

El carboni tipus diamant: un avenç en la ciència de materials

Carles Corbella Roca*

Introducció

El diamant ha fascinat tothom des de temps immemorials. Jules Verne imaginava el centre de la Terra arrebossat de diamants. D'altra banda, Marilyn Monroe ens recordava que aquesta pedra preciosa és el millor amic de les dones. No és gens estrany que la humanitat hi somnii, ja que es tracta d'un amic molt fidel, amb una vida d'uns milions d'anys. Doncs bé, aquesta joia també ha aixecat passions entre els científics. A part de la seva bellesa única, el diamant destaca perquè reuneix una sèrie de propietats molt especials, a saber: és el material més dur, amb major densitat atòmica, millor conductor tèrmic, amb altes estabilitats tèrmica i química, i amb unes propietats òptiques i electròniques força interessants. Mantinguem aquest conjunt de perles en el pensament.

Quina deu ser la fórmula d'aquest fenomen de la natura? No parlem d'un diamant en brut, sinó d'un de perfecte, un cristall. Està fet de carboni, tal com descobrí Lavoisier el 1772. Només un tipus d'element químic, només un tipus d'àtom. Però, com han d'estar ordenats aquests àtoms de carboni? Doncs ordenats segons la interposició de dues xarxes cristal·lines cúbiques. Un cop conegudes l'estructura i la composició d'aquest material, sembla senzill de fabricar. És cert això? Arribats a aquest punt, ens trobem amb una dificultat de grans proporcions.

Entrant de ple en la física de l'estat sòlid, el carboni admet dues fases cristal·lines, que són el diamant i el grafit (figura 1). Una tercera fase en discòrdia és la polimèrica, la qual dona lloc als compostos orgànics. Aquesta varietat de fases, que s'anomena *al·lotropia*, constitueix la base de tot el que ve a continuació. Si bé el diamant és l'al·lotrop més valuós del carboni, el grafit n'és la forma més comuna. Altra vegada desitgem el més difícil d'aconseguir, però molt més difícil! La recepta per sintetitzar diamant la trobem en els processos a alta pressió (desenes de milers d'atmosferes) i alta temperatura (milers de graus) duts a terme en el mantell terrestre. Només cal reproduir, o bé aproximar-se, a aquestes condicions tan extremes per fer créixer diamant. El fet

que el 90 % de la producció actual de diamant sigui de naturalesa sintètica ha confirmat que és una fita difícil d'aconseguir, però possible.

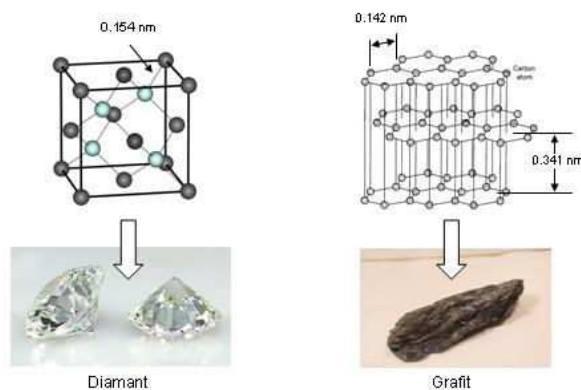


Figura 1: Estructures cristal·lines del diamant i del grafit, juntament amb imatges dels materials que formen

Tot i que consumim molt de grafit, bé com a llapis ja des de l'escola, bé com a elèctrode en reaccions electroquímiques, no ens parem a valorar-lo gaire. La seva aparença negra i tova és antagònica a la del diamant, que a més de bonic és fort i versàtil: serveix d'eina de tall, de recobriment abrasiu, de dispositiu òptic, d'anell de compromís i de molt més. De la mateixa manera que els alquimistes pretenien transformar plom en or, ara voldríem ser optimistes i esbrinar una fórmula de pas de grafit a diamant. Malauradament, la termodinàmica no juga en favor nostre. El grafit és l'al·lotrop més estable del carboni a condicions ambientals, i per convertir-lo en diamant cal superar una barrera energètica molt gran.

