

**Proiect:** „Sinteza, caracterizarea și testarea barierelor de permeație a hidrogenului (HPB) aplicate ca măsură de siguranță în viitoarele reactoare de fuziune”;

**Tipul proiectului:** Proiecte de cercetare postdoctorală (PD);

**Cod proiect / acronim:** PN-III-P1-1.1-PD-2019-0745 / SCTHPB

**Director proiect:** CS3 Dr. Mihail Lungu

**Website:** <http://scthpb.inflpr.ro>

## REZUMAT RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

### • **Prezentarea rezultatelor obținute**

În cele ce urmează, se vor prezenta rezultatele notabile obținute pe durata derulării proiectului grupate în funcție de obiectivele incluse în propunerea de proiect.

### **Obiectivul 1. Sinteza barierelor de permeație a hidrogenului**

S-a urmărit sinteza de straturi cu proprietăți eficiente de reducere a permeației izotopilor de hidrogen în pereții metalici cu relevanță în domeniul fuziunii nucleare. Au fost implementate activități de sinteză prin care s-a urmărit depunerea de straturi subțiri din materiale cunoscute în literatură, atât în depuneri pure, cât și co-depuneri urmărindu-se exploatarea posibilității determinării unor straturi noi cu proprietăți de bariera îmbunătățite la permeație. Concomitent, s-a urmărit stabilirea configurațiilor realizabile și adaptate la fiecare metodă de depunere în parte, optimizarea parametrilor de depunere și eficientizarea procesului în sine.

Astfel, pentru atingerea obiectivului propus în cadrul proiectului au fost realizate acoperiri metalice, de oxizi și de aliaje oxizi-metal prin aplicarea diferitelor tehnici de depunere prin plasmă existente în infrastructura de cercetare, cât și în industrie (tabel 1).

Tabelul 1. Configurații depuse și metodele asociate

Metode	Configurații (substraturi)		
	Depuneri metalic	Oxizi	Co-depuneri
TVA	W(Al, SS); Be (Al, Inox);	-	W:Be (Al, Inox,V, Zr);
CMSII	W (Al, Inox, V, Zr);	-	-
HIPIMS	-	SiO <sub>2</sub> (Al, Inox),Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox),Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox),Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox)	-
RF / DC magnetron	-	SiO <sub>2</sub> (Al, Inox),Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox),Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox),Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox)	W/[SiO <sub>2</sub> (Al), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al), Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al)]; Be/[ SiO <sub>2</sub> (Al), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al), Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al)]
AP	W(Al, Inox);	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox);Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox); Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al, Inox);Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (Al, Inox)	-

## Obiectivul II. Investigații microstructurale, morfologice, chimice și mecanice ale straturilor depuse

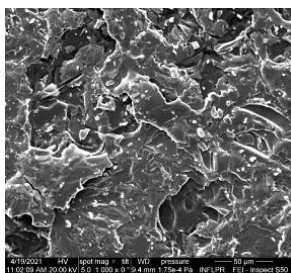
În etapa de față, depunerile metalice (W, Be, W:Be), de oxizi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$ ) și de metal-oxizi (W/Be:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$ ) realizate în cadrul proiectului prin tehnicile care au constat în arcul termoionic în vid (TVA), magnetron (CMSII, RF- radio frecvența, DC- în curent continuu) și metalizare (jet de plasmă) au fost investigate în funcție de parametrii structurali (morfologie, aderență, duritate, desorbție) în vederea validării depunerilor și a configurațiilor candidate spre includerea acestora în viitoare măsurători de permeație. Motivația principală a constat în faptul că morfologia suprafeței influențează parametrii relevanți precum solubilitatea, difuzia și nu în ultimul rând permeația prin stratul depus. Așadar, aplicabilitatea depunerilor ca bariere de permeație poate fi estimată prin realizarea unor analize complexe asupra morfologiei de suprafață, puternic influențată de structura chimică și fizică a depunerilor. Astfel, s-a făcut o selecție a rezultatelor notabile determinate în cadrul măsurătorilor.

În vederea studiului morfologiei de suprafață și a micro analizei compoziției stoichiometriei, au fost aplicate metode precum microscopia electronică cu baleiaj (SEM) și spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX). Parametrii relevanți precum rugozitatea și duritatea filmelor depuse au fost studiați prin microscopia de forță atomică (AFM) și microdurimetrie. Calibrarea ratelor de depunere și a grosimii filmelor a fost realizată prin analiză SEM în secțiune transversală. Adicional, au fost aplicate metode alternative de validare a grosimilor precum tehnica fluorescenței de raze X (XRF) și analiza compozițională în adâncime prin spectroscopia de emisie optică (GDOES). Integritatea structurală la nivel micrometric a fost realizată prin tehnica de laminografie prin raze X (XCL), astfel încât s-a urmărit stratul depus cât și interfața film-substrat. Studiul desorbției prin care s-a determinat prezența gazelor adsorbite pe suprafața și în structurile filmelor a fost realizat prin spectroscopia de desorbție termică (TDS). Așadar, prin studiul morfologiei, structurii fizico-chimice și a proprietăților mecanice a straturilor depuse, s-a urmărit validarea configurațiilor de filme realizate în vederea selecției acestora în măsurătorile de permeație incluse în următoarea etapă a proiectului.

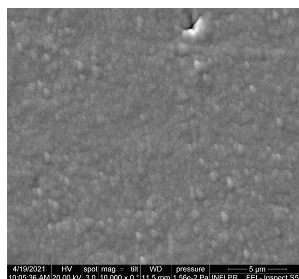
### 2.1 Caracterizarea morfologica și compozițională prin SEM, EDX, GDOES, XPS și XRF a probelor de referință

#### 2.1.1 Caracterizarea morfologica prin SEM

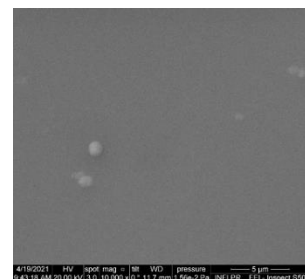
În urma analizei de suprafață prin tehnica SEM (figura 2.1 și 2.2) au fost observate diferențe în funcție de configurațiile filmelor studiate și anume: rugozitate ridicată cu delaminari profunde și cu conglomerări cu orientări aleatorii ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Be); nucleații aleatorii cu creșteri de structuri conice ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :W) și granularități ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :Be); suprafețe netede fără particularități definite ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ :W,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :W); artefacte izolate ( $\text{SiO}_2$ :W,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ :Be,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); rugozitate ridicată cu defecte de tip cavități ( $\text{SiO}_2$ :Be);



(a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



(b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : W



(c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : Be

Figura 2.1 Imagini SEM la magnificare  $\times 5 \sim 10k$ ; Pe probe depuse prin HIPIMS cu configurațiile: (a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : W; (c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : Be;

