

Diamante: conceptos básicos, utilización y propiedades

2.1. Cristales y sólidos amorfos

En la física del estado sólido y la química, un cristal es un sólido homogéneo que presenta una estructura interna ordenada de sus partículas reticulares, sean átomos, iones ó moléculas. La palabra proviene del griego *crystallos*, nombre que le dieron los griegos a una variedad del cuarzo, que hoy se llama cristal de roca. La mayoría de los cristales naturales se forman a partir de la cristalización de gases a presión, en la pared interior de

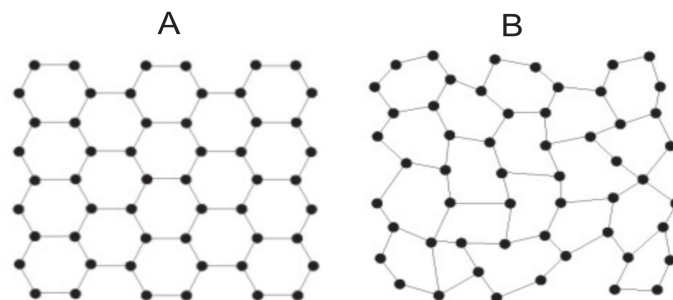


Figura 2.1: A: estructura cristalina ordenada y B: Estructura sin ningún orden particular que da lugar a un sólido amorfo [21].

cavidades rocosas llamadas geodas.

Aunque el vidrio se suele confundir con un tipo de cristal, en realidad no posee las propiedades moleculares necesarias para ser considerado como tal. El vidrio, a diferencia de un cristal, es amorfo. Los cristales se distinguen de los sólidos amorfos, no solo por que los primeros presentan geometría regular, si no también por la anisotropía de las propiedades que presentan estos últimos (no son las mismas en todas la direcciones). Los cristales están formados por la unión de partículas dispuestas en forma regular siguiendo un esquema determinado que se reproduce, en forma y orientación, en todo cristal y que crea una red tridimensional. En un cristal, los átomos e iones se encuentran organizados de forma simétrica en redes elementales, que se repiten indefinidamente formando una estructura cristalina. Por otra parte los sólidos amorfos no presentan ningún tipo de periodicidad que se repita indefinidamente, aunque existen casos de materiales amorfos que presentan periodicidad de corto alcance en su estructura pero esto no es suficiente para que se le considere como cristal.

2.2. Diamante

El carbono es un elemento químico de número atómico (z) igual a 6 y símbolo **C** que es notable por varias razones. Forma parte de todos los seres vivos conocidos y puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas (i.e. distintas formas en la que se acomodan los átomos de carbono para formar distintos tipos de moléculas y por lo tanto distintos materiales) que terminan por brindarle a los materiales de carbono distintos niveles de textura, fuerza y color. sus formas alotrópicas incluyen el grafito, diamante, fullerenos, nanotubos y carbinos (figura 2.3). El grafito es un material blando del cual está hecha la parte interior de los lápices de madera. En contraste con el grafito el diamante es un material muy duro. Los diamantes naturales se forman en lugares donde el carbono ha sido sometido a grandes temperaturas y altas presiones [22]. Estos se pueden crear

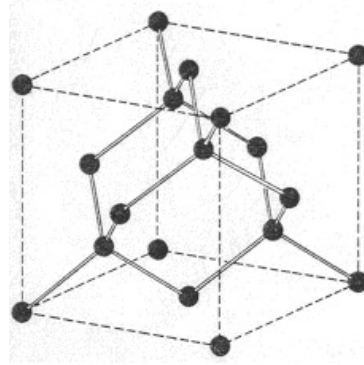


Figura 2.2: Estructura tipo FCC llamada estructura cubica centrada en la cara, que es característica del diamante [25].

artificialmente mediante el método denominado *detonación* donde mediante explosiones se somete a los átomos de carbono a presiones y temperaturas muy altas [23,24]. El precio de los diamantes artificiales es menor al de los diamantes naturales, pero si se elaboran adecuadamente pueden tener la misma fuerza, color y transparencia que los naturales.

