

*Diamant ist hart, aber nicht ganz so unvergänglich, wie es die Werbung glauben machen will. Diamantwerkzeuge haben im industriellen Einsatz beispielsweise bei der Bearbeitung eisenhaltiger Materialien, darunter Stahl, keinen Bestand, genauso wenig wie bei Temperaturen über 800 Grad Celsius. Kubisches Bornitrid, das zweithärteste bekannte Material nach dem Diamanten und in seiner Kristallstruktur fast identisch, besitzt dagegen in dieser Beziehung eine hervorragende chemische Beständigkeit. Wissenschaftler des II. Physikalischen Instituts der Universität Göttingen arbeiten seit einiger Zeit daran, die Prozesse des Wachstums von kubischem Bornitrid zu optimieren. Sie schaffen damit die Grundlage für Verfahren, großflächig beschichtete Werkzeuge herzustellen.*

# Beständiger als Diamant

Kubisches Bornitrid – die bessere Alternative

Hans Christian Hofsäss, Sören Eyhusen



Kubisches Bornitrid ist das nach Diamant zweithärteste bekannte Material. Es ist eine Verbindung aus den Elementen Bor und Stickstoff mit der chemischen Bezeichnung c-BN. Weil c-BN eine zur Diamantstruktur nahezu identische kubische Kristallstruktur besitzt, sind auch weitere physikalische Eigenschaften dem Diamant sehr ähnlich, wie beispielsweise die Dichte, die sehr gute Wärmeleitfähigkeit, sowie die elektronischen und optischen Eigenschaften. Es ist aber vor allem die hohe Härte, die beide Materialien für technische Anwendungen in den Bereichen Schleifen, Schneiden, Fräsen, Sägen und Bohren einzigartig macht.

Ausschlaggebend für einen breiten Einsatz von Diamant in der Materialbearbeitung war einerseits die Entdeckung der Hochtemperatur-Hochdrucksynthese vor etwa 50 Jahren und andererseits Mitte der 1980er Jahre die Entdeckung der Diamantsynthese über eine chemische Reaktion von Wasserstoffgas und Methan gas bei hohen Temperaturen (CVD-Synthese), die es ermöglichte, Werkzeuge mit dünnen Diamantschichten großflächig zu überziehen. Die oft in der Werbung vermittelte Beständigkeit des Diamanten (»Ein Diamant ist unvergänglich«) ist aber im industriellen Einsatz oft nicht gegeben. Schon bei Temperaturen ab 800 Grad Celsius reagiert Diamant mit Luftsauerstoff zu Kohlendioxid, löst sich also buchstäblich in Luft auf. Problematisch ist auch die Reaktivität bei Kontakt mit eisenhaltigen Werkstoffen, die zur Umwandlung in Graphit führt. Diamantwerkzeuge eignen sich deshalb nicht zur Bearbeitung von Stahl.

Im Gegensatz dazu ist kubisches Bornitrid wegen seiner hervorragenden chemischen Beständigkeit zur Bearbeitung von eisenhaltigen Werkstoffen wesentlich besser geeignet als Diamant. Man hat daher erhebliche Anstrengun-

gen unternommen, um entsprechende Beschichtungstechniken für kubisches Bornitrid zu entwickeln. Es gelang zwar, kubisches Bornitrid mit verschiedenen Vakuumbeschichtungsverfahren in Form von nanokristallinen Schichten zu synthetisieren, jedoch bisher in einer für die Werkstoffbearbeitung nicht ausreichenden Qualität. Nach umfangreichen systematischen Untersuchungen, zu denen auch unsere Arbeitsgruppe am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen beigetragen hat, konnten die elementaren Prozesse des Wachstums von kubischem Bornitrid aufgeklärt werden und man ist nun in der Lage, auf der Grundlage dieser Erkenntnisse optimale Beschichtungsverfahren zu entwickeln. Kubisches Bornitrid scheint demnach auch hinsichtlich der Synthesebedingungen eine bessere Alternative zu Diamant zu sein, denn die Synthese gelingt bereits bei Temperaturen von nur 150 Grad Celsius. Die Auswahl möglicher zu beschichtender Werkstoffe ist damit wesentlich größer und Probleme der Schichthaftung aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnung von Substrat- und Schichtmaterial können vermieden werden.