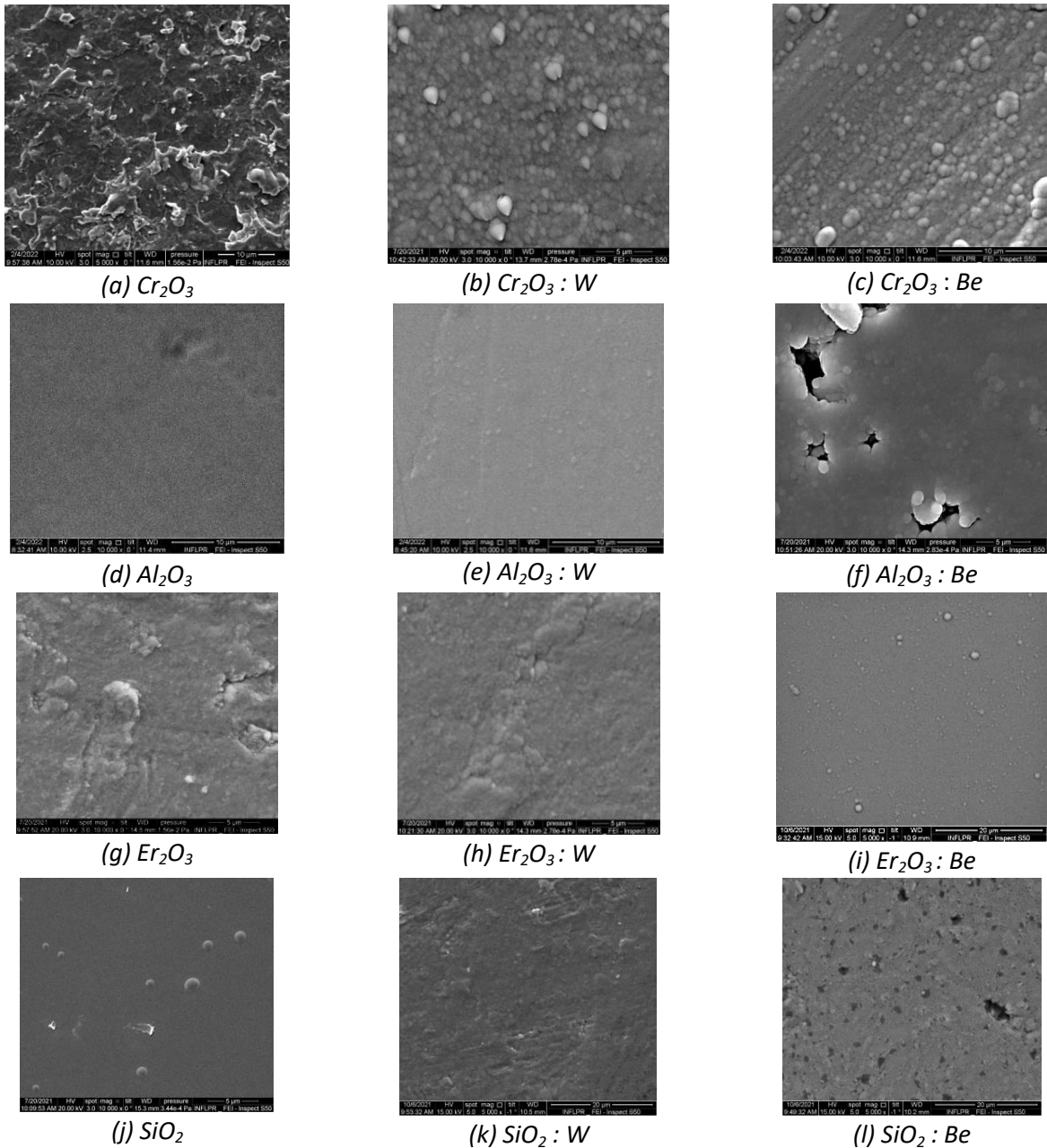


Figura 2.2 Imagini SEM la marire  $x5 \sim 10$ ; Pe probe depuse prin RF/DC magnetron pentru configurațiile: (a)  $Cr_2O_3$ ; (b)  $Cr_2O_3 : W$ ; (c)  $Cr_2O_3 : Be$ ; (d)  $Al_2O_3$ ; (e)  $Al_2O_3 : W$ ; (f)  $Al_2O_3 : Be$ ; (g)  $Er_2O_3$ ; (h)  $Er_2O_3 : W$ ; (i)  $Er_2O_3 : Be$ ; (j)  $SiO_2$ ; (k)  $SiO_2 : W$ ; (l)  $SiO_2 : Be$ ;

Prin imagini SEM s-a putut determina schimbarea morfologiei suprafețelor oxizilor de  $Cr_2O_3$  și  $SiO_2$ , în timp ce artefacte precum nucleații au fost observate pentru  $SiO_2:Be$ . În comparație cu codepunerile cu Be, cele cu W au un impact de diminuare asupra factorului de rugozitate (RMS) determinat prin post procesările și interpretările realizate pe rezultatele AFM (figura 2.3).

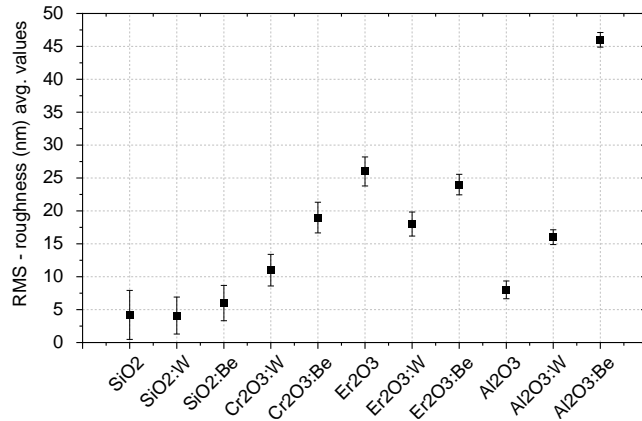
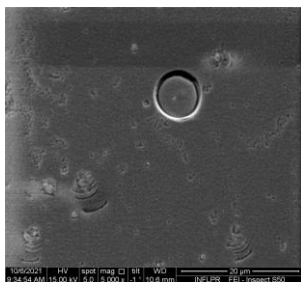


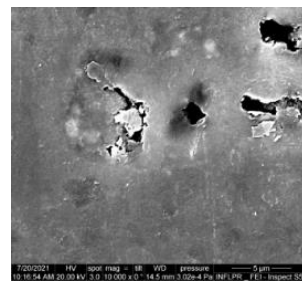
Figura 2.3 Valorile determinate ale parametrului de rugozitate pentru sistemele studiate prin măsurători AFM;

De asemenea, morfologia și rugozitatea filmelor a fost evaluată prin AFM. Măsurătorile AFM și valorile parametrului de rugozitate (RMS) au contribuit la obținerea unor informații importante referitoare la morfologia straturilor de oxizi puri și configurațiile oxid metalice. Așadar, configurațiile care au implicat Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au determinat o morfologie cu granularitate mixtă, în timp ce prezența Be a determinat creșterea granularității, respectiv a parametrului RMS. Acest rezultat a fost confirmat și prin imaginile SEM de suprafață pe configurația Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Be care prezintă artefacte în comparație cu oxidul pur care are o suprafață netedă. Prezența Be în configurațiile cu Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și SiO<sub>2</sub> a determinat o creștere cu peste (50%) a parametrului RMS. De asemenea, în cazul acestor oxizi s-a observat faptul că W determină o omogenizare a suprafeței stratului, în timp ce Be formează nucleații izolate, astfel determinând apariția artefactelor confirmate prin tehnica SEM. Rezultate diferite s-au putut observa în cazul Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prin structuri de tip delaminări, acestea fiind reduse prin co-depuneri cu W și Be. Cea mai mică variație a factorului RMS a fost observat în cazul co-depunerilor implicând Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în timp ce imaginile SEM au arătat o suprafață netedă și uniformă cu zone izolate în formă de conuri, fapt observat și prin investigații de suprafață prin AFM.

În schimb, imaginile SEM achiziționate pe probele depuse prin metoda AP au evidențiat prezența defectelor (crăpături, zone ne-depuse, delaminari etc.), exemplificate în figura 2.4. Astfel, depunerile prin AP nu au putut fi validate ca straturi lipsite de defecte.



(a) Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 2.4. Imagini SEM pe probe depuse prin jet de plasma pentru: (a) Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

Măsurătorile pe probele metalice depuse prin TVA au evidențiat straturi omogene pentru Be:W (figura 2.5.b), cât și compacte pentru W (figura 2.5.c), fără prezența defectelor.

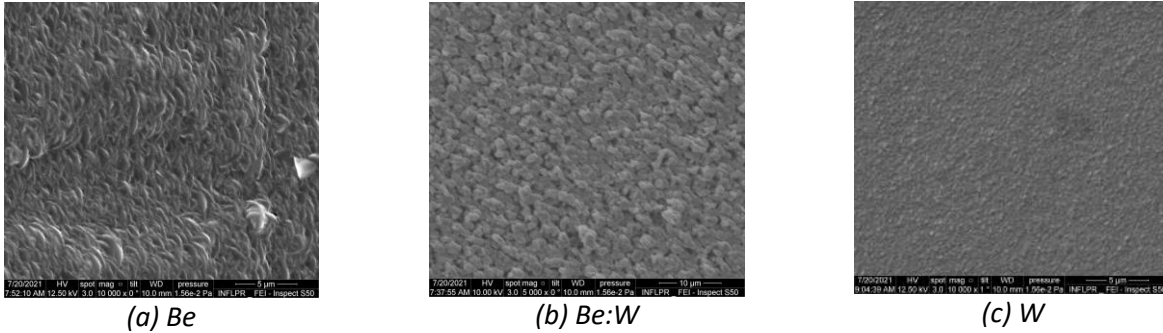


Figure 2.5. Imagini SEM pe probe depuse prin TVA având configurațiile: (a) Be, (b) Be:W și (c) W;

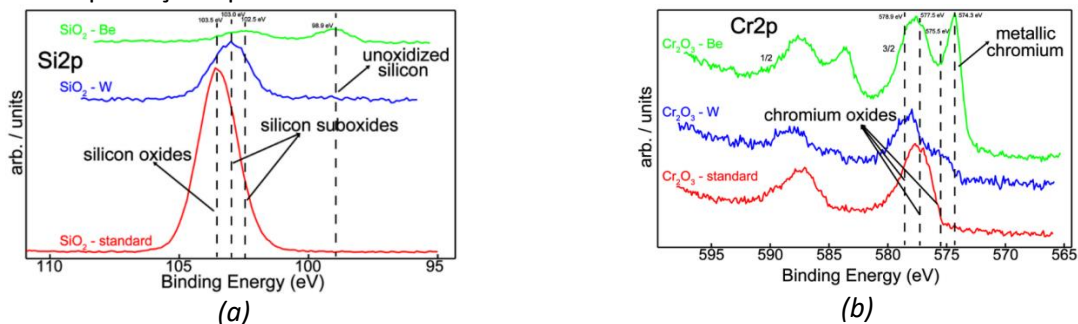
Astfel, a fost determinat faptul ca straturile de W, Be (depusa prin TVA) și respectiv  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (depusa prin RF magnetron) prezintă suprafețe compacte și fără defecte.