El diamante tiene características ópticas destacables. Debido a su estructura cristalina extremadamente rígida, puede ser contaminada por pocos tipos de impurezas, como el boro y el nitrógeno. Combinado con su gran transparencia (correspondiente a una amplia banda prohibida de 5.5 eV), esto resulta en la apariencia clara e incolora de la mayoría de diamantes naturales. Pequeñas cantidades de defectos ó impurezas de aproximadamente una parte por millón inducen un color de diamante azul (boro), amarillo (nitrógeno), marrón (defectos cristalinos), verde, violeta, rosado, negro, naranja ó rojo. El diamante también tiene una dispersión refractiva relativamente alta, esto es, habilidad para dispersar luz de diferentes colores, lo que resulta en su lustre característico.

Como ya mencionamos el diamante es un alótropo del carbono. Los átomos se acomodan en una estructura periódica, donde cada átomo forma cuatro fuertes enlaces covalentes con los cuatro vecinos más próximos. El diamante es el material natural más fuerte conocido, lo cual lo hace excelente para aplicaciones industriales como cortar, taladrar y pulir. No es de sorprender que el 80% de los diamantes que se extraen de las minas sean des-

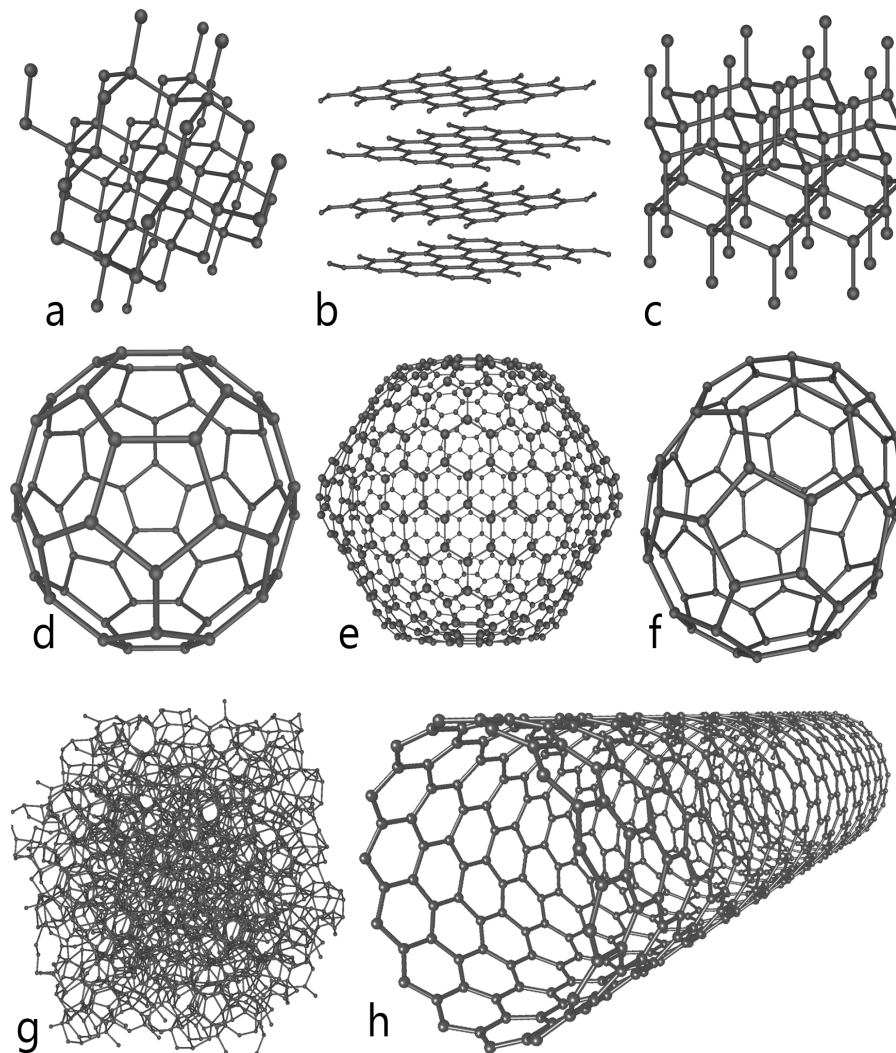


Figura 2.3: Representación de las diferentes formas alotrópicas del carbono. a: diamante, b: grafito, c: diamante hexagonal, d: fullereno C_{60} , e: fullereno C_{540} , f: fullereno C_{70} , g: carbono amorfo, y finalmente h: nanotubo [26].

