

## BRIEF COMMUNICATIONS

### Préparation chimique et propriétés optiques de $CeP_5O_{14}$ triclinique

MOHAMED RZAIGUI ET NÉJIA KBIR ARIGUIB

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, 43, rue de la liberté le Bardo,  
Tunis, Tunisie*

Received April 23, 1984; in revised form July 9, 1984

Crystals of a new cerium(III)-ultraphosphate form,  $CeP_5O_{14}$ , have been grown from  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  and  $NH_4H_2PO_4$ . Synthesis and structural characterization by X-ray diffraction and ir absorption spectroscopy are given. The new  $CeP_5O_{14}$  crystallizes in a triclinic unit cell,  $P1$ , with parameters:  $a = 9.229(2)$ ,  $b = 8.879(1)$ ,  $c = 7.201(1)$  (Å),  $\alpha = 110.27(1)$ ,  $\beta = 102.75(1)$ ,  $\gamma = 82.13(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ , and  $D_x = 3.20$ . This compound is piezoelectric and has no known structural analog. The excitation and emission spectrum of this Ce-ultraphosphate variety are reported. This material emits strongly in the near-uv. The emission band peaks at 322 nm and decays, at first, with  $\tau_1 = 14$  nsec, then, with  $\tau_2 = 60$  nsec. © 1985 Academic Press, Inc.

#### Introduction

Les ultraphosphates de terres rares ont été excessivement étudiés ces dernières années, après avoir constaté que le sel de néodyme  $NdP_5O_{14}$  présente des propriétés Laser remarquables. Les travaux que nous avons entrepris sur les phosphates condensés, dans le but d'élaborer de nouveaux matériaux de lanthanides (Lasers stoéchiométriques, luminophores ultrarapides, etc.) nous ont permis d'identifier une nouvelle forme cristalline d'ultraphosphate de cérium. Cette forme présente des caractéristiques structurales distinctes de celles des trois variétés cristallines connues d'ultraphosphates  $LnP_5O_{14}$  (1, 2). Dans cette contribution nous donnons la préparation chimique et les principales caractéristiques cristallographiques et spectroscopiques de cette forme d'ultraphosphate  $CeP_5O_{14}$ .

#### Partie Experimentale

Les ultraphosphates de terres rares peuvent être préparés de plusieurs façons (3-6). A partir d'orthophosphates d'ammonium et de sels de lanthanides, nous avons préparé les ultraphosphates  $CeP_5O_{14}$ ,  $DyP_5O_{14}$ , et  $ErP_5O_{14}$ . Les produits de départ, les quantités et les conditions expérimentales sont indiqués, pour des mélanges typiques, dans le Tableau I.

On mélange intimement les produits de départ dans un rapport molaire  $15 < P/Ln < 30$ ; on chauffe le mélange dans un creuset de carbone vitreux à  $200^\circ C$  pendant 2 hr. On élève, ensuite, lentement la température à une valeur entre 300 et  $500^\circ C$  selon le cas (Tableau I).

Après un temps suffisant de chauffe, on arrête le four et on laisse refroidir lentement. On lave le produit obtenu à l'eau chaude pour dissoudre le flux phosphorique

TABLEAU I  
PRÉPARATION DES ULTRAPHOSPHATES  $LnP_5O_{14}$ : RÉACTIFS ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Composés	Réactifs					Durée de chauffe (hr)
	$(NH_4)_2HPO_4$ (g)	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (g)	$Dy_2O_3$ (g)	$Er_2O_3$ (g)	$T$ de chauffe ( $^{\circ}C$ )	
$CeP_5O_{14}$ (IV)	2.8	0.38	—	—	340	15
$CeP_5O_{14}$ (I)	—	—	—	—	400	48
$DyP_5O_{14}$ (II)	2.02	—	0.17	—	450	30
$ErP_5O_{14}$ (III)	2.02	—	—	0.18	450	30

et récupérer les cristaux d'ultraphosphate.

