

Síntesis y caracterización de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales

Synthesis and Characterization of Glycine Sodium Nitrate (GSN) Nano-Monocrystals with Optical non Linear Properties

JAVIER HERNÁNDEZ-PAREDES

Magíster en Ciencia de Materiales y actualmente estudiante de Doctorado en Ciencia de Materiales en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua, México.

SANTOS JESÚS CASTILLO

Doctor en Física con especialidad en síntesis y caracterización de materiales vítreos. Investigador en el Departamento de Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.

semiconductores@difus.uson.mx

HILDA ESPERANZA ESPARZA-PONCE

Doctora en Ciencia de Materiales. Técnico académico en el laboratorio de recubrimientos del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua, México.

hilda.esparza@cimav.edu.mx

ELIZABETH TÉLLEZ-FLORES

Estudiante de la carrera de Licenciatura en Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.

JOSÉ ALBERTO DUARTE-MOLLER

Doctor en Física de Materiales. Investigador Titular B del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Chihuahua, México. Investigador Nacional Nivel I del Sistema Nacional de Investigadores. Actualmente realizando estancia sabática en el Departamento de Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.

jaduarte@correo.fisica.uson.mx

Palabras clave: óptica no-lineal, segundo armónico, glicina-nitrato de sodio

Keywords: non-linear optics, second harmonic, glycine-sodium nitrate

RESUMEN

Cristales de glicina-nitrato de sodio (GSN) fueron sintetizados a partir de evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente. Tales cristales fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja

(IR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), difracción de rayos-X (DRX), análisis térmico (DTA-TGA) y microscopia electrónica de barrido (MEB). La espectroscopia UV-Vis muestra que

los materiales son transparentes en el rango de 500-1000 nm, indicando que son deseables para la generación de segundo armónico. Los resultados de difracción de rayos-X confirman que se cristalizan en el sistema monoclinico grupo espacial Cc con parámetros de red $a = 14,329 \text{ \AA}$, $b = 5,2662 \text{ \AA}$, $c = 9,1129 \text{ \AA}$, con ángulo $\beta = 119,10^\circ$. El análisis térmico muestra que los cristales son estables por debajo de los $190 \text{ }^\circ\text{C}$, lo cual es de suma importancia para aplicaciones tecnológicas futuras.

ABSTRACT

Glycine sodium nitrate (GSN) crystals were synthesized by evaporation of aqueous solutions at room temperature. The crystals were characterized by the IR,UV-Vis, XRD, thermal analysis and SEM. The UV-Vis shows that they are transparent in the range of 500-1000 nm indicating the materials are desirable for second harmonic generation. The XRD results confirm that the materials have an monoclinic structure and a spatial group Cc with lattice parameters of $a = 14,329 \text{ \AA}$, $b = 5,2662 \text{ \AA}$, $c = 9,1129 \text{ \AA}$ and $\beta = 119,10^\circ$. Finally, the thermal analysis shows that crystals are stables under the $190 \text{ }^\circ\text{C}$, which is very important for future applications.

* * *

1. Introducción

Actualmente, los cristales semiorgánicos a base de aminoácidos son estudiados por diversos grupos de investigación para buscar su posible aplicación en el campo de la óptica no-lineal (ONL). Utilizando materiales que presentan características ONL pueden fabricarse diversos dispositivos, tales como: mezcladores de frecuencia que pueden actuar como nuevas fuentes de luz o como esquemas de amplificación [1], moduladores de luz para controlar la fase o amplitud de luz y memorias ópticas [2]. Es por esto que una gran cantidad de materiales orgánicos e inorgánicos se siguen estudiando, para buscar su aplicación práctica en la construcción de dispositivos ópticos y/o electro-ópticos [3].

