

## Estudio de polvos y recubrimientos de SiO<sub>2</sub> con introducción de Ag preparados mediante el proceso Sol-Gel

M.G. Garnica-Romo  
 Facultad de Ingeniería Mecánica, UMSNH  
 SantiagoTapia 403 col. Centro Morelia, Mich. México

J. M. Yáñez-Limón, J. González-Hernández  
 CINVESTAV Unidad Querétaro, Santiago de Querétaro, Qro. México

R. Zamorano-Ulloa, D. Ramírez-Rosales, S. Tirado-Guerra  
 Departamento de Física Avanzada ESFM del IPN  
 (Recibido: 14 de diciembre de 2006; Aceptado: 8 de febrero de 2007)

Se prepararon recubrimientos sobre vidrio corning y polvos de SiO<sub>2</sub> con incorporación de Ag mediante el proceso Sol-gel. Las soluciones de partida para la obtención del SiO<sub>2</sub> se realizaron mezclando tetra-etil-ortosilicato, agua destilada y etanol en cuatro diferentes razones molares agua/tetra-etil-ortosilicato (3.3, 5.0, 7.5, y 11.7) en las cuales se incorporaron diferentes concentraciones de Ag vía nitratos para obtener los siguientes razones molares de Ag/SiO<sub>2</sub> en el producto final (0.025, 0.05 y 0.10). Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos en el intervalo de 100 a 800°C. Los resultados experimentales muestran que durante los tratamientos térmicos se formaron diferentes especies de plata, tales como Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ag<sup>0</sup> y agregados metálicos. La caracterización del sistema se llevo a cabo por difracción de rayos-X, espectroscopia de emisión y resonancia paramagnética electrónica. Las especies de plata encontradas dependen de la estructura de la matriz de SiO<sub>2</sub> y del tratamiento térmico; así las muestras preparadas a partir de la solución cuya razón agua/tetra-etil-ortosilicato fue de 3.3 y 5.0, dieron lugar a una estructura de SiO<sub>2</sub> en la cual se favoreció la formación de partículas de Ag a bajas temperaturas. Las muestras preparadas con razones molares de agua/tetra-etil-ortosilicato de 7.5 y 11.7 dieron lugar a una estructura de la matriz de SiO<sub>2</sub>, en la cual se observaron sitios de plata atómica, especies moleculares de Ag y un proceso de cristalización del SiO<sub>2</sub> en su fase  $\alpha$ -cristobalita a baja temperatura.

*Palabras clave:* Recubrimientos; Polvos de SiO<sub>2</sub>; Especies moleculares de Ag; Resonancia paramagnética electrónica;  $\alpha$ -cristobalita

Coatings on glass corning and SiO<sub>2</sub> powders were prepared with incorporation of Ag particles using the sol-gel method. The starting solutions to obtain SiO<sub>2</sub> were prepared mixing tetra-ethyl-orthosilicate (TEOS), water and ethanol. Samples with four different H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratios (3.3, 5, 7.5 and 11.7, respectively) and with several nominal Ag concentrations incorporated by nitrates were prepared to obtain the following molar ratios of Ag/SiO<sub>2</sub> in the final product (0.025, 0.05 and 0.10). The samples were thermally treated in the range of 100 to 800°C. The experimental results shown that different species from silver were formed during the thermal treatment; such as Ag<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ag<sup>0</sup> and metallic aggregates. The characterization of the system was carried out by means of X-ray diffraction, emission spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR). Each specific type of silver species observed was dependent of the SiO<sub>2</sub> matrix structure and on the thermal treatment; in that sense the samples prepared from precursor solutions with a H<sub>2</sub>O/TEOS ratios of 3.3 and 5.0 they give place to a structure of SiO<sub>2</sub> matrix in which the formation of Ag particles at lower temperatures was promoted. Samples prepared from solutions with H<sub>2</sub>O/TEOS ratios of 7.5 and 11.7 give place to a SiO<sub>2</sub> structure matrix in which was observed the formation of atomic and molecular species of Ag, and a process of crystallization of the SiO<sub>2</sub> in its  $\alpha$ -cristobalite phase at low temperature.

*Keywords:* Coatings; SiO<sub>2</sub> powders; Molecular species of Ag; Electron paramagnetic resonance;  $\alpha$ -cristobalite

### 1. Introducción

En los últimos años ha sido de creciente interés la incorporación de partículas metálicas en vidrios. Parte de este interés es debido a las propiedades ópticas no lineales, así como dispersión de luz visible causada por partículas coloidales [1]. En el caso de la incorporación de Ag, dentro de matrices transparentes a la luz visible, tales como el SiO<sub>2</sub> da lugar a la obtención de diferentes especies y agregados de Ag, cuyas propiedades permiten diversos tipos de aplicaciones como son: recubrimientos fotocromáticos y fotosensibles [2,3], coloración en vidrios

decorativos producida por absorción de luz debida a iones aislados o por la dispersión de la radiación debida a partículas coloidales. Controlando la forma, el tamaño y concentración de las partículas coloidales, se puede variar el color del material, así Stookey et al. [4] reportan que en vidrios de NaF con la introducción de partículas coloidales de Ag se obtienen vidrios de color amarillo, naranja, rojo, violeta, azul y verde.