Le spectre de diffraction des rayons X est effectué, à vitesse lente ( $\frac{1}{8}^{\circ}/min$ ), à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre. Les paramètres de maille ont été déterminés sur un monocristal et affinés par la méthode de moindres carrés, à partir de données angulaires relevées sur un diagramme de poudre.

Les spectres d'absorption ir sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR-580 sur des échantillons en poudre dans CsI.

Les spectres d'excitation et d'émission ont été relevés à  $27^{\circ}C$ . Le spectrophotomètre utilisé pour enregistrer les spectres d'émission est un Jobin Yvon UR 100. Les spectres d'excitation ont été effectués à l'aide d'un Cary 17 à double faisceaux.

La mesure de durée de vie est basée sur une méthode qui consiste à observer sur un oscilloscope l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction du temps, après excitation sélective pulsée. L'appareillage de mesure que nous avons utilisé a été décrit par ailleurs (7).

## Résultats et discussion

La littérature rapporte, à présent, la préparation de trois formes d'ultraphosphates de lanthanides,  $LnP_5O_{14}$ , dénotées I, II, et III (8). La méthode de préparation que nous avons utilisée nous a permis d'obtenir, en plus de celles-ci, une quatrième forme correspondant à la même formule chimique,  $CeP_5O_{14}$  (IV).

L'étude par spectroscopie d'absorption ir (Fig. 1) et diffraction des rayons X (Tableaux II et III) des ultraphosphates préparés ici  $CeP_5O_{14}$ ,  $DyP_5O_{14}$ , et  $ErP_5O_{14}$  montre que ces sels présentent des structures différentes.

$CeP_5O_{14}$  cristallise dans deux variétés cristallines, une monoclinique isotype de  $NdP_5O_{14}$  (9) et une triclinique dont nous

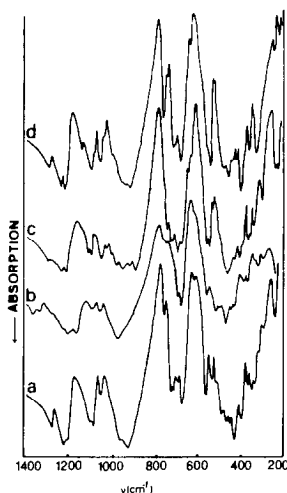


FIG. 1. Spectres d'absorption ir des Quatre Variétés structurales de  $LnP_5O_{14}$ : (a)  $CeP_5O_{14}$  (I), (b)  $CeP_5O_{14}$  (IV), (c)  $DyP_5O_{14}$  (II), (d)  $ErP_5O_{14}$  (III).

TABLEAU II  
DÉPOUILLEMENT D'UN DIFFRACTOGRAMME DE  
CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (TRICLINIC)

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>cal</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>cal</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>
0 1 1	6.29	6.29	4	0 3 1	2.919	2.919	8
1 0 1	5.89	5.89	5	1 2 2	2.776	2.776	100
1 0 1	4.92	3.92	9	1 1 2	2.766	2.766	50
0 1 1	4.52	4.52	9	2 3 1	2.637	2.636	6
2 0 0	4.49	4.49	10	0 3 2	2.583	2.583	9
0 2 0	4.16	4.16	19	3 2 0	2.356	2.356	7
2 1 1	4.12	4.12	21	1 2 3	2.350	2.350	5
2 1 0	3.846	3.846	8	3 2 1	2.248		
1 2 1	3.556	3.556	8	1 0 3	2.247	2.248	5
2 2 1	3.393	3.393	5	4 0 0	2.245		
1 0 2	3.320	3.319	13	3 2 1	2.194	2.194	5
0 0 2	3.318			3 3 2	2.193		
0 2 2	3.142	3.142	8	3 1 2	2.191		
1 1 2	3.039	3.040	6				
3 0 1	2.942	2.940	10				
1 0 2	2.939						

avons décrit la structure par ailleurs (10). La forme triclinique est non centrosymétrique; elle montre un signal intense de piézoélectricité qui pourrait être efficacement exploité dans certaines applications.

