

DIAMANTU PODOBNE OGLJIKOVE (DLC) PLASTI

Miha Čekada, Peter Panjan, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

Diamond-like carbon (DLC) films

ABSTRACT

Diamond-like carbon (DLC) is a common name for a metastable form of amorphous carbon with sizable content of sp^3 -bonds. It can contain up to 50 at.% of hydrogen. DLC thin films have some outstanding physical properties, such as high hardness, chemical inertness, low coefficient of friction and very low roughness. DLC films are applied as protective coatings for hard disk drives and for the protection of tools for dry machining, while research on possible applications in various other fields is being conducted.

POVZETEK

Diamantu podoben ogljik (DLC) je skupno ime za metastabilno obliko amorfne ogljika z znatnim deležem sp^3 -vezi. Lahko vsebuje tudi do 50 at.% vodika. Tanke plasti DLC imajo nekatere izjemne fizikalne lastnosti, kot so visoka trdota, kemijska inertnost, nizek koeficient trenja in zelo nizka hrapavost. DLC-plasti se uporabljajo kot zaščitne prevleke za trde diske in za zaščito orodij pri suhi obdelavi, raziskave o potencialni uporabi pa potekajo tudi v mnogo drugih smereh.

1 Uvod

Strokovnjak s področja materialov ob besedi diamant najprej pomisli na njegove izjemne fizikalne lastnosti. To je predvsem najvišja trdota od vseh snovi (≈ 100 GPa), zato se ga široko uporablja kot abraziv. Diamant je polprevodnik s široko energijsko režo (5,5 eV) in ima med polprevodniki največjo toplotno prevodnost in najmanjši koeficient temperaturnega raztezka. Polikristalni diamant lahko pripravimo tudi v obliki tanke plasti s CVD-postopkom. Prve takšne plasti so izdelali konec osemdesetih let.

V tankoplastnih tehnologijah pa se veliko več uporablja diamantu podoben ogljik (DLC – *diamond-like carbon*). Prve diamantu podobne tanke plasti sta Aisenberg in Chabot naredila že leta 1971 /1/ z nanašanjem z ionskim curkom. Danes so DLC-plasti že dobro raziskane in v uporabi v več vejah industrije, še vedno pa na tem področju poteka intenzivno raziskovalno in razvojno delo.

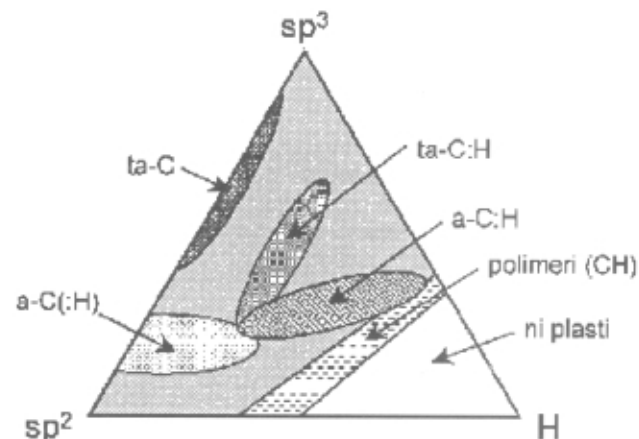
O DLC-plasteh smo v Vakuumistu na kratko že pisali, v sklopu predstavitve supertrdih zaščitnih prevlek /2/. V tem prispevku bomo predstavili kemijske osnove vezi ogljika, pripravo in lastnosti DLC-plasti ter njihovo uporabo.

