4.1)$$

dove  $E_{impulso}$  è l'energia dell'impulso laser e  $A_{spot}$  è l'area su cui tale impulso viene focalizzato. Per quanto detto precedentemente sui vari regimi di ablazione (sezione 3.2.1) aumentare la fluena dell'impulso laser significa incrementare l'energia delle specie ablate. Disponendo di una maggiore energia queste ultime, giungendo sul substrato, hanno una maggiore probabilità di formare film compatti e meno difettosi. Per variare la fluena, l'energia del laser è stata fissata a 820 mJ mentre l'area di focalizzazione è stata variata (cambiando la lente di focalizzazione) in modo da ottenere regimi di fluene elevati, nel caso specifico pari a  $3 \text{ J cm}^{-2}$  e a  $9 \text{ J cm}^{-2}$ . Le pressioni di He a cui sono state effettuate queste prove sono di 10, 40 e 60 Pa. A titolo di esempio prenderemo come riferimento le deposizioni realizzate con un atmosfera di 60 Pa di He. Nelle figure 4.2 sono riportate le immagini in cross section al centro e al bordo del campione acquisite tramite SEM: nelle figure 4.2(a) e 4.2(c) possiamo notare come la variazione di fluena, nel range considerato, porti ad avere non molte modificazioni morfologiche al centro del film mentre al bordo i cambiamenti sono evidenti (figure 4.2(b) e 4.2(d)): la morfologia risulta più aperta e con elevato numero di difetti a causa della cosiddetta crescita a *cavolfiore*.

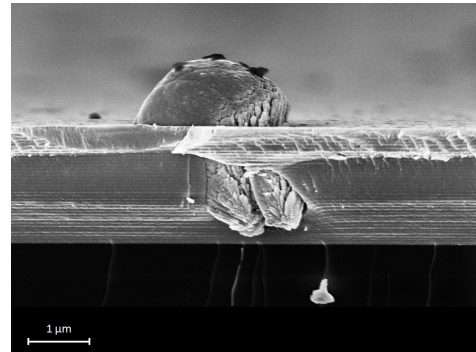
L'analisi XRD permette di stabilire la struttura del campione. Se il campione è dotato di struttura cristallina nello spettro di diffrazione è possibile evidenziare dei picchi ben marcati; viceversa nel caso di film amorfo il picco viene sostituito da una banda con una larghezza a metà altezza (FWHM) di circa qualche grado. Dall'analisi XRD è possibile determinare la dimensione media dei grani cristallini attraverso la *formula di Sherrer*:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

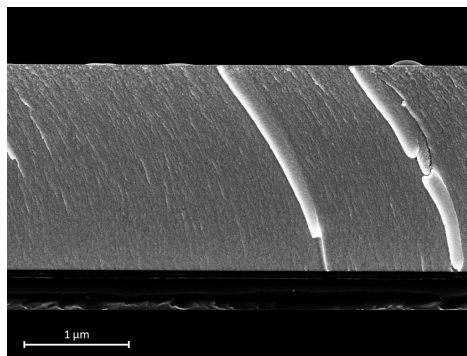




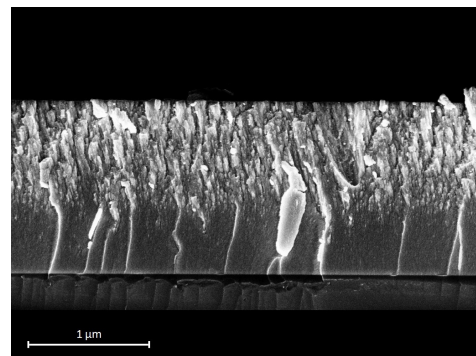
(a) Cross section del centro del campione realizzato con fluenza  $9 \text{ J cm}^{-2}$ .



(b) Cross section del bordo del campione realizzato con fluenza  $9 \text{ J cm}^{-2}$ .



(c) Cross section del centro del campione realizzato con fluenza  $3 \text{ J cm}^{-2}$ .



(d) Cross section del bordo del campione realizzato con fluenza  $3 \text{ J cm}^{-2}$ .

Figura 4.2: Cross section delle deposizioni realizzata con uguale atmosfera di background (60 Pa di He) ma con fluenze di ablazione diverse.

dove  $\lambda$ ,  $\beta$  e  $\theta$  sono rispettivamente la lunghezza d'onda della radiazione X usata, la FWHM del picco o della banda analizzate e l'angolo di diffrazione considerato.

In figura 4.3 è rappresentato lo spettro di diffrazione dei campioni realizzati alle due diverse fluenze; lo spettro è composto da bande, a conferma che i campioni presentano una struttura amorfa. In tabella 4.1 sono riportati i valori delle dimensioni medie dei grani cristallini dei due campioni.

Possiamo notare, entro l'intervallo considerato, che la fluenza non modifica in maniera evidente la dimensione dei grani cristallini dei film. È possibile

Campione	Fluenza [J/cm <sup>2</sup> ]	Dimensione dei grani [nm]
(1)	9	1,19
(2)	3	1,45

Tabella 4.1: Dimensione media dei grani cristallini al variare della fluenza del laser.

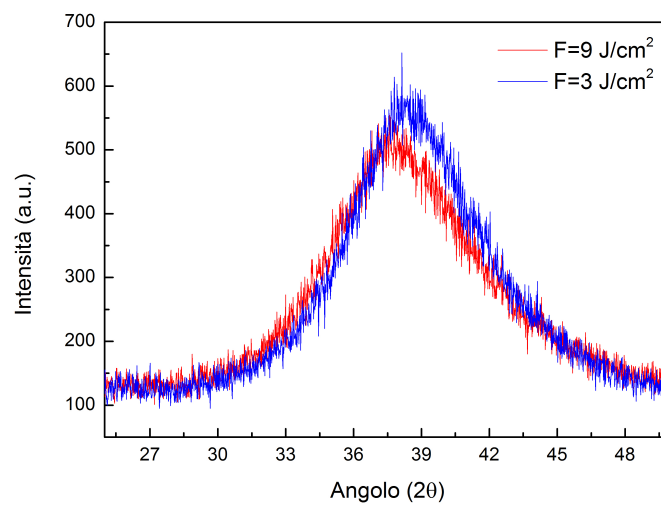


Figura 4.3: Spettro XRD dei campioni fatti a diversa fluenza.

concludere dai risultati sperimentali riportati e discussi che, per ottenere l'obiettivo di depositare un film compatto e con pochi difetti macrometrici sull'intera area di deposizione del film, sia necessario selezionare il regime di fluenza più elevato. Per questo motivo, le prove successive sono state effettuate selezionando una fluenza di  $9 \text{ J cm}^{-2}$ .

#### 4.2.2 Influenza dell'energia dell'impulso laser

Nella sezione precedente (4.2.1) abbiamo evidenziato come per ottenere una deposizione con le caratteristiche desiderate sia necessario avere una fluenza del fascio laser di ablazione sufficientemente elevata. Tuttavia un deter-

minato regime di fluensa è raggiungibile considerando diverse combinazioni di energia dell'impulso laser e area di focalizzazione dello stesso sul target. Nelle prove sperimentali abbiamo investigato le possibili variazioni del film depositato associate a questo grado di libertà. La pressione di background ambientale è stata fissata a 60 Pa di He. Le energie selezionate per gli impulsi sono di 205 mJ, 410 mJ e 820 mJ. Le diverse aree di focalizzazione sono state ottenute muovendo su una rotaia la lente di focalizzazione. Il calcolo dell'area di spot sul bersaglio è stato eseguito utilizzando l'ottica geometrica, sulla base della focale della lente utilizzata, le dimensioni caratteristiche dell'apparato di deposizione PLD e del fascio laser generato. In figura 4.5 sono riportate le immagini della superficie dei campioni, acquisite tramite SEM. Possiamo notare che, fissato il regime di fluensa, la variazione morfologica è strettamente dipendente dall'energia dell'impulso laser incidente. Al diminuire dell'energia del laser, la morfologia dei campioni diventa più difettosa e meno compatta. In queste condizioni operative sono stati valutati, attraverso l'utilizzo della microbilancia al cristallo di quarzo, i ratei di deposizione istantanea, misurati in  $[\frac{\text{ng}}{\text{impulso}}]$ . È possibile osservare dalla tabella 4.2 come, diminuendo l'energia dell'impulso, il rateo istantaneo di massa ablata diminuisca drasticamente.

Campione	Fluensa [J/cm <sup>2</sup> ]	Energia impulso [mJ]	Rateo di deposizione [ $\frac{\text{ng}}{\text{impulso}}$ ]
(1)	9	205	2,9
(2)	9	410	7,9
(3)	9	820	48,2

Tabella 4.2: Ratei di deposizione istantanea al variare dell'energia dell'impulso laser di ablazione.

Dall'analisi XRD sono stati ottenuti gli spettri rappresentati in figura 4.4 e i valori di dimensione cristallina riportati nella tabella 4.3 per i tre campioni. Come è possibile osservare dalla tabella 4.3 la variazione della dimensione dei grani cristallini è poco marcata nei campioni (2) e (3) mentre nel campione

Campione	Fluenza [J/cm <sup>2</sup> ]	Energia impulso [mJ]	Dimensione grani [nm]
(1)	9	205	-
(2)	9	410	1,20
(3)	9	820	1,07

Tabella 4.3: Dimensione media dei grani cristallini al variare della fluenza del laser.

(1) la dimensione non è calcolabile in quanto il film, data la morfologia molto porosa, presenta il tipico picco dell'ossido di tungsteno WO<sub>3</sub>, indice di una significativa ossidazione del campione.

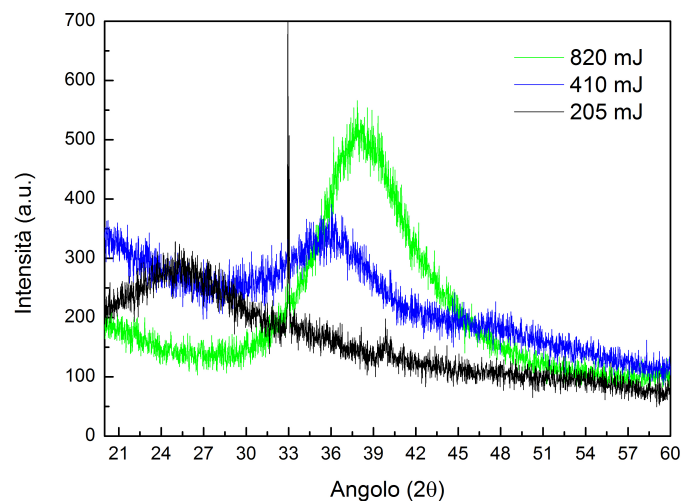
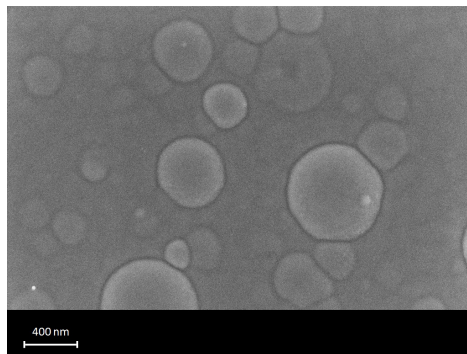
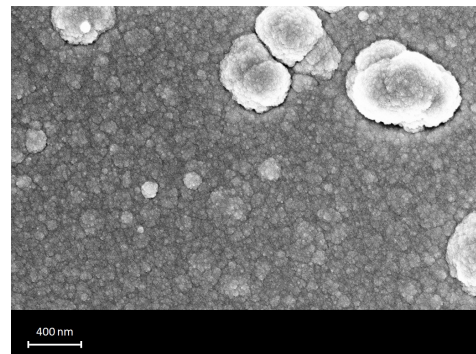


Figura 4.4: Spettro XRD dei campioni realizzati a fluenza costante e a diversa energia di ablazione.

