

UNIVERZA V LJUBLJANI  
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO  
ODDELEK ZA FIZIKO  
FIZIKA, FIZIKA KONDENZIRANE SNOVI

Matic Pečovnik

**Vpliv velikosti kristalnih zrn na transport vodikovih  
izotopov v volframu**

Magistrsko delo

MENTOR: izr. prof. dr. Primož Pelicon  
SOMENTORICA: doc. dr. Sabina Markelj

Ljubljana, 2017



**Univerza v Ljubljani**  
**Fakulteta za matematiko in fiziko**

Izjava o avtorstvu, istovetnosti tiskane in elektronske verzije magistrskega dela in  
objavi osebnih podatkov študenta

Spodaj podpisani študent Matic Pečovnik, avtor **magistrskega dela** (v nadaljevanju: pisnega zaključnega dela študija) z naslovom: Vpliv velikosti kristalnih zrn na transport vodikovih izotopov v volframu

IZJAVLJAM

1. Da sem pisno zaključno delo študija izdelal samostojno pod mentorstvom izr. prof. dr. Primož Pelicon ter somentorstvom doc. dr. Sabine Markelj;
2. da je tiskana oblika pisnega zaključnega dela študija istovetna elektronski obliki pisnegazaključnega dela študija;
3. da sem pridobil vsa potrebna dovoljenja za uporabo podatkov in avtorskih del v pisnem zaključnemdelu študija in jih v pisnem zaključnem delu študija jasno označil;
4. da sem pri pripravi pisnega zaključnega dela študija ravnal v skladu z etičnimi načeli in, kjer je topotrebno, za raziskavo pridobil soglasje etične komisije;
5. da soglašam, da se elektronska oblika pisnega zaključnega dela študija uporabi za preverjanjepodobnosti vsebine z drugimi deli s programsko opremo za preverjanje podobnosti vsebine, ki je povezana s študijskim informacijskim sistemom fakultete;
6. da na UL neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitveavtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico dajanja pisnega zaključnega dela študija na voljo javnosti na svetovnem spletu preko Repozitorija UL;
7. da dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v pisnem zaključnem delu študija intej izjavi, skupaj z objavo pisnega zaključnega dela študija.

Kraj: Kompole

Datum: 1. 9. 2017

Podpis študenta:





## Zahvala

Na tem mestu bi se rad zahvalil sodelavcem na Mikroanalitskem centru Instituta Jožef Stefan, ki so mi s svojim delom pomagali pri izdelavi magistrskega dela. Zahvalil bi se svojemu mentorju izr. prof. dr. Primožu Peliconu, ki me je s svojimi uvidi, nasveti ter bodrenjem pomagal motivirati pri težjih delih izdelave magistrskega dela. Še posebej pa bi se rad zahvalil somentorici doc. dr. Sabini Markelj, ki je namenila nešteto ur, da mi je pomagala pri uspešni izpeljavi eksperimenta, njegovi interpretaciji ter nato pri pisanju in pregledovanju magistrskega dela.

Zahvalil bi se tudi Thomasu Schwarz-Selingerju z IPP Garching, ki je pripravil in izvedel obstreljevanje z volframovimi ioni, ter gospe Mattern za slikanje vzorcev z elektronsko mikroskopijo.

Zahvalil bi se tudi Urški in svoji družini za spodbudo pri delu.



# Izvleček

V delu sem preučeval vpliv velikosti domen na zadrževanje in transport devterija v volframu. Polikristaliničen volfram je sestavljen iz domen z urejeno kristalno strukturo, ki jih ločujejo domenske stene. Te meje med domenami predstavljajo šibko vezavno mesto za vodikove izotope ter predstavljajo hitrejšo pot za difuzijo devterija v notranjost materiala. Izsledki te študije bodo pripomogli k napovedi zadrževanja tritija v volframovih stenah fuzijskih reaktorjev nove generacije.

Eksperiment sem izvedel na treh polikristaliničnih volframovih vzorcih z različnimi povprečnimi velikostmi domen in na monokristalnemu vzorcu volframa z orientacijo  $\langle 100 \rangle$ . V volframu naravno obstajajo napake v kristalni mreži, ki delujejo kot močna vezavna mesta za vodikove izotope. Dodatne napake v kristalni mreži volframa lahko ustvari tako obstreljevanje delcev iz vodikove plazme, kot tudi nevtronsko obstreljevanje. Nevtronsko obstreljevanje volframa v naših *in situ* poskusih nadomestimo z obstreljevanjem z ioni  $W^{6+}$  z energijo 20 MeV, kar ustvari strukturne poškodbe vzorcev do globine  $2.3 \mu m$ . Take strukturno poškodovane vzorce z različnimi velikostmi domen, sem izpostavil curku atomarnega devterija pri temperaturi 600 K za 70 ur ter spremljal količino zadržanega devterija v materialu in njegovo globinsko porazdelitev. Koncentracijske globinske profile devterija sem določil z analizo metodo jedrskih reakcij (angl. Nuclear Reaction Analysis, NRA) z reakcijo  $D(3He, p)\alpha$ . Vzorce sem nato analiziral še z metodo termične desorpcije (angl. Thermal Desorption Spectroscopy, TDS), ki nam pokaže vezavne energije in zasedenost vezavnih mest v snovi, kot tudi skupno količino zadržanega devterija v materialih.

Časovna odvisnost zadrževanja devterija, pridobljena z NRA meritvijo *in situ*, jasno pokaže na odvisnost od velikosti zrn v poškodovanem volframu. Termodesorpcija ne loči med posameznimi vzorci volframa, saj pri vseh opazimo identičen desorpcijski profil. To daje naši metodi izpostavljanja atomarnemu vodik in hkratne NRA analize posebno mesto v raziskavah transporta vodika v materialih. Metoda izpostavljanja curku atomarnega devterija in meritev NRA nam je omogočila kvantitativno analizo opazovanih procesov.

Kompleksen proces transporta vodika v volfram, kjer pomembno vlogo igrajo domenske stene, sem poskusil na makro nivoju računsko opisati s spremembo višine potencialne bariere za vstop vodika v volfram. Za to sem uporabil model, ki je vključen v kodi TESSIM. Izkaže se, da vzorce z manjšimi domenami zadovoljivo opišemo z nižjo potencialno bariero, medtem ko se njena višina pri vzorcih z velikimi zrni približa tisti za poškodovani monokristal.

**Ključne besede:** Vodikovi izotopi, volfram, površinski procesi vodika na volframu, domene in domenske stene, analiza z jedrskimi reakcijami (NRA), spektroskopija s termično desorpcijo (TDS), zadrževanje in difuzija vodika, TESSIM

**PACS:** 28.52.Fa, 07.77.-n, 25.55.-e, 68.43.-h, 66.30.je, 07.05.Tp, 61.72.Mm



# Abstract

In this work I studied the effect of grain sizes on retention and transport of deuterium in tungsten. Tungsten consists of grains with distinct crystal structure that are separated by grain boundaries. These grain boundaries act as weak trapping sites for hydrogen isotopes and also act as a faster way for deuterium diffusion into the bulk of the material. From the results of this study we can extrapolate the influence of grain size on tritium retention and transport in the walls of future fusion reactors made of tungsten.

I carried out the experiment on three polycrystalline samples of tungsten that have different average grain sizes and a monocrystalline sample with surface orientation  $\langle 100 \rangle$ . In tungsten, native defects in the crystal mesh are present which act as strong trapping sites for hydrogen isotopes. Additional defects are created when the material is bombarded by particles from the hydrogen plasma and by neutron bombardment. In experiments we use bombardment with high energy W ions as a substitute for neutron bombardment. We have structurally damaged the tungsten samples by irradiation with  $W^{6+}$  ions with energy 20 MeV, creating defects to a depth of  $2.3 \mu\text{m}$ . These samples with different grain sizes were then exposed to a flux of deuterium atoms at temperature 600 K for 70 hours. During the exposure I monitored the amount of retained deuterium in the material and its depth profile using Nuclear Reaction Analysis, NRA by  $^3\text{He}$  ion beam, explicitly using the reaction  $D(^3\text{He}, p)\alpha$ . The samples were also analysed with Thermal Desorption Analysis, TDS, which provided us with the energies and densities of the hydrogen traps in the material.

The time dependence of retention of deuterium, which we acquired with the *in situ* NRA measurement, clearly shows a dependence on grain size in damaged tungsten, while the TDS spectra show no difference between different tungsten samples. This gives our method of exposure to atomic hydrogen and *in situ* NRA analysis a significant place in the research field of hydrogen transport in materials. Our experimental set-up also allows the quantification of the acquired experimental data.

I have tried to describe the complex process of hydrogen transport in tungsten, where grain boundaries play a significant role, on the macroscopic level by changing the height of the potential barrier for entrance of deuterium atoms into the bulk. For this purpose, I used the model within the TESSIM code. As it turns out, I could describe the transport of deuterium in the bulk of the tungsten by reducing the potential barrier for samples with smaller grain sizes. Meanwhile the barrier for samples with large grain size nears its value for damaged monocrystal sample.

**Keywords:** Hydrogen isotopes, tungsten, surface processes of hydrogen on tungsten, grain and grain boundary, nuclear reaction analysis (NRA), thermal desorption spectroscopy (TDS), Retention and diffusion of hydrogen, TESSIM

**PACS:** 28.52.Fa, 07.77.-n, 25.55.-e, 68.43.-h, 66.30.je, 07.05.Tp, 61.72.Mm



# Kazalo

|          |                                                                              |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Uvod</b>                                                                  | <b>11</b> |
| 1.1      | Motivacija . . . . .                                                         | 11        |
| 1.2      | Fuzija . . . . .                                                             | 14        |
| <b>2</b> | <b>Tokamak</b>                                                               | <b>17</b> |
| 2.1      | Magnetno zadrževanje plazme . . . . .                                        | 17        |
| 2.2      | Stene v stiku s plazmo . . . . .                                             | 18        |
| <b>3</b> | <b>Interakcija med ioni in atomi s steno</b>                                 | <b>21</b> |
| 3.1      | Procesi v notranjosti materiala . . . . .                                    | 22        |
| 3.1.1    | Difuzija . . . . .                                                           | 22        |
| 3.1.2    | Napake v kristalni mreži . . . . .                                           | 23        |
| 3.1.3    | Tvorba poškodb v volframu . . . . .                                          | 28        |
| 3.2      | Površinski procesi . . . . .                                                 | 32        |
| 3.2.1    | Fizisorpcija in disociacija molekul . . . . .                                | 33        |
| 3.2.2    | Kemisorpcija . . . . .                                                       | 34        |
| 3.2.3    | Rekombinacija Eley-Rideal . . . . .                                          | 35        |
| 3.2.4    | Rekombinacija Langmuir-Hinshelwood . . . . .                                 | 36        |
| 3.3      | Model interakcije med ioni in atomi ter steno preko tokovnih enačb . . . . . | 38        |
| <b>4</b> | <b>Eksperimentalni metodi za preiskovanje zadrževanja devterija</b>          | <b>43</b> |
| 4.1      | Spektroskopija s termično desorpcijo . . . . .                               | 43        |
| 4.2      | Analiza z jedrskimi reakcijami - NRA . . . . .                               | 46        |
| <b>5</b> | <b>Eksperiment</b>                                                           | <b>49</b> |
| 5.1      | Vzorci . . . . .                                                             | 52        |
| 5.2      | Pridobivanje vhodnih parametrov . . . . .                                    | 58        |
| 5.3      | Obdelava meritev in rezultati . . . . .                                      | 60        |
| 5.3.1    | Obdelava ene meritve . . . . .                                               | 61        |
| 5.3.2    | Rezultati . . . . .                                                          | 65        |
| 5.4      | Diskusija . . . . .                                                          | 71        |
| <b>6</b> | <b>Zaključek</b>                                                             | <b>73</b> |
|          | <b>Literatura</b>                                                            | <b>75</b> |





# Poglavje 1

## Uvod

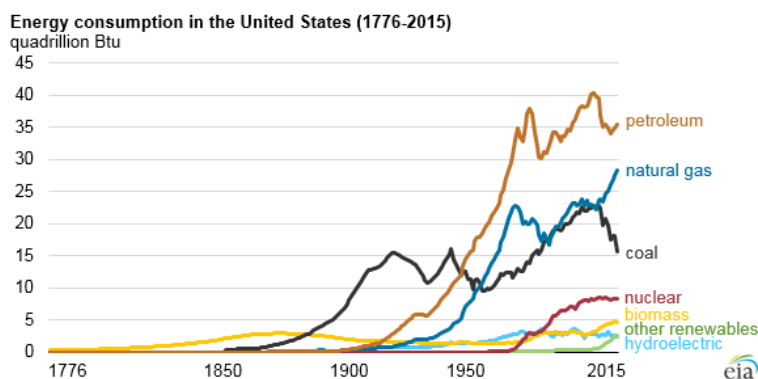
V prvem poglavju bom predstavil motivacijo za svojo raziskavo, ki sem jo kasneje uporabil tudi kot temo svojega magistrskega dela. Poleg tega, da preučevanje interakcije med plazmo in steno zajema pestre in eksotične efekte na slabo raziskanih in težko opisljivih površinah polikristaliničnih materialov, nosi tudi težo tudi za prihodnost človeštva kot razvite civilizacije, saj trenutni načini energijske oskrbe naše družbe niso vzdržni. Kot odlična alternativa se ponuja ravno fuzija, ki se skriva v ozadju tega magistrskega dela, zaradi razlogov, ki jih bom navedel kasneje.

### 1.1 Motivacija

Po industrijski revoluciji v 18. stoletju je razvoj baziral predvsem na novih energetskih virih, predvsem premogu. Razvoj je omogočil iznajdbe naprav, ki so z dokaj malo človekovega vložka opravljala dela, ki so bila do tedaj nevarna ali pa celo nemogoča le s človeško delovno silo. Dober primer so prve parne lokomotive, ki so izkoriščale visoke nadtlake, ki se vzpostavijo pri uparitvi vode za pogon koles, s čimer se je začel masovni transport ljudi in dobrin, ki ga poznamo še danes, le da na mnogo večji skali.

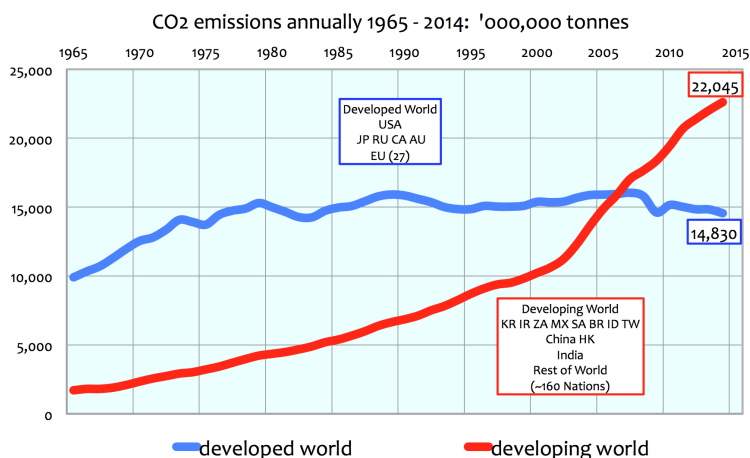
Od takrat se je človeška populacija skoraj podeseterila, kar je prineslo nove zahteve. Da se je ljudem, ki živijo na razvitem zahodu, omogočil čim večji življenjski luksuz, so v vse večji meri začeli izkoriščati fosilna goriva, kot so nafti in njenih derivatih. Ker gre pri izkoriščanju teh virov večinoma za nepopolno izgorevanje, se je z vse večjo porabo v ozračje začelo nekontrolirano izpuščati vse več in več plinov, ki jih danes poznamo kot hude onesnaževalce, vendar so to spoznali šele v 50. letih prejšnjega stoletja. Takrat so raziskovalci potrdili, da vsega proizvedenega  $CO_2$  narava ni sposobna predelati in se zato zadržuje v ozračju, pri tem pa absorbira infrardečo svetlobo, kar povzroča segrevanje ozračja. Kmalu zatem so teleskopi odkrili drastičen pojav tople grede na Veneri, s čimer so se znanstveniki začeli zavedati resnosti situacije, ki jo prinašajo nekontrolirani izpusti toplogrednih plinov.

Vendar se ljudje niso pretirano obremenjevali z dolgoročnimi posledicami izpustov onesnaževalcev, saj so bila to zlata leta razvoja zahodne družbe, kjer je bilo dobrin na pretek, zato se je delež virov energije, ki prihajajo iz skupine fosilnih goriv, še naprej povečeval (slika 1.1).



Slika 1.1: Graf prikazuje porabo raznih virov za pridobivanje energije v ZDA, kjer vidimo, da še vedno močno prevladujejo fosilna goriva, ki obremenjujejo okolje z izpusti  $\text{CO}_2$ . Povzeto po [1].

Hudim onesnaževalcem z razvitega Zahoda so se v drugi polovici 20. stoletja pridružile še države v razvoju, vključno s Kitajsko in Indijo. V zadnjih letih pa so okolje začele hudo obremenjevati tudi afriške države zaradi rasti njihovega gospodarstva. Svojo energijsko potrebo so zadovoljevale z najcenejšim razpoložljivim virom, fosilnimi gorivi, kar je privedlo do vse večjih izpustov toplogrednih plinov. Trend izpustov  $\text{CO}_2$  prikazuje Slika 1.2, kjer vidimo, da se je v razvitem svetu izpuščanje toplogrednega plina ustalilo, medtem ko države poraba v državah v razvoju še vedno narašča.

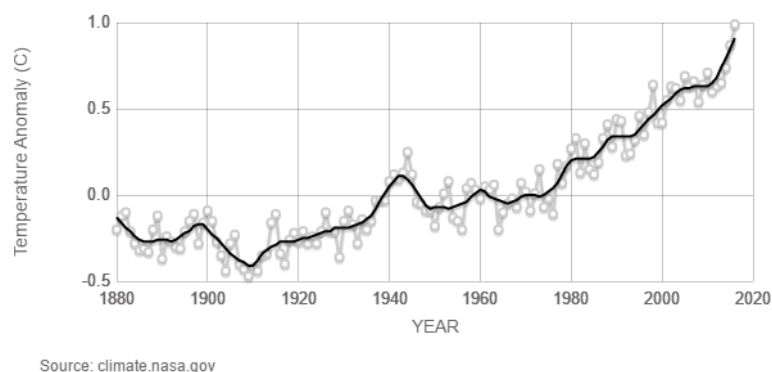


Slika 1.2: Količina izpustov  $\text{CO}_2$ . Kot vidimo, razviti Zahod kljub dobro razvitim možnostim obnovljivih virov, še vedno močno onesnažuje okolje z izpusti. Močne onesnaževalke so postale tudi države v razvoju kot sta Kitajska in Indija. Povzeto po [2].

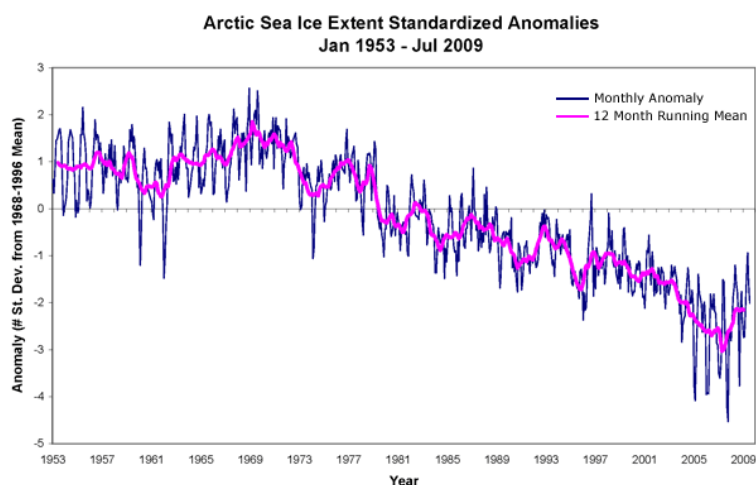
Posledice obremenjevanja okolja z onesnaževanjem in toplogrednimi plini se kažejo v trendu povprečne temperature, ki ga vidimo na sliki 1.3. To kaže na očitno segrevanja ozračja, ki se je v zadnjih 40 letih močno pospešilo.

Posledica segrevanja ozračja je tudi taljenje ledu na polih, predvsem na Arktiki. Trend taljenja ledu lahko vidimo na sliki 1.4. Vidimo, da začetek taljenja ledu sovpada z začetkom hitrejšega segrevanja ozračja.

Taljenje arktičnega ledu prinaša s sabo dodatne posledice v obliki zmanjšanja albeda zemlje, kar povzroča večjo absorpcijo svetlobe in s tem dodatnega segrevanja



Slika 1.3: Graf prikazuje spreminjanje povprečne letne globalne temperature v primerjavi s povprečno globalno temperaturo med leti 1951 do 1980. Vidimo da ima temperaturno povprečje nihanja, ki so posledica trenutnih vremenskih pojavov kot je El Nino. Opazen pa je na to naložen trend rasti temperaturnega povprečja, ki ga lahko pripišemo onesnaževanju okolja. Povzeto po [3].



Slika 1.4: Graf prikazuje časovno spreminjanje z ledom pokrite površine na severnem polu. Zopet opazimo kratkotrajen trend, ki je posledica letnih časov na polih, ki je naložen na očiten trend padanja količine ledu, ki je posledica segrevanja ozračja. Povzeto po [4].

Zemlje. Prav tako so v arktičnem ledu ujete velike količine metana, ki je mnogo bolj nevaren toplogredni plin kot ogljikov dioksid.

Kot sem do sedaj opisal v tem poglavju, je več kot očitno, da globalno segrevanje predstavlja problem za obstoj današnje civilizacije. Da bi lahko preprečili nekontrolirano segrevanja ozračja v prihodnosti, moramo najti zanesljive vire energije, ki so obnovljivi in ne onesnažujejo okolja. Človeštvo razvija take vire, vendar so njihove kapacitete daleč premajhne za trenutno energijsko porabo človeštva.

Trenutno je kot brezogljičen vir energije na voljo jedrska energija na osnovi cepitve težkih jeder. Izotopsko bogatenje urana je energijsko potratno, zaloge urana so omejene, možne so okoljske nesreče, ob obratovanju pa nastajajo radioaktivni odpadki.

Potrebujemo torej izdaten vir energije, ki je čist ter proizvaja dovolj energije pri dovolj majhnem vložku. V zadnjih desetletjih se veliko sredstev vloga v razvoj

fuzije, saj izpolnjuje vse naštetе pogoje.

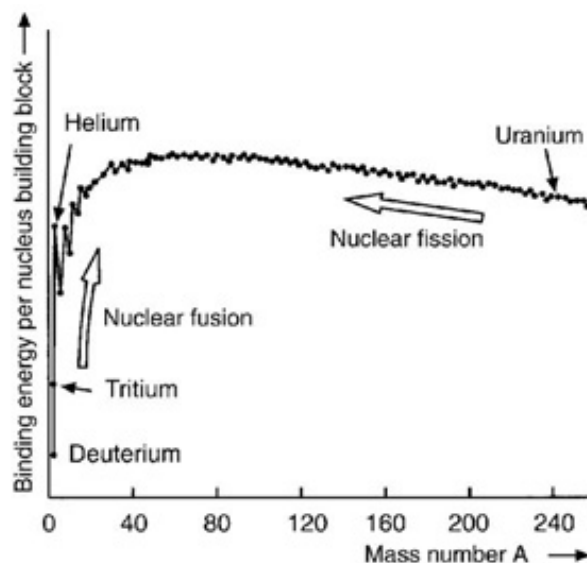
## 1.2 Fuzija

Fuzijsko pridobivanje energije izkorišča zlivanje lahkih jeder v težja, saj se pri tem sprošča energija. Da je fuzijska reakcija ugodna, mora veljati, da je skupna vezavna energija produktov manjša od skupne vezavne energije reaktantov. Kot vezavno energijo elementov tu obravnavamo le vezavno energijo jeder, saj je ta reda MeV, medtem ko so elektronske energije maksimalno reda nekaj keV, torej so zanemarljive. Zanimiva količina pri jedrskih reakcijah je vezavna energija na nukleon  $\epsilon(A)$ , saj nam ta pove kakšno reakcijo, fuzijo ali fisijo lahko pričakujemo. Velja, da če bo vezavna energija na nukleon produkta manjša od vezavne energije na nukleon reaktantov, bo za snov ugodno, da poteče fisija, sicer pa fuzija. To lahko zapišemo z odvodom.

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial A} < 0 \quad \text{Fisija}$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial A} > 0 \quad \text{Fuzija}$$

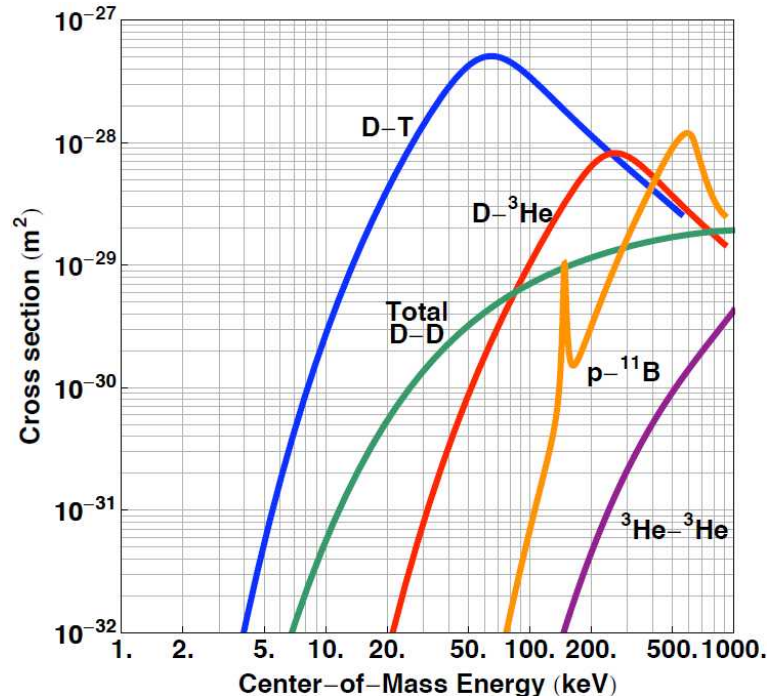
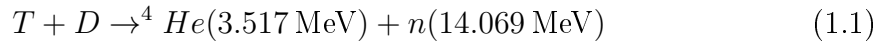
Na Sliki 1.5 vidimo vezavne energije jeder na nukleon. Po prejšnjem kriteriju vidimo, da je fuzija energijsko ugodna potekala za jedra lažja od železa, medtem ko bo za težja jedra energijsko bolj ugodna fisija.



Slika 1.5: Graf prikazuje vezavno energijo na nukleon  $\epsilon(A)$ . Za jedra težja od železa je ugodna fisija, za lažja pa fuzija. Povzeto po [5].

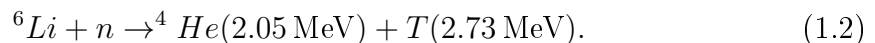
Kot vidimo iz slike 1.5 bo spajanje tem bolj energijsko učinkovito, bolj kot bo strm graf vezavne energije na nukleon. Znanih je kar 80 fuzijskih reakcij, vendar je najbolj ugodna tako imenovana D-T reakcija, kjer gre za spajanje izotopov vodika devterija (D) ter tritija (T). To vidimo tudi na sliki 1.6, kjer vidimo presek za potek fuzijske reakcije, v funkciji energije v težiščnem sistemu. Seveda želimo izbrati reakcijo, ki poteka pri najnižji možni temperaturi oziroma težiščni energiji, saj je

tako temperaturna obremenitev za naš sistem zadrževanja najmanjša. To se zgodi pri D-T reakciji.

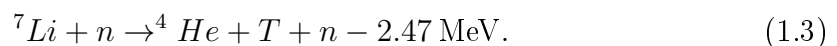


Slika 1.6: Presek za potek fuzije kot funkcija energije v težiščnem sistemu, ki si jo lahko predstavljamo kot temperaturo. Vidimo, da D-T reakcija poteče pri najnižji energiji. Povzeto po [6].

Ta reakcija ima poleg tega, da je energetsko najlažje dosegljiva, še druge prednosti. D lahko pridobivamo iz vode, saj je v običajni vodi 0.022 ppm težke vode  $D_2O$ , iz katere lahko z raznimi kemijskimi in fizikalnimi postopki izoliramo  $D$ . Tritij se ne pojavlja v naravi, saj ima kratek razpadni čas 12.3 leta, vendar ga lahko pridobivamo v fuzijskem reaktorju z jedrsko reakcijo, če stene naše komore obdamo z litijem in sicer s počasnimi nevtroni:



Na ta način učinkovito izkoristimo delež nevtronskega sevanja, ki se ga sicer ne moremo znebiti in bi poškodoval sestavne dele reaktorja. Tritij lahko pridobivamo tudi s hitrimi nevtroni preko:



Sicer se tu nevtrona ne znebimo, vendar je  ${}^7\text{Li}$  v naravi bolj pogost in ga lahko kot surovino najdemo v zemeljski skorji. Prav tako moramo dovajati energijo, da reakcija poteče, vendar je takšen način pridobivanja  $T$  najpreprostejši.

Prav tako ima D-T reakcija prednost, da je edini kemijski produkt  $He$ , ki je inerten in zato ne onesnažuje okolja. S tem smo pridobili vir energije, ki zadošča zahtevam po čistosti in lahki dostopnosti reaktantov.



# Poglavje 2

## Tokamak

Kot smo videli v prejšnjem poglavju, ima fuzijska reakcija D-T znaten presek pri zelo visoki temperaturi reda nekaj 100 milijonov K, kar preko enačbe  $E = 3/2 kT$  ustreza težiščni energiji približno 80 keV. Ob takšnih temperaturah je snov v obliki plazme, saj elektroni niso vezani na jedra. Ker gre za visokoenergijske delce, lahko ti ob vpadu na naše stene povzročijo poškodbe. Če je material strukturno poškodovan se v njej zadrži več fuzijskega goriva, s čimer ga izgublamo iz plazme. Prav tako pa ob poškodbah stene plazma steno erodira in tako vnese nečistoče v plazmo.

Ker bodo stene iz težkih elementov, erodirani atomi v plazmi ne bodo nujno popolnoma ionizirani, kar pomeni, da bodo sevali svetlobo, s čimer izgublamo energijo plazme in jo hladimo, kar privede do ugasnitve in ustavitve fuzijske reakcije.

Vidimo, da je nujno omejiti količino plazme, ki vpade na steno, kar lahko storimo na več načinov. Kot najboljšo rešitev se trenutno obravnava magnetno zadrževanje plazme, o kateri bomo govorili od sedaj naprej.

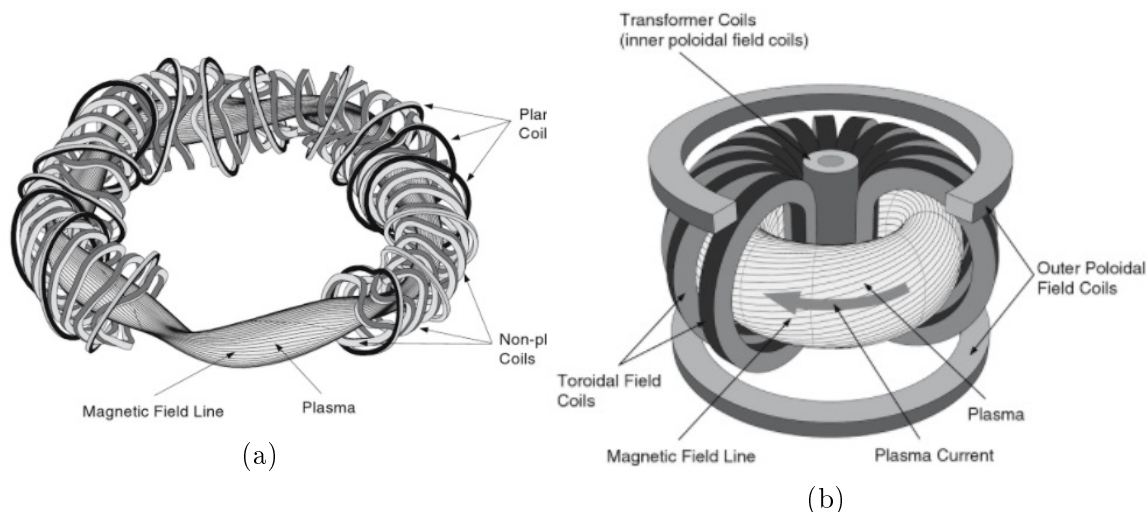
### 2.1 Magnetno zadrževanje plazme

Pri magnetnem zadrževanju uporabimo magnetno polje, da omejimo tokove nabitih delcev, torej elektronov in ionov, na področja stran od sten, saj so nabiti delci ujeti. Kmalu po začetku preizkušanja magnetnega zadrževanja na linearnih napravah so raziskovalci ugotovili, da je bolj ugodno upogniti magnetne silnice v toroidno obliko, da se znebimo izgub na krajiščih, ki smo jih dobili v linearnih napravah.