2 Kemična stanja ogljika

Ogljik ima v osnovnem stanju elektronsko konfiguracijo [He] $2s^2 2p^2$. Pri tvorbi vezi so energijsko bolj ugodne hibridizacije, kjer pride do preureditve s- in p-orbital. Pri ogljiku obstajajo tri hibridizacije: sp^3 in sp^2 in sp^1 . V konfiguraciji sp^3 so štiri močne s-vezi, kar pomeni pri ogljikovodikih navadno enojno vez (nasičeni ogljikovodiki), v monokristalni elementarni obliki pa diamant. V konfiguraciji sp^2 so le tri močne s-vezi in ena šibka p-vez, kar pri ogljikovodikih ustreza dvojni vezi. Grafit je monokristalni sp^2 -ogljik in je sestavljen iz močno vezanih plasti, ki so med sabo šibko povezane. Konfiguracijo sp^1 omenimo le mimogrede, saj elementarni sp^1 -ogljik ne obstaja, tvori pa trojno vez v ogljikovodikih.

Z izbiro primernih pogojev izdelave lahko pripravimo ogljik s skoraj poljubnim razmerjem $sp^3:sp^2$. Ker ogljikove tanke plasti pogosto izdelujemo v reaktivni atmosferi nižjih ogljikovodikov, se v plast vgradi tudi vodik. Na sliki 1 je koncentracijski trikotnik ternarnega sistema sp^3 -ogljik – sp^2 -ogljik – vodik. Na zgornjem oglišču je diamant, bodisi v monokristalni ali v polikristalni obliki. Na spodnjem levem oglišču je grafit, pa tudi nekaj drugih urejenih (fulereni, ogljikove nano-cevke) in amorfne faze (steklasti ogljik, neparjeni ogljik, saje). Z naprševanjem lahko izdelamo amorfne ogljikove plasti, kjer je večji del vezi v obliki sp^2 , označujemo jih z a-C. Za plasti z večjim deležem sp^3 -vezi se je uveljavilo ime tetraedrični amorfni ogljik (ta-C).

Doslej so bile obravnavane le plasti iz ogljika, brez drugih elementov (na sliki 1 to ustreza levi stranici trikotnika). Če plasti vsebujejo tudi vodik, govorimo o hidrogeniranih plasteh: a-C:H in ta-C:H. Pri višjih deležih vodika dobimo polimere. Skrajna primera sta polietilen – $(CH_2)_n$, čisti sp^3 , in poliacetilen – $(CH)_n$, čisti sp^2 . Pri še višjih deležih vodika, v desnem spodnjem oglišču, plasti ne nastajajo.



Slika : Koncentracijski trikotnik ternarnega sistema sp^3 -ogljik – sp^2 -ogljik – vodik /3/

Za plasti z večjim deležem sp^3 -vezi, torej v grobem zgornja polovica trikotnika na sliki 1, je uveljavljeno ime diamantu podoben ogljik (DLC – *diamond-like carbon*). Poimenovanje ni enotno opredeljeno, saj ga nekateri definirajo kot »metastabilna oblika ogljika z znatnim deležem sp^3 -vezi« /3/, drugi pa kot »hidrogeniran amorfni ogljik z znatnim deležem sp^3 -vezi« /4/. Zapis DLC se pogosto zamenjuje z zapisom »C:H«, ki je dejansko le ena od oblik DLC.

3 Priprava in lastnosti DLC-plasti

Danes je DLC-plasti možno pripraviti z različnimi metodami nanašanja, ki jim je skupno to, da plast kondenzira iz curka, v katerem so ogljikovi ali ogljikovodikovi ioni z energijo okrog 100 eV. Njihova energija se po eni strani porabi za zgostitev snovi, kar povzroči neželene notranje napetosti, po drugi strani

pa se na tak način del sp^2 -vezi pretvori v sp^3 -vezi, ki dajejo lastnosti plasti, podobne tistim, ki jih ima diamant. Največji delež sp^3 -vezi dobimo ravno pri energijah ogljikovih ionov okoli 100 eV.

