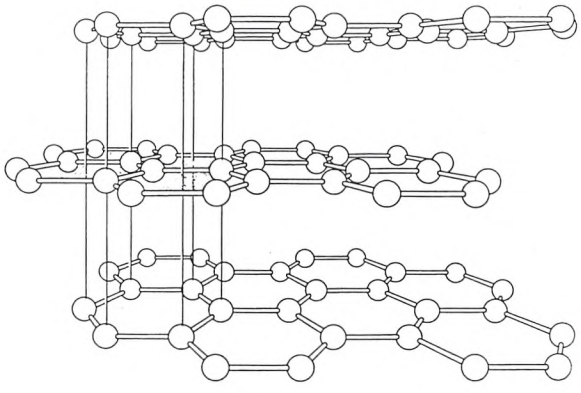
Diamantlignende film

Michael D. Bentzon, NKT Research Center

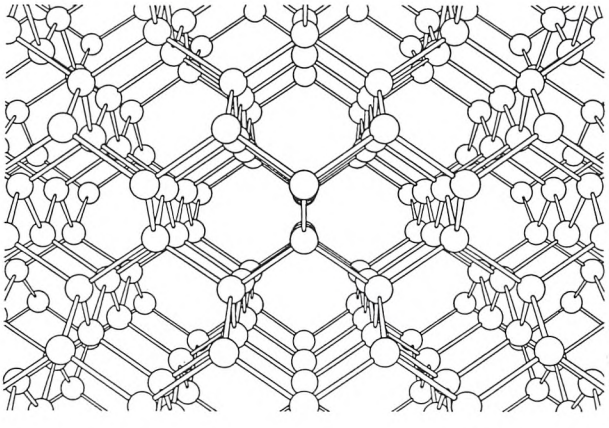
Forskellige former for kulstof

Kulstof findes på mange forskellige former. De to mest kendte er grafit og diamant. Grafit og diamant er begge krystallinske former for kulstof.



Figur 1. Krystalstrukturen for grafit.

Grafit har en hexagonal struktur, atomerne er bundet kraftigt til hinanden i sekskanter, der danner store plader (se figur 1). Pladerne er stablet oven på hinanden, men er indbyrdes kun svagt bundet. Dette betyder at krystaller af grafit er nemme at ødelægge. Pladerne glider let hen over hinanden, og grafit kan på grund af denne egenskab bruges som smøremiddel.



Figur 2. Krystalstrukturen for diamant.

Den anden form for krystallinsk kulstof er diamant. I diamant sidder alle atomerne i midten af et ligesidet tetraeder og binder lige stærkt til alle fire naboer. Diamant har selv givet navnet til denne krystalstruktur, der simpelthen hedder diamantstrukturen (se figur 2). Også andre materialer har denne struktur, det gælder f.eks. silicium og germanium. Da alle atomerne i diamant binder lige kraftigt til alle naboer er diamant mere isotrop end grafit. De kovalente bindinger mellem kulstof atomerne er desuden meget kraftige: disse to ting gør tilsammen at diamant er et meget stærkt og hårdt materiale, faktisk det hårdeste materiale, der kendes.

Den bindingstype som atomerne i grafit udviser kaldes sp^2-bindinger, og det betyder, lidt forenklet, at de stærke bindinger imellem atomerne er lokaliseret i et plan (pladerne). Modsat disse kaldes bindingerne i diamant for sp^3-bindinger.

Kulstof findes også på amorf form, det vil sige at materialet ikke kan beskrives ved en enhedscelle, der blot gentages. Derimod beskrives disse materialer ofte som tredimensionale netværk uden nogen langtrækkende struktur. Det er nu nærliggende at antage at disse amorfe materialer kan være enten ''grafit-lignende'', det vil sige at sp^2-bindinger dominerer, eller ''diamant-lignende'', altså at sp^3-bindingerne dominerer. Det har faktisk været muligt at fremstille disse amorfe materialer med et indhold af sp^3-bindinger fra 0 % op til over 80 %.

Man ser ofte de diamant-lignende materialer omtalt som ''amorf diamant'', hvilket er en meget uheldig betegnelse på grund af det selvmodsigelige i de to ord ''amorf'' og ''diamant''. Udtrykket ''diamantlignende'' bruges i øvrigt også om belægninger, der indeholder op til 60 atom% brint.

Egenskaber af diamant og DLC

Diamant er et materiale, der har en lang række ret enestående egenskaber. Af disse kan nævnes at det er optisk transparent i et meget bredt område, fra det infrarøde til langt ind i det ultraviolette. Det har en meget høj resistivitet og en meget høj elektrisk gennemslagsstyrke. Det er som tidligere nævnt meget hårdt, faktisk fire gange så hårdt som siliciumkarbid, der er det næst hårdeste materiale og friktionen af diamant mod diamant er meget lille. Diamant har en meget høj varmeledningsevne, den er kemisk inaktiv og meget modstandsdygtigt mod f.eks. ætsning, idet ikke engang flussyre (HF) angriber diamant.