Poznamo dva obetavna koncepta magnetnega zadrževanja plazme: Stelarator in tokamak. Omejil se bom na koncept tokamaka, saj je realna izvedba stelaratorja zaradi zahtevne konfiguracije superprevodnih magnetov, ki oblikujejo našo plazmo v želeno obliko, zelo draga in zahtevna.

Delovanje fuzijskega reaktorja v konceptu tokamaka je pulzno, torej je plazma dosežena le za kratke čase, neprenehno delovanje pa je zaenkrat oddaljen cilj. Da med delovanjem zagotovimo stabilnost plazme, mora magnetno polje imeti tako toroidno kot poloidno komponento (slika 2.1b). Brez poloidne komponente bi se v zgornjem in spodnjem delu plazme ločil pozitiven in negativen naboj, kar bi vzpostavilo električno polje znotraj našega reaktorja. To električno polje bi nato delce gnalo proti stenam in povzročilo nepotrebne vpade plazme na steno. Z vključitvijo poloidnega polja dobimo nekakšno vijačno strukturo magnetnega polja, ki prepreči ločitev naboja in s tem zagotovi stabilnost plazme [7].

Koncept tokamaka je bil prvič predstavljen znanstveni srenji leta 1952 in sicer



Slika 2.1: Leva slika prikazuje stelarator, ki ga sestavljajo superprevodne magnetne tuljave nepravilnih in neplanarnih oblik, ki jih je zelo zahtevno izdelati. Na desni sliki pa vidimo tokamak, ki ga sestavljajo toroidne tuljave ter poloidne tuljave, ki oblikujejo silnice v vijačno obliko, ki zagotovi stabilnost plazme. Vzeto iz [7].

je Sakharov predlagal toroidno vakuumsko posodo, ki jo obdajajo toroidni magneti, ki prispevajo toroidno komponento magnetnega polja. Poloidno komponento pa dobimo s tem, da vzpostavimo tok v plazmi. Le-tega vzpostavimo s transformatorskimi tuljavami, ki so v sredini torusa.

Takšen tok je koristen tudi za ohmsko segrevanje plazme. Če plazmo grejemo le z ohmskim segrevanjem, potem bi lahko plazmo segreti le do elektronskih temperatur nekaj keV. Do višjih temperatur plazme na ta način ne moremo segreti zaradi zmanjšane gostote grelni moči ter povišanega zavornega sevanja elektronov pri višjih temperaturah. Zato moramo greti plazmo še na druge načine, kot na primer gretje z visokofrekvenčnim elektromagnetnim poljem ter z vbrizgavanjem visoko energijskih nevtralnih atomov v plazmo, ki ji nato s trki predajo energijo.

## 2.2 Stene v stiku s plazmo

Omejitev plazme stran od sten seveda ni popolna, saj zaradi turbulentnih pojavov, ki jih še ojača visoka temperatura, prihaja do sporadičnih vpadov plazme na steno. Zato moramo poskrbeti, da bodo notranje stene zmožne prenesti visoke temperature in tokovne obremenitve, ki jih bodo doživljale ob delovanju reaktorja.

Materiali stene, ki so v stiku s plazmo, morajo torej zadostiti nekaj pogojem. (1) Prenesti morajo visoke gostote prenosa energije ter sevanja, (2) prenesti mora konstantno visoke obremenitve zaradi prenosa gostote energije na površino  $1\text{ MW/m}^2$  ter te toplotne tokove brez poškodbe stene prenesti do hladilnega sredstva. Hkrati pa mora dovoljevati, da nevtroni iz plazme pridejo do hladilnih površin, kjer je kinetična energija nevtronov pretvorjena v električno energijo. (3) Prenesti mora tudi burne prehodne pojave v plazmi, ki lahko povzročijo prenose gostote energije na površino velikosti do  $10\text{ MW/m}^2$  in kot zadnje (4) zadrževati mora čim manj tritija.

Pomembna zahteva je zmanjševanje zadrževanja tritija, saj s pronicanjem tritija



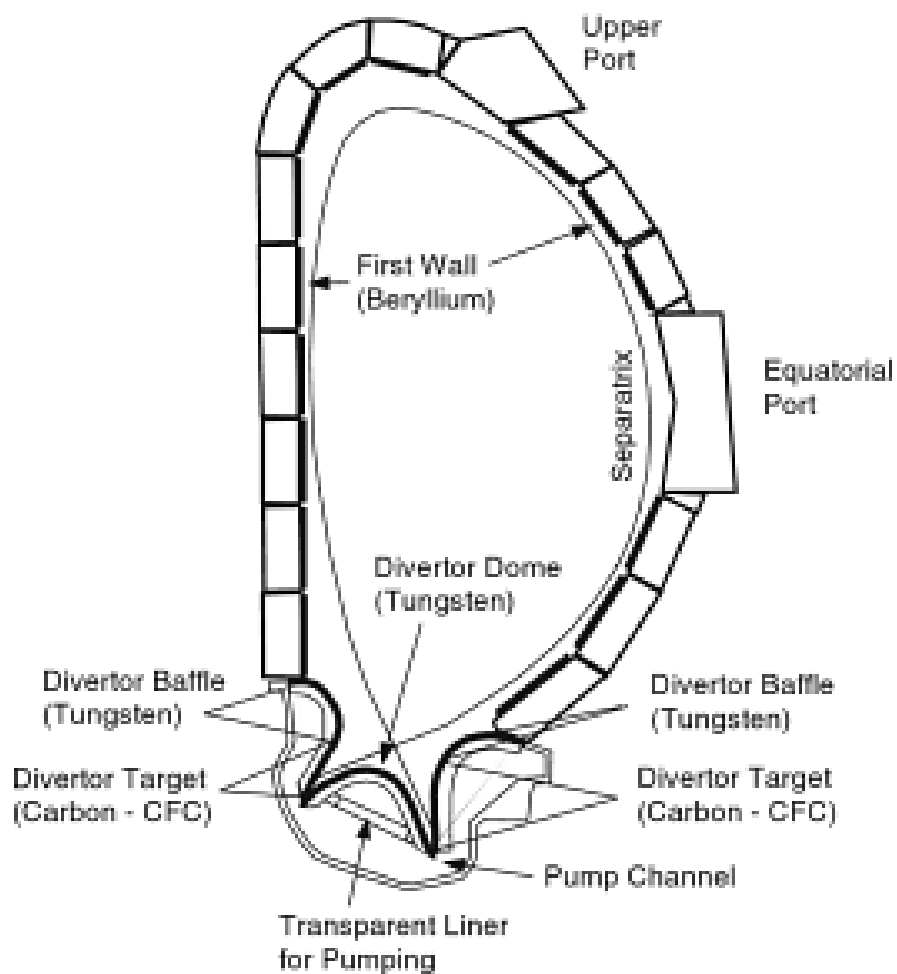
iz plazme v steno izgublamo fuzijsko gorivo, prav tako pa je tritij radioaktiven. Z zadrževanjem tritija, stene postanejo radioaktivne. Ko se v stenah akumulira preveč tritija, moramo reaktor ustaviti in mu zamenjati stene, kar je seveda zamudno in drago. Stene lahko postanejo radioaktivne tudi ob transmutacij elementov v steni zaradi obstreljevanja nevtronov, zato moramo izbirati materiale, ki ne tvorijo dolgoživih radioaktivnih izotopov.

Prvi kandidat za sestavljanje prve stene je berilij. Dovoljuje dokaj lahko kontroliranje gostote plazme zaradi nizkega vrstnega števila. Dobra stran je še, da je nereaktiven z izotopi vodika in da je dober toplotni prevodnik. Slabosti pa so predvsem v tem, da ima nizko tališče in sicer pri 1460 K, da je strupen, kar bo oteževalo vzdrževanje fuzijske posode po zagonu ter da slabo prenaša nevtronsko obstreljevanje, ki bo prisotno v fuzijskih reaktorjih.

Drugi kandidat je ogljik. Ima odlične termalne lastnosti, se ne tali, lahko zdrži visoke temperaturne šoke in obdrži obliko kljub visokim temperaturam. Prav tako se iste spojine, ki so nastale z erozijo, naložijo v druge predele stene in jih s tem obnavlja. Glavna in ključna pomanjkljivost ogljika je, da tvori ogljikovodike. To pripomore k visokemu zadrževanju tritija v območjih, kjer se na steni ti ogljikovodiki nalagajo. Temu se moramo seveda izogniti, zato je bil ogljik zaenkrat izločen kot kandidat za fuzijske naprave v prihodnje.

Najbolj primeren kandidat zaradi visokega tališča, nizke stopnje erozije ter nizkega zadrževanja vodikovih izotopov je volfram. Vseeno na področjih z visoko temperaturo obstaja možnosti erozije materiala ter s tem onesnaženja plazme s težkimi elementi, kar privede do sevanja in ohlajanja plazme. Vendar se je v zadnjih letih zvrstilo več eksperimentov, kot JET (angl. Joint European Torus), ki so pokazali, da lahko dosežemo nizke obstenske temperature, kar je vrnilo volfram nazaj v igro. Pri temperaturah, ki ustrezajo energijam manjšim od 20 eV, ne opazimo skoraj nobene erozije. Prednost volframa je prav tako, da je zelo verjetno, da se naloži nazaj na stene zelo hitro po tem ko se erodira, zato ni onesnaževanja plazme. Največja težava volframa je, da je kovina, zato lahko tritij difundira v notranjost stene. Prav tako ima težave s taljenjem v raznih burnih nestacionarnih razmerah, kljub temu, da ima najvišje tališče izmed vseh znanih kovin.

Trenutno je zaradi zgoraj naštetih lastnosti najbolj obetaven material volfram, saj ne poznamo obnašanje berilija pri obstreljevanju visokoenergijskih nevtronov iz plazme. V ITER, ki ga vidimo na sliki 2.2, bo prva stena tokamaka sestavljena iz berilija, medtem ko bo volfram na predelih, kjer bodo zaradi vpada delcev iz plazme največje obremenitve stene. Najbolj obetaven koncept omejevanja vpada plazme je koncept divertorja. Tu z obliko magnetnega polja poskrbimo, da se magnetne silnice končajo v divertorju in tako zagotovimo vpad plazme na predel, prekrit z materialom, ki lahko vzdrži visoke obremenitve. Na ta način izboljšamo stabilnost celotne plazme.



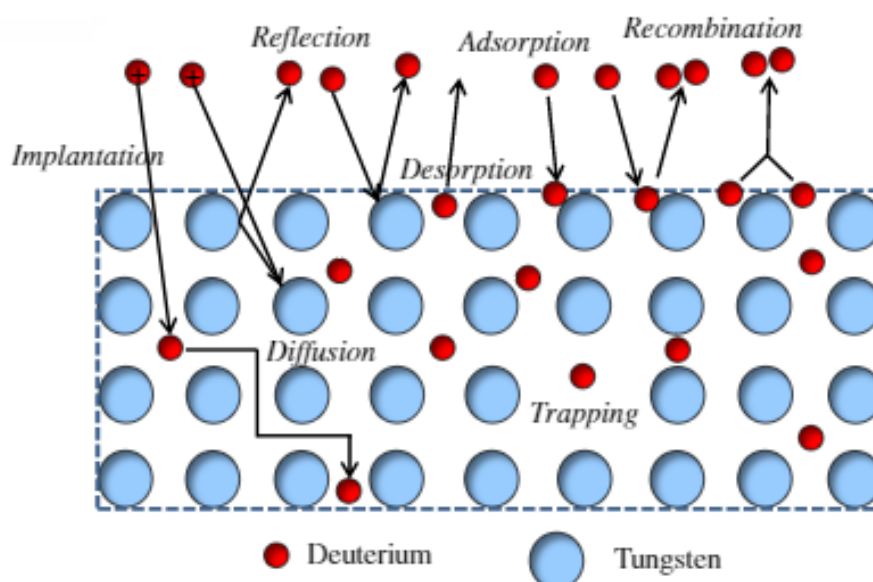
Slika 2.2: Materiali, ki bodo sestavljali prvo izvedbo notranjih sten reaktorja ITER. Na spodnjem delu vidimo tudi koncept divertorja, kamor s pomočjo magnetnih silnic omejimo večino vpada plazme, ki jo nato lahko nevtraliziramo. Divertor bo sestavljen iz volframa, saj trenutno kaže najboljše lastnosti izmed vseh materialov. Vzeto iz [7].

## Poglavje 3

### Interakcija med ioni in atomi s steno

Ker bomo v predelu divertorja v delujočih tokamakih dobili ogromne prenose gostote energije na površino reda velikosti  $10 \text{ MW/m}^2$ , moramo dobro poznati interakcijo med vpadajočimi delci in steno.

Ob steni je tako imenovana robna plazma sestavljena iz ionov izotopov vodika, elektronov ter nevtralnih delcev, kot so molekule in atomi vodika ter atomi helija. Helij pomembno prispeva k transportu ter zadrževanju vodika, vendar ga v tem magistrskem delu ne bom obravnaval. Hkrati bodo steno obstreljevali tudi nevtroni, ki v to območje priletijo z osrednje plazme, kjer nastajajo ob fuzijski reakciji. Plazmo ob steni divertorja dodatno hladimo s pomočjo vpihavanja inertnih plinov (Ne, Ar) ali  $\text{N}_2$ , s čimer dobimo bolj obvladljive toplotne tokove, kjer imajo vpadni delci energije reda eV. S tem se tok nevtralov (atomov in molekul) povzpne do  $10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  [8], s čimer postanejo tokovi nevtralov primerljivi s tokovi ionov. Ker bo večina plazme vseeno sestavljena iz ionov, pogledjmo interakcijo na primeru delca, ki prileti v steno. Pri tem se lahko zgodi mnogo procesov, ki jih shematično opisuje slika 3.1.



Slika 3.1: Shematska predstavitev procesov, ki se lahko zgodijo ob interakciji med plazmo in steno.

Vpadni delec se od stene lahko odbije ali pa se po trku vanjo vsadi. V obeh primerih lahko erodira delce s površine. V primeru, ko imajo vpadajoči ioni ali

atomi energijo višjo od nekaj eV, pride do njihove direktne vsaditve v material. Pri energijah pod enim eV pa pride do njihove adsorpcije na površino [9]. Če je delec adsorbiran na površini, lahko ostane na površini dalj časa, ali pa se s površine prebije v notranjost snovi, kjer lahko nato difundira globlje ali pa se sčasoma zopet prebije na površino, saj je difuzija naključen proces. Delci, ki so ujeti na površini, se lahko rekombinirajo z vpadačimi delci in pri tem zapustijo površino kot izotopska molekula ( $D_2$ ,  $DH$ ,  $H_2$ , ...). Molekula pa lahko površino zapusti tudi, če se rekombinirata dva atoma, ujeta na površini. Vse te procese moramo poznati, če želimo opisati interakcijo plazme s steno. Pri interakciji vodikovih molekul s kovino morajo razpasti, preden lahko močneje interagirajo s površino, saj so sicer kemijsko nereaktivne zaradi polnih elektronskih orbital. Ko je delec enkrat v notranjosti materiala, naj bo to ion ali atom, ju obravnavamo enakovredno.

V okviru moje magistrske naloge se bom osredotočil interakcijo med vodikovimi izotopi in volframom.

### 3.1 Procesi v notranjosti materiala

Najprej si pogledjmo opis obnašanja vodika, ko preide s površine v notranjost snovi.

#### 3.1.1 Difuzija

V splošnem se majhni atomi, kot so izotopi vodika, v kovinah zadržujejo in difundirajo preko intersticijskih mest. To so mesta, ki ležijo med atomi v kristalu in niso del kristalne mreže. Stabilna intersticijska mesta v volframu so tetragonalna intersticijska mesta, ki imajo tetragonalno simetrijo [10]. Obstajajo še mesta z višjimi simetrijami kot so oktaedrična, ki pa niso stabilna in nas zato ne zanimajo.

Eno izmed prvih širše sprejetih teorij difuzije atomov preko intersticijskih mest sta skovala Wert in Zener [11]. V tej teoriji atom, ki je ujet v intersticijskem mestu, difundira s skakanjem med intersticijskimi mesti, kjer je smer skoka naključna. Takšno difuzijo lahko predstavimo z difuzijsko konstanto  $D$ , ki jo opisuje enačba:

$$D = \frac{\alpha a^2}{\tau}. \quad (3.1)$$

Tu je  $a$  mrežna konstanta kristala,  $\tau$  je povprečen čas med zaporednimi skoki, ki ga atom v intersticijskem mestu preživi ujet.  $\alpha$  je konstanta, ki je odvisna od lege intersticijskih mest, torej predvsem od strukture kristala. Za FCC mrežo je  $\alpha = \frac{1}{12}$ , za BCC pa  $\alpha = \frac{1}{24}$  [11].

Povprečen čas, ki ga preživi atom v intersticijskem mestu, lahko povežemo z energijsko bariero med mesti  $E$ , zaradi česar lahko zapišemo:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E/k_B T). \quad (3.2)$$

Tu je  $\tau_0^{-1}$  izračunljiva konstanta, ki je neodvisna od temperature, in zavisi le od sestave kristala. Če enačbi sedaj združimo, dobimo enačbo:

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T). \quad (3.3)$$

Takšen zapis se mnogokrat uporablja kot empiričen model za difuzijo, ki ga lahko nato primerjamo z rezultati eksperimentov, in na ta način pridobimo podatek o  $D_0$  in  $E$  za izbrani material.

Konstanti  $D_0$  ter  $E$  za vodikove izotope v volframu je eksperimentalno določil Frauenfelder [12], ki je s pomočjo masnega spektrometra opazoval izhajanje plinov iz volframa. Cilinder narejen iz volframa je bil segret do večih temperatur med 1120 K in 2080 K, pri čemer je bil izpostavljen vodikovi atmosferi s tlakom  $p_e = 800$  mbar. Nato je bila posoda z vzorcem izčrpana čez noč na tlak približno  $10^{-7}$  mbar.

Po črpanju posode je meritev potekala tako, da je bil vzorec hitro segret do želene temperature, desorpcija pa je bila izmerjena z masnim spektrometrom ob izčrpanju plina s črpanjem z difuzijsko črpalko. Količina izčrpanega plina je:

$$pK = -V \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (3.4)$$

Tu je  $p$  merjen tlak,  $K$  črpalna hitrost,  $V$  volumen vzorca ter  $c$  povprečna koncentracija v vzorcu raztopljenega vodika. Ob predpostavki, da je za desorpcijo z vzorca odgovorna difuzija, lahko uporabimo Fickov drugi zakon difuzije, s čimer za dane eksperimentalne pogoje dobimo [12]:

$$pK = \frac{16VSDp_e^{\frac{1}{2}}}{d^2} \exp(-4\xi_1^2 Dt/d^2). \quad (3.5)$$

Tu je  $S$  konstanta, ki opisuje permeabilnost materiala za vodik,  $p_e$  tlak, pri katerem smo vzorec izpostavljali vodik,  $d$  je premer cilindra,  $\xi$  pa je prva ničla prve Besslove funkcije. S proilaganjem časovne odvisnosti izmerjenega tlaka je Frauenfelder pridobil podatke za difuzijsko konstanto  $D$  pri posamezni temperaturi. Nato pa je s prilaganjem enačbe 3.3 določil vrednosti  $D_0 = 4.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  ter  $E_{diff} := E = 0.39 \text{ eV}$ .

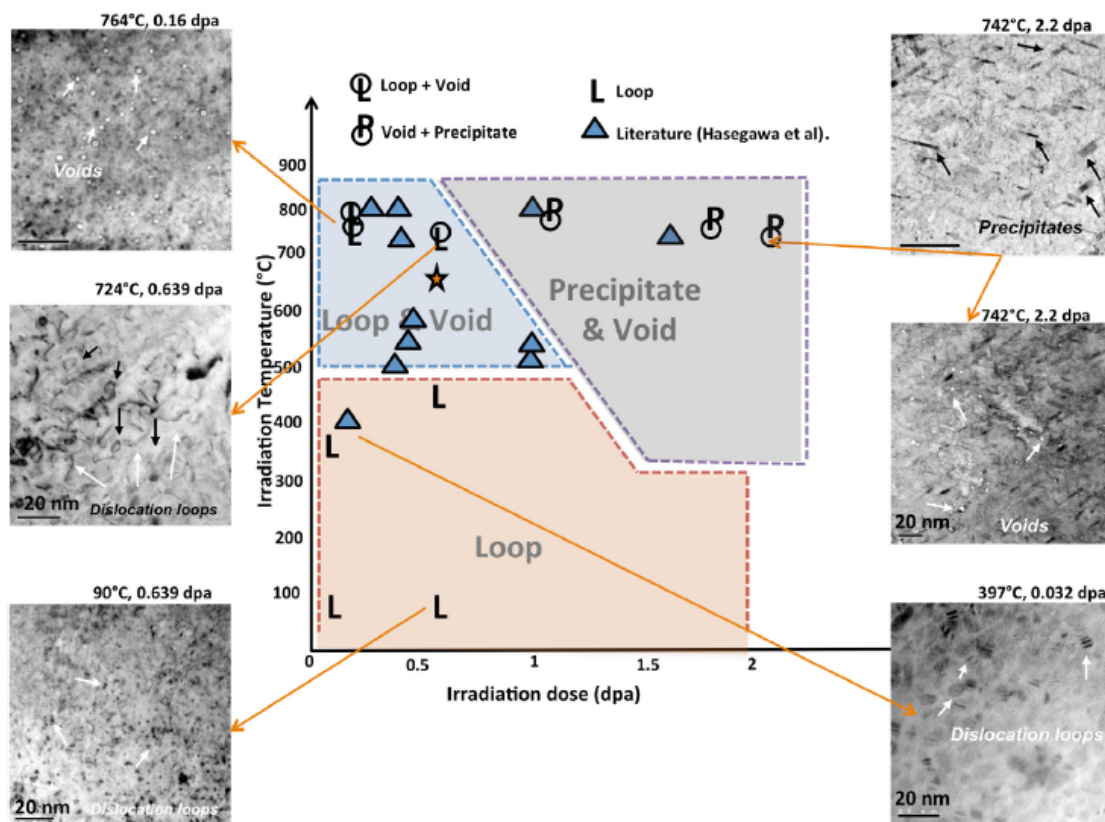
#### 3.1.2 Napake v kristalni mreži

V prejšnjem poglavju smo obravnavali difuzijo v kovini brez nepravilnosti oziroma tako imenovanih defektov. Vendar takšna slika ni korektna pri obravnavi sten v fuzijskem reaktorju, saj bodo v reaktorju stene iz polikristaliničnih materialov in bodo vseskozi obstreljevane z visokoenergijskimi nevtroni (14 MeV), ki nastajajo pri fuzijski reakciji D-T. Obstreljevanje bodo tudi z ioni ter z nečistočami iz plazme, ki nastanejo zaradi erozije stenskega materiala.

Polikristaliničen volfram naravno vsebuje defekte v kristalni mreži, kot je recimo manjkajoč atom v mreži ali pa meje, ki ločujejo posamezna kristalna zrna. Takšni defekti ter defekti, ki nastanejo ob poškodovanju stene zaradi obstreljevanja iz plazme, delujejo kot močna vezavna mesta za vodikove izotope v volframu. Vezavne energije so dosti večje od difuzijske energije med intersticijskimi mesti, zato procese transporta vodika v snovi obvladujejo defekti.

Gostota naravnih defektov v volframu je precej nizka in tako ne bodo bistveno vplivali na dinamiko ujetega vodika. Na dinamiko bodo vplivali predvsem defekti zaradi nevtronskega obstreljevanja, kjer je lahko gostota defektov tudi nekaj redov višja. V eksperimentih zaznamo predvsem tri tipe defektov: Enojne-vrzeli, dislokacije ter luknje, ki so skupki enojne-vrzeli. Ob visokih dozah nevtronskega obstreljevanja dodatno pride do transmutacije volframa. Pri zelo visokih temperaturah takšne nečistoče postanejo mobilne in se začnejo združevati v linijske defekte, ki jim rečemo precipitati.

Pregled vrst defektov, ki jih bomo spoznali v naslednjih poglavjih, vidimo na sliki 3.2, kjer so dislokacije označene z L (angl. dislocation loops) skupki enojnih-vrzeli z V (angl. voids), itd.



Slika 3.2: Fazni diagram defektov, ki nastajajo v odvisnosti od doze nevtronskega obsevanja. Merilo za gostoto defektov je razmerje med gostoto izbitih atomov ter gostoto kristala, ki jo merimo v enoti *displacement per atom* (dpa), ki jo bom predstavil v poglavju 3.1.3 ter temperature obsevanja. Poleg tega ob diagramu vidimo slike defektov v materialu obsevanem z nevtroni pri različnih pogojih. Vzeto iz [13].

#### Enojne-vrzeli

Enojne-vrzeli so defekti, kjer v kristalni mreži manjka en volframov atom. Posamezna vrzel lahko sprejme več atomov vodika. Teoretični izračuni s pomočjo teorije gostotnih funkcionalov (Density Functional Theory - DFT), ki jih je predstavil N. Fernandez *et al.* [14], namigujejo, da lahko vrzel sprejme do 12 vodikovih atomov z vezavnimi energijami, kot so napisane v tabeli 3.1. Vendar lahko pri temperaturah nad sobno pričakujemo, da v enojne-vrzelih ne bo več kot 6 vodikovih atomov zaradi prenizke vezavne energije. Torej lahko zanemarimo pasti za  $j > 6$ , saj je energija pasti takrat že premajhna in zato nad sobno temperaturo v pasti ne bo ujet dodaten vodikov atom. Vidimo, da lahko sistem poenostavimo na dva degenerirana nivoja, ki ju označimo z VH1 za  $j = 1, 2, 3$  ter VH2 za  $j = 4, 5, 6$ , kar potrjujejo tudi eksperimentalni rezultati [14]. Ti poročajo o vezavnih energijah pasti, ki ustrezajo povprečni energiji posameznih degeneriranih nivojev, in sicer poročajo o pasti

z energijo  $-1.34$  eV [15], ki ustreza VH1, ter o pasti z energijo  $-1.07$  eV [15], ki ustreza VH2.

| $j$ | $\epsilon_j^{DFT}$ [eV] | $\epsilon_j^{ZPE}$ [eV] |
|-----|-------------------------|-------------------------|
| 1   | -1.19                   | -1.26                   |
| 2   | -1.18                   | -1.26                   |
| 3   | -1.09                   | -1.08                   |
| 4   | -0.96                   | -1.00                   |
| 5   | -0.91                   | -0.94                   |
| 6   | -0.67                   | -0.69                   |
| 7   | -0.28                   | -0.28                   |
| 8   | -0.33                   | -0.34                   |
| 9   | -0.20                   | -0.30                   |
| 10  | -0.14                   | -0.09                   |
| 11  | 0.05                    | -0.01                   |
| 12  | -0.31                   | -0.53                   |
| 13  | 1.26                    | -                       |

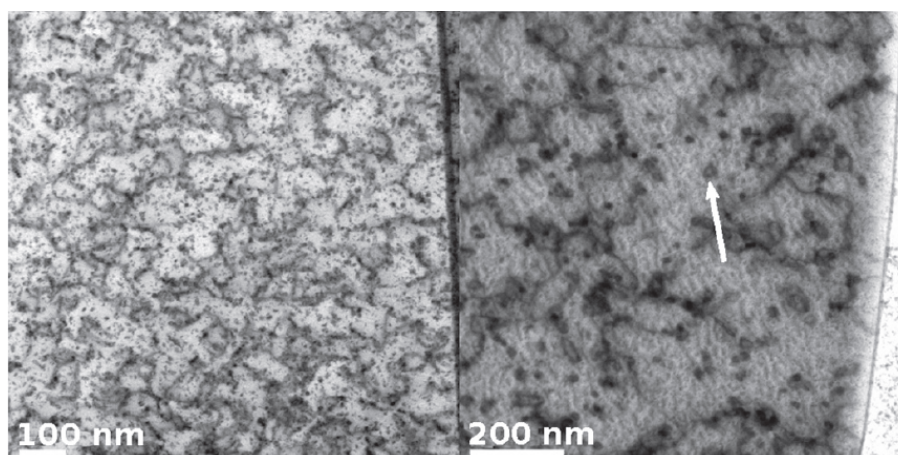
Tabela 3.1: Tabela, ki prikazuje vezavno energijo  $\epsilon_j^{DFT}$   $j$ -tega vodikovega atoma v vrzeli, ter dejansko energijo minimuma  $\epsilon_j^{ZPE}$ , ki ga čuti  $j$ -ti atom. Vzeto iz [14].

## Dislokacije

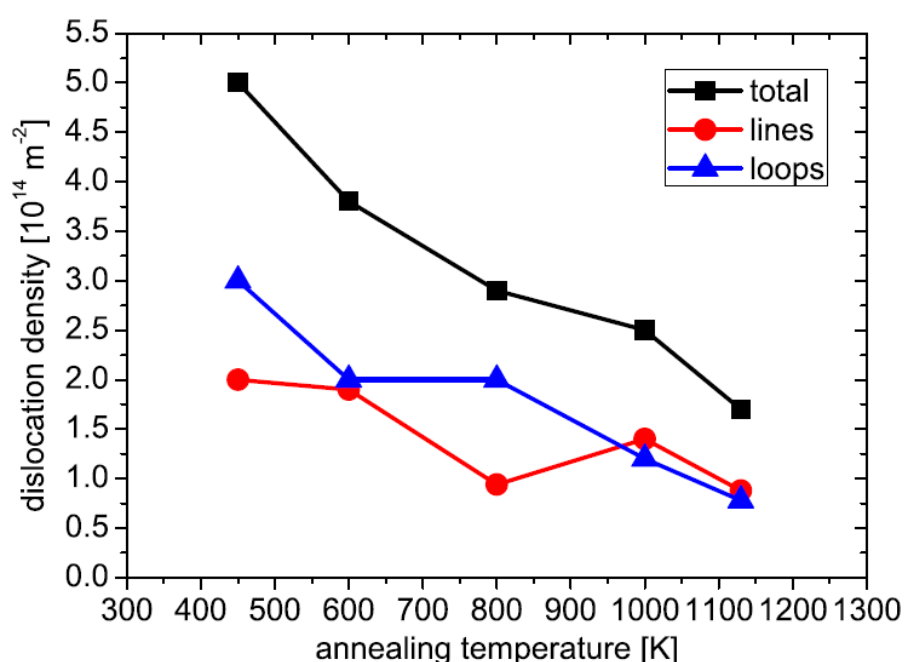
Poškodovanje lahko povzroči tudi razne dislokacije, kjer je volframov atom izmaknjen iz svojega naravnega položaja v kristalni mreži. Takšen odmik povzroči, da se oblika potenciala spremeni, kar privede do dodatnih minimumov, ki delujejo kot pasti za vodikove izotope. Takšne dislokacije vidimo na sliki 3.3.

Obstaja več tipov dislokacij, ki jih lahko klasificiramo glede na geometrijo: Dislokacijske linije, zanke in luknje. Do sedaj ni še nihče uspešno izračunal oziroma obravnaval luknje, ki so posledica združevanja enojne-vrzel, zato bomo ta del izpustili in se osredotočili na ostala dva tipa dislokacij. Vidimo tudi, da lahko s pregrevanjem vzorca zmanjšamo gostoto defektov, vendar na račun tega, da se velikosti defektov povečajo. To lahko vidimo tudi na grafu 3.4.

Terentyev *et al.* [17] je izračunal vezavne energije vodika v dislokacijah s pomočjo teorije gostotnih funkcionalov (angl. Density Functional Theory, DFT) in dobil vezavne energije velikosti 1.6 eV za 1-3 ujetih atomov vodika ter 0.9 eV za 4-5 ujetih atomov vodikova. Defekte s podobnimi energijami so večkrat opazili v eksperimentih, saj je Ogorodnikova *et al.* [18] poročala o pasti z vezavno energijo 0.9 eV, Hodille *et al.* [19] in Založnik *et al.* [20] pa so poročali o pasti z vezavno energijo 1.6 eV.



Slika 3.3: Slika s presevnim elektronskim mikroskopom (angl. Scanning transmission electron microscope, STEM) defektov na prerezu volframa, poškodovanega z 20 MeV ioni W. Na levi je volfram pred pregrevanjem, na desni pa po pregrevanju do temperature 1030 K. Vidimo poškodbe v materialu v obliki dislokacij. Gostota se močno zmanjša s segrevanjem pri visokih temperaturah, vendar se njihova velikost drastično poveča. Vzeto iz [16].



Slika 3.4: Gostota dislokacij v obliki linij (angl. lines) in zank (angl. loops) pada s temperaturo pregrevanja vzorca. Vzeto iz [16].