El método sol-gel es una técnica muy versátil con la cual se pueden obtener vidrios en forma de recubrimientos y en volumen, a partir de una solución apropiada, en la cual es

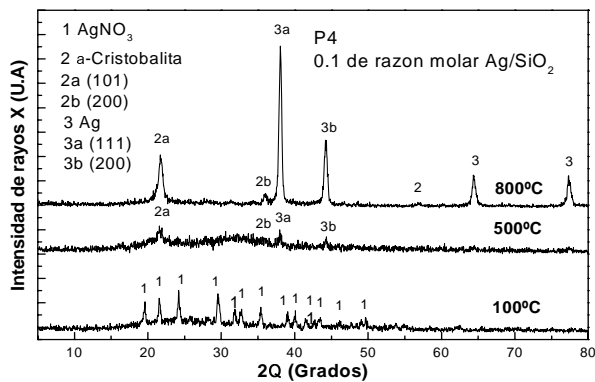


Figura 1. Evolución de los Patrones de difracción de rayos-x en muestras con composición P4 en función de la temperatura de tratamiento térmico.

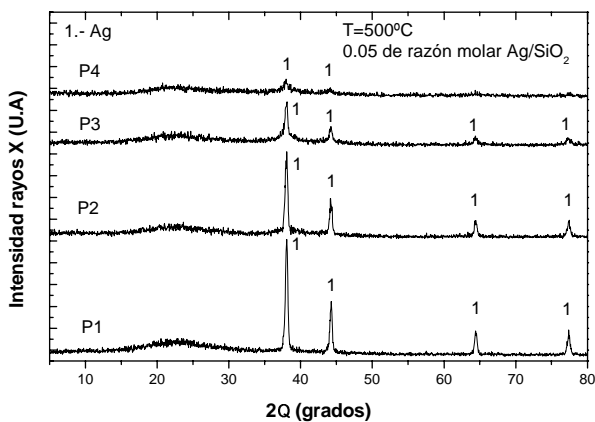


Figura 2. Efecto de las diferentes composiciones P1, P2, P3 y P4, en la evolución de los Patrones de difracción de rayos-x en muestras con 0.05 de razón molar Ag/SiO<sub>2</sub> tratadas a 500°C.

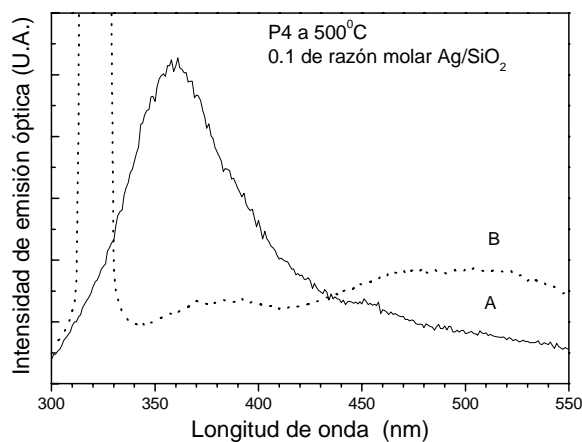


Figura 3. Emisión de una película delgada sobre vidrio coming. Muestra preparada con P4 y 0.1 de razón molar Ag/SiO<sub>2</sub> tratada a 500°C. Espectro de emisión A excitando con 225 nm, espectro de emisión B excitando con 320 nm

posible incorporar de manera relativamente fácil diversos tipos de átomos, moléculas y pequeñas partículas [5].

Para producir vidrio base sílice, usando el proceso sol-gel, la solución precursora se obtiene mezclando el precursor orgánico-metálico de silicio, agua y etanol. Los precursores orgánico-metálicos frecuentemente utilizados son: el tetraetyl-ortosilicato (TEOS), tetrametilortosilicato (TMOS) o metiltrietoxido de silicio (MTES). Los metales pueden ser incorporados, como producto final, usando sales solubles conteniendo los metales de interés, por ejemplo, AgNO<sub>3</sub> [5-8] u otras sales metálicas [9-11]. Usando este proceso la concentración del metal puede ser fácilmente controlada y un ordenamiento estructural de la matriz de SiO<sub>2</sub> puede ser favorecido por la reacción de hidrólisis/condensación de la solución de partida. En trabajos previos se ha demostrado que las muestras preparadas con soluciones que contienen diferentes razones H<sub>2</sub>O/TEOS presentan diferentes estructuras, debido a un grado diferente de polimerización de los anillos de SiO<sub>2</sub> durante el proceso de hidrólisis y condensación [12-15].

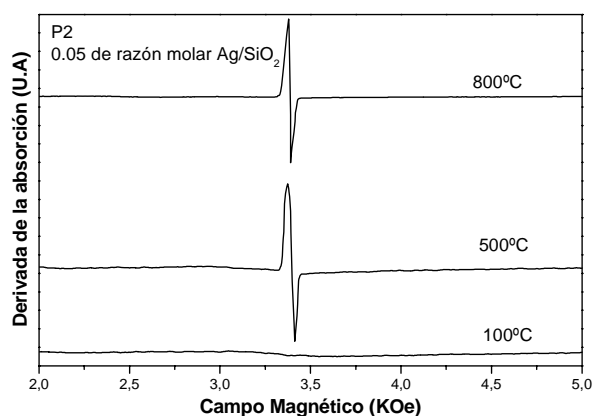
Para caracterizar los estados químicos de los metales en diferentes tipos de vidrios algunos autores han realizado mediciones de resonancia paramagnética electrónica (RPE) [16-19]. Sin embargo, estos estudios se refieren a vidrios obtenidos por fundido, donde el dopante se diluye a altas temperaturas en la matriz vítrea. Existen pocos reportes relacionados con la caracterización por RPE de vidrios de SiO<sub>2</sub> obtenidos por el proceso sol-gel con incorporación de Ag.

