

Josep Maria Gómez Fernández

Exploració de la síntesi de nanopartícules de tungstats dobles amb baixa temperatura de transició polimòrfica per la via solvotermal

Treball de fi de grau

Dirigit per la Dra. Maria Cinta Pujol Baiges

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2018

Índex de continguts:

1. Abstract	3
2. Objectiu	4
3. Introducció	4
4. Fonaments	6
4.1. Principis bàsics de la síntesi solvotermal.....	6
4.1.1. Interaccions entre microones i matèria	7
4.1.2. Transferència d'energia de les microones cap al solvent	8
4.2. Mètode de Pechini.....	9
4.3. Difracció de Raigs X de pols cristal·lina	10
4.3.1. Tècnica de difracció de raigs X	10
4.3.2. Mètode de Pawley	12
4.4. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM).....	13
4.5. Anàlisi tèrmic diferencial i termogravimetria	14
4.5.1. Anàlisi tèrmic diferencial (DTA).....	14
4.5.2. Termogravimetria (TG).....	14
4.6. Transicions polimòrfiques:.....	14
4.7. Fotoluminescència del Er ³⁺ i Yb ³⁺ en funció de la temperatura	15
4.8. Sensors de temperatura.....	17
5. Part experimental	19
5.1 Mètodes i materials.....	19
5.2. Reactius utilitzats.....	20
5.3. Síntesi de nanopartícules de CsYb(WO ₄) ₂ dopat i sense dopar.....	21
5.3.1. Síntesi pel mètode de Pechini	21
5.3.2. Síntesi pel mètode solvotermal.....	22
5.3.3. Taula de valors experimentals	23
5.4. Caracterització dels productes de síntesi.....	23
5.4.1. Anàlisi tèrmic diferencial i termogravimetria	23
5.4.2. Identificació de la fase cristal·lina per difracció de raigs X de pols cristal·lina	24
5.4.3. Refinament de paràmetres de cel·la del CsYb(WO ₄) ₂	24
5.4.4. Difracció de raigs X amb cambra d'alta temperatura	24
5.4.5. Distribució de la mida de partícula de les mostres	24
5.4.6. Fotoluminescència.....	24
6. Resultats i discussió	27
6.1. Paràmetres experimentals en els mètodes de síntesis.....	27
6.2. Identificació de la fase cristal·lina des productes obtinguts	27
6.2. Anàlisi tèrmic diferencial i termogravimetria:	30
6.3. Distribució de la mida de partícula:	31
6.4. Fotoluminescència.....	33
6.5. Estudi de la transició de fase cristal·lina.....	38
7. Conclusions	39
Conclusions:	40
8. Bibliografia	41

1. Abstract

The aim of this work is to explore synthesis by solvothermal method of CsYb(WO₄)₂ nanoparticles with low thermal transition phase and compare with Pechini's method (a sol-gel synthesis) which has been broadly studied in FiCMA-FiCNA laboratories in recent years. According to the previous literature, it is expected that this material presents a low temperature monoclinic crystalline phase. A TEM has been performed to determine the distribution of particle size and morphology in obtained products of synthesis. In addition X ray powder analysis and a Pawley refinement have been realized to confirm the obtained crystalline phase and to obtain structural information. In order to check the presence of temperature crystalline phase transitions, a DTA-TG analysis has been carried out. Additionally a spectroscopic characterization of Er³⁺ doped and undoped particles has been realized to explore the possible potential of this material as temperature sensor.

Resum:

L'objectiu d'aquest treball és explorar la síntesi de nanopartícules de CsYb(WO₄)₂ amb la fase de baixa temperatura mitjançant el mètode solvotermal i comparar els resultats obtinguts amb els que s'obtenen utilitzant el mètode de Pechini (Síntesi Sol-Gel) que ha sigut àmpliament estudiada en els laboratoris del grup FiCMA-FiCNA en els últims anys. D'acord amb la literatura prèvia s'espera tenir la fase cristal·lina de baixa temperatura que cristal·litza en el sistema monoclínic. La microscòpia electrònica de transmissió ha sigut realitzada per determinar la distribució de la mida de partícula i la morfologia en els productes de síntesi. També s'ha realitzat l'anàlisi per difracció de pols per raigs X i un refinament utilitzant el mètode de Pawley per confirmar la fase cristal·lina obtinguda i així obtenir informació estructural. Per comprovar la presència de transicions de fase s'ha realitzat un anàlisi tèrmic diferencial i una termogravimetria. De manera addicional s'ha realitzat l'anàlisi espectroscòpic de les nanopartícules dopades amb Er³⁺ i sense dopar, per explorar el possible potencial d'aquest material com a sensor de temperatura per a futures aplicacions en el camp de la fòtonica.

2. Objectiu

El propòsit d'aquest treball és saber si es poden sintetitzar nanopartícules de $\text{CsYb(WO}_4)_2$ que cristal·litzin amb la fase de baixa temperatura mitjançant la síntesi solvotermal assistida per microones i pel mètode de Pechini. A més a més, mitjançant aquest estudi es pretén aprofundir en la relació entre el mètode de síntesi i la fase cristal·lina obtinguda en compostos que presenten polimorfisme amb la temperatura.

3. Introducció

Les nanopartícules tenen dimensions inferiors a 100 nm en alguna de les seves direccions. Aquestes nanopartícules tenen una gran quantitat d'àtoms en superfície en relació als interns quan es compara amb el material volumètric. Aquest és un dels motius que fa que les nanopartícules puguin presentar unes propietats físico-químiques úniques que depenen, a més de la seva composició química, també de la seva mida.

En els últims anys els tungstats dobles $\text{MLn}^{3+}(\text{WO}_4)_2$ (M^{+1} = ió, metall alcalí; Ln^{3+} = ió de lantànid) han atret molta atenció degut a la seva bona estabilitat química i la gran capacitat per acomodar ions lantànids en la seva estructura. Totes aquestes característiques fan dels tungstats dobles uns materials amb interessants aplicacions luminescents.^[1]

Recentment s'ha posat un interès creixent en desenvolupar nous mètodes de síntesi de tungstats dobles a escala tant micro com nanomètrica des de que aquests materials en pols esdevinguessin bons candidats per pantalles de visualització (*visual displays*), dispositius d'il·luminació d'estat sòlid (*solid-state lighting*) o sensors de temperatura.

El tungstat doble de cesi i iterbi $\text{CsYb(WO}_4)_2$, ha estat estudiat amb anterioritat per V.K.Trunov i V.K.Rybakov i descrit com a un compost amb dues transicions polimòrfiques amb la temperatura, la primera de les quals és a 753 K, una temperatura baixa si es compara amb altres tungstats dobles del tipus $\text{M}^{1+}\text{Ln}^{3+}(\text{WO}_4)_2$.^[2,3] Aquesta transició polimòrfica a baixa temperatura és el punt de partida que ens encoratja a sintetitzar nanopartícules de $\text{CsYb(WO}_4)_2$ per tal d'estudiar, a més a més de la seva síntesi, com varia l'espectroscòpia amb la temperatura i si aquesta es veu afectada per aquesta transició de fase cristal·lina. El fet d'estudiar l'espectroscòpia, donarà una idea de la possible aplicació en sensors de temperatura^[4] així com per els ja anomenats dispositius d'il·luminació.

Els mètodes de síntesi de nanopartícules que seran objecte d'estudi en aquest treball són el solvotermal i el Pechini. El mètode de Pechini es basa en l'obtenció d'una reïna polimèrica on els cations estan uniformement distribuïts, escalfant la reïna a 573 K la xarxa polimèrica es trenca, finalment amb la calcinació completa de la reïna polimèrica s'obtenen les nanopartícules.^[5] La simplicitat d'aquest mètode i l'experiència acumulada pel grup de recerca FiCMA-FiCNA en la síntesi de nanopartícules de

tungstats dobles han sigut claus per escollir aquest mètode com a alternatiu a l'estudi del mètode solvotermal assistit per microones.

Tant la precalcinació a 573 K com la calcinació realitzades en el mètode de Pechini necessiten d'elevades temperatures en un forn, fet que contradiu algun dels postulats de la química verda degut a l'elevat requeriment energètic, per aquest motiu s'estudia el mètode solvotermal com a candidat, ja que a l'utilitzar un sistema d'autoclau a pressió la despesa energètica serà més petita i a més les pèrdues per transferència de calor seran més petites tal i com es veurà a continuació.

En aquest treball s'estudiarà la fase cristal·lina del producte obtingut i com evoluciona aquesta fase cristal·lina amb la temperatura, la mida de nanopartícula que s'obté per cadascun dels mètodes de síntesi per tal de saber quina influència té sobre l'espectroscòpia i la variació de l'espectroscòpia en funció de la temperatura.

4. Fonaments

4.1. Principis bàsics de la síntesi solvotermal

En les últimes dècades s'han desenvolupat noves metodologies de síntesi de nanopartícules que permeten reduir el consum d'energia al poder baixar tant la temperatura com el temps de reacció. Entre aquestes metodologies es troba la síntesi solvotermal assistida per microones. La reducció considerable de temps i temperatura de reacció a més a més té un efecte sobre el creixement de la partícula resultant, ja que la seva mida s'ha vist reduïda eficientment.^[6]

Un exemple és la utilització de les microones en la tècnica solvotermal que es tracta en aquest treball.

Síntesi per microones: es refereix a la utilització de radiació de microones per a dur a terme la síntesi. En comparació amb la transferència de calor per convecció, les microones s'acoblen directament al solvent de diverses maneres.

La tècnica solvotermal és consistent amb la majoria dels principis de la química verda com l'ús de reactius i dissolvents que no siguin tòxics i l'elevada eficiència en termes d'energia consumida front el rendiment.

Quan el solvent que s'utilitza en la síntesi solvotermal és aigua es parla de síntesi hidrotermal.

Síntesi hidrotermal: es refereix a la síntesi per reacció química en un medi aquós a temperatures al voltant dels 473 K en un contenidor de reacció tancat. Al escalfar els precursors la pressió augmenta.

El mètode de síntesi hidrotermal està molt ben establert a pressió moderada, consisteix en una solució aquosa que s'escalfa a temperatures properes als 473 K en un contenidor de reacció tancat (autoclau) on la pressió augmenta degut al volum fix de l'autoclau. En la síntesi hidrotermal cal tenir en compte la temperatura crítica de l'aigua ($T_{cr}=647$ K, veure la Figura 4.1) per saber si es treballa per sobre, en la regió supercrítica o bé per sota, en la regió subcrítica. Això és rellevant ja que en cas de treballar per sobre de la temperatura crítica la pressió pot arribar a valors que dificultin controlar la reacció en l'autoclau.^[6]

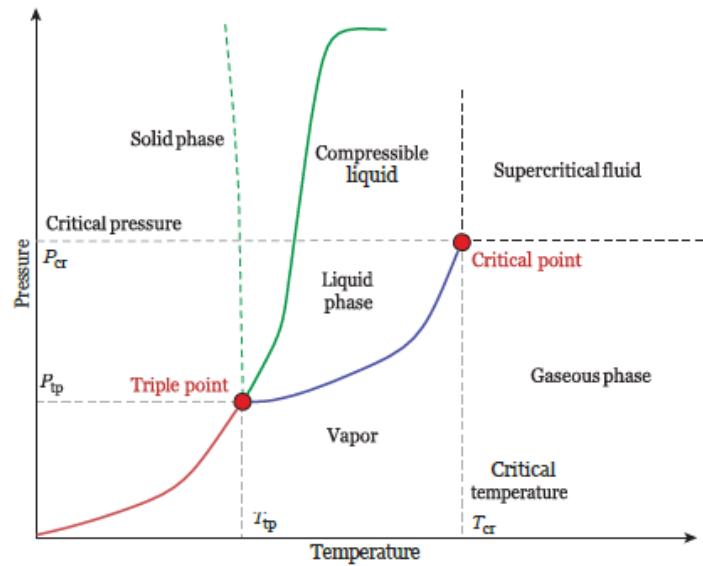


Figura 4.1. Diagrama de fases del aigua.^[6]

Això fa que sigui necessari controlar els paràmetres crítics com: la pressió i la temperatura de la reacció.

La pressió i la temperatura de reacció que resulten de la irradiació de les microones són difícils de predir a partir de la potència aplicada i el temps d'exposició. Per aquest motiu la tecnologia de síntesi avançada requereix un control exhaustiu de la pressió i la temperatura durant la reacció de síntesi.

4.1.1. Interaccions entre microones i matèria

Les microones són ones electromagnètiques que es propaguen a la velocitat de la llum $3 \cdot 10^8$ m/s. Les microones tenen una longitud d'ona que oscil·la entre 10^{-4} m i 0.3 m i es propaguen una velocitat més baixa quan circulen a través d'un material que no pas en l'aire o el buit.^[7] Això es degut a que la velocitat de la llum dintre d'un material va lligada a tota una sèrie de paràmetres segons la següent relació ja ben establerta $c = (\epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot \mu_0 \cdot \mu')^{-1/2}$, on ϵ_0 representa la permitivitat dielèctrica al buit i ϵ' representa la permitivitat dielèctrica relativa, μ_0 correspon a la permeabilitat magnètica al buit i μ' la permeabilitat magnètica relativa.

A continuació es detallen els 5 mecanismes,^[6] que expliquen com té lloc la transferència d'energia entre les microones i la matèria:

- **La polarització dielèctrica (ϵ'):** els dipols elèctrics en la matèria condensada poden seguir el component de camp elèctric altern en les microones. Per exemple, les molècules de l'aigua roten $2.45 \cdot 10^9$ vegades quan es sotmeten a microones de freqüència de 2.45 GHz, la resistència als moviments provocats pel dipol generen una considerable quantitat de calor. Aquest mecanisme de polarització és el que més contribueix en l'efecte del calor generat per les microones en solvents molt polars com l'aigua.

