

UNIVERSITE LILLE 1

ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline : Chimie

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue publiquement par

Diana ENDARA

le 25 juillet 2012

« Design » et approche prédictive de nouveaux oxyphosphates de bismuth

Devant la commission d'examen formée de :

Rapporteurs MARTIN Christine, *Directeur de Recherche CNRS • CRISMAT, Caen*

MERCIER Nicolas, *Professeur • MOLTECH ANJOU, Université d'Angers*

Examineurs HUVE Marielle, *Professeur • UCCS, Lille*

COLMONT Marie, *Maitre de Conférence • UCCS, Lille*

Invité MENTRE Olivier, *Directeur de Recherche CNRS • UCCS, Lille*

Directeur de thèse : HUVE Marielle, *Professeur • UCCS, Lille*

Co-encadrant : COLMONT Marie, *Maitre de Conférence • UCCS, Lille*

*A ma famille, et sur tout a mon fils:
Nicolas, ma raison d'être*

Remerciements

Je tiens à remercier Christine Martin, directeur de recherches au CNRS au CRISMAT (Caen) et à Nicolas Mercier, professeur à l'Université d'Angers (MOLTECH ANJOU) pour m'avoir accordé le privilège d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Marielle Huvé, professeur à l'Université Lille 1 pour tout le temps consacré à la finalisation de ce travail, ainsi qu'à Marie Colmont, maître de conférence UCCS pour son encadrement au cours de ces trois années de thèse.

Je veux également remercier à Olivier Mentre, directeur de recherches au CNRS à l'UCCS (Lille) pour sa disponibilité et avoir partagé ses riches connaissances pendant ce travail de thèse.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe technique du laboratoire, notamment Nora Djelal, Laurence Burylo, Maxence Vanderwalle, Frederic Capet, Edouard Capoen, Veronique Alaimo pour toutes les analyses effectuées, les aides apportées et avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler au cours de ces trois années.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire sans lesquels une bonne ambiance de travail n'aurait pu être possible.

San oublier a tous mes collègues et ami(e)s du laboratoire, quelques uns qui sont déjà parties mais qui m'ont laissé que des bons souvenirs dans son passage dans cette laboratoire : Nina, Ana, Jean François, Mihai, Zhen, Nico, Chanapa, Sofia, Daniel.....et quelques uns qui sont encore ici : Almaz, Mihaela, Sandra, Hend, Prashant, Vincent, Rénald, Florent, Anne Lise, Esperanza, Ionuts, Giulliano, Ibtisem, Clement, A vous tous un grande Merci !!!!

A mes amis du catalyse : Alexia, Manuel, Jhon, Bianca, Jeremy, Guillaume, Pierre, Min Tuan, Di Luan.....

A ma famille, que j'aime de ton mon cœur, et que je sais sont avec moi en ce moment : ma Mère, mon Père (merci pour tout votre soutien, je ne serai ici sans vous), mes beaux parents : Ramiro, Margarita ; mes frères : Boris, Serguei, Pancho, Pablo, Jose, Augusto ; mes sœurs : Patty, Belén, Lucy, Nena...

Le plus grand merci à Andres, la personne qui me donne toujours son soutien, ses mots précis, son temps, et principalement son amour, MERCI pour être toujours avec moi!!!

Et le plus importante, à Dieu, pour m'avoir donne la force nécessaire de continuer toujours et de savoir qu'on est ici pour un raison.....

Sommaire

INTRODUCTION	IV
L'ELABORATION CONTROLEE PAR ASSEMBLAGES DE MOTIFS : LE REVE DU CHIMISTE DU SOLIDE	V
MANIPULATION DU CONCEPT DE SOUS UNITE STRUCTURALE	VII
CALCULS THEORIQUES	X
I. ETAT DES LIEUX	2
I.1. LE JEU : « LEGO PHOSPHATE –RUBAN » –1 ^{ER} NIVEAU	2
<i>I.1.a. Les briques élémentaires. La description originale basée sur des polyèdres centrés sur l'oxygène : concept d'anti structure</i>	2
<i>I.1.b. Les briques et leur arrangement</i>	6
I.2. LES REGLES EMPIRIQUES	7
I.3. NOMENCLATURE UTILISEE	10
I.4. VERS UNE RATIONALISATION SYSTEMATIQUE.....	11
I.5. FORMULATION GENERALE	13
<i>I.5.a. Validation des formulations et applications</i>	13
I.5.a.1. Exemple de formulation d'un composé avec 2 types de rubans (largeur n=3 et n'=2)	13
I.5.a.2. Exemple de formulation d'un composé avec 2 types de rubans (largeur n=6 et n'=2)	14
I.5.a.3. Exemple de formulation pour un composé formé uniquement avec de rubans de largeur n=11.	15
I.6. RUBANS POLAIRES, NON-CENTROSYMETRIE	16
I.7. FILIATION AVEC LA STRUCTURE Δ -Bi ₂ O ₃	17
I.8. OUTILS PRATIQUES : DIFFRACTOGRAMMES THEORIQUES.....	19
<i>I.8.a. Détail de la simulation pour un composé avec de rubans de taille n=4.</i>	19
I.9. SYMETRIE CRISTALLINE IDEALE SUIVANT LA VALEUR DE N	22
<i>I.9.a. Symétrie du composé hypothétique à rubans n=5.</i>	22
<i>I.9.b. Symétrie du cas des rubans n=6.</i>	23
<i>I.9.c. Symétrie du cas de rubans n=8.</i>	24
I.10. STABILITE DES PHASES, ET LOCALISATION DANS UN DIAGRAMME DE PHASES.	25
I.11. FLEXIBILITE DE FORMULATION POUR UNE STRUCTURE TYPE	28
I.12. APPORT DE LA « HREM » : DU CODE IMAGE A LA DETERMINATION STRUCTURALE	29
I.13. LE JEU : « LEGO PHOSPHATE –RUBAN » – 2 ^{EME} NIVEAU : D'AUTRES BRIQUES – D'AUTRES ARRANGEMENTS.....	31
<i>I.13.a. D'autres briques</i>	31
<i>I.13.b. D'autres possibilités d'agencement entre les briques de type « ruban ».</i>	31
I.14. LE JEU : « LEGO PHOSPHATE –RUBAN » –CONTENU DE LA BOITE DE JEU : RESUME DES MOYENS A NOTRE DISPOSITION POUR FABRIQUER DE NOUVEAUX COMPOSES.	33
I.15. LE JEU : « LEGO PHOSPHATE –RUBAN » – INSPIRATION : COMMENT CHOISIR L'AGENCEMENT ?	33
II. PREDICTION ET ELABORATION DES NOUVEAUX OXYPHOSPHATES DE BISMUTH	38
II.1. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	38

II.1.a. Synthèse des composés	38
II.1.a.1. Synthèse des poudres.....	39
II.1.a.2. Synthèse des monocristaux	39
II.1.b. Diffraction des rayons X (DRX)	40
II.1.b.1. Poudre.....	40
II.1.b.2. Monocristaux.....	40
II.1.c. Analyse thermique Différentielle (ATD).....	41
II.1.d. Microscopie Electronique à Transmission et analyse EDS.....	41
II.1.e. Mesures de Génération de Seconde Harmonique (SHG) dans le cas de composés non-centrosymétriques	41
II.2. VERS DE NOUVEAUX COMPOSES NON-CENTROSYMETRIQUES (NCS).....	43
II.2.a. Généralités sur le design des phases NCS	43
II.2.b. Briques polaires dans des arrangements NCS.....	44
II.3. NOUVEAUX COMPOSES NCS A RUBANS N=8	48
II.3.a. Prédiction.....	48
II.3.b. Synthèse	49
II.3.c. Composés obtenus et structure	50
II.3.c.1. Composé NCS (n=8) de formule $[Bi_{14}Bi_{3,2}Zn_{0,8}O_{16}]_2[OBi]_8[Zn]_{9,4}[PO_4]_{20}[O]_{4,6}$	51
II.3.c.1.1. Etude microscopique : défauts dans l'intercroissance	53
II.3.c.2. Composé NCS (n=8) de formule $[Bi_{14}Bi_2Zn_2O_{16}]_2[OBi]_8[Zn_{-2,67}Li_{-6,67}][PO_4]_{20}$	54
II.3.c.3. Obtention d'un monocristal NCS n=8	56
II.4. COMPOSES NCS FORMEES PAR DES RUBANS N=5.	60
II.4.a. Prédiction.....	60
II.4.b. Synthèse	60
II.4.c. Résolution structurale.....	61
II.5. VERIFICATION DU CARACTERE NON-CENTROSYMETRIQUE : MESURES DE SHG.	66
II.6. LIMITE DE LA PREDICTION : ESSAIS DE SYNTHESE DE COMPOSES FORMES PAR DES RUBANS N=4	68
II.6.a. Prédiction.....	68
II.6.b. Synthèse	69
II.6.b.1. Inter croissance (n=4)-(n=3) dans la phase de formule $[Bi_4Bi_2Cu_2O_6]_2[Bi_6Bi_{-0,7}Cu_{-3,3}O_8]_2[OBi]_4[Cu_{-2,63}][PO_4]_{16}$	70
II.6.b.2. Deuxième intercroissance (n=4)/(n=3) dans la phase de formule $[Bi_4Bi_{-1,24}Cu_{-2,76}O_6]_4[Bi_6Bi_{-0,52}Cu_{-3,48}O_8]_2[OBi]_4[Cu_5][PO_4]_{24}$	73
II.6.c. Analogie du réseau cationique avec la structure fluorine des intercroissances 3-4.....	77
II.7. VERS LES COMPOSES FORMES PAR DES RUBANS INFINIS AVEC DEUX POLYTYPES POSSIBLES	79
II.7.a. Prédiction.....	79
II.7.b. Synthèse	80
II.7.c. Résolution structurale.....	81
II.7.c.1. Etude par Diffraction électronique	81

II.7.c.2. Affinement structurale	83
II.7.d. Miscibilité Zn/Mg	89
II.7.e. Microscopie électronique à transmission : analyse des défauts structuraux	90
II.7.f. Comportement haute température : transitions structurales.....	91
II.7.f.1. Pour le composé au Zn.....	92
II.7.f.2. Pour le composé au Mg : Phase β	93
II.7.g. Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P : pour le composé au Mg.....	96
III. NOUVEAUX ARRANGEMENTS DE TETRAEDRES O(BI,M)₄ DANS DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES	
INEDITES.	100
III.1. INTRODUCTION	100
III.2. COLONNES 1D A SECTION CARREE DANS $[\text{Bi}_{10}(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_8\text{O}_{16}](\text{PO}_4)_8(\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})_2$: MISE EN EVIDENCE D'UN ORDRE CATIONIQUE PARTIEL.....	103
III.2.a. Structure moyenne	103
III.2.b. Mise en ordre cationique	105
III.2.c. Approche modulée.....	106
III.2.d. Traitement des tunnels.....	106
III.2.e. Traitement des sites mixtes des colonnes	108
III.2.f. Autres atomes.....	109
III.2.g. Dualité modulation commensurable / modulation incommensurable	110
III.2.h. Synthèses complémentaires.....	112
III.2.i. Bilan.....	112
III.2.j. Réseau cationique	113
III.3. NOUVEAUX ARRANGEMENT DES TETRAEDRES (O,Bi) ₄ , AVEC DES RUBANS N=2 EN ZIG-ZAG, DANS LE COMPOSE $[\text{Bi}_4(\text{Bi}_{3.212}\text{Cd}_{0.788})(\text{Bi}_{2.1}\text{Cd}_{1.9})\text{O}_8][\text{Bi}_{0.1424}\text{Bi}_{0.214}][\text{PO}_4]_6$	114
III.3.a. Synthèse.....	114
III.3.b. Résolution structurale	115
III.3.c. Analogie du réseau cationique avec la structure fluorine	118
III.4. RUBANS INFINIS EN CRENEAUX DANS LE COMPOSE $[\text{Bi}_{18.666}\text{Ni}_{0.334}\text{O}_{19.334}][\text{PO}_4]_6$	121
III.4.a. Synthèse et résolution structurale.....	121
III.4.b. Analyse du réseau cationique	124
III.5. COMPOSES A RUBANS INFINIS : VARIANTE DANS L'ESPACE INTER-FEUILLET.....	125
III.5.a. Synthèse de l'isomorphe $\text{Bi}_{14.67}\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	126
IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVE.....	136
V. ANNEXE.....	142
V.1. ANNEXE 1. SYNTHESSES REALISES ET ANALISE PAR DIFFRACTION DE RAYON X DE NOUVEAUX COMPOSES DES OXYPHOSPHATES DE BISMUTH.....	142

V.2. ANNEXE 2. COORDONES ATOMIQUES, TAUX D'OCCUPATION ET COEFFICIENTS THERMIQUES ISOTROPES AFFINES DE NOUVEAUX COMPOSES DES OXYPHOSPHATES DE BISMUTH	154
---	-----

Introduction

Introduction

La chimie du solide joue un rôle prépondérant dans la conception de nouveaux matériaux à enjeux technologiques majeurs tels que les matériaux pour l'énergie (composantes des accumulateurs au lithium, piles à combustible) pour la nano-électroniques (stockage de l'information, matériaux diélectriques, matériaux multiféeriques, matériaux pour la spintronique) ou les matériaux pour l'optique (composés non centrosymétriques, conducteurs transparents...).

Plus particulièrement, la classe des oxydes inorganiques trouve des fonctionnalités dans la plupart des applications mentionnées plus-haut. Parmi les exemples célèbres, on peut noter, au niveau de l'optique $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ dopé au Nd (self doubling laser), KTiOPO_4 (frequency doubling and optical wave guides). Au niveau de la supraconductivité, l'ensemble des cuprates haute Tc dérivés du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ font encore l'objet d'études expérimentales et théoriques importantes et commencent à être développés pour des applications concrètes. Les multiples systèmes à redox versatiles tels que $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (catalyseur d'oxydation pour butane en anhydride maléique) sont en général privilégiés, mais aussi des composés à structure « cages » telles que les zéolithes et aluminophosphates (cracking et hydrocracking des hydrocarbure). Au niveau des vecteurs d'énergie tels que les cathodes d'accumulateurs réversibles au Li^+ , les composés développés sont également des oxydes (LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , $\text{LiFe(PO}_4)$) Ainsi, au niveau de la chimie des oxydes des types structuraux très différents ont trouvé leurs applications propres, mais ont souvent été mis en évidence de manière fortuite via une exploration systématique de diagrammes de phases, pour finalement conduire à des propriétés non attendues. On peut donc admettre de façon générale, que le principe de *sérendipité* (découverte par accident) masque une déficience fondamentale au niveau de la prédiction rationnelle de matériaux à propriétés ciblées. Même, si la plupart des exemples célèbres mentionnés plus haut datent de plusieurs décennies, ce constat reste vrai dans la majorité des phases inorganiques inédites publiées de nos jours. Des approches fondamentales plus systématiques semblent utiles pour prévoir des structures cristallines inédites et originales en échappant à l'exploration laborieuse de diagrammes de phases.

L'élaboration contrôlée par assemblages de motifs : le rêve du chimiste du solide

En chimie organique le « Design » ou synthèse de molécules pré pensées est une science développée depuis toujours, impliquant différentes étapes de synthèse successives basées sur des lois et des mécanismes bien compris qui guident le chimiste dans son travail de synthèse. Au niveau de la chimie de coordination également, les interactions entre centres métalliques et ligands organiques sont assez bien comprises et ont permis par exemple l'élaboration raisonnée d'aimants moléculaires à haut spin. Au niveau des composés à « charge » inorganique plus importante, les phases hybrides poreuses ont marqué une avancée certaine en termes de concepts prédictifs. En effet, dans ces phases très largement développées ces dernières années, aussi bien au niveau académique, que pour des applications diverses (grande surface spécifique, stockage/relargage des médicaments, etc ...) le rôle structurant de la partie organique est indéniable mais se combine à des motifs inorganiques plus complexes qu'un atome isolé (Figure 1). Ferey et Yaghi et O'Keeffe ont développé une approche basée sur le concept de blocs de construction inorganiques auto-assemblés via des sous-motifs organiques plus ou moins complexes. Ainsi, en contrôlant la formation des sous unités inorganiques et en prédisant l'assemblage organique/inorganique, on peut prévoir le squelette inorganique du nouveaux composés hybrides poreux « sur mesure ». Ce concept (self assembly of secondary building units) est novateur, et comme nous le verrons, pourra être adapté à la chimie inorganique que nous avons tenté de développer dans mon travail.

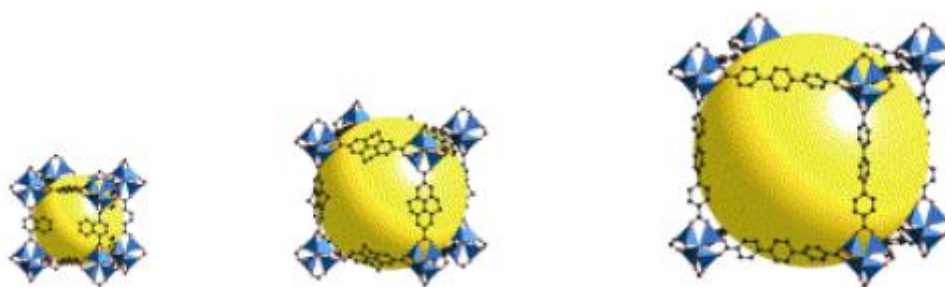


Figure 1. Série des IRMOFs (isoreticular metal organic frameworks) La taille des ligands change la taille des pores. Reproduit à l'aide de la référence^{1,2}

Il existe de grosses différences entre des synthèses organiques ou organiques-inorganiques (solvant, températures de synthèse faibles) et inorganiques. En chimie organique le produit final est majoritairement déterminé par la cinétique et en moindre mesure par les lois

thermodynamiques. Les problèmes centraux en synthèse organique-inorganique concernent essentiellement des mécanismes liés aux liaisons en présence et aux interactions moléculaires entre produits. En chimie du solide la situation est différente. La plupart des synthèses ont lieu traditionnellement à haute température (500°C - 2500°C). A ces températures, le système atteint typiquement un équilibre thermodynamique en quelques heures ou jours. La nucléation et la diffusion (croissance) sont les principaux mécanismes intervenant dans la préparation. Dans l'étape initiale, les atomes s'arrangent suivant la structure la plus stable et forment un grain de quelques nm. Alors que les mécanismes de diffusion et de croissance sont relativement connus, ou du moins théorisés, la nucléation reste dans la plupart des cas assez mal comprise. Une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels est nécessaire pour la rationalisation de la synthèse des matériaux inorganiques³.

Un challenge de la chimie du solide aujourd'hui est donc la description et la synthèse de nouveaux composés inorganiques possédant la structure et la propriété désirées. Bien entendu, certains systèmes chimiques se prêtent mieux que d'autres à ce type de chimie prédictive, ce qui implique que les diagrammes de phases ne doivent pas être dominés par des composés/structures thermodynamiquement plus stables que les phases recherchées. Deux étapes subsidiaires sont également nécessaires. La première est de prévoir la composition chimique précise qui conduira à la structure et les propriétés désirées, tout en misant parfois sur un jeu de substitution cationique ou anionique conduisant à l'électroneutralité du système. La seconde est de trouver la méthode de synthèse la plus adaptée. Suivant les structures choisies, la méthode de synthèse est décisive, et par exemple, la chimie douce peut favoriser la manipulation et le réarrangement chimique d'entités covalentes dissociables⁴⁻⁹. En chimie douce il est possible de synthétiser une variété de solides métastables instables à plus haute température. Il existe des voies topotactiques comme les échange d'ions, l'intercalation/désintercalation électrochimique, l'exfoliation/recombinaison...etc. On peut donc transformer une phase stable en une phase dérivée tout en conservant une partie de la structure originale. L'exemple par excellence est la synthèse de la phase hexagonale WO_3 par déshydratation de $\text{WO}_{1/3}\text{H}_2\text{O}$ et VS_2 par désintercalation électrochimique de LiVS_2 ⁸. En utilisant cette approche le chimiste peut appliquer une séquence de réactions modifiant la structure étape par étape pour atteindre le composé désiré qui conservera du précurseur de base. Dans la Figure 2 sont combinées quelques réactions importantes qui forment la « boîte à outil de réactions » de la chimie topotactique. Beaucoup d'exemples de la littérature ont démontrés le succès de l'application de ces réactions.

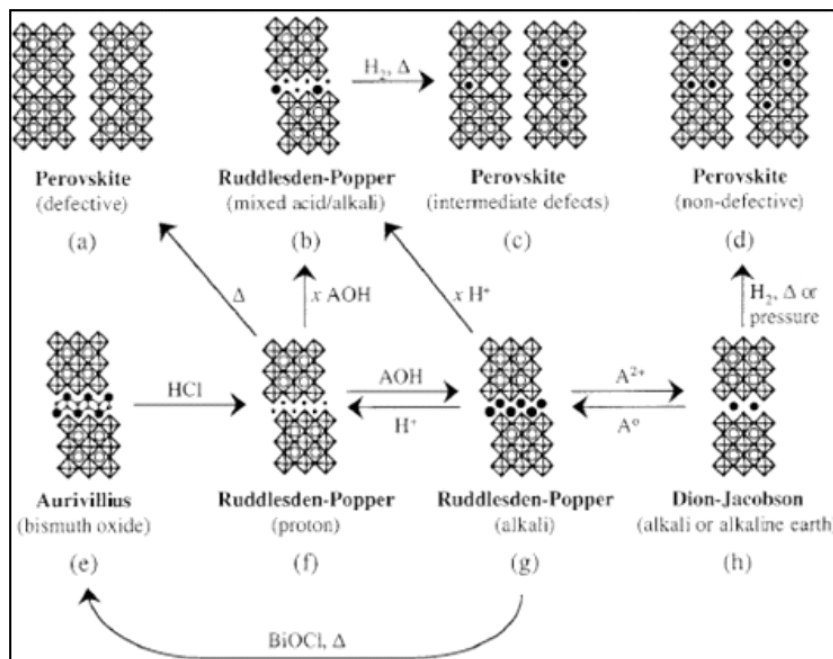


Figure 2. La « boîte à outils des réactions » pour pérovskites, montrant une échange ionique, une déshydratation topochimique et une réduction topochimique.³

Outre, l'étape « décisive » de la synthèse, la prédiction structurale s'appuie sur des méthodes ou concepts fondamentaux des sous-unités inorganiques. Les outils théoriques (calcul DFT, calculs *ab initio* ...) apportent dans certains cas des informations sur la faisabilité ou non d'une phase X. De manière plus intuitive, le concept de sous unités structurales réorganisables guide la plupart des réflexions actuelles en la matière, comme par exemple la manipulation de blocs pérovskites présentée dans la Figure 2. De nombreuses entités structurales ont ainsi pu être manipulées et réarrangées comme détaillé dans la partie suivante.

Manipulation du concept de sous unité structurale

Nous avons déjà mentionné que l'auto assemblage d'espèces moléculaires au travers d'interactions non covalentes conduisant à des agrégats supramoléculaires est bien connue en chimie des hybrides organique-inorganique¹⁰. Citons par exemple, la synthèse d'un aimant moléculaire de formule $(\text{Ni}[\text{en}]_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2.2}\text{H}_2\text{O}$ obtenu en mixant simplement une solution aqueuse de $\text{K}_3(\text{Fe}[\text{CN})_6]$ et de $\text{trans Ni}[\text{en}]_2^{2+}$ à température ambiante¹¹. Les nombreux

exemples de la littérature impliquent de la chimie en solution dans diverses conditions (température, pression autogène, etc ...) ¹²⁻¹⁷

L'extension de cette approche dans le « monde inorganique » peut consister à découper en blocs les structures inorganiques tridimensionnelles de manière plus ou moins virtuelles (suivant que les interactions inter-blocs sont plus ou moins fortes). La récurrence de certains motifs permet alors d'établir des analogies entre les composés. Il faut préciser que dans l'état actuel de travaux prédictifs en chimie inorganique, la plupart des motifs choisis sont de nature bidimensionnelles, ce qui limite le champ d'investigation à des « composés cibles » 2D formés de l'intercroissance régulière entre différents motifs. Néanmoins, des séries homologues ont pu être rationalisées à partir de composés dérivant d'une même formulation générale. Par exemple les phases d'Aurivillius¹⁸ se déduisent de l'empilement de couches fluorine $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et des blocs pérovskite $[\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ d'épaisseur variable. (Figure 3).

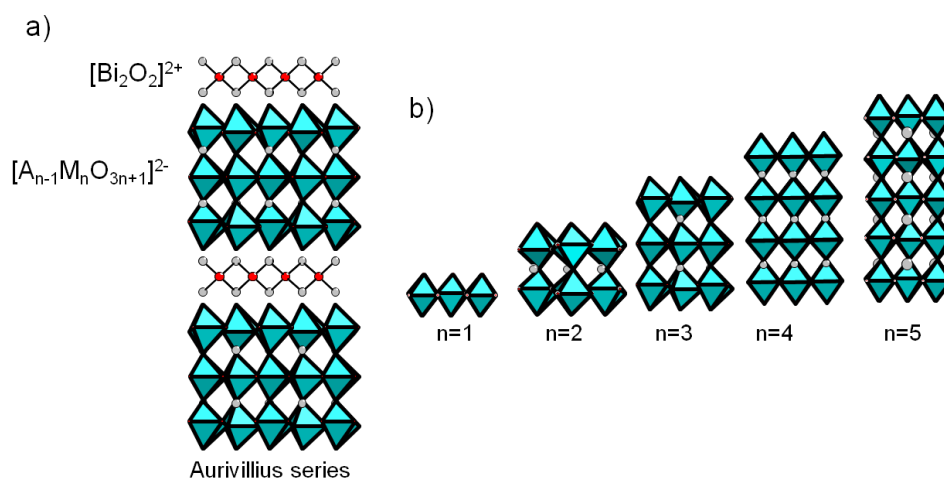


Figure 3. Vue structurale de: a) Les séries Aurivillius, avec b) Les possibles épaisseurs des blocs pérovskite inter rubans $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

Les séries $\text{A}_m[\text{M}_{1+i}\text{Se}_{2+i}]_{2m}[\text{M}_{2l+n}\text{Se}_{2+3l+n}]$ ¹⁹ (Figure 4) formées de l'empilement de blocs rocksalt modulables de part et d'autres de feuillets alcalins ont été rationalisées et ont conduit à une « méga-série » inédite. D'autres exemples comme les phases de Magnéli²⁰, les phases type Dion Jacobson²¹⁻²³ répondent également à ces critères. On peut également donner l'exemple plus récent des phases $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ (avec $n = 1, 2, \text{ et } 5$) (voir $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$) partiellement développées au laboratoire²⁴, dans lesquelles des blocs inédits $[\text{BaCoO}_3]$ s'intercalent entre des blocs pérovskites (ou pérovskites hexagonales) modulables. (Figure 5).

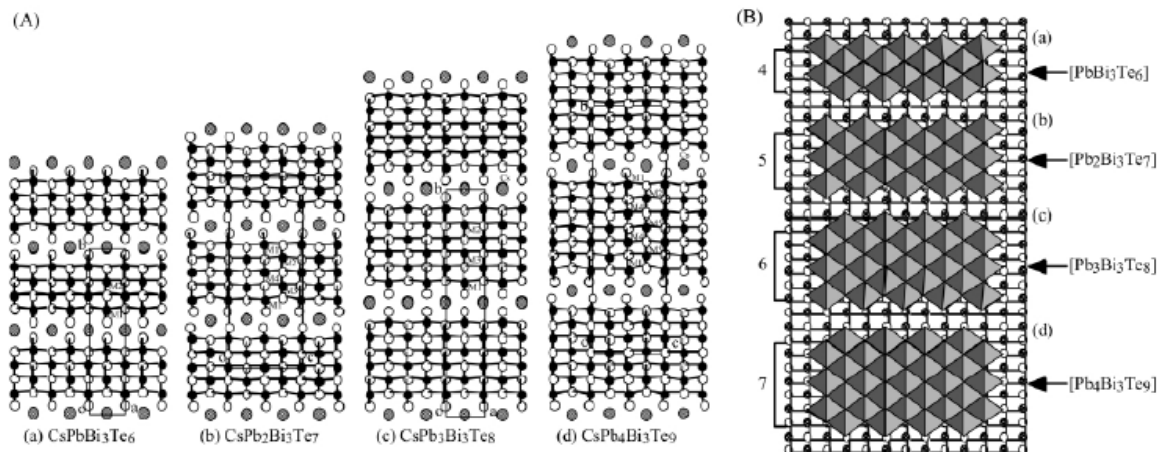


Figure 4. A) Rationalisation de la série homologue $\text{CsPb}_m\text{Bi}_3\text{Te}_{5+m}$ par alternance d'unités structurales 2D séparées par des atomes Cs^+ (ref ¹⁹). B) Une représentation en polyèdre met en évidence l'épaisseur des blocs.

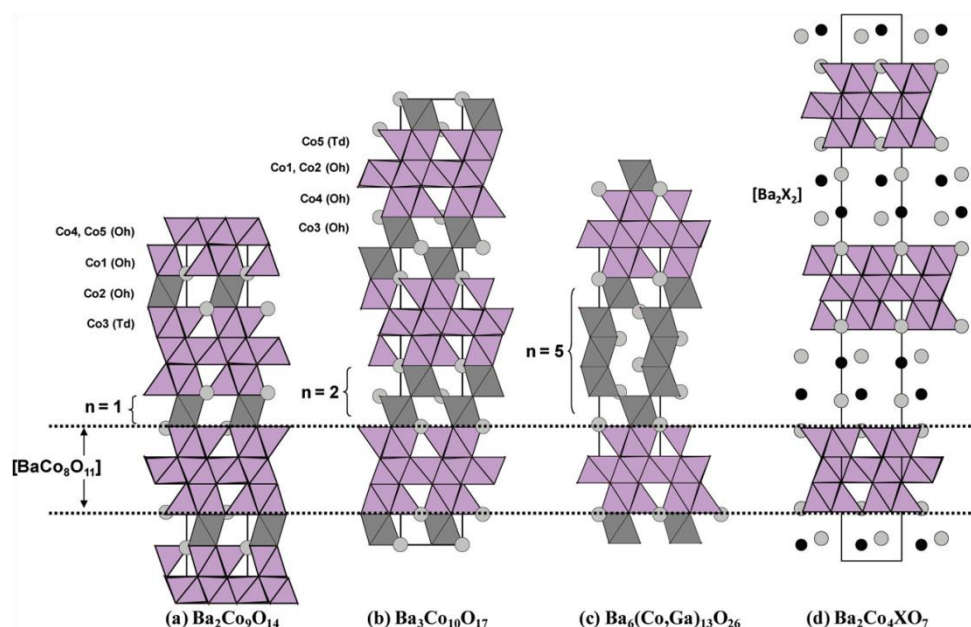


Figure 5. Panorama des phases $[\text{BaCoO}_3]_n[\text{BaCo}_8\text{O}_{11}]$ [$n = 1$ (a), 2 (b), and 5 (c)], et des composés reliés (d) $\text{X} = \text{Cl}$ et Br dans le cas de $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{XO}_7$.

De manière générale, pour établir une récurrence de composés homologues au sein d'une série, on prend en compte, notamment, la similarité chimique de certains éléments de valence différente, pour re-diriger la composition initiale vers des nouveaux termes électro neutres. Plusieurs membres devant être répertoriés pour pouvoir formaliser l'ensemble et aller vers de nouveaux membres, ceci conduit souvent à une rationalisation « après-coup ». En d'autres termes, il n'est pas rare que dans la littérature, des annonces de prédiction structurale concernent en fait des composés préparés fortuitement.

Calculs théoriques

L'assemblage de sous unités structurales 2D, basé sur de simples considérations géométriques, peut être optimisé, par calcul DFT, pour valider ou non la cohérence entre les sous motifs, et la probabilité de la structure finale. Ceci a été utilisé avec succès notamment pour concevoir, c.a.d prévoir la structure et la composition de 4 composés hypothétiques BaFZnP, BaFZnSb, BaFMnP et SrFZnP, dont la structure résulte de l'empilement de blocs fluorine [Ae] (Ae= Sr, Ba) et antifluorine [MPn] (M=Zn, Mn Pn=P, Sb)²⁵. La synthèse a été obtenue avec des méthodes céramiques à haute température ou des réactions de métathèse. L'affinement structural à partir des données RX a confirmé la structure prédite.

Notons que dans cette série de phases, le calcul de structure électronique dans les sous-unités indépendantes a mis en évidence des spécificités individuelles conservées dans chacun des blocs dans l'assemblage final. Ces calculs sont notamment à la base de la prédiction d'un conducteur transparent²⁶ (Figure 6).

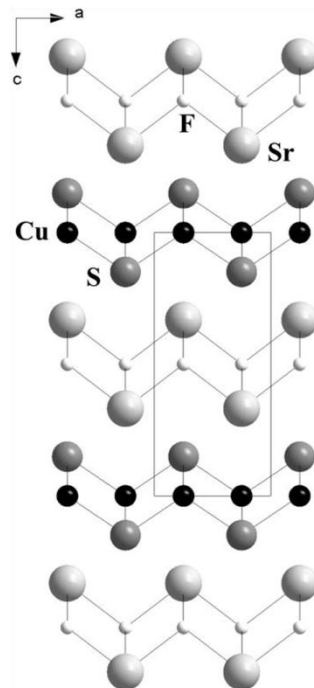


Figure 6. Structure prédite et affinée du SrFCuS, projection suivant l'axe b. SrFCuS présente la structure de ZrCuSiAs.

Contrairement à ces calculs réalisés d'après l'hypothèse d'une structure, l'approche « *ab-initio* » peut être considérée comme à la source de toute approche prédictive. Dans ce cas, la notion de motifs élémentaires n'apparaît pas (la brique élémentaire est l'atome) et le calcul est basé sur l'estimation du « paysage énergétique » du système chimique sélectionné²⁷. Via l'exploration systématique et la relaxation totale de l'arrangement atomique, certaines

compositions et structures apparaissent comme des îlots stables et se dégagent du relief énergétique. Ces calculs théoriques restent approchés, mais ont pu être développés grâce à l'essor des outils de simulation. Cependant, le calcul de la prédiction implique des structures simples et l'étude sur des systèmes ternaires est coûteuse en temps de calcul.

Dans ce travail nous utiliserons une approche prédictive basée sur le concept de sous unités structurales mais le formalisme utilisé est simple et n'a pas impliqué de calcul... Mon travail concerne un système chimique riche, le diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ (dans lesquels M est un cation de nature diverse ou un mélange de plusieurs cations de charges variables,) que nous connaissons bien au laboratoire, et qui nous a permis de vérifier un certain nombre d'hypothèses structurales inédites. Ce travail repose donc, bien sûr, sur un certain nombre de travaux antérieurs²⁸, dans lequel le formalisme de « prédiction/formulation → élaboration raisonnée » a déjà été partiellement mis en place. Mon travail a donc impliqué, en premier lieu, d'assimiler certaines spécificités structurales, et règles de base valables pour les phases de référence (phases parentes) de la littérature.

Dans un premier chapitre, un état des lieux du début de ces travaux sera effectué, et une rationalisation systématique conduira à une réelle avancée dans une approche prédictive méthodique par une formulation automatique. L'arrangement des briques structurales, qui sont des chaînes de tétraèdres $\text{O}(\text{Bi}/\text{M})_4$, peut conduire à des composés asymétriques dont l'intérêt est majeur. D'autre part un certain nombre d'outils utiles à cette étude seront décrits : diffractogrammes théoriques, microscopie électronique à transmission haute résolution. D'autres types d'arrangement seront ensuite répertoriés et une stratégie d'étude établie.

Dans un second chapitre cette stratégie sera appliquée pour élaborer de nouveaux oxyphosphates de bismuth avec des arrangements simples.

Puis dans le dernier chapitre des composés inédits avec des arrangements de tétraèdres $\text{O}(\text{Bi}/\text{M})_4$ plus complexes seront décrits. On conclura sur la réussite de cette approche prédictive qui a néanmoins quelques limites.

Chapitre I

I. ETAT DES LIEUX

Mon travail de thèse a été effectué dans les diagrammes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ dans lesquels M est un cation de nature diverse ou un mélange de plusieurs cations de charges variables. Notons que certaines des structures présentes au sein de ces ternaires, sont très influencées par le rôle particulier du cation Bi^{3+} et peuvent être comparées à celles d'autres diagrammes de phase contenant du vanadium, de l'arsenic, du molybdène à la place du phosphore. Pour cette raison nous pourrions nous inspirer des structures répertoriées dans ces systèmes.

I.1. Le jeu : « légo phosphate -ruban » - 1^{er} niveau

Le but du jeu est de construire de nouvelles structures modulables à base de briques élémentaires. Il convient donc dans un premier temps d'identifier les briques et rationaliser leurs arrangements vis-à-vis d'autres motifs, comme par exemple les tétraèdres PO_4 dans notre cas.

I.1.a. Les briques élémentaires. La description originale basée sur des polyèdres centrés sur l'oxygène : concept d'anti structure

A notre connaissance, le premier article mentionnant une approche utilisant des polyèdres anion-centrés, alternative complémentaire à la description standard (arrangement entre polyèdres centrés sur des cations) date de 1968²⁹. Une multitude de travaux a suivi, et a montré l'intérêt de description structurale sur la base de ces « anti-polyèdres ». Particulièrement, dans le cas de structures cristallines présentant un désordre sur certains cations, ou présentant une charpente à base de cations de large rayon ionique (polyèdre anionique mal défini ou très irrégulier), cette approche élégante permet de mettre en évidence des enchainements d'anti-polyèdres et d'établir des filiations structurales dans des composés difficilement décrits autrement. Les tétraèdres OM_4 très répandus occupent un rôle privilégié dans cette approche. A ce niveau, nous notons les travaux nombreux et systématiques de

l'équipe de Filatov et Krivovichev qui ont étendu ce concept à de nombreux diagrammes de phases. Par exemple, au niveau de la chimie du plomb, la Figure I.1 montre les ramifications possibles entre les anti tétraèdres OPb_4 à l'origine de dimensionnalités variables.

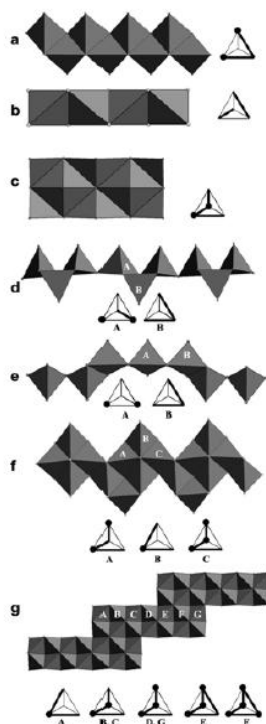


Figure I. 1. Ramifications possibles entre les anti tétraèdres OPb_4 . De a à g : du ruban simple au ruban zig zag.

Dans notre travail, nous avons également, plutôt qu'une description classique par un squelette inorganique formé en l'occurrence de l'association de tétraèdres PO_4 et de polyèdres MO_x , choisi une description basée sur des tétraèdres OM_x , centrés sur l'oxygène. Au niveau de la chimie du bismuth, ces modèles sont établis par analogie avec $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ³⁰⁻³³ de structure type-fluorine décrite par association de tétraèdres $O\text{Bi}_4$ et $\square\text{Bi}_4$ (de par l'existence d'un quart de lacunes sur les sites oxygénés) reliés par des arrêtes (cf. Figure I.2).

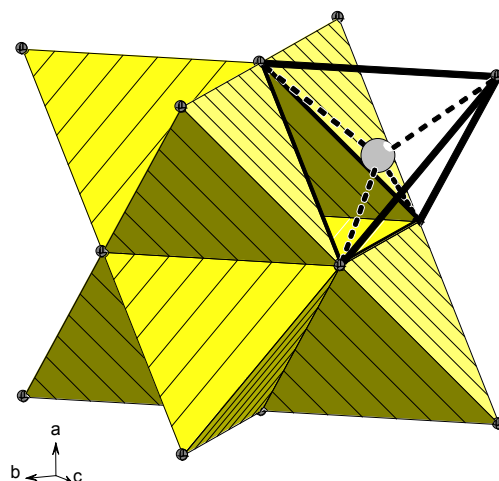


Figure I. 2. Structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ présentée en termes d'arrangements OBi_4 et $\square\text{Bi}_4$

Nous verrons par la suite que l'ensemble de nos composés peuvent être reliés avec la structure idéale de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, qui est, en réalité, assez désordonnée.³⁴⁻³⁶ Au niveau du laboratoire, après avoir manipulé des structures de phosphates de bismuth particulièrement désordonnées, nous avons pour la première fois utilisé ce concept et l'avons étendu à de nombreux composés contenant du bismuth. Par exemple, dans des structures cages de type KSbO_3 , telles que $\text{Bi}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Pt}$)^{37, 38} et $\text{A}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ ($A = \text{La}$)³⁹, on observe un sous réseau de tétraèdres OBi_4 ou OLa_4 isolés ou polymérisés (voir Figure I.3). Il est donc très utile de considérer ces unités structurales centrées sur l'oxygène et leur connectivité pour distinguer les séries topologiques.

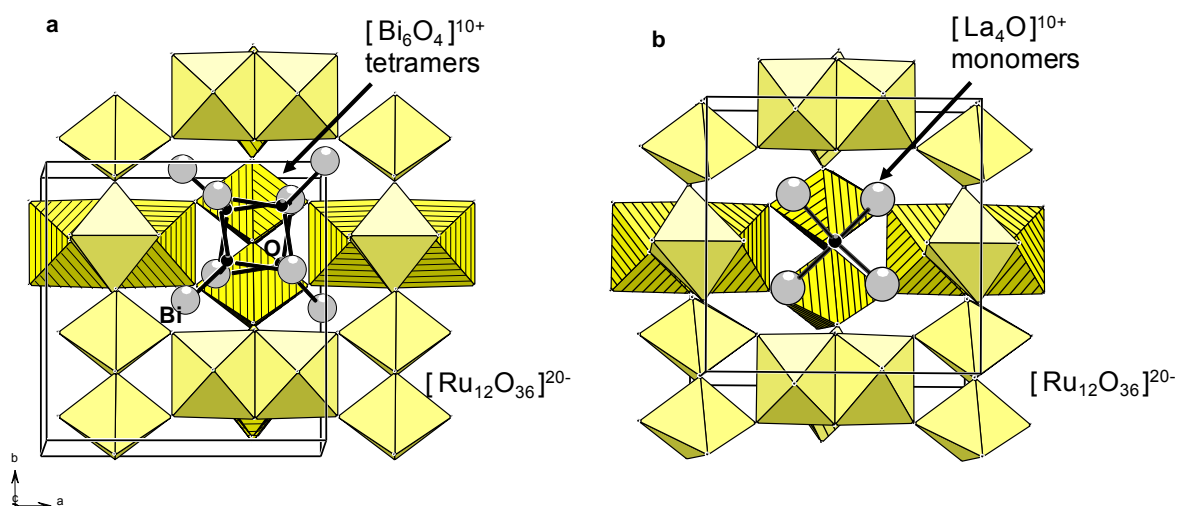


Figure I. 3. Occupation des grandes cavités du groupe octaédrique $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$ par a) un cluster O_4Bi_6 construit par association de tétraèdres partageant des arêtes dans $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et b) par un tétraèdre La_4O dans $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$

Pour entrer dans le détail des phases qui ont concerné mon travail de thèse, cette description est particulièrement bien adaptée pour de multiples raisons parmi lesquelles :

- ✓ Pour nombre de ces structures, il existe un désordre sur certains sites cationiques M/Bi. Nous verrons que ces sites se positionnent en bouts des chaînes ou des rubans formés systématiquement par l'assemblage d'anti-tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$. Ce désordre conduit à un désordre sur l'environnement anionique de ces sites et empêche une visualisation claire des structures avec une description classique basée sur l'assemblage de polyèdres MO_x reliés.
- ✓ Elle permet d'établir une relation topologique systématique entre ces composés. En effet la quasi-totalité des phases concernées, peut être décrite par l'association de deux types de briques élémentaires que sont des groupements PO_4 et des rubans de largeurs variables d'anti-tétraèdres qui partagent des arêtes. Ces rubans polycationiques sont infinis suivant un axe cristallographique (b par convention) qui vaut $\approx 5.2 \text{ \AA}$, ce qui représente la hauteur de 2 tétraèdres OBi_4 partageant une arête. Ils s'ordonnent souvent de manière parallèle à un axe cristallographique qui vaut $\approx 11.5 \text{ \AA}$, de par l'agencement entre les rubans et les groupes PO_4 . Le troisième paramètre dépend de la largeur et de l'arrangement entre les rubans uniques ou multiples au sein de la structure. La Figure I.4 montre le passage entre les structures des composés BiMPO_5 et BiM_2PO_6 décrite suivant le concept standard et le concept d'anti-structure. Dans ces 2 structures se distinguent des chaînes de tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$ et des doubles-chaînes (ou rubans doubles) qui contiennent intrinséquement l'élément périodique (= 2 tétraèdres) responsable du paramètre $b \sim 5.2 \text{ \AA}$.

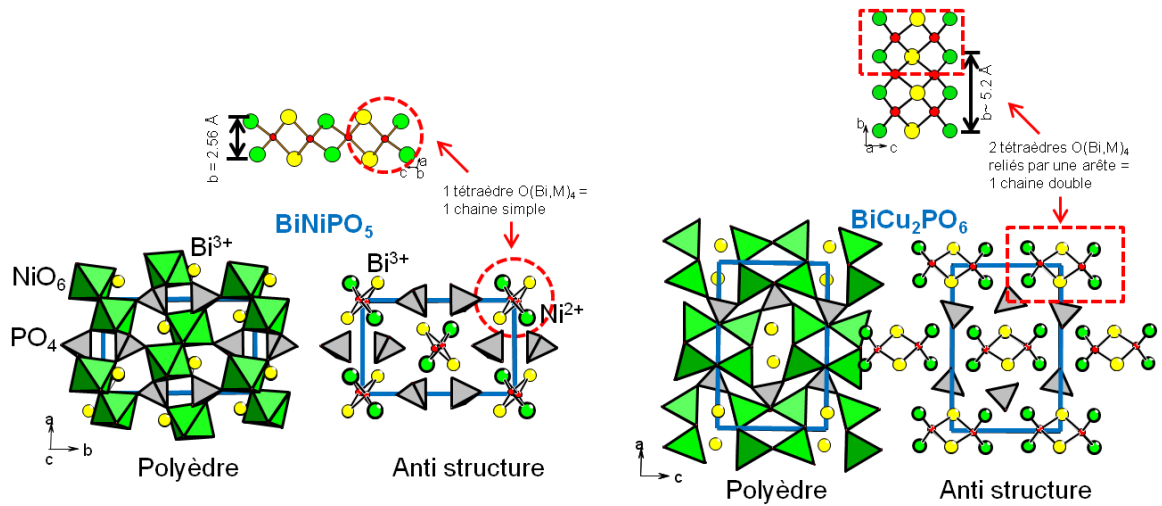


Figure I. 4. Schéma de deux composés BiMPO_5 (à gauche, BiM_2PO_6 à droite) suivant la description classique avec association de polyèdres MO_x , PO_4 et de Bi^{3+} interstitiels et suivant la description à base d'anti-tétraèdres, description dans laquelle on distingue des chaînes infinies de largeur 1 tétraèdre et 2 tétraèdres respectivement.

I.1.b. Les briques et leur arrangement

Les structures sont basées sur un arrangement des rubans (brique 1) de façon parallèle (pour ce premier niveau de jeu), séparés par des tétraèdres PO_4 (brique 2). Les arrangements conduisant à des orientations parallèles entre les rubans sont prédominants et à l'origine du paramètre de maille proche de $11,5 \text{ \AA}$ mentionné plus haut. La Figure I.5 montre des structures à rubans doubles ($n=2$) et triples ($n=3$) parallèles.

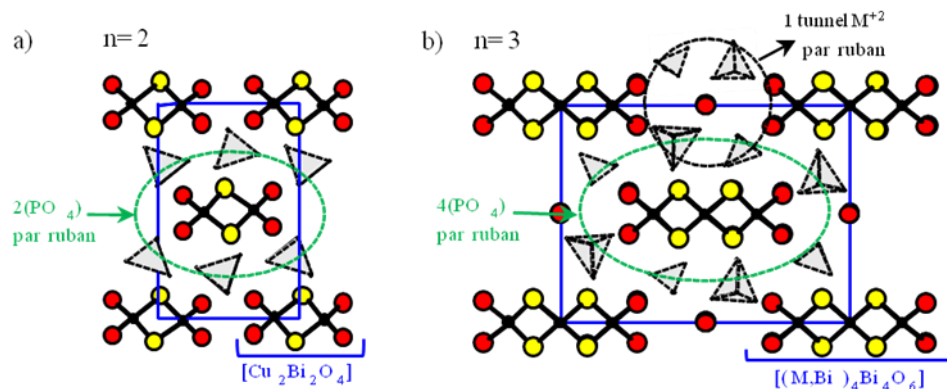


Figure I. 5. Arrangement entre rubans doubles dans : a) BiM_2PO_6 et rubans triples dans b) $\text{Bi}_{-1,2}\text{M}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ avec les tunnels parallèles à l'axe b .

I.2. Les règles empiriques

- La largeur des rubans est formée de l'association de $n=1, 2, 3 \dots$ tétraèdres. Dans la Figure I.5, on a montré deux exemples de composés avec cette structure, le BiM_2PO_6 pour $n = 2$ et le $\text{Bi}_{-1,2}\text{M}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ pour $n=3$. Lorsque 4 groupements PO_4 sont voisins dans le plan (a,c), ils créent des sites interstitiels le long de tunnels occupés de manière désordonnée par des cations M.
- Pour $n>3$ la cohésion entre rubans et groupements PO_4 est assurée par des excroissances OBi perpendiculaires aux rubans et qui apparaissent en moyenne tous les 3 tétraèdres (jusqu'au bout du ruban) joints par les arêtes suivant leur largeur. En fait l'excroissance se place le plus symétriquement possible et pour certains rubans comme $n=4, n=7$ et $n=11$ elle se place comme indiqué sur la Figure I.6. Ces excroissances sont situées sur des sites qui devraient être occupés par des groupes PO_4 , mais les effets stériques sont tels que deux PO_4 au maximum peuvent se suivre suivant la longueur d'un ruban. Cet aspect sera précisé plus tard dans la section dédiée à l'analogie de nos phases avec la structure-mère fluorine.