El presente trabajo tiene dos principales objetivos: i) analizar la evolución de la estructura de los vidrios de SiO<sub>2</sub> en función del tratamiento térmico y de la concentración de Ag introducida. ii) caracterizar mediante RPE las especies de Ag formadas durante los tratamientos térmicos de las muestras obtenidas.

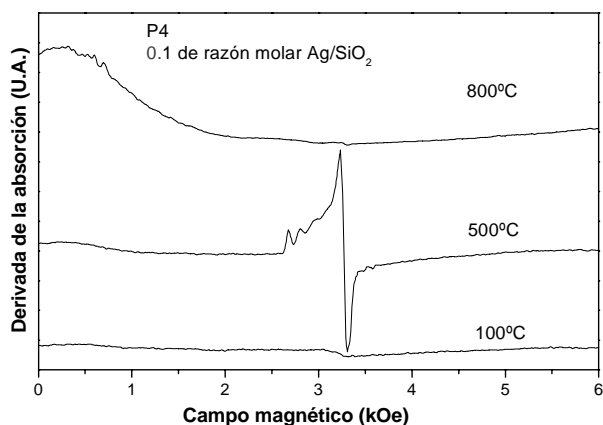
Por otra parte y como parte de la motivación del estudio de este tipo de materiales, cabe mencionar que estos vidrios son materiales viables para una variedad de aplicaciones, tales como: ópticas, decorativas, e incluso como bactericidas por la formación de nanopartículas metálicas y alta porosidad de la matriz de SiO<sub>2</sub> [2].

## 2. Desarrollo experimental

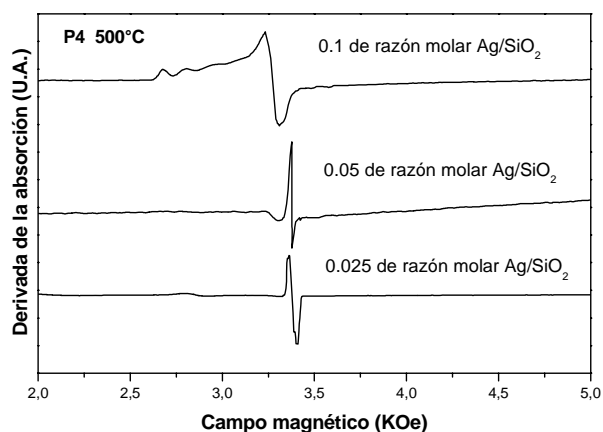
Se prepararon muestras en forma de películas y polvos con diferentes concentraciones de plata usando el método tradicional de sol-gel [5]. Las soluciones de partida usadas para preparar las muestras consistieron de una mezcla de TEOS, agua destilada y etanol, con las siguientes razones molares de H<sub>2</sub>O/TEOS: 3.3M, 5.0M, 7.5M y 11.7M, denominadas P1, P2, P3 y P4, respectivamente. Para preparar las soluciones, el TEOS y el etanol se mezclan en un recipiente bajo agitación magnética durante 15 min. Por separado, en un vaso de precipitado se disuelve en agua destilada el nitrato de plata, las concentraciones molares de nitrato de plata utilizadas en la serie de muestras estudiadas se presentan en la tabla I, posteriormente se



**Figura 4.** Espectro de RPE obtenido a temperatura ambiente, en muestras preparadas a partir de soluciones con composición P2 y con 0.05 de razón molar  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ . Temperaturas de tratamiento a 100, 500 y 800°C.



**Figura 5.** Espectro de RPE obtenido a 77 K en muestras preparadas a partir de soluciones con composición P4 con 0.1 de razón molar  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ . Temperaturas de tratamiento a 100, 500 y 800°C.



**Figura 6.** Efecto de la concentración de Ag, en los espectros de RPE obtenidos a temperatura ambiente en muestras preparadas a partir de soluciones con composición P4 y tratadas térmicamente a 500°C.

adiciona a la solución Etanol-TEOS para formar las soluciones precursoras. Las concentraciones molares de

$\text{AgNO}_3$  en las soluciones de partida, se ajustaron para obtener una razón molar estimada de Ag en el producto final ( $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ ) de 0.025, 0.05 y 0.1 para cada razón molar de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ .

Para catalizar las reacciones de hidrólisis y condensación, el ácido nítrico fue adicionado en pequeñas cantidades que no representó una modificación significativa en nuestro sistema final. Se obtuvieron un total de 12 muestras, de la combinación de las 4 razones molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  (P1, P2, P3 y P4) con cada una de las razones molares de  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ , como se muestra en la tabla I. En la tabla II se resumen, las cantidades en ml de los diferentes componentes adicionados en las soluciones de partida.

Estas soluciones tardan en gelar 30 días a temperatura ambiente. Sin embargo en este estudio los recubrimientos se obtuvieron 2 hrs después de su preparación y a las 3 hrs la solución se sometió a un proceso de secado a 100°C durante 3.5 hrs, posteriormente los polvos fueron tratados térmicamente a 300, 500, 600 y 800 °C durante 1 hr.