Xiao *et al.* [21] je podobno s pomočjo teorije DFT izračunal vezavne energije dislokacijskih zank in dobil rezultate 1.8 – 2 eV za enega ali dva ujeta vodikova atoma, za tri ujete vodike pa vezavna energija že drastično pade na 1 eV. Zopet lahko povlečemo vzporednice s člankoma Hodille *et al.* [19] ter Založnik *et al.* [20], ki sta poročala o pasti z vezavno energijo, ki ustreza dislokacijski zanki z enim ali dvema zajetima vodikovima atomoma.





zaradi majhnih vezavnih energij z lahkoto ušel iz defekta. Efektivno torej pričakujemo, da bo prisotnost domenskih sten vplivala predvsem na hitrost transporta vodika v volframu, saj se bo lahko zaradi domenskih sten vodik hitreje transportiral v notranjost materiala, kot je pokazal T. Oda [22]. Enako je bilo povzeto tudi v preglednem članku Guang-Hong Luja *et al.* [23], kjer si lahko bralec prebere več o transportu vodika v material.

#### 3.1.3 Tvorba poškodb v volframu

Koncentracija poškodb, ki se že naravno pojavljajo v volframu, je precej nizka. Pri polikristaliničnem volframu, ki je bil izpostavljen devterijevi plazmi ali atomskemu izvoru, je koncentracija devterija reda  $10^{-5}$  atomskega deleža. Zaradi tega je študij transporta vodikovih izotopov v nepoškodovanih polikristaliničnih vzorcih s standardnimi metodami, ki jih uporabljamo za detekcijo vodikovih izotopov, dokaj otežen. Te standardne metode bom podrobneje opisal v poglavju 4.

Enota v kateri merimo poškodovanje nekega vzorca poljubni vrsti obsevanja je *dpa* - displacement per atom. Osnovna ideja za uvedbo enote je, da delec, ki potuje skozi snov, večinoma potuje v ravni liniji. S svoje smeri ga zmotijo le trki z enim atomom v mreži kristala. To pomeni, da so vsi trki med atomi kristala in vpadajočimi ioni striktno binarni. Takšna predpostavka dobro velja za elektrone in nevtrone saj je njihov efektiven interakcijski presek zelo majhen. Za ione to slabše drži, saj zaradi večjega interakcijskega preseka ponavadi po trku še večkrat trčijo z drugimi atomi v mreži, kar naredi trke večdelčne kar pa povsem zanemarimo.

Naj ima atom kristalne mreže vezavno energijo  $E_d$ . Ion pa naj ima na voljo energijo  $T_d = E_0 - F_{D,e}$ , ki je razlika med celotno energijo iona  $E_0$  in energijo, ki jo je zgubil zaradi ustavljanja zaradi elektronov  $F_{D,e}$ . Jasno je, da če ima ion premalo energije, potem bo ostal atom vezan na svoje mesto. Če ima ion ravno prav energije potem bo ion izbil atom, vendar atom ne bo imel dovolj energije, da bi povzročil nadaljnjo škodo v materialu. Če ima ion veliko več energije, kot je vezavna energija atoma, bo ion atom izbil, oba pa bosta imela še dovolj energije, da bosta dalje izbijala atome iz kristalne rešetke. Število izbitih atomov  $N_d$ , ki jih povzroči en vpadli delec, lahko tedaj ocenimo kot [24]:

$$N_d = \begin{cases} 0, & T_d < E_d \\ 1, & E_d < T_d < 2E_d \\ \frac{T_d}{2E_d}, & 2E_d < T_d \end{cases}$$

Ker se lahko zaradi različnih efektov defekt rekombinira z izbitim atomom, je treba to enačbo še popraviti. Z raznimi računalniškimi simulacijami dobimo bolj točen izraz [24]:

$$N_d = \begin{cases} 0, & T_d < E_d \\ 1, & E_d < T_d < 2E_d/0.8 \\ \frac{0.8T_d}{2E_d}, & 2E_d/0.8 < T_d \end{cases}$$

Količino, ki meri poškodovanje imenujemo *displacement per atom* - dpa - in jo definiramo kot:

$$dpa = \text{displacement per atom} = \frac{N_d \left[ \frac{\text{vac}}{\text{ion m}} \right] \Phi \left[ \frac{\text{ion}}{\text{m}^2} \right]}{N_{\text{crystal}} \left[ \frac{\text{at}}{\text{m}^3} \right]} \quad (3.6)$$

$\Phi$  predstavlja skupno gostoto toka delcev, ki vpade na tarčo. To enačbo lahko obravnavamo lokalno, torej kot število izbitih atomov v nekem volumnu ter število atomov kristala v istem volumnu, torej v resnici delamo z gostoto defektov glede na gostoto kristala. Koristno je še ugotoviti, da je  $dpa$ , ki ga povzroči vpad vseh delcev med obstreljevanjem, linearno odvisen od izpostavljene doze, torej so resnična odvisnost skriva predvsem v tipu delca, njegovi energiji ter toku delcev na tarčo.

V fuzijskih reaktorjih bo zaradi obstreljevanja z visokoenergijskimi fuzijskimi nevtroni (14 MeV), ki nastanejo ob fuzijski reakciji  $D + T$ , koncentracija defektov v kristalni mreži materiala stene veliko nad naravno. Predvidevajo, da bo v reaktorju ITER doza poškodb do 1 dpa, v fuzijskih reaktorjih naslednjih generacij pa 2-6 dpa [25]. Prav tako bodo defekte kreirali vpadaajoči visokoenergijski ioni devterija ter vpadaajoče nečistoče iz plazme.

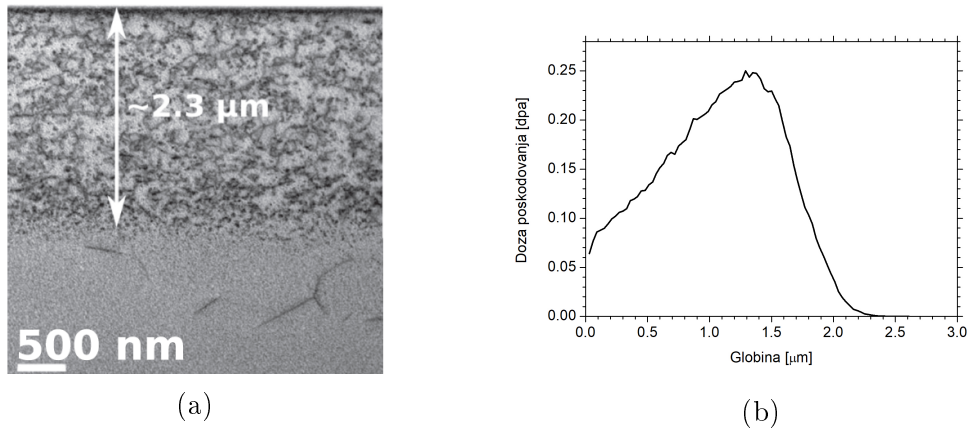
Ta povišano koncentracijo defektov je zelo pomembno ustrezno obravnavati pri predvidevanju zadrževane količine fuzijskega goriva v fuzijskem reaktorju po več letih delovanja. Do sedaj so eksperimenti pokazali, da obstreljevanje z nevtroni poviša koncentracijo zadržanih vodikovih izotopov za dva do tri rede velikosti [26]. V primeru nevtronskega obstreljevanja se defekti kreirajo do globine nekaj centimetrov. Vzorci so po nevtronskem obstreljevanju aktivirani in je zato ravnanje z njimi oteženo. Prav tako ne znamo pridobiti dovolj visokoenergijskih nevtronov z današnjimi metodami, s katerimi bi lahko simulirali obstreljevanje v fuzijskem reaktorju.

Za študij obnašanja vodikovih izotopov v materialu simuliramo nevtronske poškodbe z obstreljevanjem z visoko energijskimi ioni. V zadnjih letih se je v primeru volframovih vzorcev zelo uveljavilo obstreljevanje z volframovimi ioni, tako imenovano samopoškodovanje. Ob penetraciji v material se ioni upočasnjujejo z zaletavanjem v atome kristalne mreže, s čimer kreirajo defekte, ki so zelo podobni tistim, ki nastanejo z nevtronskimi poškodbami [27]. Takšno poškodovanje pa ima še dodatno prednost, in sicer da je relativno hitro ter da na ta način ne vnašamo nečistoč drugih elementov v naš kristal. S tem tarča še vedno ostane čisti volfram, zaradi česar lahko vzorec obravnavamo z vso teoretično opremo, ki smo jo razvili doslej. Z energijo volframovih ionov, ki jih uporabimo za poškodovanje, uravnavamo globino poškodb. Tako z W ioni z energijami 20 MeV kreiramo poškodbe do globine 2,3  $\mu m$ , kar je bistvena razlika v primerjavi z nevtroni, ki povzročijo poškodbe do nekaj centimetrov globoko.

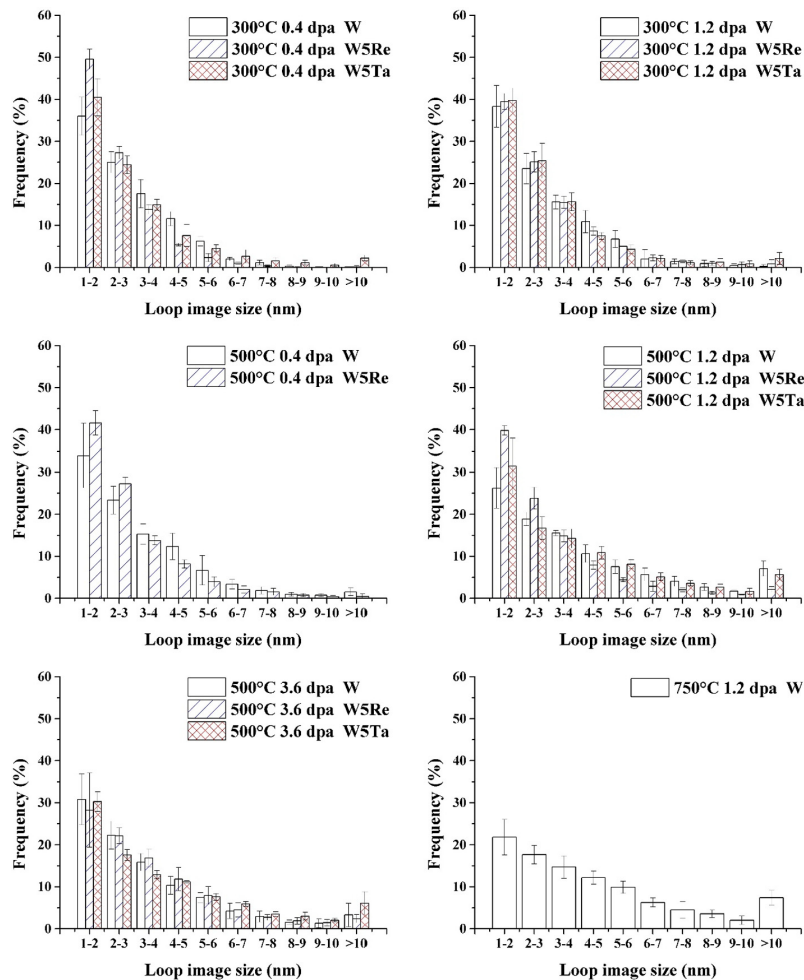
Tovrstne defekte lahko vidimo s pomočjo tehnike STEM. Slika poškodovanega materiala s presevnim elektronskim mikroskopom kaže slika 3.6a. Vidimo, da so poškodbe porazdeljene homogeno do približno 2  $\mu m$  globoko, nato pa se gostota zmanjša. Zato v našem modelu predpostavimo, da takšno poškodovanje kreira homogen profil poškodb do globine 2,3  $\mu m$  [16], nato pa je gostota poškodb enaka naravni gostoti naravnih defektov. Za simulacijo globinskega profila poškodb ponavadi uporabimo program SRIM [28], ki nam poda globinski profil vrzeli, kar vidimo na sliki 3.6b.

Samopoškodovanje se je izkazalo kot zelo koristna metoda za eksperimentalne analize zadrževanja devterija, saj kreirani defekti večajo zadrževanje devterija, prav tako pa dobro določajo zasičen globinski profil devterija.

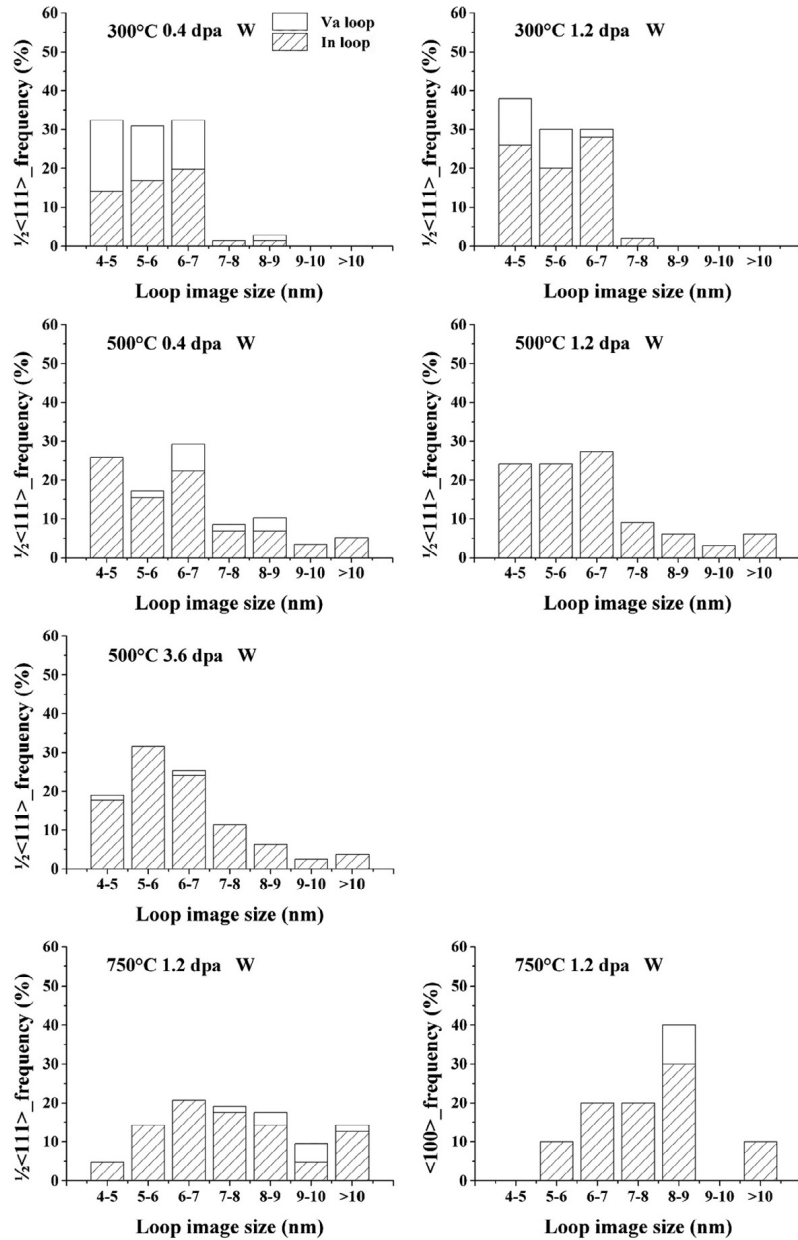
X. Yi *et al.* [29] je vzorce samopoškodoval z  $W^{6+}$  ioni z energijo 2 MeV. Vzorci so bili izpostavljeni pri različnih temperaturah in različnim dozam, kar je spreminjalo dpa. Ker pri nevtronskem poškodovanju v fuzijskem reaktorju nastajajo tudi nečistoče zaradi transmutacije W v elemente kot sta Ta in Re, je poleg čistih vol-



Slika 3.6: Na levi STEM sliki vidimo sliko vzorca, ki je bil samopoškodovan pri enem izmed prejšnjih eksperimentov, izvedenih v INSIBA komori, ki jo bom opisal kasneje. Pripravljen je bil popolnoma enako kot so pripravljeni naši vzorci. Vzeto iz [16]. Na desni sliki vidimo profil samopoškodovanja izračunanega s programom SRIM [28].



Slika 3.7: Histogrami števila zank v odvisnosti od njihove velikosti za različne doze, temperature in vzorce. Zanke z velikostjo, ki je večja od  $10\text{ nm}$ , so v isti kategoriji. Vzeto iz [29].



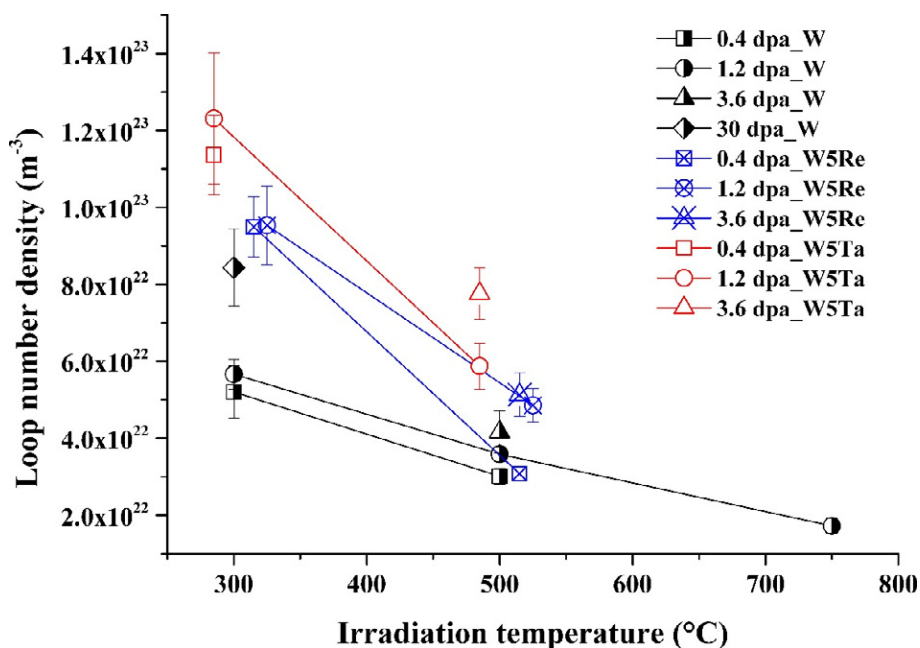
Slika 3.8: Histogrami števila zank v odvisnosti od njihove velikosti za različne doze, temperature in vzorce. Zanke z velikostjo, ki je večja od 10 nm so v isti kategoriji. Vzeto iz [29].

framovih vzorcev preučeval še vzorce s 5% vsebnostjo Ta in Re. Večina poškodb je bila narave dislokacijskih zank, kot je pričakovano tudi iz faznega diagrama na sliki 3.2.

Na slikah 3.7 in 3.8 vidimo glavne rezultate, ki so zanimivi za našo obravnavo. Konsistentno ne glede na temperaturo izpostavitve vidimo, da je največ nastalih zank zelo majhnih, število z večanjem velikosti zank pa eksponentno pada. Iz primerjav histogramov na sliki 3.7 opazimo tudi, da se porazdelitev le šibko spreminja z različnimi dozami, torej doza izpostavljanja nima velikega učinka na velikost kreacije defektov, bolj pa so defekti občutljivi na temperaturo izpostavljanja. Pri 573 K se je delež zank z velikostjo večjo od 4 nm povečal z 20% na 25% ko se je doza povečala za 75-krat. Podoben trend je opazen pri 773 K. V primerjavi s spreminjanja-

njem s temperaturo je to zanemarljivo saj se pri dozi 1.2 dpa število zank podvoji pri prehodu s 573 K na 1023 K. Ti rezultati so zelo podobni ne glede na čistost volframa.

Na sliki 3.8 je močna odvisnost od temperature še bolj opazna, saj histogrami velikosti zank direktno primerjajo vzorce z istim dpa, a različnimi temperaturami. Opazimo, da se z višanjem temperature močno povečuje velikost zank. Ti rezultati so skladni z rezultati, ki jih razberemo s slike 3.9, kjer vidimo, da se gostota zank s višanjem temperature izpostavitve manjša, kar lahko razložimo s tem, da z višanjem temperature zanke postanejo bolj mobilne in začnejo difundirati po vzorcu ter se združujejo v večje zanke.



Slika 3.9: Gostota zank v odvisnosti od temperature izpostavitve za različne vzorce in doze izpostavitve dpa. Vzeto iz [29].

Ob izpostavitvi poškodovanega materiala toku ionov, atomov ali plazmi, bo transport delcev počasnejši, saj bo dominantno ujemanje le-teh v kreirane poškodbe do zasičenja. Šele ko se poškodbe zasičijo z vodikovimi atomi, se bo nadaljeval transport globlje v material.

S pravilno izbranimi parametri eksperimenta, kot sta primeren tok vpadajočih delcev ter za pravilno izbran čas eksperimenta, se lahko omejimo le na to poškodovano plast, ostali del vzorca pa lahko zanemarimo, saj ne prispeva pomembno k zadrževanju vodikovih izotopov v vzorcu. Na ta način je vzorec zelo dobro definiran, za preučevanje zadrževanja vodikovih izotopov v defekti.

## 3.2 Površinski procesi

Glede na kristalen sistem lahko površino definiramo kot kristalno ravnino, ki nima več svojih naslednjih sosedov. Ker se zaradi končanja kristala, atomi še dodatno relaksirajo v prvih nekaj plasteh lahko v definicijo površine kristala vključimo tudi kristalne ravnine, ki imajo drugačne medatomske kristalne razdalje kot so tiste v

globini materiala. Ob takšni definiciji površine je le-ta debela nekaj medatomskega razdalj.

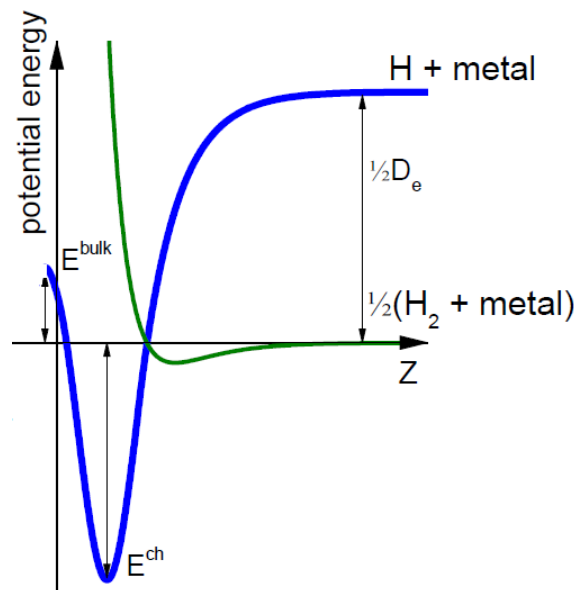
Kot smo že omenili v poglavju 3 so atomi ter molekule vodikovih izotopov omejene na interakcijo s površino, preden lahko vstopijo v globino materiala. Ker bo moj študij temeljil na preučevanju interakcije vodikovih atomov s samopoškodovanim volframom se bom osredotočil na procese, ki določajo količino vodikovih izotopov na površini ter procese, ki dopuščajo prehod vodika v globino materiala.

### 3.2.1 Fizisorpcija in disociacija molekul

Naj na našo površino volframa vpada molekula sestavljena iz dveh atomov vodika, torej  $H_2$ ,  $DH$  ali  $D_2$ . Ker ima takšna molekula ne glede na izotopsko sestavo zaključeno zunanjo lupino je kemijsko nereaktivna, torej lahko s površino tvori le šibke vezi, ki so posledica induciranih dipolov v molekuli ter v atomih na površini. Takšna vezava molekule na površino se imenuje fizisorpcija, ki jo lahko modeliramo z dobro znanim Lenard-Jonesovim potencialom, ki ga vidimo na sliki 3.10 in ga opišemo z enačbo:

$$V_{fiz} = Br^{-12} - Ar^{-6} \quad (3.7)$$

Ničlo energije izberemo tako, da ima vodikov atom, ki je vezan v molekulo pri  $r \rightarrow \infty$  skupaj s kovino energijo 0, kjer je  $r$  razdalja med površino in molekulo. Takšna izbira energije je zelo ugodna, ko želimo primerjati molekule in atome vodika. Energija



Slika 3.10: Potencial, ki opisuje kemijsko vezavo atoma ali molekule vodika na površino. Z zeleno je označen Lenard Jonesov potencial, ki ga čutijo molekule. Z modro pa je označen potencial ki ga čutijo atomi, ki se lahko na površino vežejo kemijsko, zato ima njihov potencial dosti močnejši minimum z energijo reda 1 eV. Povzeto iz [20].

za volfram, ki se sprosti ob vezavi molekule na fizisorpcijsko mesto in ki definira jakost vezave je reda 0.1 eV medtem ko pri kemisorpciji, ki jo bomo obravnavali v naslednjem poglavju 3.2.2 dosega vezavne energije vrednosti približno 1 eV [30].

Za molekulo je torej ugodneje, da disociira, saj posamezen atom postane kemijsko reaktiven in se lahko adsorbira na površino.

Skupen potencial, ki ga pripišemo fizisorpciji in kemisorpciji vidimo na sliki 3.10 in sicer je z modro narisani potencial, ki ga čutijo atomi, z zeleno pa potencial za molekule.

### 3.2.2 Kemisorbcija

Kemisorpcija je proces adsorpcije vpadajočega delca na površino, kjer je vez med površino in delcem kemijska. V primerjavi s fizisorpcijo, ki smo jo obravnavali v prejšnjem poglavju, je takšna vezava veliko močnejša. Prav tako pa lahko glede na strukturo površine in vpadajočega atoma, zaradi različnih možnosti prekrivanja orbital, pričakujemo več načinov vezave, kar privede do več adsorpcijskih mest z različnimi energijami.

Ker gre za kovalentne vezi med delcem in površino, ki so močno orientirane, bodo ponavadi najbolj energijsko ugodna mesta z največ sosednjih atomov s površine, torej z največ vezavami na površino.

Za opis takšnega sistema vezave atomov na površino materiala obravnavo začnemo z izračunom particijske funkcije za kanoničen ansambel, ki je dobra izbira, saj se mora število delcev v procesu absorpcije seveda ohranjati. Sledili bomo izpeljavi Hudsona [30]. Imejmo  $N$  razločljivih delcev, ki se vežejo na  $M$  adsorpcijskih mest, kjer mora veljati  $M \geq N$ . Na vsako mesto se lahko veže le en delec. V tem preprostem modelu naj bodo vsi delci vezani z isto energijo  $E_{00}$ , ob vezavi pa delcu preostanejo še tri neodvisne ortogonalne vibracijske prostostne stopnje. Particijska funkcija je tedaj:

$$Q = q^N \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (3.8)$$

Tu smo upoštevali, da je število možnih konfiguracij  $M!/N!(M-N)!$ ,  $q$  pa je enodelčna particijska funkcija, ki prečeše vsa energijska stanja, ki so na voljo:

$$q = \exp(-E_{00}/k_B T) \prod_i^3 \exp(-h\nu_i/2k_B T) \sum_{n=1} \exp(-hn\nu_i/k_B T) \quad (3.9)$$

Tu gre produkt čez 3 vibracijske prostostne stopnje, vsota po  $n$  pa gre po energijah posamezne vibracijske prostostne stopnje.  $E_{00}$  je energija osnovnega vibracijskega stanja,  $\nu_i$  pa je frekvenca, ki jo pripišemo vibracijskemu stanju  $i$ . Termodinamske značilnosti takšnega sistema lahko dobimo iz proste energije:

$$F = -k_B T \log Q \quad (3.10)$$

Z uporabo Stirlingovega približka:

$$\log N! = N \log N - N \quad (3.11)$$

lahko izračunamo kemijski potencial  $\mu$ :

$$\mu_{ads} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{M,T} = k_B T \log \left( \frac{1}{q} \frac{N}{M-N} \right) \quad (3.12)$$



Ugodno je vpeljati pokritost površine  $\theta = N/M$ , ki predstavlja delež zasedenih mest:

$$\mu_{ads} = k_B T \log \left( \frac{1}{q} \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (3.13)$$

Če imamo naš sistem  $N$  adsorbiranih delcev v stiku s sistemom enakih delcev v plinasti fazi s tlakom  $p$ , potem prihaja do prehajanja med sistemoma. Pokritost površine se ustali, ko se izenačita kemijska potenciala obeh faz  $\mu_{ads} = \mu_{gas}$ . Kemijski potencial plina s tlakom  $p$  lahko zapišemo s kemijskim potencialom v vakuumu ter tlakom  $p$  in sicer sta povezana preko:

$$\mu_{gas} = \mu^0 + kT \log p \quad (3.14)$$

Izenačenje obeh kemijskih potencialov ter nadaljen izračun privede do Langmuireve izoterme:

$$\theta = \frac{\chi_T p}{1 + \chi_T p} \quad (3.15)$$

Tu smo definirali:

$$\chi_T = q \exp(-\mu^0/k_B T) \quad (3.16)$$

V realnih okoliščinah ustreza tlak plina kar gostoti vpadnega toka in sicer sta povezana preko enačbe, ki sledi iz kinetične teorije plinov:

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3.17)$$

Na ta način lahko pri poljubni temperaturi izračunamo površinsko pokritost nasičenja. Pri nizkih gostotah vpadnih tokov je  $\chi_T \ll 1$  kar pomeni  $\theta = \chi_T p$ , medtem ko gre pri visokih gostotah vpadnih tokov zasedenost proti  $\theta = 1$ .

Model v okviru katerega smo obravnavali kemisorpcijo se imenuje Langmuirjev model in vsebuje le predpostavke, da imajo vsa vezavna mesta isto energijo, ter da interakcije med adsorbiranimi atomi ni. Prav tako vsebuje predpostavko, da je verjetnost za adsorpcijo na prazno mesto končna in da je sorazmerna z vpadnim tokom ter neko verjetnostjo, ki jo predstavimo s koeficientom lepljenja  $1 - R$ . Če je mesto že zasedeno pa je verjetnost za absorpcijo še enega delca enaka nič.

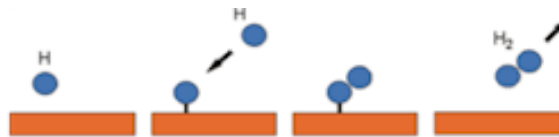
Obstajajo še bolj komplicirani modeli kot je B.E.T (Braunauer - Emmet - Teller) model [30], ki upošteva tudi dejstvo, da je lahko  $\theta > 1$ , torej da je lahko isto mesto večkrat zasedeno, kar tvori več plasti adsorbatov, vendar se pri naši obravnavi omejimo le na Langmuirov model.

### 3.2.3 Rekombinacija Eley-Rideal

Sedaj ko poznamo načine adsorpcije nekega plina, v našem primeru vodika, na površino lahko obravnavamo tudi desorpcijo s površine. Delajmo v popolni splošnosti za dva plinasta reaktanta A in B ter za atome S s površine.

Prvi mehanizem je Eley-Rideal rekombinacija, ki je shematsko predstavljen na sliki 3.11, kjer lahko vsaj eden izmed reaktantov tvori vez z atomom S ter se s tem adsorbira. Brez izgube splošnosti lahko predpostavimo, da se adsorbira A.

V bližino adsorbiranega atoma A prileti atom B, ki je prost in v plinasti fazi. Če lahko A in B tvorita medsebojni vezi obstaja končna verjetnost, da bosta ob trku A ter B tvorila vez. Ker je takšna tvorba šibkeje vezana na površino se lahko



Slika 3.11: Shematski potek rekombinacije dveh vodikovih atomov in desorpcije vodikove molekule, kjer reakcija poteče preko Eley-Rideal rekombinacije. Povzeto po [31].

desorbira, s čimer dobimo površino, ki je popolnoma enaka kot pred vezavo A, ter desorbirano molekulo AB.

S kemijskimi enačbami lahko to zapišemo:



Tu smo z  $*$  označili prosto adsorpcijsko mesto. Vidimo, da bo hitrost desorpcije odvisna od koncentracije adsorbiranega A, kar je ugodno izraziti s pokritostjo  $\theta_A$  ter s koncentracijo B v plinasti fazi. Hitrost bo sorazmerna z nekim koeficientom  $k_r$ , ki podaja verjetnost za reakcijo med vpadačim B ter adsorbiranim A. Zapišemo lahko:

$$\frac{\partial[AB]}{\partial t} = k_r \Theta_A [B] \quad (3.21)$$

Z oglatimi oklepaji označujemo koncentracijo elementa v plinasti fazi. To količino lahko izrazimo s parcialnim tlakom, ki je povezana z vpadačim tokom delcev, kot jih povezuje kinetična teorija delcev z enačbo 3.17. Enačbo zapišimo v enotah, ki so nam fizikom bolj domače.

$$\Gamma_j^{ER} = \Gamma_0 \sigma_{ER} \delta_W c_{Aj}(t) \quad (3.22)$$

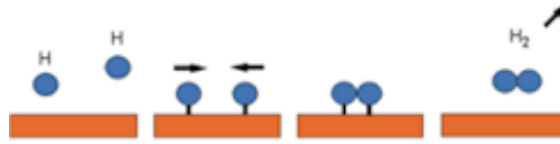
Tu je  $\Gamma_0$  vpadač tok delcev, v našem primeru B,  $\sigma_{ER}$  je Eley-Rideal presek in je za vodikov atom na volframu reda  $\sigma_{ER} = 10^{-21} \text{ m}^2$  [32],  $\delta_W$  je površinska gostota substrata,  $c_A(t)$  pa je atomski delež adsorbanta A na površini, torej to je absolutna koncentracija A normirana na površinsko gostoto volframa. Enačbo smo še malce splošili z vpeljavo indeksa  $j$ , ki dovoljuje, da imamo na površini več vrst adsorpcijskih mest. Vidimo, da gre za desorpcijo prvega reda, kar se tiče adsorbirane koncentracije A. Prav tako je proces eksotermen, saj pri vezavi dveh vodikov v molekulo pride do sprostitve energije desorpcije  $D$ , ki je enaka:

$$D = \frac{1}{2} D_{dis} - E_{ch} + E_i \quad (3.23)$$

Tu je  $D_{dis}$  energija disociacija molekule, ki nastane pri rekombinaciji,  $E_{ch}$  je energija kemisorbiranega atoma na površini,  $E_i$  pa je energija vpadlega atoma.