tinados para este tipo de industria y solo el 20% se designen para ser tratados como joyas. Recientemente el intenso interés tecnológico en el diamante ha ocasionado que se desarrollen numerosas técnicas para sintetizar diamantes artificiales. A pesar de que se le pueda considerar al diamante como un material perfecto, en realidad contiene una variedad de defectos y centros de color. Las impurezas en los diamantes pueden alterar significativamente algunas de sus propiedades. Algunas impurezas pueden alterar su dureza ó convertirlos en semiconductores, esto pasa por ejemplo en el caso de los diamantes azules que contienen impurezas con boro. El cambio de color es solo estético, lo que realmente interesa es el hecho de que muchos de estos defectos en el diamante, a los cuales se les conoce como centros de color, están hechos de inclusiones atómicas que muestran características ópticas y de espín muy interesantes.

Los defectos en el diamante son mayormente provocados por átomos de elementos externos incrustados en una matriz de átomos de carbono. Estas impurezas se presentan en los diamantes naturales y artificiales en forma de átomos aislados u organizados en pequeños clusters atómicos. Hay cientos de tipos de impurezas luminiscentes que se pueden formar dentro de los diamantes, pero a una gran parte de ellas no se les puede analizar y entender con detalle las características de espín y estados energéticos debido a lo difícil de su estructura electrónica. Las impurezas ó centros de color de nitrógeno son los defectos más comunes que se presentan en el diamante. Los diamantes se clasifican como *tipo I* y *tipo II* de acuerdo con las diferencias en transmisión de luz ultravioleta e infrarroja. Los diamantes del tipo II exhiben bandas de absorción entre los 3 y 6 μm y una fuerte absorción en el ultravioleta en los 225 nm. Los diamantes del tipo I muestran bandas de absorción adicional entre los 6 y 13 μm y una cola de absorción en el límite de los 225 nm [27]. El nitrógeno es un defecto que existe en el diamante como una impureza sustitucional solitaria llamada centro - C ó como estructuras más grandes en forma de agregados llamados centro - A y centros - B. Los diamantes que contienen preferentemente impurezas del tipo centro - C se les conoce como *tipo Ib*, mientras que los diamantes que contienen preferentemente impurezas tipo centro - A y B se les conoce como tipo *IaA* y

IaB [27].

El diamante debe su extrema dureza debido a que por un lado su estructura atómica es del tipo FCC (figura 2.2) y por otra parte los enlaces entre los átomos de carbono son del tipo covalente. El átomo de carbono contiene 6 electrones que se distribuyen entre los niveles más bajos de energía. La estructura de esta distribución es como sigue $(1s)^2, (2s), (2p_x), (2p_y), (2p_z)$. El nivel más bajo de energía $1s$ con número cuántico $n = 1$ contiene dos electrones con espín opuesto. La distribución electrónica de carga en un estado s es esféricamente simétrica alrededor del núcleo. Estos electrones $1s$ no participan en los enlaces químicos (por lo que el átomo de carbono solo tiene 4 electrones de valencia). Los siguientes cuatro electrones están en el estado energético $n = 2$, uno de ellos en el orbital esféricamente simétrico s , y tres en los orbitales p_x, p_y y p_z , que tienen la distribución electrónica que se muestra en la figura 2.4, cada una orientada perpendicularmente respecto a las otras dos. El orbital s junto con los orbitales p forman los enlaces químicos entre los átomos de carbono y otros átomos. La distribución de carga asociada con estos orbitales se mezclan (ó se traslapan) con la distribución de carga de cada uno de los átomos para crear enlaces. Podríamos interpretar la carga electrónica de dos átomos como el pegamento que los mantiene juntos y crea los enlaces. En el caso del diamante cada átomo de carbono se enlaza con otros cuatro átomos mediante los llamados orbitales híbridos sp^3 , que consisten en la mezcla ó hibridación del orbital $2s$ con tres orbitales $2p$ para originar cuatro orbitales híbridos idénticos.