En el estudio y caracterización de los materiales se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro Rigaku D/Max-2100, usando la radiación  $\text{CuK}_\alpha$  operando a 30kV y 16 mA. Los espectros de excitación emisión se llevaron a cabo en un fluorímetro Fluoromax 1 SPEX y los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) en la banda X, se realizaron en un espectrómetro JEOL JES-3RX, con un campo magnético de modulación a 100 Khz. Las mediciones fueron realizadas en polvos a temperatura ambiente y a 77 °K con el propósito de obtener mayor detalle en la estructura de los espectros RPE.

### 3. Resultados experimentales

En la figura 1 se muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos-X en polvos de  $\text{SiO}_2$  preparados con una razón molar P4 y 0.1 de la razón molar  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  tratados a 100, 500 y 800 °C. Como se observa, a 100°C las líneas de difracción etiquetadas con el número 1 corresponden al  $\text{AgNO}_3$ , adicionado como fuente de Ag en la solución de partida, también se observa un pico ancho centrado alrededor de 25° sobre el eje 2θ, correspondiente al  $\text{SiO}_2$  amorfo. A 500°C, el nitrato de plata se descompone, permitiendo que el nitrógeno se desprenda en forma de óxido de nitrógeno, dejando la plata dentro de la matriz de  $\text{SiO}_2$  [1,13]. Por esta razón, las líneas de difracción de rayos-X asociadas con los nitratos no aparecen en muestras tratadas a temperaturas de 500 °C o mayores. En lugar de esto, aparecen otras líneas de difracción débiles (etiquetadas con los números 2 y 3). Esas líneas fueron identificadas, respectivamente, como  $\text{SiO}_2$  cristalino (en su fase α-cristobalita) y con aglomerados de plata metálica inmersos en la matriz  $\text{SiO}_2$ , formados durante los tratamientos térmicos. A 800 °C se incrementó la intensidad de las líneas de difracción, tanto

**Tabla 1.** Concentración molar de AgNO<sub>3</sub> para las distintas razones H<sub>2</sub>O/TEOS, ajustando a las razones molares de Ag/SiO<sub>2</sub> en el producto final.

Muestra	Concentración molar de AgNO <sub>3</sub> para obtener:		
	0.025 de razón molar Ag/SiO <sub>2</sub>	0.05 de razón molar Ag/SiO <sub>2</sub>	0.1 de razón molar Ag/SiO <sub>2</sub>
<b>P1</b>	1.1794 X10 <sup>-4</sup>	2.6547 X 10 <sup>-4</sup>	7.0797 X 10 <sup>-4</sup>
<b>P2</b>	1.1280 X10 <sup>-4</sup>	2.5393 X 10 <sup>-4</sup>	6.7713 X 10 <sup>-4</sup>
<b>P3</b>	1.0422 X10 <sup>-4</sup>	2.3449 X 10 <sup>-4</sup>	6.2526 X 10 <sup>-4</sup>
<b>P4</b>	9.2970 X10 <sup>-5</sup>	2.0912 X 10 <sup>-4</sup>	5.5499 X 10 <sup>-4</sup>

de la plata como de la  $\alpha$ -cristobalita, y la línea ancha asociada al SiO<sub>2</sub> amorfo desapareció. Esto último indica que prácticamente todo el SiO<sub>2</sub> amorfo se ha transformado en  $\alpha$ -cristobalita.

El tamaño de los cristales obtenidos a través de los patrones de difracción de rayos-X, utilizando la fórmula de Debye Scherrer, considerando el ancho total a la mitad del pico principal de difracción (FWHM) fue de 20.3 nm para la Ag y 13.4 nm para la cristobalita.

Resultados similares se obtuvieron para muestras P4 con 0.05 de la razón molar Ag/SiO<sub>2</sub>, así como para muestras preparadas usando la relación molar P3 con las mismas concentraciones de Ag y tratadas bajo las mismas condiciones. En cambio para las muestras P4 con la menor razón molar Ag/SiO<sub>2</sub> (0.025) no se observó la fase  $\alpha$ -cristobalita en el rango de temperatura estudiado.

En la figura 2 se muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos-X para muestras P1, P2, P3 y P4 con 0.05 de la razón molar Ag/SiO<sub>2</sub> y tratadas térmicamente a 500 °C. En todos los casos, se observó el pico de difracción principal de la plata, y a su vez también se manifiesta claramente un efecto pronunciado de la razón molar H<sub>2</sub>O/TEOS, ya que la intensidad de las líneas de difracción disminuye con el aumento de la relación H<sub>2</sub>O/TEOS. Así las muestras con las relaciones P3 y P4, presentan líneas de difracción más anchas y débiles (por lo menos 10 veces más pequeñas en intensidad que las correspondientes a la composición P1). Esto indica que para esta temperatura, las muestras con razones molares P3 y P4 dan lugar a la formación de agregados de Ag, cuyo tamaño y ordenamiento cristalino es menor al obtenido con las relaciones P1 y P2.

El tamaño del cristal obtenido a través de los patrones de difracción fue de 21 y 19.4 nm para P1 y P2 respectivamente, mientras que para P3 y P4, se obtuvieron valores de 14.3 y 9.3 nm respectivamente.

Es importante puntualizar que en las muestras preparadas con las razones molares P1 y P2, la formación de la fase cristobalita no se observó después de que las muestras fueron tratadas a 500 y 800 °C, aun con la razón molar (Ag/SiO<sub>2</sub>) de 0.1. A diferencia de la muestra P4 con la

razón molar Ag/SiO<sub>2</sub> de 0.1, en la cual la cristalización del SiO<sub>2</sub> aparece desde los 500°C.