L'any 1971 Aisenberg i Chabot van produir un agregat de carboni en capa prima a partir del bombardeig d'un càtode de grafit amb un feix de ions molt energètics. Sense tractar-se de diamant, el dipòsit presentava unes propietats elèctriques i mecàniques similars. Després de molta feina al laboratori es comprovà que, en determinats experiments, aquest material es comportava com si fos diamant, però estructuralment no s'hi assemblava gens. No presentava cap traça de la perfecció cristal·lina exhibida ni pel diamant ni pel grafit. En comptes d'això, s'observava una distribució desordenada de carbonis: és

***Carles Corbella Roca** (Barcelona, 1978) és doctor en Ciències Físiques per la Universitat de Barcelona (UB) i actualment treballa com a tècnic de recerca I3P en l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC. (ccorbella@icmab.es).

el carboni amorf tipus diamant.

Carboni amorf

La figura 2 presenta l'esquema d'una xarxa amorfa de carbonis. L'alt grau de desordre mostrat sembla contradir un principi bàsic de la química orgànica. Sabem que els àtoms de carboni estan units uns amb altres per forts enllaços covalents, els quals només es poden orientar en configuració lineal sp^1 (180° , cadenes polimèriques), triangular sp^2 (120° , grafit) i tetraèdrica sp^3 ($109,5^\circ$, diamant)¹. Si cap altra orientació és permesa, com s'ha arribat a aquest desgavell? La resposta la trobem en el fet que res prohibeix que convisin, dins el mateix material, enllaços C-C de naturalesa diferent. A més, un gran nombre d'investigacions han suggerit que la proporció entre enllaços grafitics sp^2 i diamantins sp^3 determina les propietats bàsiques del sòlid resultant. Així, un predomini de sp^3 és propi d'un carboni diamantí, mentre que un de grafitic mostra majoria de sp^2 . Ja hem trobat un ordre dins el caos.

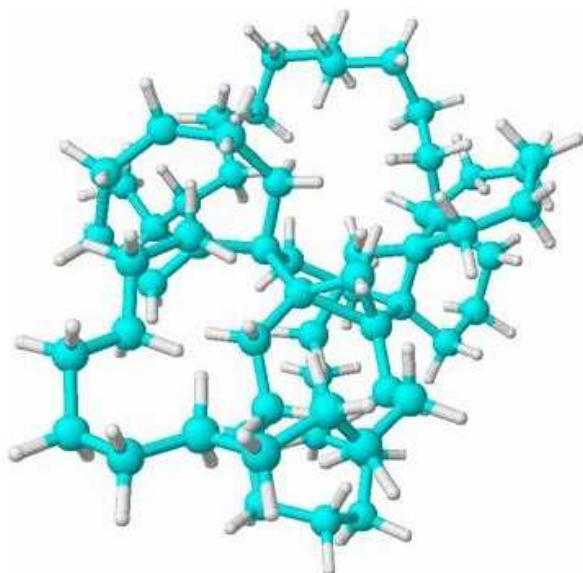


Figura 2: Esquema molecular d'una xarxa de carboni amorf

Els diagrames de fases ens proporcionen, donada la concentració relativa de components, l'estat d'un aliatge o compost. Assumint que cada variant cristal·lina del carboni aporta un tipus d'enllaç C-C, i que el contingut d'hidrogen també hi té un paper fonamental, s'ha arribat a construir un diagrama de fases ternari que recull tota la casuística del carboni amorf (figura 3). Tres dècades des del seu descobriment han estat suficients per desenvolupar un bon nombre de tècniques amb les quals

¹ Les lletres s i p fan referència als orbitals atòmics involucrats, i el superíndex indica els electrons compartits en els orbitals moleculars.

es pot obtenir aquest material i conferir-li propietats físiques i químiques "a la mida".