- **Les pèrdues dielèctriques (ϵ''):** la conducció elèctrica deguda a pèrdues dielèctriques pot ser entesa com el moviment de portadors lliures de càrrega en el material i és degut al camp elèctric aplicat. L'escalfament es produeix per efecte Joule i depèn de la resistència elèctrica del material.

La mitjana de la potència absorbida ($P_{V,e}$) per volum, deguda a la dissipació de calor del camp elèctric de les microones es pot expressar com:

$$P_{V,e} = \sigma \cdot E_{rms}^2 = \omega \epsilon_0 \epsilon'' E_{rms}^2 = 2 \cdot \frac{\pi}{\lambda} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon''^2}{\epsilon' \mu_0 \mu'}} \cdot E_{rms}^2 \quad (4.1)$$

On σ és la conductivitat elèctrica del material, E_{rms} és el camp elèctric intern de les microones, ω i λ són la freqüència angular i la longitud d'ona respectivament de les microones que es propaguen en el material.

- **L'escalfament magnètic:** els materials amb moment magnètic no nul poden ser escalfats directament per l'acció del camp magnètic de les microones. En el cas dels materials ferromagnètics o paramagnètics tenen moments magnètics que es poden amplificar per acció del camp magnètic de les microones. Tot i així, aquestes efectes no han sigut mai quantificats i es creu que la contribució d'aquest mecanisme al calor resultant és mínima.
- **Pèrdues magnètiques:** les pèrdues magnètiques consisteixen en unes corrents elèctriques que són induïdes magnèticament en la matèria condensada d'acord a la llei de Faraday. Les corrents elèctriques induïdes per l'acció del camp magnètic altern de les microones també són conegudes com corrents d'Eddy o de Foucault. L'escalfament produït per inducció magnètica es basa en l'efecte Joule degut a les corrents d'Eddy, que és equivalent a l'escalfament per pèrdues dielèctriques. La potència ($P_{V,m}$) que és absorbida per unitat de volum és ambigua perquè hi ha diferents expressions que es poden trobar a la literatura.
- **Efectes de segon ordre:** diversos grups d'investigadors estan estudiant actualment diverses anomalies que s'han anomenat "efectes no tèrmics" i que inclou tot el que és diferent a l'escalfament pels mètodes convencionals. Per això mateix no pot ser predit ni explicat en base a l'escalfament per microones ni tampoc per l'escalfament convencional.

4.1.2. Transferència d'energia de les microones cap al solvent

Com s'ha explicat anteriorment, hi hauran dos paràmetres dielèctrics del solvent que defineixen la capacitat per absorbir l'energia de microones i augmentar la temperatura: la constant dielèctrica (ϵ') i la pèrdua dielèctrica (ϵ''). Tant la constant dielèctrica com la pèrdua dielèctrica han de tenir valors el més alts possibles per tal de que el sistema s'escalfi de manera eficient.

Els dissolvents que s'utilitzen en processos de síntesi escalfats per microones es poden classificar en tres grups en funció dels seus paràmetres dielèctrics: -Solvents amb molta capacitat d'absorció de les microones, que tenen una ϵ'' superior a 14 i que dona lloc a un escalfament superficial i per tant és necessari un agitador magnètic; -Solvents amb una capacitat mitjana d'absorció de les microones que tenen una ϵ'' entre 1 i 14; i finalment, -Solvents amb una baixa capacitat d'absorció de les microones tenen una pèrdua dielèctrica inferior a 1 i per tant l'escalfament és més dolent.

L'aigua té una $\epsilon' = 80.4$ i una ϵ'' mitjana de 9.889 a temperatura ambient i a la freqüència de 2.45 GHz. Per tant l'aigua pot ser classificada com a un solvent amb una capacitat mitjana d'absorció de les microones i és utilitzada sovint en l'escalfament per microones. També es poden utilitzar altres solvents, tal com es mostra en la taula 4.1.

Taula 4.1. Constants dielèctriques i pèrdues dielèctriques per diferents solvents.^[6]

Solvent	Punt d'ebullició (K)	Constant dielèctrica (ϵ')	Permitivitat dielèctrica (ϵ'')
Aigua	373	80.4	9.889
Àcid fòrmic	373	58.5	42.237
Acetonitril	355	37.5	2.325
Etanol	351	24.3	22.866
Metanol	338	32.6	21.483

4.2. Mètode de Pechini

El mètode de Pechini va ser desenvolupat per M. Pechini i patentat l'any 1967,^[8] és una variant dels mètodes de síntesi de nanopartícules anomenats Sol-gel^[9] que són rutes sintètiques que permeten l'obtenció de nanopartícules de materials inorgànics a baixa temperatura.

En la síntesi de nanopartícules pel mètode de Pechini els reactius que contenen els ions metàl·lics de partida són dissolts en un solvent adient i complexats amb àcid cítric, a continuació s'afegeix polietilenglicol. Per escalfament s'aconsegueix que la suspensió inicial, anomenada sol, agafi viscositat per escalfament degut a la formació d'un gel polimèric que és producte de la reacció d'esterificació de Fischer, veure la Figura 4.2, entre l'àcid cítric i el polietilenglicol. Aquest gel conté els ions metàl·lics de partida complexats pels grups carboxílic del àcid cítric a més de molècules de solvent que han quedat retingudes en el gel polimèric. Durant l'escalfament a elevades temperatures el polímer es trenca tot el solvent s'evapora i la matèria orgànica descomposa permetent que el sòlid inorgànic pugui cristal·litzar.

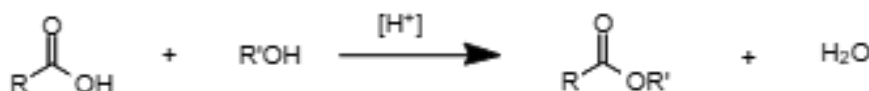
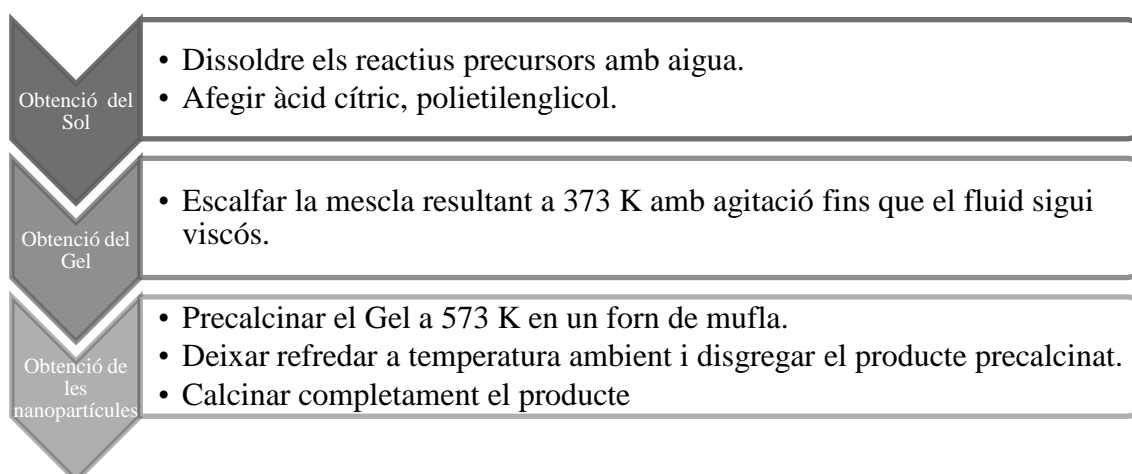


Figura 4.2. Reacció d'esterificació de Fischer

Les etapes del mètode de Pechini es resumeixen en el següent diagrama de flux:



4.3. Difracció de Raigs X de pols cristal·lina

4.3.1. Tècnica de difracció de raigs X

Els raigs X van ser descoberts accidentalment per W. C. Roentgen l'any 1895 durant l'experimentació en la producció de raigs catòdics en tubs de descàrrega coberts amb paper negre. El feix d'electrons generat pel tub de descàrrega, al incidir sobre el vidre del tub, provocava la fluorescència d'un material fluorescent. Roentgen va suposar que havia descobert un nou tipus de radiació electromagnètica a la que va anomenar raigs X.^[10] Tot i que els raigs X que s'utilitzen en investigació tenen la mateixa naturalesa que la llum, la seva longitud d'ona ($\lambda_{\text{raigs-X}} \approx 0.1 \text{ nm}$),^[7] és troba molt per sota del rang visible ($\lambda_{\text{visible}} \approx 400-700 \text{ nm}$). El fet de que gairebé tots els materials siguin transparents als raigs X, va donar lloc a la seva utilització en hospitals, principalment per a veure els ossos i identificar possibles fractures o anomalies.

No va ser fins 17 anys després del descobriment dels raigs X l'any 1912 i gràcies a una recomanació de M. V. Laue, que va ser possible la seva aplicació per a l'estudi dels cristalls. Finalment un experiment amb raigs X incidents sobre una làmina molt prima de blenda, un mineral de sulfur de zinc, va permetre veure que el patró de punts a sobre d'una placa de fotografia que deixaven els raigs X al difractar a sobre del material cristal·lí, era perfectament geomètric i regular. D'aquesta manera, i gràcies als estudis previs sobre fenòmens d'interferència realitzats per Laue, es va arribar a la conclusió que un cristall és comportava com si fos una xarxa de difracció tridimensional.^[10]

W. L. Bragg treballant a Anglaterra sobre difracció de raigs X, va demostrar que tot i que els raigs X eren difractats pels cristalls, aquests actuaven com si fossin reflexats en els plans del cristall. Utilitzant una longitud d'ona (λ), determinada Bragg va demostrar que és produïa la reflexió en una determinada família de plans cristal·logràfics (hkl), però només en unes condicions que venen determinades per l'equació 4.2, anomenada llei de Bragg en honor al seu descobridor.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (4.2)$$

Aquestes condicions de reflexió han de satisfer la llei de Bragg, on n és un número sencer, λ és la longitud d'ona del feix de raigs X que incideix sobre el cristall, d és la distància entre plans paral·lels i successius en el cristall, i θ és l'angle d'incidència i reflexió dels raigs X. La llei de Bragg pot ser interpretada a partir de la Figura 4.3.

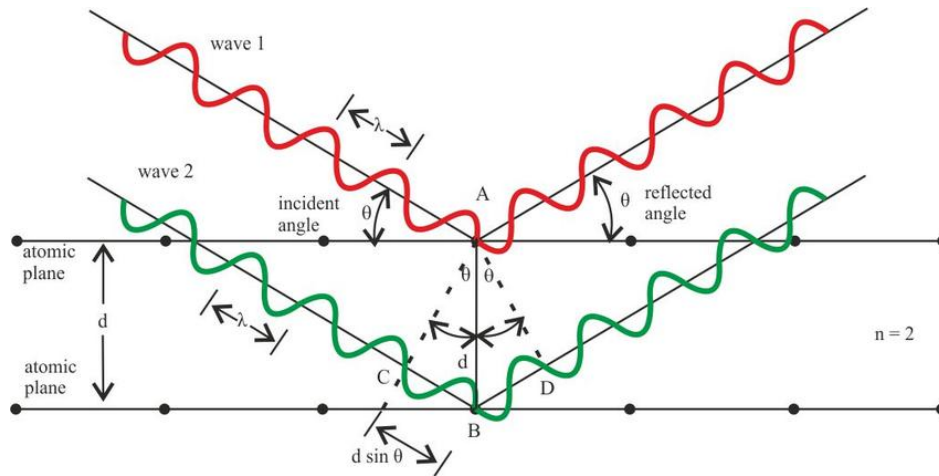


Figura 4.3. Representació esquemàtica de la llei de Bragg^[11]

La intensitat dels feixos de raigs X difractats dóna informació sobre les posicions atòmiques així com sobre l'estructura del material tal i com és mostra en la següent equació:

$$I(hkl) = k \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (4.3)$$

On F_{hkl} és anomenat factor d'estructura^[12] i depèn de les posicions atòmiques (x,y,z) en cadascun dels plans cristal·logràfics (hkl). Tal com es mostra en l'equació 4.4:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1} f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4.4)$$

La tècnica de difracció de raigs X de pols cristal·lina és una tècnica no destructiva que permet obtenir un difractograma, on està representada la intensitat dels pics deguda als raigs X difractats, per a cadascun dels angles de difracció (2θ). Al comparar els resultats obtinguts en la mostra amb les fitxes que es troben a la base de dades del ICDD (International Centre for Diffraction Data), es pot identificar l'estructura cristal·lina del compost sintetitzat.

4.3.2. Mètode de Pawley

El mètode de Pawley^[13,14] és un mètode que suggereix que el perfil de difracció d'una mostra pot ser ajustada a partir dels següents paràmetres:

- $I(hkl)$ – Intensitat de cada reflexió amb els índexs (hkl) .
- A, B, C, D, E, F – Paràmetres del tensor mètric de la cel·la unitària.
- $2\theta_{zero}$ – Zero d'error instrumental.
- U, V, W – Paràmetres d'amplada dels pics.
- η , etc. – Altres paràmetres de la forma dels pics.

Cada pic de difracció s'assumeix que ha de tenir: una posició de pic determinada per A, B, C, D, E, F i un error instrumental $2\theta_{zero}$, una amplada de pic determinada per la funció de resolució dels paràmetres U, V, W i una intensitat de pic $I(hkl)$. Aquesta és la gran diferència amb el mètode de Rietveld, un altre mètode molt utilitzat per la difracció de raigs X en pols, on les intensitats dels pics són calculades a partir dels factors d'estructura $F(hkl)$ que a la mateixa vegades són calculats a partir dels paràmetres del model d'estructura.