De la evolución de los patrones de difracción presentados anteriormente donde, en el primer conjunto se varía la temperatura de tratamiento, y en el segundo grupo se varía la razón molar H<sub>2</sub>O/TEOS para una temperatura representativa de procesamiento manteniendo la concentración fija de Ag, se hace evidente una marcada diferencia en cuanto al tipo de red amorfa del SiO<sub>2</sub> obtenida a partir de las diferentes razones molares P1, P2, P3, y P4, así como un grado de interacción diferente de la Ag con la correspondiente red de SiO<sub>2</sub>.

El hecho de obtener cristales mayores de Ag en muestras preparadas con composiciones P1 y P2, indica que la movilidad de la plata atómica es mayor en estas muestras que en aquellas preparadas con las composiciones P3 y P4 en las cuales a diferencia de las muestras P1 y P2, la nucleación y crecimiento de las partículas de Ag promueven la cristalización del SiO<sub>2</sub> a su fase cristobalita. En la Fig. 3 se muestran espectros de emisión típicos de recubrimientos sobre sustratos de vidrio corning, preparados con la solución con composición P4 con 0.1 de la razón molar Ag/SiO<sub>2</sub> y tratados a 500°C. Las curvas A y B se obtuvieron utilizando bandas de excitación en la región ultravioleta centradas en 225 y 320 nm respectivamente. La curva A muestra una banda asimétrica y ancha centrada alrededor de 370 nm. De acuerdo con la información de la literatura, cuando se excitan vidrios que contienen plata con una banda en torno de 220 nm se obtiene una banda de emisión en torno de 330-370 nm y se atribuye a transiciones entre los niveles 4d<sup>10</sup> a 4d<sup>9</sup>s<sup>1</sup> de iones de Ag<sup>+</sup> diluidos en la matriz de SiO<sub>2</sub> [7,20,21]. La curva B muestra dos bandas anchas centradas en 390 y 500 nm, la primera se asocia con pares del tipo Ag<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup>[18,22] y la emisión en torno de 500nm se relaciona con transiciones electrónicas en agregados atómicos pequeños de Ag de la forma (Ag<sub>3</sub><sup>2+</sup> o Ag<sub>n</sub><sup>+</sup>), sin embargo los niveles electrónicos involucrados en estas transiciones aun no han sido identificados claramente [7,20,21].

La figura 4 muestra la señal de RPE para muestras preparadas con relaciones molares P2 y 0.05 de la razón molar Ag/SiO<sub>2</sub>, tratada térmicamente a 100, 500 y 800 °C.

Las muestras P1 exhibieron resultados similares. En esta figura 4, se muestra el espectro RPE en el intervalo de 2 a 5.0 KOe. No se observó señal de RPE en la muestra tratada a 100°C en dicho intervalo, lo cual indica que no se han formado defectos, tipo radical libre en la matriz de SiO<sub>2</sub> y los nitratos de Ag aun no han sufrido transformaciones que den lugar a centros paramagnéticos. El espectro de RPE de las muestras tratadas a 500 y 800°C, muestra líneas de resonancia estrechas y con factor g de 1.9877. De acuerdo con información previa de la literatura con 0.1 de la razón molar Ag/SiO<sub>2</sub> tratadas a 100, 500 y 800 °C. Para las muestras [8], el origen de la línea observada a estas temperaturas se atribuye a las partículas de plata de tamaño nanométrico que se forman durante el tratamiento térmico, con un número impar de electrones. La distribución de tamaños de estas partículas de Ag, así como las interacciones dipolares entre ellas da lugar al ensanchamiento de las líneas observadas y oculta la interacción hiperfina que en principio deben presentar los átomos de Ag diluidos en la matriz. La asignación del origen de estas resonancias se ve reforzada con los correspondientes patrones de difracción de estas muestras en la fig. 2, donde se aprecia la formación de partículas nanométricas de Ag.

La figura 5 muestra los espectros de RPE obtenidos a 77 °K para las muestras en polvo con la composición P4 tratadas a 100 °C existió una débil resonancia de absorción alrededor de 3.24 KOe. A esta temperatura la mayor parte de la plata se encontró formando nitratos en los cuales no se espera una señal paramagnética, sin embargo las reacciones químicas de hidrólisis y condensación, así como efectos del agente catalizador pueden dar lugar a defectos dentro de la red de SiO<sub>2</sub> y transformaciones de los nitratos, que dan lugar a la pequeña señal no resonante, observada a esta temperatura.

Dentro de la literatura se han reportado resultados similares en vidrios por fundido de silicato, borato y fosfato en los cuales la plata se introduce vía sulfatos, cloruros y óxidos [18,19,23]. En todos estos casos los centros paramagnéticos de la plata requieren ser activados con fotones de alta energía (Radiación gama o rayos-x), y después de estos tratamientos se observan líneas de resonancia asociadas con Ag<sup>0</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> y algunos otros aglomerados de Ag.

La muestra tratada a 500 °C (después de que los nitratos han sido descompuestos en torno de 450°C), produjo una señal de RPE más intensa y con mayor estructura, consistente de una línea ancha centrada alrededor de 3.27 KOe y otras líneas de resonancia localizadas a ambos lados de la línea de absorción principal en torno de 2.70, 2.84, 3.47 y 3.57 KOe respectivamente.