Mange af de enestående egenskaber som diamant udviser, er DLC også i besiddelse af, omend det absolutte niveau af disse ofte er reduceret noget. Dette er imidlertid ikke så alvorligt, idet der stadigvæk er tale om fortræffelige egenskaber.

Anvendelse af diamantfilm og DLC

Tribologi. Tribologi er læren om slid, friktion og smøring. Ligesom diamant er DLC meget hård og udviser lav friktion. Det er derfor en naturlig kandidat indenfor tribologiske anvendelser, idet lavt slid og lav friktion naturligvis er ønskelig. Specielt vil DLC være anvendelig i kemisk aggressive miljøer, samt i omgivelser hvor smøring er uønskelig eller umulig.

Skærende værktøj. Diamantfilm kan benyttes som en hård og slidstærk belægning på skærende værktøj. Det der i øjeblikket ser ud til at være den alvorligste begrænsning på disse anvendelser er, at det er vanskeligt at få en god vedhæftning. Diamantfilmen falder af inden den bliver slidt.

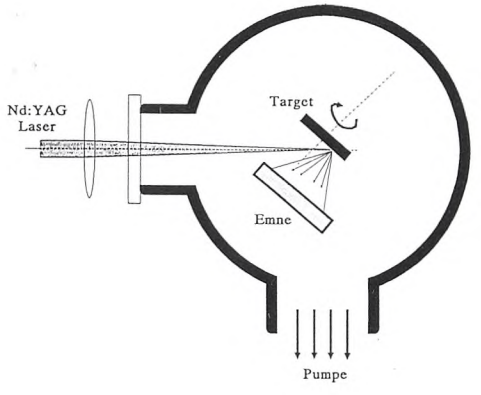
Elektronik. Diamant er en potentiel kandidat til anvendelse som halvleder. Diamant har et båndgab på 5.5 eV og har desuden en stor varmeledningsevne. Dette betyder at halvlederkomponenter vil kunne operere under ekstreme betingelser. DLC vil endvidere kunne anvendes som en meget bekvem metode til bortledning af varme fra elektroniske komponenter idet DLC både er elektrisk isolerende og har en meget stor varmeledningsevne.

Diamant og DLC's anvendelsesmuligheder er langt fra begrænset til de her nævnte. Af andre områder kan nævnes: beskyttende belægning på optiske- og mikroelektronikkomponenter, kapacitorer med høj energitæthed, belægning på proteser (bio-kompatibel) osv.

Fremstilling af DLC

Syntetisk fremstilling af diamant og DLC kan foregå under brug af flere forskellige teknikker. Fælles for de fleste er at en kulstofholdig gas, f.eks. metan, ioniseres eller eksiteres og reagerer med en varm overflade, ofte under tilstedeværelse af brint og små mængder ilt. Ioniseringen kan foregå enten ved at anvende plasma teknikker eller ved at gassen ledes hen over en varm glødetråd. Afhængig af betingelserne vil der så blive dannet enten krystallinsk diamant eller DLC, idet fremstilling af krystallinsk diamant ofte kræver højere temperaturer.

På NKT Research Center (NRC) foregår fremstillingen af DLC ved laserforstøvning. Princippet fremgår af figur 3. En høj-effekt laser stråle fokuseres på et grafit target. I et lille område frembringer laser strålen en meget kraftig opvarmning, og en lille del af grafitten ''fordamper''. De ''fordampede'' kulstof atomer og ioner bevæger sig derefter langs en ret linje fra target over på den overflade man ønsker at belægge med DLC.



Figur 3. Opstilling til fremstilling af DLC film ved laserforstøvning.

Ved at pålægge en spændingsforskel mellem target og substrat kan de positive ioner accelereres op til en ønsket energi.

Ved NRC er arbejdet med DLC endnu ikke så langt fremme at anvendelser ligger lige om hjørnet. Arbejdet har indtil nu været koncentreret om etablering af en opstilling til fremstilling af belægninger med en simpel geometri, samt etablering af karakteriseringsfaciliteter. Endvidere er der blevet fremstillet en hel del film med henblik på at opnå erfaring i hvilke parametre, der er vigtige for fremstillingsprocessen.

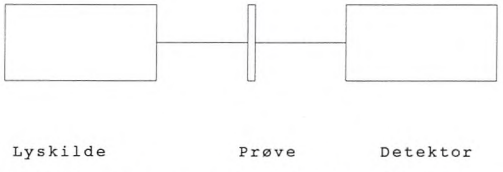
Karakterisering af DLC

Hvis man ønsker at anvende DLC belægninger til tribologiske formål, er det nærliggende at foretage målinger af materialets tribologiske egenskaber. Først og fremmest dets evne til at modstå slid samt materialets friktion under relevante betingelser. Imidlertid er tribologiske målinger ofte tidskrævende, og adgang til specielt udstyr er nødvendigt. Endvidere er det ofte vanskeligt at sammenligne resultater, der er opnået på forskellige laboratorier.