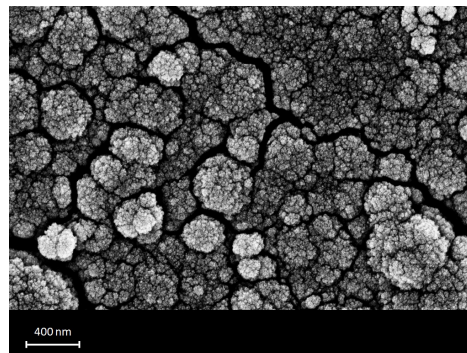
Questo fenomeno di ossidazione è stato associato a un problema tecnico durante le fasi di deposizione, nello specifico una contaminazione di ossigeno in camera dovuta, si presume, ad un infiltrazione di aria lunga la linea che collega le bombole in cui si trova il gas con la camera di deposizione. È stata quindi condotta una verifica con una ulteriore deposizione dopo aver risolto



(a) Morfologia superficiale del campione depositato con fluensa  $9 \text{ J cm}^{-2}$  e energia dell'impulso di 820 mJ.



(b) Morfologia superficiale del campione depositato con fluensa  $9 \text{ J cm}^{-2}$  e energia dell'impulso di 410 mJ.



(c) Morfologia superficiale del campione depositato con fluensa  $9 \text{ J cm}^{-2}$  e energia dell'impulso di 205 mJ.

Figura 4.5: Variazione della morfologia superficiale dei campioni depositati con fluensa di  $9 \text{ J cm}^{-2}$  e pressione di 60 Pa di He al variare dell'energia dell'impulso laser.

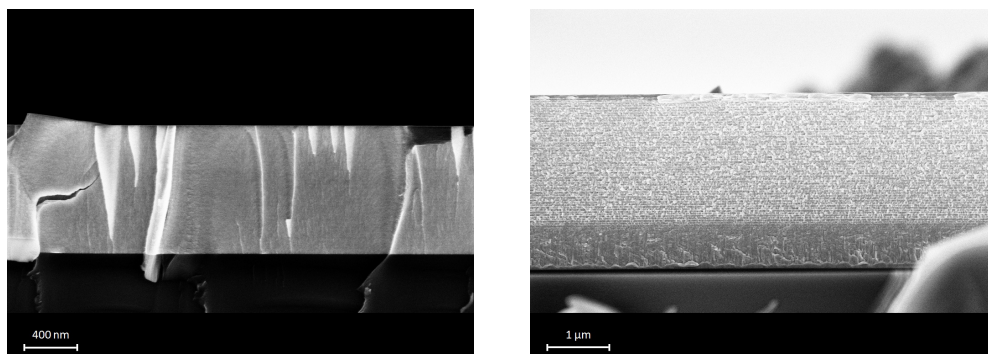
il difetto tecnico. I parametri usati in questa deposizione sono stati: 60 Pa di He con fluensa di  $9 \text{ J cm}^{-2}$  e energia dell'impulso di 820 mJ. Il valore di dimensione cristallina ottenuto in questo caso con la formula 4.2 è di 1,37 nm mentre nel caso in cui è presente la contaminazione di ossigeno il valore è di circa 1 nm. È quindi possibile osservare come questa contaminazione abbia portato a piccole variazioni, rispetto al caso ideale, nelle deposizioni con morfologia compatta, mantenendo una buona affidabilità e un trend accettabile dei dati sperimentali.

Ricordando che la nostra necessità è di avere film compatti e poco porosi, si è quindi scelto di adottare una energia dell'impulso laser pari a 820 mJ.

### 4.2.3 Influenza della pressione in camera

Dopo aver selezionato la fluensa e l'energia di deposizione sono stati depositati una serie di campioni a diverse pressioni di gas in camera, per poter individuare la pressione migliore per i nostri scopi. Come detto in precedenza, la fluensa è stata fissata a  $9 \text{ J cm}^{-2}$  mentre l'energia dell'impulso laser a 820 mJ, al fine di conseguire rispettivamente la produzione di specie molto energetiche in piuma e un tasso di ablazione elevato. La selezione di diverse pressioni di He consente di regolare in dettaglio il confinamento spaziale della piuma di ablazione e la quantità di energia che le specie ablate hanno quando impattano sul substrato. In questo modo è possibile avere un ulteriore controllo della struttura e della morfologia del film depositato. Le pressioni selezionate sono di  $10^{-3}$  (vuoto), 10, 30, 40, 50, 75 e 200 Pa di He.

I campioni depositati a 10 e 30 Pa hanno presentato, al momento dell'estrazione dal sistema PLD, una evidente delaminazione: in figura 4.6 sono riportate le immagini delle *cross-section* del campione depositato a 30 Pa al centro e al bordo acquisite con microscopia SEM. La delaminazione è dovuta alle tensioni interne al campione prodotte da crescite di diversa natura, colonnare e amorfa, nelle varie regioni del campione, come mostrato in figura 4.6.



(a) Cross section del bordo del campione depositato a 30 Pa.

(b) Cross section del centro del campione depositato a 30 Pa.

Figura 4.6: Cross section del campione depositato a 30 Pa; nelle due immagini è possibile notare come la morfologia del campione cambi drasticamente dal centro al bordo.

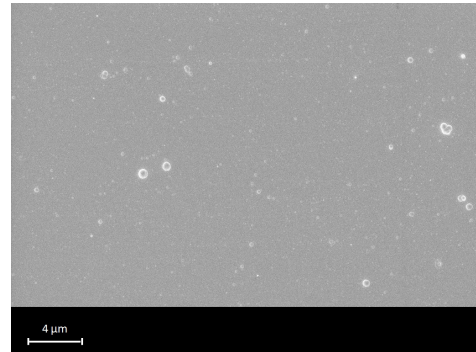
I campioni depositati in 40 (4.7(a)), 50 e 75 Pa (4.7(b)) di He mostrano una buona stabilità meccanica negli istanti successivi alla deposizione; tuttavia solo il campione depositato con un'atmosfera di 40 Pa di He rimane stabile per lungo tempo mentre gli altri, dopo circa un paio di mesi, presentano un'evidente delaminazione nella parte centrale del film dovuta al rilassamento degli sforzi interni. Nel campione depositato a 200 Pa (4.7(c)) è evidenziabile, dall'analisi XRD, un elevato grado di ossidazione per la sua struttura molto porosa dovuta a una tipica crescita a cavolfiore.

Per avere un livello di riferimento è stato realizzato anche un campione in vuoto che presenta la tipica crescita cristallina colonnare con dimensione media dei grani cristallini pari a circa 15 nm come accennato nella sezione 4.1 e evidenziato nell'immagine SEM riportata in figura 4.8.

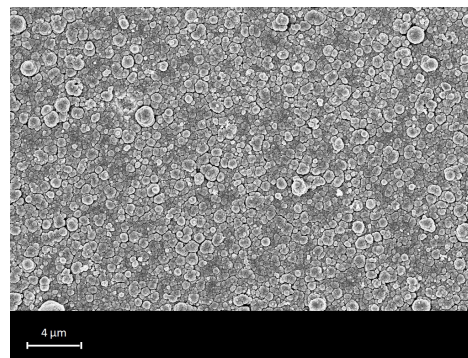
I film realizzati in vuoto presentano una buona adesione al substrato e una buona tenuta meccanica; di conseguenza, al fine di migliorare queste proprietà in un film amorfo, è stato depositato un campione multilayer in atmosfera di 40 Pa di He con uno strato di adesione di alcune decine di nanometri realizzato con crescita del film in vuoto. Nella zona centrale lo strato colonnare ha uno spessore di circa 180 nm che si propaga nel film sovrastante per uno



(a) Morfologia superficiale del campione depositato a 40 Pa di He.



(b) Morfologia superficiale del campione depositato a 75 Pa di He.



(c) Morfologia superficiale del campione depositato a 200 Pa di He.

Figura 4.7: Variazione della morfologia superficiale dei campioni depositati con fluenza di  $9 \text{ J cm}^{-2}$  e energia di impulso di 820 mJ e pressione ambientale crescente: si noti come all'aumentare della pressione il campione presenti un maggior numero di difetti.

spessore complessivo pari a 900 nm (figura 4.9(a)) mentre nella zona periferica di soli 90 nm senza zona di propagazione (figura 4.9(b)). In questo modo è stato possibile risolvere i problemi di adesione tra il film e il substrato.

I film depositi sono stati analizzati con spettrometria XRD che ha generato gli spettri illustrati in figura 4.10.

Dalla formula di Sherrer 4.2 si sono ottenuti i valori riportati in figura 4.11



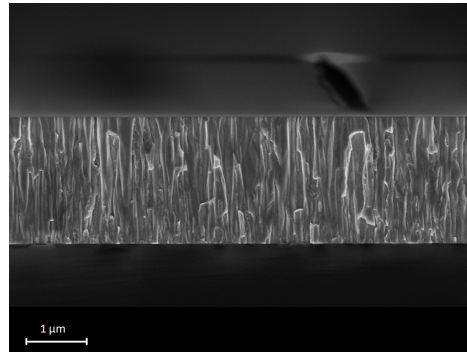
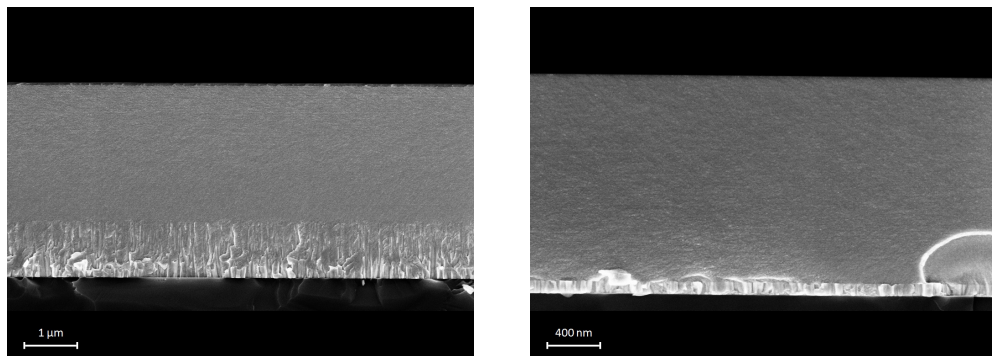


Figura 4.8: Cross section del campione realizzato in vuoto; si noti la tipica crescita cristallina colonnare con una dimensione media dei grani cristallini pari a circa 15 nm.



(a) Cross section della parte centrale del campione depositato a 40 Pa con strato colonnare. (b) Cross section del bordo del campione depositato a 40 Pa con strato colonnare.

Figura 4.9: Andamento dello strato colonnare di adesione nel campione depositato a 40 Pa dal centro al bordo del film sottile

di dimensione media dei grani cristallini al variare della pressione. È possibile osservare come la dimensione cristallina media dei grani diminuisca rapidamente con la pressione in camera.