Za nanos DLC-plasti je v uporabi več metod: nanos z ionskim curkom, napajanje s katodnim lokom, lasersko napajanje (PLD), magnetronsko naprševanje in plazemsko podprto kemijsko nanašanje iz parne faze (PECVD). Za laboratorijsko delo se največ uporablja PECVD-postopke v različnih podizvedbah, kjer se kot reaktivni plin uvaja nižje ogljikovodike. V industrijski praksi se največ uporablja naprševanje iz grafitnih tarč. Za nanos hidrogeniranih DLC-plasti se v atmosfero uvaja tudi nižje ogljikovodike.

Lastnosti DLC so v precejšnji meri podobne lastnostim diamanta, kot so visoka trdota in kemična inertnost. Mehanske, električne in optične lastnosti DLC-plasti so odvisne predvsem od razmerja vezi $sp^2:sp^3$. Zato je eno osnovnih vprašanj karakterizacije DLC-plasti ravno razmerje $sp^2:sp^3$. V uporabi je več metod za določitev ali vsaj oceno tipa vezi: NMR, meritev odbojnosti rentgenskih žarkov, spektroskopija energijske izgube elektronov (EELS), rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS ali ESCA) in IR-spektroskopija. Najprimernejša eksperimentalna metoda za določitev stanja ogljika pa je ramanska spektroskopija. Ramanski spekter diamanta ima vrh pri 1332 cm^{-1} . Monokristalni grafit ima vrh pri 1580 cm^{-1} (t. i. G-vrh), polikristalni grafit pa še dodatni vrh pri 1350 cm^{-1} (t. i. D-vrh). Druge oblike ogljika imajo specifične ramanske spektre (slika 2). Karakterizacijo lastnosti DLC-plasti otežuje njihovo amorfno stanje, kar izključuje uporabo nekaterih analitskih tehnik.

Tetraedrični amorfni ogljik (ta-C) se odlikuje po visokem deležu sp^3 -vezi, ki je povezan z relativno visoko

gostoto (okrog 3 g/cm^3), visoko trdoto ($>50\text{ GPa}$) in visokimi notranjimi napetostmi (okrog 10 GPa). Faza nastaja le pri nižjih temperaturah, tj. pod $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Po dodatnem pregrevanju se struktura ohranja, napetosti pa relaksirajo. Če je temperatura pregrevanja previsoka (nad $400\text{ }^\circ\text{C}$), pride do transformacije $sp^3 \rightarrow sp^2$, kar je povezano z izgubo značilnih lastnosti DLC-plasti.

V hidrogeniranih plasteh a-C:H je tudi vodik, ki je vezan z sp^3 -ogljikom. Atomski delež vodika je v obsegu $10\text{--}50\%$ (pri plasteh ta-C:H le do 35%) in je močno odvisen od pogojev nanosa in vrste plina. Delež vodika vpliva na lastnosti plasti, pri večjih deležih vodika pa imajo plasti že delno polimerni karakter. Vodik stabilizira sp^3 -vezi, vendar je pri pregrevanju hidrogeniranih plasti še dodatna težava zaradi izgube vodika iz plasti.

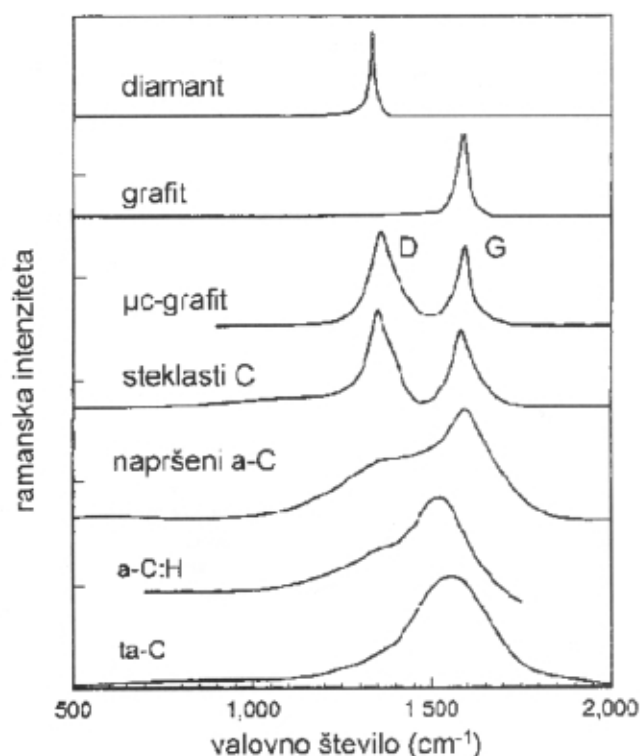
Trdota (večinoma se poroča o nanotrdoti) je močno odvisna od deleža sp^3 -vezi. Grafit je sploh zelo mehak material in se ga uporablja kot trdo mazivo. Trdota plasti a-C:H ne presega 15 GPa , medtem ko so plasti ta-C:H mnogo trše (trdota nad 50 GPa). Za trdoto diamanta ponavadi navajajo vrednost 100 GPa .