### 3.2.4 Rekombinacija Langmuir-Hinshelwood

Drugi mehanizem, ki je pomemben za razumevanje desorpcije, poteka preko Langmuir-Hinshelwood rekombinacije, ki je shematsko predstavljena na sliki 3.12. Poleg že



Slika 3.12: Shematski potek rekombinacije dveh vodikovih atomov in desorpcije vodikove molekule, kjer reakcija poteče preko Langmuir-Hinshelwood rekombinacije. Povzeto po [31].

našteti mehanizmov obstajajo še drugi, ki pa k desorpciji prispevajo v višjih redih in jih zato ne bom omenjal.

Za razliko od Eley-Rideal rekombinacije zahtevamo, da sta adsorbirana oba atoma A in B. Brez, da bi se adsorbirala A in B, desorpcija ne more poteči preko tega mehanizma. Po adsorpciji obeh atomov, se ta zaradi difuzije preko adsorpcijskih mest, ki jo lahko opišemo podobno kot difuzijo v globini materiala, adsorbanta lahko približata tako da sta adsorbirana na sosednjih adsorpcijskih mestih.

Zaradi močne privlačne reakcije med reaktantoma ponavadi poteče reakcija, kjer A in B tvorita kemijsko vez. Ponavadi produktno stanje AB ni močno vezano na površino zato se desorbira s površine. Zaradi šibke vezave produktnega stanja sama desorpcija produktnega stanja ni omejitveni faktor za desorpcijo A ter B, temveč ju omejuje difuzija ter energija za desorpcijo, torej da se približata na sosednji adsorpcijski mesti. Zopet zapišimo enačbe:



Iz enačb sklepamo, da bo hitrost reakcije tokrat odvisna od pokritosti obeh reaktantov, torej lahko zapišemo enačbo z nekim sorazmernostnim koeficientom  $k_r$ :

$$\frac{\partial[AB]}{\partial t} = k_r \Theta_A \Theta_B \quad (3.28)$$

$\Theta_A$  ter  $\Theta_B$  sta pokritosti adsorbantov tipa A in B. Zopet zapišimo to v nam bolj poznanih enotah, kjer upoštevamo, da bo  $k_r$  tokrat odvisen tudi od kemisorpcijske energije, s katero sta vezana A in B. Predpostavimo tudi, da  $A = B$ , kar bo vsekakor res v našem primeru, kjer imamo H ali D. Tedaj lahko zapišemo:

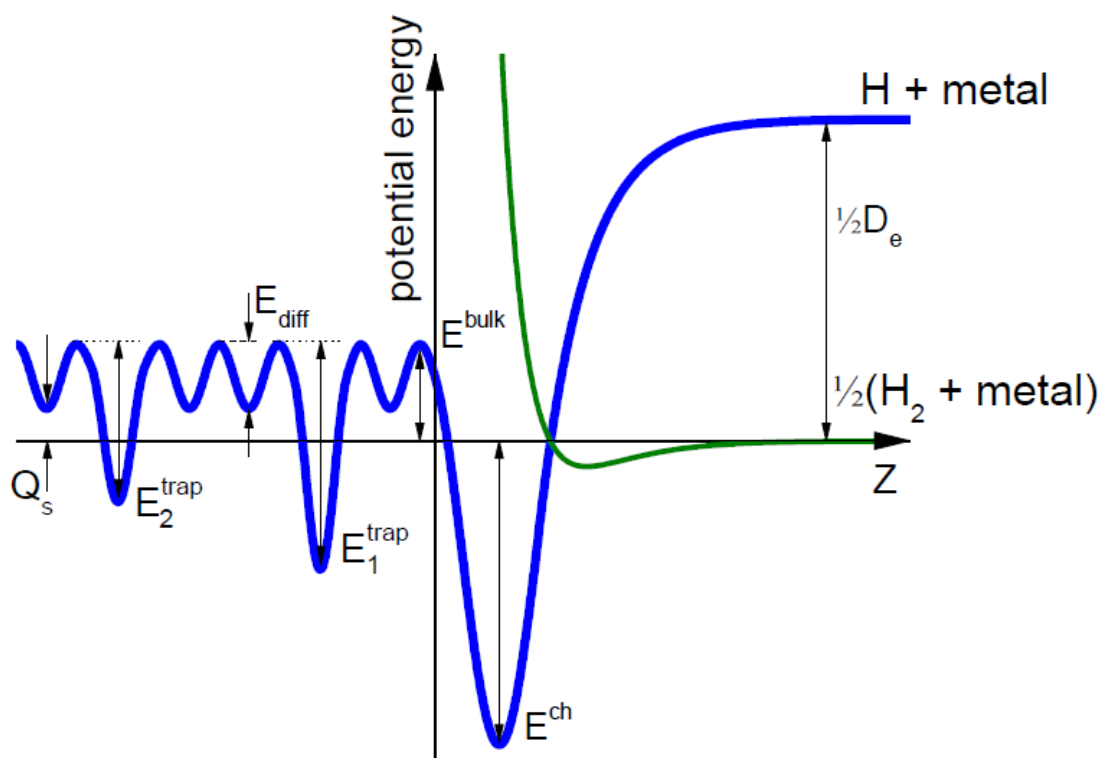
$$\Gamma_j^{LH} = 2k_{LH}(\delta_W c_{Aj}(t))^2 \exp(-2E_{ch}/k_B T) \quad (3.29)$$

Povsod, kjer nastopajo 2 pride to iz tega, da se desorbirata 2 vodika.  $\delta_W$  je površinska gostota volframa,  $c_{Aj}$  je površinska koncentracija adsorbanta A normirana glede na  $\delta_W$ .  $E_{ch}$  je energija kemisorpcije adsorbanta A na adsorpcijsko mesto na površini substrata. Ker velja  $A = B$  vidimo, da to pomeni, da gre za proces drugega reda v površinski koncentraciji.  $k_{LH} = 0.07 \text{ cm}^2/\text{s}$  [33] je hitrostna konstanta za Langmuir-Hinshelwoodovo rekombinacijo na volframu na površini  $\langle 100 \rangle$ .

### 3.3 Model interakcije med ioni in atomi ter steno preko tokovnih enačb

Sedaj lahko združimo vse kar smo se naučili do sedaj v model, ki bo kot vhodne parametre dobil mikroskopske parametre, ki smo jih navedli doslej. Predvsem število različnih mest kamor lahko ujamemo vodik, tako na površini kot v globini materiala, ter pripadajoče energije. Izhodni parametri pa bodo predvsem tokovi vodika, ki izhajajo s površine, oziroma molekul vodika ter koncentracije vodika na površini ali v globini vzorca, saj so ti parametri lahko merljivi.

Za lažjo predstavbo najprej uvedimo potencial, ki bo opisoval naš material. Vidimo ga na sliki 3.13. Material si lahko predstavljamo kot enodimenzionalen, saj je obnašanje, ki je za nas relevantno zelo blizu površine in se dogaja do globine reda nekaj mikrometrov. V ostalih dveh dimenzijah je vzorec v primerjavi s to razdaljo neskončen, in nas zato obnašanje v drugih dimenzijah ne zanima.



Slika 3.13: Potencial s katerim predstavimo našo snov in ki služi kot predstavitev interakcije med delci iz plazme, predvsem vodikom ter kovino iz katere bo stena našega reaktorja. Kot vemo moramo ločiti potencial za vodikove molekule ter atome, saj molekule ne morejo močno interagirati z materialom, zaradi zapolnjenih zunanjih lupin. Vzeto iz [20].

Na sliki 3.13 je prikazan razširjen potencial površine s slike 3.10. Difuzijo preko tetragonalnih intersticijskih mest v potencialu predstavimo s periodičnim potencialom z globino  $E_{diff}$  ter z valovno dolžino, ki ustreza razdalji med dvema sosednjima intersticijskima mestoma. Atom v notranjosti materiala je moral porabiti določeno energijo, da je lahko prešel v notranjost. To energijo imenujemo energija topnosti in je na sliki označena s  $Q_s$ . Defekte predstavimo kot globlje minimume v periodičnem

### 3.3. Model interakcije med ioni in atomi ter steno preko tokovnih enačb

potencialu z energijo  $E_i^{trap}$ . Indeks  $i$  predstavlja tip defekta, saj smo v prejšnjih poglavjih videli, da imajo različni defekti v kristalni mreži različne vezavne energije za vodik.

Pri temperaturah reda 500 K, pri katerih potekajo naši eksperimenti, zaradi nizke energije, ki jo pripišemo difuziji  $E_{diff} = 0.39$  eV, vodik z lahkoto skače med intersticijskimi mesti. Energija defektov je približno 1.5 eV, zato so pri teh temperaturah vodiki, ki so ujeti v pasteh, še vedno močno vezani. Ta razlika v jakosti vezave pomeni, da bo obnašanje vodika v defekti drastično različno od tistega, ki je ujet v intersticijskih mestih. Iz tega razloga uvedemo koncentracijo mobilnega vodika  $c^{sol}$  ter koncentracijo vodika, ki je ujet v defektu tipa  $i$ , čemur ustreza  $c_i^{trap}$ .

Preden zapišemo enačbe za takšen sistem predpostavimo še, da je koncentracija defektov veliko manjša od koncentracije intersticijskih mest, kar pomeni, da difuzija poteka le med intersticijskimi mesti ter med defekti in intersticijskimi mesti, ne pa med defekti. Prav tako lahko predpostavimo, da je koncentracija mobilnih vodikov veliko manjša kot koncentracija intersticijskih mest kar pomeni, da ima zasedeno intersticijsko mesto vedno prosto sosednje intersticijsko mesto, kamor lahko mobilni vodik preskoči.

Sedaj lahko zapišemo enačbe za spreminjanje koncentracije atomov vodika v intersticijskih mestih ter v defekti, ki vključujejo tudi prehajanje med obema koncentracijama v globini materiala [34]:

$$\frac{\partial c^{sol}(x, t)}{\partial t} = D(T(t)) \frac{\partial^2 c^{sol}(x, t)}{\partial x^2} + S(x, t) - \sum_i \frac{\partial c_i^{trap}(x, t)}{\partial t} \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial c_i^{trap}(x, t)}{\partial t} = \frac{D(T(t))}{a_0^2} c^{sol}(x, t) [\eta_i(x, t) - c_i^{trap}(x, t)] - c_i^{trap}(x, t) \nu_i \exp(-E_i^{trap}/kT(t)) \quad (3.31)$$

Tu je  $S(x, t) = \frac{\Gamma_0^{ion}}{\rho_W} \xi(x)$  globinski profil direktne vsaditve ionov, v primeru dovolj visoke vpadne energije, da vpadajoči delci zaobidejo površinske procese.  $\Gamma_0^{ion}$  je vpadni tok ionov,  $\xi(x)$  pa je porazdelitvena funkcija ionov, ki jo ponavadi aproksimiramo kot Gaussovo z povprečno globino penetracije in razmazanostjo. Ponavadi jo dobimo s programi, ki simulirajo ustavljanje ionov v snovi, kot je SRIM [28].

$D(T(t)) = D_0 \exp(-E_{diff}/k_B T(t))$  je enačba za difuzijsko konstanto, ki smo jo zapisali že v poglavju o difuziji v enačbi 3.3. Ker imamo ponavadi v eksperimentih devterij in ne vodik, moramo difuzijsko konstanto deliti še z  $\sqrt{2}$ , da dobimo pravo vrednost. Tako je difuzijska konstanta devterija v volframu enaka  $D_0 = 2.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ .  $\eta_i(x, t)$  je atomski delež gostote defekta tipa  $i$ , ki je normiran na gostoto volframa  $\rho_W = 6.2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Povedo dovoljujemo, da je temperatura odvisna od časa, saj to omogoča modeliranje širšega spektra eksperimentov.

Po pričakovanjih mobilni vodik v prvem redu opisuje difuzijska enačba, ki je prvi člen v enačbi 3.30, kjer je difuzijski koeficient odvisen od temperature. Popravke k difuzijski enačbi pa podaja direktna implantacija ionov vodika, ki je drugi člen v enačbi 3.30, ki preidejo direktno v intersticijska mesta in s tem prispevajo k mobilni koncentraciji. Zaradi močnih vezavnih mest za vodik, pa seveda delež mobilnega vodika tudi izgubimo zaradi ujemanja atomov v defekte, kar upoštevamo v zadnjem členu v enačbi 3.30.

Hitrost izgubljanja mobilnega vodika v  $i$ -ti defekt opisuje enačba 3.31. Prvi člen v enačbi 3.31 opisuje ujemanje iz intersticijskih mest v defekt. Verjetnost za skok

iz intersticijskega mesta v defekt je odvisna od koncentracije mobilnih vodikov, ter koncentraciji nezasedenih defektov, kar predstavlja oklepaj. Drugi člen v enačbi 3.31 predstavlja uhajanje atomov iz defektov, kjer časovno skalo definira frekvenca  $\nu_i$ , ki je frekvenca, ki opisuje tipično časovno skalo, s katero vezan atom v defektu skoči nazaj v intersticijsko mesto.  $\nu_i$  ima tipično velikost  $10^{-13} \text{ s}^{-1}$ .

Tovrsten sistem enačb je uporabljen v večih kodah namenjenih za simulacije transporta vodikovih izotopov v materialih [16, 19, 27].

Začetni pogoji za enačbi so odvisni od problema. Če simuliramo desorbcijo brez vpadnega toka ionov, torej  $S(x, t) = 0$ , za že prej izpostavljen vzorec, ponavadi postavimo pogoje, da je ves vodik, ki je bil v globini materiala, difundiral do pasti in ostal tam ujet, kar pomeni:

$$c_i^{trap}(x, t = 0) = c_i^{trap,0}(x) \quad (3.32)$$

$$c^{sol}(x, t = 0) = 0 \quad (3.33)$$

Če pa simuliramo nalaganje vodika v material pa lahko predpostavimo, da vzorec na začetku ne vsebuje vodika, kar pomeni:

$$c_i^{trap}(x, t = 0) = 0 \quad (3.34)$$

$$c^{sol}(x, t = 0) = 0 \quad (3.35)$$

Za uspešno reševanje enačb 3.30 in 3.31 potrebujemo še robne pogoje. Na časovnih skalah na katerih ponavadi trajajo naši eksperimenti, kar je približno sto ur, vodik prodre le do globin reda nekaj mikronov. V fuzijskih reaktorjih so ti procesi hitrejši zaradi večjih tokov delcev iz plazme. Ker so vzorci ponavadi debeli in sicer reda vsaj nekaj milimetrov, lahko predpostavimo, da bo na strani, ki ni direktno izpostavljena atomskemu oziroma ionskemu žarku, veljalo:

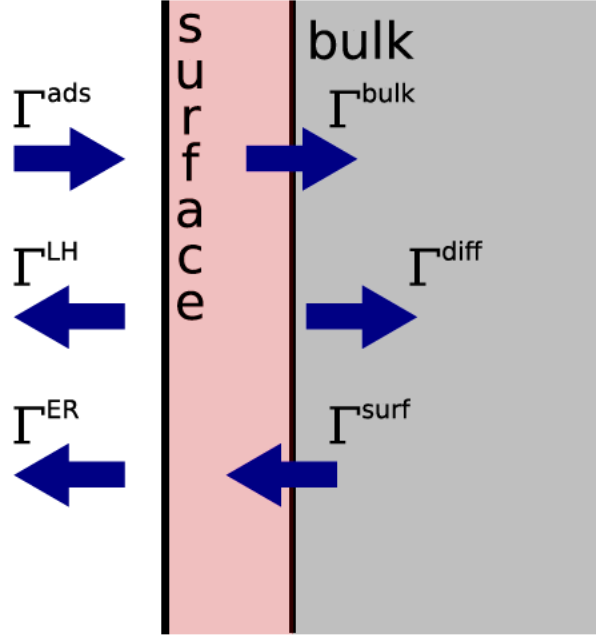
$$c_i^{trap}(D, t) = 0 \quad (3.36)$$

$$c^{sol}(D, t) = 0 \quad (3.37)$$

kjer je  $D$  debelina vzorca.

Na strani, kjer je vzorec direktno izpostavljen ionskemu žarku, običajno vzamemo kot robni pogoj  $c^{sol}(0, t) = 0$  [34]. To pomeni, da vse kar pride na površino se takoj desorbira. To velja ko ima ionski žarek energijo večjo od nekaj eV in takrat zadoščajo enačbe 3.30 in 3.31. V primeru ko je naš vzorec izpostavljen atomskemu žarku z energijo manjšo ali enako eV pa robne pogoje določa dogajanje na površini. Tokove, ki vplivajo na koncentracijo vodika na površini, vidimo na sliki 3.14. Kot robni pogoj za globinsko koncentracijo mobilnega vodika moramo tu upoštevati stik med površino in globino.

Vidimo, da s površine izhaja molekulski tok vodika, ki je posledica Eley-Rideal ter Langmuir-Hinshelwood mehanizma, ki sta na sliki označena z  $\Gamma^{ER}$  ter  $\Gamma^{LH}$ . Na površino pa prihaja atomski tok, ki je posledica adsorpcije vodika na kemisorpcijska mesta. S površine na stik med površino ter globino ter obratno izhajata tokova  $\Gamma^{bulk}$  ter  $\Gamma^{surf}$ . Ker gre za skakanje vodika s kemisorpcijskih mest v prva sosednja intersticijska mesta v globini materiala, in obratno, to definira robni pogoj za mobilno koncentracijo vodika v globini  $c^{sol}(0, t)$ . To koncentracijo nato odnese difuzija



Slika 3.14: Shematska predstavitev razdelitve obravnavanega volframovega vzorca na površino in globino. Prav tako vidimo tokove, ki izhajajo in prihajajo na površino. Vzeto iz [35].

globlje v material. Enačbe za tokove se glasijo [16, 19]:

$$\Gamma_j^{ads} = \frac{\Gamma_0}{\eta_j^{surf}}(1 - R)(\eta_j^{surf} - c_{Aj}(t)) \quad (3.38)$$

$$\Gamma_j^{ER} = \Gamma_0 \sigma_{ER} \delta_W c_{Aj}(t) \quad (3.39)$$

$$\Gamma_j^{LH} = 2k_{LH}(\delta_W c_{Aj}(t))^2 \exp(-2E_{ch}/k_B T) \quad (3.40)$$

$$\Gamma_j^{bulk} = \nu_j \delta_W c_{Aj}(t) \exp(-(E_{ch} + E_{bulk})/k_B T) \quad (3.41)$$

$$\Gamma_j^{surf} = \frac{D(T(t))}{a_0^2 \eta_j^{surf}} \delta_W c^{sol}(0, t)(\eta_j^{surf} - c_{Aj}(t)) \quad (3.42)$$

Tu smo vpeljali še indeks  $j$ , ki definira tip kemisorpcijskega mesta. Celoten tok je seveda vsota vseh tokov z vseh kemisorpcijskih mest.

$\Gamma_j^{ER}$  ter  $\Gamma_j^{LH}$  sta nam že dobro znana, saj smo jih vpeljali v poglavjih 3.2.3 in 3.2.4, zato si podrobneje pogledjmo še interpretacijo drugih tokov.

$\Gamma_j^{ads}$  predstavlja kemisorpcijo vpadajočih vodikovih atomov, zato je sorazmeren s tokom le-teh, torej z  $\Gamma_0$ . Prav tako upoštevamo Langmuirov model kemisorpcije, kjer je dovoljena le ena plast adsorbiranih atomov, s čimer omejimo pokritost  $\Theta_j < 1$ . Zato moramo upoštevati, da če so vsa mesta že zasedena potem do adsorpcije ne more priti, kar naredimo z oklepajem, kjer je  $\eta_j^{surf}$  število vseh adsorpcijskih mest na površini. Prav tako smo upoštevali, da se ne adsorbirajo vsi vpadajoči atomi. To vemo, saj so nekateri atomi odgovorni še za Eley-Rideal ter Langmuir-Hinshelwood rekombinacijo. Verjetnost za adsorpcijo torej pridobimo preko refleksijskega koeficienta, čigar vrednost za volfram je  $R = 0.85$  [27], kjer je verjetnost za adsorpcijo  $1 - R = 0.15$ .

$\Gamma_j^{bulk}$  predstavlja tok s površine v globino.  $\nu_j$  zopet definira časovno skalo oziroma frekvenco, s katero skuša vodik skočiti s kemisorpcijskega mesta v intersticijsko

mesto. Koliko jih bo uspelo preiti, je seveda odvisno od tega, koliko vodikov sploh je ujetih v kemisorpcijskem mestu nekega tipa, zato je tok sorazmeren s koncentracijo  $c_{Aj}(t)$ . Da preide v globino pa mora seveda premagati še energijsko bariero  $E_{ch} + E_{bulk}$ , glej sliko 3.13.

$\Gamma_j^{surf}$  predstavlja tok s področja med površino in globino, torej pri  $x = 0$  v kemisorpcijsko mesto. Predpostavili bomo, da vodik pri tem ne rabi premagati nobene dodatne energijske bariere ter da bo proces potekal z enako energijsko konstanto kot pri difuziji  $E_{diff}$ . Verjetnost za skok, kar se makroskopsko prevede na tok delcev, bo seveda sorazmerna s koncentracijo vodikov v tej plasti, ki so ujeti v intersticijskih mestih, torej z  $c^{sol}(0, t)$ . Upoštevati moramo še, da če so vsa kemisorpcijska mesta na površini zasedena, potem se ta proces ne more zgoditi, saj vodik nima kam skočiti, kar zopet storimo z oklepajem.

Koncentracijo vodika na adsorpcijskem mestu  $j$  na površini torej določajo zgornji tokovi preko enačbe:

$$\delta_W \frac{\partial c_{Aj}(t)}{\partial t} = \Gamma_j^{ads} + \Gamma_j^{surf} - (\Gamma_j^{ER} + \Gamma_j^{LH} + \Gamma_j^{bulk}) \quad (3.43)$$

Ker so površinski procesi zelo hitri lahko obravnavamo stacionarne rešitve za koncentracijo vodika na površini in sicer tako, da postavimo  $\partial c_{Aj}(t)/\partial t = 0$ . Zapisati moramo še kako se s časom spreminja gostota mobilnega vodika pri  $x = 0$ , saj to predstavlja von Neumannove robne pogoje za  $c^{sol}(x, t)$ . Koncentracijo na robu  $c^{sol}(0, t)$  bo definirala difuzija v notranjost materiala ter prehajanje iz notranjosti v kemisorpcijska mesta, zato lahko zapišemo [16, 19]:

$$-D(T(t))\rho_W \frac{\partial c^{sol}(0, t)}{\partial x} = \sum_j (\Gamma_j^{bulk} - \Gamma_j^{surf}) \quad (3.44)$$

S tem imamo določene vse pogoje za obravnavo našega eksperimenta. Zgoraj opisane enačbe 3.30, 3.30, 3.38, 3.39, 3.40, 3.41 in 3.42 so vključene v kodi TESSIM [34], ki je bila razvita na Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (IPP), Garching, Nemčija. Ta program sem uporabljal kasneje za simulacijo globinskih profilov in TDS simulacij ter jih primerjal z eksperimentalnimi podatki.

V prvih eksperimentalnih fuzijskih reaktorjih kot je JET, se zaradi varnejšega obratovanja uporablja D-D plazma. Znanstveniki lahko nato z ekstrapolacijo rezultatov pridobljenih z devterijem predvidevajo kakšno bo obnašanje tritija pri vžigih plazme v bodočih reaktorjih, ki bodo uporabljali D-T plazmo. Seveda se dajo uporabiti popolnoma enake enačbe, ki sem jih opisoval v prejšnjem poglavju tako za devterij kot za vodik, z manjšimi modifikacijami, kot je spremenjena difuzijska konstanta  $D_0 = \frac{4.1}{\sqrt{2}} \times 10^{-7} m^2/s = 2.9 \times 10^{-7} m^2/s$ .



## Poglavje 4

# Eksperimentalni metodi za preiskovanje zadrževanja devterija

V tem poglavju bomo obravnavali dve eksperimentalni metodi, ki se uporabljata za raziskovanje zadrževanja in difuzije vodikovih izotopov v volframu. Ti eksperimentalni metodi sem uporabil tudi jaz pri svojem eksperimentu, ki ga bom opisal kasneje.

Eksperimentalne metode nam morajo dati informacijo koliko vodikovih izotopov je zadržanih v notranjosti materiala ter kakšen je njihov globinski profil. V eksperimentu sem uporabljal devterij, s čimer predvidevam, da se bo obnašal enako kot tritij in lahko iz rezultatov za devterij sklepamo o obnašanju tritija v fuzijskih reaktorjih. Očitna prednost metode je tudi, da jo je možno uporabiti v *in situ* izvedbi, saj to omogoča spremljanje transporta devterija v material s spremljanjem celotne količine zadržanega devterija ter kako se spreminja globinski profil s časom.

### 4.1 Spektroskopija s termično desorbcijo

Prva metoda je popolnoma klasična, njena izvedba pa je dokaj enostavna. Spektroskopija s termično desorpcijo (TDS) je stara eksperimentalna tehnika za študij površin. Ponavadi se je uporabljala za določitev količine adsorbantov na površini materiala ter lastnosti adsorpcijskih mest za določen adsorbant. Temelji na linearnem segrevanju vzorca ter merjenju desorpcije plina, ki prihaja z vzorca pri različnih temperaturah.

Podobno se ta metoda uporablja na področju raziskav povezanih s fuzijsko energijo, kjer nas zanima predvsem količina zadržanega vodika v notranjosti materiala. S tem lahko dobimo podatek o številu različnih tipov defektov v materialu, če so bili le-ti zasedeni ter količino vodikovih izotopov v posameznih defektihi. S spreminjanjem temperature vzorca spreminjamo energijo zadržanega plina v defektihi. Ko atom dobi dovoljšnjo energijo preko segrevanja, lahko zapusti defekt, difundira na površino in se desorbira iz vzorca.

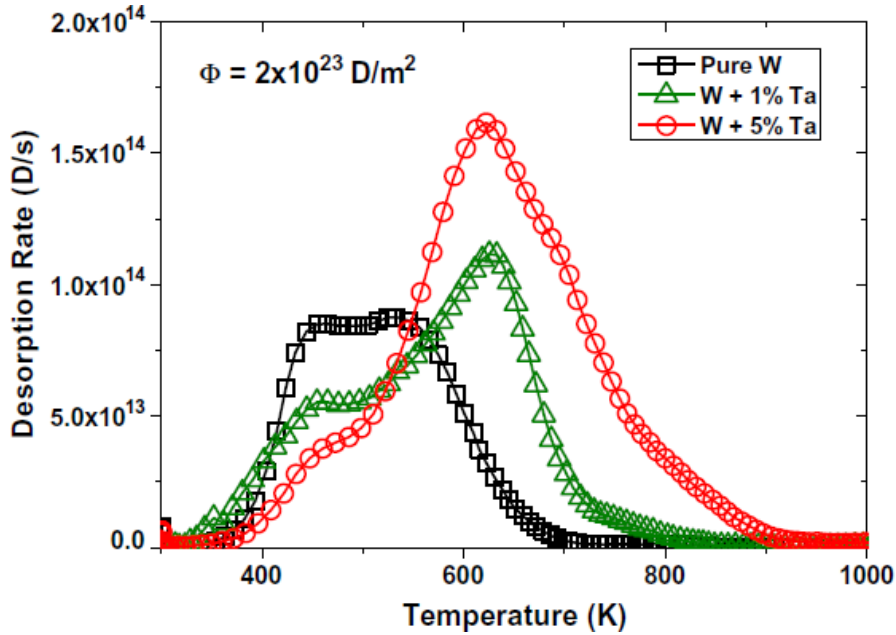
Pri tem lahko zanemarimo površinske procese, saj so površinski procesi mnogo hitrejši od difuzije atomov od defekta do površine, prav tako pa imajo adsorpcijska mesta na površini tipično nižje vezavne energije od defektov v globini, kar pomeni, da so pri temperaturah, ki so zanimive za defekte, adsorpcijska mesta le zelo šibka vezavna mesta za plin. Prav tako je količina zadržanega vodika na površini značilno veliko manjša od količine zadržanega vodika v notranjosti materiala. To pomeni, da

## Poglavje 4. Eksperimentalni metodi za preiskovanje zadrževanja devterija

površina ni faktor, ki bi omejevala desorpcijo atomov iz notranjosti materiala.

Desorbiran plin nato ujamemo z masnim spektrometrom, ki zazna ione z določeno maso in nabojem v funkciji časa. Temperaturo vzorca spreminjamo linearno s časom, s čimer dobimo desorpcijski spekter določenega plina v odvisnosti od temperature. V našem primeru je dominantna desorpcija mase 4, torej molekul  $D_2$ . Tipičen desorpcijski spekter lahko vidimo na sliki 4.1, kjer vidimo tudi, da imajo različne zlitine volframa različne lastnosti v smislu defektov v notranjosti. Vidimo, da imajo spektri tudi po več vrhov, ki ustrezajo različnim tipom defektov v globini materiala.

Iz narave metode, je seveda takoj razvidno, da je metoda možna le po končani izpostavitvi vzorca devteriju, saj hkratno izpostavljanje vzorca in desorpcija ni smiselna. Analiza s TDS se lahko torej izvede le po končani izpostavitvi.



Slika 4.1: Desorpcijski spektri pridobljeni s spektroskopsko tehniko termične desorpcije za vzorce različnih zlitin volframa s tantalom, ki so bili izpostavljeni celokupnem toku devterija  $2 \times 10^{23} \text{D/m}^2$ . Vzorci so bili segrevani z naklonom 1 K/s. Vzeto iz [34].

Ob predpostavki, da je površina zanemarljiva, lahko rečemo, da je limitni proces desorpcija atomov iz defektov, kar lahko opišemo z enačbo prvega reda  $c^{sol}(0, t) = 0$  [34]. To lahko opišemo s procesi, ki smo jih našli že v poglavju, kjer smo obravnavali makroskopski model zadrževanja in difuzije. Procese, ki se dogajajo pri spektroskopiji s termično desorpcijo opišemo z:

$$\frac{\partial c^{sol}(x, t)}{\partial t} = D(T(t)) \frac{\partial^2 c^{sol}(x, t)}{\partial x^2} - \sum_i \frac{\partial c_i^{trap}(x, t)}{\partial t} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial c_i^{trap}(x, t)}{\partial t} = \frac{D(T(t))}{a_0^2} c^{sol}(x, t) [\eta_i(x, t) - c_i^{trap}(x, t)] - c_i^{trap}(x, t) \nu_i \exp(-E_i^{trap}/kT(t)) \quad (4.2)$$

Pri takšni meritvi seveda izklopimo vse izvore devterija s katerimi smo izpostavljali vzorec. Ker ni ionskega izvora devterija, velja  $S(x, t) = 0$ . Zanemarjanje površine

upoštevamo s pogojem, da vse kar pride do površine se takoj desorbira, kar pomeni, da je naš signal na detektorju, kjer merimo tok delcev kar:

$$\Gamma_{det} \propto \frac{\partial c^{sol}(0, t)}{\partial t} \quad (4.3)$$

Ta eksperiment zlahka simuliramo z numeričnim reševanjem zgoraj napisanih enačb. S spreminjanjem parametra števila različnih tipov defektov ujamemo število maksimumov v spektru. S posameznimi energijami defektov ujamemo temperaturno vrednost maksimuma, z gostoto posameznih defektov pa lahko ujamemo še višino maksimumov, če poznamo nekaj o zasedenosti defektov. Ponavadi naši eksperimenti trajajo dovolj dolgo, da lahko predpostavimo, da so defekti popolnoma zasedeni, intersticijska mesta pa prazna, torej vsak desorbiran devterij ustreza natanko enemu defektu. Na ta način prilagajanja simulacije eksperimentu, lahko torej dobimo gostoto defektov, njihove energije  $E_i^{trap}$  ter koliko različnih tipov defektov imamo v vzorcu.