Warum ist es aber so schwierig, diese relativ einfache binäre kristalline Verbindung zu synthetisieren? Um dies zu verstehen, vergleichen wir zunächst Bornitrid mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen. Bornitrid kommt in der Natur nicht vor, lässt sich aber in den beiden kristallinen Modifikationen, dem hexagonalen Bornitrid (h-BN, Dichte: 2,27 Gramm pro Kubikzentimeter) und dem dichteren kubischen Bornitrid (c-BN, Dichte: 3,49 Gramm pro Kubikzentimeter), künstlich herstellen. Die Kristallstrukturen von h-BN und c-BN gleichen denen von Graphit und Diamant, wobei Kohlenstoffatome abwechselnd durch B und N Atome ersetzt sind. Aus diesem Grund besitzt c-BN sehr ähnliche physikalische Eigen-

schaften wie Diamant, während h-BN wegen seiner Ähnlichkeit zu Graphit manchmal als »weißes Graphit« bezeichnet wird. Die erste Hochdrucksynthese von Diamant und kubischem Bornitrid gelang nahezu zeitgleich um das Jahr 1955. Kurioserweise konnte aber erst Ende der 1990er Jahre das so genannte Phasendiagramm von Bornitrid, das die thermodynamische Stabilität verschiedener BN-Modifikationen als Funktion des Druckes und der Temperatur beschreibt, korrekt bestimmt werden.

Trotz vieler Ähnlichkeiten von Bornitrid und Kohlenstoff erkennen wir beim Betrachten des Phasendiagramms auch den deutlichsten Unterschied. Während Graphit unter Normaldruck (1 Atmosphäre = 1,01325 bar) die stabile Kohlenstoffmodifikation ist, finden wir unterhalb von 1.400 Kelvin (circa 1.100 Grad Celsius) c-BN als die stabilste BN-Modifikation. Dennoch gelingt es bislang nicht, über chemische Reaktionen unter Normaldruckbedin-

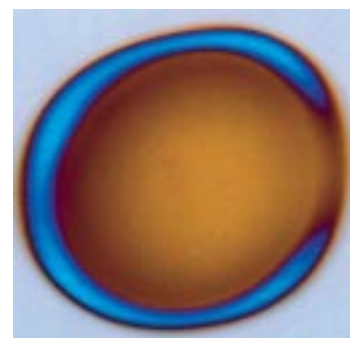


Abbildung 1: Kubische Bornitridschicht auf Siliziumsubstrat, optisch wie ein Ölfilm auf Wasser

gungen c-BN Kristalle zu züchten. Man muss daher die Hochdrucksynthese mit Temperaturen von 1.700 Grad Celsius und Drucken von 70.000 bar anwenden, um c-BN als polykristallines Pulver mit Korngrößen bis zu einigen hundert Mikrometern zu erzeugen. Ausgangsmaterial ist hexagonales Bornitrid (h-BN), das heutzutage in großen Mengen industriell produziert wird. Bei erheblichem

Zeitaufwand gelingt auch die Synthese von Einkristallen mit maximal einigen Millimetern Größe.

Die Suche nach geeigneten c-BN Beschichtungstechniken und die Erforschung des Wachstums von c-BN bei niedrigen Drucken und Temperaturen war bis zum Jahr 2000 eingebettet in das Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) »Synthese superharter Materialien« als Teil des gleichnamigen tri-nationalen D-A-CH Schwerpunktes zusammen mit Österreichischen und Schweizer Gruppen. Anschließend war es Gegenstand einer von der DFG geförderten Forschungsinitiative »Kubisches Bornitrid« mit elf beteiligten Forschungseinrichtungen, darunter das Göttinger II. Physikalische Institut.

Die Arbeiten konzentrierten sich zunächst auf industriell genutzte Vakuumbeschichtungsverfahren mit denen dünne Schich-

ten, aus c-BN bei niedrigen Drucken und moderaten Temperaturen hergestellt werden konnten. Dabei wird ein Ausgangsmaterial, meist Bor oder hexagonales Bornitrid, verdampft und auf einem Substrat bei simultaner Bestrahlung mit ionisiertem Stickstoff und Edelgasionen wieder kondensiert. Allen Verfahren gemeinsam ist, dass das Schichtwachstum immer unter Einwirkung energiereicher, das heißt schneller Atome und Ionen erfolgt. Mehr noch, es gelingt nur unter solchen Bedingungen c-BN überhaupt zu bilden.