DyP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> et ErP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> sont respectivement isotopes de YbP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (11) et HoP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (2).

La luminescence de la variété monoclinique de CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (I) a été étudiée par ailleurs (2, 12). Nous comparons ici les résultats que nous avons déterminés, dans les mêmes conditions, pour les deux formes cristallines CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (I) et CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (IV).

La Fig. 2 montre les spectres d'émission et d'excitation enregistrés dans les mêmes conditions, des deux variétés (I) et (IV) de

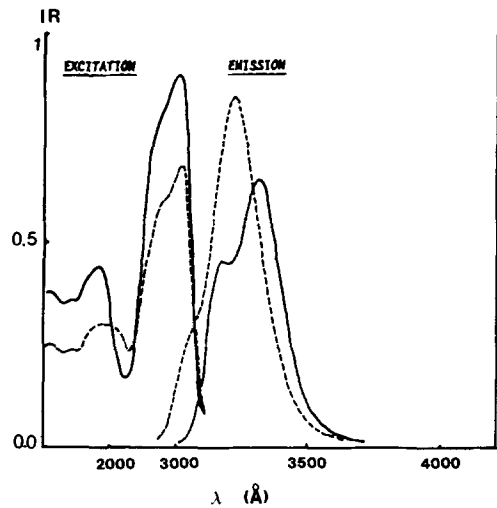


FIG. 2. Spectres d'excitation et d'émission des deux variétés structurales de CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: (—) monoclinique, (---) triclinique.

CeP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. Le Tableau IV rassemble certaines caractéristiques des bandes observées.

Les spectres d'excitation de ce composé présentent cinq bandes dans la région de l'ultraviolet. Les spectres d'émission se constituent de 2 bandes chevauchées et caractéristiques de la luminescence de Ce<sup>3+</sup> observée habituellement dans la région du proche uv. les bandes d'excitation et d'émission observées correspondent à des transitions dipolaires électriques 5*d* ↔ 4*f* qu'on suppose se passer, comme c'est le cas souvent (13), entre l'état le plus bas du

TABLEAU III  
PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES QUATRE VARIÉTÉS CRISTALLINES  
D'ULTRAPHOSPHATES LnP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>

Type	Composé	Système	G. Espace	Paramètres de maille			Z	V (Å <sup>3</sup> )	Densité D <sub>r</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
				<i>a</i> (Å) α°	<i>b</i> (Å) β°	<i>c</i> (Å) γ°			
I	CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	Monoclinique	P2 <sub>1</sub> /c	13.124(3)	9.131(5) 90.28(4)	8.761(5)	4	1049.86	3.29
II	DyP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	Monoclinique	C2/c	12.848(8)	12.832(4) 91.63(3)	12.447(4)	8	2003.35	3.59
III	ErP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	Orthorhom.	Pcmn	8.898(6)	12.701(7)	8.702(3)	4	983.44	3.69
IV	CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	Triclinique	P1	9.227(5) 110.27(1)	8.890(5) 102.75(1)	7.219(4) 82.13(1)	2	538.66	3,20

TABLEAU IV  
 CARACTÉRISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES BANDES D'EXCITATION ET D'ÉMISSION  
 DES DEUX FORMES DE  $CeP_5O_{14}$

Type	Composé	Bandes d'excitation		Bandes d'émission		Ecart entre les 2 pics d'émission ( $cm^{-1}$ )	Décalage de Stokes ( $cm^{-1}$ )
		Nombre	Position (Å)	Nombre	Position (Å)		
I	$CeP_5O_{14}$	5	2040, 2215	2	3160, 3320	1526	1249
	Monoclinique		2450, 2900 3040				
IV	$CeP_5O_{14}$	5	2038, 2200	2	3065, 3255	1619	707
	Triclinique		2400, 2840 3000				

niveau  $5d$  et les deux multiplets  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  du niveau fondamental  $4f$ . L'émission lumineuse de  $Ce^{3+}$  dans cet ultraphosphate présente deux durées de vie nettement distinctes,  $\tau_1$  et  $\tau_2$ :