2.3. Nanodiamantes

En la última década, se han desarrollado varios métodos para preparar diamantes nanocristalinos ó nanodiamantes en forma de películas delgadas y polvos [23, 24, 29–35]. Particularmente los métodos de síntesis de nanodiamantes por detonación [23, 30, 33] han hecho que los nanodiamantes en polvo sean accesibles en grandes cantidades, lo cual per-

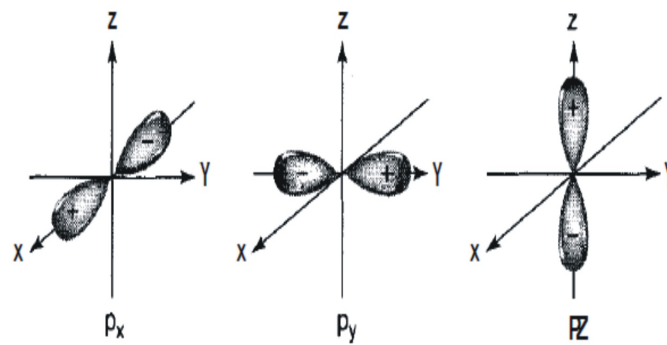


Figura 2.4: Ilustración de los orbitales p_x , p_y y p_z del átomo de carbono [28].

mite un incremento significativo en sus aplicaciones potenciales. Otros dos métodos muy utilizados para la fabricación de nanodiamantes son, el *método de la cavidad ultrasónica* y el método por *irradiación pulsada con láser*. En el primero de los dos métodos los nanodiamantes se sintetizan de una suspensión de grafito en líquido orgánico a presión atmosférica y temperatura ambiente usando una cavidad ultrasónica [31]. El precio de los nanodiamantes producidos por este método se estima que es competitivo con el método de alta presión y alta temperatura. En el segundo método se irradia grafito con un láser pulsado de alta energía [32].

2.3.1. Propiedades y aplicaciones de nanodiamantes

Los nanodiamantes poseen varias características físicas únicas. Las siguientes propiedades superiores de los nanodiamantes los convierten en un material especial y prometedor que puede ser usado en numerosos campos:

1. **Bioetiquetas.** Los nanodiamantes son una excelente elección como bioetiquetas para el caso de diagnóstico e imágenes *in vivo*. Chi-Cheng y coautores introdujeron nanodiamantes de 35 nm en células cancerosas de HeLa para usarlos como biomarcadores en imágenes de contraste [12].

2. **Químicamente inerte.** Esta es una característica importante de los nanodiamantes para poder ser usados en la biología. Ya que los ambientes biológicos son típicamente corrosivos, se pueden utilizar películas de nanodiamantes para proteger otros materiales aprovechando la resistencia química a líquidos corrosivos que posee el diamante [36].
3. **Biocompatibilidad.** Esta característica no puede ser pasada por alto cuando se utilizan los diamantes en la biología. Yu y coautores investigaron la compatibilidad de nanodiamantes de 100 nm en cultivos de células de riñón humano encontrando baja citotoxicidad [37]. Después Schrand y coautores, mostraron que nanodiamantes más pequeños de 2-10 nm no son tóxicos a una variedad de células a través de su función mitocondrial [38]. Ellos encontraron que después de incubar las células con nanodiamantes, la morfología celular no se vio afectada por la presencia del diamante.
4. **Excelentes propiedades ópticas.** Los nanodiamantes pueden ser usados como biomarcadores ó bioetiquetas. Esto debido a impurezas (ó defectos) dentro de su estructura. Excitación con luz láser adecuada provoca emisión de luz en diferente longitud de onda a la de excitación debido a diferentes tipos de impurezas [39].
5. **Modificación química de la superficie del nanodiamante.** La superficie del diamante puede ser utilizada como un posible biosensor ó como un sustrato para inmovilizar moléculas biológicas [40]. Yang y sus coautores desarrollaron un procedimiento para atraer y pegar moléculas de ADN a la superficie de nanodiamantes [41].
6. **Tamaño pequeño.** Los diferentes procedimientos para fabricar nanodiamantes permiten fabricarlos en tamaños que van desde 1 hasta los 100 nm.
7. **Gran área superficial y alto potencial de adsorción.** Los nanodiamantes tienen un área superficial relativamente grande. Como resultado, su superficie atrae a moléculas de agua e hidrocarburos directamente del medio ambiente, además un

gran número de medicamentos pueden ser colocados sobre la superficie de los nanodiamantes [42].