Sono state condotte delle prove EDXS successivamente alla deposizione per calcolare il rapporto relativo tra l'ossigeno e il tungsteno contenuto all'interno della deposizione. In figura 4.12 è rappresentato l'andamento della concentrazione di ossigeno nella parte centrale del campione all'aumentare della

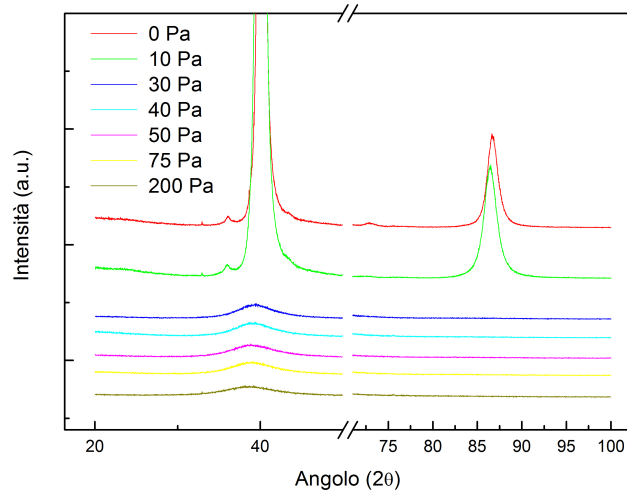


Figura 4.10: Spettro XRD dei campioni realizzati a diverse pressioni di background di He.

pressione di deposizione. È possibile osservare che il contenuto di ossigeno nel film è circa costante per i campioni depositati a pressioni inferiori a 40 Pa mentre per i campioni realizzati a pressioni superiori ai 50 Pa il contenuto di ossigeno aumenta a gradino: questo è imputabile al fatto che la dimensione dei cristalli diminuisce all'aumentare della pressione creando maggiori spazi per intrappolare ossigeno.

Per caratterizzare in maniera completa le deposizioni sono state effettuate misure di ratei di deposizione medi con l'utilizzo della microbilancia al cristallo di quarzo. Da queste misure sono stati ottenuti i valori di rateo di deposizione riportati in tabella 4.4. Aumentando la pressione di He in camera il rateo di deposizione diminuisce e di conseguenza diminuisce anche il valore di densità del film deposto; questo conferma ciò che è stato osservato dall'analisi morfologica dei campioni, ossia che a pressioni più elevate si ottengono campioni meno densi, più porosi e con morfologia aperta.

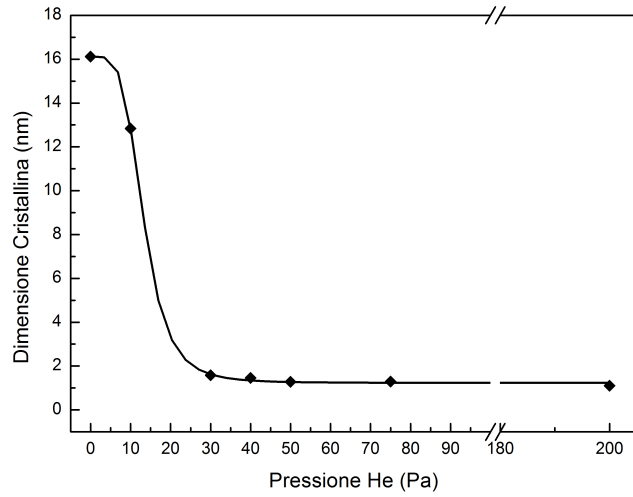


Figura 4.11: Dimensione media dei grani cristallini del campione al variare della pressione di deposizione.

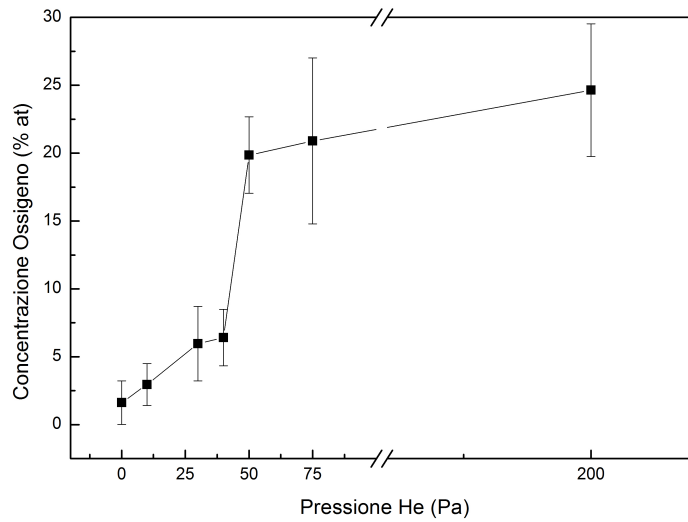


Figura 4.12: Contenuto medio di ossigeno molecolare all'interno della parte centrale del film.

Pressione [Pa]	Rateo di deposizione medio [ $\frac{\text{ng}}{\text{impulso}}$ ]	Densità [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ]
vuoto	78,7	19
40	81,3	14,8
60	75,6	13,1
200	48,9	7,4

Tabella 4.4: Ratei di deposizione istantanea al variare della pressione di He in camera di deposizione.

#### 4.2.4 Sintesi dei parametri di processo individuati

Nelle prove sperimentali presentate nelle sezioni precedenti si è evidenziato come i parametri scelti per il laser e le condizioni di deposizione influenzino la morfologia e la struttura del campione. In particolare dato l'obiettivo primario di ottenere film compatti con diversi gradi di disordine, per raggiungere una buona compattezza del film è stato evidenziato, nelle sezioni 4.2.1 e 4.2.2, come sia necessario avere una fluensa elevata, pari a  $9 \text{ J cm}^{-2}$ , associata a un'energia dell'impulso laser elevata, 820 mJ. Inoltre, per il controllo del grado di disordine presente nel film è stato scelto di depositare in atmosfera di un gas inerte, l'He, facendo variare il valore di pressione nel range di interesse che va dai 40 Pa ai 75 Pa per via del diverso comportamento nei confronti dell'ossigeno ritenuto. Per migliorare l'adesione e la tenuta del film al substrato è stata adottata una tecnica multilayer in cui tra substrato e film amorfo è presente uno film colonnare di decine di nanometri.

### 4.3 Trattamento termico dei campioni

I campioni di tungsteno depositati nelle condizioni riassunte in 4.2.4 sono stati sottoposti a trattamenti termici per studiarne il comportamento in temperatura.

Dalla letteratura sul tungsteno si apprende che la temperatura di ricristallizzazione dipende da come è stato depositato il campione di tungsteno, con

quale struttura e morfologia e dal tipo di trattamento termico usato per queste prove.

In Ref. [38] si afferma che il tungsteno *amorphous-like*, depositato con la tecnica del magnetron sputtering e riscaldato con rampe di  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fino a  $720^{\circ}\text{C}$ , è stabile fino a  $440^{\circ}\text{C}$  mentre passa in fase  $\alpha$  a circa  $720^{\circ}\text{C}$ . In Ref. [39], dove il campione è stato realizzato con una tecnica CVD a bassa pressione e trattato termicamente con un *Rapid Thermal Anneliang* (RTA), si afferma che a temperatura inferiore a  $650^{\circ}\text{C}$  il tungsteno amorfo non subisce modificazione mentre la cristallizzazione avviene sopra i  $650^{\circ}\text{C}$  e sopra i  $700^{\circ}\text{C}$  ho la formazione di composti di Si e W. In Ref. [40] si osserva che, per campioni realizzati con magnetron sputtering e trattati termicamente con rampe di  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , a  $200^{\circ}\text{C}$  si ha la transizione tra la fase amorfa e la fase  $\beta$  del tungsteno e a  $600^{\circ}\text{C}$  la fase  $\beta$  diventa fase  $\alpha$ . Non essendo note informazioni sul comportamento in temperatura di film di tungsteno realizzati con la tecnica PLD e note queste osservazioni abbiamo selezionato le seguenti temperature di annealing di interesse:

- $200^{\circ}\text{C}$ : per capire se è possibile osservare la formazione della fase  $\beta$  del W;
- $450^{\circ}\text{C}$ : per investigare la stabilità del tungsteno amorfo;
- $650^{\circ}\text{C}$ - $700^{\circ}\text{C}$ : per studiare la dinamica di ricristallizzazione e della possibile formazione della fase  $\alpha$  del W.

I forni per i trattamenti termici disponibili nei laboratori sono di due tipi e sono stati descritti nella sezione 3.3.4.

Per selezionare una procedura sperimentale opportuna e replicabile sono state eseguite preliminarmente una serie di prove di annealing nei due forni, descritti nella sezione 3.3.4, dato che il forno ad alto vuoto non era mai stato utilizzato per questo tipo di trattamento. Dopo aver eseguito queste prove sono stati analizzati in maniera sistematica i campioni realizzati al variare della pressione per indagare come la loro morfologia e la loro struttura evolvessero dopo l'annealing. Dalle figure 4.11 e 4.12 si osserva che i film depositati

con pressione di He in camera, nel range tra i 40 Pa e i 75 Pa, presentano spettri XRD simili mentre differiscono per quanto riguarda le analisi EDXS che evidenziano il contenuto di ossigeno non legato presente nel film. Dai dati presentati è possibile osservare come il contenuto di ossigeno nei campioni depositi a 40 Pa di He e a 50 Pa di He subisca un repentino aumento nel campione depositato a 75 Pa. Per i film prodotti a pressioni inferiori o superiori di questi limiti il cambiamento nel contenuto non è così evidente. Risulta quindi necessario comprendere anche come una tale variazione composizionale possa influire sul comportamento del film quando trattato termicamente: si è scelto di procedere a trattare termicamente i campioni depositati in vuoto (per avere un livello di riferimento), a 40 Pa (con e senza lo strato colonnare di adesione), a 50 Pa e a 75 Pa, alle temperature precedentemente riportate.

### 4.3.1 Prove preliminari sui forni

Precedentemente a questo lavoro di tesi in laboratorio sono state realizzate solo un numero limitato di prove di annealing, tutte con l'utilizzo del forno tubolare. E' stato quindi necessario capire alcuni punti chiave quali:

- metodi di raffreddamento da utilizzare una volta terminata la fase di annealing di un campione;
- la selezione dell'apparato di annealing più efficiente;
- la scelta del tempo di annealing.

Come anticipato nella sezione 3.3.4 il forno tubolare presenta delle rampe di salita molto più lente rispetto al forno ad alto vuoto e dei tempi di raffreddamento molto lunghi. Per ovviare a questo problema, che impedisce di controllare in maniera fine il tempo di annealing, si è pensato inizialmente di utilizzare un sistema di raffreddamento a circuitazione forzata di azoto. Il flusso di azoto in entrata è stato controllato da un flussimetro e asportato dalla pompa rotativa connessa al circuito di pompaggio del forno. Questo

sistema si è rivelato inefficiente in quanto, oltre a non garantire un raffreddamento rapido, poneva i campioni a contatto con contaminazioni di ossigeno che interagendo con il tungsteno ad elevata temperatura promuovevano la formazione di ossido di tungsteno. Quindi questa tecnica di raffreddamento è stata abbandonata. La seconda prova è stata condotta sempre sul forno tubolare con raffreddamento in vuoto. Questo procedimento richiedeva tempi di cooling troppo elevati: di fronte a un tempo di circa 1 ora di trattamento si rendevano necessarie circa 6-7 ore per portare il campione a circa 100°C, temperatura alla quale il campione poteva venire estratto dal sistema.

