

## Caractérisation spectroscopique et étude structurale de RbEr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

K. Horchani<sup>1</sup>, J. Amami<sup>1</sup>, D. Merle<sup>2</sup> et M. Férid<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Procédés Chimiques, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, BP. 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie*

<sup>2</sup> *Centre de Diffractométrie UCB Lyon 1, Bâtiment Jules Raulin, 43 Bd. 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France*

**Abstract.** Crystals of RbEr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> have been grown by the flux technique and characterized by X-ray diffraction, UV-Vis absorbance and infrared spectroscopy. Single crystal structure of RbEr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> has been solved, it crystallizes in the monoclinic P2<sub>1</sub>/n space group with lattice parameters :  $a = 10,2419(2)$ ,  $b = 8,8349(2)$ ,  $c = 10,9361(2)$  Å,  $\beta = 106,229(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ . The crystal structure has been refined yielding a final  $R(F^2) = 0.026$  for 2206 independent reflections ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ ). The RbEr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> structure is characterized by helical ribbons (PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub> running along the c-axis. The erbium ions have an eightfold coordination. The ErO<sub>8</sub> polyhedra are isolated from each other in the sense that they do not share any oxygen atom. The minimal distance between two atoms of erbium is 6,2583 Å.

**Résumé.** Le polyphosphate RbEr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est synthétisé, sous forme monocristalline, par la méthode de flux ; ce composé est caractérisé par diffraction RX, spectroscopie d'absorption optique et spectroscopie de vibration IR. L'étude structurale de RbEr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a montré que ce polyphosphate cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n, les paramètres de maille sont :  $a = 10,2419(2)$ ,  $b = 8,8349(2)$ ,  $c = 10,9361(2)$  Å,  $\beta = 106,229(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ . L'affinement conduit à un facteur de confiance  $R(F^2) = 0.026$ , pour 2206 réflexions indépendantes ( $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ ). La structure de RbEr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est caractérisée par une chaîne hélicoïdale (PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub> se développant le long de l'axe c. Les atomes d'erbium ont un environnement de 8 oxygènes. Les polyèdres ErO<sub>8</sub> sont isolés les uns des autres, ils ne présentent aucun atome d'oxygène en commun. La distance Er-Er la plus courte mesure 6,258 (Å).

### 1 INTRODUCTION

De nombreux travaux de recherche ont montré que les matériaux phosphatés à base de terres rares peuvent présenter des propriétés optiques intéressantes [1-3]. Ces propriétés peuvent être optimisées grâce à la grande variété structurale de ces phosphates. Récemment des recherches sur des matériaux phosphatés codopé Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> ont montré que ces composés sont prometteurs pour la réalisation de lasers à sécurité oculaire utilisés dans le domaine de la télémétrie et la détection de polluants dans l'atmosphère [4]. Dans ce travail nous présentons la synthèse et la caractérisation du polyphosphate d'erbium RbEr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

## 2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le polyphosphate  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$  est synthétisé, sous forme monocristalline, par la méthode de flux, les cristaux sont obtenus à partir de carbonate de rubidium  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , d'oxyde d'erbium  $\text{Er}_2\text{O}_3$  et d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Le mélange est chauffé à une température de  $300^\circ\text{C}$  dans un creuset en carbone vitreux et maintenu à cette température pendant une semaine.

Le spectre d'absorption optique des cristaux a été enregistré de 200 à 1100 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, UV-VIS NIR Lambda 20.

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré à l'aide d'un spectromètre FTIR 2000 (Perkin-Elmer), sur un échantillon pastillé dans du KBr à l'aide d'une presse.

La collecte des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Nonius Kappa CCD utilisant la radiation  $K_\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ). La structure a été résolue, par exploitation de la fonction tridimensionnelle de Patterson au moyen du programme WinGX [5] utilisant SHELXS 97 [6] puis affinée par SHELXL 97 [7].