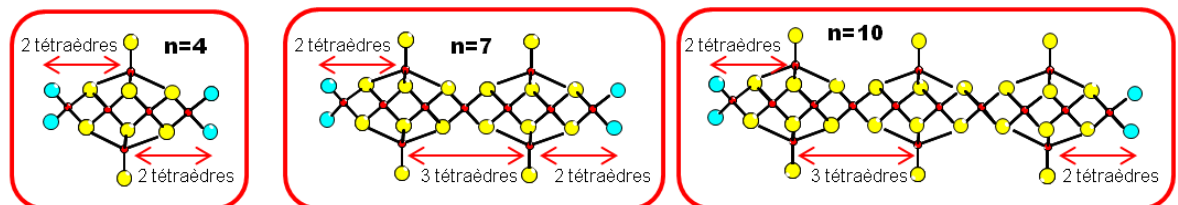


Figure I. 6. Rubans et excroissances pour $n=4, 7$ et 10 .

- Cette excroissance ($=\text{Ex}$) est formée par des groupements additionnels BiO se formant perpendiculairement aux rubans. L'atome d'oxygène additionnel est en coordination 5 (quatre cations Bi^{3+} du ruban et le cation Bi^{3+} de l'excroissance).

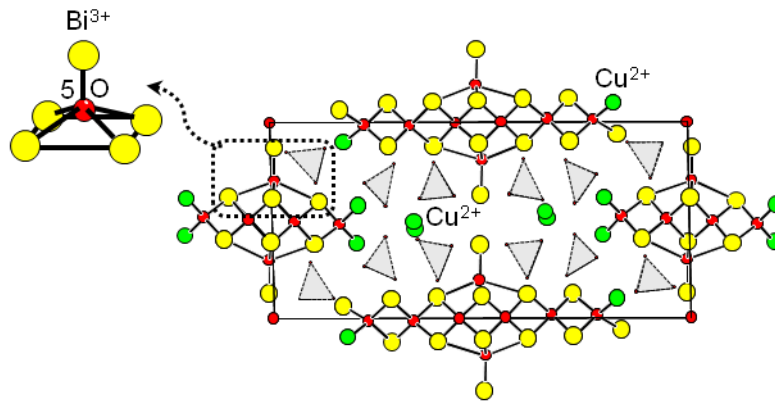


Figure I. 7. Détail de l'excroissance sur des rubans de largeur $n=4$ tétraèdres.

- Entre ces rubans parallèles, les excroissances pointent les unes vers les autres. Cette configuration particulière est stabilisée par l'interaction électrostatique entre les centres Bi^{3+} positifs (Bi des rubans et des excroissances) et les paires libres négatives (LP), comme montré dans la Figure I.8 avec les principales distances entre les Bi des rubans et celles des excroissances.

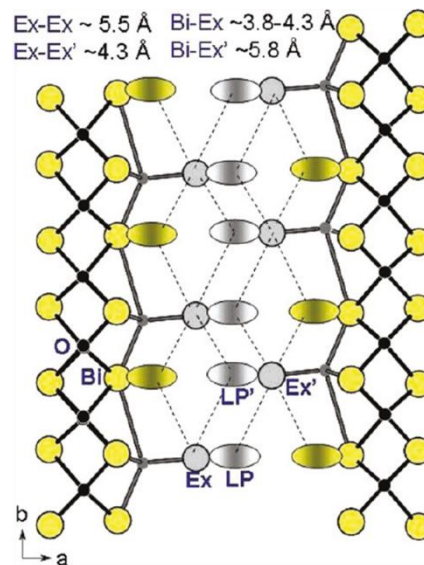


Figure I. 8. Schéma d'interaction entre paires libres et cations Bi^{3+} le long de l'axe infini des rubans.

- Des rubans de différentes largeurs peuvent s'associer au sein d'un même composé.
- Sur les rubans, les tétraèdres centraux sont nécessairement OBi_4 alors que les extrémités peuvent accueillir des cations Bi^{3+} , M^{2+} ou des sites mixtes ($\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$).

La présence éventuelle de ces sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ entraîne un important désordre des PO_4 situés dans l'espace inter rubans.

- La largeur du ruban définit de manière stricte et rationalisable le nombre de phosphates qui l'entoure.
- Les tunnels créés entre les PO_4 et occupés de façon partielle par des cations M^{2+} , existent si la distance entre les rubans est voisine de $7,5 \text{ \AA}$ suivant l'axe c.
- De façon moyenne, deux cations M^{2+} alignés suivant b dans un même tunnel doivent être séparés au moins de $b/2$ ($\sim 2.6 \text{ \AA}$), d'où l'existence de deux atomes M par tunnel au maximum au niveau de la formulation du contenu d'une maille. Ce point est particulièrement important pour les cas où nous tacherons de prévoir et formuler des composés contenant des tunnels.
- De part leur organisation inter- et intra- rubans similaires, la plupart de ces matériaux cristallisent dans une maille (pseudo) orthorhombique, avec deux paramètres communs déjà mentionnés plus haut. Le premier (conventionnellement l'axe a) $\approx 11.5 \text{ \AA}$ rend compte de l'arrangement particulier des rubans/ PO_4 perpendiculaire à la dimension infinie du ruban, soit deux fois la distance entre deux rubans parallèles, séparés par les groupements PO_4 . Le second (conventionnellement l'axe b) $\approx 5.5 \text{ \AA}$ est caractéristique de la présence de rubans infinis et correspond à la hauteur de deux tétraèdres $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ liés par l'arrête. Le paramètre c dépend de la nature des rubans et de leur arrangement. Sa valeur peut être calculée en comptant le nombre de tétraèdres ($\sim 2.785 \text{ \AA}$) le long de l'axe c, en prenant en compte les recouvrements systématiques entre 2 rubans (trait bleu Figure I.9). Dans les cas où un seul type de rubans coexiste, c vaut $(2n-1) \cdot 2.785 \text{ \AA}$, où n est le nombre de tétraèdres reliés par les arêtes, et 2.785 \AA est la longueur d'un tétraèdre.

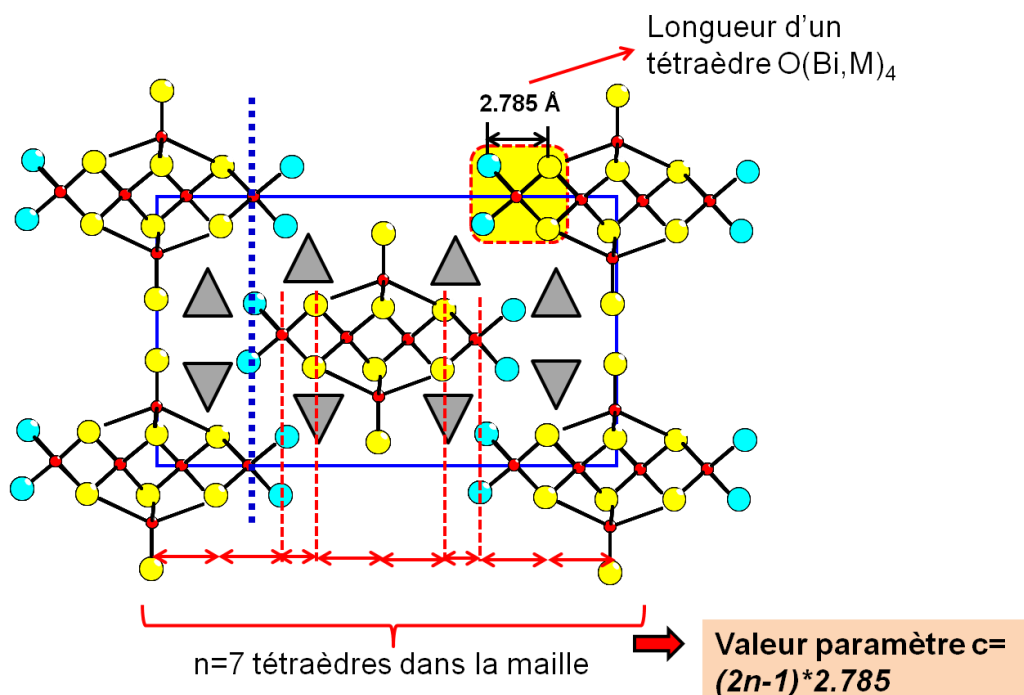


Figure I. 9. Exemple de calcul de la valeur du paramètre c dans un composé formé avec des rubans $n=4$.

- A priori à partir de ces deux briques élémentaires, de nombreux nouveaux composés sont concevables par jeu de construction (i) – soit en associant au sein d'une même structure des rubans 1D de nature différente; (ii) – soit en augmentant la taille des rubans. En effet, la mise en évidence de rubans de largeur $n = 1, 2, 3, \dots$ tétraèdres conduit à envisager leur extension à l'infini : les plans $2D [Bi_2O_2]^{2+}$ présents dans les phases d'Aurivillius (dont les composés BIMEVOX^{40, 41} mis en évidence et caractérisés au laboratoire) sont un exemple bien connu.

I.3. Nomenclature utilisée

Nous utiliserons, pour décrire ces composés, une nomenclature utilisant des séquences $n-t$ le long de c , suivant des rangées centrées en $x=0$ et $x=1/2$ qui seront séparées par /. Ainsi par exemple le composé $Bi_{-6.2}Cu_{-6.2}O_8(PO_4)_5$ adopte une nomenclature $2t33t/3t2t3$ (Figure I.10). Nous pouvons préciser que dans certaines « anciennes » publications sur ce sujet, n'ayant pas prévu l'extension de la taille des rubans observés, nous avons adopté les sigles S (single) pour $n=1$, D (double) pour $n=2$ jusqu'à H (hexa) pour $n=6$.

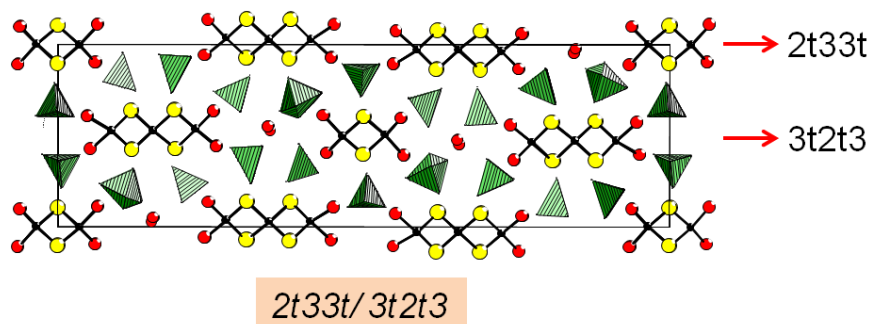


Figure I. 10. Projection suivant l'axe b de la structure $\text{Bi}_{-6.2}\text{Cu}_{-6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5$ mettant en évidence la séquence 2t33t/3t2t3.

I.4. Vers une rationalisation systématique

Nous avons établi, l'ensemble des formulations proposées ci-dessous à partir de l'observation et l'analyse de l'ensemble des composés de la littérature de façon à les appliquer aux composés nouveaux. Nous avons donc à notre disposition deux types de briques structurales : les rubans de n tétraèdres (suivant c) liés par les arêtes, et infini suivant la direction b puis des groupements phosphates dont le nombre et la disposition sont directement liés à la longueur n et l'agencement des rubans. Comme nous l'avons précisé avant, pour $n > 3$ la cohésion avec les groupes PO_4 qui entourent les rubans, est assurée par une excroissance 3D qui apparaît sur les rubans tous les 3 tétraèdres. Pour la formulation nous devons donc différencier deux cas dépendant du nombre de tétraèdres adjacents impliqués dans les rubans $n \leq 3$ et $n > 3$. Notons qu'une simple représentation de l'agencement souhaité permet de formuler le contenu total de la maille. Cependant des formulations systématiques, établies pour des cas généraux sont, bien qu'à première vue complexes, pratiques et rapides à utiliser. Notons que le recouvrement systématique le long de c des rubans en $x=0$ et $x=1/2$ implique que les phosphates des bouts de rubans en $x=0$ appartiennent aux deux rubans du dessus en $x=1/2$ et vis versa.

✓ Pour $n \leq 3$, le polycation est purement bidimensionnel et peut être formulé :

$[(M/\text{Bi})_4\text{Bi}_{2n-2}\text{O}_{2n}]^{x+}$ où M/Bi correspond au bouts de rubans mixtes et Bi au corps du ruban. Dans le plan (ac) , chaque ruban est entouré de $2n+2$ groupements PO_4 . La formulation finale, compte tenu de l'imbrication des rubans, sera $nb \text{PO}_4 = 2\text{int}[(n+1)/2]$ ou $\text{int}[x]$ désigne la partie entière de x .

- ✓ Pour $n \geq 3$ il apparait des excroissances en moyenne tous les 3 tétraèdres $O(\text{Bi}/\text{M})_4$. Le nombre de $[\text{Ex}+\text{PO}_4]$ entourant les rubans est $2n+2$. Le recouvrement systématique (le long de c) des rubans à $x=0$ et $x=1/2$ conduit à $(2n+2-4) = 2(n-1)$ $[\text{Ex}+\text{PO}_4]$ par ruban. Si on veut distinguer les Excroissances des PO_4 , ceci conduit à $n\text{PO}_4 = 2[(n-1) - (\text{int}[(n-1)/3])] + 4$ et $n\text{Ex} = 2\text{int}[(n-1)/3]$ ou $\text{int}[x]$ désigne la partie entière de x . Finalement ceci correspond à un nombre de PO_4 par ruban de $2[(n-1) - (\text{int}[(n-1)/3])]$. Donc pour les longs rubans la formule correspond à $[(\text{M}/\text{Bi})^E_4 \text{Bi}^C_{2n-2} \text{Bi}^{\text{Ex}}_{2\text{int}[(n-1)/3]} \text{O}_{2n+2\text{int}[(n-1)/3]}]^{x+}$ avec E, C et Ex signifiant Bout (edge), corps (core), excroissance (excrecence).
- ✓ Les tunnels : les tunnels apparaissent dans les zones entre 2 phosphates qui se succèdent le long d'un ruban. Ils dépendent donc directement du nombre d'excroissances. Pour les quantifier, deux cas sont à distinguer :
 - $n \neq 3n'$: il y a $(\text{int}[(n+1)/3]-1)$ tunnels autour de chaque ruban. Pour $n=11$ nous devons donc avoir 6 tunnels par maille (2 rubans par maille x 3 tunnels par ruban) comme le confirme la Figure I.11.

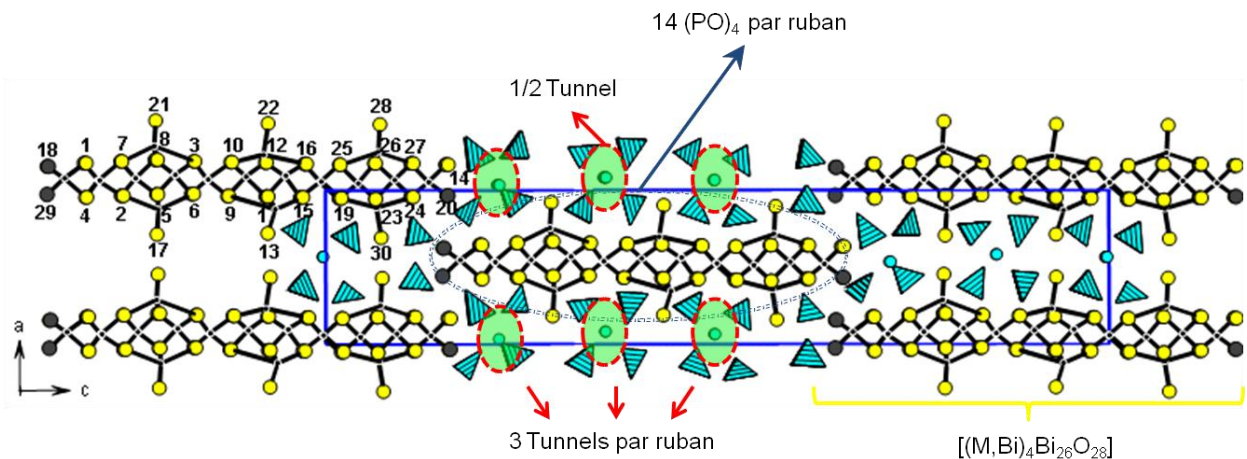


Figure I. 11. Règles structurales et prédiction d'un composé avec des rubans $n=11$. La formulation des rubans, le nombre de groupements phosphate et le nombre de tunnels est montré.


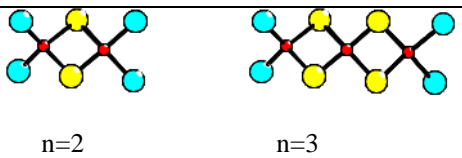
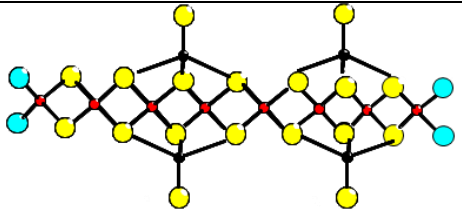
- $n=3n'$: il y a $n/3$ tunnels par ruban.

On a $\sim 2\text{M}$ cations par tunnel.

I.5. Formulation générale

Le Tableau I.1 résume les différentes formulations, avec E, C et Ex signifiant Bout (edge), corps (core), excroissance (excrecence).

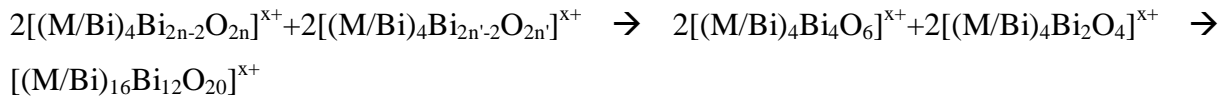
Tableau I. 1. Formulations établies pour des rubans avec différentes largeurs.

n	Ruban	Formule par ruban n PO ₄ groupements par ruban nb tunnel par ruban
1		$[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_2]^{x+}$ nb PO ₄ = 6 Pas de tunnels
n ≤ 3	 n=2 n=3	$[(\text{M}/\text{Bi})_4\text{Bi}_{2n-2}\text{O}_{2n}]^{x+}$ nb PO ₄ = 2int[(n+1)/2] nb tunnel = int[(n+1)/3]-1 quand n=2 nb tunnel = n/3 quand n=3
n > 3	 n=8	$(\text{M}/\text{Bi})^E_4\text{Bi}^C_{2n-2}\text{Bi}^{\text{Ex}}_{2\text{int}[(n-1)/3]}\text{O}_{2n+2\text{int}[(n-1)/3]}^{x+}$ nb PO ₄ = 2[(n-1)-(int[(n-1)/3])] nb tunnel = int[(n+1)/3]-1 quand n ≠ 3n' nb tunnel = n/3 quand n=3n'

I.5.a. Validation des formulations et applications

I.5.a.1. Exemple de formulation d'un composé avec 2 types de rubans (largeur n=3 et n'=2)

La structure utilisée ici correspond à celle de la phase $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.72}\text{Co}_{1.28}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$ que nous avons publiée récemment⁴². La maille contient 2 rubans doubles et 2 rubans triples. Nous allons vérifier la stœchiométrie totale de cette phase. L'utilisation des formules précédentes donne :



$$nPO_4 = 2[2\text{int}[(n+1)/2] + 2[2\text{int}[(n'+1)/2]] = 12$$

nb tunnels disponibles = $2(n/3) + 2(\text{int}[(n'+1)/3]-1) = 2$ c.a.d possibilité de 4 cations dans les tunnels.

Ces résultats sont en accord avec la représentation de la structure (Figure I.12) (en comptant simplement les ions) et la formule affinée multipliée par 4 $[Bi_3(Cd_{3.72}Co_{0.28})O_5]_{\text{rubans } n=2 \text{ et } 3} (PO_4)_3 Co_1 \text{ tunnels}$.

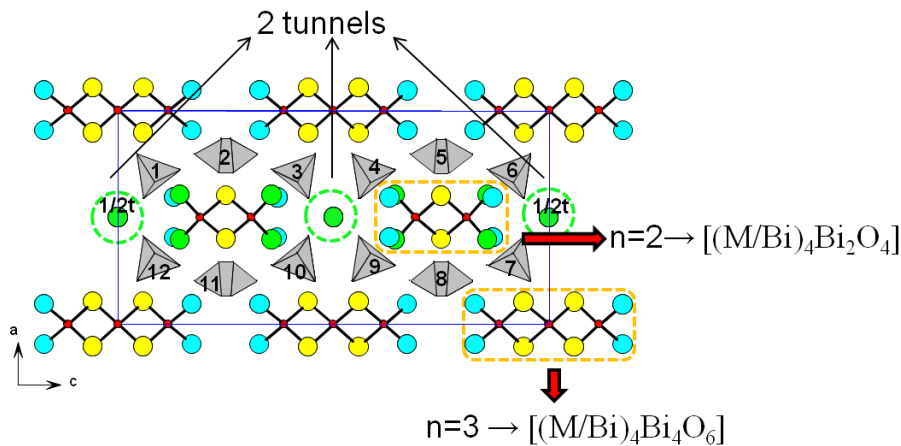
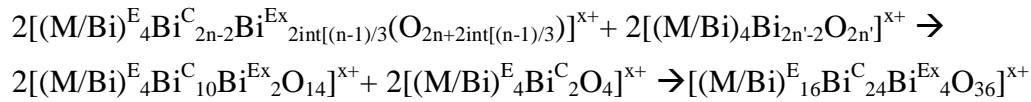


Figure I. 12. Règles structurales d'un composé avec de rubans mixtes $n=3$ et $n'=2$. La formulation des rubans, le nombre de groupements phosphate et le nombre de tunnels sont montrés sur le dessin.

I.5.a.2. Exemple de formulation d'un composé avec 2 types de rubans (largeur $n=6$ et $n'=2$)

La structure utilisée ici correspond à celle de la phase $Bi_{15.32}Cd_{10}O_{18}(PO_4)_{10}$ que nous avons publiée récemment⁴³. Dans cette structure, pour des considérations géométriques, l'affinement conduit à une maille double suivant a , donc la maille contient 2 rubans $n=6$ et 2 rubans doubles. Nous allons vérifier la stœchiométrie totale de cette phase. L'utilisation des formules précédentes donne :



$$nPO_4 = 2[2[(n-1)-(int[(n-1)/3])] + 2[2(int[(n'+1)/2] - 1)]] = 20$$

nb tunnels disponibles = $2(n/3) + 2(int[(n'+1)/3] - 1) = 4$ c.a.d possibilité de 8 cations dans les tunnels

Ces résultats sont en accord avec la représentation de la structure (Figure I.13) et la formule affinée multipliée par 2 $[Bi^C_{12}(Bi_{1.32}Cd_{6.68})^E Bi^{Ex}_2O_{18}]$ rubans n=6 et 2 $(PO_4)_{10} Cd_{3.32}$ tunnels.

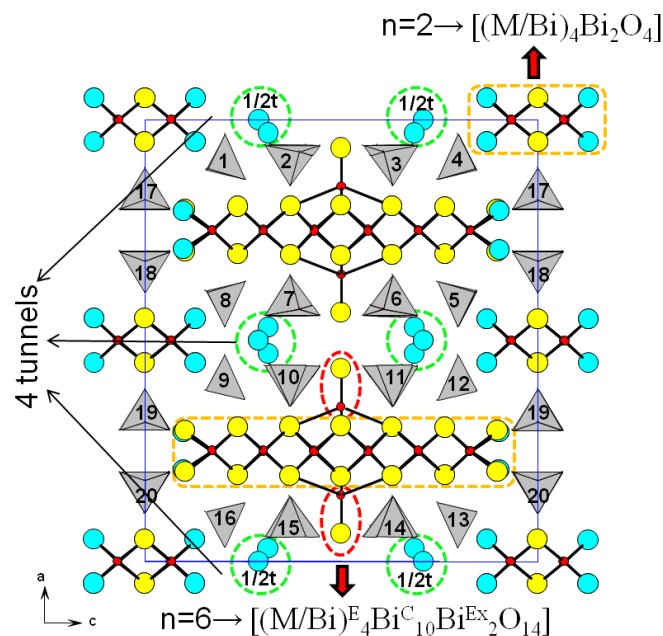
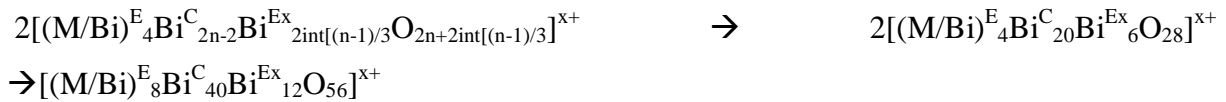


Figure I. 13. Règles structurales d'un composé avec de rubans mixtes n=6 et n'=2. La formulation des rubans, le nombre de groupements phosphate et le nombre de tunnels sont montrés sur le dessin.

I.5.a.3. Exemple de formulation pour un composé formé uniquement avec de rubans de largeur n=11.

La structure utilisée ici correspond à celle de la phase $Bi_{57.28}Zn_{7.976}Li_{8.208}(PO_4)_{28}O_{56}$ que nous avons publiée récemment⁴⁴. La maille contient 2 rubans n=11. Nous allons vérifier la stoechiométrie totale de cette phase. L'utilisation des formules précédentes donne :



$$\text{nb PO}_4 = 2[2[(n-1) - (\text{int}[(n-1)/3])] = 28$$

nb tunnels disponibles = $2(\text{int}[(n+1)/3] - 1) = 6$ qui peuvent être remplie avec 2 cations chaque un, c.a.d 12 cations dans les tunnels de la maille.

Ces résultats sont en accord avec la représentation de la structure (Figure I-14) et la formule affinée $[Bi_{57.28}Zn_{2.72}O_{56}]_{\text{rubans } n=11} (PO_4)_{28} (Zn_{5.256}Li_{8.208})_{\text{tunnels}}$

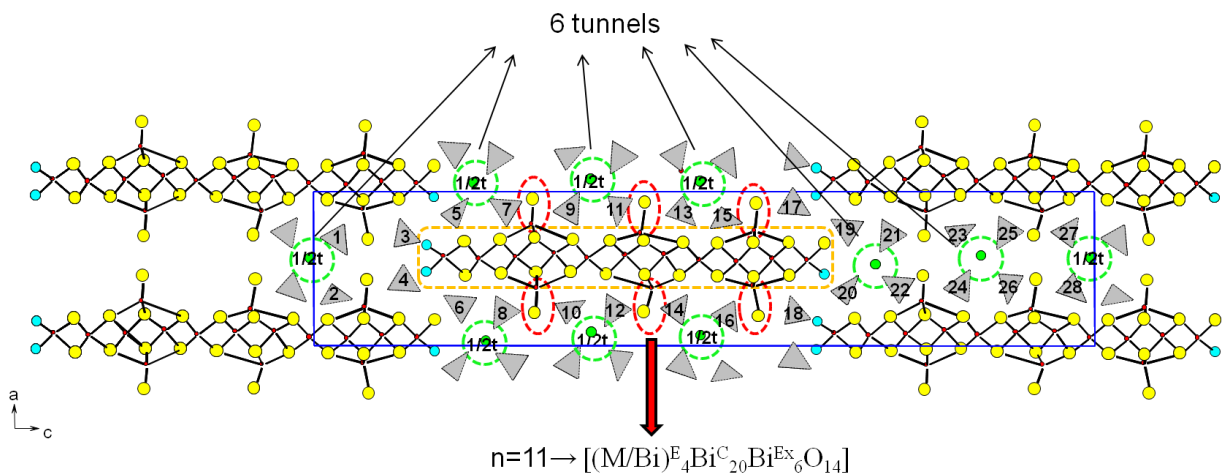


Figure I. 14. Règles structurales d'un composé avec de rubans $n=11$. La formulation des rubans, le nombre de groupements phosphate et le nombre de tunnels sont montrés sur le dessin.

I.6. Rubans polaires, non-centrosymétrie

La non centro-symétrie des solides a un intérêt majeur car elle peut leur conférer des propriétés intéressantes telles que des propriétés d'optique non-linéaire (par exemple génération de seconde harmonique), la pyroélectricité, la piezoélectricité, ferro-électricité ...etc. Or, nous verrons dans ce manuscrit qu'il est possible de prévoir et concevoir des briques polaires, que nous tacherons d'associer dans des arrangements non-centrosymétriques.

En effet une caractéristique importante par rapport à la polarité des rubans vient de la position particulière de l'excroissance pour certaines taille de rubans longs ($n > 4$ tétraèdres). L'excroissance se localise régulièrement, à partir du bout du ruban, à l'aplomb des cations Bi^{3+} tous les 3 tétraèdres du ruban et donc pour $n = 3n' + 2$, les rubans sont non-centrosymétriques (exemple Figure I.15 $n = 5, 8, 11$). Cet aspect sera développé en détail dans le second chapitre.

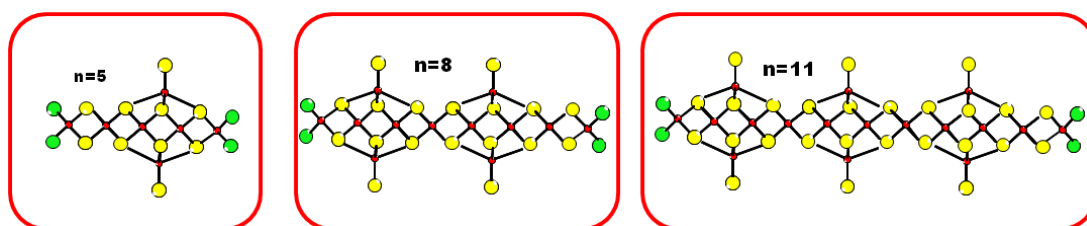


Figure I. 15. Exemples de rubans non centrosymétriques pour $n = 3n'+2 = 5, 8, 11$.

I.7. Filiation avec la structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Dans sa forme idéale, la forme haute température $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est décrite comme un assemblage tridimensionnel d'anti-tétraèdres $\text{O}(\text{Bi})_4$ joints par les arêtes. Ceci implique que tous les cations s'alignent en projection suivant b sur une grille carrée régulière (Figure I.16). Les cations représentés par des points noirs et blancs sont respectivement en cote 0 et $\frac{1}{2}$ selon l'axe de projection b , en accord avec un paramètre b de 5.5 Å qui comme nous l'avons vu précédemment est presque systématiquement retrouvé. Les « fenêtres » qui conservent une section « carrée » dans le plan de projection correspondent aux tétraèdres oxo-centrés des rubans. En fait, suivant ce schéma, les groupements PO_4 viennent substituer les cations de cette grille, mais les contraintes sont importantes et bien que la grille cationique persiste, elle devient distordue après substitution. Le degré de distorsion est proportionnel à la teneur en PO_4 . La Figure I.16 a-d montre la distorsion progressive du réseau cationique du ruban infini au ruban 2D. Les zones jaunes montrent les rubans décrits plus haut. Cette figure est établie à partir de quelques composés, dont certaines structures inédites qui seront présentées dans ce manuscrit. A ce niveau, on peut remarquer que l'alternance des cotes 0 et $\frac{1}{2}$ suivant les lignes du quadrillage est respectée suivant a et c . On constate également que le nombre de deux PO_4 au maximum suivant une ligne du quadrillage est respecté, en alternance avec les

excroissances (O-Bi). Cet aspect traduit les règles structurales/formulations énoncées plus haut, dès qu'il y'a des excroissances en alternance avec les PO₄ dans l'espace inter-ruban. Ceci n'est pas vrai dans le cas de groupements tétraédriques plus volumineux, tels que Mo⁶⁺O₄, ce qui rend compte de l'effet stérique particulier des PO₄ au sein de la matrice riche en bismuth voir Figure I.16 e-h.

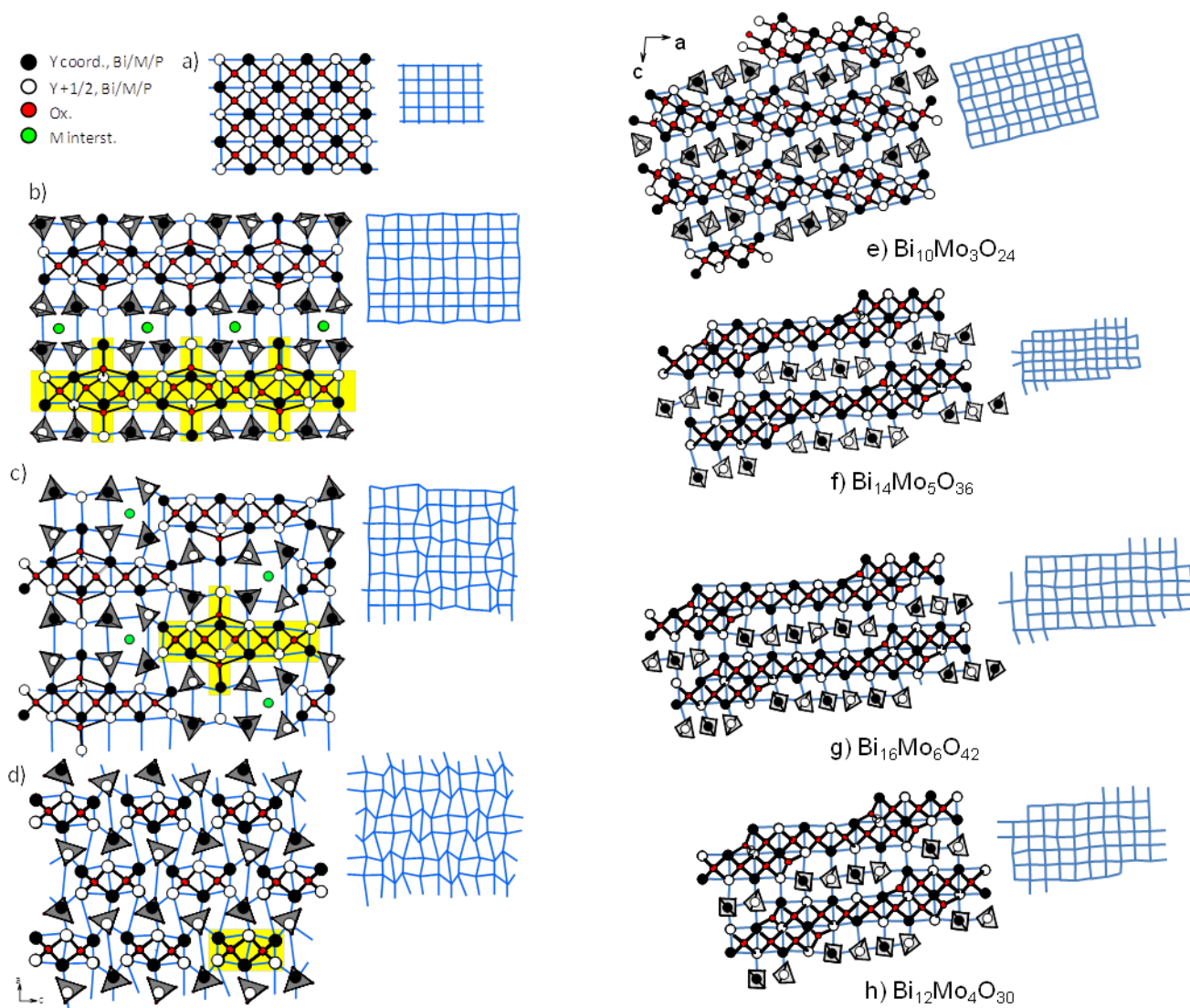


Figure I. 16. Structure cristalline suivant l'axe $\sim 5.5 \text{ \AA}$ (= b par convention) et ses grilles cationiques respectives carrés en bleu, pour: (a) la fluorine idéal Bi_2O_3 (b) le composé $\text{BiM}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2$ formé par des rubans infinies (c) le composé avec $n=5$ $\text{Bi}_{13.67}\text{Cu}_{2.33}\text{Li}_2\text{O}_{12}(\text{PO}_4)_6$ (d) le composé avec $n = 2$ $\text{BiM}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)$ Les rubans sont montrés en jaune avec les sites mixtes (Bi/M), les Bi des rubans et les Bi des excroissances. (e-h) Cas des molybdates de bismuth avec alignement contradictoire de plusieurs MoO_4 .

I.8. Outils pratiques : Diffractogrammes théoriques

Il est possible de simuler dans cette famille, des diffractogrammes RX théoriques à partir du modèle ciblé ce qui permet une identification facile des composés expérimentalement synthétisés. Pour ce faire, il nous faut trouver approximativement les positions atomiques et le groupe d'espace « idéal » du modèle visé.

Cette famille, comme nous l'avons déjà vu, est caractérisée par 2 paramètres communs $a \sim 11,5$ Å, $b \sim 5,5$ Å. Le paramètre c peut être estimé pour chaque nouveau composé. En effet celui-ci est directement relié à la longueur des rubans impliqués et peut être calculé pour chaque composé d'après la formule $(2n-1) \cdot 2.785$ Å ou n est le nombre de tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$ liés par les arêtes et 2.785 Å est la longueur d'un tétraèdre. Les coordonnées atomiques se déduisent approximativement à partir de l'étude de composés parents, de manière assez simple.

I.8.a. Détail de la simulation pour un composé avec de rubans de taille $n=4$.

Prenons l'exemple d'un composé avec des rubans $n=4$ (Figure I.17). Dans cette figure les + et - indiquent si les Bi sont en z ou $z + \frac{1}{2}$ par rapport au paramètre b en dessous du plan et sont placés de façon à respecter l'arrangement cationique qui découle de l'analogie avec la fluorine $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, qui revient à une alternance + et - des côtes des Bi et P suivant les deux directions a et c . La première étape consiste à prévoir le groupe d'espace idéal.

- On fixe les paramètres de maille de notre nouvelle structure. Dans ce cas, $a=11.6$ Å, $b=5.4$ Å et le paramètre $c=((2 \cdot 4)-1) \cdot 2.785=19.5$ Å (voir Figure I.17)
- On doit ensuite trouver le groupe d'espace idéal. Pour ceci on s'inspire des structures déjà répertoriées, tout en analysant les symétries cristallines au sein de la maille idéale. Dans notre cas, les rubans $n=4$ sont des rubans non-polaires similaires au ruban $n=2$ qu'on trouve dans la structure BiM_2PO_6 et la structure attendue est centrosymétrique. Plusieurs groupes d'espaces sont répertoriés pour le cas $n=2$ (voir Tableau I.2). En fait tous sont des sous-groupes du groupe le plus symétrique Bbmm et les différences observées suivant la nature du cation M résultent de ré-arrangements mineurs au sein

de la structure. Pour notre structure on prendra le groupe d'espace Bbmm (n°63). On vérifiera préalablement avec un programme de dessin que la structure prédite peut être décrite dans cette symétrie.

- La composition de la maille est déduite des formules explicitées avant et donne pour $n=4 \rightarrow (M/Bi)_4Bi^C_6Bi^{Ex}_2O_{10}(PO_4)_8$ (E, C pour *edge* et *core* des rubans, Ex pour *excroissance*, les tunnels ne sont pas considérés dans la simulation).
- Il reste à placer les rubans dans la maille prédite. On a observé que dans les structures répertoriées dans la littérature, les atomes de bismuth des rubans sont placés dans des positions spécifiques en suivant un même ordre logique
 - Suivant x les rubans sont centrés en 0 et $\frac{1}{2}$ (voir avant) et les coordonnées précises se calquent d'autres structures connues.
 - Suivant y les atomes de bismuth sont alternés en $y=0.25$ et $y=0.75$, (ou 0 et $\frac{1}{2}$, voire z et $z+1/2$ selon le groupe d'espace).
 - Suivant z on peut calculer la position de chaque atome de Bi des tétraèdres en connaissant la longueur totale du ruban : 19.5 \AA , et le largeur d'un tétraèdre : 2.785 \AA . Donc $2.785/19.5=0.1428$ est l'espacement selon z entre des atomes de bismuth successifs. Les coordonnées des atomes P suivent les mêmes règles.

Pour visualiser cette structure idéale, on utilise le logiciel Diamond ⁴⁵ qui permet de tester l'hypothèse structurale. (Figure I.17)

Atome	x	y	z
Bi1	0.11	0.25	0
Bi2	0.11	0.75	0.1428
Bi/M	0.11	0.25	0.2857
Biex	0.37	0.75	0
O1	0	0.5	0.0714
O2	0	0	0.2142
Oex	0.195	0.75	0

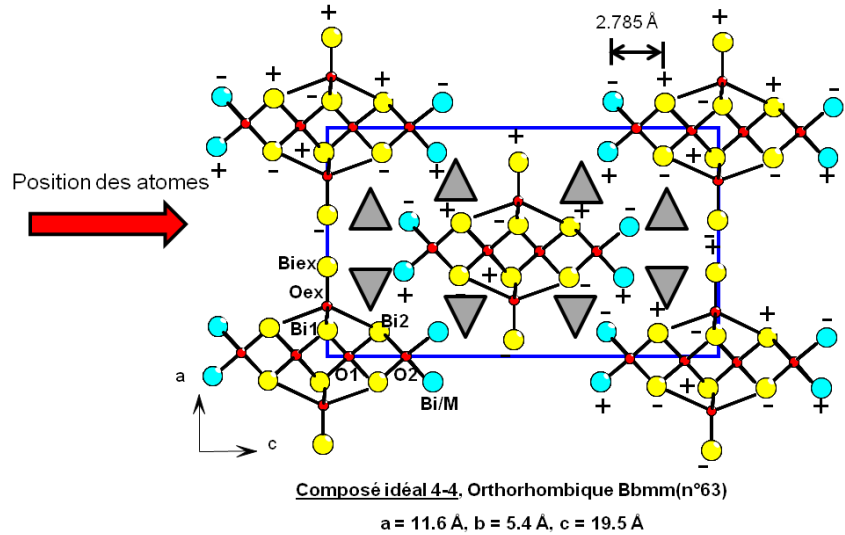


Figure I. 17. Coordonnées atomiques approximatives et modèle utilisé pour calculer le diagramme théorique du composé avec une inter-croissance de rubans (n=4) tétraédres.

Avec ces données on calcule les diffractogrammes de rayons X théoriques à l'aide du logiciel PWCell. Pour le cas de n=4, le diffractogramme idéal est présenté dans la Figure I.18. On considère que les atomes manquants (oxygène des PO₄ et cations des tunnels) ne sont pas essentiels. Pareillement les paramètres de maille sont idéaux et correspondent rarement à la réalité. Mais, en gros, le diagramme calculé et attendu est représentatif du diagramme expérimental.

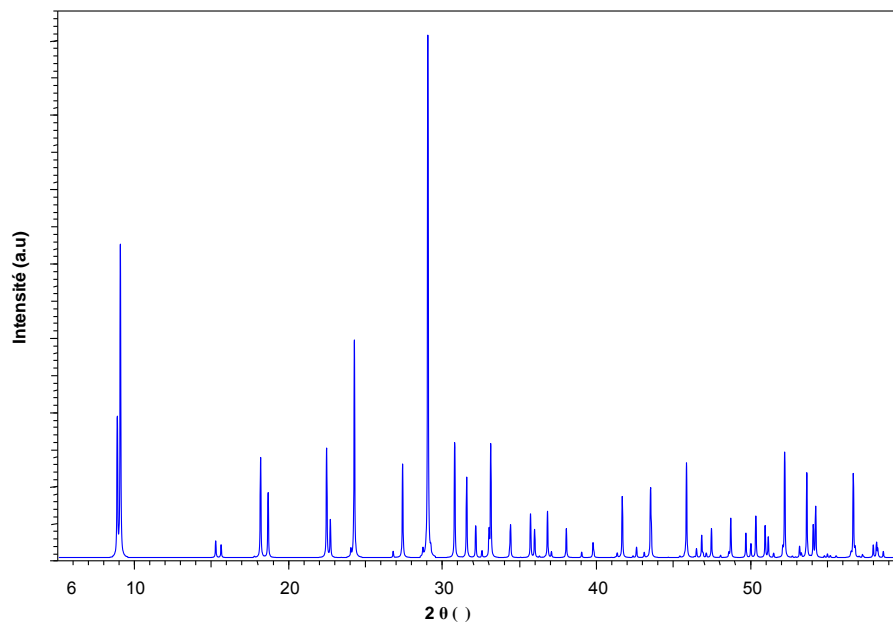


Figure I. 18. Diffractogramme idéale d'un composé forme avec des rubans n=4. G.S. Orthorhombique Bbmm avec comme paramètres de maille a=11.6 Å, b=5.4 Å et c=19.5 Å.

I.9. Symétrie cristalline idéale suivant la valeur de n

Dans la perspective de préparation de termes inédits, la même démarche peut être suivie pour établir les structures idéales des autres composés formés sur la base de rubans n=5, n=6 et n=8... etc. Cet aspect sera re-mentionné au cas par cas dans le chapitre 2, mais il nous semble important d'introduire dès maintenant des subtilités en termes de symétrie qui peuvent apparaître suivant la valeur de n.

Il faut noter que pour les cas n=5 et n=8, les sous-unités « rubans » sont polaires, comme déjà mentionné, et on peut prévoir un groupe d'espace non-centrosymétrique si l'arrangement entre les rubans est *sym* (= ferro). La Figure I.19 précise la polarité ou non pour les cas n =4, 5, 6, 8.

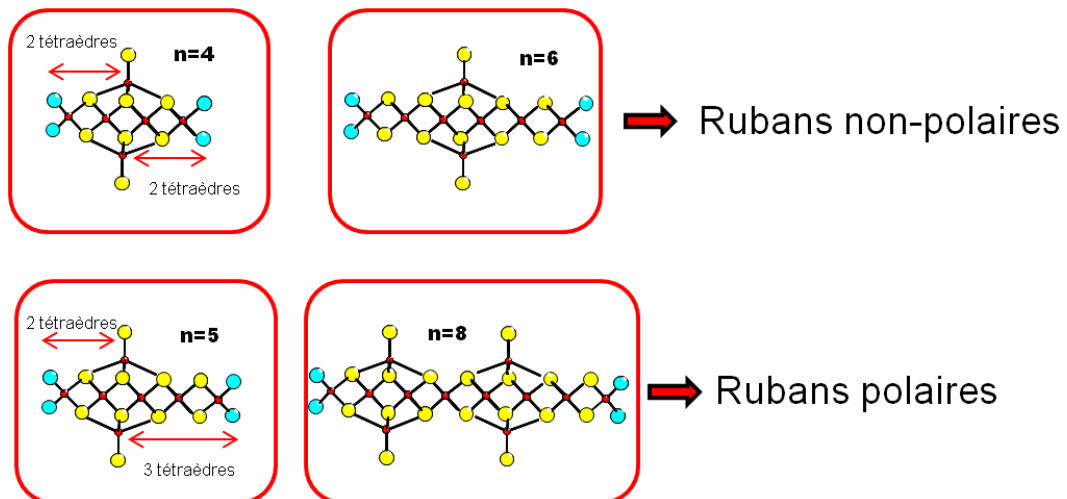


Figure I. 19. Exemples de rubans polaires ou non polaires.

I.9.a. Symétrie du composé hypothétique à rubans n=5.

Cas *syn* (*Ferro*) : Pour le cas n=5, les paramètres calculés avec la formule sont a=11.6 Å, b=5.4 Å et c=25.1 Å. La structure est non centro symétrique. En observant la projection de la structure (Figure I.20.a) on voit qu'il n'existe plus de plan de glissement perpendiculaires à c. D'autre part, l'alternance des côtes + et - des atomes de Bi impose que le ruban du centre soit l'image translatée de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ du ruban à l'origine, d'où le réseau I. L'analyse des autres symétries apparentes conduit au groupe idéal *Ibm*2.

Cas anti(antiferro): La Figure est représentée en I.20.b. Le groupe spatial est primitif car aucune translation simple ne relie les 2 rubans de la maille. L'analyse de la symétrie conduit au groupe Pbma. En fait, dans ce cas nous notons que pour décrire la structure dans ce groupe particulier un changement d'origine est nécessaire.

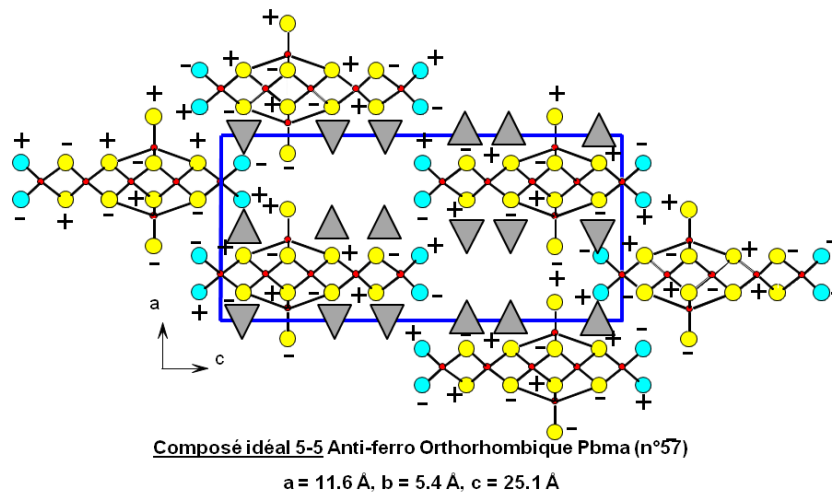
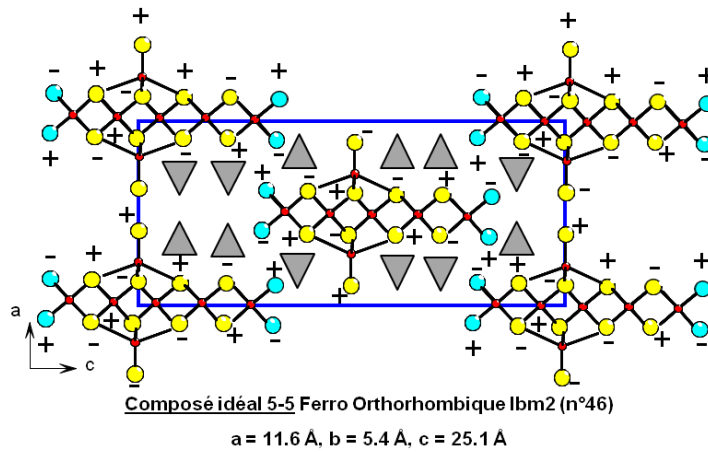
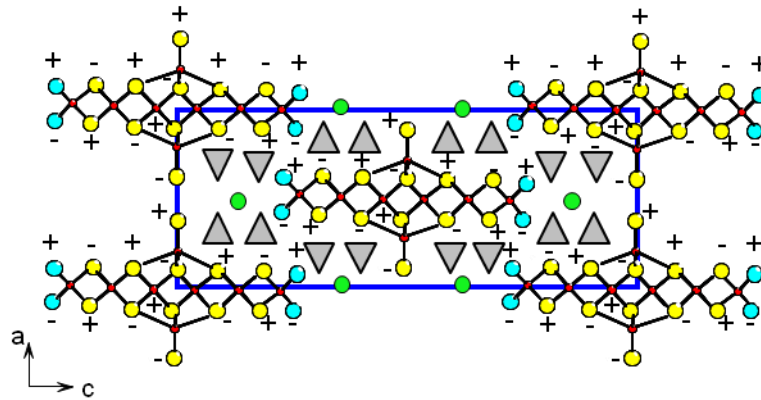


Figure I. 20. Structure idéale du composé forme avec des rubans $n=5$. a) Arrangement ferro G.S. Orthorhombique Ibm2 avec comme paramètres de maille $a=11.6 \text{ \AA}$, $b=5.4 \text{ \AA}$ et $c=25.1 \text{ \AA}$ b) Arrangement anti-ferro G.S. Orthorhombique Pbma avec comme paramètres de maille $a=11.6 \text{ \AA}$, $b=5.4 \text{ \AA}$ et $c=25.1 \text{ \AA}$.