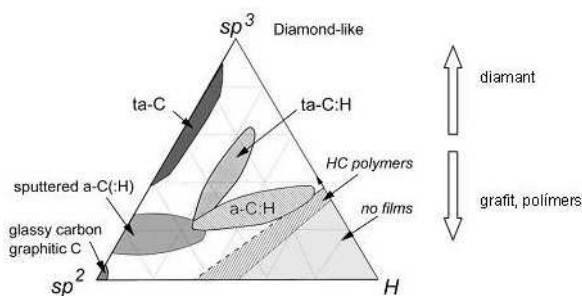


Figura 3: Diagrama de fases ternari del carboni amorf hidrogenerat (Robertson, 2002)

Un mètode estàndard per a la síntesi de carboni amorf és la polvorització catòdica, la qual consisteix a erosionar un càtode de grafit pel bombardeig de ions procedents d'un gas ionitzat o *plasma*. El material després del càtode es condensa llavors sobre un substrat i dona lloc al creixement d'una capa. Una altra tècnica molt popular és el dipòsit químic en fase vapor a partir d'un plasma d'hidrocarburs, precursors que aporten els carbonis i els hidrògens que generen la capa.

Els paràmetres tecnològics de preparació del carboni amorf no poden distar més dels propis del diamant. Com que la variant amorfa només es pot assolir en situacions allunyades de l'equilibri, cal realitzar el creixement a baixa pressió i a temperatura ambient, de manera que els àtoms de carboni impactin energèticament sobre el substrat i no cristal·litzin en grafit. Aquestes condicions restringeixen l'existència del material en capa prima. No obstant això, tenim la gran oportunitat de fabricar un material dur "tipus diamant" a baixes temperatures, el qual s'anomena *carboni tipus diamant* o DLC (Diamond-Like Carbon).

Caracterització

Parlem de la qualitat del producte. Per poder valorar si el material és competitiu i està a l'altura de les necessitats del mercat cal dur a terme una sèrie de mesures i assaigs. En el decurs del temps s'han ideat diverses tècniques de caracterització que s'han anat desenvolupant i millorant d'acord amb les prestacions tecnològiques disponibles, procurant maximitzar la fiabilitat i precisió dels resultats. A continuació es comenten algunes de les tècniques més interessants.

En el cas del DLC, una característica indispensable és la duresa. Aquesta propietat s'avalua normalment mitjançant la indentació sobre la capa d'una punta nanomètrica de diamant. La duresa s'estima aleshores a partir de la relació entre la càrrega aplicada i la profun-

ditat de penetració del diamant (figura 4). Per tant, com menor és l'empremta després d'aplicar forces iguals, major la duresa. Una bona adhesió al substrat és un altre requeriment important per als recobriments protectors. La prova d'adhesió consisteix a pressionar la superfície de la mostra amb una bola de diamant i mesurar la càrrega crítica que provoca el desprendiment de la capa.

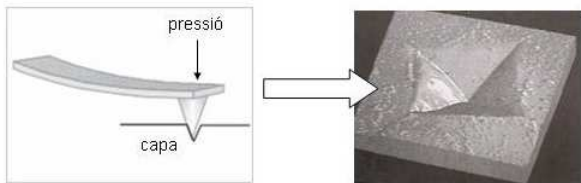


Figura 4: Nanoindentació d'una capa i empremta resultant. La seva profunditat és una mesura de la duresa de la capa

Una variable que afecta molt l'adhesió és l'esforç mecànic o estrès de la capa, el qual és un estat de tensió originat pels gradients de temperatura, les tensions internes i les externes al material. No és evident que la capa s'acomodi d'una manera perfecta al substrat. De vegades, la capa tendeix a ocupar més o menys superfície que la disponible. Moltes capes salten del substrat a causa d'un estrès elevat i, per desgràcia, el DLC presenta un gran estrès a causa de les tensions residuals exercides per la seva estructura. Es coneixen algunes solucions per reduir l'estrès, com ara incorporar metalls a la xarxa (tungstè, titani) o bé estructurar la mostra en multicapes. Cal preveure, però, que tals mètodes actuen en detriment de la duresa ja que confereixen plasticitat a l'estructura.