Son de gran interés aquellos cristales con propiedades ONL que actúen en las regiones del espectro electromagnético ultravioleta y visible. Entre estos pueden mencionarse los materiales orgánicos a base de aminoácidos mezclados con compuestos inorgánicos, los cuales son buenos candidatos y prometen ser materiales que presenten características óptimamente no lineales [4]. Entre los mejores materiales orgánicos se encuentran la L-arginina [5] y L-histidina [6]. Una amplia gama de materiales or-

gánicos muestran una respuesta óptica no lineal en principio buena, debido a que sus moléculas poseen como característica general, nubes electrónicas fácilmente polarizables, lo cual es requisito indispensable para el proceso [7].

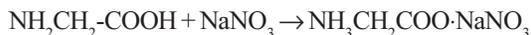
El material Glicina-Nitrato de Sodio (GSN) [8] exhibió el doble de eficiencia para generar segundos armónicos en comparación con el ya conocido y comercial dihidrógeno fosfato de Potasio (KDP); sin embargo, no se ha evaluado aún su estabilidad térmica. En este trabajo se presenta la metodología para la obtención de nano-monocristales de este GSN y su caracterización estructural, óptica y térmica.

2. Materiales y métodos

2.1 Preparación de las soluciones

Los reactivos utilizados para la síntesis de cristales GSN fueron glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) JT-Baker con una pureza de 98,8%, $\text{PM} = 75,07$ y nitrato de sodio (NaNO_3) JT-Baker con una pureza de 99,99% y un $\text{PM} = 84,99$. Se preparó una solución con 0,53 g de glicina y 0,46 g de NaNO_3 en 100 mL de agua, la cual se atomiza para depositar la solución sobre un sustrato de vidrio.

El probable mecanismo de reacción en las soluciones GSN es el siguiente:



2.2 Caracterización

Para la realización del análisis por espectroscopia infrarroja (IR) se utilizó un espectrómetro infrarrojo marca NICOLET, modelo MAGNO IR-750 series II con transformada de Fourier. Las muestras utilizadas se prepararon haciendo una molienda en un mortero de ágata e introduciendo los polvos en una matriz de Bromuro de Potasio. El espectro fue tomado en un rango de longitud de onda de 400-4000 cm^{-1} .

Para detectar la absorción de luz debida a la estructura electrónica del material se realizó la caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible de los cristales; el equipo utilizado fue un espectrómetro marca Perkin Elmer UV-VIS Lambda 10.

La estructura cristalina de las muestras de GSN se determinó en un difractor de rayos-X marca Philips modelo X-PERT, con radiación monocromática incidente correspondiente a la transición Cu K_α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). El paso de barrido angular fue de $0,02^\circ/\text{min}$ y un valor 2θ de $10-60^\circ$. Con la finalidad de obtener la información estructural precisa de los cristales obtenidos se realizó difracción de rayos-X en un difractor de monocristal con detector de área Bruker Smart Apex, con Tubo de Rayos X de Molibdeno, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, sistema de baja temperatura Kryoflex y Colimador monocapa, de 0,5 mm.

Para determinar la estabilidad térmica se colocaron 8,86 mg de muestra molida en un STD 2960 Simultaneous DTA-TGA, marca TA Instruments, en un crisol de alúmina α como referencia, una atmósfera de 50cm^3 de aire y una rampa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $700^\circ\text{C}/\text{min}$. Por último, se observó la morfología de los cristales con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5800LV, bajo condiciones de voltaje de aceleración

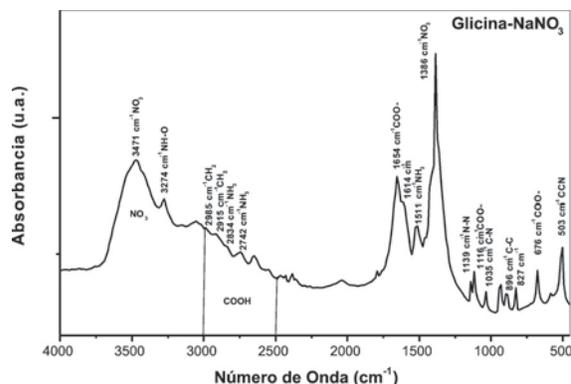
de 15 KV y una corriente de $40 \mu\text{A}$. Previamente los cristales y los substratos se recubrieron con una película de oro como material conductor en un equipo de recubrimiento marca Denton Vacuum modelo Desk II, con una corriente de 30mA por un periodo de 30 segundos.