I.9.b. Symétrie du cas des rubans $n=6$

Pour le cas $n=6$, le même groupe d'espace donné pour le composé $n=4$ est attribué : Bbmm (n°63), avec des paramètres $a=11.6 \text{ \AA}$, $b=5.4 \text{ \AA}$ et $c=30.6 \text{ \AA}$ (Figure I.21).



Composé idéal 6-6, Orthorhombique Bbmm(n°63)

$$a = 11.6 \text{ \AA}, b = 5.4 \text{ \AA}, c = 30.6 \text{ \AA}$$

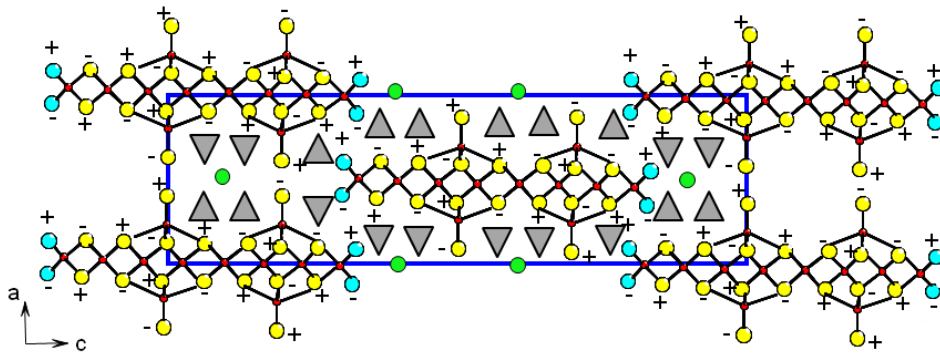
Figure I. 21 Structure idéale du composé formé avec des rubans n=4 G.S. Orthorhombique Bbmm avec comme paramètres de maille a=11.6 Å, b=5.4 Å et c=30.6 Å

I.9.c. Symétrie du cas de rubans n=8

Comme pour n=5, le cas n=8, conduit à deux structures possibles, suivant l'arrangement entre rubans non polaires au sein de la maille élémentaire. Il peut y avoir un arrangement de type ferro ou non-ferro.

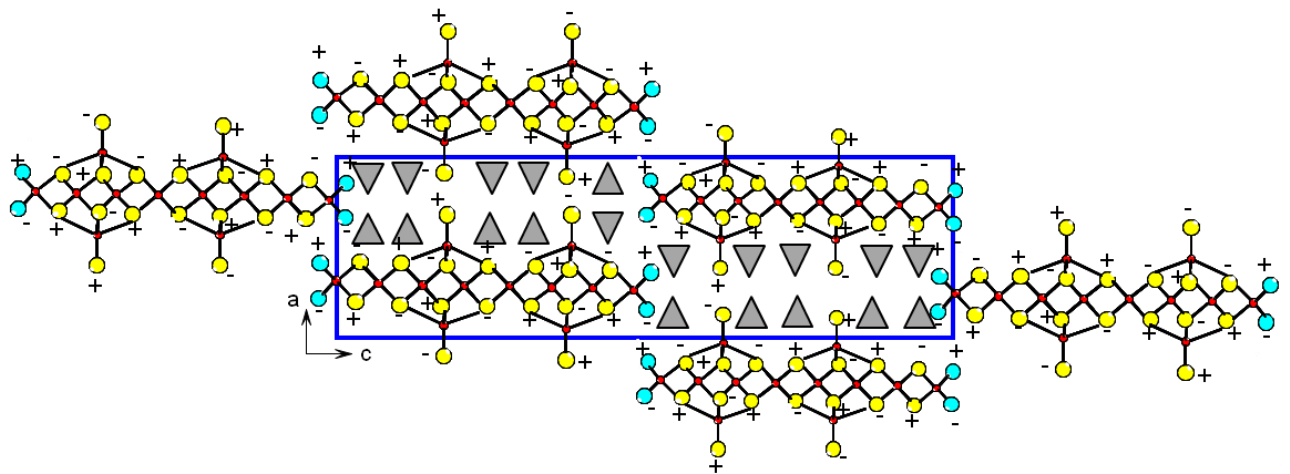
Cas Ferro : le groupe d'espace idéal est Bbm2 (pas de miroir perpendiculaire à l'axe c), avec des paramètres de maille : a=11.6 Å, b=5.4 Å et c=41.8 Å (Figure I.22.a)

Cas antiferro : Cet arrangement implique un réseau primitif. D'autre part, en observant la projection de la structure, on voit perpendiculairement à c un miroir a en $z=0$ et $1/2$. Le groupe d'espace idéal devient Pbma, avec des paramètres de maille : a=11.6 Å, b=5.4 Å et c=41.8 Å. En fait, comme pour le composé n=5, dans ce cas nous notons que pour décrire la structure dans ce groupe, un changement d'origine est nécessaire par rapport à l'origine choisie précédemment. (Figure I.22.b)



Composé idéal 8-8. Ferro Orthorhombique Bbm2(n°40)

$$a = 11.6 \text{ \AA}, b = 5.4 \text{ \AA}, c = 41.8 \text{ \AA}$$



Composé idéal 8-8. Anti-ferro Orthorhombique Pbma(n°57)

$$a = 11.6 \text{ \AA}, b = 5.4 \text{ \AA}, c = 41.8 \text{ \AA}$$

Figure I. 22. Structure idéale du composé forme avec des rubans n=8. a) Arrangement ferro G.S. Orthorhombique Bbm2 avec comme paramètres de maille $a=11.6 \text{ \AA}$, $b=5.4 \text{ \AA}$ et $c=41.8 \text{ \AA}$ b) Arrangement anti-ferro G.S. Orthorhombique Pbma avec comme paramètres de maille $a=11.6 \text{ \AA}$, $b=5.4 \text{ \AA}$ et $c=41.8 \text{ \AA}$.

I.10. Stabilité des phases, et localisation dans un diagramme de phases.

Dans le système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO-P}_2\text{O}_5$, la plupart des structures déjà répertoriées et formées sur la base des tétraèdres $\text{O}(\text{Bi-M})_4$ reliés par les arêtes dans des rubans de largeurs variables sont listées dans le Tableau I.2. L'analyse du diagramme de phase correspondant est très riche et conduit à s'interroger sur la stabilité thermodynamique de chacune d'elles (pour la plupart des phases répertoriées, leur préparation en échantillon polycristallin monophasique a été possible, en jouant sur la nature du cation M) et sur la pertinence de rechercher des nouveaux termes.

<i>n</i> tétraèdres	Formule chimique	Nature <i>M</i>	Groupe d'espace	<i>a</i> (Å)/α(°)	<i>b</i> (Å)/β(°)	<i>c</i> (Å)/γ(°)	Légende	Bi : <i>M</i>
<i>n</i> =1	Bi <i>M</i> PO ₅	Ni, Co	P2 ₁ /n	7.2	11.2/107.8	5.2	0	1
<i>n</i> = 3	Bi _{1.2} M _{1.2} PO _{5.5}	Mn, Co, Zn	Ibam	15	11.2	5.4	1	1
	Bi ₂ M ₂ O ₄ (PO ₄) ₂	Pb, Mn	P-42 ₁ c	13.2	13.2	5.5		
<i>n</i> = 2	BiM ₂ PO ₆	Mg, Cd, Cu, Zn, Pb, Ca	Bbmm, Pnma, Pbnm, Bb2 ₁ m	11	5	7.8 – 9	2	0.5
<i>n</i> = 2 et 3	Bi _{6.2} M _{6.2} O ₈ (PO ₄) ₅	Cu	Pn2 ₁ a	11.6	5.2	37.5	3	1
<i>n</i> = 3 et 2	Bi ₃ M ₃ (PO ₄) ₃	Co, Cu, Zn	Abmm	11.5	5.4	23.24	4	0.6
<i>n</i> = 3 et 2	Bi _{-3.785} M _{-5.075} O _{5.5} (PO ₄) _{3.5}	Cd, Cu	A2/m	11.5	5.4/90.1	53.94	5	0.75
<i>n</i> = 2 et 6	Bi _{15.32} M ₁₀ O ₁₈ (PO ₄) ₁₀	Cd	Pbam	23	5.4	20.4	6	1.53
<i>n</i> = 6 et 4	Bi _{5.625} M _{2.062} O ₆ (PO ₄) ₃	Cu	P2 ₁ /m	11.5	5.3/91	24.7	7	2.73
<i>n</i> = 5	Bi ₂₀ M ₁₂ O ₂₄ (PO ₄) ₁₂	Cd, Cu	Ibm2	11.6	5.3	25.05	8	1.67
<i>n</i> = 11	Bi _{57.28} M _{12.08} O ₅₆ (PO ₄) ₂₈	Zn, Li	Im	11.5	5.4/90.2	59.01	9	4.74
<i>n</i> = ∞	Bi ₆ M ₂ O ₁₆	Ti	I2	11.2	5.4/95.1	11.2	10	6
		Zn		19.7	5.4/131.9	16.9		
	Bi ₆ M ₂ (O-F) ₁₆	Zn	C2/c	16.4	5.4/110	15.9		
<i>n</i> = ∞	Bi _{6.42} M _{0.58} P ₂ O _{14.84} F _{0.74}	Cu	C-1	16.62/90.22	5.48/110.38	7.99/89.9	11	11.07
<i>n</i> = ∞	Bi _{6.24} M _{0.09} P ₂ O _{14.4}	Cr	P-1	19.31/103.81	5.55/90.34	9.5/90.48	12	69.3
<i>n</i> = ∞	Bi _{6.6} M _{0.47} P ₂ O _{15.45}	Co, Cu	C2/c	16.7	5.4/91.1	14.8	13	14.04
<i>n</i> = ∞	Bi _{7.37} LiO ₇ (PO ₄) ₃	Li	C2/c	30.82	5.27/122.84	24.53	14	7.37

Tableau I. 2. Composés dans le système ternaire Bi₂O₃-MO-P₂O₅ répertoriés dans la littérature, montrant le nombre de tétraèdres O(Bi,M)₄, la formule chimique, le métal utilisé, le groupe d'espace, les valeurs des paramètres de maille, la légende dans la Figure 1.24 et la relation Bi :M.

Dans la Figure I.23 est représenté le diagramme ternaire correspondant à la composition de ces structures. Le rapport Bi/M utilisé est en accord avec les stœchiométries affinées au cas par cas et rend compte de l'occupation des bouts de chaîne et des tunnels. On peut remarquer que les points se trouvent alignés sur une ligne qui suit un taux relatif de phosphore de ~ 0.3 . Cela signifie que le facteur déterminant est essentiellement le rapport Bi/M, mais également que la stabilité de ces structures différentes dans des zones très voisines implique une notion d'énergie amenée par chacune des liaisons ou groupements impliqués assez similaire. Typiquement, par rapport au schéma déduit de l'analogie avec $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, le remplacement d'un site cationique par un phosphate devrait conduire à une énergie interne du même ordre de grandeur et donc à un édifice stable. Cette notion est notamment importante et caractérise ce système chimique particulier. C'est ainsi que l'on peut envisager de stabiliser des chaînes simples d'anti-tétraèdres, mais également leur extension à des rubans de largeur $n=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 \dots$ bien délimités par des groupements PO_4 dans les structures diverses.

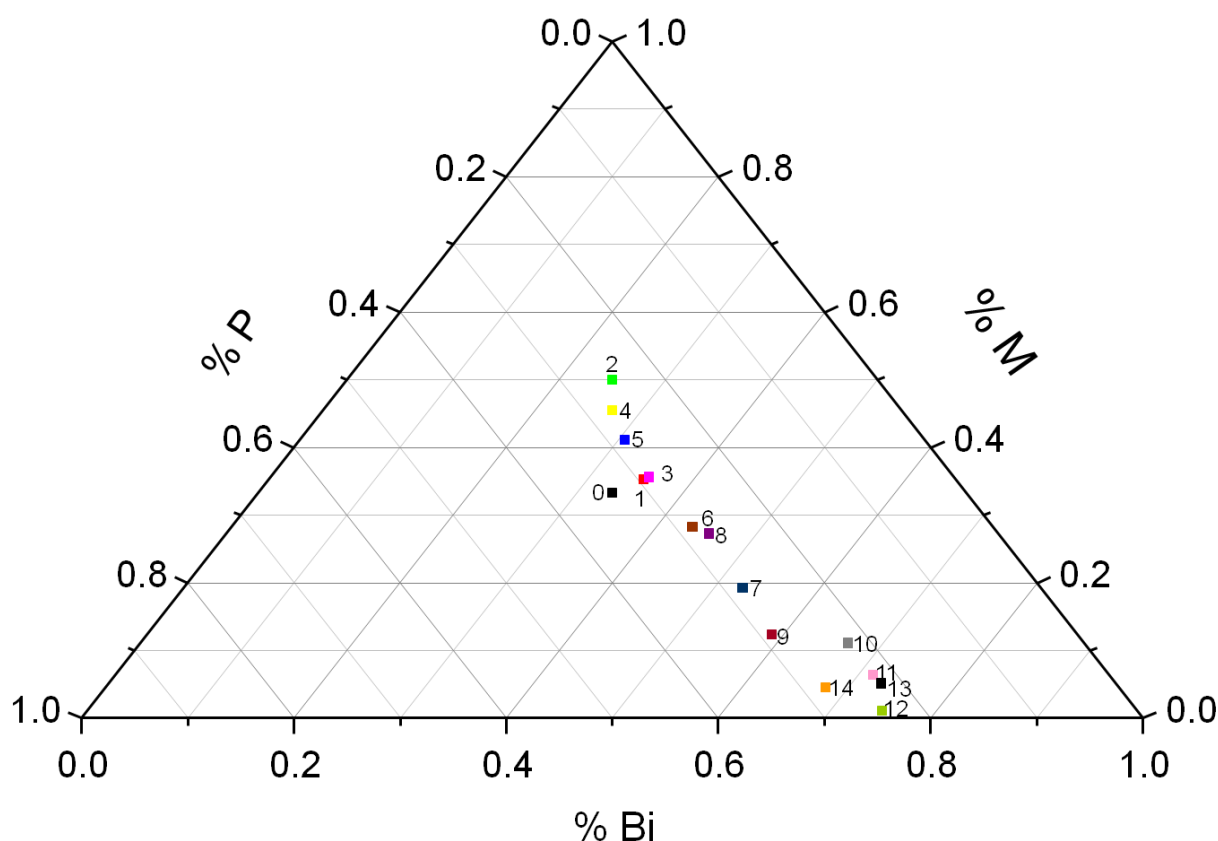


Figure I. 23. Diagramme du système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO-P}_2\text{O}_5$ des composés répertoriés dans la littérature. (Tableau I.2)

I.11. Flexibilité de formulation pour une structure type

Comme nous l'avons expliqué précédemment, on peut formuler l'ensemble des composés à l'aide des règles structurales établies, par exemple pour un composé avec des chaînes $n=8$ avec des cations M^{2+} , on a comme formule générale $[Bi_{14}(M/Bi)_4O_{16}]_2 [BiO]_8[PO_4]_{20}[Mt]_{4 \leq y \leq 8}$ ou le nombre de cations Mt dans les 4 tunnels disponibles est compris entre 4 (4 tunnels à moitié remplis) à 8 (4 tunnels remplis). On a toujours deux limites dans la formulation de ce type des composés, qui dépendent du rapport Bi:M dans les bouts de rubans. Les deux cas extrêmes sont :

- 100 % Bi dans les bouts de chaînes, soit la formule est $[Bi_{14}Bi_4O_{16}]_2[BiO]_8[PO_4]_{20}[Mt]_{y \leq 4}$, avec $y=4$ pour assurer l'électroneutralité donc (Bi:M)=11.
- 100% M^{+2} dans les bouts de chaînes, soit la formule devient $[Bi_{14}M_4O_{16}]_2[BiO]_8[PO_4]_{20}[Mt^{+2}]_{y \leq 4}$, avec $y=8$ pour assurer l'électroneutralité donc (Bi:M=2.25).

Si on place ces deux extrêmes dans notre diagramme ternaire (voir Figure I.24), on peut considérer, pour les longueurs de rubans $n=8$, que ce composé se trouverait entre les composés 7 du tableau précédent ($n=6$ et 4 en intercroissance) et le composé 9 ($n=11$). Donc des domaines de stabilité supposée de différentes structures se superposent. Ceci nous permet malgré tout de cerner une « zone de travail » pour synthétiser le composé cible. L'exploration expérimentale de cette zone est primordiale et nécessite l'essai de plusieurs compositions avec différentes natures de M et différentes hypothèses (occupation des tunnels et occupation mixte des bouts de chaînes).

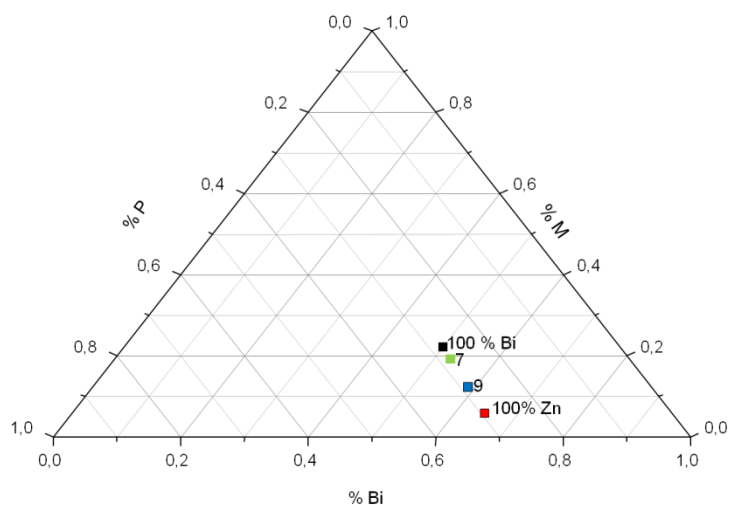


Figure I. 24. Zone d'exploration expérimentale pour des essais à réaliser pour obtenir des compositions de structures formées avec des rubans $n=8$.

I.12. Apport de la « HREM » : Du code image à la détermination structurale

Les contrastes entre les différentes briques structurales (riches en atomes métalliques lourds) isolées par les groupements PO_4 plus légers, et donc l'information sur l'agencement inter-ruban sont particulièrement bien mis en évidence en microscopie électronique à transmission haute résolution dans l'ensemble des phases concernées. Nous avons dans divers travaux précédents établi avec certitude les contrastes correspondants à chacun des rubans en fonction de sa taille n tétraèdres. De plus, nous profitons du caractère périodique « connu » de la structure projetée parallèlement à l'axe infini des rubans ($b \sim 5.5 \text{ \AA}$). En d'autres termes la connaissance de la structure dans le plan (a,c) permet la déduction de son modèle tridimensionnel en appliquant les règles établies plus-haut. L'autre avantage de cette méthode est son échelle d'observation qui permet d'observer des cristallites d'une poudre multiphasée, ou de sonder structurellement un défaut ponctuel. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, les compositions des différents protagonistes sont souvent très proches, ce qui peut conduire assez souvent lors de la prospection de zones particulières d'un diagramme de phases à des préparations de poudre multiphasées. L'observation d'arrangements entre rubans

même localement, garantit sa stabilité et donc sa faisabilité. Dans le passé, plusieurs structures originales ont été trouvées en utilisant l'imagerie haute résolution⁴⁶⁻⁵⁰. Pour identifier les enchainements inédits entre rubans, un code image a tout d'abord été établi sur des structures parentes connues. Cela a conduit à une identification de l'image-type (code) des rubans simples (doubles $n=2$ et triples $n=3$) puis dans quelques cas à rubans plus longs (avec excroissance) à la compréhension des codes récurrents. Dans le meilleur des cas, on peut donc décoder une image obtenue sur une cristallite bien orientée (perpendiculaire à l'axe b), comprendre la structure mise en jeu et prédire une formulation basée sur les lois explicitée plus haut, et enfin la préparer exempte d'impureté suivant la séquence présentée dans la Figure I.25 ou T et D représentent des rubans triples ($n=3$) et doubles ($n=2$). Même si les contrastes-type sont fortement modifiés avec l'accroissement de n vers des rubans portant des excroissances O-Bi ($n>3$), les codes images ont été résolus et peuvent être appliqués de la même manière pour la déduction structurale à partir d'une image d'origine inconnue, d'une cristallite ou d'un domaine correctement orienté⁴⁴.

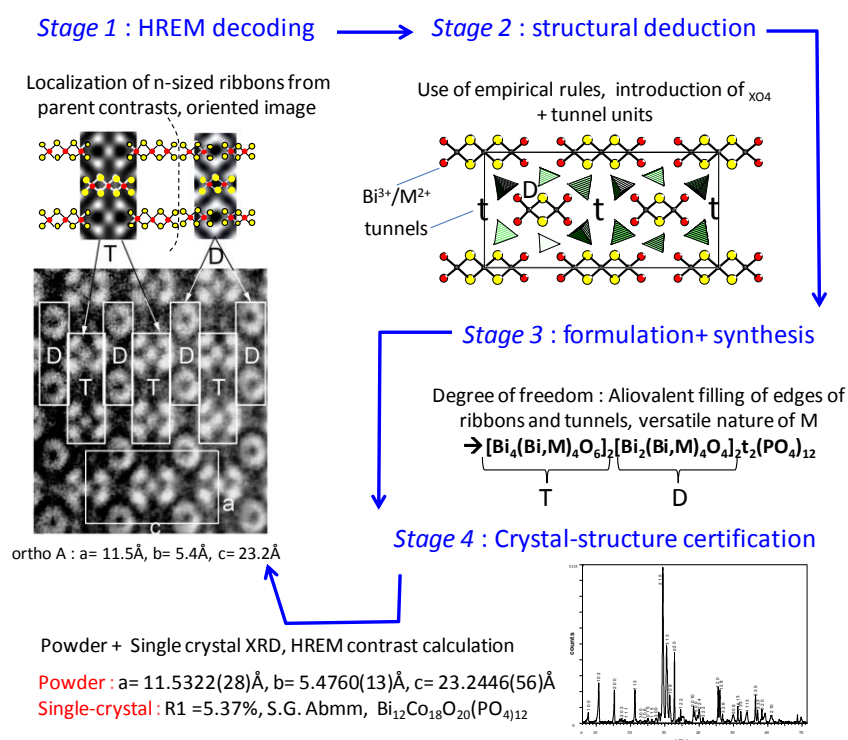


Figure I. 25. Différentes étapes en partant des images MEHR jusqu'à la résolution structural. Exemple d'une composé avec des rubans D (= doubles) et T (=triples).

I.13. Le jeu : « lego phosphate –ruban » – 2ème niveau : d'autres briques – d'autres arrangements

I.13.a. D'autres briques

Dans notre équipe, un travail de réflexion sur l'ensemble des phases bâties sur les anti-tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$ a été mené dans le cadre de l'écriture d'un article de revue qui paraîtra bientôt dans *Chemical Review* en collaboration avec le groupe du professeur S. Krivovichev de l'Université de St Petersburg. De nombreuses briques élémentaires sont répertoriées par modification ou association de rubans dans une ou plusieurs dimensions spatiales. Par exemple, en greffant par les arêtes des tétraèdres OBi_4 perpendiculaires à l'axe du ruban, on forme des colonnes de largeur 3x3 tétraèdres dans $(\text{O}_5\text{Bi}_6)_2\text{O}_2(\text{CrO}_4)_2$, $(\text{O}_5\text{Bi}_6)_2\text{O}_4(\text{MoO}_4)_4\text{Ca}_1(\text{CrO}_4)_1$ et $\text{Pb}(\text{O}_5\text{Bi}_6)_2\text{O}_4(\text{MoO}_4)_5$ ou 4x3 tétraèdres dans $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ ($= (\text{O}_6\text{Bi}_7)_2\text{O}_4(\text{MoO}_4)_7$). Dans ces structures, les sous-unités restent entourées par des groupements tétraédriques isolés XO_4 ($\text{X}=\text{P}, \text{Cr} \dots$).

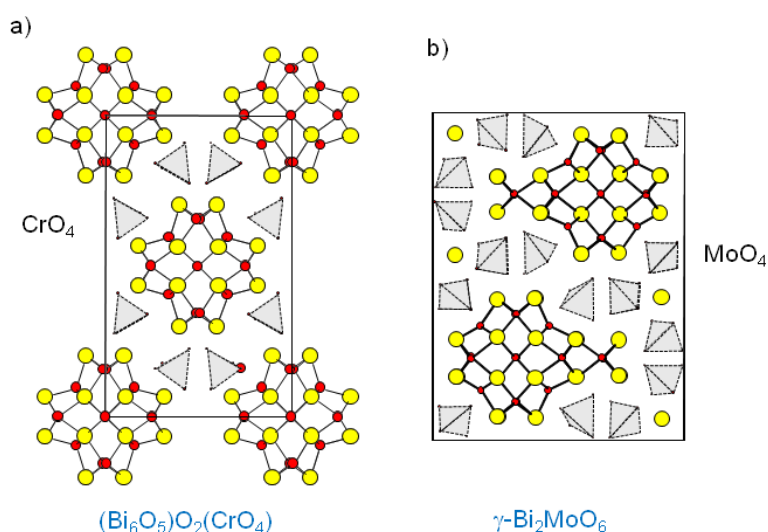


Figure I. 26. Composés formés par des tétraèdres OBi_4 perpendiculaires à l'axe du ruban, reliés par les arêtes a) pour former des colonnes de largeur 3x3 tétraèdres dans $(\text{O}_5\text{Bi}_6)_2\text{O}_2(\text{CrO}_4)_2$ et b) pour former des colonnes de largeur 4x3 tétraèdres dans $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.

I.13.b. D'autres possibilités d'agencement entre les briques de type « ruban ».

Les rubans peuvent se connecter de différentes façons:

- A partir de rubans parallèles et isolés concernés dans la plupart des phases qui nous concernent, il existe différents types de connections inter rubans. Les structures 1D deviennent alors 2D sur la base de cette approche structurale
- Jonctions zig-zag, comme dans la série $\text{Bi}_{2n}\text{Mo}_{2n}\text{O}_{6n-6}$ avec n variant de 5 à 8 (Figure I.27)

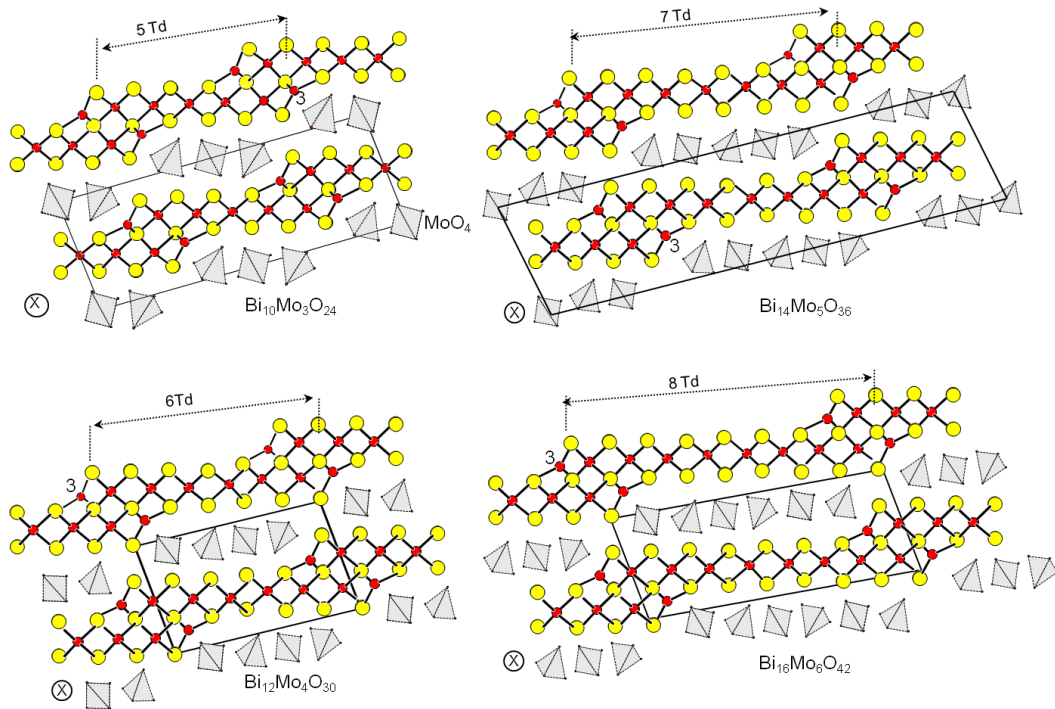


Figure I. 27. Structures formées par des rubans en jonctions zig-zag dans la série $\text{Bi}_{2n}\text{Mo}_{2n}\text{O}_{6n-6}$ a) avec $n=5$, b) $n=6$, c) $n=7$, d) $n=8$.

- Jonctions créneaux. Il existe dans la littérature au moins 3 cas impliquant des segments $n=2$ dans $(\text{O}_4\text{Bi}_5)\text{O}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$ et $(\text{O}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_3)(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $n=3$ dans $(\text{O}_6\text{Cu}_3\text{Bi}_4)(\text{VO}_4)_2$ et $n=4$ dans $(\text{O}_8\text{Bi}_{8.67})\text{O}_1(\text{SO}_4)_4$ (Figure I.28).

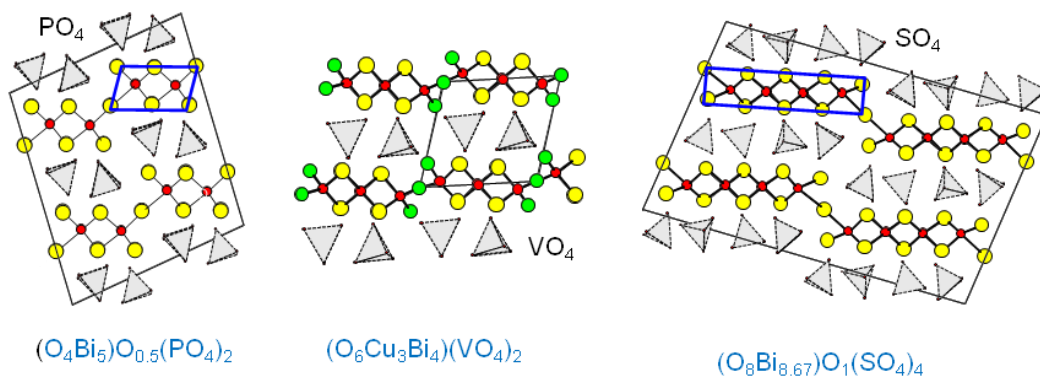


Figure I. 28. Structures formées par des rubans en jonctions créneaux dans les composés a) $(\text{O}_4\text{Bi}_5)\text{O}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$ pour le cas $n=2$, b) $(\text{O}_6\text{Cu}_3\text{Bi}_4)(\text{VO}_4)_2$ pour le cas $n=3$ et c) $(\text{O}_8\text{Bi}_{8.67})\text{O}_1(\text{SO}_4)_4$ pour le cas $n=4$.

La connexion entre tétraèdres se fait par les arêtes pour les 2 premiers et par les sommets pour les derniers. D'autres configurations entre rubans sont concevables, voire rencontrées expérimentalement. Par exemple dans la structure tétragonale de $\text{Bi}_2\text{PbMnO}_4(\text{PO}_4)_2$, les rubans $n=3$ sont agencés suivant une symétrie d'ordre 4 et ne sont donc plus parallèles.

I.14. Le jeu : « légo phosphate -ruban » -Contenu de la boite de jeu : Résumé des moyens à notre disposition pour fabriquer de nouveaux composés.

- Des briques élémentaires polaires ou non-polaires.
- Des possibilités d'agencements diverses pouvant conduire à des composés centrosymétriques, non-centrosymétriques ou associant de manière diverse plusieurs sous unités différentes
- Des diffractogrammes théoriques permettant une identification facile
- L'imagerie HREM comme aide à la formulation de cristaux d'une poudre multiphasée.

I.15. Le jeu : « légo phosphate -ruban » - Inspiration : comment choisir l'agencement ?

Il nous faut maintenant choisir les constructions à effectuer, qui, a priori sont multiples, même si dans ce travail nous avons choisi de nous focaliser sur les phases à groupements PO_4 qui ont démontré leur versatilité. Notons qu'il existe dans la bibliographie de nombreuses structures à anions tétraédriques dans les vanadates, arsénates et molybdates.

Comme l'étape de synthèse chimique implique des équilibres thermodynamiques, dont les paramètres ne sont ni connus, ni facilement rationalisables, il peut être intéressant dans un premier lieu de s'inspirer de structures qui ont été observées localement en HREM comme des défauts apparaissant au sein d'autres phases (voir Tableau 3 référence ⁴⁴) et qui donc existent potentiellement, au moins à une échelle nanométrique. D'autre part en examinant ce même tableau, nous avons ciblé des largeurs de rubans croissantes, jusqu'à la sous-unité « plan » 2D ($n \rightarrow \infty$). Nous nous sommes également beaucoup intéressés à la non

centrosymétrie, dont certains termes ont déjà été préparés fortuitement et publiés (ex n = 5 et n= 11)^{43, 44} que nous avons entre autre (cas du n=5) repris suivant une approche plus contrôlée.

Tableau I. 3. Tableau des différentes association des rubans observées comme défauts dans l'échantillon de formule $\text{Bi}_6\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{22}$, à partir de référence ⁴⁴.

Table 3. Summary of the Different Associations of Ribbons Evidenced Is This Work				
type of intergrowth	ribbon 1	ribbon 2	sequence	general formula
12,11	$\text{Bi}_{22}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{20}$	$\text{Bi}_{20}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{28}$	(12)tt/(11)ttt	$\text{Bi}_{42}\text{M}'_{12}(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{56}(\text{PO}_4)_{30}\text{M}_{y < 14}$
11,10	$\text{Bi}_{20}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{28}$	$\text{Bi}_{18}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{26}$	(11)tt/(10)/ttt	$\text{Bi}_{38}\text{M}'_{12}(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{54}(\text{PO}_4)_{26}\text{M}_{y < 10}$
10,6	$\text{Bi}_{18}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{26}$	$\text{Bi}_{16}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{14}$	(10)tt/(6)tt	$\text{Bi}_{40}\text{M}'_{12}(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{56}(\text{PO}_4)_{24}\text{M}_{y < 8}$
8,8	$\text{Bi}_{14}(\text{Bi},\text{M})_4\text{M}'_4\text{O}_{20}$	$\text{Bi}_{14}(\text{Bi},\text{M})_4\text{M}'_4\text{O}_{20}$	(8)tt/(8)tt	$\text{Bi}_{28}\text{M}'_8(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{48}(\text{PO}_4)_{20}\text{M}_{y < 8}$
9,10	$\text{Bi}_{16}(\text{Bi},\text{M})_4\text{M}'_4\text{O}_{22}$	$\text{Bi}_{18}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{26}$	(9)tt/(10)ttt	$\text{Bi}_{34}\text{M}'_{10}(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{48}(\text{PO}_4)_{24}\text{M}_{y < 10}$
11,11	$\text{Bi}_{20}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{28}$	$\text{Bi}_{20}\text{M}'_6(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_{28}$	(11)tt/(11)ttt	$\text{Bi}_{40}\text{M}'_{12}(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{56}(\text{PO}_4)_{28}\text{M}_{y < 12}$
9,8	$\text{Bi}_{16}(\text{Bi},\text{M})_4\text{M}'_4\text{O}_{22}$	$\text{Bi}_{14}(\text{Bi},\text{M})_4\text{M}'_4\text{O}_{20}$	(9)tt/(8)ttt	$\text{Bi}_{30}\text{M}'_8(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{48}(\text{PO}_4)_{20}\text{M}_{y < 10}$

Dans le travail qui suit, le chapitre 2 est dédié à la prédiction et l'élaboration de nouvelles phases qui respectent l'agencement parallèle entre les rubans via des groupements isolés PO_4 . Ces phases sont bien rationalisées en regard des différents points mentionnés précédemment. Bien sûr, malgré notre volonté d'appliquer une chimie prédictive et systématique, de nombreux composés inédits non-prévus ont également été préparés et caractérisés. Le Chapitre III regroupera l'étude de certains d'entre eux qui montrent des sous unités structurales plus complexes que les rubans 1D isolés par les groupes PO_4 .

Chapitre II

II. Prédiction et élaboration des nouveaux oxyphosphates de bismuth

Le but est d'appliquer l'approche prédictive à la synthèse de nouveaux oxyphosphates de bismuth en utilisant les différents éléments mentionnés précédemment. La stratégie générale consiste donc en la proposition d'un composé de structure bâtie sur des rubans de taille prédéfinie, la formulation générique du modèle structural prédit, la synthèse en variant la nature du cation M et les rapports Bi/M (en fonction de l'occupation de certains sites mixtes etc...). La validation du modèle se fait soit sur poudre, soit sur monocristal. Nous nous intéresserons d'abord dans ce chapitre à la conception de nouveaux composés NCS. Les phases à rubans $n=5$ et $n=8$ seront obtenues. Dans un second temps nous nous attacherons à étendre la largeur des rubans 1D jusqu'à des plans 2D infinis.

Cependant, nous pourrions estimer les limites de notre approche prédictive, certaines phases ne pouvant être préparées, malgré la diversification des compositions autour d'une composition générique.

II.1. Méthodologie expérimentale

II.1.a. Synthèse des composés

Les produits obtenus se présentent sous la forme de poudre ou de monocristaux. La synthèse de monocristaux à partir d'une poudre identifiée (par fusion/refroidissement lent) est malheureusement plus ou moins mal contrôlée car, de par notre connaissance de ces diagrammes de phases, la fusion dans ces diagrammes de phases n'est en général pas congruente et conduit à un mélange de monocristaux d'espèces variées. Néanmoins dans la plupart des cas, les monocristaux d'une poudre A ont été isolés dans des mélanges résultant de la fusion de la poudre A correspondante, à quelques réajustements de composition près.

II.1.a.1. Synthèse des poudres

Les différentes poudres ont été obtenues par la synthèse directe via une réaction haute température à l'état solide, en utilisant comme précurseurs : Bi_2O_3 , MO ($\text{M}=\text{Cu}$, Zn , Co , Cd , Mg ,...), Li_2CO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Les réactifs avec une pureté $\geq 99\%$ sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et broyés intimement dans un mortier en d'agate. Le mélange homogène est placé dans un creuset en alumine et chauffé en deux étapes dans des fours tubulaires, avec un broyage intermédiaire avec de l'acétone :

- Le premier traitement thermique s'effectue à 150°C pendant 12 heures suivi d'une montée lente jusqu'à 300°C pour éliminer les espèces gazeuses (H_2O , NH_3 et CO_2 gaz, ...).
- Un second traitement thermique est appliqué de 500°C jusqu'à 820°C avec un palier à cette température pendant 48 heures suivi d'un refroidissement à 25°C en 5 heures. Parfois cette étape est reproduite plusieurs fois pour améliorer la pureté des phases visées.

II.1.a.2. Synthèse des monocristaux

Le procédé type de cristallisation est le suivant : à partir des préparations de poudres, des cristaux ont été obtenus par chauffage à 950°C pendant 3 heures suivi d'un refroidissement lent jusqu'à 700°C à raison de $4^\circ\text{C}/\text{h}$, puis d'une descente en température jusqu'à 25°C pendant 10 heures. Encore une fois, de légères modifications du protocole expérimental sont parfois appliquées.

II.1.b. Diffraction des rayons X (DRX)

II.1.b.1. Poudre

Les poudres obtenues sont analysées par Diffraction des Rayons X à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE avec une géométrie θ/θ , équipé d'un détecteur linéaire.

Pour effectuer l'identification des poudres et l'affinement des paramètres de maille, les mesures sont réalisées entre $2\theta = 5^\circ$ et 80° , avec des pas de 0.02° et un temps d'acquisition variable.

L'identification des phases est réalisée à l'aide du logiciel EVA, qui permet une comparaison avec une base de données régulièrement actualisée (PDF Powder Diffraction File de l'ICSD), ou avec les diffractogrammes de notre bibliographie (structures présentant différents arrangements entre les rubans $O(\text{Bi}/\text{M})_4$ et les groupements PO_4), mais surtout avec les diffractogrammes de rayons X théoriques à partir des structures idéales prédites (voir chapitre I).

Pour les études de diffraction des rayons X haute température nous avons utilisé un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200N et un détecteur VANTEC-1, avec une radiation $\text{Cu K}\alpha$ qui peut travailler sous balayage de gaz (N_2 , O_2 , He, Ar, Propène,...).

II.1.b.2. Monocristaux

Des cristaux sont sélectionnés et testés en les fixant au bout d'une tige de silice amorphe à l'aide de graisse, tige qui est placée sur une tête goniométrique. Nous avons utilisé pour les études de monocristaux à température ambiante un diffractomètre X8 APEX II (Bruker AXS), équipé d'un goniomètre 4 cercles, d'un tube à anode en Molybdène ($\text{K}\alpha_1$, $\text{K}\alpha_2$) et d'un détecteur CCD 4K de type Apex II.

Les intensités sont collectées avec une stratégie de scan en φ et en ω et sont ensuite extraites et corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation en utilisant le programme SAINT PLUS 6.02⁵¹. Les paramètres de maille sont affinés en utilisant la totalité du jeu de données. Les corrections d'absorption « empiriques » sont faites en utilisant le programme SADABS⁵².

Les structures sur monocristal sont résolues et affinées en utilisant les logiciels SHELX ⁵³ et JANA 2006 ⁵⁴.

II.1.c. Analyse thermique Différentielle (ATD)

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans une équipe TGA 92 SETARAM sous air avec un taux de chauffage de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à haute température, typiquement 1000°C .

II.1.d. Microscopie Electronique à Transmission et analyse EDS

Les clichés de diffraction électronique, les images, et les analyses EDS ont été réalisées sur un microscope électronique à transmission FEI Tecnai G220, fonctionnant avec une tension d'accélération de 200kV, ou Philips CM30 fonctionnant avec une tension d'accélération de 300kV. Tous deux sont équipés avec un système de précession et un système EDS. Les images à haute résolution sont obtenues à partir d'un microscope électronique à haute résolution avec corrections d'aberration géométrique FEI Titan.

Comme nous l'avons mentionné en la section I.12, cette technique est un outil très important pour l'étude structurale des nos matériaux car elle apporte dans le meilleur des cas des informations essentielles pour infléchir nos études cristallographiques, dans les cas les plus difficiles. Les échantillons (poudres ou monocristaux) sont broyés, mis en suspension dans l'alcool et placés sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone.

II.1.e. Mesures de Génération de Seconde Harmonique (SHG) dans le cas de composés non-centrosymétriques

Les mesures ont été effectuées par Julien Lejay et Patrick Aschehoug du Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (Équipe ENSCP). Le signal de la poudre est comparé avec des standards, par la méthode de Kurtz ⁵⁵. Cependant dans les cas présentés ici, la quantité de matière disponible reste faible et on considère le résultat (émission dans le vert) de manière qualitative, pour confirmer la non-centrosymétrie des poudres. Cette technique est basée sur la mesure de l'intensité de génération de seconde harmonique produite par un laser

YAG pulsé : un laser de Nd^{3+} (rouge, 1064 nm avec 10 Hz de fréquence, 8 ns comme durée de pulsation). Les poudres sont broyées et tamisées pour ajuster la taille des particules entre 80 et 125 μm . Le rayon laser de Nd^{3+} traverse l'échantillon sur une épaisseur de 1.6 mm. Cette distance et le diamètre du rayon incident sont plus grands que la taille des particules, ainsi, il est assuré d'irradier un grand nombre de particules avec une bonne moyenne statistique en termes d'orientation des cristallites. Le rayon incident est atténué avec plusieurs filtres et la mesure de SGH (vert, 532 nm) est collectée en utilisant un photomultiplicateur Pacifique (PMT), visualisé et moyenné sur un oscilloscope Tektronix.

II.2. Vers de nouveaux composés non-centrosymétriques (NCS).

II.2.a. Généralités sur le design des phases NCS

La recherche des nouveaux matériaux à optique non linéaire de second ordre (NLO) a de grands intérêts en raison de leur application dans la photonique et les technologies laser ⁵⁶. Les conditions structurales pour ces matériaux correspondent aux mêmes que pour la piézoélectricité. Ceci signifie qu'ils cristallisent dans 20 des 21 groupes ponctuels non-centrosymétriques (NCS), à l'exception de la symétrie cristalline 432⁵⁷. Ces composés NCS peuvent présenter une génération de seconde harmonique (SHG) très efficace selon leur polarisabilité électrique de second ordre, qui découle principalement du son moment dipolaire net au sein de la phase. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la possibilité de produire des nouveaux matériaux NCS en utilisant l'approche prédictive précédemment décrite.

Parmi d'autres, deux conditions sont bien reconnues pour favoriser l'obtention des composés polaires ou NCS: i) la contribution de cations stéréochimiquement actifs avec électrons de paires libres comme Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Se^{4+} , Te^{4+} ... ii) les métaux de transition *Jahn-Teller* d^0 de second ordre (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , etc). Ces deux types de cations peuvent présenter une coordination locale anionique acentrique fortement distordue. Nous nous trouvons donc dans un tel cas, mais notre démarche est différente puisque la structure de certaines entités rubans polycationiques est responsable de la polarité locale, plutôt que l'environnement immédiat du cation Bi^{3+} .

En outre, ces conditions ne sont pas suffisantes, puisque seulement un arrangement coopératif (*syn*) des polarités locales peut conserver le caractère NCS dans la structure cristalline totale. Il s'en suit que la conception raisonnable de composés NCS demeure une science rare et que la découverte de la plupart des plus récents matériaux NLO (non linear optic) efficaces est souvent fortuite. Par contre, des exemples d'approches rationalisées « Design » de ce type de phases existent dans la littérature. Par exemple, le nouveau composé Aurivilius $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ montre un arrangement NCS prévu, à partir de l'utilisation des groupes polaires d'iodates $(\text{IO}_3)^-$ ⁵⁸. Un autre exemple concerne les phases ACuTe_2O_7 ($A = \text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} , ou Pb^{2+}) pour lesquelles l'effet de l'influence de la nature du cation A^{2+} sur la polarisabilité a été entièrement rationalisé sur la base des concepts de valence et d'encombrement stérique. Dans le cas

correspondant à $A=Ba^{2+}$, un alignement coopératif des sous-unités polaires est attendu et expérimentalement obtenu ⁵⁹.

D'autres approches plus proches de la notre ont été développées par le groupe de K. Poppelmeier dans le domaine des composés organométalliques. Comme, dans notre étude, l'utilisation d'unités structurales polaires de formule MO_xF_y ($M=Nb^{5+}$, W^{6+} par exemple) comme ligands des métaux de transition peut conduire à une structure NCS. Dans ces cas particuliers, l'édifice final NCS est du à l'alignement des briques polaires, par exemple dans le $Cd(3-apy)_4NbOF_5$ ⁶⁰. Cette approche est donc très similaire à la notre, cependant dans le cas de matériaux purement inorganiques, l'identification et l'arrangement contrôlé des unités structurales forment les étapes limitantes.

II.2.b. Briques polaires dans des arrangements NCS

Dans le système précédent, nous avons déjà mentionné en la section I.9 la possibilité d'atteindre des briques polaires pour les valeurs de $n = 3n'+2$ ($n = 5, 8, 11, 14, \dots$), Figure II.1.

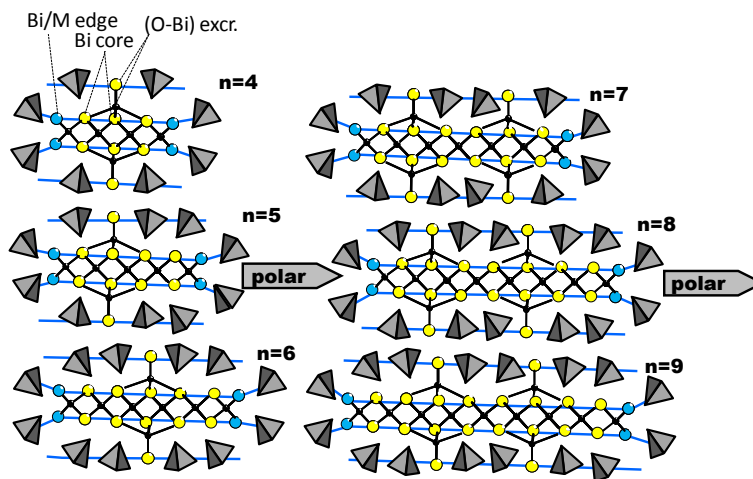


Figure II. 1. Sous- unités structurales de formule générale $\{(M/Bi)^{Edge}_4Bi^{Core}_{2n-2}Bi^{Ex}_{2int[(n-1)/3]}O_{2n+2int[(n-1)/3]}^{x+}$ et les groupements PO_4 qui les entourent. Les excroissances (OBi) et les (PO_4) donnent des unités structurales polaires si $n = 3n'+2$.

Dans le cas d'un arrangement coopératif de briques polaires de type «ferro» ou «syn» des sous-unités, on doit obtenir une structure non-centrosymétrique (Figure II.2.a). Au

contraire, il existe de multiples possibilités d'arrangement de briques polaires « *antiferro* » ou « *anti* ». Les possibilités les plus probables sont représentées dans la Figure II.2.b-d.

