UNIVERSITATEA DIN BUCUREŞTI

Facultatea de Fizică

Şcoala Doctorală de Fizică

FLAVIU-FLORIN BĂIAŞU

STUDIUL RETENȚIEI DE GAZE ÎN STRATURILE METALICE DE INTERES PENTRU APLICAȚIILE DE FUZIUNE NUCLEARĂ

Rezumatul Tezei de Doctorat

Coordonator ştiinţific:

Prof. Univ. ŞTEFAN ANTOHE

Bucureşti, 2024

Cuprins

I. Introducere

1.1 Contextul energiei în viitor 1

1.2 Fuziunea termonucleară 2

1.3 Reactoare de fuziune tip Tokamak 2

1.4 Retenția de combustibil nuclear în componentele expuse la plasma de fuziune. 3

1.5 Retenția deuteriului în wolfram 5

1.6 Retenția deuteriului în beriliu 7

1.7 Înlocuirea beriliului cu aluminiul în experimentele de laborator 9

II. Rezultate experimentale

2.1 Influența conținutului de azot asupra proprietăților fizice și mecanice a straturilor de wolfram. 10

2.1.1 Influența conținutului de azot asupra proprietăților fizice și mecanice a straturilor de wolfram depuse prin tehnica CMSII. 11

2.1.2 Influența conținutului de azot asupra proprietăților fizice și mecanice a straturilor de wolfram depuse prin tehnica HiPIMS. 15

2.2 Influența conținutului de azot asupra retenției de deuteriu în straturile de wolfram depuse prin tehnica HiPIMS. 20

2.3 Influența conținutului de neon asupra retenției de deuteriu în straturile de wolfram depuse prin tehnica HiPIMS. 25

2.4 Substituirea beriliului cu aluminiu in experimente de laborator - studiul comparativ al retenției deuteriului în cele două materiale 32

III. Concluzii 41

IV. Contribuții. 43

V. Bibliografie 45

I. Introducere

1.1. Contextul energiei în viitor

Odată cu dezvoltarea țărilor, cererea de energie pentru asigurarea calității vieții omului este tot mai mare [1]. Se poate observa cum țările care au o industrie foarte puternică [2] necesită un consum foarte mare de energie.

Industria combustibililor fosili a luat amploare odată cu extragerea cărbunelui din zăcăminte naturale, urmând ca să fie ulterior înlocuită de industria petrolului provocând consecinţe inevitabile. Prima consecinţă este cea din partea umanităţii în care acest tip de resursă a creat o dependenţă pentru confort, iar ea nu este una regenerabilă. Cea de-a doua consecinţă o reprezintă impactul asupra mediului. Arderea combustibililor fosili din ultimul secol a dus la eliberarea dioxidului de carbon CO_2 în atmosferă care a provocat creşterea efectului de seră și contribuie la încălzirea globală.

O altă alternativă, de data aceasta nucleară, a fost fisiunea. Când se vorbeşte de fisiune într-adevăr se aşteaptă o cantitate mare de energie dar aceasta vine și cu dezavantajul stocării pe termen lung a deşeurilor radioactive rezultate și implicit cu riscul de securitate nucleară asociat. În Fig. 1 este prezentată distribuția resurselor energetice la scară globală.

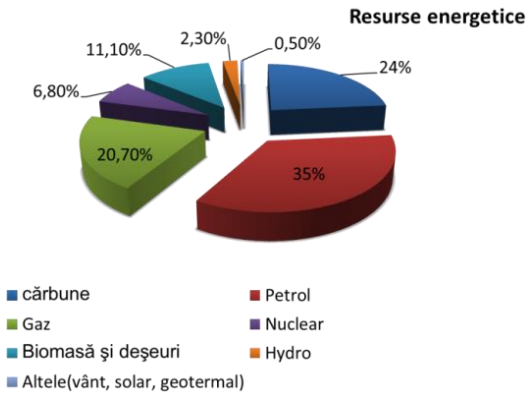


Fig.1: *Distribuţia resurselor energetice.*[3]

În ultimul timp o mare varietate de tehnologii bazate pe resurse regenerabile au fost eficientizate în vederea creşterii randamentului energetic. Una dintre ele este energia solară, care a ajuns în topul tehnologiilor de resurse generabile prin aplicaţiile fotovoltaice sau metode termice solare. Pentru a întreţine o locuinţă este ideală, dar pentru a satisface nevoile industriale urbane intervine problema fluxului solar scăzut.

Din toate cele prezentate anterior, reiese ca singura resursă care poate să alimenteze eficient toată industria urbană şi să asigure cererea de energie globală este de tip nuclear. Respectând şi constrângerile care se impun pentru protecţia mediului, fisiunea nucleară nu

poate să fie sursa de energie primară. În acest scop, renumite proiecte de cercetare au luat naştere şi şi-au îndreptat atenţia către fuziunea nucleară. Cantitatea de energie este mare şi poate să satisfacă cerinţele urbane. Comparativ cu fisiunea, reactoarele de fuziune au o viaţă mult mai lungă legată de problema emisiilor radioactive provenite din produşi de reacţie sau elemente contaminate. În cazul fuziunii cel mai radioactiv element este tritiul ($_1^3H$) cu timp de înjumătățire de $T_{1/2}$=12,3 ani care emite radiație β^- de energie 18.6 keV. Marea problemă care apare în reactoarele de fuziune nucleară o reprezintă retenția de combustibil nuclear (tritiu), transmutațiile nucleare sau activarea cu neutroni a componentelor expuse la interfață cu plasma. Aceste componente sunt alese special să permită lucrul în asemenea condiții și vor fi detaliate pe larg în această teză.

1.2. Fuziune nucleară

În comparaţie cu fisiunea nucleară, unde un nucleu greu este fragmentat în fragmente de fisiune, în procesul de fuziune nucleară doi atomi uşori fuzionează („se unesc”) cu scopul formării unui alt atom mai mare. În mod normal, o reacţie de fuziune se poate scrie luând în considerare izotopii de hidrogen: deuteriu (D=^2H), tritiu (T=^3H) [4]:

$$D + T \xrightarrow{fusion} n(14.06\ MeV) + \alpha(3.52\ MeV) \quad (1)$$

Masa atomului rezultat este mai mică decât a celor doi constituenţi, fapt care conduce la defectul de masă Δm şi eliberarea unei cantităţi mari de energie ΔE=17.58 MeV.

Forţele care intervin în eliberarea de energie sunt Forţa Coulomb şi Forţa nucleară. [5]

De asemenea, dacă nucleele au o energie suficient de mare, ele pot sa ajungă atât de aproapiate încât să învingă bariera energetică Coulombiană iar nucleonii pot să tuneleze formând acelaşi nucleu.

Dacă plasma de D+T conţine şi impurităţi (Ne, Xe, N) plasma este diluată de aceste impurităţi neionizate în totalitate şi există pierderi radiative (răcirea plasmei).

1.3. Reactoare de fuziune tip Tokamak

Pentru a face posibil procesul de fuziune care implică asemenea energii, avem nevoie de instalaţii reactor capabile să raspundă tuturor provocărilor. Un Tokamak reprezintă un design de reactor sub formă de tor în care plasma este confinată departe de pereţi prin intermediul unor bobine conform Fig.2. Aşadar pentru condiţiile iniţiale de amorsare a plasmei de fuziune, pentru concentraţia respectivă plasma trebuie să menţină o temperatură $2x10^8$K timp de o secundă. Pentru a realiza aceste temperaturi, pot fi utilizate 2 configurații:

Magnetic Confinement Fusion (MCF) și *Inertial Confinement Fusion (ICF).* Configurația MCF reprezintă cea mai matură configurație până în momentul actual și ea utilizează o serie de bobine magnetice toroidale și poloidale puse în jurul camerei de reacție confinând plasma în interior, departe de pereți, pentru a evita eroziunea sau retenția de combustibil în pereți.

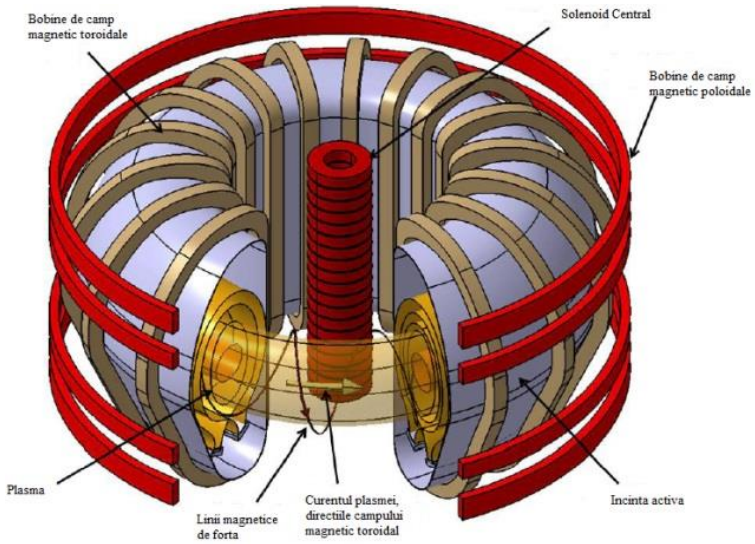


Fig.2: *Vedere de ansamblu a unui Tokamak*.[1]

Mai mult decât atât, în ciuda faptului că plasma este puternic confinată există totuși interacții plasmă-perete (PWI), toate aceste materiale schimbându-și proprietățile structurale iar la rândul ei plasma fiind influențată de impuritățile provenite în urma procesului de eroziune.

1.4. Retenția de combustibil nuclear în componentele expuse la plasma de fuziune

Pereții la interfață cu plasmă sunt iradiați de multiple specii precum purtători de sarcină (ioni, electroni), neutroni, fotoni gama si radiație X, radiație UV. Acest proces este ilustrat în Fig. 3.

Bombardamentul de particule este datorat faptului că timpul de descărcare este mult mai mare decât timpul de confinare al particulelor, unele dintre acestea fiind reflectate direct de perete și revin în plasmă, altele sunt captate pentru o perioadă scurtă apoi sunt eliberate (recirculare), iar o parte din acestea sunt captate în interiorul peretelui sub forma unei retenții pe termen lung [4]. În urma eroziunii, speciile sunt ionizate și sunt transportate de-a lungul liniilor de câmp magnetic în alt loc din incintă. În acest proces, materialul captează atomi din combustibil (D+T) formând straturi de materiale mixte co-depuse [6]. Ca orice altă facilitate nucleară, ITER a fost supus unui proces de licențiere. Aceasta licență nu permite retenția a

mai mult de 1kg de tritiu în incinta de confinare, dintre care 700 g în pereți respectiv 300 g pe traseele pompelor de vid [7]. Tritiul (T) este un emițător de radiație β^- cu $t_{1/2} = 12.323\ ani$, prin urmare în centrele de cercetare se preferă deuteriul (D) ca substituent pentru simularea caracteristicilor T în studii de retenție, dat fiind comportamentul și solubilitatea similară a celor doi izotopi în materiale precum wolfram (W) și beriliu (Be).

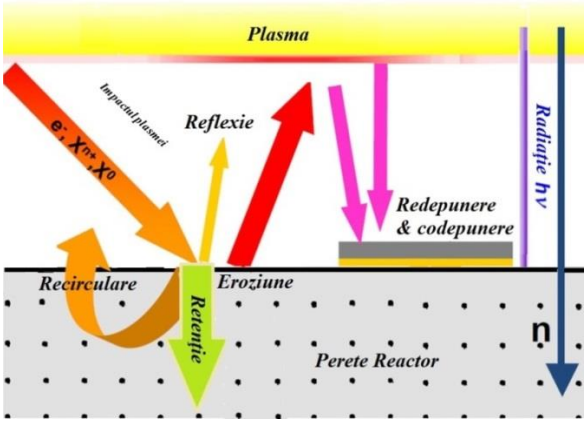


Fig.3: *Procesele care au loc la interfaţă cu plasma.*[5]

Procesele care apar la interacțiunea plasmă-perete se succed după cum urmează: eroziunea, transportul, co-depunerea sau redepunere cu retenție de combustibil și impurități.

Materialul erodat care intră în componenţa plasmei este redepus în imediata vecinătate sau este transportat în altă zonă pe pereţii incintei, ori este expulzat în exterior de sistemul de vid. Straturile redepuse se supun aceluiaşi proces de interacţiune plasmă-perete ca şi cele primare şi pot fi erodate din nou. Zonele care prezintă eroziune semnificativă pot fi observate în divertor unde câmpurile sunt foarte intense şi există încărcări radiative, iar depunere netă poate fi evidenţiată în zone sub un flux scăzut de particule din plasmă, goluri sau pe tronsonul pompelor de vid [8]. Materialele utilizate în ITER pot conduce la formarea de aliaje mixte cu proprietăţi nu foarte bine definite [9].

Mecanismele tipice prin care se realizează eroziunea sunt pulverizarea fizică, eroziunea chimică și topirea/evaporarea materialelor.

Considerând testele efectuate în *JET-ILW*, W va fi utilizat pentru fabricarea divertorului în timp ce primul perete expus la plasmă va fi confecționat din Be. Secţiunea transversală a incintei active și modul în care elementele de Be sau W sunt dispuse, este prezentat mai jos în Fig. 4.

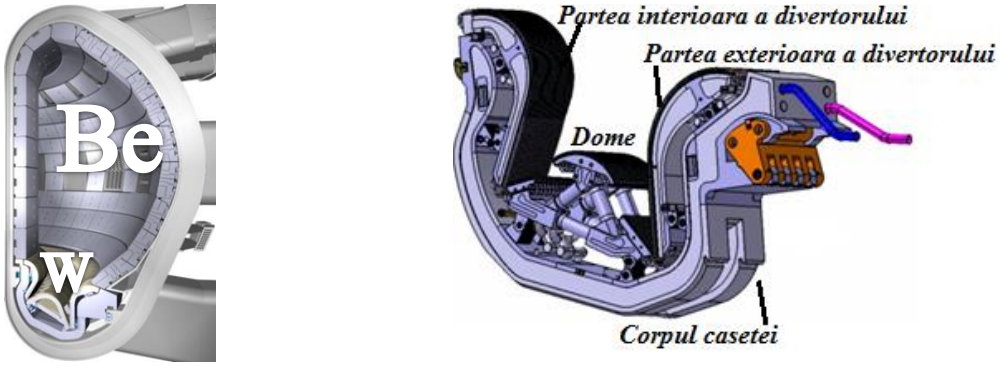


Fig.4: *În stânga secţiunea transversală a incintei ITER*[10]*, iar în dreapta configuraţia detaliată a casetei divertorului*[11].

Divertorul reprezintă componenta fierbinte a reactorului, fiind situat la intersecţia liniilor de câmp unde bombardamentul particulelor este cel mai intens (10 MW/m^2, dar pot trece de 20 MW/m^2 în cazul perturbaţiilor), în timp ce zona primului perete este mai puțin expusă fluxurilor calorice intense, incărcările termice pe componentele de Be fiind mult mai scăzute (1 MW/m^2). La iniţierea reacţiei de fuziune încărcările termice ajung până la aproximativ 7.5 MW/m^2 [12].

Problemele ridicate de impurităţile din plasma de fuziune au fost preconizate încă de la începutul estimării inventarului de T din reactor. De asemenea, există şi perturbaţii care provoacă deteriorarea componentelor peretelui (PFC) şi presupun densităţi foarte mari de putere localizată de ordinul GW/m^2 [13]. Ținând cont de aceste procese, se folosește „însămânțare de impurități” (impurity seeding) care previne deteriorarea componentelor și îmbunătățește confinarea. Uneori, sunt introduse intenţionat astfel de impurităţi gaze precum azot N_2 [14][15] cât şi gaze nobile precum neon Ne, argon Ar[16] pentru a reduce încărcările termice în partea de divertor şi evitarea topirii. În acest mod conform [16] puterea este distribuită pe întreg divertorul. Ne şi N_2 sunt indicate ca impurităţi gazoase pentru partea de divertor, în timp ce Ar este destinat pentru regiunea peretelui. Odată cu introducerea acestor impurităţi pot exista şi schimbări la nivelul suprafeţei materialului spre exemplu formarea compușilor $W_{1-x}N_x$. Schimbarea materialului va induce consecinţe care se reflectă în captarea izotopilor de H sau transportul W în incintă. În această teză se va detalia pe larg influenţa Ne, N_2 asupra retenţiei de D în filme metalice de W.

1.5. Retenția deuteriului în wolfram

În ref. [17] este precizat că elementele din W din divertor sunt capabile să reziste la energii de 16 MW/m^2 pentru 2000 cicluri. Această rezistenţă la şocuri termice în condiţii grele

de operare promovează W ca un candidat de bază pentru reactoarele de fuziune, unde durata de viaţă a componentelor va fi vitală în succesul acestei tehnologii.

Actual, s-au realizat foarte multe studii în care se analizează proprietăţile de difuzie ale H în W şi s-a dorit înţelegerea procesului prin care izotopii de hidrogen sunt reţinuţi în filmele metalice de W pe termen lung. O predicţie a modului în care combustibilul este captat în acest material în timpul migrării înauntrul incintei va permite o extrapolare bazată pe rezultate post-mortem (rezultate pe componente extrase după expunerea la plasmă şi analizate prin tehnici specifice determinării inventarului de tritiu sau deuteriu).

Una dintre tehnicile prin care se simulează şi se studiază adesea interacţia izotopilor de H cu filmele metalice precum W şi Be este implantarea ionică. Spre deosebire de instalațiile de implantare ionică, în cazul depunerilor prin tehnica de pulverizare magnetron există o multitudine de factori în timpul depunerii: rata de depunere; mixtura gazului de lucru; temperatura la care se realizează depunerea; presiunea de lucru, care afectează atât proprietățile fizice și chimice ale stratului obținut cât și retenția deuteriului din acesta. În studiul [18] au fost depuse prin intermediul pulverizării magnetron 3 loturi de straturi cu W. O primă concluzie obținută în [18] constă în analiza comportamentului retenției deuteriului funcție de debitul de D în momentul depunerii. S-a observat că desorbția D-ului constă într-un maxim semnificativ care se deplasează către energii mari odată cu mărirea debitului de D din momentul depunerii. Eliberarea deuteriului la temperaturi joase poate fi atribuită capcanelor de energie mică, precum limite de grăunți, dislocații, iar eliberarea la temperaturi mici corespunde energiilor mari reprezentative pentru vacanțe sau goluri. Cu privire la grosimea straturilor, se poate afirma că retenția D-ului crește liniar cu aceasta, panta acestei dependențe fiind modificată în funcție de inventarul de D sau rata de depunere a stratului. De obicei valoarea de saturație a retenției D în W se află în intervalul (10^{19} D/m^2- 10^{20} D/m^2) ca ordin de mărime, cu 2 ordine mai mică decât cea în Be.

Rația de D/W depinde de temperatura la care se realizează depunerea (T), energia medie a particulelor incidente la substrat (E_n), și conform celor spuse mai sus, de rata de depunere (r_d). Conform [19] până la 100^{o}C rația D/W=0.03 este constantă, după care la ~300^{o}C raportul D/W scade cu până la un ordin de mărime. Dacă se mărește rata de depunere, raportul D/W scade proporțional cu factorul $r_d^{-0.39}$, astfel pentru rația D/W s-a obținut formula empirică sub forma: $\frac{D}{W} = const. \cdot r_d^{\alpha} \cdot E_n^{\beta} \cdot exp\left(\frac{\gamma}{T}\right)$.