Los espectros de EPR obtenidos en nuestro sistema de estudio se pueden interpretar con base en la información recopilada dentro de la literatura en la cual se estudia el comportamiento paramagnético de la plata en vidrios por fundido, vidrios sol-gel y sistemas mesoporosos.[8,18,19,20,23-25].

La plata consta de una mezcla natural de isótopos <sup>107</sup>Ag y <sup>109</sup>Ag con una abundancia en torno de 52 y 48% respectivamente. Las especies de Ag que pueden presentar paramagnetismo son: Ag<sup>0</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>, agregados con espín desapareado y partículas nanométricas de Ag con un número impar de electrones. Por otra parte, la Ag presenta un espín nuclear 1/2 que interactúa con el espín electrónico 1/2 de la Ag<sup>0</sup> (4d<sup>10</sup>s<sup>1</sup>), la cual en presencia de un campo magnético externo se esperan dos líneas de transición con energías,  $h\nu = g\beta B \pm A_0/2$ , donde g es el factor espectroscópico,  $\beta$  es el magnetón de Bohr y A<sub>0</sub> es la constante de interacción hiperfina.

Con la información previa se puede interpretar el espectro a 500°C de la siguiente manera: la línea de resonancia en torno de 3.27 KOe está asociada con agregados de dimensiones nanométricas de Ag con un número impar de electrones: las líneas en torno de 2.70 y 3.57 KOe están asociadas con isótopos <sup>109</sup>Ag<sup>0</sup>, en tanto que las líneas en torno de 2.84 y 3.47 KOe están asociadas con isótopos <sup>107</sup>Ag<sup>0</sup> [8,18,19].

Por otra parte la asimetría y ensanchamiento de las líneas se ven afectadas por la posible simetría no cúbica entorno a las especies de Ag, así como las contribuciones de especies moleculares del tipo Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> las cuales se espera que estén formadas por isótopos <sup>107</sup>Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>109</sup>Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> y especies combinadas del tipo (<sup>107</sup>Ag<sup>109</sup>Ag)<sup>+</sup> [18,19,23].

La evidencia de especies moleculares y agregados de Ag a 500 °C, así como la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de Ag se ve reforzada por la evolución de los patrones de difracción de rayos-x a temperaturas mayores, en los cuales se aprecia el crecimiento de los cristales a expensas de la difusión de estas especies de Ag que se encuentran disueltas en la matriz de SiO<sub>2</sub>.

El espectro de RPE para la muestra tratada a 800 °C, otra vez mostró una débil resonancia a 3.24 KOe. Parte de esta señal débil podría provenir de las partículas nanométricas de plata formadas a esta temperatura de tratamiento. Adicionalmente también se observa una línea de absorción en bajo campo magnético. Esto podría deberse a la formación de agregados con espín mayores a 1/2 interactuando con el campo cristalino. En este caso, los espines presentan una línea muy ancha, mostrando una conducta tipo ferro-magnética. En muestras con menores concentraciones de plata se obtienen resultados similares, pero con una menor intensidad en la línea.

En la figura 6 se aprecia el espectro de RPE medido a temperatura ambiente en muestras preparadas con soluciones de composición P4 con 0.025, 0.05 y 0.1 de la razón molar estimada de Ag/SiO<sub>2</sub>, tratadas a 500 °C. El espectro de la muestra con 0.025 presenta una pequeña señal ancha en torno de 2.84 KOe y una línea de resonancia centrada en 3.38 KOe.

A su vez la muestra con 0.05 no presenta la señal ancha alrededor de 2.84, sin embargo a diferencia del primer caso muestra hombros cercanos a la línea de resonancia centrada en torno de 3.38 KOe. Finalmente la muestra con 0.1 de la razón molar estimada de Ag/SiO<sub>2</sub> presenta un espectro con mayor estructura, la línea central de

**Tabla 2.-** Porcentaje en volumen de TEOS, etanol y agua para la preparación de las muestras estudiadas.

Muestras	H <sub>2</sub> O/TEOS relación molar	TEOS (ml)	Etanol (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)	HNO <sub>3</sub> (ml)
P1	3.3	43.0	44.0	11.7	1.3
P2	5.0	41.3	42.3	15.2	1.2
P3	7.5	38.0	39.0	21.9	1.1
P4	11.7	33.8	35.0	30.2	1.0

resonancia se encuentra desplazada respecto de las dos concentraciones anteriores, centrada en torno de 3.27 KOe, también se observan líneas satélites centradas en 2.70, 2.84, 3.47 y 3.57 KOe respectivamente, ya interpretadas anteriormente.

#### 4. Discusión de resultados

Los resultados presentados en el sistema estudiado muestran comportamientos muy diferentes dependiendo de la relación molar H<sub>2</sub>O/TEOS. Tanto en el comportamiento de la matriz obtenida de SiO<sub>2</sub> como la evolución de la plata con el tratamiento térmico tienen una fuerte dependencia con las diferentes relaciones molares H<sub>2</sub>O/TEOS utilizadas para la obtención de las muestras (P1= 3.3, P2 =5.0, P3=7.5 y P4=11.7).