El principal objectiu d'aquest mètode és refinar, mitjançant un ajust de mínims quadrats, els paràmetres estructurals d'un difractograma experimental i solapar-lo amb una fitxa de difracció de pols de la base de dades ICDD que sigui del mateix compost.

Durant el refinament de Pawley el software DIFRACC^{plus} TOPAS de la casa comercial *Bruker* fa l'ajust per mínims quadrats.

4.4. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

La microscòpia electrònica de transmissió és una tècnica molt important per a determinar la mida de les nanopartícules, així com la distribució de mides de les nanopartícules i la homogeneïtat de la mostra.

En un microscopi electrònic es generen electrons d'alta energia en un filament que són accelerats en el buit utilitzant una gran diferència de potencial. El feix d'electrons generat és dirigit mitjançant un sistema de lents que interactua amb la mostra i que són absorbits o difractats i interactuen amb una placa fotogràfica sensible als electrons per tal de formar una imatge.

El microscopi electrònic de transmissió (TEM) és anàleg al microscopi òptic convencional, però funciona amb un voltatge de 100 KeV o més. L'elevat voltatge millora la resolució de la imatge al disminuir la longitud d'ona dels electrons generats. L'únic requeriment per a poder utilitzar el microscopi electrònic de transmissió és que la mostra ha de ser molt prima per a que es pugui veure bé. Un dels avantatges més importants del TEM, veure figura 4.4,^[7] és la possibilitat d'aconseguir augmentar la imatge entre 50 i 10^6 vegades.^[15]

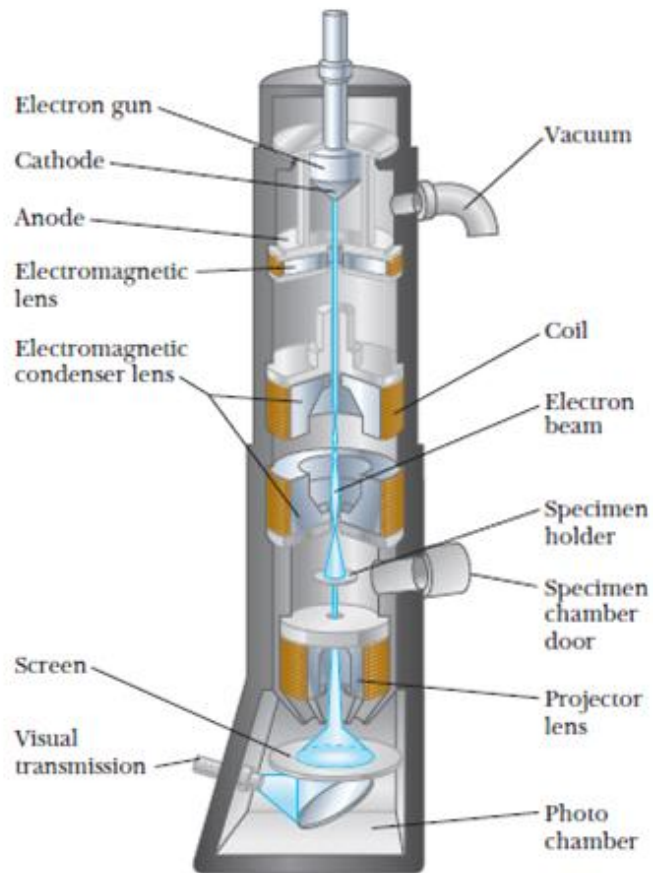


Figura 4.4. Esquema d'un microscopi electrònic de transmissió (TEM).

4.5. Anàlisi tèrmic diferencial i termogravimetria

L'anàlisi tèrmic fa referència a qualsevol tècnica per a l'estudi de materials que es fonamenti en un control del comportament tèrmic de la mostra. Les mesures es fan habitualment amb increments de temperatura de la mostra, però també es poden fer a temperatura constant.

4.5.1. Anàlisi tèrmic diferencial (DTA)

L'anàlisi tèrmic diferencial combina les mesures de les corbes d'escalfament o refredament amb aspectes quantitius de la calorimetria. La mesura de la variació de la temperatura entre la mostra i la referència durant l'escalfament, permet obtenir informació sobre les reaccions que tenen lloc en la mostra. Aquesta diferència de temperatura ΔT apareix en el gràfic com a pics exotèrmics on ΔT serà positiva, o bé endotèrmics on ΔT serà negativa. L'àrea sota els pics de DTA està associada al canvi d'entalpia durant la transformació de la substància.^[16]

L'anàlisi tèrmic permet trobar tant la temperatura de fusió d'una substància com la temperatura associada a les possibles transicions de fase.

4.5.2. Termogravimetria (TG)

La termogravimetria (TG) és una tècnica senzilla que mesura els canvis en el pes del material en funció de la temperatura i per tant permet quantificar l'estabilitat tèrmica de la mostra. Els canvis de pes van associats a pèrdua d'aigua o d'altres compostos volàtils.

4.6. Transicions polimòrfiques:

En ciència de materials es defineix el polimorfisme com la habilitat d'un material sòlid per existir en més d'una forma o estructura cristal·lina. Un exemple clàssic de polimorfisme és el que es dona entre els minerals Calcita i Aragonita, els dos minerals tenen la mateixa composició química, el carbonat de calci CaCO_3 , però diferent estructura cristal·lina. La *Calcita* pertany al sistema trigonal i al grup espacial $R\bar{3}c$ en canvi l'*Aragonita* pertany al sistema ortoròmbic i al grup espacial *Pmcn*. Les transicions de canvi de fase que es donen en els materials polimòrfics s'anomenen transicions polimòrfiques.

4.7. Fotoluminescència del Er^{3+} i Yb^{3+} en funció de la temperatura

La fotoluminescència és un fenomen que consisteix en l'emissió de radiació electromagnètica, activada per una font d'energia d'origen electromagnètic. Un dels fenòmens de fotoluminescència és el procés de *up-conversion* que es pot estudiar en aquest treball degut a la presència del parell de lantànids erbi i iterbi en la mostra.

En el procés de *up-conversion*, veure la figura 4.5a, es poden absorbir dos fotons successivament ($0 \rightarrow 2 \rightarrow 1$) per així generar un fotó més alt en energia ($1 \rightarrow 0$) que els fotons incidents.^[4]

En els ions lantànids Er^{3+} i Yb^{3+} el mecanisme que té lloc és el que es mostra en la figura 4.5b, on un ió lantànid actua com a sensibilitzant *sensitizer* i l'altre com a emissor *emitter*. La selecció dels ions lantànids que actuaran com a sensibilitzant i emissor és important per tal de que és doni el procés de *up-conversion*.

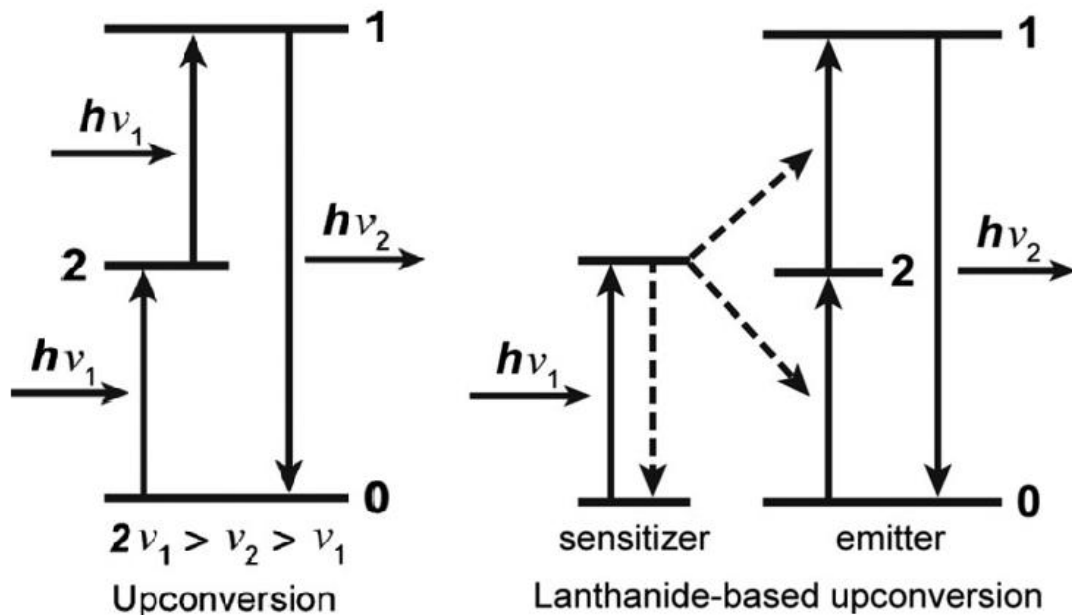


Figura 4.5. a) Esquema del procés de *up-conversion* i b) esquema del procés de *up-conversion* basat en *sensitizer* i *emitter*.^[4]

Com ja s'ha mencionat l'espectroscòpia dels tungstats dobles és deguda als ions lantànids que es troben en la seva estructura. Els ions lantànids Er^{3+} i Yb^{3+} tenen una configuració electrònica del següent tipus: Er^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^{11}$; Yb^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^{13}$. Aquesta configuració electrònica amb la capa $4f^n$ semiplena possibilita el tractament del ió lliure ja que les capes $5s^2$ i $5p^6$ són més externes i els electrons $4f^n$ no és veuen afectats fortament pel camp cristal·lí. El tractament del ió lliure permet etiquetar els diferents nivells d'energia corresponents als electrons $4f$, dins el esquema de Russell Saunders, com a $^{2S+1}L_J$.

Per tal de conèixer les transicions òptiques dels ions lantànids primer cal saber quines transicions entre els nivells d'energia del Er^{3+} i Yb^{3+} són possibles. Per això cal emprar les anomenades regles de selecció que es basen en el càlcul de la probabilitat de que una transició sigui prohibida, equació 4.5, o permesa, equació 4.6, per dipol elèctric.

$$\langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle = 0 \quad (4.5)$$

$$\langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle \neq 0 \quad (4.6)$$

Aquestes equacions no són més que el resultat d'aplicar les funcions d'ona de Schrödinger (ψ) per cadascun dels estats, final (f) i inicial (i), considerant el dipol elèctric (μ) com a operador responsable d'aquesta transició. Per saber quins són aquests estats per cadascun dels ions lantànids, l'erbi i l'iterbi és pot ser servir el diagrama Diecke, veure la figura 4.6, que ens mostra tots els nivells d'energia presents en els ions lantànids (Ln^{3+}). El nivell més baix en energia, l'estat fonamental, es troba a baix en el diagrama de Diecke i per tant els ordena de manera creixent en energia (cm^{-1}).

Les transicions presents en els ions d'erbi i l'iterbi en el procés de *up-conversion* estudiat en aquest treball són les que es mostren en la taula 4.2.

Taula 4.2. Transicions electròniques per cadascun dels ions Er^{3+} i Yb^{3+}

Erbi (Er^{3+})	Energia (cm^{-1})	Iterbi (Yb^{3+})	Energia (cm^{-1})
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/2}$	≈ 18200	$^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$	≈ 10000
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/2}$	≈ 19300		

En el procés de *up-conversion* entre l'erbi i l'iterbi és l'ió Yb^{3+} que actua com a sensibilitzant absorbint radiació electromagnètica 10000 cm^{-1} , això fa que el nivell excitat $^2\text{F}_{5/2}$ del iterbi estigui fortament poblat i que pugui cedir, mitjançant transferència d'energia no radiativa, energia al Er^{3+} que actua com a emissor irradiant llum verda en el visible amb energia 18200 i 19300 cm^{-1} .

Utilitzant una font làser, un muntatge òptic amb un col·limador i recollint la llum emesa per la mostra amb una fibra òptica, és possible mesurar la intensitat de llum emesa en el procés de *up-conversion* entre els ions Er^{3+} i Yb^{3+} .