3. Resultados y discusión

La gráfica 1 muestra el espectro IR de los cristales GSN. La pérdida del protón del ácido carboxílico (COOH) convirtiéndose en un ion carboxilato (COO-) es un proceso que se presenta en la solución y es importante para la adición del nitrato de sodio a la molécula de glicina. Éste se comprueba con una intensa señal a 1.654 cm^{-1} , y débiles señales en 676 y 584 cm^{-1} . La fuerte señal en 1.386 cm^{-1} es asociada al ión NO_3^- . Asimismo, se aprecia una débil señal en 827 cm^{-1} y la forma del borde en 3.471 cm^{-1} .

Los grupos C-C se observan claramente en los 896 y 931 cm^{-1} , en la misma región aparece el enlace N-N a 1.139cm^{-1} . También se observa el radical C-N en 503 cm^{-1} . En esta región las longitudes de onda más cortas se atribuyen a procesos vibratorios de la molécula y las de mayor longitud de onda (C-C 896 cm^{-1}) a procesos de rotación.

Por último, también se aprecian picos a partir de los 2.742 a los 3.274 cm^{-1} , que se asignan a grupos NH_3 y CH_2 .

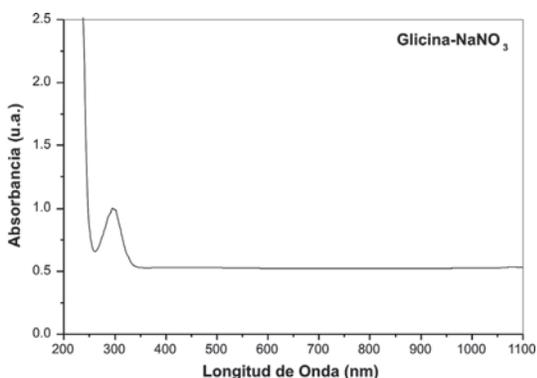


Gráfica 1. Espectro infrarrojo de los cristales GSN.

La técnica UV-Vis es utilizada en el estudio de compuestos a base de aminoácidos dentro de la rama de la óptica no lineal, ya que una propiedad muy importante de cristales para aplicaciones en fotónica es que presente una amplia ventana de transparencia [9].

En la gráfica 2 se muestran los valores de absorción a distintas longitudes de onda. Se tiene poca absorción en un rango de 1.100 a 350 nm; en esta región la absorción se muestra prácticamente como una recta. Esta amplia banda de transparencia es conveniente, para que los cristales puedan ser utilizados en aplicaciones de óptica no-lineal.

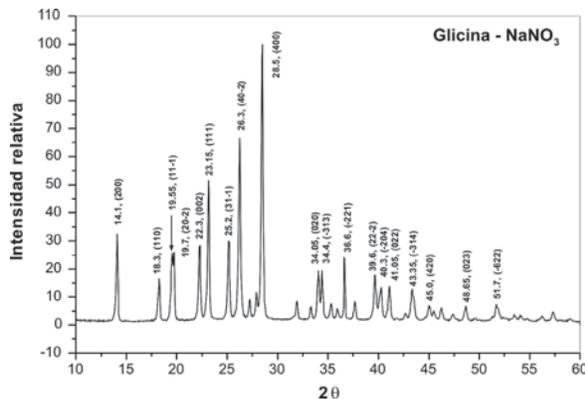
A partir de 350 nm se presenta una absorción con un máximo en 295 nm, que es atribuida a una transición electrónica del radical NO_3 . Este pico desciende hasta los 261 nm, donde se presenta otra pendiente que se hace máximo en los 190 nm, aproximadamente atribuida a la transición electrónica del grupo carboxilo. Ésta es una absorción ya reportada por Narayan Bhat N. y Dharmaprakash S.M. en 2002 para el sistema GSN.