Per risolvere tutti questi problemi si è scelto di cambiare l'apparato sperimentale di annealing. Nel forno ad alto vuoto è infatti possibile avere tempi di salita e di discesa più brevi a causa della minore inerzia termica del sistema, anche se le temperature raggiungibili sono inferiori rispetto al forno tubolare come descritto nella sezione 3.3.4. La procedura selezionata per l'uso di questo forno è la seguente:

- aumenti di tensione applicata al circuito a step costanti a fissate temperature fino alla temperatura di trattamento desiderata;
- mantenimento della temperatura di processo durante il tempo di annealing;
- raffreddamento in vuoto dalla temperatura di annealing fino a 200°C;
- rientri di argon a 200°C, 160°C, 120°C e 80°C fino ad ottenere una pressione in camera di 800 mbar e mantenimento di tale pressione fino alla temperatura di rientro successiva;
- estrazione del campione quando il sistema ha raggiunto i 50°C.

Il forno ad alto vuoto consente di monitorare e campionare oltre che la temperatura anche la pressione in camera attraverso un sistema di acquisizione dedicato. I processi di annealing condotti in questo apparato sono più rapidi a parità di tempo di processo selezionato e inoltre consentono un miglior controllo dei parametri di processo. Per questi motivi, nonostante la limitazione

sulla temperatura ( $700^{\circ}\text{C}$ ), è stato scelto questo forno. Al fine di garantire la riproducibilità dei risultati sulle due apparecchiature, è stato realizzato un numero limitato di prove su entrambi, che ha consentito di stabilire che i risultati ottenuti con i due forni sono pressoché identici: questa è un'osservazione essenziale in quanto consente l'utilizzo del forno tubolare per successive prove a temperatura che superano i  $700^{\circ}\text{C}$ . Il tempo di annealing selezionato inizialmente per il trattamento era di 1 ora; tuttavia, dalle analisi XRD non si sono osservate modificazioni strutturali dei campioni e quindi il tempo di annealing per le prove successive è stato fissato a 4 ore.

### 4.3.2 Annealing dei campioni

Il primo problema analizzato è l'adesione del film al substrato in funzione delle temperature di annealing. Inizialmente è stato trattato a  $650^{\circ}\text{C}$  il campione depositato in vuoto per avere un livello di riferimento. Al termine del processo il film non presentava né delaminazioni né fenomeni di buckling. Per il campione depositato a 40 Pa invece si ha un'evidente delaminazione/buckling su tutta la superficie del film: questo fenomeno parte a valori di temperatura compresi tra i  $300^{\circ}\text{C}$  e i  $500^{\circ}\text{C}$  a seguito del rilassamento degli sforzi interni creatisi durante la fase deposizione del campione. Un comportamento analogo caratterizza il campione depositato a 75 Pa. Per risolvere questo problema è stata adottata la soluzione illustrata nella sezione 4.2.3: in particolare sono stati depositati dei campioni che presentano uno strato colonnare di adesione di qualche decina di nanometri sopra cui è stato depositato il film a 40 Pa. Dopo l'annealing questo campione presenta un'ottima adesione al substrato nella parte centrale del film e un leggero fenomeno di delaminazione nella parte periferica come illustrato in figura 4.13.

Questo diverso comportamento tra centro e periferia del campione è spiegabile considerando la non uniformità dello spessore dello strato colonnare, come analizzato nella sezione 4.2.3. Queste proprietà mostrano che per avere una buona adesione su un substrato come il silicio è necessario avere uno strato di adesione con spessore superiore a 100 nm con una zona di estensione della



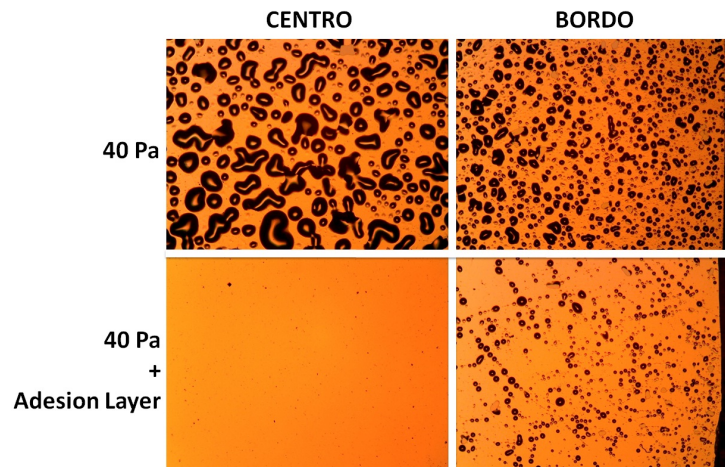


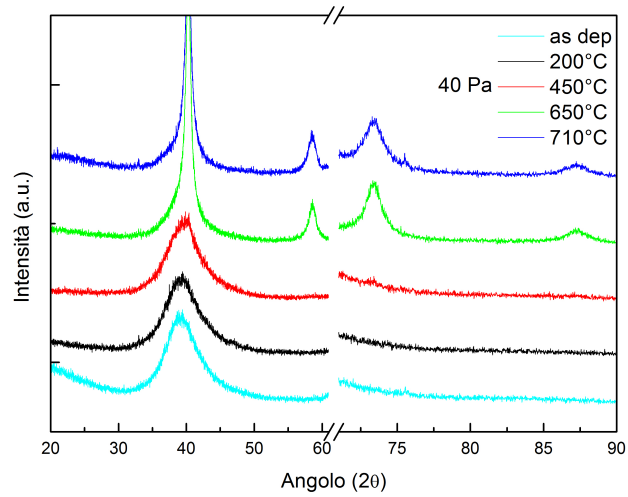
Figura 4.13: Fenomeno di delamizzazione/buckling nei campioni depositati a 40 Pa con e senza lo strato colonnare di adesione.

crescita colonnare.

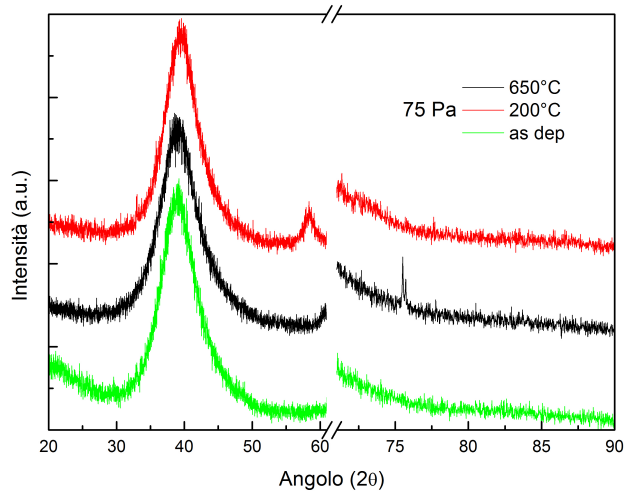
Il secondo problema analizzato riguarda i fenomeni di ricristallizzazione che avvengono a seguito dei trattamenti in temperatura; a tale scopo si sono acquisiti gli spettri XRD dei campioni, da cui è stato poi possibile ricavare la dimensione media dei grani cristallini attraverso la formula di Sherrer, da confrontare con i valori riportati in figura 4.11 per i film non annealati. Nelle figure 4.14(a) e 4.14(b) sono rappresentati rispettivamente gli spettri XRD dei campioni depositati a 40 Pa e a 75 Pa che hanno subito annealing alle diverse temperature.

Nella tabella 4.5 sono invece riportate le corrispondenti dimensioni medie dei grani cristallini dei campioni dopo avere subito il trattamento termico.

Dagli spettri XRD acquisiti non si osserva la formazione della fase  $\beta$  del tungsteno in nessun campione trattato termicamente. Nel campione depositato a 40 Pa la dimensione dei grani cristallini comincia a modificarsi al di sopra dei 450°C mentre per temperature inferiori i cambiamenti non sono apprezzabili: questo ci induce ad affermare che il fenomeno di ricristallizzazione di questo campione si innesca nel range di temperature che va dai 450°C ai 650°C. Per



(a) Spettri XRD dei campioni depositati a 40 Pa e trattati alle diverse temperature



(b) Spettri XRD dei campioni depositati a 75 Pa e trattati alle diverse temperature

Figura 4.14: Spettri XRD dei campioni trattati termicamente.

Pressione [Pa]	Temperatura [°C]	Dimensione media dei grani [nm]
vuoto	-	16,1
	650	19,6
40	-	1,4
	200	1,4
	450	1,4
	650	10,7
	710	10,7
75	-	1,3
	200	1,3
	650	1,3

Tabella 4.5: Dimensione dei grani cristallini nei campioni a seguito del trattamento termico di annealing.

il campione a 75 Pa non si osserva alcuna variazione della dimensione dei grani a seguito del trattamento termico: questo fa supporre che non si sia instaurato alcun fenomeno di ricristallizzazione.

Questa diversità nel comportamento è imputabile alla variazione della struttura dei campioni; in particolare il campione depositato a 75 Pa presenta una struttura più disordinata rispetto al campione depositato a 40 Pa. Questo induce una differente ritenzione di ossigeno non legato come osservato nella figura 4.12. In particolare nelle prove sperimentali che verranno descritte si è posta particolare attenzione alla variazione di ossigeno non legato nel campione a seguito del trattamento termico.

Durante i processi di cottura dei campioni è stato possibile monitorare la pressione in camera. Prima di procedere è stata acquisita una curva della pressione a forno vuoto per escludere l'esistenza di qualsiasi fenomeno di degassing dovuto al forno (figura 4.15).

Come si osserva da questa figura non esistono fenomeni di degassing del forno e la pressione scende progressivamente all'aumentare del tempo di acquisi-

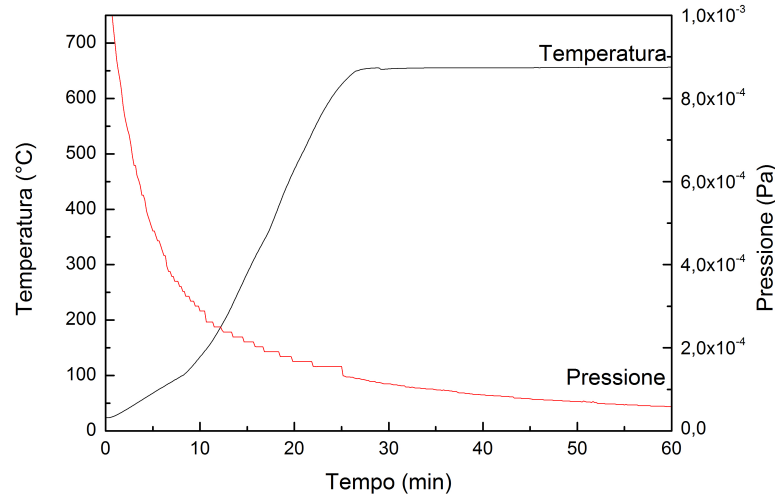


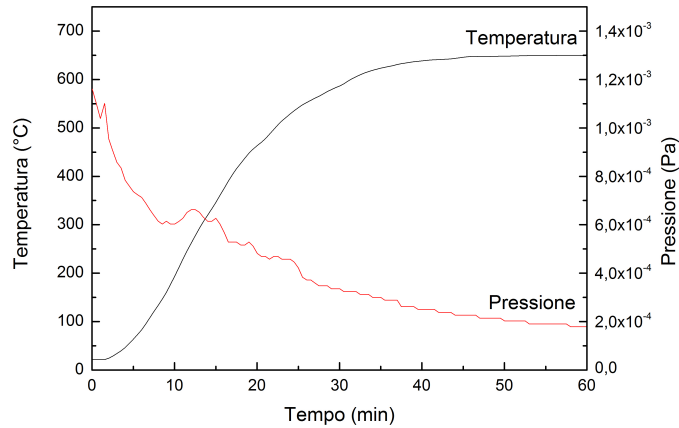
Figura 4.15: Curva di riferimento della pressione e della temperatura del forno.

zione e all'aumentare della temperatura raggiunta.