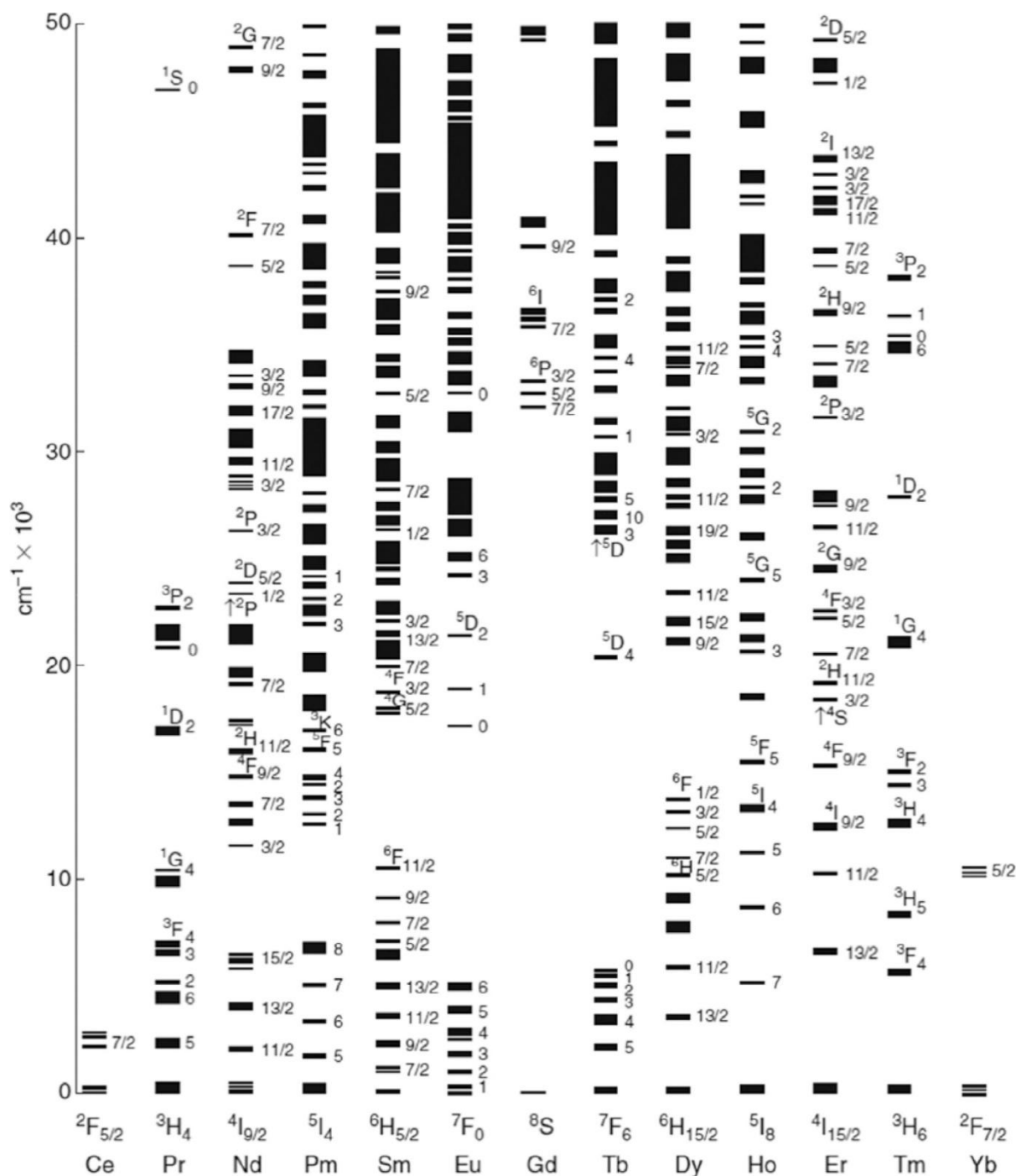


Figura 4.6. Diagrama de Diecke dels nivells electrònics dels lantànids.

4.8. Sensors de temperatura

La temperatura és un dels paràmetres essencials en molts camps del coneixement. Per poder fer la mesura dels canvis de temperatura es pot realitzar a partir dels canvis en les propietats luminescents com per exemple: el temps de vida mitjà de fluorescència, la intensitat de fluorescència absoluta, la relació d'intensitats de fluorescència (FIR, *Fluorescence Intensity Ratio*) i les posicions dels pics de la banda de emissió.^[17]

La tècnica FIR, es basa en la mesura d'intensitats de fluorescència a partir de dos nivells energètics d'un ió trivalent com el Er^{3+} i el Yb^{3+} . Per avaluar la variació de la intensitat de la radiació emesa per la mostra amb la temperatura s'estudien els pics de les transicions del Er^{3+} , que són: ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{5/2}$ i ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{5/2}$, i també les transicions del Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$.

5. Part experimental

5.1 Mètodes i materials

Els mètodes que s'han emprat per a la síntesi de nanopartícules de $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$ són el solvotermal i el de Pechini.

Per tal de dur a terme la síntesi hidrotermal s'ha utilitzat el forn *ETHOS-One High Performance Digestion System* de la casa comercial Mylestone. També es va disposar d'una centrífuga i d'un forn de mufla vertical del grup FiCMA-FiCNA de la Universitat Rovira i Virgili (URV), a més dels corresponents reactius que apareixen en la Taula 5.1.

La síntesi de Pechini s'ha realitzat als laboratoris del grup FiCMA-FiCNA. Els materials utilitzats pel Pechini són: un gresol de quars, un forn de mufla vertical, així com una placa calefactora amb agitació i un morter d'àngata. Els reactius utilitzats en el mètode de Pechini apareixen en la Taula 5.1.








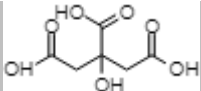


Per tal de determinar les temperatures de transició de les diferents fases del $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$ s'han utilitzat les tècniques d'anàlisi tèrmic diferencial (DTA) i termogravimetria (TG) de manera simultània per a mesurar tant el comportament tèrmic com l'estabilitat tèrmica del producte utilitzant l'instrument *SDT 2960 analysis-TA instruments* en el grup FiCMA-FiCNA.

La caracterització dels productes obtinguts tant per la síntesi de Pechini com per la síntesi pel mètode Solvotermal s'ha fet utilitzant un instrument de raigs X *Siemens D-5000 diffractometer*, amb una configuració de Bragg-Brentano,^[10] i que és troba situat a l'edifici del Servei de Recursos Científics i Tècnics de la URV. La mida dels productes obtinguts pels diferents mètodes de síntesi ha sigut mesurada utilitzant un microscopi electrònic de transmissió (TEM) situat al mateix Servei de Recursos Científics i Tècnics de la universitat.

L'estudi de l'espectroscòpia del $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$ es va realitzar en el laboratori d'òptica del grup FiCMA-FiCNA. És va utilitzar un làser de díode *Lumics de 0.5W amb $\lambda=980\text{ nm}$* . També és va utilitzar el detector *Spectrum Analyser AQ6373* i la platina tèrmica amb el seu controlador *Linkam THMS 600*.

5.2. Reactius utilitzats

Taula 5.1. Reactius utilitzats en la síntesi de les nanopartícules de CsYb(WO₄)₂

Síntesi hidrotermal		
Reactius	Fórmula química	Informació toxicològica
Tungstat d'amoni	(NH ₄) ₂ WO ₄	 Irritant
Nitrat de cesi	CsNO ₃	 Comburent
Nitrat d'iterbi	Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	 Comburent i irritant
Síntesi de Pechini		
Reactius	Fórmula química	Informació toxicològica
Paratungstat d'amoni	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·7H ₂ O	 Irritant
Nitrat de cesi	CsNO ₃	 Comburent
Nitrat d'iterbi	Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	 Comburent i irritant
Nitrat d'erbi	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	 Comburent, irritant i corrosiu
Àcid cítric		 Irritant
Polietilenglicol	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	 Irritant

5.3. Síntesi de nanopartícules de CsYb(WO₄)₂ dopat i sense dopar

5.3.1. Síntesi pel mètode de Pechini

Nanopartícules de CsYb(WO₄)₂

Les nanopartícules de CsYb(WO₄)₂ s'han obtingut pesant la quantitat necessària de reactius per obtenir 2 g de producte. Primer es va pesar 0.4865 g de nitrat de cesi, 1.1206 g de nitrat d'iterbi i també 1.2730 g de paratungstat d'amoni segons relació estequiomètrica. Acte seguit es va afegir aigua desionitzada en el gresol de quars i es va mantenir sota agitació magnètica fins que tots els ions fossin dissolts.

Un cop dissolts es van afegir 1.9194 g d'àcid cítric segons la relació molar optimitzada:^[5] $C_M=[CA]/[Metall]=1$, és a dir es va afegir tants mols d'àcid cítric (CA) com mols de metall hi ha en dissolució. Després es van afegir 1,8 ml de polietilenglicol (PEG) tenint en compte la següent relació molar:^[5] $C_E=[CA]/[PEG]=2$, per tant es va afegir dues vegades més àcid cítric que no pas polietilenglicol. Un cop afegits tots els precursors la solució s'escalfa a 373 K mantenint l'agitació magnètica durant almenys 2 o 3 hores fins que la solució s'hagi tornat viscosa.

A continuació el gel polimèric obtingut és precalcinat a 573 K durant 3 h i després refredat a temperatura ambient; aquesta precalcinació es fa per tal de carbonitzar la mostra i que descomposi la part orgànica. La mostra precalcinada es molturada en un morter d'àngata per tal de disgregar el sòlid obtingut. Finalment es calcina el sòlid obtingut a 1073 K durant 4 h i després es deixa que es refredi lentament amb el calor residual del forn fins a temperatura ambient.

Nanopartícules de CsYb(WO₄)₂ sotmeses a *Thermal quenching*

Per tal de saber si les nanopartícules sintetitzades per Pechini podien retenir la fase d'alta temperatura es va realitzar un segon experiment idèntic al anterior però que en comptes de refredar lentament el producte després de la calcinació a 1073 K, es va fer un xoc tèrmic, anomenat *Thermal quenching* traient el gresol del forn i per tant, canviant a temperatura ambient de manera sobtada. Els càlculs de reactius inicials i de producte esperat van ser els mateixos que en l'apartat anterior.

Nanopartícules de CsYb(WO₄)₂ dopades amb 10 % àt. d'erbi

Les nanopartícules de CsYb(WO₄)₂ es van dopar amb un 10 % àt. d'erbi per tal d'estudiar la seva luminescència produïda per la presència del parell de ions Er³⁺-Yb³⁺.

El procediment via mètode de Pechini és idèntic al de nanopartícules CsYb(WO₄)₂ sense dopar però tornant a calcular els grams necessaris de reactius per obtenir 2 g del producte amb estequiometria 10 % àt. erbi CsYb(WO₄)₂. Es van pesar 0.4907 g de nitrat de cesi, 1.0125 g de nitrat d'iterbi, 0.1108 g de nitrat d'erbi i 1.2762 g de paratungstat d'amoni. Acte seguit es va afegir 1.9191 g d'àcid cítric i 1.8 ml de polietilenglicol. La resta del procediment és idèntic al anterior.

5.3.2. Síntesi pel mètode solvotermal

Els càlculs es van fer considerant la mateixa estequiometria $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$ i un volum de 30 ml d'aigua desionitzada per a sintetitzar 2 g de producte. Es van pesar 1.4189 g de tungstat d'amoni, seguidament es va dissoldre en 15 ml d'aigua i va ser escalfat a 323 K per tal d'afavorir la seva dissolució. Es va utilitzar tungstat d'amoni en comptes del paratungstat d'amoni ja que aquest és menys soluble que no pas el tungstat d'amoni. Un cop dissolt es van afegir 0.4910 g de nitrat de cesi i 1.1160 g. de nitrat de iterbi així com 15 ml més d'aigua. La dissolució es va introduir en un vas de tefló del equip *ETHOS-One High Performance Digestion System*, com el que és mostra en la figura 5.1.b.



Figura 5.1. Fotografia de l'equip utilitzat pel mètode de síntesi solvotermal. D'esquerra a dreta es veu a) el forn de microones; b) el vas de tefló (blanc) i el sensor de temperatura a l'esquerra; c) l'aspecte del autoclau tancat i c) el suport sobre el que s'ajusta l'autoclau.

L'autoclau es va programar per a mantenir la seva temperatura a 473 K durant 3 h per després refredar fins a temperatura ambient. Inicialment es va introduir una rampa d'escalfament de 200 K en 15 min, després l'equip es va mantenir 3 h a 473 K i finalment programat per a que l'equip deixés de escalfar un cop passades les 3 h.

La suspensió obtinguda va ser decantada i posteriorment centrifugada i rentada diversos cops amb aigua desionitzada per tal d'eliminar els possibles ions que quedin en la dissolució aquosa. El producte va ser assecat a l'estufa per a poder analitzar-lo després per difracció de raigs X.

Finalment el producte obtingut va ser calcinat durant dues hores a 923 K per tal de veure si l'estructura cristal·lina es veia modificada després del tractament tèrmic.

5.3.3. Taula de valors experimentals

En la taula 5.2. es mostra com a resum les mostres sintetitzades en aquest treball.

Taula 5.2. Identificadors de les mostres obtingudes

Identificador	Compost	Mètode de síntesi	Calcinació	
			Temperatura (K)	Temps (h)
PCsYbW	CsYb(WO ₄) ₂	Pechini	1073	4
PCsYbW_Q	CsYb(WO ₄) ₂	Pechini	1073	4
PCsErYbW	CsYb(WO ₄) ₂ 10 % àt. erbi	Pechini	1073	4
HCsYbW	CsYb(WO ₄) ₂	Solvotermal		
HCsYbW_C	CsYb(WO ₄) ₂	Solvotermal	923	2

5.4. Caracterització dels productes de síntesi

5.4.1. Anàlisi tèrmic diferencial i termogravimetria

La mostra de PCsYbW va ser analitzada per anàlisi tèrmic diferencial i termogravimetria per a identificar les temperatures de transició de fase presents.

Prèviament a l'anàlisi es van netejar dos gresols petits de platí amb la barreja de bòrax (50 % en pes B₂O₃; 50 % en pes Na₂CO₃) al forn de mufla a 1173 K.

Un cop nets, s'omple el gresol de referència amb 20 mg de Al₂O₃, que és el material de referència. L'altre gresol de platí s'omple amb 19.9604 mg de mostra, ja que ha de pesar aproximadament el mateix que el gresol del material de referència. Durant l'experiment s'utilitza aire sintètic que circula amb un flux de 90 cm³/min per l'interior del forn de l'instrument. Les rampes d'escalfament i refredament es van programar a 10 K/min. La figura 5.2 mostra un esquema general de la cambra de mesura del instrument.