El coeficient de fricció i el ritme de desgast són propietats tribològiques, *i.e.* mostren el comportament del material quan està en contacte amb un altre que es mou. La fricció és baixa quan una superfície llisca fàcilment sobre la mostra. Per trobar el coeficient de fricció s'empren tribòmetres, amb els quals s'obté una lectura directa de la relació entre la força de fricció i la càrrega aplicada per una bola de diamant. Suposant que també hi hagi una abrasió en aquest procés, es pot calcular el ritme de desgast tenint en compte el volum erosionat, el camí total recorregut per la bola, i la força aplicada.

Una altra propietat funcional interessant del DLC és la mullabilitat. Un material és més hidrofòbic com menys interacció té amb l'aigua, i per a la majoria d'aplicacions convé que la capa protectora es mulli com menys millor. La prova de mullabilitat més comuna consisteix a dipositar una gota d'un líquid sobre la capa i mesurar-ne l'angle de contacte (figura 5). Si la gota fa bola vol dir que mulla poc, al contrari que si s'escampa per la superfície. Altres proves de caracterització de superfície són la resistència a l'oxidació i l'avaluació de la corrosió

electroquímica, que donen informació sobre la rapidesa amb què es degrada el material.

Per esbrinar les propietats constitutives (estructura, morfologia, composició) de les capes de DLC, és necessari emprar tècniques més sofisticades. La microscòpia electrònica de transmissió s'utilitza per estudiar, per exemple, les ordenacions en multicapes. Les microscòpies electrònica d'escombratge i de forces atòmiques permeten fer estudis acurats de la topografia superficial. Les espectroscòpies Raman i d'infraroig proporcionen dades relatives als tipus d'enllaç químic i a la composició. La difracció de raigs X és una tècnica molt fina per avaluar els paràmetres de xarxa dels cristalls i estudiar la texturació de la capa. La tendència actual en la recerca de materials durs és trobar nexes entre microestructura i propietats mecàniques i tribològiques.

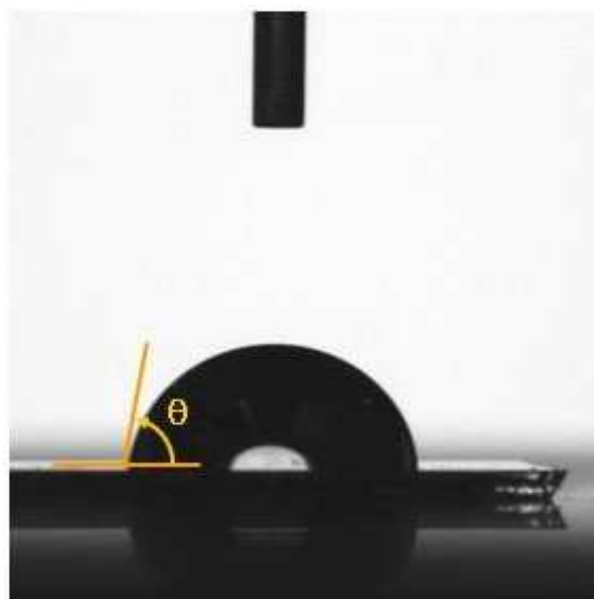


Figura 5: Angle de contacte, θ , de la gota d'aigua sobre una capa de titani-DLC. Com que és proper a 90° , aquest material presenta poca mullabilitat

Aplicacions

Per acabar, cal fer-se la idea de quina repercussió ha tingut el DLC en la indústria. Ens quedem curts si pensem només en les utilitats que té el diamant. Un dels requisits per fer créixer DLC és el de mantenir el substrat a baixes temperatures, punt que suposa un clar avantatge de cara a la manipulació de materials sensibles a la temperatura, com ara teixits i plàstics. Això obre un ventall de possibilitats immenses, i només per començar!

