

## Nieporowate amorficzne i krystaliczne warstwy ceramiczne otrzymywane w procesach CVD i MOCVD

### Streszczenie

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – *Chemical Vapour Deposition*) wydaje się najbardziej odpowiednią metodą do syntezy warstw, zwłaszcza z materiałów ceramicznych charakteryzujących się dużym udziałem wiązań kowalencyjnych oraz małymi współczynnikami dyfuzji. Metoda ta pozwala otrzymywać gęste i mało zróżnicowane w grubości warstwy z tych materiałów zarówno na podłożach płaskich, jak i o złożonym kształcie, np. wewnętrznych powierzchniach rur, a także na podłożach o dużych wymiarach. W procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej z użyciem metaloorganicznych reagentów (MOCVD – *Metalorganic Chemical Vapour Deposition*) warstwy otrzymywane są w znacznie niższej temperaturze niż w konwencjonalnym procesie CVD z uwagi na większą reaktywność metaloorganicznych reagentów niż ich nieorganicznych odpowiedników.

W procesie CVD (MOCVD) stosowano rozwinięte wyrażenie  $Gr_x/Re_x^2$  ( $Gr$  – liczba Grashofa,  $Re$  – liczba Reynoldsa,  $x$  – odległość od punktu wlotu gazów nad ogrzane podłoże), które jest przydatne do ustalania wstępnych i kolejnych warunków procesu syntezy warstw, niezbędnych do uzyskania odpowiedniej morfologii warstw. Określenie granicznej wartości tego wyrażenia wymaga uwzględnienia kształtu podłoża i jego chropowatości.

Głównym celem pracy było otrzymanie nieporowatych ceramicznych warstw na podłożach ceramicznych i kompozytowych oraz weryfikacja wyrażenia  $Gr_x/Re_x^2$  w badaniach na różnych układach. Przeprowadzone badania potwierdziły dużą przydatność tego wyrażenia przy syntezie warstw o pożądanej mikrostrukturze we wszystkich badanych układach. Ponadto uzyskano szereg wyników o dużym potencjale aplikacyjnym.

W pracy zamieszczono ogólne informacje dotyczące tradycyjnego procesu CVD oraz procesu MOCVD. Przedstawiono również wyniki badań nad syntezą warstw  $Si_3N_4$  na wewnętrznych powierzchniach rur ze szkła kwarcowego za pomocą tradycyjnego procesu CVD z wykorzystaniem rozwiniętego wyrażenia  $Gr_x/Re_x^2$ . Szkło kwarcowe wykazuje niską odporność na działanie wielu chemikaliów, np. par Na, K, Si, stopionego NaOH czy stężonego HF. Znacznie większą odporność na ich działanie wykazuje  $Si_3N_4$ . Otrzymanie warstw  $Si_3N_4$  o odpowiedniej mikrostrukturze na powierzchni rur ze szkła kwarcowego przyczyniło się do znacznej poprawy jego odporności chemicznej.

Druga część pracy dotyczy syntezy warstw ceramicznych z użyciem metody MOCVD. Na wstępie przedstawiono wyniki badań nad syntezą nieporowatych warstw kompozytowych  $Al_2O_3$ -C/ $Al_2O_3$  na węglkach spiekanych z zastosowaniem  $Al(acac)_3$  jako podstawowego reagenta. Praktycznym celem tych badań było zwiększenie żywotności narzędzi skrawających

z węglików spiekanych. W tym przypadku rozwinięte wyrażenie  $Gr_x/Re_x^2$  było wykorzystane również do otrzymania odpowiedniej morfologii warstw. Oczekiwano, że warstwy o uzyskanej mikrostrukturze przyczynią się do spektakularnej poprawy funkcjonalnych własności narzędzi skrawających oraz redukcji kosztów ich wytwarzania. Zastosowanie metaloorganicznych reagentów do syntezy warstw pozwoliło znacznie obniżyć temperaturę syntezy warstw oraz zwiększyć szybkość ich wzrostu w porównaniu z konwencjonalnym procesem CVD. Mikrostruktura otrzymanych warstw była bardziej drobnoziarnista. W rozdziale tym zamieszczono także wyniki testów skrawania z użyciem narzędzi skrawających z węglików spiekanych zarówno niepokrywanych, jak i pokrywanych warstwami  $Al_2O_3-C$  oraz kompozytowymi  $Al_2O_3-C/Al_2O_3$  z wykorzystaniem metody MOCVD. Dla porównania przeprowadzono również testy skrawania z użyciem komercyjnych narzędzi skrawających z węglików spiekanych z warstwami  $Ti(C, N)+Al_2O_3$  otrzymanymi tradycyjną metodą CVD w firmie Sandvik. Przeprowadzone testy wykazały mniejsze zużycie narzędzi z warstwami  $Al_2O_3-C/Al_2O_3$  otrzymanymi przy użyciu metody MOCVD niż w przypadku narzędzi z komercyjnymi warstwami  $Ti(C, N)+Al_2O_3$ .

W dalszej części monografii zamieszczono wyniki badań nad syntezą nieporowatych wieloskładnikowych warstw ceramicznych przeprowadzoną z wykorzystaniem metody MOCVD. W tych badaniach również testowano przydatność rozwiniętego wyrażenia  $Gr_x/Re_x^2$  do syntezy warstw o określonej mikrostrukturze. Badania nad otrzymywaniem wieloskładnikowych warstw prowadzono na przykładzie syntezy warstw  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Celem tych badań było otrzymanie ekranów słabych pól magnetycznych, bardziej efektywnych niż ekrany wytwarzane przez spiekanie proszków. Uzyskane wyniki badań były także przydatne przy syntezie cienkich warstwowych elektrolitów dla tlenkowych ogniw paliwowych SOFC (*Solid Oxide Fuel Cells*) zarówno o geometrii rurowej, jak i planarnej. Dalsza część pracy dotyczy syntezy nieporowatych amorficznych lub nanokrystalicznych elektrolitów o kontrolowanym składzie chemicznym do wytwarzania ogniw SOFC. Oczekuje się, że temperatura otrzymywania i pracy takich ogniw powinna pozostawać w zakresie 500–800°C. W pracy zamieszczono wstępne wyniki badań nad syntezą dwuskładnikowych warstw:  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $CeO_2-Sm_2O_3$  oraz  $CeO_2-Gd_2O_3$  zarówno na rurowych, jak i planarnych podłożach w temperaturach 500–850°C. Warunki syntezy warstw ustalano tak, by zapewnić niską wartość rozwiniętego wyrażenia  $Gr_x/Re_x^2$  w szczególności dla podłoża o geometrii rurowej.