Ko obravnavamo globino materiala analitična rešitev enačb 4.1 ter 4.2 ni mogoča, sploh za realistične začetne pogoje zasedenosti defektov. Lahko pa izpeljemo relacijo med temperaturo maksimuma in pripadajočo energijo adsorpcijskega mesta, saj nam bo analitična enačba za ta primer dala občutek za podobno relacijo med vezavno energijo ter temperaturo za atome v globini. Naj bo reakcija, ki je odgovorna za desorpcijo prvega reda. Tedaj lahko tok nekega plina A zapišemo kot [30]

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\sigma_{max} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \nu \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \Theta. \quad (4.4)$$

Tu je  $\sigma$  površinska koncentracija,  $\sigma_{max}$  pa je maksimalna možna površinska koncentracija.  $\nu$  definira časovno skalo procesa. Maksimalna desorbcija bo, ko bo veljalo:

$$\frac{\partial\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)}{\partial T} \Big|_{T=T_{max}} = 0. \quad (4.5)$$

Če imamo linearno segrevanje vzorca s koeficientom  $\beta$ , torej  $T = T_0 + \beta t$ , lahko zapišemo:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \beta \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (4.6)$$

Dalje sledi, da velja:

$$0 = \frac{\partial\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)}{\partial T} = \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_{max}}\right) \frac{\partial \sigma}{\partial T} + \frac{\nu E_{des}}{RT_{max}^2} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_{max}}\right). \quad (4.7)$$

To lahko poenostavimo v:

$$\frac{E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_{max}}\right). \quad (4.8)$$

To enačbo lahko rešimo na različne načine in s tem dobimo energijo adsorpcijskega mesta  $E_{des}$  iz znane temperature maksimuma  $T_{max}$ .

## 4.2 Analiza z jedrskimi reakcijami - NRA

Analiza z jedrskimi reakcijami, okrajšano NRA - Nuclear reaction analysis - izkorišča trke med atomi iz vzorca ter ioni iz ionskega žarka, ki so bili izbrani glede na to katere sledne elemente iščemo v vzorcu in ki jih pospešujemo s pospeševalnikom do energij nekaj MeV.

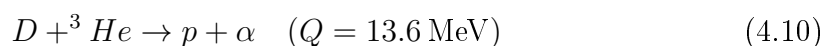
Ob trku med visokoenergijskim ionom iz ionskega žarka ter atomom v snovi lahko pride do več interakcij. Atoma lahko interagirata elastično, torej se identiteti delcev ne spremenita, spremenita se le njuni posamični energiji ter gibalni količini. Takšno interakcijo lahko izkoristimo za identifikacijo delca, saj njuno kinematiko definira le razmerje mas ter sipalni kot. Morebitne nazaj sipane ione iz žarka zaznamo z RBS detektorjem, kjer RBS pomeni *Rutherford Backscattering Spectroscopy*. Energija nazaj sipanega delca bo sorazmerna z vpadno energijo iona  $E_0$  ter bo funkcija razmerja mas obeh jeder. Kinematiko lahko izpeljemo iz ohranitve gibalne količine ter energije, ter s tem dobimo energijo nazaj sipanega delca:

$$E_1 = E_0 \left( \frac{m_1 \cos \theta_1 \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta_1}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (4.9)$$

$m$  je masa,  $\theta$  pa kot sipanja med vpadajočim snopom in izhodno smerjo. Količine z indeksom 1 se nanašajo na nazaj sipan ion medtem ko se količine z indeksom 2 nanašajo na tarčo v materialu. V tem primeru zaznamo sipan delec na tarčnem delcu. Podobno lahko zaznamo in analiziramo naprej izbita jedra z metodo ERDA - *Elastic Recoil Detection Analysis*. Tako lahko s tema dvema komplementarnima metodama pridobimo globinsko porazdelitev tarčnih delcev in sicer za tarčne delce težje od vpadnega iona z metodo RBS ter tarčne delce lažje od vpadnega iona z metodo ERDA.

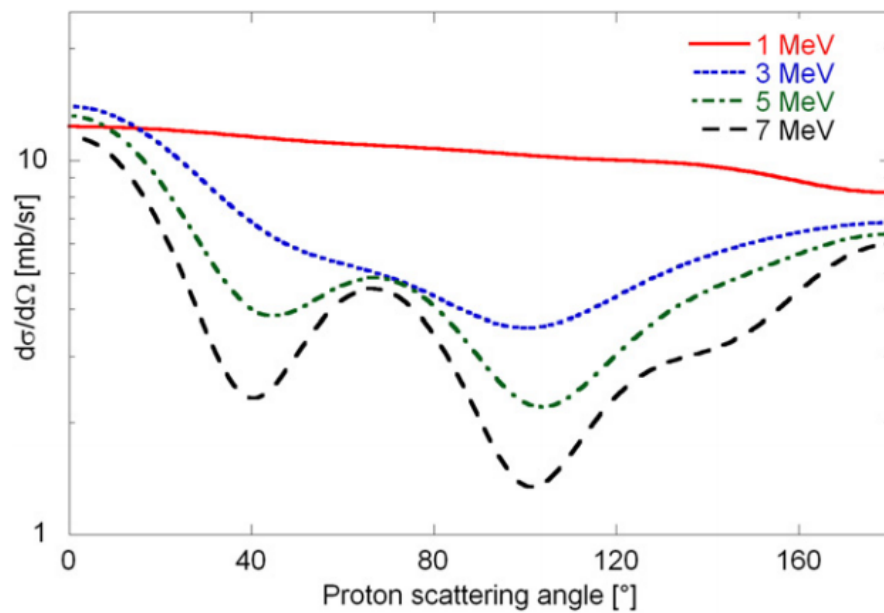
Obstaja tudi končna verjetnost, da pride do jedrske interakcije, kjer se identiteta reaktantov in produktov razlikuje. To se stori tako, da se spremeni identiteta vsaj enega izmed delcev. Ker ponavadi pri takih jedrskih reakcijah dobimo še stranske produkte, kot so fotoni ali drugi delci, na primer protoni, ki odnašajo energijo in so karakteristični za posamezno reakcijo, lahko z merjenjem pridelka in spektra teh delcev, ki izhajajo iz vzorca dobimo količino nekega elementa v vzorcu. Metoda je dovolj občutljiva, da lahko zaznamo tudi sledne elemente. Verjetnost za takšno interakcijo lahko standardno opišemo preko diferencialnega in totalnega sipalnega preseka. Več o ionskih eksperimentalnih metodah, ki so omenjene v tem poglavju si lahko bralec prebere v [36].

Če se osredotočimo na detektiranje devterija v materialu, izkoristimo reakcije, kjer ima totalni sipalni presek za reakcijo resonanco. Takšna jedrska reakcija je med izotopom helija in devterijem, ki jo zapišemo kot:



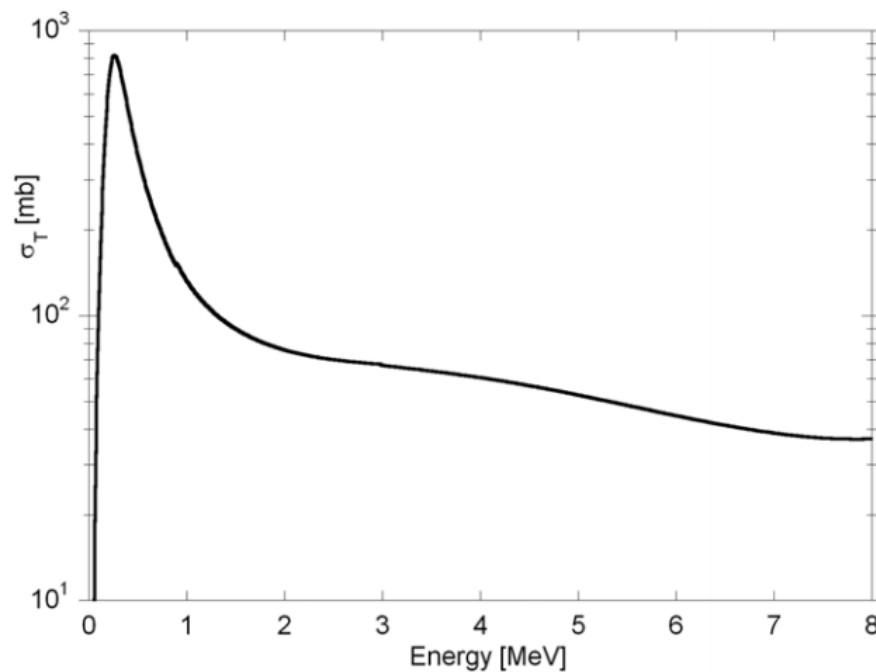
V tem primeru merimo spekter protonov, ki izhajajo iz vzorca.

Diferencialni sipalni presek v funkciji sipalnega kota ter energije za zgornjo reakcijo vidimo na slikah 4.2 ter 4.4. Iz totalnega sipalnega preseka na sliki 4.3 vidimo, da ima presek močno resonanco. Pri obdelavi meritev je relevanten diferencialni sipalni presek, saj seveda merimo v določeni geometriji, torej pri določenem kotu in določenem zajetem prostorskem kotu, ki ga pokriva detekcijski sistem. Kot vidimo



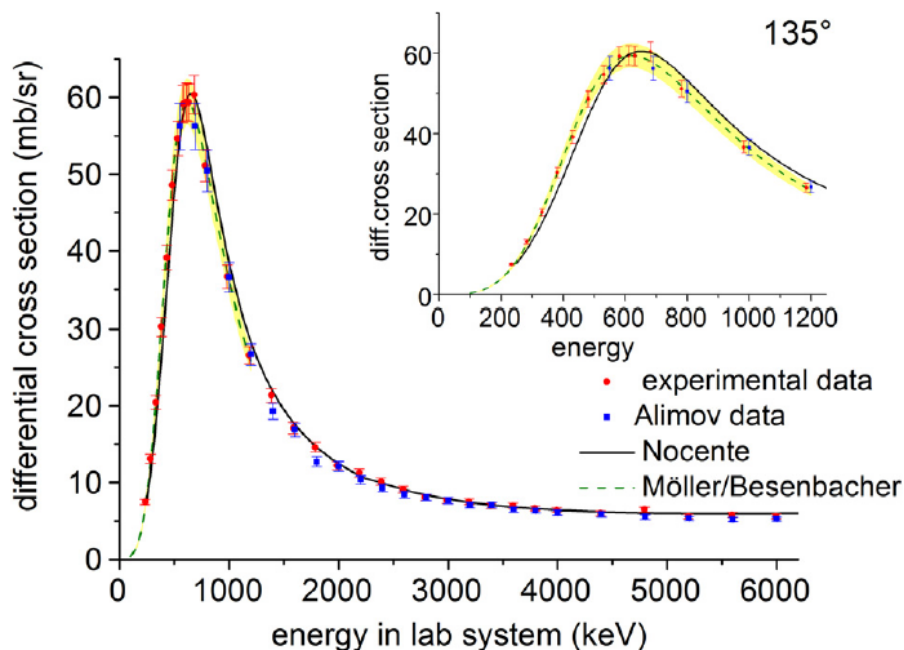
Slika 4.2: Diferencialni sipalni presek za reakcijo  $D(3He, p)\alpha$ . Vzeto iz [37].

ima diferencialni sipalni presek maksimum pri energiji 640 keV, kar pomeni, da smo pri tej energiji vpadlih helijevih ionov najbolj občutljivi za detekcijo devterija na površini. S poznavanjem doze ionskega žarka med eksperimentom, ter diferencialnega sipalnega preseka lahko izmerimo količino zadržanega devterija na površini vzorca.



Slika 4.3: Totalni sipalni presek za reakcijo  $D(3He, p)\alpha$ . Vzeto iz [37].

Z izkoriščanjem resonance v reakciji pa lahko naredimo še korak dlje. Zaradi ozke energijske resonance te reakcije lahko predpostavimo, da je interakcijski volumen od koder dobimo signal pri dani energiji žarka dokaj ozek, vendar končen. S spreminjanjem energij ionskega žarka, poskrbimo, da ioni zaradi trkov z elektroni izgubljajo



Slika 4.4: Diferencialni sipalni presek za reakcijo  $D(3He, p)\alpha$  v odvisnosti od energije vpadajočega helijevega iona za sipalni kot  $135^\circ$ . Vzeto iz [38].

energijo v snovi, ter tako resonanco dosežejo pri različnih globinah. S tem načinom meritve, dobimo več spektrov merjenih na istem vzorcu, ki so merjeni pri različnih energijah in nam s tem dajo informacijo o koncentraciji devterija na različnih globinah. S poznavanjem energije in večinske sestave materiala, ki definira ustavljanje v vzorcu, lahko z dekonvolucijo spektrov s pomočjo programov NRADC [39] ter SIMNRA [40] dobimo globinski profil devterija v vzorcu. Z meritvijo globinskega profila devterija lahko opazujemo kako devterij difundira v vzorec.

Metoda je zelo koristna tudi zato, ker jo lahko implementiramo *in situ*. Sicer ne moremo opazovati difuzije devterija v snovi v realnem času, saj posamezna meritev enega globinskega profila traja uro do dve, vendar lahko pri eksperimentih, ki trajajo tudi do 100 ur, na ta način dobimo dovolj fino časovno porazdelitev globinskih profilov.

Časovna evolucija globinskih profilov ter iz tega pridobljena informacija o tem koliko zadržanega devterija vsebujejo vzorci ob posameznih časih, nam omogoča pridobivanje parametrov površine ter transporta devterija globlje v material, če vzorce izpostavljamo z atomskim izvorom. Še posebej pomemben parameter je  $E_{bulk}$ , ki je parameter, ki je povezan z bariero, ki jo čuti devterij pri vstopu v material in ki torej določa hitrost prehajanja devterija v globino materiala.

## Poglavje 5

# Eksperiment

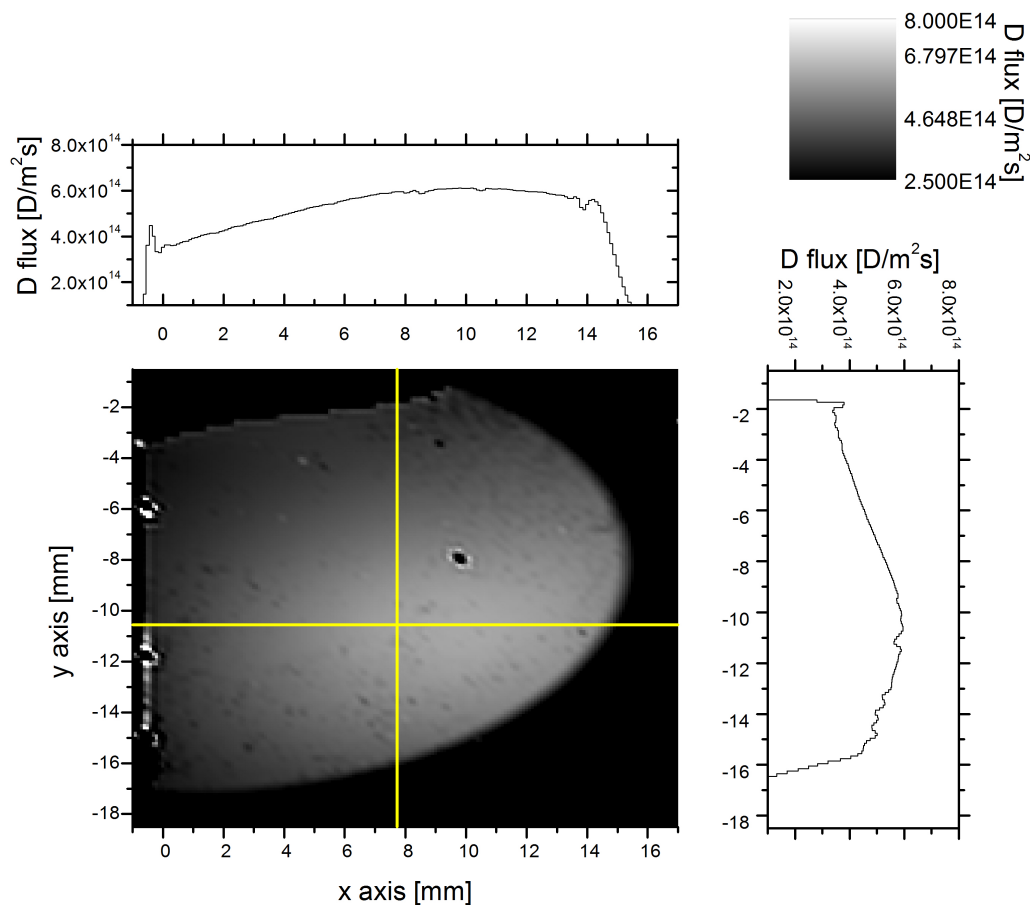
Preiskovanje zadrževanja devterija v volframu je že dolgo vroča tema v znanstveni srenji, ki se ukvarja z razvojem kontrolirane fuzije kot vira energije. Na to temo je bilo objavljenih nešteto člankov na primer [41], ki so preiskovali obnašanje devterija ter predvsem kako vplivajo defekti na zadrževanje. Z modeli kot je opisan v poglavju 3.3 in ki sem ga uporabil tudi jaz ter z drugimi, kot je teorija gostotnih funkcionalov (DFT), je bilo narejenega že veliko na področju raziskovanja vrzeli ter dislokacij. Bolj malo pa je znanega kako vplivajo domene in domenske stene na transport vodikovih izotopov v materialu ter zadrževanja le-teh v materialu.

V mojem eksperimentu me je zanimalo ravno kako vplivajo domenske stene oziroma velikost domen v vzorcih na transport devterija v samopoškodovanem volframu ter kako se da to modelirati v okviru opisanega modela.

Kot smo se naučili že v poglavju 3.1.2, domenske stene zaradi nizkih vezavnih energij reda 1 eV pri temperaturah nad sobno, kjer izvajamo eksperimente, ne morejo prispevati k direktnemu zadrževanju devterija. Lahko pa prispevajo k hitrejši difuziji v material. Ker je energija, ki karakterizira difuzijo vzdolž domenskih sten zelo podobna energiji, ki karakterizira difuzijo prek intersticijskih mest, bomo v tem delu poskušali simulirati vpliv domenskih sten s pomočjo parametra  $E_{bulk}$ , ki predstavlja potencialno bariero za vstop devterija iz kemisorpcijskega mesta v notranjost materiala. Intuitivno pričakujemo, da bomo z manjšanjem  $E_{bulk}$  lahko predstavili materiale z manjšimi domenami, ter s tem večjo gostoto domenskih sten, medtem ko bodo kristalinično bolj čisti materiali z večjimi domenami in manjšo gostoto domenskih sten predstavljeni z večjim  $E_{bulk}$ . Ker efekt domenskih sten ni dominanten za obnašanje devterija v materialu še vedno pričakujemo, da bomo dobili vrednosti parametra  $E_{bulk}$ , ki so podobne kot jih navaja literatura, torej reda 0.7 eV [19, 20].

Vzorci, ki jih bom opisal v naslednjem poglavju, so bili izpostavljeni v tako imenovani *in situ* IBA, oziroma INSIBA vakuumski komori na 2 MeV tandemskem pospeševalniku na Institutu Jožef Štefan, ki je namenjena izpostavitvam atomskim in ionskim žarkom vodikovih izotopov. Vzorci so bili pri temperaturi 600 K izpostavljeni atomskemu toku devterija iz izvora HABS, ki tvori dobro definiran tok in profil delno disociiranega plina iz segrete volframove kapilare [42]. Kapilara je bila segreta na 2075 K. Če predpostavimo, da je devterij izhajajoč iz kapilare v termodinamičnem ravnovesju s kapilaro, lahko z enačbo  $E = 3/2kT$  določimo, da imajo atomi devterija energijo 0.27 eV. Zaradi potisnega tlaka skozi kapilaro, ki je bil 248 mPa, je HABS ustvaril približno homogen tok devterija po celotni površini vzorca, z gostoto toka atomov  $j = 5.9 \times 10^{18} \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Homogen tok po celotnem vzorcu je po-

treben, da se znebimo difuzije vzdolž površine, saj bi ta pokvarila dimenzionalnost našega modela. 2D profil atomskega žarka smo izmerili tako, da smo amorfen vzorec ogljika z dobro določeno koncentracijo vodika, imenovan a-C:H, ki je bil izdelan v IPP, Garching izpostavili devterijeveму žarku pod identičnimi pogoji kot smo kasneje izpostavljali vzorce [43]. Iz erozije a-C:H filma, ki je bila kvantificirana *ex situ* z elipsometrijo, ter z znanim erozijskim pridelkom 1.67% pri 600 K [44], smo lahko izluščili obliko ter intenziteto žarka. Na sliki 5.1 vidimo prerez atomskega žarka po rumenih črtah označenih na sliki, ki se sekata v naši merilni točki, ter porazdelitev atomskega žarka po vzorcu.



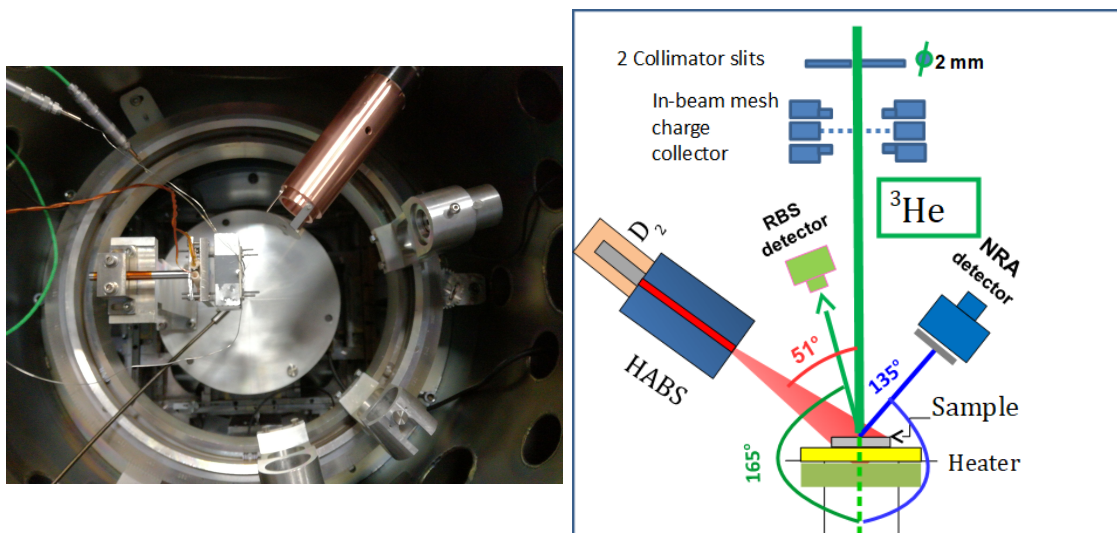
Slika 5.1: Na sliki vidimo porazdelitev atomarnega toka devterija po vzorcu. Na grafu nad sliko vidimo prerez toka po rumenih črtah označenih na sliki. Obe črti se sekata v naši merilni točki, ki je določena s pozicijo vpada ionskega helijevega žarka, ki je uporabljen za meritev NRA.

Atomski žarek ima centralno maksimalno vrednost gostote vpadnega žarka  $7.2 \times 10^{18} \text{ D/m}^2\text{s}$ , povprečne gostote vpadnega žarka po območju izpostavljenem ionskemu žarku pa je  $(5.9 \pm 0.3) \times 10^{18} \text{ D/m}^2\text{s}$ . Vsi vzorci so bili izpostavljeni atomom devterija 70 ur kar prinese skupni tok atomov  $1.36 \times 10^{24} \text{ D/m}^2$ .

Uporabljen žarek za NRA spektroskopijo je bil ionski žarek z ioni  $^3\text{He}$ , s katerim lahko detektiramo devterij v notranjosti material, kot sem razložil v poglavju 4, za detekcijo devterija v notranjosti izpostavljenega vzorca. Med izpostavitvijo



vzorca atomom devterija, smo s pomočjo metode NRA ob določenih časih izmerili globinski profil devterija. Za pridobitev globinskega profila, detektiramo energijsko porazdelitev protonov iz jedrske reakcije  $D(3\text{He}, p)\alpha$ . Za določite globinskega profila devterija do globine  $7\text{ }\mu\text{m}$  smo izmerili protonske spektre pri šestih različnih energijah  $^3\text{He}$  žarka in sicer 0.7 MeV, 1 MeV, 1.5 MeV, 2.5 MeV s  $^3\text{He}^+$  ioni ter 3.3 MeV in 4.2 MeV s  $^3\text{He}^{2+}$  ioni. Za vsako energijo ionskega žarka je bila akumulirana doza ionskega žarka  $4\text{ }\mu\text{C}$  iz česar določimo številsko dozo helijevih vpadlih ionov. Za energije 0.7 MeV, 1 MeV, 1.5 MeV, 2.5 MeV je številska doza  $N_{\text{He}} = 8.56 \times 10^{19}$  helijevih ionov za 3.3 MeV ter 4.2 MeV pa  $N_{\text{He}} = 4.28 \times 10^{19}$  helijevih ionov. Doza ionskega žarka je bila izmerjena na posebni za to zasnovani mrežici s prepustnostjo 77.4 % [45]. Meritev, ki je zaobjela vse energije je tako ponavadi trajala približno uro in pol, saj smo omejeni z ionskim tokom, ki vpada na vzorec, saj le-ta ne sme biti prevelik, saj bi žarek segreval vzorec. Temperatura je bila vseskozi nadzirana s termočlenom tipa K, pritrjenim na vzorec. NRA meritev je bila umerjena s posebnim a-C:D filmom z znano koncentracijo devterija v vzorcu. Velikost merilnega območja z ionskim žarkom je premera 2 mm in pada pravokotno glede na površino vzorca.



Slika 5.2: INSIBA merilna celica, ki se uporablja za izvajanje eksperimentov, ki se tičejo razvoja kontrolirane fuzije kot energijskega vira, na pospeševalniku Tandetron. Na levi sliki vidimo realno INSIBA celico, medtem ko je na desni sliki njena shematična predstavitev.  $^3\text{He}$  ionski žarek najprej grobo oblikujemo s kolimatorskimi zasloni, nato pa žarek na vzorcu združimo s kvadrupolno lečo. Hkrati s posebno mrežico merimo ionski tok, s pomočjo katerega lahko kvantificiramo dobljene spektre. V vakuumski komori sta montirana detektorja RBS in NRA ter priključen izvor atomov devterija HABS. NRA detektor je glede na žarek pod kotom  $135^\circ$ , RBS detektor pod kotom  $165^\circ$ , ter HABS izvor pod kotom  $51^\circ$ . Povzeto iz [32].

INSIBA komora, ki jo vidimo na sliki 5.2, ima priključke za več detektorjev, kar smo izkoristili za *in situ* merjenje z NRA spektroskopijo ter hkratno merjenje z RBS detektorjem. Za meritev protonskega spektra je bil uporabljen  $1500\text{ }\mu\text{m}$  debel delno izpraznjen PIPS (Passivated Planar Silicon) detektor protonov pod kotom  $135^\circ$  glede na vpadni helijev ionski žarek. Detektor je zajel prostorski kot  $26.7\text{ msr}$ . Pred detektor je bila postavljena še  $24\text{ }\mu\text{m}$  debela Al folija, ki ustavi nazaj sipane

helijeve ione. Za detekcijo povratno sipanih delcev - RBS - je bil uporabljen še drug delno izpraznjen PIPS detektor, z debelino delno izpraznjene plasti  $300\ \mu\text{m}$ , ki je bil postavljen pod  $165^\circ$  glede na vpadajoč helijev ionski žarek. Predenj je bila postavljena  $0.8\ \mu\text{m}$  debela aluminijeva folija, ki zmanjša šum, ki ga povzroči sevanje HABS izvora. Razdalja med ustjem HABS izvora in našim vzorcem je  $73\ \text{mm}$ , kot vpada atomskega žarka glede na normalno na površino pa je  $51^\circ$ . Vzorci so bili pritrjeni na grelec z dvema tantalovima ploščicama. Grelec nam omogoča segrevanje vzorca do  $1100\ \text{K}$ . Temperatura vzorca med izpostavitvijo D atomov je bila  $600\ \text{K}$  in je bila vseskozi kontrolirana z dvema termočlenoma tipa K in sicer z debelino  $0.5\ \text{mm}$ , kjer je bil eden pritrjen na spodnjo stran vzorca ter drugi na zgornjo stran vzorca.

Vsi vzorci, ki sem jih uporabil v tej raziskavi so bili izpostavljeni atomom devterija pri  $600\ \text{K}$ . Posebnost naše tehnike je, da lahko merimo globinski profil devterija med samo izpostavitvijo vzorca. Tako smo ob različnih časih izpostavitve izmerili globinske profile in s tem dobili možnost, da smo opazovali kako devterij počasi pronica v material. Globinski profili so bili za vsak vzorec za lažjo primerjavo pomerjeni ob podobnih časih in sicer ob približno  $5\ \text{h}$ ,  $10\ \text{h}$ ,  $24\ \text{h}$ ,  $30\ \text{h}$ ,  $45\ \text{h}$ ,  $50\ \text{h}$  ter  $70\ \text{h}$ .

Po koncu izpostavitve so bili vzorci poslani na IPP, Garching, kjer je bila izvedena TDS analiza na vzorcih. Vzorci so bili segreti od začetne temperature  $300\ \text{K}$  do končne  $1200\ \text{K}$  z gretjem  $T_{\text{ramp}} = 3\ \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . S pomočjo masnega spektrometra je bila izmerjena količina iz vzorca izhajajočih plinov, med drugim mase 2, 3 in 4, ki so značilne sledi devterija. Po končani TDS spektroskopiji so bili vzorci analizirani še s SEM - *Scanning Electron Microscope*.

### 5.1 Vzorci

V namen raziskave smo uporabili vzorce, ki imajo zelo različne velikosti domen. Vzorci so imenovani C0031, C0032, ITER-grade W (IGW) in monokristalni volfram (SCW)  $\langle 100 \rangle$ .

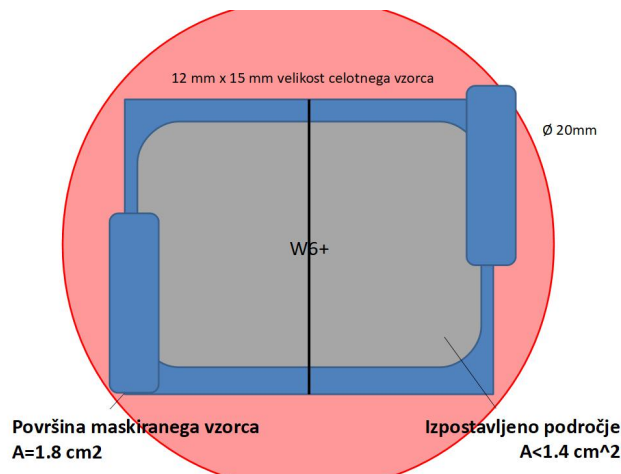
Vzorca C0031 ter C0032 sta vroče valjana volframova vzorca velikosti  $12 \times 15\ \text{mm}^2$  in debeline  $0.8\ \text{mm}$ . Izdelal jih je Plansee SE. Vzorca C0031 ter C0032 imata površinsko strukturo  $\langle 200 \rangle$ . Zaradi vročega valjanja imata vzorca domene orientirane vzdolž površine. Vzorci so bili pripravljeni na IPP, Garching, kjer so jih kemo-mehanično spolirali, po postopku, ki so ga predlagali Manhard *et al.* [46]. Vzorca C0031 ter SCW sta bila segreta do temperature  $1200\ \text{K}$ , s čimer smo se znebili vodika in drugih nečistoč. Vzorec C0032 je bil segret do  $2000\ \text{K}$  v ultra visoki vakuumski pečici, s čimer je prišlo do rekristalizacije vzorca. S tem se je povečala velikost domen v primerjavi z nerekrystaliziranim vzorcem C0031.

Vzorec IGW so izdelali Plansee, AG in je enakih dimenzij kot prejšnji vzorci. Zaradi drugačnega kovanja kovine so domene orientirane pravokotno na površino. Vzorec je bil segret do  $1200\ \text{K}$  s čimer smo se, kot pri prejšnjih vzorcih, znebili vodika in nečistoč. Pri tej temperaturi še ni prišlo do rekristalizacije.

Kot že omenjeno je vzorec SCW monokristalni vzorec s površinsko strukturo  $\langle 100 \rangle$  dimenzij  $11\ \text{mm}$  v premeru.

Po omenjenih pripravah vzorcev so bili vzorci C0031, C0032 ter SCW samopoškodovani na TOF žarkovni liniji v tandemske laboratoriji v IPP, Garching [43]. Vzorce so pri sobni temperaturi izpostavili  $20\ \text{MeV}\ \text{W}^{6+}$  ionom s celokupnim tokom  $7.8 \times 10^{17}\ \text{m}^{-2}$ , kar je privedlo do poškodovanja z dozo  $0.25\ \text{dpa}$ , kot smo izračunali s

programom SRIM [28]. Pri izračunu smo uporabili energijo, ki je potrebna za izbitje W atoma iz mreže 90 eV, vezavno energijo kristalne mreže 3 eV ter Kinchin-Pease formalizem [47]. W žarek je bil skeniran po področju vzorca velikosti  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ . Pred vzorcem je bila vodno hlajena odprtina, ki ima 4 faradayave čaše v kotih, s katerimi določimo tok W ionov na vzorec. V sredini aperture je odprtina, ki zmanjša žarek na  $12 \times 14 \text{ mm}^2$  premera. Način samopoškodovanja vzorcev C0031 ter C0032 vidimo na sliki 5.3. Vzorec SCW je bil poškodovan na enak način, vendar je bila tu odprtina okrogle oblike s premerom 10 mm.