Suplimentar, trebuie menționat că iradierea W cu fluxuri de deuteriu are ca și consecință crearea „blistere-lor” la nivel morfologic determinând modificarea procesului de

retenție. Blister-ul semnifică o modificare a suprafeței filmului sub forma unei bule generată de expunerea în condiții severe a filmului la fluențe de particule incidente. De asemenea blisteringul arată și saturarea tuturor modurilor de captură a deuteriului în strat. În [20] s-a evidențiat o legătură între retenția de D și formarea de blistere. Prin expunerea filmelor la temperaturi diferite cu anumite energii, și fluențe diferite a D^+ s-a ajuns la următoarele concluzii:

a) La energii de 1 keV/D^+ la T=300K blisterele au început să se formeze pentru fluxuri de 10^{23} D^+/m^2, dimensiunea acestora mărindu-se odată cu creşterea fluenței.
b) Blisterele apar la energii mici de 100 eV/ D^+ la fluxuri de iradiere de ordinul 10^{25} D^+/m^2, unde mărimea blisterelor evoluează corelat cu creşterea energiei flunței ionilor.
c) Nu există blistere la temperaturi peste 900 K.

În [20] studiul s-a bazat pe ce consecință au defectele provocate de iradierea cu fluxuri de ioni de D^+ asupra retenției de D. Se poate observa ca pentru probele de W care au fost supuse iradierii cu ioni energetici (500 eV/D^+), exista o mărire a retenției de D pentru fluxuri mari. Formarea de blistere este importantă deoarece poate afecta inventarul și poate conduce la exfolierea elementelor de W expuse, provocând contaminarea plasmei.

Există numeroase tehnici de măsurare a inventarului de izotopi de H printre care cele mai importante fiind: Ion Beam Analysis (IBA), Nuclear Reaction Analysis (NRA), Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Thermal Desorption Spectrometry (TDS), Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GDOES). Cele mai utilizate metode în acest scop sunt cele de tip nuclear, urmând TDS care permite prin încălzirea probei desorbția gazului din volum și estimarea inventarului de gaz. Nu în ultimul rând tehnica de măsură prin spectrometrie în descărcare luminescentă cu emisie optică (GDOES) **[21]** a oferit rezultate concludente în acord cu celelalte tehnici.

1.6 Retenția deuteriului în beriliu

Beriliul va acoperi aproximativ 700 m^2 din peretele incintei active din ITER, iar o mare parte din cantitatea de Tritiu poate fi reținută în structură (formarea compușilor) sau în material (defecte). Încălzirea ulterioară a pereților incintei induce desorbția gazului din material iar astfel, nevoia de a cunoaște comportamentul interacției dintre Be si H devine o problemă tot mai abordată.Totodată, solubilitatea izotopilor de H în Be și formarea de noi compuși BeO, BeOD, BeD, au consecințe evidente în tot acest proces de captură-eliberare.

Divergența rezultatelor ratei de retenție a D în Be este justificată deoarece sunt foarte multe fenomene fizice care intervin precum difuzia, solubilitate, captura în defecte, energii de eliberare a particulelor din centrii de captură, etc.. Conform studiului de referință realizat de *Reinelt et. al.* în ref.[22] asupra mecanismului de retenție și stărilor de legătură a D implantat în Be există aspecte care trebuie luate în considerare pentru a obține rezultate valide asupra ratei de retenție. Concluziile principale pot fi rezumate astfel:

Primul aspect îl reprezintă compoziția chimică și starea suprafeței (oxidarea) care modifică procesul de desorbție. În cazul BeO, acesta are un caracter insular sau monostrat (Monolayer-ML), iar modificarea suprafeței implică practic o scădere a ratei de desorbție prin realizarea unei bariere. Temperatura materialului este un alt parametru decisiv în ceea ce privește cantitatea de H din imediata vecinătate a suprafeței. Hidrogenul se leagă de impurități formând compuși de forma BeOD. Aceste specii desorb la temperaturi mai mari decât ceea ce este capturat în defecte.

Cel de-al doilea factor care modifică difuzia H în rețeaua Be este structura cristalină. Defectele din rețeaua Be pot fi sit-uri de captură a izotopilor de H, în acest mod fiind evidentă o discrepanță între difuzia în rețeaua de Be pură și cea în care H ramâne stocat la limitele de grăunți. Mecanismul de retenție trebuie identificat pentru aplicarea unor modele adecvate, unul dintre ele fiind cel prin care se variază temperatura pentru a obține energiile de activare. Acest mod de analiză constă în încălzirea controlată a probei în mod linear și înglobează atât procese de suprafață cât și de volum.

În [22], probe din Be au fost iradiate cu ioni monoenergetici de 3keV D_3^+, unde fiecărui atom de D îi revine o energie cinetică de 1 keV. Experimentele oferă toate informațiile pentru analiza retenției de D în Be:

1. **Implantarea la temperatura camerei -** La început Be este o structură pură, apoi prin expunerea la o fluență de ioni, sunt implantați atomi. Coliziunea în cascadă creată de ionii de D incidenți provoacă defecte în structura Be care acționează ca sit-uri de captură cu energie de legătură înaltă pentru H (legături). La sfârșitul coliziunilor, energia ionilor este disipată în structura Be, iar D nu este neapărat legat, ci poate să existe în stări de energie joasă, sau poate să difuzeze în material până este captat într-una dintre aceste stări de captură. Rata de ocupare se schimbă odată cu creșterea fluenței.
2. **Influența BeO**: Prezența barierelor energetice care să împiedice procesele de recombinare a H cu materialul gazdă are consecințe asupra parametrilor de desorbție.

3. **Retenția D**: La fluența de $2x10^{17}$ cm^{-2} retenția de D ajunge la o stare de echilibru. Fracțiile de D capturat și eliberat determinate experimental arată că această fluență este una de prag pentru crearea legăturilor. Mai mult de atât, structura Be ajunge într-o stare de saturare, unde toate starile de legătură sunt ocupate. Deuteriul va duce la o stare de supersaturare locală a cristalului masiv și apar stările corespunzătoare temperaturilor mai mici corespunzătoare defectelor, dislocațiilor etc.. Concentrația maximă locală de D în Be conform [22,23] este de 0.35 D/Be.
4. **Implantarea la temperaturi ridicate**: interacția plasma-perete va induce o încărcare termică în material. La temperaturi peste 700 ^{o}C cum este așteptat să se lucreze în noul reactor de fuziune, stările de energie de legătură joasă nu reprezintă o posibilitate de a fi ocupate. Cele mai probabile stări sunt stările corespunzătoare formării de legături (800 K – 900 K) urmând stările 550 K-700 K. Pentru implantarea la temperatura de 530K, cea mai mare cantitate de D este eliberată din stările intermediare. Pentru implantarea la 320 K, stările de energie înaltă nu sunt afectate, conducând la concluzia că odată ce s-a realizat saturarea pentru materialul masiv la o anumită fluență specifică, mecanismul de retenție se schimbă odată cu creșterea temperaturii. Temperaturile din starea intermediară corespund descompunerii BeD_2.

Valoarea de saturație a cantității de D în Be este de aproximativ 2.7 x 10^{21} D/m^2 pentru fluențe mai mari de 10^{22} D/m^2.[24]

1.7. Înlocuirea beriliului cu aluminiul în experimentele de laborator

Principalul risc în utilizarea beriliului rezultă din inhalarea prafului de beriliu sau a prafului cuprinzând diverși compuși de beriliu. Procedurile de manipulare în condiții de siguranță pentru Be și pentru componente contaminate cu Be sunt actual posibile doar în facilități pentru lucrul cu Be.

Utilizarea aluminiului ca înlocuitor pentru Be este un compromis uneori necesar în experimentele de laborator. Din cauza toxicității foarte mare a Be, manipularea acestuia este foarte dificilă și necesită o facilitate autorizată, un mediu adecvat și controlat. Ținând cont de unele limitări, Al poate înlocui Be fiind tot un element cu Z mic, iar datorită electronegativității similare, formează compuși precum oxizi, hidruri etc.

În ref. [25] este prezentat un studiu comparativ al proprietăților fizice și chimice între Be, Al, și Mg. Date fiind proprietățile se poate observa că Al nu poate înlocui ideal Be, dar

din punct de vedere chimic prezintă compuși oxidici cu structuri Wurtzite. BeO și Al2O3 sunt compuși duri cu punct de topire ridicat, non-volatili. Formează în același mod carburi și aliaje cu W, Mo si Rh. Considerând aceste similarități, ref. [26] vizează o comparație intre filme de BeWD si AlWD. În ceea ce privește retenția izotopilor de hidrogen, BeWD s-a observat că prezintă incluziuni cu până la un ordin de mărime mai mare în comparație cu AlWD.

Studiile efectuate în instalații cu fascicul ionic și dispozitive liniare cu plasma PISCES-B, descrise în [27] oferă o comparație între retenția D în Be și Al. Pentru fluențe incidente scăzute, retenția de D se scalează liniar cu fluența, având tendința de saturare la un nivel de 10^{20}-10^{21} Dm^{-2} pentru fluențe peste 10^{21}–10^{22} $D^{+}m^{-2}$.

În considerentele în care retenția de D în Al diferă cu un ordin de mărime din punct de vedere al inventarului, iar modurile de captură ale deuteriului sunt similare, Al reprezintă un material viabil pentru înlocuirea Be în experimentele din laborator.

II.Rezultate experimentale

2.1. Influenţa conținutului de azot asupra proprietăților fizice și mecanice a straturilor de wolfram

În domeniul fuziunii, nitrurile se pot forma prin introducerea impurităților gazoase de azot în componența combustibilului plasmei cu scopul de a atenua fluxurile calorice intense din zona divertorului și de a proteja în acest mod structura pereților reactorului. Suplimentar introducerea azotului ca impuritate în plasma de fuziune îmbunatățește stabilitatea și confinarea plasmei de fuziune.

De-a lungul timpului, o multitudine de tehnici de depunere prin care se pot realiza straturi cu conținut de azot au început să se afirme: tehnici de tip CVD [28], ablație laser reactivă [29-31], pulverizare cu fascicul ionic [32,33], sau tehnici de tip PVD pulverizarea reactiva în curent continuu, pulverizarea reactiva în radiofrecvență. [34,35]

Experimentele efectuate au fost dedicate studiului fabricării și analizelor proprietăților straturilor de W cu diferite cantități de azot în structură . Filmele au fost depuse folosind două tipuri de tehnici de depunere: Combinarea pulverizării magnetron și implantării ionice (CMSII) și Pulverizare magnetron prin impulsuri de mare putere (HiPIMS). Atât parametrii de operare ai plasmei în cele doua regimuri de pulverizare cât și caracteristicile fizico-chimice și respectiv mecanice ale structurilor depuse vor fi prezentate.

2.1.1. Influenţa conţinutului de azot asupra proprietăţilor fizice şi mecanice a straturilor de wolfram depuse prin tehnica CMSII.

2.1.1.1 Metoda de depunere CMSII şi fabricarea straturilor.

Metoda de depunere CMSII detaliată în [36,37,38] reprezintă o combinaţie hybrid între depunerea DC-magnetron uzuală şi implantarea ionică.

2.1.1.2 Rezultate

Figurile 5 şi 6 ilustrează profilele GDOES în adâncime pentru straturile $W_{1-x}N_x$ depuse pe substraturi de Ti şi OL45. Stratul din Fig 5 a) reprezină caracteristica de concentraţie pentru stratul de W ales ca referinţă. Pentru toate probele prezentate în Fig 5b)-d), concentraţia N_2 în straturi este constantă şi a variat în funcţie de cantitatea de N_2 utilizată în momentul depunerii obţinându-se valorile medii 1.25at.%, 2.0at.% şi 2.5at.%. Grosimea pentru toate straturile depuse a fost în intervalul 12-14,4 μm.

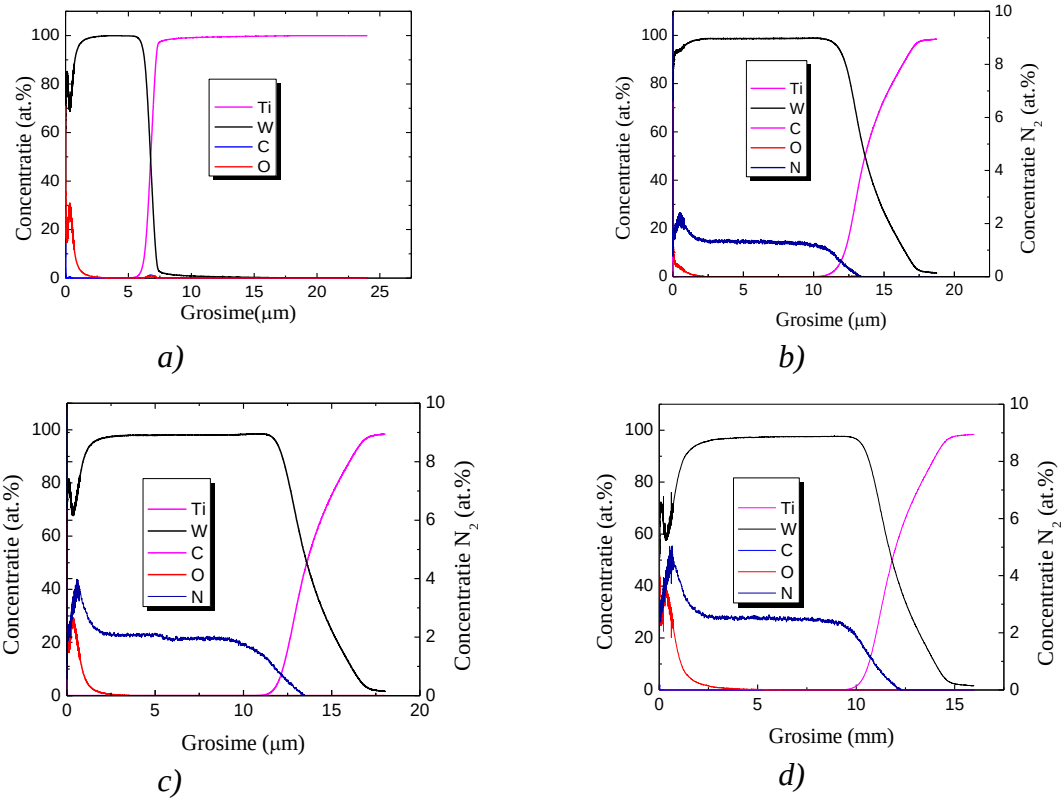


Fig.5: *Profile GDOES de concentraţie în grosimea straturilor pentru stratul de referinţă W(a) şi WN_x (b,c,d).*

O aderenţă slabă a straturilor $W_{1-x}N_x$ a fost întâlnită pentru substraturile de oţel, astfel la această structură $W_{1-x}N_x$/Mo/OL s-a optat pentru utilizarea unui strat de aderenţă din molibden (Mo) ilustrată în Fig. 6. Variaţia conţinutului de azot în funcţie de debitul introdus în timpul depunerii în incintă se poate observa în Fig. 7.

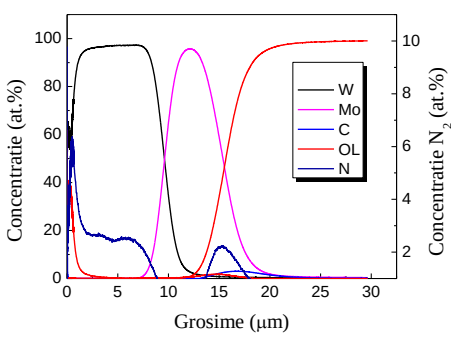


Fig.6: *Profilul GDOES de concentratie în grosimea WN_x/Mo/OL.*

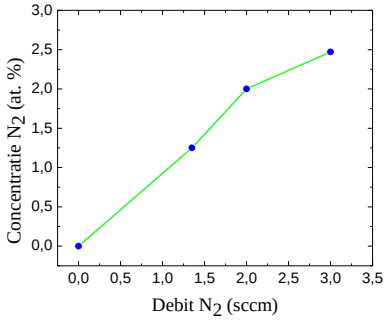


Fig.7: *Variația concentrației în straturile WN_x/Ti la diferite debite de N_2.*

Difractogramele filmelor depuse scanate într-o geometrie Bragg-Brentano arată o policristalinitate crescută și prezintă o fază cubic cu volum centrat din grupul spațial Im-3m a W (Fig.8). În Fig. 9 sunt prezentate graficele Williamson-Hall pentru filmele depuse iar parametrii de structură extrași din analiza Williamson-Hall se regăsesc în Tabelul 1.

Tabelul 1. *Parametrii de structură pentru straturile WN_x/Ti.*

Concentratie N2(at.%)	*Constantă rețea (Å)*	*Lungimea de coerență cristalină (nm)*	*Media microstresului*	*Δa/a0*
0,00	3,165	86,4	$4,5 \times 10^{-3}$	$-1,8 \times 10^{-4}$
1,25	3,196	31,0	$1,1 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^{-3}$
2,00	3,193	21,1	$7,5 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-3}$
2,47	3,205	10,0	$8,8 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-2}$

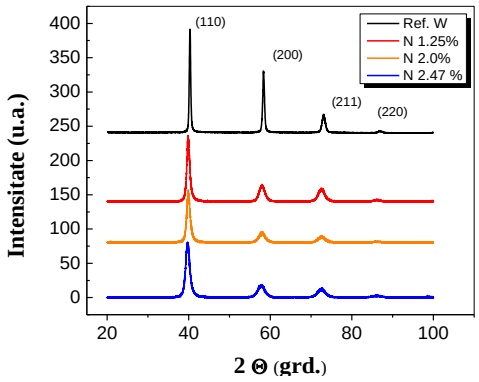


Fig.8: *Difractogramele de raze X pentru straturile WN_x/Ti scanate în geometrie Bragg-Brentano.*

Odată cu creșterea concentrației de N_2, se poate observa o mărire a constantei de rețea Atomii de azot sunt captați în structura de W, de aceea este normal ca nicio fază de tipul WN să nu fie observată atât timp cât procentul de azot din straturi (dupa cum a fost determinat prin analiza *GDOES*) este la valori reduse. Când o cantitate mare de azot este introdusă în rețeaua cristalină a W, stresul mecanic macroscopic $\Delta a/a_0$ crește. De asemenea, dezordinea cristalină devine mult mai pronunțată cu creșterea concentrației de N_2, sugerată prin valorile descrescătoare ale lungimii de coerență cristalină.

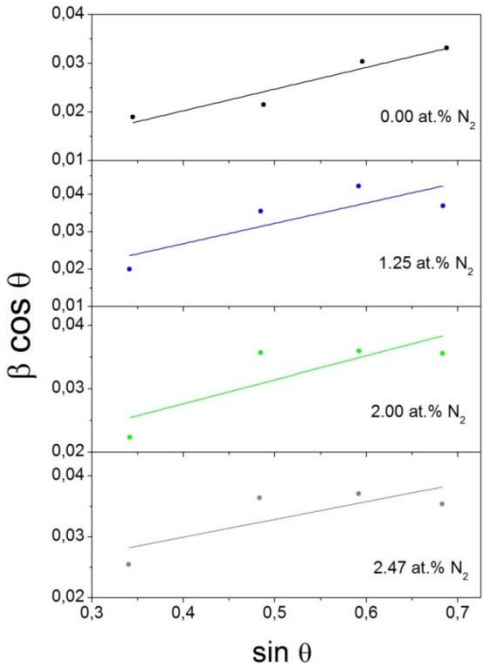


Fig.9: *Fitările Williamson-Hall obținute pentru straturile WN_x/ Ti.*

Referitor la proprietățile tribologice ale straturilor, cea mai rapidă proprietate care poate fi extrasă este microduritatea. În Tabelul 2 sunt restrânse valorile medii ale microdurităților comparativ cu cantitatea de azot reținută în strat și în funcție de tipul de substrat. Introducerea azotului în momentul fabricării straturilor provoacă creșterea microdurității direct proporțional cu conținutul de azot din structura straturilor.