Así las figuras 1 y 2 muestran la dependencia de la evolución estructural del sistema, por una parte la muestra P4 presenta un desarrollo menor en el tamaño y concentración de las partículas nanométricas de Ag formadas a 500°C, respecto a las muestras P1 y P2. Sin embargo a 800°C la muestra P4 da lugar a la formación de partículas nanométricas de Ag con un tamaño estimado en torno de 20.3 nm. La formación de estas partículas promueve la cristalización del SiO<sub>2</sub> amorfo a su fase  $\alpha$ -cristobalita, lo cual no se observa en el caso de las muestras P1 y P2.

El proceso de cristalización del SiO<sub>2</sub>, indica que el tipo de red obtenido con P3 y P4 da lugar a una estructura local más cercana a la cristobalita que la obtenida con las composiciones P1 y P2. El efecto del tratamiento térmico y las interacciones con la red de SiO<sub>2</sub> por parte de los átomos de Ag que se difunden durante la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de Ag dan como resultado la obtención SiO<sub>2</sub> cristalino a temperaturas menores que las esperadas en un proceso normal. Así este proceso de cristalización del SiO<sub>2</sub> se lleva a cabo en muestras con una razón molar H<sub>2</sub>O/TEOS alta y con la presencia de Ag.

El mecanismo del crecimiento de las nanopartículas de Ag inicia con la descomposición de los nitratos disueltos en la red de SiO<sub>2</sub>, lo cual ocurre a temperaturas superiores a los 300°C. Entre 500 y 800°C se observa un proceso de evolución de las diferentes especies de Ag, las cuales se pueden inferir analizando conjuntamente los datos de

rayos-x, emisión óptica y RPE. En los cuales se observa nuevamente la fuerte dependencia con la relación molar H<sub>2</sub>O/TEOS utilizada en la preparación de las muestras.

Reportes previos muestran que la relación molar H<sub>2</sub>O/TEOS afecta la estructura del SiO<sub>2</sub>, debido a que un aumento en la relación H<sub>2</sub>O/TEOS incrementa las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación [12,14,15,22,26]. Las muestras con menor contenido de agua tienden a formar cadenas más grandes de Si-O-Si y por lo tanto una estructura más abierta, mientras que aquellos con mayor contenido de agua forman una red tridimensional con una estructura más compacta. En este estudio se encuentra que las muestras con relación molar H<sub>2</sub>O/TEOS (P3 y P4, 7.5 y 11.7 respectivamente) muestran cristalización del SiO<sub>2</sub> a partir de 500 °C. El efecto de cristalización del SiO<sub>2</sub> se observa más pronunciado al aumentar la concentración de Ag, En cambio aquellas muestras con P1 y P2 (3.3 y 5.0 respectivamente) sólo muestran la formación de nanopartículas de Ag, pero no se presenta la cristalización del SiO<sub>2</sub>.

Para la interpretación de los resultados de RPE nos apoyamos en la información obtenida mediante difracción de rayos-x, emisión óptica y los estudios de RPE encontrados en la literatura en vidrios por fundido con incorporación de Ag. En estos sistemas se han identificado diversas especies de Ag, particularmente cuando los materiales se exponen a dosis altas de radiación energética (rayos-Y y rayos-x) [2,16-19,23-24]. La estructura de los espectros de RPE en general muestran varias líneas de resonancia en las cuales se tienen las contribuciones de las diferentes especies paramagnéticas como son átomos <sup>107</sup>Ag<sup>0</sup> y <sup>109</sup>Ag<sup>0</sup> diluidos en la matriz de SiO<sub>2</sub>, Ag<sup>2+</sup>, Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> y partículas nanométricas de Ag con un número impar de electrones.

Así en el conjunto de muestras estudiadas se observa que los espectros de RPE de las muestras P1 y P2 dan lugar a una sola línea de resonancia, la cual se asocia con partículas nanométricas de Ag metálica, las cuales se forman de manera más eficiente en estas muestras con el tratamiento térmico que en el caso de las muestras P3 y P4. En estas últimas el proceso de difusión de la Ag que da lugar a la nucleación y crecimiento de las partículas es menos eficiente debido a una mayor interacción de los átomos de Ag con la red de SiO<sub>2</sub>. Esta aseveración se ve

reforzada por los datos experimentales de emisión óptica en los cuales a 500°C se observan bandas de emisión asociadas con iones  $\text{Ag}^+$  (en torno de 370 nm), pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  (en torno a 390 nm), y pequeños agregados del tipo  $\text{Ag}_3^+$  (banda centrada en 500 nm.) [7, 20, 21].

Por otra parte en los espectros de RPE de la muestra P4 a 500°C se observan las contribuciones de los isótopos  $^{109}\text{Ag}^0$  y  $^{107}\text{Ag}^0$  diluidos en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , especies del tipo  $\text{Ag}_2^+$  y agregados nanométricos de Ag (línea centrada en torno de 3.27 KOe). Adicionalmente a 800°C las muestras P3 y P4 mostraron una banda de absorción muy ancha a campos bajos, la cual es muy probable que este asociada con agregados de Ag con espín mayor a 1/2 cuya interacción con el campo cristalino de los ligandos da lugar a esta absorción a campos bajos.

Por otra parte, la ausencia de resonancia paramagnética de las partículas de Ag a esta temperatura, puede deberse a un número par de electrones en su configuración y, en partículas de mayor tamaño en volumen los tiempos de relajación de la Ag son muy cortos lo cual impide observar la línea de resonancia aun a temperaturas de  $T=77\text{ K}$  [8].

## 5. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que el  $\text{SiO}_2$  en volumen, preparado por el proceso sol-gel, puede cristalizar en su fase cristobalita a temperaturas tan bajas como 500°C con la introducción de nitratos de Ag en la solución de partida.