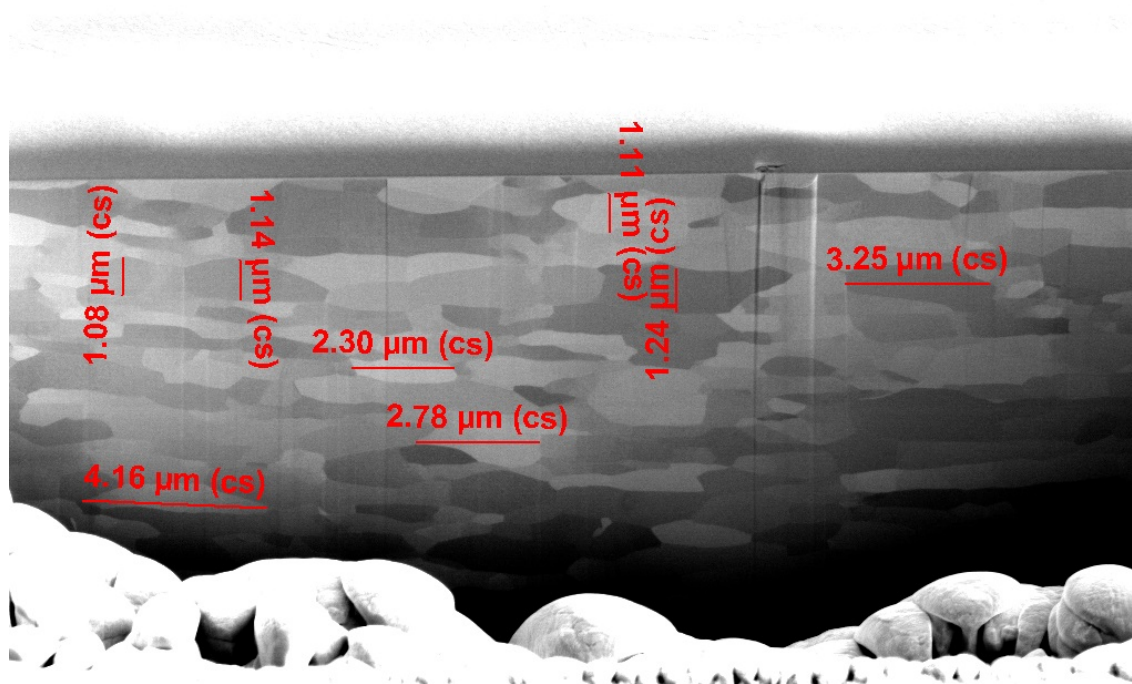
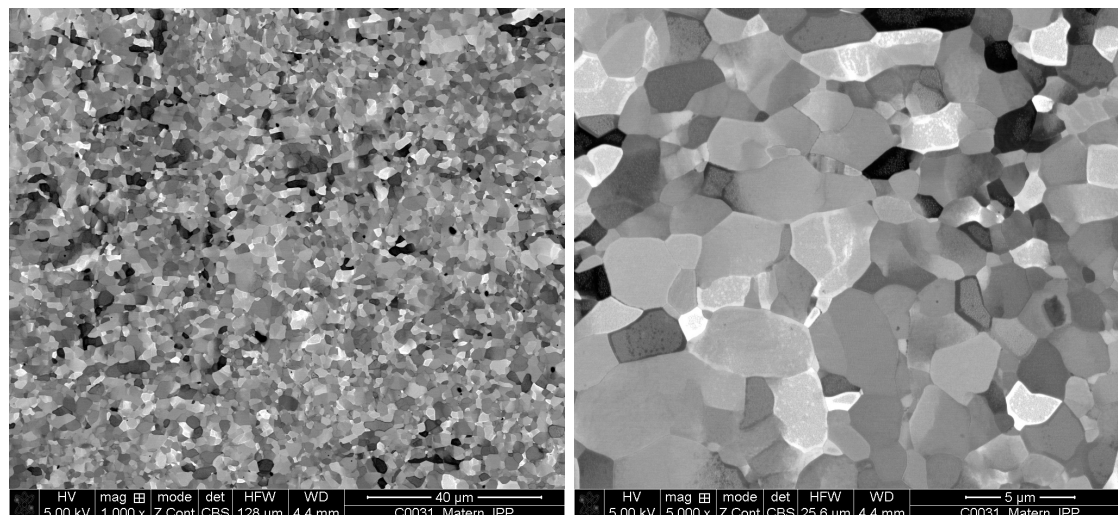


Slika 5.3: Način samopoškodovanja vzorcev C0031 ter C0032.

Samopoškodovanje vzorca IGW je prav tako potekalo na IPP, Garching pri sobni temperaturi z 20 MeV  $W^{6+}$  ioni in celokupnim tokom  $1.4 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ , kar je privedlo do končne doze poškodovanja 0.45 dpa. Kot je bilo prikazano v [48, 49] se koncentracija devterija v samopoškodovanem volframu zasiči pri 0.25 dpa, zato višja doza poškodb ne bi smela vplivati na procese in zadrževanje devterija.

Vzorci smo slikali s pomočjo SEM mikroskopa po končani TDS analizi na IPP, Garching. Slike vzorcev vidimo na slikah 5.4, 5.5, 5.6 in 5.7. Poleg običajnih SEM slik so bili vzorci prerežani s fokusiranim žarkom, s čimer lahko s SEM opazujemo tudi mikrostrukture v notranjosti vzorcev.

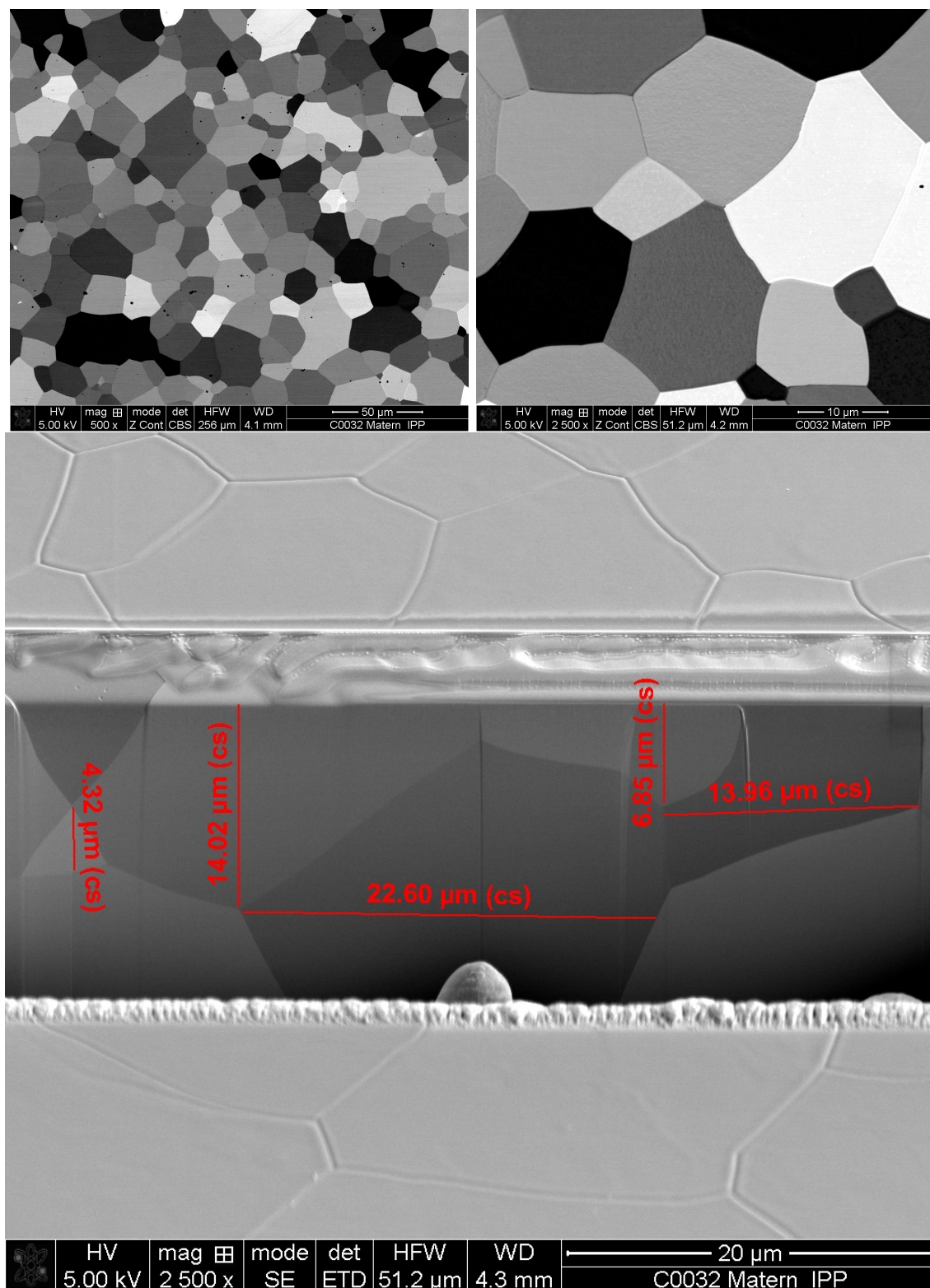
Prvi vzorec C0031 je bil pripravljen s poliranjem ter segrevanjem do 1200 K in ga vidimo na SEM slikah 5.4. Na slikah vidimo dokaj nehomogeno porazdelitev velikosti domen, vendar so vse zelo male. Domene so v povprečju široke približno  $3 \mu\text{m}$  ter dolge  $1 \mu\text{m}$ . Podobne velikosti domen so tudi v notranjosti kot vidimo na prečnem prerezu. Naslednji vzorec C0032 vidimo na slikah 5.5. Vzorec je bil rekristaliziran, kar poveča velikost domen, kar jasno opazimo tudi na slikah. Povprečno velikost domen lahko ocenimo iz prereza in sicer jo ocenimo na  $15 \mu\text{m}$ , torej so domene veliko večje od samo pregretega vzorca C0031. Tretji vzorec IGW vidimo na slikah 5.6. Volfram, kakršen je IGW, se bo uporabljal kot divertorski material v eksperimentalnem reaktorju ITER. S slike prečnega prereza vidimo, da so v tem primeru domene usmerjene pravokotno na površino kar izboljša termalno prevodnost v primerjavi s termalno prevodnostjo valjanih vzorcev C0031 ter C0032, kjer so domene vzporedne s površino. Domene so v povprečju široke približno  $3 \mu\text{m}$  in dolge približno  $6 \mu\text{m}$ . Prav tako pa vidimo, da je velikost domen zelo homogena po celotni površini in globini vzorca. Zadnji vzorec monokristal  $\langle 100 \rangle$  vidimo na sliki 5.7. Kakor potrjuje slika vzorec nima domen.



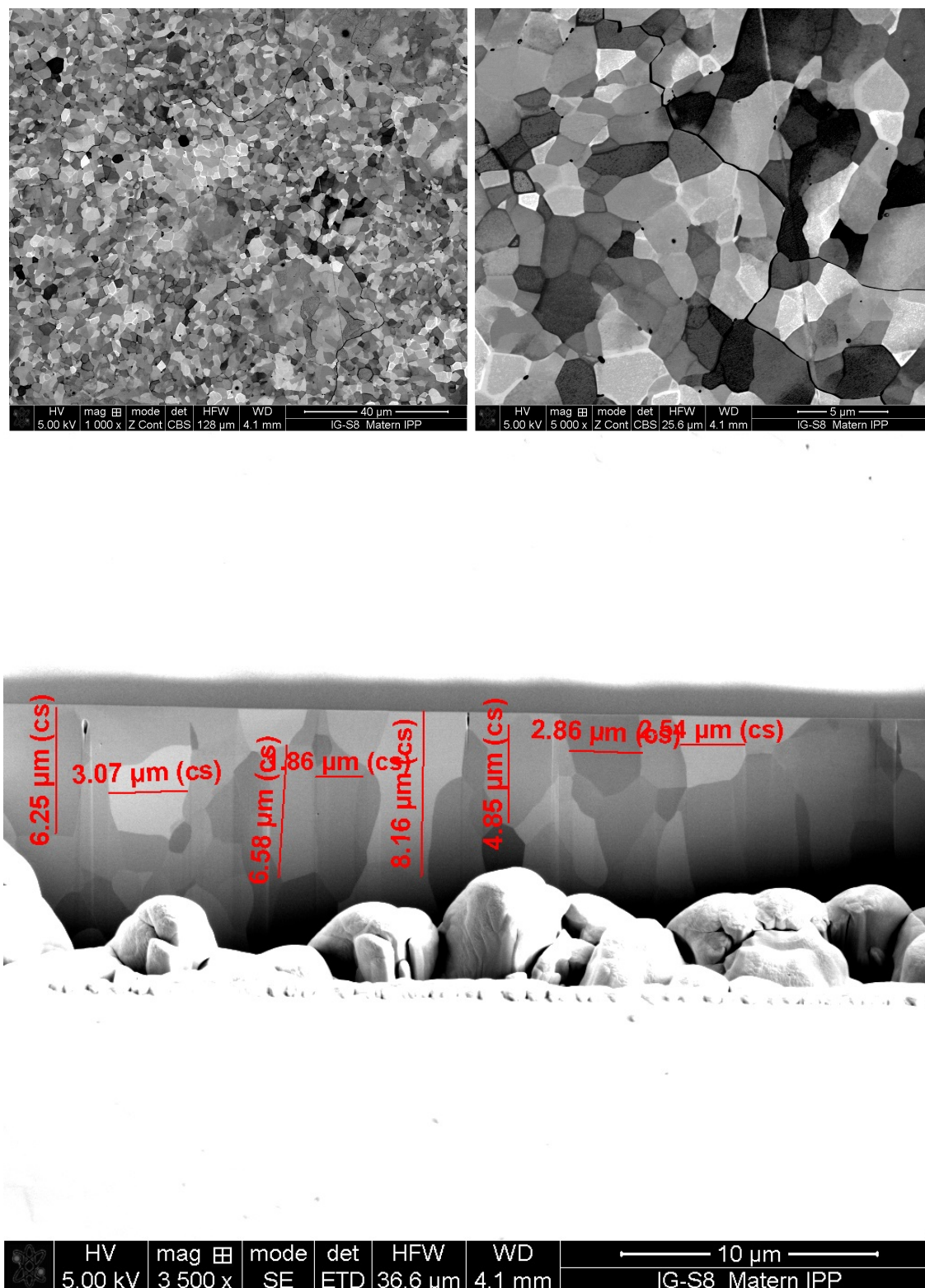
|  |         |         |      |     |         |        |                  |
|--|---------|---------|------|-----|---------|--------|------------------|
|  | HV      | mag     | mode | det | HFW     | WD     | 10 µm            |
|  | 5.00 kV | 5 000 x | SE   | ETD | 25.6 µm | 4.2 mm | C0031 Matern IPP |

Slika 5.4: Na slikah vidimo domenske stene v vzorcu C0031. Iz merila na spodnji strani vsake slike lahko razberemo povprečno velikost domene. Na zgornjih slikah je prikazana površina vzorca pri dveh različnih povečavah. S fokusiranim ionskim žarkom (angl. FIB) smo prerezali vzorec s čimer smo dobili vpogled tudi v globino materiala, kar vidimo na spodnji večji sliki. Slike so pridobljene z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Merilo pri prečnem prerezu ni točno v vertikalni smeri slike, saj gledamo pod nekim kotom, zato v resnici vidimo projekcijo.

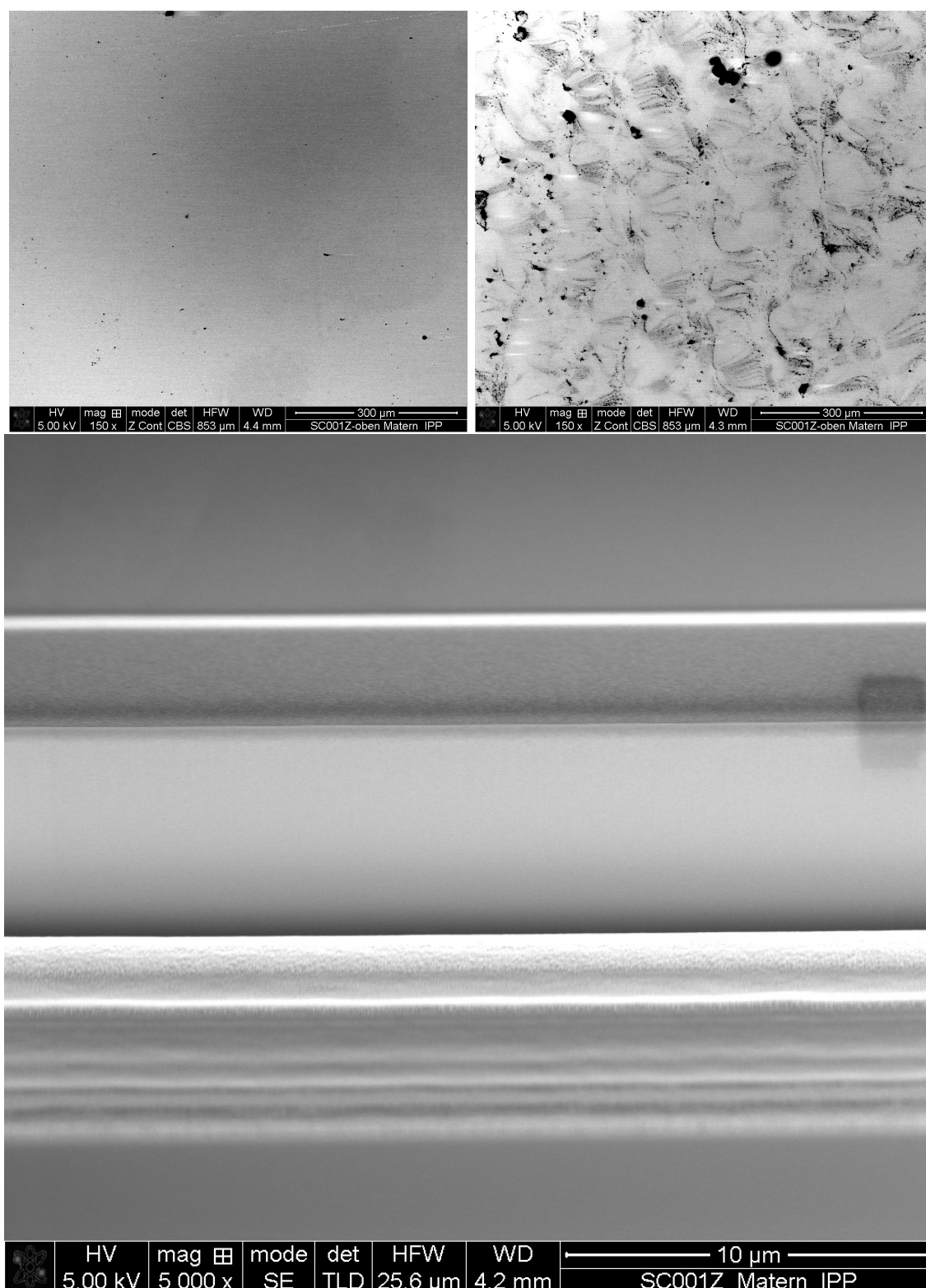




Slika 5.5: Na slikah vidimo domenske stene v vzorcu C0031. Iz merila na spodnji strani vsake slike lahko razberemo povprečno velikost domene. Na zgornjih slikah je prikazana površina vzorca pri dveh različnih povečavah. S fokusiranim ionskim žarkom (angl. FIB) smo prerezali vzorec s čimer smo dobili vpogled tudi v globino materiala, kar vidimo na spodnji večji sliki. Slike so pridobljene z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Merilo pri prečnem prerezu ni točno v vertikalni smeri slike, saj gledamo pod nekim kotom, zato v resnici vidimo projekcijo.



Slika 5.6: Na slikah vidimo domenske stene v vzorcu C0031. Iz merila na spodnji strani vsake slike lahko razberemo povprečno velikost domene. Na zgornjih slikah je prikazana površina vzorca pri dveh različnih povečavah. S fokusiranim ionskim žarkom (angl. FIB) smo prerezali vzorec s čimer smo dobili vpogled tudi v globino materiala, kar vidimo na spodnji večji sliki. Slike so pridobljene z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Merilo pri prečnem prerezu ni točno v vertikalni smeri slike, saj gledamo pod nekim kotom, zato v resnici vidimo projekcijo.



Slika 5.7: Na sliki je slika površine vzorca monokristalnega volframa z orientacijo površine (100), pridobljena z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Vidimo, da ima površina na nekaterih delih nepravilnosti, ki so posledica slabše obdelave površine vzorca, vendar te nepravilnosti ne bi smele pomembneje vplivati na naše rezultate. Tudi v prečnem prerezu vidimo, da ni domen v notranjosti.

## 5.2 Pridobivanje vhodnih parametrov

Eksperiment je imel poudarek na raziskovanju vpliva velikosti domen na difuzijo devterija v zgoraj naštetih vzorcih. V ta namen so bili vsi vzorci med izpostavitvijo devterijevim atomom segreti na isto temperaturo in sicer 600 K. Pri tej temperaturi je transport devterija v globino že dovolj velik, da se celotna poškodovana plast do globine  $2.3\ \mu\text{m}$  zapolni v času ene izpostavitve 70 ur.

Ker so bili v preteklosti že izvedene raziskave na popolnoma enakih vzorcih ter isti eksperimentalni celici INSIBA, bomo izkoristili njihove rezultate in sicer predvsem za določitev števila različnih tipov adsorpcijskih mest na površini ter njihove pripadajoče energije ter gostote. Če to informacijo pridobimo iz prejšnjih eksperimentov lahko omejimo naš eksperiment le na eno temperaturo in sicer jo omejimo na 600 K. Posledica meritve pri tako visoki temperaturi je, da lahko eksperiment izvedemo pri dostih krajših časih izpostavitve, a dobimo kljub temu zasičeno poškodovano plast, kar pri nižjih temperaturah izpostavitve ni mogoče. S tem pa ne moremo pridobiti podatkov o adsorpcijskih mestih na površini vzorcev. Ker ta podatek za uspešno obravnavo eksperimenta seveda nujno potrebujemo, se opremo na že izveden eksperiment A. Založnik *et al.* [20].

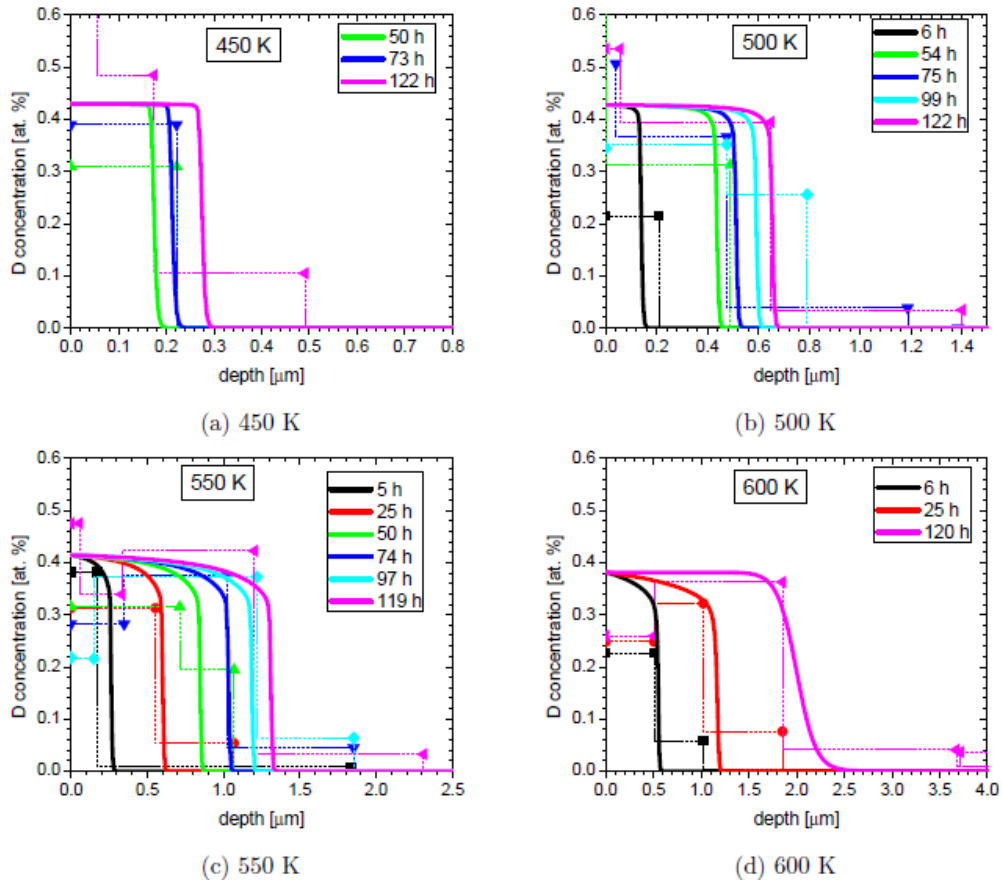
V eksperimentu Založnika *et al.* [20] so bili raziskovani vzorci identični našemu vzorcu C0032. Vzorci so bili izpostavljeni atomskemu toku devterija  $j = 4.2 \times 10^{18}\ \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$  pri temperaturah 450 K, 500 K, 550 K ter 600 K za 120 ur. Ker so pogoji eksperimenta enaki, uporabimo rezultate te raziskave za pridobitev podatkov o površini, ki jih sicer dobimo s primerjavo med totalno količino zadržanega devterija za različne temperature izpostavitve.

Pri analizi eksperimentalnih podatkov je bila najprej opravljena analiza NRA spektrov pri različnih časih izpostavitve, iz katerih dobimo globinske profile koncentracije devterija za vse štiri temperature izpostavitve vzorcev, kar vidimo na sliki 5.8. Opazimo, da je globina penetracije devterija močno odvisna od temperature. Globinska penetracija devterija po 120 urah izpostavitve je najmanjša pri vzorcu, ki je bil izpostavljen pri 450 K in sicer le približno  $0.2\ \mu\text{m}$ , medtem ko je pri 600 K devterij zasedel celotno poškodovano plast debeline približno  $2\ \mu\text{m}$ . Ti globinski profili sami po sebi ne dajo dovoljšnje informacije o tipih defektov v materialu ter o pripadajočih gostotah defektov. Zato smo po končani izpostavitvi naredili še TDS meritve na teh vzorcih.

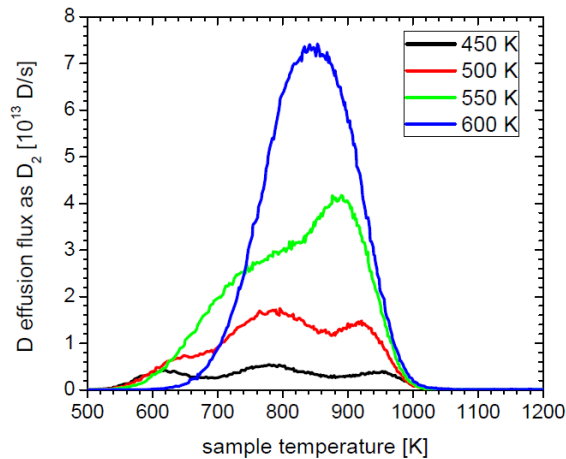
TDS analiza vzorcev je bila izvedena *ex situ* na IPP, Garching, Nemčija, kjer so bili vzorci linearno segreti od začetne temperature 300 K do končne 1200 K z gretjem  $T_{\text{ramp}} = 15\ \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . Takšna izvedba je dala spektre, ki jih vidimo na sliki 5.9 za vse štiri različne temperature izpostavitve. Vidimo, da imamo pri temperaturi izpostavitve 600 K, samo en vrh pri 850 K. To pomeni, da je zasedena samo ena past v vzorcu. Pri temperaturi 550 K vidimo dva vrhova, medtem ko za spodnji dve temperaturi vidimo tri vrhove. Iz analize spektra pri najnižji temperaturi izpostavitve lahko izluščimo število različnih pasti ter njihove pripadajoče energije. To analizo je potrebno izvesti pri najnižji temperaturi, saj so pri višjih temperaturah lahko defekti že izpraznjeni zaradi prenizke energije, kakor je razvidno pri 600 K.

Na grafu lahko opazimo tri temperaturne maksimume. Kot začetni pogoj za simulacijo so bili vzeti končni globinski profili, kot jih vidimo na sliki 5.8. S simulacijo TDS s temi začetnimi parametri in predvidevanje da ima dve različni pasti, kot smo videli iz [19] ter [16] smo ugotovili, da je srednji vrh posledica tega, da je poškodovana





Slika 5.8: Globinski profil koncentracije devterija ujetega v materialu pri štirih različnih temperaturah izpostavitve atomskemu devterijevevemu žarku iz izvora HABS. TDS analiza je bila izvedena z gretjem  $T_{ramp} = 15 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . Vzeto iz [20].



Slika 5.9: Spekter TDS za vzorce izpostavljene D atomskemu toku pri temperaturah, ki so napisane v legendi. Vzeto iz [20].

plast le pol zapolnjena, kot vidimo iz slike 5.8. To ustvari dodaten vrh kar potrди tudi simulacija z našim modelom enačb 4.1, 4.2 ter 4.3 in ni posledica dodatnega defekta. Brez simulacije takšen sklep ni mogoč.

Na ta način dobimo vezavni energiji obeh pasti za devterijeve atome v notranjosti materiala in sicer kot jih navaja Založnik imata defekta energiji 1.87 eV, kar ustreza

## Poglavje 5. Eksperiment

Tabela 5.1: Tabela vseh parametrov, ki so uporabljeni v naši simulaciji.

|               |                                                         |                                                    |      |
|---------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------|
| $D_0$         | Difuzijska konstanta devterija v volframu               | $2.9 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$       | [12] |
| $E_{diff}$    | Energija, ki jo pripišemo procesu difuzije              | 0.39 eV                                            | [12] |
| $\rho_W$      | Gostota volframa                                        | $6.2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$                |      |
| $a_0$         | Mrežna konstanta volframa enaka $\rho_w^{-1/3}$         | 0.25 nm                                            |      |
| $\Gamma_0$    | Tok devterijevih atomov z energijo 0.27 eV              | $5.9 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ |      |
| $T$           | Temperatura izpostavitve                                | 600 K                                              |      |
| $\sigma_{ER}$ | Koeficient Eley-Rideal rekombinacije                    | $10^{-21} \text{ m}^2$                             | [32] |
| $\delta_W$    | Površinska gostota volframa enaka $\rho_w^{2/3}$        | $1.6 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$                |      |
| $k_{LH}$      | Koeficient Langmuir-Hinshelwood rekombinacije           | $0.07 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$                 | [33] |
| $R$           | Verjetnost adsorpcije devterija na površino volframa    | 0.85                                               | [27] |
| $\eta^{ch}$   | Gostota adsorpcijskega mesta na površini naših vzorcev  | $1.61 \times 10^{19} \text{ D/m}^2$                | [20] |
| $E^{ch}$      | Energija adsorpcijskega mesta na površini naših vzorcev | 0.7 eV                                             | [20] |
| $c^{trap}$    | Gostota edinega relevantnega defekta v vzorcih          | $40.9 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$               | [20] |
| $E^{trap}$    | Energija edinega relevantnega defekta v vzorcih         | 1.87 eV                                            | [20] |

dislokacijski zanki, v kateri sta ujeta en ali dva vodika [21] ter 1.6 eV, kar ustreza energiji defekti, ki ga imenujemo *jagged dislocations* [17]. Zaradi visoke temperature izpostavitve bo v našem eksperimentu relevantna le past z enegijo 1.87 eV. Založnik navaja še, da vzorec vsebuje dva tipa adsorpcijskih mest na površini in sicer z energijo  $E_1^{ch} = (0.68 \pm 0.02) \text{ eV}$  in gostoto adsorbiranih devterijevih atomov  $\eta_1^{ch} = (0.51 \pm 0.05) \times 10^{19} \text{ D/m}^2$  ter energijo  $E_2^{ch} = (0.71 \pm 0.02) \text{ eV}$  in gostoto adsorbiranih devterijevih atomov  $\eta_2^{ch} = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{19} \text{ D/m}^2$ . Ker sta energiji zelo podobni jih za naše potrebe združimo v eno adsorpcijsko mesto z energijo  $E^{ch} = 0.7 \text{ eV}$  in s sešteto gostoto  $\eta^{ch} = 1.61 \times 10^{19} \text{ D/m}^2$ .