Tabelul 2. *Efectul conținutului de azot asupra valorilor medii ale microdurității.*

Conținut de azot (at.%)	Duritate HV 0.05 (substrat OL)	Duritate HV 0.05 (substrat Ti)
0.00	1325.8	1210.0
1.25	1821.7	1881.4
2.00	2013.3	1928.6
2.47	2239.1	2260.2

Rezistența la uzură a filmelor a fost realizată printr-un test experimental dedicat („*ball on disk*").pe probe depuse pe substrat- disc OL45.

În Fig. 10 a) este ilustrată o comparație între coeficientului de frecare pentru proba de referință W fără conținut de N și coeficientul de frecare pentru proba cu un conținut de 1.25 % N. În Fig. 10 b) se poate vedea uzura specifică a probelor analizate raportată la uzura bilei pentru fiecare cantitate de N prezentă în strat, iar în partea superioară este marcată valoarea medie corespunzătoare fiecărui coeficient de frecare. S-a observat că pe măsură ce cantitatea de azot crește în strat, valorile coeficientului de frecare tind către valori mai mici, minimul de 0.454 fiind atins pentru probele cu cea mai mare cantitate de azot, iar maximul pentru uzură cât și pentru coeficientul de frecare corespunde stratului referință W.

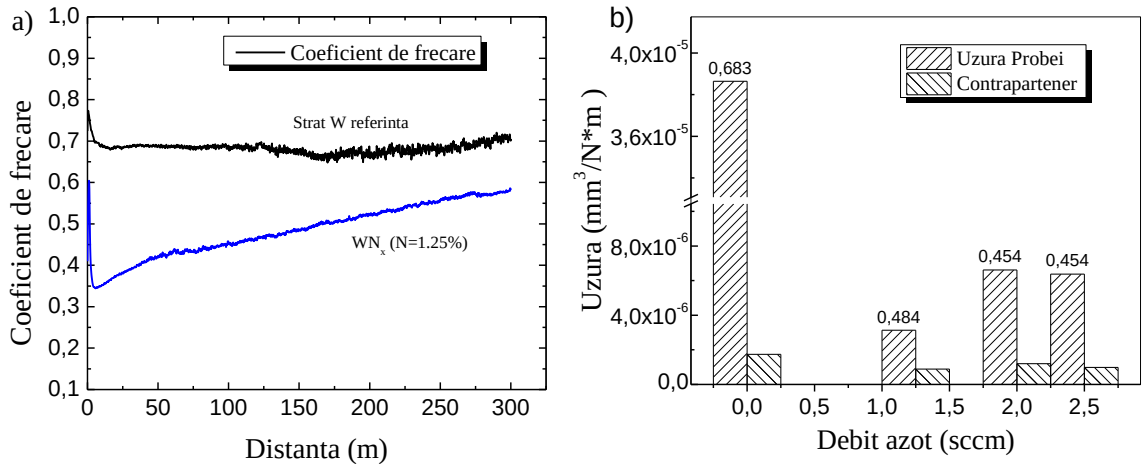


Fig.10: *Comparația dintre coeficienții de frecare pentru 2 tipuri de straturi (a) și uzura specifică pentru straturile obținute (b).*

2.1.1.3. Concluzii

CMSII este o metoda capabilă să realizeze acoperiri cu diferite concentrații de azot. La debite mici de azot utilizate în acest experiment (sub 3 sccm), straturile $W_{1-x}N_x$ prezintă o fază de W cubică cu volum centrat, atomii de N fiind incluși în rețeaua cristalină a W. Straturile depuse au un conținut de azot care a variat în funcție de debitul introdus în timpul depunerii în incintă 1.25-2.5 at.%.

Odată cu mărirea concentrației de N, limita de coerență cristalină scade în timp ce microstresul si macrostresul cresc.

S-a demonstrat că microduritatea straturilor evoluează direct proporțional odată cu cantitatea de azot din straturi până la valoarea maximă de aproximativ 2230 HV0.05 pentru proba cu 2.5 at.%N. Coeficientul de frecare variază invers proporțional, astfel pentru valoarea cea mai mare a concetrației de N 2.47 at% se va obține valoarea cea mai mică a coeficientului de frecare mediu 0.454.

2.1.2. Influența conținutului de azot asupra proprietăților fizice și mecanice a straturilor de W depuse prin tehnica HiPIMS.

2.1.2.1 Introducere

În acest sub-capitol a fost urmărit studiul comparativ cu structurile obținute prin CMSII atât al sintezei, cât și al proprietăților straturilor $W_{1-x}N_x$ utilizând metoda de depunere *HiPIMS* (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*).

Cele două subcapitole descriu tehnici diferite prin care a fost posibilă depunerea straturilor cu incluziuni $W_{1-x}N_x$, deoarece metoda de depunere ideală trebuie să permită în continuare realizarea straturilor de W cu diferite retenții: W+N, W+D, W+N+D, W+Ne+D, Be+D, Al+D.

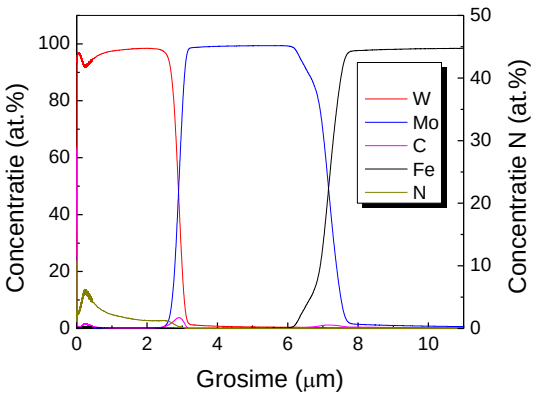
În urma experimentelor de calibrare, s-a urmărit evoluția microdurității în funcție de parametrii de depunere care modulează frecvența, ajungând la parametrii optimi pentru realizarea straturilor.

2.1.2.2 Metoda de depunere HiPIMS și fabricarea straturilor

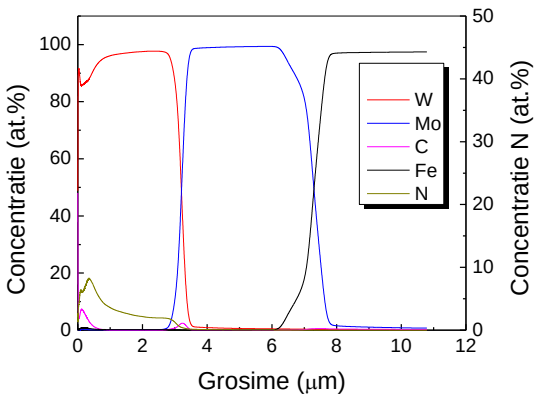
Parametrii optimi folosiți în depunerile straturilor: durata de puls de 40 μs și o pauză de puls de 160 μs, frecvența de aplicare a pulsurilor de 5kHz și un factor de umplere de 20%. Astfel s-au depus cu succes 3 straturi din sistemul $W_{1-x}N_x$ pentru care parametrii de depunere au fost menținuți pe parcursul tuturor șarjelor de depunere, debitul de Ar=5.0 sccm, presiune de lucru $p=3.0x10^{-3}$ torr. Singurul parametru care s-a variat a fost debitul de azot, luând valorile 0.9, 1.2, 2.0 sccm. S-au depus cu succes 3 probe din sistemul $W_{1-x}N_x$ utilizând un strat intermediar de Mo pentru aderență, pe aceleași substraturi precum la CMSII relevante pentru tehnicile de investigare a proprietăților filmelor depuse.

2.1.2.3 Rezultate

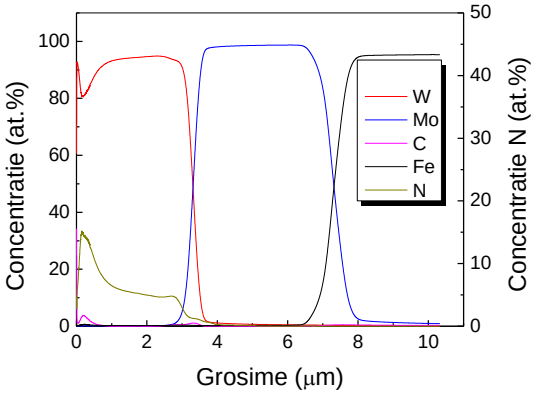
Prin intermediul GDOES, în Fig.11 a)-c) sunt ilustrate concentrațile în adâncimea straturilor pentru fiecare element reprezentativ din cadrul structurii depuse. Conținutul mediu de azot a fost de 2.0 at.%, 2.9 at.% și respectiv 5.3 at.%. Grosimea straturilor (WN/Mo) obținută în urma măsurătorilor este de ~7.2 μm și se obține la intersecția dintre curbele de concentrație ale W-ului și Mo-ului din spectrul GDOES. De asemenea, în Fig. 11 a)-c) se evidențiază prin culoarea albastru stratul de aderență din Mo folosit pentru îmbunătățire compatibilității structurii între stratul WN și substratul din OL.



a)



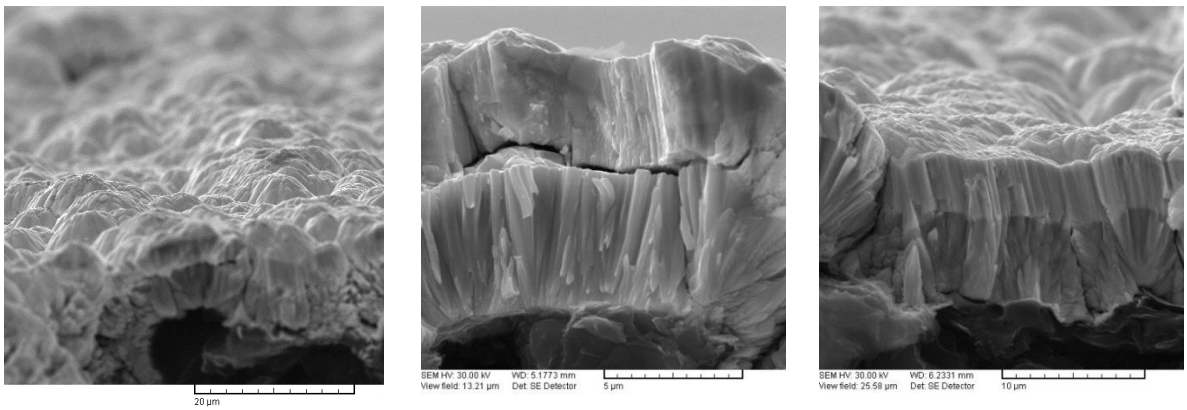
b)



c)

Fig.11: *Profilele GDOES de concentrație în grosimea straturilor.*

În urma fracturării s-a efectuat analiza în secțiune transversală a straturilor prezentate în Fig. 12 a)-c). Topologia suprafețelor filmelor WN/Mo/Carbon este prezentată în Fig. 12 a). Investigațiile *SEM* demonstrează și o consecință importantă a metodelor de depunere folosite: *HiPIMS* pentru WN și *DCMS* pentru depunerea stratului de Mo . Stratul Mo depus prin DCMS are un caracter columnar si mult mai rugos în comparație cu stratul depus prin HiPIMS care este mult mai dens și prezintă o structură mai compactă.



a) b) c)

Fig.12: *Imagini SEM privind topologia tuturor filmelor depuse (a) și ale stratului WN cu: N=2.9 at.% (b), N=5.3 at.% (c).*

Comportamentul microdurității în funcție de cantitatea de N_2 din straturi se poate vedea în Fig. 13 unde punctul de coordonate (0,1325) reprezintă W referință, iar valoarea maximă maximă corespunde la 2710 HV0.05.

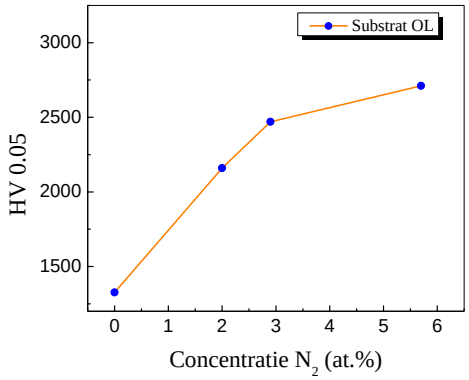


Fig.13: *Comportamentul microdurității straturilor în funcție de concentrația de N_2.*

În Fig.14 este ilustrat spectrul TDS pentru un strat de WN cu N_2=5.3 at.%. Din curbele de desorbție ale azotului prezentate mai jos au fost identificate 4 peak-uri de desorbție la temperaturile de 400°C, 780°C, 850°C si 885°C. Peak-ul predominant corespunde temperaturii caracteristice de 850^0 C specifică legării azotului în matricea metalică sau chiar formarea compușilor.

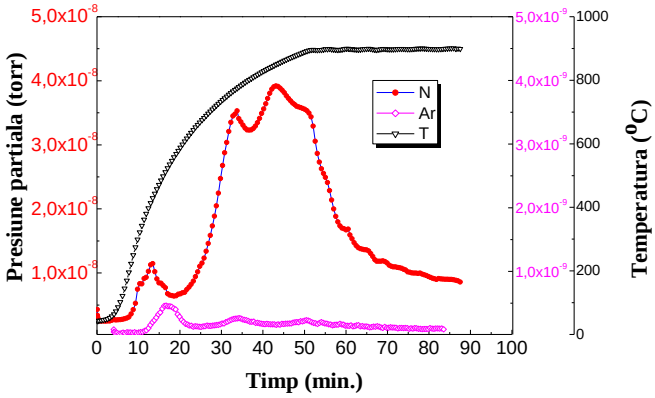


Fig.14: *Spectrul TDS - WN cu un conținut de N_2=5.3at.%.*

În Fig.15 este prezentată difractograma realizată pentru un strat de WN cu un conținut de 2.9 at.% N. Deviația maximelor de difracție poate fi vizualizată în Tabelul 3.

Tabelul 3. *Deviația poziției unghiurilor pentru planele W observate în XRD.*

XRD 2Θ(grd.)/plan	**(100)**	**(200)**	**(211)**
2Θ XRD	39.87^0	57.72^0	72.2^0
2Θ COD 9012433	40.35^0	58.39^0	73.36^0

Deplasarea către unghiuri mai mici indică faptul că structura cristalografică este deformată la nivelul rețelei elementare datorită înglobarii atomilor de azot.

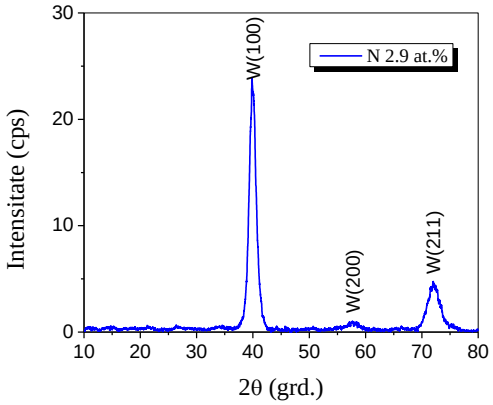


Fig.15: *Difractograma de raze X realizata pe un strat cu N 2.9 at.%.*

După ce proba cu N_2=5.3 at.% a fost încălzită până la 900°C în analiza TDS, modificarea structurală a fost pusă în evidență prin difractograma realizată înainte și după încălzire. Această difractogramă poate fi vizualizată în Fig. 16. Înainte de analiza *TDS* se poate observa existența formării unei faze slabe de nitrură WN_x de-a lungul planului (001) care dispare însă în urma încălzirii la 900°C. După analiza *TDS*, maximele de difracție ale W suferă o deplasare către unghiuri mai mari. Această deplasare confirmă scăderea distanței interplanare odată cu modificarea valorilor constantei de rețea către valori mai mici (Tabelul 4).

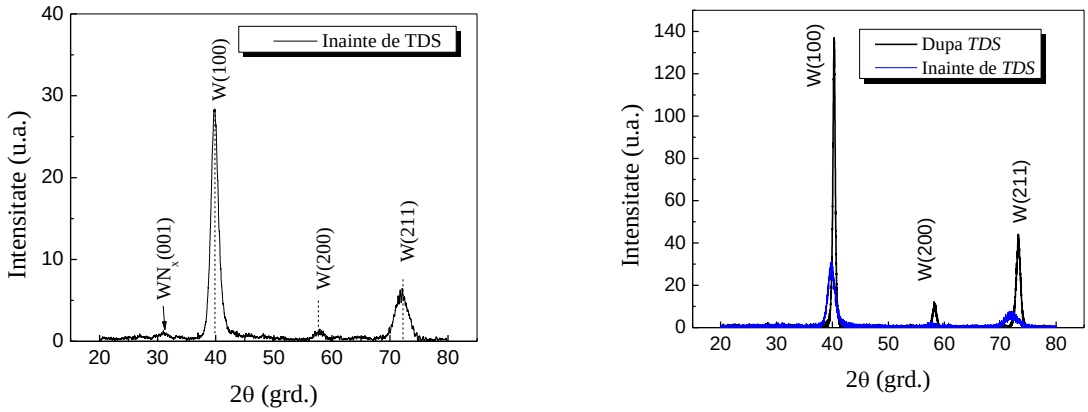


Fig.16: *Difractograma de raze X a unui strat de WN cu 5.3 at.%*
înainte (a) și după testarea TDS (b).

În Tabelul 4 sunt trecuți parametrii structurali obținuți în urma analizei *TDS*. Se poate observa că după *TDS* are loc o creștere a lungimii de coerență cristalină D_{ef} și o comprimare a

rețelei cristaline indicată prin parametrul $(a-a_0)/a_0$. În același timp, valorile medii ale microstresului filmului $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ indică valori mai mici cu până la un ordin de mărime.

Tabelul 4. *Parametrii cristalini ai unui strat de WN cu 5.3 at.%.*

Proba	**peak**	**2q** (deg.)	**D_{ef}** (nm)	**$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$**	**a_0** (Å)	**c_0** (Å)	**a** (Å)	**c** (Å)	**$(a-a_0)/a_0$**	**$(c-c_0)/c_0$**
Înainte de *TDS*	WN(001) hex	31.00	16.2	1.7×10^{-2}	2.89	2.83		2.88		1.85×10^{-2}
	W(110)	39.86	19.3	1.4×10^{-2}	3.193	-	3.196	-	8.9×10^{-4}	
	W(200)	57.86	4.1	8.4×10^{-3}	3.193	-	3.185	-	-2.6×10^{-3}	
	W(211)	72.02	10.8	7.3×10^{-1}	3.193	-	3.209	-	5.11×10^{-3}	
După *TDS*	W(110)	40.29	42.1	4.7×10^{-3}	3.193	-	3.163	-	-9.4×10^{-3}	
	W(200)	58.27	35.8	4.5×10^{-3}	3.193	-	3.164	-	-9.0×10^{-3}	
	W(211)	73.24	32.0	3.9×10^{-3}	3.193	-	3.163	-	-9.3×10^{-3}	

2.1.2.4 Concluzii

S-au realizat experimente cu privire la identificarea parametrilor optimi de depunere atfel încât straturile să prezinte o microduritate cât mai bună. S-au depus cu succes 3 probe din sistemul $W_{1-x}N_x$ și a fost evaluat efectul azotului asupra proprietăților fizico-chimice ale straturilor obținute.