## 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le polyphosphate  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$  cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace  $\text{P}2_1/n$ , les paramètres de maille sont :  $a = 10,2419(2)$ ,  $b = 8,8349(2)$ ,  $c = 10,9361(2)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 106,229(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ . L'affinement conduit à un facteur de confiance de 2,6 %, pour 2206 réflexions indépendantes.  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$  est isotype au composé  $\text{TINd}(\text{PO}_3)_4$  [8]. Les conditions de la collecte ainsi que les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le tableau 1. Le tableau 2 donne les principales distances interatomiques dans la structure de  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$ .

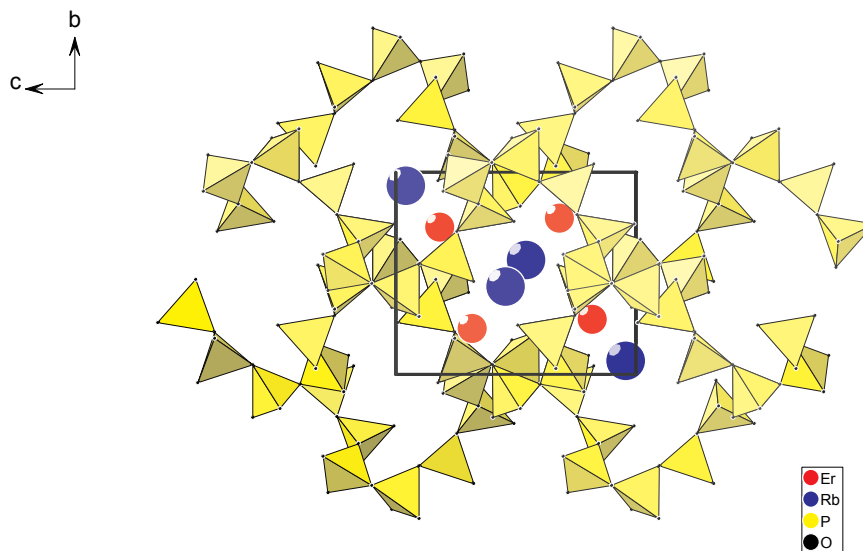
**Tableau 1.** Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de la structure de  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$ .

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	
Formule chimique :	$\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$
Système cristallin : monoclinique	$a = 10,2419(2)$ $\text{\AA}$ , $b = 8,8349(2)$ $\text{\AA}$
Groupe d'espace : $\text{P}2_1/n$	$c = 10,9361(2)$ $\text{\AA}$ , $\beta = 106,229(2)^\circ$
	$V = 950,13$ $\text{\AA}^3$ , $Z = 4$
$F(000) =$	1044
$\rho_{\text{cal}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	3,975
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	568,6
Coefficient d'absorption ( $\text{mm}^{-1}$ )	14,66
Dimensions du cristal ( $\text{mm}^3$ )	0,16 x 0,15 x 0,2
Domaine angulaire ( $^\circ$ ) :	$2,34 < \theta < 57,41$
Domaine de mesure :	$-13 < h < 13$ , $-10 < k < 11$ , $-14 < l < 14$
Nombre de réflexions indépendantes :	2441
Correction d'absorption :	Intégration
Réflexions uniques incluses :	2206 pour $I > 2\sigma(I)$
Schéma de pondération WGHT =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1000P)^2]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Nombre de paramètres affinés	164
Facteurs de fiabilité	$R = 0,026$ , $R_w = 0,0956$

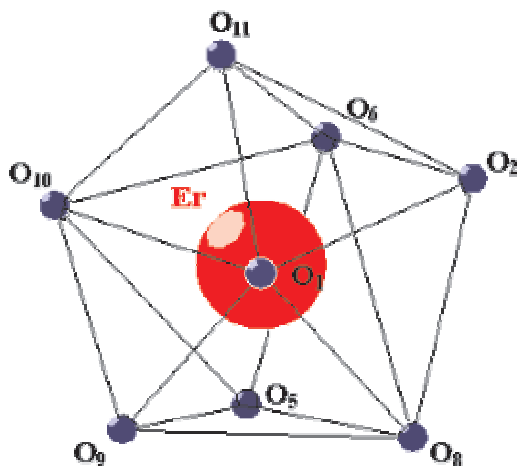
**Tableau 2.** Principales distances inter atomiques dans la structure de  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$ .