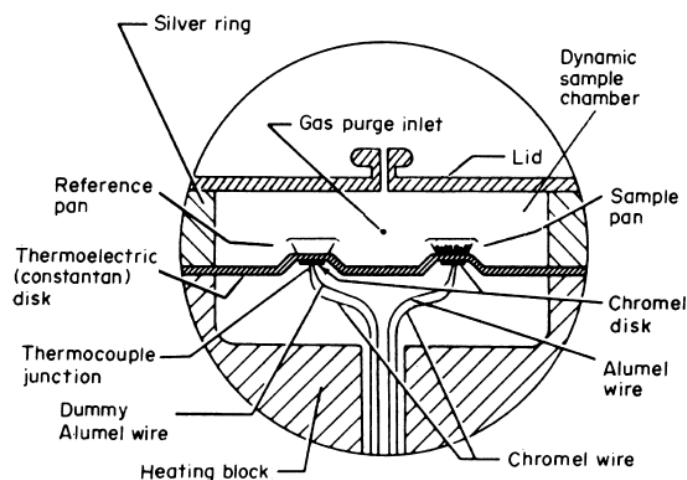


Figura 5.2. Esquema general de l'interior d'una cambra de mesura en un instrument d'anàlisi tèrmic diferencial i termogravimetria.^[16]

5.4.2. Identificació de la fase cristal·lina per difracció de raigs X de pols cristal·lina

Totes les mostres sintetitzades tant pel mètode solvotermal com pel mètode hidrotermal han sigut identificades per difracció de raigs X mitjançant l'instrument *Siemens D-5000 diffractometer*. Els difractogrames obtinguts per l'instrument son comparats amb la base de dades d'un software del ICDD (International Centre for Diffraction Data) actualitzada fins l'any 2018. El software DIFRACC.EVA, de la casa comercial *Bruker*, compara el difractograma de la mostra problema amb la base de dades del ICDD per tal de trobar la fitxa de difracció de pols que més s'ajusti.

5.4.3. Refinament de paràmetres de cel·la del CsYb(WO₄)₂

S'ha realitzat el refinament dels paràmetres de cel·la de les nanopartícules PCsYbW sintetitzades pel mètode de Pechini. Per fer el refinament de l'estructura s'utilitza el software *DIFFRAC^{plus}.TOPAS*, de la casa comercial *Bruker*, que està basat en el mètode de Pawley.

5.4.4. Difracció de raigs X amb cambra d'alta temperatura

Per tal de veure els canvis estructurals en funció de la temperatura es va sotmetre la mostra PCsYbW a difracció de raigs X utilitzant la platina tèrmica de cinta de platí *Anton-Par HTK10*. Com a referència es va utilitzar un patró intern per tal de veure el desplaçament de pics amb la temperatura i així determinar aquest últim paràmetre.

5.4.5. Distribució de la mida de partícula de les mostres

Les mostres han sigut analitzades mitjançant un microscopi electrònic de transmissió que es troba a l'edifici del Servei de Recursos científics i Tècnics de la Universitat Rovira i Virgili. La preparació de la mostra consisteix en agafar una petita porció de producte amb una espàtula i posar-les en un vial petit que s'omple amb etanol. El vial és tanca i s'introdueix en el ultrasons durant 15 minuts. Es diposita 1 ml de la suspensió de la mostra sobre una reixeta de TEM i es col·loca sobre el portamostres del microscopi.

5.4.6. Fotoluminescència

Les mostres de PCsYbW i PCsErYbW van ser estudiades per fotoluminescència utilitzant un muntatge com el que es mostra a la imatge de la figura 5.3a, i també utilitzant el muntatge del Microlum, com el de la figura 5.3b, en el laboratori d'òptica del grup FiCMA-FiCNA de la Universitat Rovira i Virgili.

Totes els dispositius i instruments que és van utilitzar en el muntatge òptic i en el muntatge del Microlum estan representades en la taula 5.3.

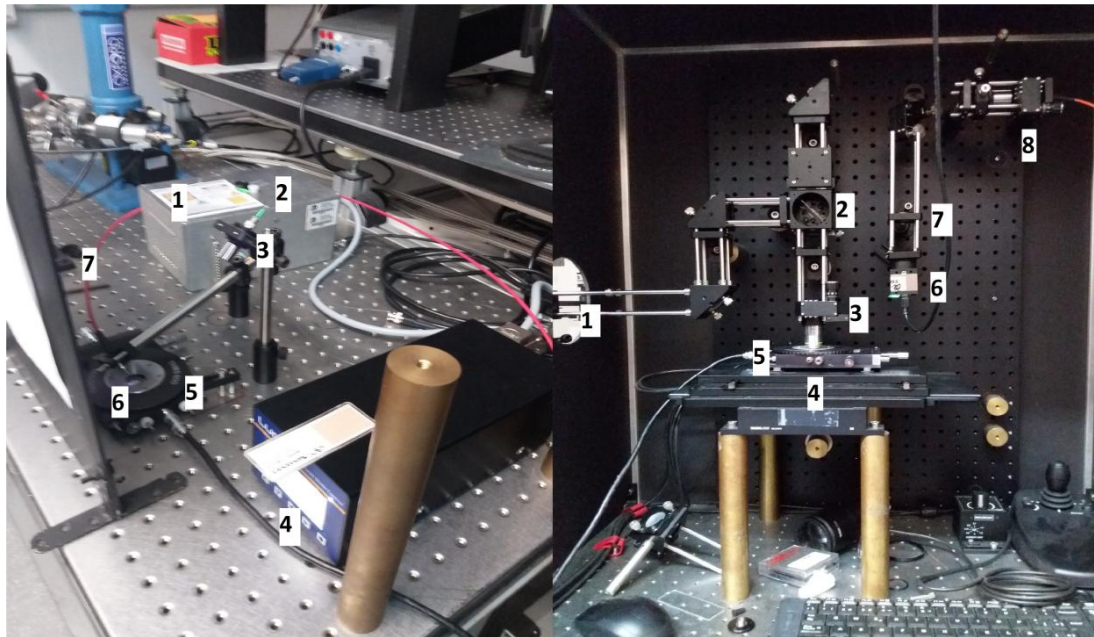


Figura 5.3. a) 1: làser, 2: fibra òptica del làser, 3: col·limador, 4: controlador del làser, 5: Platina tèrmica Linkam, 6: mostra, 7: fibra òptica al detector. b) 1: feix làser, 2: mirall dicroic, 3: objectiu 10x, 4: suport, 5: Platina tèrmica Linkam, 6: càmera CCD, 7: filtre *shortpass*, 8: fibra òptica al detector

Taula 5.3. Dispositius i instruments dels muntatges òptics.

Muntatge Figura 10.a		Muntatge Microlum Figura 10.b	
Dispositius	Especificacions	Dispositius	Especificacions
Làser	Lumics làser de díode 0.5W 975nm	Làser	Lumics làser de díode 0.5W 975nm
Fibra òptica del làser	HI-1060, corning	Mirall dicroic	Edmund Optics Barrington Dichroic shortpass 750 nm
Col·limador	TC25APC-980	Objectiu	10 augments
Display del làser	Lumics díode control	Suport	
Platina tèrmica	Linkam THMS 600	Platina tèrmica	Linkam THMS 600
Fibra òptica del detector	Thorlabs, FT038 core 600.	Càmera CCD	
Detector	Yokogawa, Optical Spectrum Analyser AQ6373	Filtre Shortpass	Thorlabs, shortpass filter cut-off 750 nm
Controlador del Linkam	Linkam TP92	Fibra òptica del detector	Thorlabs FT038 core 600.
		Detector	Yokogawa, Optical Spectrum Analyser AQ6373

Un cop assolida la configuració del muntatge òptic les mesures es van fer en les mateixes condicions a diferents temperatures: 298, 348, 423, 523, 623, 723 i 773 K. L'espectroscòpia de la mostra PC_sYbW va ser estudiada utilitzant el muntatge de la Figura 5.3a. En canvi, l'espectroscòpia de la mostra PC_sErYbW va ser estudiada amb el

muntatge del *Microlum* com en la Figura 5.3b. Idealment les dues mostres s’haurien d’haver estudiat amb el *Microlum*, ja que permet un millor alineament del feix làser, però no es disposava d’un mirall dicroic que pogués no deixar passar la longitud d’ona del feix làser i deixés passar només la radiació emesa per la mostra per estudiar l’emissió del Yb^{3+} .

La temperatura es regulava amb el controlador de temperatura *Linkam TP92* de la platina tèrmica *Linkam THMS 600*.

El detector utilitzat és un *Optical Spectrum Analyser AQ6373* de la casa comercial Yokogawa que porta incorporat a més del detector una xarxa de difracció per separar la radiació electromagnètica en funció de la longitud d’ona. Es van utilitzar els paràmetres optimitzats que es mostren en la taula 5.4.

El làser de díode va operar a 700 mA en el cas de la mostra PCsYbW i a 750 mA en la mostra PCsErYbW

El controlador de temperatura no va assolir temperatures superiors als 773 K i a partir de 623 K la sonda de temperatura de la platina tèrmica no s’estabilitzava podent haver-hi un petit error associat en aquestes mesures.

Ja que en el cas de la mostra PCsErYbW l’interval de treball es troba dintre de l’espectre visible, les mesures es van fer a les fosques.

Taula 5.4. Paràmetres d’entrada del Optical Spectrum Analyser AQ6373

PCsYbW		PCsErYbW	
Mode	HIGH-2	Mode	HIGH-2
Longitud d’ona inicial	950 nm	Longitud d’ona inicial	480 nm
Longitud d’ona final	1120 nm	Longitud d’ona final	600 nm
Longitud d’ona en el centre	1035 nm	Longitud d’ona en el centre	540 nm
Interval	170 nm	Interval	120 nm
Resolució	5 nm	Resolució	10 nm
Temps d’integració	30	Temps d’integració	10
Punts d’integració	500	Punts d’integració	800
Interval d’integració	0.3407	Interval d’integració	0.150

6. Resultats i discussió

6.1. Paràmetres experimentals en els mètodes de síntesis

Les temperatures de transició polimòrfica, 758 K i 1183 K respectivament, del $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$ van ser descrites per V.K. Trunov i V.K.Rybakov l'any 1974.^[2,3] La fitxa de difracció de pols de raigs X utilitzada com a referència és la *ICDD 027-1094* i pertany a la fase de baixa temperatura γ - $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$.

El paràmetres escollits en la síntesi solvotermal són 473 K durant 3 h i amb els precursors ja descrits en la taula 5.3. han sigut escollits en funció de la literatura disponible sobre la síntesi solvotermal de nanopartícules d'altres tungstats dobles com per exemple el $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$.^[18,19]

Els paràmetres de la síntesi de Pechini es basen en l'experiència recollida pel grup FiCMA-FiCNA en la síntesi de nanopartícules de tungstats dobles com el $\text{KLn}^{3+}(\text{WO}_4)_2$ pel mètode de Pechini.^[5]

La principal problemàtica de la síntesi pel mètode de Pechini és escollir el temps i la temperatura de calcinació. En el present treball es treballa a 1073 K, és a dir per sobre de la temperatura de transició de fase a 758 K, i per tant si el procés de transformació de fase és no reversible és pot obtenir la fase d'alta temperatura.

6.2. Identificació de la fase cristal·lina des productes obtinguts

La mostra HCsYbW presenta una lleugera cristal·linitat tal i com mostren els pics estrets del difractograma, optimitzat amb el software DIFRACC.EVA, de la figura 11. No s'aprecia cap coincidència clara amb els diferents patrons de difracció dels compostos que es troben a la base de dades del ICDD entre els que es troba, la fase de baixa temperatura desitjada, el γ - $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$ amb la fitxa de pols ICDD 027-1094.

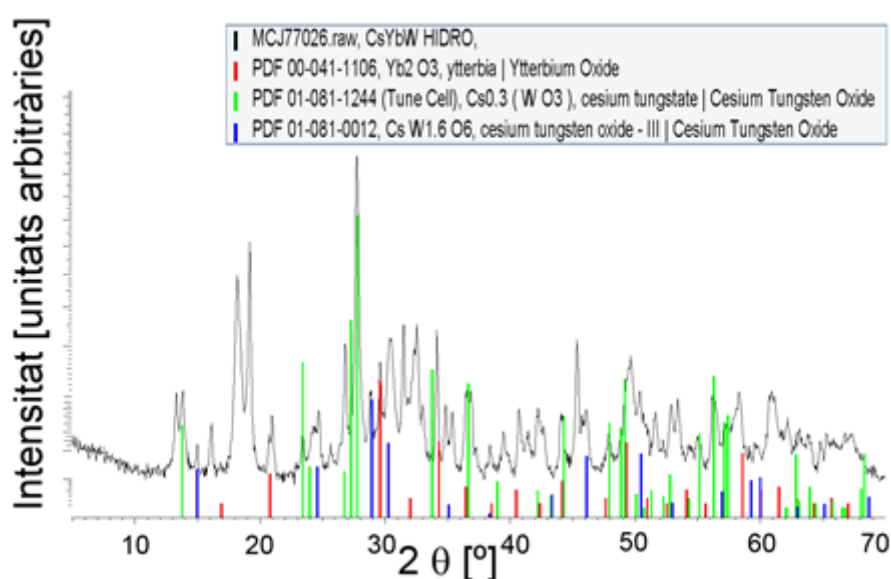


Figura 6.1. Diffractograma de la mostra de HCsYbW .

En la figura 6.1 apareixen amb colors els pics que corresponen a difractograms de compostos que presenten més semblança amb la mostra:

ICDD 00-041-1106 Yb_2O_3

ICDD 01-081-1244 $\text{Cs}_{0.3}\text{WO}_3$

ICDD 01-081-0012 $\text{CsW}_{1.6}\text{O}_6$

Tot i que la mostra presenta cristal·linitat, el difractograma obtingut no pertany al del $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$.

D'altra banda, el fet de calcinar la mostra sintetitzada per la via solvotermal 2 h a 923 K no proporciona la fase desitjada tal i com s'observa en la figura 6.2.