Ved udvikling af teknikker til fremstilling af DLC film er det derfor ønskeligt at råde over simple og ikke-destruktive teknikker til karakterisering af de fremstillede film. Egenskaber, hvor grafit og diamant afviger meget fra hinanden er nærliggende at anvende ved karakterisering af DLC film. Og da man ønsker den fremstillede film så diamant-lignende som mulig må man så stile efter at filmen mere ligner diamant end grafit.

Indholdet af sp^2- og sp^3-bindinger i materialet er en nærliggende måde at karakterisere den fremstillede film på. Imidlertid kræver dette anvendelse af et såkaldt dedicated STEM instrument (**S**canning **T**ransmissions **E**lectron **M**icroscope), som er et meget dyrt instrument (5-10 Mkr). Endvidere er metoden destruktiv, idet den kræver at der ætses et hul i substratet, således at elektronerne kan trænge igennem prøven.

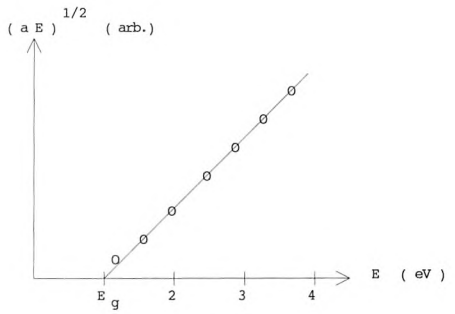
Massetæthed er en parameter hvor grafit og diamant afviger en del (2,3 hhv. 3,5 g/cm^3). Imidlertid er det ofte vanskeligt at måle massetætheden af en tynd (0.1-1μm) film der sidder på et tungt substrat, idet man ikke bare kan måle masse og volumen. På NRC er der udviklet en metode til bestemmelse af $t \cdot \rho$ (t:tykkelse, ρ:massefylde) ved anvendelse af et SEM (**S**canning **E**lectron **M**icroscope), en måling, der ellers kræver meget dyrere udstyr. Ved derefter at måle tykkelsen af filmen i et optisk mikroskop, eller med andre teknikker, kan man derefter finde massefylden ρ.



Figur 4. Spektrofotometer opstilling til måling af films absorption af lys i bølgelængde området 200-600 nm.

Da diamant er meget transparent og grafit er ikke-transparent, er det nærliggende at anvende optiske metoder

til karakterisering af DLC-filmene. Ved anvendelse af et spektrofotometer kan man måle en films evne til at transmittere lys med forskellig bølgelængde, se figur 4. Metoden kan også anvendes når filmen ligger på et substrat, der er ikke-transparent, idet man da måler det reflekterede lys.



Figur 5. Afbildning af $(a \cdot E)^{1/2}$ som funktion af E, hvor E er lyskvanternes energi og a den lineære dæmpningskoefficient. Punkterne ligger på en ret linje og ekstrapoleres til skæring med abscissen. Dette punkt angiver båndgabet E_g.

Halvledermaterialer, som f.eks. diamant, karakteriseres ofte ved deres båndgab, d.v.s. energiafstanden mellem valens- og ledningsbåndet. For diamant er båndgabet 5.5 eV, mens det for DLC-film ofte ligger i intervallet fra 0.5-3.0 eV. Båndgabet kan man måle med spektrofotometret ved at måle den lineære dæmpningskoefficient, a, for forskellige bølgelængder, se figur 5.

Fremtiden for diamant og DLC

Det er vanskeligt at spå, specielt om fremtiden. Men med den store indsats der gøres indenfor forskning og udvikling omkring fremstilling og anvendelse af DLC og diamant, sammenholdt med de enestående egenskaber som disse materialer udviser, er der for mig ingen tvivl om at de fremover vil indgå i en stigende del af produkterne fra den moderne industri.



Michael D. Bentzon Civilingeniør fra Danmarks tekniske Højskole (1983). Afgangsprojekt ved Laboratoriet for Teknisk Fysik II, hvor han også gennemførte licentiatstudium indenfor studiet af vekselvirkning mellem metaldefekter og gasurenheder, undersøgt med positronannihilationsteknik. Derefter fem år som fondsansat ved Laboratoriet for Teknisk Fysik (I), DtH, med undersøgelse af ultrafine partikler ved anvendelse af transmissions elektron mikroskopi (TEM). I 1991 ansat ved NKT Research Center, hvor han deltager i arbejdet omkring fremstilling af diamantlignende belægninger.