Pri naši obravnavi vzorcev je namen pokazati, da lahko modeliramo velikost domen le s spreminjanjem parametra  $E_{bulk}$ . Vzorci, ki jih je uporabil Založnik, so enaki vzorcu C0032, ki sem ga jaz uporabil v svoji raziskavi. Ker se kvalitativno ostali vzorci, uporabljeni v moji raziskavi, razlikujejo le v velikosti domen, sem kot privzete vzeli, da lahko parametre iz [20] posplošim na vse vzorce iz moje raziskave.

Imamo torej vse potrebne podatke za analizo. V tabeli 5.1 so navedeni vsi vhodni parametri, ki jih potrebujemo za simulacijo eksperimenta z našim modelom, ki je vključen v kodi TESSIM [34] in ki ga opisujem v poglavju 3.3.

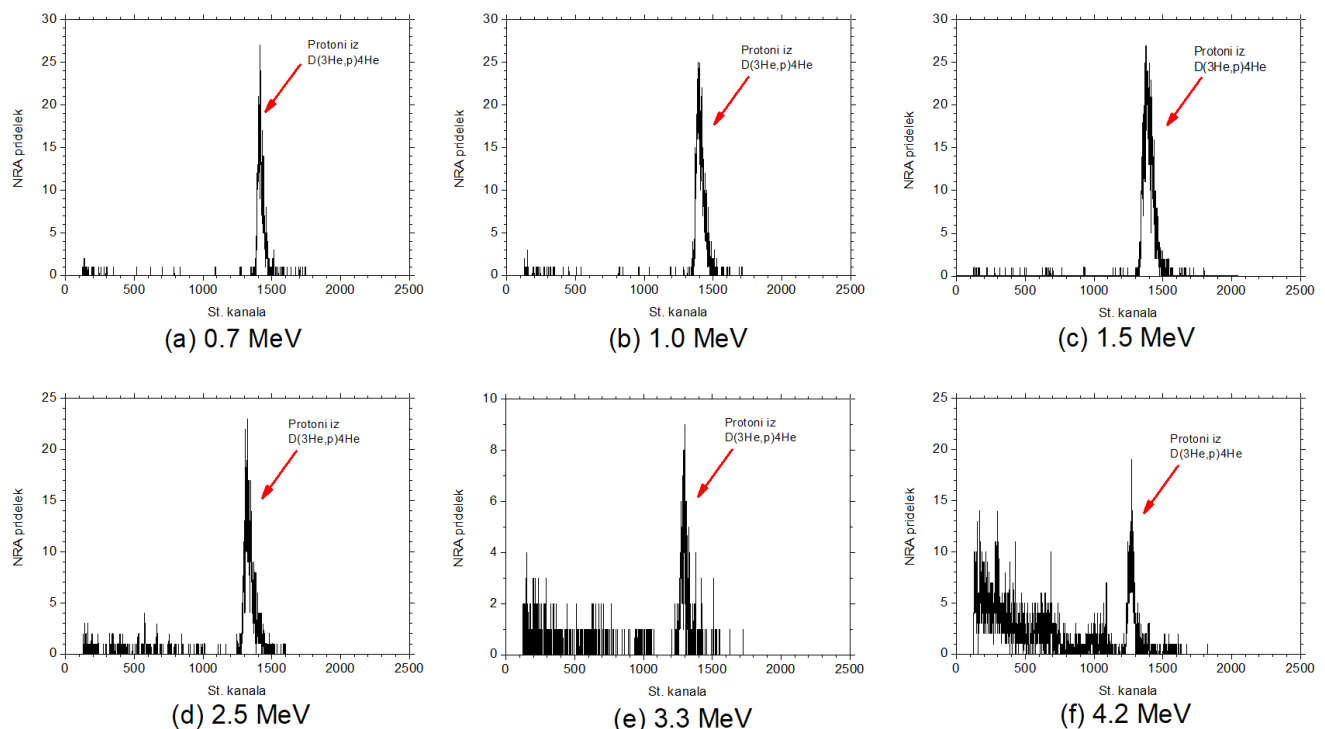
### 5.3 Obdelava meritev in rezultati

Sedaj se lahko lotimo obdelave eksperimenta, ki je aktualen v tem magistrskem delu. Najprej bom kot primer obdelal le en vzorec, nato pa bom predstavil rezultate, ki so bili pridobljeni z enakim postopkom še za ostale vzorce.

### 5.3.1 Obdelava ene meritve

Najprej pogledjmo kompletno obdelavo ene meritve na primeru enega vzorca in sicer izberimo vzorec C0031. Vzorec smo merili ob večjih časih izpostavitve devterijevega atomskemu žarku in sicer ob 3, 21.5, 26, 44.5, 49 in 70 urah.

Prvi podatek dobimo iz analize NRA spektrov, ki jih vidimo na sliki 5.10. Pri-kazane so energijske porazdelitve protonov iz jedrske reakcije  $D(3\text{He}, p)\alpha$  pri šestih energijah  $^3\text{He}$  žarka. Zaradi najboljše statistike so na sliki 5.10 prikazani NRA spektri za vse energije ionskega merilnega žarka, po času izpostavitve 70 ur.

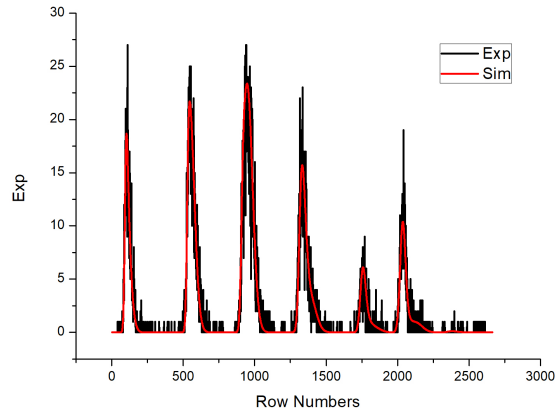


Slika 5.10: Na slikah so NRA spektri vzorca C0031 po 70 urah izpostavitve devterijevega atomskemu žarku pri temperaturi 600 K. Spektri so izmerjeni pri šestih energijah vpadaajočega ionskega  $^3\text{He}$  žarka in sicer pri energijah 0.7 MeV, 1 MeV, 1.5 MeV, 2.5 MeV, 3.3 MeV ter 4.2 MeV. Na ta način lahko s fitanjem spektrov pridobimo globinski profil devterija. Na x osi spektrov je število kanalov, ki je sorazmerno z energijo protonov, medtem ko je na y osi število NRA dogodkov.

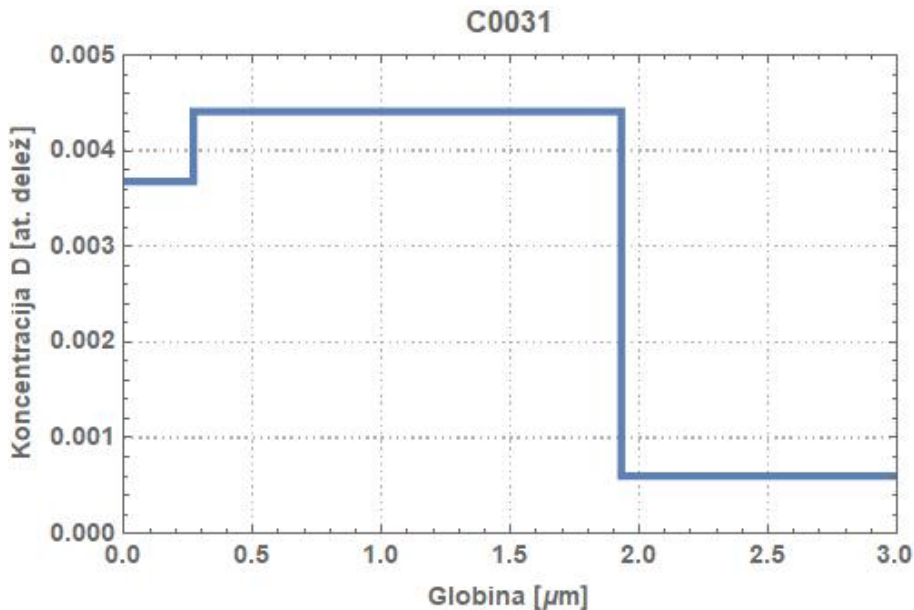
Za analizo spektrov uporabimo program imenovan NRADC [39], ki je namenjen ravno dekonvoluciji NRA spektrov istega vzorca, ki so pridobljeni pri večjih energijah. Fite spektrov v območju devterijevega vrha, ki nam je najbolj zanimiv, vidimo na sliki 5.11. Dekonvolucija NRA spektrov nam da globinski profil, ki ga vidimo na sliki 5.12. Profil je podan v absolutnih enotah.

Na enak način obdelamo NRA spektre še za ostale čase izpostavitve in tako dobimo globinske profile devterija ob vseh časih izpostavitve, kar vidimo na sliki 5.13.

Iz posameznih globinskih profilov na sliki 5.13 lahko izračunamo celotno količino zadržanega devterija ob določenem času izpostavitve. To dobimo z integracijo globinskih profilov, kjer integriramo le v poškodovani plasti. Rezultate interakcije



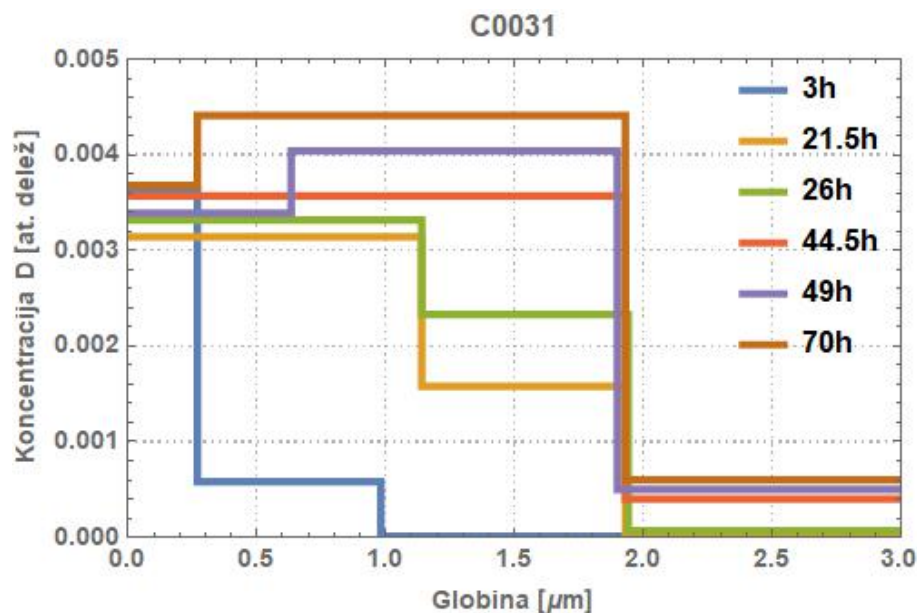
Slika 5.11: Prikazani so izmerjeni NRA spektri za en globinski profil ter njihovi najboljši fiti narejeni s programom NRADC. Prikazani so le devterijevi vrhovi, ki smo jih zložili enega ob drugega za lažjo primerjavo. Vrhovi si od leve proti desni sledijo po energijah helijevega žarka 0.7 MeV, 1 MeV, 1.5 MeV, 2.5 MeV, 3.3 MeV ter 4.2 MeV.



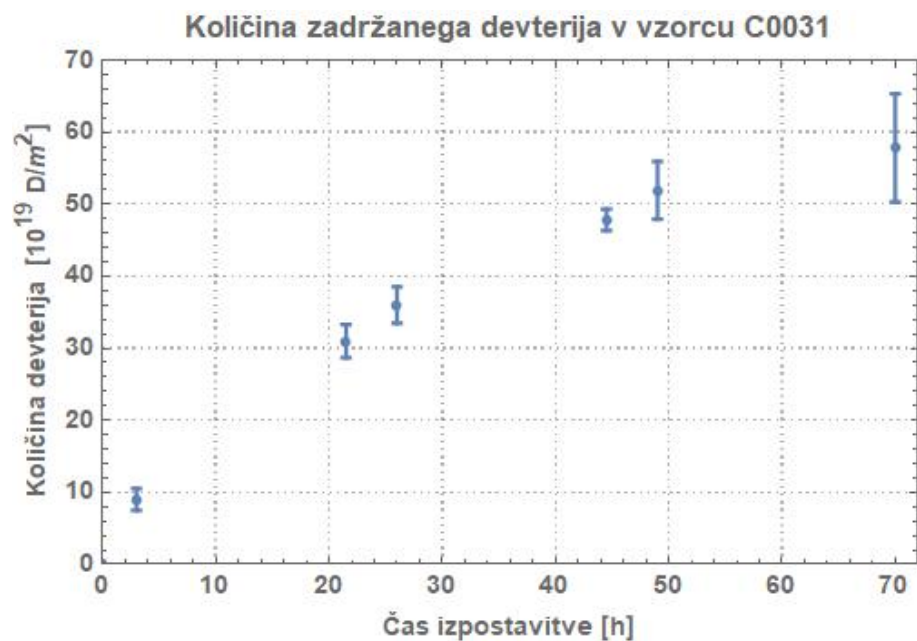
Slika 5.12: Globinski profil devterija v vzorcu C0031, ob času izpostavitve 70 ur, ki ga dobimo z dekonvolucijo NRA spektrov.

vidimo na sliki 5.14, kjer je prikazana integrirana količina zadržanega devterija v vzorcu C0031 za različne čase izpostavitve. To nam omogoča lažjo primerjavo z ostalimi vzorci. Vidimo, da atomi devterija potrebujejo veliko časa, da zapolnijo poškodovano plast, kar je posledica tega, da na transport devterija v materialu bistveno vpliva ujemanje v defekte, ki so nastali zaradi poškodovanja z W ioni.

Drugi eksperimentalni vhodni podatek nam da TDS spekter vzorca, ki ga skupaj s simulacijo z enačbami 4.1, 4.2 in 4.3 vidimo na sliki 5.15. Vidimo primerjavo eksperimentalnega TDS spektra ter simuliranega TDS spektra. Simuliran TDS spekter vsebuje vrednost energije edinega defekta  $E^{trap} = 1.82$  eV s koncentracijo



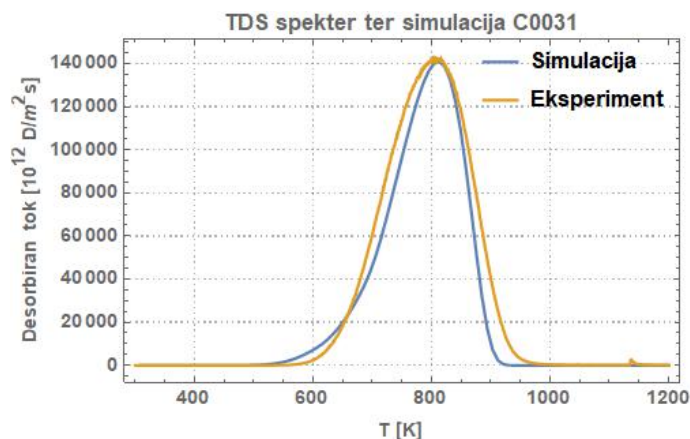
Slika 5.13: Globinski profili devterija v vzorcu C0031 za različne čase izpostavitve, ki jih dobimo z dekonvolucijo NRA spektrov.



Slika 5.14: Integrirana količina zadržanega devterija v vzorcu C0031 za različne čase izpostavitve, ki ga dobimo z integracijo globinskih profilov, kjer integriramo le v poškodovani plasti.

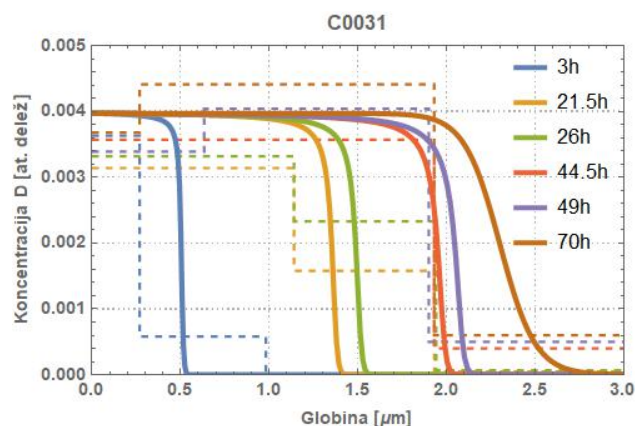
$(4.0 \pm 0.1) \text{ at.}\%$ . Vidimo, da je takšna izbira dobra, saj se simulacija in eksperiment dobro ujemata. S to informacijo lahko sedaj simuliramo še globinske profile devterija ob različnih časih izpostavitve ter simuliramo transport devterija v notranjost.

Na ta način so obdelani vsi eksperimentalni podatki. Sedaj lahko z dobljenimi podatki iz TDS spektra simuliramo še globinske profile, pri čemer vzamemo gostoto defektov kar enako kot je najvišja koncentracija devterija v končnem globinskem profilu devterija, torej po 70 urah, saj vidimo, da je zasedena že vsa samopoškodovana



Slika 5.15: Primerjava eksperimentalnega spektra termične desorpcije ter spektra, ki ga dobimo s simulacijo, za vzorec C0031, iz česar dobimo energijo edinega zasedenega defekta. Ker so vsi spektri zelo podobni, kar vidimo na sliki 5.20, lahko iz spektra za C0031 sklepamo o energiji defekta tudi za ostale vzorce.

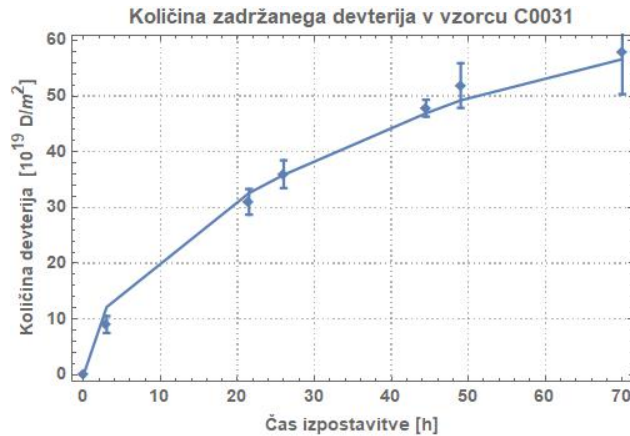
plast. To pomeni, da so zasedeni vsi defekti. Na sliki 5.16 vidimo izmerjene globinske profile ob različnih časih izpostavitve, ter globinske profile kot jih da simulacija z modelom s parametri, ki sem jih navedel v tabeli 5.1.



Slika 5.16: Globinski profili devterija v vzorcu C0031 za vse čase izpostavitve, ki ga dobimo z dekonvolucijo NRA spektrov, so predstavljeni s črtkano črto. Vidimo tudi napoved simulacije modela, ki je narisana s polno črto.

Simuliramo še količino zadrževanega devterija v poškodovani plasti v odvisnosti od časa izpostavitve, s pomočjo modela opisanega v poglavju 3.3. Na sliki 5.17 vidimo najboljši fit našega modela narisan s polno črto ter eksperimentalne podatke narisane s točkami. Več o parametrih simulacije bom govoril v naslednjem poglavju, kjer bom predstavil rezultate svoje raziskave.

Primerjamo lahko še celokupni količini zadržanega devterija po končani izpostavitvi v celotnem vzorcu, ki jih dobimo iz meritve NRA ter iz meritve TDS. Iz meritve NRA lahko izračunamo, da vzorec vsebuje  $(62 \pm 10) \times 10^{19} \text{ D/cm}^2$ , medtem ko nam integracija TDS spektra po celotnem temperaturnem območju da celokupno zadržano količino  $(57 \pm 4) \times 10^{19} \text{ D/cm}^2$ . Napako pri NRA meritvi nam da program NRADC, medtem ko smo napako pri TDS meritvi ocenili iz naše napake pri ocenjevanju izpostavljene površine vzorca. Opazimo, da pri meritvi TDS dobimo manjšo



Slika 5.17: Integrirana količina zadržanega devterija v vzorcu C0031 za različne čase izpostavitve, ki ga dobimo z integracijo globinskih profilov, kjer integriramo le poškodovano plast. Na sliki je prikazan tudi fit s simulacijo.

količino zadržanega devterija kot pri meritvi NRA. To lahko pripišemo predvsem dejstvu, da pri meritvi TDS devterij izhaja iz celotne izpostavljene površine. Atomaren tok devterija, s katerim smo izpostavljali vzorce, ni bil homogen po celotnem vzorcu. Ker je bil povprečen tok po celotnem vzorcu manjši kot tok povprečen po območju NRA meritve pomeni, da je bila gostota zadržanega devterija na celotnem vzorcu manjša kot le na območju meritve NRA.

Na enak način kot sem obdelal vzorec C0031, sem nato obdelal še ostale vzorce. Skupni rezultati in njihova interpretacija je predstavljena v naslednjem poglavju.

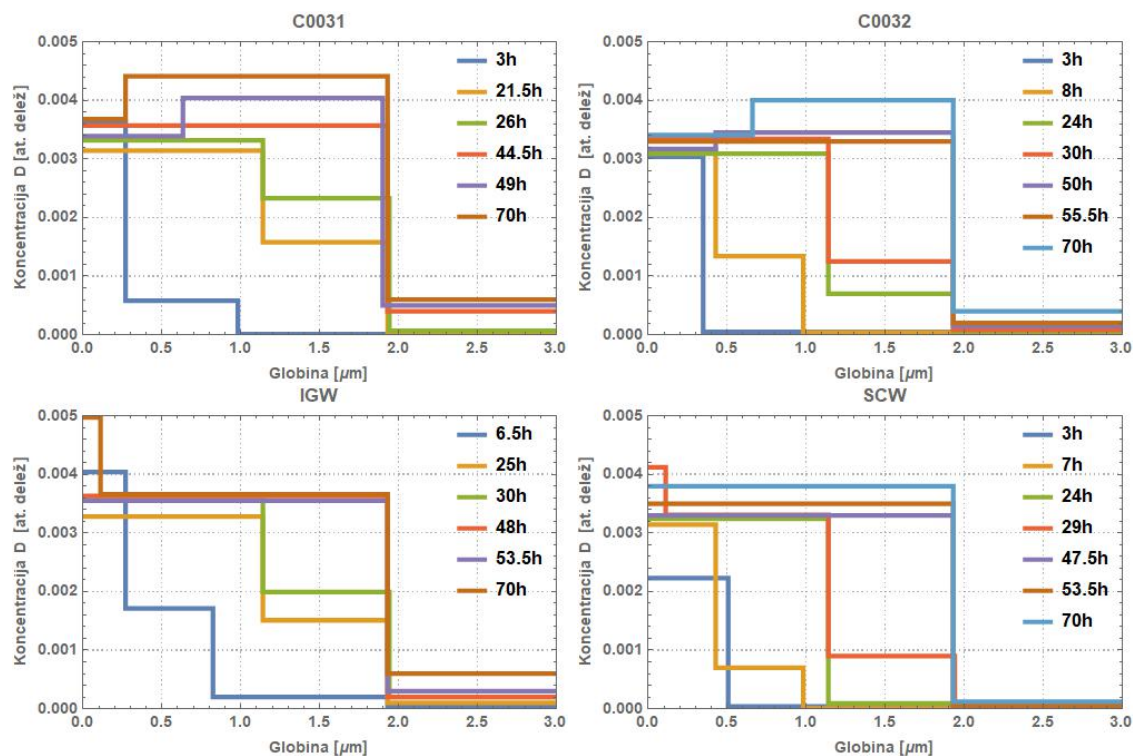
### 5.3.2 Rezultati

Na sliki 5.18 so prikazani izmerjeni globinski profili ob različnih časih izpostavitve za vse štiri različne vzorce volframa. Vsi so bili za 70 ur izpostavljeni toku devterijevih atomov velikosti  $(5.9 \pm 0.3) \times 10^{18} \text{ D/m}^2\text{s}$  pri temperaturi 600 K, kar prinese celoten tok atomov  $1.36 \times 10^{24} \text{ D/m}^2$ .

Globinski profili so kvalitativno zelo podobni. Do časa izpostavitve približno 45 ur se devterij nalaga v plast, ki se očitno konča pri okoli  $2.3 \mu\text{m}$ , kar ustreza globini do katere se kreirajo defekti pri poškodovanju z 20 MeV W ioni, kakršno je bilo izvedeno na naših vzorcih. Torej se defekti zasičijo pri približno 45 urah. Nato se nalaganje devterija v poškodovano plast upočasni, kar pomeni, da zasičenje še ni popolno. Večina devterija, ki se nalaga v vzorce pa začne pronicati dalje od poškodovane plasti, kjer se ujame v intersticijska mesta ter naravne defekte, ki so prisotni v materialu. Vidimo očitno stopnico med poškodovanim delom in nepoškodovanim delom. V poškodovanem delu so koncentracije približno 0.4 at. deleža medtem ko so v nepoškodovanem največ 0.05 at. deleža ali celo manj.

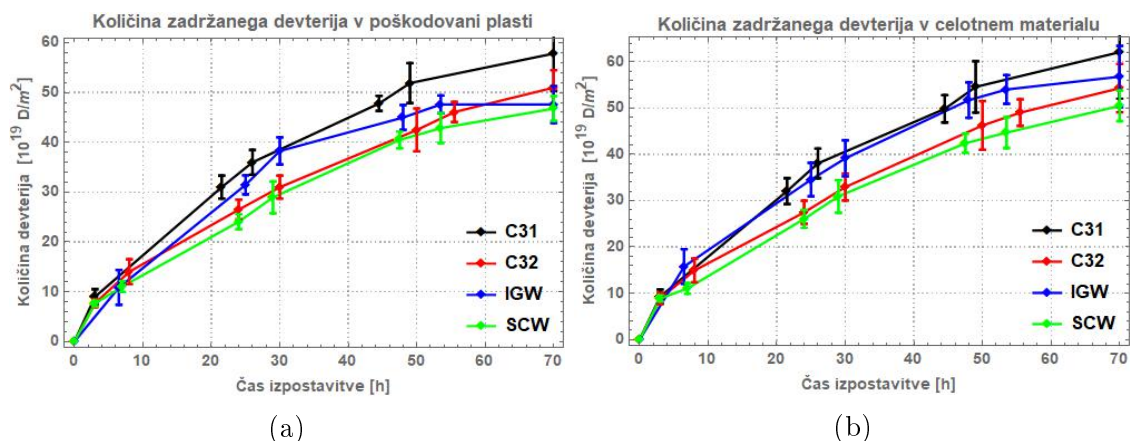
Prehajanje devterija v vzorec lahko lepše opazujemo, če narišemo kako se obnaša integrirana koncentracija devterija s časom, ki jo dobimo z integracijo globinskih profilov. Ker je dobro definirana gostota defektov le v samopoškodovani plasti, integriramo globinske profile, samo do globine  $2.3 \mu\text{m}$ , kar je prikazano na sliki 5.19a za vse štiri vzorce. Preostali devterij je ujet v naravnih defektih globlje od naše poškodovane plasti, kjer se gostota in porazdelitev defektov bistveno razlikuje med vzorci. Integrirana koncentracija devterija v celotni globini do  $7 \mu\text{m}$  ter kako se spreminja





Slika 5.18: Globinski profili devterija ob različnih časih za vse štiri vzorce.

s časom pa je prikazana na sliki 5.19b za vse štiri vzorce. Na sliki 5.19b se vidi razlika v količini zadržanega devterija med različnimi vzorci, vendar za simulacijo uporabimo le zadržane koncentracije v poškodovanem delu materiala prikazane na sliki 5.19a, saj je tam dobro definirana porazdelitev defektov. Poznavanje le-te je nujno potrebno za uspešno simuliranje transporta devterija v vzorec.



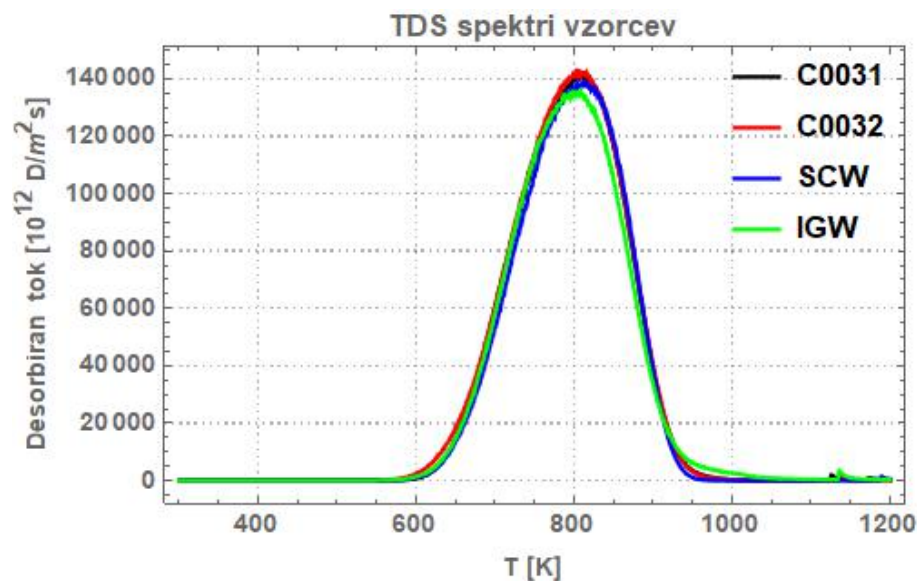
Slika 5.19: Odvisnost integrirane koncentracije devterija od časa izpostavitve. Na pake v koncentraciji dobimo kar pri obdelavi s programom NRADC [39], ki naredi dekonvolucijo NRA spektrov, pridobljenih pri različnih energijah. Na levem grafu vidimo integracijo le po poškodovani plasti, medtem ko je na desnem grafu integracija po do globine  $7\ \mu\text{m}$ .

Ker gostota defektov ni popolnoma ista pri vseh vzorcih samo iz eksperimentalnih podatkov ne moremo definitivno sklepati o vplivu velikosti domen na zadržano



koncentracijo devterija. Vsekakor pa lahko vidimo korelacijo med hitrostjo rasti koncentracije zadržanega devterija ter velikostjo domen. Koncentracija devterija najhitreje raste pri vzorcu C0031, ki ima najmanjše domene s povprečno velikostjo  $2\ \mu\text{m}$ , najpočasneje pa pri SCW, ki sploh nima domen, kar si lahko predstavljamo kot, da je velikost domene  $d \rightarrow \infty$ . Ostala vzorca sta nekje vmes, vendar je rast koncentracije pri IGW hitrejša kot pri C0032. Spomnimo se, da ima IGW manjše domene kot C0032, saj je povprečna velikost domene v vzorcu IGW  $5\ \mu\text{m}$  pri C0032 pa  $15\ \mu\text{m}$ . Opazimo, da se pri vzorcu IGW koncentracija devterija že popolnoma zasiči, čemur pri ostalih vzorcih ni tako. To je posledica tega, da vzorec IGW ni bil pripravljen v sklopu ostalih 3 vzorcev, kar je povzročilo nekoliko manjšo koncentracijo defektov kot lahko vidimo v tabeli 5.2. Ker simulacija upošteva tudi to dejstvo, je vzorec kljub malo drugačni pripravi popolnoma primeren za primerjavo  $E_{bulk}$  z drugimi vzorci. V tabeli 5.2 so podane maksimalne koncentracije devterija v poškodovani plasti za posamezne vzorce, katere sem uporabil kot koncentracijo defektov v poškodovani plasti, kar potrebujemo kot vhodni podatek pri simulaciji.

Sicer iz literature in iz poglavja o defektih 3.1.2 vemo, da bodo imeli vsi vzorci več tipov defektov. Vendar bodo defekti z nižjimi vezavnimi energijami, zaradi visoke temperature izpostavitve, nezasedeni. To potrjujejo tudi TDS spektri, ki jih vidimo na sliki 5.20 za vse vzorce iz naše študije.



Slika 5.20: Spektri termične desorpcije za vse štiri vzorce. Vidimo, da ima desorbpcija le en maksimum, ki ustreza le enemu zasedenemu defektu. Hitrost segrevanja je  $3\text{ K/min}$ .

TDS spektri vseh vzorcev so si zelo podobni, kar pomeni, da so vzorci pripravljeni podobno in da vsi vzorci vsebujejo defekt, ki je energijsko enak v vseh vzorcih. To pomeni, da bo glavna razlika, ki bo pripomogla k obnašanju vzorcev različna velikost domen, kar je ravno informacija, ki nas zanima. Hkrati vidimo, da kljub temu, da vidimo razliko med posameznimi vzorci, ko primerjamo transport devterija v material preko globinskih profilov ter preko časovne odvisnosti integrirane koncentracije devterija, te razlike ne opazimo v TDS spektrih. To nam da informacijo, da lahko tovrstne pojave preučujemo le z *in situ* meritvijo NRA spektrov.