### 2.1.2 Analiza compozițională EDX

Analiza elementală a fost realizată prin tehnica EDX integrată în instrumentul SEM. Studiul concentrației de oxigen a fost realizat pe configurațiile depuse prin metoda de depunere prin magnetron RF/DC. Rezultatele astfel determinate au indicat un conținut de O (wt.%) la valori apropiate raportului din configurația stoichiometrică, confirmând existența configurației oxid-metal în filmele analizate. Exceptând configurațiile ce conțin Be ( $\text{SiO}_2\text{:Be}$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:Be}$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Be}$ ), măsurătorile prin EDX au determinat faptul că oxizii ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) conțin O (wt.%) la valori apropiate de raportul atomic propus în configurația stoichiometrică, în timp ce existența stării metal-oxid a fost confirmată pentru probele  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:W}$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:W}$ .

### 2.1.3 Analiza chimică de suprafață prin spectroscopia de electroni (XPS)

Au fost realizate măsurători XPS pentru a determina starea de legătură a atomilor de la suprafață și apoi a fost realizată analiza cantitativă și concentrațiile relative stărilor chimice. Astfel, au fost investigate spectrele stărilor de legătură ale atomilor corespunzătoare pentru co-depunerile de metal-oxizi, depuneri realizate prin magnetron DC/RF, caracterizând straturile ca fiind un amestec de metale oxidate. Spectre XPS înguste ale liniilor fotoelectronice au fost înregistrate pentru determinarea schimbărilor chimice la suprafața sistemelor de Al, Er, Si și Cr pe un total de 12 configurații. În mod notabil pentru toate sistemele studiate, a fost observat faptul că datorită afinității Be față de oxigen, acesta poate proteja stratul co-depus față de procesul oxidativ.



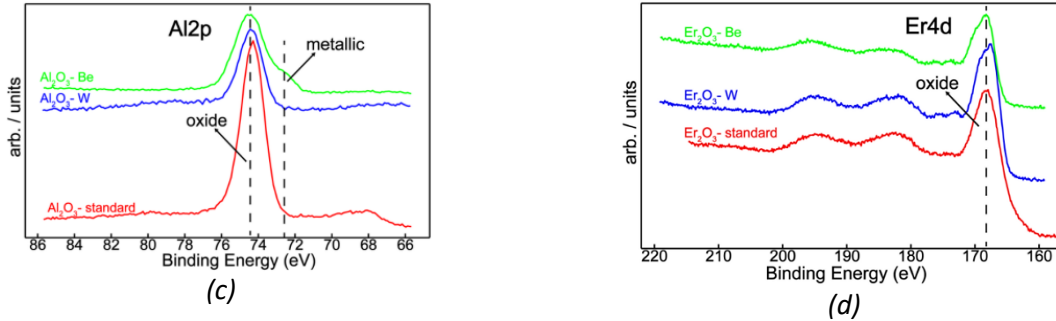


Figura 2.6. Spectre XPS suprapuse pentru cele patru sisteme studiate: (a) Linia spectrala Si2p pentru sistemul SiO<sub>2</sub>; (b) Linia spectrala Cr2p pentru sistemul Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) Linia spectrala Al2p pentru sistemul Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) Linia spectrala Er4d pentru sistemul Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1];

Comportamentul chimic al Si în raport cu aditii de Be și W a indicat o creștere a energiei de legătură a acestuia de la 98.9 către 103.5 eV. Aceasta semnifică faptul că există un proces de oxidare gradual al siliciului la suprafața probei în prezența atomilor de Be și W. Mai mult, integrând vârful energetic Si2p s-a putut identifica starea de oxidare a probelor din Si. Vârful energetic localizat la 98.9 eV și 103.5 eV sunt atribuite stării neoxidate a Si, respectiv oxidate complet astfel formându-se SiO<sub>2</sub>. Cele două stări suboxidate a Si la 102.5 eV și 103.0 eV pot fi asociate cu stoichiometria x între 1.2-1.6 și respectiv 1.5-1.9 (figura 2.6.a). Inspecția vizuală a filmelor de aluminiu a arătat un comportament chimic constant la energii de legătură mai mari a fotoemisie relevante Al2p, sugerând formarea de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 74.4 eV (figura 2.6.b) [2, 3]. Singura schimbare chimică determinantă între probele care conțin Al reprezintă formarea aluminiului metallic care este asociat cu prezența Be. Acest fapt este validat prin integrarea spectrului energetic Al2p. Drept urmare, particularitățile identificate la 72.7 eV și 74.4 eV (figura 2.6.c) pot fi atribuite Al neoxidat [2, 3] și a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2, 3]. Acest comportament particular poate fi explicat considerând afinitatea chimică puternică a Be pentru oxigen, astfel protejând aluminiu împotriva oxidărilor. Comportament chimic asemănător a putut fi observat pentru erbiu (figura 2.6.d). Spectrul suprapus pentru Er4d a indicat o suprafață oxidată a Er, formându-se Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, identificat în spectrul prin prezența vârfului de 168.6 eV, cu multiple particularități spectrale asociate [4, 5].

## 2.2 Studii volumetrice (XCT), structurale (XRD) și de desorbție (TDS); Studii mecanice prin micro-indentare;

### 2.2.1 Studii volumetrice prin laminografie de raze X (XCL)

Au fost realizate studii în vederea efectuării investigațiilor multiscalare la instalația dezvoltată în cadrul INFLPR [6]. Acest obiectiv a avut în vedere validarea depunerilor de straturi de puritate înaltă și dense, fără conținut de artefacte în volum la o rezoluție de până la 3 μm. Măsurătorile volumetrice efectuate prin laminografie de raze X (XCL) au contribuit la o analiză nedistructivă în volum asupra integrității structurale ale straturilor analizate ca alternativă la imagistica de suprafață prin SEM, oferind informații asupra prezenței porilor și a fisurilor în depunerile groase, cât și a interfeței dintre depunere și substrat. Selecția probelor în vederea realizării măsurătorilor XCL a fost realizată prin analiza imaginilor 2D radiografice (10μm/pixel), astfel urmărindu-se în mod preliminar determinarea integrității structurale. În general, probele depuse prin magnetron au avut structuri cvasiomogene, excepție fiind în cazul depunerilor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depuse prin magnetron RF, respectiv W depuse prin metoda CMSII (figura 2.7). Profilele neliniare asociate nivelelor de gri extrase din imaginile radiografice au prezentat o variație puternică în special pentru proba Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