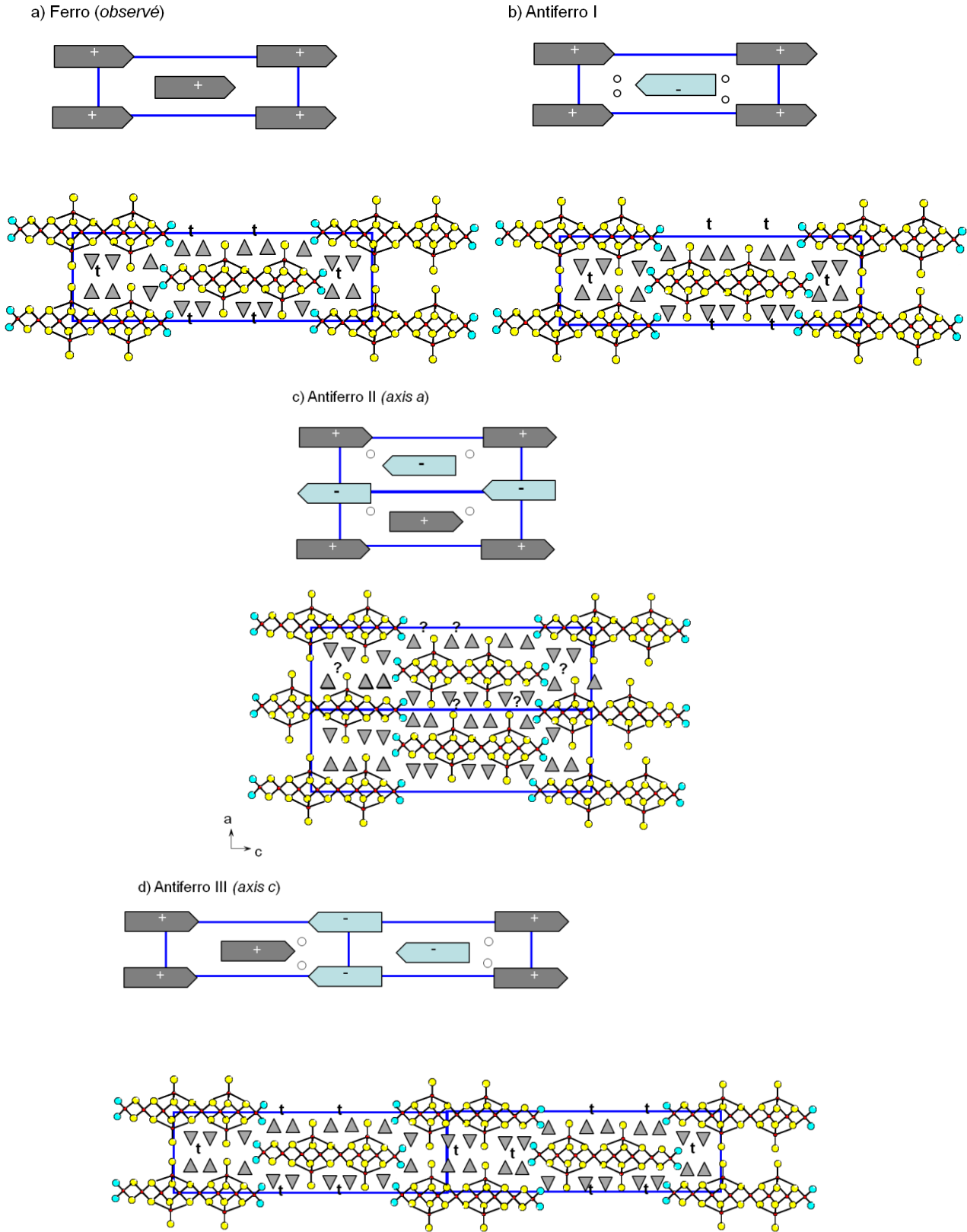


Figure II. 2. Différents arrangements entre rubans possibles pour des composés NCS n=8.

Dans la Figure II.2.a, l'arrangement entre des rubans hypothétiques $n = 8$ est « syn » (structure NCS).

Dans la Figure II.2.b, l'arrangement suivant deux rangées consécutives est « anti » et le volume de maille est conservé par rapport à la figure précédente. Les arrangements interatomiques semblent plausibles sur ce modèle idéal. La structure serait centrosymétrique. Dans la Figure II.2.c, l'arrangement est « anti » suivant a, ce qui conduirait à un volume de maille doublé mais à des environnements improbables au niveau des tunnels qui ne sont pas entourés par 4 groupes PO_4 suivant l'axe de projection. Ce modèle n'apparaît donc pas plausible.

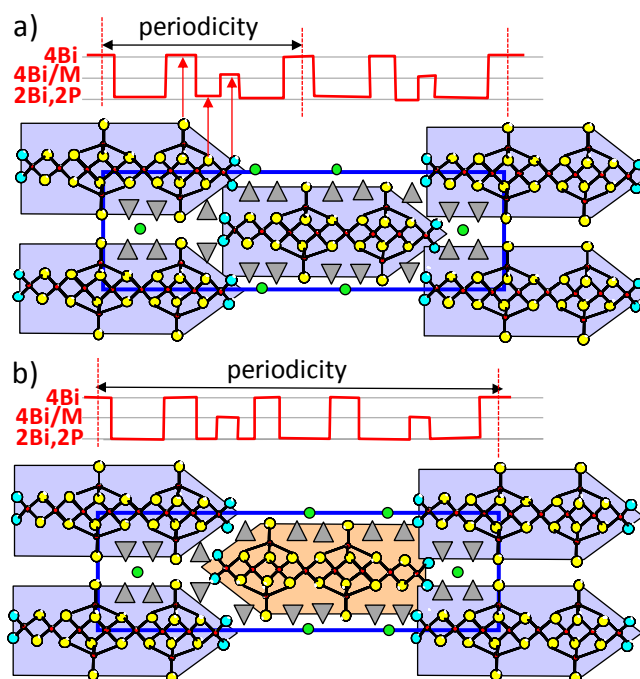
Dans la Figure II.2.d, l'arrangement est « anti » suivant c, l'arrangement interatomique est plausible mais la maille est doublée. La structure serait centrosymétrique mais cette configuration serait moins probable que celle de la Figure II.2.b en raison du volume de maille.

Un composé avec des rubans $n=5$ ⁴³, syn (=NCS) a déjà été fortuitement préparé pendant l'étude du système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CuO-P}_2\text{O}_5$. L'arrangement NCS a été observé par imagerie HREM. L'affinement Rietveld partiel de la poudre $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_4\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{12}$ avait été réalisé. Lors de ce travail, les atomes d'oxygène des groupements phosphates n'avaient pas pu être localisés due au grand désordre des PO_4 résultant des sites mixtes cationiques aux bouts des rubans. Malgré tout, ce modèle incomplet a validé l'arrangement ferro des rubans polaires $n=5$ dans le groupe d'espace $\text{Ibm}2$.

Le composé ferro $n=11$ (NCS) avait été obtenu⁴⁴ après avoir été observé comme défaut local en HREM dans le système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LiO-P}_2\text{O}_5$. Le composé de formule $\text{Bi}_{28,64}\text{Zn}_{3,99}\text{Li}_{4,1}(\text{PO}_4)_{14}\text{O}_{28}$ menait à une phase pure. La structure cristalline déterminée à partir du monocristal correspondant a également montré un arrangement « syn » des unités structurales dans le groupe d'espace NCS Im .

Il semble donc important de comprendre pourquoi l'arrangement « syn » conduisant à des structures polaires est préféré dans les 2 cas précédents, à l'arrangement « anti » qui conduirait à des structures centrosymétriques. Sur la Figure II.3, sont représentés dans le composé hypothétique $n=8$ les deux arrangements « syn » et « anti » les plus probables tirés de la figure II.2. Ils cristalliseraient idéalement et respectivement dans les groupes d'espaces $\text{Bbm}2$ et Pbma . Ces deux structures sont de même volume et sont plausibles en termes de distances interatomiques. Si nous traçons suivant l'axe c la densité électronique cationique correspondant au réseau Bi/M/P, trois valeurs s'alternent suivant des séquences différentes i)

4 Bi (=milieu ruban) ii) 4 Bi/M (= sites mixtes des bouts de rubans) iii) 2 Bi (milieu de ruban) +2 P. Le résultat montre que la périodicité pour l'arrangement « *syn* » ($c/2$) est plus petite que pour l'« *anti* » (c). Intuitivement, on s'attend à ce que la périodicité la plus petite donne la structure thermodynamiquement la plus stable, ce qui expliquerait une préférence pour des composés NCS.



II.3. Nouveaux composés NCS à rubans n=8

II.3.a. Prédiction

Nous voulons construire un composé non-centrosymétrique avec des rubans polaires n=8 en prenant en compte les règles structurales démontrées dans le Chapitre I. A partir de la formule générale $\{(M/Bi)^E_4 Bi^C_{2n-2} Bi^{Ex}_{2int[(n-1)/3]} O_{2n+2int[(n-1)/3]}\}^{x+}$ avec $2((n-1)-int[(n-1)/3]) PO_4$ par ruban et $M^{tunnel}_{\sim 2int[(n+1)/3]-1}$, on peut formuler un composé formé par de rubans avec n=8. Cette formule type conduit à la formule :

$\{[Bi_{14}(M/Bi)_4 O_{16}]_{rubans} [BiO]_4\}_{excroissance} [PO_4]_{10} [t]_2$ tunnels, 2 cations max par t, explicitée dans la Figure II.4. Pour une raison d'homogénéité avec les autres phases à venir cette formule est multipliée par 2 pour rendre compte du contenu de la maille :

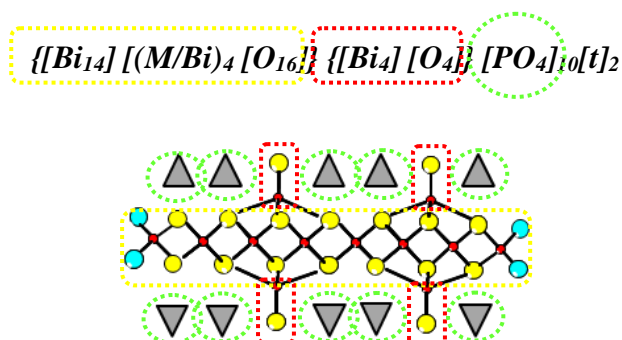
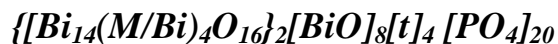


Figure II. 4. Dessin pour un ruban n=8.

Pour atteindre l'électroneutralité, on joue sur les deux sites versatiles : dont la composition et la nature chimique peut varier :

- Les bouts des chaînes (M/Bi)
- Les cations des tunnels (Mt)

Les bouts de chaînes sont mixtes Bi^{3+}/M^{2+} et on varie leur pourcentage relatif.

Dans les tunnels, on utilise différents cations mono- ou bivalents de façon à obtenir l'électroneutralité.

II.3.b. Synthèse

Des synthèses pour obtenir des poudres et des monocristaux ont été réalisées en utilisant $M=\text{Zn}$ ou Cu en différentes proportions dans les bouts de chaînes des rubans, et en remplissant le tunnel avec du Zn , Cu ou Li .

Trois systèmes ont été étudiés : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$. La zone de travail est présentée sur le diagramme de la Figure II.5. Les diagrammes de DRX sur poudre de différents essais sont comparés aux diagrammes théoriques pour $n=8$ (*syn*) et $n=8$ (*anti*) présentés dans les Figures II.6 et II.7. L'ensemble des interprétations des diagrammes DRX est présenté dans les Tableaux V.1.1, V.1.2 et V.1.3 dans l'Annexe V.1, et les phases prévues obtenues « pures » sont données dans le Tableau II.1.

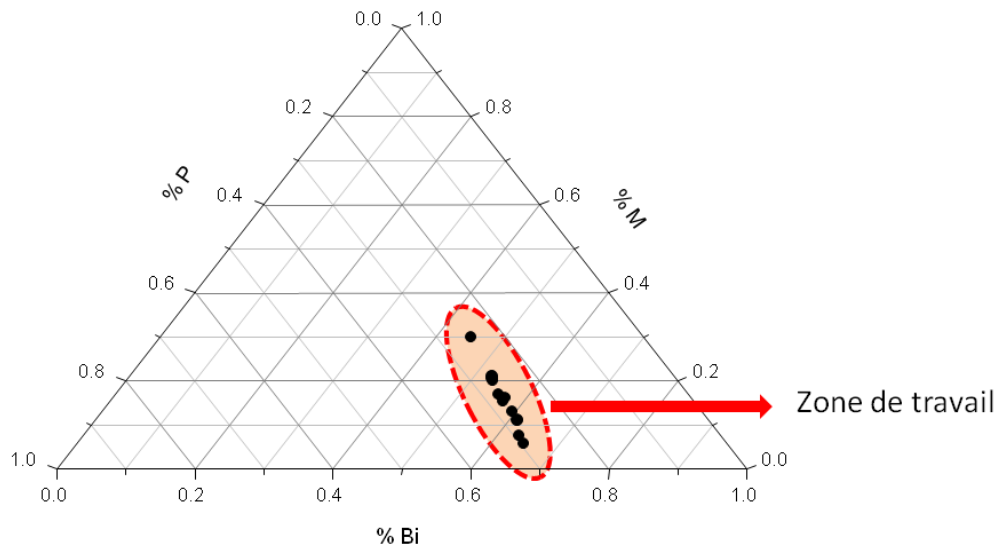


Figure II. 5. Zone de travail dans le système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO-P}_2\text{O}_5$ pour l'obtention des composés avec des rubans $n=8$.

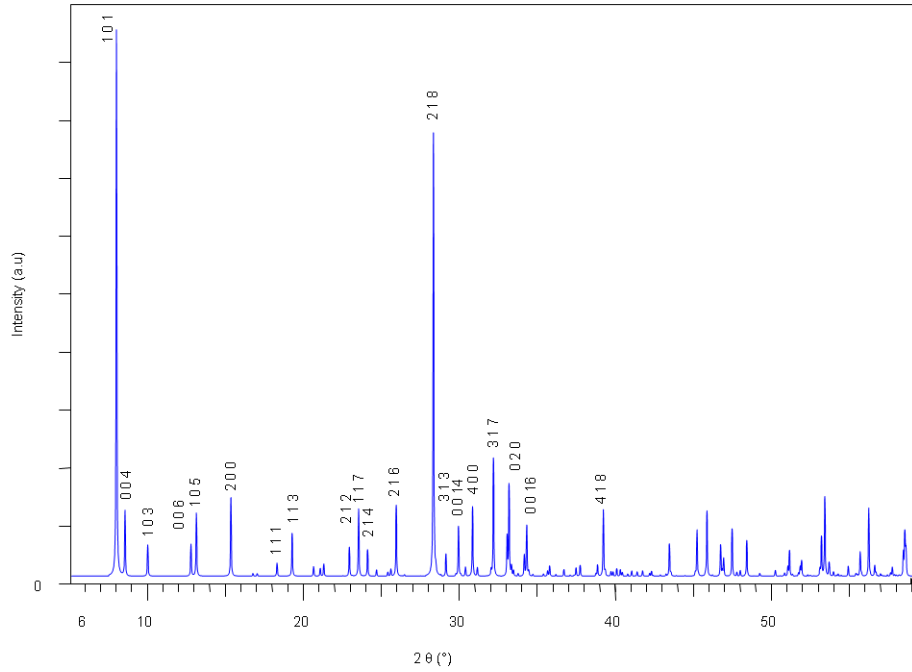


Figure II. 6. Diffractogramme théorique indexé pour le composé type « syn » avec des rubans n=8.

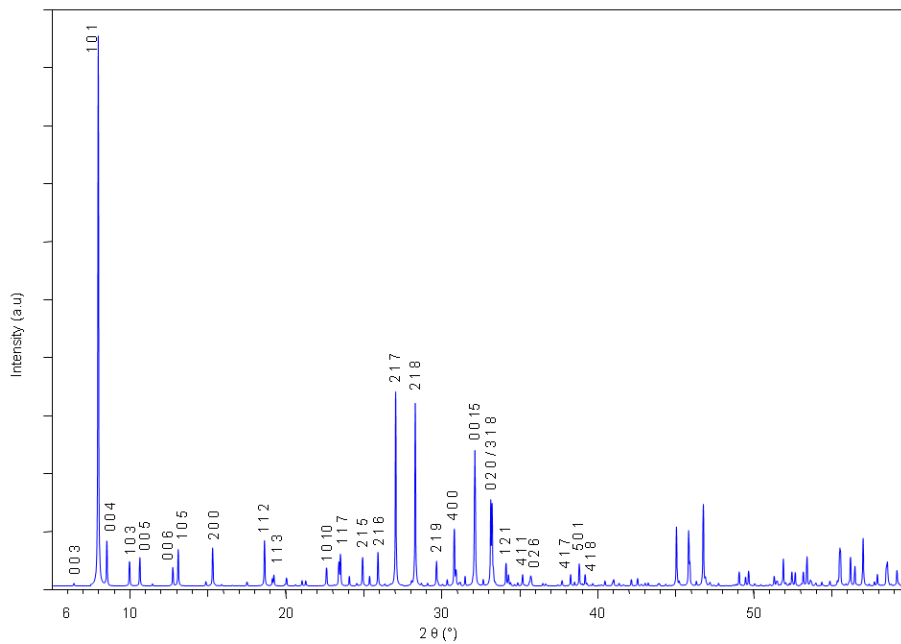


Figure II. 7. Diffractogramme théorique indexé pour le composé type « anti »- avec des rubans n=8.

II.3.c. Composés obtenus et structure

Après comparaison avec les diffractogrammes idéaux, deux nouvelles phases, avec des rubans de largeur n=8 ont été obtenues sous forme de poudre pure à la limite de détection de la DRX sur poudre. Dans le Tableau II.1, on constate qu'elles ne correspondent pas exactement à la

formulation générale établie car l'occupation des tunnels ($Zn_{9,4}$ et $Zn_{2,67}/Li_{6,67}$) telle que formulée ne devrait pas être supérieure à 8 (soit 2 cations dans 4 tunnels). En fait de nombreux essais ont été effectués (Tableaux V.1.1, V.1.2 et V.1.3 ; Annexe V.1) et des compositions proches des formulations idéales ont été réalisées, quand les poudres obtenues n'étaient pas pures. Les formules du tableau ci-dessous sont celles utilisées pour la synthèse. Elles induisent un petit excès de ZnO et LiO. Nous n'expliquons pas pourquoi sans ces écarts à la stœchiométrie la poudre pure n'est pas obtenue.

Tableau II. 1. Phases pures obtenues des composés formés par des rubans n=8.

Systeme	Formule composé obtenue	Description	Paramètres de maille
Bi_2O_3 -ZnO- P_2O_5	$[Bi_{14}Bi_{3,2}Zn_{0,8}O_{16}]_2[OBi]_8[Zn]_{9,4}[PO_4]_{20}[O]_{4,6}$	Bout de chaines = 80% Bi et 20% Zn Tunnels = 100% de Zn	a=11.6132(7) Å b=5.3904(5) Å c=42.1938(7) Å
Bi_2O_3 -ZnO- Li_2O - P_2O_5	$[Bi_{14}Bi_2Zn_2O_{16}]_2[OBi]_8[Zn_{-2,67}Li_{-6,67}][PO_4]_{20}$	Bout de chaines = 50% Zn et 50% Bi Tunnels = 29% de Zn et 71% Li	a=11.5915(4) Å b=5.4392(2) Å c=41.8520(2) Å

II.3.c.1. Composé NCS (n=8) de formule
 $[Bi_{14}Bi_{3,2}Zn_{0,8}O_{16}]_2[OBi]_8[Zn]_{9,4}[PO_4]_{20}[O]_{4,6}$

La comparaison avec le diffractogramme idéal (voir Figure II.8) nous indique l'obtention de la phase majoritairement pure, avec un groupe d'espace idéal Bbm2.

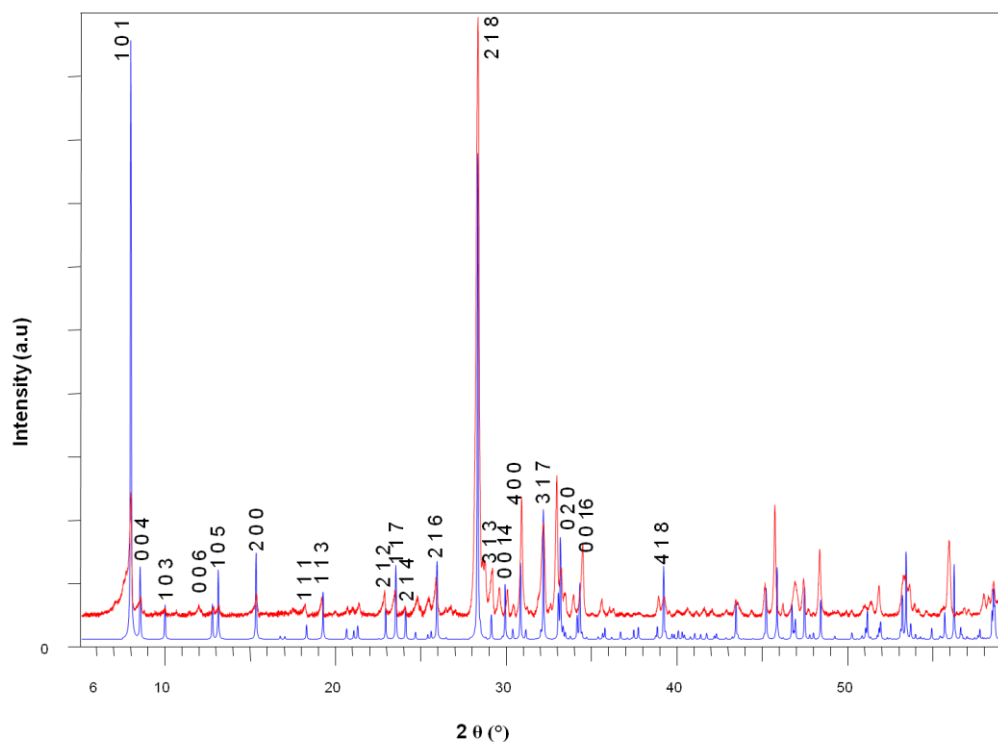


Figure II. 8. Diffractogrammes de rayons X théorique (bleu) et expérimental (rouge) pour le composé $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_{3,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Zn}]_{9,4}[\text{PO}_4]_{20}[\text{O}]_{4,6}$ de type ferro avec $n=8$. Paramètres de maille affinés $a=11.6132(7)$ Å, $b=5.3904(5)$ Å, $c=42.1938(7)$ Å, G.S :Bbm2.

Un affinement en mode Pattern Matching a été réalisé. Les paramètres de maille affinés sur poudre sont : $a=11.6132(7)$ Å, $b=5.3904(5)$ Å, $c=42.1938(7)$ Å. Afin d'obtenir des monocristaux, les différentes poudres de compositions proche ont été fondues/recristallisées.

Dans la poudre de composition de formule $[\text{Bi}_{14}(\text{Zn})_4\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Zn}]_8[\text{PO}_4]_{20}$ un mélange inhomogène des cristaux transparents a été obtenu. Des tests sur monocristaux ont été menés.

Certains cristaux ne correspondent pas à la phase $n=8$, mais les cristaux attendus figurent également dans le mélange. Un cristal transparent en forme de plaquette a été sélectionné et collecté sur un diffractomètre automatique.

Après collecte des intensités et correction d'absorption, une structure moyenne avec la localisation des atomes de bismuth, de zinc et de phosphore est obtenue. Dans la symétrie orthorhombique proposée, plusieurs groupes d'espace ont été testés et l'affinement a été finalement mené de façon préférentielle dans le groupe d'espace non centrosymétrique Bbm2 (= groupe d'espace idéal) ($n^\circ 40$), avec un $R_1 = 9.88\%$, en accord avec les extinctions systématiques observées.

A ce stade, les rubans $n=8$ (Bi^{3+} au centre, Zn^{2+} dans les bouts de chaîne, les excroissances tout les trois tétraèdres OBi_4 , et les phosphores autour des rubans) ont été mis en évidence. Mais tous les essais pour finaliser la structure du cristal et trouver les oxygènes manquants

n'ont pas aboutis. En fait, les calculs des strates de précession montrent que de nombreuses réflexions semblent violer les conditions imposées par le réseau B. Aucune solution satisfaisante n'est obtenue dans les groupes primitifs testés. Afin de comprendre les difficultés rencontrées lors de l'affinement sur monocristal, une étude MET sur des cristaux broyés issus de cette préparation a été effectuée.

II.3.c.1.1. Etude microscopique : défauts dans l'intercroissance

Les clichés de diffraction électronique de la zone [010] de différents cristaux (Figure II.9), montre que l'axe c^* diffère d'un cristal à l'autre. Il peut être régulier comme dans la Figure II.9.a mais souvent, plus ou moins de spots additionnels apparaissent avec des trainées. L'image de la Figure II.9.f correspondant au cliché e) et montre un grand niveau de désordre, avec des séquences des différentes longueurs des tétraèdres $n=11-7-9-7-5-7-8-7-5-7-8-8$ sans aucun périodicité.

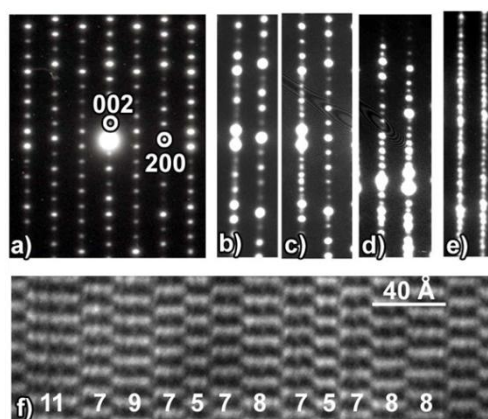
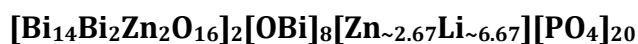


Figure II. 9. Clichés de diffraction électronique [010] pour différents cristaux. Des spots additionnels ainsi que des trainées diffuses sont observés b)-e). f) l'image HR correspondant au cliché e) montre un grand désordre.

Suite à cette étude, on peut imaginer que le cristal étudié en DRX présente un certain degré de désordre du à des intercroissances locales qui explique que la résolution structurale n'ait pas abouti.

II.3.c.2. Composé NCS (n=8) de formule



Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ a été exploré, et la poudre de composition $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_2\text{Zn}_2\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Zn}_{\sim 2.67}\text{Li}_{\sim 6.67}][\text{PO}_4]_{20}$ dans laquelle il y aurait 50% de Zn^{+2} et 50% Bi^{3+} en bouts de chaînes et 30% Zn^{+2} - 70% Li^{+1} dans les tunnels montre l'obtention de la phase pure. Une comparaison avec le diffractogramme idéal est montrée dans la Figure II.10.

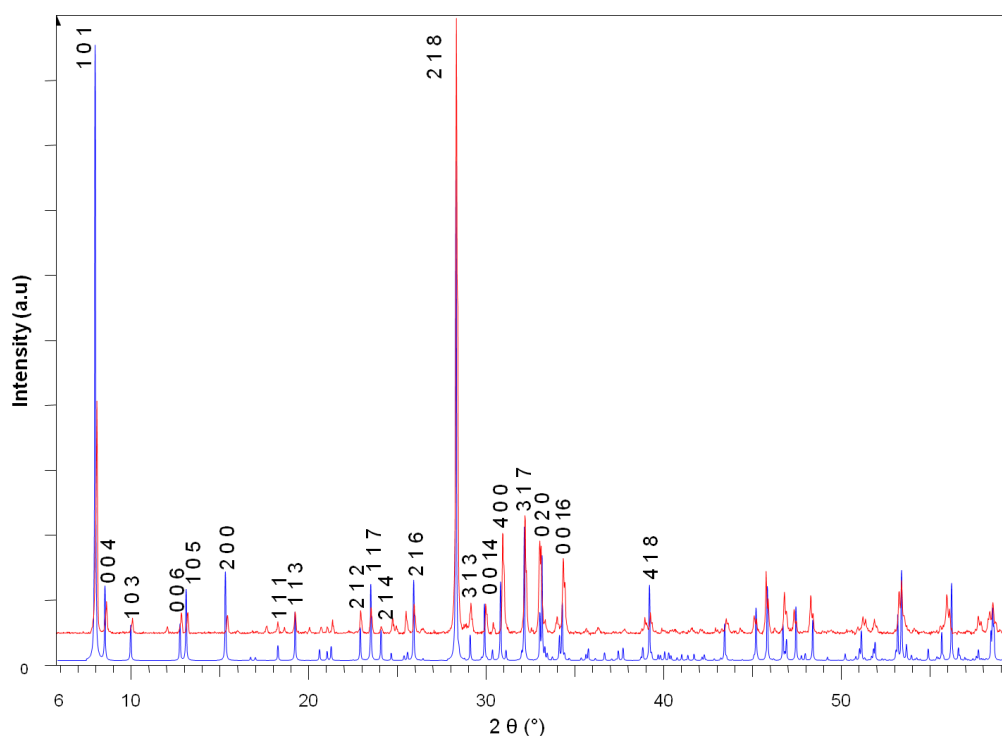


Figure II. 10. Diffractogrammes de rayons X théorique (bleu) et expérimental (rouge) pour le composé $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_2\text{Zn}_2\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Zn}_{\sim 2.67}\text{Li}_{\sim 6.67}][\text{PO}_4]_{20}$ de type *syn* avec $n=8$. Paramètres de maille affinés $a=11.5915(4)$, $b=5.4392(2)$, $c=41.8520(2)$, G.S:Bbm2

La comparaison avec le diffractogramme simulé à partir de la structure idéale montre le bon type structural. Les rapports Zn/Bi en bouts de chaînes et dans les tunnels ne sont pas obligatoirement ceux formulés.

A partir de cet échantillon monophasique, la résolution structurale a été affinée sur poudre avec tous les problèmes liés à cette méthode dans un cas similaire (désordre, site mixte ...) et une solution approchée a été obtenue. La méthode de Rietveld, qui consiste à un affinement de l'ensemble du diffractogramme point par point à partir des données qui modélisent le profil du diffractogramme et du modèle structural le plus proche possible de la réalité, est utilisée

pour résoudre la structure. Seuls les atomes métalliques ont été relâchés pendant cet affinement.

Les résultats de cet affinement (composé $[Bi_{14}Bi_2Zn_2O_{16}]_2[OBi]_8[Zn_{-2.67}Li_{-6.67}][PO_4]_{20}$) sont montrés dans la Figure II.11 dans laquelle le diagramme DRX indexé et affiné de la poudre obtenue est présenté. Deux raies qui représentent une impureté ont été enlevées lors de l'affinement. Un tableau avec les détails de l'affinement est montré dans l'Annexe V.1 (Tableau V.1.4). Malgré différents essais, l'obtention de monocristaux avec cette composition a échoué.

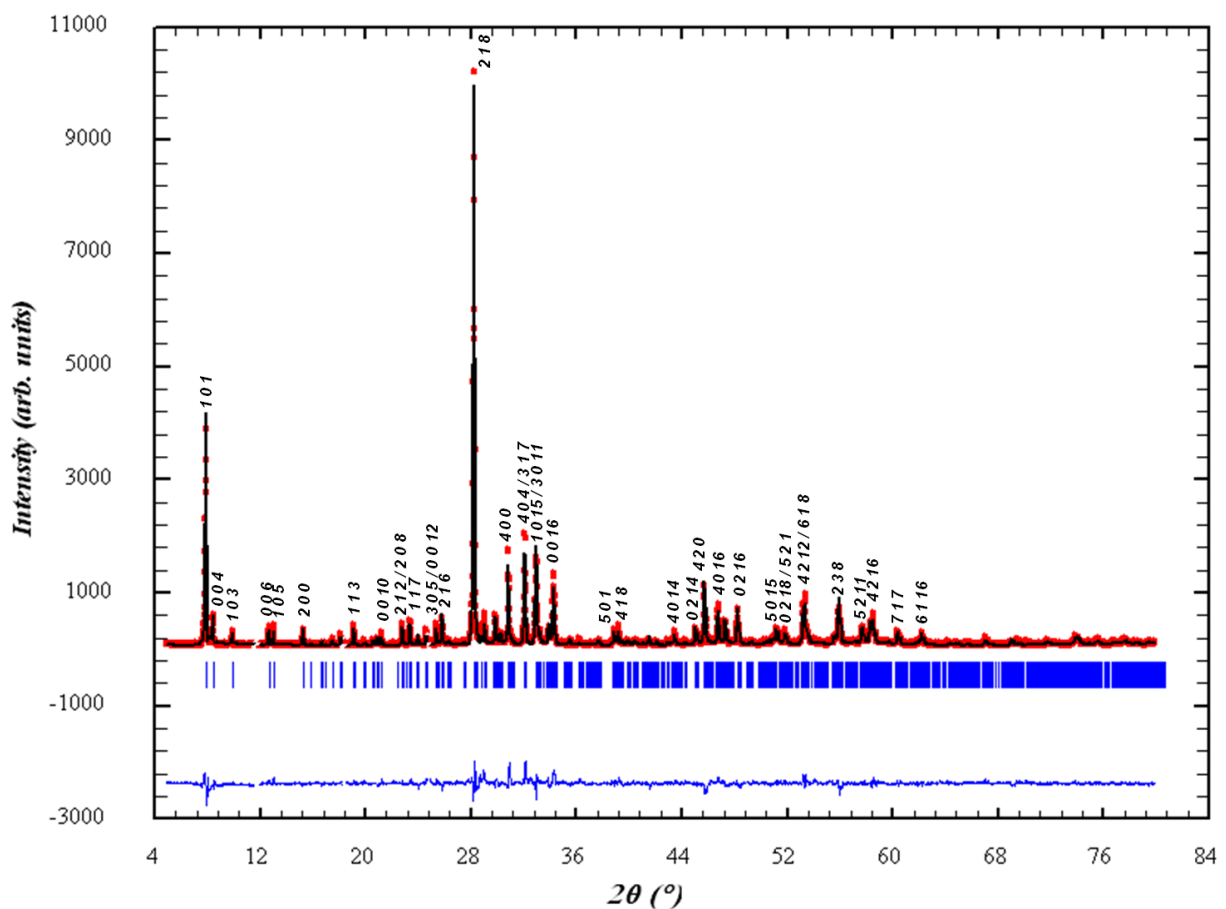


Figure II. 11. Diagramme DRX après affinement de la poudre de composition $[Bi_{14}Bi_2Zn_2O_{16}]_2[OBi]_8[Zn_{-2.67}Li_{-6.67}][PO_4]_{20}$, $R_f = 10.3\%$ et $R_{BRAGG} = 12.9\%$.

II.3.c.3. Obtention d'un monocristal NCS n=8

Dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ exploré, et après fusion des poudres suivant les conditions citées dans la section synthèse des monocristaux, des cristaux avec des rubans n=8 ont été obtenus à partir de la composition $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_{-2.6}\text{Cu}_{-1.4}\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Cu}_{-2.4}\text{Li}_{-6}][\text{PO}_4]_{20}$. Un mélange inhomogène de cristaux blancs-verts a été obtenu, et des tests sur monocristaux ont pu être menés.

Un cristal blanc-vert en forme de parallélépipède a été piqué sur une tige de verre et exposé au faisceau de rayons X. Après collecte et correction d'absorption une structure moyenne avec la localisation des atomes de bismuth, cuivre et phosphore a été obtenue. Une symétrie orthorhombique est proposée. L'affinement a été mené de façon préférentielle dans le groupe d'espace non centrosymétrique Bbm2 (n°40).

L'affinement converge rapidement avec un bon facteur de fiabilité $R_F = 4.85\%$.

Les données cristallographiques, mesures d'intensités et résultats des affinements, sont montrés dans le Tableau II.2. Les coordonnées atomiques, paramètres de déplacement thermique isotrope et anisotrope et distances sélectionnées sont montrés dans les Tableaux V.2.1, V.2.2, et V.2.3 dans l'Annexe V.2.

Tableau II. 2. Données cristallographiques, mesures d'intensités et résultats des affinements du composé $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_{-1.8}\text{Cu}_{-2.2}\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Cu}_{-1.3}\text{Li}_{-6.7}][\text{PO}_4]_{20}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Composé	$[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_{-1.8}\text{Cu}_{-2.2}\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Cu}_{-1.3}\text{Li}_{-6.7}][\text{PO}_4]_{20}$
Symétrie	orthorhombique
Groupe d'espace	Bbm2 (n°40)
Paramètres de maille (Å)	$a = 11.5048$ (10)
	$b = 5.4565$ (6)
	$c = 41.656$ (3)
Volume (Å ³)	2615.0 (4)
Z	1
Mw , Densité calculé (g/cm ³)	11225.1, 7.1257
F(000)	4733
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker X8
λ (MoK α (monochromateur au graphite)) (Å)	0.71069
Mode de balayage	ω/ϕ - scan
θ min-max (°)	1.84/ 28.57
Espace réciproque exploré	$-15 \leq h \leq 15$
	$-7 \leq k \leq 6$
	$-56 \leq l \leq 55$
Nombre de réflexions mesurées	20905
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [I>3 σ (I)]	3626
μ (cm ⁻¹) ($\lambda = \text{MoK}\alpha$)	67.94
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.14
R (int) factor (%)	9.3
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2006, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	182
R_1 (F), [I>3 σ (I)] = $\sum F_O - F_C / \sum F_O $ (%)	0.0877/0.0487
wR_2 (F ²), [I>3 σ (I)] = $\left[\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$ (%)	0.0697/0.0604
Qualité du fit	1.41
Masse	sigma
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å ³	3.20/-5.83

Cette structure présente une association des rubans $n = 8$ isolés, séparés par des groupements phosphate et quatre tunnels occupés totalement par des sites mixtes avec des atomes de Cu^{+2} et Li^{+1} .

a) Chaque ruban $n=8$ est formé par:

- des atomes de Bi au milieu de la chaîne,
- des sites mixtes dans les bouts de chaînes : Bi/Cu : 0.59/0.42 dans une cote et Bi/Cu : 0.32/0.68 dans l'autre cote,
- des excroissances OBi_5 présents tous les trois tétraèdres.

b) Les 4 tunnels (2 tunnels indépendants) sont occupés par des sites mixtes Cu/Li, avec deux atomes différents Cu_a/Li_a : 0.23/0.77 dans un tunnel et Cu_b/Li_b : 0.09/0.91 dans l'autre non-équivalent.

c) Du lithium a été ajouté dans le tunnel pour assurer l'électroneutralité, mais sa présence n'a pu être confirmée par EDS car, cet atome étant trop léger, il n'est pas détectable.

d) Il y a un désordre dans les phosphates du aux sites mixtes présents sur les bouts de chaînes

e) La poudre pure n'a pu être obtenue malgré plusieurs essais de synthèse. (Tableau V.1.3 de l'Annexe V.1).

Une Fiche identité est présentée dans le Tableau suivant.

Tableau II. 3. Fiche identité du composé $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_{-1.8}\text{Cu}_{-2.2}\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Cu}_{-1.3}\text{Li}_{-6.7}][\text{PO}_4]_{20}$ (n=8)

<i>Formule affinée</i>	$[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_{-1.8}\text{Cu}_{-2.2}\text{O}_{16}]_2$ $[\text{OBi}]_8$ $[\text{Cu}_{-1.3}\text{Li}_{-6.7}]$ $[\text{PO}_4]_{20}$ ruban (n=8) excroissances tunnels phosphates
<i>Structure</i>	
<i>Obtention Cristal</i>	oui
<i>Obtention Poudre</i>	non
<i>Description rapide</i>	<p>Les bouts de chaînes avec une composition mixte : 58%Bi-42% Cu dans une cote et 32%Bi-69%Cu dans l'autre cote.</p> <p>Tunnels : Des sites mixtes avec deux atomes de Cu et Li.</p>
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 11.5048(10) \text{ \AA}$ $b = 5.4565(6) \text{ \AA}$ $c = 41.656(3) \text{ \AA}$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Orthorhombique / $Bm2$ (n°40)
R_1/R_w (%)	4.85/6.04

II.4. Composés NCS formés par des rubans n=5.

Notons que ce type de composé a déjà été obtenu mais que le modèle structural affiné était incomplet ⁴³. Ici nous nous attacherons à la synthèse rationnelle d'autres termes isotypes conduisant à une approche structurale plus complète.

II.4.a. Prédiction

En prenant en compte les règles structurales la formule générale est $[Bi_{2n-2}] [(M/Bi)_4] [Bi_{2int[(n-1)/3]}] [O_{2n+2int[(n-1)/3]}]$ avec $2[(n-1)-(int[(n-1)/3])] PO_4$ par ruban et $M^{tunnel} \sim 2int[(n+1)/3]-1$, et on peut formuler un composé formé par des rubans avec n=5.

Cela conduit à la formule générale $\{[Bi_8] [(M/Bi)_4] [OBi]_2 O_{10}\} [PO_4]_6 [t]_1$, comme représenté sur la Figure II.12. Pour une raison d'homogénéité avec les autres phases à venir cette formule est multipliée par 2 pour rendre compte du contenu de la maille :

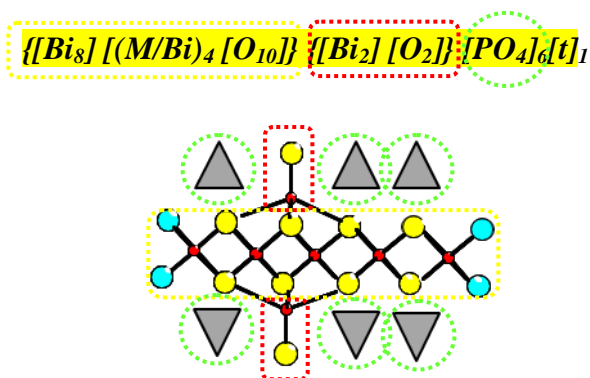
$$\{[Bi_8(M/Bi)_4O_{10}]_2[BiO]_4[t]_2[PO_4]_{12}$$


Figure II. 12. Schéma du ruban n=5.

II.4.b. Synthèse

Des synthèses ont été réalisées en utilisant du Zn ou Cu en différentes proportions dans les bouts de chaînes des rubans, et en remplissant le tunnel avec du Zn, Cu ou Li. De la même manière que pour les composés n=8, trois systèmes ternaires ont été analysés : Bi_2O_3 -ZnO- P_2O_5 , Bi_2O_3 -ZnO-Li₂O- P_2O_5 et Bi_2O_3 -CuO-Li₂O- P_2O_5 . La zone de travail est présentée dans

la Figure II.13. Les résultats obtenus après l'étude par diffraction X des différentes compositions sont montrés dans les Tableau V.1.5 dans l'Annexe V.1.

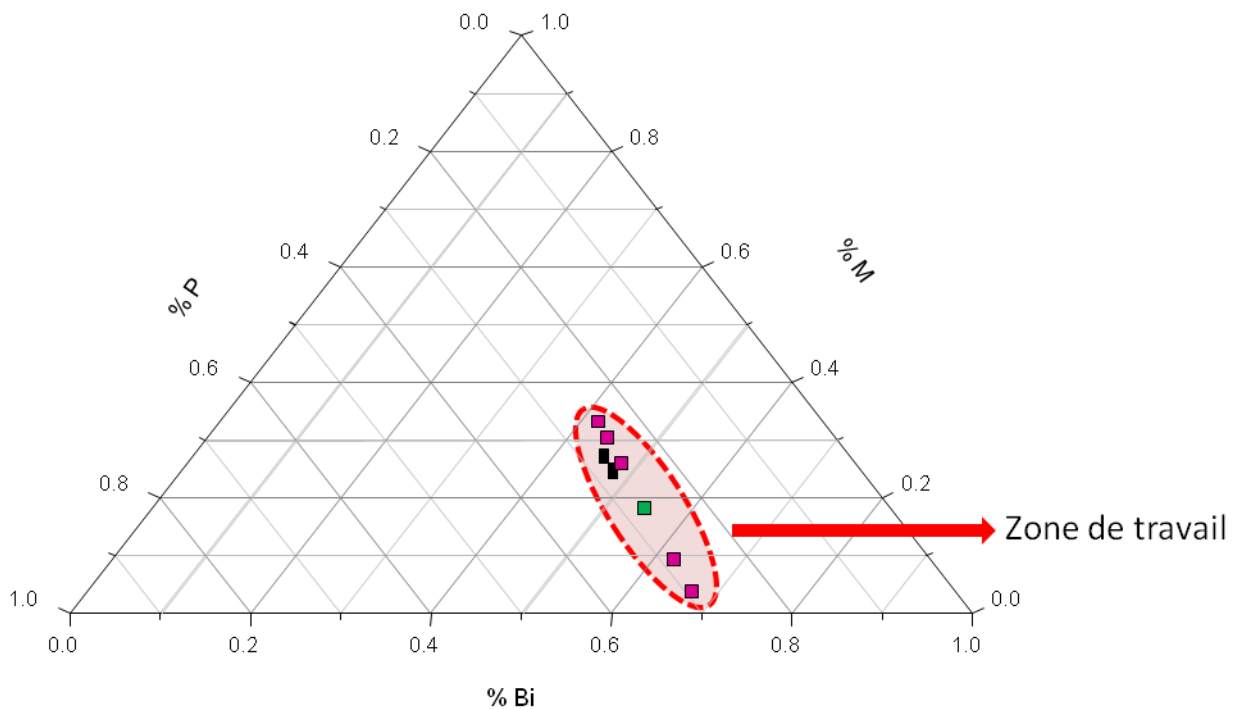


Figure II. 13. Zone de travail dans le système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO-P}_2\text{O}_5$ pour l'obtention des composés avec des rubans $n=5$.

II.4.c. Résolution structurale

Les diffractogrammes sur poudre pour chaque essai sont comparés aux diffractogrammes idéaux (cas « *syn* » $\text{Ibm}2$, ou cas « *anti* » Pbma , avec paramètres de maille estimés $a=11.6\text{ \AA}$, $b=5.4\text{ \AA}$, $c=25.1\text{ \AA}$). La composition de formule $[\text{Bi}_8\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$ (50% de Bi^{+3} et 50% de Cu^{+2} comme cations dans les bouts de chaînes et 100% Li dans les tunnels) donne une phase quasi-pure, comme on peut observer dans la Figure II.14 dans laquelle est montrée la comparaison entre le diffractogramme sur poudre et le diffractogramme idéal pour un composé à rubans $n=5$ de type ferro.

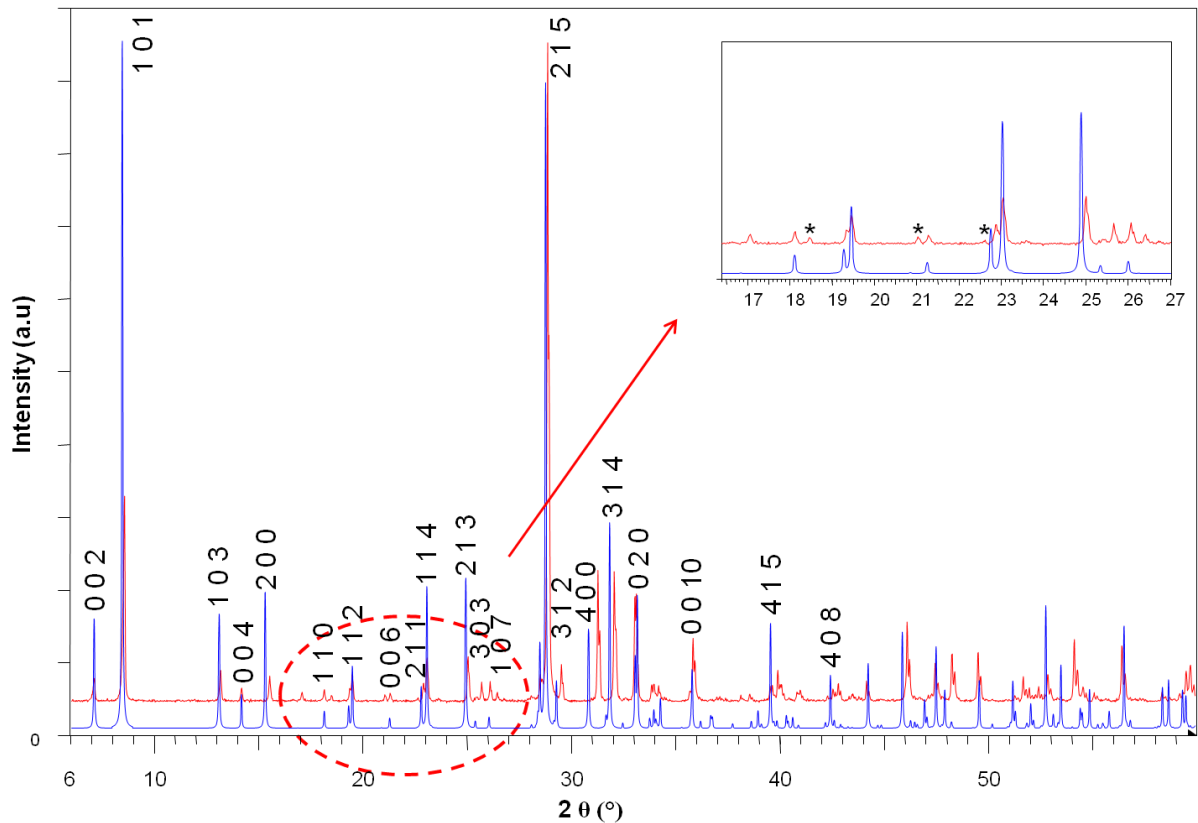


Figure II. 14. Diagramme DRX expérimental (rouge) et idéal ferro (bleu) pour un composé à rubans $n=5$, $[\text{Bi}_8\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$

On remarque la présence de petits pics supplémentaires qui peuvent indiquer une violation du centrage I. L'obtention du monocristal semble donc nécessaire pour la compréhension de ce composé. Après fusion de la poudre un mélange inhomogène est obtenu. Une plaquette verte est sélectionnée pour la résolution structurale.

Après collecte et corrections d'absorption, la structure a été résolue dans le groupe d'espace $\text{Pbn}2_1$ ($n^\circ 33$), en tenant compte des intensités observées ne respectant pas la condition $h+k+l=2n$, liée à la translation de réseau I. Cette variation de symétrie par rapport à la symétrie idéale change peu le modèle attendu, la structure restant centrosymétrique.

L'affinement converge rapidement avec un bon facteur de reliabilité $R_F = 4.49\%$.

Les données cristallographiques, mesures d'intensités et résultats des affinements, sont montrés dans le Tableau II.4. Les coordonnées atomiques, paramètres de déplacement thermique isotrope et anisotrope et distances sélectionnées sont montrés dans les Tableaux V.2.4, V.2.5 et V.2.6 dans l'Annexe V.2.