$CeP_5O_{14}$  (I):  $\tau_1 = 15$  nsec et  $\tau_2 = 44$  nsec

$CeP_5O_{14}$  (IV):  $\tau_1 = 14$  nsec et  $\tau_2 = 60$  nsec

L'une d'elles,  $\tau_1$ , est beaucoup plus courte que celles connues à présent pour le cérium trivalent dans d'autres matrices (14). Blanzat et coll. (7) expliquent l'existence de deux durées de vie dans  $CeP_5O_{14}$  (I) par l'apparition de macles résultant d'un changement d'axes cristallographiques lors de l'écrasement des cristaux. Pour la forme triclinique non centrosymétrique,  $CeP_5O_{14}$  (IV), la non équivalence des deux sites de  $Ce^{3+}$  isolés et séparés de 6.288 Å (10) pourrait expliquer les deux durées de vie.

Les propriétés optiques des deux formes cristallines de  $CeP_5O_{14}$ , semblent être comparables et sont telles qu'elles pourraient être exploitées efficacement pour l'indexation de faisceau dans la télévision en couleur (14) et pour la détection d'électrons dans les microscopes à balayage électronique (15).

En dehors du domaine d'optique, la nouvelle forme triclinique de  $CeP_5O_{14}$ , de structure non centrosymétrique, peut, à cause de la bonne qualité de ses cristaux et du fort signal de piézoélectricité observé, être va-

lorisée dans d'autres applications récentes (filtres électroniques, mesure de pression d'explosions et de pression d'ondes sonores sous marines, etc.).

### Références

1. M. BAGIEU-BEUCHER ET D. TRANQUI, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 505 (1970).
2. D. TRANQUI, M. BAGIEU-BEUCHER, ET A. DURIF, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 437 (1972).
3. B. C. TOFIELD, H. P. WEBER, T. C. DAMEN, ET G. A. PASTEUR, *Mater. Res. Bull.* **9**, 435 (1974).
4. H. G. DANIELMYER, J. P. JESER, E. SCHONHERR, ET W. STETTER, *J. Cryst. Growth* **22**, 298 (1974).
5. D. C. MULLER, L. K. SHIECK, ET C. D. BRANDLE, *J. Cryst. Growth* **23**, 313 (1974).
6. H. P. WEBER, P. F. LIAO, B. C. TOFIELD, ET P. M. BRIDENBAUGH, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 692 (1975).
7. B. BLANZAT, J. P. DENIS, C. PANNEL, ET C. BARTHOU, *Mater. Res. Bull.* **12**, 455 (1977).
8. M. BAGIEU-BEUCHER, "Colloque International sur les terres rares," Paris (1969).
9. H.-Y. P. HONG, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **30**, 468 (1974).
10. M. RZAIGUI, N. KBIR ARIGUIB, M. T. AVERBUCH, ET A. DURIF, *J. Solid State Chem.* **52**, 61 (1984).
11. H.-Y. P. HONG ET J. W. PIERCE, *Mater. Res. Bull.* **9**, 179 (1974).
12. D. BIMBERG, D. J. ROBBINS, D. R. WICHT, ET J. P. JESSER, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 67 (1975).
13. G. BLASSE ET A. BRILL, *J. Chem. Phys.* **47**, 5139 (1967).
14. A. BRIL, G. BLASSE, A. H. GOMES DE MESQUITA, ET J. A. DE PROTER, *Philips Tech. Rev.* **32**, 125 (1971).
15. J. B. PAWLEY, "Proceeding, 7th Annual Scanning Electron Microscopy Symposium," 11 Tri, Chicago (1974).