Din măsurătorile GDOES, s-a observat că filmele prezintă conținut de azot în domeniul 2.0-5.3 at.%, și grosimi de ordinul 7.3μm, din care 4.3 μm revin stratului de aderență Mo. Aceste grosimi au fost confirmate și de analiza în secțiune transversală SEM.

Prin SEM s-a demonstrat că structura este puternic afectată de tipul de tehnică de depunere

Prezența conținutului de azot în diverse sit-uri de captură a fost confirmată și de analiza TDS. Prin încălzirea stratului WN s-au observat 4 peak-uri de desorbție, cel mai intes având o temperatură de desorbție 850^{o}C corespunzătoare formării legăturilor din sistemul WN.

Analiza structurală XRD nu a evidențiat formarea concretă a unei faze din sistemul WN. După *TDS* a avut loc o creștere a lungimii de coerență cristalină D_{ef} și o comprimare a rețelei cristaline indicată prin parametrul $(a-a_0)/a_0$. Valorile medii ale microstresului $< \varepsilon^{2} >^{1/2}$ indică valori mai mici cu până la un ordin de mărime. S-a observat modificarea valorilor constantei de rețea către valori mai mici.

2.2 Influența conținutului de azot asupra retenţiei de deuteriu în straturile de wolfram depuse prin HiPIMS.

2.2.1. Introducere

Componentele PFC sunt expuse la fluxuri puternice de ioni ai izotopilor H-ului (D,T), cât şi la fluxuri mari de neutroni obținute în urma reacției de fuziune: D + T → α+ n (14MeV).[39] În urma bombardamentului cu neutroni, în rețeaua W apar defecte care ulterior joacă rolul unor centrii de captură pentru izotopii de H.[40] O modalitate de reducere a inventarului de combustibil nuclear o reprezintă atenuarea radiației prin reducerea puterii termice radiative care implică astfel un flux incident mai mic asupra materialului peretelui. Pentru a proteja componentele expuse la plasma se introduc impurități de gaz: N_2, He, Ne în constituența combustibilului plasmei de fuziune. Azotul (N_2) reprezintă elementul cu impact cel mai mare asupra caracteristicii radiației (răcirea radiativă a plasmei în zona divertorului), îmbunătățirea confinării plasmei.

Pe lângă toate efectele pe care aceste impurități (N, He, Ar, Ne) le au asupra comportamentului plasmei, sau al interacțiunii cu diferitele materiale care sunt/se formează în interiorul incintei, actual se dorește să se demonstreze efectul asupra retenției de combustibil nuclear în structura materialelor PFC. O parte din studiile reprezentative în ceea ce privește retenția D în materiale se fac în instalații de implantare ionica prin expunerea la diferite fluențe cu valori setate a ionilor incidenți izotopi ai H-ului. Astfel de studii s-au făcut în ref. [41, 42]. Conform [41], straturile care au conținut diferit de N cresc retenția de D, acționează asemenea unor bariere împiedicând desorbția acestuia. Pe de altă parte, un proces important din cadrul procesului de retenție și anume codepunerea materialului erodat cu captură de D este neglijat în literatură care în anumite scenarii precum expunerea la temperaturi înalte, topirea și evaporarea W în cazul evenimentelor tranzientale ar putea să conducă la o retenție semnificativă de deuteriu.

În studiul de față s-au realizat straturi de tipul W+D+N. Scopul este de a simula redepunerea straturilor de W din interiorul tokamak-urilor, după o descărcare în care s-au folosit impurități de N. Experimentul vine ca o completare la studiile de referință în domeniu, reprezentative, realizate prin implantare ionică. Obiectivul final îl reprezintă evidențierea influenței pe care o are N asupra retenției D-ului în straturile de W depuse prin procese tip HiPIMS.

2.2.2 Metoda de depunere

Straturile au fost depuse pe diferite substraturi din Mo (12x15x1)mm și grafit (8x20x1)mm. Presiunea de lucru în regimul de depunere a fost de $3x10^{-3}$ torr. Descărcarea a fost inițiată într-o atmosferă inertă de Ar, la un debit constant de 5 sccm pentru toate depunerile realizate, iar deuteriul a fost introdus în raport al presiunilor parțiale de 6.3:1 Ar:D. Pe parcursul tuturor șarjelor realizate, debitele de Ar și D s-au menținut constante, iar debitul de N_2 a fost modificat între 0.5-3.0 sccm.

Elementele constitutive ale straturilor depuse precum și concentrațiile atomice relative au fost identificate/măsurate prin metoda GDOES. Rezultatele obținute sunt prezentate mai jos în Tabelul 5.

Tabelul 5. *Rezultate GDOES obținute în funcție de debitul N introdus.*[43]

Nr. Crt.	Debit N (sccm)	D (at.%)	N (at.%)	Grosime (μm)
WD	0	25	0	3.2
WN1	0.5	48	23	6.4
WN2	2.0	51	25	6.3
WN3	3.0	54	22	5.3

Perioada pulsului care se aplică pe ținta de W a fost de 5 μs, cu frecvență a descărcării HiPIMS de 7.1 kHz.

2.2.3 Rezultate experimentale

Caracterul morfologic a fost investigat prin intermediul unui microscop electronic cu baleaj (SEM). În Fig. 17 este prezentată o secțiune transversală SEM pentru proba WN3 unde se pot identifica două tipuri de zone marcate prin WN și W. Zona WN constă într-o structură foarte compactă și uniformă, în timp ce stratul intermediar de W, precursor al formării stratului WN are un caracter columnar. Se poate observa însă faptul că nu a fost posibilă o fracturare precisă, ceea ce indică caracterul casant care caracterizează atât W cât și diferiți compuși din sistemul $W_{1-x}N_x$. (materiale dure).[44]

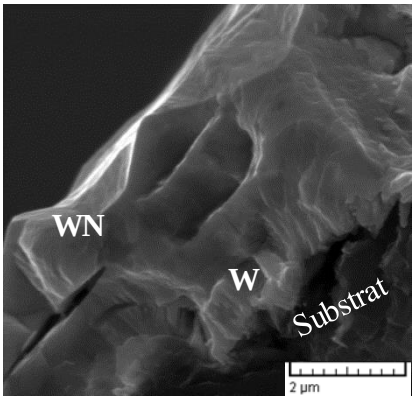


Fig.17. *Imagine SEM a secțiunii transversale WN3.*[43]

În Fig. 18 a) este prezentat profilul GDOES pentru stratul de referință WD în care s-au introdus doar gazele Ar și D cu debit identic cu cel al probelor WN1-3. În Fig. 18 b) se poate vedea profilul GDOES pentru proba WN1 în care s-a introdus suplimentar față de WD, un debit de N=0.5sccm. În cele 2 imagini se poate observa stratul intermediar de W, prin forma caracteristicii GDOES a wolframului care urcă spre o valoare maximă în apropierea substratului de Mo. Pentru proba WN1 grosimea este de 6.4 µm. De asemenea, în Fig. 18 b) se vede cum profilele specifice ale D-ului și N-ului sunt uniforme și prezente doar în stratul WN.

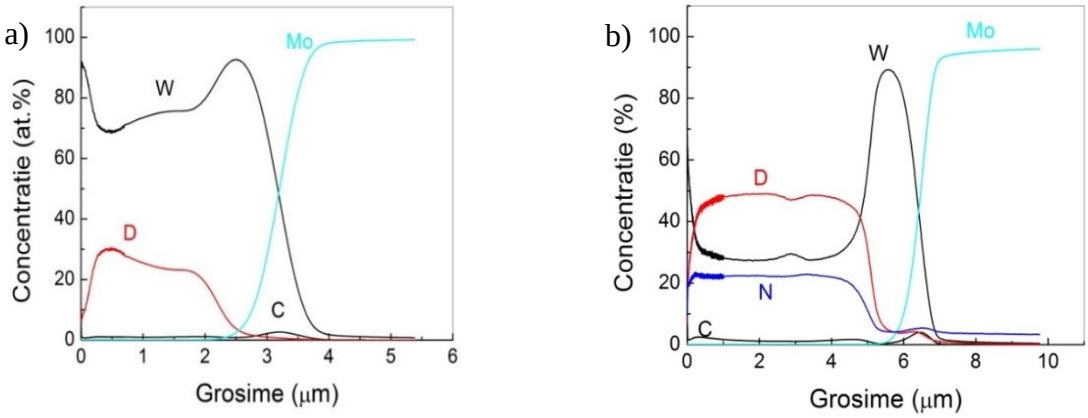


Fig.18. *Profilele GDOES în grosimea probelor WD-a) și WN1-b).*[43]

Pentru proba WD, rezultatele obținute în urma prelucrărilor datelor GDOES au arătat că pentru același debit introdus al deuteriului, retenția de D este mult mai scăzută decât în cazul probei WN1 în care s-a introdus un debit mic de N. În cazul probei WN1, conținutul măsurat de D a fost de aproximativ 48 at.% comparativ cu 25 at.% rezultat obținut pentru WD. Rezultatele GDOES pentru celelalte straturi pot fi regăsite în Tabelul 5.

Măsurătorile calitative de desorbție termică au fost realizate cu scopul de a identifica mecanismele de captură a D și N în straturile depuse. Spectrul TDS poate fi vizualizat în Fig.19.

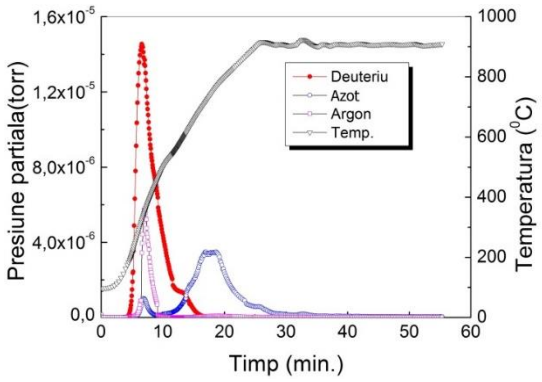


Fig. 19. *Spectrul TDS pentru D, N, Ar eliberate din WN2.*[43]

După cum se poate vedea în Fig.19 pentru proba WN2, D prezintă un singur peak de desorbţie la o temperatură de ~380^0 C. Această temperatură este reprezentativă pentru eliberarea D din W menţionată şi în [45] indicând capturarea atomilor de gaz în defectele, limite de grăunți. Pentru N, principalul peak de desorbţie apare la aproximativ 700^{o}C-830^{o}C, ceea ce indică formarea compuşilor din sistemul $W_{1-x}N_x$. [46]

În Fig. 20 a), prin XPS se pot vedea energiile de legătura corespondente nivelelor W_{4s-4f}, O_{1s}, C_{1s}, N_{1s}. În Fig. 20 b), spectrul de înaltă rezoluţie pentru nivelul N_{1s} permite evidențierea energiei de legătură şi extragerea de informaţii despre ceea ce s-a întâmplat cu azotul din structură. Conform [41], N legat în structură produce o deplasare a nivelului N1s către energii de legătură mai mici (397.0-397.9 eV) comparativ cu N-ul adsorbit cu energia de aprox. 400.0 eV. Variația în valorile raportate este atribuită formării diferitelor faze $W_{1-x}N_x$ sau aranjării locale a atomilor. Astfel, componenta N1 cu valoarea 397,8 eV corespunde azotului legat în W (formarea nitrurii) iar componenta N2 atribuită stării azotului N 1s [41, 46].

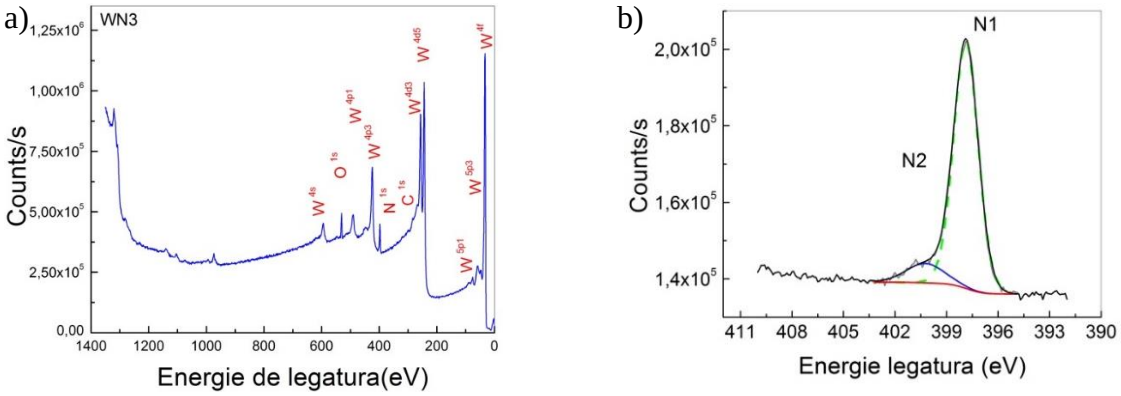


Fig.20. *Spectrul XPS pentru WN3: în a) spectrul elementelor constituente, şi b) spectrul de înaltă rezoluţie pentru nivelul N 1s.*[43]

În Fig. 21, difractograma de raze X pentru filmul WD prezintă o structură cubică policristalină a W-ului în fază α. Pe măsură ce se introduce N în depunere, se poate observa diminuarea informației structurale provenită din W pur și formarea fazelor din sistemul $W_{1-x}N_x$. Fazele corespunzătoare nitrurii sunt W_2N (ICDD 00-025-1257) și WN_2 [45].

Pentru filmele cu un conținut mare de N precum WN2 și WN3 se poate identifica cu ușurință prezența fazelor din sistemul W-N, pe când la WN1, se poate observa doar modificarea efectelor de talie W, fapt care indică modificarea constantei de rețea odată cu creșterea cantității de N.

În Fig. 22 este prezentată o difractogramă a probei cu cel mai mare conținut de D, respectiv N. La finalul tratamentului termic se poate observa dispariția fazelor de nitrură și prezența W pur, precum în cazul WD.

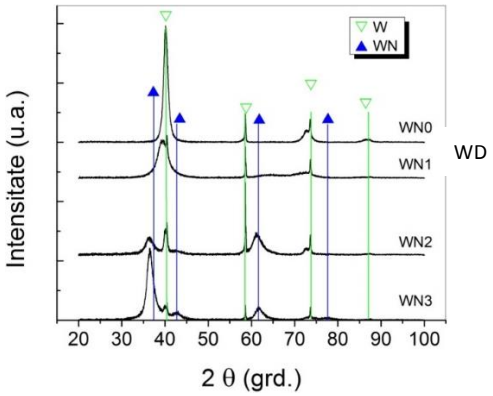


Fig. 21. *Difractograma de raze X pentru straturile depuse.*[77]

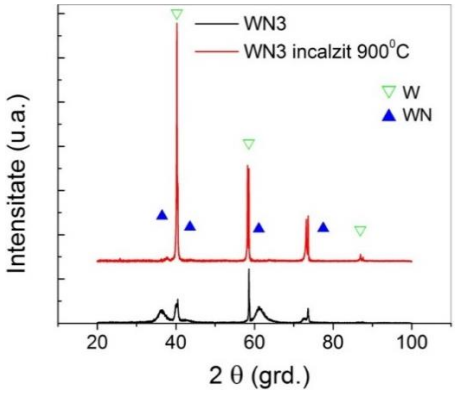


Fig. 22. *Difractograma de raze X pentru stratul WN3 înainte și după călire la 900°C timp de 30 minute.*[77]

2.2.4 Concluzii

Straturile realizate în atmosferă de Ar+D+N au arătat un conținut ridicat de D capturat în comparație cu stratul realizat în atmosferă de Ar+D pentru aceeași parametri de depunere utilizați. S-a remarcat faptul că există o creștere semnificativă a conținutului de D odată cu creșterea debitului de N introdus în momentul depunerilor. Deuteriul a fost analizat în profil prin tehnica GDOES în care s-a observat că este distribuit uniform în tot volumul stratului. Azotul este legat majoritar în compuși sub formă de nitruri, fracția cea mai mare de N care participă la formarea compusului fiind observată pentru stratul în care s-a folosit cel mai mic debit în timpul depunerii. Analiza XPS a demonstrat că fracția de N legat în faza de nitrură din structura cristalină a filmelor WND scade odată cu creșterea debitului de N utilizat în momentul depunerii. Din spectrele TDS, a rezultat că deuteriul este capturat pe sit-uri de energie joasă împreună cu Ar și N-ul, prezentând un singur peak concret la temperatura de

desorbție 380^{o}C. Pentru N, peak-ul semnificativ s-a observat între ~700^{o}C - 830^{o}C și corespunde posibilei descompunere a fazei de nitrură. Analiza XRD confirmă formarea fazelor din sistemul W-N, sub forma de W_2N și WN_2 odată cu creșterea debitului de N. După tratamentul termic la 900^{o}C, proba WN3 (cel mai mare debit folosit) suferă modificare structurală, faza de nitrură dispare, iar difractograma prezintă caracteristicile unui film de W pur.

2.3. Efectul conținutului de neon asupra retenţiei deuteriului în straturile de wolfram depuse prin tehnica HiPIMS

2.3.1 Introducere

Saltul către puteri mai mari ale plasmei de fuziune impune necesitatea introducerii impurităților gazoase (Ar, He, Ne, N) pentru a reduce fluxurile termice la nivelul divertorului. Pe lângă efectele benefice impuritățile pot complica problema retenției de combustibil nuclear prin introducerea unor noi mecanisme de captare a combustibilului nuclear în materiale și de asemenea în cazul gazelor active din punct de vedere chimic (N) se pot forma compuși cu proprietăți diferite față de cele ale suprafeței originale.

Modificările morfologice și modul în care impuritățile afectează sau favorizează retenția de combustibil nuclear la nivelul componentelor reactorului au dat naștere unor noi studii cu scopul de a înțelege procesul de retenție în amănunt. O reducere semnificativă în retenția deuteriului, raportată de autori în ref. [47-50], s-a obținut pentru expunerea la plasma de He cât și pentru iradierea concomitentă cu fluențe D/He. În cazul Ne, informațiile sunt mult mai restrânse, iar o primă lucrare în această direcție este în ref. [51] unde autorii au analizat efectele Ne asupra retenției de D în filme de W expuse la plasma Ne-D la energii joase, fluențe și fluxuri mari, cu rate Ne:D de 1:2, 1:1. Rezultatele obținute în [51] afirmă că în cazul preimplantării cu Ne, retenția deuteriului scade odată cu creșterea fluenței Ne, iar această variație este strict dependentă de temperatura la care a avut loc expunerea.

Caracteristicile benefice ale Ne în ceea ce privește retenția combustibilului nuclear, faptul că acesta este inert chimic, precum și proprietățile radiative avantajoase fac din acesta un candidat ideal pentru utilizarea sa în reactoarele de fuziune. Trebuie precizat că implantarea, iradierea cu anumite fluențe este total diferită de fabricarea reactivă în atmosfera Ar+Ne+D a acestor straturi cu conţinut de Ne și D. În studiul de mai jos s-a dorit obținerea filmelor cu W+Ne+D depuse la diverse concentrații de Ne, pentru investigarea efectului pe care Ne îl are asupra retenției de D.