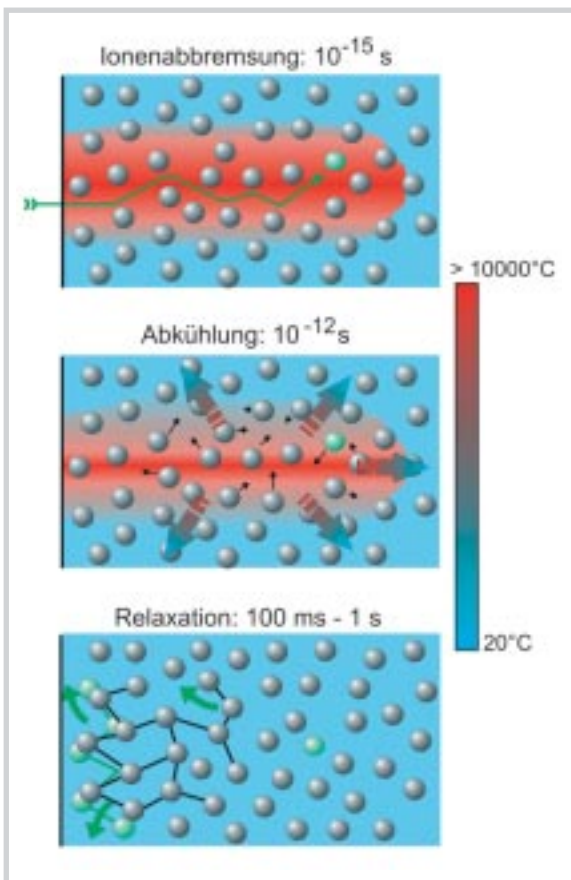
Um die Bedeutung der energiereichen Atome und Ionen für die Entstehung von c-BN zu untersuchen, wenden wir am II. Physikalischen Institut das Verfahren der massenselektierten Ionendeposition an, bei dem das Schichtwachstum ausschließlich über die Deposition von Bor- und Stickstoffionen mit einstellbarer kinetischer Energie erfolgt. Ein Ionenbeschleuniger liefert hierfür massenselektiv Bor- und Stickstoffionen mit Energien zwischen einigen zehn und einigen tausend Elektronenvolt und Ionenströmen von einigen zehn Mikroampere. Mit diesen Ionen wird ein heizbares Substrat, in unserem Fall meist Silizium, bestrahlt, auf dem schließlich eine Bornitridschicht von mehreren hundert Nanometern Dicke aufwächst. Für Beschleunigungsspannungen von einigen Kilovolt ist die kinetische Energie der Ionen immerhin bis zu eine Million Mal größer als die kinetische Energie von Gasatomen bei Raumtemperatur. Wir messen die kinetische Energie in der Einheit 1 Elektronenvolt (1 eV), die sich aus dem Produkt von Elementarladung und Spannung ergibt. Die Energie eines Ions, das mit 100 V beschleunigt wird, beträgt dann 100 eV. Die BN-Schichten sind transparent, erscheinen aber wegen Interferenzeffekten oft in unterschiedlichen Farben, ähnlich wie ein dünner Ölfilm auf Wasser.

Die Analyse der Bornitridschichten geschieht mit Hilfe der Infrarotspektroskopie und der hochauflösenden Elektronenmikroskopie. Die Infrarotspektroskopie analysiert die für die jeweilige Kristallstruktur charakteristischen Schwingungsmoden der Atome und ist so in der Lage, die Modifikationen h-BN und c-BN in einer BN-Schicht zu identifizieren. Die hochauflösende Elektronenmikroskopie ermöglicht es darüber hinaus, den Schichtaufbau mit nahezu atomarer Auflösung darzustellen.

Zur Interpretation der experimentellen Verfahren ist es erforderlich, zunächst eine geeignete Modellbeschreibung der Ion-Festkörper-Wechselwirkung zu entwerfen. Hier können wir auf existierende numerische Verfahren und Computersimulationen zurückgreifen, die sehr detaillierte Aussagen über den Energietransfer, die Zeitskala der Wechselwirkung und die Defekterzeugung durch Ion-Atom-Stöße liefern.