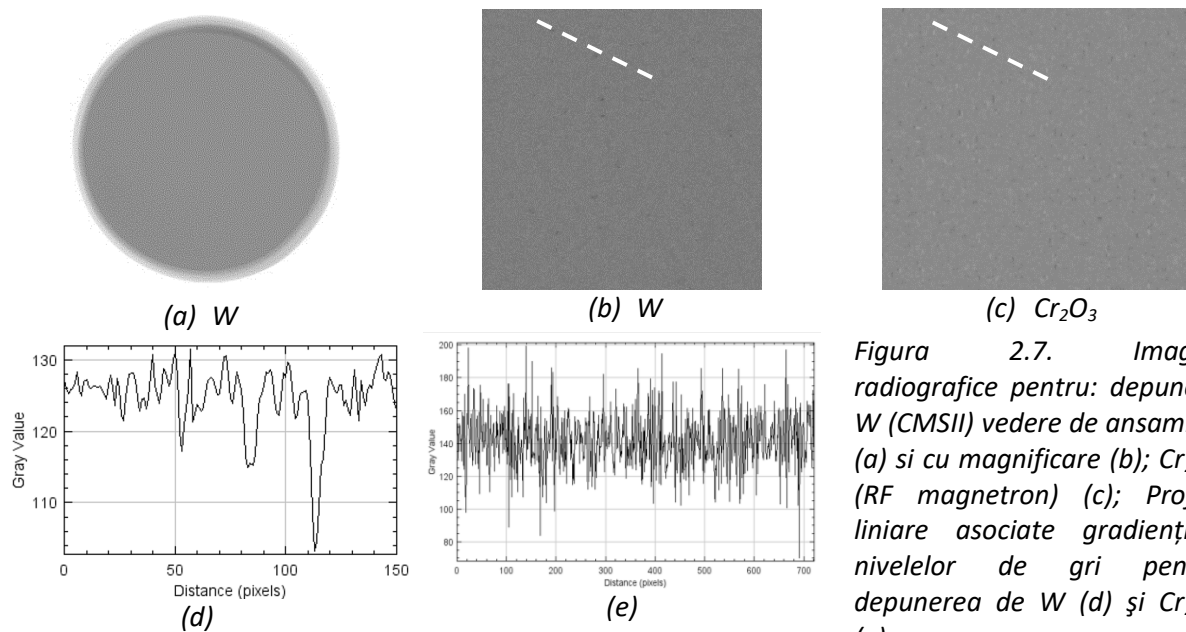


Figura 2.7. Imagini radiografice pentru: depunere W (CMSII) vedere de ansamblu (a) și cu magnificare (b);  $Cr_2O_3$  (RF magnetron) (c); Profile liniare asociate gradientilor nivelelor de gri pentru depunerea de W (d) și  $Cr_2O_3$  (e);

Pentru proba de W care a demonstrat artefacte notabile în radiografii s-a realizat o măsurătoare de tomografie de raze X (XCT) în configurație de laminografie (XCL), în vederea determinării prezentei defectelor sub formă de pori în volum sau la interfața cu substratul (Si) care este complet transparent la razele X. În figura 2.8 s-a evidențiat în reconstrucția 3D prezența porilor în volumul stratului, acestea fiind în totalitate înglobați și neidentificați prin imagistica SEM. Astfel, s-a determinat prezența unor pori pe configurația de W depusă prin tehnica pulverizare magnetron (CMSII), atât la nivelul suprafeței, cât și la interfața dintre strat și substrat. Astfel, au fost determinați pori perpendiculari pe substrat și care reprezintă căi comunicante care ar diminua considerabil proprietatea de permeabilitate a stratului, fisuri paralele care ar putea determina delaminări, cât și pori determinați în volum și identificați la interfața cu substratul. Apariția porilor la interfața cu substratul ar putea fi explicată prin desorbția gazelor din substratul de Si în timpul procesului de depunere prin plasma magnetron.

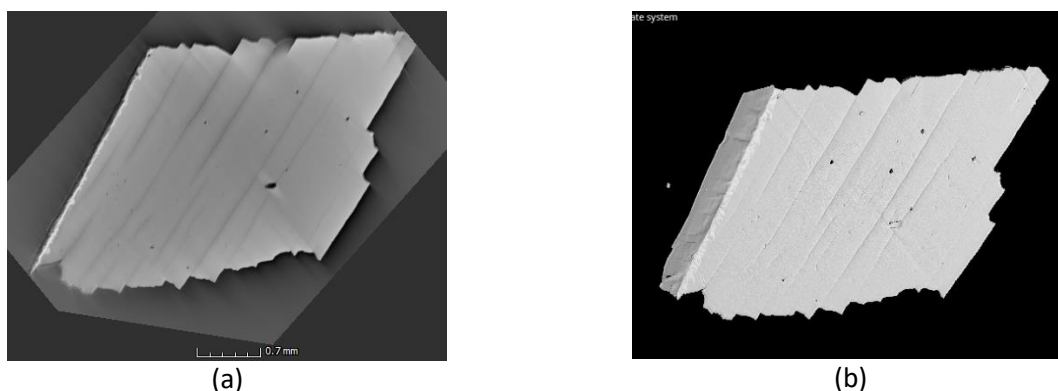


Figura 2.8. Pori și multiple crăpături perpendiculare față de substrat au fost observate pe depunerea de W pe Si; (a) – secțiune la interfața dintre substrat și strat cu apariție por adițional față de cei vizualizați prin randare 3D (b);

### 2.2.2. Studii plane cristalografice prin difractometrie cu raze X (XRD)

Caracterizarea prin XRD a probelor  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{W}$ ,  $\text{SiO}_2$  și  $\text{SiO}_2:\text{W}$  este prezentat în figura 2.9.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și depunerile de  $\text{SiO}_2$  pe grafit (ICDD 04-014-0362) au evidențiat faze amorse fără structuri specifice, un rezultat întâlnit în mod uzual asupra oxizilor depuși prin pulverizare magnetron la temperatura incintei [7, 8].

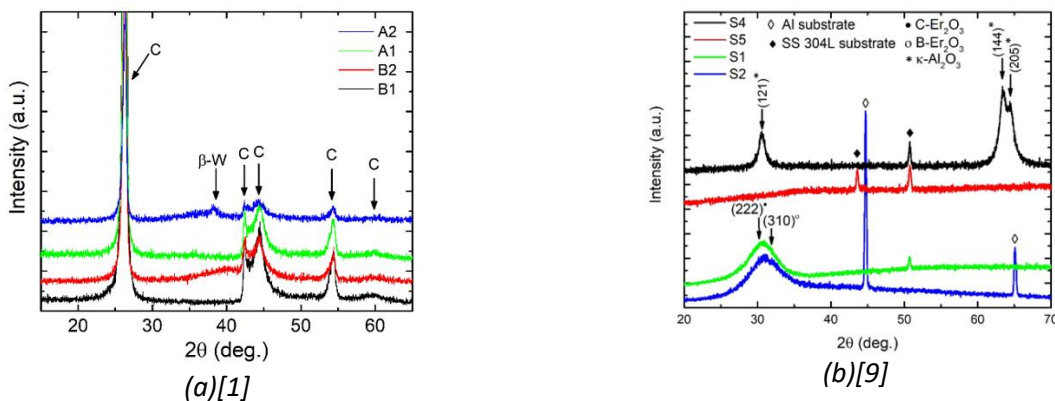


Figura 2.9. Analiza XRD a straturilor pulverizate prin magnetron în configurații  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{SiO}_2$  (b) și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (b);

Pentru proba  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{W}$ , faza  $\beta\text{-W}$  (ICDD 00-047-1319) a fost observată în spectrele XRD, dar vârful care corespunde fazei de difracție (210) are o intensitate mică și cu o deplasare a poziției pe  $2\theta$  ceea ce indică formarea structurilor distorsionate. De asemenea, proba  $\text{SiO}_2:\text{W}$  prezintă faza  $\beta\text{-W}$  prin vârful de intensitate centrat în jurul  $2\theta=39.85^\circ$ , sugerând o scurtă lungime de coerență rezultată din ordinea panelor structurale la distanțe mici.

Contribuția substraturilor în spectrele XRD a fost determinată ca vârfuri spectrale înguste. În cazul probelor  $\text{Er}_2\text{O}_3$  și  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{W}$ , au fost observate vârfuri spectrale care corespund  $\text{Er}_2\text{O}_3$  în faza cubică stabilă (ICDD 04-008-8242) și faza monoclinică metastabilă (ICDD 04-016-5846). De asemenea, contribuția stratului metalic Er (ICDD 01-082-3299) poate fi asociat cu prezența  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Referințele [10, 11] sugerează coexistența a două stări de faza pentru  $\text{Er}_2\text{O}_3$  atunci când probele sunt depuse pe substrat la o temperatură mai mică de  $600^\circ\text{C}$ , iar tensiunea de bias nu a schimbat semnificativ stabilitatea sistemului monoclinic.

Pentru sistemul probei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , faza cristalină metastabilă  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ICDD 00-052-0803) este evidențiată și a fost anterior raportată în [10, 11], unde formarea acestei faze este favorizată pe anumite substraturi și condiții de depunere. În comparație, nici un vârf de difracție pentru sistemul  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{W}$  nu a fost observat. În plus, adiția W perturbă stabilitatea  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dar nu are nici o influență asupra structurii probei. Notabil este faptul că, depunerea  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  exercita o bună proprietate mecanică și de antierozivă care poate fi favorabilă în protecția suprafețelor, iar în ciuda naturii metastabile a  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tranziția către faze stabile are loc la temperaturi foarte mari [12]. Mai mult, în aceste sisteme policristaline cu dezordine structural semnificativă, vârfurile discrete prezintă o deplasare față de poziția centrală datorită valorilor mici a lungimii de coerență și a stresului mecanic considerabil între planele cristalografice.