<b>Tétraèdres <math>\text{PO}_4</math></b>			
Tétraèdre autour de $\text{P}_1$			
$\text{P}_1 - \text{O}_4$	1,604 (3)	$\text{O}_4 - \text{P}_1 - \text{O}_5$	111,1(2)
$\text{P}_1 - \text{O}_5$	1,493 (3)	$\text{O}_4 - \text{P}_1 - \text{O}_3$	102,1(2)
$\text{P}_1 - \text{O}_3$	1,604 (3)	$\text{O}_3 - \text{P}_1 - \text{O}_5$	108,9(2)
$\text{P}_1 - \text{O}_{10}$	1,481 (3)	$\text{O}_3 - \text{P}_1 - \text{O}_{10}$	108,8(2)
		$\text{O}_4 - \text{P}_1 - \text{O}_{10}$	107,5(2)
		$\text{O}_5 - \text{P}_1 - \text{O}_{10}$	117,3(2)
Tétraèdre autour de $\text{P}_2$			
$\text{P}_2 - \text{O}_2$	1,474 (3)	$\text{O}_2 - \text{P}_2 - \text{O}_{11}$	118,6(2)
$\text{P}_2 - \text{O}_7$	1,599 (3)	$\text{O}_2 - \text{P}_2 - \text{O}_{12}$	109,3(2)
$\text{P}_2 - \text{O}_{11}$	1,483 (3)	$\text{O}_2 - \text{P}_2 - \text{O}_7$	108,1(2)
$\text{P}_2 - \text{O}_{12}$	1,589 (3)	$\text{O}_{11} - \text{P}_2 - \text{O}_{12}$	109,9(2)
		$\text{O}_{11} - \text{P}_2 - \text{O}_7$	110,4(2)
		$\text{O}_{12} - \text{P}_2 - \text{O}_7$	98,5(2)
Tétraèdre autour de $\text{P}_3$			
$\text{P}_3 - \text{O}_6$	1,485 (3)	$\text{O}_6 - \text{P}_3 - \text{O}_9$	118,5(2)
$\text{P}_3 - \text{O}_4$	1,605 (3)	$\text{O}_6 - \text{P}_3 - \text{O}_{12}$	111,0(2)
$\text{P}_3 - \text{O}_9$	1,484 (3)	$\text{O}_6 - \text{P}_3 - \text{O}_4$	109,7(2)
$\text{P}_3 - \text{O}_{12}$	1,605 (3)	$\text{O}_9 - \text{P}_3 - \text{O}_{12}$	109,7(2)
		$\text{O}_9 - \text{P}_3 - \text{O}_4$	107,5(2)
		$\text{O}_{12} - \text{P}_3 - \text{O}_4$	98,4(2)
Tétraèdre autour de $\text{P}_4$			
$\text{P}_4 - \text{O}_8$	1,471 (4)	$\text{O}_8 - \text{P}_4 - \text{O}_1$	121,2(2)
$\text{P}_4 - \text{O}_1$	1,487 (4)	$\text{O}_8 - \text{P}_4 - \text{O}_7$	106,9(2)
$\text{P}_4 - \text{O}_7$	1,604 (3)	$\text{O}_8 - \text{P}_4 - \text{O}_3$	111,7(2)
$\text{P}_4 - \text{O}_3$	1,614 (3)	$\text{O}_1 - \text{P}_4 - \text{O}_7$	110,1(2)
		$\text{O}_1 - \text{P}_4 - \text{O}_3$	106,1(2)
		$\text{O}_7 - \text{P}_4 - \text{O}_3$	98,5(2)
<b>Polyèdre <math>\text{ErO}_8</math></b>			
$\text{Er} - \text{O}_8$	2,327 (3)	$\text{Er} - \text{O}_9$	2,268 (3)
$\text{Er} - \text{O}_{11}$	2,306 (3)	$\text{Er} - \text{O}_2$	2,360 (3)
$\text{Er} - \text{O}_{10}$	2,362 (3)	$\text{Er} - \text{O}_6$	2,386 (3)
$\text{Er} - \text{O}_1$	2,346 (3)	$\text{Er} - \text{O}_5$	2,417 (3)