Die Wechselwirkung energiereicher Ionen mit der wachsenden Schicht wird demnach qualitativ durch ein in drei Zeitbereiche gegliedertes Modell beschrieben. Im ersten Zeitbereich wird das Ion durch Stöße mit den Schichtatomen abgebremst und kommt innerhalb nur einer Femtosekunde ( $10^{-15}$  s) in wenigen Nanometern Tiefe unter der Schichtoberfläche zur Ruhe. Die gesamte kinetische Energie wird dabei an wenige Schichtatome übertragen, die somit kurzfristig auf weit über 10.000 Grad Celsius aufgeheizt werden. Der Temperaturbegriff ist hier zwar nicht ganz korrekt verwendbar, beschreibt aber anschaulich am Besten die Situation. Im zweiten Zeitbereich wird die Energie über Wärmeleitung sehr rasch innerhalb einer Pikosekunde ( $10^{-12}$  s) an die umgebende Schicht abgeführt. Die Abkühlrate beträgt unvorstellbare  $10^{16}$  Grad Celsius pro Sekunde. Die Schicht insgesamt wird dabei aber nur unmerklich aufgeheizt, denn die

Abbildung 2:  
Zeiten und  
Temperaturen bei  
der Ion-Festkörper-  
Wechselwirkung



durch den Ionenstrom eingebrachte Leistung beträgt nur wenige tausendstel Watt. Die Abkühlung während des zweiten Zeitbereichs erfolgt so schnell, dass ein Verdampfen der Schichtatome nicht erfolgt, jedoch ist die Zeit lang genug, um lokal einen flüssigkeitsähnlichen Zustand mit hoher Beweglichkeit der Atome zu erzeugen. Da wir Bor- und Stickstoffionen in die Schicht einbringen, tritt auch eine schrittweise Verdichtung der Schichtstruktur ein. Beim Erstarren ordnen sich die B- und N-Atome aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten bevorzugt alternierend an, was die Bildung kristalliner Strukturen fördert. Dies, zusammen mit der schrittweisen Verdichtung, kann schließlich zur Entstehung der dichten kubischen Kristallstruktur von c-BN führen. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist, ob die den flüssigkeitsähnlichen Bereich umgebenden Atome bereits eine zu c-BN passende Atomdichte und Kristallstruktur besitzen. Schließlich kann im dritten Zeitbereich, der bis zu einer Sekunde andauert, die lokal gebildete neue Struktur noch geringfügig relaxieren, ehe ein weiteres Ion an derselben Position auftrifft.

Beim Auftreffen der energiereichen Ionen auf die Schicht treten also für sehr kurze Zeiten in einem nur wenige Nanometer großen Volumen Temperatur- und Druckbedingungen auf, die diejenigen bei der c-BN-Hochdrucksynthese noch weit übertreffen. Die Ionenbestrahlung bietet damit eine einfache und elegante Möglichkeit, extreme Druck- und Temperaturbedingungen auf mikroskopischer Skala zu erzeugen und für die Materialsynthese zu nutzen. Die Effizienz der beschriebenen Ion-Festkörper-Wechselwirkung für die Bildung und das Wachstum von c-BN hängt damit wesentlich von der Ionenenergie ab.

Diskutieren wir nun die experimentellen Resultate. Eine typische BN-Schicht wie sie die Elektro-