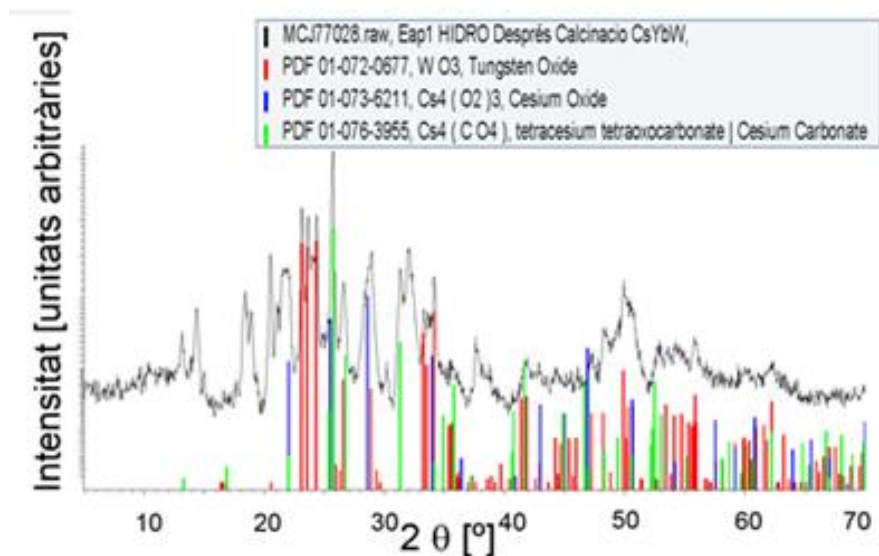


Figura 6.2. Difractograma de la mostra HC sYbW_C

Els diferents patrons de difracció de pols trobats pel software DIFRACC.EVA de la figura 6.2, que podrien ser els productes obtinguts són:

ICDD 01-072-0677 WO_3

ICDD 01-073-6211 $\text{Cs}_4(\text{O}_2)_3$

ICDD 01-076-3955 $\text{Cs}_2(\text{CO}_4)$

Per tant, pel mètode solvotermal en les condicions experimentals utilitzades no s'ha obtingut el producte desitjat. Per tal d'obtenir la fase desitjada; s'haurien d'explorar altres reactius de sortida, i un rang més ampli de temperatures de síntesi.

El mètode de refinament pel mètode de Pawley, realitzat amb el software DIFRACC^{plus}.TOPAS, a la mostra PC sYbW no deixa cap mena de dubte. Tal i com es veu en la figura 6.3, el producte obtingut és el $\gamma\text{-CsYb}(\text{WO}_4)_2$ que correspon a la fitxa ICDD 027-1094, pertany al sistema monocínic i té el grup espacial $P2/c$.

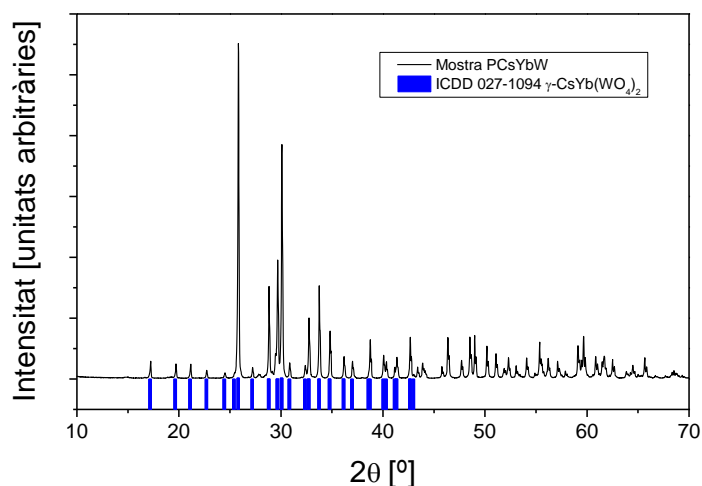


Figura 6.3. Difractograma de la mostra PCsYbW.

Els paràmetres de cel·la refinats pel mètode de refinament de Pawley es mostren a la taula 6.1.

Taula 6.1. Paràmetres de cel·la de la mostra PCsYbW refinats pel mètode de Pawley.

Paràmetres de cel·la ICDD_027-1094		Paràmetres de cel·la refinats	
a (Å)	9.342	a (Å)	9.3443(1)
b (Å)	5.157	b (Å)	5.1574(1)
c (Å)	7.309	c (Å)	7.3095(2)
β (°)	95.73	β (°)	95.6703(1)

El difractograma realitzat a la mostra PCsYbW_Q es pot solapar perfectament amb el patró de difracció de pols ICDD 027-1094 del γ -CsYb(WO₄)₂, veure la figura 6.4. D'aquesta manera es pot confirmar que el fet de realitzar el *quenching* a la mostra no fa que la fase d'alta temperatura es mantingui a temperatura ambient.

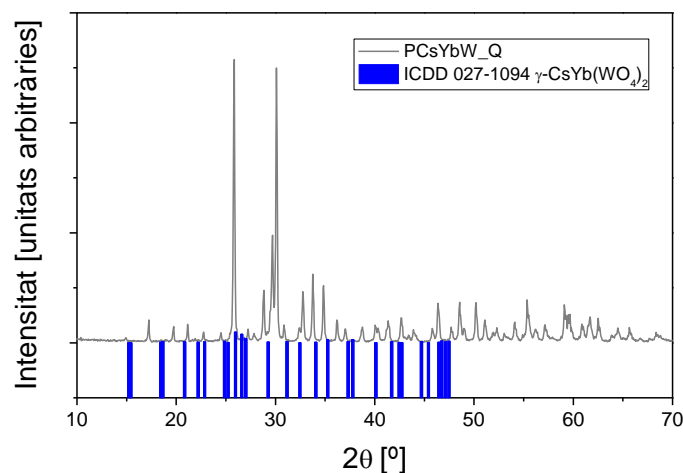


Figura 6.4. Difractograma de la mostra PCsYbW_Q

El difractograma de pols de raigs-X de la mostra PC₃ErYbW es mostra en la Figura 6.5. Com es pot observar al dopar amb un 10 % àt. d'erbi la fase segueix presentant la fase de baixa temperatura γ -CsYb(WO₄)₂.

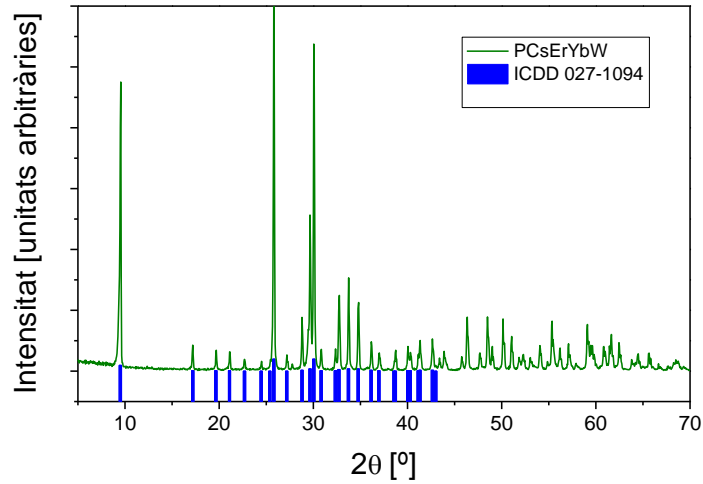


Figura 6.5. Difractograma de la mostra PC₃ErYbW

6.2. Anàlisi tèrmic diferencial i termogravimetria:

La mostra PC₃YbW va ser sotmesa a l'estudi per anàlisi tèrmic diferencial per saber si la fase de baixa temperatura realment és la que s'obté al fer el mètode de Pechini. En la figura 16 es mostra el gràfic DTA-TG.

L'anàlisi tèrmic diferencial, veure la figura 6.6, mostra dos pics endotèrmics a 757 i 1172 K durant l'escalfament de la mostra i dos pics exotèrmics a 1099 i 606 K durant el refredament de la mostra.

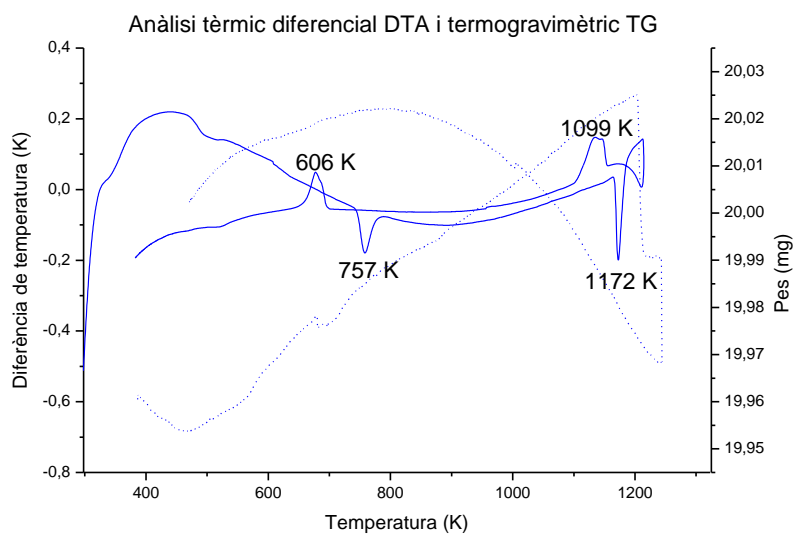


Figura 6.6. DTA-TG de la mostra PC₃YbW

A la figura 6.6 s'observen les transicions de fase 757 K i 1172 K això està d'acord amb les temperatures de transició de fase observades per V.K. Trunov i V.K. Rybakov l'any 1974.^[2] Aquestes transformacions de fase són reversibles tot i que hi ha un petit desplaçament dels pics, conegut com histèresis, tal i com es pot observar en els dos pics en la corba de refredament de DTA-TG.

Degut a que les transformacions de fase són reversibles tot i utilitzar la temperatura de calcinació de 1073 K en la síntesi de Pechini. Aquest fet es confirma amb els resultats de difracció de raigs-X de les mostres sintetitzades pel mètode de Pechini.

6.3. Distribució de la mida de partícula:

La distribució en la mida de partícula ha sigut estudiada per microscòpia electrònica de transmissió (TEM) tal i com es mostra en les figures 6.7 i 6.8.

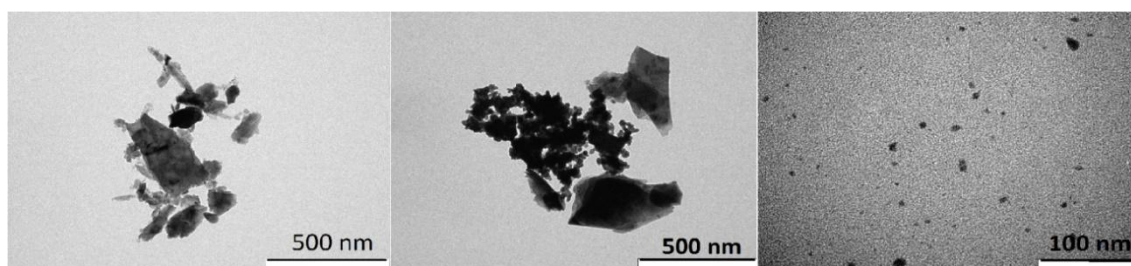


Figura 6.7. Imatges de TEM de les mostres sintetitzades per Pechini. D'esquerra a dreta: PC_sYbW, PC_sYbW_Q i PC_sErYbW.

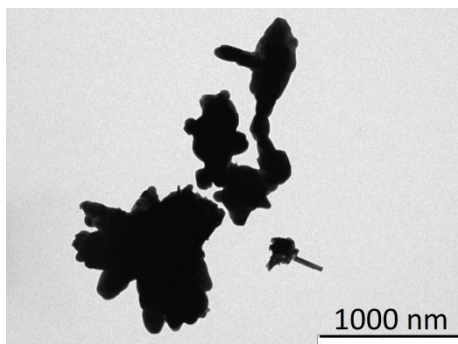


Figura 6.8. Imatge de TEM de la mostra HC_sYbW_C

Morfologia de les nanopartícules:

Les imatges de TEM de les mostres PC_sYbW i PC_sYbW_Q presenten una morfologia irregular, en canvi la mostra PC_sErYbW sembla que tingui unes partícules a més de molt petites, més arrodonides, tal i com es mostra en la figura 6.7.

La mostra HC_sYbW_C presenta una morfologia irregular tal i com es mostra en la imatge de TEM de la figura 6.8.

Els histogrames s'han fet a partir de l'estudi de les imatges de TEM, amb el software d'accés lliure *ImageJ*, mostren la distribució de mida de partícula en les mostres HC_sYbW_C, PC_sYbW i PC_sYbW_Q tal i com es mostra en les figures 6.9, 6.10 i 6.11 respectivament.

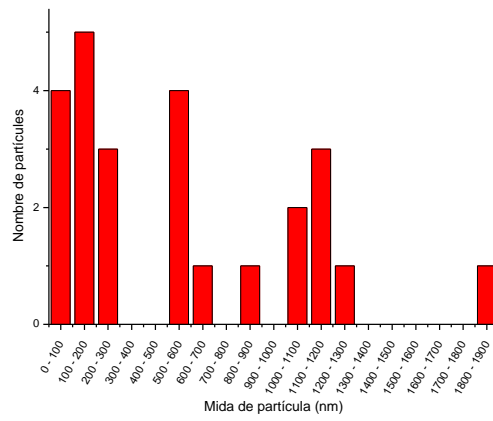


Figura 6.9. Histograma de la muestra HCsYbW_C.

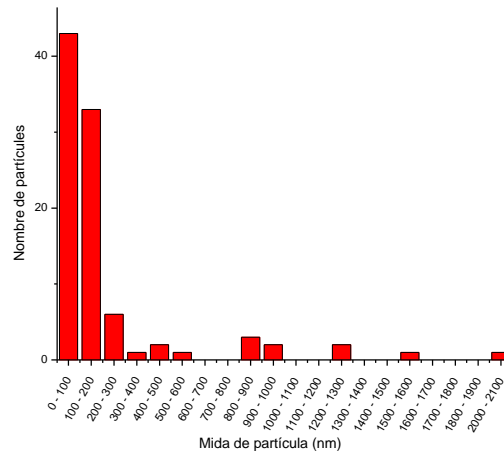


Figura 6.10. Histograma de la muestra PCsYbW.