Gráfica 2. Espectro ultravioleta-visible de cristales GSN.

El patrón de difracción para los cristales GSN se muestra en la gráfica 3. Se observa la alta cristalinidad de los materiales sintetizados; además se confirma un reacomodo cristalino distinto al de los precursores, durante el crecimiento de los cristales, ya que no se aprecian reflexiones de planos correspondientes a las fases de los precursores. En el esquema se detectan los picos característicos que pertenecen a los planos (hkl) de la fase reportada

por Krishnakumar que es un sistema monoclinico, grupo espacial Cc. Los parámetros de red teóricos son $a = 14,329 \text{ \AA}$, $b = 5,2662 \text{ \AA}$ y $c = 9,1129 \text{ \AA}$ con un ángulo $\beta = 119.10^\circ$.



Gráfica 3. Patrón de difracción de rayos x de cristales GSN.

La figura 1 muestra la estructura del sistema GSN, obtenida mediante difracción de monocristal. Los resultados arrojados son que es un sistema monoclinico con parámetros de red $a = 14,32 \text{ \AA}$, $b = 5,258 \text{ \AA}$, $c = 9,113 \text{ \AA}$, $\beta = 119,09^\circ$ en un grupo espacial Cc, usando una longitud de onda de Mo $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$.

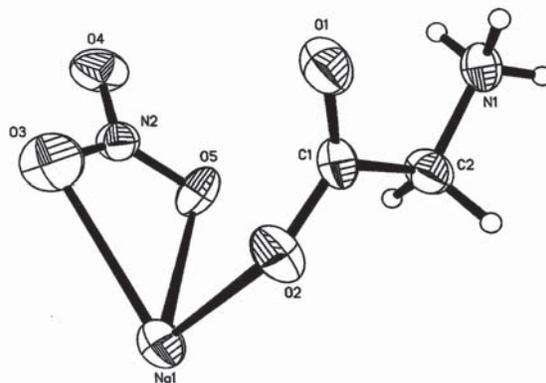
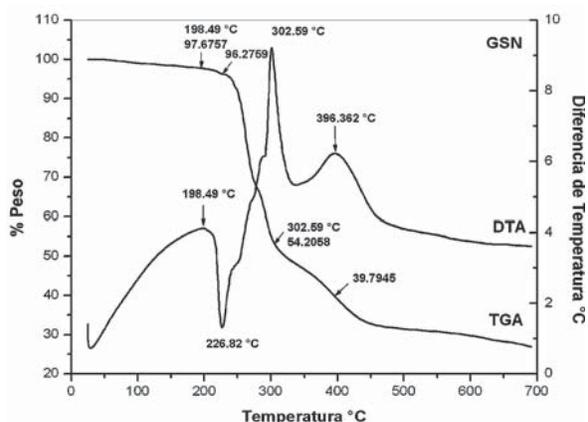


Figura 1. Estructura atómica de la molécula GSN obtenida mediante difracción de monocristal.

Las curvas TGA-DTA tomadas para la muestra de GSN se muestran en la gráfica 4. Observando la curva DTA se encuentra que la muestra es estable hasta los $198,49^\circ\text{C}$. Inmediatamente a partir de este punto se presenta una reacción endotérmica

irreversible que se extiende hasta su valor más alto en 226,31°C. En este punto el material empieza a ablandarse hasta cambiar de fase; este último valor de temperatura corresponde al punto de fusión de la muestra. Se registró una reacción exotérmica a los 301,23°C.