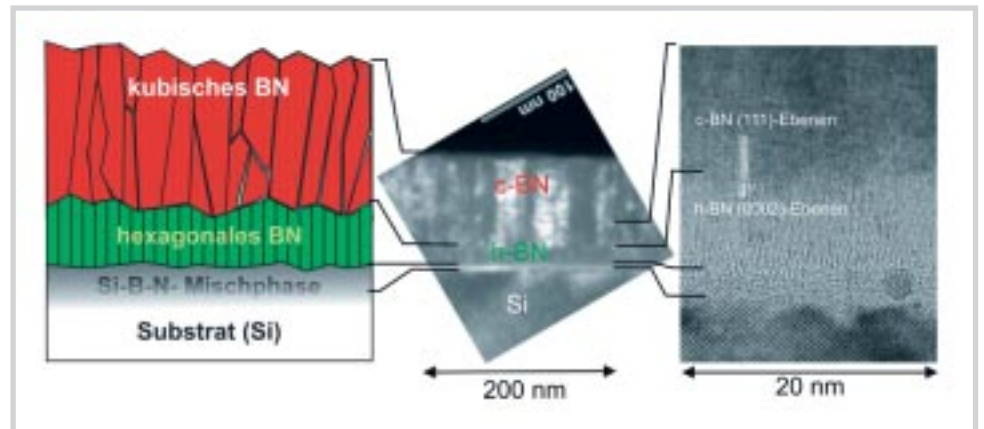


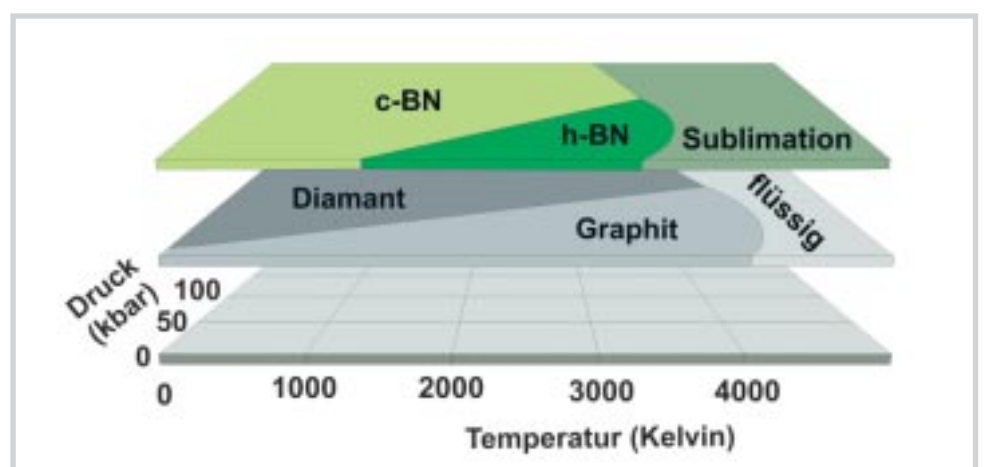
Abbildung 3: Schichtaufbau einer c-BN Schicht im Elektronenmikroskop

nenmikroskopie wiedergibt, ist durch eine mehrlagige Schichtstruktur gekennzeichnet. Ausgehend von einem Substratmaterial, bei uns meist kristallines Silizium (Si), erkennen wir eine dünne ungeordnete Si-B-N-Zwischenschicht, auf der sich immer eine wenige Nanometer dicke, orientierte h-BN-Schicht gebildet hat. Diese h-BN-Schicht bietet offenbar erst die geeigneten Nukleationsbedingungen für c-BN-Keimkristalle. c-BN wächst davon ausgehend in säulenförmigen, nanokristallinen Strukturen. Charakteristisch für die Nukleation von c-BN ist die parallele Ausrichtung zueinander passender Atomebenen der h-BN- und der c-BN-Struktur. Die Ausrichtung der h-BN-Schicht entsteht durch plastische Deformation, um bestrahlungsinduzierte Verspannungen abzubauen. Dies erfordert atomare Beweglichkeit und kann daher erst bei genügend hohen

Temperaturen unter dem Einfluss der Ionenbestrahlung stattfinden. Die Nukleation von c-BN tritt oberhalb von 150 Grad Celsius und mindestens 125 Elektronenvolt Ionenenergie auf.