8. **Medición de la dinámica intracelular.** La dinámica intracelular es otro tema de reciente interés en la bio medicina. Un buen entendimiento de como se transportan los nutrientes y pseudonutrientes (nanopartículas) en el interior de las células podría ayudar a mejorar procesos como diagnóstico y tratamientos médicos que involucren cualquier tipo de nanopartículas. Chi-Cheng y coautores midieron la dinámica intracelular en células de HeLa utilizando nanodiamantes de 35 nm [12].

2.4. Impureza de nitrógeno en el diamante

En términos de propiedades, una de las estructuras más fascinantes que puede formar el nitrógeno es el centro (N-V), el cual es un defecto cristalográfico extrínseco incorporado a la estructura del diamante. En este defecto, dos lugares que deberían ser ocupados por átomos de carbono son alterados: un átomo de carbono es reemplazado por uno de nitrógeno y el otro sitio donde también debería haber un átomo de carbono, es reemplazado por un espacio vacío (vacancia). Este defecto (N-V) tiene una fuerte transición óptica con una línea de fonón cero, esto es, transición puramente electrónica sin involucrar fonones en los 637 nm (1.945 eV). Esta transición se acompaña de una banda vibracional hacia el lado de alta energía en absorción y baja energía en emisión.

Al estar en el grupo V de la tabla periódica, el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia; tres de ellos se comparten con los tres átomos de carbono más próximos y los otros dos se ubican en el enlace roto en la dirección del sitio vacante. Por lo tanto alrededor del sitio vacante, hay cinco enlaces electrónicos activos e insatisfechos que pertenecen a los átomos adyacentes a la vacancia, dos debido al nitrógeno y los otros tres debidos a los tres átomos de carbono que rodean la vacancia. A esta estructura se le conoce como defecto (N-V) cero ó bien (N-V)⁰, en el cual la interacción entre los electrones donde uno

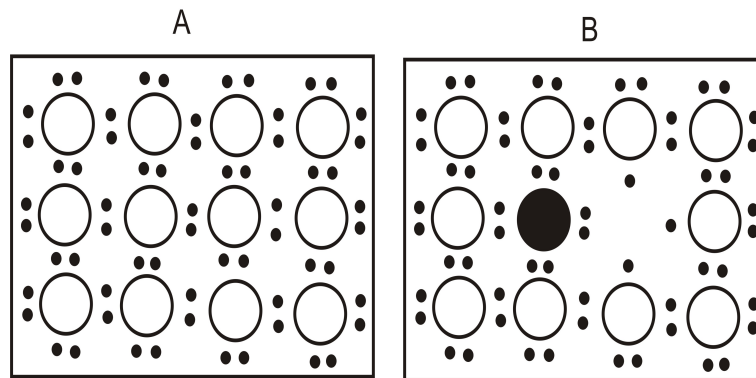


Figura 2.5: A: ilustración de los átomos de carbono (círculos grandes) y electrones (puntos de color negro) en la configuración atómica del diamante donde cada átomo de carbono tiene cuatro vecinos más próximos con los cuales crea enlaces covalentes. B: en este caso dos átomos de carbono se han sustituido por un átomo de nitrógeno (círculo grande de color negro) y un espacio vacío (vacancia) quedando cinco electrones apuntes hacia el sitio vacante, a esta configuración se le conoce como centro ó defecto $(N-V)^0$.

de ellos esta desapareado, resulta en un espín $S = \frac{1}{2}$ y por tanto el estado base de esta configuración es un singulete. Otra configuración del defecto $(N-V)$ se presenta cuando el electrón desapareado se coloca en el sitio vacante, configuración de defecto conocida como $(N-V)$ menos ó $(N-V)^-$. Cada uno de los tres átomos de carbono tiene cuatro enlaces simétricos: un enlace roto apuntes hacia el sitio vacante y los otros tres enlaces hacia atrás apuntes hacia otro átomos de carbono de la red. Similarmente el átomo de nitrógeno tiene un enlace roto apuntes hacia el sitio vacante y otros tres enlaces apuntes hacia otros átomos de carbono de la red (figura 2.5 B).