La cristalización se logra cuando se cumplen dos condiciones:

- 1.- La relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  en la solución precursora debe ser mayor o igual a la composición P3=7.5
- 2.- La cantidad de plata introducida en la red de  $\text{SiO}_2$  debe ser mayor al 0.05 de la razón molar  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$

Con base en la información disponible en la literatura en estudios de RPE en vidrios por fundido, conjuntamente con los resultados de emisión óptica y rayos-x, se determinó que durante la evolución del tratamiento térmico en las muestras P3 y P4 se tiene la presencia de átomos  $\text{Ag}^0$  diluidos en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , así como especies del tipo  $\text{Ag}^+$ , pares ( $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ ),  $\text{Ag}_2^+$ , agregados del tipo  $\text{Ag}_3^+$  y partículas nanométricas de Ag con un número impar de electrones. En cambio en las muestras P1 y P2 sólo se observa la formación de nanopartículas de Ag.

Sin embargo un análisis más riguroso sobre la evolución de los espectros de RPE es necesario y será tema de trabajos futuros.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el financiamiento parcial. M.G. Garnica-Romo agradece a PROMEP por el soporte financiero y a la U. Michoacana de Sn. Nicolás de Hidalgo.

## Referencias

- [1] M. Nogami, in: L.C Klein (Ed) Sol-Gel optics: Processing and applications, (Kluwer Academic, Hingham, M.A., 1994). p. 329.
- [2] M. A. Villegas. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio **33**, 181 (1994).
- [3] C.R. Bamford, Color Generation and control in glasses, (Elsevier Science Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1977), p. 48.
- [4] S.D. Stookey, G.H. Beall and J.E. Pierson, J. Appl. Phys. **49**, 5114 (1978).
- [5] C.J. Brinker and G.W. Scherer. In Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing ( Academic Press, Inc. 1990).
- [6] E. Borsella, E. Cattaruzza, G. De Marchi, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni, J. of Non-Cryst. Solids **245**, 122 (1999).
- [7] M.A. García, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas and J.M. Fernández Navarro. J. Phys. D: Appl. Phys., **32**, 975 (1999).
- [8] Shaw-Kwen Ma. And Juh Tzeng Lue, Solid State Comm. **97**, 979 (1996).
- [9] J. M. Yañez-Limón, J. F. Pérez-Robles, J. González-Hernández, R. Zamorano-Ulloa, D. Ramírez-Rosales. Thin Solid Films **373**, 184 (2000).
- [10] J. M. Yañez-Limón, J. F. Pérez-Robles, J. González-Hernández, Y. V. Vorobiev, J. A. Romano, F. C. G. Gandra and E. C. Da Silva. J. of Sol-Gel Science and technology **18**, 207 (2000).
- [11] J. F. Pérez-Robles, F. J. García Rodríguez J. M. Yañez-Limón, F. J. Espinoza-Beltran, Y. V. Vorobiev and J. González-Hernández. J. of Physics and Chemistry of Solids **60**, 1729 (1999).
- [12] J. C. Phillips, Phys. Rev. B, **33**, 4443 (1986).
- [13] M.G. Garnica-Romo, J. González-Hernández, M. A. Hernández-Landaverde, Y. Vorobiev, F. Ruiz and J.R. Martínez. J. Mat. Research **16**, 2007 (2001)
- [14] R. Martínez-Mendoza, F. Ruiz, Y. V. Vorobiev, F. Pérez-Robles and J. González-Hernández, J. Chem. Phys., **109**, 7511 (1998).
- [15] L.C. Klein Ann. Rev. Mater. Sci. **15**, 227 (1985).
- [16] R. A. Zhitnikov and D.P. Peregud. Sov. Phys., Solid State **17** 1080 (1975).
- [17] Yu. N. Alenko, R. A. Zhitnikov, V. K. Krasikov and D. P. Peregud. Sov. Phys., Solid State **18**, 902 (1976).
- [18] N.I. Mel'nikov, D.P. Peregud and R.A. Zhitnikov. J. of Non Crystalline of Sol **16**, 195 (1974).
- [19] A.V. Dmtryuk, G.O. Karapetyan, and O.A. Yashcharchinskaya, Sov. Phys. Solid State **27**, 1066 (1998).
- [20] S.E. Paje, J. Llopis, M. A. Villegas and J. M. Fernández Navarro. Appl. Phys. A. **63**, 431 (1996).
- [21] S.E. Paje, J. Llopis, M. A. Villegas, M. A. García and J. M. Fernández Navarro, Appl. Phys. A. **67**, 429 (1998).
- [22] A. Meijerink, M.M.E. Van Heek and G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids, **54**, 901 (1993).
- [23] N.N. Vil'Chinskaya, A.V. Dmtryuk, E.G: Ignat'ev, G.T. Petrovskii and Savvina, Sov. Phys. Solid State **26**, 497 (1984).
- [24] G. Swarnabala and M.V. Rajusekharan, Inorg. Chem. **28**, 662 (1989).
- [25] J. Michalik, D. Brown, J.S. Yu, M. Danilczuk, J. Y. Kim and L. Kevan. Phys. Chem. Phys., **3**, 1705 (2001).
- [26] B. Riegel, I. Hartmann, N. Kiefer, J. Grob, and J. Fricke, J. Non-Cryst. Sol. **211**, 294 (1997).