Nun stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen das weitere Wachstum von c-BN erfolgen kann. Dazu kann nach erfolgter c-BN Bildung die Schichttemperatur und die Ionenenergie variiert werden. Unsere Untersuchungen zeigen zwei unterschiedliche Wachstumsbereiche. Im ersten Bereich zwischen 100 und 5.000 Elektronenvolt können wir die zu Beginn beschriebenen extremen Druck- und Temperaturbedingungen erzeugen und damit die vorhandene c-BN Kristallstruktur erhalten und weiter vergrößern. Geringere Ionenenergien ergeben immer h-BN Schichten. Aufgrund der kurzzeitigen und sehr lokalen extremen Temperaturbedingungen

Abbildung 4: Phasendiagramme von Kohlenstoff und Bornitrid



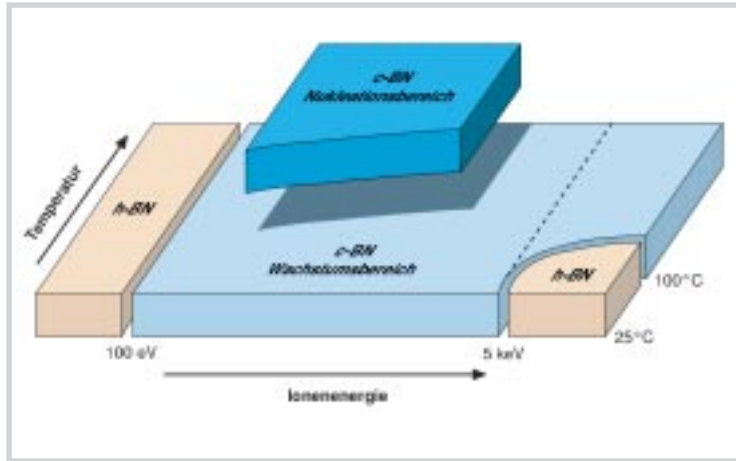


Abbildung 5:  
Phasendiagramm für  
das Wachstum von  
Bornitridschichten

spielt die Schichttemperatur selbst keine Rolle mehr. Das c-BN-Wachstum ist daher in Übereinstimmung mit der Beobachtung unabhängig von der Schichttemperatur.

Der zweite Wachstumsbereich beginnt oberhalb von 5.000 Elektronenvolt Ionenenergie und ist durch eine energieabhängige Mindesttemperatur charakterisiert. Bei diesen Energien beträgt die Eindringtiefe der Ionen in die Schicht bereits mehrere Nanometer, weshalb die Ionenenergie über ein größeres Volumen verteilt abgegeben wird. Die extremen lokalen

Bedingungen können nicht mehr auftreten. Stattdessen entstehen während des Abbremsens der Ionen durch Stoßprozesse zahlreiche Kristalldefekte. Bei zu niedrigen Substrattemperaturen sind diese Defekte sozusagen eingefroren. Die Defektkonzentration nimmt mit fortgesetzter Ionenbestrahlung stetig zu, bis schließlich die Zerstörung der kubischen Kristallstruktur zugunsten der weniger dichten hexagonalen Struktur eintritt. Ab einer gewissen Temperatur werden die Defekte aber beweglich und können über den Prozess der Diffusion ausheilen. Es

ist uns vor kurzem gelungen, diese atomaren Diffusionsprozesse auf Längenskalen von wenigen Nanometern nachzuweisen und damit die beobachtete Temperaturabhängigkeit des c-BN-Wachstums bei Ionenenergien oberhalb 5.000 Elektronenvolt zu erklären. Es existiert also ein Selbstheilungsmechanismus, der nach Ionenbestrahlung ein nahezu perfektes Kristallgitter hinterlässt, in das die in unserem Fall zusätzlich als Ionen eingebrachten B- und N-Atome eingebaut werden. Die kristalline Schicht ist also von innen heraus um ein kleines Stück gewachsen.

Wir kennen nun die grundlegenden Nukleations- und Wachstumsmechanismen und wissen auch, bei welchen Schichttemperaturen und Ionenenergien die Bildung von c-BN möglich ist. Abgesehen vom diesem Nukleations-schritt, der eine minimale Schichttemperatur von 150 Grad Celsius erfordert, steht uns ein weiter Temperatur- und Energiebereich für das c-BN Wachstum zur Verfügung. Wir können nun Beschichtungsverfahren entwickeln, die simultan unterschiedliche Ionenenergien nutzen und so beide gefundenen Wachstumsbereiche optimal verbinden. Die effiziente c-BN Bildung als mikroskopischer Hochtemperatur-Hochdruckprozess bei niedrigen Ionenenergien und der Selbsterholungsmechanismus bei höheren Ionenenergien sollte zu qualitativ hochwertigen c-BN Schichten als bessere Alternative zu Diamant führen. Das Beispiel der c-BN-Synthese zeigt aber auch die einzigartigen Möglichkeiten der Ionenstrahl-techniken, um Materialien extremen Bedingungen auszusetzen, mit dem Ziel, neuartige und ungewöhnliche Materialeigenschaften zu generieren. ◀