2.3.2 Depunerea straturilor

Straturi de W au fost depuse utilizând tehnica de depunere HiPIMS în atmosferă reactivă de Ar+Ne+D. Filmele de W+Ne+D au fost depuse pe substraturi de C 12x15x1 mm, Ti 20x50x2 mm și Mo 12x15x1 mm. Parametrii de puls HiPIMS utilizați au fost T_{ON}=7 μs pentru perioada de aplicarea a pulsului, frecvența de repetare a pulsului 3 kHz, utilizând o tensiune negativă pe catodul din W în intervalul 750-890 V, în timp ce tensiunea de polarizare a substratului a fost de -100 V. Factorul de umplere a fost de 2,1% ceea ce indică situarea într-un regim HiPIMS corect. Depunerile au fost realizate la presiuni în intervalul 3 - 4,4 mTorr. Debitul D livrat de MFC a fost menținut constant la 20 sccm, iar debitele de Ne și Ar au fost variate conform Tabelului 6. Debitul de Ne a fost variat între 5-20 sccm.

Tabelul 6. *Parametrii de depunere pentru șarjele realizate.*

Șarja	***Presiune***	Q_{Ne}/Q_{Tot}	***Q Ar***	***Q Ne***	$-U_{MAG}$	
	(mTorr)	***(%)***	***(sccm)***	***(sccm)***	***(V)***	
EU2-77	*3,1*	*0*	*10*	*-*	*770*	*780*
EU2-78	*4,7*	*47*	*2*	*20*	*800*	*890*
EU2-79	*3,6*	*44*	*5*	*20*	*750*	*800*
EU2-80	*3,4*	*15*	*8*	*5*	*760*	*800*
EU2-81	*4,4*	*34*	*5*	*13*	*770*	*790*

2.3.3. Rezultate experimentale

Analiza GDOES a permis realizarea profilul în adâncime al deuteriului, și analiza distribuției atomilor în grosimea filmului. Înainte de măsurarea propriu-zisă, trebuie setată o metodă pentru GDOES care constă în selecția curentului și tensiunii, calibrarea și recalibrarea pe bază de probe etalon. Pentru probele analizate, s-a făcut o evaluare doar pentru D, deoarece pentru Ne nu există niciun standard de măsură, sau probe cu un conținut bine cunoscut. În spectrul GDOES în orice punct din grosimea filmului dacă se marchează printr-o linie verticală, orice intersecție cu profilul caracteristic al unui element constituent indică o valoare procentuală, iar suma acestor valori este normată la unitate (100%). Excluderea unui element precum Ne, induce erori de măsurare cantitative, și de aceea analiza GDOES trebuie privită ca o tehnică de evaluare mai mult calitativă în acest caz.

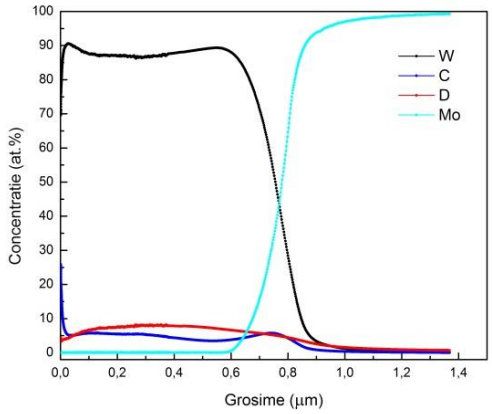
Rezultatele GDOES pot fi regasite mai jos în Tabelul 7 și Fig.23. Se poate observa profilul D-ului care este distribuit uniform în toate filmele. Procentele obținute în urma

analizelor diferă faţă de rezultatele cantitative obţinute prin TDS deoarece concentraţia totală este normată la unitate, ceea ce conduce la o supraestimare a concentraţiei de D din filme.

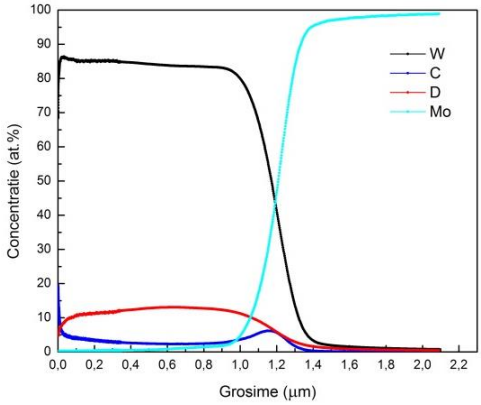
Tabelul 7. *Rezultate calitative GDOES.*

Șarja	*Grosime GDOES*	*Procent D% în strat*
EU2-77	*770 nm*	*8,18%*
EU2-78	*1,19 μm*	*12,47%*
EU2-79	*910 nm*	*13,97%*
EU2-80	*940 nm*	*9,77%*
EU2-81	*1,14 μm*	*12,97%*

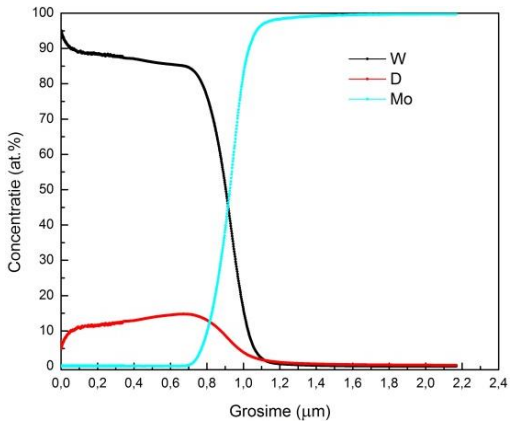
În urma analizei GDOES se poate vedea clar creșterea concetrației at.% D-ului față de valoarea de referință EU2-77 cu până la 6%. Această tendință de creștere a concentrației de D este observată și în rezultatele TDS



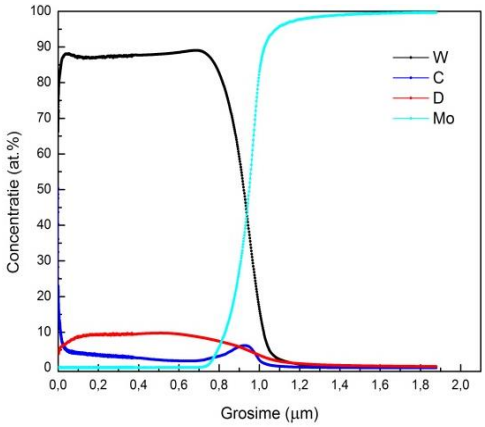
EU2-77



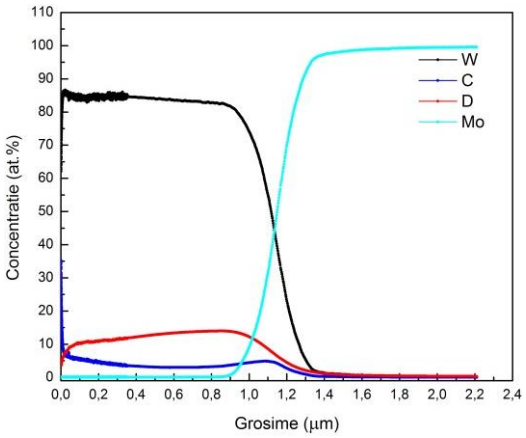
EU2-78



EU2-79



EU2-80



EU2-81

Fig.23. *Spectrele GDOES ale straturilor W+Ne+D.*

Fig.24 ilustreaza grafic desorbția deuteriului din eșantioanele investigate. Aceasta este prezentată comparativ cu referința de W-D pentru toate eșantioanele de tip W-Ne-D depuse la temperatura camerei și la flux diferit de Ne. Se observă un comportament de desorbție ”unitar” în aproape toate cazurile, evidențiat de prezența unui singur maxim de desorbție. Pentru majoritatea probelor se observă o eliberare a D în intervalul 500-800 K cu exceptia eșantionului de referință EU2-77 (500-700 K) și a eșantionului EU2-79 (500-770 K). Suplimentar față de caracteristicile menționate mai sus, eșantionul EU2-81 prezintă o eliberare a deuteriului la temperaturi înalte caracterizată în spectrul din Fig.24 de un umăr larg de desorbție în intervalul de temperaturi 850 – 1170 K. Pe lângă retenția în capcane de energie înaltă la o primă comparație cu literatura maximele de desorbție observate în acest studiu indică două tipuri de capcane din rețeaua cristalului de W care corespund capturării D în defecte intrinseci și limite de grăunte. În cazul utilizării Ne, scenariu investigat în această teza de doctorat, se observă o creștere masivă (Tabelul 8) cu aproape un ordin de mărime a retenției de deuteriu în filmele de W odată cu utilizarea Ne în comparație cu eșantionul de referință (EU2-77). De asemenea se observă o creștere a temperaturii maximului de desorbție odată cu creșterea fluxului de Ne introdus pe parcursul depunerii, ceea ce într-un scenariu real ar putea crea probleme pentru strategiile utilizate spre exemplu în ITER (încalzirea pereților reactorului până la 625 K) de scădere a retenției în pereți. Totodată în Fig. 24 se observă o lărgire masivă a maximelor de desorbție. Această lărgire ar putea fi cauzată de crearea defectelor și vacanțelor în straturile de W datorate în principal bombardamentului cu ioni de Ne pe durata procesului de depunere. Un aspect benefic este legat în principal de retenția la temperaturi mai mari de 800 K, aceasta fiind absentă în majoritatea cazurilor. Comparativ cu implantarea unde simetria structurii unui material țintă este afectată de bombardamentul cu

ioni (generarea de defecte, goluri), în co-depuneri avem un proces dinamic unde energia furnizată in-situ de ionii ajunşi pe substrat contribuie la ordonarea structurii şi reducerea defectelor de energie înaltă din straturile obţinute, aceasta supoziţie fiind întărită de imaginile SEM în secţiune unde se poate observa structura densă ale straturilor de W depuse în regim HiPIMS. În ceea ce priveşte retenţia totală de deuteriu şi neon calculată şi ilustrată în Tabelul 8 nu a fost observată o dependenţă clară a acestor cantităţi de fluxul de Ne utilizat în timpul depunerii, însa se poate observa atât din Fig. 24 cât şi din Tabelul 8 o creştere masivă a inventarului de deuteriu prin introducerea Ne. Deşi în literatură investigarea influenţei Ne asupra retentiei D este de un real interes, în sine retenţia neonului este complet neglijata deşi aceasta ar putea oferi informaţii referitoare la mecanismele de captare respectiv asupra temperaturilor de eliberare a acestuia. Spre deosebire de D, eliberararea Ne din filmele de W prezintă un comportament "texturat" evidenţiat de prezenţa multiplelor maxime de desorbţie. În principal Ne este eliberat din straturile co-depuse de W la temperaturi înalte ceea ce ar putea indica faptul că Ne este reţinut în mecanisme complet diferite de retenţie faţă de D. În cazul de faţă Ne ar putea fi reţinut interstiţial sau substitutiv (când Ne înlocuieşte un atom de W în structura cristalină) această ipoteză ar putea explica eliberarea Ne la temperaturi înalte. Deşi în Fig. 25 nu există o tendinţă clară de evoluţie a conţinutului de Ne în funcţie de raportul Q_{Ne}/Q_{Tot} utilizat în timpul depunerii se poate observa totuşi o dependenţă a poziţiei maximelor de eliberare în functie de acest parametru. Mai exact probele depuse la un raport Q_{Ne}/Q_{Tot} ridicat sunt caracterizate de o eliberare a Ne la temperaturi preponderent mai scăzute faţa de cele depuse la un raport mai scazut. Această observaţie ar putea să indice fie o ocupare graduală unor poziţii distincte în reţeaua cristalină a stratului fie o retenţie similară cu cea a He şi anume în "bule".

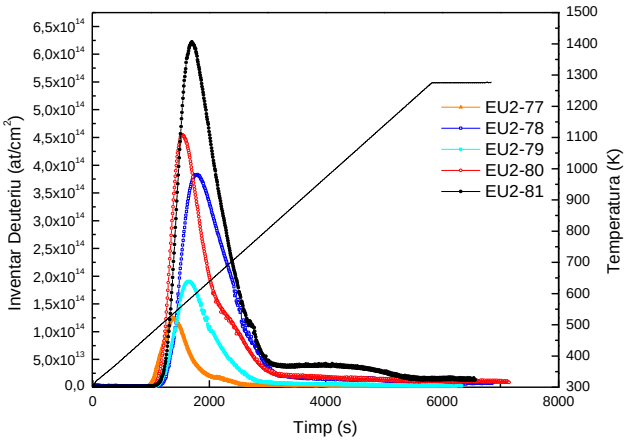


Fig.24. *Inventarul de D pentru probele W+Ne+D.*

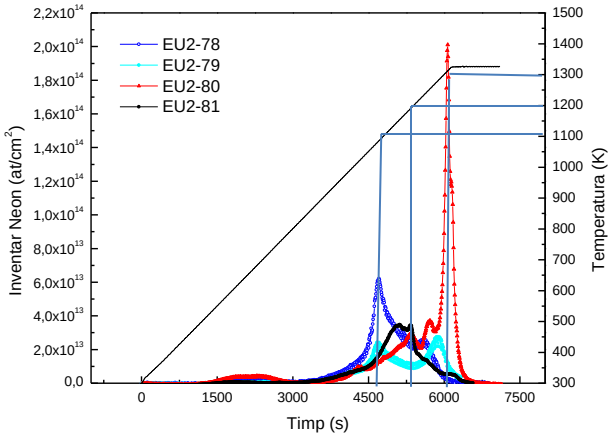


Fig.25. *Inventarul de Ne pentru probele W+Ne+D.*

Tabelul 8. *Rezultate TDS pentru retenția de D și Ne.*

#	***EU2-77***	***EU2-78****	***EU2-79***	***EU2-80***	***EU2-81***
D total desorbit (at/cm²)	$8.27*10^{16}$	$4.17*10^{17}$	$1.63*10^{17}$	$4.15*10^{17}$	$6.42*10^{17}$
Ne total desorbit (at/cm²)	*N/A*	$5.44*10^{16}$	$3.19*10^{16}$	$7.61*10^{16}$	$3.65*10^{16}$

Aceste experimente au demonstrat faptul că debitul de Ne inclus în timpul depunerilor crește retenția de D. Ne introdus în straturi, indiferent de debitul folosit în momentul depunerii are un caracter de saturație la un nivel de aproximativ $7.16x10^{16}$ at/cm^2 conform Fig. 26. În aceeași figură se poate vedea și evoluția retențiilor de D și Ne odată cu modificarea debitului masic de Ne.

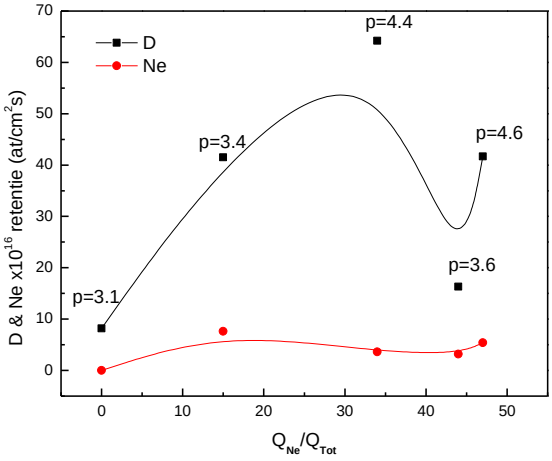


Fig.26. *Retențiile de Ne și D vs. procentul debitului de Ne introdus în timpul depunerilor.*

2.3.4. Concluzii

Au fost depuse cu succes 5 straturi de W în atmosferă reactivă de Ar+Ne+D la diferite debite de Ne utilizând tehnica de depunere HiPIMS.

Gradul de retenție a D și Ne în straturile de W depuse a fost obținut cantitativ prin măsurări TDS respectiv calitativ prin măsurări GDOES. Deși analiza GDOES nu a reprezentat o măsurare cantitativă precisă, această confirmă în acord cu măsurătorile TDS creșterea concetrației atomice a deuteriului față de valoarea de referință EU2-77 cu până la 6%, precum și o distribuție uniformă a atomilor de D în profilul de adâncime a probelor depuse.

Măsurătorile TDS au permis evaluarea și cuantificarea retenției de Ne și D precum și extragerea unor informații calitative legate de influența Ne asupra comportamentului de retenție și eliberarea a D din probele de W investigate. S-a observat un comportament de desorbție unitar pentru D, în aproape toate cazurile caracteristica fiind evidențiată de prezența unui singur maxim de desorbție. Mecanismele de retenție observate în acest studiu indică două tipuri de capcane din rețeaua cristalului de W care corespund capturării D în defecte intrinseci și limite de grăunte. În cazul utilizării Ne s-a observat o creștere masivă cu aproape un ordin de mărime a retenției de deuteriu în filmele de W în comparație cu eșantionul de referință (EU2-77). De asemenea se observă o creștere a temperaturii maximului de desorbție odată cu creșterea fluxului de Ne introdus pe parcursul depunerii. Suplimentar, s-a observat o lărgire masivă a maximelor de desorbție cauzată de crearea defectelor și vacanțelor în straturile de W datorate în principal bombardamentului cu ioni de Ne pe durata procesului de depunere.

Eliberararea Ne din filmele de W prezintă un comportament texturat evidențiat de prezența multiplelor maxime de desorbție. În principal Ne este eliberat din straturile co-depuse de W la temperaturi înalte ceea ce ar putea indica faptul că Ne este reținut în mecanisme complet diferite de retenție față de D. În cazul de față Ne ar putea fi reținut interstițial sau substitutiv.

S-a remarcat o dependență a poziției maximelor de eliberare în funcție de raportul Q_{Ne}/Q_{Tot} utilizat în timpul depunerii. Mai exact probele depuse la un raport Q_{Ne}/Q_{Tot} ridicat sunt caracterizate de o eliberare a Ne la temperaturi preponderent mai scăzute față de cele depuse la un raport mai scăzut. Această observație indică fie o ocupare graduală a unor stări de captură cu energii diferite fie o retenție în bule.

2.4. Substituirea beriliului cu aluminiul în experimentele de laborator - studiul comparativ al retenției deuteriului în cele două materiale.

2.4.1 Introducere

Din momentul în care Be și-a remarcat caracteristicile împreuna cu W în configurația ITER, s-a dorit ca aceste două materiale să fie analizate în orice mod posibil care simulează condițiile de expunere la plasma de fuziune.

Din cauza condițiilor de siguranță și atenției sporite pentru lucrul cu Be care prezintă o toxicitate crescută provocând otrăvirea prin inhalarea Be (berilioza), comunitatea științifică a fost nevoită să găsească un element surogat care să formeze aceiași compuși ca Be, dar să permită manipularea în studiile de laborator. Aluminiul (Al) este un candidat promițător care poate fi folosit în orice studiu de laborator pentru a înlocui Be. Al a fost depus prin numeroase tehnici, dar a fost analizat și din punct de vedere al capacității de retenție în instalațiile de implantare ionică tip PISCES-B. Proprietațile fizice reprezentative ale Al sunt similare cu Be din punct de vedere morfologic, însă mecanismele de retenție sunt total diferite.

