

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare



**Studio delle proprietà di ritenzione di Deuterio
in film di Tungsteno nanostrutturati
esposti a plasmi fusionistici**

Relatore: Dott. Matteo PASSONI

Correlatore: Dott. David DELLASEGA

Tesi di Laurea Magistrale di:

Federica INZOLI

Matr. 766065

Anno Accademico 2011-2012

Alla mia famiglia

"Magna pars est profectus velle proficere"

Lucio Anneo Seneca

Indice

1	Fusione nucleare	13
1.1	Introduzione	13
1.2	Aspetti generali sulla fusione nucleare	14
1.3	Reazioni di fusione nucleare	16
1.4	Metodi di confinamento di un plasma termonucleare	18
1.5	Confinamento magnetico e interazione plasma - parete	19
1.5.1	Sistemi di confinamento magnetico: il Tokamak	19
1.5.2	Plasma periferico e prima parete nei Tokamak	21
1.5.3	Problematiche connesse con l'interazione plasma - parete	22
1.6	Ad maiora: i progetti ITER e DEMO	27
2	Materiali di prima parete nei sistemi a confinamento magnetico	29
2.1	Introduzione	29
2.2	Materiali di prima parete	30
2.2.1	Materiali a basso numero atomico Z	31
2.2.2	Materiali ad alto numero atomico Z	34
2.3	Studi sperimentali sulla prima parete	37
2.3.1	Il progetto ITER - Like Wall su JET	38
2.3.2	Macchine lineari dedicate: MAGNUM - PSI e PILOT - PSI	40
2.4	Film sottili di Tungsteno per la prima parete di un Tokamak	41
2.4.1	Risultati sperimentali sulla ritenzione del Deuterio nel Tungsteno	43

2.5	Obiettivi della tesi	46
3	Set-up sperimentale	48
3.1	Introduzione	48
3.2	Deposizione Laser Pulsata	49
3.2.1	Ablazione	51
3.2.2	Crescita del film	52
3.3	Apparati sperimentali per la tesi	55
3.3.1	Deposizione dei film	55
3.3.2	Caratterizzazione dei campioni	57
3.3.3	Analisi delle proprietà di ritenzione del Deuterio	61
4	Deposizioni ed analisi preliminari di campioni di Tungsteno	65
4.1	Introduzione	65
4.2	Deposizioni preliminari dei campioni di Tungsteno	66
4.3	Esposizione al plasma di PILOT - PSI	70
4.3.1	Caratterizzazione dei campioni post - esposizione al plasma	72
4.4	Analisi preliminare della ritenzione di Deuterio nei campioni	81
4.5	Discussione dei risultati	84
5	Seconda campagna sperimentale	88
5.1	Introduzione	88
5.2	Deposizione campioni di Tungsteno	89
5.3	Esposizione al plasma di PILOT - PSI	91
5.3.1	Caratterizzazione dei campioni post - esposizione al plasma	92
5.4	Analisi della ritenzione di Deuterio	102
5.5	Discussione dei risultati	107
6	Conclusioni e sviluppi futuri	109
6.1	Conclusioni	109
6.2	Sviluppi futuri	114

A	Bilancio energetico in un sistema a fusione	115
A.1	Temperatura di ignizione: criterio di Lawson	117
A.2	Fattore di guadagno Q	119
A.3	Fattore di guadagno ingegneristico Q_I	121

Elenco delle figure

1.1	Curva dell'energia di legame per nucleone	14
1.2	(a) Dipendenza della sezione d'urto della reazione di fusione rispetto all'energia cinetica dei nucleoni coinvolti e (b) dipendenza di $\langle \sigma v \rangle$ rispetto alla temperatura ionica. Da [2].	17
1.3	Schema dei principali campi magnetici presenti in un Tokamak. . .	20
1.4	Sezione semplificata di un Tokamak.	21
1.5	(a) Illustrazione schematica del fenomeno di sputtering e di collisione a cascata (dpa) e (b) tasso di sputtering del B in funzione dell'energia della particella di H incidente [40].	24
1.6	(a) Sezione di ITER e (b) dettaglio sul divertore [15].	27
2.1	Fasi cristalline del tungsteno.	36
2.2	Rappresentazione schematica di PILOT - PSI.	41
2.3	Spettri di desorbimento del deuterio da campioni di tungsteno policristallino esposti al plasma e pre-irraggiati con ioni pesanti. . .	44
3.1	Schema semplificato di un sistema di deposizione a laser pulsato. . .	50
3.2	Cross section dei campioni: variazione della nanostruttura al variare della pressione in camera.	54
3.3	Sistema PLD.	56
3.4	Microscopio a scansione elettronica della Zeiss presente nei laboratori. . .	58
3.5	Schema delle riflessioni della radiazione X per l'analisi XRD.	61
3.6	Spettro TDS di un campione di Tungsteno policristallino annilato, bombardato con ioni W^{4+} da 12,3 MeV [27].	62
3.7	Spettro TDS di un campione di Tungsteno policristallino annilato a diverse temperature [25].	63

4.1	Cross section di una deposizione di film preceduta da una deposizione in vuoto di uno strato colonnare che garantisca adesione.	67
4.2	Rappresentazione schematica del disassamento del substrato operato in fase di deposizione dei film.	68
4.3	Andamento dello spessore di un film depositato con la PLD nel quale sia stato operato un disassamento del substrato. Si osserva come le code delle gaussiane vadano a sommarsi dando un profilo quasi uniforme (la variazione di spessore si mantiene entro il 10%).	68
4.4	Immagini SEM (a) di uno dei substrati e (b) di uno dei film depositati con la PLD nella prima campagna sperimentale.	69
4.5	Profili di temperatura e densità elettroniche misurate tramite la tecnica dello scattering di Thomson.	71
4.6	Immagine SEM del campione con solo substrato (a) prima dell'esposizione a bassa temperatura e (b) dopo.	73
4.7	Immagine SEM del campione con solo substrato (a) prima dell'esposizione ad alta temperatura e (b) dopo.	73
4.8	Immagine SEM del film (a) prima e (b) dopo l'esposizione a bassa temperatura.	74
4.9	Immagine SEM del film, con in evidenza la presenza di bolle nanometriche e fenomeni di delaminazione.	74
4.10	Immagine SEM del film con (a) due diverse morfologie e (b) prima dell'esposizione al plasma.	75
4.11	Immagine SEM del film: si distinguono tre anelli e la presenza di blisters.	75
4.12	Risultati EDS: profilometria della concentrazione di impurezze del substrato soggetto ad esposizione a bassa temperatura.	76
4.13	Risultati EDS: profilometria della concentrazione di impurezze del substrato soggetto ad esposizione ad alta temperatura.	76
4.14	Risultati EDS: profilometria della concentrazione di impurezze del film soggetto ad esposizione a bassa temperatura.	77
4.15	Risultati EDS: profilometria della concentrazione di impurezze del campione film soggetto ad esposizione ad alta temperatura.	77

4.16	Foto del campione composto dal film dopo l'esposizione al plasma ad alta temperatura: è possibile osservare la presenza di tre anelli di diverso colore, a seconda del tipo di impurezze.	78
4.17	Spettri XRD dei campioni dopo l'esposizione a PILOT: in verde il film esposto ad alta temperatura, in rosso il film esposto a bassa temperatura, in blu il substrato esposto ad alta temperatura ed in nero il substrato esposto a bassa temperatura.	79
4.18	Rappresentazione schematica del processo di cristallizzazione con formazione dei nuovi grani cristallini ($a \rightarrow b$) e successivo accrescimento ($b \rightarrow c \rightarrow d$).	80
4.19	Spettri TDS dei substrati a confronto con altri due substrati prodotti dalla Plansee.	82
4.20	Spettri TDS di tutti i campioni (sia solo substrato che con film).	83
4.21	Fit (effettuato con Origin) dei picchi degli spettri TDS dei campioni di Tungsteno: si mettono in evidenza i diversi contributi.	84
4.22	Nel grafico è riportata la totalità degli ioni Deuterio intrappolati nei substrati, nei film e nei campioni presi da [27] sia per esposizione al plasma a bassa temperatura che ad alta temperatura; in tabella, invece, sono mostrati i rapporti tra l'area del picco ad alta temperatura dello spettro TDS e l'area del picco a bassa temperatura, sia per il caso dei film che per quello preso da [27].	85
5.1	Immagine SEM dei substrati usati nelle due campagne sperimentali: a) substrato liscio, b) substrato levigato manualmente (l'unico usato nella prima campagna sperimentale) e c) substrato rugoso.	90
5.2	Immagine SEM dell'evoluzione della struttura lamellare per a) substrato liscio, b) substrato levigato e c) substrato rugoso.	93
5.3	Immagine SEM della presenza di bolle per a) substrato liscio, b) substrato levigato e c) substrato rugoso.	94
5.4	Immagine SEM dei blisters per a) substrato liscio, b) substrato levigato e c) substrato rugoso.	94

5.5	Immagine SEM del campione esposto al plasma di PILOT ad alta temperatura, con substrato liscio ed in presenza della tensione di bias: (a) campione prima dell'esposizione e (b) a seguito dell'esposizione ad alta temperatura (il film è costellato di bolle dal diametro di qualche decina di nm).	95
5.6	Immagine SEM di uno dei campioni esposti al plasma di PILOT a bassa temperatura, con substrato liscio ed in presenza della tensione di bias: (a) campione prima dell'esposizione e (b) a seguito dell'esposizione ad alta temperatura.	95
5.7	Immagine SEM dei blisters dei campioni con film (a) con esposizione a bassa temperatura con bias e (b) con esposizione ad alta temperatura con bias.	96
5.8	Immagine SEM del campione esposto al plasma di PILOT a bassa temperatura, con substrato rugoso ed in assenza della tensione di bias: (a) campione prima dell'esposizione e (b) a seguito dell'esposizione.	97
5.9	Immagine SEM di uno dei campioni esposti al plasma di PILOT a bassa temperatura, con substrato rugoso ed in presenza della tensione di bias: (a) campione prima dell'esposizione e (b) a seguito dell'esposizione.	97
5.10	Immagine SEM del film spesso 0,5 μm : (a) immagine pre - esposizione e (b) zona centrale di esposizione al plasma, mentre in (c) e in (d) si notano le bolle in zona periferica.	98
5.11	Immagine SEM dei campioni composti dal solo layer di adesione e depositati (a) su substrato liscio e (b) su substrato rugoso.	99
5.12	Grafico dell'analisi EDS dei campioni della seconda campagna sperimentale: concentrazione di ossigeno.	100
5.13	Grafico dell'analisi XRD dei campioni della seconda campagna sperimentale: in rosso il campione esposto ad alta temperatura con bias ed in nero il campione esposto a bassa temperatura e con bias.	101
5.14	Spettro TDS dei film esposti al plasma: confronto con i film della prima campagna sperimentale.	103

5.15	Spettro TDS dei film spessi 1 um ed esposti al plasma alla stessa temperatura (LT), con bias, ma con diversi substrati.	104
5.16	Spettro TDS dei film esposti a bassa temperatura a confronto con lo spettro del film esposto ad alta temperatura.	105
5.17	Spettro TDS dei film esposti al plasma con bias e senza bias. . . .	106
5.18	Quantità di molecole di deuterio e HD trattenute nei campioni della seconda campagna sperimentale.	106

Elenco delle tabelle

4.1	Parametri di rilievo della prima campagna sperimentale di deposizione.	69
4.2	Condizioni di esposizione al simulatore di plasma periferico PILOT - PSI.	71
5.1	Caratteristiche generali dei campioni di Tungsteno e del tipo di esposizione (bassa o alta temperatura).	91
5.2	Condizioni di esposizione al simulatore di plasma periferico PILOT - PSI del secondo turno di campioni.	92

Sommario

Gli obiettivi principali di questa tesi vertono sullo studio delle proprietà di ritenzione del Deuterio in film di Tungsteno nanostrutturati, cresciuti con la tecnica di deposizione laser pulsata, per possibili applicazioni in sistemi per la fusione termonucleare a confinamento magnetico. Il lavoro di deposizione è stato svolto a valle di quanto già appreso da precedenti studi, e quindi con buona consapevolezza dell'influenza dei parametri di deposizione nella fase di crescita del film. In particolare, si è prestata speciale attenzione a parametri operativi del processo come la pressione in camera e la fluenza del laser, sulla base dei quali si sono individuati regimi di crescita colonnare o quasi-amorfo dei campioni. Questa seconda tipologia di nanostruttura disordinata ha la peculiarità di simulare un campione danneggiato, rappresentativo, ad esempio, della parete interna di un reattore a fusione in seguito al bombardamento neutronico. Sulla base di queste osservazioni, campioni *amorphous-like* sono stati esposti al plasma di PILOT, una facility che riproduce le condizioni della zona periferica (divertore) di un reattore a fusione. In seguito all'irraggiamento, è stata condotta un'analisi mirata allo studio delle proprietà di ritenzione del Deuterio. Il meccanismo di indagine si è basato sulla Thermal Desorption Spettroscopy, mentre per quanto riguarda la caratterizzazione del campione si è fatto uso del microscopio a scansione elettronica, della spettroscopia a diffrazione di raggi X e della spettroscopia a dispersione di raggi X.

Con questo lavoro di tesi è stato possibile avere un primo approccio sperimentale con gli effetti dell'interazione di film di Tungsteno nanostrutturati con un plasma. Futuri studi richiederanno analisi approfondite sui parametri influenti nelle fasi di deposizione e di esposizione al plasma, allo scopo di comprendere i meccanismi di interazione del Deuterio con i film e le variazioni morfologiche e strutturali dei campioni.

Abstract

The main aims of this thesis work are devoted to the study of properties of Deuterium retention in Tungsten nanostructured films, grown by pulsed laser deposition technique, for possible applications in magnetic confined nuclear fusion systems. The production part of this work was carried out taking into account what has already been learned from previous studies, and therefore with good consciousness of the influence of deposition parameters during the growth of the film. Special attention has been paid on ambient pressure and laser fluence, in order to obtain different morphologies, ranging from nanocrystalline to amorphous-like. This second type of disordered nanostructure is able to simulate a damaged material, i.e. the first wall of a fusion device after the interaction with a neutron field. Amorphous-like samples have been exposed to the divertor-like plasma of PILOT-PSI. After the irradiation, samples have been analyzed focusing on Deuterium retention properties. For this purpose has been used Thermal Desorption Spectroscopy, and samples characterization has been carried on by means of scanning electron microscopy, x-ray diffraction spectroscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy. The main result obtained in this thesis work is to have a first experimental approach with the effects of interaction of Tungsten nanostructured films with plasma. Further experiments will required detailed analysis on the influential parameters in the phases of deposition and exposure to the plasma, in order to understand the interaction of Deuterium with Tungsten films and structural and morphological changes of the samples.

Capitolo 1

Fusione nucleare

1.1 Introduzione

Questo progetto di tesi si colloca nell'ambito delle ricerche sulla fusione termonucleare a confinamento magnetico volta alla produzione di energia. Molte sono le tematiche che necessitano di essere approfondite, e in questo capitolo si cercherà di prestare particolare attenzione a quelle che consentono di contestualizzare questo lavoro. Risulta infatti necessario introdurre, in termini generali, gli aspetti legati alla fusione e le reazioni nucleari che essa prevede (paragrafi 1.2 ed 1.3), al fine di giustificare l'attenzione che si è posta sul meccanismo di confinamento che un plasma richiede (nello specifico quello magnetico, per motivi che saranno chiari nel paragrafo 1.4) e sulla scelta di particolari sistemi di confinamento con struttura e geometria ben definite (paragrafo 1.5.1). Nel paragrafo 1.5.2 verrà introdotta la problematica connessa con la presenza fisica di una prima parete di confinamento ed il modo in cui questa interagisce col plasma (paragrafo 1.5.3) con lo scopo di introdurre il senso dello studio delle sue proprietà di ritenzione del Deuterio. Infine, nel paragrafo 1.6 si cercherà di fare una panoramica dello stato della ricerca mirata a quanto già mostrato nei paragrafi precedenti.

1.2 Aspetti generali sulla fusione nucleare

In una reazione nucleare, l'energia che viene prodotta o consumata durante il processo è individuata da una grandezza detta *tonalità termica* della reazione, così definita:

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

dove $\Delta M_{tot} = M_p - M_r$ è la differenza tra le masse dei prodotti e dei reagenti coinvolti nella reazione, e c è la velocità della luce nel vuoto. Il significato di questa grandezza è legato al suo segno: se infatti la tonalità termica è positiva, nella reazione nucleare è stata prodotta energia a spese della massa dei prodotti (inferiore quindi alla massa dei reagenti), se negativa bisogna fornire energia per garantire la riuscita della reazione. Affinchè una reazione nucleare volta alla produzione di energia elettrica sia vantaggiosa, è necessario che la tonalità termica per la reazione considerata sia positiva.

Per quel che riguarda gli elementi presenti in natura, è possibile andarli a disporre su una curva mettendo in ordinata l'energia media di legame per nucleone e in ascissa il numero di massa del nucleo A . Quello che ne risulta è rappresentato in figura 1.1.

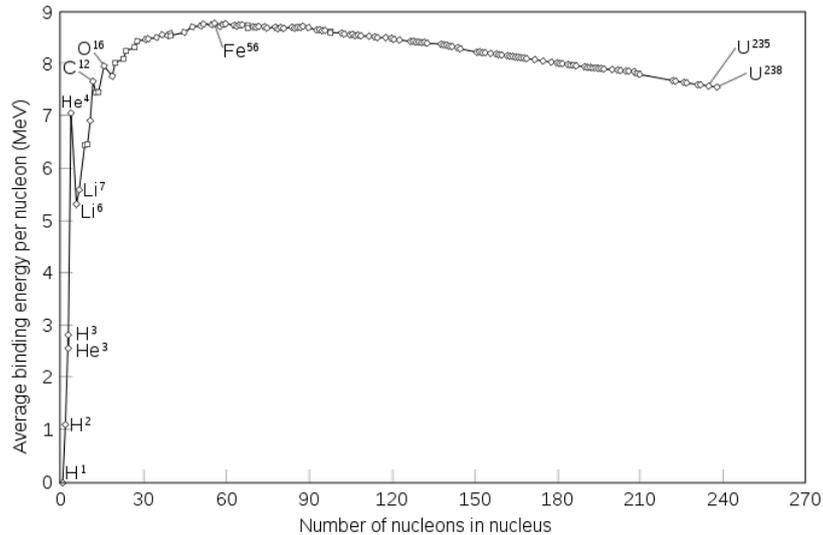


Figura 1.1: Curva dell'energia di legame per nucleone

Come si evince, la curva presenta un massimo intorno ad $A = 56$ (Ferro), dove l'energia di legame è massima. Questa curva permette subito di individuare i candidati per produrre energia tramite la fusione e quelli che invece potrebbero essere partecipi di una reazione di fissione. Prima del massimo, infatti, si ottiene energia fondendo i nuclei; dopo, invece, fissionandoli.

Allo stato attuale delle cose, la tecnologia nucleare per produrre energia elettrica si basa essenzialmente sulla fissione, ma molto promettente sembrerebbe anche la strada della fusione termonucleare controllata. Forza motrice del sole e delle stelle, presenta infatti il vantaggio di non produrre scorie dannose o tossiche e di avere una disponibilità del combustibile pressochè illimitata [1]. D'altro canto, però, la competitività economica degli impianti a fusione e l'attivazione neutronica a cui sono soggetti i componenti strutturali dell'impianto rappresentano ancora un ostacolo. Le reazioni di fusione coinvolgono due corpi che, superando la barriera coulombiana generata dai rispettivi nuclei, riescono a collidere in modo esotermico. Una strada alternativa prevede lo sfruttamento dell'effetto tunnel, la cui probabilità aumenta con l'aumentare dell'energia (ed è legata ad un aumento conseguente della sezione d'urto per il processo).

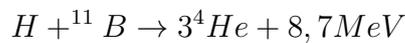
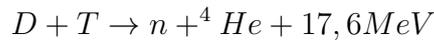
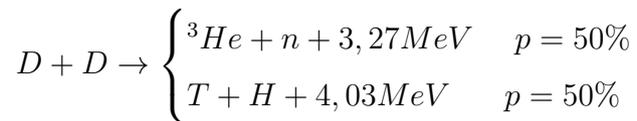
Affinchè la reazione nucleare avvenga con successo, è quindi necessario fornire molta energia agli atomi che impattano. Due sono le strade che permettono di raggiungere questo obiettivo:

- **Accelerazione di ioni:** questo processo prevede l'utilizzo di un acceleratore ionico in grado di portare i nuclei a energie sufficienti da consentire il superamento della barriera coulombiana. Questo meccanismo trova largo impiego nella produzione di fasci neutronici veloci (sorgenti a spallazione) ma è in difetto nell'ambito della produzione energetica: la reazione più probabile è difatti quella di ionizzazione dei nuclei bersaglio.
- **Plasma termonucleare:** questa strada prevede che il combustibile venga portato allo stato di plasma termonucleare. In un plasma, infatti, è possibile raggiungere energie e temperature molto elevate (decine di keV, cioè circa 10^7 K), rendendo così probabile l'effetto *tunneling*.

Questa seconda opzione risulta essere la più soddisfacente: viene da sè che per mantenere il plasma in condizioni idonee è essenziale pensare un sistema di confinamento adeguato. Due sono le soluzioni principalmente investigate: quella del confinamento magnetico e quella del confinamento inerziale, come verrà più dettagliatamente esposto nel paragrafo 1.4.

1.3 Reazioni di fusione nucleare

Come risulta dalla figura 1.1, candidati a reazioni di fusione sono principalmente i nuclei leggeri, in particolare gli isotopi dell'idrogeno. Le reazioni prese maggiormente in considerazione sono le seguenti:



Le sezioni d'urto di queste reazioni sono rappresentate in figura 1.2. Analizzandole in dettaglio è possibile esternare alcune considerazioni.

- Reazione D-D: vantaggiosa per quanto riguarda il discorso combustibile, largamente disponibile. Inoltre, il deuterio non è radioattivo come il trizio ed è presente in natura in grande quantità (1 kg di D ogni 30 kg di acqua). Tuttavia, presenta un duplice svantaggio: prodotti di reazione tossici da un punto di vista radioprotezionistico (trizio e neutroni) e tassi di reazione ed energia prodotta svantaggiosi rispetto alle altre reazioni.
- Reazione D-T: la più allettante dal punto di vista della produzione di energia. Dal punto di vista del combustibile, invece, il trizio è un problema: va prodotto artificialmente, è radioattivo e presenta problematiche per quanto riguarda lo stoccaggio (il suo tempo di dimezzamento

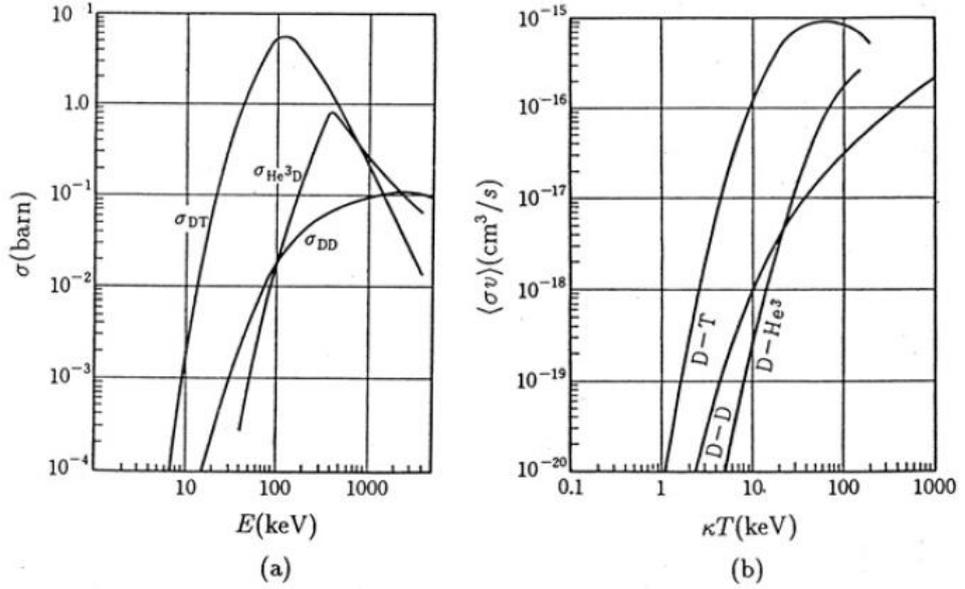
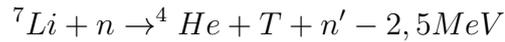
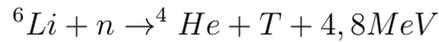


Figura 1.2: (a) Dipendenza della sezione d'urto della reazione di fusione rispetto all'energia cinetica dei nucleoni coinvolti e (b) dipendenza di $\langle \sigma v \rangle$ rispetto alla temperatura ionica. Da [2].

è di 12,33 anni). La sua produzione è pensata a partire dalle seguenti reazioni nucleari sul litio:



Tuttavia, anche il litio va a sua volta estratto. Le abbondanze isotopiche rispettive sono:

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

Inoltre, tra i prodotti della reazione di fusione è presente un n da 14,07 MeV, che crea problemi di danneggiamento della struttura e di attivazione dei materiali. Tuttavia, questo neutrone può essere sfruttato vantaggiosamente: utilizzando un blanket di litio nel reattore, è possibile stimolare le reazioni di cui sopra, producendo trizio da usare come

combustibile. Inoltre, il litio agisce come moderatore, e la reazione esotermica sul ${}^6\text{Li}$ permette di scaldare il termovettore aumentando la produzione di energia.

- Reazione $\text{D} - {}^3\text{He}$: vantaggiosa dal punto di vista dell'enorme quantità di energia prodotta e dei prodotti atossici di reazione. L'assenza di neutroni evita il danneggiamento strutturale e l'attivazione del materiale, ma la sezione d'urto della reazione e la bassa concentrazione isotopica dell'He scoraggiano.
- Reazione ${}^{11}\text{B} - \text{H}$: come la D-He non produce neutroni veloci o elementi radioattivi, ma i tassi di reazione risultano troppo ridotti.

1.4 Metodi di confinamento di un plasma termonucleare

Affinchè si possa conseguire un bilancio energetico favorevole, è necessario fornire energia alle specie presenti nel plasma. Questo si traduce nel dover scaldare il plasma alla temperatura idonea e confinarlo per un tempo sufficiente (la relazione tra queste due grandezze è definita dal **criterio di Lawson**, appendice A).

In natura e nell'universo, gran parte della materia si trova allo stato di plasma, e nei plasmi astrofisici il confinamento è mantenuto mediante un bilanciamento tra forza di gravità e pressione del plasma. In laboratorio, in presenza di plasmi termonucleari, questo meccanismo non è possibile: confinare un plasma richiede particolare attenzione per via dei fenomeni di instabilità che si verificano quando la materia si trova in questo stato.

Le ricerche sulla fusione hanno permesso di individuare due tecniche di confinamento: *confinamento inerziale* e *confinamento magnetico*. Il confinamento inerziale si basa sull'idea di raggiungere, in un tempo inferiore rispetto al tempo caratteristico di espansione del plasma ($\leq 10^{-9}$ s), l'elevata densità di plasma necessaria ($\sim 10^{24}$ cm^{-3}). Il confinamento magnetico invece sfrutta l'azione confinante di opportuni campi magnetici che interagiscono con

le particelle cariche del plasma. Questi campi magnetici sono progettati in modo da garantire il mantenimento del moto delle particelle entro una certa geometria. I parametri di confinamento prevedono tempi dell'ordine del secondo e densità di plasma di circa 10^{14} cm^{-3} .

Sono principalmente due le configurazioni studiate: sistemi aperti e sistemi chiusi a geometria toroidale. Di spiccato interesse per lo studio della fusione termonucleare controllata è la configurazione Tokamak, facente parte della seconda categoria, che verrà mostrata meglio nella sezione 1.5.1.

1.5 Confinamento magnetico e interazione plasma - parete

1.5.1 Sistemi di confinamento magnetico: il Tokamak

A valle di quanto mostrato nel paragrafo precedente, diventa utile (al fine di meglio comprendere e contestualizzare questo lavoro di tesi) introdurre il principale sistema esistente che sfrutta il confinamento magnetico: il Tokamak (da un acronimo russo *toroidalnaja*, corrente, *kamera*, camera, *magnitnaja*, magnete, e *katushka*, bobina). Oltre ai Tokamak, altri esempi meno diffusi di sistemi configurati per il confinamento magnetico includono le *bottiglie magnetiche* e gli *stellarators*.

Il Tokamak è un sistema toroidale assialsimmetrico che, per garantire l'instaurarsi di una configurazione di equilibrio, sfrutta l'azione combinata di un campo magnetico toroidale, prodotto da apposite bobine, e di un campo magnetico poloidale, generato da una corrente interna al 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 questo motivo si rende necessario per il Tokamak un funzionamento in regime pulsato.

La configurazione dei campi magnetici è mostrata in figura 1.3.

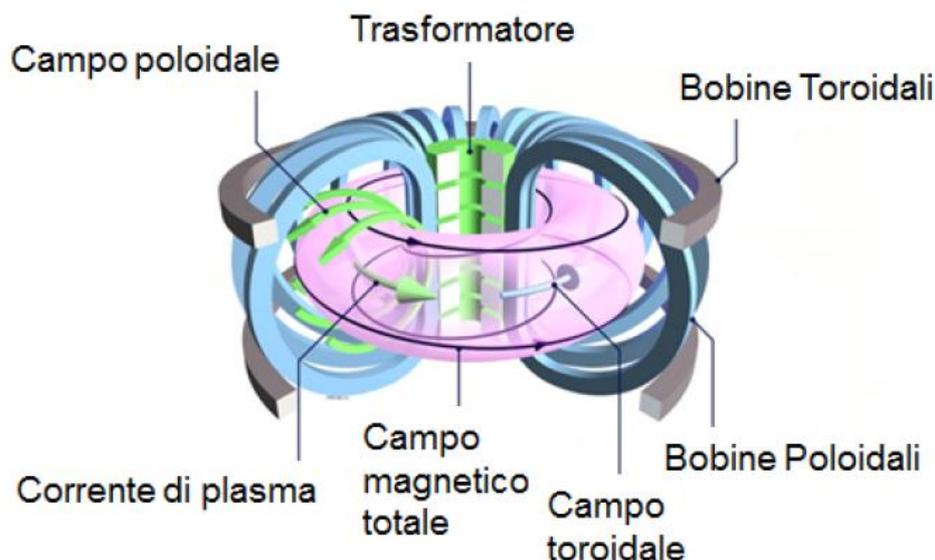


Figura 1.3: Schema dei principali campi magnetici presenti in un Tokamak.

Per raggiungere la temperatura richiesta per l'ignizione del combustibile nucleare risulta necessario far uso di molteplici sistemi di riscaldamento in quanto il solo effetto Joule, dovuto alla corrente all'interno del plasma, non è sufficiente a garantire il raggiungimento delle condizioni di plasma termonucleare (appendice A).

A tal fine sono state sviluppate due metodologie di riscaldamento:

- assorbimento non collisionale di onde elettromagnetiche a radiofrequenza;
- iniezione nel plasma di atomi neutri (delle stesse specie di quelli 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 1.4.