#### Literatur:

»On the mechanisms of cubic boron nitride growth«, H. Hofsäss, S. Eyhusem and C. Ronning, Diamond and Related Materials Vol. 13 (2004) 1103-1110




**Ihre Wohlfühladresse in Göttingen**

**7 Tagungsräume**

**Spezialitätenrestaurant »Mazzoni«**

**72 komfortable Zimmer**

**kostenlose Parkplätze**

**Hermann-Rein-Straße 2**  
**37075 Göttingen**  
**Telefon: 05 51 / 30 55 0**  
**Telefax: 05 51 / 30 55 400**  
[www.papenberg.bestwestern.de](http://www.papenberg.bestwestern.de)  
[Info@papenberg.bestwestern.de](mailto:Info@papenberg.bestwestern.de)



Cubic boron nitride is the second hardest material next to diamond. It has attracted much research interest by its strong similarity to diamond and its extreme

physical and chemical properties, such as the super-high hardness and a chemical inertness superior even to diamond. It is well known that above about 800 °C diamond

reacts readily with oxygen and also transforms to graphite upon contact to iron-based alloys. Cubic boron nitride is, therefore, often the better alternative to diamond as a hard coating for tools. One prominent application would be machining of steel. However, although several low-temperature vacuum-based techniques for deposition of cubic boron nitride coatings have been developed during the last two decades, the quality of the coatings is still not sufficiently high for commercial production of cubic boron nitride coatings. This is to some extent related to the fact that the basic microscopic processes leading to nucleation and growth of cubic boron nitride were not clarified until recently. Irradiation of the growing boron nitride film with energetic ions or atoms turns out to play a key role for the formation of the diamond-like cubic phase. We have therefore carried out a systematic study of boron nitride film growth using ion beam deposition techniques. The results provide a detailed picture of the basic growth mechanisms and allow improvement of existing boron nitride coating techniques.



*Prof. Dr. Hans Christian Hofsäss, Jahrgang 1956, studierte Physik an der Universität Konstanz. Dort wurde er 1986 promoviert und habilitierte sich 1994 mit Arbeiten über die Anwendung kernphysikalischer Meßmethoden auf Fragen der Halbleiterphysik. Von 1989 bis 1990 forschte er an der University of North Carolina, Chapel Hill (USA), auf dem Gebiet der Materialanalytik mit Ionenstrahlen. Nach der Habilitation war er als Wissenschaftlicher Assistent an der Universität Konstanz tätig. Im Jahr 1998 wurde Dr. Hofsäss auf eine Professur für Experimentalphysik am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen berufen. Seine Arbeitsgebiete sind die Physik dünner Schichten und Oberflächen, diamantartige Materialien, nukleare Festkörperphysik, Ionenstrahlphysik und Halbleiterspektroskopie. Er ist seit 2002 Geschäftsführender Direktor des II. Physikalischen Instituts und war bis Anfang 2005 Studiendekan der Fakultät für Physik. Prof. Hofsäss ist Mitglied im Vorstand des Universitätsbundes Göttingen e.V. sowie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.*



*Sören Eyhusen, Jahrgang 1976, studierte Physik an der Universität Göttingen. Seit Anfang 2002 ist er Doktorand am II. Physikalischen Institut. In seiner Forschung beschäftigt er sich mit Fragen der Ionenstrahlsynthese diamantartiger Materialien und insbesondere auch mit den Wachstumsprozessen von kubischem Bornitrid.*



**KREBS & RIEDEL**  
Schleifscheibenfabrik GmbH & Co. KG

- CBN und Diamantwerkzeuge in keramischer Bindung
- Schleifscheiben in keramischer Bindung
- Schleifscheiben in Kunstharzbindung
- Faserstoffverstärkte Trenn- und Schleifscheiben

Schleifprobleme oder neue Anwendungen?  
Unsere Anwendungstechniker helfen.

— Rufen Sie an ! —



CBN-Schleifmittel



**Innovative Schleiftechnik seit 1895**