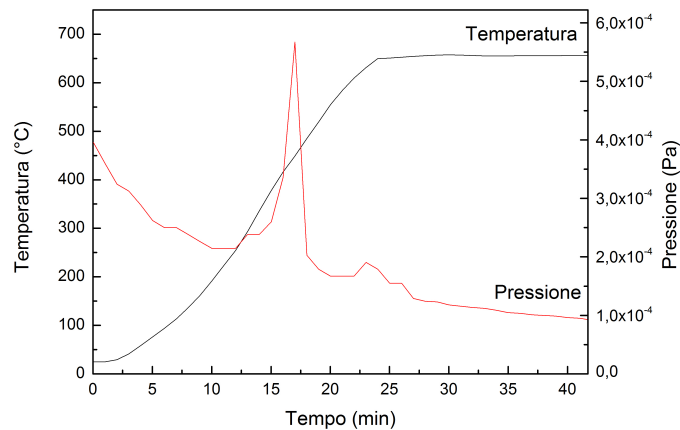
Nelle curve di pressione per i trattamenti a temperature inferiori ai 450°C non si osservano variazioni rilevanti della curva della pressione in funzione del tempo rispetto a quella riportata in figura 4.15. Questo è dovuto al fatto che in questo range di temperature non si innescano fenomeni di degassing dal campione. Tuttavia i grafici degli annealing a 650°C presentano fenomeni di degassing di diversa entità nei due campioni (figura 4.16).

Si osserva che il fenomeno di degassing del campione a 75 Pa è di notevole intensità e quindi viene liberata in camera una considerevole quantità di ossigeno che era intrappolato in forma non legata all'interno del film che poi viene asportata dal sistema di pompaggio. Il fenomeno di degassing avviene per entrambi i campioni nel range di temperatura che va dai 300°C ai 500°C, che è lo stesso range in cui si osservano fenomeni di delaminazione/buckling, così come ricordato precedentemente.

Il maggior degassing del campione porta verosimilmente a creare degli spazi vuoti all'interno del film che inibiscono il contatto tra i diversi grani cristallini



(a) Curva della pressione e della temperatura del trattamento a 650°C del campione depositato a 40 Pa.



(b) Curva della pressione e della temperatura del trattamento a 650°C del campione depositato a 75 Pa.

Figura 4.16: Curve della pressione e della temperatura del trattamento a 650°C.

impedendo così l'innescarsi del fenomeno di ricristallizzazione del campione. In seguito si è proceduto con l'analisi SEM (planare e in cross-section) dei campioni, con la spettroscopia Raman e con l'analisi EDXS. Dall'analisi SEM

planare si è osservata la crescita di bacchette nanometriche. Gli spettri acquisiti con spettroscopia Raman, figura 4.17, confermano il fatto che queste nano-bacchette sono di ossido di tungsteno e crescono sulla superficie del film.

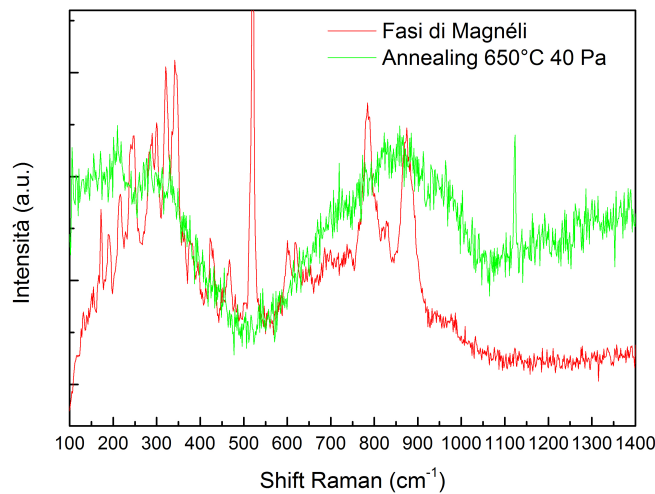
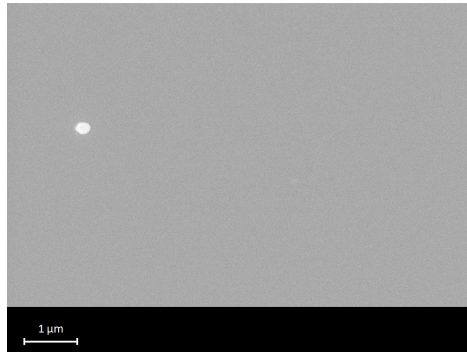


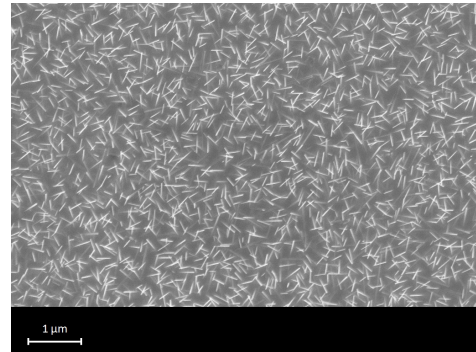
Figura 4.17: Spettroscopia Raman del campione depositato a 40 Pa e trattato termicamente a 650°: si può notare l'accoppiamento perfetto con lo spettro delle fasi di Magnéli [41] riportato come confronto.

Le nano-bacchette di ossido di tungsteno sono studiate per le loro ottime proprietà di *field emission* ([41, 42, 43, 44]). Dalle immagini SEM acquisite si è potuto osservare come la nucleazione delle bacchette avvenga al di sopra di una temperatura critica e inoltre la dinamica di formazione è diversa nei campioni a 40 Pa e a 75 Pa come è possibile osservare nella figura 4.18 che riporta le immagini SEM planari dei campioni depositati a 40 Pa e a 75 Pa di He e trattati termicamente a diverse temperature.

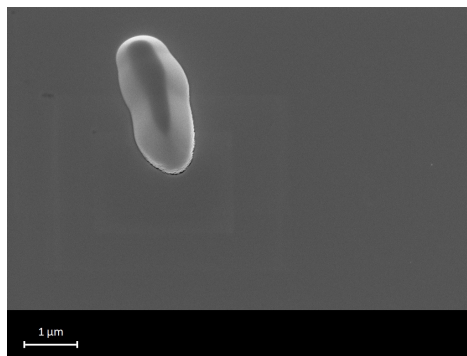
Confrontando diverse zone sulla superficie del campione a distanze radiali differenti dal centro della deposizione è stato possibile osservare come la densità di nanowires cambi drasticamente in funzione della pressione a cui è stato depositato il film: infatti nei campioni a 40 Pa, a 50 Pa, e a 75 Pa



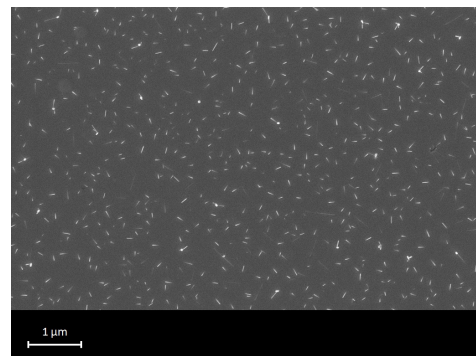
(a) Campione depositato in 40 Pa di He e trattato termicamente a 450°C



(b) Campione depositato in 40 Pa di He e trattato termicamente a 650°C



(c) Campione depositato in 75 Pa di He e trattato termicamente a 200°C



(d) Campione depositato in 75 Pa di He e trattato termicamente a 650°C

Figura 4.18: Immagini SEM dei campioni trattati termicamente.

la dinamica di formazione è del tutto differente. Nel campione a 75 Pa non si ha una nucleazione evidente di queste strutture mentre nei campioni a 50 e 40 Pa la nucleazione avviene in maniera preferenziale nella zona periferica del campione.

Per spiegare questi fenomeni contrastanti si è inizialmente pensato alla diversa concentrazione di ossigeno presente nel campione. Sono state allora eseguite delle indagini EDXS in diverse posizioni radiali del campioni definite *site of interest* che sono rappresentate schematicamente in figura 4.19.

I dati ottenuti sono rappresentati in figura 4.20.

La concentrazione di ossigeno nella zona centrale dopo l'annealing risulta pa-

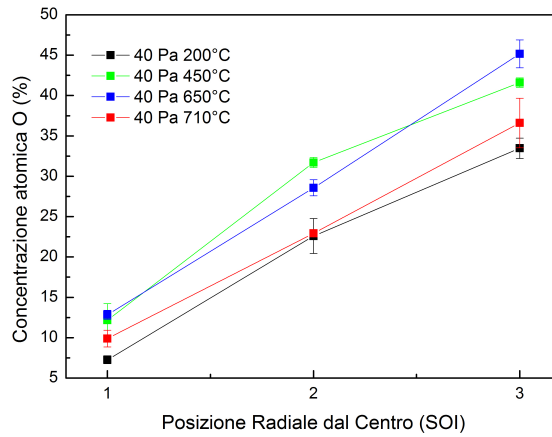


Figura 4.19: Posizioni radiali in cui sono stati acquisiti gli spettri EDXS dei campioni dopo il processo di annealing; la parte centrale più scura indica il centro della deposizione PLD.

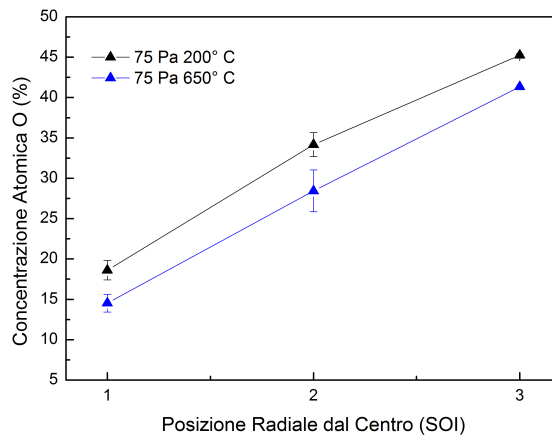
ragionabile per tutti i campioni mentre dalle misure pre-annealing era emerso che i campioni a 50 e 75 Pa contenevano una percentuale maggiore di ossigeno nella zona centrale. Inoltre la percentuale di ossigeno presente nelle zone periferiche è circa uguale per i diversi campioni. Incrociando questi risultati con le immagini SEM acquisite nei diversi SOI (*site of interest*) possiamo notare che la concentrazione di ossigeno non è proporzionale alla densità di nanowires presenti.