Podobno kot smo naredili pri obdelavi vzorca C0031 lahko zopet primerjamo

Tabela 5.2: Tabela koncentracij defekta v posameznih vzorcih.

| Vzorec       | C0031           | C0032           | IGW             | SCW             |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\eta$ [at%] | $(4.0 \pm 0.1)$ | $(4.0 \pm 0.1)$ | $(3.5 \pm 0.1)$ | $(3.8 \pm 0.1)$ |

celokupno zadržano količino devterija v vzorcih, ki jih dobimo z metodama TDS in NRA. Ker se TDS spektri le malo razlikujejo med sabo lahko predpostavimo, da vsi TDS spektri kažejo na enako zadržano količino devterija in sicer  $(57 \pm 4) \times 10^{19} \text{ D/cm}^2$ . Zadržane količine devterija, ki jih dobimo iz NRA pa so v C0031  $(62 \pm 10) \times 10^{19} \text{ D/cm}^2$ , v C0032  $(54 \pm 5) \times 10^{19} \text{ D/cm}^2$ , v IGW  $(57 \pm 7) \times 10^{19} \text{ D/cm}^2$  in v SCW  $(50 \pm 3) \times 10^{19} \text{ D/cm}^2$ .

Ker je zaseden le en defekt, kot vidimo iz TDS spektra vzorcev, lahko predpostavimo, da je ves devterij ujet v enem defektu. Iz zasičene koncentracije devterija, ki jo vidimo v globinskih profilih pridobljenih iz NRA spektrov dobimo informacijo o gostoti defekta v vzorcih. Za uspešno implementacijo simulacije potrebujemo še energijo defekta, ki jo dobimo s simuliranjem TDS spektra in primerjavo lege maksimumov simulacije in eksperimenta, kar vidimo na sliki 5.15. Na ta način dobimo energijo defekta  $E^{trap} = (1.82 \pm 0.02) \text{ eV}$ , kar ustreza tudi poročanju iz drugih člankov z energijami 1.87 eV [16] ter 1.8 – 2 eV [21].

V tej raziskavi definiramo  $E_{bulk}$  vzorca, kot edini prosti parameter simulacije, saj želimo samo s spreminjanjem  $E_{bulk}$  opisati spreminjanje koncentracije zadržanega devterija v poškodovani plasti, ki se med vzorci razlikuje zaradi različne velikosti domen. Vsi ostali parametri so fiksni in so podani v tabeli 5.1. Kvaliteto fita simulacije k eksperimentu spremljamo s pomočjo metode najmanjših kvadratov, ki je standardna metoda, pri regresiji funkcij eksperimentalnim podatkom, ki jo še dodatno normiramo na število meritev. S tem lažje primerjamo rezultate med vzorci, ki so bili merjeni pri različnih številih merilnih časov:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i^{exp} - y_i^{sim})^2}{\sigma_i^2} \quad (5.1)$$

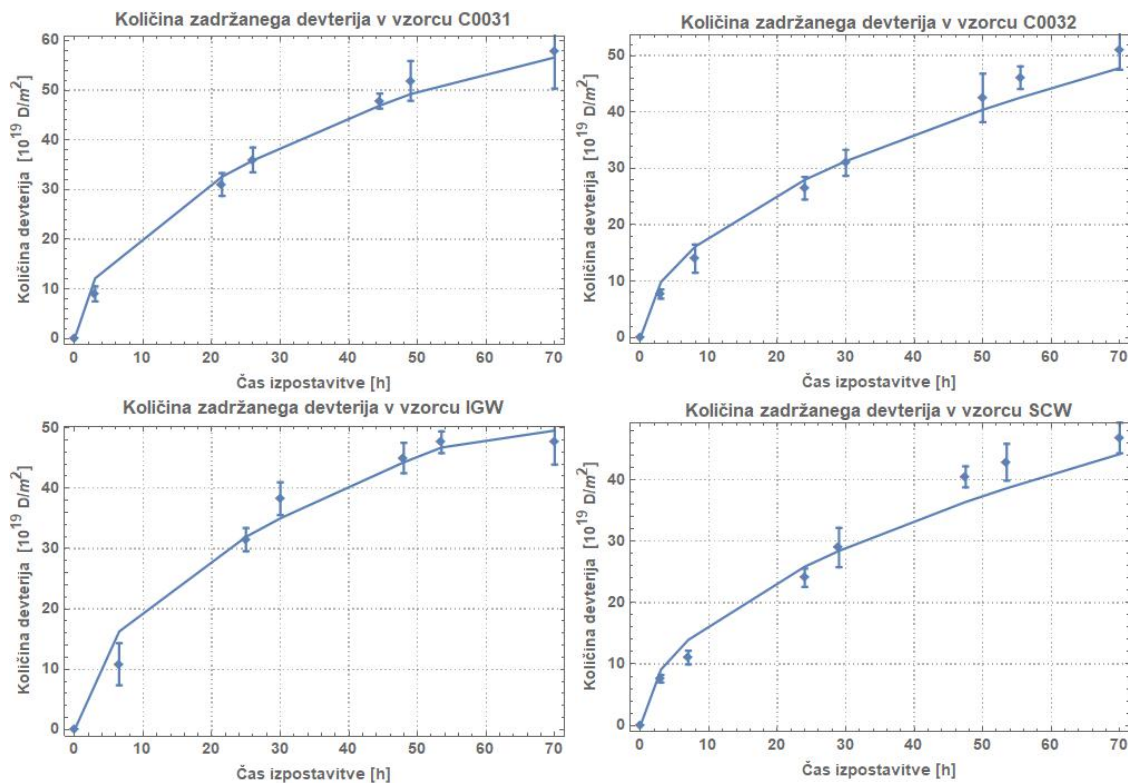
Kot najboljši fit jemljemo simulacijo z najmanjšim  $\chi^2$ . Glavna informacija o kvaliteti fita je bilo ujemanje med količino ujetega D v funkciji časa, kot smo ga prikazali na sliki 5.19b. S spreminjanjem  $E_{bulk}$  in minimiziranjem  $\chi^2$  smo dobili najboljše ujemanje med simulacijo in eksperimentom kot jih vidimo na sliki 5.21. Eksperimentalni podatki so prikazani kot točke, simulacija pa s polno črto. Na ta način dobimo najboljše fite, kot jih vidimo na sliki 5.21. Pripadajoča  $E_{bulk}$  in  $\chi^2$  sta podana v tabeli 5.3 za vsak vzorec posebej.

Napake  $E_{bulk}$  smo določili iz tega, da je meja za napako vrednost  $E_{bulk}$ , kjer se  $\chi^2$  spremeni za 10 %, s čimer upoštevamo tudi napako eksperimenta, saj metoda najmanjših kvadratov upošteva tudi napake meritve.

Ker imamo sedaj vse parametre modela, lahko z njimi simuliramo tudi spreminjanje globinskega profila zadržanega devterija. Primerjave simuliranih globinskih profilov z eksperimentalnimi globinskimi profili so prikazane na sliki 5.22 za vse štiri vzorce. Vidimo zelo dobro ujemanje tudi na tem grafu. Seveda ne moremo simulacije in eksperimenta popolnoma direktno primerjati, saj ima metoda NRA globinsko

Tabela 5.3: V tabeli so zapisane vrednosti parametra  $E_{bulk}$ , ki da najboljši fit modela eksperimentu in pripadajoč  $\chi^2$  za posamezen vzorec.

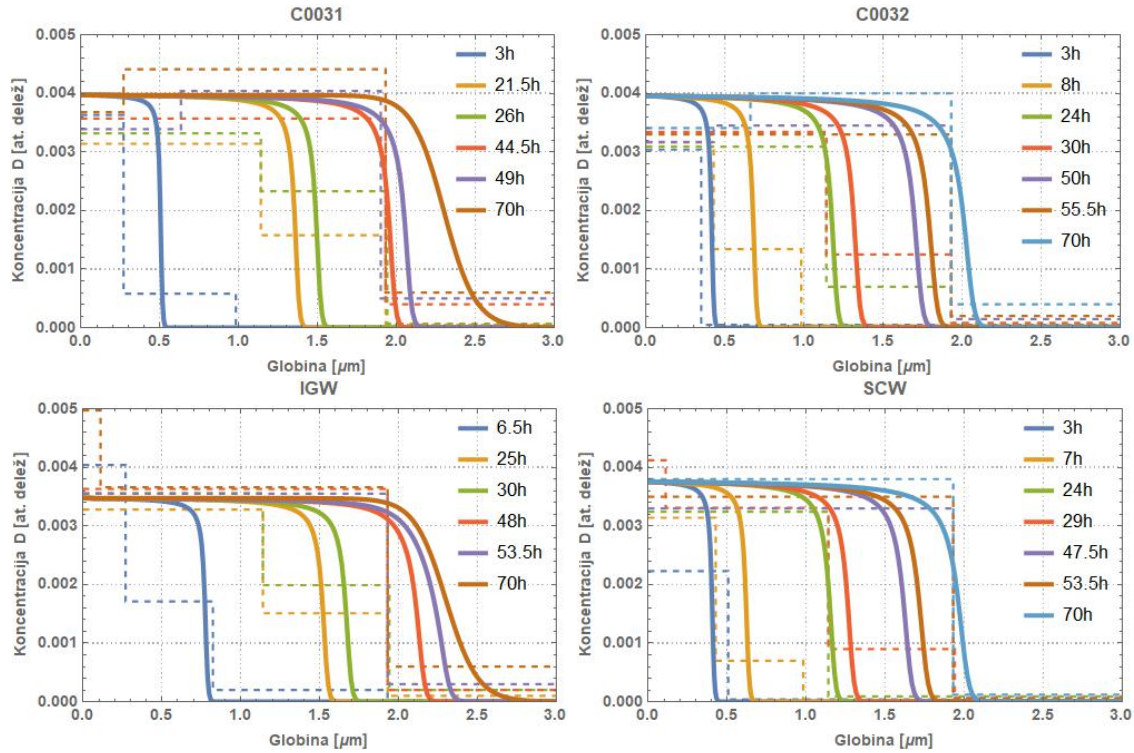
| Vzorec          | SCW                | C0032              | IGW                | C0031              |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $E_{bulk}$ [eV] | $(0.740 \pm 0.04)$ | $(0.732 \pm 0.03)$ | $(0.715 \pm 0.02)$ | $(0.711 \pm 0.02)$ |
| $\chi^2$        | 0.5982             | 1.6028             | 2.9489             | 0.8170             |



Slika 5.21: Eksperimentalna integrirana koncentracija vodika v samopoškodovani plasti v odvisnosti časa prikazana s točkami, ter pripadajoči fiti, ki so prikazani s polnimi črtami za vse štiri vzorce.

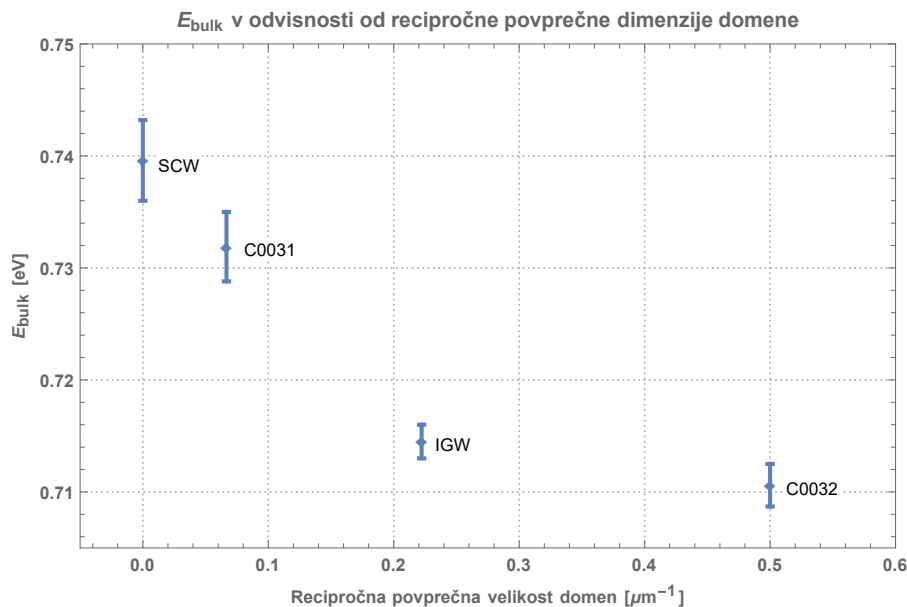
ločljivost  $0.2 - 0.8 \mu\text{m}$  do globine  $2 \mu\text{m}$  in  $0.8 - 2 \mu\text{m}$  dalje do globine  $7 \mu\text{m}$ . Simulacija pa ima seveda veliko boljše globinsko ločljivost, zato se na teh skalah obnaša kot zvezna funkcija. Še vedno pa lahko vidimo, da je maksimalna koncentracija pri katerih se zasiči devterij zelo podobna, prav tako pa se hitrost difuzije oziroma transporta devterija v globino zelo dobro ujema med eksperimentom in simulacijo, za vse vzorce uporabljene v študiji.

Če predpostavimo, da lahko vzorec SCW, ki je monokristaliničen opišemo kot vzorec, ki ima povprečno velikost domene kar  $d \rightarrow \infty$ , lahko narišemo še  $E_{bulk}$  v odvisnosti od recipročne povprečne dimenzije velikosti domene, saj lahko takrat za vzorec SCW rečemo  $d^{-1} \rightarrow 0$ . Graf vidimo na sliki 5.23. Kot bi lahko predvideli že intuitivno in kar so nakazovale že korelacije med količino zadržanega devterija v poškodovani plasti in velikostjo domen, lahko povprečno velikost domen v vzorcu vsaj efektivno opišemo s spreminjanjem  $E_{bulk}$ . Vidimo, da je obnašanje monotono



Slika 5.22: Primerjava eksperimentalno pridobljenih globinskih profilov, narisanih s črtkano črto ter simuliranih globinskih profilov narisanih s polno črto, ki jih dobimo z parametrom  $E_{bulk}$ , ki da najmanjši  $\chi^2$ .

kot bi lahko pričakovali. Vzorce z večjimi domenami lahko tako učinkovito opišemo z večjo vrednostjo  $E_{bulk}$ , saj devterij počasneje prodira v vzorec. V tem primeru mu domenske stene ne služijo kot dodatna lažja pot za penetracijo v material. Vzorci z manjšimi domenami pa imajo večjo gostoto domenskih sten, zato jih lahko opišemo z manjšo vrednostjo  $E_{bulk}$ .



Slika 5.23: Odvisnost dobljenih  $E_{bulk}$  od recipročne povprečne velikosti domene.

## 5.4 Diskusija

Iz naše raziskave vzorcev, ki se razlikujejo le v povprečni velikosti domenskih sten lahko pridemo do več zaključkov, ki bodo pomembni pri izbiri materiala prve stene za bodoče fuzijske reaktorje.

Velikost domenskih sten ne vpliva na koncentracijo zadržanega devterija v poškodovanih plasteh, kot lahko vidimo iz tabele 5.2. To je še posebej lepo vidno v primerjavi vzorcev C0031 ter monokristalnega volframa  $\langle 100 \rangle$  označenega s SCW. Monokristal ne vsebuje domen, medtem ko ima nerekristaliziran vzorec C0031 najmanjše domene izmed vseh vzorcev. Kljub temu je koncentracija zadržanega devterija v obeh vzorcih enaka v okviru napake. O. V. Ogorodnikova ter K. Sugiyama [50] v svoji raziskavi ravno tako nista opazila razlike v koncentraciji poškodb kreiranih v različno pripravljenih (različne velikosti domen, orientacije domen, segrevanje pred poškodovanjem, poliranje, itd.), a na enak način poškodovanih volframovih vzorcih. Če združimo ugotovitve omenjene raziskave in naše raziskave lahko torej sklepamo, da v različno pripravljenih, a na enak način poškodovanih vzorcih ne bomo opazili razlike v zadržani koncentraciji devterija. Iz tega lahko sklepamo, da bo v fuzijskih reaktorjih koncentracijo devterija v prvi steni določala stopnja poškodovanosti stene, torej koncentracija defektov in ne predpriprava materiala. Sicer se domenske stene ob nizkih temperaturnih režimih prav tako obnašajo kot pasti za vodikove izotope, kot je poročal T. Oda [22], vendar če ta efekt ni dominanten v našem eksperimentu pri izpostavitvi 600 K, potem pričakujemo, da efekt ujemanja devterija v domenske stene ne bo igral pomembne vloge v fuzijskih reaktorjih, kjer bodo obstenske temperature še višje, kot v našem eksperimentu.

Domenska struktura vzorcev pa bo vseeno vplivala na skupno zadržano količino devterija v celotni steni, kar lahko sklepamo iz slike 5.19b. Iz slike je jasno vidno, da devterij prodira v material z večjo hitrostjo pri vzorcih z manjšimi domenami. Pri naših vzorcih, ki so bili poškodovani z 20 MeV W ioni, kar je kreiralo defekte do  $2.3 \mu\text{m}$ , je razlika med vzorcem z največjim zadrževanjem, ki je C0031 ter vzorcem z najmanjšim zadrževanjem, ki je monokristal SCW, le nekaj procentov. Razlika bi se ob daljših izpostavitvah predvidoma zmanjševala, saj bi se zasičila celotna poškodovana plast. Vendar ne moremo definitivne sklepati o tem, kako močan je vpliv na zadrževanje devterija v nepoškodovani plasti vzorcev, saj je občutljivost analize metode NRA pri globinah nad nekaj  $\mu\text{m}$  slabša kot ob površini vzorca. Zadrževanje v nepoškodovani plasti izključno vpliva na zadrževanje devterija v vzorcu po zasičenju poškodovane plasti.

Dosti večjo razliko med različnimi domenskimi strukturami bo opaziti v bodočih fuzijskih reaktorjih v začetnih obdobjih delovanja reaktorja, preden se bo material stene zaradi visokih obstenskih temperatur rekristaliziral. Večjo razliko med vzorci z različnimi domenskimi strukturami bomo lahko opazili zaradi narave kreiranja poškodb, saj bo za poškodbe odgovorno nevtronsko obstreljevanje, ki kreira poškodbe do globine nekaj cm, stopnja poškodovanosti je za red višja in sicer od 2 do 6 dpa [25]. Posledično je koncentracija zadržanega devterija v poškodovanem območju višja za nekaj redov [26]. Zaradi teh razlik v primerjavi s poškodovanjem z energetskimi ioni W, bo trajalo dosti dlje, da se zasiči veliko globlja in veliko gostejša plast poškodb, kar bo pomenilo, da bo efekt lažjega prehajanja devterija v material z manjšimi domenami dosti bolj drastičen.

Dodatno razliko bo prinesla tudi dosti višja temperatura v fuzijskem reaktorju.

Y. Yu *et al.* [51] je s pomočjo izračunov z molekularno dinamiko pokazal, da je difuzivnost devterija pri različnih temperaturah drastično različna in se z višanjem temperature močno povečuje. To pomeni, da bo pri temperaturah, ki bodo prisotne ob steni fuzijskega reaktorja gostota domenskih sten močno vplivala na transport devterija v vzorce, saj bo zaradi hitrejšega transporta pri višji temperaturi, kot je v našem eksperimentu, razlika med vzorci z različno velikimi domenami še večja.

Kot pokažejo druge raziskave ima domenska struktura še druge nepredvidene posledice. M. Balden *et al.* [52] poroča o nanostrukturah različnih oblik na materialu ob izpostavitvi visokim tokovom devterijevih ionov iz plazme. Oblika nanostruktur je odvisna od orientacije domen na površini in ima še neraziskane vplive na obnašanja materiala ob stiku s plazmo. Prav tako orientacija domen vpliva na kreacijo mehurčkov (velikosti do  $300\ \mu\text{m}$ ) za devterijeve atome, kot so precipitanti, pri izpostavitvi srednje velikim tokovom devterijevih ionov pri daljših izpostavitvah. Takšne pasti nastajajo tudi do globine  $20\ \mu\text{m}$ . Balden poroča, da je v vzorcih, ki imajo domene orientirane vzdolž površine ter imajo veliko gostoto defektov, nastajanje precipitatorov in ostalih makroskopskih pasti zadušeno, medtem ko so pri ostalih orientacijah domen makroskopske pasti prisotne in lahko vsebujejo žepe devterija s tlakom tudi do  $20\ \text{MPa}$ .

Pomemben vidik zadrževanja tritija, ki v tem delu ni obravnavan, je tudi helij, ki je prisoten v obstenski plazmi. Helij ima vpliv predvsem zaradi interakcije z defekti ter v njem ujetih tritijevih atomih, kar lahko močno vpliva na zadržano količino tritija v materialu.

Zaradi naštetih razlogov bo potrebno skrbno izbrati material prve stene ter poskušati uravnesiti ugodne termalne lastnosti materiala zaradi prisotnosti in orientacije domen ter posledičnega povečanega zadrževanja vodikovih izotopov, predvsem radioaktivnega tritija.

# Poglavje 6

## Zaključek

V sklopu magistrskega dela sem s pomočjo sodelavcev na Mirkoanalitskem centru v Podgorici, preučeval odvisnost transporta devterija od velikosti domen v volframu in s tem povezano gostoto domenskih sten, ki delujejo kot šibka vezavna mesta za devterij. Literatura kaže njihov pomen predvsem kot mehanizem za pohitritev transporta vodikovih atomov globlje v material zaradi difuzije vzdolž domenskih sten.

Raziskava je relevantna za bodoče fuzijske reaktorje, saj se bo kot glavna komponenta sten uporabljal polikristaliničen volfram, zaradi superiornih mehanskih in toplotnih lastnosti. Kot vemo, je ena izmed glavnih težav interakcije med steno in plazmo ravno zadrževanje tritija, ki je radioaktiven. Zato je vitalnega pomena izvesti čim več raziskav, ki raziskujejo vpliv polikristaliničnosti volframa na zadrževanje in transport tritija v takšnem volframu. Zaradi težavnega rokovanja s tritijem se glavnina raziskav, vključno s to, ki je bila opisana v magistrskem delu opravlja s pomočjo devterija. Rezultati pa se bodo za potrebe načrtovanja fuzijskih reaktorjev posplošili na tritij. Poleg tega je bila ta študija pomembna zaradi osnovnih raziskav, saj nam da globlji vpogled v osnovne procese transporta vodikovih izotopov v material ter dodatno motivacijo za povezavo med eksperimentom in teoretičnimi študijami.

V raziskavi so bili uporabljeni 4 vzorci z različnimi velikostmi domen, ki smo jih pripravili s pomočjo samopoškodovanja z visokoenergijskimi volframovimi ioni. Na ta način ima vzorec dobro definirano porazdelitev defektov, ki jo lahko predstavimo kot homogeno porazdeljene defekte do globine  $2.3\ \mu\text{m}$ . V raziskavi sem se spoznal z modelom makroskopskih tokovnih enačb, ki je vključen v kodi TESSIM in vključujejo mikroskopske energijske parametre. Model sem nato uporabil za simuliranje eksperimenta predvsem globinskega profila zadržanega devterija v odvisnosti od časa izpostavitve, izmerjenega z metodo analize z jedrskimi reakcijami (NRA), ter spektroskopije s termično desorpcijo (TDS).

S pomočjo simulacije globinskega profila, integrirane količine zadržanega devterija v poškodovani plasti, ki sledi direktno iz integracije globinskega profila do globine  $2.3\ \mu\text{m}$  ter simulacije termodesorpcijskega spektra smo lahko izluščili vse relevantne mikroskopske parametre, ki so se dobro ujemali s prejšnjimi eksperimenti. Zaznali smo tudi občutne spremembe parametra  $E_{bulk}$ , s čigar spreminjanjem smo želeli modelirati vpliv velikosti kristalnih domen v različnih vzorcih. Kot bi intuitivno pričakovali, se da vzorce z manjšimi domenami predstaviti z manjšo energijsko bariero  $E_{bulk}$ , vzorce z večjimi domenami pa z večjo energijsko bariero. Rezultat se

dobro ujema z nekaterimi teoretičnimi napovedmi. S tem smo prvič eksperimentalno pokazali, da imajo domene vpliv na transport vodikovih izotopov v volfram.

Rezultati študije so nam dali motivacijo za nadaljnje delo na tem eksperimentalnem področju. Predvsem vidimo, da je naš način *in situ* meritve z NRA analizo edini način, ki nam omogoča študij tovrstnih procesov. Kot nadaljnje delo vidim predvsem v študiju na vzorcih s še manjšimi domenami ter raziskovanje na monokristalih z različnimi površinskimi orientacijami, kjer teorija ravno tako kaže na različne energijske bariere glede na usmerjenost kristala, kot sta pokazala Johnson and Carter [53].



# Literatura

- [1] <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=26912>, 6. 5. 2017.
- [2] <http://euanmearns.com/the-record-of-recent-man-made-co2-emissions-1965-2014/>, 5. 6. 2017.
- [3] <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>, 5. 6. 2017.
- [4] <http://nsidc.org/cryosphere/sotc/sea-ice.html>, 5. 6. 2017.
- [5] <https://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/bindingenergy.htm>, 7. 6. 2017.
- [6] <http://www.crossfirefusion.com/nuclear-fusion-reactor/crossfire-fusion-reactor.html>, 7. 6. 2017.
- [7] D. Naujoks, *Plasma-Material Interaction in Controlled Fusion*. Springer, 2006.
- [8] J. Roth *et al.*, “Recent analysis of key plasma wall interactions issues for iter,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 390-391, pp. 1–9, 2009.
- [9] P. N. Maya, “Molecular dynamics studies of sticking and reflection of low-energy deuterium on single crystal tungsten,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 480, p. 411, 2016.
- [10] K. Heinola and T. Ahlgren, “Diffusion of hydrogen in bcc tungsten studied with first principle calculations,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 113531, 2010.
- [11] C. Wert and C. Zener, “Interstitial atomic diffusion coefficients,” *Physical Review*, vol. 76, pp. 1169–1175, April 1949.
- [12] R. Frauenfelder, “Solution and diffusion of hydrogen in tungsten,” *The journal of vacuum science and technology*, vol. 6, no. 3, pp. 388–397, 1968.
- [13] J. Marian, “Recent advances in modeling and simulation of the exposure and response of tungsten to fusion energy conditions,” *Nuclear Fusion*, vol. 57, p. 092008, 2017.
- [14] N. Fernandez, Y. Ferro, and D. Kato, “Hydrogen diffusion and vacancies formation in tungsten: Density functional theory calculations and statistical models,” *Acta Materialia*, vol. 94, p. 307–318, 2015.
- [15] A. D. Quastel, J. W. Davis, A. A. Haasz, and R. G. Macaulay-Newcombe, “Effect of post-d+-irradiation time delay and pre-tds heating on d retention in single crystal tungsten,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 359, pp. 8–16, 2006.

- [16] A. Založnik *et al.*, “The influence of the annealing temperature on deuterium retention in self-damaged tungsten,” *Physica Scripta*, vol. T167, p. 014031, 2016.
- [17] D. Terentyev *et al.*, “Dislocations mediate hydrogen retention in tungsten,” *Nuclear Fusion*, vol. 54, p. 042004, 2014.
- [18] O. V. Ogorodnikova, “Revisited reaction-diffusion model of thermal desorption spectroscopy experiments on hydrogen retention in material,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 043302, 2015.
- [19] E. A. Hodille *et al.*, “Study of hydrogen isotopes behavior in tungsten by a multi trapping macroscopic rate equation model,” *Physica Scripta*, vol. T167, p. 014011, 2016.
- [20] A. Založnik, S. Markelj, T. Schwarz-Selinger, and K. Schimd, “Deuterium atom loading of self-damaged tungsten at different sample temperatures.” Under review in *Jurnal of Nuclear Materials*.
- [21] W. Xiao and W. T. Geng, “Role of grain boundary and dislocation loop in h blistering in w: A density functional theory assessment,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 430, pp. 132–136, 2012.
- [22] T. Oda, “Thermodynamic mode lfor grain boundary effects on hydrogen solubility, diffusivity and permeability in poly-crystalline tungsten,” *Fusion Engineering and Design*, vol. 112, pp. 102–116, 2016.
- [23] G.-H. Lu, H.-B. Zhou, and C. S. Becquart, “A review of modelling and simulation of hydrogen behaviour in tungsten at different scales,” *Nuclear Fusion*, vol. 54, p. 086001, 2014.
- [24] K. Nordlund *et al.*, “Primary radiation damage in materials,” tech. rep., OECD/NEA, 2015.
- [25] J.-H. You, “A review on two previous divertor target concepts for demo: mutual impact between structural design requirements and materials performance,” *Nuclear Fusion*, vol. 55, p. 113026, 2015.
- [26] Y. Hatano *et al.*, “Deuterium trapping at defects created with neutron and ion irradiations in tungsten,” *Nuclear Fusion*, vol. 53, no. 7, p. 073006, 2013.
- [27] O. V. Ogorodnikova, S. Markelj, and U. von Toussaint, “Interaction of atomic and low-energy deuterium with tungsten pre-irradiated with selfions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, p. 054901, 2016.
- [28] <http://www.srim.org/>.
- [29] X. Yi *et al.*, “Characterisation of radiation damage in w and w-based alloys from 2 mev self-ion near-bulk implantations,” *Acta Materialia*, vol. 92, p. 163–177, 2015.
- [30] J. B. Hudson, *Surface science: An introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 1992.

- 
- [31] <http://www.uni-muenster.de/Physik.PI/Zacharias/en/research>, 21. 6. 2017.
- [32] S. Markelj *et al.*, “In situ nra study of hydrogen isotope exchange in self-ion damaged tungsten exposed to neutral atoms,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 469, pp. 133–144, 2016.
- [33] P. W. Tamm and L. D. Schmidt, “Binding states of hydrogen on tungsten,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, pp. 4775–4787, 1971.
- [34] K. Schmid, V. Rieger, and A. Manhard, “Comparison of hydrogen retention in w and w/ta alloys,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 426, p. 247 – 253, 2012.
- [35] A. Založnik, *Interaction of atomic hydrogen with materials used for plasma-facing wall in fusion devices*. PhD thesis, Fakulteta za matematiko in fiziko, 2016.
- [36] Y. Wang and M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, 2nd ed.* Materials Research Society, 2009.
- [37] M. Nocente *et al.*, “Cross section of the  $d(3\text{he},p)\alpha$  reaction of relevance for fusion plasma applications,” *Nuclear Fusion*, vol. 50, p. 055001, 2010.
- [38] B. Wielunska *et al.*, “Cross section data for the  $d(3\text{he},p)4\text{he}$  nuclear reaction from 0.25 to 6 mev,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 371, pp. 41–45, 2015.
- [39] K. Schmid and U. von Toussaint, “Statistically sound evaluation of trace element depth profiles by ion beam analysis,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 281, p. 64–71, 2012.
- [40] M. Mayer, “Simnra, a simulation program for the analysis of nra, rbs and erda,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 475, 1999.
- [41] T. Tanabe, “Review of hydrogen retention in tungsten,” *Physica Scripta*, vol. T159, p. 014044, 2014.
- [42] K. G. Tschersich, J. P. Fleischhauer, and H. Schuler, “Design and characterization of a thermal hydrogen atom source,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 034908, 2008.
- [43] T. Schwarz-Selinger, “Deuterium retention in mev self-implanted tungsten: Influence of damaging dose rate,” *Nuclear Materials and Energy*, vol. 0, pp. 1–6, 2017.
- [44] S. Markelj, P. Pelicon, and I. Čadež, “In situ study of erosion and deposition of amorphous hydrogenated carbon films by exposure to a hydrogen atom beam,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 30, p. 041601, 2012.
- [45] M. E. Bouanani *et al.*, “Simple and accurate spectra normalization in ion beam analysis using a transmission mesh-based charge integration,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 243, pp. 392–396, 2006.

- [46] A. Manhard, G. Matern, and M. Balden, “A step-by-step analysis of the polishing process for tungsten specimens,” *Praktische Metallographie*, vol. 50, p. 6, 2013.
- [47] M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, “A proposed method of calculating displacement dose rates,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 33, p. 50, 1975.
- [48] V. K. Alimov *et al.*, “Deuterium retention in tungsten damaged with w ions to various damage levels,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, pp. 280–285, 2013.
- [49] O. V. Ogorodnikova and V. Gann, “Simulation of neutron-induced damage in tungsten by irradiation with energetic self-ions,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 460, pp. 60–71, 2015.
- [50] O. V. Ogorodnikova and K. Sugiyama, “Effect of radiation-induced damage on deuterium retention in tungsten ,tungsten coatings and eurofer,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, pp. 518–527, 2013.
- [51] Y. Yu *et al.*, “Molecular dynamics simulation of hydrogen dissolution and diffusion in a tungsten grain boundary,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 455, pp. 91–95, 2014.
- [52] M. Balden, A. Manhard, and S. Elgeti, “Deuterium retention and morphological modifications of the surface in five grades of tungsten after deuterium plasma exposure,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 452, pp. 248–256, 2014.
- [53] D. F. Johnson and E. A. Carter, “Hydrogen in tungsten: Absorption, diffusion, vacancy trapping, and decohesion,” *Journal of Materials Research*, vol. 25, p. 315, 2010.