### 2.2.3 Studii de desorbție termică (TDS)

Măsurătorile TDS au fost realizate în vederea evaluării procesului de degazare a speciilor atomice integrate în matricea elementelor depuse. Pentru realizarea măsurătorilor de desorbție și studiul elementelor precum  $\text{H}_2\text{O}$  (18),  $\text{N}_2$  (28),  $\text{O}_2$  (32),  $\text{CO}_2$  (44), configurațiile depuse pe siliciu și carbon au fost introduse într-un cuptor cu o rampă de încălzire de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , astfel urmărindu-se diferențele de



desorbție la temperaturile specifice în concordanță cu forțele de legătură dintre elemente și cu cavitățile structurale.

Spectrele TDS pentru proba  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (figura 2.10.a) au prezentat o desorbție constantă de apă, iar pragul de  $300^\circ\text{C}$  marchează apariția elementelor cu legături stabile  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , și  $\text{O}_2$ . Proba  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{Be}$  (figura 2.10.b), reprezintă un comportament diferit de retenție, în timp ce se poate observa lipsa  $\text{O}_2$  și retenția scăzută de  $\text{H}_2\text{O}$  a cărei desorbție se poate observa după temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , fapt asociat cu prezența capcanelor structurale.

Nu s-a observat nici o diferență în mecanismele de desorbție a  $\text{H}_2\text{O}$  pentru configurațiile  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , în timp ce prezenta W sau Be a redus semnificativ semnalul înregistrat. Diferența notabilă între cele două configurații constă în faptul că desorbția  $\text{N}_2$  are loc la diferite temperaturi precum  $500^\circ\text{C}$  în cazul co-depunerii cu Be și respective  $800^\circ\text{C}$  pentru co-depunerea cu W.

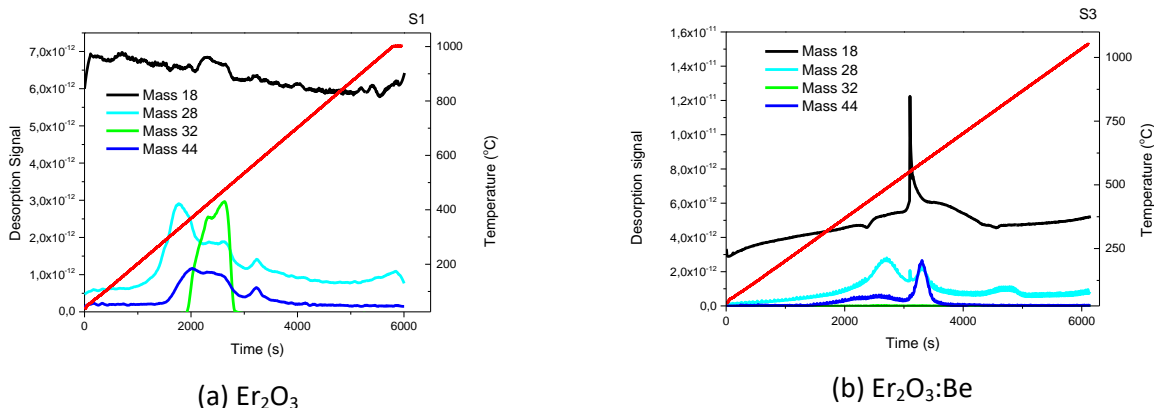


Figura 2.10. Exemple de spectre TDS realizate la o rampa de incalzire de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  și prezentarea rezultatelor notabile pentru  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{Be}$  (b). Proba  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{W}$  s-a delaminat complet în urma tratamentului termic realizat;

Desorbție semnificativă pentru  $\text{H}_2\text{O}$  (la  $400^\circ\text{C}$ ) a fost observată pentru proba  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . În general, desorbția  $\text{CO}_2$  a putut fi observată la temperaturi similare pentru toate configurațiile studiate. Variații mari de  $\text{N}_2$  în funcție de temperatura pentru configurațiile studiate s-au observat: creștere cvasiliniară în relația cu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; cel mai puternic semnal la temperatura maximă aplicată pentru  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{W}$ ; Semnal puternic înregistrat la  $400^\circ\text{C}$  pentru co-depunerile care conțin Be (exemplu  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Be}$  și  $\text{SiO}_2:\text{Be}$ ).

Spectrele brute TDS sugerează prezenta stării de oxidare la suprafața care a determinat desorbția  $\text{N}_2$  la temperaturi mari [13], excepție fiind  $\text{SiO}_2:\text{Be}$ , rezultate în concordanță cu cele determinate prin metoda EDX. Pentru semnalul de  $\text{O}_2$  n-au fost înregistrate diferențe notabile, predominând un semnal apropiat semnalului de fond (figura 2.10).

#### 2.2.4 Testare proprietati mecanice prin indentare

Au fost determinate duritatea prin indentare ( $H_{IT}$ ), modulul de indentare ( $E_{IT}$ ) și deformarea relativă exprimată prin raportul H/E. Raportul H/E oferă informații relevante măsurătorilor tribologice pe cele 12 configurații depuse prin RF/DC magnetron. Conform literaturii [14], o depunere cu valorile  $H_{IT}$  mari și  $E_{IT}$  mici prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite cu un coeficient de frecare mic în măsurătorile tribologice. Drept urmare, s-a determinat proba  $\text{Al}_2\text{O}_3$  având o rezistență mai mare la uzura și rupere, comparativ cu celelalte configurații studiate (figura 2.11.a).

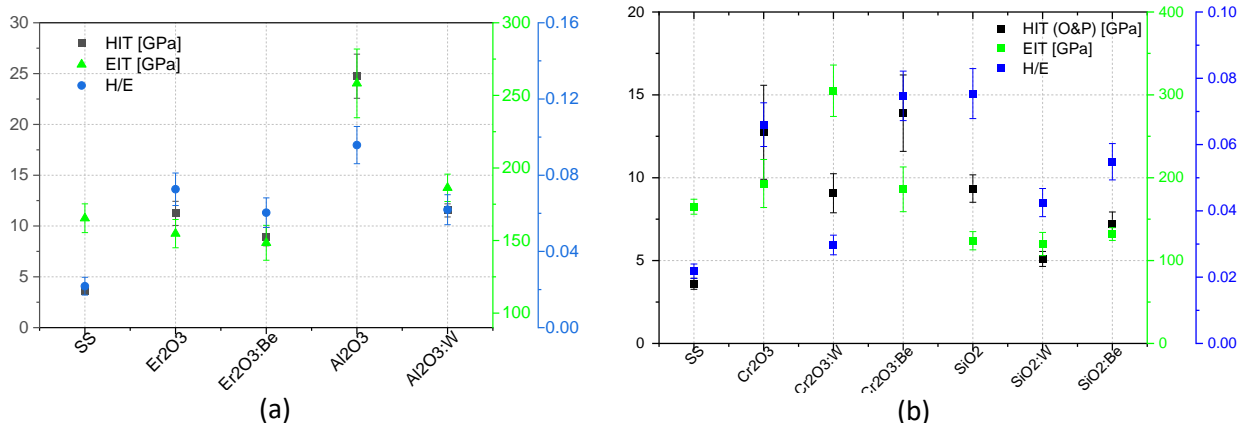


Figura 2.11. Duritatea prin indentare ( $H_{IT}$ ), modulul de indentare ( $E_{IT}$ ) și deformarea relativă exprimată prin raportul  $H/E$  pentru sistemele depuse pe substraturi SS: (a)  $Al_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  și (b)  $SiO_2$  and  $Cr_2O_3$ ;

Configurația  $Al_2O_3:Be$  a fost determinată având o duritate ridicată;  $SiO_2:W$  exprima valori mici, iar în general,  $Cr_2O_3$  este mai dur decât  $SiO_2$ , observație raportată și în alte lucrări [15]. De asemenea, W în co-depunere cu oxizii are tendința să influențeze în mod semnificativ proprietățile filmelor prin micșorarea durității cu un factor de 2, în timp ce Be arata o probabilitate ridicată de creștere a durității medii printr-un factor de 2.

### Obiectivul 3. Caracterizarea straturilor HPB din punct de vedere permeabilitate, conductivitate termica și duritate.

#### 3.1 Validarea depunerilor prin expunere la tratamente termice.

Tratamentele termice au fost realizate înaintea efectuării măsurărilor relevante proprietăților mecanice precum cele de micro-duritate și aderența.

Expunerile la tratamente termice ale probelor au fost efectuate în aceeași incintă în care au fost realizate măsurătorile TDS, aplicându-se o rampă de încălzire de 10 °C/min, până la o temperatură maximă de 1000 °C și un timp maxim de 2 ore. S-a urmărit validarea depunerilor prin investigarea comportamentului acestora de delaminare/exfoliere, iar pentru accentuarea efectului de aderență slabă, s-a ales folosirea probelor depuse pe Si (10 × 10 mm<sup>2</sup>) ce prezintă o rugozitate scăzută [16].