Una possibile spiegazione deriva dalla diversa dinamica di degassing di ossigeno durante l'annealing. Nel campione a 75 Pa trattato a 650°C abbiamo osservato un evidente picco di degassing durante il trattamento; questo vuol dire che l'ossigeno intrappolato nel campione è stato liberato prima che il campione superasse la cosiddetta temperatura critica di nucleazione dei nanowires. Nel caso del campione a 40 Pa non abbiamo osservato alcun fenomeno evidente di degassing il che significa che l'ossigeno presente nel campione è rimasto intrappolato e una volta raggiunta la temperatura di nucleazione ha reagito con il tungsteno del film portando così alla formazione delle bacchette nanometriche. Il fatto che nonostante il degassing il campione a 75 Pa presenti un quantità di ossigeno così elevata nelle zone periferiche della deposizione è dovuta alla morfologia più difettosa del film depositato.





(a) Andamento radiale della concentrazione di ossigeno nel campione depositato a 40 Pa di He dopo i trattamenti termici



(b) Andamento radiale della concentrazione di ossigeno nel campione depositato a 75 Pa di He dopo i trattamenti termici

Figura 4.20: Concentrazione di ossigeno nei campioni dopo il processo di annealing.

## 4.4 Realizzazione di campioni di tungsteno di interesse fusionistico

### 4.4.1 Produzione di campioni planari e omogenei

Dalle precedenti campagne di deposizione e di trattamenti termici è stato possibile osservare come i risultati ottenuti dipendano fortemente dalla morfologia del campione. È risultato evidente come la morfologia del campione cambi in maniera drastica dal centro al bordo. La non uniformità di spessore e di morfologia dei film depositati è dovuta alla stretta distribuzione angolare delle specie asportate e dalla piccolezza della sorgente di ablazione. L'obiettivo successivo è stato quindi quello di ottenere film con proprietà omogenee su aree sufficientemente grandi al fine di poter produrre campioni adatti per successive indagini di proprietà di interesse fusionistico. Ci sono molti modi di ottenere questo risultato. Uno di questi è movimentare il substrato durante la deposizione. In questa parte del lavoro di tesi è stata sfruttata la cosiddetta tecnica di deposizione *fuori-asse*. Come mostrato in figura 4.21, l'asse di rotazione del substrato è spostato rispetto all'asse della piuma plasma (cioè la direzione in cui il tasso di ablazione è massimo) per una certa lunghezza  $d$ , che dipende da vari parametri, quali la distanza tra il target e il substrato, le dimensioni del substrato e la distribuzione angolare di particelle evaporate nella piuma plasma. In questo modo, la frazione principale delle particelle asportate giunge in prossimità del bordo del substrato e non al centro, come nel caso di una deposizione statica. Sovrapponendo in modo opportuno le deposizioni associate ai singoli impulsi laser è possibile depositare su una superficie maggiore, dipendente dal valore dei parametri adottati, con uno spessore uniforme su tutto il film.

Vista la natura preliminare di queste prove sono stati indagati diversi valori di disassamento: 3 mm, 4,5 mm e 6 mm.

Per queste prove sono stati depositati film adottando i seguenti parametri:

- energia dell'impulso laser: 815 mJ;

- fluenza di ablazione:  $9 \text{ J cm}^{-2}$ ;
- pressione in camera: vuoto, 40 Pa e 75 Pa di He;
- frequenza di rotazione del substrato: 11 rpm;
- campione con dimensioni 2,6 cm x 2,6 cm

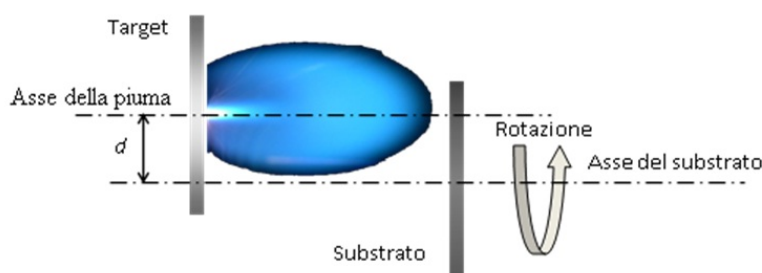


Figura 4.21: Rappresentazione schematica del metodo di movimentazione e deposizione per ottenere film con elevata planarità.

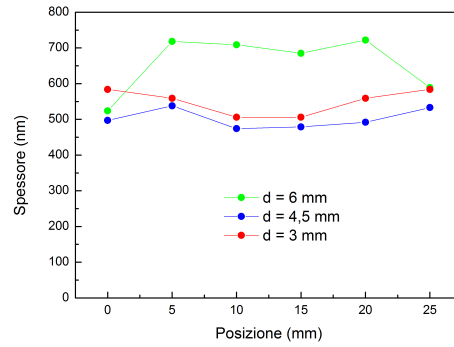
La planarità dei campioni è stata analizzata misurando gli spessori delle *cross-section* dei campioni in diversi punti mediante microscopia SEM. Il valore di spessore della deposizione è stato acquisito spostandosi di 5 mm da un bordo del campione all'altro. In figura 4.22 sono riportati i profili di spessori ottenuti utilizzando questa metodologia di misura. Da questi profili è possibile osservare in maniera qualitativa che l'andamento dello spessore ad ugual disassamento e diversa pressione è paragonabile. In tabella 4.6 sono riportati i valori medi e le variazioni medie percentuali di spessore dei film ottenuti nelle varie condizioni di disassamento e pressione.

La variazione media percentuale è stata ottenuta con la seguente relazione:

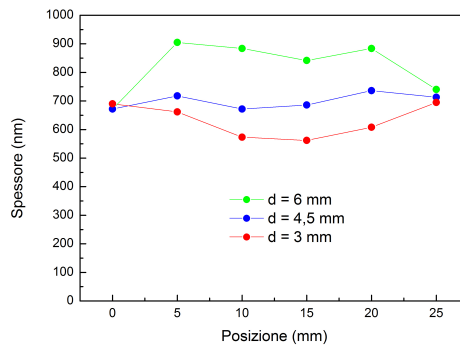
$$Var.Media = \frac{s_{max} - s_{min}}{s_{medio}} \quad (4.3)$$

dove  $s_{max}$ ,  $s_{min}$  e  $s_{medio}$  sono rispettivamente lo spessore massimo, minimo e medio misurati.

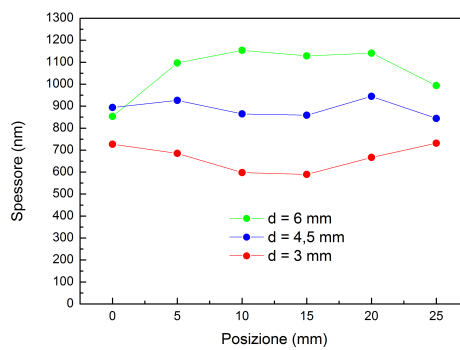
Dai dati riportati in tabella si conclude che la planarità migliore è raggiunta imponendo un disassamento pari a 4,5 mm in tutte le condizioni di pressione.



(a) Vuoto



(b) 40 Pa



(c) 75 Pa

Figura 4.22: Profilometria dei campioni depositati al variare del disassamento  $d$  nelle tre condizioni di pressione (vuoto, 40 Pa e 75 Pa).

Pressione [Pa]	Disassamento [mm]	Spessore medio [nm]	Variazione media percentuale %
vuoto	3	550	14
	4,5	509	13
	6	658	30
40	3	637	21
	4,5	695	10
	6	795	34
75	3	671	21
	4,5	889	11
	6	1036	29

Tabella 4.6: Valori medi e variazioni medie percentuali di spessore dei film ottenuti nelle varie condizioni di disassamento e pressione.

#### 4.4.2 Deposizioni su substrati di grafite e tungsteno

Nella sezione 2.4.2 è stato osservato che il tungsteno è utilizzato nella sua forma di film sottile nella prima parete modificata di *JET* e di *ASDEX-Upgrade*. In particolare in *ASDEX-Upgrade* sono state ricoperte le piastrelle di grafite precedentemente presenti nel sistema con un film di tungsteno con la tecnica del *magnetron-sputtering*. Inoltre in riferimento alla sezione 2.4.3, dobbiamo ricordare che in una delle ricerche parallele condotte nel laboratorio in cui è stato realizzato questo lavoro di tesi è stato osservato che film sottili di tungsteno cresciuti mediante la tecnica PLD presentano proprietà di ritenzione e permeazione all'idrogeno e ai suoi isotopi che non si presentano su campioni di dimensioni macroscopiche o cresciuti con altre tecniche di deposizione. Per queste peculiarità questa tipologia di film rappresenta un potenziale candidato in applicazioni di *barrier* alla permeazione dell'idrogeno in un tokamak. Inoltre il tungsteno depositato con tecnica PLD simula in maniera efficace le proprietà del materiale a seguito di danneggiamento neutronico che la prima parete deve subire durante il suo funzionamento in un reattore basato sulla reazione D-T. Per questi motivi, i film precedente-

mente depositati su substrati di silicio sono stati depositati, per uno studio preliminare, su substrati di maggior rilevanza dal punto di vista fusionistico: la grafite e il tungsteno.

Si è proceduto con la deposizione su grafite in quanto è nostro interesse capire come una deposizione effettuata con la tecnica PLD si comporti rispetto alla problematica della ritenzione di trizio rispetto ai film depositati con *magnetron-sputtering* e in uso presso *ASDEX-Upgrade*. Queste prove verranno condotte in collaborazione con il *Max Planck Institut für Plasma-physik* (IPP) di Garching. I campioni realizzati con la tecnica PLD saranno esposti a un gas di deuterio e scaldati a diverse temperature. Successivamente si analizzerà, attraverso la tecnica TDS, i profili di deuterio ritenuto nel film per avere una caratterizzazione completa della trappole per gli isotopi dell'idrogeno che si generano all'interno del film.

Sono inoltre stati depositati film su substrati di tungsteno per diversi motivi tra i quali minimizzare i problemi derivanti dall'adesione del film con un substrato di natura differente. Inoltre dal punto di vista delle proprietà di barrier, esibite da questi film, risulta molto interessante capirne il funzionamento su un bulk di tungsteno per poter investigare il ruolo di una diversa nanostruttura superficiale rispetto agli effetti di diffusione del trizio nell'impianto e al comportamento sotto irraggiamento. In particolare questi campioni saranno esposti a una sorgente di plasma che simula le proprietà della zona del divertore (Pilot-PSI).

Queste deposizioni sono state effettuate con i seguenti parametri di processo:

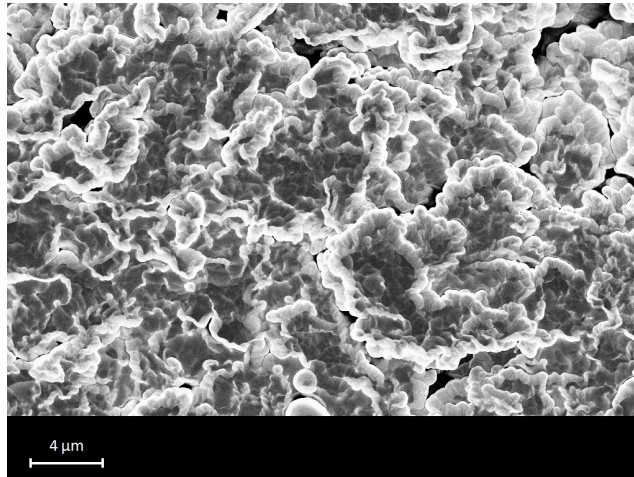
- movimentazione e disassamento del substrato;
- pressione in camera di 40 Pa di He;
- energia dell'impulso laser di 820 mJ e fluensa di  $9 \text{ J cm}^{-2}$ .