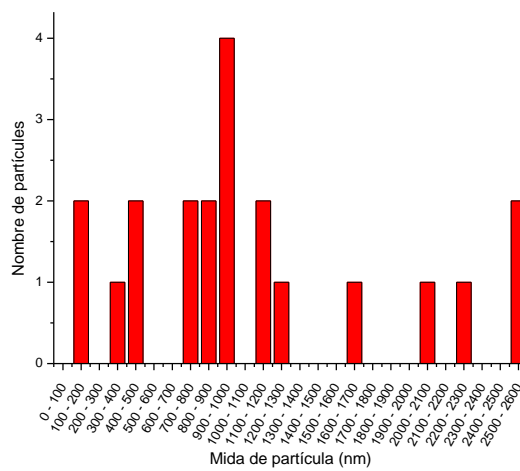


Figura 6.11. Histograma de la muestra PCsYbW_Q.

L'histograma que es presenta en la figura 6.12 mostra, contràriament a l'observat en les mostres anteriors, una distribució amb una mida de partícula que es troba entre 0 i 20 nm.

Histograma de les nanopartícules $\text{CsYb}(\text{WO}_4)_2$ dopades amb 10 àt. % d'erbi

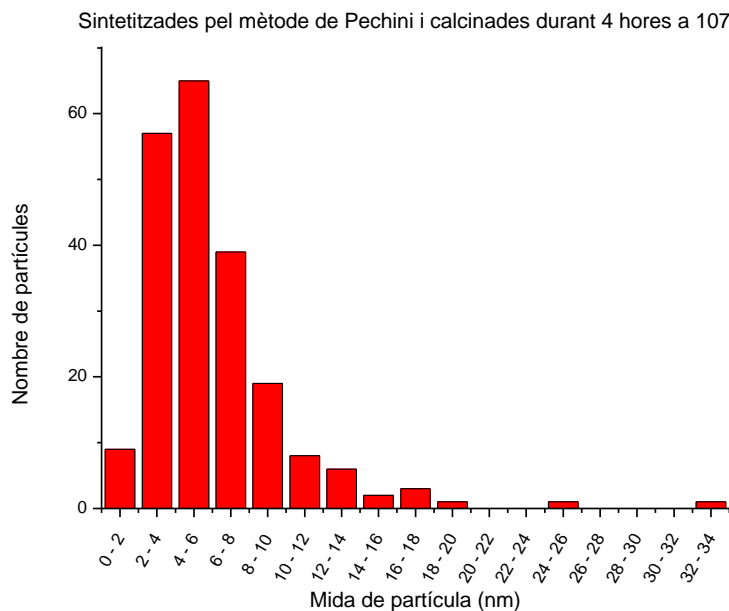


Figura 6.12. Histograma de la mostra PCsErYbW.

6.4. Fotoluminescència

Els espectres de fotoluminescència amb temperatura realitzats a la mostra PCsYbW, representats es mostren en la figura 6.13. La transició electrònica estudiada correspon al Yb^{3+} present en la matriu cristal·lina, i es correspon a $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$; excitada amb un làser a 980 nm amb una potència de 0.5 W. La intensitat de la radiació emesa per la mostra decreix amb la temperatura, ja que s'activen processos no radiatius. Aquest comportament es manté fins a la temperatura de 773 K, on es produeix un comportament anòmal, amb un augment d'intensitat, però sense estructura de multiplet. En el segon espectre a 298 K, a temperatura ambient, que es pren després del refredament de la mostra, es pot observar que l'emissió a 1 micra es recupera; i fins i tot augmenta. L'amplada dels pics i el seu comportament anòmal, no permet utilitzar aquesta transició de per estudiar la transformació de fase cristal·lina, per això es va utilitzar una mostra dopada amb erbi, per veure si les emissions en el visible permetien extreure més informació.

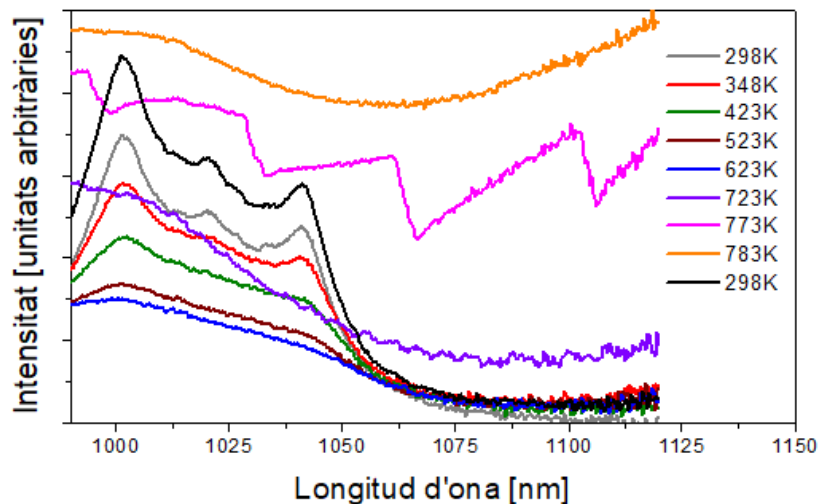


Figura 6.13. Espectre d'emissió de la mostra PCsYbW excitat a 980 nm a diferents temperatures.

La mostra PCsErYbW dopada amb un 10 % àt. d'erbi va ser sotmesa a dos experiments de fotoluminescència realitzats en dies diferents; per veure si el seu comportament era reproducible. Els resultats obtinguts es mostren en les figures 6.14 (experiment 1) i 6.15 (experiment 2).

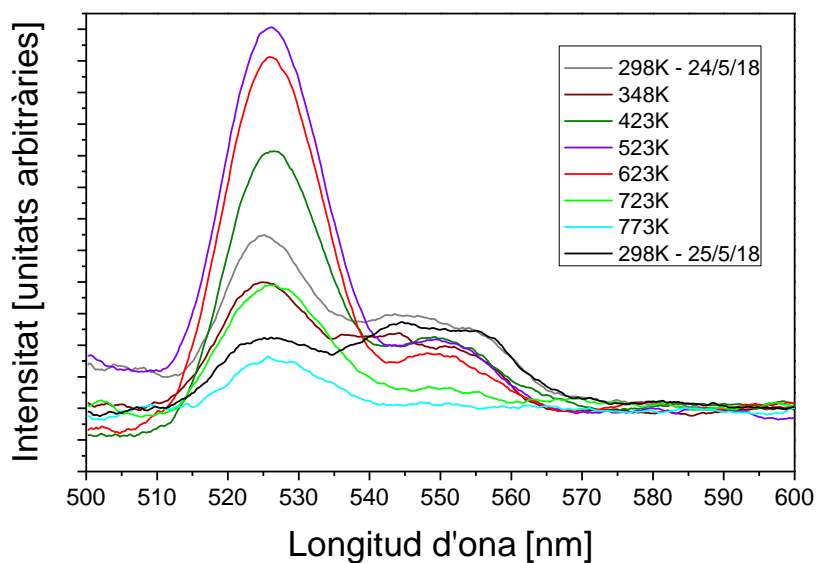


Figura 6.14. Espectre d'emissió de la mostra de PCsErYbW excitat a 980 nm a diferents temperatures.

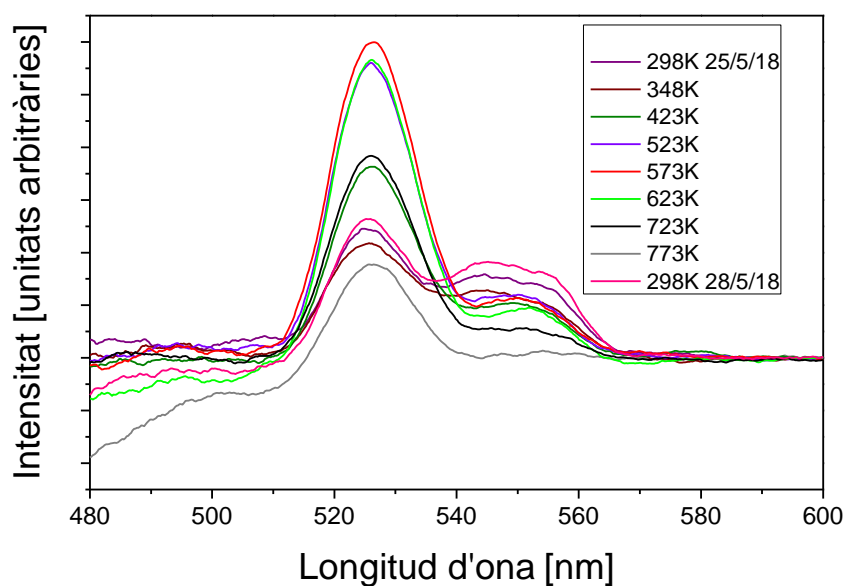


Figura 6.15. Espectre d'emissió de la mostra de PCsErYbW excitat a 980 nm a diferents temperatures.

Tal i com es pot observar en les figures 6.14 i 6.15. La intensitat de la radiació emesa per les nanopartícules es deguda a les transicions del Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{5/2}$ i ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{5/2}$.

Les figures 6.16, 6.17 i 6.18 mostren com varia la intensitat 2 (525 nm), la intensitat 1 (540 nm), i el $\ln(\text{Int.2}/\text{Int.1})$ respecte a la temperatura en l'experiment 1.

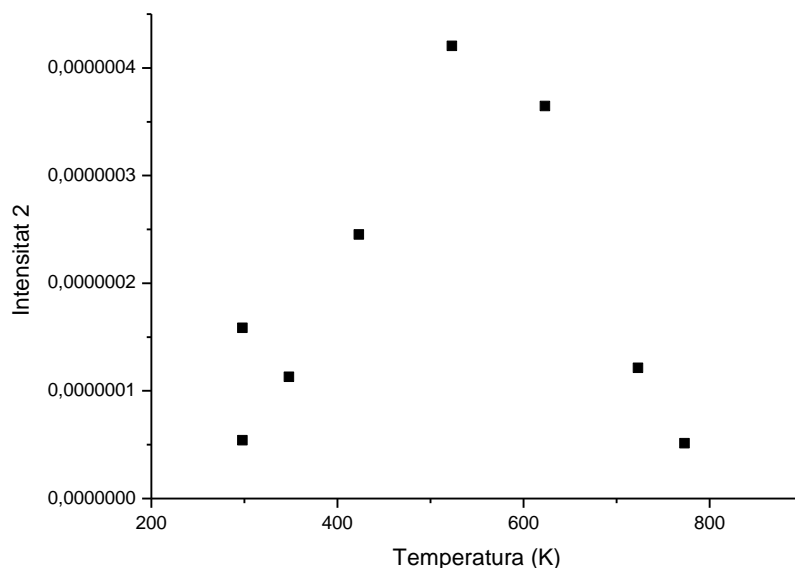


Figura 6.16. Experiment 1. Variació de la Intensitat 2 (525 nm) front la temperatura.

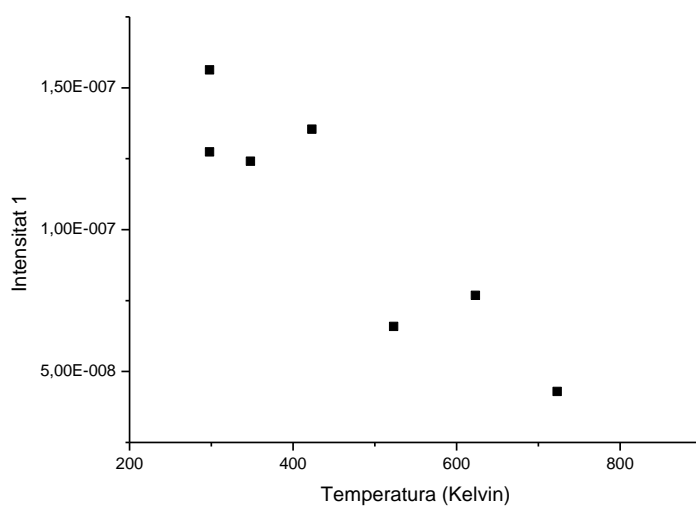


Figura 6.17. Experiment 1. Variació de la intensitat 1 (540 nm) front la temperatura.

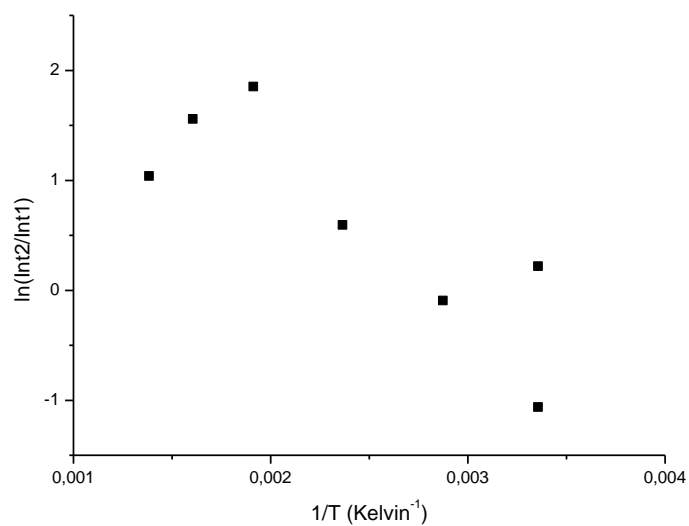


Figura 6.18. Experiment 1. Variació del $\ln(\text{Intensitat2}/\text{Intensitat1})$ front la temperatura.