Tableau II. 4. Données cristallographiques, mesure d'intensités et résultats des affinements du composé $[\text{Bi}_8\text{Bi}_{-1.673}\text{Cu}_{-2.327}\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Composé	$[\text{Bi}_8\text{Bi}_{-1.673}\text{Cu}_{-2.327}\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$
Symétrie	orthorhombique
Groupe d'espace	Pbn2 ₁ (n°33)
Paramètres de maille (Å)	$a = 11.4096(4)$
	$b = 5.4333(2)$
	$c = 25.1315(9)$
Volume (Å ³)	1557.95(10)
Z	1
Mw , Densité calculé (g/cm ³)	6726, 7.1666
F(000)	2841
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker X8
λ (MoK α (monochromateur au graphite)) (Å)	0.71069
Mode de balayage	ω/ϕ - scan
θ min-max (°)	1.96/ 39.88
Espace réciproque exploré	$-20 \leq h \leq 20$
	$-9 \leq k \leq 8$
	$-45 \leq l \leq 45$
Nombre de réflexions mesurées	71518
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [$I > 3\sigma(I)$]	8748
μ (cm ⁻¹) ($\lambda = \text{MoK}\alpha$)	67.65
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.234
R (int) factor (%)	7.3
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2006, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	124
R_1 (F), [$I > 3\sigma(I)$] = $\sum F_O - F_C / \sum F_O $ (%)	0.0784/0.0459
wR_2 (F ²), [$I > 3\sigma(I)$] = $\left[\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$ (%)	0.0813/0.0488
Qualité du fit	1.86
Masse	sigma
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å ³	7.42/-8.73

Cette structure présente une association des rubans n=5 isolés, séparés par des groupements phosphate et deux tunnels occupés totalement par des cations Li^+ . - Les atomes de lithium des tunnels sont localisés dans un site unique 100% rempli. Cela conduit à un environnement tétraédrique des cations Li^+ entourés par les sommets des PO_4 avec des distances Li-O comprises entre 1.80 et 2.06 Å. Chaque ruban n=5 est formé par :

- des atomes de Bi au milieu de la chaîne,
- des sites mixtes dans les bout de chaînes : 27%Bi-73% Cu (edge1) et 56%Bi-44%Cu (edge2)
- des excroissances OBi_5 présents tous les trois tétraèdres.

A partir de ces résultats le diagramme de DRX a été traité en mode Pattern-Matching dans la symétrie $\text{Pbn}2_1$ valable pour le monocristal. Clairement les pics primitifs sont maintenant pris en compte, ce qui suggère une bonne homogénéité entre la poudre et le monocristal. Les diagrammes DRX calculé et observé sont présentés dans la Figure II.15. Un affinement conduit aux paramètres de maille: $a=11.4352(1)$ Å, $b=5.4225(7)$ Å, $c=25.0365(3)$ Å.

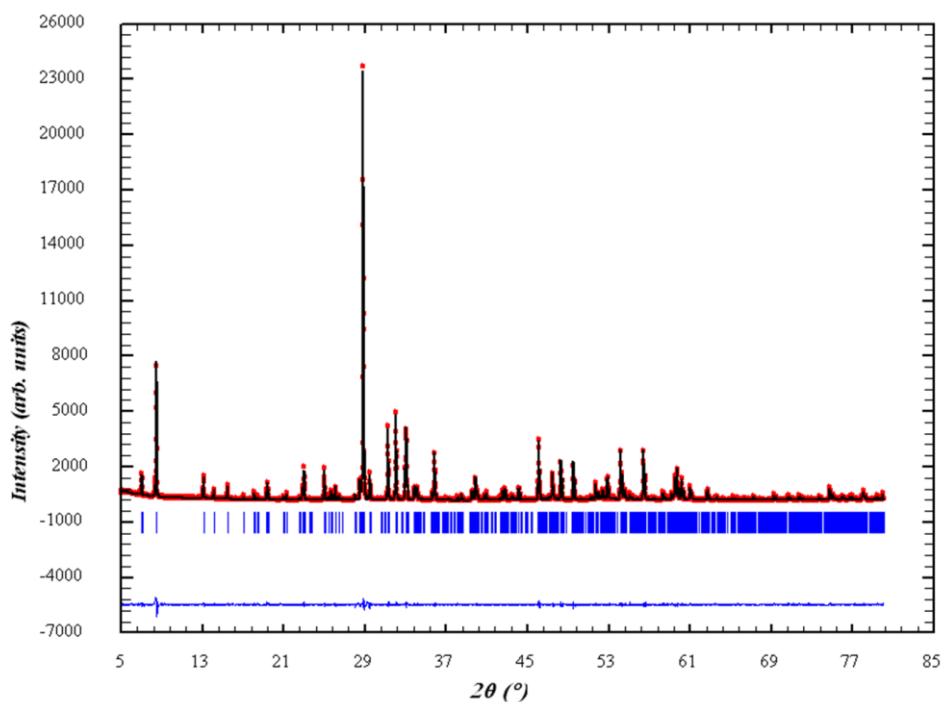
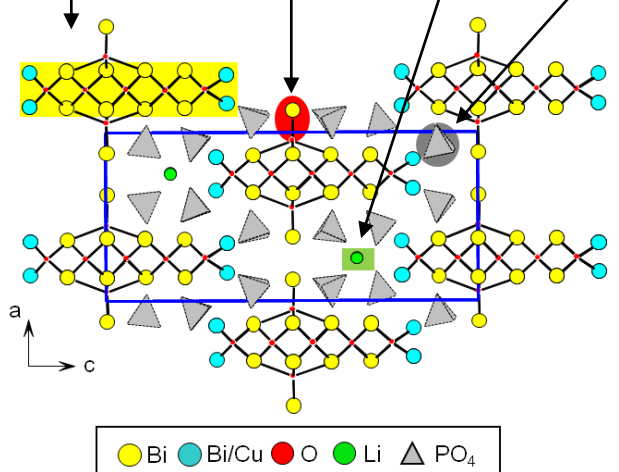


Figure II. 15. Diagramme DRX calculé et observé de l'affinement de la poudre de composition $[\text{Bi}_8\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$, $R_f = 4.51$ et $R_{\text{Bragg}} = 2.02$, paramètres de maille affinés : $a=11.4352(1)$ Å, $b=5.4225(7)$ Å, $c=25.0365(3)$ Å, G.S : $\text{Pbn}2_1$

Une Fiche identité est présentée dans le tableau suivant.

Tableau II. 5. Fiche identité du composé $[\text{Bi}_8\text{Bi}_{-1.673}\text{Cu}_{-2.327}\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$ (n=5)

<i>Formule cristal affiné</i>	$[\text{Bi}_8\text{Bi}_{-1.673}\text{Cu}_{-2.327}\text{O}_{10}]_2$ $[\text{OBi}]_4$ $[\text{Li}]_4$ $[\text{PO}_4]_{12}$ rubans (n=5) excroissances tunnel phosphates
<p style="text-align: center;"><i>Structure</i> <i>Affinée sur monocristal</i></p>	
<i>Obtention Cristal</i>	oui
<i>Obtention Poudre</i>	oui
<i>Description rapide</i>	<p>Les bouts de chaînes ont une composition mixte : 27%Bi-73% Cu d'un côté et 56%Bi-44%Cu dans l'autre côté.</p> <p>Tunnels : Occupés pas des atomes de Li.</p>
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 11.4096(4) \text{ \AA}$ $b = 5.4333(2) \text{ \AA}$ $c = 25.1315(9) \text{ \AA}$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Orthorhombique / $Pbn2_1$ (n°33)
R_1/R_w (%)	4.49/4.56

II.5. Vérification du caractère non-centrosymétrique : mesures de SHG.

En raison des difficultés liées à l'augmentation de la taille des grains des échantillons polycristallins n=5 et n=8 tout en préservant leur pureté et de la difficulté à les préparer en grande quantité, seulement des essais de seconde génération harmonique qualitatifs ont été réalisés, avec le simple but de valider le caractère NCS. Des résultats sont affichés sur la Figure II.16 en comparant les signaux avec celui du KDP en même quantité, mais de microstructure différente et inhomogène. Les deux composés donnent un signal SHG, mais l'émission dans la gamme du vert ($\lambda=532$ nanomètre) est plutôt faible. Sans compter la distribution non homogène de petits grains, ces signaux (la SHG étant principalement conduit par la polarisation électrique) pourraient raisonnablement être expliqués par: i) le caractère désordonné de nos phases (occupation de tunnels, bouts de chaines, plusieurs orientations des groupements PO_4). ii) le moment dipolaire faible prévu après l'addition des différentes contributions. En effet, les briques prédominantes des unités structurales polaires sont des tétraèdres OBi_4 avec des moments dipolaires locaux très faibles. En fait les contributions principales prévues concernent les excroissances OBi_5 fortement acentriques avec des orientations qui s'annulent entre eux dans les rubans n=8 (SHG plus faible), mais se comporte d'une manière coopérative pour n=5 (SHG plus fort) (Voir Figure II.17 et II.18). iii) En outre, il s'avère que sous le rayon laser, nos échantillons noircissent comme cela a déjà été observé pour le composé n=11⁴⁴. L'étude de ce phénomène est en cours. Nous avons néanmoins validé l'obtention de matériaux NCS prédits.

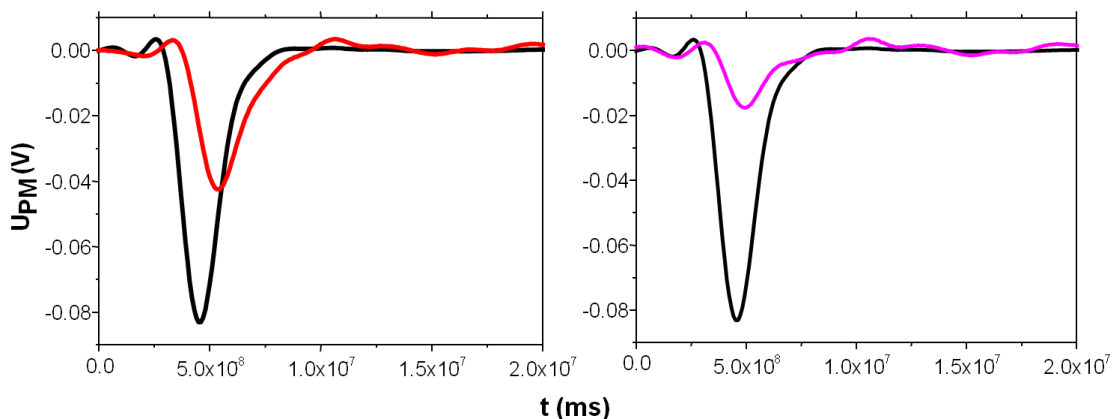


Figure II. 16. Signale d'analyse SHG pour les composés a) $[\text{Bi}_8\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$ n=5 (rouge) b) $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_2\text{Zn}_2\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Zn}_{-2.67}\text{Li}_{-6.67}][\text{PO}_4]_{20}$ n=8 (violet). En noire les signaux du KDP (standard).

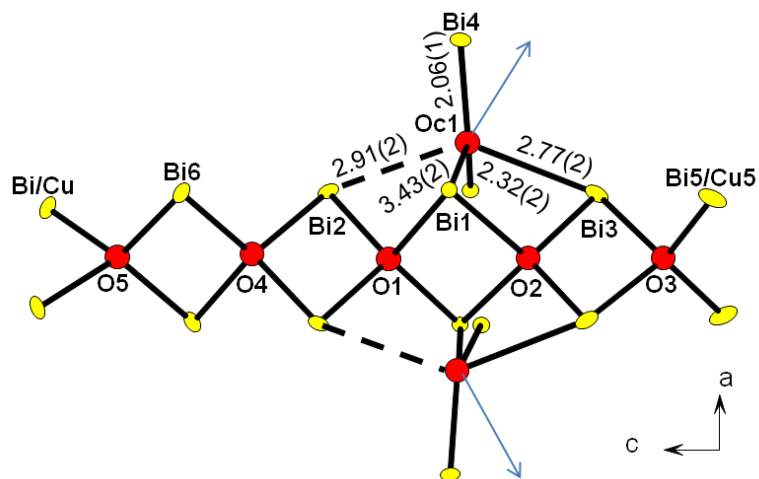


Figure II. 17. Moments dipolaires locaux dans le ruban n=5 du composé $[\text{Bi}_8\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$. Des moments forts sont espérés pour les excroissances OBi_5 et sont arrangés de manière coopérative d'un ruban à un autre.

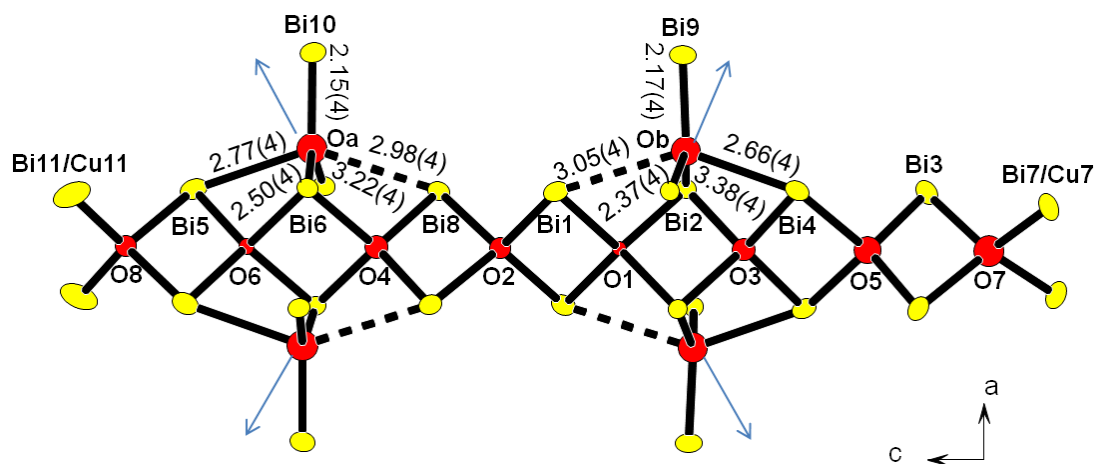


Figure II. 18. Moments dipolaires dans le composé n=8 de composition $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_{-1.804}\text{Cu}_{-2.196}\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Cu}_{-1.288}\text{Li}_{-6.712}][\text{PO}_4]_{20}$. Les valeurs pour les tétraèdres OBi_4 et $\text{O}(\text{Bi},\text{Cu})_4$ de la chaîne sont faibles contrairement aux valeurs des OBi_5 des excroissances qui sont forts. Les deux moments nets s'annulent partiellement dans un même ruban.

II.6. Limite de la prédiction : essais de synthèse de composés formés par des rubans n=4

Afin d'étendre notre domaine de prédiction, nous nous sommes intéressés à la possibilité de préparer une phase constituée de rubans non-polaires de longueur n=4 tétraèdres. La structure idéale attendue est donnée dans la Figure I.17 (Chapitre I). La symétrie idéale est Bbmm avec les paramètres de maille a=11.6 Å, b=5.4 Å, c=19.5 Å. Le diffractogramme idéal calculé à partir d'un modèle approché est donné précédemment dans le Chapitre I section I.8.a.

II.6.a. Prédiction

En prenant en compte les règles structurales montrées antérieurement dans le Chapitre I, à partir de la formule générale $[Bi_{2n-2}] [(M/Bi)_4] [Bi_{2int[(n-1)/3]}] [O_{2n+2int[(n-1)/3]}]$ avec $[2[(n-1)-int[(n-1)/3]]] PO_4$ par ruban et $M^{tunnel} \sim int[(n+1)/3]-1$, on a, avec n=4 la formule générale :

$\{[Bi_6] [(M/Bi)_4] [O_8] [OBi]_2\} [PO_4]_4$ comme illustré sur la figure suivante ou

$\{[Bi_6(M/Bi)_4O_8]_2[BiO]_4\} (PO_4)_8$ en considérant le contenu d'une maille (2 rubans par maille).

On note que dans ce cas le nombre de tunnels prévu par la formule $int[(n+1)/3]-1$ conduit à zéro, d'où une structure qui ne contiendrait pas de tunnels.

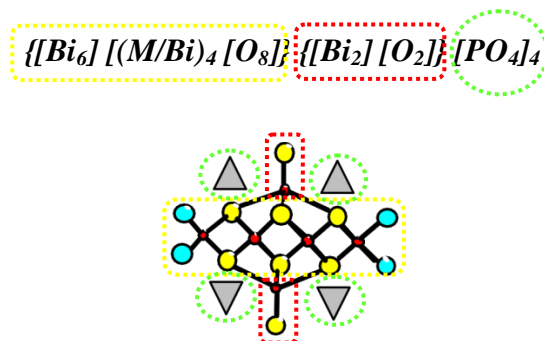


Figure II. 19. Schéma d'un ruban n=4.

II.6.b. Synthèse

Cette formule est particulièrement « sympathique » puisque l'occupation des bouts de chaînes totalement par un cation divalent implique la neutralité électrique. Plusieurs synthèses sur poudre en utilisant M= Cu, Zn, Cd, Mg, Ni et Co dans les bouts de chaînes des rubans ont été réalisées pour essayer d'obtenir le composé formé avec des chaînes n=4. Après l'étude par diffraction X des différentes compositions, les résultats sont montrés dans le Tableau suivant. On constate que dans tous les cas, un mélange de phases est obtenu, sans que jamais ne soit identifiée la phase n=4 idéale.

Tableau II. 6. Différentes synthèses réalisées pour l'obtention d'un composé avec des rubans n=4

Composé	Caractérisation DRX
$(\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_8)_2(\text{BiO})_4(\text{PO}_4)_8$	$\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5} + \text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 + \text{Bi}_{11.095}\text{P}_{0.853}\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{11}$
$(\text{Bi}_6\text{Zn}_4\text{O}_8)_2(\text{BiO})_4(\text{PO}_4)_8$	$\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{O}_{15+n=8} + \text{Zn}_2\text{PO}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_{2.33} + \text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{11}$
$(\text{Bi}_6\text{Cd}_4\text{O}_8)_2(\text{BiO})_4(\text{PO}_4)_8$	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cd}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5 + \text{Cd}_3\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Bi}_{3.69}\text{P}_{0.31}\text{O}_{6.31} + \text{Bi}_{11.095}\text{P}_{0.853}\text{O}_{20} + \text{Bi}_2\text{CdO}_4$
$(\text{Bi}_6\text{Mg}_4\text{O}_8)_2(\text{BiO})_4(\text{PO}_4)_8$	$\text{Bi}_4\text{MgP}_2\text{O}_{12}$ (Nouvelle phase infinie trouve dans cette travail)
$(\text{Bi}_6\text{Ni}_4\text{O}_8)_2(\text{BiO})_4(\text{PO}_4)_8$	$\text{Bi}_{9.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_3\text{O}_{22}$ (nouvelle phase isomorphe au $\text{Bi}_{18.71}\text{Cr}_{0.27}\text{P}_6\text{O}_{43.22}$) + $\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{11}$ + $\text{Bi}(\text{NiPO}_5)$
$(\text{Bi}_6\text{Co}_4\text{O}_8)_2(\text{BiO})_4(\text{PO}_4)_8$	$\text{Bi}_{5.625}\text{Co}_{2.062}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3 + \text{Bi}_{1.2}\text{Co}_{1.2}\text{PO}_{5.5} + \text{Bi}(\text{PO}_3)_3 + \text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$

Afin de multiplier les chances d'isoler une ou plusieurs nouvelles phases, les différentes poudres ont été portées à fusion puis refroidies lentement. Les différents tests réalisés montrent plusieurs cristaux avec des structures déjà répertoriées.

Par contre, dans les cristaux obtenus à partir de la poudre de formule $(\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_8)_2(\text{BiO})_4(\text{PO}_4)_8$, deux nouvelles structures ont été identifiées .

II.6.b.1. Inter croissance (n=4)-(n=3) dans la phase de formule $[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{\sim 0.7}\text{Cu}_{\sim 3.3}\text{O}_8]_2[\text{O}^-\text{Bi}]_4[\text{Cu}_{\sim 2.63}][\text{PO}_4]_{16}$

Après fusion de la poudre de formule $[\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_8]_2 [\text{O}^-\text{Bi}]_4[\text{PO}_4]_8$ suivant les conditions données dans la section II.1.a.2, un mélange inhomogène des cristaux de couleur verte a été obtenu.

Une première plaquette verte a été piquée sur une tige de verre et exposée au faisceau de rayons X. Les intensités ont été collectées à l'aide d'une diffractomètre APEX DUO (Bruker-AXS).

Les conditions de collecte sont précisées dans le Tableau II.7. Les intensités ont été extraites en utilisant le programme Saint Plus 6.02⁵¹. Les paramètres de la maille orthorhombique ont été affinés en utilisant la totalité du jeu de données : $a=33.0549(2)$ Å, $b=11.6991(4)$ Å, $c=5.2902(2)$ Å. Des corrections d'absorption semi-empiriques (méthode multi-scan) ont été faites en utilisant le programme SADABS⁵². Deux groupes d'espace sont compatibles avec les extinctions systématiques sur les réflexions : $\text{Pca}2_1$ (non centrosymétrique) et Pcam (centrosymétrique). L'affinement structural a été mené dans un premier temps dans le groupe d'espace centrosymétrique, mais en raison des problèmes liés à l'éclatement des atomes, le groupe d'espace non-centro a été finalement préféré, et l'affinement converge rapidement avec un facteur de fiabilité satisfaisant $R_1 = 5.62\%$. N'oublions pas que nous travaillons dans des systèmes relativement désordonnés et nos exigences sur les valeurs de R sont assez souples.

Tableau II. 7. Données cristallographiques, mesure d'intensités et résultats des affinements du composé $[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.7}\text{Cu}_{-3.3}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{-2.63}][\text{PO}_4]_{16}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Composé	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.7}\text{Cu}_{-3.3}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{-2.63}][\text{PO}_4]_{16}$
Symétrie	orthorhombique
Groupe d'espace	Pca2 ₁ (n°29)
	$a = 33.0549(2)$
Paramètres de maille (Å)	$b = 11.6991(4)$
	$c = 5.2902(2)$
Volume (Å ³)	2045.79(11)
Z	1
Mw , Densité calculé (g/cm ³)	9015.6, 7.3155
F(000)	3831
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Apex DUO (Bruker AXS)
λ (MoK α (monochromateur au graphite)) (Å)	0.71069
Mode de balayage	ω/ϕ - scan
θ min-max (°)	3.54/40.23
Espace réciproque explore	$-59 \leq h \leq 53$
	$-20 \leq k \leq 20$
	$-9 \leq l \leq 8$
Nombre de réflexions mesurées	70469
Nombre de réflexions mesurées indépendantes	7767
[I>3 σ (I)]	
μ (cm ⁻¹) ($\lambda = \text{MoK}\alpha$)	71.072
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.4083/0.7479
R (int) factor (%)	6.4
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2006, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	222
R_1 (F), [I>3 σ (I)] = $\sum F_O - F_C / \sum F_O $ (%)	0.0562/0.0948
wR_2 (F ²), [I>3 σ (I)] = $\left[\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$ (%)	0.0686/0.0713
Qualité du fit	2.27
Masse	sigma
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å ³	23.70/-30.03

Les positions atomiques des atomes lourds : Bi, Cu et P ont été déterminées en utilisant les méthodes directes implantées dans le programme SHELXS. Cette solution initiale à la résolution structurale a ensuite été injectée dans le logiciel JANA 2006⁵⁴. Les diagrammes de Fourier–Différence successifs permettent la localisation des atomes d’oxygène inter-rubans et autour des atomes de phosphore. Les distances P-O ont été contraintes pour éviter une grande distorsion des tétraèdres PO₄ qui résulterait du désordre autour des sites mixtes. Ainsi nous avons localisé de manière idéale, la configuration majoritaire des tétraèdres PO₄ autour de chaque position des atomes P. Les coordonnées atomiques, paramètres de déplacement thermique isotrope et anisotrope et distances sélectionnées à température ambiante sont montrés dans les Tableaux V.2.7, V.2.8 et V.2.9 dans l’Annexe V.2.

Une Fiche d’identité de cette nouvelle structure est présentée dans le Tableau II.8.

Tableau II. 8. Fiche identité du composé [Bi₄Bi₂Cu₂O₆]₂[Bi₆Bi_{-0.7}Cu_{-3.3}O₈]₂[OBi]₄[Cu_{-2.63}][PO₄]₁₆

<i>Formule affinée</i>	$[Bi_4Bi_2Cu_2O_6]_2 [Bi_6Bi_{-0.7}Cu_{-3.3}O_8]_2 [OBi]_4 [Cu_{-2.63}] [PO_4]_{16}$ rubans (n=3) rubans (n=4) ex tunnel phosphates
<i>Structure affinée</i>	
<i>Obtention Cristal</i>	Oui
<i>Obtention Poudre</i>	Non
<i>Description rapide</i>	Des chaînes mixtes n=4 et n=3. Les bouts de chaînes des rubans n=3 occupés par des atomes de Bi ou de Cu. Les bouts de chaînes des rubans n=4 occupés par des sites mixtes désordonnés avec des atomes de Bi ou de Cu, en proportion 17%Bi 83%Cu. Tunnels : Occupés partiellement pas deux atomes de Cu (66%).
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 33.0549(2) \text{ \AA}$ $b = 11.6991(4) \text{ \AA}$ $c = 5.2902(2) \text{ \AA}$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Orthorhombique / $Pca2_1$ ($n^\circ 29$)
R_1/R_w (%)	5.62/6.86

La structure correspond donc à la formule $[Bi_4Bi_2Cu_2O_6]_2[Bi_6Bi_{-0.7}Cu_{-3.3}O_8]_2[OBi]_4[Cu_{-2.63}][PO_4]_{16}$ qui décrit une intercroissance entre des rubans de taille $n=3$ et $n=4$ en quantité égale. Sur les rubans quadruples ($n=4$), les sites mixtes Bi/Cu sont affinés sur 32 positions Bi et Cu satellites, alors que sur les rubans triples ($n=3$) les sites mixtes sont conservés sur une position moyenne commune aux atomes de Bi et de Cu. Si on s'intéresse à l'occupation des tunnels, on a 2 positions occupées partiellement par du cuivre (occupation = 0.64), ce qui conduit à la Figure II.20 dans laquelle on mesure des distances Cu-Cu de 2.86 Å au centre de polyèdres très distordus. Rappelons que, de par les problèmes sur le PO_4 mentionnés plus haut, cette représentation est idéalisée.

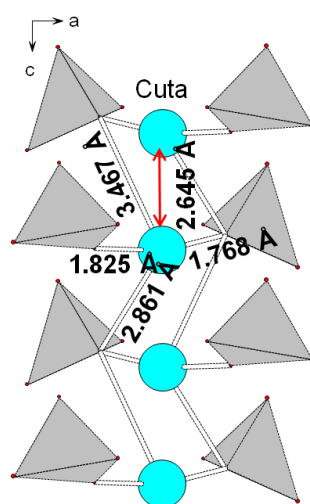


Figure II. 20. Distances Cu-Cu et Cu-O dans le tunnel suivant l'axe c.

II.6.b.2. Deuxième intercroissance ($n=4$)/($n=3$) dans la phase de formule $[Bi_4Bi_{-1.24}Cu_{-2.76}O_6]_4[Bi_6Bi_{-0.52}Cu_{-3.48}O_8]_2[OBi]_4[Cu_5][PO_4]_{24}$.

Dans le même résidu de fusion/cristallisation que précédemment ($[Bi_6Cu_4O_8]_2 [OBi]_4[PO_4]_8$), un second type de cristal de couleur verte en forme de plaquette a été obtenu. La même procédure de collecte du monocristal a été appliquée suivant les conditions précisées dans le Tableau II.9. Après caractérisation, les 101687 réflexions collectées s'indexent dans une maille orthorhombique ayant pour paramètres : $a=11.6010(3)$ Å, $b=47.4384(5)$ Å, $c=5.267(2)$ Å. Des corrections d'absorption semi-empiriques ont été faites en utilisant le programme SADABS⁵². Après correction de l'absorption, les 101687 réflexions sont regroupées en 3502

réflexions indépendantes dans le groupe de Laue mmm , alors que le groupe d'espace $Pnam$ (centro symétrique) est sélectionné via l'examen des extinctions systématiques. Le regroupement des réflexions équivalentes conduit à un facteur de regroupement R_{int} de 7.2%. La résolution structurale a été réalisée avec le logiciel JANA 2006⁵⁴ suivant une minimisation des intensités F^2 . Après localisation des atomes lourds, les diagrammes de Fourier-Différence successifs conduisent aux atomes d'oxygène intra-rubans et à des groupements phosphate. L'affinement converge avec un facteur de fiabilité $R_1 = 11.04\%$.

Plusieurs restrictions ont été nécessaires pour obtenir la structure finale en raison du désordre de ce type de phases.

Les distances P-O et O-O ont été fixées pour éviter une grande distorsion du PO_4 en raison du désordre autour des sites mixtes.

L'occupation des atomes de Cu (nombre de sites = 4 tunnels avec deux atomes indépendants Cu5t et Cu6t) dans le tunnel a été contrainte à une occupation partielle de Cu5t : 0.45 et Cu6t : 0.40 pour assurer l'électroneutralité du composé.

Comme dans tous les composés de cette famille, des pics avec une grande densité électronique ($\max \sim 14 \text{ e}/\text{\AA}^3$) sont trouvés autour du bismuth, et des groupements phosphate.

Les coordonnées atomiques, paramètres de déplacement thermique isotrope et anisotrope et les distances sélectionnées à température ambiante sont montrées dans les Tableaux V.2.10, V.2.11 et V.2.12 dans l'Annexe V.2. Il est fort probable que dans ce cas ci nous travaillons dans une symétrie trop élevée. Par faute de temps ce modèle reste le dernier testé à ce jour.

Tableau II. 9. Données cristallographiques, mesure d'intensités et résultats des affinements du composé $[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Composé	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$
Symétrie	orthorhombique
Groupe d'espace	Pnam (n°62)
Paramètres de maille (Å)	$a = 11.6010(3)$
	$b = 47.4384(5)$
	$c = 5.267(2)$
Volume (Å ³)	2898.7(12)
Z	1
Mw , Densité calculé (g/cm ³)	12389.8, 7.0952
F(000)	5302
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Apex DUO (Bruker AXS)
λ (MoK α (monochromateur au graphite)) (Å)	0.71069
Mode de balayage	ω/ϕ - scan
θ min-max (°)	3.89/39.27
Espace réciproque explore	$-20 \leq h \leq 20$
	$-82 \leq k \leq 76$
	$-8 \leq l \leq 8$
Nombre de réflexions mesurées	101687
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [I>3 σ (I)]	3502
μ (cm ⁻¹) ($\lambda = \text{MoK}\alpha$)	65.995
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.4733/0.7477
R (int) factor (%)	7.2
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2006, L.S. on F ²
Nombre de paramètres affinés	197
R ₁ (F), [I>3 σ (I)] = $\sum F_O - F_C / \sum F_O $ (%)	0.1104/0.1131
wR ₂ (F ²), [I>3 σ (I)] = $\left[\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$	0.0322/ 0.0322
(%)	
Qualité du fit	121.74
Masse	unit
Extinction secondaire isotrope	Gaussian, 96(2)
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å ³	14.44/-13.99

Ce composé présente deux chaînes n=3 intercalées avec une chaîne n=4 et séparées entre elles par des groupements phosphate. Les tunnels viennent se positionner entre une chaîne n=4 et une chaîne n=3.

Deux atomes de Cu différents apparaissent dans les tunnels (Cu5t et Cu6t), remplis à ~44% et ~40% respectivement. Ils sont positionnés en alternant deux atomes de Cu6t et un atome de Cu5t avec une distance d'entre 1.66 Å et 1.95 Å, comme on peut l'observer dans la Figure suivante qui montre l'arrangement des atomes de cuivre dans les tunnels.

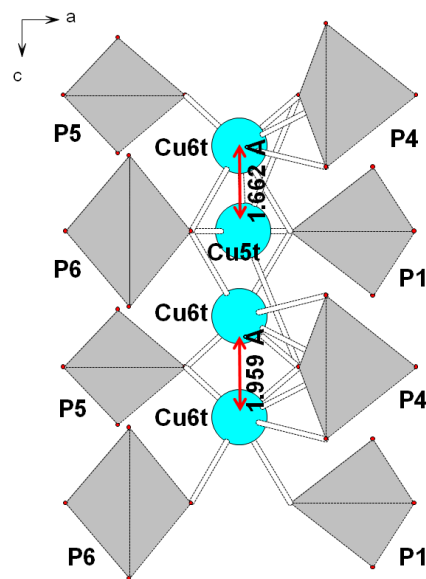
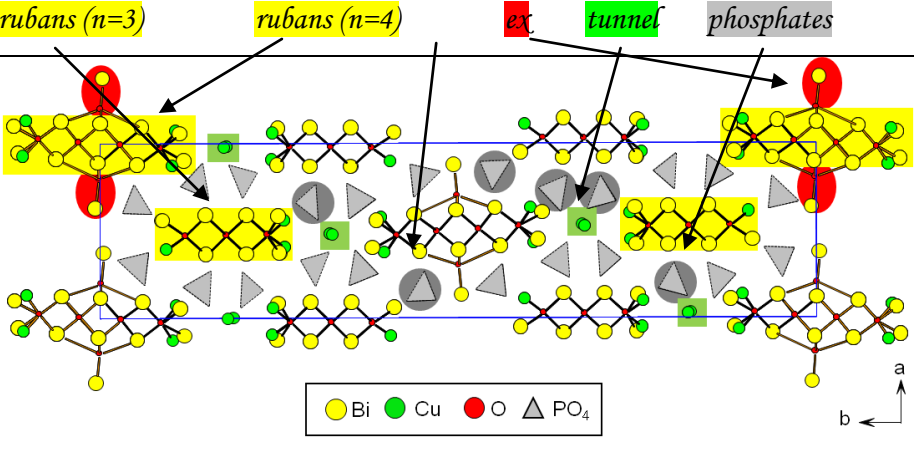


Figure II. 21. Distances dans le tunnel suivant c du composé $[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$

Une Fiche d'identité de cette structure avec un autre positionnement des rubans n= 3 et n=4 est présentée dans le Tableau suivant.

Tableau II. 10. Fiche identité du composé $[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$

<i>Formule affinée</i>	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2$ $[\text{OBi}]_4$ $[\text{Cu}_5]$ $[\text{PO}_4]_{24}$ <i>rubans (n=3)</i> <i>rubans (n=4)</i> <i>ex.</i> <i>tunnel</i> <i>phosphates</i>
<i>Structure affinée</i>	
<i>Obtention Cristal</i>	Oui
<i>Obtention Poudre</i>	Non
<i>Description rapide</i>	Des chaînes mixtes n=4 et n=3. Les bouts de chaînes occupés par des atomes de Bi et/ou de Cu. Tunnels : Occupés partiellement pas deux types différents d'atomes de Cu.
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 11.6010(3) \text{ \AA}$ $b = 47.4384(5) \text{ \AA}$ $c = 5.267(2) \text{ \AA}$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Orthorhombique / $Pnam(n^\circ 62)$
R_1/R_w (%)	11.04/3.22

Pour les deux phases mentionnées plus haut, plusieurs essais de synthèse ont été réalisés pour obtenir la poudre pure, mais sans résultat positif comme le montre le Tableaux V.1.6, V.1.7 dans l'Annexe V.1.

II.6.c. Analogie du réseau cationique avec la structure fluorine des intercroissances 3-4

Pour ces 2 composés, nous avons tracé le réseau cationique se déduisant de l'arrangement cationique de la structure type fluorine (voir section I.7). Comme dans les cas précédents les

« fenêtres » qui conservent une section « carrée » dans le plan de projection correspondent aux tétraèdres oxo-centrés des rubans. Les fortes distorsions résultent elles de la substitution d'un cation Bi ou M par un phosphate. Les réseaux sont représentés sur la Figure II.22.a-b. Les zones très peu distordues, suivent les rubans et les directions de propagation des rubans polycationiques. Nous remarquons une fois de plus que le long d'une ligne du réseau, pas plus de 2 groupements PO₄ se succèdent.

- Y coord., Bi/M/P
- Y +1/2, Bi/M/P
- Ox.
- M interst.

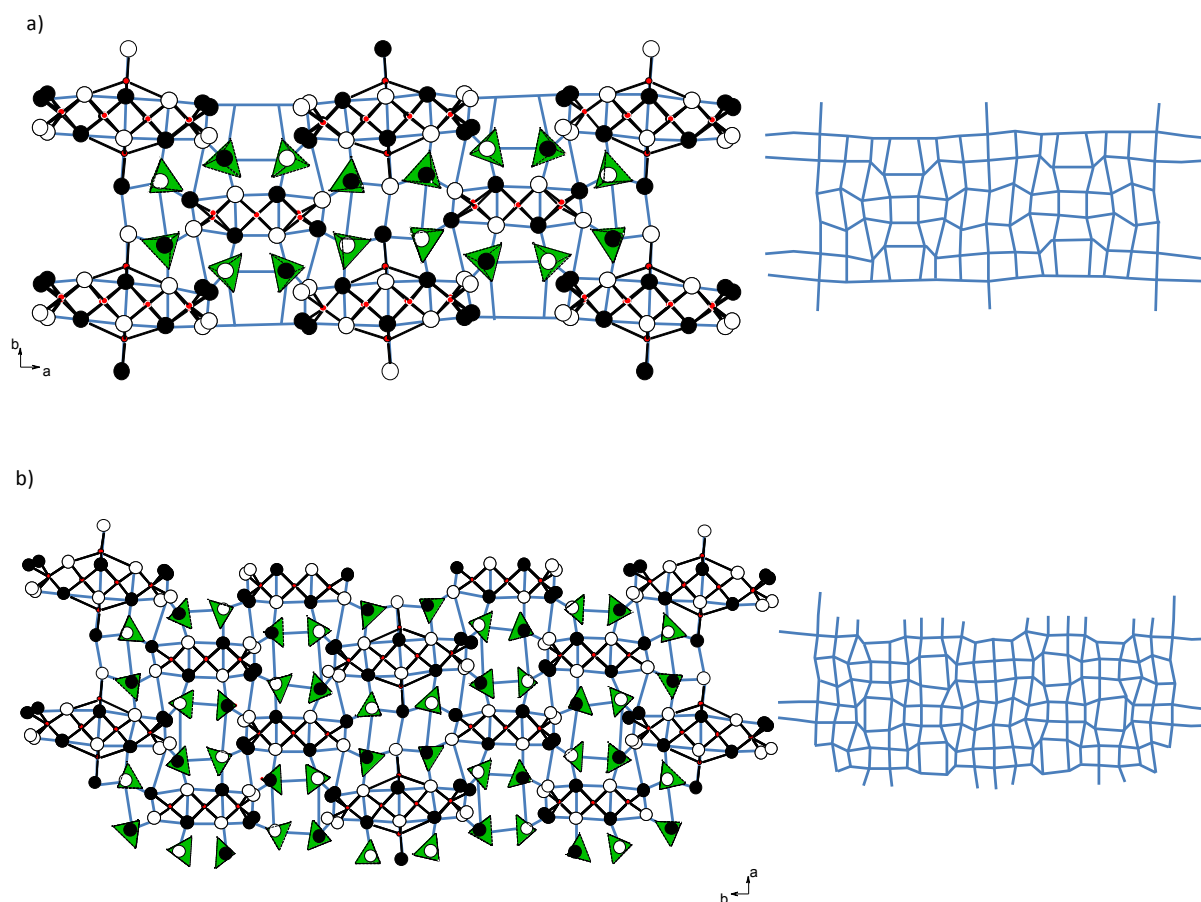


Figure II. 22. Grille cationique pour le composé a) $[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.7}\text{Cu}_{-3.3}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{-2.63}][\text{PO}_4]_{16}$ b) $[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$ avec évidence des cations noirs et blancs qui occupent deux côtés particulières suivant l'axe de projection.

II.7. Vers les composés formés par des rubans infinis avec deux polytypes possibles

A ce jour nous avons identifié des structures de dimension variable. Il nous a semblé tout à fait logique de considérer le cas de l'extension infinie.

II.7.a. Prédiction

En prenant en compte les règles structurales montrées précédemment dans le Chapitre I, à partir de la formule générale $\{(M/Bi)^E_4 Bi^C_{2n-2} Bi^{Ex}_{2int[(n-1)/3]} O_{2n+2int[(n-1)/3]}\}^{x+}$ avec $2((n-1)-int[(n-1)/3]) PO_4$ par ruban et $M^{tunnel}_{\sim int[(n+1)/3]-1}$, on peut formuler un composé formé par des rubans infinis.

L'extension à l'infini dans la formule nous donne $[Bi^C_2 Bi^{Ex}_{2n/3} O_{2n+2n/3}]^{x+} (PO_4)_{4n/3} M_{\sim 2n/3}$, qui peut être simplifié à $(Bi_4O_4)M_{-1}(PO_4)_2$. Dans le cas de M^{2+} , l'électroneutralité est atteinte quand les tunnels sont totalement remplis ($2 M^{2+}$ dans le tunnel de période 5.5 Å). On observe aussi que, si on ne compte pas les excroissances $(O-Bi)^+$, les rubans infinis formeront des plans $[Bi_2O_2]^{2+}$ comme dans les composés d'Aurivillius avec des blocs pérovskite d'épaisseur variable^{42, 61, 62}. En fait, des structures contenant de tels plans $[Bi_2O_2]^{2+}$ séparés par des groupements de tétraèdres XO_4 ont déjà été identifiés. Il s'agit de $Bi_6O_6(VO_2)(VO_4)_2$ (voir Figure II.23) (avec TiO_2 et PO_4 remplaçant VO_2 et VO_4) résultant de la réduction sous flux d'hydrogène de $Bi_4V_2O_{11}$ ^{40, 63} (à l'origine des conducteurs anioniques BIMEVOX). Dans ce dernier la couche déficiente en oxygène $[VO_{3.33}]^{2+}$ est constituée d'un octaèdre (Oh) VO_6 et de deux tétraèdres (Td) VO_4 (Figure II.23.a). Deux variantes à cette structure, nommées polytype 1 et 2 (Figure II.23.a-b) ont récemment été reportées dans le système $Bi_2O_3-MO-P_2O_5$ ($M=Ti^{4+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Ni^{2+}$)^{64, 65}. Elles diffèrent l'une de l'autre par le décalage entre la couche $[2Td-1Oh]$ (entouré en rouge sur la Figure II.23.a-b) de part et d'autre de la couche centrale $[Bi_2O_2]^{2+}$.

A ce stade, il est important de faire une analogie avec les polytypes 1 et 2 en remplaçant le site Oh par du Bi^{3+} pour former l'excroissance. Par simple analogie deux composés hypothétiques peuvent être proposés :

La symétrie idéale pour un composé dans le cas hypothétique 1 (excroissances alignés suivant une direction perpendiculaire aux feuillets en $x=0$ et $x=1/2$) devrait être Orthorhombique avec des paramètres de maille idéaux de $a_1 = 16.5 \text{ \AA}$, $b_1 = 5.5 \text{ \AA}$, $c_1=11.5 \text{ \AA}$, conformément à d'autres études (voir Figure II.23.c). Dans le cas des excroissances placées en $x=0$ et $x=1/2$ dans l'espace inter feuillets et décalées d'un largeur de tétraèdre (modèle hypothétique 2), la symétrie devrait être Monoclinique avec des paramètres de maille idéaux de $a_2 = 16.5 \text{ \AA}$, $b_2 = 5.5 \text{ \AA}$, $c_2 = 15.3 \text{ \AA}$, $\beta_2 = 110^\circ$ (voir Figure II.23.d)

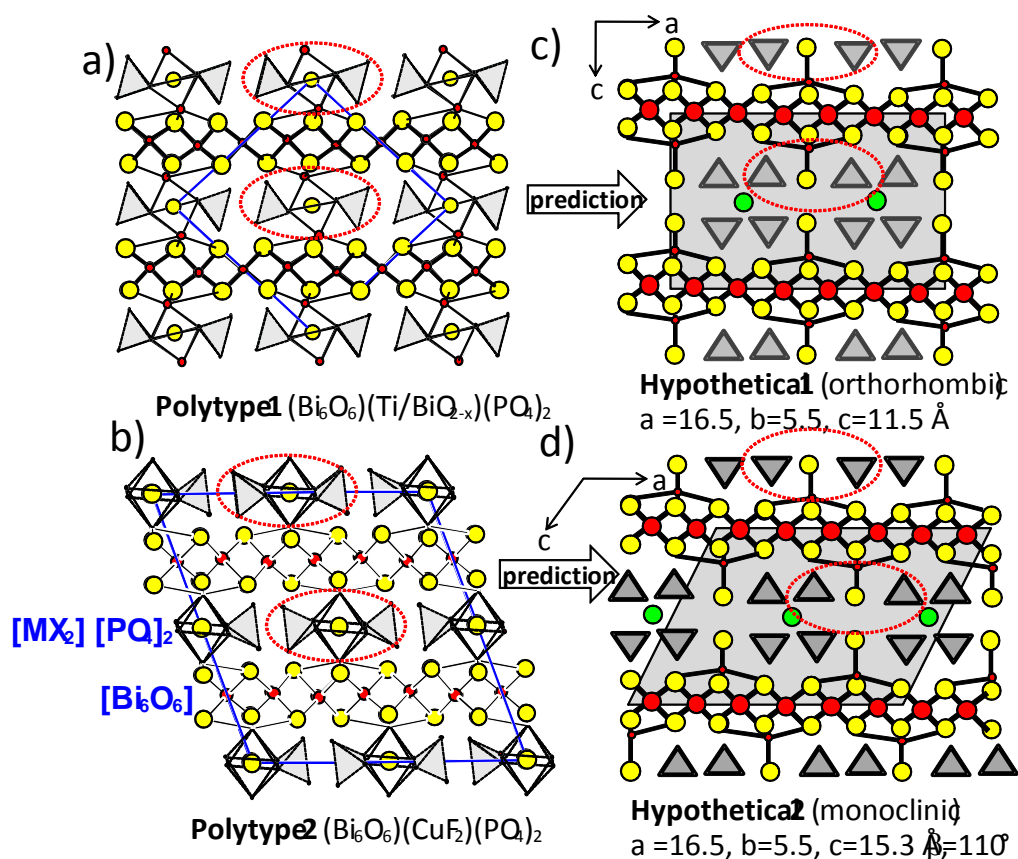


Figure II. 23. Termes infinis de $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{Bi}/\text{MO}_2)(\text{PO}_4)_2$ obtenus comme a) polytype 1 et b) polytype 2, dans lesquels les rubans infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ sont entourés de couches $[\text{MO}_2](\text{PO}_4)_2$ et les structures prédites dans lesquels les plans infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ sont entourés de deux couches de phosphates et de cations : $[(\text{PO}_4)_2\text{MBi}_2\text{O}_2]^{2-}$ c) le cas hypothétique 1 et le d) cas hypothétique 2

II.7.b. Synthèse

Des synthèses pour obtenir le composé $(\text{Bi}_4\text{O}_4)\text{M}_{-1}(\text{PO}_4)_2$ ont été réalisées en utilisant différents cations, tels que Zn, Mg, Cu, Cd, pour remplir les sites des tunnels. Plusieurs

synthèses ont été effectuées. Les résultats obtenus après l'étude par diffraction X des différentes compositions sont donnés dans le Tableau V.1.8 dans l'Annexe V.1.

Parmi les synthèses réalisées, seul les essais avec du Zn et du Mg ont donné comme résultat le composé ciblé.

II.7.c. Résolution structurale

Après fusion et refroidissement lent, des poudres polycristallines de composition $(Bi_4O_4)M_{-1}(PO_4)_2$ (M=Zn et Mg), ont conduit à l'obtention d'un mélange inhomogène de cristaux transparents. Des tests sur monocristaux ont été menés dans ces deux cas. Les données cristallographiques sont montrées dans le Tableau suivant.

Tableau II. 11. Données cristallographiques de composés à rubans infinis obtenus sous forme de poudre pure.

Composé	Paramètres de maille (Å, °)	Groupe d'espace	R1, wR2 (%) (I>3σ(I))
$(Bi_4O_4)Zn_1(PO_4)_2$	a=33.5044(3)Å, b=10.8211(9)Å, c=27.6486(2)Å et β=121.892(4)°	C2/c	4.38, 4.42
$(Bi_4O_4)Mg_1(PO_4)_2$	a=16.6718(4) Å, b=5.2995(2) Å, c=23.2735(6) Å	Pbca	3.19, 2.99

Dans le cas du Mg, les paramètres correspondent à 2x le volume du modèle hypothétique 1) a1, b1, 2xc1.

Dans le cas du Zn, en plus d'une symétrie monoclinique, on observe le doublement des deux paramètres a et c (aZn ~ 2xaMg, bZn ~ 2xbMg, ce qui correspond à 8Vmodèle hypothétique 1). Ceci préfigure des phénomènes complexes de superstructure.

II.7.c.1. Etude par Diffraction électronique

Une vérification du groupe d'espace et des paramètres de maille dans la structure du $(Bi_4O_4)Zn_1(PO_4)_2$ a été réalisée par diffraction électronique de la poudre pure après

reconstitution de l'espace réciproque. En accord avec la méthode de Morniroli *et al.*⁶⁶ les symboles d'extinction partiels ont été déduits de la différence de périodicité entre les deux premières Zones de Laue, et les résultats sont en total accord avec le groupe d'espace obtenu à partir de la résolution structurale sur monocristal. (Figure II.24).

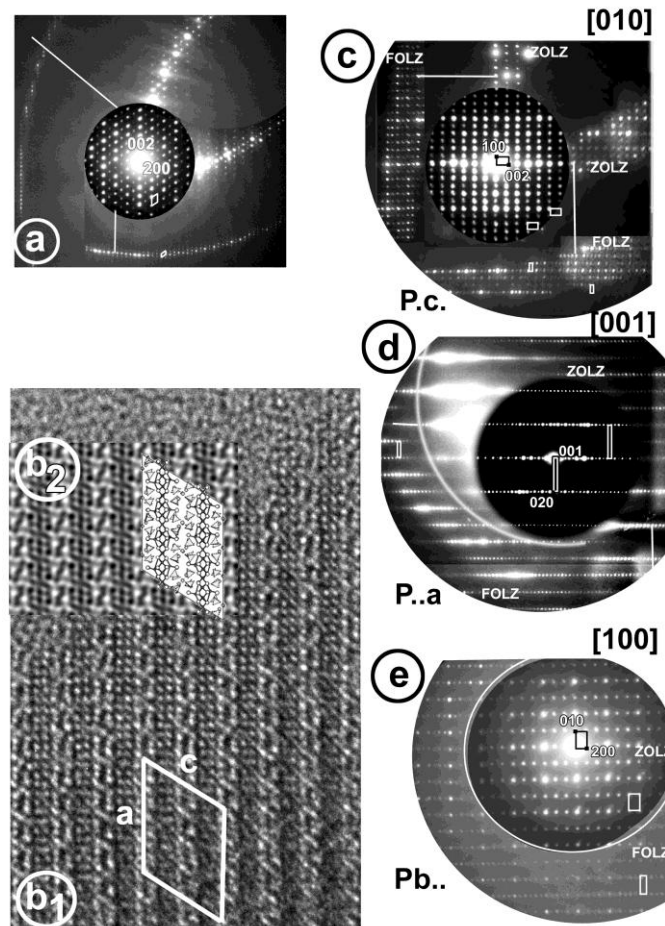


Figure II. 24. (a et b) échantillon $\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$: a) Cliché d'axe de zone [010], un changement et une différence de périodicité mènent à un symbole d'extinction $C1c1$. b1) image haute résolution correspondante et b2) image simulée pour une épaisseur de 21,6 Å et une défocalisation de -100 Å. c) d) e) échantillon $\text{Bi}_4\text{MgP}_2\text{O}_{12}$. Clichés d'axe de zones [010], [001] et [100]. La comparaison des déplacements et la différence de la périodicité entre les réflexions situées dans le ZOLZ à celles situées dans le FOLZ mène à un symbole d'extinction $Pbca$.