Per minimizzare i problemi dovuti all'adesione del film con il substrato è stato depositato, in entrambi i casi, uno strato colonnare con spessore medio di 150 nm tra il film amorfo e il substrato. I campioni non presentano,

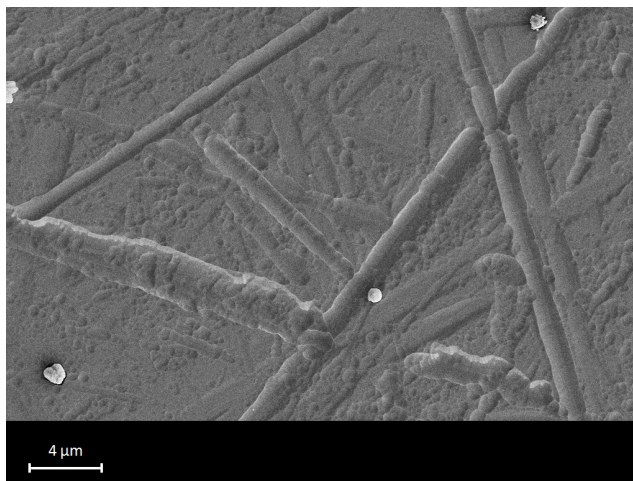
ad una ispezione visiva, fenomeni macroscopici di buckling o di delaminazione. Le immagini SEM acquisite confermano inoltre che il film ricopre il substrato completamente riproducendo la morfologia del substrato stesso (figura 4.23). Queste prove preliminari sembrano confermare la possibilità di realizzare campioni di film di tungsteno dalla nanostruttura controllata anche su substrati di interesse per ricerche rilevanti in ambito fusionistico.

### 4.4.3 Misure preliminari di resistività elettrica su campioni con diversi gradi di disordine

Sono state svolte misure preliminari di resistività elettrica sui campioni depositati su vetro con le modalità descritte nella sezione 4.4. Questo studio preliminare è volto a dare una stima quantitativa del grado di disordine del film. Le resistività sono state calcolate con il metodo di van der Pauw [45]. Come già detto nella sezione 2.6 i film depositati con un elevato disordine possono simulare potenzialmente la struttura di film che hanno subito danneggiamento dovuto a bombardamento di ioni e neutroni. Il danneggiamento viene calcolato in *displacement per atom*. Nei lavori di letteratura [46, 47] questo valore di danneggiamento è relazionato alla resistività elettrica del materiale che nel caso di materiale danneggiato risulta più elevata rispetto alla resistività di riferimento per il materiale. Il valore di resistività per il tungsteno microcristallino in fase  $\alpha$  è di  $5,25 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Dalla letteratura citata [46, 47] è possibile osservare che i campioni di tungsteno bulk danneggiati con flusso neutronico termico ed epitermico, con valori compresi tra gli 0,5 e 1,5 dpa, presentano resistività dell'ordine dei  $10 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$  e poco variabili al variare del danneggiamento entro i range considerati. Per film di tungsteno realizzati con la tecnica del magnetron sputtering i valori di resistività variano se il film è depositato in fase  $\alpha$  o in fase  $\beta$  e hanno valori compresi tra 25 e  $300 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$  (figura 4.24) [48]. Le misure sono state condotte su campioni aventi un spessore di 150 nm depositati in vuoto e a 75 Pa movimentando il substrato, sia annilati a  $650^\circ\text{C}$  per 4 ore che non annilati. Le misure ottenute sono riportate nella figura 4.24.



(a) Deposizione di W su substrato di C



(b) Deposizione di W su substrato di W

Figura 4.23: Immagini SEM delle deposizioni di tungsteno su substrati di importanza fusionistica; si noti come il coating di tungsteno rivesta perfettamente il substrato e non siano presenti fenomeni di delaminazione/buckling.



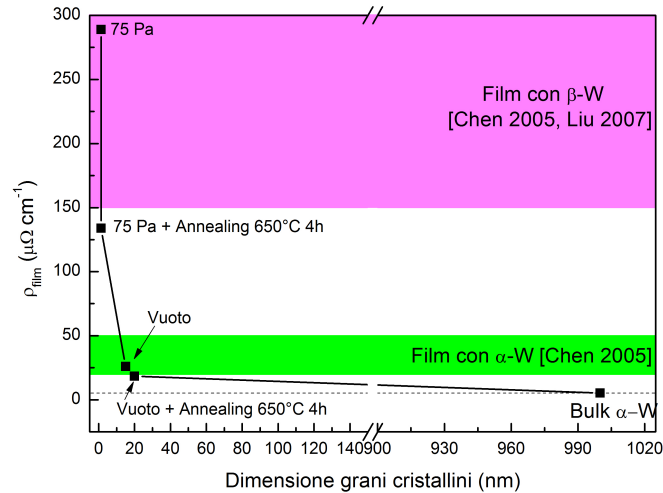


Figura 4.24: Valori di resistività dei campioni di tungsteno realizzati con la tecnica PLD e trattati termicamente; le aree in evidenza rappresentano valori di resistività di film di tungsteno in fase  $\alpha$  e del tungsteno in fase  $\beta$  realizzati con magnetron sputtering [48, 49].

I campioni prodotti con la tecnica PLD presentano resistività ben superiori rispetto a quelle riportate in [46, 47]; questo significa che il danneggiamento simulato corrisponde a valori di dpa notevolmente maggiori. I campioni trattati termicamente presentano una resistività ridotta rispetto allo stesso campione non annilato. Questo dato è in accordo con le misure XRD, acquisite prima e dopo l'annealing, per il campione realizzato in vuoto mentre non si accorda con i risultati ottenuti per il campione depositato a 75 Pa. Questo fatto può essere dovuto principalmente ai seguenti motivi:

- l'analisi XRD non è in grado di vedere questa variazione che invece viene evidenziata dalle misure di resistività elettrica;
- la movimentazione dei campioni ha indotto delle modifiche nella morfologia del materiale, a seguito della sovrapposizione delle code di deposizione, che hanno provocato questo disaccordo.

Per una semplice interpretazione di questi risultati, assumiamo che la resistività è esprimibile come:

$$\rho = \frac{1}{\mu en} \quad (4.4)$$

dove  $n$  è la densità dei portatori di carica,  $\mu$  è la mobilità dei portatori e  $e$  è la carica dell'elettrone. La riduzione della resistività nei campioni trattati termicamente è dovuta principalmente all'aumento della mobilità dei portatori  $\mu$ . Questo parametro è proporzionale al libero cammino medio posseduto dai portatori tra un urto e il successivo che è, a sua volta, legato al numero di difetti presenti nel materiale. Si può quindi concludere che il processo di ricottura ha condotto a un risanamento dei difetti presenti nel materiale.

Nonostante queste prove siano di natura prettamente preliminare, possono dare un buon indice di misura del livello di disordine presente nel materiale e dei benefici indotti dal processo di annealing su un materiale di questo tipo.

# Capitolo 5

## Conclusioni e sviluppi futuri

### 5.1 Conclusioni

Il lavoro di tesi ha avuto come obiettivo primario l'utilizzo della tecnica di deposizione mediante laser pulsato (PLD) per produrre film sottili di tungsteno di interesse nel campo della fusione nucleare a confinamento magnetico. Le difficoltà nella realizzazione di un impianto a fusione nucleare sono innumerevoli e saranno necessari ancora molti anni di ricerca prima di arrivare a impianti commerciali basati sulla fusione nucleare per la produzione di energia elettrica (capitolo 1). Una delle possibili soluzioni studiate è rappresentata dalla realizzazione di un sistema di confinamento di un plasma termonucleare di deuterio e trizio attraverso l'utilizzo di un'opportuna configurazione di campi magnetici (tokamak). Su questo schema funzionerà il futuro tokamak ITER. Le elevate temperature raggiunte dal plasma ( $10^8$  K), i campi magnetici dell'ordine dei Tesla generati da magneti superconduttori e gli innumerevoli sistemi di controllo e diagnostici costituiscono solo alcuni esempi dell'enorme sfida scientifica e tecnologica.

La prima parete di un tokamak è uno dei punti più critici. Esistono differenti soluzioni per la realizzazione di questo sistema (capitolo 2). Le possibili scelte nel materiale da utilizzare si possono dividere in due categorie: materiali a basso numero atomico e materiali ad alto numero atomico.

I materiali a basso  $Z$  (sezione 2.3.1), come il berillio e il carbonio, consentono di avere perdite energetiche per irraggiamento contenute, permettendo così di ottenere più agevolmente un bilancio energetico favorevole per il plasma. Tuttavia questi materiali presentano delle problematiche significative: ad esempio il carbonio ritiene molto trizio e il berillio presenta una bassa temperatura di fusione ed è fortemente tossico.

I materiali ad alto numero atomico (sezione 2.3.2), tra i quali sono annoverati il tungsteno e il molibdeno, possono determinare elevate perdite per irraggiamento che impongono dei requisiti più stringenti sulla possibile contaminazione del plasma per via dell'interazione con le pareti. Tuttavia essi presentano basse rese di sputtering fisico e una elevata temperatura di fusione, essendo materiali tipicamente refrattari. Il tungsteno è considerato, attualmente, come il miglior candidato per applicazioni di prima parete in sistemi a fusione. Al fine di comprendere il comportamento di questo materiale rispetto al danneggiamento neutronico, ai carichi termici e alle condizioni di prima parete, molti studi sperimentali sono attivi sia in tokamak sperimentali che in laboratorio.

In queste ricerche sono analizzate anche soluzioni in cui un film del materiale desiderato è cresciuto su un opportuno substrato. Lo studio sui film sottili è dettato dalla ricerca di soluzioni economicamente più accessibili e dalla necessità di realizzare dei sistemi con delle proprietà superficiali particolari senza intaccare le proprietà del bulk. Un ulteriore aspetto di interesse risiede nella possibilità di produrre dei film con proprietà adatte a simulare in maniera efficace le proprietà fisiche indotte dal danneggiamento del materiale dopo una lunga esposizione alle condizioni di prima parete, come ad esempio un elevato grado di disordine ed elevati dpa.

In questa tesi è stata utilizzata la tecnica dell'ablazione laser pulsata per la realizzazione dei film sottili di tungsteno. La tecnica PLD è interessante rispetto ad altre tecniche in quanto consente un controllo dettagliato della nanostruttura del film e permette in particolare di ottenere film compatti altamente disordinati che simulino in maniera efficace l'effetto di elevati dan-

neggiamenti indotti dall'irraggiamento.

Gli obiettivi specifici di questo lavoro di tesi, discussi nel capitolo 2, sono stati:

1. la selezione dei parametri di deposizione per ottenere film compatti con struttura quasi-amorfa;
2. lo studio del comportamento in temperatura dei film prodotti;
3. lo sviluppo di campioni di interesse per studi fusionistici.