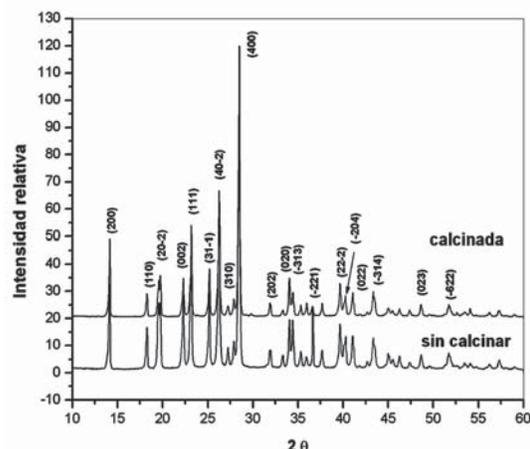
El análisis termogravimétrico muestra que a la temperatura máxima de estabilidad de 198,49°C la muestra ha perdido sólo un 2,3% en peso, que se puede asociar a humedad contenida en el cristal. Después de la temperatura de fusión se presenta una pérdida considerable de peso del 42%, correspondiente al pico exotérmico observable en el DTA; probablemente se deba a combustión de materia orgánica presente en la molécula del cristal.



Gráfica 4. Análisis DTA-TGA de cristales GSN.

Considerando los datos mostrados en la gráfica 4 se realizó un estudio de la estabilidad térmica, calcinando la muestra a 190°C por un periodo de una hora, para determinar si la estructura cristalina presenta un cambio de la red cristalina.

La gráfica 5 muestra el patrón de difracción para los cristales calcinados de GSN. El difractograma no muestra un cambio considerable con respecto a la muestra no calcinada en la posición de los picos correspondientes a las reflexiones de los planos (*h k l*) de la fase monoclinica grupo espacial Cc. Asimismo, el ensanchamiento del pico es muy ligero.



Gráfica 5. Patrón de difracción de rayos x de cristales antes y después de calcinados.

En la figura 2 se observa un cristal con un tamaño aproximado de 3*0,5*0,5 mm³, el cual tiene vértices y ángulos definidos. Se observan las caras planas con ligeras imperfecciones en la parte superior izquierda, derivado de desprender el cristal de otro al cual se encontraba adherido. Asimismo, se observan impurezas en torno a este defecto, atribuidas a productos del desprendimiento de otros cristales, las cuales se aprecian en el contorno del cristal. Se observan además, manchas blanquecinas que posiblemente correspondan a precipitados de sales de NaNO₃ y glicina que no consiguieron una cristalización favorable.

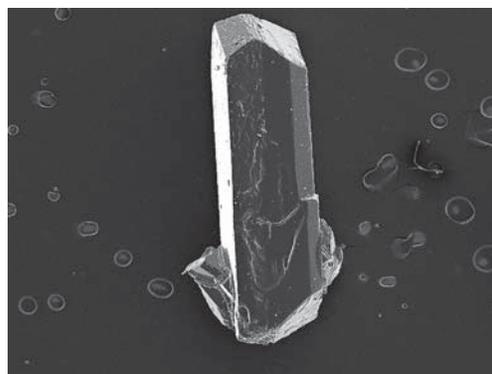


Figura 2. Cristal de tamaño 3 X 0,5 X 0,5 mm³.

La figura 3 muestra un nano-monocristal de un tamaño de 200 nm aproximadamente, el cual cristalizó sobre el sustrato previamente atomizado con la

solución. Se observa además que tiene una forma geométrica bien definida. En este caso en particular, la densidad de cristales de dimensiones nanométricas fue superior al 80%, lo cual hace que la solución preparada sea la adecuada para este fin.

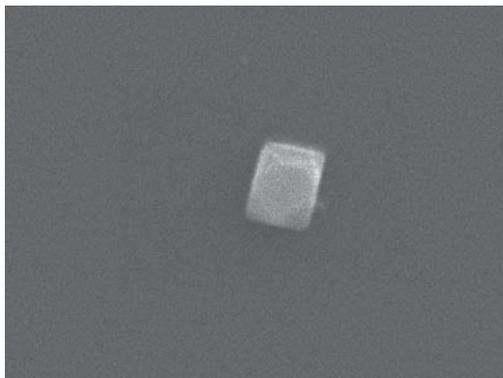


Figura 3. Nano-monocristal de 200 nm (apx.).