Di particolare interesse, in un Tokamak, sono la zona inferiore, dove è situato il divertore, e la prima parete. La loro accurata progettazione è infatti responsabile del sostentamento del sistema stesso, come verrà illustrato nel paragrafo 1.5.2.

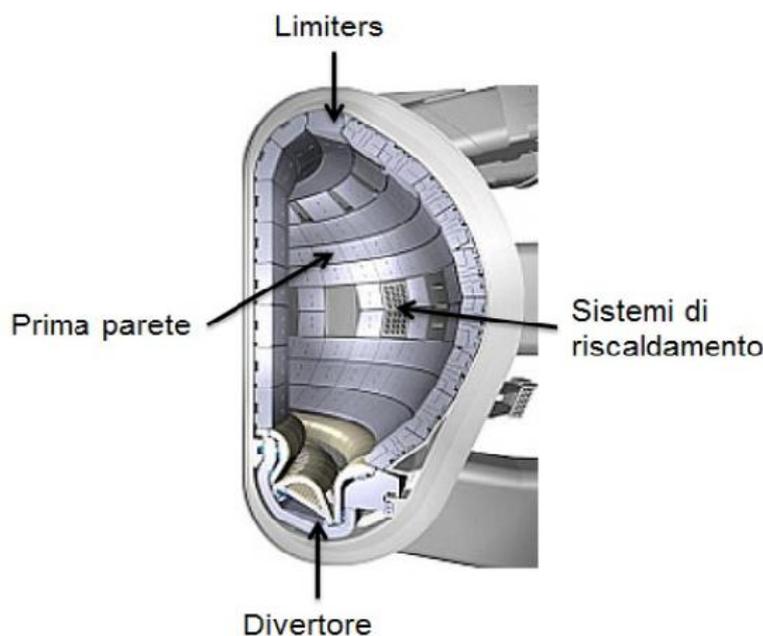


Figura 1.4: Sezione semplificata di un Tokamak.

1.5.2 Plasma periferico e prima parete nei Tokamak

Scopo di questa sezione sarà giustificare l'interesse per lo studio della prima parete e delle zone periferiche di un Tokamak.

Con prima parete si intende la regione fisica del sistema di confinamento che si affaccia sul plasma e che di conseguenza interagisce direttamente con esso. La sua progettazione richiede molta attenzione: una parete non adeguata non risulterebbe in grado di resistere ai carichi termici e alle temperature richieste, si danneggerebbe e porterebbe all'iniezione nel plasma di impurezze che ne ostacolerebbero l'ignizione. Per via della presenza dei campi magnetici, il plasma termonucleare è confinato all'interno di superfici magnetiche chiuse, definite da linee magnetiche a campo costante. L'ultima superficie magnetica chiusa, detta LCFS (*Last Closed Flux Surface*), risulta determinante nell'analisi dei fenomeni di interazione plasma - parete. La forma e la posizione della LCFS vengono controllate tramite i *limiters* e i *divertori*. La soluzione ottenuta con i limiters consiste nell'introduzione di un anello di materiale in camera, a diretto contatto col plasma. In questo modo è possibile concentra-

re le interazioni plasma - parete su questo dispositivo; tuttavia, a causa della vicinanza col plasma, gli effetti di erosione dei materiali sono più evidenti ed accentuati, e portano all'inquinamento del plasma. Il divertore, invece, permette di focalizzare le interazioni tra il plasma e la parete su una zona ridotta, detta piastra del divertore, che deve essere opportunamente realizzata in modo da sopportare elevati carichi termici. Le piastre del divertore sono collocate ad una certa distanza dal plasma termonucleare, vicino ai sistemi di pompaggio della camera a vuoto: ciò consente di ridurre l'inquinamento dovuto agli effetti dell'inevitabile erosione che avviene, per l'appunto, sulle piastre del divertore [3].

Alla luce di ciò, risulta doveroso approfondire con un adeguato grado di dettaglio la problematica dell'interazione plasma - parete, intimamente connessa con la scelta dei materiali da utilizzare nella fase di progettazione e costruzione di un reattore a fusione. Quello che succede all'interfaccia tra plasma e parete solida è il formarsi spontaneamente di un sottile strato di carica detto *sheet di Debye*, che veicola intimamente i flussi di particelle ed energia tra i due stati della materia; lo sviluppo tecnologicamente fattibile di un reattore a fusione deve, quindi, considerare con molta attenzione le modalità di interazione tra i due [3]. I criteri su cui si basa la scelta dei materiali ottimali sono giustificati dal modo in cui gli stessi reagiscono se interfacciati col plasma; questi canali di interazione riguardano sostanzialmente il loro deterioramento anche a fronte dell'irraggiamento neutronico, la resistenza ai carichi termici e le complicazioni che insorgono a seguito dell'alterazione della struttura cristallina (aumento della ritenzione dell'idrogeno e dei suoi isotopi), e saranno oggetto di studio della sezione 1.5.3.

1.5.3 Problematiche connesse con l'interazione plasma - parete

Considerati i meccanismi di interazione plasma - parete (PSI, *Plasma Surface Interaction*), i fenomeni di deterioramento a cui un materiale di prima parete va incontro in un reattore a fusione termonucleare sono essenzialmente tre:

- erosione da sputtering fisico e chimico;

- danneggiamento indotto dal bombardamento neutronico;
- carichi termici elevati che portano alla fusione del materiale.

In particolare, i primi due canali d'interazione portano a profonde modificazioni nella struttura cristallina che permettono all'idrogeno e ai suoi isotopi, atomi di per sè piccoli e leggeri, di penetrare e diffondere creando da un lato problemi di natura radioprotezionistica (inventario di trizio) e dall'altro di perdita di combustibile (intrappolamento di deuterio e trizio); per questo motivo non si può prescindere, in fase progettuale, dal tener conto di questo importante e fondamentale aspetto legato alla ritenzione dell'idrogeno.

I fenomeni di sputtering

Il processo di sputtering coinvolge le particelle ad alta energia del plasma che, colpendo le pareti solide di confinamento, possono causare il distacco di atomi dal reticolo cristallino del materiale. Ciò può portare all'erosione e ad un irreversibile danneggiamento della superficie. Per quanto riguarda gli atomi che hanno subito sputtering, una volta nel plasma possono incappare in fenomeni di ionizzazione. Inoltre, il materiale della prima parete non coincide con le specie presenti nel plasma; questo fenomeno, quindi, inquina il plasma e ne provoca una progressiva diluizione. Due sono essenzialmente i tipi di sputtering: fisico e chimico. Il primo caso non è in alcun modo eliminabile, ed è definito da un andamento simil - parabolico: presenta un'energia di soglia, un punto di massima resa e a seguire una decrescita all'aumentare dell'energia delle particelle incidenti (l'andamento qualitativo è mostrato in figura 1.5(b)). Questo ramo discendente è giustificato dall'insorgere di fenomeni collisionali con andamento a cascata all'interno del materiale (figura 1.5(a)) che, aumentando la profondità di penetrazione della particella incidente, riducono di conseguenza la resa di sputtering. Lo sputtering chimico (presente nel carbonio ma non, ad esempio, nel tungsteno) è spiegato con l'erosione chimica dovuta al bombardamento ionico che, tramite la rottura dei legami chimici presenti nel materiale di prima parete, promuove la formazione e conseguente emissione di composti volatili. Questo tipo di sputtering

dipende debolmente dall'energia della particella incidente.

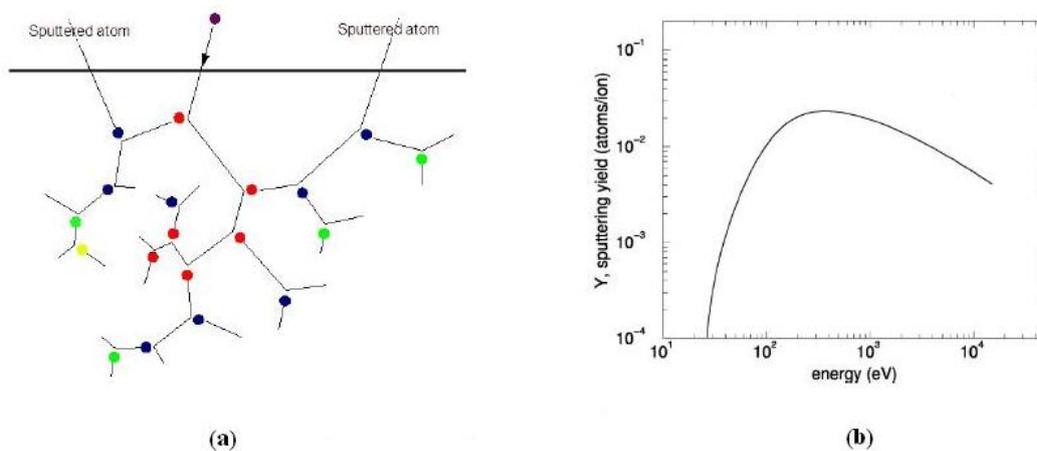


Figura 1.5: (a) Illustrazione schematica del fenomeno di sputtering e di collisione a cascata (dpa) e (b) tasso di sputtering del B in funzione dell'energia della particella di H incidente [40].

Il bombardamento neutronico

L'irraggiamento neutronico, invece, presenta un ostacolo non indifferente nel caso di fusione basata sulla reazione D-T (soluzione tutt'altro che anomala essendo questa la reazione più promettente), dove sono preventivati flussi dell'ordine dei $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ di neutroni veloci (circa 14 MeV). Le forti problematiche con cui ci si scontra sono elencate in seguito:

- riduzione della conducibilità termica del materiale a seguito della distruzione del reticolo cristallino (formazione di difetti);
- instaurarsi di fenomeni di swelling, con formazione di bolle di gas e di vuoti nel materiale;
- peggioramento delle proprietà meccaniche del materiale, a causa del danneggiamento del reticolo cristallino e dell'instaurarsi di fenomeni

di swelling: ciò porta ad un aumento della DBTT (*Ductile - brittle transition temperature*), il materiale si infragolisce;

- trasmutazione degli elementi presenti nella prima parete per effetto dell'attivazione neutronica, con successiva radioattività del materiale e modificazione della sua composizione elementare (e alterazioni delle proprietà ad essa associate).

Nelle future macchine a fusione costruite con lo scopo di avvicinarsi ai reattori a fusione commerciali, come ad esempio ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), sono stimati danneggiamenti dell'ordine di 1 dpa per la prima parete e 0,7 dpa circa per la 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.

I carichi termici

Il comportamento dei materiali, quando sottoposti ad elevati carichi termici, dipende fortemente dalla natura del materiale considerato. Nel caso dei metalli, all'aumentare del carico termico si passa prima attraverso una fase di fusione omogenea, poi attraverso un processo di fusione esplosiva che comporta l'emissione in camera di confinamento di materiale fuso. Con un successivo aumento del carico termico si possono osservare fenomeni di ebollizione. I non-metalli, come ad esempio il carbonio, presentano un comportamento a soglia: per carichi termici inferiori ad un certo valore sublimano, al di sopra della soglia invece incappano nel fenomeno della *brittle destruction*, con emissione in camera di particolato dalle dimensioni millimetriche che può causare l'immediata perdita di confinamento.

In condizioni nominali, la zona del divertore di ITER sarà sottoposta a carichi termici dell'ordine dei 10 MW m^{-2} . Tuttavia, con l'instaurarsi di fenomeni transienti come ELMs (*Edge Localized Modes*) o *disruptions*, i carichi termici a cui sono sottoposti i materiali della prima parete possono risultare amplificati e raggiungere i 10 GW m^{-2} che, anche se durano pochi secondi, possono condurre a temperature superficiali maggiori di 6000 K, e quindi superiori alla temperatura di ebollizione di qualsiasi materiale noto. Inoltre,

i dispositivi a confinamento magnetico funzionano in regime pulsato: non si può quindi prescindere, nel pensare una corretta gestione dei carichi termici, dal considerare il carico a fatica a seguito dei cicli termici che il componente deve sopportare durante la propria vita utile.

Il problema della ritenzione

Oltre ad essere uno dei maggiori campi di indagine, il comportamento dei materiali in merito alle loro proprietà di ritenzione dell'idrogeno è uno dei problemi potenzialmente maggiori se si pensa ad un loro impiego in ambito fusionistico. In letteratura si trovano molti studi volti alla ricerca di un legame tra la modificazione del materiale, l'intrappolamento dell'idrogeno e la temperatura, legame che cambia sulla base del materiale che si va a considerare. Per prima cosa, si può individuare una prima causa di cattura dell'idrogeno nella presenza di difetti all'interno del materiale secondo una certa densità *intrinseca*, che può essere incrementata per via del danno da radiazione. A differenza degli ioni, che producono un danneggiamento limitato alla superficie, i neutroni hanno un potere penetrativo maggiore creando trappole in profondità. Inter alia gli ioni, oltre a generare cascate collisionali superficiali quando posseggono sufficiente energia, possono saturare la zona di impiantazione generando così degli sforzi e delle tensioni interni al materiale che portano alla formazione di cricche e bolle: questi difetti causano un peggioramento delle proprietà termo-meccaniche del materiale e una maggiore capacità di ritenzione.

Il meccanismo di formazione dei siti trappola e il loro riempimento dipendono strettamente 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 sottoposto. La comprensione del danneggiamento per irraggiamento delle pareti e del divertore di un sistema a fusione termonucleare controllata è essenziale per capire come i componenti strutturali di un futuro impianto a fusione si comporteranno, e per avere quindi piena consapevolezza all'atto di una progettazione tecnologicamente fattibile.

1.6 Ad maiora: i progetti ITER e DEMO

Dalle sezioni precedenti risulta evidente come sia di estrema importanza implementare delle campagne sperimentali volte allo studio delle proprietà dei materiali, al fine di compiere una scelta soddisfacente per la progettazione e costruzione della prima parete di un reattore a fusione. Molti progetti sono già stati avviati, ma grandi aspettative si hanno dal progetto ITER, che attualmente rappresenta il più grande esperimento mondiale per la fusione termonucleare a confinamento magnetico. 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 divertore in CFC per le piastre d'impatto e tungsteno per il duomo e il deflettore. Una sezione della camera a vuoto è mostrata in figura 1.6(a) e in figura 1.6(b) si possono vedere le componenti del divertore. Le piastre del divertore sono realizzate in CFC per ridurre l'emissione di impurezze destabilizzanti ad alto numero atomico e garantire un buon comportamento a fronte di elevati carichi termici. La scelta del berillio è giustificata dal suo basso numero atomico e dalla sua limitata capacità di ritenzione del trizio.

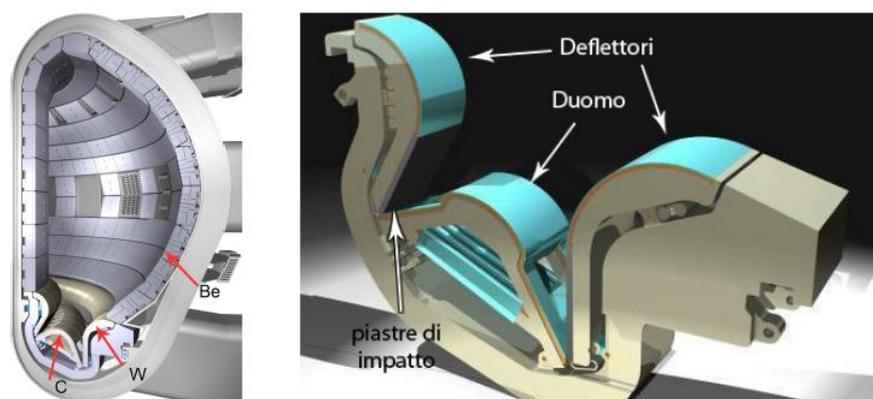


Figura 1.6: (a) Sezione di ITER e (b) dettaglio sul divertore [15].

In una seconda fase di vita di ITER si esplorerà il funzionamento D-D e D-T: a tale scopo, è stato calcolato che l'utilizzo di carbonio come materiale

di prima parete porterebbe in breve tempo ad un inventario di trizio inaccettabile dal punto di vista sia economico che radioprotezionistico [4]. Alla luce di quanto detto, sono previste sostanziali modifiche sui materiali utilizzati per la prima parete: in particolare il divertore sarà costituito interamente in tungsteno.

Nell'ultima fase di ITER è prevista un'ulteriore variazione: la rimozione della parete in berillio e la sostituzione con una prima parete interamente in tungsteno. Questa scelta è tuttavia affetta da notevoli incertezze che potranno essere sanate solo conoscendo i dati provenienti dalla sperimentazione di ITER nelle sue precedenti configurazioni. In particolare 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.

Capitolo 2

Materiali di prima parete nei sistemi a confinamento magnetico

2.1 Introduzione

Come già anticipato nella sezione 1.5.3, uno dei topics più rilevanti nelle ricerche sulla fusione termonucleare riguarda i meccanismi di interazione tra il plasma e la parete. I plasmi richiedono infatti un adeguato sistema di confinamento, considerate le condizioni ambientali estreme a cui devono essere mantenuti; la scelta non oculata di un materiale di prima parete può portare all'insostenibilità del sistema. L'utilizzo di campi magnetici a scopo confinante consente di gestire e controllare gli effetti legati all'interazione, ma senza eliminarli. Inoltre, la prima parete svolge l'importante ruolo di contenimento di molteplici aspetti, e.g. carichi termici, combustibile, radioprotezione. Risulta quindi basilare comprendere in modo approfondito le conseguenze di tali fenomeni con riferimento alle proprietà del plasma e alla selezione dei materiali ottimali per la prima parete. In tutti i sistemi che hanno lo scopo di confinare un plasma (i.e. un reattore a fusione) il materiale che costituisce la prima parete non coincide con le specie presenti nel plasma. Di conseguenza l'erosione di tale materiale porta ad inquinamento e diluizione del plasma, con risvolti deleteri sul mantenimento delle condizioni di sostenibilità dello stesso. Inoltre, un aspetto di grande importanza riguarda l'interazione del

materiale di prima parete con gli isotopi dell'idrogeno presenti nel plasma e coinvolti nelle reazioni di fusione, nello specifico per quanto riguarda la perdita di combustibile conseguente al suo intrappolamento nei difetti di reticolo del materiale di prima parete. In questo contesto si articola lo sviluppo di questo progetto di tesi. Alla luce di quanto già trattato, nella sezione 2.2 si farà una panoramica sulle 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 2.3 si presenteranno i progetti di ricerca *ITER-like wall* su JET e le facilities di MAGNUM - PSI e PILOT - PSI, mirate allo studio dell'interazione plasma - parete; nella sezione 2.4 si giustificherà la scelta del tungsteno come materiale di prima parete per la zona del divertore, prestando particolare cura alle sue proprietà di ritenzione del deuterio. Si terminerà il capitolo con un'esposizione approfondita degli obiettivi di questo progetto di tesi.

2.2 Materiali di prima parete

La questione relativa alla scelta di materiali idonei che si affaccino sul plasma, confinandolo fisicamente e consentendo al sistema di mantenersi, risulta essere a tratti spinosa. Con lo scopo di individuare i perfetti candidati, si trovano diversi studi (teorici e sperimentali) in letteratura che hanno permesso di far luce sul tema [4]. Un primo step è stato indagare le problematiche nelle quali si incombe per individuare un materiale che:

- si conservi per un tempo di vita utile ragionevole e pari alla durata dell'esercizio;
- abbia una basso tasso d'erosione, evitando così fenomeni di inquinamento del plasma e di deterioramento del materiale stesso;
- presenti una bassa ritenzione degli isotopi dell'idrogeno (in particolare del trizio, per questioni radioprotezionistiche).

A tale scopo, la ricerca è stata orientata su due diverse filiere, ciascuna con i suoi vantaggi e svantaggi: da un lato si sono indagate le proprietà dei ma-

teriali a basso numero atomico Z come berillio e carbonio, dall'altro si sono studiate le specifiche di materiali ad alto numero atomico Z come molibdeno e tungsteno. Per ricercare materiali con proprietà innovative e migliori rispetto al materiale *bulk* è stata intrapresa la strada di depositare, con tecniche differenti, dei rivestimenti sottili con spessori compresi tra i μm e i mm di un dato materiale su un substrato di natura differente. Questa decisione presenta il duplice vantaggio di poter controllare le proprietà superficiali del materiale e contemporaneamente mantenere intatte le proprietà del materiale *bulk*.

In questa sezione si farà una panoramica dei materiali menzionati, in riferimento alle loro proprietà legate all'interazione col plasma.

2.2.1 Materiali a basso numero atomico Z

Negli ultimi 30 anni, molti sistemi di confinamento magnetico di plasmi hanno operato con densità di plasma e campi magnetici relativamente moderati, specie se comparati con gli attuali valori di campo richiesti per ITER. Questi dispositivi hanno impiegato, come materiali di prima parete, elementi a basso numero atomico, con il proposito di migliorare il controllo del confinamento del plasma agendo con maggior padronanza sulla riduzione delle perdite energetiche per *bremstrahlung* (che dipendono con un legame di proporzionalità diretta dal quadrato del numero atomico del materiale).

Grazie all'uso del carbonio-grafite e, in generale, di elementi a basso Z , è stato possibile migliorare notevolmente la qualità del confinamento del plasma in termini di controllo, e di conseguenza procedere nella ricerca sulla fusione nucleare controllata per confinamento magnetico; tuttavia, si ritiene che in futuro sarà necessario abbandonare l'utilizzo di tali materiali. La causa principale di tale scelta forzata risiede nell'elevata resa di sputtering che caratterizza questi materiali e che li rende molto più propensi ad una veloce erosione. Ciò influenza inevitabilmente la vita utile dei componenti, nonché frequenti interventi di manutenzione (operazione ingegneristica piuttosto complessa se riferita alla prima parete di un sistema di confinamento) [4, 5, 6].

L'uso di materiali a basso numero atomico nei futuri prototipi per reattori a fusione nucleare sarà possibile solo se verranno sviluppate delle tecniche volte ad inibire la rideposizione del materiale eroso e se verrà sviluppato un sistema ingegneristicamente fattibile per il ricambio delle componenti di prima parete danneggiate.

Il carbonio

Come emerge dagli ultimi 30 anni di ricerche, il carbonio è stato il materiale più gettonato in applicazioni di prima parete per dispositivi a confinamento magnetico. Il carbonio ha infatti un basso numero atomico ($Z = 6$), una bassa pressione di vapore, presenta un ottimo comportamento in temperatura e ha un'alta disponibilità a costi di estrazione 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 impiegato questo materiale per la prima parete (e.g. ASDEX, TM-3 e JET).

I materiali a base di carbonio utilizzati sono essenzialmente la grafite di grado nucleare e materiali compositi come le fibre di carbonio composite (CFC). Le CFC sono costituite da carbonio puro e presentano delle buone proprietà di resistenza meccanica. La loro densità teorica è di $2,25 \text{ g cm}^{-3}$, ma con mirate tecniche di fabbricazione si possono raggiungere densità inferiori. Alle buone proprietà di tipo meccanico (specie se confrontate con la grafite) si affiancano delle valide qualità di conducibilità termica. Il loro utilizzo resta però imprescindibilmente legato al costo elevato, motivo per cui alle CFC si preferisce spesso la grafite.

Nonostante gli sviluppi tecnologici nella produzione di questi materiali, non è stato possibile ridurre a livelli accettabili gli effetti di deterioramento indotti dalla radiazione incidente; è noto infatti che il carbonio, esposto a flussi neutronici elevati, peggiora la propria conducibilità termica (una delle qualità che più sono pesate nella scelta del suo utilizzo).

Inoltre, come accennato in precedenza, il carbonio presenta un'alta resa di sputtering e una reattività chimica elevata nei confronti dell'idrogeno (sput-

tering chimico oltre che fisico). Quando gli isotopi dell'idrogeno presenti nel plasma interagiscono con il carbonio, esistono quattro fenomeni fondamentali che si possono osservare, responsabili della ritenzione di idrogeno nel carbonio [7]:

- 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 a plasma ma, a causa del limitato spessore di impiantazione, non ha praticamente alcun effetto sull'inventario di trizio. Lo strato di ri-deposizione può invece contenere una quantità pressochè illimitata di trizio ed è di difficile rimozione. Le porosità interne al carbonio consentono di adsorbire una elevata quantità di trizio che diffonde con una velocità modesta in profondità. Il danneggiamento da neutroni veloci della reazione D-T esalta questo fenomeno di adsorbimento a causa dell'induzione di difetti micrometrici nel materiale di prima parete [7]. Dal punto di vista delle proprietà di ritenzione dell'idrogeno, comunque, la grafite e le CFC presentano analogie. A prevalere, nell'indagine delle peculiarità del carbonio, sono state le non eccellenti proprietà sopra citate, che hanno portato ad una sua esclusione dalla lista di materiali candidati a rivestire la prima parete di un reattore a fusione basato sulla reazione nucleare D-T.

Il berillio

Il berillio (numero atomico $Z = 4$) è un metallo molto raro, con un'ottima conducibilità termica ($200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ma una temperatura di fusione relativamente bassa (1550 K), che ne limitano l'utilizzo come materiale di prima parete: si deve infatti, in fase di progetto, conoscere e limitare i carichi termici massimi o di contro utilizzarlo solo per zone sottoposte a carichi termici

relativamente bassi. Tuttavia possiede peculiarità che lo rendono attraente come materiale di prima parete: rimuove efficacemente, per adsorbimento chimico, le impurità d'ossigeno presenti nel plasma e adsorbe l'idrogeno durante le scariche di durata limitata, rilasciandolo in tempi molto brevi [7]. Una delle problematiche più rilevanti nell'utilizzo operativo del berillio risiede nella sua tossicità chimica elevata, che vincola a tecniche di fabbricazione costose complicando, inter alia, anche la sua manipolazione.

Per quanto riguarda l'interazione con l'idrogeno, il berillio non si comporta come gli altri metalli; tende infatti a generare porosità che fungono da veicoli per l'adsorbimento chimico di ossigeno e idrogeno. L'interazione col primo genera un sottile strato di ossido con una peculiare struttura a nido d'ape. L'idrogeno, che presenta una forte affinità con gli ossidi metallici, ne viene attratto e adsorbito. Lo stesso processo chimico avviene indiscriminatamente per il berillio eroso e ri-depositato sulle superfici della prima parete. A scarica finita, l'idrogeno intrappolato viene desorbito dal materiale con una tempistica dell'ordine delle decine di secondi; questo fenomeno permette di ridurre notevolmente l'inventario di trizio nelle pareti.

Tuttavia, il problema della ritenzione di trizio in una prima parete ipoteticamente tutta in berillio non è da ricercare nei meccanismi precedentemente esposti. Deriva infatti dal danneggiamento neutronico. I neutroni veloci della reazione D-T generano del trizio in siti interni al materiale per via di alcune reazioni nucleari sul berillio, e con l'aumentare della fluenza neutronica il trizio viene accumulato in quantità sempre maggiori. Si stimano inventari di trizio sull'ordine dei kg dopo qualche anno di attività [7].

Fino ad ora questo materiale non è mai stato utilizzato in sistemi di confinamento magnetico; è tuttavia stata effettuata una sua installazione su JET nell'ambito del progetto *ITER-like wall* (illustrato nella sezione 2.3.1) con lo scopo di verificarne il comportamento sulla base di dati sperimentali.

2.2.2 Materiali ad alto numero atomico Z

Recentemente si è osservato un diffuso interesse nell'applicazione di materiali ad alto numero atomico nella prima parete di sistemi di confinamento per

plasmi. Diversi esperimenti di supporto hanno verificato la fattibilità di questa scelta (e.g. FTU ovvero *Frascati Tokamak Upgrade*, *JET-Upgrade*, *ASDEX-Upgrade*).

L'utilizzo di materiali ad elevato Z porta infatti con sé molteplici vantaggi:

- basso tasso di sputtering;
- buone proprietà termomeccaniche;
- elevata temperatura di fusione.

D'altra parte però le impurezze ad alto Z che vanno ad inquinare e diluire il plasma a seguito dell'erosione della parete aumentano considerevolmente le perdite radiative di bremsstrahlung, dipendendo queste dalla grandezza Z_{eff} , che rappresenta il numero atomico medio delle specie presenti nel plasma. Come già anticipato nella sezione 2.2.1, queste motivazioni hanno portato in un primo momento a scartare l'ipotesi di un utilizzo dei materiali ad alto Z per applicazioni di prima parete, in virtù del raggiungimento di una buona qualità di confinamento del plasma. Tuttavia, le limitazioni imposte dall'utilizzo di materiali a basso Z hanno contretto a rivisitare le decisioni prese in precedenza, affiancate dall'intenzione di sviluppare sistemi dedicati volti a ridurre le concentrazioni di impurezze.

Il 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 detta anche *fase α* . Il tungsteno può presentare anche una *fase β* metastabile con una struttura di tipo cubico A15 [8]. Le strutture del tungsteno sono rappresentate in figura 2.1. Questo metallo ha una bassa pressione di vapore ($1,3 \times 10^{-7}$ Pa al punto di fusione), una buona conducibilità termica ($\approx 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a temperatura ambiente ma tendenzialmente costante su un ampio range) ed è in grado di resistere agli attacchi chimici per via della presenza di uno strato passivante di ossido di

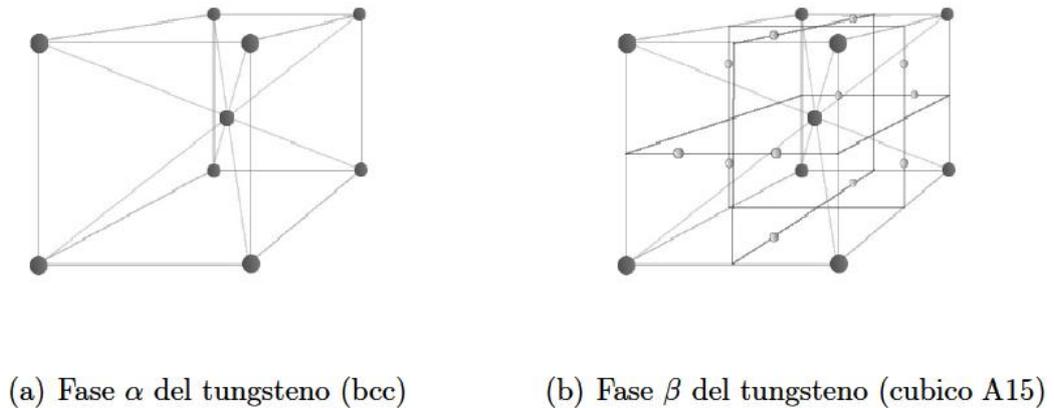


Figura 2.1: Fasi cristalline del tungsteno.

tungsteno con elevata resistenza chimica. La DBTT del tungsteno è compresa tra i 420 K e i 670 K, dettaglio che rende problematico il suo utilizzo a livello industriale in questo range di temperature. L'eccessiva fragilità di questo materiale al di sotto della sua DBTT rende obbligato il suo utilizzo al di sopra di questa soglia, evitando transizioni cicliche dalla sua fase duttile alla sua fase fragile.