Les eines i la maquinària de tallers i fàbriques, com ara les broques, són una de les primeres sortides que es pensa per al DLC, en competició amb els compostos ceràmics (TiN, TiC). La indústria d'automòbils és

el mercat que més ràpid ha vist créixer les aplicacions del DLC: caixes de canvis, pistons i sistemes d'injecció a alta pressió en són alguns exemples. Gràcies al seu baix coeficient de fricció, és molt emprat en components de lliscament i rodament sense lubricants. El primer objectiu en les aplicacions d'automoció foren els cotxes de carreres, on es persegueix optimitzar la potència del vehicle reduint la fricció entre components del motor. Algunes fulles d'afaitar estan recobertes per una capa de DLC de 150 nm de gruix, i constitueixen una de les aplicacions del DLC més esteses del mercat (figura 6).

El DLC és altament hidrofòbic, qualitat necessària per recobrir components i dispositius que han d'estar permanentment en contacte amb fluids. Per tant, aquest material suposa un revestiment adequat per a les parets internes de tubs i canonades. El domini de tècniques de dipòsit d'implantació iònica per immersió en plasmes ha suposat un gran progrés en el recobriments d'objectes amb forma complexa.



Figura 6: Algunes de les aplicacions més usades del carboni amorf tipus diamant

Les noves generacions de dispositius d'emmagatzematge òptic d'informació (CD, DVD) se serveixen de capes de DLC per protegir-ne la superfície, gràcies al seu baix ritme de desgast i a l'alta transparència al làser de gravació. Altres aplicacions com a capa resistent a la ratllada les trobem en ulleres de sol i en finestres lectores de codis de barres. D'altra banda, el recobriments de discos durs d'ordinador és una aplicació molt important de les capes de DLC ultraprimes (~ 1 nm).

L'últim grup d'aplicacions del DLC el trobem en el camp de la medicina. El funcionament correcte dels

materials biocompatibles queda demostrat quan es restableixen totes les funcions biològiques i mecàniques després de la seva implantació en el cos humà. El recobriments d'implants per tal que presentin un desgast reduït i una bona adaptació al medi biològic són els principals reptes per aconseguir. Fins avui s'han utilitzat amb èxit implants ortopèdics amb DLC, com per exemple articulacions en genolls i espatlles, però s'han detectat casos en què aquests han estat rebutjats per l'organisme amfirió després d'un ús perllongat. En la recerca actual s'hi busquen solucions mitjançant el dopatge i l'estructuració nanomètrica de les capes i també es promouen mètodes més acurats de caracterització i prova dels dipòsits.

Conclusions

El carboni tipus diamant és un compost amorf que presenta propietats mecàniques i tribològiques excel·lents, les quals el fan atractiu com a recobriments dur, de baixa fricció i resistent al desgast. No es forma espontàniament a la natura, però s'ha desenvolupat un gran nombre de tècniques per al seu creixement en capa prima sobre molts tipus de substrats. El seu paper estel·lar com a substitut del diamant en la indústria està justificat pel baix cost de producció i la versatilitat en aplicacions com a capa protectora. De fet, podem pensar en el DLC cada cop que ens afaitem, en el moment de guardar arxius en l'ordinador i quan gaudim d'una carrera de Fórmula 1.

Bibliografia

- AISENBERG S. I CHABOT R., Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon, *Journal of Applied Physics*, **42**, 2953–2958 (1971).
- CORBELLA C., PASCUAL E., GÓMEZ M.A., POLO M.C., GARCÍA-CÉSPEDES J., ANDÚJAR J.L. I BERTRAN E., Characterization of diamond-like carbon thin films produced by pulsed-DC low pressure plasma monitored by a Langmuir probe in time-resolved mode, *Diamond and Related Materials*, **14**, 1062–1066 (2005).
- OHRING M., *The materials science of thin films*, Academic Press, (San Diego, 2002).
- ROBERTSON J., Diamond-like amorphous carbon, *Material Science and Engineering Reports*, **37**, 129–281 (2002).
- SILVA S.R.P. (ED.), *Properties of Amorphous Carbon*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers (London, 2003).