În urma măsurătorilor aplicate pe probele depuse prin magnetron în regim RF/DC, au fost determinate configurațiile  $Cr_2O_3:Be$  și  $Er_2O_3:W$  ca având o probabilitate ridicată de exfoliere datorită tratamentelor termice. Totuși, pentru efectuarea măsurătorilor TDS pe toate configurațiile propuse, s-au repetat tratamentele termice pe cele două configurații având substrat de C, ce a eliminat comportamentul de delaminare, deoarece morfologia suprafeței substratului de C prezintă o rugozitate mărită și ajută la îmbunătățirea aderenței încă din timpul procesului de depunere.

#### 3.2 Caracterizarea straturilor din punct de vedere al permeabilității prin validarea acestora ca bariere de permeație a izotopilor de hidrogen

Măsurătorile de permeație de H<sub>2</sub> au avut ca scop determinarea factorului de reducere a permeației (permeation reduction factor: PRF) prin strat și validarea straturilor depuse ca bariere de permeație. Condițiile specifice măsurătorilor de permeație au impus în prealabil selecția strictă a configurațiilor cu proprietăți relevante. În alegerea configurațiilor depunerilor s-a ținut cont de rezultatele obținute în urma studiilor morfologice, structurale și mecanice prin care au fost determinate configurațiile determinate ca fiind dense, fără defecte macroscopice și cu structuri izotrope.

Măsurătorile de permeatie au avut loc în cadrul laboratorului de permeatie la vid înaintat din institutul Jozef Stefan – JSI, Slovenia. Astfel, au fost realizate măsurători pe depuneri selecționate (W / 304L, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 304L, Be / 304L) și pe substratul de referință (304L). Rata de permeatie a hidrogenului (J) a fost cuantificata prin metoda „pressure-rise”. Această metodă a constat în monitorizarea presiunii de H<sub>2</sub> acumulate în timp într-un volum calibrat (downstream, >1μbar) în urma transferului gazului din incinta presurizată (upstream, ~860 mbar) prin probele studiate, proba în sine având rolul de membrana dintre cele două încănte. Măsurătorile de permeatie au fost efectuate la o temperatură constantă de 400°C, iar volumul incintei a fost de 0.458 L.

Condițiile de măsură ce constau în temperatura de lucru, vidul înaintat în ambele incinte au o influență considerabilă în precizia cu care se înregistrează creșterea presiunii în funcție de timp. Așadar, in etapa de calibrare s-au realizat măsurători de spectroscopie de masă folosite mai departe în aplicarea legii lui Sieverts [17] din ecuatia:

$$J = -\frac{P}{d} p^{1/2} \quad (1)$$

unde P este permeabilitatea, d reprezinta grosimea stratului studiat iar p presiunea din incinta upstream. Acestea au constat în detecția masei de hidrogen prin spectrometrie de masă la diferite presiuni în upstream (186 ~ 975mbar). Au fost monitorizați curenții înregistrați de spectrometrul de masă pentru H<sub>2</sub>. Datele au fost extrase, iar valorile corespund valorilor medii în intervalul în care H<sub>2</sub> s-a stabilizat (figura 3.1.a). Adițional s-a urmărit masa 18 (H<sub>2</sub>O) sub formă de semnal de fond, cât și scăderea treptată a presiunii din zona de upstream, plecând de la 186 mbar pana când ajunge la 179 mbar după care se observă o stabilizare a semnalul de H<sub>2</sub>. După ce a fost aplicat același procedeu pentru fiecare presiune, atunci s-a determinat graficul dependentei semnal curent in funcție de presiune (figura 3.1.b).

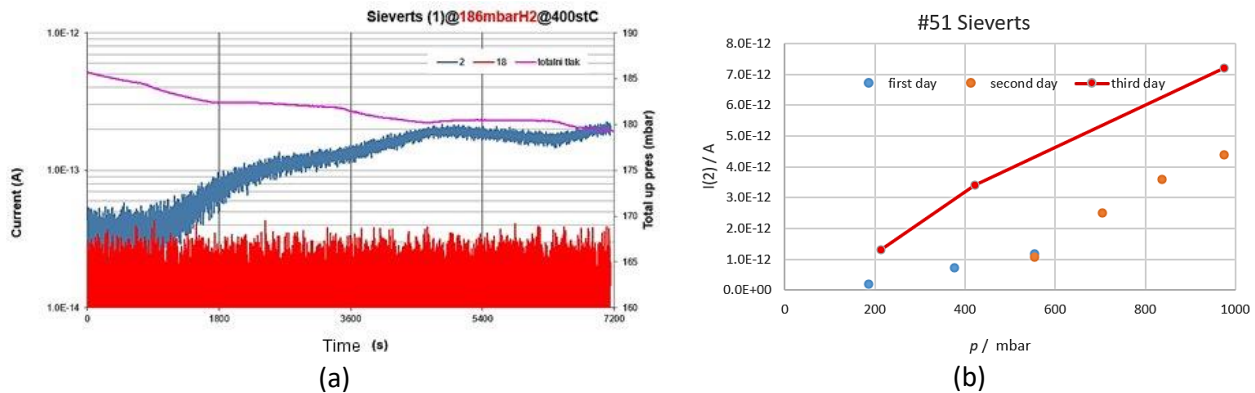


Figura 3.1 (a) Curentul efectiv exprimat in unitatea de timp pentru H<sub>2</sub> si H<sub>2</sub>O; (b) Curentul efectiv pentru H<sub>2</sub> exprimat in funcție de presiunea la care au fost realizate măsurătorile.

Drept urmare, măsurătorile creșterii de presiune in donwstream (figura 3.2) au fost efectuate pe substratul SS (304L), pentru determinarea unui semnal de fond și compararea valorilor determinate cu cele raportate anterior in literatura.

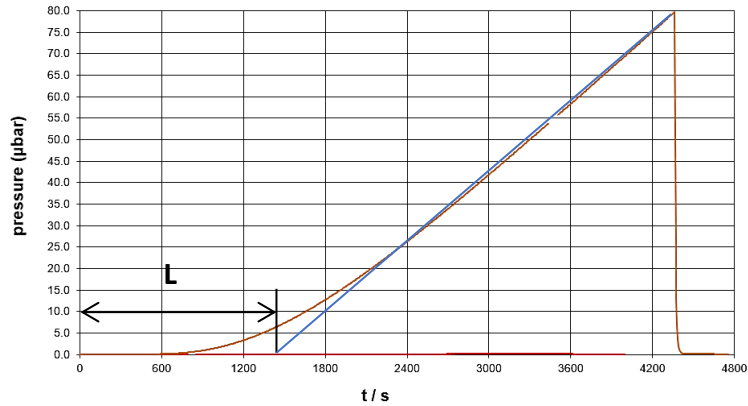


Figura 3.2. Curba de creștere a presiunii în unitatea de timp prin membrana de SS (304L);

Din graficul dependentei presiunii „downstream” ( $\mu\text{bar}$ ) în funcție de timp (s) s-a extras panta curbei și timpul de latentă ( $L$ ), ce reprezintă timpul parcurs până la intersectarea cu asimptota la curba. Având panta și timpul de latentă determinate se poate determina difuzivitatea ( $D$ ) materialului prin formula:

$$L = \frac{d^2}{6D} \quad (2)$$

unde  $d$  este grosimea membranei studiate [18]. Astfel, a fost determinată difuzia și coeficientul de permeabilitate (figura 3.3) pentru SS care au fost comparate cu datele raportate anterior în literatură [19]. Valorile determinate pentru difuziune sunt în concordanță cu cele raportate în literatură, în schimb, coeficientul de permeabilitate a fost unul ridicat, important de luat în considerare pentru calcularea PRF pentru măsurătorile realizate în cazul de față.