Pour la maille monoclinique ($M=\text{Zn}$), une différence de périodicité suivant l'axe a dans le cliché d'axe de zone [010], met en évidence la symétrie $C1c1$ (Figure II.24.a). L'image haute résolution correspondante montre un empilement régulier et une bonne corrélation entre les images observée et calculée (sur la base du modèle structural décrit ci-dessous) (Figure II.24.b). Pour la maille orthorhombique ($M=\text{Mg}$), on n'observe aucun décalage mais une différence de périodicité le long d'a, b, c dans les clichés d'axe de zone [010], [001], [100], menant à un symbole partiel d'extinction $Pbca$ (Figure II.24.c-d-e).

II.7.c.2. Affinement structurale

Les données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement des collectes sont récapitulés dans les Tableaux II.12. Les atomes lourds ont été localisés par la méthode de Patterson tandis que les atomes restants sont déduits des cartes de Fourier-différence.

Pendant le processus d'affinement on peut constater deux phénomènes particuliers en comparaison avec la plupart des autres composés « désordonnés » précédemment isolés dans des systèmes chimiques similaires. En premier, les groupements PO_4 présentent un ordre inédit. En générale une grande densité résiduelle est présente même après l'introduction de plusieurs oxygènes autour des atomes de P. En plus, les cations M^{2+} sont ordonnés dans le 1D-tunnel, menant à la formule $\text{Bi}_4\text{MP}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$). Des analyses EDS ont été réalisées sur 20 cristaux et donnent une composition moyenne $\text{Bi}_4\text{Mg}_{0.7}\text{P}_{1.9}$ et $\text{Bi}_4\text{Zn}_{0.8}\text{P}_{1.8}$, qui est en accord avec les formules structurales obtenues.

Les distances sélectionnées à température ambiante, les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique anisotropiques pour les deux composés sont donnés dans le Tableaux V.2.13-18 dans l'Annexe V.2.

Tableau II. 12. Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement des collectes de composés $\text{Bi}_4\text{MO}_4(\text{PO}_4)_2$ (M=Zn, Mg)

<i>Données cristallographiques</i>		
Composé	$\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$	$\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$
Symétrie	monoclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	C2/c (n°15)	P b c a (n°61)
Paramètres de maille (Å)	a = 33.5044(3)	a = 16.6718(4)
	b = 10.8211(9)	b = 5.2995(2)
	c = 27.6486(2)	c = 23.2735(6)
	$\beta = 121.892(4)$	
Volume (Å ³)	8510.9(8)	2056.265
Z	32	8
Mw , Densité calculé (g/cm ³)	1155.2, 7.2103	1140.1, 7.905
F(000)	15609	3758
<i>Collecte des intensités</i>		
Diffractomètre	Bruker X8	Bruker X8
λ (MoK α (monochromateur au graphite)) (Å)	0.71073	0.71073
Mode de balayage	ω/ϕ - scan	ω/ϕ - scan
θ min-max (°)	1.43 / 36.28	1.75/32.86
Espace réciproque	$-55 \leq h \leq 55$	$-25 \leq h \leq 25$
	$-18 \leq k \leq 18$	$-8 \leq k \leq 6$
	$-46 \leq l \leq 46$	$-35 \leq l \leq 35$
Nombre de réflexions mesurées	338026	32350
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [$I > 3\sigma(I)$]	14481	2540
μ (cm ⁻¹) ($\lambda = \text{MoK}\alpha$)	68.531	68.638
Correction d'absorption	empirical (Sadabs)	empirical (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.38	0.43
R (int) factor (%)	8.65	8.38
<i>Affinement</i>		
Programme de l'affinement	Jana2000, L.S. on F	Jana2000 L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	432	98
R_1 (F), [$I > 3\sigma(I)$] = $\sum F_O - F_C / \sum F_O $ (%)	0.0700/0.0438	0.0579/0.0319
wR_2 (F ²), [$I > 3\sigma(I)$] = $\left[\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$ (%)	0.0681/0.0442	0.0338/0.0299
Qualité du fit	1.35	1.18
Masse	unit	unit
Extinction secondaire isotrope	$304(5) \cdot 10^{-5}$	$310(11) \cdot 10^{-5}$
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å ³	10.73/ -5.37	3.8/-2.76

Dans le composé au Zn, on note la présence d'un pic de densité résiduelle avec une valeur importante ($\sim 10 \text{ e}/\text{\AA}^3$) dans une position près d'un atome de Bi. Ce comportement est souvent observé autour des atomes lourds et peut montrer la présence de défauts dans le cristal ou de fausses corrections d'absorption. Plusieurs lois de maclé ont été présentées mais n'ont pas récupéré cet effet. La représentation des deux structures cristallines est montrée sur la Figure II.25.

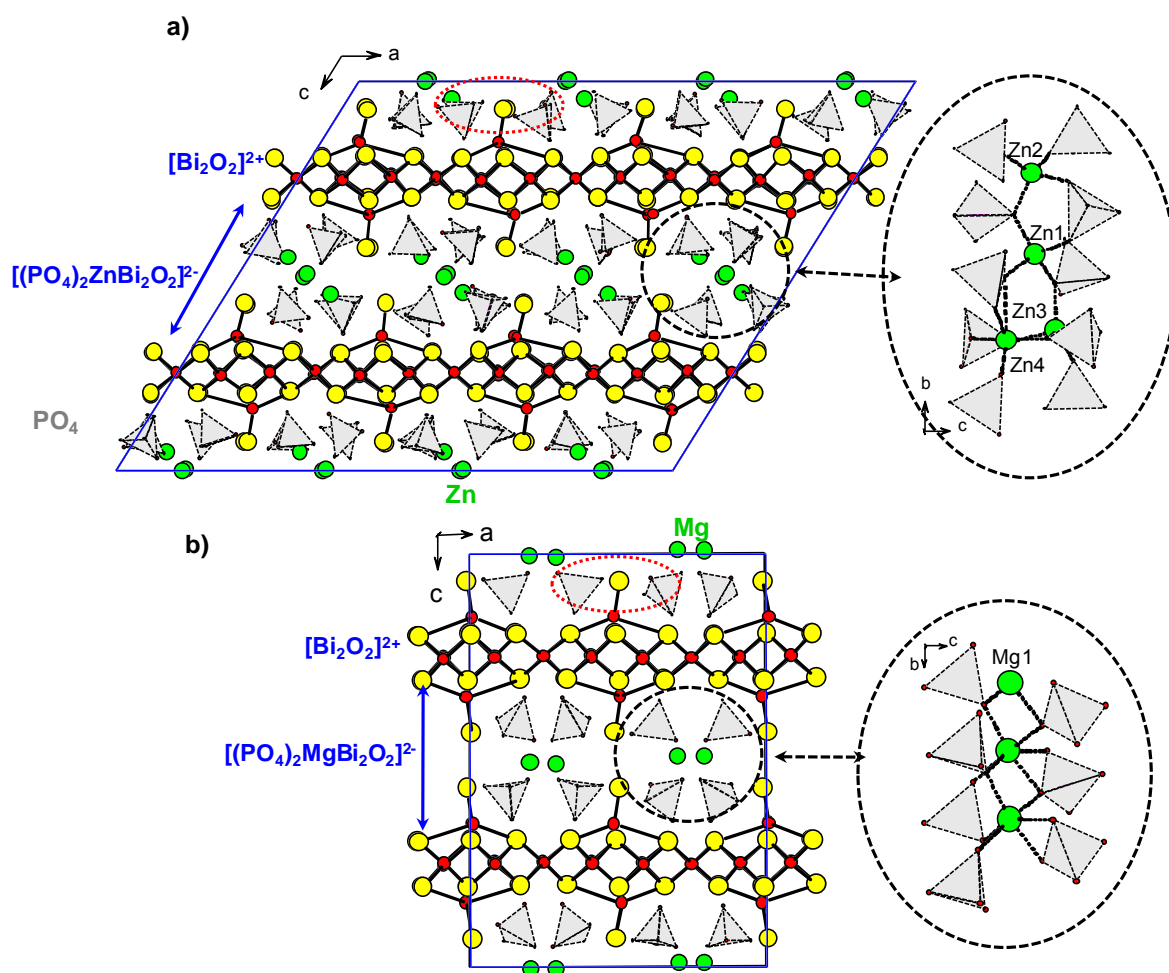


Figure II. 25. Structure cristalline de $\text{Bi}_4\text{MO}_4(\text{PO}_4)_2$ avec a) $\text{M} = \text{Zn}$ et b) $\text{M} = \text{Mg}$. L'arrangement des atomes dans les tunnels est présenté à droite dans les deux cas.

Cette structure est basée sur des plans $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ placés entre des double-blocs $[(\text{PO}_4)_2\text{MBi}_2\text{O}_2]^{2-}$. L'interaction entre les cations Bi^{3+} et les paires libres semble bien stabiliser l'espace inter chaînes.

Malgré une analogie du $(\text{Bi}_4\text{O}_4)\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ avec le modèle hypothétique 2, en raison de la symétrie cristalline et du paramètre de maille, on constate que la structure cristalline correspond au model hypothétique 1 : Orthorhombique ($a_1=16.5 \text{ \AA}$, $b_1=5.5 \text{ \AA}$, $c_1=11.5 \text{ \AA}$), un peu distordu avec des excroissances non décalées (ou presque, voir après). Le doublement du

paramètre b est dû à l'existence de quatre atomes de Zn indépendants organisés dans chaque tunnel, comme montre la Figure II.25.a. Deux types de dimers de Zn^{2+} apparaissent : i) le premier est formé par deux paires des tétraèdres $Zn_1Zn_2O_7$ qui partagent un coté ($dZn_1-Zn_2=3.45(1) \text{ \AA}$, $1.88 \text{ \AA} < Zn-O < 2.75 \text{ \AA}$) ; ii) le deuxième comprend à la paire $Zn_3Zn_4O_9$ dans laquelle la bipyramide triangulaire Zn_3O_5 partage un coté avec la pyramide carré Zn_4O_5 ($dZn_3-Zn_4 = 3.39(2) \text{ \AA}$, $1.91 \text{ \AA} < Zn-O < 2.75 \text{ \AA}$). Le doublement du paramètre a, par rapport à la structure idéale prévue est expliqué par une variation dans la rotation d'une moitié des groupements PO_4 comparativement à l'autre moitié.

Pour $M=Mg$, la structure est isomorphe au modèle hypothétique 1. Un atome indépendant de Mg est localisé dans le tunnel, entouré avec deux groupements PO_4 indépendants. Dans cette structure, les cations Mg^{+2} sont arrangés en forme de zig-zag et ils poussent suivant l'axe b, comme montré dans la Figure II.25.b. Sa coordination est octaédrique avec des distances Mg-O compris entre 2.03 et 2.19 \AA .

La grande différence entre l'occupation des tunnels dans les deux phases, est due à la tendance du Zn à adopter soit une coordination IV et V, au contraire du Mg, qui préfère la configuration VI. Cette observation est en désaccord avec ce qui a été observé dans $BiZn_2PO_6$ ⁶⁷ et $BiMg_2PO_6$ ³¹, ou Zn et Mg adopte une coordination V.

Des Fiches d'identité de ces deux composés sont présentées dans les tableaux suivants.

Tableau II. 13. Fiche identité du composé $\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$

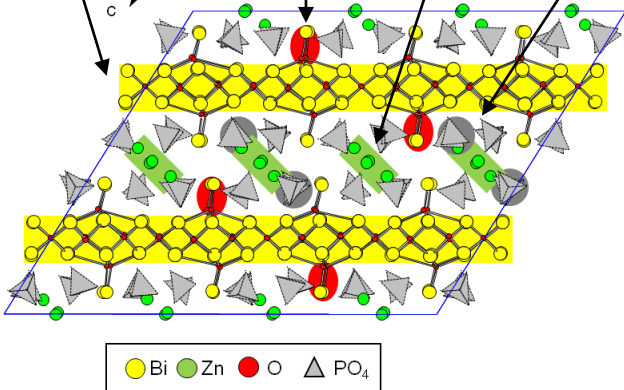
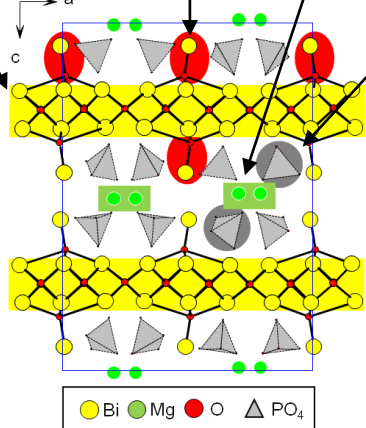
<i>Formule affinée</i>	$[\text{Bi}_4\text{O}_4]$ $[\text{Zn}]$ $[\text{PO}_4]_2$ rubans ($n=\infty$) excroissances tunnel phosphates
<p style="text-align: center;"><i>Structure affinée</i></p>	
<i>Obtention Cristal</i>	oui
<i>Obtention Poudre</i>	oui
<i>Description rapide</i>	<p>Chaines infinies $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, séparées par une couche de doubles groupements phosphate. Tunnels : Occupés totalement pas des atomes de Zn. Excroissances peu décalées de part et d'autre de la couche centrale</p>
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 33.5044(3) \text{ \AA}$ $b = 10.8211(9) \text{ \AA}$ $c = 27.6486(2) \text{ \AA}$ $\beta = 121.892(4)^\circ$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Monoclinique / $C_{2/c}$ ($n^\circ 15$)
R_1/R_w (%)	4.38/4.42

Tableau II. 14. Fiche identité du composé $\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$

<i>Formule affinée</i>	$[\text{Bi}_4\text{O}_4]$ $[\text{Mg}]$ $[\text{PO}_4]_2$ rubans ($n=\infty$) excroissances tunnel phosphates
<i>Structure affinée</i>	
<i>Obtention Cristal</i>	oui
<i>Obtention Poudre</i>	oui
<i>Description rapide</i>	Chaines infinies $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, séparées par une couche double des groupements phosphate. Tunnels : Occupés totalement pas des atomes de Mg. Excroissance pas décalée.
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a= 16.6718(4) \text{ \AA}$ $b= 5.2995(2) \text{ \AA}$ $c= 23.2735(6) \text{ \AA}$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Orthorhombique / $Pbca$ ($n^\circ 61$)
<i>R_1/R_w (%)</i>	3.19/2.99

II.7.d. Miscibilité Zn/Mg

Une solution solide $(Bi_4O_4)Zn_{1-x}Mg_x(PO_4)_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) a été synthétisée. Le diffractogramme RX montre deux domaines définis (voir Figure II.26).

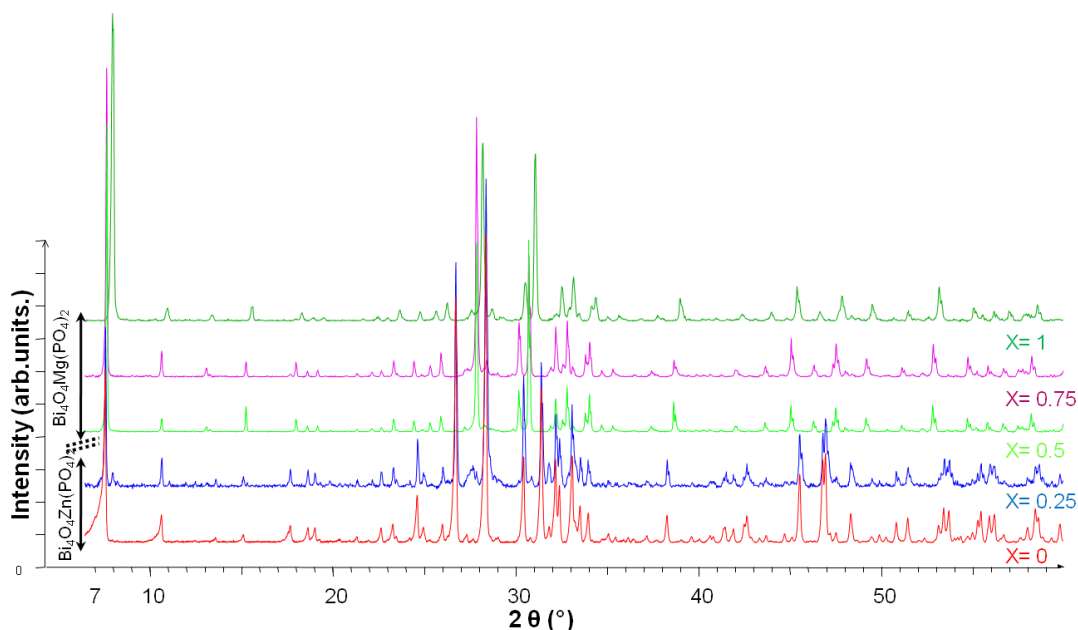


Figure II. 26. Diffractogrammes RX de la solution solide $(Bi_4O_4)Zn_{1-x}Mg_x(PO_4)_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), montrant les deux domaines ($x=0-0.25$) qui correspond au composé $(Bi_4O_4)Zn(PO_4)_2$ et le second ($x=0.5-1$) qui correspond au composé $(Bi_4O_4)Mg(PO_4)_2$.

Un premier domaine ($x=0-0.25$) correspond au composé $(Bi_4O_4)Zn(PO_4)_2$ et le second ($x=0.5-1$) correspond au composé $(Bi_4O_4)Mg(PO_4)_2$. Un Tableau avec les paramètres de maille affinés est présenté ci-dessous.

Tableau II. 15. Paramètres de maille affinés de la solution solide $(Bi_4O_4)Zn_{1-x}Mg_x(PO_4)_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Groupe d'espace
$Bi_4ZnP_2O_{12}$	33.501(9)	10.808(2)	27.637(5)	121.88(2)	C_{2c}
$Bi_4Zn_{0.75}Mg_{0.25}P_2O_{12}$	33.499(9)	10.816(2)	27.650(5)	121.85(2)	C_{2c}
$Bi_4Zn_{0.5}Mg_{0.5}P_2O_{12}$	16.671(2)	5.303(2)	23.269(3)		P_{bca}
$Bi_4Zn_{0.25}Mg_{0.75}P_2O_{12}$	16.662(2)	5.297(2)	23.261(3)		P_{bca}
$Bi_4MgP_2O_{12}$	16.489(2)	5.255(2)	23.063(3)		P_{bca}

Les paramètres de mailles affinés diminuent graduellement en augmentant x , en accord avec le rayon ionique du Mg^{2+} qui est plus petit. D'autres essais de solutions solides $(Bi_4O_4)M_{1-x}Cu_x(PO_4)_2$ ($M=Mg$ et Zn) ont été préparés, mais les résultats donnent des composés avec plusieurs phases. On peut dire, que dans nos conditions de synthèses le remplacement du M^{2+} ($M=Mg$ et Zn) avec du Cu^{2+} reste difficile, probablement du à de fortes contraintes nécessaires pour avoir la coordination carré, typique du Cu .

II.7.e. Microscopie électronique à transmission : analyse des défauts structuraux

Les images de l'échantillon polycristallin au Mg montrent une périodicité régulière. Dans le cas du Zn , le cliché d'axe de zone $[010]$ de quelques cristaux montre des taches de diffraction dédoublées (Figure II.27.a) avec une séparation qui augmente à des angles de diffraction plus élevés. Ceci suggère la présence de mâcles pseudo-merihedriques. L'image correspondante indique deux domaines désorientés d'environ 10° . Une analyse de la paroi d'antiphase est faite en utilisant la maille pseudo-orthorhombique définie pour le model 1 (Figure II.27.c, montré en rouge dans Figure II.27.b). L'opération de mâtage correspond à un pseudo-miroir perpendiculaire à l'axe et appliqué aux domaines monocliniques (Figure II.27.c). Au niveau de la paroi de mât, la juxtaposition de deux domaines reliés par le miroir mène à une petite déviation de l'axe de ruban (Figure II.27.d). Elle accentue la grande adaptabilité de la structure 2D et la grande probabilité d'avoir plusieurs mâcles et intercroissances. Toutefois, on peut noter que pendant la détermination de la structure cristalline du monocristal $Bi_4ZnP_2O_{12}$, aucun domaine de mât n'a été observé.

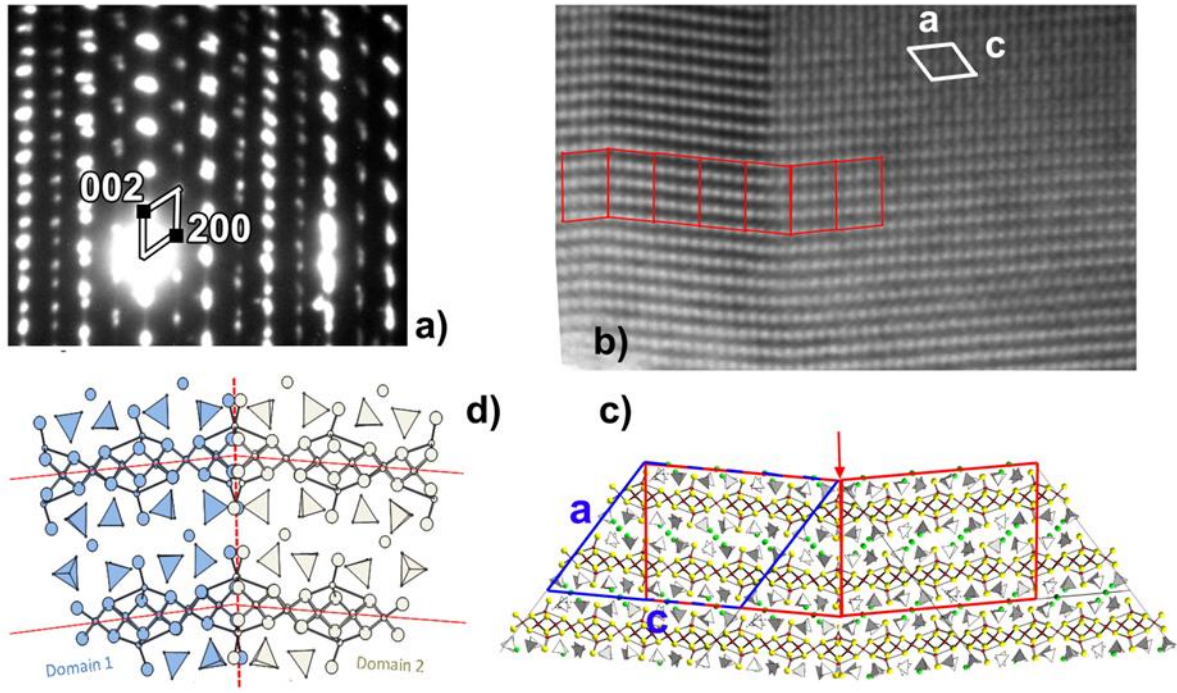


Figure II. 27. a) Cliché d'axe de zone [010] de $\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$ montrant un dédoublement des taches, b) l'image correspondant montre deux domaines désorientés de 10° : c) résultant d'une macle d) la juxtaposition de deux domaines conduit au niveau de la paroi a une parfaite cohérence structurale sauf au niveau de l'excroissance qui est légèrement retournée.

II.7.f. Comportement haute température : transitions structurales

Des analyses de DRX haute température jusqu'au 850°C ont été effectuées pour vérifier la stabilité de nos composés et de possibles transitions de phases plus symétriques. Les résultats sont montrés dans la Figure II.28.

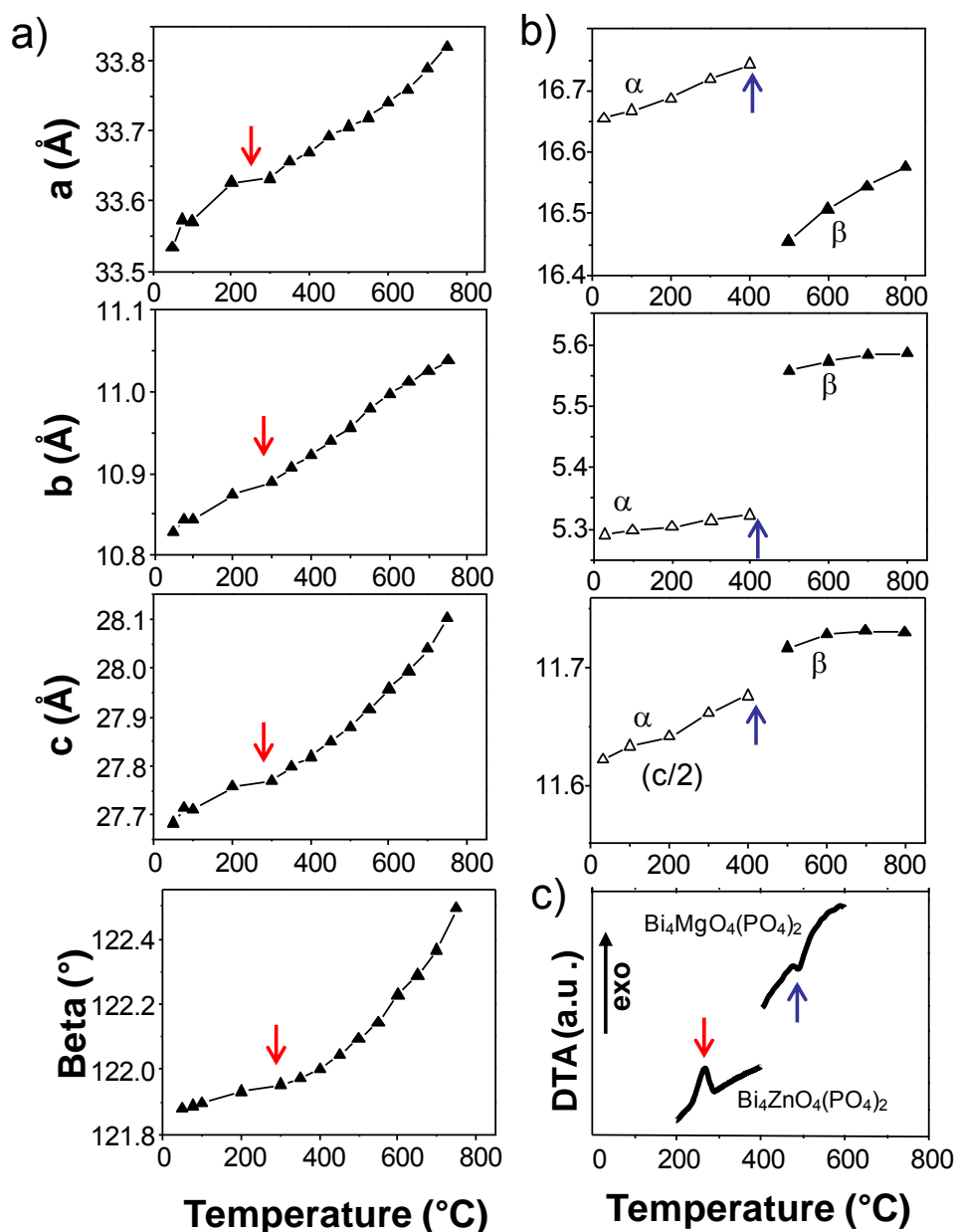


Figure II. 28. Évolution des paramètres de maille par rapport à la température et visualisation de la transition de phase pour: a) $\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$, b) $\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$, c) DTA pour les deux composés

II.7.f.1. Pour le composé au Zn

Le diffractogramme DRX haute température montre l'existence d'une seule phase jusqu'à 850°C (Figure II.29). L'évolution des paramètres de maille montre une dilatation progressive avec la température, mais, on observe une petite anomalie près de 270°C, qui correspond à un pic exothermique observé dans l'analyse DTA réalisée (voir Figure II.28.c).

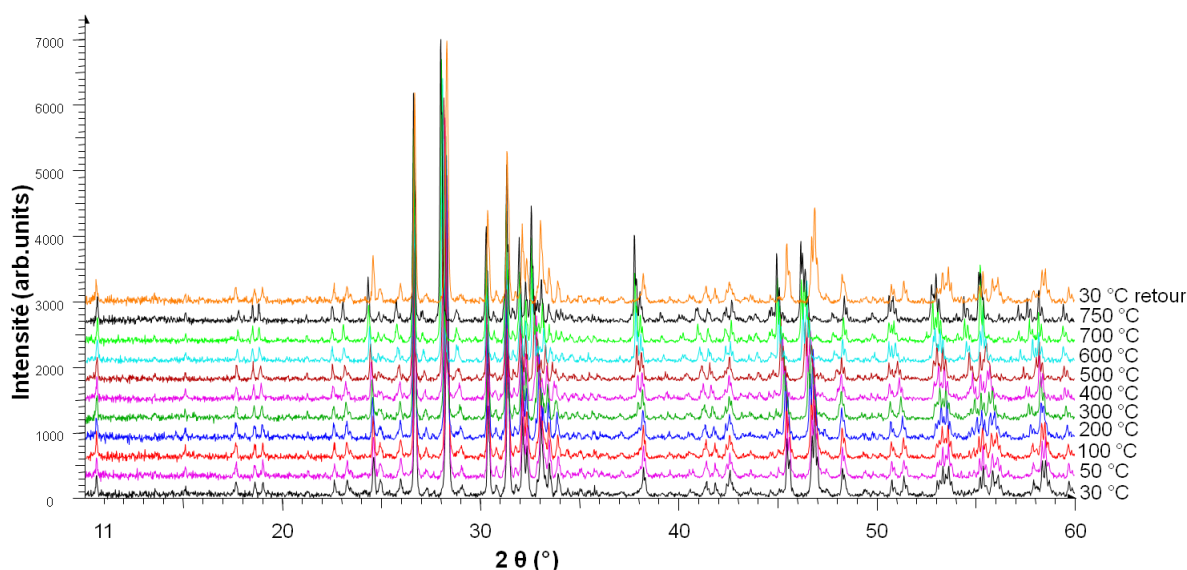


Figure II. 29. Diffractogrammes DRX haute température du composé $\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$

Les pics de surstructure observés en DRX ($2a_{\text{ideal}}$, $2c_{\text{ideal}}$ adaptés à la maille monoclinique) persistent à travers la transition ce qui indique que cette remise en ordre est d'amplitude mineure. Les lignes de diffraction correspondant au paramètre $2b_{\text{ideal}}$ sont trop faibles pour être distinguées sur les diffractogrammes DRX sur poudre. En raison de la présence d'un certain nombre de faibles intensités satellites dues à la surstructure de part et d'autre de la transition, la structure de $\text{Bi}_4\text{ZnP}_2\text{O}_{12}$ à haute température n'a pas été étudiée. La dépendance thermique des paramètres de maille est montrée dans la Figure II.28.a et mène aux coefficients moyens de dilatation thermique ($1/L_0(\Delta l/\Delta T)$), suivant les trois axes cristallographiques : $\alpha_a=12 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_b=27 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_c= 21 \cdot 10^{-6}$ (K^{-1}). Il faut noter que α_b a une grande valeur car c'est dans cet axe précisément que le tunnel existe. Cette valeur nous fait penser à une petite distorsion dans la coordination du Zn due à la réorganisation dans le tunnel (rotation des groupements phosphate).

II.7.f.2. Pour le composé au Mg : Phase β

Les diffractogrammes haute température de $\text{Bi}_4\text{MgP}_2\text{O}_{12}$ montrent une transition endothermique entre 450 et 500°C. Deux phases sont observées : une phase à basse température (phase α) et une autre à haute température (phase β). (Figure II.28.b et c). Cette transition est accompagnée d'une disparition d'intensités de superstructure (a , b , $2c_{\text{ideal}}$). Ceci

est confirmé par la diffraction électronique (DE). En effet vers 500°C, les intensités $h0l$, $h=2n+1$ dans la maille orthorhombique idéale prédite $a\sim 16$, $b\sim 5$, $c\sim 11$ Å disparaissent du cliché [010] (Figure II.30.a et b).

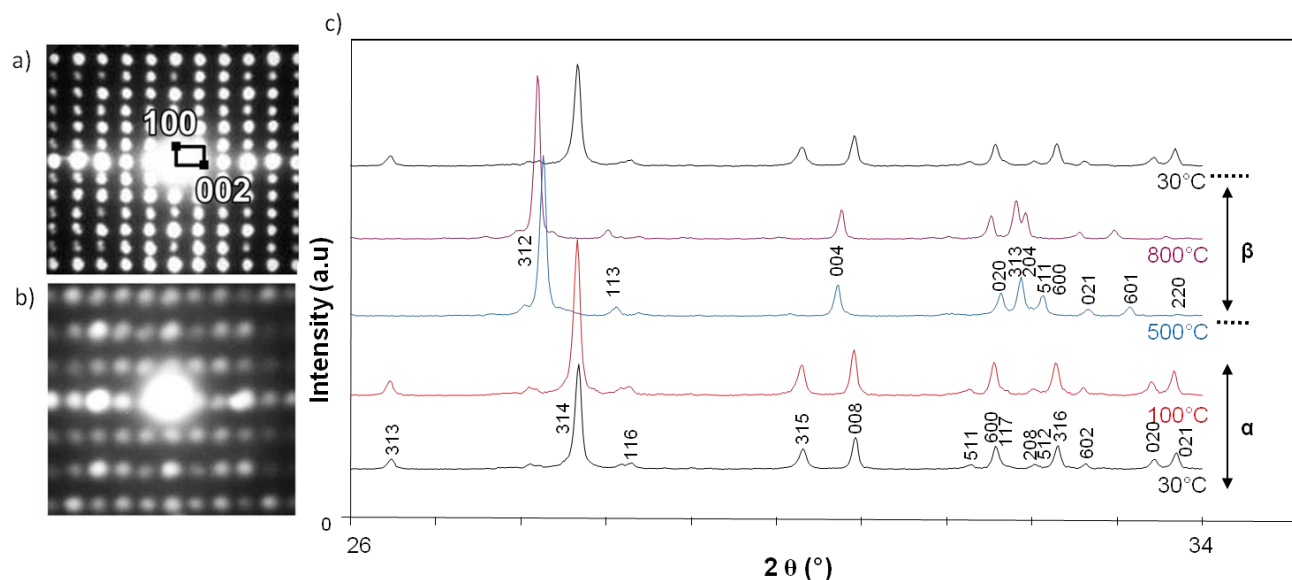


Figure II. 30. Cliché d'axe de zone [010] à a) température ambiante et b) 500°C, et c) diffractogrammes RX pris à différentes températures. La transition de phase $\alpha\rightarrow\beta$ observée, à 500°C est vérifiée en DE par l'extinction des intensités h impaires suivant (100).

La transition α - β comprend une grande remise en ordre des groupes phosphate afin d'adopter la maille fondamentale.

Un modèle préliminaire de la phase β a été affiné à partir de diffractogrammes RX à haute température à 500°C par la méthode de Rietveld. La résolution expérimentale et le domaine de collection $2\theta_{\max}=80^\circ$ sont tels que plusieurs contraintes ont été employées pour les paramètres thermiques. En plus, les distances P-O ont été fixées à 1.55(1) Å. Le meilleur affinement a été obtenu dans le groupe d'espace $Cm2a$ ($R_p=7.70\%$, $R_{wp}=10.1\%$, $R_{\text{exp}}=5.32$, $R_{\text{Bragg}}=10.3\%$, $R_F=10.4\%$), avec comme paramètres de maille $a=11.7333(10)$ Å, $b=16.476(1)$ Å, et $c=5.5645(10)$ Å. La symétrie correspond au composé $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{TO}_3)$ ($T=\text{Te, Se}$), avec un arrangement similaire formé de plans $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et de motifs O-Bi.

On constate, en total accord avec l'étude RMN HT MAS ^{31}P , qu'il n'existe qu'un groupement phosphate indépendant dans la phase β du composé $(\text{Bi}_4\text{O}_4)\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$. Un tableau de distances est présenté dans l'Annexe V.2. La Figure II.31.a montre la structure affinée de la phase β (avec l'arrangement des atomes de magnésium dans le tunnel suivante l'axe a) et la Figure II.31.b les diffractogrammes de RX calculé et expérimental à 500°C. Un fort

arrangement des groupements PO_4 est observé entre la phase α et la phase β . Dans le Bi_2TeO_5 , l'espace dans les tunnels est rempli avec des paires libres de TeO_3 (Figure II.31.c).

On observe, dans ces deux composés, l'alternance prévue de deux groupements PO_4 (T_d) et une excroissance (Ex) à la suite des séquences (... T_d - T_d - Ex ...), comme généralement observé pour d'autres composés de la série avec des rubans plus courts ($n > 3$)⁴⁴. Cependant, l'introduction de plus petits cations Li^+ dans les tunnels peut modifier cet ordre. Par exemple on observe dans $\text{Bi}_{7.37}\text{Li}_1\text{P}_3\text{O}_{19}$ un arrangement ...- T_d - T_d - Ex - T_d - Ex -... le long des plans $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (Figure II.31.d). Cette observation ouvre la porte vers de nouveaux arrangements dans l'inter espace.

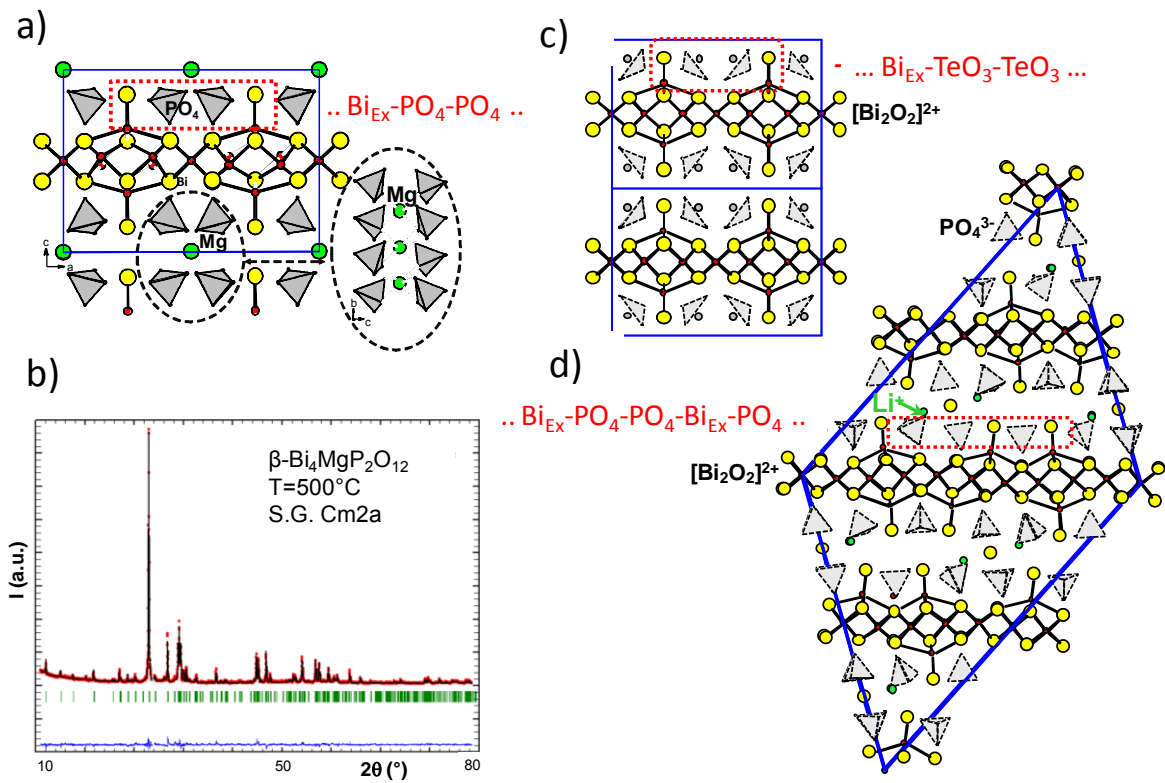


Figure II. 31. Structure cristalline de a) $\beta\text{-Bi}_4\text{MgP}_2\text{O}_{12}$ obtenue de b) l'affinement DRX à 500°C , c) Structure du Bi_2TeO_5 (d) Structure du $\text{Bi}_{7.37}\text{Li}_1\text{P}_3\text{O}_{19}$. La séquence Ex/anion prouve la variété de types structuraux possibles.

II.7.g. Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P : pour le composé au Mg.

Une analyse de Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P a été réalisée. Les mesures ^{31}P -in situ HT MAS-RMN ont été effectuées à température ambiante et jusqu'à 630°C à 243 MHz dans un spectromètre Bruker de 14.1 T avec un rotor Bruker HT-MAS et équipé avec une système de chauffage à laser et enregistrées à la fréquence nominale de 5KHz. Les spectres ont été mesurés en utilisant un schéma d'acquisition avec un pulse de $\pi/2$ ($5.5 \mu\text{s}$). La température à l'intérieur du rotor a été calibrée en suivant l'évolution de température du ^{79}Br dans un composé de KBr. Une solution de H_3PO_4 85% est utilisée comme référence pour l'étude RMN du ^{31}P .

Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure II.32.

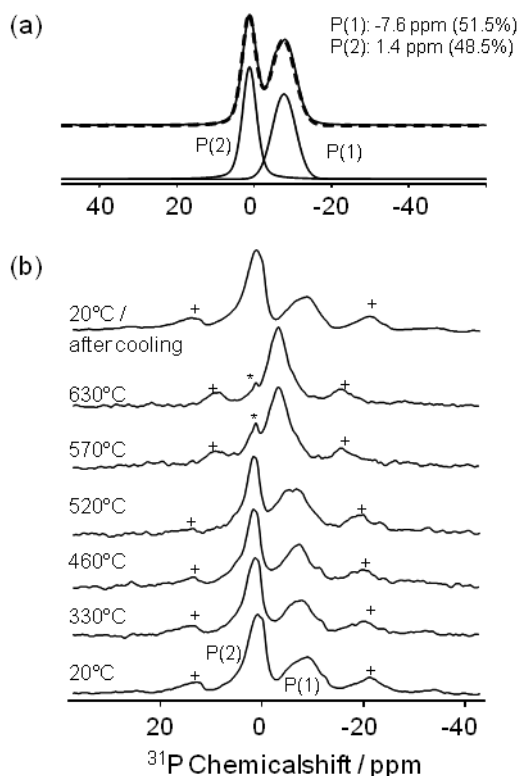


Figure II. 32. (a) Analyse ^{31}P MAS-RMN effectuée à 9,4 T accompagnée de la simulation obtenue avec un système de deux sites (ligne pointillée) et les paramètres RMN déduits de la simulation. (b) Analyse in situ ^{31}P HT-RMN effectuée à 14,1 T entre 20 et 630°C . Les bandes latérales et l'impureté sont notés avec + et *, respectivement.

La Figure II.32.a, réalisée à température ambiante, montre la présence de deux sites phosphore différents, l'un centré à 1.4 ppm et l'autre à -7.6 ppm en proportions similaires ($\sim 50\%$), en total accord avec les données cristallographiques. Le signal à plus haut déplacement chimique (-7.6 ppm) montre une largeur de pic plus importante (7.1 contre 4.4

ppm), effet qui suggère un environnement chimique mieux distribué. Donc, le pic plus large a été assigné pour P(1) du à son environnement cationique plus inhomogène par rapport à P(2). Dans la Figure II.32.b la présence de pics supplémentaires (notés avec ⁺) est expliquée par le grand champ magnétique (14.1 T) et la basse fréquence de rotation (5 KHz) utilisés pour les mesures. On n'observe pas d'évolution significative entre les deux phosphores au dessous de 520°C. Après 570°C, les deux pics se transforment en un seul pic centré autour du -4 ppm, phénomène qui révèle un changement de symétrie de la phase $\alpha \rightarrow \beta$. On voit clairement la présence d'une seule position indépendante du phosphate dans la phase β haute température. Il faut noter, la présence d'un petit pic a 0 ppm, du a une impureté non observée dans les diffractogrammes RX (noté comme *). Une réversibilité totale de la phase β à la phase α est montrée dans le dernier spectre obtenu à température ambiante, après refroidissement.

Ce chapitre a donc illustré l'approche prédictive élaborée dans le premier chapitre. Le chapitre suivant sera consacré aux composés obtenus par hasard et présentant des structures inédites.

Chapitre III

III. Nouveaux arrangements de tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$ dans des structures cristallographiques inédites.

III.1. Introduction

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que de nombreux composés du bismuth (et d'autres métaux) se décrivent de manière fédératrice par l'arrangement d'anti-tétraèdres dans des arrangements de dimensionnalité variée (0D, 1D, 2D, 3D). La Figure III.1 précise quelques exemples de ces associations dans des polycations de dimensionnalité nulle.

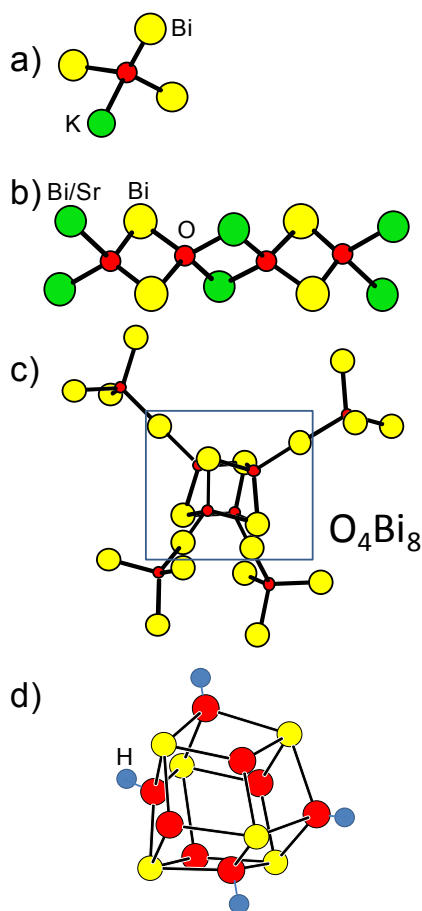


Figure III. 1. Entités d'anti tétraèdres de bismuth de dimensionnalité 0D. a) tétraèdres $[O(\text{Bi}_3\text{K})]$ isolés dans le composé $\text{K}[\text{KBi}_3\text{O}](\text{PO}_4)_3$ b) tétramère avec sites mixtes K/Bi de formule $[\text{Sr}_2\text{Bi}_3\text{O}_2]$ dans la phase $[\text{Sr}_2\text{Bi}_3\text{O}_2](\text{VO}_4)_3$ c) groupements $[O_4\text{Bi}_8]$ se développant dans les interstices du réseau (Ru_3O_9) du composé $(\text{Bi}_3\text{O}_2)(\text{Ru}_3\text{O}_9)$. Dans cette phase, les entités $[O_4\text{Bi}_8]$ sont en fait connectées par des sommets et forment un réseau quasi 3D, mais avec des clusters 0D marqués ce qui nous conduit à les assimiler comme des quasi 0D. d) Clusters partiellement protonés $[(\text{O},\text{OH})_8\text{Bi}_8]$ que l'on retrouve dans de nombreux nitrates de bismuth. Dans ce cas les clusters polycationiques sont isolés par les anions tels que les nitrates.

Dans les arrangements 1D, les entités les plus communes correspondent à des chaînes de tétraèdres OM_4 qui partagent des sommets et s'associent en rubans via des arrêtes communes (très similaires à ceux rencontrés dans le chapitre précédent). Cette configuration est très couramment rencontrée pour de nombreux cations tels que Pb^{2+} , mais est quasi absente des composés au bismuth à l'exception des motifs à chaînes-doubles $[O_2Bi_4]$ rencontrés dans le composé $(Bi_4O_2)Ta_2O_9$. Dans cette phase, ces chaînes sont isolées par d'autres chaînes d'octaèdres TaO_6 . Dans le plan perpendiculaire, la connectivité entre les chaînes est assurée par des atomes d'oxygène fortement impliqués dans des liaisons courtes TaO_6 , que l'on ne considère donc pas comme des atomes d'oxygène anti-tétraédriques, d'où conservation du caractère 1D, Figure III.2.a. D'autres exemples sont représentés dans la Figure III.2.b, c, d. Les composés de la famille d'oxyphosphates de bismuth auxquels nous nous sommes intéressés jusqu'à présent ont des arrangements 1D (= rubans polycationiques) de largeur variable suivant une dimension finie du polycation, et nous avons également établi l'existence de plans 2D dans les phases $(Bi_4MP_2O_{12})$ (voir section II.7) qui correspondent à l'extension infinie de ces entités.