Si lo que hemos dicho es correcto, el estado base del defecto $(N-V)^-$ no debería ser un triplete si no un singulete, de acuerdo con el número impar (cinco) de electrones que ocupan el enlace roto en la vecindad de la vacancia, pero en realidad tanto el estado base como el primer estado excitado del defecto son ambos tripletes. Este estado triplete se explica con un modelo que involucra seis electrones para obtener el experimentalmente detectado espín entero $S = 1$, para esto el defecto debe tener un número par de electrones

en el enlace roto de la estructura de la vacancia. Es por esto que se debe asumir que el defecto neutral $(\text{N-V})^0$ con cinco electrones adquiere un electrón adicional de un sitio cualquiera de la red. Asumiendo que esta visión del proceso físico es correcta y considerando que se requieren ocho electrones para formar un cascarón cerrado estable, el sistema $(\text{N-V})^-$ puede ser tratado como un sistema de seis electrones con dos órbitas desocupadas (es decir, hoyos) en el cual el estado base y primer estado excitado son tripletes, ambos varias veces degenerados en energía.

El estado base y el ópticamente estimulado primer estado excitado indicados como ^3A y ^3E respectivamente son ambos tripletes y su separación en energía es de 1.945 eV que corresponde a la línea de fonón cero de 637 nm, esto se muestra en la figura 2.6. Ambos tienen degeneración igual a tres debido a los subniveles de espín con número cuántico electrónico de espín $m_s = 0$ y $m_s = \pm 1$. También hay un estado meta-estable ^1A con un valor energético intermedio que es un singulete.

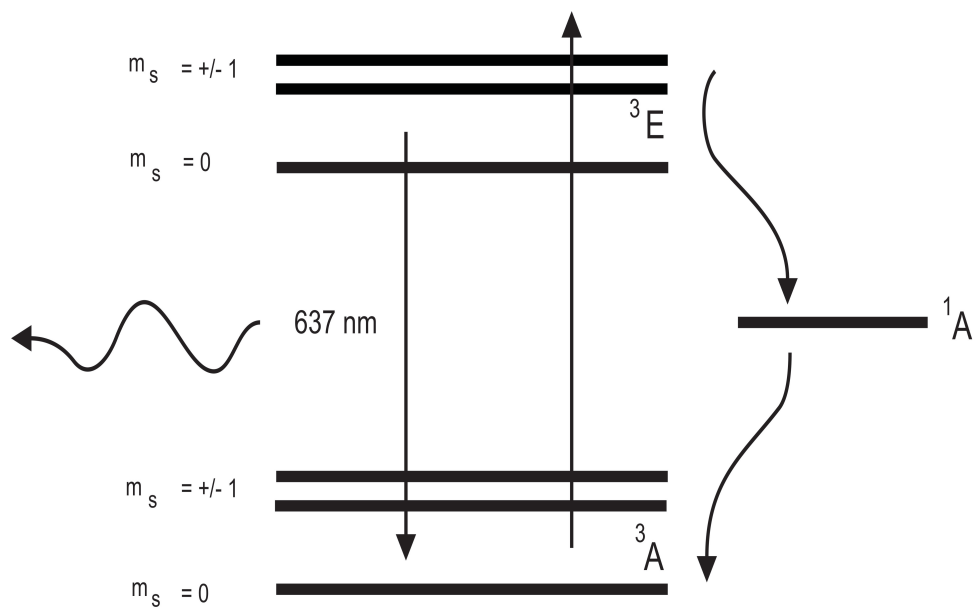


Figura 2.6: Diagrama simplificado de los niveles electrónicos del centro $(\text{N-V})^-$. El estado base ^3A y excitado ^3E son ambos tripletes, su separación en energía es 1.945 eV (637 nm), ambos muestran degeneración energética debido a subniveles de espín con número cuántico $m_s = 0$ y $m_s = \pm 1$. El nivel energético intermedio ^1A es un singlete.