La structure de  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$  est caractérisée par une chaîne hélicoïdale  $(\text{PO}_3)_\infty$  se développant le long de l'axe c. La projection de l'arrangement atomique sur le plan (100), (fig.1) montre que les tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont liés par l'intermédiaire d'atomes d'oxygènes pour former des chaînes.

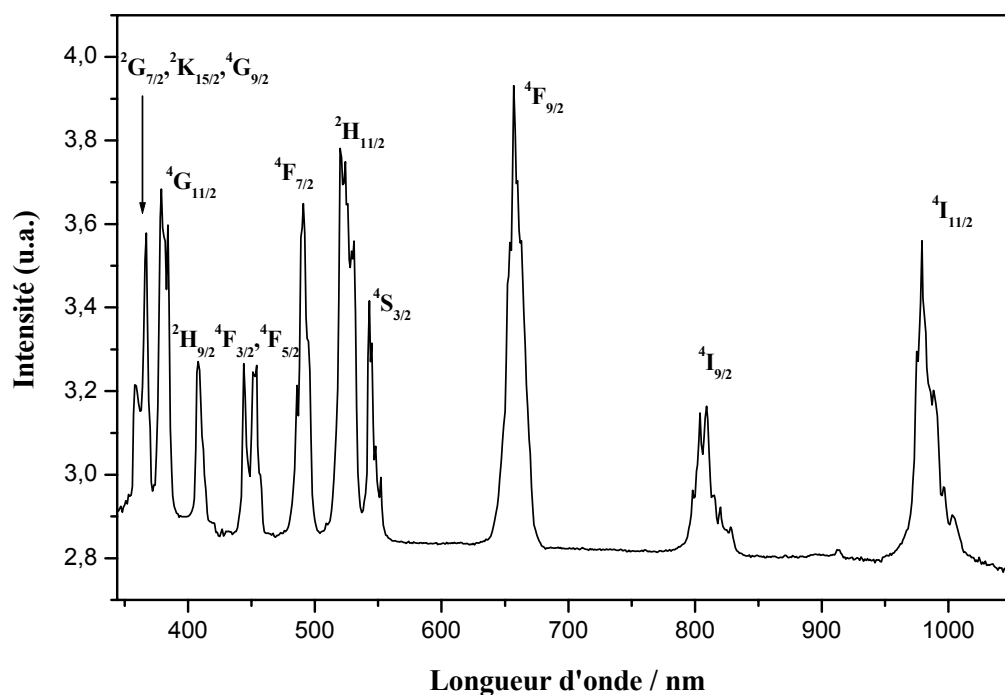
**Figure 1.** Projection de la structure de  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$  dans le plan (100).

L'environnement le plus proche du cation  $\text{Er}^{3+}$  est constitué de 8 atomes d'oxygène. Les polyèdres  $\text{ErO}_8$  sont des antiprismes isolés les uns des autres de forme géométrique légèrement déformée (fig.2) et ils ne présentent aucun atome d'oxygène en commun. La distance Er-Er la plus courte mesure 6,258 Å.



**Figure 2.** Environnement de l'erbium dans  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$ .

Le spectre d'absorption optique est enregistré à la température ambiante dans le domaine 200-1100 nm (fig.3); les transitions du niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  vers les niveaux excités  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^2\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^2\text{G}_{7/2}$ ,  $^2\text{K}_{15/2}$  et  $^4\text{G}_{9/2}$  sont attribuées (tableau 3) [9].