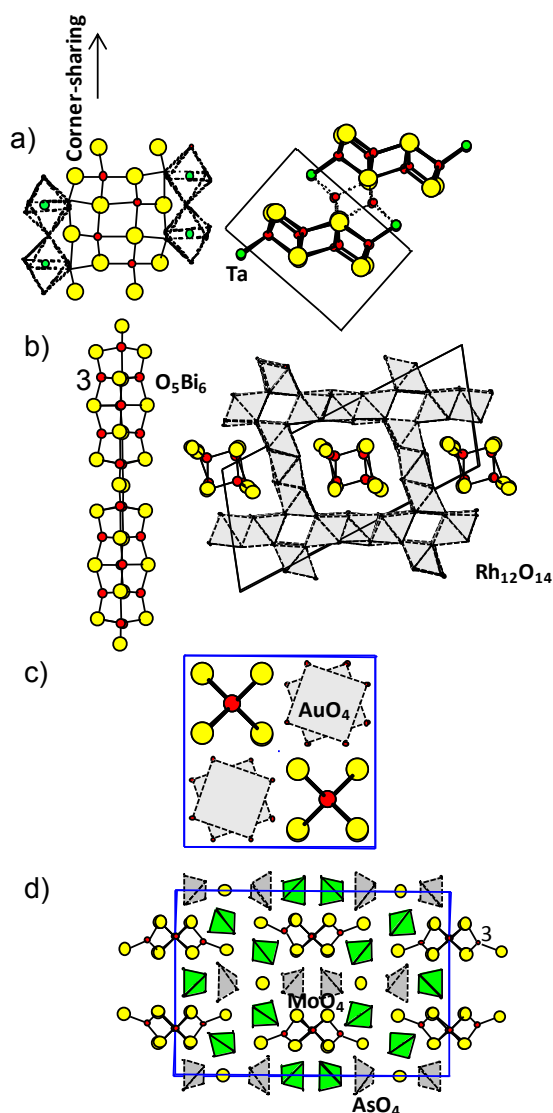


Figure III. 2. Topologies 1D d'anti-tétraèdres : a) double (corner-sharing) chaînes dans $(Bi_4O_2)Ta_2O_9$ et leur disposition relative dans le plan perpendiculaire. b) chaînes segmentées (O_5Bi_6) dans le réseau $(Rh_{12}O_{14})$. c) Projection des chaînes simples (edge-sharing) de formule (OBi_2) dans $(OBi_2)(AuO_4)$ d) idem dans $(O_2Bi_4)(BiO)_2Bi(MoO_4)_2(AsO_4)_3$. Ici les chaînes simples sont décorées par des triangles OBi_3 périphériques.

Cependant, pour anticiper les résultats inédits présentés dans ce chapitre, nous devons mentionner l'existence d'entité 1D différentes des rubans, s'apparentant plutôt à des colonnes infinies de section variable. Quelques exemples pertinents sont donnés dans la Figure III.3. Dans ce type de configuration, il n'est pas rare que des atomes d'oxygène placés au centre de triangles $O(\text{Bi},\text{M})_3$ bordent le polycation. Ces cations sont montrés par un 3 sur cette figure. De façon à comparer directement les résultats à venir et ceux de la littérature, la Figure III.3.b montre la structure inédite idéalisée du composé $(\text{O}_{16}\text{Bi}_{14}\text{Cd}_4)(\text{PO}_4)_8\text{Bi}_{1.2}\text{Cd}_{1.2}$ qui sera décrit dans la suite de ce chapitre.

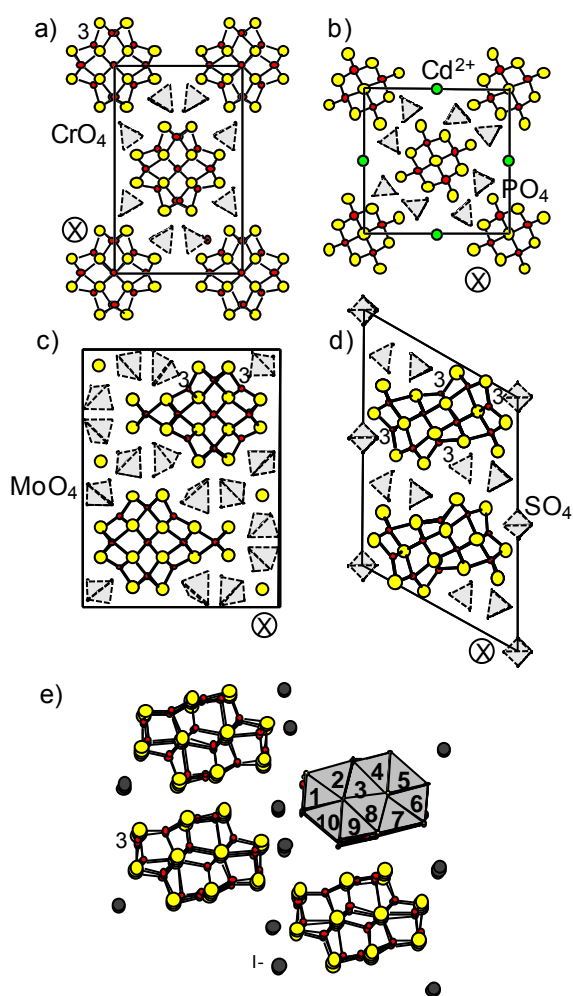


Figure III. 3. Colonnes 1D-unités de tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$: Les atomes d'oxygène triangulaires sont mentionnés par le chiffre 3. a) section 3×2 tétraèdres dans $[\text{Bi}_6\text{O}_5]\text{O}_2(\text{CrO}_4)_2$. b) vue idéalisée du composé modulé $(\text{O}_{16}\text{Bi}_{14}\text{Cd}_4)(\text{PO}_4)_8\text{Bi}_{1.2}\text{Cd}_{1.2}$ de section 2×2 tétraèdres. c) Sections 4×3 dans $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. d) sections 2×4 en créneaux dans $(\text{Bi}_6\text{O}_7)_2\text{O}_4(\text{SO}_4)_5$. e) section compacte de 10 unités OBi_4 (connexions arrêtes et sommets) dans $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$. (le symbole \otimes montre le caractère infini de la colonne suivant l'axe de projection).

Ainsi, nous avons également, lors de l'exploration de diagrammes de phases et de la cristallisation ultérieure de certaines compositions, rencontré des structures inédites, non-prédites. Cela souligne les limites de la prédiction raisonnée des phases précédentes, en considérant la stabilité thermodynamique d'édifices variés. Ces nouvelles structures ouvrent

la voie vers la prédiction possible d'autres phases contenant des polycations d'anti-tétraèdres différents de ceux en rubans présentés dans le Chapitre II de cette thèse, et vers le « design » potentiel d'architectures inédites.

III.2. Colonnes 1D à section carrée dans [Bi₁₀(Bi_{0.52}Cd_{0.48})₈O₁₆](PO₄)₈(Bi_{0.6}Cd_{0.8})₂: Mise en évidence d'un ordre cationique partiel.

III.2.a. Structure moyenne

Les monocristaux de cette nouvelle phase ont été isolés dans la poudre fondue de la préparation de formule Bi₄MP₂O₁₂ qui correspond aux essais de préparation des composés à rubans infinis (M=Mg, Zn) précédents mais avec M=Cd. Le cristal sélectionné est de forme parallélépipédique transparent. Après collecte, nous avons affiné sans aucun problème une structure moyenne partiellement désordonnée qui conduit à la formule [Bi₁₀(Bi_{0.52}Cd_{0.48})₈O₁₆](PO₄)₈(Bi_{0.6}Cd_{0.8})₂ dans le groupe d'espace I4/m (a=13.7588(7), c=28.4385(17), R_F(obs) = 3.79%, wR_F(obs)= 4.49% , R_F(all) = 7.37%, wR_F(all)= 4.79% , avec le seuil « obs » pour I>3σ(I)). La structure peut être décrite par des colonnes infinies de sections carrées de 2x2 tétraèdres entourées de 8 groupements phosphates et 2 tunnels créés entre 4 PO₄. Les coordonnées atomiques, paramètres de déplacement thermique isotrope et anisotrope et les distances sélectionnées à température ambiante sont données dans les Tableaux V.2.22, V.2.23 et V.2.24 dans l'Annexe V.2. Dans la formule précédente, (Bi_{0.52}Cd_{0.48}) traduit les sites mixtes sur les coins des colonnes, tandis que (Bi_{0.6}Cd_{0.8}) traduit l'occupation des tunnels créés entre les PO₄ comme vu sur la Figure III.4.a. La structure est encore une fois désordonnée, ce qui se traduit également par des paramètres d'agitation thermique élevés de nombreux atomes (par exemple les sommets oxygénés des PO₄).

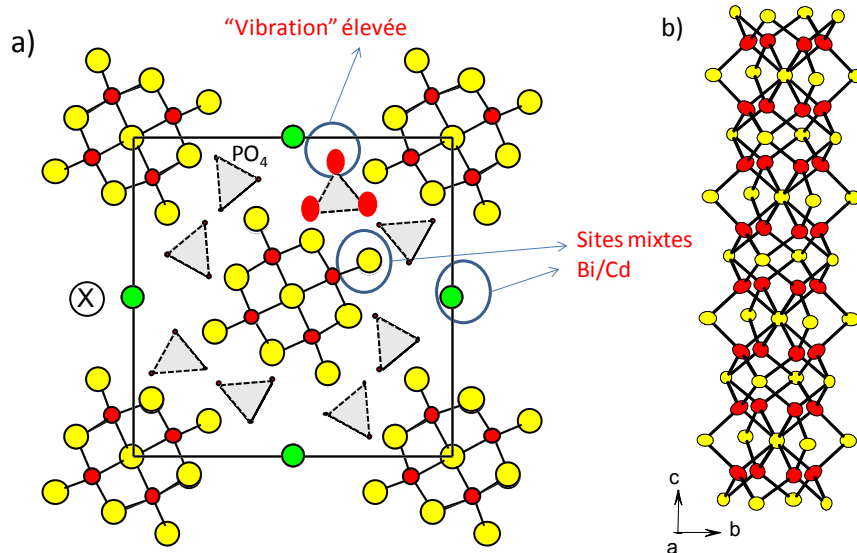


Figure III. 4. a) Projection suivant c de la structure de $[\text{Bi}_{10}(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_8\text{O}_{16}](\text{PO}_4)_8(\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})_2$ avec mention des spécificités cristallographiques. b) Les colonnes carrées suivant l'axe c.

Dans les tunnels l'affinement de sites mixtes est très approximatif, deux sites (un site Bi, un site Cd) partiellement remplis se distinguent mais sont associés à des agitations thermiques suivant l'axe c très importantes, Figure III.5.a. En fait, l'examen par diffraction électronique Figure III.5.b et l'observation des strates de précession Figure III.5.c montrent que nous avons à faire à une structure modulée caractérisée par un certain nombre de réflexions de surstructure. Le vecteur de modulation qui se déduit d'un spot fondamental vers un spot satellite le plus proche conduit à $q \sim 0.4c^*$. L'ensemble des réflexions peuvent donc s'indexer dans un repère à 4 indices (formalisme 4D) en utilisant ce vecteur. Par exemple un spot $hklm$ traduit dans l'espace réciproque le point $hkl + mq$. Dans la structure concernée, l'existence de réflexions de surstructure limitées à des indices m petits ($m=1$ et 2) uniquement nous indique que nous aurons affaire à des phénomènes de surstructure peu marqués (par exemple, ordre partiel, déplacement atomique du même atome d'une maille à l'autre peu prononcé etc ...).

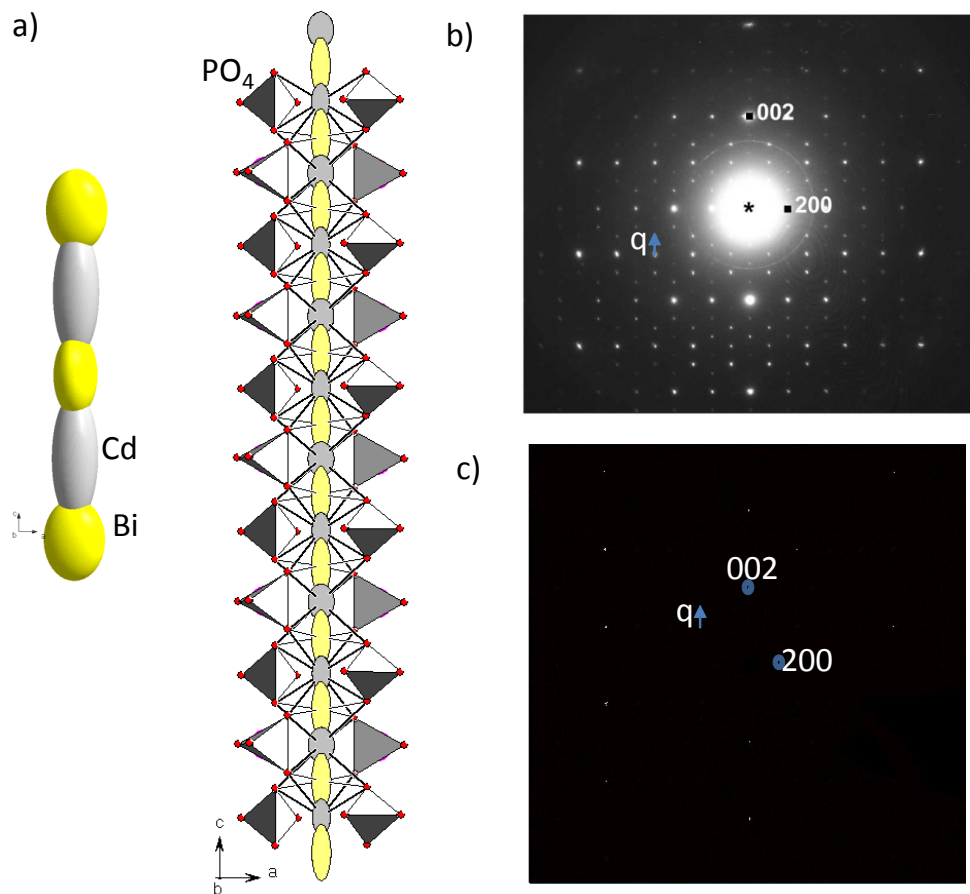


Figure III. 5. a) Arrangement et désordre suivant c des sites attribués au Cd et Bi constituant les tunnels. b) Images par ED et c) précession (DRX sur monocristal) de la strate ($h0l$) avec mise en évidence de spots de surstructure ($q = 0.4 c^*$).

III.2.b. Mise en ordre cationique

La structure sur monocristal a donc été traitée suivant le formalisme de super-espace en considérant un modèle modulé incommensurable, c'est-à-dire différent d'une surstructure rationnelle de la maille de base. Nous n'entrerons pas dans le détail de ce formalisme ici et seuls les résultats importants seront explicités afin de comprendre les phénomènes structuraux mis en jeu. Tout d'abord, les intensités ont été réintégrées suivant des indexations à 4 indices, ce qui conduit à l'affinement du vecteur de modulation : $q = 0.000(2)a^* + 0.000(2)b^* + 0.400(1)c^*$. On peut donc envisager une modulation a périodique commensurable ($q = 2/5 c^*$) ou incommensurable ($q \sim 2/5 c^*$). Il n'empêche que même si la structure réelle est commensurable rigoureusement, elle implique une multiplication par 5 suivant l'axe c , et

donc un affinement structural « hasardeux » dans une grande maille avec de nombreuses corrélations entre différents paramètres affinés. Cet aspect sera détaillé plus tard.

III.2.c. Approche modulée

En tenant compte du groupe spatial moyen ($I4/m$), l'examen des réflexions d'indice ($hklm$) indique $hklm : h+k+l=2n$, $00lm:m=2n$, $00lm : m=2n$ et conduit au seul super-groupe possible $I4/m(00-p)s_0$ d'après les tables disponibles. Ce groupe est caractérisé par la translation de réseau $(0000 ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ et les coordonnées équivalentes :

$x,y,z,x_4; -x,-y,z,x_4; -y,x,z, \frac{1}{2} +x_4; y,-x,z, \frac{1}{2} +x_4;$
 $-x,-y,-z,-x_4; x,y,-z,-x_4; y,-x,-z, \frac{1}{2} -x_4; -y,x,-z, \frac{1}{2} -x_4;$
 ou x_4 est la coordonnée suivant la 4^{ème} dimension.

Nous avons donc travaillé dans ce groupe en associant aux différents atomes de la structure moyenne des fonctions de modulation de déplacement, d'occupation et éventuellement d'agitation thermique afin de minimiser les écarts entre $F_{calculés}$ et $F_{observés}$.

III.2.d. Traitement des tunnels

La carte de Fourier différence selon (x,z) correspondant à la section du tunnel montre un continuum de densité électronique suivant l'axe c , à l'image de la structure moyenne montrée dans la Figure III.6.a. En fait, en observant la section correspondante à différentes valeurs selon la quatrième coordonnée x_4 , on observe une séparation en ilots à des z précis qui varie avec x_4 , ce qui signifie que le long du tunnel, nous avons une ségrégation de coordonnées atomiques dans la 4^{ème} dimension (voir Figure III.6.b). La coordonnée x_4 permettant de passer d'une maille à la suivante, différentes coordonnées atomiques dans les tunnels sont occupés dans l'ensemble du cristal.

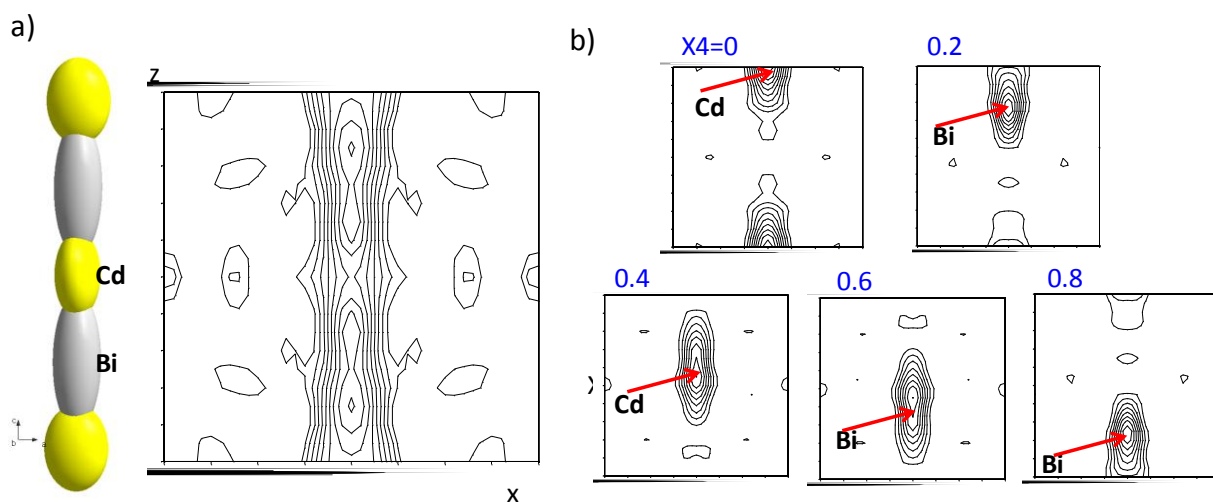


Figure III. 6. a) Carte de Fourier différence suivant (x,z) du tunnel (les contributions de $x_4 = 0$ à 1 sont sommées). b) séparation des 2 sites Bi/Cd suivant à des sections différentes suivant x_4 .

L'affinement n'est pas trivial et de nombreux modèles ont été testés mais ne seront pas décrits. Finalement, l'examen de la carte de Fourier de la section pertinente dans le plan (x_4, z) met en évidence clairement les segments qui correspondent à telle ou telle contribution (Bi ou Cd) suivant x_4 . Pour traduire une telle distribution atomique, nous avons utilisé des fonctions « dents de scies » qui associent à une occupation formelle (présente ou absente) un déplacement atomique léger Δz variant avec x_4 . Ces occupations sont traduites en rouge et jaune sur la Figure III.7.a. Le résultat de l'affinement à ce niveau conduit à un ordre complet dans les tunnels comme montré dans la Figure III.7.b, qui montre la mise en ordre Bi/Cd suivant c dans une super-maille de 5 mailles consécutives. La séquence est $-(\text{Bi-Cd-Bi-Cd-Cd-Bi-Cd})_n-$ avec des distances de l'ordre de 4\AA entre chaque cation.

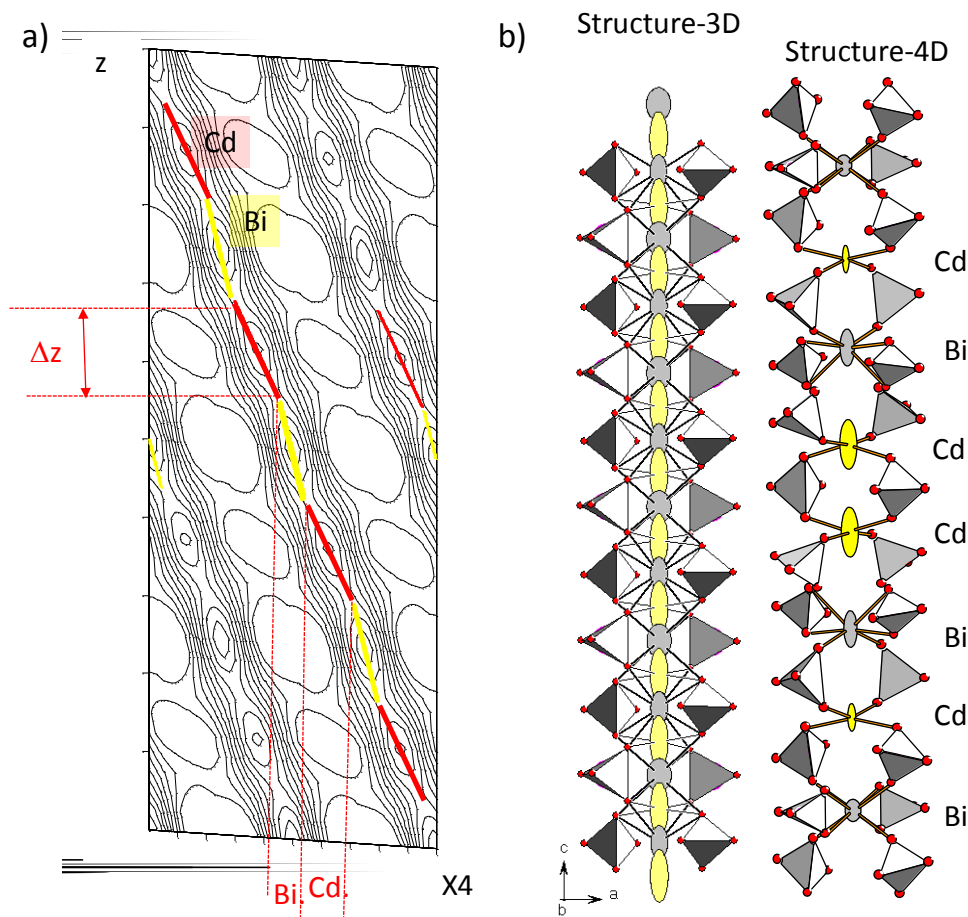


Figure III. 7. a) Section (x4,z) de Fourier des tunnels et occupations des différents sites suivant les fonctions dents de scie ». b) modèle désordonné (structure moyenne) et modèle 4D affiné avec les fonctions « dents de scie » suivant une séquence $-(\text{Bi-Cd-Bi-Cd-Cd-Bi-Cd})_n-$

III.2.e. Traitement des sites mixtes des colonnes

De la même manière, nous avons essayé de distinguer une ségrégation selon la 4ème dimension des sites mixtes Bi/Cd des coins de colonnes. La Figure III.8 montre la densité électronique calculée par série de Fourier sur ce site suivant x4. Les zones + ou - denses (peu nuancées) montrent des différences dans la densité électronique locale sur le site. Ici nous n'avons pas réussi à intégrer des fonctions « créneaux » ou dents de scie qui indique une occupation formelle (présent ou absent) des cations Bi et Cd. Seulement des fonctions d'occupation sinusoïdales qui traduisent une occupation partielle Bi/Cd modulée ont permis d'améliorer l'affinement. De plus sans contrainte imposée, les enveloppes des sinusoïdes de chaque cation Bi et Cd rendent compte d'une occupation totale du site avec un ratio

Bi/Cd~1/1, en bon accord avec le modèle affiné en 3D qui conduisait à la stoechiométrie ($\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48}$) sur ce site (voir Figure III.8). Cela traduit un désordre partiel Bi/Cd sur ce site selon z, suivant une onde de distribution de charge sinusoidale.

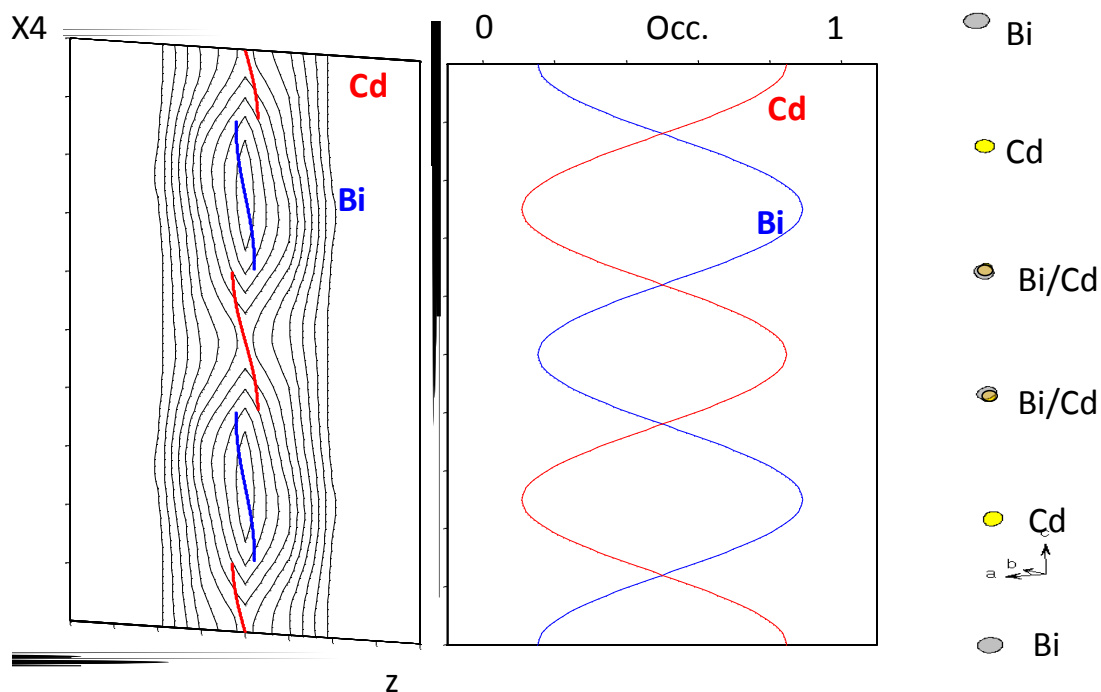


Figure III. 8. Densité électronique et occupation des sites Bi/Cd des colonnes. Les occupations sont simulées par des fonctions sinusoidales complémentaires.

III.2.f. Autres atomes

L'ensemble des autres atomes a été associé à des fonctions de modulation de déplacement et parfois de modulation de l'agitation thermique, dans la mesure où elles aidaient à la convergence. A la fin de l'affinement on obtient R_F fondamental = 3.4 %, $R_{\text{sat. ordre 1}} = 8.3\%$, $R_{\text{sat. ordre 2}} = 15.8\%$. Le modèle structural final établit clairement du désordre partiel sur les tétraèdres $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ des colonnes (probabilités de présence Bi/Cd qui suivent des fonctions sinusoidales) et un ordre Bi/Cd bien établi dans les tunnels (fonctions créneaux ne se recouvrant pas pour Bi et Cd). On peut suggérer cet aspect comme valable sur d'autres composés désordonnés du Chapitre précédent, mais perdu à l'échelle micrométrique du

monocristal, car des réflexions de surstructure parfois observées par microscopie électronique sont dans la plupart des cas absentes des images de DRX sur monocristal.

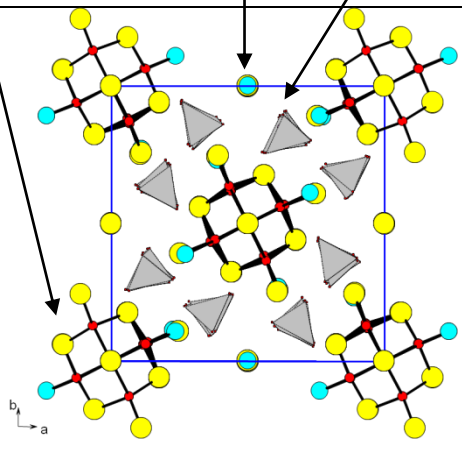
III.2.g. Dualité modulation commensurable / modulation incommensurable

Etant donné la valeur quasi-commensurable du vecteur de modulation, on peut s'interroger sur la validité des modulations affinées dans un espace à 4 dimensions. En d'autres termes, un affinement classique dans la super-maille ($a, a, 5c$) peut-elle conduire à un modèle plausible et similairement ordonné, dans une symétrie cristalline satisfaisante. A partir du groupe de super-espace, le programme Jana2006⁵⁴ analyse automatiquement les symétries équivalentes dans la super maille. Ce travail est un peu fastidieux, mais finalement, les seuls groupes d'espace 3D compatibles sont $I-4, I2$ et $I2/m$. L'analyse dans ces groupes conduit à ne considérer dans l'affinement que 5 sections précises de l'espace à 4 dimensions : $x_4, x_4+q, x_4+2q, x_4+3q, x_4+4q$ ($=x_4, x_4+2/5, x_4+4/5, x_4+3/5, x_4+1/5$) alors que la totalité (de $x_4 = 0$ à 1) est pris en compte dans l'affinement précédent en 4 dimensions. Les différents modèles avec différentes origines suivant x_4 conduisent à des R satisfaisants sur les raies fondamentales, mais largement moins bon que précédemment sur les réflexions satellites. En fait l'observation du modèle affiné en 4D permet de distinguer une symétrie de super-maille proche de $I2/m$. La présence de l'axe -4 étant exclue par la séquence Bi/Cd des tunnels. Finalement, nous avons choisi de réintégrer les intensités dans une super-maille ($a, a, 5c$), et avons tenté de retrouver le modèle affiné précédemment. Il est rapidement apparu que les fortes corrélations ne permettent pas, sans la connaissance du modèle souhaité, de trancher sur l'occupation des sites mixtes (ni dans les tunnels, ni dans les colonnes). Cependant nous avons réussi à reproduire ce modèle en $I2/m$ avec les mêmes séquences $-(Bi-Cd-Bi-Cd-Cd-Bi-Cd)_n-$ dans les tunnels, et en considérant tous les sites mixtes des colonnes occupés à 50%-50% par les 2 espèces. Nous avons rencontré de gros problèmes sur la localisation des différents PO_4 suivant l'axe $5c$, finalement simulés par blocs rigides. Cela conduit à $R_F(\text{obs}) = 6.69\%$, $wR_F(\text{obs}) = 6.18\%$, $R_F(\text{all}) = 27.11\%$, $wR_F(\text{all}) = 16.46\%$ qui implique que les réflexions de surstructure faibles (souvent inférieurs à $3\sigma(I)$ et donc non « observées ») sont assez mal prises en compte. Dans un tel cas, le modèle en 4D est : a) beaucoup plus élégant car implique moins de paramètres affinés et aussi car conduisant une solution non-ambigüe. b) Il peut également être réel, ce qui veut dire que soit le vecteur q n'est pas rigoureusement

égal à $2/5 c^*$, soit qu'il l'est mais que via des discontinuités locales, tous les points décrits par les fonctions modulations sont rencontrés dans le cristal, soit que la symétrie de la super-maille ($a, a, 5c$) est moindre, par exemple triclinique, mais la symétrie très basse d'une telle surstructure en regard du groupe d'espace moyen $I4/m$ est peu plausible.

La fiche identité correspondante à la phase est donnée ci-dessous.

Tableau III. 1. Fiche identité du composé $[\text{Bi}_5(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_4\text{O}_8]_2 (\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})_2 (\text{PO}_4)_8$

<i>Formule affinée</i>	$[\text{Bi}_5(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_4\text{O}_8]_2 (\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})_2 (\text{PO}_4)_8$ rubans carrés ($n=2$) tunnel phosphates
<i>Structure affinée</i>	 The diagram illustrates the crystal structure of the compound. It shows a central tunnel structure formed by two parallel chains of Bi and Cd atoms (represented by yellow and blue spheres) connected by oxygen atoms (red spheres). The chains are arranged in a square pattern with n=2. Phosphate groups (PO4) are shown as tetrahedra (grey triangles) surrounding the tunnel. The structure is shown in a 3D perspective with axes a, b, and c indicated.
<i>Obtention Cristal</i>	Oui
<i>Obtention Poudre</i>	Non
<i>Description rapide</i>	Des chaînes $n=2$ dans deux directions, en donnant une forme carré. Les bouts de chaînes occupés par des sites mixtes Bi/Cd. Tunnels : Occupés partiellement par des atomes de Bi et du Cd.
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 13.7588(7) \text{ \AA}$ $c = 28.4385(17) \text{ \AA}$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Tétraгонаle/ $I4/m$ ($n^\circ 87$)
R_1/R_w (%)	3.79/4.49

III.2.h. Synthèses complémentaires

Plusieurs essais pour obtenir la poudre de cette phase pure ont été réalisés. Le Tableau récapitulant ces synthèses est donné dans le Tableau V.1.9 de l'Annexe V.1. Les caractérisations DRX de différentes poudres nous montrent l'obtention de mélanges de phases déjà existantes et pas de poudre pure. Nous avons également tenté des stœchiométries périphériques à celle déduite de l'affinement de la structure résolue sur monocristal. Plusieurs rapports Bi:Cd ont été essayés, ce qui nous a conduit à travailler dans des zones du diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-P}_2\text{O}_5$ (Figure III.9), s'écartant des zones explorées dans le chapitre II.

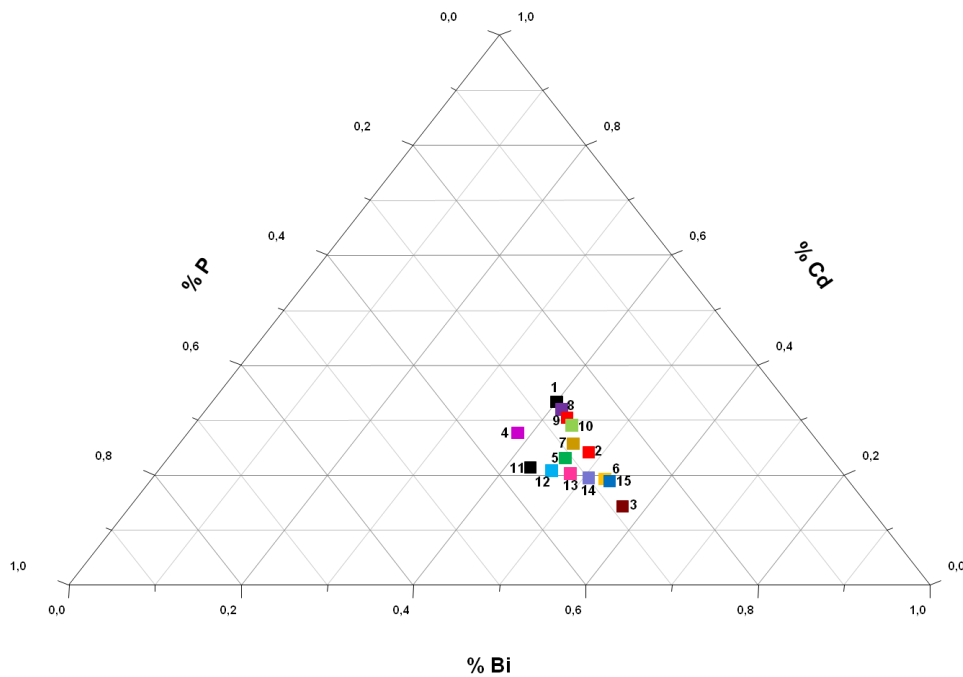


Figure III. 9. Zone de travail dans le système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-P}_2\text{O}_5$ pour obtenir la phase de composition $[\text{Bi}_{10}(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_8\text{O}_{16}][(\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})]_2[(\text{PO}_4)_8]$

III.2.i. Bilan

L'arrangement des tétraèdres en colonnes de section carrée dans cette structure est original. Pourtant des caractéristiques similaires à l'ensemble des structures en rubans précédentes sont notables : sites mixtes Bi/M en périphérie de colonnes, création de tunnels qui apparaissent désordonnés dans une approche « moyenne ». Ces particularités communes nous suggèrent la possibilité de rationaliser des structures inédites à partir de colonnes de sections variables.

Les phases à base de chromates et de molybdates de la littérature montrées sur la Figure I.16 section I.7, confirment encore une fois la stabilité de topologies variées.

De plus, n'oublions pas que, de manière inédite, ce composé nous a permis d'observer un ordre cationique entier dans les tunnels.

III.2.j. Réseau cationique

Par analogie avec la structure parente $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de type fluorine, nous avons essayé de tracer le réseau cationique équivalent qui relie, dans le plan de projection des atomes (Bi, Bi/Cd et P considérés comme « de réseau »), à deux cotes distinctes z et $z + \frac{1}{2}$ par rapport au paramètre $c = 5.5 \text{ \AA}$. En fait, suivant cette approche, seule l'existence de 4 lacunes groupées à l'intérieur du tunnel peut conduire aux lignes attendues dessinant une grille. On doit donc envisager que dans la symétrie tétragonale, les colonnes entourées par les groupes PO_4 conduisent à des interstices trop petits pour localiser 4 de ces cations, d'où la création d'un tunnel central, qui ne répond plus à l'analogie avec la phase fluorine parente, Figure III.10.

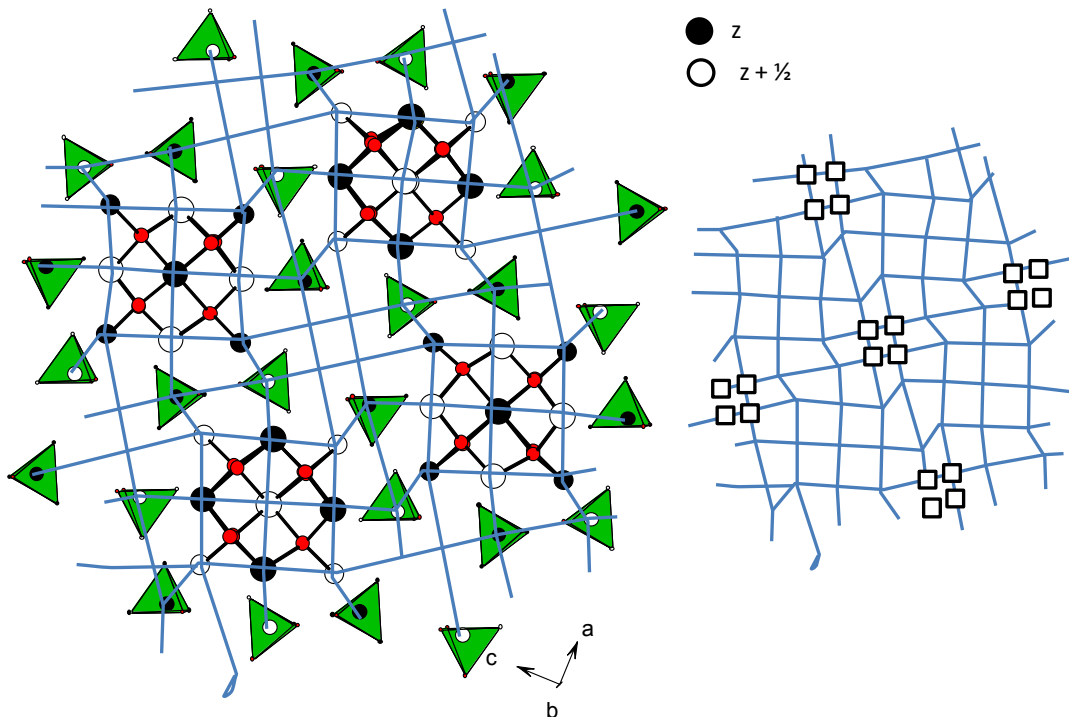


Figure III. 10. Réseau cationique découlant de la fluorine, avec sites vacants dans les interstices du tunnel.

III.3. Nouveaux arrangement des tétraèdres (O,Bi)₄, avec des rubans n=2 en zig-zag, dans le composé [Bi₄(Bi_{3.212}Cd_{0.788})(Bi_{2.1}Cd_{1.9})O₈][Bi_{0.1424}Bi_{0.214}][PO₄]₆

III.3.a. Synthèse

Des essais de préparation d'autres composés présentant la structure précédente, mais en substituant le bismuth par un cation isovalent différent, par exemple Y³⁺, sont à l'origine de la mise en évidence d'une phase inédite.

En variant le ratio Bi:Cd dans les colonnes et en complétant jusqu'à l'électronéutralité avec du cadmium idéalement placé dans les tunnels ([Bi₅Bi₄O₈]₂ [PO₄]₈ [Cd]₁) plusieurs synthèses ont été réalisées (voir Tableau III.2), en suivant le traitement thermique suivant, afin d'obtenir des monocristaux :

- Montée jusqu'au 1300°C à de 1°C/min -Palier à 1300°C pendant 4 heures
- Descente de température jusqu'au 700°C à raison de 0.1°C/min
- Descente de température jusqu'au 25°C à raison de 1°C/min

Tableau III. 2. Synthèses réalisées en substituant Bi³⁺ par Y³⁺ dans la formule idéale ([Bi₅Bi₄O₈]₂ [PO₄]₈ [Cd]₁)

<i>Synthèse</i>	<i>Formule</i>	<i>Description</i>	<i>Rapport Bi :Y</i>
1	[Bi ₄ Y ₅ O ₈] ₂ [PO ₄] ₈ [Cd] ₁	Rubans= 55.6% Y et 44.4% Bi Tunnels : Cd	0.8
2	[Bi ₆ Y ₃ O ₈] ₂ [PO ₄] ₈ [Cd] ₁	Rubans= 33.3% Y et 66.7% Bi Tunnels : Cd	2
3	[Bi _{8.2} Y _{0.8} O ₈] ₂ [PO ₄] ₈ [Cd] ₁	Rubans= 10% Y et 90% Bi Tunnels : Cd	10.25
4	[Bi ₅ Y ₄ O ₈] ₂ [PO ₄] ₈ [Cd] ₁	Rubans= 44.4% Y et 55.6% Bi Tunnels : Cd	1.25
5	[Bi _{1.8} Y _{7.2} O ₈] ₂ [PO ₄] ₈ [Cd] ₁	Rubans= 80% Y et 20% Bi Tunnels : Cd	0.25

Lors de l'analyse des résidus de cristallisation de la préparation n°2, une nouvelle phase a été trouvée qui ne correspond pas à la structure visée. L'analyse EDS ne montre pas la présence d'yttrium dans les cristaux transparents caractéristiques.

III.3.b. Résolution structurale

Un cristal transparent en forme de plaquette a été collecté par DRX, et nous avons résolu sa structure cristallographique qui conduit à la formule $[Bi_4(Bi_{3.212}Cd_{0.788})(Bi_{2.1}Cd_{1.9})O_8][Bi_{0.1424}Bi_{0.214}][PO_4]_6$ dans le groupe d'espace Pnmn ($a=5.6344(2)$ Å $b=6.9617(2)$ Å $c=19.4034(6)$ Å), $R_F(\text{obs}) = 5.01\%$, $wR_F(\text{obs})= 6.10\%$, $R_F(\text{all}) = 5.59\%$, $wR_F(\text{all})= 9.30\%$. Les données cristallographiques, mesures d'intensités et résultats des affinements, sont montrés dans le Tableau III.3. Les coordonnées atomiques, paramètres de déplacement thermique isotrope et anisotrope sont montrés dans les Tableaux V.2.25, V.2.26, V.2.27 dans l'Annexe V.2.

Tableau III. 3. Données cristallographiques, mesures d'intensités et résultats des affinements du composé $[\text{Bi}_4(\text{Bi}_{3.212}\text{Cd}_{0.788})(\text{Bi}_{2.1}\text{Cd}_{1.9})\text{O}_8][\text{Bi}_{0.1424}\text{Bi}_{0.214}][\text{PO}_4]_6$

<i>Données cristallographiques</i>	
Composé	$[\text{Bi}_4(\text{Bi}_{3.212}\text{Cd}_{0.788})(\text{Bi}_{2.1}\text{Cd}_{1.9})\text{O}_8][\text{Bi}_{0.1424}\text{Bi}_{0.214}][\text{PO}_4]_6$
Symétrie	orthorhombique
Groupe d'espace	Pmnm (n°59)
	$a = 5.6344(2)$
	$b = 6.9617(2)$
	$c = 19.4034(6)$
Paramètres de maille (Å)	
Volume (Å ³)	761.10(4)
Z	4
Mw , Densité calculé (g/cm ³)	755.1, 6.59
F(000)	1292
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker X8
λ (MoK α (monochromateur au graphite)) (Å)	0.71073
Mode de balayage	ω/ϕ - scan
θ min-max (°)	2.1/39.89
Espace réciproque exploré	$-9 \leq h \leq 9$ $-11 \leq k \leq 9$ $-30 \leq l \leq 32$
Nombre de réflexions mesurées	22339
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [$I > 3\sigma(I)$]	2170
μ (cm ⁻¹) ($\lambda = \text{MoK}\alpha$)	61.738
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.141
R (int) factor (%)	6.2
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2006, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	64
R_1 (F), [$I > 3\sigma(I)$] = $\sum F_O - F_C / \sum F_O $ (%)	0.0501/0.0559
wR_2 (F ²), [$I > 3\sigma(I)$] = $\left[\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2 / \sum w(F_O^2) \right]^{1/2}$ (%)	0.0610/ 0.0930
Qualité du fit	3.40
Masse	unit
Extinction secondaire isotrope	Gaussian, 349(17)
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å ³	9.85/-5.88

Cette nouvelle phase présente un arrangement zig-zag unique entre des chaînes doubles formées de $n=2$ tétraèdres (voir Figure III.11.a). Dans la formule précédente ($Bi_{3.212}Cd_{0.788}$) et ($Bi_{2.1}Cd_{1.9}$) correspondent aux deux bouts des chaînes indépendants des rubans de taille $n=2$ tétraèdres. Un premier affinement a été réalisé en plaçant des cations Cd^{2+} , mais même après affinement de leur occupation les facteurs de reliabilité ne sont pas optimisés et l'agitation thermique de ces atomes est trop importante. Finalement, la structure a été affinée avec des tunnels partiellement occupés (~9%) par deux atomes de bismuth indépendants ($Bi_{0.1424}Bi_{0.214}$), mais clairement ces deux atomes seuls ne permettent pas d'expliquer la densité électronique le long des tunnels, observée par calcul de Fourier-différence, Figures III.11.b-c. De plus, l'occupation affinée dans les tunnels est très faible ce qui implique que certains sommets des PO_4 bordant les tunnels n'auraient pas de voisin. On doit donc envisager un désordre plus important que le modèle final affiné ne le suggère avec, localement, l'intervention de cations complémentaires au sein des tunnels, non considérés ici. En fait, cet aspect est probablement lié à la nature des tunnels, assez différente de ceux observés précédemment. On remarque en effet sur la Figure III.11.a qu'un groupement PO_4 est très éloigné des tunnels et n'en est donc plus partie prenante, ce qui laisse un large espace vacant pour des déplacements locaux importants. Cet aspect est détaillé plus en détail dans le paragraphe suivant à partir du réseau cationique, très éloigné de la version »fluorine« idéale.

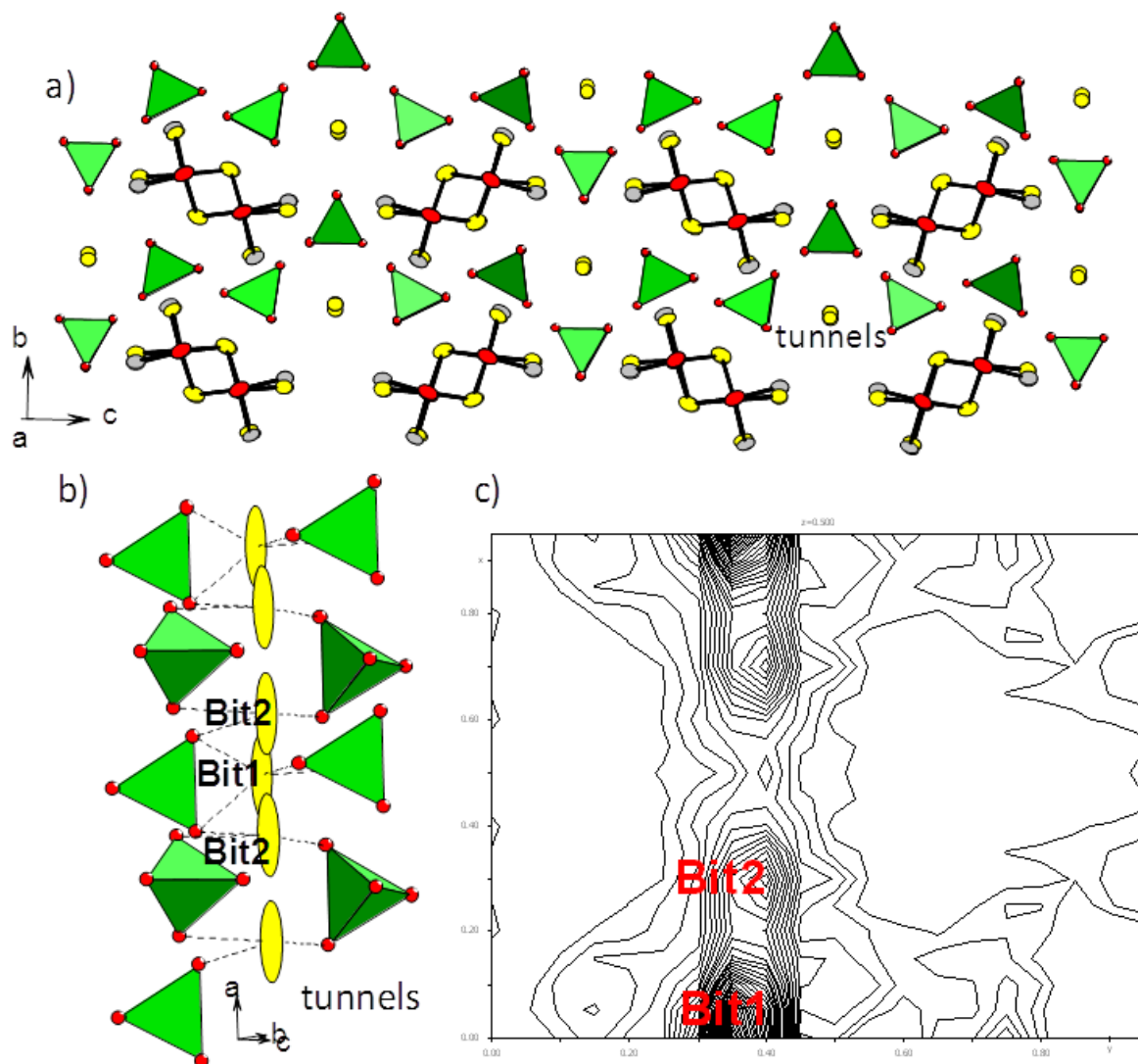


Figure III. 11. a) Schéma de la structure $[\text{Bi}_4(\text{Bi}_{3.212}\text{Cd}_{0.788})(\text{Bi}_{2.1}\text{Cd}_{1.9})\text{O}_8][\text{Bi}_{0.1424}\text{Bi}_{0.214}][\text{PO}_4]_6$ avec l'arrangement des rubans $n=2$ en zig-zag. Cette structure est caractérisée par des tunnels originaux formés par 3 colonnes de groupements PO_4 suivant l'axe infini. b) Projection suivant l'axe a des sites partiellement occupés dans les tunnels. c) Carte de Fourier différence suivant c du tunnel qui montre un quasi-continuum suivant l'axe a . L'affinement des sites Bit1 et Bit2 conduit à des sites quasi-vides.