Z deležem sp^3 -vezi pa žal naraščajo tudi kompresijske notranje napetosti, ki poslabšajo oprijemljivost plasti na podlage. Zaradi visokih notranjih napetosti je težko pripraviti debele DLC-plasti, ki bi obenem imele zadovoljivo adhezijo. Zadostna debelina (nekaj μm) pa je ključnega pomena za uporabo plasti kot zaščitne prevleke. Za izboljšanje adhezije je v uporabi več načinov. Na podlago lahko najprej nanesemo tanko plast karbidotvorne kovine (npr. W, Cr) ali pa mehke kovine (npr. Al, Cu) in preko nje DLC-plast. Drugi način je nanos večplastne DLC-plasti z različnimi deleži sp^3 -vezi: sp^2 -DLC / sp^3 -DLC / sp^2 -DLC / sp^3 -DLC / ... Dejansko gre za menjavanje plasti s pretežno sp^2 - oz. sp^3 -vezmi.

Največ pa obeta sočasen nanos DLC in kovine. Ta način se je pokazal kot uspešen pri zmanjšanju notranjih napetosti, ne da bi se s tem zmanjšal delež sp^3 -vezi /5/. Takšne kompozitne prevleke pogosto označujejo z Me-C:H, kjer je Me izbrana kovina. Objavljenih je bilo že nekaj raziskav prevlek Me-C:H, kjer je atomski delež kovine okrog 10% , in sicer na osnovi kroma ter titana. Struktura je do neke mere podobna kot v karbidnih trdinah (npr. Co + WC), kjer kovinska matrica zagotavlja žilavost, trdi delci pa trdoto, seveda pa je postopek izdelave povsem drugačen. V plasteh Me-C:H pride tudi do nastanka karbidov, ki so v splošnem kemijsko stabilni in imajo odlične mehanske lastnosti tudi pri povišani temperaturi. Prisotnost kovine poveča delež grafitnih vezi, zato so take prevleke v perspektivi uporabne kot samomazivne plasti.

Eden od načinov izdelave kompozitnih prevlek Me-C:H je ta, da pretok nosilnega plina za ogljik (npr. acetilena) tako povečamo, da pride do »zastropitve« tarče in posledično do razprševanja kovine in ogljika. Tako dobimo kompozitno prevleko, ki jo sestavljajo delci hidrogeniranega ogljika, dispergirane v kovinski matrici. Lahko pride tudi do plazemske polimerizacije.

Poleg kovin se za zmanjšanje notranjih napetosti dodaja tudi druge elemente, npr. dušik ali kisik. Dušik se dodaja tudi za povečanje poljske emisije in fluora za zmanjšanje koeficienta trenja. Pri dodajanju drugih ele-



Slika 2: Značilni ramanski spektri različnih faz ogljika

mentov je sicer treba biti pazljiv na morebitno poslabšanje drugih lastnosti, pogosto namreč ob zmanjšanju notranjih napetosti pade tudi trdota.