O informație despre mecanismele de retenție a combustibilului în Be a fost dată de analizele recente prin iradiere cu fascicul ionic [52]. Spectrometria TDS prezintă de obicei două vârfuri la temperatura de 770 și 840 K corespunzătoare energiilor mari, atribuite siturilor de capcană induse de ioni și celor preexistente, care se saturează la o fluență de 10^{21} $D^{+}m^{-2}$. La o fluență mai mare, apar picuri suplimentare cu energie scăzută la temperaturi de 440 și 470 K, ceea ce duce la captarea D. Pentru expuneri la temperatura camerei și fluențe mai mari decât 10^{22} $D^{+}m^{-2}$ stările de suprasaturare domină inventarul general de hidrogen din Beriliu. La temperaturi de 500-600 K este observat un vârf suplimentar. Acest vârf este atribuit descompunerii deuterurii de beriliu, BeD_2 care se formează, fie în timpul expunerii probei sau în timpul rampei de temperatură TDS prin tranziția de la stările de supersaturare.

2.4.2 Fabricarea straturilor Be+D/Al+D prin bipolar-HiPIMS

Straturile de tip Be/D și Al/D au fost obținute prin depunere bipolar-HiPIMS. O reprezentare schematică a configurației experimentale utilizată pentru depunerea probelor de Be/D Al/D este prezentată în Fig. 27.

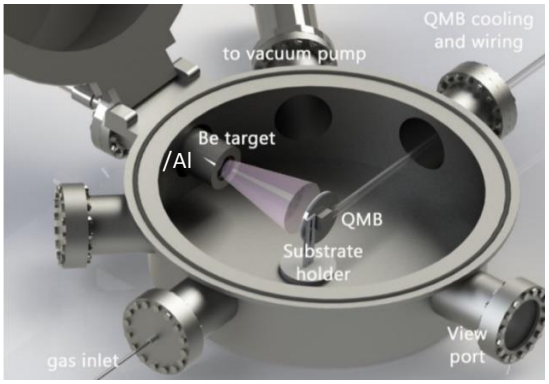


Fig. 27. *Reprezentarea schematică a configurației de depunere pentru probele de Be/D și Al/D.*

Aceasta tehnică a fost aleasă în detrimentul pulverizarii magnetron în regim DC, datorită dificultăților întampinate în faza premergatoare depunerilor în a obține energii ale ionilor relevante pentru ITER și în a controla în mod predictibil energia și fluxul de ioni pe substrat. Aplicarea pulsului pozitiv pe țintă imediat după pulsul negativ principal conduce la accelerarea către substraturi a speciilor ionice pulverizate cu energia corespunzătoare potențialului pozitiv aplicat pe țintă. Gradul mare de ionizare specific pulverizării în regim HiPIMS combinat cu o eficientă accelerare a ionilor prin aplicarea unui puls pozitiv îmbunătățește semnificativ gradul de implantare al gazelor nobile în filmele de beriliu și aluminiu datorită energiei suplimentare a ionilor.

Pentru depunerea straturilor au fost selectate trei energii distincte ale ionilor (50, 100 si 200 eV) în intervalul de interes pentru ITER (15 eV-300 eV). Pentru fiecare depunere s-a variat doar energia cinetică a ionilor incidenți prin aplicarea unui puls pozitiv (30 μs) imediat după cel negativ (7 μs). Au fost depuse 6 straturi, dintre care 3 tip Al+D si 3 de tipul Be+D în atmosferă mixtă de Ar+D. În regimul Bipolar pe țintă se aplică o tensiune inversă (polaritate pozitivă până în +200V) imediat după cea negativă (-900V), astfel este posibilă variația energiei cinetice atât pentru ionii metalici (țintă) cât și a ionilor de gaz care ajung la substrat prin amplitudinea pulsului pozitiv. Debitele de D:Ar 3:1(50sccm:17sccm) au fost menținute constante pe parcursul tuturor depunerilor.

2.4.3 Caracterizarea straturilor Be-D / Al-D

Analiza SEM, a permis caracterizarea morfologică a probelor Be/D și Al/D. Rezultatele care atestă depunerea conformă a straturilor pot fi regăsite în Fig.28. Pentru probele de Be, un caracter de formare al blisterelor se remarcă odată cu mărirea energiei. Pentru proba Be/D 200 eV se poate vedea fisura unui blister prezent pe suprafața filmului. Pentru filmele Al/D, morfologia nu este atât de animată, însă se poate identifica o schimbare

morfologică odată cu creșterea energiei ionilor prin modificarea structurală a granulației caracteristică Al-ului.

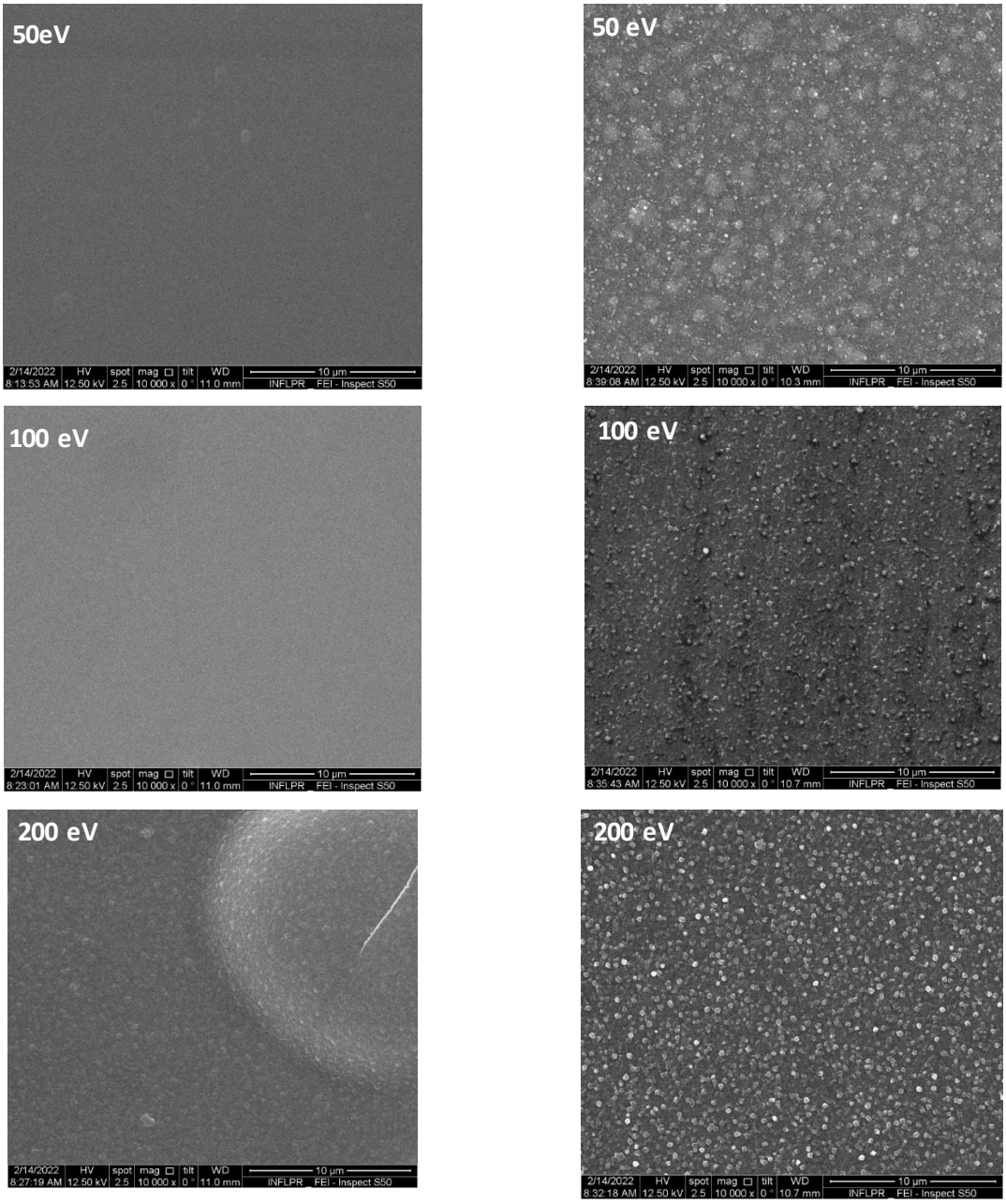


Fig.28. *SEM-Morfologia filmelor depuse prin BP-HiPIMS, în stânga- Be/D, iar dreapta - Al/D.*

Cuantificarea inventarului de D din straturi a fost realizată prin măsurători TDS. Fig. 29A-C ilustrează curbele de desorbție pentru HD (masă 3) și D_2 (masă 4) din straturile co-depuse de Be la diferite energii ale ionilor cu scopul evidențierii modurilor de captură a deuteriului desorbit din probele analizate. Se observă o eliberare a gazului din probă, în funcție de temperatura caracteristică de desorbție, preponderent dominată de deuteriu

molecular D_2. Rezultă astfel că în urma procesului de implantare a ionilor de deuteriu în straturile de Be acesta este reținut în capcane preponderent sub formă moleculară.

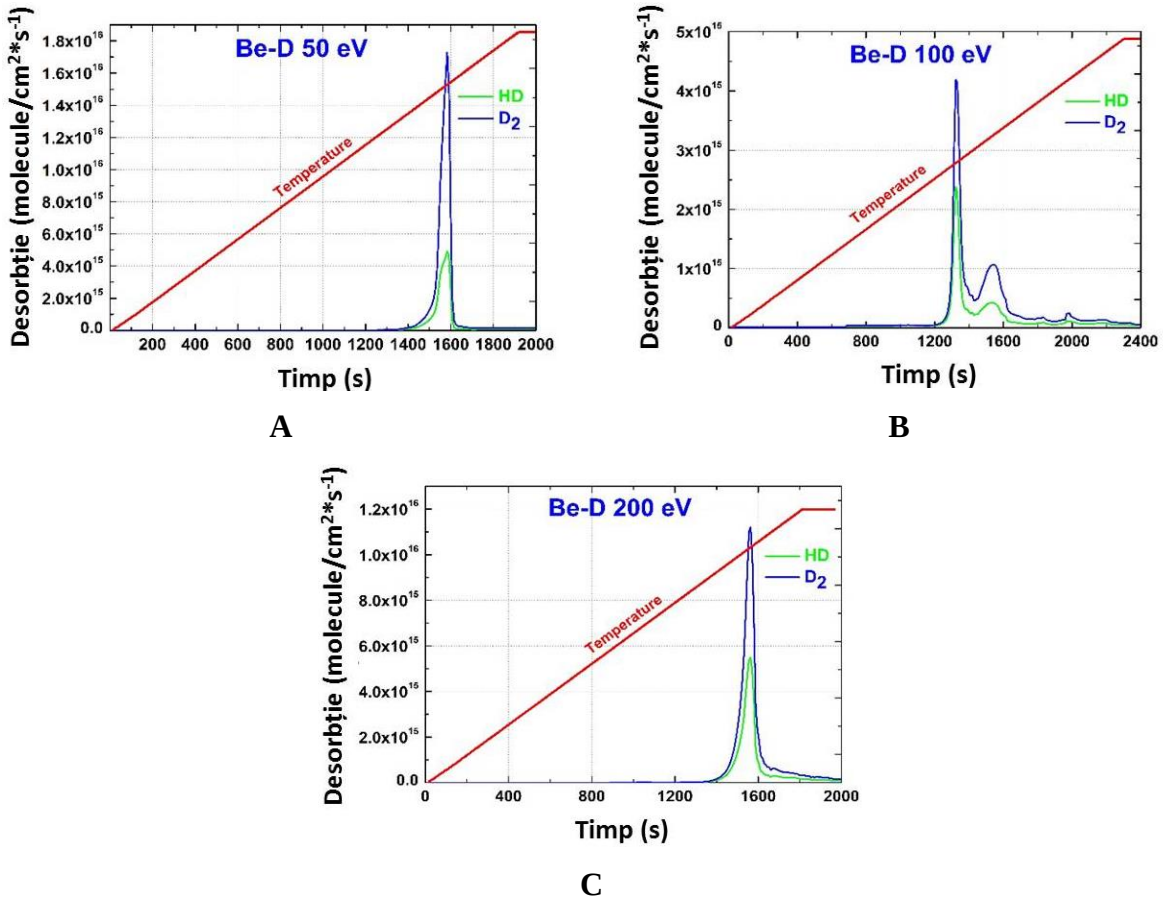
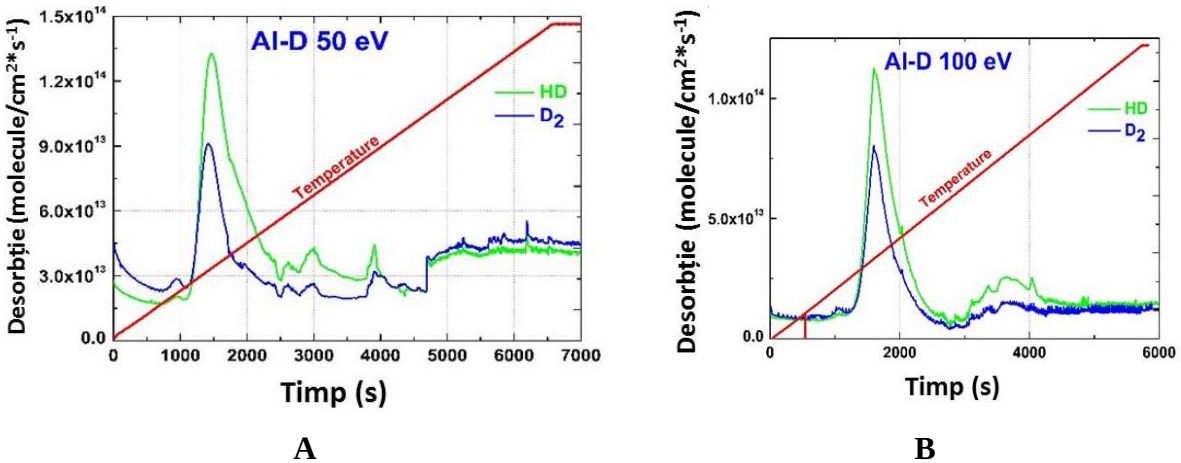
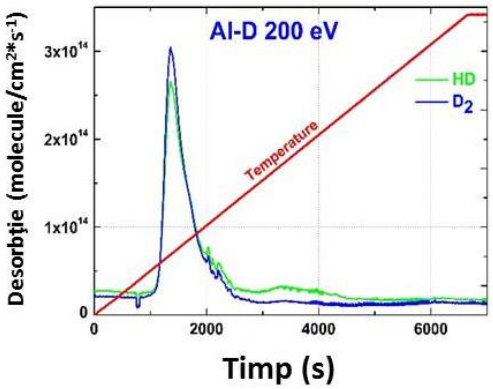


Fig. 29. *Spectrele TDS pentru Be-D 50, 100, 200 eV referitor la modurile de captură.*

În ceea ce privește eliberarea din straturile de Al Fig.30A-C se observă că principala formă de desorbție este HD (masă 3). Principala cauză a acestui comportament de desorbție ar putea fi reprezentată de retenția deuteriului în capcane interstițiale în formă atomică. Suplimentar, se identifică o creștere a ponderii de eliberare prin D_2 odată cu creșterea energiei ionilor din plasmă.





C

Fig.30. *Spectrele TDS pentru Al-D 50, 100, 200 eV referitor la modurile de captură.*

În figura 31 A-C este reprezentată desorbția totală de deuteriu din straturile de Be în funcție de temperatură. În Fig. 31 A se observă un maxim principal de desorbție la o temperatură de 530 K specific unei eliberări de ordinul 1 din sit-uri cu energie bine definită. Comparativ cu 31 A, în 31 B desorbția principală are loc în două etape componente, iar intervalele de desorbție sunt semnificativ mai largi. Prima componentă a desorbției, care este și dominantă, apare în intervalul 474-520 K cu un maxim de desorbție centrat pe temperatura de 500 K, fiind urmata de componenta de intensitate mai scăzută (520-545 K) cu un maxim principal la 530 K. Odată cu creșterea energiei ionilor la 200 eV se observă apariția unui peak de intensitate foarte scazută între 430-470 K cu maximul la 450 K. Astfel, principalul maxim de desorbție apare la 530 K similar cu figura 60 A, iar deuteriul este eliberat în intervalul 470 K-550 K, similar cu figura 60 B. Peak-urile observate la temperaturi scăzute 450 K respectiv 500 K au fost raportate în mai multe studii însă au fost discutate în principal de Markin et al. [53] și de Reinalt et al. [54]. În aceste studii eliberarea deuteriului în intervalul 450-500 K este asociată retenției în capcane energetic nefavorabile (suprasaturare). Având în vedere că apariția acestor peak-uri este în strânsă legatură cu creșterea energiei ionilor, este posibil ca odată cu aceasta să crească și fluxul de ioni pe substrat. Desorbția observată la 530 K a fost asociată în literatură de Baldwin et al.[55] eliberării deuteriului prin disocierea moleculei de deuterură de Be (BeD_2).

În ceea ce privește retenția totală de deuteriu, aceasta nu pare să prezinte o dependență legată de energia ionilor. În cazul de față probele depuse la energie de 100 eV prezintă o retenție mai scazută cu un factor 2 fața de cele depuse la 50 eV, acestea din urmă prezentând aproximativ aceeași retentie precum cele depuse la 200 eV.

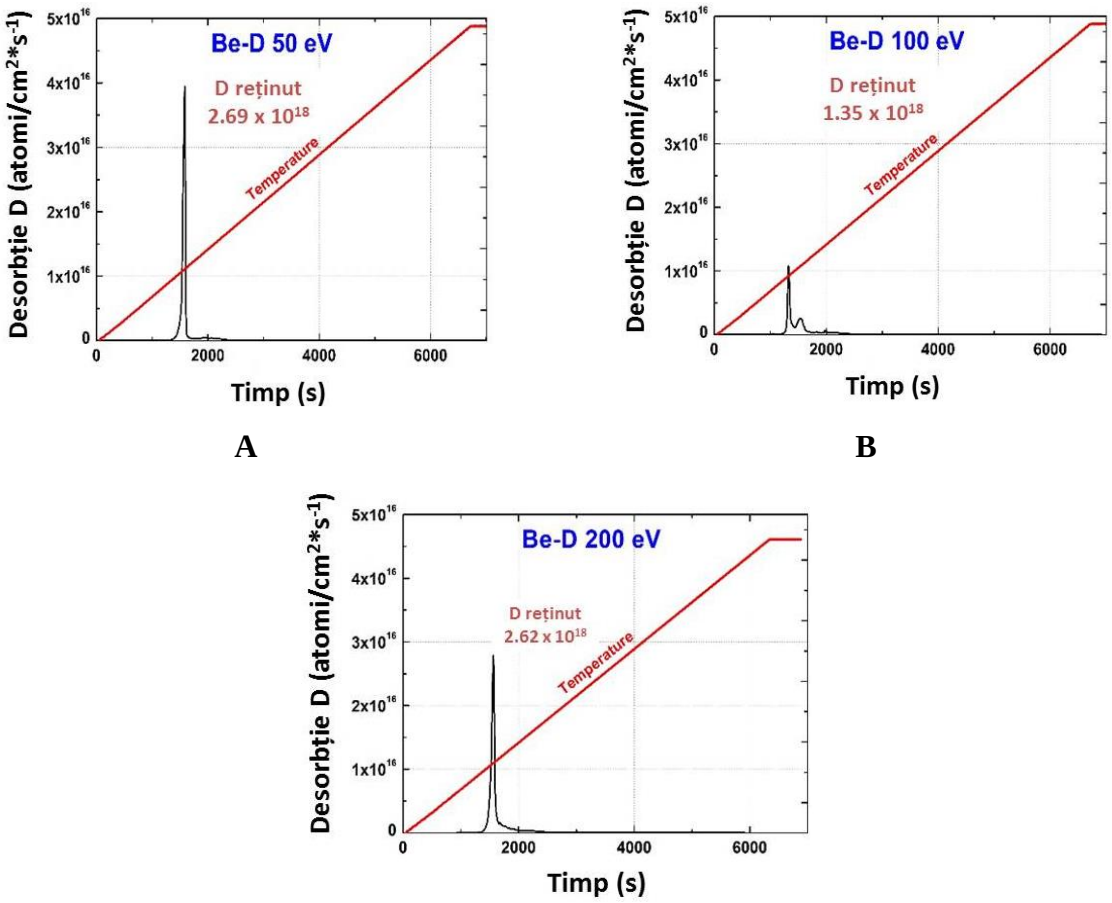


Fig.31. *Spectrele TDS pentru Be-D 50, 100, 200 eV referitor la inventarul de D.*

În figurile 32 A-C sunt prezentate spectrele de desorbție ale deuteriului din straturile depuse de aluminiu la diferite energii ale ionilor. Din curbele de desorbție al stratului de aluminiu depus la o energie de 50 eV se observă o eliberare texturată a deuteriului din proba evidențiată prin prezența multiplelor maxime de desorbție. Spectrele de desorbție din figurile 32 B,C prezintă un comportament similar de eliberare. Comparativ cu Fig. 32A acestea nu conțin o banda largă de desorbție în zona de temperaturi înalte (760 K- 940 K). Prezența capcanelor de energie înaltă ar putea fi dobândită odată cu creșterea energiei ionilor, dar considerând că acestea nu au fost observate pentru probele de Be, prezența lor ar putea fi datorată microstructurilor diferite ale probelor de Al față de cele de Be. Retenția totală de deuteriu în spectrele prezentate pentru probele Al+D arată o dependență similară cu cea observată pentru probele de Be+D având un minim la 100 eV.