Les figures 6.19, 6.20 i 6.21 mostren el comportament fotoluminescent observat en l'experiment 2, realitzat sota les mateixes condicions que l'experiment anterior.

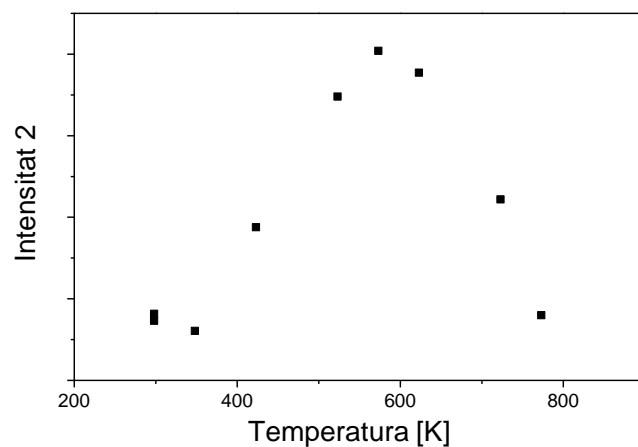


Figura 6.19. Experiment 2. Variació de la Intensitat 2 (525 nm) front la temperatura.

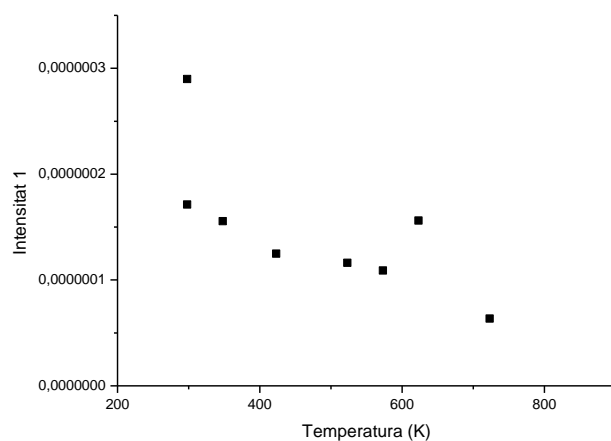


Figura 6.20. Experiment 2. Variació de la intensitat 1 (540 nm) front la temperatura.

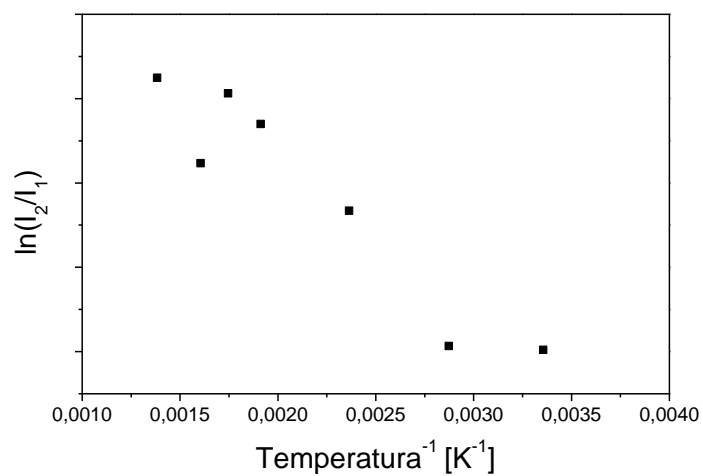


Figura 6.21. Experiment 2. Variació del $\ln(I_2/I_1)$ front la temperatura.

6.5. Estudi de la transició de fase cristal·lina

L'experiment de difracció de raigs X realitzat amb la cambra de temperatura a la mostra PCsYbW confirma, tal i com es pot veure en la Figura 6.22, que a 773 K canvia el perfil de difracció i no coincideix amb el patró de difracció de pols ICDD 027-1094 de la fase de baixa temperatura^[3]. Les mesures realitzades amb la cambra d'alta temperatura es van recollir a les següents temperatures: 303, 673, 698, 723, 748, 773, 798 i 823 K. La rampa d'escalfament va ser de 0.1667 %/s, esperant 300 s per a que s'estabilitzi la temperatura abans de fer cada mesura.

El fet de que no existeixin fitxes de difracció de pols de les diferents fases d'alta temperatura impossibilita confirmar el sistema cristal·lí així com la fase present. En treballs futurs, s'intentarà identificar l'estructura cristal·lina de la fase d'alta temperatura.

Tot i això, aquests resultats confirmen que el producte obtingut per Pechini presenta una transformació polimòrfica entre 748-773 K, i que aquesta transformació de fase és reversible. Aquest estudi confirma els resultats previs obtinguts per DTA.

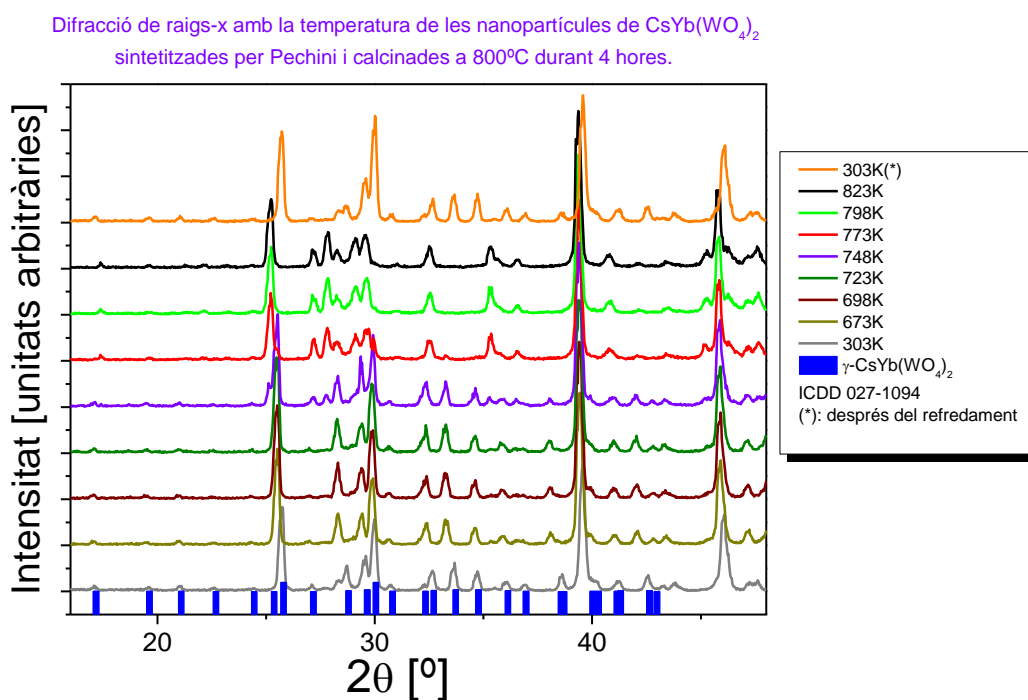


Figura 6.22. Experiment de difracció amb la cambra de temperatura a la mostra PCsYbW.

7. Conclusions

The solvothermal method of synthesis the parameters used in this work has been proved to be not valid to obtain nanocrystals of γ -CsYb(WO₄)₂ with low temperature crystalline phase. Despite this, Pechini's method with the parameters used in this work has been proved to be valid to obtain the desired product.

The study of obtained nanoparticles with Pechini's concluded that it is possible the application in the field of nanotechnology because the size of this nanoparticles is in the range of 0-100 nm. The nanoparticles doped with Er³⁺ makes possible the reduction of particle size considerably.

DTA-TG analysis results show two phase transitions at 757 K and 1172 K that it is coherent with the results obtained by V.K.Trunov and V.K. Rybakov in 1974.^[2] The synthesized product by Pechini's method presents the low temperature phase γ -CsYb(WO₄)₂ that it is confirmed with Pawley refinement.

The photoluminescent study with temperature shows a decrease of the intensity during the heating of the sample due to nonradioactive effects. The nanoparticles doped with Er³⁺ shows an anomaly in behavior because the intensity increase during heating. The maximum value of intensity that it has been achieved is at 623 K. This phenomena could be explained due to the size of this nanoparticles.^[20,21]

For the future it is possible to implement this anomal behavior of the Er³⁺ doped nanoparticles as a temperature sensor.

Conclusions:

Amb el mètode solvotermal amb els paràmetres experimentals utilitzats i els precursors utilitzats, no s'han pogut obtenir nanopartícules amb la fase cristal·lina γ -CsYb(WO₄)₂. En canvi, el mètode de Pechini sí ha sigut provat com a mètode vàlid per a sintetitzar el producte desitjat.

L'estudi de les partícules obtingudes pel mètode de Pechini possibilita la possible aplicació en el camp de la nanotecnologia, ja que la mida de partícula oscil·la entre 0 i 100 nm. El fet de realitzar el dopatge de les nanopartícules amb Er³⁺ possibilita la reducció de mida de partícula de manera considerable.

L'anàlisi DTA-TG mostra dues transicions de fase a 757 K i 1172 K que està d'acord amb els estudis de V. K. Trunov l'any 1974.^[2] Per tant, el producte sintetitzat pel mètode de Pechini presenta la fase γ -CsYb(WO₄)₂, com també ho confirmen els paràmetres de cel·la trobats amb el refinament de Pawley.

L'estudi de fotoluminescència amb la temperatura realitzat a les nanopartícules de CsYb(WO₄)₂ sense dopar mostra una baixada en la intensitat dels pics a mesura que la mostra és escalfada degut a que s'afavoreixen processos no radiatius. Les nanopartícules dopades amb Er³⁺ en canvi mostren un comportament tèrmic anòmal ja que la intensitat emesa augmenta a mesura que ho fa la temperatura arribant a un valor màxim d'intensitat observat a 623 K. Aquest fenomen podria explicar-se degut a la seva mida tal i com ja s'ha vist en alguns articles.^[20,21]

En un futur, existeix la possibilitat d'implementar el comportament d'aquestes nanopartícules dopades amb erbi en un dispositiu com a sensor de temperatura.

8. Bibliografia

- (1) Ropuszyńska-Robak, P.; Tomaszewski, P. E.; Kępiński, L.; Macalik, L. Alkali Metal Impact on Structural and Phonon Properties of Er^{3+} and Tm^{3+} Co-Doped $\text{MY}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) Nanocrystals. *RSC Adv.* **2018**, 8 (5), 2632–2641.
- (2) V. K. Trunov and V. K. Rybakov, *Zhurn. Neorg. Khim.* 19(2), 347 (1974).
- (3) Isupov, V. A. Binary Molybdates and Tungstates of Mono- And Trivalent Elements as Possible Ferroelastics and Ferroelectrics. *Ferroelectrics* **2005**, 321 (May 2012), 63–90.
- (4) Zhu, X.; Su, Q.; Feng, W.; Li, F. Anti-Stokes Shift Luminescent Materials for Bio-Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (4), 1025–1039.
- (5) Aguiló, M.; Galceran, M.; Pujol, M.C.; Díaz, F. Sol-Gel Modified Pechini Method for Obtaining Nanocrystalline $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE} = \text{Gd}$ and Yb). **2007**, 2, 79–88.
- (6) Schmidt, R.; Gonjal, J. P.; Morán, E. Microwaves. In *Concise Encyclopedia of Nanotechnology: Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles*; CRC Press: Florida, **2016**, 561–572.
- (7) Serway, R. A.; Jewett Jr., J. W. *Physics for Scientists and Engineers*; 2010.
- (8) Pechini, M. P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form Capacitor. **1967**.
- (9) Klein, L. C. A Review of: “*Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*” Edited by C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. *Mater. Manuf. Process.* **1994**, 9 (5), 1007–1008.
- (10) Klein, C.; Hurlbut, C. S. J. *Manual de Mineralogía, Vol I*, 4th ed.; Reverté, 1997.
- (11) Waesermann, N. Structural Transformations in Complex Perovskite-Type Relaxor and Relaxor-Based Ferroelectrics at High Pressures and Temperatures. **2012**, No. May 2012, 150.
- (12) Bernstein, J.; Desiraju, G. R. The Basics of Crystallography and Diffraction.
- (13) Pawley, G. S. Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans. *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, 14 (6), 357–361.
- (14) Cockcroft, J. K. Whole Pattern Fitting I. Pawley Method. *Birkbeck Coll. Univ. London.* **2006**, 10, 16–19.
- (15) Bonnamy, S.; Oberlin, A. Transmission Electron Microscopy. *Mater. Sci. Eng. Carbon* **2016**, 45–70.
- (16) Dollimore, D.; Phang, P. Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **2000**, 72 (12), 27–36.
- (17) Wade, S. A.; Collins, S. F.; Baxter, G. W.; Wade, S. A.; Collins, S. F.; Baxter, G. W. Fluorescence Intensity Ratio Technique for Optical Fiber Point Temperature Sensing. **2003**, 4743.
- (18) Jiang, Z.; Cai, P.; Chen, C.; Pu, X.; Kim, S. Il; Jin Seo, H. Facile One-Step Hydrothermal Synthesis and Luminescence Properties of Eu^{3+} -Doped $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ nanophosphors. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, 193, 227–233.

- (19) Shi, X.; Li, J. G.; Wang, X.; Zhu, Q.; Kim, B. N.; Sun, X. Facile Hydrothermal Crystallization of $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2$ (Ln=La-Lu, and Y), Phase/Morphology Evolution, and Photoluminescence. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18* (1), 741–754.
- (20) Li, D.; Shao, Q.; Dong, Y.; Jiang, J. Anomalous Temperature-Dependent Upconversion Luminescence of Small-Sized $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (39), 22807–22813.
- (21) Wu, K.; Cui, J.; Kong, X.; Wang, Y. Temperature Dependent Upconversion Luminescence of YbEr Codoped NaYF_4 nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110* (5), 3–9.