DLC-plasti se odlikujejo po nizkem koeficientu trenja. V posebnih razmerah navajajo vrednosti do 0,007. Precej razlik je med vedenjem ta-C:H in a-C:H, pri zadnjem je tudi izrazita odvisnost koeficienta trenja od relativne vlažnosti.

4 Uporaba DLC-plasti

DLC-plasti imajo vrsto ugodnih lastnosti, zaradi katerih se uporabljajo (ali se predvideva uporaba) na različnih področjih:

- Ker so amorfni, nimajo kristalnih mej in so zato zelo gladki. Tako lahko pripravimo zelo tanke plasti, debele vsega nekaj atomskih plasti, ki pa so še vedno kompaktne in brez por.
- Nanos DLC-plasti poteka pri nizkih temperaturah, zato lahko prekrivamo široko paleto podlag.
- Imajo visoko trdoto, ne dosti nižjo od diamanta, zato so zelo uporabne kot trde zaščitne prevleke
- Imajo dobro omočljivost, zato jih lahko uporabljamo za protikorozijsko zaščito.

Od slabih strani so pomembne predvsem visoke notranje napetosti in slaba termična stabilnost.

Eno najpomembnejših področij uporabe DLC-plasti je zaščita trdih diskov, tako nosilcev podatkov kot bralno-čitalnih glav. Debelina zaščitne plasti je vsega nekaj nanometrov, zaradi česar se zahteva izredno gladko plast. Poleg mehanske zaščite mora plast zagotavljati tudi zaščito pred korozijo in kot difuzijska pregrada. Zaenkrat takšnim zahtevam zadostijo le DLC-plasti, v zadnjih časih predvsem ta-C in ta-C:H, uvajajo pa tudi a-C:N.

DLC-plasti z večjim deležem grafitnih sp²-vezi imajo mazivne lastnosti, zato se jih uporablja kot trde samomazivne plasti na gibljivih delih motorja. Zaradi nizkega koeficienta trenja in visoke trdote so DLC-plasti primerne za zaščito rezilnih orodij pri suhi obdelavi /6/.

Od potencialnih področij aplikacije omenimo uporabo DLC-plasti v FET-tranzistorjih in kot poljski emitorji v ravnih zaslonih (FED – *field emission display*). Potencialna uporaba se kaže tudi v biomedicini, saj so DLC-plasti biokompatibilne.

5 Sklep

Plasti diamantu podobnega ogljika (DLC) ponujajo široke možnosti uporabe, zanimive pa so tudi s stališča študija lastnosti materialov. V zadnjih letih je bilo objavljeno več preglednih publikacij o tej tematiki. Najobširnejšo podaja Robertson /3/, po kateri je povzet tudi največji del tega članka. Zgoščen pregled je objavil Grill /4/, bolj specializirani pregledi pa obravnavajo tribološke značilnosti, ki jih v zadnjem času največ raziskujejo /7,8/, ter pripravo in mehanizme rasti DLC-plasti /9/.

6 Literatura

- /1/ S. Aisenberg, R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42** (1971), 295
- /2/ P. Panjan, *Vakuumist* **18(2)** (1998), 12-16
- /3/ J. Robertson, *Materials Science and Engineering R* **37(4-6)** (2002), 129-281
- /4/ A. Grill, *Diamond and Related Materials* **8** (1999), 428-434
- /5/ H. Dimigen, C. P. Klages, *Surf. Coat. Technol.* **49** (1991), 543-547
- /6/ T. C. S. Vandeveld, K. Vandierendonck, M. Van Stappen, W. Du Mong, P. Perremans, *Surf. Coat. Technol.* **113** (1999), 80-85
- /7/ C. Donnet, *Surf. Coat. Technol.* **100-101** (1998), 180-186
- /8/ A. Grill, *Surf. Coat. Technol.* **94-95** (1997), 507-513
- /9/ W. Kulisch, *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*, Springer Verlag, Berlin, 1999