Il tungsteno presenta una resa di sputtering molto bassa se interfacciato con un plasma in condizioni operative tipiche della zona del divertore, e mostra una bassa ritenzione agli isotopi dell'idrogeno, soprattutto nella sua fase ordinata. Per valutarne le proprietà in merito ad un'ipotetica applicazione come materiale di prima parete, sono state effettuate analisi per indagare il comportamento in termini di ritenzione di trizio [7]. Dai risultati emerge che, in assenza di siti trappola prodotti dal bombardamento dei neutroni veloci, a fine vita utile dell'impianto l'inventario di trizio nella prima parete risulterebbe a livelli accettabili. Tuttavia è bene precisare che queste prove richiedono ulteriori studi per essere considerate esaustive, anche per quanto riguarda la ritenzione di deuterio [6]. Alla luce di ciò si articolano diversi progetti di ricerca in cui si inserisce anche questo lavoro di tesi. Inoltre, un altro difetto di questo materiale è legato alla sua natura: piccole concentrazioni di tungsteno nel plasma danno origine a forti perdite energetiche, con conseguente raffreddamento del sistema.

Nonostante i difetti, 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. Il suo utilizzo su larga scala necessita però di ulteriori analisi di compatibilità del materiale in questione con i possibili scenari di plasma studiati per il funzionamento di un reattore a fusione termonucleare basato sul confinamento magnetico.

Il molibdeno

Come il tungsteno, anche il molibdeno è un materiale refrattario ($Z = 42$). Le sue proprietà possono essere elencate:

- elevata temperatura di fusione (2880 K);
- struttura cristallina bcc (cubica a corpo centrato);
- buona conducibilità termica;
- ridotto tasso di erosione.

Alcuni esperimenti hanno fatto uso di una parete completamente in molibdeno (e.g. *Alcator C-Mod* e FTU). Grazie al suo numero atomico intermedio l'intensità delle perdite radiative è ridotta, come pure bassa è la sua ritenzione di idrogeno (secondo quanto osservato in [9] al di sotto dei 700 K). Inoltre, recenti sviluppi tecnologici hanno permesso di ridurre la sua DBTT al di sotto dei 300 K con un mirato processo di fabbricazione metallurgica. Grazie a questa miglioria risulta fattibile l'utilizzo di piastre in molibdeno in condizioni di spinti carichi termici tipici del divertore.

Tuttavia il molibdeno presenta un'elevata attivazione neutronica anche a fluenze relativamente limitate, il che rende opinabile e limitato il suo utilizzo in un reattore basato sulla reazione D-T.

2.3 Studi sperimentali sulla prima parete

Nel corso delle ricerche sulla fusione, i materiali che verranno utilizzati in ITER sono stati testati in modo indipendente su diverse *facilities*: tokamak,

simulatori di plasma, macchine che simulano un forte bombardamento ionico ed elevati carichi termici, etc. Gli esperimenti condotti hanno adottato una prima parete costituita da piastre di CFC o grafite rivestite da tungsteno o altri materiali ad elevato Z [10, 11]. Lo scopo di queste ricerche è stato simulare la prima parete del futuro reattore a fusione ITER e capire il comportamento e le reazioni dei materiali rivestiti da un film sottile nelle condizioni ambientali e operative estreme della prima parete.

A titolo d'esempio risulta doveroso citare due Tokamak: ASDEX Upgrade e Textor. ASDEX Upgrade (*Axial Symmetric Divertor EXperiment*) è un Tokamak situato al *Max-Planck-Institut für Plasmaphysik* di Garching, e rappresenta il maggiore esperimento nucleare sulla fusione di tutta la Germania. Questo progetto, cominciato nel 1990 come successore di ASDEX, ha il preciso dovere di disporre le basi fisiche per la realizzazione di ITER e della sua prima parete: con ASDEX è stata infatti testata una prima parete interamente in tungsteno [14]. Textor è un Tokamak operante a *Forschungszentrum Jülich*, Germania, con un passato di esperimenti focalizzati sulla tecnologia dei rivestimenti sottili ed in particolare della grafite, e che solo nelle ultime campagne ha cominciato a testare il tungsteno per le zone periferiche del plasma (ovvero divertore). Lo scopo principale è valutare due questioni cruciali correlate alla vita utile e alla performance di questo materiale: la sua erosione in condizioni ambientali estreme di tipo fusionistico e la sua resilienza a fronte di alti carichi termici [15].

I risultati di queste (e altre) campagne sperimentali permetteranno di accedere alle risposte che ancora si cercano per la configurazione ottimale di un reattore a fusione.

2.3.1 Il progetto ITER - Like Wall su JET

Un'ulteriore prova sperimentale integrata in cui sia possibile capire la compatibilità dei materiali scelti è stata implementata solo di recente sul Tokamak JET, grazie allo sviluppo del progetto *ITER-like wall*. In questo esperimento è stata rimossa la prima parete in CFC di JET invece di una prima parete in berillio e di un divertore in tungsteno [16]. In particolare, nella camera

principale si sono adottate 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 stati utilizzati supporti di acciaio Inconel rivestiti da un film di 8 mm di berillio;
- nelle zone a flusso di calore intermedio è stata adottata la soluzione di berillio bulk su supporto di acciaio Inconel.

Per quanto riguarda il divertore interamente in tungsteno si ha che:

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

Gli obiettivi principali di questa ricerca, avviata nel maggio 2011, saranno di comprendere:

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

Nella scelta dei materiali si sono indagate sia le proprietà di bulk che di film sottili. In particolare, la tecnica usata per la deposizione di questi film è

stata selezionata a valle di un vasto programma di ricerca e sviluppo, passando attraverso film da 10 μm di tungsteno depositati su piastrelle di CFC con svariate tecniche PVD (*Physical Vapor Deposition*) e CVD (*Chemical Vapor Deposition*). La tecnica vincitrice è risultata essere la CMSII (*Combined Magnetron Sputtering and Ion Implantation*) [11, 12, 13]. L'importanza di questa tematica è stata 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 da un Tokamak.

2.3.2 Macchine lineari dedicate: MAGNUM - PSI e PILOT - PSI

Con lo scopo di verificare la fattibilità di ITER, sono stati progettati diversi esperimenti. Il primo di questi è MAGNUM - PSI, una facility non ancora operativa che sarà in grado di riprodurre il plasma termonucleare. Valori tipici di funzionamento si attesteranno su un flusso di 10^{24} ioni $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ su un'area di 100 cm^2 . Le interazioni plasma - parete nel regime previsto nella zona del divertore rappresentano ancora un campo di ricerca inesplorato, e il programma di ricerche previsto per MAGNUM permetterà di rispondere ad alcune domande rilevanti per il divertore di ITER, come l'erosione, la rideposizione di materiale e la ritenzione di idrogeno e dei suoi isotopi. Con lo scopo di esplorare e sviluppare le tecniche da applicare a MAGNUM - PSI, è stato studiato un progetto ausiliario, PILOT - PSI. Questo dispositivo produce un plasma con le seguenti specifiche: $T_e < 1 \text{ eV}$, flusso $> 10^{23} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e area di esposizione di 1 cm^2 . Il risultato di misure diagnostiche su PILOT, combinate con studi numerici sul plasma, ha permesso di dimostrare la fattibilità di MAGNUM. Il macchinario è rappresentato in figura 2.2.

Come si può vedere, la sorgente di plasma è costituita da archi in cascata. Un forte campo magnetico viene applicato per confinare il fascio e trasportare il plasma minimizzando le perdite nella distanza di 1 m che lo separa dal target, inserito nella parte opposta del vessel. Un elettrodo ausiliario a

forma d'anello può essere inserito coassialmente col fascio di plasma tra la sorgente e il target: esso provvede a fornire un riscaldamento ohmico addizionale creando una corrente.

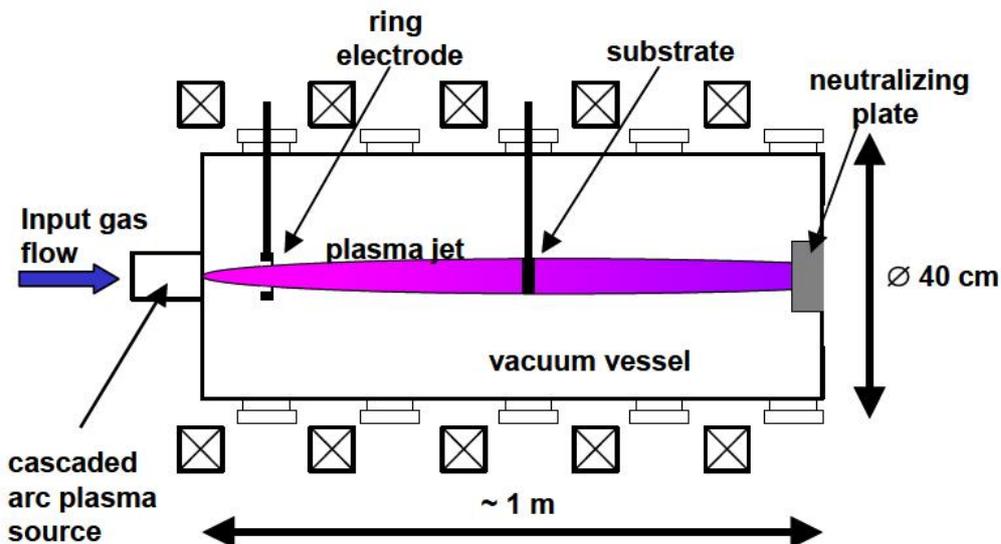


Figura 2.2: Rappresentazione schematica di PILOT - PSI.

La sorgente di plasma consta di una camera catodica con tre catodi in tungsteno, una serie di piatti in rame dallo spessore di 5 mm e un anodo piatto con un becco. Tutti i componenti sono raffreddati, e gli archi sono elettricamente isolati con 1 mm di nitrato di boro. Il gas in camera è principalmente Ar misto a H_2 con una pressione di $1 - 2 \times 10^4$ Pa [17].

2.4 Film sottili di Tungsteno per la prima parete di un Tokamak

Come emerge dalle sezioni precedenti, risulta essenziale capire e padroneggiare il comportamento e le proprietà di un film sottile nelle estreme condizioni della prima parete di un Tokamak: è infatti noto che un film sottile presenta proprietà superficiali del tutto differenti rispetto ad un materiale bulk e può

essere depositato su un substrato di natura differente, in base alle esigenze. Tuttavia, l'interfaccia che si forma tra substrato e deposizione sottile dà luogo a conseguenze molto complesse ancora oggetto di ricerca attiva.

Un altro fenomeno importante legato alla crescita di un film sottile su un substrato è dato dall'adesione tra la deposizione ed il substrato. La crescita di un film sottile con scarsa adesione può dar luogo al distacco del rivestimento sottile dal substrato, con evidenti e deleterie conseguenze.

Nel corso di recenti sviluppi nella ricerca sulla fusione nucleare controllata, sono stati eseguiti degli esperimenti nei quali si è adottata una prima parete costituita da piastre in carbonio grafite o CFC rivestite da tungsteno [18, 19]. Lo scopo diretto di tali ricerche non consiste tanto nello studio delle modifiche alle proprietà del materiale, quanto nel tentativo di simulare la prima parete del reattore ITER. Questi esperimenti hanno però permesso uno studio preliminare di alcune delle proprietà dei materiali rivestiti da un film sottile nelle estreme condizioni della prima parete di un sistema a confinamento magnetico. Un altro vantaggio nell'utilizzo di questa soluzione tecnologica è quello di poter abbattere i costi di produzione: 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 a vuoto. Inoltre, lo studio delle applicazioni di film sottili di tungsteno per la prima parete dei reattori a fusione ha acquisito interesse anche nell'analisi delle proprietà di permeazione e ritenzione dell'idrogeno e dei suoi isotopi, ed è proprio in quest'ottica che si giustifica questo progetto di tesi [20, 21]. Come già mostrato, il tungsteno ordinato è molto promettente per quanto riguarda la ritenzione dell'idrogeno; non solo non lega dando una forma idruro, ma è stato anche osservato [22] che l'idrogeno che può essere accumulato nel tungsteno è proporzionale alla densità di difetti del materiale. Questi difetti agiscono infatti come siti trappola per l'idrogeno, e si possono individuare tre tipi di trappole [23, 24, 25]:

1. trappole intrinseche al materiale: esse presentano una bassa energia di attivazione (0,8 - 1,1 eV) e gli isotopi dell'idrogeno vengono intrappolati in forma atomica nelle impurità, nelle dislocazioni e nei bordi di grano presenti intrinsecamente nel materiale;

2. trappole indotte dal bombardamento ionico: esse presentano energia di attivazione intermedia (1,3 - 1,5 eV) e in questi siti si verifica l'intrappolamento degli isotopi dell'idrogeno (in forma molecolare oppure in forma atomica) in vacanze o cluster di esse presenti nel reticolo cristallino;
3. trappole indotte dalla fluenza neutronica: esse hanno un'elevata energia di ionizzazione (1,7 - 2,1 eV) e queste trappole sono associate alla presenza di bolle o vuoti generati nel materiale a seguito dell'irraggiamento.

Per quanto riguarda la terza tipologia di difetto, è necessario fare alcune precisazioni. I neutroni generati dalla reazione D-T in ITER presentano un'energia di circa 14 MeV e un flusso di circa 10^{13} n cm⁻² s⁻¹ e attualmente non esistono macchine in grado di riprodurre uno scenario del genere. Il progetto IFMIF [26], 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.

Come già anticipato, si sono riusciti a stimare dei livelli di danneggiamento per divertore (0,6 - 0,7 dpa) e prima parete (1 dpa) a fine vita per ITER. Interessanti sono inoltre i tre eventi totalmente differenti legati ad un aumento di temperatura, e sulla natura dei quali si sta ancora indagando: 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 ed il terzo è la possibile ricristallizzazione del materiale in seguito all'incremento di temperatura.

2.4.1 Risultati sperimentali sulla ritenzione del Deuterio nel Tungsteno

Per studiare l'intrappolamento di idrogeno e la sua saturazione nei materiali strutturali sono state condotte svariate campagne sperimentali, alcune delle

quali riportate in Refs. [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Il danneggiamento da neutroni viene in questo caso simulato con impiantazione di ioni nel bulk di tungsteno. Gli ioni pesanti impiegati (tungsteno [27] oppure ferro [33]) 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 [27] 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 principalmente 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 ad alta energia posizionate in zone non superficiali del materiale, con temperature di desorbimento pari a circa 850 K (figura 2.3).

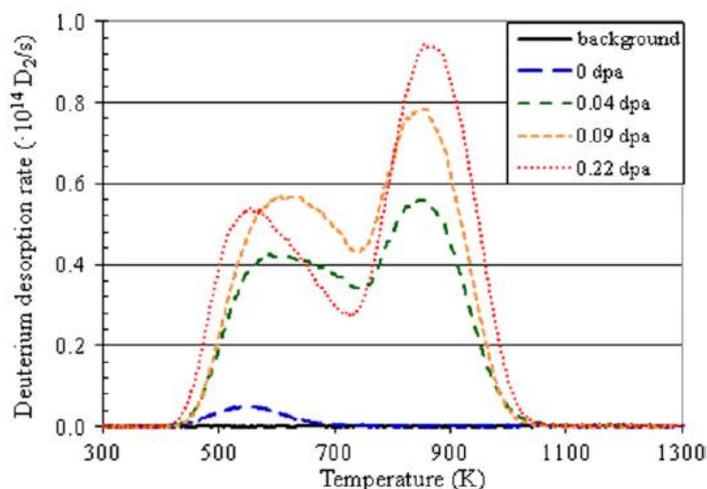


Figura 2.3: Spettri di desorbimento del deuterio da campioni di tungsteno policristallino esposti al plasma e pre-irraggiati con ioni pesanti.

In [31, 32, 33] è stata condotta un'interessante analisi sul diverso tipo di danneggiamento che si genera irraggiando con ioni pesanti (ferro per la precisione) oppure con un flusso neutronico termico ed epitermico. I campioni

danneggiati ed il campione di riferimento non danneggiato sono stati esposti ad una sorgente di plasma. Dopo le adeguate analisi di ritenzione è stato possibile osservare che nel caso del campione non danneggiato i risultati ottenuti sono del tutto in accordo con quanto riportato in [27] e lo stesso vale per il campione irraggiato con ioni ferro. Tuttavia, è stato provato come, a parità di dpa, il campione 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 giustificato osservando che i neutroni hanno una capacità penetrativa del materiale maggiore 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. Questo permette quindi di spiegare la presenza di fenomeni di desorbimento fino a 1100 K.

Questo risultato sperimentale rende ancora più necessario il completamento delle sorgenti di neutroni da spallazione per poter risolvere tale problematica 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 gran 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 materiale: è questa la direzione che ha motivato precedenti lavori di tesi svolti presso lo stesso laboratorio in cui si è portato avanti questo progetto. È stato infatti possibile osservare che la deposizione mediante la tecnica della PLD permette di generare diversi tipi di strutture: campioni colonnari ed ordinati per pressioni in camera sufficientemente basse e campioni con una struttura *amorphous-like* per pressioni di lavoro maggiori, indicativamente sopra i 30 – 40 Pa (maggiori dettagli verranno esposti nella sezione 3.2). La struttura morfologica di quest'ultimo tipo di campioni s'è rivelata sufficientemente interessante da stimolarne lo studio e l'utilizzo

come simulatori di campioni già danneggiati dal flusso neutronico. Come mostrato in [34], dove film di tungsteno ($1 - 10 \mu\text{m}$) sono stati depositati mediante PLD su substrati di Eurofer e se ne è successivamente studiata la permeabilità all'idrogeno, il comportamento di questa struttura disordinata s'è rivelato differente da quello di campioni con un buon ordine cristallino. La permeabilità all'idrogeno è infatti risultata essere minore nel caso delle deposizioni PLD; questi risultati hanno quindi sottolineato l'importanza del controllo della nanostruttura del materiale al fine di padroneggiarne l'interazione con l'idrogeno ed i suoi isotopi.

Per completare il quadro, non si è esclusa l'idea di affiancare al tungsteno altri materiali, e utilizzare quindi delle leghe più complesse, come mostrato in Refs. [35, 36]. In particolare, in [35] si è indagato l'utilizzo di carburo di berillio, carburo di tungsteno e Be_{12}W , e si è confrontata la loro capacità di ritenere o meno idrogeno nelle condizioni di lavoro predette per ITER. Quello che è emerso ha mostrato la tendenza dei composti Be_2C e Be_{12}W a trattenere deuterio in un modo molto più simile al berillio puro piuttosto che al carbonio, individuando per il tungsteno un ruolo limitante per quanto riguarda la quantità di deuterio intrappolata. Per quanto riguarda il carburo di tungsteno, invece, l'inventario di deuterio è risultato maggiore che nel caso del tungsteno policristallino, per via della presenza del carbonio (ma pur sempre inferiore al caso della grafite semplice). Infine, in [36] l'analisi è stata condotta al fine di indagare le proprietà di ritenzione delle leghe in tungsteno - tantalio se confrontate col puro tungsteno: in termini di ritenzione totale non emerge una grande differenza tra tungsteno e tungsteno - tantalio con differenti percentuali di tantalio, il che porta a non escludere una loro applicazione per la prima parete di un reattore nucleare a fusione.

2.5 Obiettivi della tesi

Sulla base delle tematiche discusse in questi primi capitoli, gli obiettivi principali di questa tesi possono essere esplicitati nei seguenti punti:

- produzione di film nanostrutturati di tungsteno mediante la tecnica

della *Pulsed Laser Deposition*. Avendo buona consapevolezza dell'influenza dei parametri di deposizione, si può fissarli a determinati valori facendo variare solo la pressione del gas ambientale, di modo da avere film con una precisa morfologia e nanostruttura. L'importanza di tale risultato risiede nella possibilità di usare queste deposizioni come esempi di materiale di prima parete di un reattore a fusione danneggiato dal bombardamento neutronico, non esistendo al giorno d'oggi una sorgente neutronica a spallazione in grado di fornire adeguati test. Lo studio del danneggiamento dei materiali è infatti di estrema importanza se lo scopo è indagare il cambiamento delle loro proprietà strutturali e della loro capacità di ritenzione dell'idrogeno e dei suoi isotopi;

- esposizione di questi campioni al plasma di PILOT - PSI, presso il DIFFER di Utrecht (*Dutch Institute for Fundamental Energy Research*), effettuando due tipi di misure: ad alta temperatura ($\simeq 800$ °C) ed a bassa temperatura ($\simeq 250$ °C). Il plasma prodotto da questo macchinario ha la peculiarità di ricreare le condizioni di plasma periferico, simulando l'esposizione a cui è soggetta la zona del divertore di un reattore a fusione;
- successiva analisi mediante *Thermal Desorption Spectroscopy* della quantità di deuterio intrappolato nei campioni. Interpretazione degli spettri TDS dei campioni al fine di comprendere profondamente i meccanismi con cui il deuterio viene intrappolato nei difetti reticolari del tungsteno sulla base delle energie e delle temperature di desorbimento;
- osservazione (mediante SEM, *Scanning Electron Microscopy*) e studio delle variazioni morfologiche superficiali dei campioni in seguito all'esposizione al plasma, sintomo dei modi di interazione tra il plasma ed il materiale.

Capitolo 3

Set-up sperimentale

3.1 Introduzione

L'intento di questo capitolo è di dare una panoramica, col giusto grado di dettaglio, della strumentazione utilizzata per questo lavoro di tesi nella fase di crescita, caratterizzazione dei film e indagine delle proprietà di ritenzione del deuterio.

L'attività di laboratorio si è infatti articolata in più parti. In una prima fase è stata effettuata una deposizione preliminare di film di tungsteno tramite la tecnica della PLD (*Pulsed Laser Deposition*), descritta nella sezione 3.2, secondo delle modalità individuate da precedenti studi, con lo scopo di verificare se i film potessero tenere o meno all'esposizione al plasma. Tutti i campioni sono stati caratterizzati prima e dopo l'esposizione al plasma periferico simulato da PILOT mediante SEM (*Scanning Electron Microscopy*), le cui specifiche sono presentate nella sezione 3.3.2, e in grado di eseguire anche analisi EDXS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) e XRD (*X-Ray Diffraction*). Sulla base dei risultati ottenuti dalla prima campagna sperimentale è stata orientata una seconda campagna sperimentale con nuove deposizioni in vista di ulteriori esposizioni, allo scopo di rispondere ad alcuni dubbi sorti dall'analisi dei risultati preliminari. Tutti i campioni sono stati inviati presso il FOM Institute DIFFER di Utrecht dove sono stati esposti al plasma di PILOT - PSI con lo scopo di analizzarne, tramite la TDS (*Ther-*

mal Desorption Spectroscopy), le proprietà di ritenzione del deuterio (sezione 3.3.3).

3.2 Deposizione Laser Pulsata

La deposizione mediante laser pulsato è una tecnica di crescita di film sottili che ha riscontrato, negli ultimi anni, un progressivo aumento nelle sue applicazioni, in campi che spaziano dalla scienza dei materiali e delle superfici all'elettronica applicata. La tecnica della PLD sfrutta un impulso laser di breve durata ed elevata energia per ottenere l'ablazione del materiale, che verrà successivamente depositato su un dato substrato. Nonostante il sistema di deposizione sia, sperimentalmente, molto semplice da implementare, i processi fisici che regolano l'ablazione laser sono ancora poco conosciuti e oggetto di ricerca.

In un esperimento PLD, un opportuno bersaglio, inserito in una camera a vuoto, viene irradiato da un fascio laser pulsato con lunghezze d'onda che variano dall'IR all'UV e durata dell'ordine dei ns. L'irraggiamento colpisce il target causando l'ablazione del materiale che espande in una piuma di plasma con direzione approssimativamente perpendicolare alla superficie del bersaglio. Di fronte al bersaglio di ablazione viene posizionato il substrato sul quale si intende depositare il film. I film depositati con la PLD hanno spessori tipicamente dell'ordine del μm su un'area di qualche cm^2 . La deposizione avviene solitamente nel vuoto (pressione compresa tra 10^{-3} e 10^{-6} Pa) o in presenza di un gas inerte o reattivo. Il bersaglio di ablazione generalmente viene posto in rotazione tramite un apposito sistema di movimentazione, al fine di garantirne un'ablazione uniforme. Una rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale della PLD è mostrato in figura 3.1. I vantaggi nell'utilizzo della tecnica PLD possono essere riassunti nei seguenti punti [37, 38]:

- l'interazione tra impulso laser e bersaglio di ablazione è del tutto scollegata dagli altri parametri di processo (e.g. il gas ambientale utilizzato, la sua pressione);

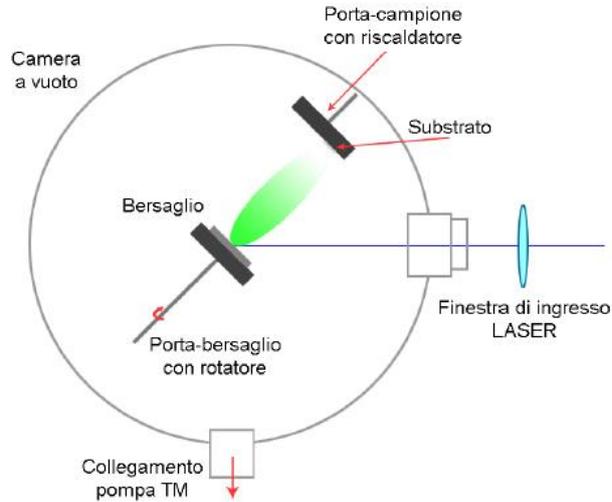


Figura 3.1: Schema semplificato di un sistema di deposizione a laser pulsato.

- è possibile trasferire stechiometrie complesse dal bersaglio di ablazione al substrato;
- gli atomi e gli ioni presenti nella piuma di plasma hanno energie cinetiche e di eccitazione interna diversi ordini di grandezza superiori all'energia termica. All'impatto contro il substrato, queste specie hanno un'eccesso di energia che ne determina l'aumento dell'adesione e della mobilità superficiale;
- è un processo pulsato che permette di controllare direttamente il numero di particelle che giunge al substrato (variando, ad esempio, la fluenza del laser) e quindi la morfologia del film che si intende far crescere.

Le principali problematiche connesse alla PLD sono legate alla difficoltà nell'effettuare deposizioni su larga area e alla presenza di particolato micro-metrico sui film depositati. Sono quindi state sviluppate delle varianti alla tecnica della PLD che consentono una minor intromissione degli effetti sopra citati [37, 39]. I principali processi fisici coinvolti durante il processo di deposizione sono [38]:

1. interazione tra impulso laser e materia;

2. ablazione del materiale bersaglio;
3. formazione della piuma di plasma;
4. espansione e condensazione del plasma;
5. deposizione sul substrato e crescita del film.

Attraverso questa tecnica diventa possibile controllare finemente il grado di cristallinità del film sottile, consentendo la crescita di diversi tipi di strutture. In condizioni normali, si può osservare che l'energia cinetica delle specie ablate rimane al di sotto dei 50 eV, soglia di danneggiamento per sputtering fisico del substrato [40].

3.2.1 Ablazione

In ipotesi che l'energia della radiazione incidente sia maggiore del valore di soglia, l'ablazione del bersaglio è giustificata da uno dei seguenti processi fisici [41]:

- *sputtering associato a fenomeno termici*:
 - evaporazione normale: l'energia assorbita termalizza provocando l'evaporazione superficiale del materiale, che viene espulso con una distribuzione delle velocità maxwelliana;
 - ebollizione normale: sotto l'effetto di impulsi laser di sufficiente durata e di 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 alla temperatura critica termodinamica T_{cr} , avviene la transizione liquido - vapore con nucleazione omogenea. Il materiale diventa una miscela di vapore e goccioline liquide;
 - sovrariscaldamento sub-superficiale: la regione di materiale a temperatura maggiore è la zona sub-superficiale; se il delta di temperatura tra questo strato e quello superiore fosse abbastanza ele-

vato si assisterebbe ad una esplosione con effetti simili a quelli dell'esplosione di fase.

- *sputtering collisionale*: gli ioni del plasma, accelerati dall'interazione con l'impulso laser, possono essere responsabili di 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, inducendo l'esplosione di particolati con dimensioni micrometriche.

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

3.2.2 Crescita del film

La fase di crescita del film è comandata da deposizioni atomo per atomo o direttamente per cluster. I modelli usati per descrivere la prima tipologia di crescita sono gli stessi usati per altri sistemi di deposizione, quali l'evaporazione termica e la deposizione mediante vapori chimici (CVD); essi sono [42]:

Volmer - Weber (crescita di isole tridimensionali): 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 supera quella tra gli atomi del film e il substrato;

Frank - Van der Merwe (crescita layer-by-layer): 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;

Strankski - Krastinov (crescita mista): si ha una prima fase di crescita per piani, segue una fase di nucleazione a seguito della variazione delle

condizioni energetiche durante la crescita del film; i film presentano caratteristiche intermedie.

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

- la mobilità dei cluster;
- la formazione dei difetti;
- la dissipazione e redistribuzione dell'energia di impatto.

Confrontando l'energia cinetica media per atomo del cluster (E/N) e l'energia coesiva media per singolo atomo del cluster (ϵ) è possibile discriminare due diversi regimi di deposizione in presenza di gas ambientale:

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

Per regimi energetici compresi tra i due casi estremi di cui sopra, i cluster modificano la loro morfologia ma senza frammentarsi, e senza indurre modifiche o difetti sulla superficie del substrato.

Le proprietà del film sottile depositato attraverso la tecnica della PLD dipendono da molteplici parametri, molti dei quali direttamente controllabili durante il processo di deposizione. In particolare, la variabile di maggiore interesse è rappresentata dalla pressione. Quello che emerge è infatti che,

mantenendo costanti tutti gli altri parametri (come ad esempio la fluenza energetica del laser, la distanza target - substrato, la dimensione dello spot di ablazione etc.), deposizioni a basse pressioni (e nel vuoto) permettono di avere film con una maggiore adesione ed un maggiore ordine cristallino (strutture colonnari). Ad un incremento della pressione, invece, il film depositato perde adesione e mostra una struttura altamente disordinata, battezzata col termine *amorphous-like*. Il motivo della formazione di tali strutture è questo: in assenza di gas in camera, le specie ablate escono dal target con un'alta energia e impattano direttamente sul substrato, aderendo bene; la presenza del gas ambientale consente invece di regolare l'energia cinetica delle specie ablate attraverso dei fenomeni collisionali.

Nelle immagini in figura 3.2 è possibile osservare diverse nanostrutture depositate a differenti pressioni.