4. Conclusiones

El método de crecimiento de cristales por la técnica de evaporación a temperatura ambiente generó cristales de GSN con una combinación estable aminoácido-compuesto iónico. La técnica puede ser empleada para la síntesis de nano-monocristales, depositando la solución a una baja concentración

sobre un sustrato de vidrio; los resultantes fueron observados por microscopía electrónica de barrido. Por otra parte, la formación de cristales de dimensiones mayores se obtuvieron simplemente por el proceso de evaporación a temperatura ambiente en el recipiente donde fue preparada la solución.

El análisis IR confirmó que los grupos radicales pertenecientes a los precursores están presentes en la molécula, y además la presencia de un grupo donador y uno receptor; es decir, la molécula presenta dos iones. Se encontró que los materiales presentan poca absorción en el rango de 500 a 1.100 nm, lo cual los hace excelentes candidatos a presentar el fenómeno de generación de segundo armónico.

Los estudios de estabilidad térmica muestran una temperatura máxima de exposición por 1 hora de 190°C para los cristales de GSN, para la cual los cristales presentan estabilidad térmica y conservan su estructura cristalina; esto es comprobado con el estudio por difracción de rayos X, en el que se detecta que la estructura cristalina permanece aún después del calcinado. Esto último es de suma importancia dado que el factor temperatura de operación es definitivo para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos o en alguna otra de tipo industrial.

Referencias bibliográficas

- [1] Tanusri P., Tanusree K., Bocelli G. and Rigi L. (2003). *Synthesis, Growth, and Characterization of L-arginine Acetate crystal: A potential NLO Material*, *Crystal Growth & Design*, 3 núm. 1: pp. 13-16.
- [2] Prasad, P.N.; Williams, D.J. (1991). *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymers*; Wiley: New York
- [3] Singh, O.P., Y.P. Singh, Namvar Singh, N.B. Singh (2001). *Growth of Vanillin Crystals for Second Harmonic Generation (SHG) Applications in the Near-IR Wavelength Region*. *Journal of Crystal Growth* 225, pp. 470-473.
- [4] Narayan Bhat N. and Dharmaprakash S.M. (2002). *New Nonlinear Optical Material: Glycine Sodium Nitrate*, *Journal of Crystal Growth*, 235, pp. 511-516.
- [5] Tanusri P. and Tanusree K. (2002). *Single Crystal Growth and Characterization of the Nonlinear Optical Crystal L-Arginine Hydrofluoride*. *Journal of Crystal Growth*, 234, pp. 267-271.
- [6] Reena Ittyachan, P.Sagayaraj (2003). *Growth and Characterization of a New Nonlinear Optical L-Histidine Diphosphate Single Crystal*, *Journal of Crystal Growth*, 249, pp. 553-556.
- [7] Bailey, R. T. F. R Cruickshank, P Pavloides, D. Pugh y J. N. Sherwood 1991 *Organic Materials for Non-Linear Optics: Inter-Relationships between Molecular Properties, Crystal Structure and Optical Properties*, *J. Phys D: Appl. Phys.* 24. pp. 135-145.
- [8] Ishwar S., Bhat, P. MohanRao, A.P. Bhat, Sharada G. Prabhu, 2001. *Growth and Characterization of a New Promising NLO Mixed Borate Crystal*, *Journal of Crystal Growth* 233, pp. 208-210.
- [9] Krishnakumar, R.V., M. Subha Nandhini, S. Natarajan, K. Sivakumar and Babu Varghese, 2001, *Glycine Sodium Nitrate*, *Acta Crystallographic Section C* ISSN, 0108-2701, pp. 1149-1150.