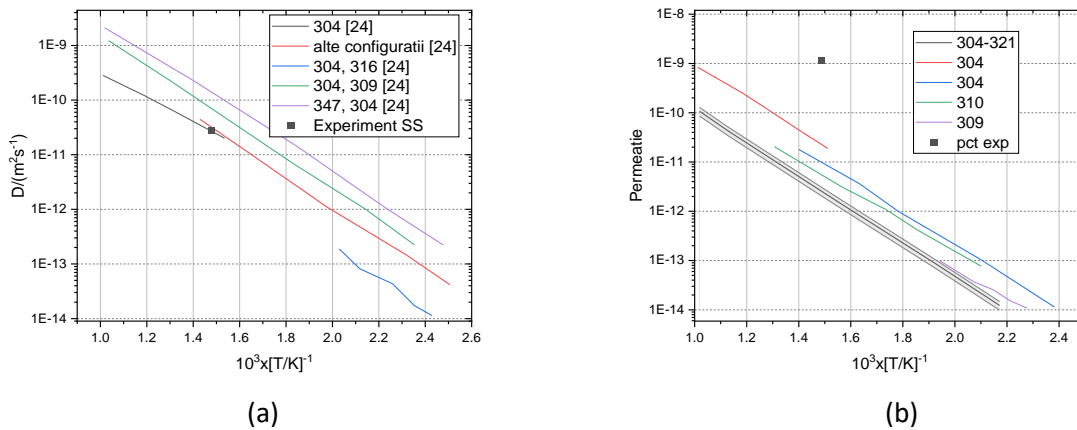


Figura 3.3. Determinarea coeficientului de difuziune (a) și permeabilitate (b) pentru substratul SS;

Același grafic de dependență a presiunii „downstream” ( $\mu\text{bar}$ ) în funcție de timp (s) s-a înregistrat pentru  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , W și Be (figura 3.4), ulterior extrăgându-se panta curbei și timpul de latentă ( $L$ ).

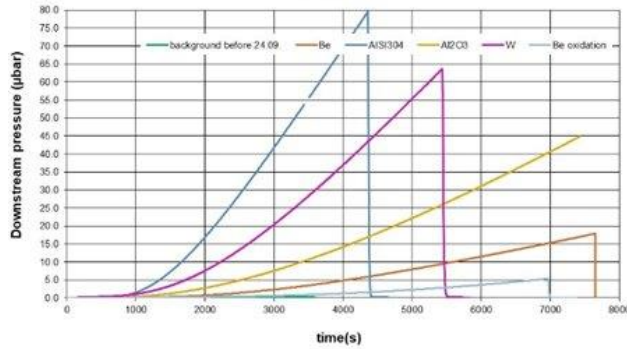


Figura 3.4. Curba de creștere presiune „downstream” în unitatea de timp;

În urma acestor măsurători a fost determinat factorul de reducere a permeatiei (PRF) pentru W / 304L, 304L (doar substrat), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Be / 304 (tabel 3.1). Iar scopul principal a fost validarea parametrilor de funcționare a metodelor de depunere folosite în cazul de față (Arc Termionic în Vid pentru probele metalice și pulverizare prin magnetron RF pentru oxid).

Tabel 3.1. Determinarea factorului de reducere a permeatiei (PRF)

Proba	Grosime	L (s)	P ( $\times 10^{-15}$ mol H <sub>2</sub> /(m s Pa <sup>0.5</sup> ))	D(m <sup>2</sup> /s) * 1E-11	PRF
W	5	1750	4.1	9.5	3.7
Be	5	1250	3.1	1.3	2.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2500	2.3	6.6	2.1

### 3.3.2 Proprietati mecanice (micro-duritate, aderența)

Rezultate determinate în urma măsurătorilor de duritate Vickers cu microsarcini (microduritate Vickers) au fost prezentate în figura 3.5. Aici menționăm faptul că rezultate pot fi influențate de condițiile de măsură, precizia citirii diagonalelor fiind limitată prin rezoluția de  $\pm 0.1\mu\text{m}$ , a urmei lăsată de vârful de indentare, topologia și grosimea probelor analizate. Ținându-se cont de influența substratului care ar putea afecta rezultatele, și dat fiind faptul că adâncimea până la care are loc indentarea este mai mare de 10% din grosimea depunerii, schimbările durității depunerilor au avut ca referință substratul de SS. Urma lăsată de indenter definită prin D și grosimea T a materialului studiat trebuie să satisfacă cerința  $D < T$  [20], astfel evitându-se fenomenul de „cold flow effect”. Pentru un indenter de tip Vickers, D poate fi exprimat ca  $D = d/7$ , unde d reprezintă valoarea medie a imprimării diagonalelor. Pentru toate probele studiate, această condiție a fost satisfăcută. Mai departe, până la 10 măsurători pe proba au fost efectuate în diferite locații pe suprafața probei, iar rezultate sunt exprimate ca valori medii și abaterea reprezentată prin deviația standard.

Valoarea maximă de duritate a fost obținută pentru proba Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în concordanță cu rezultatele determinate prin nanoindentare. În cazul filmelor codepuse, se poate observa cum valoarea durității prezintă o scădere în comparație cu straturile de oxizi puri depuși.

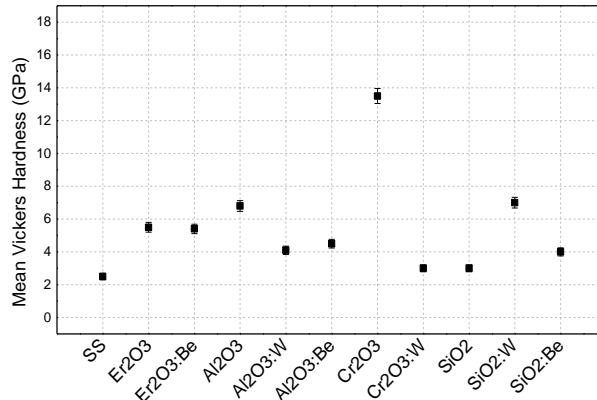
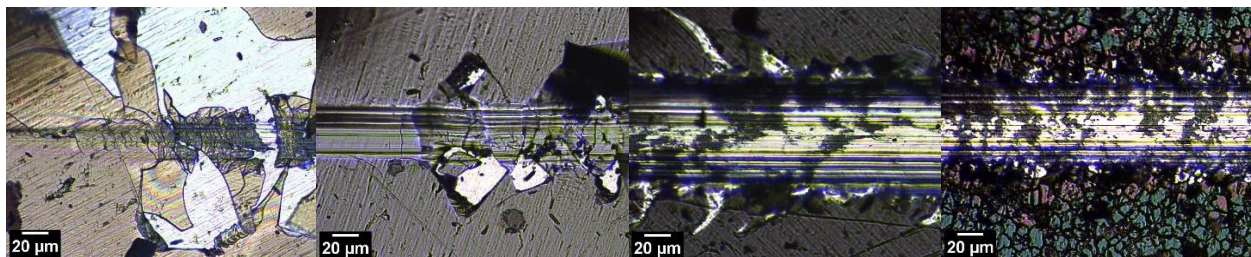


Figura 3.5. Valori medii de duritate Vickers cu microsarcini (HV 0.01) bazate pe 10 măsuratori și deviația standard asociată [1, 9];

Figura 3.5 arată grosimile exprimate în Vickers (GPa) pentru configurațiile studiate, cu excepția  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , din cauza faptului că nu se pot interpreta urmele lăuate de către indenter. Drept urmare, în legătură cu  $\text{SiO}_2$ , duritatea a crescut în co-depunerea  $\text{SiO}_2:\text{W}$ , cu o valoare medie de 7 GPa, în contradicție cu rezultatele determinate la nanoindentare ce semnifică comportamentul diferit la analiza multiscaală cu probabilitatea prezenței la suprafață a unor structuri superficiale care ar putea exprima o influență semnificativă în măsurătorile la scară nano. Pentru depunerile care implică  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , co-depunerea prezintă o reducere a durității de până la 7 ori, plecând de la 14 GPa și coborând aproape de valorile pe substrat. Testele prin microzgariere și tribologice au fost realizate pentru determinarea aderenței filmelor depuse la substrat și comportamentului la uzura a depunerilor.

În figura 3.6 sunt exprimate urme de zgâriere produse prin vârful de diamant de tip Rockwell pentru o distanță predefinită. În cazul probelor  $\text{Er}_2\text{O}_3$  și  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{Be}$ , putem observa un model de tip spargere prin comprimare, realizându-se expunerea substratului în urma lăsată de indenter. Pentru  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{W}$ , au fost observate urme de tip încovoiere, care sunt asociate cu apariția tensiunilor superficiale și care determină delaminări puternice prin spargere [21].



(a)  $\text{Er}_2\text{O}_3$  – delaminare prin comprimare (b)  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{Be}$  – delaminare prin comprimare (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – încovoiere (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{W}$  – încovoiere

Figura 3.6. Urmele distructive lăuate în urma testelor prin zgâriere pe  $\text{Er}_2\text{O}_3$ (a),  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{Be}$ (b),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) și  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{W}$  (d); Imagini optice asupra modurilor prin care s-a produs delaminarea [1, 9];

Urmele rezultate în urma măsurătorilor prin micro-zgariere au fost clasificate în funcție de valorile forței aplicate la care apar: primele crăpături, primele delaminări și delaminare mai mare de 50% din suprafața ariei de interes ( $0.01\text{mm}^2$ ). Valorile forțelor critice, în special cele la care are loc delaminarea totală a depunerilor, sunt în concordanță cu rezultatele de nanoindentare,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exprimând cea mai mare valoare critică și cea mai mare duritate [22], urmată de probele  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{Be}$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{W}$  (figura 3.7).