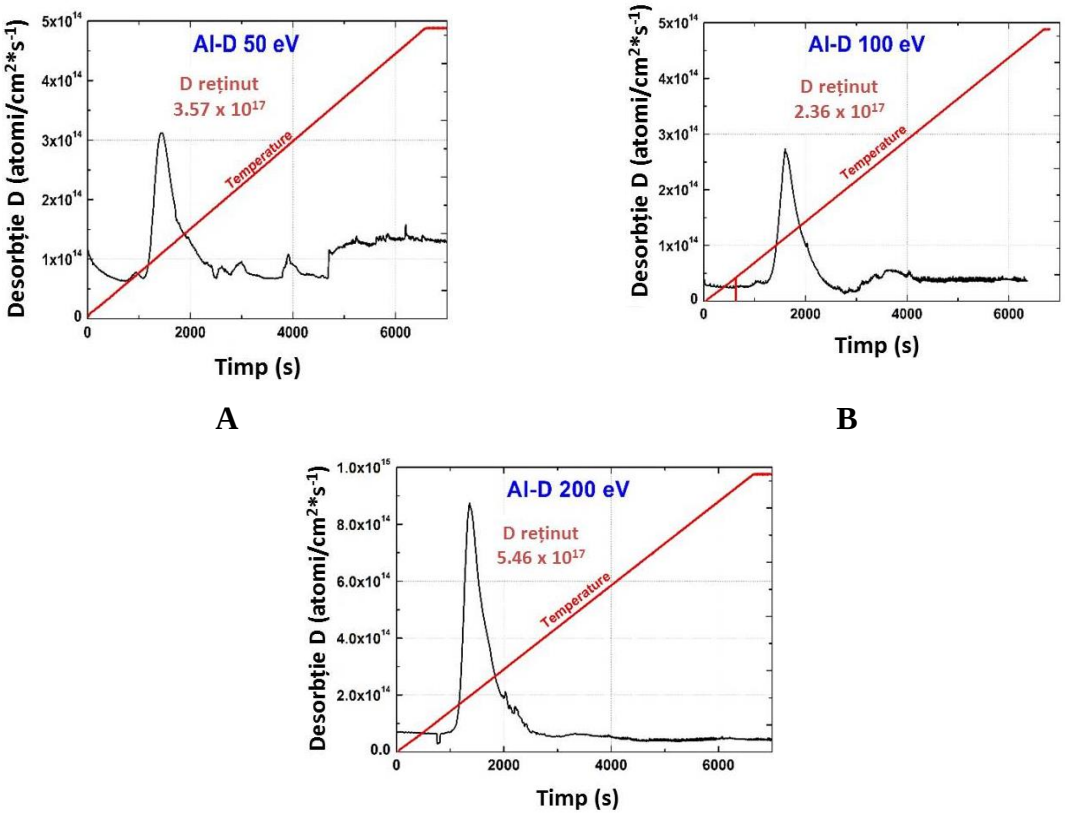
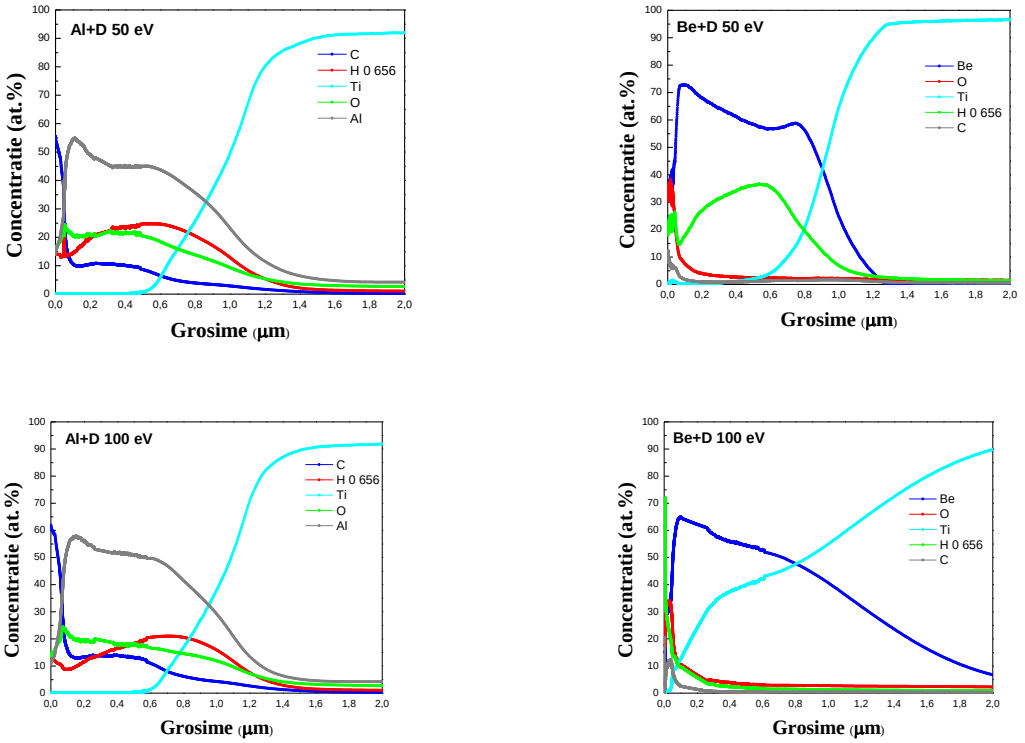


Fig.32. *Spectrele TDS pentru Al-D 50, 100, 200 eV referitor la inventarul de D.*

Rezultatele obținute din analiza chimică GDOES se pot vizualiza în Fig. 33 atât pentru Al+D cât și pentru Be+D.



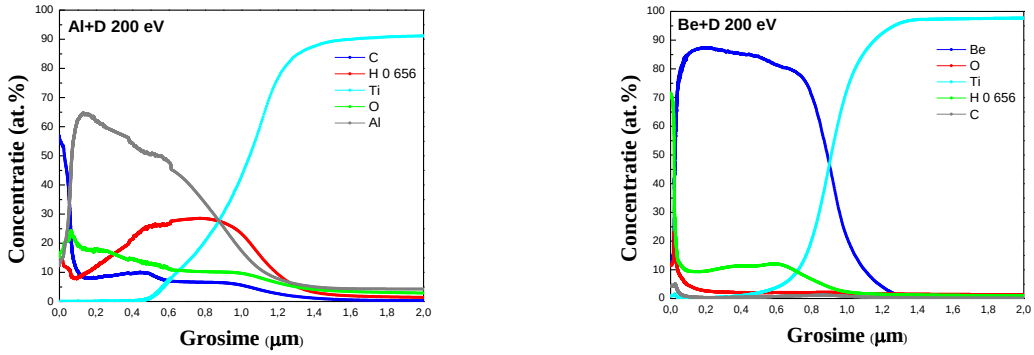


Fig. 33. *Profilele chimice GDOES în adâncimea probelor Al+D și Be+D.*

În Fig. 33 pentru Al+D 50 eV, 100 eV, 200 eV cantitatea procentuală atomică obținută pentru D marcat prin „H 0.656" a fost de ~ 25 at.%, ~ 21 at.%, ~ 28 at.%, în timp ce pentru lotul Be+D 50 eV, 100 eV, 200 eV s-au obținut valorile ~ 36 at.%, ~ 4 at.%, ~ 12 at.%. Valorile obținute indică în concordanță cu rezultatele TDS minime de concentrație corespunzătoare probelor depuse la energia ionilor de impact de 100 eV.

Caracterizările structurale au fost realizate prin difracție de raze X, iar difractogramele sunt ilustrate în Fig. 34. Toate filmele Be+D arată o cristalizare a Be în stare α. Ordinea structurală cea mai mare apare pentru filmul de la 100 eV, film care prezintă la o primă estimare cantitativă cel mai mic conținut de D. Acest lucru indică faptul că deuteriul este prins în filme și are consecințe structurale prin modificarea taliei peak-urilor și implicit a lungimii de coerență cristalină.

Pentru filmele de Al+D, se remarcă peak-uri corespunzătoare *Al cubic. Rezultatele din Tabelul 9. Se poate observa că pentru probele depuse la 100 eV s-a obținut cea mai mare valoare a limitei de grăunte ceea ce conduce la concluzia că aceste probe au cristalite foarte structurate, iar cantitatea de D este legată preponderent la limitele de grăunte, iar în acest fel odată cu creșterea suprafeței cristalitelor scade cantitatea de D prezentă în strat.

Tabelul 9. *Valorile limitei de grăunte calculate pentru straturile Al/D și Be/D.*

Limită grăunte (nm)	*50 eV*	*100 eV*	*200 eV*
Be/D	*28,32*	*60,34*	*46,68*
Al/D	*13,55*	*16,13*	*14,67*

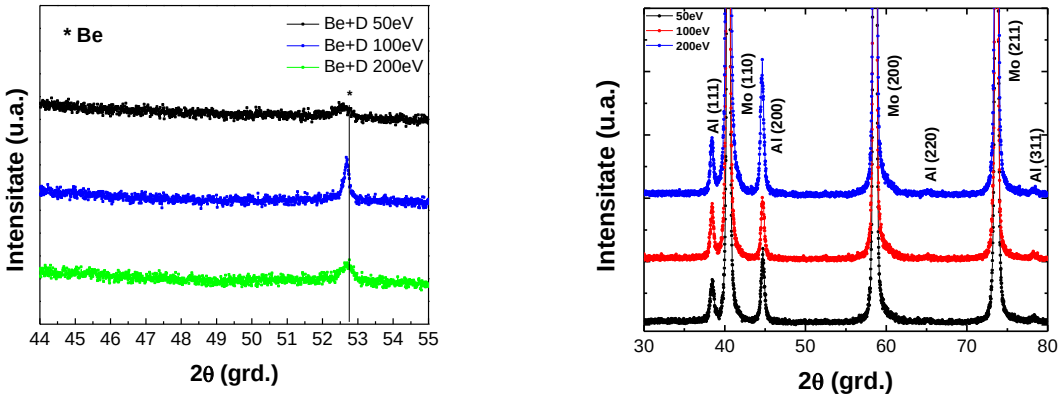


Fig. 34. *Difractogramele filmelor Be+D și Al+D depuse.*

2.4.4. Concluzii

Au fost depuse cu succes 6 straturi prin tehnica BP-HiPIMS, dintre care 3 tip Al+D și 3 de tipul Be+D în atmosferă mixtă de Ar+D. Au fost selectate trei energii distincte ale ionilor, iar pentru fiecare depunere a fost modificată doar energia cinetică a ionilor incidenți prin aplicarea unui puls pozitiv (30 μs) imediat după cel negativ (7 μs). Grosimea straturilor depuse a fost de 1 μm.

În caracterizarea straturilor Be-D / Al-D s-a confirmat prin analiza morfologică SEM faptul că morfologia straturilor suferă schimbări odată cu mărirea energiei ionilor incidenți. Pentru probele de Be, s-a observat formarea blisterelor care devin mult mai evidente odată cu mărirea energiei, în timp ce pentru filmele Al/D se poate remarca o schimbare a granulației caracteristică Al-ului.

Măsurătorile de spectrometrie de desorbție termică (TDS) a permis cuantificarea inventarului acestuia în straturi. Pentru straturile co-depuse de Be la diferite energii ale ionilor s-au trasat curbele de desorbție pentru HD și D_2 unde s-a observat că desorbția gazului din probe domină preponderent în componenta deuteriu molecular D_2. În ceea ce privește desorbția totală de deuteriu din straturile de Be în funcție de temperatură, aceasta corespunde eliberării de ordinul 1 din sit-uri cu energie bine definită.

Retenția de deuteriu în straturile de beriliu este guvernată de capcane cu energii bine definite, difuzia și solubilitatea ionilor de H în Be fiind scăzută. Eliberarea deuteriului în intervalul 450-500 K este asociată retenției în pe stări de suprasaturare. Din punct de vedere cantitativ, probele depuse la energie de 100 eV prezintă o retenție $D=1.35x10^{18}$ at/cm^2 mai scazută cu un factor 2 fața de cele depuse la 50 eV, acestea din urmă prezentând aproximativ aceeași retenție $D\sim 2.69x10^{18}$ at/cm^2 precum cele depuse la 200 eV.

Caracteristica desorbției din straturile de Al devine HD (masă 3) provenită din retenția D-ului în capcane interstițiale sub formă atomică. Odată cu creșterea energiei ionilor din plasmă s-a observat o creștere a ponderii de eliberare prin D_2. Retenția totală de deuteriu în spectrele prezentate prezintă o dependență similară cu cea observată pentru probele de Be având un minim la 100 eV. Retenția totală de deuteriu în spectrele prezentate pentru Al+D relevă o dependență similară din punct de vedere al mecanismului de captare cu cea observată pentru probele de Be+D având un minim la 100 eV. Din punct de vedere cantitativ, inventarul pentru probele Al+D 50 eV, 100eV, 200eV este mai mic decat cel pentru probele Be+D de 7.53, 5.72, respectiv 4.79 ori. La acest aspect, se poate afirma că există o micşorare a inventarului de D cuprins în filmele de Al+D invers proporţional cu creşterea energiei.

În urma analizei GDOES, valorile obținute au demonstrat că în concordanță cu rezultatele TDS, minimele de concentrație sunt obținute pentru probele depuse la energia ionilor de impact de 100 eV.

Prin intermediul difractogramelor de raze X s-a demonstrat că pentru filmele Be+D structura constă într-o fază corespunzătoare Be în stare α. Acest lucru indică faptul că D-ul este prins în filme și are consecințe structurale prin modificarea taliei peak-urilor și implicit a lungimii de coerență cristalină. Pentru filmele de Al+D, se remarcă peak-uri corespunzătoare Al cubic. Pentru probele depuse la 100 eV s-a obținut cea mai mare valoare a limitei de grăunte ceea ce conduce la concluzia că deuteriul este legată preponderent la limitele de grăunte, iar în acest fel odată cu creșterea suprafeței cristalitelor scade cantitatea de D prezentă în strat.

III. Concluzii generale

Studiile din această lucrare sunt bazate pe simularea și caracterizarea retenției de combustibil nuclear în componentele expuse la plasma de fuziune. Eroziunea primului perete din Be, împreună cu transportul speciilor erodate, redepunerea în altă zonă din interiorul incintei, provoacă codepuneri cu captură de combustibil nuclear (D,T). Deoarece retenția de izotopi ai H este aproximativ identică în straturile de W, în cazul acestor studii, retenția de tritiu (element radioactiv) a fost simulată prin retenția deuteriului. Pe lângă simularea retenției izotopilor de H, teza de față abordează o altă temă controversată în domeniul fuziunii - „seeding-ul de impurități” precum și influența acestuia asupra procesului de retenție a deuteriului în straturi metalice de W. Nu în ultimul rând, în experimentele de laborator

utilizarea Al ca element surogat pentru componenta Be a permis un studiu comparativ al retenției D în Be și Al.

Filmele produse și analizate în această teză au fost realizate prin tehnicile de depunere CMSII, HiPIMS, BP-HiPIMS prin varierea unor parametrii de depunere precum debitele de gaz din timpul depunerii, durata timpului de puls, frecvență, presiune.

Experimentele s-au bazat în primă fază pe influența impurităților de N_2 asupra componentelor de W expuse la plasmă reprezentată de formarea chimică a compușilor $W_{1-x}N_x$. Astfel din primele 2 studii intitulate similar *„Efectul conținutului de azot asupra proprietăților fizice și mecanice ale straturilor de wolfram depuse prin tehnica CMSII/HiPIMS”* se pot extrage informații prețioase cu privire la modificarea parametrilor fizici, chimici, structurali sub interacțiunea azotului. Cele două subcapitole conțin tehnici diferite prin care a fost posibilă depunerea straturilor cu incluziuni $W_{1-x}N_x$, deoarece metoda optimă (HiPIMS) aleasă trebuia să permită în continuare realizarea straturilor de W din cadrul tezei cu diferite retenții. Din cele două studii rezultă că proprietățile straturilor sunt îmbunătățite prin depunerea în HiPIMS.

În următorul studiu intitulat *„Efectul conținutului de azot asupra retenției de deuteriu în straturile de wolfram depuse prin tehnica HiPIMS”* experimentul s-a bazat pe simularea redepunerii din reactorul de fuziune a straturilor care captează combustibil nuclear sub acțiunea impurităților de N_2. Straturile realizate prin adiția azotului au arătat un conținut ridicat de deuteriu capturat pentru aceeași parametrii de depunere utilizați observându-se o creștere semnificativă a conținutului de D odată cu creșterea debitului de N introdus în momentul depunerilor.

În subcapitolul cu numele *„Efectul conținutului de neon asupra retenției deuteriului în straturile de wolfram depuse prin tehnica HiPIMS”* au fost depuse 5 straturi de W în atmosferă reactivă de Ar+Ne+D la diferite debite de Ne utilizând pulsuri HiPIMS, pentru a urmări influența Ne asupra retenției de D.

În ultimul studiu cu privire la comparația retenției deuteriului în straturile Be și Al obținute prin BP-HiPIMS s-au depus 3 straturi Al+D și 3 de tipul Be+D în atmosferă mixtă de Ar+D, unde s-a variat energia ionilor incidenți 50, 100 și 200 eV cu scopul de a investiga influența pulsului pozitiv asupra retenției de D atât în Be cât și în Al. De asemenea s-a urmărit comparația modurilor de captură a D în cele două materiale și s-a estimat cantitativ inventarul de D pentru a testa eligibilitatea aluminiului ca element înlocuitor pentru beriliu.