1. Per realizzare un film compatto e con struttura amorfa sono stati indagati diversi **regimi di ablazione** (sezioni 4.2.1 e 4.2.2) ed è stato dimostrato che il regime di ablazione che consente di ottenere il film con la morfologia desiderata e con il rateo di deposizione più elevato è realizzabile adottando una fluensa elevata ( $9 \text{ J/cm}^2$ ) e un'energia dell'impulso laser pari a circa 800 mJ. Per quanto riguarda la **struttura** e lo **spessore** dei film realizzati (sezione 4.2.3), nelle deposizioni in vuoto i film presentano una struttura colonnare compatta con una dimensione media dei grani cristallini di circa 15 nm (dimensioni stimate con la relazione di Sherrer) poco dipendente dal regime di fluensa adottato. Utilizzando un gas in camera, in particolare l'elio, è possibile ridurre la dimensione media dei grani cristallini fino a valori prossimi a 1 nm e la struttura diventa amorfa mantenendo il regime ottimale di ablazione. Sono state ispezionate diverse pressioni di deposizione, dai 10 Pa ai 200 Pa ed è stata svolta una dettagliata caratterizzazione morfologica e strutturale usando SEM, XRD e EDXS. In particolare è stato possibile osservare come una variazione nei parametri di deposizione modifichi il contenuto di ossigeno non legato nel film, misurato con analisi EDXS, a causa di un variazione del grado di disordine del film in funzione della pressione selezionata: a pressioni intorno ai 40 Pa il contenuto di ossigeno non legato è basso mentre per pressioni intorno ai 75 Pa il contenuto di ossigeno cresce a gradino raggiungendo un valore percentuale rispetto al tungsteno pari al 20%. Inoltre è stato osservato come il rateo di deposizione, misurato con prove di microbilancia, diminuisca aumentando la pressione in camera. La

deposizione di questi film è avvenuta in maniera statica ed è stato possibile osservare che questa condizione porta a forti disomogeneità nella morfologia, nella struttura e nello spessore del film.

2. I campioni realizzati sono stati trattati termicamente per studiare la variazione delle loro proprietà in funzione della **temperatura**. In particolare è stato analizzato come un trattamento termico, a diverse temperature, dai 200°C ai 700°C, possa modificare la struttura del campione anche in relazione al suo contenuto di ossigeno non legato (sezione 4.3.2). È stato infatti osservato un comportamento diverso in temperatura in funzione del contenuto di ossigeno nel campione; con un contenuto di ossigeno basso, come nel caso dei campioni depositati a 40 Pa, si osserva l'esistenza di una temperatura critica dell'ordine di 550°C al di sotto della quale non si assiste a fenomeni di ricristallizzazione mentre al di sopra i difetti del materiale vengono risanati. Con un alto contenuto di ossigeno nel campione, alle temperature considerate, non si assiste a fenomeni di ricristallizzazione.

3. Per lo sviluppo di campioni di interesse per studi fusionistici sono stati indagati i seguenti aspetti: la planarità, l'adesione, l'utilizzo di substrati di interesse per questo tipo di studi e la quantificazione del grado di disordine attraverso misure di resistività.

È stato dimostrato che la non omogeneità e la non planarità dei campioni realizzati con deposizioni statiche è eliminabile attraverso una deposizione movimentata come descritto nella sezione 4.4.1, in cui è stato dimostrato come sia possibile raggiungere un elevato grado di **planarità** di campioni su superfici dell'ordine dei 7 cm<sup>2</sup>.

Per risolvere le problematiche derivanti dall'**adesione** del film amorfo al substrato è stato depositato un layer colonnare di tungsteno, di circa 150 nm, tra il substrato e il film amorfo. Dall'analisi condotta è stato possibile osservare che migliora sia l'adesione del film (non si presentano fenomeni evidenti di delaminazione o buckling del campione *as-deposited*) che la resistenza termomeccanica dello stesso durante le prove di annealing (i fenomeni di delaminazione e buckling sono ridotti al minimo).

Le deposizioni su substrati di maggiore interesse dal punto di vista fusioni-

stico, come grafite e tungsteno, sono state condotte per analizzare il comportamento dei film su **substrati di natura diversa**. È stato osservata una buona stabilità e adesione a livello macroscopico (sezione 4.4.2).

Per questi campioni sono state avviate delle prove preliminari di misura di **resistività** elettrica, finalizzate a determinare in maniera più quantitativa il grado disordine/danneggiamento dei campioni prodotti con l'obiettivo di avere un criterio che consenta di confrontare quest'ultimo con quello indotto dal danneggiamento da irraggiamento. Si è potuto osservare come la resistività aumenti in funzione del livello di disordine del film fino a raggiungere valori corrispondenti a quelli di film caratterizzati da decine di dpa. Inoltre si è osservato che un trattamento termico induce una riduzione di resistività del campione a indicazione del fatto che un certo numero di difetti presenti nel materiale sono stati risanati.

In conclusione, il lavoro di tesi ha messo in evidenza la possibilità di produrre campioni di film di tungsteno con proprietà interessanti per studi in ambito fusionistico.

## 5.2 Sviluppi futuri

Si possono individuare sviluppi futuri del lavoro svolto in diverse direzioni, come ad esempio volti alla comprensione delle proprietà del materiale e all'impiego di tali materiali in studi fusionistici. In particolare sarà necessario:

1. raggiungere **temperature di annealing maggiori**, tipicamente attorno ai 1000°C, per estendere la conoscenza del comportamento in temperatura di questi materiali e per portarsi al limite superiore di funzionamento stimato per ITER. Per effettuare queste prove termiche sarà necessario sostituire il substrato di silicio con substrati in grado di resistere a queste temperature per evitare la formazioni di siliciuri di tungsteno;

2. esplorare un range più ampio di parametri di deposizione per comprendere come si possa ulteriormente modificare la struttura del film: ad esempio sarebbe interessante depositare con il substrato posto a un **potenziale negativo** così da accelerare gli ioni presenti nella piuma di plasma ed avere così una cosiddetta *ion implantation*, oppure **riscaldare il substrato** durante la deposizione per analizzare come questo pre-annealing modifichi le proprietà del film, oppure modificando il **gas in camera** durante la deposizione;

Inoltre, lo sviluppo di campioni con le caratteristiche descritte nella sezione 4.4 apre la possibilità a studi di proprietà dei film di interesse per coatings in sistemi a fusione. In particolare sarà interessante:

3. analizzare le **proprietà di permeazione di idrogeno** in film di questo tipo per capire come strutture nanometriche simili ma realizzate in diverse condizioni di deposizione si comportino nei confronti di questa tematica con l'obiettivo di sviluppare barriere alla permeazione del trizio. Queste prove verranno effettuate in collaborazione con il *Jozef Stefan Institute (JSI)*, Lubiana (Slovenia);
4. effettuare misure di *Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)* per capire quali gas siano intrappolati in forma non legata nel film e in quale quantità e per comprendere le proprietà di **ritenzione di idrogeno** in film di questo tipo anche attraverso l'utilizzo di opportuni modelli numerici interpretativi. Queste prove verranno effettuate in collaborazione con il *Max Planck Institut für Plasmaphysik (IPP)*, Garching (Germania);
5. analizzare gli effetti legati all'**erosione** di queste deposizioni se interfacciate con una macchina che simuli le condizioni presenti nella zona del divertore di un tokamak per studiare l'effetto della nanostruttura sulle modificazioni e sulla tenuta del materiale sottoposto ad intenso irraggiamento. Queste prove verranno effettuate in collaborazione



con il *Dutch Institute for Fundamental Energy Research* (DIFFER), Nieuwegein (Paesi Bassi), presso il simulatore di plasma Pilot-PSI.

# Bibliografia

- [1] S. Saito, *Journal of Nuclear Materials* **398**, 1 (2010).
- [2] K. Miyamoto, *Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion*, Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg, 2005.
- [3] J. Freidberg, *Plasma Physics and Fusion Energy*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [4] P.C. Stangeby *The Plasma Boundary of Magnetic Fusion Devices*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2000.
- [5] S. Nishi *et al.*, *Fusion Engineering and Design* **15**, 121 (1991).
- [6] Iter project website: <http://www.iter.org>
- [7] J. Roth *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **390-391**, 1 (2009).
- [8] R. Nygren *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **417**, 451 (2011).
- [9] V. Phillipps, *Journal of Nuclear Materials* **415**, S2 (2011).
- [10] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [11] R. Causey, *Journal of Nuclear Materials* **300**, 91 (2002).
- [12] R.J. Hawryluk, *Reviews of Modern Physics*, **70**, 2 (1998).
- [13] C. Duan *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **404**, 109 (2010).

- [14] S. Nagata and K. Takahiro, *Journal of Nuclear Materials* **283-287**, 1038 (2000).
- [15] L. Maille, *Thin Solid Film* **428**, 327-241 (2003).
- [16] O.V. Ogorodnikova *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **419**, 194 (2011).
- [17] C. Ruset *et al.*, *Fusion Engineering and Design* **84**, 1662-1665 (2009).
- [18] J. Roth and K. Schmid, *Physica Scripta* **T145**, 014031 (2011).
- [19] R. Gobin *at al.*, *Review of Scientific Instruments* **83**, 02A345 (2012).
- [20] G.F. Matthews *at al.*, *Physica Scripta* **T145**, 014001 (2011).
- [21] J. Paméla *at al.*, *Journal of Nuclear Materials* **363-365**, 1-11 (2007).
- [22] R. Neu *at al.*, *Nuclear Fusion* **45**, 209-218 (2005).
- [23] M.H.J.'t Hoen *at al.*, *Nuclear Fusion* **52**, 023008 (2012).
- [24] B. Tyburska *at al.*, *Journal of Nuclear Materials* **395**, 150-155 (2009).
- [25] O.V. Ogorodnikova *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **373**, 254 (2008).
- [26] A.I. Ryazanov *at al.*, *Fusion Science and Technology* **61**, 107 (2011).
- [27] M. Shimada *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **415**, S667 (2011).
- [28] M. Shimada *et al.*, *Physica Scripta* **T145**, 014051 (2011).
- [29] Y. Oya *et al.*, *Physica Scripta* **T145**, 014050 (2011).
- [30] D. Chrisey and G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [31] J. Schou, *Applied Surface Science* **255**, 5191 (2009).
- [32] A.S. Kuzanyan, *Quantum Electron* **41**, 253-256 (2011).

- [33] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, Academic Press, San Diego, 2002.
- [34] D. Bäuerle, *Laser Ablation and Deposition*, Springer, Berlin, 2000.
- [35] P.M. Ossi, *Plasmi per Superfici*, Polipress, Milano, 2006.
- [36] M.S.Tillack, D.W.Blair, S.S.Harilal, *Nanotechnology* **15** , 390 (2004).
- [37] S.Amporuso *et al.*, *Appl.Phys.Lett.* **80**, 23, 4315.
- [38] N. Radic *et al.*, *Surface and Coatings Technology* **180**, 66-70 (2004).
- [39] K.M. Chang *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4933-4937 (1998).
- [40] Y.G. Shen *et al.*, *Journal of Appl. Physics* **87**, 177-187 (2000).
- [41] A. Ponzoni *et al.*, *Sensor and Actuator B: Chemical* **153**, 340-346 (2011).
- [42] Y. Kojima *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 1942-1947 (2008).
- [43] R.M. Ko *et al.*, *CrystEngComm* **13**, 4145-4150 (2011).
- [44] C. Gopalakrishnan *et al.*, *Materials Letters* **65**, 1941-1944 (2011).
- [45] L.J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **13**, 1-9 (1958).
- [46] T. Tanno *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **386-388**, 219-221 (2009).
- [47] A. Hasegawa *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **417**, 491-494 (2011).
- [48] G.S. Chen *et al.*, *Thin Solid Film* **484**, 83-89 (2005).
- [49] G.S. Chen *et al.*, *Materials Science and Engineering B* **139**, 99-104 (2007).