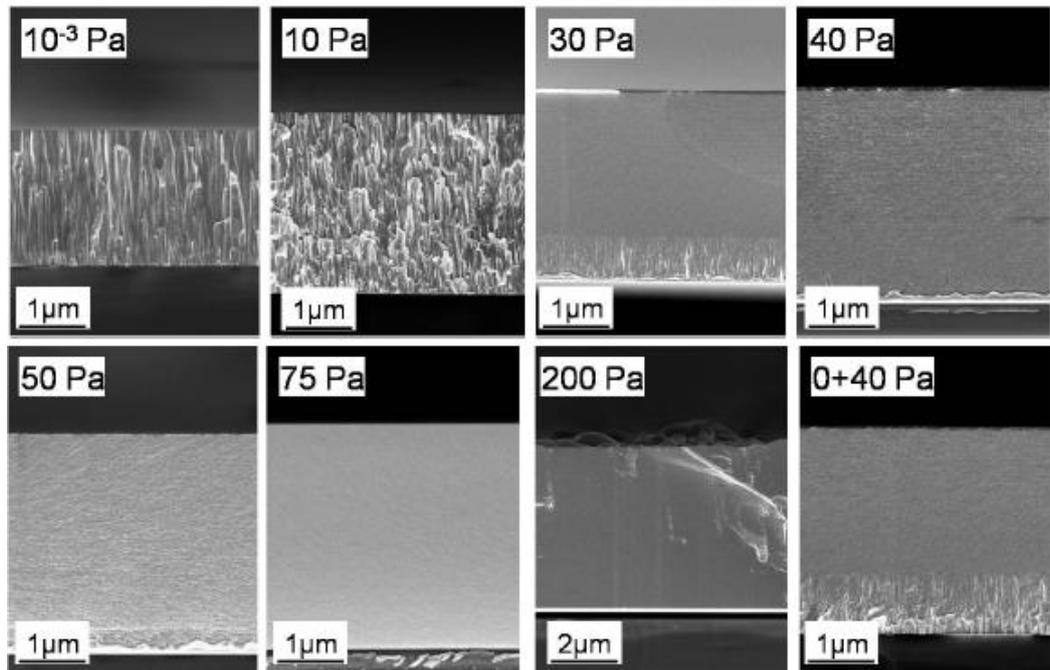


Figura 3.2: Cross section dei campioni: variazione della nanostruttura al variare della pressione in camera.

3.3 ApparatI sperimentali per la tesi

In questa sezione verranno espote le strumentazioni utilizzate durante il lavoro di tesi per la produzione, la caratterizzazione e l'analisi delle proprietà di ritenzione di deuterio dei campioni di tungsteno. La sezione si articola nel seguente modo: sistema di deposizione PLD in 3.3.1, strumenti di caratterizzazione dei campioni in 3.3.2 e infine una sintetica panoramica delle modalità di indagine delle proprietà di ritenzione dei deuterio in 3.3.3.

3.3.1 Deposizione dei film

Sistema PLD

Il sistema di deposizione usato per far crescere i film sottili, esposto in figura 3.3, è composto da una camera a vuoto cilindrica, dalla catena di pompaggio della camera (che consente di raggiungere le idonee condizioni di vuoto, variabili da 10^{-3} al centinaio di Pa), da un sistema di manipolazione del substrato introdotto nella camera, dal sistema di movimentazione del bersaglio di ablazione e dal laser che fornisce l'energia necessaria per il processo di ablazione, mediante la focalizzazione del fascio laser disposta da un opportuno percorso ottico.

La camera a vuoto presenta un raggio e un'altezza di circa 40 cm, ed è costruita in acciaio; è dotata di numerose flange di accesso per l'introduzione di strumenti di analisi o di altre componenti come, ad esempio, il cannone ionico. Le flange di accesso sono accuratamente sigillate mediante l'utilizzo di *O-ring* in Viton. La camera, come è possibile osservare dalla figura 3.3, è sprovvista di un veloce sistema di inserzione dei campioni, e quindi deve essere interamente riportata alla pressione ambientale per le fasi di inserimento/rimozione dei substrati. La camera può raggiungere pressioni dell'ordine dei 10^{-4} Pa attraverso l'uso di una catena di pompaggio composta da:

Pompa scroll La pompa scroll consente di raggiungere delle pressioni paragonabili a 10 Pa (cosiddetto vuoto preliminare); essa è costituita da due spirali di Archimede accoppiate, di cui una stazionaria (statore) ed una mobile (rotore) che si muove secondo un moto rototraslazionale,

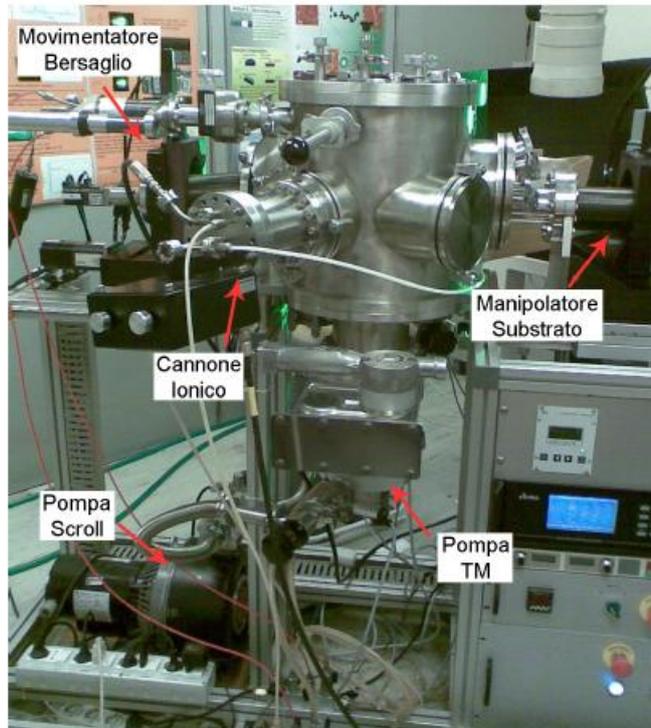


Figura 3.3: Sistema PLD.

che consente l'intrappolamento e la compressione del gas tra le due spirali. Rispetto alla tipologia di pompa rotativa, la scroll ha il vantaggio di possedere un minor numero di parti meccaniche in movimento, e di poter operare senza la necessità di usare lubrificanti (i cui vapori sono tossici, richiedendo di conseguenza un'oculata gestione del gas esausto di una pompa rotativa).

Pompa turbomolecolare La TMP usata nel sistema PLD consente di raggiungere pressioni in camera dell'ordine dei 10^{-4} Pa. Il suo funzionamento si basa sullo stesso principio di funzionamento dei comuni ventilatori: quando una molecola di gas urta la superficie della pala in movimento le viene trasferito un momento lungo la stessa direzione del moto della superficie. Risulta così possibile confinare tutte le molecole di gas in una camera di compressione, dalla quale verranno rimosse lungo il condotto che porta alla pompa primaria (rappresentata, in questo

caso, dalla pompa scroll), e da essa all'esterno. Affinchè la TMP operi correttamente, si rende quindi necessaria la presenza di una pompa primaria.

La catena di pompaggio così disposta permette di raggiungere pressione di alto vuoto in tempi dell'ordine della decina di minuti; ovviamente, tempi d'attesa più lunghi consentono di raggiungere qualità di vuoto migliori.

La sorgente di laser utilizzata per ablare il materiale inserito in camera è costituita da un laser a stato solido avente come mezzo attivo un cristallo di Nd:YAG. Il laser, prodotto dalla Continuum (mod. Continuum Powerlite II 8010), consente di produrre impulsi alla frequenza fondamentale (1064 nm, IR) di durata compresa fra i 5 e i 7 ns e di massima energia per impulso pari a 165 mJ. Il laser funziona in regime impulsato grazie ad un Q-Switch elettro-ottico e la massima frequenza di ripetizione selezionabile 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) oppure quadruplicarla ($\lambda = 266$ nm, UV).

Il fascio laser viene prodotto con geometria circolare con un diametro della macchina di circa 9 mm. Prima di entrare in camera, il fascio laser attraversa una lente focalizzatrice piano-convessa. Il bersaglio di ablazione viene posto all'interno della distanza focale della lente e, muovendo il supporto della lente lungo un opportuno binario, è possibile focalizzare o defocalizzare il fascio con un aumento o diminuzione della fluena. Al fine di non procurare il danneggiamento della finestra di ingresso alla camera, è necessario evitare focalizzazioni molto spinte.

3.3.2 Caratterizzazione dei campioni

SEM/EDXS

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



Figura 3.4: Microscopio a scansione elettronica della Zeiss presente nei laboratori.

Il microscopio opera accelerando e focalizzando un fascio di elettroni sulla superficie del campione sotto analisi, causando eccitazioni negli atomi dello stesso. Il processo di diseccitazione avviene mediante emissione di elettroni secondari, che vengono rivelati dallo strumento per formare l'immagine di output.

Il fascio elettronico è prodotto per emissione di campo da un filamento di tungsteno ricoperto di zirconia, per poi venire focalizzato da opportune ottiche elettroniche ed accelerato da una differenza di potenziale che può raggiungere i 30 keV, sia per microscopia SEM che STEM (microscopia a trasmissione elettronica). Nel cannone elettronico viene applicato il vuoto a pressioni inferiori ai 10^{-7} Pa (ultra-alto vuoto), ed è messo in comunicazione con la camera quando essa 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 al fine di evitare un accumulo di carica sul campione che causerebbe la repulsione del fascio incidente sul film, saturandone così i rivelatori (con l'effetto complessivo di ridurre la qualità dell'immagine acquisita). Si può quindi osservare che le migliori immagini SEM potranno essere ottenute attraverso l'uso di film e

substrati conduttivi.

Nel microscopio sono installate tre diverse tipologie di rivelatori: due dedicati alla rivelazione di elettroni secondari e uno dedicato alla rivelazione degli elettroni retrodiffusi dal campione sotto analisi. Uno dei due rivelatori per gli elettroni secondari è disposto nella camera a vuoto principale del microscopio e presenta applicazioni nell'analisi a bassa risoluzione (utilizzato quindi per acquisire immagini a più bassa risoluzione e per le operazioni iniziali di focus). Il secondo rivelatore per elettroni secondari (In-Lens detector) è installato all'interno del cannone elettronico. La minore distanza di questo sensore dal campione consente di acquisire immagini ad elevata risoluzione, grazie alla possibilità di non raccogliere gli elettroni provenienti dalle aree limitrofe a quella sotto analisi. Il rivelatore per gli elettroni retrodiffusi è sensibile alla loro intensità: è quindi possibile, attraverso il software di acquisizione, costruire un'immagine a falsi colori, la cui colorazione sia legata a tali grandezze. Poiché l'energia che viene ceduta dagli elettroni primari risulta dipendere dalla tipologia di atomi che vengono irradiati, l'immagine a falsi colori è sensibile alla composizione della superficie analizzata. L'energia del fascio elettronico primario definisce la risoluzione dell'analisi: campioni ad elevata conducibilità consentono di raggiungere risoluzioni tali da permettere l'acquisizione di immagini fino a 10^6 ingrandimenti; viceversa, facendo uso di campioni isolanti o semiconduttori, al fine di evitare la formazione di zone localmente cariche sulla superficie analizzata, è necessario ridurre l'energia del fascio primario e, di conseguenza, la risoluzione delle immagini acquisite. Nel microscopio utilizzato è installato anche un rivelatore per analisi EDXS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). In queste analisi viene sfruttato il fenomeno di generazione di raggi X caratteristici dagli atomi del campione che interagiscono col fascio elettronico primario incidente. Gli elettroni del fascio primario eccitano gli atomi del campione che possono diseccitarsi attraverso emissione di radiazione X caratteristica. Per eseguire l'analisi in energia della radiazione X generata da tale fenomeno, si utilizza un rivelatore semiconduttore HPSi. Gli spettri acquisiti vengono elaborati dal software di acquisizione ed è possibile eseguire l'analisi quantitativa della composizione del campione (micro-analisi).

XRD

Una tecnica sperimentale di rilievo volta alla determinazione delle proprietà strutturali e delle fasi presenti nel campione sotto analisi è costituita dalla diffrazione della radiazione X (XRD). L'analisi è basata sulla rivelazione degli effetti subiti da un fascio collimato di raggi X a seguito dell'interazione con campione. La radiazione elettromagnetica viene diffratta dai piani cristallini del campione e, affinché vi sia un'interferenza di tipo costruttivo, è necessario che la differenza di cammino ottico delle onde diffratte dai piani cristallini successivi rispetti la legge di Bragg, data dalla seguente relazione:

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (3.1)$$

dove d_{hkl} è la distanza fra due piani cristallini successivi di indici cristallografici (h k l), θ_{hkl} è pari all'angolo fra i piani cristallini (h k l) e il fascio, e λ è la lunghezza d'onda della radiazione X utilizzata (tipicamente si usa la riga K_α del rame, pari a 1,54056). Il fattore intero n permette di computare le riflessioni di ordine superiore al primo.

Come è possibile osservare in figura 3.5, per rivelare la diffrazione θ della radiazione X è necessario che il sensore sia posizionato ad un angolo 2θ rispetto alla direzione del fascio incidente. Questa geometria di acquisizione è detta $\theta - 2\theta$ 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 ed il rivelatore 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 adoperato per l'acquisizione degli spettri XRD è un X'pertPro prodotto dalla PANalytical con diffrattometro X'celerator, messo a disposizione dalla sezione distaccata di Milano dell'*Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali* (misure effettuate da Claudia Conti). Il

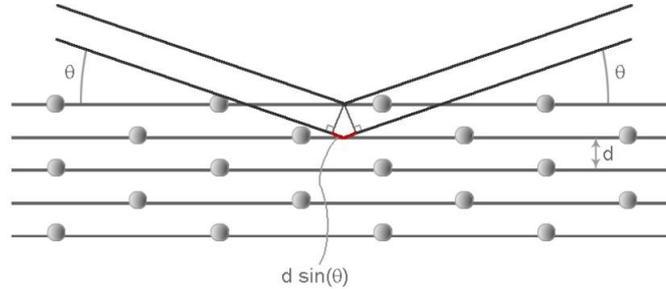


Figura 3.5: Schema delle riflessioni della radiazione X per l'analisi XRD.

fascio di radiazione X è emesso con la lunghezza d'onda della riga K_{alpha} del rame.

3.3.3 Analisi delle proprietà di ritenzione del Deuterio

Lo studio dell'interazione del deuterio con un campione di tungsteno è effettuato con successo tramite la tecnica della *Thermal Desorption Spectroscopy* (TDS). In seguito all'esposizione al plasma, infatti, il deuterio presente nel plasma stesso tenderà ad immagazzinarsi nel campione, tramite l'intrappolamento in difetti reticolari di varia natura. La possibilità di esporre il campione ad una rampa di temperatura crescente permette al deuterio di essere rilasciato gradualmente secondo meccanismi differenti, derivanti proprio dalle modalità con cui esso è stato ritenuto nel campione. Quello che si ottiene dall'analisi TDS è uno spettro che riporta il flusso di desorbimento degli ioni intrappolati nel materiale in funzione della temperatura. I picchi che si osservano in questo spettro, dato dalla composizione di più gaussiane, individuano delle temperature di desorbimento: a tali temperature sono associate delle energie di rilascio, dipendenti dal tipo di difetto in cui il deuterio è stato intrappolato. L'integrale di questo spettro dà indicazioni sulla totalità di molecole o ioni trattenuti.

In letteratura sono state effettuate molte campagne sperimentali volte a studiare, per tipologie diverse di campioni, ciascuno con la propria storia, il comportamento di ritenzione, come emerge da Refs [23, 24, 25, 27, 29, 43]. In [23, 24, 27] la ritenzione è studiata in funzione di vari gradi di danneg-

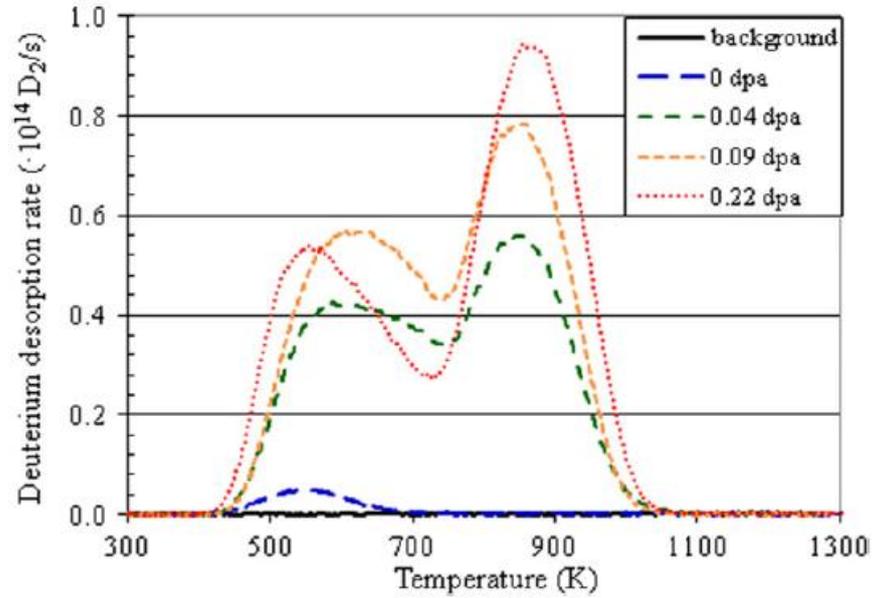


Figura 3.6: Spettro TDS di un campione di Tungsteno policristallino annilato, bombardato con ioni W^{4+} da 12,3 MeV [27].

giamento del materiale, mentre in [25, 29, 43] si indagano le influenze di eventuali processi di *annealing* e di esposizioni a diverse temperature di plasma. Nel caso di campioni danneggiati, è necessario ricordare che il processo di danneggiamento è stato effettuato mediante bombardamento di ioni tungsteno di energia compresa tra i 5,5 ed i 20 MeV. I risultati di [23, 24, 27] sono perfettamente in accordo tra loro: nel caso di campione danneggiato, la ritenzione di deuterio aumenta considerevolmente, e lo spettro TDS assume forme più piccate (aumentano di intensità i picchi a bassa temperatura e ne sorgono di nuovi ad alta temperatura), sinonimo dell'introduzione di difetti da parte del bombardamento ionico (fino a 1,2 dpa per [24], inferiore ad un dpa per [23, 27]). Un esempio è mostrato in figura 3.6.

In [25], invece, vengono effettuate diverse prove su tungsteno policristallino: i campioni vengono infatti annilati a diverse temperature e soggetti a flussi di deuterio differenti. L'aumento della temperatura e del tempo di *annealing* agisce nel senso di una riduzione della ritenzione, per via dei fenomeni di ricristallizzazione promossi da questo processo (aumenta la dimensione media del grano e diminuisce la concentrazione di difetti), mentre un aumento

del flusso di deuterio a cui è esposto il campione porta ad una crescita della ritenzione (per la precisione, la ritenzione aumenta con la radice quadrata della fluenza), per via della maggior energia di impiantazione degli ioni, che si incastrano più facilmente nei difetti di reticolo. In [29] si possono trovare altri esempi di influenza dei processi di annealing, perfettamente in accordo con i risultati sperimentali già citati per [25], mentre in [43] si indaga l'influenza di varie temperature di esposizione al plasma per campioni VPS (campioni di tungsteno porosi depositati mediante *Vapor Plasma Spray*). Quello che emerge dimostra come, con l'aumentare della temperatura, diminuisca la concentrazione di difetti a bassa temperatura e aumenti quella dei difetti ad alta temperatura, fenomeno giustificato da un probabile parziale *annealing* del materiale, che per l'appunto implica la ricombinazione dei difetti più piccoli in difetti di dimensioni maggiori (il che spiega l'incremento del picco ad alta temperatura) o la loro vicendevole annichilazione (con conseguente diminuzione del picco a bassa temperatura). Un esempio di spettro TDS di campioni annilati a diversa temperatura è mostrato in figura 3.7.

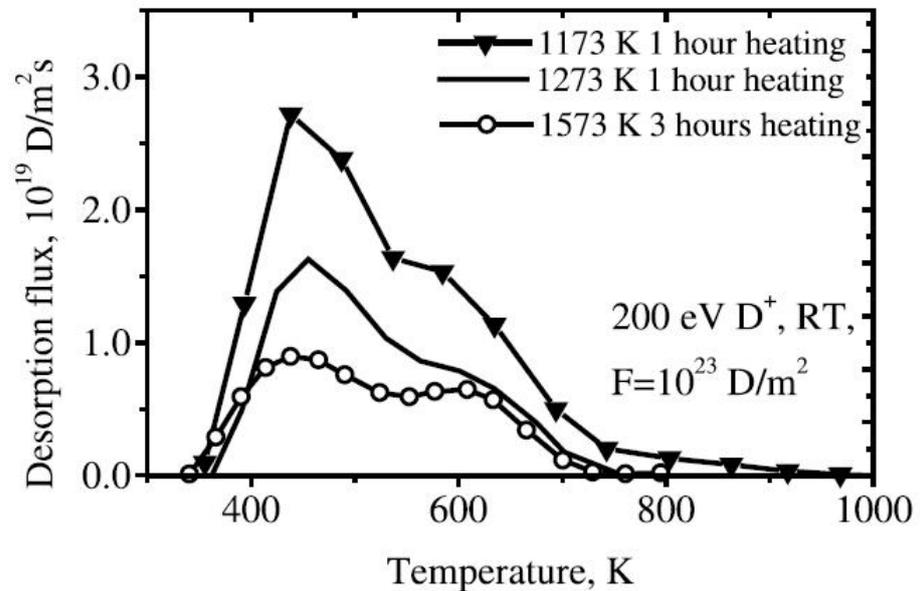


Figura 3.7: Spettro TDS di un campione di Tungsteno policristallino annilato a diverse temperature [25].

La tecnica TDS

Da un punto di vista pratico, la *Thermal Desorption Spectroscopy* (anche nota come TPD, *Temperature Programmed Desorption*) è una tecnica che si basa sulla rilevazione delle molecole che desorbono da una superficie in seguito all'esposizione di tale superficie ad una rampa crescente di temperatura. Quando certe molecole entrano in contatto con un materiale possono infatti essere assorbite al suo interno, minimizzando la loro energia tramite la formazione di legami chimici o venendo intrappolate nei difetti del reticolo. A seguito di un riscaldamento della superficie, si verifica (alla temperatura di desorbimento) il rilascio di queste molecole, che portano con loro informazioni sull'energia di legame e sulla quantità di molecole assorbite (legata al picco e all'integrale dello spettro che si misura come output). Per effettuare le misure si usa uno spettrometro di massa, che permette di identificare le molecole facenti parte del flusso di desorbimento.

Capitolo 4

Deposizioni ed analisi preliminari di campioni di Tungsteno

4.1 Introduzione

Le attività sperimentali di questo progetto di tesi si sono articolate in due fasi logicamente distinte. Si è infatti ritenuto che, per il raggiungimento degli obiettivi descritti nel paragrafo 2.5 e considerata la scarsità di dati rilevati in letteratura, fosse necessario lo sviluppo di una prima campagna sperimentale volta a fornire alcuni risultati fondamentali per la costruzione di un percorso più organico e articolato, svolto nella seconda fase del lavoro (descritta nel capitolo 5).

In questo capitolo l'intenzione è quella di descrivere e giustificare le motivazioni alla base di come è stata condotta la prima campagna sperimentale. Sono state effettuate delle deposizioni preliminari (come spiegato nella sezione 4.2) allo scopo di preparare dei campioni per verificare il grado di adesione sul substrato scelto ed effettuare delle pre-esposizioni al plasma *divertor-like* di PILOT. Prima dell'esposizione i rivestimenti sono stati caratterizzati al SEM. Le esposizioni al plasma (descritte nella sezione 4.3) sono state effettuate presso il DIFFER di Utrecht. Successivamente i campioni sono stati nuovamente caratterizzati morfologicamente mediante il SEM (4.3.1), operando un confronto con le immagini acquisite precedentemente all'esposizione. Infine,

sempre presso il DIFFER, si è effettuata analisi TDS (tecnica descritta nella sezione 3.3.3) dei campioni per indagare le proprietà di ritenzione del deuterio. I risultati dell'analisi sono mostrati nella sezione 4.4 mentre nella sezione 4.5 si presentano le prime considerazioni su questa campagna sperimentale ed i principali criteri che hanno motivato il lavoro successivo.

4.2 Deposizioni preliminari dei campioni di Tungsteno

Nella prima campagna sperimentale sono stati preparati quattro campioni, due composti da solo substrato di tungsteno e due formati da un film di tungsteno depositato con la *Pulsed Laser Deposition* su substrato di tungsteno. La scelta di utilizzare dei campioni così definiti è motivata dal fatto che:

- in letteratura si trovano diversi studi di campioni di tungsteno policristallino esposti al plasma, risulta quindi interessante utilizzare un substrato di questo tipo mirato ad ottenere uno studio confrontabile e riproducibile;
- un substrato dello stesso materiale del film riduce l'insorgere di problemi di adesione o dovuti a differenti proprietà meccaniche;
- il film depositato con la PLD presenta una struttura quasi amorfa che, per via dell'alto disordine strutturale, simula un materiale danneggiato da un flusso neutronico veloce come quello presente in un reattore a fusione, in quanto non esistono in natura sorgenti di neutroni in grado di produrre neutroni sufficientemente energetici. In letteratura il bombardamento neutronico è stato simulato con irraggiamento con ioni pesanti, ma non si hanno dati sull'esposizione al plasma di campioni di tungsteno con una nanostruttura *amorphous-like*.

Per i substrati si è scelta una lavorazione preventiva: sono infatti stati levigati manualmente per ridurne leggermente la rugosità. Questa scelta è stata motivata dall'intenzione di porsi in una situazione intermedia: un substrato

eccessivamente liscio rende difficoltosa l'adesione del film, mentre un substrato troppo rugoso complica l'osservazione morfologica effettuata mediante il SEM. L'interesse principale è infatti quello di mettere in evidenza gli aspetti legati al film più che al substrato, ed è quindi necessario creare un sistema che tenga a fronte dell'esposizione al plasma, oltre che facilmente confrontabile con quanto presente in letteratura, e che non si ponga quindi in una situazione limite, dal momento che lo scopo di questa prima campagna sperimentale è ricavare dati nel modo più semplice e basilare possibile per costruire un punto di partenza.

Allo scopo di esporre i campioni al plasma sono state adottate alcune accortezze. Si è notato da precedenti studi che, depositando un film amorfo non direttamente sul substrato ma intervallandolo con uno strato colonnare ordinato, si incrementa il grado di adesione; dal momento che le deposizioni PLD di interesse per questa campagna sperimentale presentano una nanostruttura amorfa differente dal substrato, si è preceduta la deposizione del film (spesso 750 nm) da una deposizione in vuoto (pressione del gas in camera pari a 10^{-2} Pa) di uno strato colonnare dallo spessore di circa 150 nm (si può vedere un esempio nella figura 4.1).

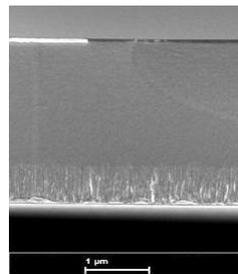


Figura 4.1: Cross section di una deposizione di film preceduta da una deposizione in vuoto di uno strato colonnare che garantisca adesione.

Per quanto riguarda l'esposizione a PILOT, si sa che l'area di esposizione al plasma ha un diametro di 16 mm. Sono quindi stati scelti dei campioni con un diametro di 20 mm e, dal momento che sia l'esposizione che la deposizione hanno un profilo gaussiano, per garantire l'uniformità dello spessore del film in fase di deposizione il substrato è stato movimentato in modo da disassar-

lo rispetto alla piuma di ablazione (figura 4.2): il campione è stato quindi fatto ruotare durante la crescita del film. Nel complesso si è ottenuto uno spessore costante lungo tutta l'area di esposizione al plasma. In figura 4.3 è possibile osservare l'andamento dello spessore (misurato al SEM) di un film di tungsteno su substrato di silicio in cui sia stato operato tale disassamento durante la crescita del film.

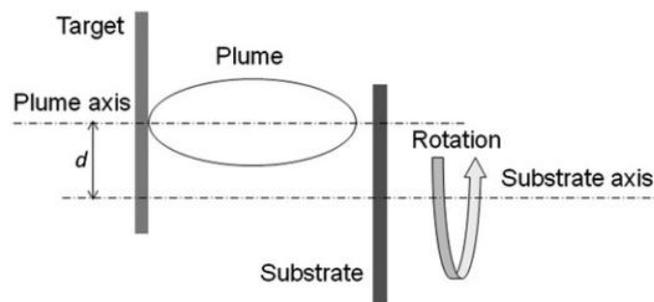


Figura 4.2: Rappresentazione schematica del disassamento del substrato operato in fase di deposizione dei film.

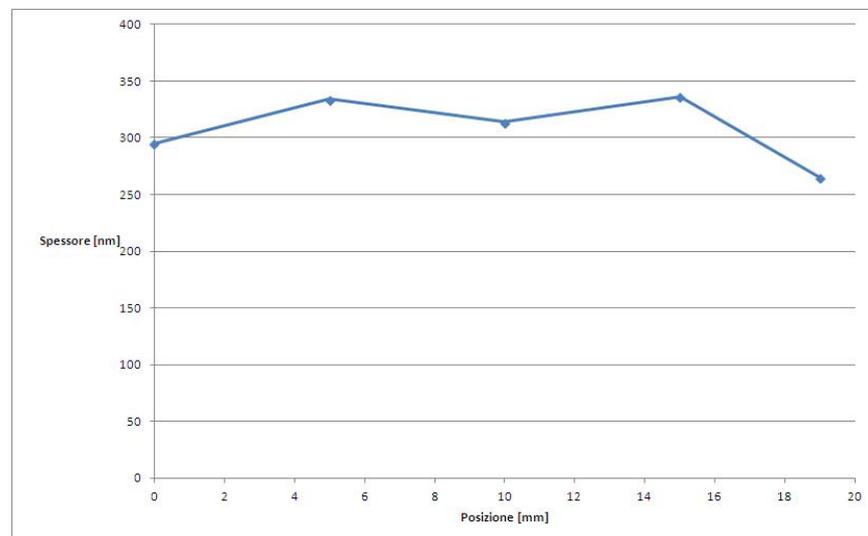


Figura 4.3: Andamento dello spessore di un film depositato con la PLD nel quale sia stato operato un disassamento del substrato. Si osserva come le code delle gaussiane vadano a sommarsi dando un profilo quasi uniforme (la variazione di spessore si mantiene entro il 10%).

CAPITOLO 4. DEPOSIZIONI ED ANALISI PRELIMINARI DI CAMPIONI DI TUNGSTENO

Nella tabella 4.1 sono riportati i parametri di deposizione, mentre in figura 4.4 è possibile osservare le immagini SEM delle superfici di uno dei substrati (4.4(a)) e di uno dei film (4.4(b)) utilizzati per questa campagna sperimentale.

Campioni	Gas	Pressione [Pa]	Energia impulso [mJ]	Fluenza laser [J/cm ²]
WN01	He	75	793	9,055
WN02	He	75	793	9,055

Tabella 4.1: Parametri di rilievo della prima campagna sperimentale di deposizione.

Come è possibile vedere, il film depositato riproduce fedelmente la rugosità del substrato, permettendo quindi di non perdere informazioni su come il grado di rugosità del substrato influenzi le proprietà di ritenzione di deuterio dei film di tungsteno *amorphous-like*, e questo sarà ancora più evidente alla luce del confronto tra i risultati ottenuti in questa prima campagna sperimentale e quelli ottenuti dalla seconda, descritta nel capitolo 5.