IV. Listă contribuții personale

Nr.	Lucrări publicate în reviste științifice internaționale	IF	AIS
1	E. Grigore, **F. Baiasu**, M. Gherendi, M. Firdaouss, C. Hernandez, A. Weckmann, P. Petersson, A. Hakola, *"The influence of N on the D retention within W coatings for fusion applications"*, Fusion Engineering and Design, no. 146, 1959-1962 (2019).	1,692	0,266
2	M. Lungu, I. Porosnicu, P. Dinca, A. Velea**, F. Baiasu**, B. Butoi, O.G. Pompilian, C. Staicu, A.C. Parau, C. Porosnicu, C. Lungu, I. Tiseanu, *"Structural, Compositional, and Mechanical Characterization of $W_xCr_yFe_{1-x-y}$ Layers Relevant to Nuclear Fusion, Obtained with TVA Technology"*, Materials 2019, 12, 4072;	3,057	0,543
3	**F. Baiasu**, M. Gherendi, "*Effect of nitrogen content on physical and mechanical properties of tungsten films deposited by combined magnetron sputtering and ion implantation",* Romanian Reports in Physics 72, 404 (2020)	1,785	0,268
4	I. Porosnicu, C. Colbea, **F. Baiasu**, M. Lungu, M. C. Istrate, D. Avram, C. Tiseanu, *"A sensitive near infrared to near-infrared luminescence nanothermometer based on triple doped Ln -Y_2O_3"*, Methods Appl. Fluoresc. 8, 035005, (2020).	3,009	0,724
5	M. Lungu, C. Staicu, **F. Baiasu**, A. Marin, B. Butoi, D. Cristea, O.-G. Pompilian, C. Locovei, C. Porosnicu, *"Deposition, Morphological, and Mechanical Evaluation of W and Be-Al2O3 and Er2O3 Co-sputtered Films in Comparison with Pure Oxides"*, Coatings 11, 1430, (2021).	3,236	0,41
6	V. Dwivedi, M. Veis, A. M. Roldán, E. Grigore, **F. Baiasu**, I. B. Radovic, Z. Siketic, P. Veis, *"CF-LIBS study of pure Ta, and WTa + D coating as fusion-relevant materials: a step towards future in situ compositional quantification at atmospheric pressure"*, Eur. Phys. J. Plus, 136:1177, (2021).	3,758	0,544
7	C. Ruset, E. Grigore, M. Mayer, **F. Baiasu**, C. Porosnicu, S. Krat, A. Widdowson. J. Likonen, M. Analytis, R. Meihsner, JET contributors, *" Deuterium and beryllium depth profiles into the W-coated JET divertor tiles after ITER-like wall campaigns"*, Nuclear Materials and Energy 30 (2022) 101151	3,037	0,799
8	P. Dinca, C. Staicu, C. Porosnicu, B. Butoi, O.G.Pompilian, A. M. Banici, **F. Baiasu**, I. Burducea, C. P. Lungu, *"Deuterium Retention in Mixed Layers with Application in Fusion Technology"*, Coatings 2022, 12, 951.	3,236	0,41
9	M. Lungu, D. Cristea, **F. Baiasu**, C. Staicu, A. Marin, O. G. Pompilian, B. Butoi, C. Locovei, and C. Porosnicu , *"Surface, Structural, and Mechanical Properties Enhancement of Cr_2O_3 and SiO_2 Co-Deposited Coatings with W or Be"*, Nanomaterials 2022, 12, 2870.	5,719	0,737
	Total	**28,529**	**4,701**

Participări conferințe

1. *Prezentare orală*: C. Ruset, E. Grigore, **F. Baiasu**, M. Gherendi, M. Mocanu, G. Matthews, S. Vorbrugg, M. Mayer, M. Firdaouss, C. P. Dhard, R. Nguen, H-J. Ahn *"W coating of carbon tiles for the first wall in nuclear fusion devices JET, ASDEX Upgrade, WEST, DIII-D, KSTAR and W7-X"",* 20th International Conference on Plasma Physics and Applications, 14^{th} – 16^{th} June, O12, 2023, Iassy, Romania.
2. *Poster*: **F. Baiasu**, P. Dinca, B. Butoi, C. Staicu, C. Lungu, C. Porosnicu, E. Grigore, M. Gherendi, M. Mocanu, C. Ruset, *"Comparison between D retention in Al and Be deposited by BP-HiPIMS"*, 20th International Conference on Plasma Physics and Applications, 14^{th} – 16^{th} June, P3-1, 2023, Iassy, Romania.
3. *Poster:* **F. Baiasu**, M. Gherendi, E. Grigore, *"Effect of nitrogen content on physical and mechanical properties of tungsten films deposited by CMSII"*, 18th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA PHYSICS AND APPLICATIONS (CPPA 2019), 20th – 22nd June 2019, Iassy, Romania, P3-08
4. *Poster:* Lungu, M.; Staicu, C.; Pompilian, O.-G.; Butoi, B.; **Baiasu, F**.; Cristea, D.; Porosnicu,C.; *"RF Magnetron Sputtering Co-deposition and Characterization of Hydrogen Permeation Barrier Oxides in Tungsten & Beryllium Metallic Reinforced Matrix Composites",* 19th International Conference on Plasma Physics and Applications, August 31 – September 3, 31.08.2021-03.09.2021, Magurele, Romania, P3-11, ISSN 2344-048.
5. *Poster:* Lungu, M.; Staicu, C.; Pompilian O. G.; Butoi B.; Marin A.; **Baiasu F**.; Cristea D. and Porosnicu C. *„Micro characterization of Hydrogen Permeation Barriers Deposited with Thermionic Vacuum Arc and RF Magnetron Sputtering"*, European Materials Research Society (EMRS), Fall Meeting, 20^{th}-23^{rd} September 2021, M.P2.3.
6. *Poster:* Dwivedi, V.; Veis, M.; Roldán, A.M.; Grigore, E.; **Baiasu, F.**; Veis, P.; *"LIBS investigation of Tungsten-Tantalum (W-Ta) coatings for future fusion applications using different pulsed laser excitation",* 18th International Conference on PFMC for Fusion Applications, 17^{th}-21^{th} May, 2021, ID337, Virtual Conference, 2021.
7. *Poster:* Dwivedi, V.; Veis, M.; Roldán, A.M.; Grigore, E.; **Baiasu, F.**; Veis, P.; *"CF-LIBS study for main elements and retained fuel quantification in W-based coatings"*, 20 International conference on fusion reactor materials (ICFRM-20), 24-29 October, 2021, Granada, Spain, Virtual Conference, 2021.
8. *Poster:* **F. Baiasu**, M. Gherendi, E. Grigore *„W-N coatings obtained by High Power Impulse Magnetron Sputtering technique"* International Conference on Laser, Plasma and Radiation - Science and Technology, June 7-10, 2022, Bucharest, Romania, P4.02.
9. *Poster:* B. Bita; **F. Baiasu**; C.E.A. Grigorescu; S. Iordache; A. Groza; *„Graphene multilayers produced by magnetron sputtering technique",* European Materials Research Society (EMRS), 2022 Spring Meeting, A.P1.13.
10. *Poster:* M. Lungu; **F. Baiasu**; D. Cristea; C.Staicu; A.Marin; O.G.Pompilian; B.Butoi; C.Locovei, C.Porosnicu, *„Surface, structural and mechanical property changes of Oxides in Tungsten & Beryllium Metallic Reinforced Matrix Composites",* 20th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science (IBWAP) 12-15 July 2022 Constanta, Romania.

V. Bibliografie

1. International Atomic Energy Agency, M. KIKUCHI, K. LACKNERMINH Q.TRAN, *Fusion Physics*, Vienna, 2012, ISBN 978–92–0–130410–0.
2. https://ourworldindata.org/grapher/electricity-demand
3. European Fusion Department Agency, *Introduction in Nuclear Fusion*, Joint European Torus, UK Atomic Energy Authority (2006).
4. Marek Rubel, *Fusion neutrons: Tritium breeding and impact on wall materials and components of diagnostic systems*, Journal of Fusion Energy(2019) 38:315-329.
5. G. Vlăducă, *Elemente de Fizică Nucleară Partea a II-a*, Universitatea din Bucureşti, Bucureşti, 1990;
6. Raad H Majeed, Osamah N Oudah, *Reaching to a featured formula to deduce the energy of the heaviest particles producing from the controlled thermonuclear fusion reactions*, Journal of Physics Conference Series 1003(1):012076, 2018;
7. A. Lahtinen, J. Likonen, S. Koivuranta, A. Hakola, K. Heinola , C.F. Ayres, A. Baron-Wiechec, J.P. Coad, A. Widdowson, J. Räisänen, JET Contributors, *Deuterium retention in the divertor tiles of JET ITER-Like wall*, Nuclear Materials and Energy 12, 655 (2017);
8. M. Rubel, P. Wienhold, and D. Hildebrandt, *Fuel accumulation in co-deposited layers on plasma facing components*, Journal of Nuclear Materials, vol. 290-293, pp. 473-477, 2001;
9. R. Doerner, *The implications of mixed-material plasma-facing surfaces in ITER*,Journal of Nuclear Materials, vol. 363-365, pp. 32-40, 2007;
10. *https://www.iter.org/album/Media/7%20-%20Technical*
11. *https://www.iter.org/mach/Divertor*
12. R. Mitteau, P. Stangeby, C. Lowry, and M. Merola, Heat loads and shape design of the ITER first wall," Fusion Engineering and Design, vol. 85, no. 10|12, pp. 2049-2053, 2010;
13. S.K. Combs, S.J. Meitner, L.R. Baylor, J.B. O. Caughman, N. Commaux, D.T. Fehling, C.R. Foust, T.C. Jernigan, J.M. McGill, P.B. Parks, and D.A. Rasmussen, *Alternative Techniques for Injecting Massive Quantities of Gas for Plasma-Disruption Mitigation*, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 38, NO. 3, p.400-405, MARCH 2010;
14. M. Komm , I. Khodunov , J. Cavalier, et. al and EUROfusion MST1 team, *Divertor impurity seeding experiments at the COMPASS tokamak*, Nucl. Fusion [in press], 2019;
15. E. Grigore, M. Gherendi, F.Baiasu, M. Firdaouss, C. Hernandez, A. Weckmann, P. Petersson, A. Hakola, "*The influence of N on the D retention within W coatings for fusion applications*", Fusion Engineering and Design, no. 146, 1959-1962, 2019;
16. M. Ishida, H.T. Lee, Y. Ueda, *The influence of neon or argon impurities on deuterium permeation in tungsten*, Journal of Nuclear Materials 463,1062–1065, 2015;
17. J.W. Davis, V. Barabash, A. Makhankov, L. Plochl, K. Slattery, *Assessment of tungsten for use in the ITER plasma facing components*, Journal of Nuclear Materials 258 (1998) 308;
18. L. Qiao, H.W. Zhang, J. Xu, L.Q. Chai, M. Hu, P. Wang, *Deuterium retention and release behaviours of tungsten and deuterium co-deposited layers*, Journal of Nuclear Materials 502 (2018) 247-254;
19. G. De Temmerman, R.P. Doerner, *Deuterium retention and release in tungsten co-deposited layers*, Journal of Nuclear Materials 389 (2009) 479–483;
20. A.A. Haasz, M. Poon, J.W. Davis, *The effect of ion damage on deuterium trapping in tungsten*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 266–269, 2 March 1999, Pages 520-525;
21. C. Ruset, E. Grigore, C. Luculescu, I. Tiseanu, J. Likonen, M. Mayer, M. Rubel, G. F. Matthews and JET contributors, *Investigation on the erosion/deposition processes in the*

ITER-like wall divertor at JET using glow discharge optical emission spectrometry technique, Phys. Scr. T167, 014049 (2016);

22. M. Reinelt, A. Allouche, M. Oberkofler and Ch. Linsmeier, *Retention mechanisms and binding states of deuterium implanted into beryllium*, New Journal of Physics 11 (2009) 043023 (19pp), doi:10.1088/1367-2630/11/4/043023;
23. Anderl R A, Causey R A, Davis J W, Doerner R P, Federici G, Haasz A A, Longhurst G R, Wampler W R and Wilson K L 1999 J. Nucl. Mater. 273 1;
24. Haasz, A.A., Davis, J.W., *Deuterium retention in beryllium, molybdenum and tungsten at high fluences,* J. Nucl.Mat.241−243, 1076–1081, 1997;
25. Laurent Marot, Christian Linsmeier, Baran Eren, Lucas Mosera, Roland Steinera, Ernst Meyer, *Can aluminium or magnesium be a surrogate for beryllium: A critical investigation of their chemistry*, Fusion Engineering and Design 88 (2013) 1718– 1721;
26. M. Suchonová, P. Veis, J. Karhunen, P. Paris, M. Pribula, K. Piip, M. Laan, C. Porosnicu, C. Lungu, A. Hakola, *Determination of deuterium depth profiles in fusion-relevant wall materials by nanosecond LIBS*, Nuclear Materials and Energy 12 (2017) 611–616;
27. A Kreter, T Dittmar, D Nishijima, R P Doerner, M J Baldwin and K Schmid, *Erosion, formation of deposited layers and fuel retention for beryllium under the influence of plasma impurities*, Phys. Scr. T159 (2014) 014039 (7pp);
28. L. von Fieandt, T. Larsson, E. Lindahl, O. Bäcke, M. Boman, *Chemical vapor deposition of TiN on transition metal substrates*, Surf. Coat. Technol. 334, 373–383 (2018).
29. S. Altshuli, A. Rosen, J. Zahavi, Morphology of TiN coating produced by laser ablation, J. Mater.Sci. 28 (14), 3749–3753 (1993).
30. T.V. Kononenko, S.V. Garnov, S.M. Pimenov, V.I. Konov, V. Romano, B. Borsos, H.P. Weber, Laser ablation and micropatterning of thin TiN coatings, Appl. Phys. A-Mater. 71 (6), 627–631(2000).
31. H.-G. Shin, S. Jeon, Y. Choi, J.-K. Song, H. Lee, Degradation behaviour of TiN and TiCN coatings after laser ablation, Surface Engineering 30 (2), 142–14 (2013).
32. T. Sawase, K. Yoshida, Y. Taira, K. Kamada, M. Atsuta, K. Baba, Abrasion resistance of titanium nitride coatings formed on titanium by ion-beam-assisted deposition, J. Oral Rehabil. 32 (2), 151–157(2005)
33. A. R. Grayeli Korpi, P. Balashabadi, M. M. Larijani, M. Habibi, A. Hamidi, M. Malek, Effect of gas ratio on tribological and corrosion properties of ion beam sputter deposited TiN coatings, Prog. Color Colorants Coat. 11, 129–135 (2018).
34. S. Bellucci, S. Bini, F. Micciulla, A. Dinescu, and M. Danila, Synthesis of Titanium Nitride Film by RF Sputtering, Nanosci. Nanotech. Lett. 3, 1–9 (2011).
35. Shidong Zhang, Fuyao Yan, Yang Yang, Mufu Yan, Yanxiang Zhang, Jinhao Guo, Hongtao Li, Effects of sputtering gas on microstructure and tribological properties of titanium nitride films,Appl. Surf. Sci. 488, 61–69 (2019).
36. C. Ruset, E. Grigore, I. Munteanu, H. Maier, H. Greuner, C. Hopf, V. Phylipps, G. Matthews, JET-EFDA Contributors, Industrial scale 10 m W coating of CFC tiles for ITER-like Wall Project at JET, Fusion Engineering and Design 84,1662–1665, (2009).
37. C. Ruset, E. Grigore, H. Maier, R. Neu, X. Li, et. Al., Tungsten coatings deposited on CFC by the combined magnetron sputtering an ion implantation technique, Physica Scripta T128, 171-174, (2007).
38. C. Ruset, E. Grigore, H. Maier, R. Neu, H. Greuner, M. Mayer, G. Matthews, Development of W coatings for fusion applications, Fusion Engineering and Design 86,1677–1680, (2011).

39. B. Wielunska, M. Mayer, T. Schwarz-Selinger, A.E. Sand and W. Jacob, *Deuterium retention in tungsten irradiated by different ions,* Nucl. Fusion 60 (2020) 096002 (14pp).
40. O.V.Ogorodnikova, B. Tyburska, V. Alimov and K.Ertl, *The influence of radiation damage on the plasma-induced deuterium retention in self-implanted tungsten,* Journal of Nuclear Materials 415, (2011), S661-S666.
41. M.E. Goodland, J.W. Davis, *Influence of nitrogen on deuterium retention in tungsten under sequential and simultaneous irradiation,* Nuclear Materials and Energy 26 (2021) 100928;
42. O V Ogorodnikova, K Sugiyama, A Markin, Yu Gasparyan, V Efimov, A Manhard and M Balden, *Effect of nitrogen seeding into deuterium plasma on deuterium retention in tungsten*, Phys. Scr. T145 (2011) 014034 (5pp)
43. E. Grigore, M. Gherendi, F. Baiasu, M. Firdaouss, C. Hernandez, A. Weckmann, P. Petersson, A. Hakola, *The influence of N on the D retention within W coatings for fusion applications,* Fusion Engineering and Design 146 (2019) 1959-1962.
44. T. Polcar, N.M.G. Parreira, A. Cavaleiro, *Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering,* Wear 262 (2007) 655–665.
45. Vasile Tiron, Ioana–Laura Velicu, Corneliu Porosnicu, Ion Burducea, Paul Dinca, Petr Malinsky, *Tungsten nitride coatings obtained by HiPIMS as plasma facing materials for fusion applications,* Applied Surface Science 416 (2017) 878–884.
46. K. Schmid, A. Manhard, Ch. Linsmeier, A. Wiltner,T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, S. Mandl, *Interaction of nitrogen plasmas with tungsten,* Nucl. Fusion 50 (2010) 025006 (8pp).
47. D. Nishijima et al., Nucl. Fusion 45 (2005) 669.
48. M.J. Baldwin et al., Nucl. Fusion 51 (2011) 129501.
49. O.V. Ogorodnikova et al., J. Appl. Phys. 109 (2011) 013309.
50. T.J. Finlay, J.W. Davis, T. Schwarz-Selinger, Z. Siketi, A .A . Haasz, *Deuterium retention in recrystallized tungsten irradiated with simultaneous deuterium–neon ion beams,* Nuclear Materials and Energy 12 (2017) 1288–1293.
51. L. Cheng, G. De Temmerman, P.A. Zeijlmans van Emmichoven, G. Ji, H.B. Zhou, B. Wang, Y. Yuan, Y. Zhang, G.H. Lu, *Effect of neon plasma pre-irradiation on surface morphology and deuterium retention of tungsten*, Journal of Nuclear Materials 463 (2015) 1025–1028.
52. A Kreter, T Dittmar, D Nishijima, R P Doerner, M J Baldwin and K Schmid, *Erosion, formation of deposited layers and fuel retention for beryllium under the influence of plasma impurities*, Phys. Scr. T159 (2014) 014039 (7pp).
53. Markin, A. V.; Chernikov, V.N.; Rybakov, S.Y.; Zakharov, A.P. Thermal desorption of deuterium implanted into beryllium. *J. Nucl. Mater.* **1996**, *233–237*.
54. Reinelt, M.; Allouche, A.; Oberkofler, M.; Linsmeier, C. Retention mechanisms and binding states of deuterium implanted into beryllium. New J. Phys. 2009, 11.
55. R.P.Doerner, M.J.Baldwin, D.Buchenauer, G.De Temmerman, D.Nishijima, *The role of beryllium deuteride in plasma-beryllium interactions*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 390–391, Pages 681-684, 15 June 2009.