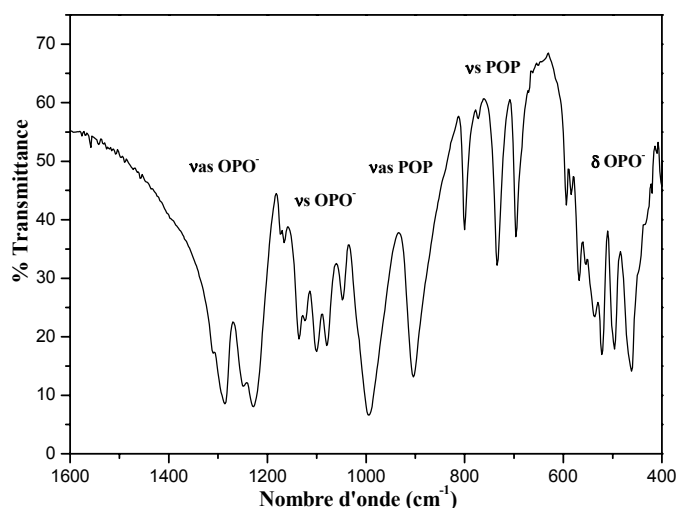


**Figure 3.** Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{RbEr}(\text{PO}_3)_4$ .

**Tableau 3.** Longueurs d'onde correspondant aux transitions du niveau fondamental  $^4I_{15/2}$  vers les niveaux excités de  $Er^{3+}$  dans  $RbEr(PO_3)_4$ .

Longueur d'onde (nm)	Transitions	Longueur d'onde (nm)	Transitions
1003	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	531	$^2H_{11/2}$
996		529	
988		526	
979		524	
975		520	
828	$^4I_{9/2}$	495	$^2F_{7/2}$
825		491	
820		489	
815		486	
809			
804		457	
801		454	
798	451	$^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$	
	444		
663	$^4F_{9/2}$	408	$^2H_{9/2}$
660			
657			
654			
652			
552	$^4S_{3/2}$	384	$^4G_{11/2}$
548		382	
545		379	
543		367	
		358	$^2G_{7/2}, ^2K_{15/2}, ^4G_{9/2}$

Le spectre d'absorption infrarouge de  $RbEr(PO_3)_4$  (fig.4) montre que ce composé est un polyphosphate à chaînes infinies de tétraèdres  $PO_4$ . Ceci est confirmé par la présence d'une large bande d'absorption entre  $940$  et  $860\text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu_{as}(POP)$ , du multiplet  $\nu_s(POP)$  entre  $680$ - $810\text{ cm}^{-1}$  et du dédoublement des vibrations de déformation des tétraèdres  $PO_4$  entre  $450$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 4.** Spectre d'absorption infrarouge de  $RbEr(PO_3)_4$ .

**Références**

- [1] G. Blasse et B. C. Grabmaier, "*Luminescent materials*", Springer-Verlag (1994)
- [2] M.J. Weber, "*Handbook of Laser Wavelengths*", CRC Press (1999)
- [3] W. Wolinski, M. Malinowski et R. Wolski, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Congress, Laser 89 Optoelektronik* (1990) 173
- [4] A-F. Obatton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier et G. Boulon, *J. Alloy. Comp.* **300-301** (2000) 123
- [5] WinGX - version 1.63, L. J. Farrugia, *J.Appl. Cryst.* **32** (1999) 837
- [6] SHELXS 97, G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, (1997)
- [7] SHELXL 97, G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, (1997)
- [8] K. K. Palkina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **18(9)** (1982) 1413
- [9] W. Ryba-Romanowski, Z. Mazurak, B. Jezowska-Trzebiatowska, D. Schultze, and Ch. Waligora, *Phys. Stat. Sol. (a)* **62** (1980) 75