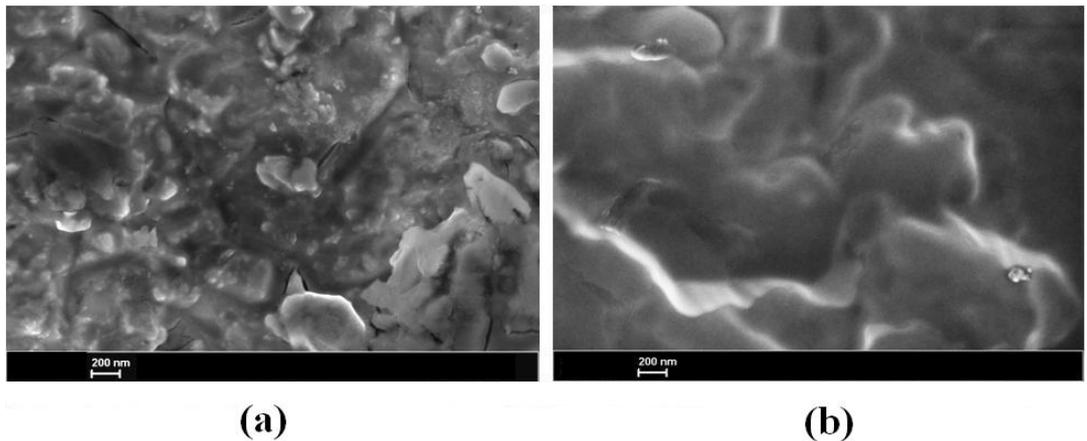


Figura 4.4: Immagini SEM (a) di uno dei substrati e (b) di uno dei film depositati con la PLD nella prima campagna sperimentale.

4.3 Esposizione al plasma di PILOT - PSI

Le esposizioni al plasma sono state effettuate dal gruppo di ricerca di fisica del plasma (P.A. Zeijlmans van Emmichoven e M.H.J. 't Hoen) del FOM Institute DIFFER di Utrecht, dove si trova PILOT - PSI, *facility* in grado di simulare le condizioni di plasma periferico di un Tokamak (e quindi con flussi ionici tipici delle zona del divertore), già descritta nel capitolo 2.3.2. Tutte le esposizioni sono state effettuate applicando una tensione di bias, su esempio di precedenti studi presenti in letteratura, ottenendo così una situazione confrontabile. Motivazione alla base di questa scelta è il fatto che si è notato ([10, 23, 24]) che applicando un bias si riesce ad esaltare il fenomeno della ritenzione dando energia alle specie ioniche incidenti, col duplice vantaggio di effettuare uno stress test sul materiale. Il flusso ionico a cui sono soggetti i campioni è *iter-relevant*, volto essenzialmente a simulare le condizioni di esposizione della zona del divertore, mentre il tempo d'esposizione è coerente con altre prove effettuate su PILOT, allo scopo di ottenere situazioni paragonabili e riproducibili [27]. La temperatura elettronica è compresa tra 1 e 2 eV, mentre la densità elettronica varia considerevolmente a seconda del tipo di esposizione (segue l'andamento del flusso). Entrambe sono state misurate con la tecnica dello scattering di Thomson, ovvero scattering elastico di radiazione elettromagnetica da parte del plasma. Un fascio laser viene fatto passare verticalmente attraverso il vessel e focalizzato nel centro del jet di plasma: il campo elettromagnetico dell'onda incidente accelera le particelle del plasma inducendo l'emissione di radiazione, e la luce scatterata dà informazioni sulla densità e sulla temperatura elettroniche. Profili tipici di temperatura e densità sono mostrati in figura 4.5, al variare del campo magnetico. Come si evince, la densità di plasma aumenta fortemente con l'aumentare del campo magnetico [17]. Infatti, a campi magnetici di 0,4 T corrisponde una densità elettronica di circa $\sim 1,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, mentre nel caso di campi magnetici di 0,8 T la densità è $\sim 7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

Allo scopo di individuare la condizione operativa ideale, la campagna sperimentale è stata condotta indagando due differenti livelli di temperatura. Variando il raffreddamento del target mediante un flusso d'acqua si sono così

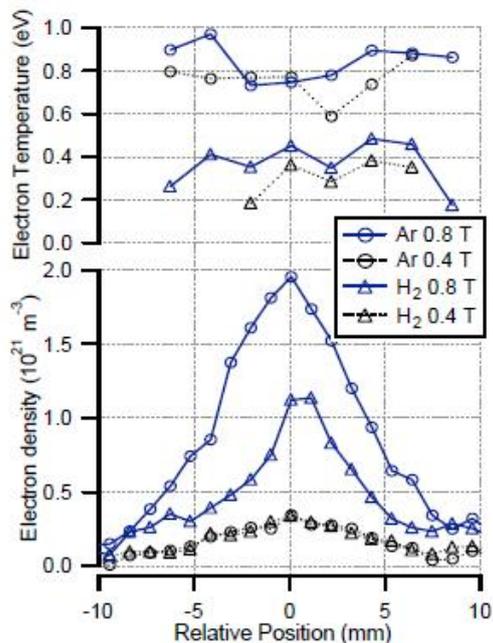


Figura 4.5: Profili di temperatura e densità elettroniche misurate tramite la tecnica dello scattering di Thomson.

effettuate esposizioni ad alta temperatura (circa 800 °C) e a bassa temperatura (circa 250 °C); a bassa temperatura il plasma funge unicamente da sorgente di ioni, mentre ad alta temperatura si hanno informazioni anche sulle variazioni morfologiche che inducono i carichi termici. I parametri d'esposizione sono riportati in tabella 4.2.

Campioni	Temperatura [°C]	Flusso [ioni D/(m ² s)]	Tempo [s]	Fluenza [ioni D/m ²]	Bias [V]
Subs	250	1,31E+24	230	3,01E+26	-45
Subs	800	6,85E+24	100	6,85E+26	-45
Film	220	1,06E+24	220	2,34E+26	-45
Film	800	6,75E+24	100	6,75E+26	-45

Tabella 4.2: Condizioni di esposizione al simulatore di plasma periferico PILOT - PSI.

4.3.1 Caratterizzazione dei campioni post - esposizione al plasma

Dopo l'esposizione al plasma i campioni sono stati caratterizzati in modo completo. Si sono analizzate infatti le variazioni morfologiche, composizionali e strutturali ed in seguito si sono indagate le proprietà di ritenzione del deuterio (come mostrato nella sezione 4.4). L'analisi morfologica è stata effettuata al SEM mentre le analisi di variazioni composizionali e strutturali sono state effettuate tramite le tecniche EDXS e XRD, grazie alle quali è stato possibile estrapolare informazioni rispettivamente sull'eventuale presenza di impurezze e sulla dimensione dei grani cristallini.

Per quanto riguarda le variazioni morfologiche e strutturali, si possono fare alcune osservazioni preliminari:

- nel caso dei film, l'esposizione al plasma non ne compromette l'adesione, e questo ha permesso di individuare nelle deposizioni effettuate una soluzione di ottimo dal punto di vista dei parametri di deposizione, che sono stati fedelmente mantenuti per la seconda campagna sperimentale;
- sia l'esposizione ad alta temperatura che a bassa temperatura modificano profondamente la morfologia del film o del substrato, in particolare nel caso dell'alta temperatura, dove si assiste ad un parziale fenomeno di cristallizzazione della struttura amorfa del film;
- le impurezze trovate (B, C, O, Ca, Al, Fe, Cu e Mo) non sono anomale, erano già state previste da conoscenze pregresse su altri campioni esposti al plasma di PILOT, in quanto provengono da componenti strutturali di PILOT soggetti a sputtering da parte del plasma, ed in ogni caso la maggior parte di loro si mantiene su valori atomici percentuali bassi.

Analisi morfologica

Substrato, esposizione a bassa temperatura: nella regione centrale esposta al plasma si può notare una parziale fusione superficiale della struttura, in particolare a bordo grano (figura 4.6(a) e 4.6(b)).

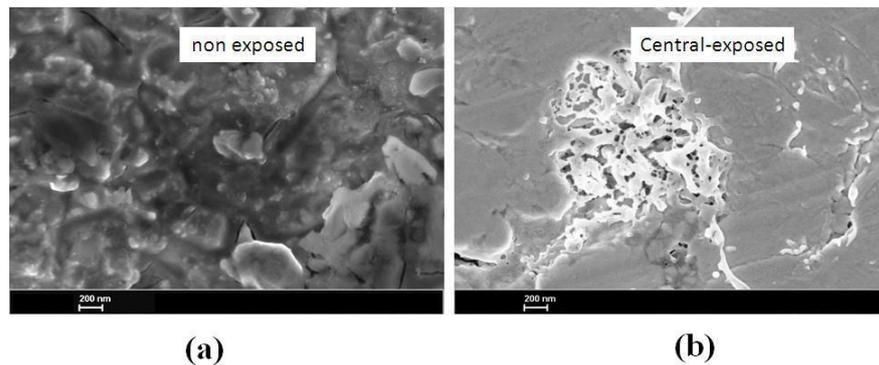


Figura 4.6: Immagine SEM del campione con solo substrato (a) prima dell'esposizione a bassa temperatura e (b) dopo.

Substrato, esposizione ad alta temperatura: sono visibili dei grani nanometrici, presenti sia nella zona esposta che nella zona periferica, derivanti probabilmente da fenomeni di fusione e ri-solidificazione del film (figura 4.7(a) e 4.7(b)).

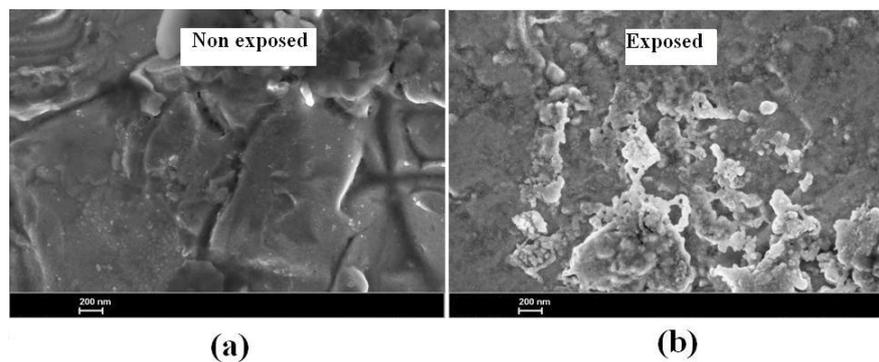


Figura 4.7: Immagine SEM del campione con solo substrato (a) prima dell'esposizione ad alta temperatura e (b) dopo.

Film, esposizione a bassa temperatura: la nanostruttura superficiale è modificata, ha assunto una morfologia lamellare (figura 4.8). La regione centrale è costellata di bolle dal diametro di circa 20 nm, principalmente concentrate nelle zone in cui il substrato presenta delle rugosità, e in alcune zone il film è bucato ed è visibile il substrato, con fenomeni di delaminazione (figura 4.9).

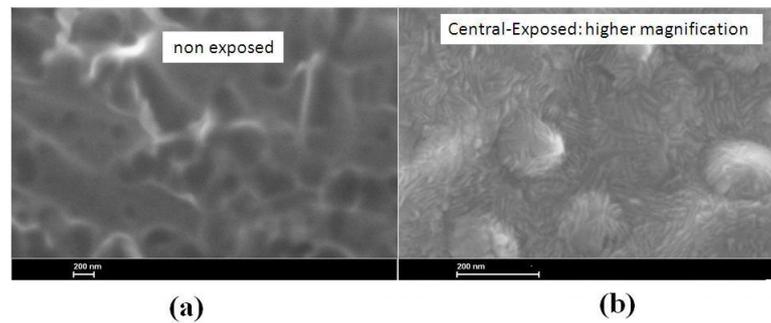


Figura 4.8: Immagine SEM del film (a) prima e (b) dopo l'esposizione a bassa temperatura.

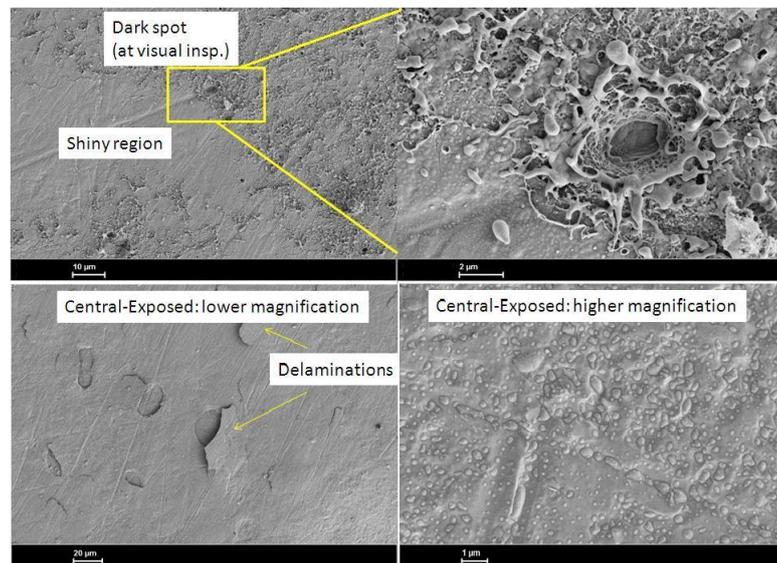


Figura 4.9: Immagine SEM del film, con in evidenza la presenza di bolle nanometriche e fenomeni di delaminazione.

Film, esposizione ad alta temperatura: questo campione è caratterizzato dalla presenza di tre anelli nella regione centrale; nella parte più interna si alternano due tipi di nanostruttura, una più omogenea e un'altra costituita da isole larghe circa 100 nm (figura 4.10). Nel primo anello risalta la presenza di nanocristalli, nella seconda e terza zona emergono invece fenomeni di swelling (figura 4.11).

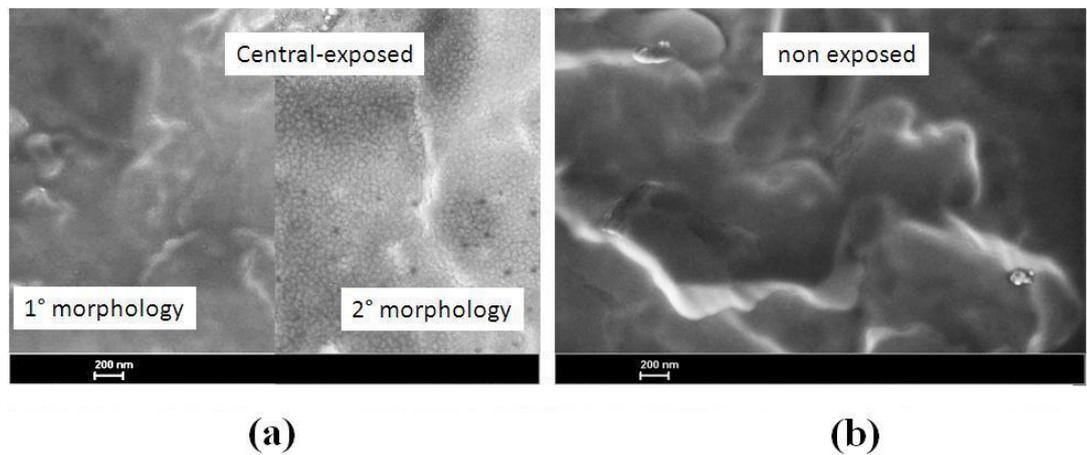


Figura 4.10: Immagine SEM del film con (a) due diverse morfologie e (b) prima dell'esposizione al plasma.

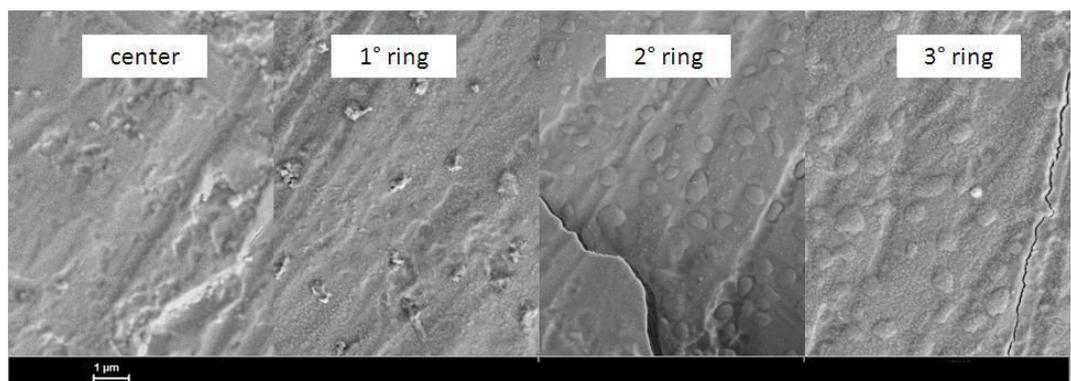


Figura 4.11: Immagini SEM del film: si distinguono tre anelli e la presenza di blisters.

Analisi composizionale

Nelle figure seguenti sono riportati i risultati delle analisi EDS di questi campioni (sono state riportate solo le impurezze più abbondanti).

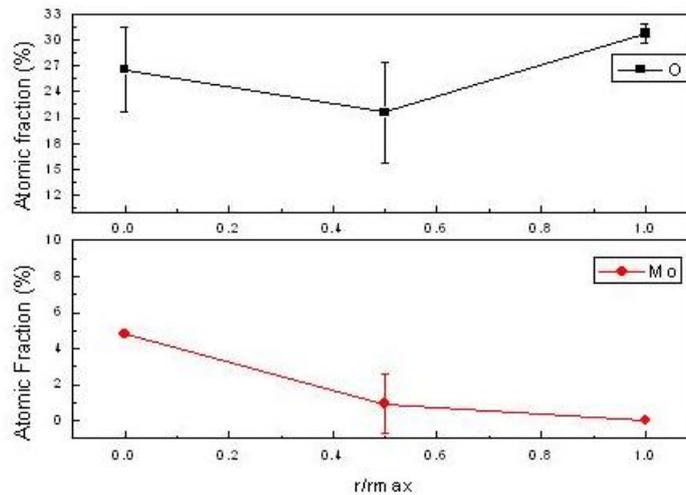


Figura 4.12: Risultati EDS: profilometria della concentrazione di impurezze del substrato soggetto ad esposizione a bassa temperatura.

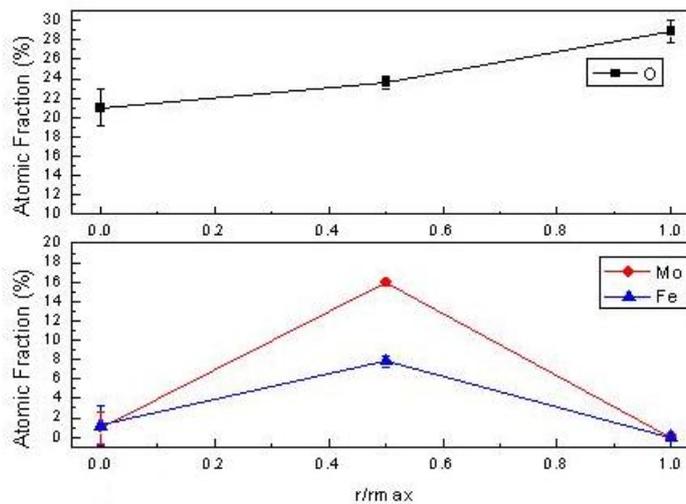


Figura 4.13: Risultati EDS: profilometria della concentrazione di impurezze del substrato soggetto ad esposizione ad alta temperatura.

CAPITOLO 4. DEPOSIZIONI ED ANALISI PRELIMINARI DI
CAMPIONI DI TUNGSTENO

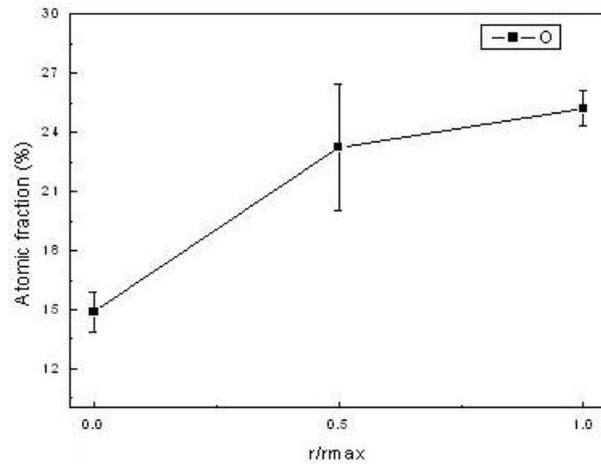


Figura 4.14: Risultati EDS: profilometria della concentrazione di impurezze del film soggetto ad esposizione a bassa temperatura.

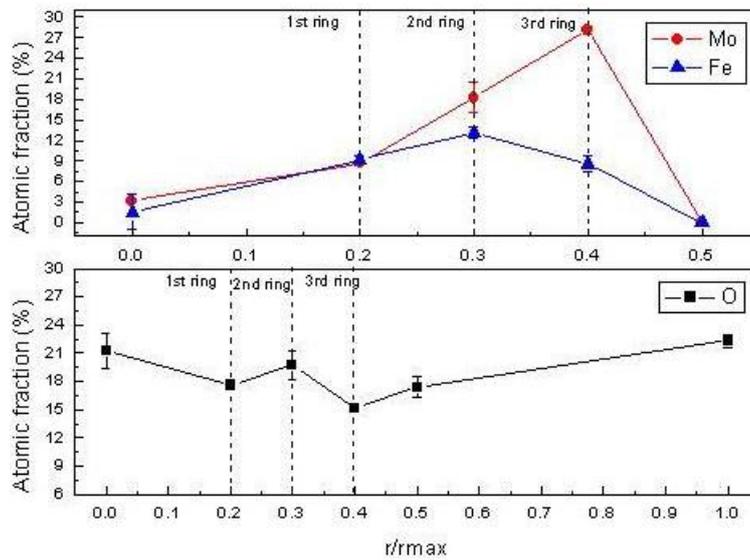


Figura 4.15: Risultati EDS: profilometria della concentrazione di impurezze del campione film soggetto ad esposizione ad alta temperatura.

Per i campioni con film l'ossigeno si mantiene in percentuale atomica compresa tra 15 - 25 %, mentre aumenta a valori compresi tra 20 - 30 % nel caso dei

substrati. Gli elementi presenti in maggior quantità sono ferro e molibdeno, principali responsabili della presenza dei tre anelli per il campione composto dal film ed esposto al plasma ad alta temperatura (come si vede in figura 4.16). Tutte le impurezze provengono dal plasma per via dello sputtering che lo stesso opera sulle componenti strutturali del macchinario.



Figura 4.16: Foto del campione composto dal film dopo l'esposizione al plasma ad alta temperatura: è possibile osservare la presenza di tre anelli di diverso colore, a seconda del tipo di impurezze.

Analisi strutturale

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 stimare la dimensione media dei grani cristallini attraverso la *formula di Sherrer*:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

dove λ , β e θ sono rispettivamente la lunghezza d'onda della radiazione X usata, la FWHM del picco o della banda analizzate e l'angolo di diffrazione

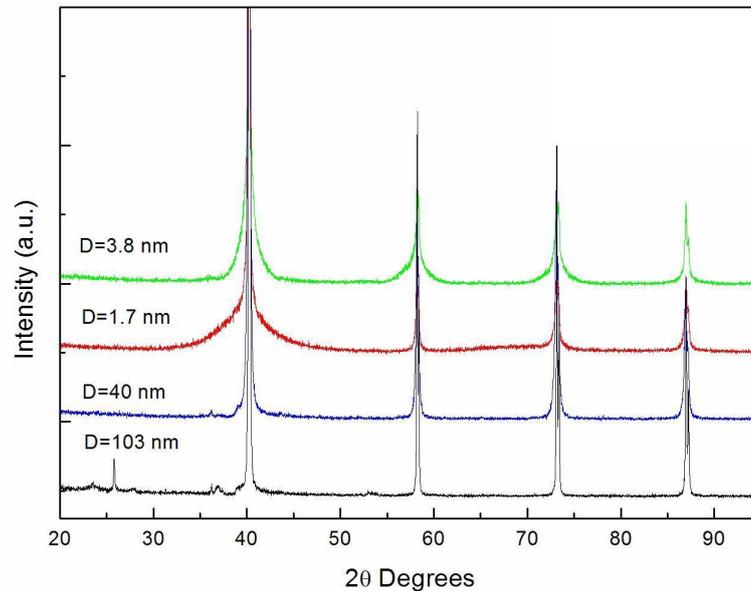


Figura 4.17: Spettri XRD dei campioni dopo l'esposizione a PILOT: in verde il film esposto ad alta temperatura, in rosso il film esposto a bassa temperatura, in blu il substrato esposto ad alta temperatura ed in nero il substrato esposto a bassa temperatura.

considerato. Nel caso di tungsteno policristallino lo spettro XRD mostra quattro picchi, legati alle quattro diverse orientazioni dei piani cristallini: (110) a $40,267^\circ$, (200) a $58,258^\circ$, (112) a $73,194^\circ$ e (220) a $87,009^\circ$. Un film di tungsteno cristallino depositato con la PLD (come ad esempio il layer d'adesione) mostra un unico picco lungo la direzione (110) ed all'aumentare della pressione il picco si allarga e perde definizione, in quanto la nanostruttura del film passa da cristallina ad amorfa. Nel caso specifico dei campioni utilizzati per questa campagna sperimentale (figura 4.17) lo spettro XRD mostra quattro picchi ben definiti, legati alla presenza del substrato policristallino e, nel caso della presenza del film amorfo, si osserva un contributo in direzione (110) per il film esposto a bassa temperatura (in rosso). Per il film esposto ad alta temperatura si assiste ad una cristallizzazione, e questo è evidente da due contributi: confrontando il suo spettro XRD (in verde) con quello del film esposto a bassa temperatura (in rosso) si osserva che in direzione

(110) il picco si stringe per via di un aumento di dimensione dei grani, confrontandolo invece con lo spettro dei substrati (in blu ed in nero) si nota un leggero contributo anche lungo le direzioni (200) e (112), sintomo del fatto che si formano dei cristalli anche lungo queste direzioni. Questo fenomeno di cristallizzazione è legato proprio alla temperatura di esposizione; per un materiale, infatti, la cristallizzazione si verifica ad una temperatura che è circa un terzo della temperatura di fusione (per il tungsteno, $T_{\text{fus}} = 3680$ K), ma risulta dipendere molto dalla struttura nanometrica. In particolare, quanto più un materiale è amorfo (e quindi disordinato), tanto più la sua temperatura di cristallizzazione diminuisce. Dal momento che i campioni presentano a coppie una struttura cristallina (i substrati, con i grani dell'ordine del μm) ed una altamente disordinata (caso dei film, con un ordine strutturale presente solo su distanze nanometriche), l'esposizione ad una plasma su due livelli di temperatura (~ 500 K e 1100 K) induce una cristallizzazione per il film esposto al plasma ad alta temperatura, per il quale si stima un aumento delle dimensioni medie del grano da 1,7 a 3 nm circa. Per tutti gli altri campioni, invece, le dimensioni medie del grano non cambiano considerevolmente. In figura 4.18 è mostrato l'andamento schematico del fenomeno di cristallizzazione.

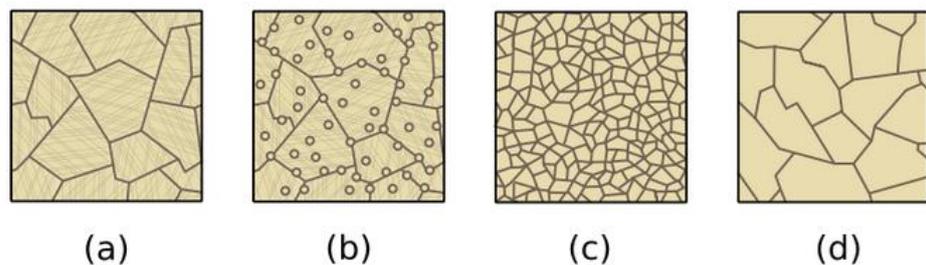


Figura 4.18: Rappresentazione schematica del processo di cristallizzazione con formazione dei nuovi grani cristallini (a \rightarrow b) e successivo accrescimento (b \rightarrow c \rightarrow d).

4.4 Analisi preliminare della ritenzione di Deuterio nei campioni

La parte sperimentale su cui è stata posta più attenzione riguarda l'analisi delle proprietà di ritenzione del deuterio nei film di tungsteno depositati con la PLD. Come già anticipato, questo è uno dei topics di maggiore interesse in vista di una costruzione tecnologicamente fattibile di un reattore a fusione nucleare a confinamento magnetico; è infatti essenziale conoscere e dominare tutti gli aspetti derivanti dall'interazione tra il plasma e la sua parete di confinamento, in particolare quelli che riguardano i meccanismi di intrappolamento dell'idrogeno e dei suoi isotopi. L'interesse per i campioni depositati con la *Pulsed Laser Deposition* risiede principalmente nel fatto che, grazie alla loro struttura *amorphous-like*, permettono di simulare un materiale di prima parete deteriorato dal bombardamento dei neutroni da 14 MeV della reazione $D - T$ (in quanto ancora non esistono *facilities* in grado di produrre neutroni veloci con questa energia).

La prima campagna sperimentale ha permesso di dare qualche informazione circa il comportamento dei campioni amorfi di tungsteno e dei semplici substrati a fronte dell'esposizione al plasma *divertor-like*. In figura 4.19 sono messi a confronto gli spettri TDS dei substrati con gli spettri di altri due substrati prodotti dalla Plansee, per verificarne la riproducibilità. Sia l'esposizione ad alta temperatura che quella a bassa temperatura sembrano mostrare un comportamento analogo. Per l'esposizione a bassa temperatura i principali fenomeni di desorbimento si verificano intorno ai 550 K, valore identificativo di trappole intrinseche al materiale come dislocazioni o bordi di grano. Per l'esposizione ad alta temperatura, invece, il materiale è soggetto ad un parziale *annealing*: i difetti si mobilitano e si annichilano (decrecita o addirittura sparizione del picco a bassa temperatura) o si aggregano a dare difetti di dimensioni maggiori (aumento del picco ad alta temperatura). Il desorbimento si sposta verso i 900 K con una leggera spalla a circa 700 K, sinonimo della concomitanza, nelle modalità di ritenzione del deuterio, di due tipi di difetti: vacanze (o loro cluster) e bolle o vuoti.