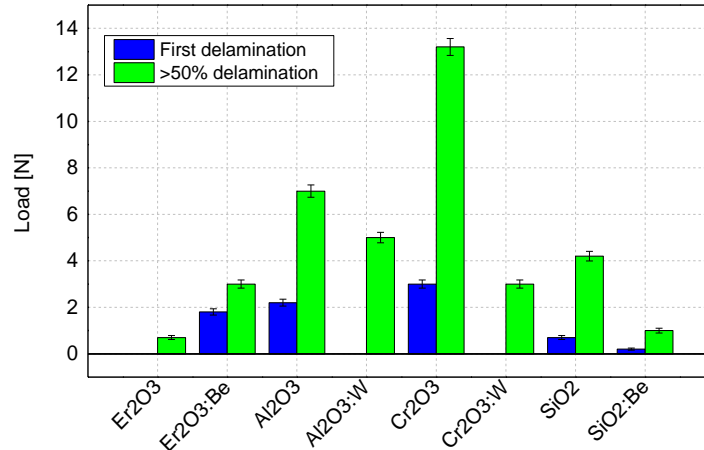


Figura 3.7. Grafice exprimând sarcinile critice aplicate până la prima fisura respectiv până la delaminarea completă a peste 50% din suprafața de referință (0.1mm<sup>2</sup>) asupra sistemelor dopate și nedopate cu oxizi;

Distrugerea stratului prin încovoiere („buciling effect”) a fost observată pentru proba Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și a rezultat ca un răspuns a stresului mecanic generat de indenter, unde crăpăturile alungite și perpendiculare față de direcția de deplasare a indenterului pot fi considerate ca fiind defecte incipiente de interfață. În cazul probelor Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:W și SiO<sub>2</sub>:Be care au reprezentat spargeri prin comprimare („wedge spallation”), acesta poate fi asociat cu grosimea stratului depus, unde depunerea devine casanta pentru a mai reduce stresului mecanic indus de către vârf, rezultând o puternică rupere de strat și detașare de pe substrat. Proba SiO<sub>2</sub> a prezentat un tip de spargere prin recuperare („recovery spallation”), acest mod este asociat cu recuperarea elastică a stratului și este dependent de deformarea plastică ce evoluează prin crăpături izolate și în adâncimea depunerii.

### Concluzii

Menționăm câteva concluzii notabile care au putut fi extrase și anume:

- Caracterizările morfologice (SEM) și de rugozitate (AFM) au evidențiat o probabilitate crescută a apariției straturilor fără defecte și netede în special în cazul straturilor pure depuse prin metodele TVA și RF/DC magnetron; De asemenea, ca alternativă la analiza morfologică 2D (SEM) s-au aplicat studii volumetrice prin laminografie de raze X (XCL) care au evidențiat în cazuri izolate prezența defectelor în volum la interfața strat/substrat;
- Analiza elementală (EDX) a indicat un conținut de O (wt.%) la valori apropiate raportului din configurația stoichiometrică, confirmând realizarea configurației oxid-metal;
- Analiza chimică de suprafață prin spectroscopia de electroni (XPS) a evidențiat formarea stărilor metalice în cazul configurațiilor implicând Be, fapt ce poate fi explicat considerând afinitatea chimică puternică a Be pentru oxigen, astfel protejând straturile împotriva stresului oxidativ;
- Prin difractometria cu raze X (XRD), a fost determinată o predominanță a straturilor amorfe, pe baza căreia s-a identificat soluția realizării tratamentelor termice în atmosfera reactivă în vederea îmbunătățirii stoichiometriei compușilor, astfel favorizând formarea energiei cinetice suficient de mari pentru atingerea poziției de echilibru în structură cristalină;
- Rezultatele studiilor prin desorbție termică (TDS) au putut fi corelate parțial cu rezultatele determinate prin măsurătorile morfologice, unde straturile cu defecte și rugozități crescute au

prezentat un semnal puternic de desorbție, iar tratamentul termic aplicat a evidențiat rezistență redusă la stresul termic a unui grup restrâns de co-depuneri (i.e.,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Be}$  și  $\text{Er}_2\text{O}_3\cdot\text{W}$ );

- Proprietățile mecanice determinate prin măsurătorile de nano/micro duritate și aderența au fost superioare în cazul configurațiilor pure în comparație cu cele co-depuse. Realizând o comparație între co-depuneri cu același oxid, îmbunătățiri majore au fost aduse prin W în detrimentul Be;
- În urma multiplelor analize realizate în cadrul proiectului a fost validat atât un număr restrâns de probe din elemente pure (i.e., W, Be,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cât și metodele de sinteză pentru care au fost realizate măsurători de permeație a hidrogenului prin metoda creșterii de presiune și în urma cărora a fost determinat factorul de reducere a permeației. Aceste rezultate consistente sunt un punct de plecare pentru viitoare îmbunătățiri relevante în domeniul straturilor subțiri cu proprietăți de barieră a permeației și cu aplicabilitate în domeniul reactoarelor de fuziune.

•

## Referințe

1. Lungu, M., et al., Morphological, and Mechanical Evaluation of W and Be- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  Co-Sputtered Films in Comparison with Pure Oxides. *Coatings* 2021, 11, 1430;
2. V. Malinovski, A. Marin, C. Ducu, V. Andrei, E. Coaca, Valentin Craciun, Mihail Lungu, *Surface and Coatings Technology*, Volume 418, 2021, 127240;
3. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, USA, 2000; p. 20899.;
4. Armelao, L. Silica-Supported Erbium-based Nanosystems: An XPS Characterization. *Surf. Sci. Spectra* 2004, 11, 26–32;
5. Armelao, L.; Barreca, D.; Bottaro, G.  $\text{ZnO}:\text{Er}(\text{III})$  Nanosystems Analyzed by XPS. *Surf. Sci. Spectra* 2006, 13, 9–16;
6. I. Tisceanu, et al.; X-ray micro-tomography studies on carbon based composite materials for porosity network characterization, 2011, 86(9-11), 0–1651;
7. Mohammadtaheri, M.; Yang, Q.; Li, Y.; Corona-Gomez, J., *Coatings*, 2018, 8, 111;
8. Zhao, C., Zhao, L., Liu, J. et al., *Opt. Quant Electron* 2021, 53, 15
9. Lungu, M.; Cristea, D.; Baiasu, F.; Staicu, C.; Marin, A.; Pompilian, O.G.; Butoi, B.; Locovei, C.; Porosnicu, C. Surface, Structural, and Mechanical Properties Enhancement of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  Co-Deposited Coatings with W or Be. *Nanomaterials* 2022, 12, 2870.
10. Adelhelm, C. et al., *Scripta Mater.* 2009, 61, 789–792;
11. Yan, D., et al., *J. Appl. Phys.* 2013, 114, 193502;
12. D. Hochauer et al. *Surface & Coatings Technology* 204, 3713–3722 (2010);
13. Makepeace, C., et al., *Nuclear Materials and Energy*, 2019, (19), 346–351;
14. Söderlund, E.; Reineck, I.; Rowcliffe, D. Ultralow load indentation hardness and modulus of  $\text{K}$ —and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  CVD coatings. *J. Mater. Res.* 1994, 9, 1683–1692;
15. Zhou, B., Prorok, B.C. A Discontinuous Elastic Interface Transfer Model of Thin Film Nanoindentation. *Exp Mech* 2010, 50, 793–801;
16. Henke L., Nagy N., Krull U. J., *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 17, Issues 6–7, 2002, 547-555;
17. Vincenc Nemanič, Marko Žumer, Janez Kovač, *Journal of Nuclear Materials*, volume 521, 2019, 38-44
18. *Journal of Nuclear Materials* 521 (2019) 38e44;
19. Hydrogen in 304 steel: diffusion, permeation and surface reaction D. M. Grand\*, D. L. Cummings and D. A. Blackburn 1987;
20. Tiron, V. et al., *Appl. Surf. Sci.* 2019, 481, 327–336;
21. Broitman, E. Indentation hardness measurements at macro-, micro-, and nanoscale: A critical overview. *Tribol. Lett.* 2017, 65, 23;
22. Malinovski, V.; Marin, A.H.; Ducu, C.; Moga, S.; Andrei, V.; Coaca, E.; Craciun, V.; Lungu, M.; Lungu, C.P. Improvement of Mechanical and Corrosion Properties of Commercially Pure Titanium Using Alumina PEO Coatings. *Coatings* 2022, 12, 29;

Director Proiect,  
(Lungu Mihail, Semnatura)