In figura 4.20 sono invece riportati gli spettri TDS di tutti e quattro i cam-

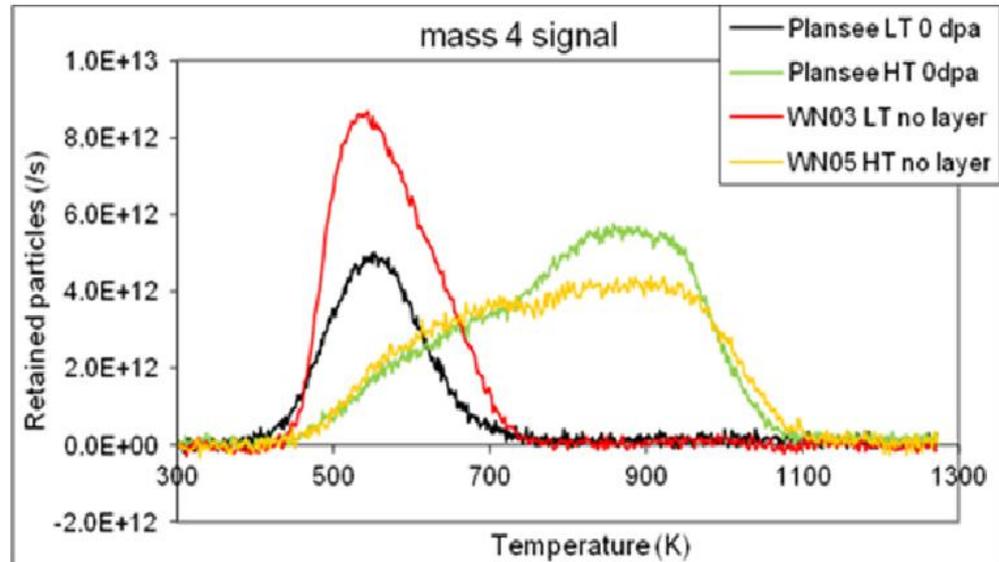


Figura 4.19: Spettri TDS dei substrati a confronto con altri due substrati prodotti dalla Plansee.

pioni, con particolare rilievo ai film *amorphous-like*. La ritenzione aumenta di un ordine di grandezza nel caso dei film. Le osservazioni sono analoghe al caso precedente. L'aggiunta del film depositato con la PLD implica la sovrapposizione al substrato di una struttura altamente disordinata. Il disordine strutturale del film aumenta considerevolmente la ritenzione del deuterio, al punto tale che nell'esposizione a bassa temperatura si possono osservare due picchi: il primo a bassa temperatura (~ 550 K), dove si concentra la maggior parte del deuterio, ed il secondo a più alta temperatura (~ 850 K), sintomo del fatto che nella nanostruttura del film le difettosità sono molteplici. Per quanto concerne invece l'esposizione ad alta temperatura, spariscono i fenomeni di desorbimento a bassa temperatura (come nel caso dell'esposizione ad alta temperatura del substrato) ma persistono quelli ad alta temperatura sotto forma di una convoluzione di più picchi. I fit degli spettri dei campioni sono mostrati in figura 4.21. Interessante è anche osservare come questi spettri presentino molte somiglianze con quanto è già stato trovato in [27], confermando quindi come i campioni depositati con la *Pulsed Laser Deposition* permettano di simulare dei materiali danneggiati (in letteratura

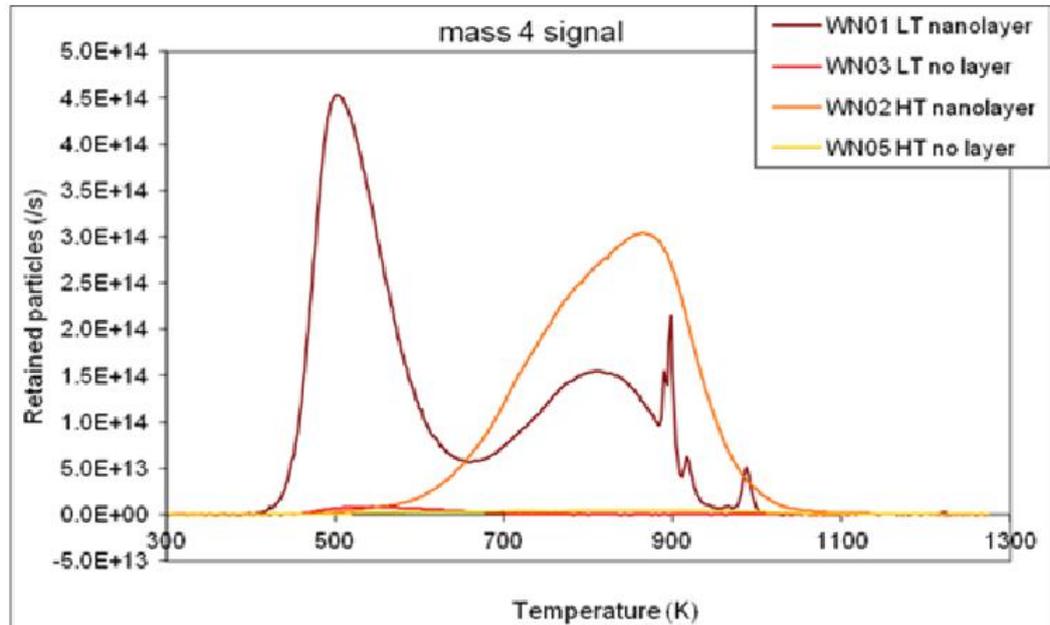


Figura 4.20: Spettri TDS di tutti i campioni (sia solo substrato che con film).

si utilizzano film di tungsteno irraggiati con ioni pesanti). Tuttavia, per campioni di tungsteno policristallino pre-danneggiato con ioni pesanti il maggiore contributo sembra arrivare dal picco a più alta temperatura, a differenza del caso dei campioni *amorphous-like*, il che fa dedurre un diverso meccanismo dominante di intrappolamento del deuterio.

A scopo esaustivo, è stato operato un confronto tra i risultati ottenuti dai campioni usati in questa capagna preliminare e i risultati ricavati dall'esposizione a PILOT di campioni di tungsteno policristallino pre-danneggiato con ioni pesanti (presi da [27]). In particolare, andando a valutare l'integrale degli spettri TDS, e considerando il fatto che ad un livello di danno di 0,5 dpa i campioni in letteratura sembrano mostrare un comportamento rispetto alla ritenzione ormai a saturazione, quello che emerge è mostrato in figura 4.22: i campioni depositati con la PLD hanno una capacità di ritenzione molto maggiore dei campioni pre-danneggiati dal bombardamento con ioni pesanti, in particolar modo per esposizioni al plasma a bassa temperatura, come si osserva dal risultato del rapporto tra le aree sottese dagli spettri.

CAPITOLO 4. DEPOSIZIONI ED ANALISI PRELIMINARI DI CAMPIONI DI TUNGSTENO

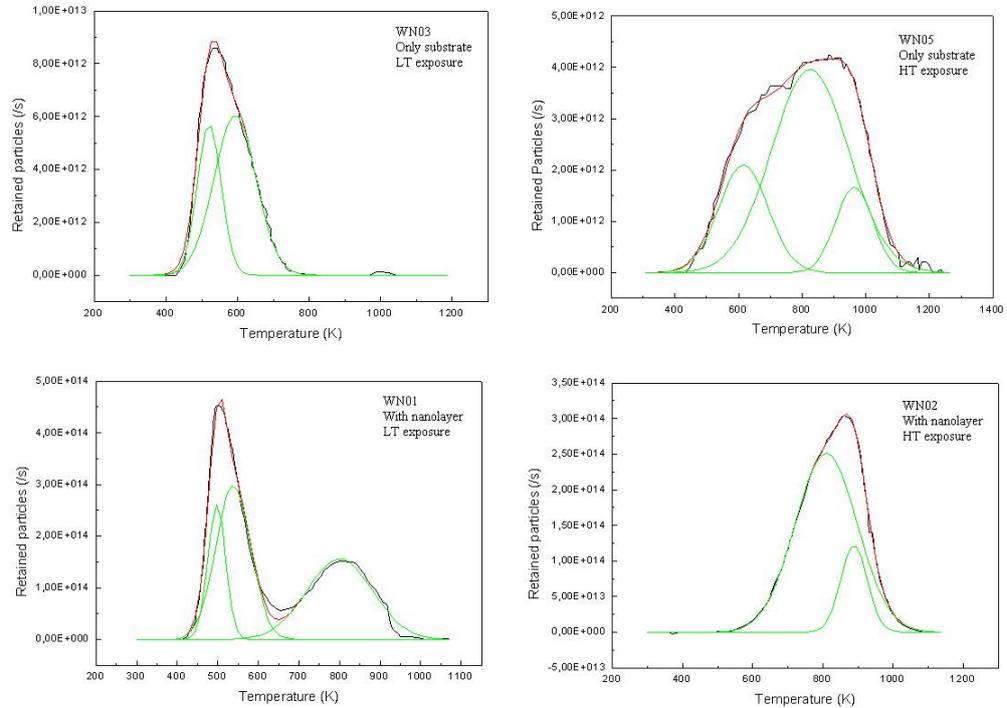


Figura 4.21: Fit (effettuato con Origin) dei picchi degli spettri TDS dei campioni di Tungsteno: si mettono in evidenza i diversi contributi.

4.5 Discussione dei risultati

Questa prima campagna sperimentale è stata così strutturata:

1. si è scelto di analizzare le proprietà di ritenzione del deuterio partendo da quattro campioni, due composti da solo substrato di tungsteno e due da film di tungsteno su substrato di tungsteno con l'intenzione di avere un'esposizione a bassa temperatura ed una ad alta temperatura per ogni tipo di campione;
2. i film sono stati depositati tramite la tecnica della deposizione laser pulsata, allo scopo di ottenere una nanostruttura disordinata che simulasse il materiale di prima parete di un reattore a fusione danneggiato dal bombardamento neutronico. La lavorazione preventiva del substrato

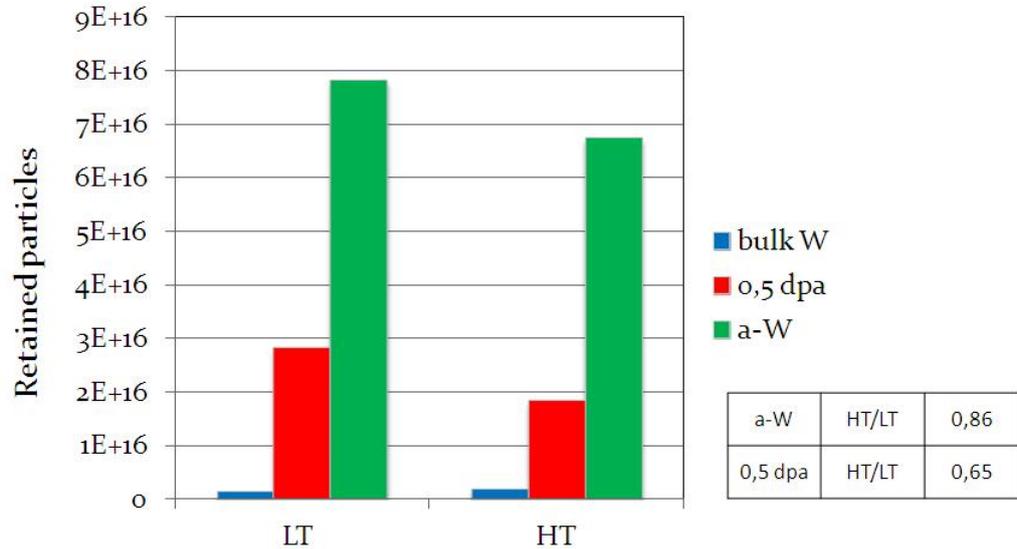


Figura 4.22: Nel grafico è riportata la totalità degli ioni Deuterio intrappolati nei substrati, nei film e nei campioni presi da [27] sia per esposizione al plasma a bassa temperatura che ad alta temperatura; in tabella, invece, sono mostrati i rapporti tra l'area del picco ad alta temperatura dello spettro TDS e l'area del picco a bassa temperatura, sia per il caso dei film che per quello preso da [27].

to ed i parametri di deposizione sono stati scelti allo scopo di avere un sistema semplice e confrontabile;

3. i film ed i substrati sono stati esposti al plasma *divertor-like* di PILOT - PSI con lo scopo di valutarne la tenuta ed i parametri di esposizione sono stati scelti in modo conservativo con l'intenzione di effettuare uno studio riproducibile;
4. i campioni esposti sono stati analizzati al SEM e sono state effettuate misure XRD ed EDXS per osservare le variazioni morfologiche, strutturali e la concentrazione di impurezze; in seguito è stata fatta analisi TDS per valutare la ritenzione del deuterio.

Quello che è emerso da questa prima e preliminare campagna sperimentale può essere riassunto nei seguenti punti:

- l'esposizione al plasma non ha compromesso l'adesione dei film. I campioni di tungsteno depositati con la PLD ben si prestano a simulare

campioni danneggiati, e quindi ad essere utilizzati come esempi di materiale deteriorato dall'esposizione al plasma periferico di un reattore a fusione;

- da un punto di vista strettamente morfologico, l'esposizione al plasma ha influenzato la formazione di bolle nanometriche e blisters micrometrici che in certi casi danno origine a fenomeni di delaminazione. Può risultare quindi interessante indagare quali siano i loro punti di nucleazione, il meccanismo di formazione, e la loro influenza sulle proprietà di ritenzione;
- la temperatura di esposizione sembra influenzare le variazioni morfologiche superficiali, inducendo nel caso di esposizione ad alta temperatura dei fenomeni di cristallizzazione da parte del film amorfo;
- la quantità di deuterio intrappolata nei film depositati con PLD è molto maggiore rispetto al caso dei campioni di tungsteno policristallino con cui si è operato il confronto; risulta interessante indagare la variazione delle proprietà di ritenzione in funzione di diversi spessori del film;
- il film quasi-amorfo ha uno spettro TDS che ricalca quanto già osservato in letteratura, ma tende a mostrare diversi meccanismi dominanti di intrappolamento del deuterio rispetto ad un film di tungsteno policristallino danneggiato dal bombardamento con ioni pesanti. In particolare, i dati presenti in letteratura tendono a mostrare un comportamento rispetto alle proprietà di ritenzione che satura con l'aumentare del grado di danneggiamento;
- i substrati utilizzati mostrano un comportamento prevedibile e riproducibile in termini di ritenzione del deuterio, sia per l'esposizione ad alta temperatura che a bassa temperatura. Resta da indagare l'influenza di vari tipi di substrato sulle proprietà di ritenzione del deuterio.

A valle di queste osservazioni si sono individuati i criteri di partenza per l'impostazione della seconda campagna sperimentale, volta essenzialmente ad indagare i ruoli che diversi substrati e differenti condizioni di esposizione

*CAPITOLO 4. DEPOSIZIONI ED ANALISI PRELIMINARI DI
CAMPIONI DI TUNGSTENO*

hanno sulle proprietà di ritenzione del deuterio. In particolare, si è proceduto ancora con esposizioni ad alta e a bassa temperatura ed in aggiunta si è deciso di indagare il ruolo della tensione di bias, dello spessore del film e del layer colonnare di adesione.

Capitolo 5

Seconda campagna sperimentale

5.1 Introduzione

Sulla base dei risultati preliminari ottenuti dalla prima campagna sperimentale, descritta nel capitolo 4, ne è stata programmata un'altra più organica e completa, con lo scopo di indagare e rispondere ad alcune questioni individuate dalle prime analisi (si veda il paragrafo 4.5).

Avendo avuto conferma della tenuta dei film a fronte dell'esposizione al plasma *divertor-like* di PILOT, si è deciso di procedere con l'indagine dell'influenza sulla ritenzione del tipo di substrato, dello spessore del film, dello strato colonnare di adesione, della temperatura di esposizione al plasma e della presenza della tensione di bias. Nel paragrafo 5.2 si descrivono quindi le deposizioni del secondo turno di campioni, giustificando la scelta dei parametri influenti; nel paragrafo 5.3 si mostrano le modalità di esposizione al plasma, mentre nel paragrafo 5.3.1 si presentano le considerazioni ricavate dall'analisi mediante il SEM delle variazioni morfologiche dei campioni, della concentrazione di impurezze (EDS) e delle modificazioni nanostrutturali (XRD). Infine, nel paragrafo 5.4 si presentano i risultati dell'analisi TDS delle proprietà di ritenzione del deuterio.

Risulta doveroso precisare che questa seconda fase sperimentale è stata sviluppata in corrispondenza della fine del periodo di tesi, di conseguenza non è da considerarsi completa e pienamente ultimata.

5.2 Deposizione campioni di Tungsteno

Come ampiamente spiegato nei capitoli precedenti, l'interesse portante in questo lavoro di tesi riguarda lo studio delle proprietà di ritenzione del deuterio di film di tungsteno nanostrutturati, ma oltre a ciò nella definizione delle linee guida di questa seconda campagna sperimentale si è voluto nuovamente verificare, a valle delle osservazioni risultanti dalla prima fase sperimentale, l'eventuale mancanza di adesione o l'insorgere di fenomeni di delaminazione in seguito all'esposizione al plasma dei film, oltre che approfondire la formazione di bolle e blisters (osservata a seguito delle precedenti esposizioni). Di conseguenza, per il secondo turno di campioni le scelte delle modalità di deposizione ed esposizione al plasma sono state definite volendo indagare diverse questioni:

- Influenza del substrato → Si è osservato nella prima campagna sperimentale come le proprietà del substrato possano svolgere un ruolo importante. Per questo motivo ne è stata indagata l'influenza utilizzando substrati rugosi, ovvero substrati di tungsteno policristallino non sottoposti ad alcun processo di *polishing*, e substrati lisci, ovvero substrati levigati prima della deposizione del film tramite un procedimento di *polishing*. La differenza con i substrati utilizzati nella prima campagna sperimentale è dovuta al fatto che, volendo effettuare uno studio preventivo ed il più generale possibile, i primi substrati erano stati preventivamente levigati a mano, ponendosi così in una situazione di rugosità intermedia rispetto alle due casistiche di substrati utilizzati per questa seconda campagna sperimentale (figura 5.1);
- Influenza della temperatura d'esposizione al plasma → Avendo osservato con la prima campagna sperimentale come l'esposizione ad alta temperatura induca variazioni a livello morfologico e strutturale oltre che influenzare le proprietà di ritenzione di deuterio dei film, anche per questa seconda campagna sperimentale si è deciso di selezionare un campione per esporlo ad alta temperatura (~ 850 °C), mentre per gli

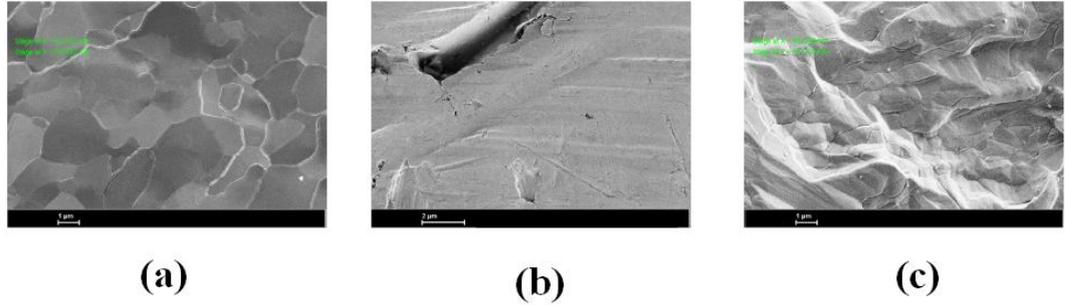


Figura 5.1: Immagine SEM dei substrati usati nelle due campagne sperimentali: a) substrato liscio, b) substrato levigato manualmente (l'unico usato nella prima campagna sperimentale) e c) substrato rugoso.

altri campioni si è mantenuto il substrato raffreddato di modo da avere un'esposizione a bassa temperatura (~ 200 °C);

- Influenza della tensione di bias \rightarrow Avendo in mente uno studio confrontabile ed il più generale possibile, durante la fase di esposizione al plasma della prima campagna sperimentale tutte le esposizioni sono state effettuate in presenza di una tensione di bias di -45 V, in quanto precedenti studi in letteratura avevano adottato questa procedura. Allo scopo di indagare l'influenza del bias sulle proprietà di ritenzione dei campioni, per la seconda campagna sperimentale si è deciso di effettuare un'esposizione in sua assenza, e quindi mantenendo il campione elettricamente *floating*;
- Influenza dello spessore del film e del layer d'adesione \rightarrow Allo scopo di indagare come lo spessore influenzi qualitativamente e quantitativamente la ritenzione di deuterio, sono stati depositati film spessi $1 \mu\text{m}$ e $0,5 \mu\text{m}$. Alla luce di quanto osservato nella prima fase sperimentale circa la tenuta dei film a fronte dell'esposizione al plasma, anche in queste deposizioni si è preceduta la crescita del film con la deposizione di uno strato colonnare d'adesione. Inoltre sono stati preparati due campioni composti dal solo layer d'adesione, spesso 150 nm, depositati uno su substrato liscio ed uno su substrato rugoso, con lo scopo di indagare l'influenza sulle proprietà di ritenzione del deuterio del layer colonnare.

La scelta dei parametri di deposizione è stata effettuata in modo conservativo, volendo ottenere misure riproducibili e confrontabili con quelle della prima campagna sperimentale. I parametri adottati sono quindi stati: atmosfera di He, pressione in camera di 75 Pa per i film e $\sim 10^{-3}$ Pa per gli strati colonnari, fluensa del laser pari a $9,055 \text{ J cm}^{-2}$ ed energia dell'impulso di 793 mJ. Per ottenere i due diversi spessori è stato variato il tempo di deposizione. Per garantire uniformità ed omogeneità alla deposizione, durante la fase di crescita del film il substrato è stato nuovamente movimentato e disassato rispetto alla piuma di ablazione (come già spiegato nel paragrafo 4.2). Le caratteristiche dei campioni sono riportate in tabella 5.1.

Spessore [μm]	Tipo di substrato	Bias	Tipo di esposizione
1	Rugoso	Bias	LT
1	Liscio	Bias	LT
1	Liscio	Bias	HT
1	Rugoso	Floating	LT
0,5	Liscio	Bias	LT
-	Rugoso	Bias	LT
-	Liscio	Bias	LT

Tabella 5.1: Caratteristiche generali dei campioni di Tungsteno e del tipo di esposizione (bassa o alta temperatura).

5.3 Esposizione al plasma di PILOT - PSI

L'esposizione al plasma *divertor-like* è stata nuovamente effettuata presso il DIFFER Institute di Utrecht. Come nelle precedenti esposizioni, i valori di temperatura elettronica sono $\sim 1 \text{ eV}$. La densità elettronica varia considerevolmente nelle esposizioni a bassa temperatura ($\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$) rispetto a quelle ad alta temperatura ($\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$), passando rispettivamente da $\sim 1,8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ a $9,22 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ (esattamente come succedeva per i parametri di plasma della prima campagna sperimentale, secondo una logica già esposta nel paragrafo 4.3). I parametri di esposizione sono riportati in tabella 5.2.

Campioni	Subs	Temperatura [°C]	Flusso [ioni D/(m ² s)]	Tempo [s]	Bias [V]
Film 1 μm	R	200	1,4E+24	228	Float
Film 1 μm	R	215	9,6E+23	298	- 40
Film 1 μm	L	205	1,2E+24	263	- 45
Film 0,5 μm	L	215	9,7E+23	298	- 45
Adhesion Layer	R	205	9,4E+23	298	- 45
Adhesion Layer	L	200	1,1E+24	254	- 45
Film 1 μm	L	850	6,1E+24	75	- 45

Tabella 5.2: Condizioni di esposizione al simulatore di plasma periferico PILOT - PSI del secondo turno di campioni.

Dopo essere stati esposti al plasma *divertor-like* di PILOT, i campioni sono stati osservati al SEM e sono state effettuate analisi XRD ed EDXS, per analizzarne le variazioni morfologiche, strutturali e composizionali, come esposto nel paragrafo 5.3.1.

5.3.1 Caratterizzazione dei campioni post - esposizione al plasma

Analisi morfologica

Anche in questo caso, come per la campagna sperimentale preliminare, i campioni hanno tenuto a seguito dell'esposizione. Da un punto di vista morfologico la superficie direttamente esposta al plasma è stata molto modificata a seguito dell'esposizione, ed emergono sostanziali differenze tra i campioni, dipendenti dalle differenti scelte nei parametri di deposizione ed esposizione adottati per ciascuno.

Substrato L'influenza delle diverse tipologie di substrato risulta evidente confrontando i campioni con substrati rugosi e lisci usati in questa seconda campagna sperimentale con quelli manualmente levigati usati nella prima campagna sperimentale. Le immagini nelle figure 5.2, 5.3 e 5.4 mostrano l'evolvere di diverse morfologie superficiali osservate a

seguito dell'esposizione al plasma sulla base dell'aumentare del grado di rugosità del substrato (di conseguenza i campioni della prima fase sperimentale si pongono in una situazione intermedia). L'esposizione al plasma induce la formazione di una morfologia lamellare, probabilmente a seguito dell'interazione con l'idrogeno presente nel plasma stesso. Questa morfologia sembra aumentare il suo grado di disordine con l'incremento della rugosità del substrato, fino al punto di sparire nel caso di substrato rugoso mostrando più che altro una rugosità nanometrica con orientazione casuale (figura 5.2).

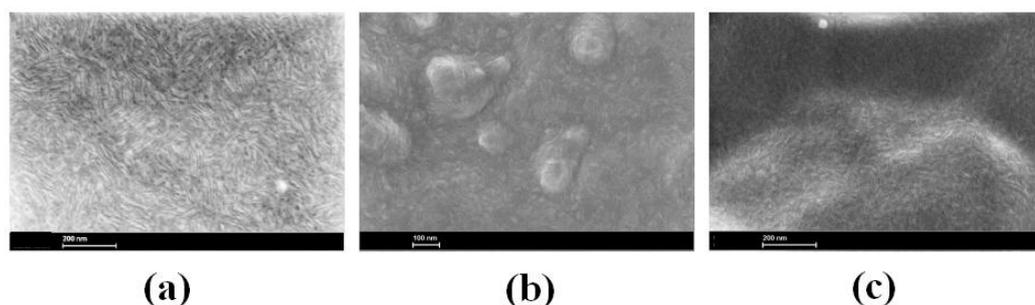


Figura 5.2: Immagine SEM dell'evoluzione della struttura lamellare per a) substrato liscio, b) substrato levigato e c) substrato rugoso.

La tipologia di substrato influenza anche la formazione di bolle nanometriche, quasi assenti nei casi limite di substrati lisci e rugosi ma numerose nel caso del substrato levigato manualmente utilizzato nella prima campagna sperimentale, dove sembrano svilupparsi secondo direzioni precise, individuate dalla leggera rugosità del substrato sottostante (figura 5.3).

Passando dalla zona centrale di esposizione al plasma alla zona periferica, la morfologia lamellare e le bolle vengono sostituite dalla formazione di blisters di dimensioni micrometriche che in alcune situazioni collasano dando origine a fenomeni di delaminazione. La loro formazione sembra risentire della diversa tipologia di substrato: sono infatti più numerosi in corrispondenza del campione col substrato più liscio e diminuiscono di quantità fino a scomparire con l'aumentare del grado di

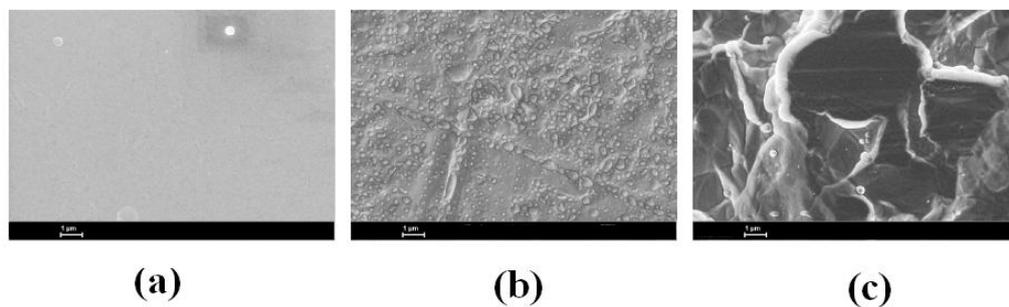


Figura 5.3: Immagine SEM della presenza di bolle per a) substrato liscio, b) substrato levigato e c) substrato rugoso.

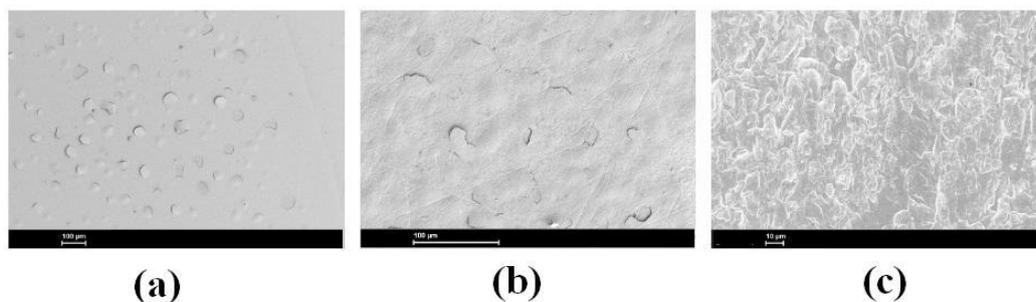


Figura 5.4: Immagini SEM dei blisters per a) substrato liscio, b) substrato levigato e c) substrato rugoso.

rugosità (figura 5.4).

Temperatura d'esposizione Avendo in mente uno studio confrontabile con quanto osservato nella prima campagna sperimentale, dove le due esposizioni a temperature diverse (una ad alta temperatura, intorno agli 800 °C, ed una a bassa temperatura, circa 200 °C) avevano mostrato di influenzare sia le variazioni morfologiche dei campioni che le proprietà di ritenzione del deuterio, anche per questa seconda fase si è deciso di esporre i campioni a bassa e ad alta temperatura. L'esposizione ad alta temperatura è mostrata in figura 5.5, mentre in figura 5.6 è mostrato a titolo di confronto un campione con le stesse caratteristiche di quello esposto ad alta temperatura (stesso spessore, stesso tipo di substrato, presenza in entrambi della tensione di bias) ma mantenuto raffreddato

durante l'esposizione (e quindi esposto a bassa temperatura). Si nota dalla figura 5.5 come una maggiore temperatura d'esposizione al plasma moltiplichi la formazione di bolle lungo tutta la superficie della zona centrale di esposizione.

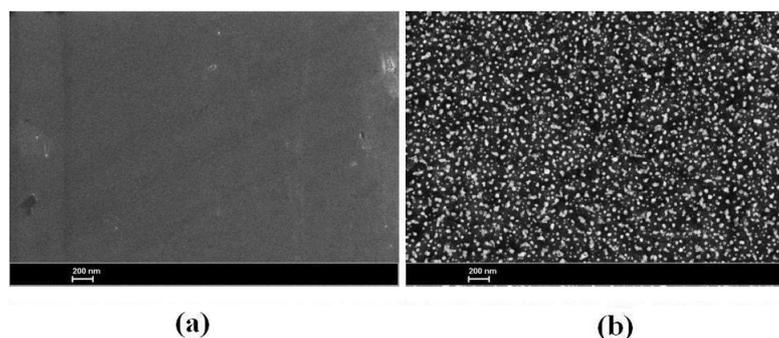


Figura 5.5: Immagine SEM del campione esposto al plasma di PILOT ad alta temperatura, con substrato liscio ed in presenza della tensione di bias: (a) campione prima dell'esposizione e (b) a seguito dell'esposizione ad alta temperatura (il film è costellato di bolle dal diametro di qualche decina di nm).

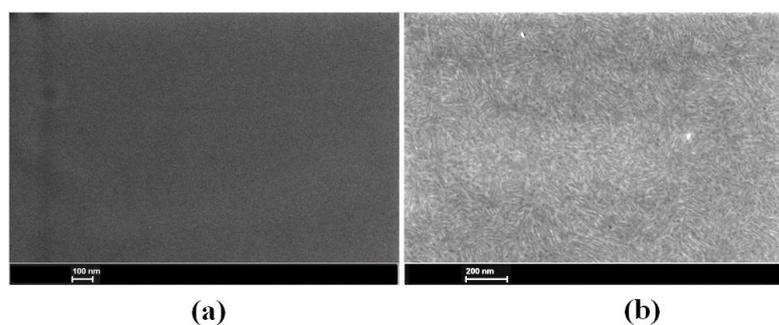


Figura 5.6: Immagine SEM di uno dei campioni esposti al plasma di PILOT a bassa temperatura, con substrato liscio ed in presenza della tensione di bias: (a) campione prima dell'esposizione e (b) a seguito dell'esposizione ad alta temperatura.

In zona d'esposizione periferica, invece, continuano ad osservarsi fenomeni di swelling legati alla formazione di blisters che si rompono a diverse profondità dando origine a fenomeni di delaminazione (figura 5.7(b)).

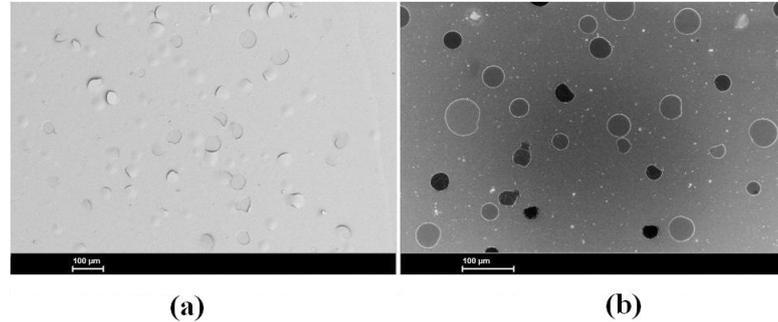


Figura 5.7: Immagine SEM dei blisters dei campioni con film (a) con esposizione a bassa temperatura con bias e (b) con esposizione ad alta temperatura con bias.

Tensione di bias Come già spiegato nel paragrafo 4.3, applicare una tensione di bias durante l'esposizione permette di dare energia alle specie ioniche presenti nel plasma, esaltando il fenomeno della ritenzione. Dal momento che tutti gli studi presenti in letteratura di film di tungsteno esposti al plasma applicano questa tensione durante l'esposizione, anche per la prima campagna sperimentale si è deciso di allinearsi con questa scelta, essendo l'intenzione generale quella di poter confrontare i risultati ottenuti. Con la seconda campagna sperimentale, volendo indagare il ruolo giocato dal bias, si è deciso di effettuare un'esposizione mantenendo il campione elettricamente *floating*. Le immagini SEM del film da $1 \mu\text{m}$ depositato su substrato rugoso ed esposto al plasma a bassa temperatura senza tensione di bias sono mostrate in figura 5.8, mentre in figura 5.9 si mostra l'effetto dell'esposizione con bias di un film con le stesse caratteristiche di spessore, substrato e temperatura d'esposizione. L'effetto principale dell'assenza della tensione si traduce nella formazione di spot neri localizzati in corrispondenza delle imperfezioni del film, che ricalcano fedelmente la rugosità del substrato, probabilmente dovuti allo stoccaggio di idrogeno all'interno del film. Inoltre, il film esposto senza bias mostra la formazione di bolle lungo la zona centrale d'esposizione.

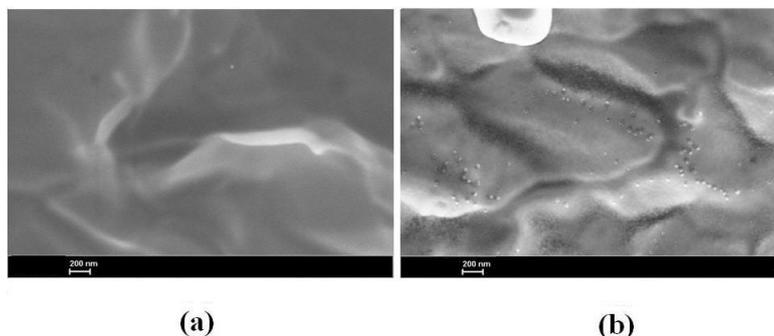


Figura 5.8: Immagine SEM del campione esposto al plasma di PILOT a bassa temperatura, con substrato rugoso ed in assenza della tensione di bias: (a) campione prima dell'esposizione e (b) a seguito dell'esposizione.

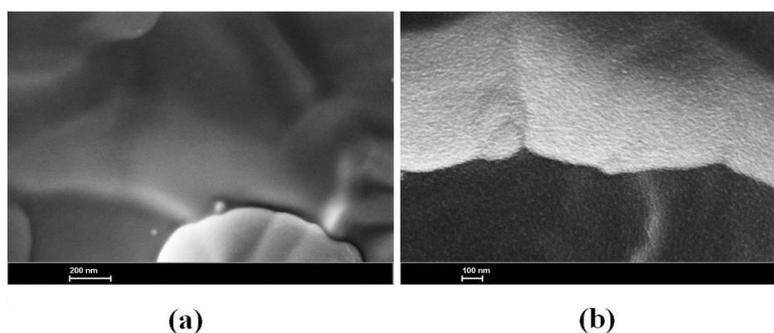


Figura 5.9: Immagine SEM di uno dei campioni esposti al plasma di PILOT a bassa temperatura, con substrato rugoso ed in presenza della tensione di bias: (a) campione prima dell'esposizione e (b) a seguito dell'esposizione.

Spessore del film e layer d'adesione Volendo indagare l'influenza dello spessore del film, è stato depositato un campione composto da un layer colonnare a cui è stato sovrapposto un film spesso $0,5 \mu\text{m}$ su un substrato liscio, ed esposto ad un plasma a bassa temperatura in presenza di una tensione di bias (figura 5.10). Quello che si nota è che in zona d'esposizione periferica le bolle che si formano tendono a rompersi nella maggior parte dei casi (figure 5.10(c) e 5.10(d)). Probabilmente lo spessore del film influenza nella misura in cui le bolle non riescono a crescere tanto quanto nel caso di film spessi $1 \mu\text{m}$ e si rompono prima e con maggiore frequenza. Infine è stata analizzata l'influenza del layer di adesione sulle proprietà di ritenzione del deuterio: sono stati esposti al

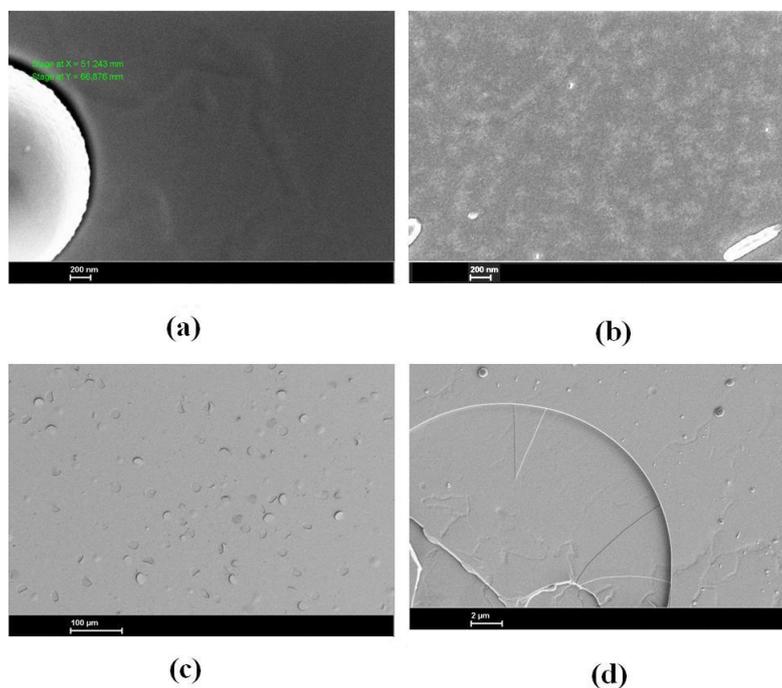


Figura 5.10: Immagine SEM del film spesso $0,5 \mu\text{m}$: (a) immagine pre - esposizione e (b) zona centrale di esposizione al plasma, mentre in (c) e in (d) si notano le bolle in zona periferica.

plasma due campioni composti solo dal layer colonnare, rispettivamente con substrati rugoso e liscio. A fronte dell'esposizione col plasma, i due campioni mostrano un comportamento simile dal punto di vista delle variazioni morfologiche superficiali, ma per quanto riguarda il campione con substrato liscio è più facile apprezzare la presenza di spot più scuri e di bolle in tutta la zona esposta, ma con punti preferenziali di formazione, probabilmente dovuti alla diversa orientazione dei grani (come emerge dalla figura 5.11(a)).

A valle di quest'analisi morfologica si possono quindi effettuare alcune considerazioni:

- influenza del substrato → con l'aumentare della sua rugosità, la nanostruttura lamellare che si forma nella zona centrale di esposizione al plasma sembra aumentare il suo grado di disordine (figura 5.7). Le

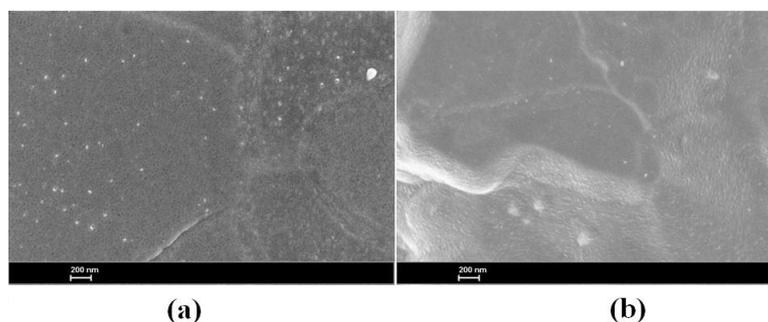


Figura 5.11: Immagine SEM dei campioni composti dal solo layer di adesione e depositati (a) su substrato liscio e (b) su substrato rugoso.

bolle nanometriche sono sempre presenti nel caso del layer d'adesione (seguono in particolare la forma del grano), sia per esposizioni a bassa che ad alta temperatura, con o senza bias, e mostrano un comportamento particolare nel caso del substrato con rugosità intermedia (primo turno di campioni) perchè sembrano seguirne la leggera rugosità, mostrando punti di nucleazione preferenziali (5.8). I blisters invece tendono a moltiplicarsi nella zona di esposizione periferica su substrati lisci (figura 5.9);

- influenza della temperatura → l'unica esposizione effettuata ad alta temperatura presenta la superficie del campione costellata di bolle in zona centrale e di blisters in zona periferica che collassano a differenti profondità. L'alta temperatura sembra quindi moltiplicare la formazione di questi fenomeni di swelling;
- influenza del bias → l'esposizione in assenza di bias sembra indurre la formazione di bolle nanometriche e spot neri;
- influenza dello spessore del film → è stato depositato un solo campione con uno spessore del film di $0,5 \mu\text{m}$ e quello che si osserva è che in zona periferica i blisters sono più numerosi ma più piccoli, e tendono a rompersi più facilmente, quasi come se lo spessore fosse insufficiente per permettergli di evolvere come nel caso dei film spessi $1 \mu\text{m}$.

Analisi composizionale

Anche su questo turno di campioni è stata effettuata analisi EDS, volta a ricavare informazioni sulla concentrazioni di impurezze nei campioni a seguito dell'esposizione al plasma. Nella prima campagna sperimentale si era osservato come l'impurezza dominante fosse l'ossigeno, in parte stoccato all'interno del film durante la procedura di deposizione ed in parte durante la fase di esposizione al plasma. Oltre a questo, sono state trovate altre impurezze, in particolare ferro e molibdeno, legate all'erosione del macchinario da parte del plasma durante l'esposizione dei campioni. In questa seconda campagna sperimentale, a seguito di un miglioramento delle condizioni di scarica durante la fase di esposizione, non si sono depositate le stesse impurezze presenti nei primi campioni, tranne il caso dell'ossigeno, come riportato in figura 5.12.

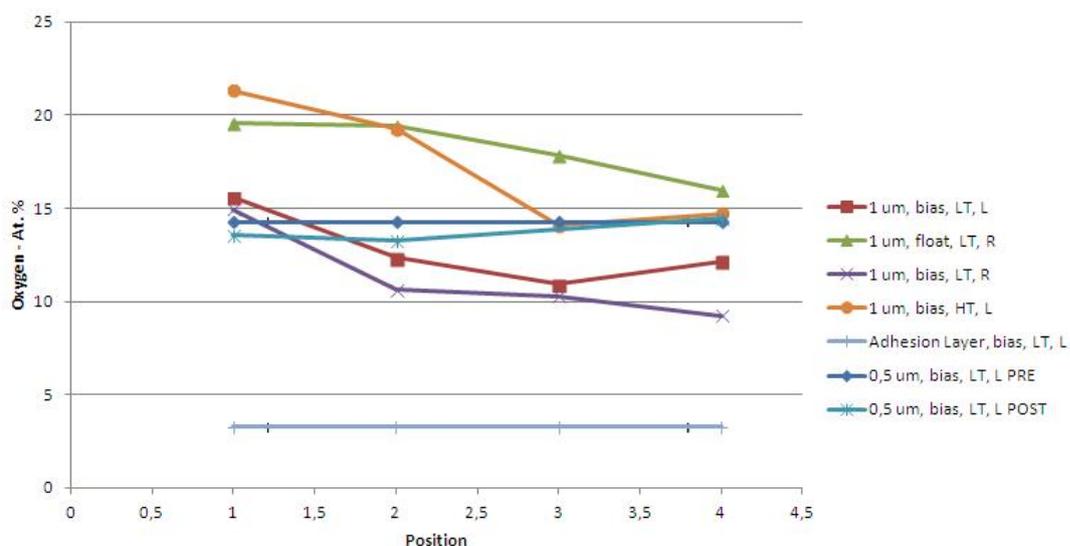


Figura 5.12: Grafico dell'analisi EDS dei campioni della seconda campagna sperimentale: concentrazione di ossigeno.

Dal profilo della concentrazione di ossigeno, emerge che il campione esposto ad alta temperatura e quello senza tensione di bias presentano nella zona più irraggiata una maggior concentrazione d'ossigeno, ma che comunque si mantiene inferiore alle percentuali ricavate dalla prima campagna sperimentale. Il motivo di questa diminuzione della concentrazione di ossigeno rispetto

ai campioni della prima campagna sperimentale va ricercato nel fatto che questa volta è stata ottimizzata la procedura di deposizione migliorando le condizioni dell'atmosfera in camera.

Analisi strutturale

Come per i campioni della prima campagna sperimentale, anche per questi campioni è stata effettuata analisi XRD, volta a valutare le variazioni strutturali dei campioni a seguito dell'esposizione al plasma. Dal momento che tutti i campioni esposti a bassa temperatura mostrano uno spettro XRD simile, si riporta il caso di due campioni in particolare (figura 5.13), per mettere in luce l'influenza della temperatura d'esposizione: il campione spesso $1 \mu\text{m}$ ed esposto ad alta temperatura con bias (nel grafico in rosso) e quello spesso $1 \mu\text{m}$ ed esposto a bassa temperatura con bias (in nero). In particolare si è scelto di concentrarsi sulla direzione (200), che mette in luce il contributo del film oltre che del substrato policristallino.

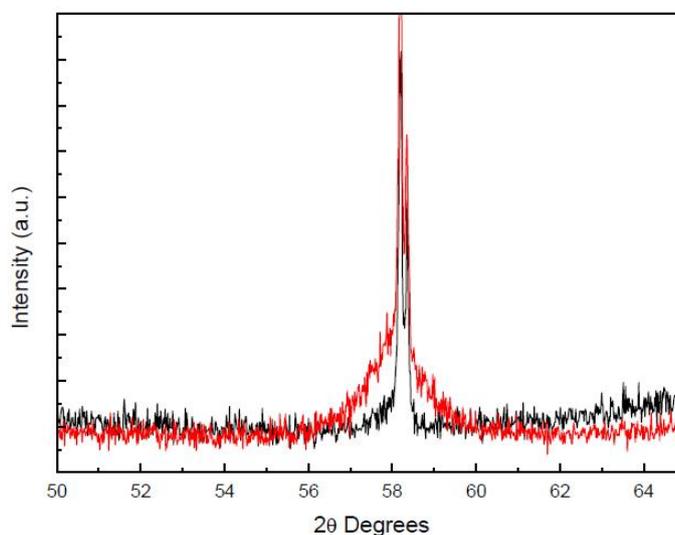


Figura 5.13: Grafico dell'analisi XRD dei campioni della seconda campagna sperimentale: in rosso il campione esposto ad alta temperatura con bias ed in nero il campione esposto a bassa temperatura e con bias.

Quello che emerge confrontando i due picchi è un contributo aggiuntivo, nel picco prodotto dal film esposto ad alta temperatura, oltre al picco marca-

to dovuto al substrato; questo perchè, in modo analogo a quanto osservato per i campioni della prima campagna sperimentale, l'esposizione a bassa temperatura non induce particolari modifiche nella nanostruttura, mentre l'esposizione ad alta temperatura induce una cristallizzazione del film.

5.4 Analisi della ritenzione di Deuterio

Come è noto dalla letteratura, gli spettri TDS presentano tendenzialmente due picchi di desorbimento, localizzati uno a bassa temperatura (~ 500 K) ed uno ad alta (oltre i 700 - 800 K). Dal momento che la fase d'esposizione delle due campagne sperimentali è stata contraddistinta da una procedura che ha previsto alcune esposizioni a bassa temperatura ed altre ad alta temperatura, per semplificare la trattazione ci si riferirà alle esposizioni identificandole con LT (quelle effettuate a ~ 200 °C) e HT (quelle effettuate a ~ 800 °C).

L'analisi TDS del primo turno di campioni aveva permesso di osservare che:

- i substrati esposti al plasma mostrano uno spettro TDS prevedibile rispetto ai dati in letteratura, con fenomeni di desorbimento localizzati a bassa temperatura nel caso dell'esposizione LT, e con un picco invece ad alta temperatura per l'esposizione HT. Il picco a bassa temperatura viene identificato dalla presenza di trappole intrinseche al materiale e bordi di grano, mentre l'esposizione HT genera una ricombinazione dei difetti intrinseci con conseguente annichilazione (che giustifica la sparizione del picco a bassa temperatura) o aggregazione che porta a difetti di dimensioni maggiori e alla comparsa del picco ad alta temperatura dovuto alla presenza di bolle o cluster di vacanze;
- nei film depositati con la PLD la quantità di deuterio intrappolata è molto maggiore di quella osservata nei casi della letteratura con cui si è operato un confronto ([27]).
- la forma dello spettro TDS dei campioni *amorphous-like* è molto simile a quanto già osservato in letteratura per quanto riguarda la posizione dei picchi, ma mentre nei campioni di tungsteno policristallino preval-

gono fenomeni di desorbimento ad alta temperatura associati a difetti maggiori, nei campioni quasi-amorfi il meccanismo dominante di intrappolamento del deuterio si sposta verso difetti individuati dal picco a bassa temperatura.

Dal momento che i dati dell'analisi TDS del secondo turno di campioni sono arrivati in corrispondenza della fine del periodo di tesi, quella che si riporta in questo paragrafo è una prima analisi generale ma che richiede ulteriori approfondimenti per essere completata e propriamente interpretata.

Come spiegato, motivo generale di questa seconda campagna sperimentale è stato l'intento di indagare l'influenza sulle proprietà di ritenzione del deuterio dei seguenti parametri: tipologia di substrato, spessore del film e contributo del layer d'adesione, temperatura d'esposizione e ruolo della tensione di bias. Di conseguenza gli spettri TDS sono stati analizzati seguendo questa linea. In figura 5.14 è mostrato un confronto tra i film esposti in questa campagna sperimentale ed i film esposti nella prima campagna sperimentale.

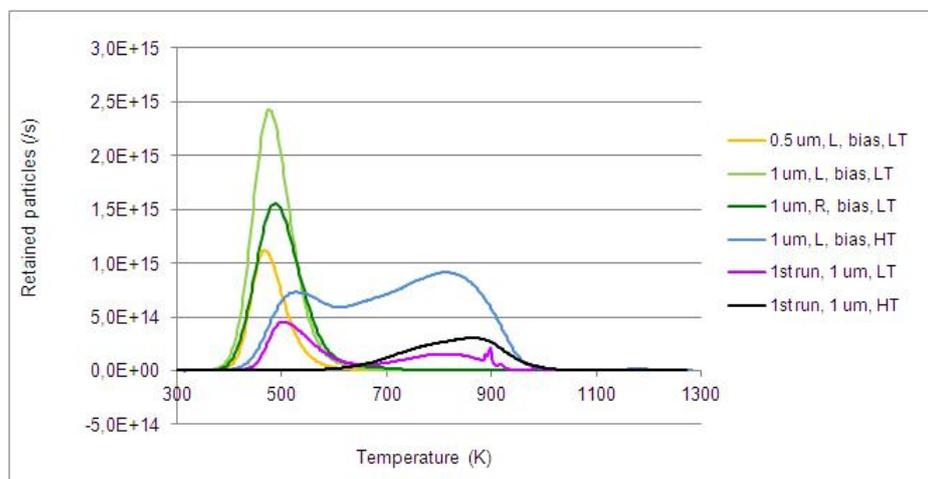


Figura 5.14: Spettro TDS dei film esposti al plasma: confronto con i film della prima campagna sperimentale.

Come è possibile osservare, rispetto al primo turno di campioni per le esposizioni LT del secondo turno di campioni sparisce il picco ad alta temperatura associato a difetti più complessi mentre persiste la presenza del picco a bassa temperatura, che mostra una quantità di deuterio trattenuta sensibilmente

maggiore per i campioni della seconda campagna sperimentale. Il dimezzamento dello spessore ha influenzato la quantità di deuterio intrappolata nel film, che diminuisce in modo proporzionale. L'esposizione HT effettuata nella seconda campagna sperimentale mostra un comportamento molto più simile all'esposizione LT della prima campagna sperimentale, con la concomitanza di fenomeni di desorbimento sia ad alte che a basse temperature. Mentre nella prima campagna sperimentale l'esposizione HT si differenziava da quella LT per via della sparizione del picco a bassa temperatura e di un aumento del picco ad alta temperatura, in questa seconda fase sperimentale il picco a bassa temperatura resta ma diminuisce d'intensità e compare il picco ad alta temperatura.

L'influenza della tipologia di substrato sulle proprietà di ritenzione del deuterio è mostrata in figura 5.15, tramite un confronto tra i film spessi $1 \mu\text{m}$ e soggetti entrambi ad esposizione LT con bias, ma depositati su differenti substrati.

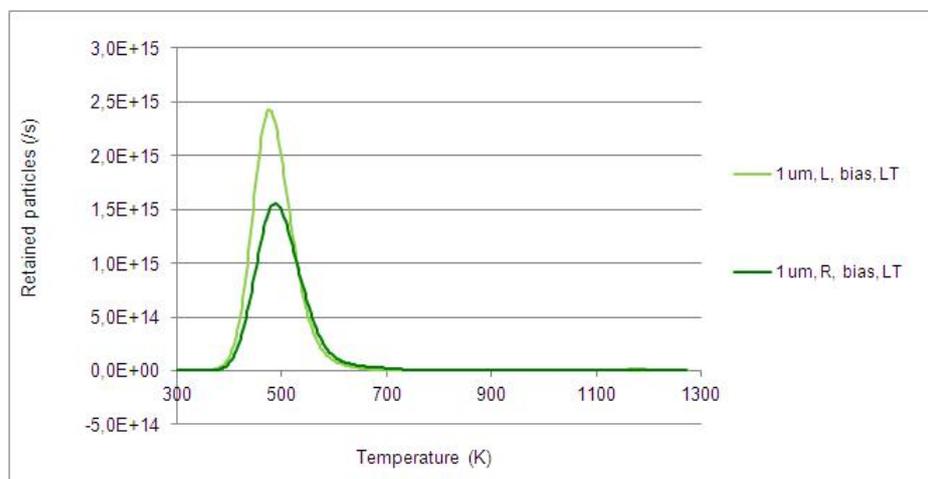


Figura 5.15: Spettro TDS dei film spessi $1 \mu\text{m}$ ed esposti al plasma alla stessa temperatura (LT), con bias, ma con diversi substrati.

I meccanismi di intrappolamento di deuterio non cambiano, entrambi gli spettri mostrano un picco a bassa temperatura per lo stesso intervallo di temperature (tra i 400 K ed i 600 K), ma il film depositato su substrato liscio trattiene più deuterio rispetto al film cresciuto su substrato rugoso.

L'influenza della diversa temperatura di esposizione viene mostrata in figura 5.16, dove si riportano gli spettri TDS dei film spessi $1 \mu\text{m}$ ed esposti al plasma in presenza di bias.

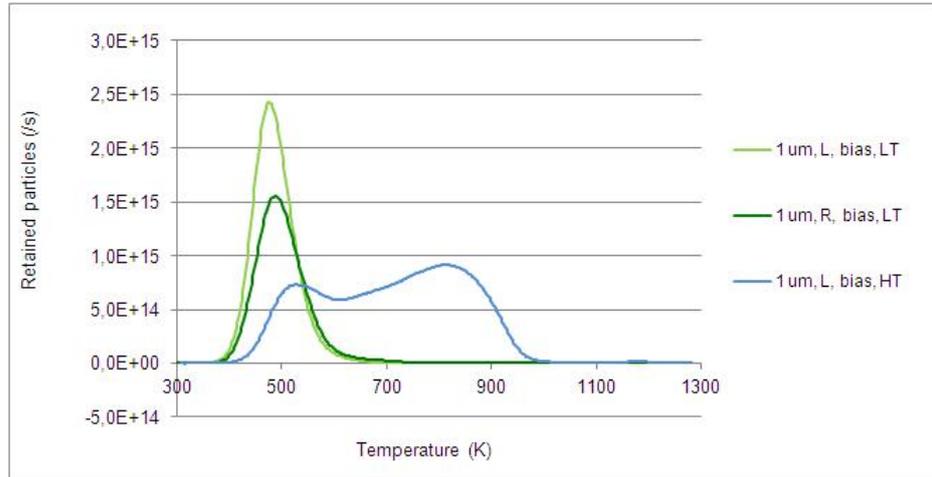


Figura 5.16: Spettro TDS dei film esposti a bassa temperatura a confronto con lo spettro del film esposto ad alta temperatura.

Nelle esposizioni LT il deuterio intrappolato si manifesta con fenomeni di desorbimento a bassa temperatura, sintomo della presenza nel materiale di difetti intrinseci. Nell'esposizione HT si osserva la comparsa di un picco ad alta temperatura. Questo perchè l'esposizione ad alta temperatura induce nel materiale un parziale *annealing*: i difetti si annichilano (l'intensità del picco a bassa temperatura diminuisce) o si ricombinano (dando il contributo del picco ad alta temperatura).

Risulta poi interessante confrontare lo spettro TDS del film con esposizione LT ma in assenza della tensione di bias con quello dei film con esposizione LT e con bias (figura 5.17).

In termini di quantità di deuterio trattenuto non si notano sostanziali differenze tra l'esposizione *floating* del film su substrato rugoso e l'esposizione con bias del film con lo stesso tipo di substrato.

Il contributo del layer colonnare d'adesione è infine mostrato nel grafico in figura 5.18.

Restringendosi al caso del deuterio, risulta evidente come la tipologia di sub-

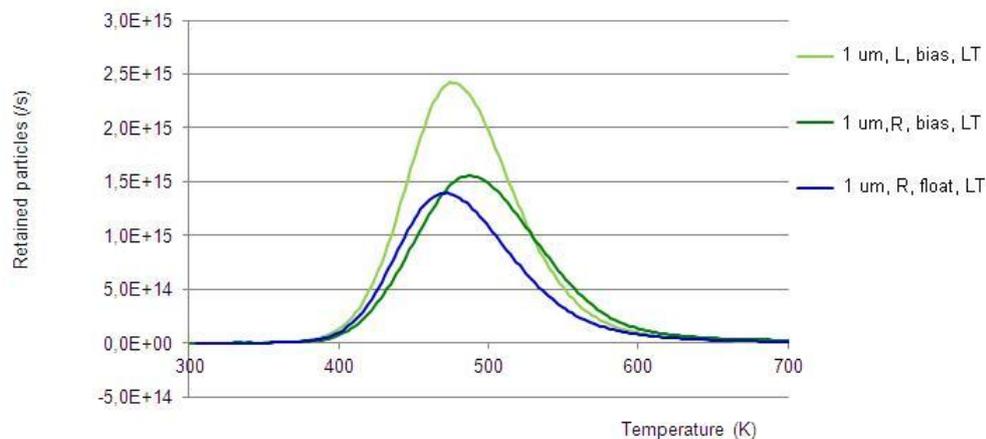


Figura 5.17: Spettro TDS dei film esposti al plasma con bias e senza bias.

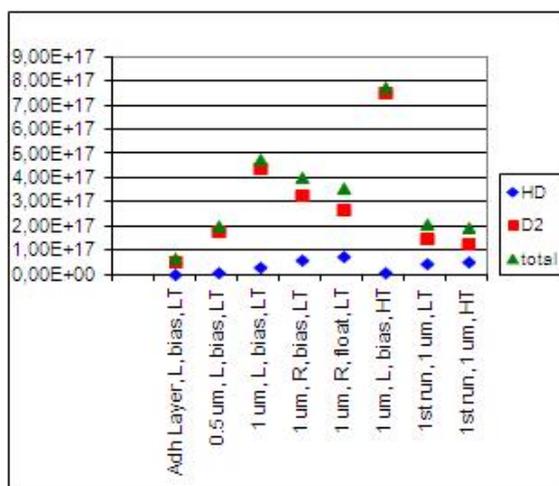


Figura 5.18: Quantità di molecole di deuterio e HD trattenute nei campioni della seconda campagna sperimentale.

strato non influenzi la quantità di deuterio intrappolato nei campioni composti dal solo layer colonnare. In termini assoluti, sulla base della quantità di deuterio trattenuta, si osserva come il layer d'adesione contribuisca per il 15 - 20 % circa del totale di deuterio intrappolato nei campioni con film.

5.5 Discussione dei risultati

A valle di quanto osservato nella prima fase sperimentale preliminare, la seconda campagna sperimentale è stata strutturata nel seguente modo:

1. si sono programmate le nuove deposizioni con l'intenzione di analizzare l'influenza della tipologia del substrato, del layer colonnare d'adesione, dello spessore del film, della temperatura d'esposizione al plasma e della tensione di bias. La scelta dei parametri di deposizione è stata fatta fedelmente alla prima campagna sperimentale;
2. i campioni sono stati esposti al plasma di PILOT - PSI. La maggior parte dei campioni è stata esposta a bassa temperatura, mentre una esposizione è stata effettuata ad alta temperatura. Delle esposizioni a bassa temperatura, una è stata fatta mantenendo il campione elettricamente *floating*. I parametri sono stati scelti in modo da avere esposizioni confrontabili con quelle del primo turno di campioni;
3. i campioni sono successivamente stati caratterizzati morfologicamente al SEM e dal punto di vista delle variazioni di composizione e di struttura rispettivamente mediante analisi EDXS e XRD. Infine è stata effettuata analisi TDS per ricavare dati sulla ritenzione di deuterio.

Operando un confronto con i dati ricavati dalla prima fase sperimentale, si può concludere che:

- anche in questo caso l'esposizione al plasma non ha compromesso la tenuta dei film;
- l'analisi morfologica dei film esposti ha nuovamente permesso di osservare la formazione di una morfologia lamellare e di bolle nella zona centrale d'esposizione, e di blisters in zona preferenzialmente periferica. Sia la tipologia di substrato, che la tensione di bias, che la temperatura d'esposizione mostrano un ruolo influente nelle variazioni morfologiche superficiali, mentre un minore spessore del film sembra ostacolare la crescita dei blisters facendo sì che collassino più spesso ed a dimensioni minori.

- come per la prima campagna sperimentale, il film con esposizione HT mostra un leggera cristallizzazione;
- per quanto riguarda le variazioni delle proprietà di ritenzione del deuterio, si è potuto notare che la quantità di deuterio intrappolato nei film aumenta sensibilmente rispetto ai film della prima campagna sperimentale. L'ipotesi è che possano aver influito possibili differenze legate ad incertezze sui parametri di deposizione ed esposizione. Le esposizioni LT mostrano un unico picco a bassa temperatura, ma non presentano il picco ad alta temperatura osservato nella prima campagna sperimentale. L'esposizione HT invece favorisce la formazione di un picco ad alta temperatura (a seguito di un leggero *annealing* a cui è stato soggetto il campione);
- il substrato liscio sembra influenzare la quantità di deuterio intrappolato causandone un aumento, mentre l'assenza della tensione di bias non sembra dare contributi particolari. Film più spessi trattengono più deuterio rispetto al film da $0,5 \mu\text{m}$ e il layer d'adesione contribuisce per il 15 - 20 % del totale di deuterio intrappolato.

Capitolo 6

Conclusioni e sviluppi futuri

6.1 Conclusioni

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo principale lo studio delle proprietà di ritenzione di deuterio in film di tungsteno nanostrutturati prodotti mediante la tecnica della deposizione laser pulsata, tema di interesse nel campo delle ricerche sulla fusione nucleare a confinamento magnetico.

I primi decenni di attività volti alla realizzazione di un impianto a fusione nucleare hanno evidenziato innumerevoli difficoltà di carattere scientifico, tecnologico ed ingegneristico da superare. E' noto che saranno necessari ulteriori decenni prima di giungere ad una maturità tecnologica tale da consentire di sfruttare efficacemente le reazioni di fusione nucleare per la produzione energetica (capitolo 1). Una delle possibili soluzioni per il confinamento di un plasma termonucleare di deuterio e trizio è rappresentata dal tentativo di utilizzare un'opportuna configurazione di campi magnetici (Tokamak). Le elevate temperature che dovranno essere raggiunte dal plasma (dell'ordine dei 10^8 K), i campi magnetici dell'ordine dei Tesla su volumi dell'ordine delle decine/centinaia di m^3 , generati da opportuni magneti superconduttori ed il non trascurabile numero di sistemi di controllo e diagnostici costituiscono solo alcuni esempi dell'enorme sfida scientifica e tecnologica che lo sviluppo di questo sistema rappresenta.

La prima parete di un Tokamak è uno dei punti più critici, in particolare

nelle zone esposte al plasma periferico (la zona del divertore), dove le condizioni ambientali sono più estreme. Esistono diverse soluzioni allo studio per la realizzazione di questo sistema (capitolo 2).

Il tungsteno è considerato, attualmente, tra i migliori candidati per applicazioni di prima parete in sistemi a fusione nucleare. 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 particolare, risulta di notevole interesse lo studio della variazione delle proprietà di ritenzione di deuterio e delle modificazioni morfologiche e strutturali a cui fa fronte il tungsteno se interfacciato con il plasma. In queste ricerche sono analizzate anche soluzioni nelle quali viene fatto crescere un film sottile del materiale desiderato su un opportuno substrato. La scelta di studiare film sottili è dettata, oltre che dalla ricerca di soluzioni economicamente più accessibili, dalla necessità di realizzare sistemi con proprietà superficiali particolari che sia possibile modificare senza intaccare le proprietà di volume. Un ulteriore aspetto di interesse risiede nella possibilità di produrre film con caratteristiche 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. L'aspetto su cui ci si è principalmente focalizzati in questo lavoro di tesi riguarda lo studio sperimentale delle proprietà di ritenzione di deuterio in film di tungsteno nanostrutturati dalle caratteristiche morfologico - strutturali controllate alla nanoscala.

Per realizzare film sottili di tungsteno è stata utilizzata la tecnica dell'ablazione laser pulsata (PLD). La peculiarità della tecnica PLD risiede nella possibilità di un controllo fine e dettagliato della nanostruttura del film che si intende far crescere; in particolare, permette di ottenere film compatti altamente disordinati dalla nanostruttura quasi-amorfa, che simulino ad esempio in maniera efficace l'effetto di elevati danneggiamenti indotti dall'irraggiamento. La possibilità di esporre questi campioni al simulatore di plasma PILOT - PSI del DIFFER di Utrecht (paragrafo 2.3.2) ha aperto la strada

per lo studio delle proprietà di ritenzione di deuterio di film di tungsteno con questa particolare nanostruttura.

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

1. produzione di film nanostrutturati di tungsteno volti a simulare un materiale esposto alle condizioni di prima parete delle zone periferiche di un Tokamak;
2. esposizione di questi film al plasma di PILOT - PSI (che permette di simulare le condizioni di plasma nella zona del divertore di un Tokamak) per indagarne il comportamento sia a bassa temperatura (~ 200 °C) che ad alta temperatura (~ 800 °C);
3. analisi della quantità di deuterio intrappolata nei film tramite la tecnica TDS (*Thermal Desorption Spectroscopy*), e comprensione dei meccanismi di intrappolamento del deuterio;
4. analisi delle variazioni morfologiche (SEM), composizionali (EDXS) e strutturali (XRD) dei campioni a seguito dell'esposizione al plasma, allo scopo di indagare gli effetti dell'interazione del materiale col plasma.

1. La fase di crescita e realizzazione dei film è stata svolta a valle di precedenti e approfonditi studi sull'influenza dei parametri di deposizione sulla nanostruttura dei film di tungsteno. In particolare, fissando tutti i parametri quali fluensa ed energia del laser e distanza target - substrato di modo da avere il rateo di deposizione ottimale più elevato, e mantenendoli costanti durante la fase di crescita del film, si è potuto depositare film con una struttura che varia da colonnare (dimensione medie dei grani stimati con la relazione di Sherrer e pari a 15 nm) ad amorfa (dimensioni medie dei grani prossime ad 1 nm). Il parametro determinante nel tipo di nanostruttura ottenuto è la pressione del gas in camera. Deposizioni in vuoto consentono infatti di ottenere strutture colonnari compatte, mentre l'inserimento in camera di un gas inerte come l'He ad opportune pressioni (fino a 75 Pa) permette di promuovere la formazione di una struttura altamente disordinata ed amorfa.

Durante il periodo di questo lavoro di tesi è stato possibile condurre due campagne sperimentali, una prima campagna preliminare e volta ad essere generica nella scelta dei parametri di deposizione e di esposizione, ed una seconda campagna più mirata, basata sulle osservazioni sollevate dalla prima. Dal momento che in letteratura i riferimenti allo studio di tungsteno esposto al plasma riguardano tungsteno policristallino, sono stati scelti substrati di tungsteno bulk, per garantire riproducibilità e confrontabilità. I substrati sono stati levigati a mano prima della deposizione dei film, e si è depositato un interlayer colonnare tra film *amorphous-like* e substrato per migliorare l'adesione. Volendo esporre i campioni al plasma sia a bassa che ad alta temperatura, per la prima campagna sperimentale si è scelto di concentrarsi su due substrati e su due film nanostrutturati (per maggiori dettagli si rimanda al paragrafo 4.2). A seguito dell'esposizione al plasma (descritta nel paragrafo 4.3) e della caratterizzazione morfologica, strutturale, composizionale e delle proprietà di ritenzione del deuterio (paragrafi 4.3.1 e 4.4), si è deciso di programmare una seconda campagna sperimentale mirata ad indagare l'influenza dei seguenti parametri: la tipologia di substrato, la temperatura d'esposizione al plasma, la presenza della tensione di bias durante l'esposizione, lo spessore del film ed il contributo alla ritenzione del deuterio del layer d'adesione (per una spiegazione più dettagliata si rimanda al paragrafo 5.2).

2. L'esposizione al plasma è stata fatta da un gruppo di ricerca del DIFFER Institute di Utrecht (P.A. Zeijlmans van Emmichoven e M.H.J. 't Hoen), sfruttando la macchina lineare PILOT - PSI, *facility* in grado di riprodurre le condizioni di plasma della zona del divertore di un Tokamak. Per la prima campagna sperimentale i parametri di esposizione sono stati scelti sempre in base a criteri di riproducibilità e confrontabilità con altri studi presenti in letteratura, con valori di flussi tipici della zona periferica di un Tokamak ($\sim 10^{24}$ ioni D $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$), tempi d'esposizione dell'ordine dei 100 - 200 s e presenza della tensione di bias. Volendo indagare anche la ricerca di condizioni ottimali di esposizione per quanto riguarda l'influenza della temperatura, è stato fatto variare il raffreddamento del campione e si sono ottenute esposizioni ad alta temperatura (~ 800 °C) e a bassa temperatura (~ 200 °C). Nella seconda campagna sperimentale si sono mantenuti tutti i parametri

tranne la tensione di bias, in quanto un'esposizione è stata effettuata in sua assenza per analizzarne l'influenza, e si è continuato ad analizzare l'influenza della temperatura tramite esposizioni sia ad alta che a bassa temperatura.

3. Lo studio delle proprietà di ritenzione del deuterio è stato effettuato tramite analisi TDS dei campioni in seguito all'esposizione al plasma. Dal primo turno di campioni si è avuta conferma della confrontabilità dei substrati scelti con i dati presenti in letteratura e mostrato come i film di tungsteno nanostrutturati abbiano una capacità di ritenzione del deuterio maggiore del tungsteno policristallino danneggiato dal bombardamento con ioni pesanti; inoltre, dal confronto con la letteratura, si osserva uno spettro TDS simile nella forma e nella posizione dei picchi, ma con diversi meccanismi dominanti di intrappolamento del deuterio (per ulteriori dettagli si rimanda al paragrafo 4.4). Per quanto riguarda la seconda campagna sperimentale, i risultati dell'analisi TDS sono arrivati in corrispondenza della fine del periodo di tesi, pertanto non è stato possibile approfondire l'analisi in modo adeguato e completo. Quello che è emerso ad una prima analisi è stata una conferma dell'influenza sulle proprietà di ritenzione del deuterio di parametri come lo spessore del film, il layer d'adesione e la temperatura d'esposizione (per le considerazioni ricavate si rimanda al paragrafo 6.4).

4. L'analisi delle variazioni morfologiche, strutturali e composizionali dei film a seguito dell'esposizione al plasma è stata effettuata mediante il SEM e tramite analisi EDXS (per quanto riguarda l'analisi delle impurezze) ed XRD (per l'indagine delle variazioni strutturali). In particolare, l'analisi morfologica ha permesso di rilevare delle sostanziali modifiche superficiali dovute all'interazione col plasma, mentre l'analisi strutturale ha mostrato un principio di cristallizzazione da parte del film esposto ad alta temperatura (paragrafo 4.3.1). Anche il secondo turno su campioni è stato caratterizzato morfologicamente, composizionalmente e strutturalmente. Le analisi delle variazioni morfologiche e strutturali hanno permesso di approfondire alcune osservazioni fatte nella prima campagna sperimentale, confermando i ruoli influenti dei parametri di deposizione ed esposizione che si è scelto di indagare, come esposto nel paragrafo 5.3.1.

In conclusione, il lavoro di tesi svolto ha permesso di avviare lo studio delle modifiche di morfologia e struttura dovute all'interazione di film di tungsteno nanostrutturati col plasma. Inoltre è stata possibile una valutazione preliminare della variazione delle proprietà di ritenzione del deuterio in questi film *amorphous-like* in funzione di diversi parametri caratterizzanti i campioni e di differenti condizioni di esposizione al plasma.

6.2 Sviluppi futuri

Questo lavoro di tesi ha rappresentato un primo, preventivo approccio allo studio del comportamento di film di materiale nanostrutturato esposti al plasma, in particolare per quanto riguarda l'influenza della particolare tipologia di nanostruttura sulle proprietà di ritenzione del deuterio.

Molti sono i possibili sviluppi di questo progetto di ricerca: uno dei più interessanti è sicuramente rappresentato dalla possibilità di analizzare con maggiore grado di dettaglio gli effetti dell'interazione sulle proprietà morfologico-strutturali di superfici di tungsteno esposte a plasmi fusionistici. Con riferimento alla discussione presentata nei paragrafi 4.3.1 e 5.3.1, questo si traduce nell'approfondire i meccanismi di formazione di bolle e blisters, individuare eventuali punti preferenziali di nucleazione e la loro influenza quantitativa e qualitativa sulle proprietà di ritenzione del deuterio. Un ulteriore aspetto di interesse è rappresentato dalla comprensione del meccanismo di formazione di una morfologia superficiale lamellare osservata per alcuni campioni, oltre che comprendere a fondo il ruolo dei principali parametri influenti nelle fasi di deposizione ed esposizione. Infine, la possibilità di condurre ulteriori prove sperimentali di esposizione al plasma presso il DIFFER Institute di Utrecht consentirà di definire e comprendere con maggior precisione i meccanismi di intrappolamento del deuterio. Test attendibili e più completi potranno essere svolti tramite l'esposizione di film nanostrutturati a macchinari con prestazioni migliori come MAGNUM - PSI, o Tokamak con caratteristiche interessanti come prima parete e divertore di tungsteno, come FTU o ASDEX Upgrade, per studi comparativi del comportamento in funzione delle caratteristiche del materiale.

Appendice A

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:

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

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

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

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 ad 1, della particella della popolazione considerata.

Moltiplicando A.1 per la tonalità termica della reazione, W , è possibile determinare la potenza generata per unità di volume attraverso la seguente relazione:

$$S_f = W n_1 n_2 \langle \sigma v \rangle_{1,2}. \quad (\text{A.3})$$

Descrivendo il plasma attraverso il modello della magnetofluidodinamica (MHD) [44], è possibile impostare il seguente bilancio energetico:

$$\frac{3}{2}n \frac{dT}{dt} = -p\nabla \cdot \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{Q} + \eta|\mathbf{J}|^2 + S, \quad (\text{A.4})$$

ove p rappresenta la pressione idrodinamica del plasma (interpretato come un 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/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:

$$S = S_f + S_{ext} - S_r, \quad (\text{A.5})$$

dove S_f indica la potenza generata per fusione, S_{ext} rappresenta le sorgenti esterne di riscaldamento del plasma ed S_r è il contributo di perdita energetica per irraggiamento da parte del plasma. Si noti che spesso il termine $\eta|\mathbf{J}|^2$ viene 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 A.4 come:

$$S_f + S_{ext} - S_r = \frac{3}{2} \frac{2n}{\tau_E} T, \quad (\text{A.6})$$

ove si è posto, per semplicità, $n_1 = n_2 = \frac{n}{2}$ (ioni positivi del plasma costituiti in parti uguali da D^+ e da T^+), con n pari alla densità ionica complessiva, ed ove $\nabla \cdot \mathbf{Q}$ è stato espresso come:

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

essendo τ_E , per definizione, il tempo di confinamento energetico del plasma. Risulta necessario osservare che la relazione A.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, in quanto va

a riscaldare il fluido termovettore dell'impianto a fusione. Si può evidenziare questo fenomeno andando a sostituire, nella A.6, S_α a S_f , ove S_α identifica la potenza generata dalle sole particelle α prodotte nella reazione, trasferibile, in parte o completamente, al plasma termonucleare. Ricordando che la pressione del plasma è definibile come $p = 2nT$ e sostituendo questa relazione in A.6, è possibile ricavare:

$$S_\alpha + S_{ext} = S_r + \frac{3}{2} \frac{p}{\tau_E}. \quad (\text{A.7})$$

Si noti che nell'LHS della relazione A.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:

$$S_r = S_b = c_b Z_{eff} n^2 T_e^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.8})$$

essendo Z_{eff} pari al numero atomico efficace delle impurezze presenti nel plasma, e c_b una costante numerica. Il termine Z_{eff} è molto influenzato dal grado di purezza del plasma, e costituisce una delle grandezze fondamentali nella selezione di un materiale di prima parete.

A.1 Temperatura di ignizione: criterio di Lawson

L'equazione A.6 mostra come, in linea di principio, sia possibile raggiungere uno stato stazionario nel quale un plasma termonucleare sia in grado di mantenere un certo valore di n e T , in dipendenza dalle condizioni fisiche del sistema, riassunte in massima parte nel parametro τ_E . Come è possibile osservare, l'energia resa disponibile dalle particelle cariche liberate nelle reazioni di fusione nucleare dovrà almeno compensare l'energia persa per bremsstrahlung. Quando il plasma è in grado, attraverso le reazioni di fusione nucleare, di compensare le perdite energetiche dovute all'irraggiamento, si ha il rispetto del cosiddetto *criterio di Lawson* in condizioni ideali. La tempe-

ratura alla quale vi è il perfetto bilancio fra energia persa per irraggiamento ed energia prodotta dalle reazioni di fusione prende il nome di *temperatura di ignizione ideale* ed è determinabile, partendo dalla relazione A.6, attraverso la seguente espressione:

$$\frac{\langle \sigma v \rangle}{T_{id}^{\frac{1}{2}}} = \frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}, \quad (\text{A.9})$$

ove le costanti K_{α} e K_{β} sono state definite attraverso le seguenti relazioni:

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

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

Nel caso della reazione D – T, si ha che $T_{id} \sim 4,4$ keV, mentre, nel caso delle reazioni D – D, si ha che $T_{id} \sim 32$ keV. Questa relazione consente di evidenziare quanto già osservato sulla migliore qualità della reazione D – T per la produzione energetica (il plasma deve raggiungere, a parità di altri parametri, temperature inferiori per avere l'ignizione).

Si consideri, ora, anche il contributo dato alle perdite di energia per trasporto di calore, S_q , descritto dalla seguente espressione:

$$\nabla \cdot \mathbf{Q} \equiv S_q = K_q \frac{p}{\tau_E}. \quad (\text{A.10})$$

Considerare le perdite per conduzione, oltre che quelle per irraggiamento, ha l'evidente effetto di innalzare la temperatura a cui è necessario operare per la produzione energetica rispetto al caso ideale analizzato in precedenza. In questo caso, quindi, il plasma si autosostiene quanto viene rispettata la seguente relazione:

$$S_{\alpha} \geq S_b + S_q \longrightarrow p\tau_E \geq \frac{K_q T^2}{K_{\alpha} \langle \sigma v \rangle - K_b T^{\frac{1}{2}}} \equiv p\tau_{ign}. \quad (\text{A.11})$$

La relazione appena introdotta è nota sotto il nome di *Criterio di Lawson*, e consente di determinare un vincolo sul prodotto $n\tau_E$. Nel caso della reazione D – T, si ha che il valore minimo di $p\tau_{ign}$ quando la temperatura del plasma

è pari a 15 keV, è pari a $p\tau_{ign} = 8,3 \text{ atm s}$, anche esprimibile come $n\tau_{ign} = 2 \cdot 10^{14} \text{ s cm}^{-3}$.

La relazione A.11 consente di osservare l'esistenza di un grado di libertà nella selezione di n e τ_E , in quanto vi è un vincolo solo sul prodotto delle due grandezze. Esistono, quindi, almeno due possibili regimi di operazione di un sistema di confinamento per applicazioni energetiche:

- n elevato ($\sim 10^{24}$ particelle/cm³) e τ_E ridotto ($\sim 10^{-10}$ s): configurazione di confinamento *inerziale*;
- n ridotto ($\sim 10^{14}$ particelle/cm³) e τ_E elevato ($\sim 10^0$ s): configurazione di confinamento *magnetico*;

In questo lavoro di tesi si è fatto principalmente riferimento alla configurazione di confinamento magnetico, in cui si sfrutta una particolare configurazione di campo magnetico che consente di mantenere il plasma confinato per un tempo dell'ordine dei secondi.

A.2 Fattore di guadagno Q

Nel campo della ricerca sulla fusione nucleare, è stata introdotta una grandezza che descrive il bilancio energetico del reattore e che consente di formulare in modo equivalente le considerazioni analizzate nella sezione A.1. Tale grandezza, detta *fattore di guadagno* Q , è definita attraverso la seguente relazione:

$$Q \equiv \frac{\text{Potenza termica prodotta (netta)}}{\text{potenza termica introdotta da fonti esterne}} = \frac{S_{out} - S_{ext}}{S_{ext}}. \quad (\text{A.12})$$

L'introduzione di questa grandezza, chiaramente adimensionale, permette di considerare anche il contributo legato all'immissione di energia nel reattore dall'esterno (ad esempio, per scaldare o mantenere in temperatura il plasma termonucleare), e può assumere valori che vanno da zero ($S_{out} = S_{ext}$) a $+\infty$ ($S_{ext} = 0$). Un grande obiettivo nella ricerca sulla fusione nucleare sarà raggiunto quanto si arriverà alla condizione di $Q = 1$. Questa condizione implica che la potenza prodotta dal sistema sia 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:

$$f_\alpha = \frac{S_\alpha}{S_\alpha + S_{ext}}. \quad (\text{A.13})$$

La grandezza appena introdotta f_α può assumere valori che vanno da 0 (condizioni nel quale il plasma è riscaldato solo da fonti esterne) a 1 (condizione di ignizione di plasma).

Per determinare il corretto valore di Q è necessario sostituire in A.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 tra 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:

$$Q = \frac{4S_\alpha + S_q + S_b - S_{ext}}{S_{ext}}. \quad (\text{A.14})$$

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:

$$Q = 5 \frac{S_\alpha}{S_{ext}} = 5 \frac{p\tau_E}{(p\tau_E)_{ign} - p\tau_E} \quad (\text{A.15})$$

dove $(p\tau_E)_{ign}$ è il valore necessario per raggiungere le condizioni di ignizione ($Q \rightarrow +\infty$). Combinando le relazioni A.13 e A.15 è possibile scrivere:

$$f_\alpha = \frac{Q}{Q+5}. \quad (\text{A.16})$$

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*, ed ha raggiunto un valore di $Q \simeq 0,7$. Per il nuovo reattore ITER, *International Thermonuclear Experimental Reactor*, attualmente in costruzione presso il centro di ricerca di Cadarache, è previsto un fattore di guadagno $Q = 10$ in regime impulsato e $Q = 5$ in regime stazionario.

A.3 Fattore di guadagno ingegneristico Q_I

Per applicazioni energetiche è necessario considerare il bilancio fra le potenze elettriche in ingresso ed 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:

$$Q_I = \frac{\text{Potenza elettrica netta prodotta}}{\text{Potenza elettrica introdotta da fonti esterne}} = \frac{S_{out}^E - S_{in}^E}{S_{in}^E}. \quad (\text{A.17})$$

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 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{He}$ che ha una tonalità termica pari a $W_{mod} = 4,8$ MeV. Diventa così possibile esprimere la potenza elettrica generata da un reattore a fusione come:

$$S_{out}^E = \eta_{th}(S_n + S_{mod} + S_r + S_q + (1 - \eta_a)\frac{S_{ext}}{\eta_a\eta_e}) \quad (\text{A.18})$$

dove:

- $S_{mod} = \frac{W_{mod}}{W_\alpha} S_\alpha$ è la potenza termica generata dal 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 A.18 hanno i seguenti significati e valori per un sistema di confinamento magnetico:

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

Diviene quindi possibile legare le grandezze Q e Q_I come segue:

$$Q = \frac{W_f}{W_f + W_{mod}} = \frac{Q_I + 1 - \eta_{th}\eta_e}{\eta_{th}\eta_e\eta_a}. \quad (\text{A.19})$$

Considerando i valori tipici dei rendimenti, espressi precedentemente, per un sistema a confinamento magnetico è possibile riscrivere A.19 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 ricavare un valore di $Q_I = 1,2$. Per rendere economicamente competitivi gli impianti di produzione di energia elettrica basati sulla fusione termonucleare a confinamento magnetico è necessario raggiungere $Q \simeq 55$ per avere $Q_I \simeq 10$.

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] P. C. Stangeby, *The Plasma Boundary of Magnetic Fusion Devices*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2000.
- [4] J. Roth *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **390-391**, 1 (2009).
- [5] S. Nishi *et al.*, *Fusion Engineering and Design* **15**, 121 (1991).
- [6] V. Phillips, *Journal of Nuclear Materials* **425**, S2 (2011).
- [7] R. Causey, *Journal of Nuclear Materials* **415**, S2 (2011).
- [8] L. Maille, *Thin Solid Film* **428**, 327-241 (2003).
- [9] S. Nagata and K. Takahiro, *Journal of Nuclear Materials* **283-287**, 1038 (2000).
- [10] O. V. Ogorodnikova *et al.*, *Journal Of Nuclear Materials* **419**, 194-200 (2011).
- [11] C. Ruset *et al.*, *Fusion Engineering and Design* **84**, 1662-1665 (2009).
- [12] R. Neu *et al.*, *Physica Scripta* **T128**, 150-156 (2007).
- [13] C. Ruset *et al.*, *Physica Scripta* **T128**, 171-174 (2007).
- [14] Ipp website: <http://www.ipp.mpg.de>

- [15] Iter project website: <http://www.iter.org>
- [16] G. F. Matthews *et al.*, *Physica Scripta* **T145**, 014001 (2011).
- [17] W. J. Goedheer *et al.*, *Fusion Engineering and Design* **74**, 155-159 (2005).
- [18] H. Maier *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **363-365**, 1246 (2007).
- [19] A. Cambe, E. Gauthier, J. Layet and S. Bentivegna, *Fusion Engineering and Design* **56-57**, 331 (2001).
- [20] C. Garcia-Rosales *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **233-237**, 803-808 (1996).
- [21] B. Zajec *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **412**, 116-122 (2011).
- [22] J. Roth and K. Schmid, *Physica Scripta* **T145**, 014031 (2011).
- [23] O. V. Ogorodnikova *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **415**, S661-S666 (2011).
- [24] B. Tyburska *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **395**, 150-155 (2009).
- [25] O. V. Ogorodnikova *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **313-316**, 469-477 (2003).
- [26] R. Gobin *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **83**, 02A345 (2012).
- [27] M. H. J. 't Hoen *et al.*, *Nuclear Fusion* **52**, 023008 (2012).
- [28] B. Tyburska *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **395**, 150-155 (2009).
- [29] O. V. Ogorodnikova *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **373**, 254-258 (2008).
- [30] A. I. Ryazanov *et al.*, *Fusion Science and Technology* **61**, 107 (2011).
- [31] M. Shimada *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **415**, S667 (2011).
- [32] M. Shimada *et al.*, *Physica Scripta* **T145**, 014051 (2011).

- [33] Y. Oya *et al.*, *Physica Scripta* **T145**, 014050 (2011).
- [34] V. Nemanić *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **429**, 92-98 (2012).
- [35] K. Sugiyama *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **390-391**, 659-662 (2009).
- [36] Y. Zayachuk *et al.*, *Nuclear Fusion* **52**, 103021 (2012).
- [37] D. Chrisey and G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [38] J. Schou, *Applied Surface Science* **255**, 5191 (2009).
- [39] A. S. Kuzanyan, *Quantum Electron* **41**, 253-256 (2011).
- [40] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [41] P. M. Ossi, *Plasmi per Superfici*, Polipress, Milano, 2006.
- [42] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, Academic Press, San Diego, 2002.
- [43] V. Kh. Alimov *et al.*, *Journal of Nuclear Materials* **414**, 479-484 (2011).
- [44] J. Friedberg, *Plasma Physics and Fusion Energy*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

Ringraziamenti

"I have to thank my mother because every mother on earth gave birth to a child. Except my mother: she gave birth to a legend. High five mom!"

Ammetto di aver passato una buona mezz'ora fissando questa pagina e senza riuscire a scrivere una sola parola. In effetti non è facile arrivare in fondo a questo percorso e trovare le parole giuste per ringraziare in modo appropriato chi mi ha accompagnata, senza frasi scontate o banali; ma proverò a fare del mio meglio.

Un primo, grandissimo e sentitissimo GRAZIE va di diritto al mio Relatore di Tesi Matteo, che ha avuto la costanza e la pazienza di dirigermi e mettere insieme i pezzi con professionalità e puntualità (la mia capacità di distrarmi e perdermi via tende a più infinito, lo so!). Questo lavoro, di cui vado molto fiera, non sarebbe neanche la metà di quello che è senza te. Grazie di cuore per non avere mai smesso di insegnarmi, sia dal punto di vista didattico che umano. In secondo luogo, assolutamente senza esitazione, un grazie infinito al mio correlatore David, che ha visto in me le potenzialità di una giovane Padawan e ha stimolato la mia curiosità: sotto la tua guida ho trasformato questo lavoro di tesi in uno sguscio vincente. Come non dimenticare, tra i sentitissimi grazie, la provvidenziale presenza dell'Andreino (con o senza braccio funzionante la mia praticità in laboratorio non sarebbe cambiata!), e, ovviamente, tutto il gruppo di Nanolab e chi, al Cesnef, mi ha fatto sentire come a casa (e non perchè vedevo mio padre passeggiare saltuariamente per i corridoi, sia chiaro). Sempre in ambito universitario, non posso non ringraziare i miei amici tesisti / compagni di corso / affini, con i quali ho condiviso questi due deliranti anni di Magistrale: ritrovare l'atmosfera di una classe unita è una delle cose che più ho apprezzato, abbiamo stretto legami di amicizia saldi e (soprattutto!) sopravvivere non sarebbe stato possibile senza voi. Non potevo chiedere di meglio! In separata sede, mi sento in dovere di ringraziare Lorenzo. Segnati questo momento, tu sai che non capiterà più: Grazie!!

Ai miei genitori, che da sempre si sorbiscono il meglio e il peggio (che supera

abbondantemente il meglio) di me, e che non hanno smesso un attimo di credere in me, dandomi forza e motivazione. Mamma, papà, mi emozionano se penso a questa meravigliosa esperienza che mi avete permesso di vivere: spero un domani di rendervi fieri almeno la metà di quanto meritate. Alle mie sorelle Carola e Alessandra, ovviamente. Sebbene siate l'eccezione che conferma la regola dell'evoluzionismo darwiniano, e sebbene abbia più volte maledetto il giorno in cui il destino non mi volle figlia unica, mi rendo continuamente conto di quanto siate in grado di darmi e insegnarmi, nonostante siate più piccole di me (solo d'età, hehe). Meno male che ho voi, perchè siete l'unica certezza che avrò SEMPRE al mio fianco.

Come non dimenticare gli amici di sempre, quelli veri.

It's been said that everlasting friends go long periods of time without speaking and never question their friendship. These friends pick up phones like they just spoke yesterday, regardless of HOW LONG it has been or HOW FAR AWAY they live, and they don't hold grudges. They understand that life is busy and you will always love them.

Avete già capito chi siete!

Last but not the least, un doveroso grazie va ad Edo, per il quale non servono tante parole o tanti fronzoli. Solo una citazione tratta da uno dei miei libri preferiti, nostra più che mai.

Non è il nostro compito quello di avvicinarci, così come non si avvicinano fra loro il sole e la luna, o il mare e la terra. Noi due siamo il sole e la luna, siamo il mare e la terra. La nostra meta non è di trasformarci l'uno nell'altro, ma di conoscerci l'un l'altro e d'imparar a vedere ed a rispettare nell'altro ciò ch'egli è: il nostro opposto e il nostro completamento.