III.3.c. Analogie du réseau cationique avec la structure fluorine

Par comparaison avec le réseau idéal carré de la structure fluorine (voir Figure I.17 du Chapitre I) il apparaît intéressant d'analyser la topologie cationique, en particulier en considérant les colonnes quasi vides que nous avons attribuées à des tunnels. Le réseau cationique est présenté sur la Figure III.12. On peut observer un réseau très distordu, qui une fois de plus ne montre pas plus que deux PO_4 successifs le long des lignes, comme dans d'autres phases. Rappelons que les lignes du réseau suivent une alternance de cations à la côte x (cercles noirs) et $x+1/2$ (cercles blancs). Par contre l'arrangement des rubans doubles et des

PO₄ est tel que les tunnels créés sont centrés sur des nœuds du réseau cationique (contrairement aux cas précédents où les cations interstitiels des tunnels ne faisaient pas partie du réseau). Donc, on peut considérer un réseau cationique déficitaire avec les lacunes situés dans les tunnels, ces mêmes lacunes venant compléter le réseau (sur la Figure les lacunes devraient être associées à des cercles noirs (=cote particulière suivant l'axe de projection)).

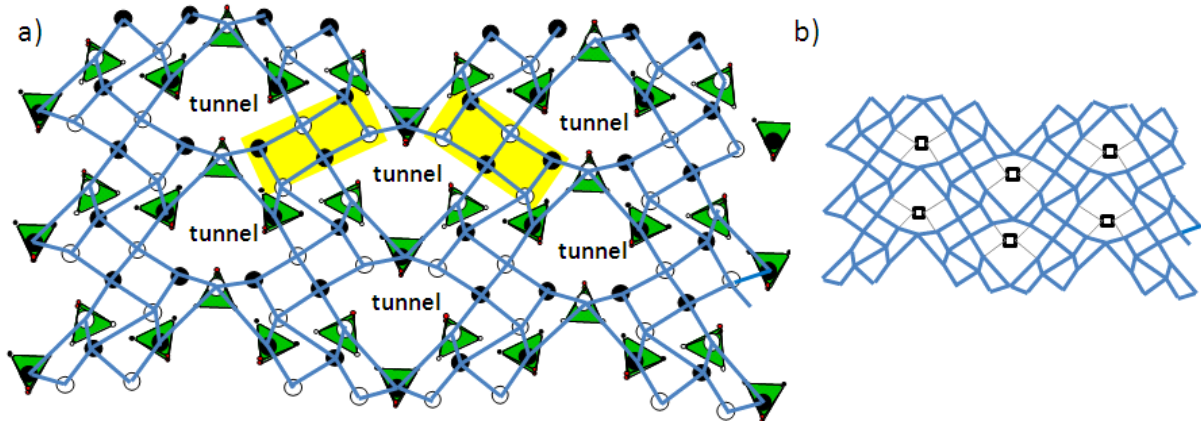


Figure III. 12. a) Grille cationique pour le composé $[Bi_4(Bi_{3.212}Cd_{0.788})(Bi_{2.1}Cd_{1.9})O_8][Bi_{0.1424}Bi_{0.214}][PO_4]_6$ avec évidence des cations noirs et blancs qui occupent deux cotes particulières suivant l'axe de projection. b) vue du réseau cationique déficitaire avec les lacunes centrées dans les tunnels.

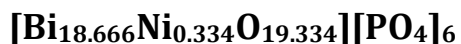
Cette structure ayant été mise en évidence à la fin de mon travail de thèse, les échantillons polycristallins correspondants n'ont pas pu être préparés.

Une Fiche identité de ce nouveau composé est présentée.

Tableau III. 4. Fiche identité du composé $[\text{Bi}_4(\text{Bi}_{3.212}\text{Cd}_{0.788})(\text{Bi}_{2.1}\text{Cd}_{1.9})\text{O}_8][\text{Bi}_{0.1424}\text{Bi}_{0.214}][\text{PO}_4]_6$

<i>Formule affinée</i>	$[\text{Bi}_4(\text{Bi}_{3.212}\text{Cd}_{0.788})(\text{Bi}_{2.1}\text{Cd}_{1.9})\text{O}_8][\text{Bi}_{0.1424}\text{Bi}_{0.214}][\text{PO}_4]_6$
<i>Structure affinée</i>	<p style="text-align: center;"> ● Bi ● Bi/Cd ● O ● Cd ▲ PO₄ </p>
<i>Obtention Cristal</i>	Oui
<i>Obtention Poudre</i>	Non
<i>Description rapide</i>	<p>Des chaînes n=2 positionnées en zig-zag. Les bouts de chaînes occupés par deux sites mixtes indépendants Bi/Cd.</p> <p>Tunnels : Occupés très partiellement par des atomes de Bi.</p>
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a = 5.6344(2) \text{ \AA}$ $b = 6.9617(2) \text{ \AA}$ $c = 19.4034(6) \text{ \AA}$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Orthorhombique / $Pmnm$ (n°59)
R_1/R_w (%)	5.01/6.10

III.4. Rubans infinis en créneaux dans le composé



III.4.a. Synthèse et résolution structurale

Les tentatives de préparation/cristallisation du composé à rubans infinis $\text{Bi}_4\text{MP}_2\text{O}_{12}$ (Chapitre II) avec $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$ ont conduit à la préparation de mono-cristaux inconnus que nous avons caractérisés. Les caractéristiques cristallographiques sont comme suit: symétrie triclinique, groupe d'espace P-1, paramètres de maille : $a= 5.5840(1) \text{ \AA}$ $b= 9.4995(2) \text{ \AA}$ $c=19.375(3) \text{ \AA}$, $\alpha=90.330(10)$, $\beta=90.440(9)$, $\gamma =103.959(10)^\circ$. La structure a été résolue et affinée conduisant aux facteurs de reliabilité $R_F = 6.89$, $wR_F = 7.68\%$. Les données cristallographiques, mesures d'intensités et résultats des affinements, sont montrés dans le Tableau suivant. Les coordonnées atomiques, paramètres de déplacement thermique isotrope et anisotrope et distances sélectionnées sont montrés dans les Tableaux V.2.28, V.2.29 et V.2.30 dans l'Annexe V.2.

Tableau III. 5. Données cristallographiques, mesure d'intensités et résultats des affinements du composé [Bi_{18.666}Ni_{0.334}O_{19.334}][PO₄]₆

<i>Données cristallographiques</i>	
Composé	[Bi _{18.666} Ni _{0.334} O _{19.334}][PO ₄] ₆
Symétrie	triclinique
Groupe d'espace	P-1 (n°1)
Paramètres de maille (Å / °)	$a = 5.5840(1) / \alpha = 90.33(1)$ $b = 9.4995(15) / \beta = 90.440(9)$ $c = 19.375(3) / \gamma = 103.959(10)$
Volume (Å ³)	997.3(2)
Z	2
Mw , Densité calculé (g/cm ³)	2399.8, 7.99
F(000)	1995
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker X8
λ (MoK α (monochromateur au graphite)) (Å)	0.71069
Mode de balayage	ω/ϕ - scan
θ min-max (°)	2.1/ 26.4
Espace réciproque exploré	$-6 \leq h \leq 6$ $-11 \leq k \leq 11$ $-23 \leq l \leq 24$
Nombre de réflexions mesurées	19309
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [I>3 σ (I)]	3958
μ (cm ⁻¹) ($\lambda = \text{MoK}\alpha$)	88.133
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.199
R (int) factor (%)	12.3
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2006, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	198
R ₁ (F), [I>3 σ (I)] = $\sum F_O - F_C / \sum F_O$ (%)	0.0689/ 0.1201
wR ₂ (F ²), [I>3 σ (I)] = $\left[\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$ (%)	0.0768/0.0853
Qualité du fit	1.45
Masse	sigma
Extinction secondaire isotrope	Gaussian, 50(13)
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å ³	10.41/-9.18

La structure projetée dans le plan (b,c) présente une architecture particulière de rubans infinis caractérisés par des créneaux placés tous les 8 tétraèdres (Figure III.13.a) et est isomorphe à la structure du composé $\text{Bi}_9(\text{Bi}_{0.36}\text{Cr}_{0.14})\text{P}_3\text{O}_{21.6}$ publié par Arumugam et al.⁶⁸.

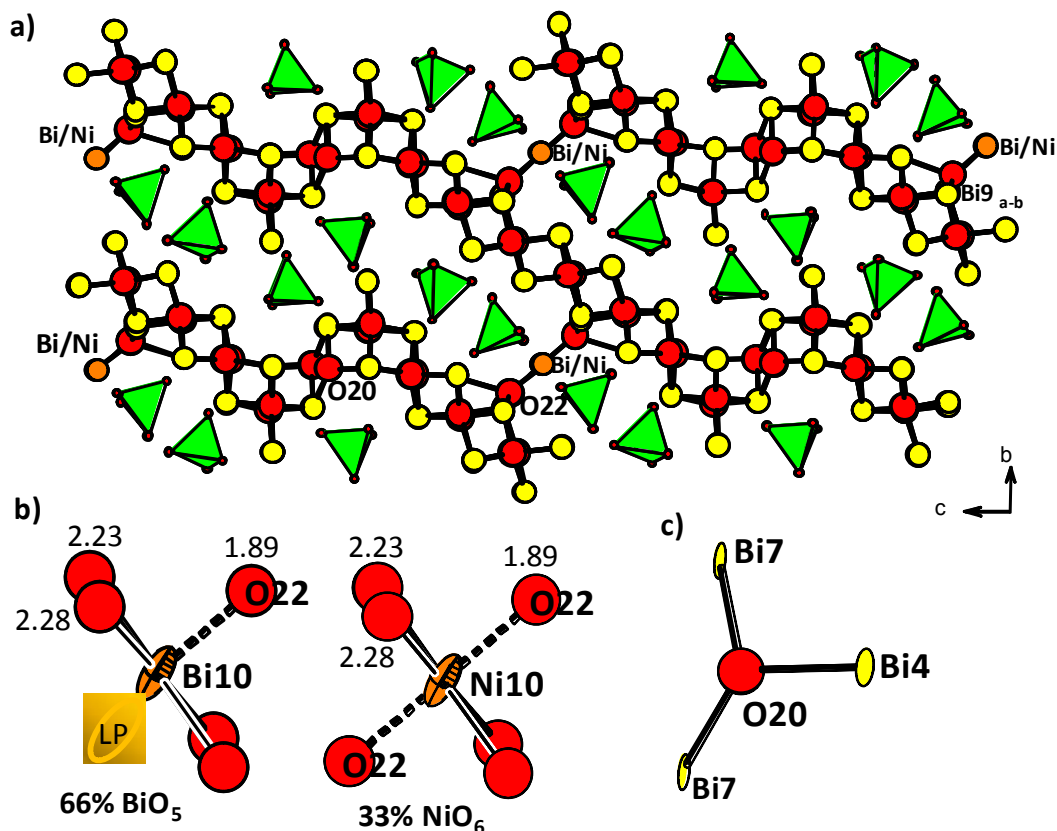


Figure III. 13. a) Schéma de la structure du composé $[\text{Bi}_{18.666}\text{Ni}_{0.334}\text{O}_{19.334}][\text{PO}_4]_6$ suivant l'axe c avec mention des spécificités cristallographiques. b) Désordre local dans le site mixte (Bi/Ni)10-O22 avec 66% BiO_5 et 33% NiO_6 c) Configuration du site O20 avec un environnement triangulaire OBi_3 .

Nous notons quelques caractéristiques structurales majeures qui découlent de l'affinement et de la visualisation de la structure : le site mixte (Bi/Ni)10 s'affine avec un ratio $\text{Bi}:\text{Ni} = 0.66:0.33$ et assure une jonction entre des rubans parallèles. Il assure donc un rôle très similaire à celui des excroissances dans les composés précédents. Ce caractère mixte sur des sites similaires est retrouvé fréquemment dans des phases diverses, comme par exemple dans le composé isotype $\text{Bi}_9(\text{Bi}_{0.36}\text{Cr}_{0.14})\text{P}_3\text{O}_{21.6}$ mentionné plus haut. En périphérie de cette position, on retrouve outre 4 voisins oxygénés, des sommets des groupements PO_4 , deux atomes O22. L'agitation thermique de ce dernier indique une occupation partielle qui s'affine à 0.66 à peu près.

Ce désordre local (Bi/Ni)10-O22 indique en fait que nous avons 66% de pentaèdres Bi^{3+}O_5 (avec un espace vacant occupé par le doublet non-linéaire partiellement hybridé LP), 33% d'octaèdres Ni^{2+}O_6 . (Figure III.13.b).

Ces valeurs d'occupations qui sont spontanément atteintes par l'affinement garantissent l'électroneutralité de la structure.

En analysant les cartes de Fourier différence locale, l'atome de bismuth voisin Bi9 est éclaté sur deux positions proches Bi9a (66%) et Bi9b (33%) qui rendent compte probablement de la présence de Ni10 ou de Bi10 dans leur environnement proche.

Contrairement à l'ensemble des atomes d'oxygène tétraédriques constituant les rubans, le site O20 assure le créneau a un environnement triangulaire OBi_3 , Figure III.13.c.

Ce composé illustre donc une fois de plus la diversité structurale, et la variété d'architectures accessibles.

III.4.b. Analyse du réseau cationique

Il nous a paru intéressant de tracer le réseau cationique se déduisant de la base de la fluorine (voir section I.7). Le réseau est représenté sur la Figure III.14. Il permet de distinguer des portions très peu distordues, avec des lignes qui suivent les rubans. Par contre, certaines lignes ne sont pas continues et sont brisées dans les zones qui correspondent aux créneaux. Ces discontinuités forment des cavités. Localement, on perd donc toute analogie structurale avec le réseau parent de type fluorine. Nous remarquons une fois de plus que le long d'une ligne du réseau, pas plus de 2 groupements PO_4 se succèdent.

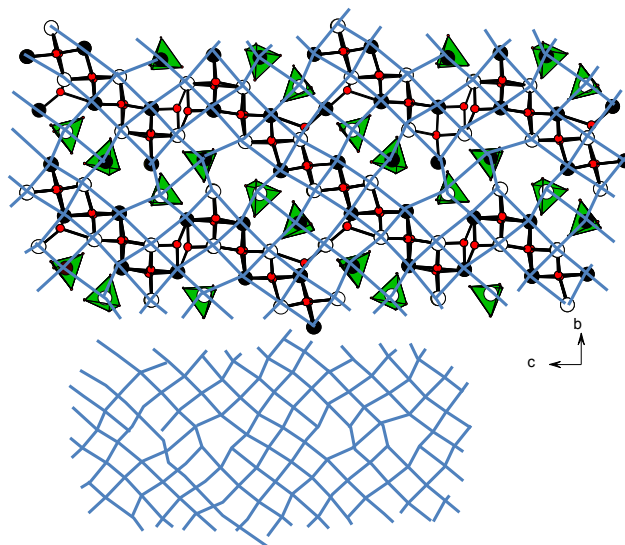
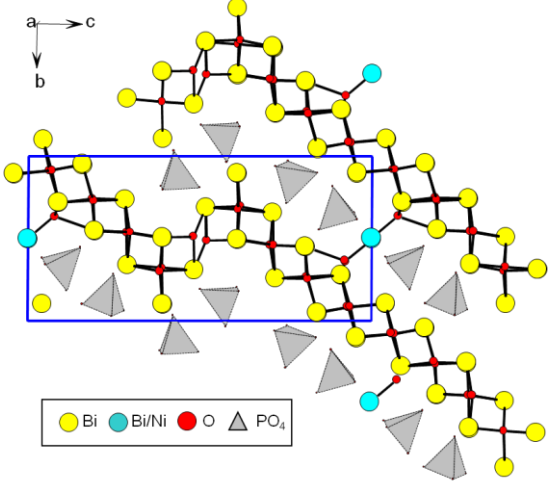


Figure III. 14. Réseau cationique du composé $[\text{Bi}_{18.666}\text{Ni}_{0.334}\text{O}_{19.334}][\text{PO}_4]_6$.

Une fiche identité du composé est présentée dans le Tableau suivant.

Tableau III. 6. Fiche identité du composé $[\text{Bi}_{18.666}\text{Ni}_{0.334}\text{O}_{19.334}][\text{PO}_4]_6$

<i>Formule affinée</i>	$[\text{Bi}_{18.666}\text{Ni}_{0.334}\text{O}_{19.334}][\text{PO}_4]_6$
<i>Structure Affinée</i>	
<i>Obtention Cristal</i>	Oui
<i>Obtention Poudre</i>	Non
<i>Description rapide</i>	Rubans infinis caractérisés par des créneaux placés tout les 8 tétraèdres. Isomorphe au composé $\text{Bi}_9(\text{Bi}_{0.36}\text{Cr}_{0.14})\text{P}_3\text{O}_{21.6}$
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a=5.5840(1)\text{Å}$ $b=9.4995(2)\text{Å}$ $c=19.375(3)\text{Å}$ $\alpha=90.330(10)^\circ$, $\beta=90.440(9)^\circ$, $\gamma=103.959(10)^\circ$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Triclinique / $P-1$ ($n^\circ 1$)
R_1/R_w (%)	6.89/7.68

III.5. Composés à rubans infinis : Variante dans l'espace inter-feuillet

Nous avons constaté dans les composés présentés dans le Chapitre II, section II.7, que la séquence $-(\text{PO}_4)-(\text{PO}_4)-(\text{Bi}_{\text{Exc}})-$ déjà observées pour les rubans longs était conservée sur les rubans infinis. Cependant, dans la littérature, nous avons trouvé un contre-exemple qui concerne le composé de formule $\text{Bi}_{7.37}\text{LiP}_3\text{O}_{19}$ ⁶⁹. Ce dernier présente une symétrie

monoclinique (groupe d'espace C2/c) avec les paramètres de maille : $a=30.796(6)$ Å, $b=5.2836(11)$ Å, $c=24.594(5)$ Å et $\beta=122.87(3)^\circ$. La structure de ce composé est représentée dans la Figure III.15.a. On remarque que la séquence dans la zone de l'inter-ruban est $-(\text{PO}_4)-(\text{PO}_4)-(\text{Bi}_{\text{Exc}})-(\text{PO}_4)-(\text{Bi}_{\text{Exc}})-$. Ici, les « tunnels » sont largement modifiés de par l'incorporation de cations Li^+ (100%) et de cations Bi^{3+} (66%) suivant l'arrangement montré en la Figure III.15.b et on peut supposer que la modification de la séquence $\text{PO}_4/\text{Bi}_{\text{Exc}}$ découle de l'introduction de Li^+ dans les tunnels. Il n'en demeure pas moins qu'encore une fois, nous n'observons pas l'alternance de plus de deux groupements PO_4 consécutifs, suivant les lignes qui correspondraient à la grille cationique décrite dans l'introduction, section I.7. Au sein de la maille l'existence de tunnels « up » et de tunnels « down » qui se déduit de la symétrie C2/c conduit à une super-maille qui justifie les grands paramètres de maille listés plus haut. Signalons finalement que, dans cette phase, un léger désordre des groupes PO_4 est annoncé (2 configurations en compétition sont affinées dans le modèle cité en $\text{Bi}_{7.37}\text{LiP}_3\text{O}_{19}$).

III.5.a. Synthèse de l'isomorphe $\text{Bi}_{14.67}\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$

Ce composé a été préparé fortuitement. Des essais de substitution du cation Zn^{2+} dans le composé correspondant à l'intercroissance de rubans de longueur $n=11$ tétraèdres⁴⁴ ont été réalisés avec $\text{M}=\text{Cd}^{2+}$ suivant la stœchiométrie $\text{Bi}_{57.26}\text{Cd}_{7.95}\text{Li}_{8.204}\text{O}_{56}(\text{PO}_4)_{28}$ (= formule équivalente à celle du cristal à rubans de taille $n=11$ obtenu avec $\text{M}=\text{Zn}, \text{Li}$).

Le mélange a été chauffé et fondu, et parmi le mélange des cristaux obtenus, un cristal sous forme de plaquette carrée et transparente a été collecté par DRX en utilisant un diffractomètre Bruker X8 dans les conditions précisées dans le Tableau III.7. Les paramètres de maille monoclinique ont été affinés en utilisant la totalité du jeu de données et conduisent à $a=26.9234(23)$ Å, $b=5.2926(5)$ Å, $c=12.3024(10)$ Å et $\beta=106.447(5)^\circ$. Des corrections d'absorption semi-empiriques ont été réalisées en utilisant le programme SADABS⁵². L'affinement structurel a été menée dans le groupe d'espace C2/m, avec un facteur de regroupement $R_{\text{int}}=9.09\%$. Les coordonnées atomiques, paramètres de déplacement thermique isotrope et anisotrope sont montrés dans les Tableaux V.2.31, V.2.32 et V.2.33 dans l'Annexe V.2. Le volume $V=1681$ Å³ indique une division par 2 par rapport à la structure précédente, Figure III.15.

Tableau III. 7. Données cristallographiques, mesure d'intensités et résultats des affinements du composé [Bi₁₄CdLi₂O₁₄(PO₄)₆]

<i>Données cristallographiques</i>	
Composé	[Bi ₁₄ CdLi ₂ O ₁₄ (PO ₄) ₆]
Symétrie	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/m (n°12)
	$a = 26.9234(23)$
Paramètres de maille (Å / °)	$b = 5.2926(5) / \beta = 106.447(5)$
	$c = 12.3024(10)$
Volume (Å ³)	1681.298
Z	8
Mw , Densité calculé (g/cm ³)	3985.6, 3.9352
F(000)	3219
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker X8
λ (MoK α (monochromateur au graphite)) (Å)	0.71069
Mode de balayage	ω/ϕ – scan
θ min-max (°)	1.58/33.40
Espace réciproque exploré	$-41 \leq h \leq 41$
	$-8 \leq k \leq 8$
	$-19 \leq l \leq 19$
Nombre de réflexions mesurées	26764
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [$I > 3\sigma(I)$]	3564
μ (cm ⁻¹) ($\lambda = \text{MoK}\alpha$)	33.327
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.393
R (int) factor (%)	9.09
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2006, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	167
R_1 (F), [$I > 3\sigma(I)$] = $\sum F_O - F_C / \sum F_O $ (%)	0.0421/0.0615
wR_2 (F ²), [$I > 3\sigma(I)$] = $\left[\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$ (%)	0.0464/0.0706
Qualité du fit	2.76
Masse	Unit
Extinction secondaire isotrope	Gaussian, 324(11)
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å ³	6.29/-4.06

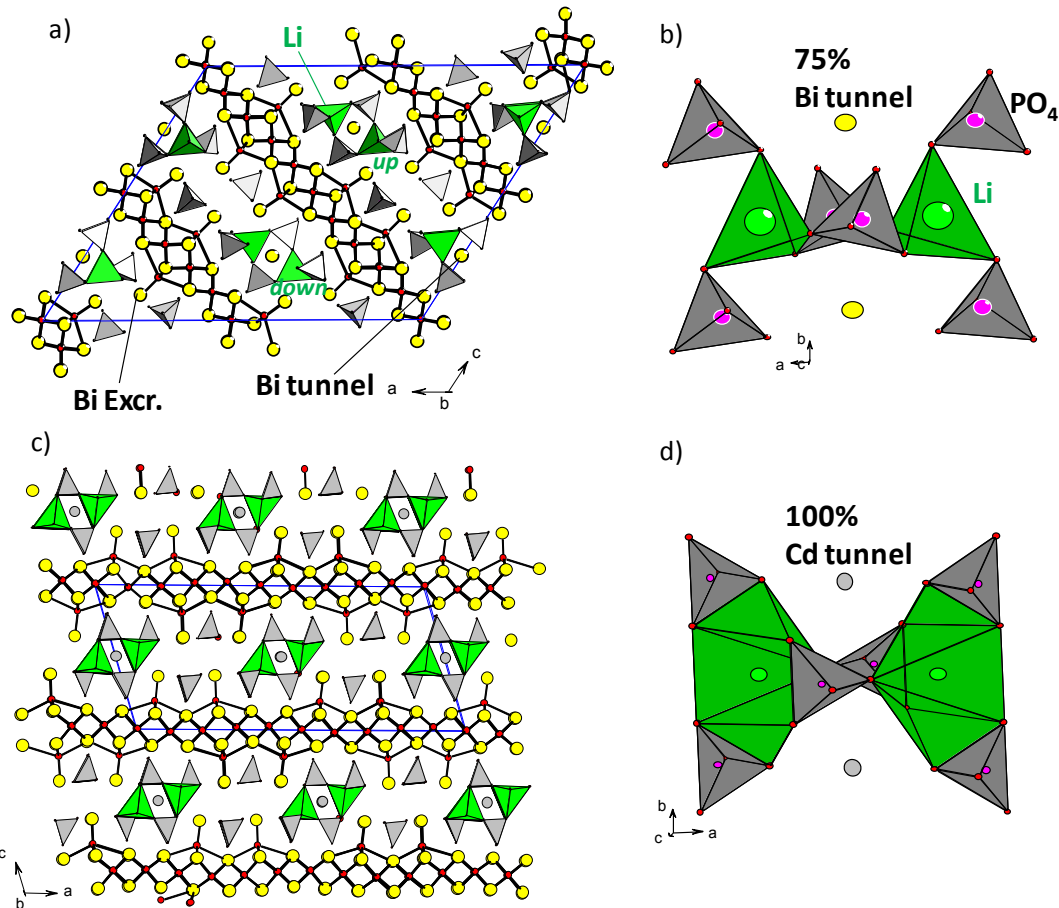


Figure III. 15. a) Schéma du composé $\text{Bi}_{7.37}\text{LiP}_3\text{O}_{19}$, b) Arrangement dans le tunnel suivant b du composé $\text{Bi}_{7.37}\text{LiP}_3\text{O}_{19}$, c) Schéma du nouveau composé $[\text{Bi}_{14}\text{CdLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$, d) Arrangement dans le tunnel suivant b du composé $[\text{Bi}_{14}\text{CdLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$

En fait, les structures sont très similaires en termes des rubans infinis qui la composent, et on retrouve une séquence Bi/ PO_4 entre les rubans identique à celle du composé $\text{Bi}_{7.37}\text{LiP}_3\text{O}_{19}$. Par contre, nous notons que l'environnement du lithium dans les tunnels (voir Figure III.15.c-d) est différent et passe de tétraédrique à une coordination VII par rotation des phosphates. Cette même rotation/réarrangement des PO_4 conduit à la simplification dans la maille de base, dans laquelle tous les tunnels sont identiques. Enfin l'atome Cd^{2+} est affiné à 100%, et compense donc la même charge que 66% Bi^{3+} dans la structure $\text{Bi}_{7.37}\text{LiP}_3\text{O}_{19}$. Le réseau cationique correspondant est montré dans la Figure III.16.

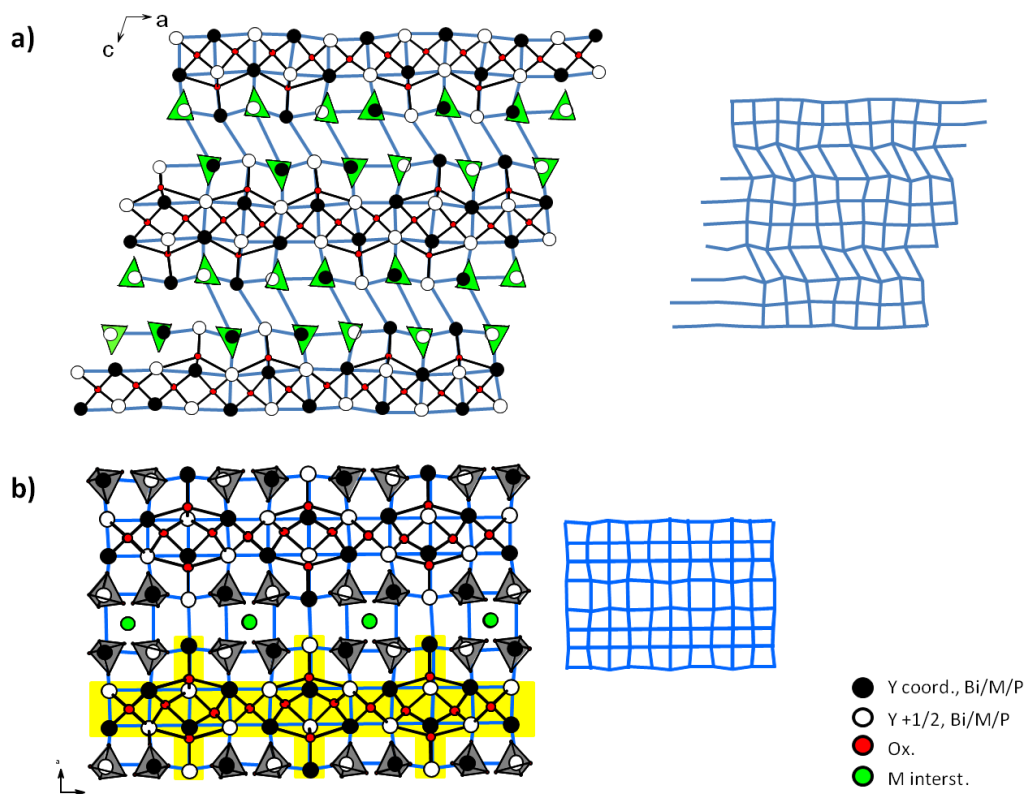
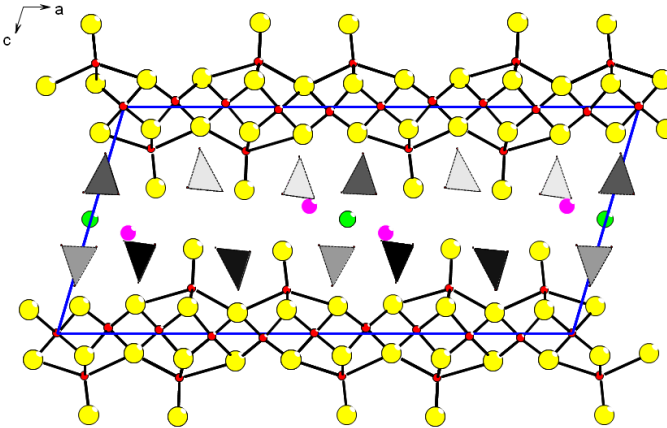


Figure III. 16. Réseau cationique du composé a) $[\text{Bi}_{14}\text{CdLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$. et b) $\text{Bi}_4\text{MgP}_2\text{O}_{12}$

Une Fiche identité de cette structure est présentée dans le Tableau suivante.

Tableau III. 8. Fiche identité du composé $[\text{Bi}_{14}\text{CdLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$

<i>Formule affinée</i>	$[\text{Bi}_{14}\text{CdLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$
<i>Structure affinée</i>	
<i>Obtention Cristal</i>	Oui
<i>Obtention Poudre</i>	Oui
<i>Description rapide</i>	Des chaînes infinies, séparés par des groupements phosphate. Des tunnels remplis avec des atomes de Cd et Li.
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	$a=26.9234(23)\text{Å}$ $b=5.2926(5)\text{Å}$ $c=12.3024(10)\text{Å}$ $\beta=106.447(5)^\circ$
<i>Symétrie cristalline/ Groupe d'espace</i>	Monoclinique / $C2/m$ ($n^\circ 12$)
R_1/R_w (%)	4.21/4.64

La poudre pure avec du Cd a été obtenue, et l'affinement Pattern Matching réalisé donne comme paramètres de maille $a=26.8988(9)\text{Å}$, $b=5.2825(2)\text{Å}$, $c=12.2946(4)\text{Å}$, $\beta=106.4924(15)^\circ$ avec un $R_{\text{BRAGG}}=1.10$ et un $R_f=0.85$. La Figure III.17 montre les diagrammes calculé et affiné après l'étape de pattern-matching en utilisant le programme Fullprof.

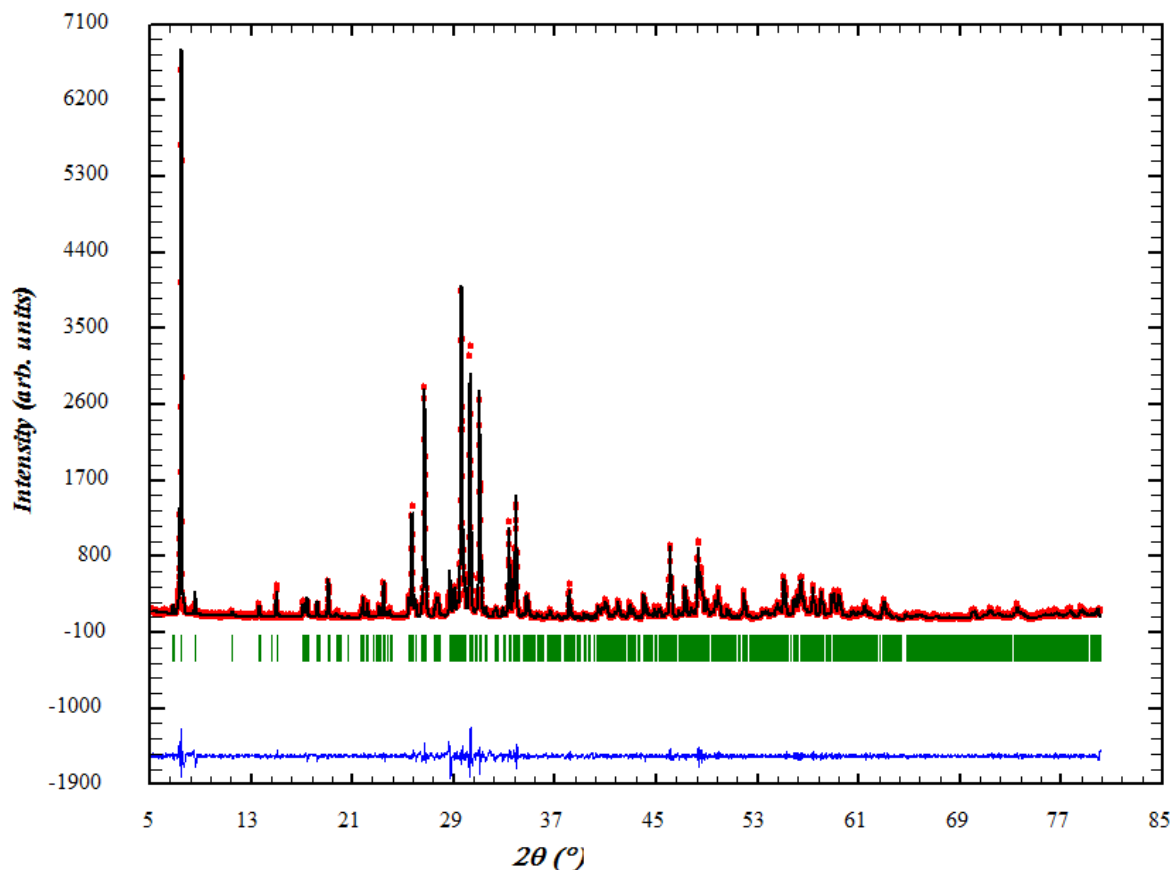


Figure III. 17. Affinement Pattern Matching de la poudre monophasique $[\text{Bi}_{14}\text{CdLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$, $R_f=0.85$.

D'autres synthèses ont été réalisées en remplaçant le Cd par d'autres cation de valence +2 et +3. Des nouvelles phases pures ont été obtenues avec du Mg, Pb et Sn et sont répertoriés dans le Tableau suivant, avec les paramètres de maille affinés dans chaque cas. Les résultats du reste des poudres synthétisées sont montrés dans le Tableau V.1.10 de l'Annexe V.1, après caractérisation par DRX.

Tableau III. 9. Synthèses réalisées en remplaçant le Cd dans le composé de formule $[\text{Bi}_{14}\text{CdLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$

Synthèse	Formule	Paramétrés de maille affinés	R_{Bragg}/R_f
1	$[\text{Bi}_{14}\text{MgLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$	$a=26.8448(15)$, $b=5.2758(3)$, $c=12.2357(6)$, $\beta=106.5694(31)$	0.07/0.11
2	$[\text{Bi}_{14}\text{PbLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$	$a=27.1649(13)$, $b=5.2889(3)$, $c=12.3355(5)$, $\beta=106.6965(23)$	2.54/4.02
3	$[\text{Bi}_{14}\text{SnLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$	$a=26.9678(16)$, $b=5.2875(3)$, $c=12.2952(8)$, $\beta=106.9797(29)$	1.62/1.48
4	$[\text{Bi}_{14}\text{Te}_{0.5}\text{Li}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$	$a=26.9413(22)$, $b=5.2887(4)$, $c=12.2744(9)$, $\beta=106.8029(48)$	3.24/3.75

En conclusion de ce chapitre, nous avons isolé différentes structures dans lesquelles l'organisation des tétraèdres ne respecte pas systématiquement une topologie en ruban mais répond à d'autres critères (colonnes, rubans tiltés ..etc). Dans ces phases, on conserve un réseau cationique Bi/M/P qui dérive de la structure parente de type fluorine, mais qui est localement brisée de par le volume important occupé par les groupes PO₄ centrés sur les atomes du réseau P.

Chapitre IV

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Ce travail de thèse résulte de l'étude préalable à l'UCCS des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ (M est un cation ou un mélange de cations de natures diverses) qui a conduit à la mise en évidence d'un certain nombre de phases et surtout à une ébauche de rationalisation en termes de relations structurales topographiques. Donc, un premier travail qui a été effectué tout au long de ma thèse a consisté, en l'observation de structures type, leurs compréhensions et comparaisons afin de les décrire selon des modèles unifiés. Ainsi, la racine commune de l'ensemble des phases est leur analogie avec la structure idéale de la forme haute température $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de forme fluorine. Comme dans ce composé, une description basée sur l'association d'anti-tétraèdres $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ joints par les arêtes permet d'établir les filiations structurales. En particuliers, nous avons établi dans ce travail que pour la famille de phases concernées les groupements phosphates viennent substituer des cations Bi^{3+} dans la structure-mère, ce qui permet d'établir un réseau cationique régulier plus ou moins distordu selon le taux de PO_4 . Cette substitution peut s'accompagner de la création de sites cationiques interstitiels dans des tunnels bordés par les PO_4 . Ce modèle régulier permet d'établir des lois structurales et de quantifier les formulations générales de nouveaux composés prédits. Dans ces composés, l'organisation des anti-tétraèdres en rubans infinis de largeur variable bordés par les PO_4 et des cations Bi^{3+} périphériques (appelés excroissances dans ce travail) n'est pas le fruit du hasard et obéit à des lois strictes quant aux séquences ruban/ PO_4 / Bi^{3+} périphériques, qui résultent de la conservation du sous-réseau cationique de type fluorine après substitution.

Il s'agissait donc, dans ce travail, de diversifier les unités de construction, taille et arrangement de façon à élargir les possibilités d'assemblage. Rappelons que l'existence des sites interstitiels plus ou moins occupés et l'existence de sites mixte $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{n+}$ offrent la flexibilité chimique capable d'atteindre l'électro neutralité pour tous les termes imaginables. Ce travail inclut donc la description, la validation, l'élaboration, la structure et les propriétés des nouveaux oxyphosphates de bismuth. Ainsi pour les composés basés sur un agencement de rubans, des expressions précises ont été établies qui permettent la formulation de tout type d'agencement avec n'importe quelle longueur de rubans.

Ainsi nous avons également pu établir la formule et obtenir des matériaux non centrosymétriques avec des agencements

-de rubans $n=8$ dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ avec $M=\text{Zn, Zn/Li, Cu/Li}$

-de rubans $n=5$ dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ avec $M=\text{Cu/Li}$.

La non-centrosymétrie de ces poudres a été vérifiée par SHG.

Jusqu'à ce stade ces rubans 1D étaient de taille limitée suivant la dimension finie et nous avons réussi, en appliquant les règles structurales, à prédire et obtenir les termes à plans infinis 2D dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ avec $M=\text{Zn}$ et Mg . Parmi les deux structures idéales prédites, seulement une forme a été obtenue. L'observation en MET d'une macule polysynthétique souligne la possibilité du ruban à supporter des contraintes locales, alors que la direction de propagation de la structure principale est faiblement modifiée. La possibilité d'intercroissances régulières de telles macles pour former de nouveaux polytypes permet d'envisager de nouveaux composés hypothétiques.

Un des aspects tout à fait remarquable de l'ensemble des composés est la stabilité thermodynamique de composés de formulation très similaires qui se déduisent les uns des autres par la présence de rubans finis modulables de la simple chaîne 1D au plan 2D, via toutes les valeurs discrètes envisageables. Néanmoins, la limite de la prédiction est que l'élaboration d'une phase ciblée reste mal contrôlée ; pourquoi un composé se forme à une température plutôt qu'à une autre ? Pourquoi cette phase se forme avec ce cation et pas avec un autre ? Pourquoi telle phase est-elle plus stable ? Dans la plupart des cas nous avons eu à réaliser un « screening » important en termes de l'ajustement des compositions ainsi que des conditions de synthèse. De plus, dans ces matériaux, la fusion n'est souvent pas congruente, impliquant des formations de cristaux de structure aléatoire. Ce dernier point, c'est-à-dire l'obtention d'une phase par hasard reste d'importance pour la prospection de nouvelles structures. Ainsi dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CuO}$, deux types d'intercroissance entre des rubans $n=4$ et $n=3$ ont été identifiées après fusion d'un mélange. Ceci illustre la foultitude d'agencements possibles dans ce système.

Nous avons ensuite obtenu, « par hasard » d'autres agencements inédits des blocs structuraux $\text{O}(\text{Bi}/\text{M})_4$: un composé à colonne carrée avec un ordre cationique dans les tunnels dans le

système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ avec $M=\text{Cd}$, un autre avec des rubans de largeur $n=2$ arrangés en zig-zag dans le même système, puis des rubans infinis en créneau dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}_x$ avec $M=\text{Ni}$.

En conclusion, la possibilité de prédire et formuler de nouveaux composés a été atteinte avec succès. Néanmoins les facteurs que sont la composition exacte et les conditions de synthèse adéquates limitent l'obtention systématique de matériaux ciblés car les paramètres des équilibres thermodynamiques de l'étape de synthèse chimique ne sont pas connus et difficilement rationalisables.

Finalement, ces travaux illustrent la grande diversité d'arrangements des tétraèdres $\text{O}(\text{Bi}/\text{M})_4$ mais valident systématiquement une filiation avec la structure très symétrique de la fluorine, au moins au niveau cationique. Nous avons montré la possibilité de moduler les topologies des blocs de constructions de façon à diversifier les archétypes structuraux et leur dimensionnalité. Un autre défi sera de diversifier les systèmes chimiques. A propos de ce dernier point, quelques analogies structurales trouvées dans la littérature suggèrent d'autres voies de recherche dans les systèmes avec Ln^{3+} , Pb^{2+} , ... X_2O_5 ($\text{X}=\text{P}$, V , As , Cr , Mn ...) qui impliqueraient des modifications structurales et pourraient orienter les propriétés (électriques, magnétiques et optiques).

Chapitre V

V. ANNEXE

V.1. ANNEXE 1. SYNTHÈSES RÉALISÉES ET ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYON X DE NOUVEAUX COMPOSÉS DES OXYPHOSPHATES DE BISMUTH

Tableau V.1. 1. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé NCS avec rubans de longueur n = 8 tétraèdres, dans le système ternaire Bi₂O₃-ZnO-P₂O₅. La formule générale est donnée par : $\{(M/Bi)^{Edge}_8 Bi^{Core}_{28} Bi^{Ex}_8 O_{40}\} M^{tunnel}_{\sim 8} (PO_4)_{20}$. Les phases pures sont surlignées en rouge (expérience 9).

Synthèse	Formule du composé	Description	Résultats DRX
Bi₂O₃ – ZnO – P₂O₅			
1	[Bi ₁₄ Zn ₄ O ₁₆] [Bi ₁₄ Zn ₄ O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] ₈ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 100% Zn Tunnels = 100% de Zn	n=8 + Bi ₆ ZnP ₂ O ₁₅ + Bi ₂₃ P ₄ O _{44.5}
2	[Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] ₄ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 100% Bi Tunnels = 100% de Zn	Bi ₆ ZnP ₂ O ₁₅ + αBi ₂ O ₃ + n=5 + n=8
3	[Bi ₁₄ Bi ₂ Zn ₂ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₂ Zn ₂ O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] ₆ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 50% Bi et 50% Zn Tunnels = 100% de Zn	Infini Zn
4	[Bi ₁₄ Bi ₁ Zn ₃ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₁ Zn ₃ O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] ₇ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 75% Zn et 25% Bi Tunnels = 100% de Zn	Bi _{5.625} Cu _{2.062} O ₆ (PO ₄) ₃ (6-4)+BiO _{2-x}
5	[Bi ₁₄ Bi _{2.5} Zn _{1.5} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{2.5} Zn _{1.5} O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] _{5.5} [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 62.5% Bi et 37.5% Zn Tunnels = 100% de Zn	Infini Zn + Bi ₂ O ₃
6	[Bi ₁₄ Bi _{2.8} Zn _{1.2} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{2.8} Zn _{1.2} O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] _{5.2} [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 70% Bi et 30% Zn Tunnels = 100% de Zn	Infini Zn + Bi _{11.095} P _{0.853} O ₂₀ +γBi ₂ O ₃
7	[Bi ₁₄ Bi ₃ Zn ₁ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₃ Zn ₁ O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] ₅ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 25% Zn et 75% Bi Tunnels = 100% de Zn	Infini Zn + Bi _{11.095} P _{0.853} O ₂₀
8	[Bi ₁₄ Bi _{3.5} Zn _{0.5} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{3.5} Zn _{0.5} O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] _{4.5} [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 12.5% Zn et 87.5% Bi Tunnels = 100% de Zn	Infini Zn + LiBi _{7.37} P ₃ O ₁₉
9	[Bi ₁₄ Bi _{3.2} Zn _{0.8} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{3.2} Zn _{0.8} O ₁₆] [OBi] ₈ [O] _{4.6} [Zn] _{9.4} [PO ₄] ₂₀ Excès charge négative	Bout de chaines = 80% Bi et 20% Zn Tunnels = 100% de Zn	n=8 a=11.6132(7) Å, b=5.3904(5) Å, c=42.1938(7) Å

Tableau V.1. 2. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé NCS avec rubans de longueur n = 8 tétraèdres, dans le système ternaire Bi₂O₃-ZnO-Li₂O-P₂O₅. La formule générale est donnée par : $\{(M/Bi)_{\text{Edge}}^{8\text{Bi}} \text{Core}_{28\text{Bi}}^{\text{Ex}} \text{O}_{40}\} M_{\text{tunnel}}^{n-8} (\text{PO}_4)_{20}$. Les phases pures sont surlignées en rouge (expérience 8).

Synthèse	Formule du composé	Description	Résultats DRX
Bi₂O₃ – ZnO – Li₂O – P₂O₅			
1	[Bi ₁₄ Zn ₄ O ₁₆] [Bi ₁₄ Zn ₄ O ₁₆] [OBi] ₈ [Li] ₁₆ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 100% Zn Tunnels = 100% de Li	n=8 + Bi ₆ ZnP ₂ O ₁₅
2	[Bi ₁₄ Bi ₂ Zn ₂ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₂ Zn ₂ O ₁₆] [OBi] ₈ [Li] ₁₂ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 50% Zn et 50% Bi Tunnels = 100% de Li	Infini Zn + n=8
3	[Bi ₁₄ Bi ₃ Zn ₁ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₃ Zn ₁ O ₁₆] [OBi] ₈ [Li] ₁₀ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 75% Bi et 25% Zn Tunnels = 100% de Li	LiBi _{7.37} P ₃ O ₁₉ +Zn(PO ₃) ₂ +Bi(PO ₃) ₃ +Bi ₂₃ P ₄ O _{44.5}
4	[Bi ₁₄ Bi _{-3.6} Zn _{-0.4} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-3.6} Zn _{-0.4} O ₁₆] [OBi] ₈ [Li _{-8.8}][PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 10% Zn et 90% Bi Tunnels = 100% de Li	n=8 + Bi ₆ ZnP ₂ O ₁₅ + Bi ₆ TiP ₂ O ₁₆
5	[Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [OBi] ₈ [Li] ₈ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 100% Bi Tunnels = 100% de Li	LiBi _{7.37} P ₃ O ₁₉ + Bi ₂ O ₄ + Zn ₂ P ₂ O ₇
6	[Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn] ₄ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 100% Bi Tunnels = 100% de Zn	Bi ₄ P ₂ O ₁₁
7	[Bi ₁₄ Bi _{-1.79} Zn _{-2.21} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-1.79} Zn _{-2.21} O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn _{-1.796} Li _{-8.828}][PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 45% Zn et 55% Bi Tunnels = 16.9% de Zn et 83.1% de Li	n=5+LiBiO ₃ +Bi _{11.095} P _{0.853} O ₂₀
8	[Bi ₁₄ Bi ₂ Zn ₂ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₂ Zn ₂ O ₁₆] [OBi] ₈ [Zn _{-2.67} Li _{-6.67}][PO ₄] ₂₀	Bout de chaines = 50% Zn et 50% Bi Tunnels = 30% de Zn et 70% Li	n=8 a=11.5915(4)Å, b=5.4392(2)Å, c=41.8520(2) Å

Tableau V.1. 3. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé NCS avec rubans de longueur n = 8 tétraèdres, dans le système ternaire Bi₂O₃-CuO-Li₂O-P₂O₅. La formule générale est donnée par : $\{(M/Bi)_{8}^{Edge}Bi_{28}^{Core}Bi_{8}^{Ex}O_{40}\}M_{n-8}^{tunnel}(PO_4)_{20}$.

Synthèse	Formule du composé	Description	Résultats DRX
Bi₂O₃ – CuO – Li₂O – P₂O₅			
1	[Bi ₁₄ Bi _{-2,6} Cu _{-1,4} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-2,6} Cu _{-1,4} O ₁₆] [OBi] ₈ [Cu _{-2,4} Li ₋₆][PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 35% Cu et 65% Bi Tunnels = 16.9% de Cu et 83.1% de Li	n=8 + n=5
2	[Bi ₁₄ Bi _{-3,6} Cu _{-0,4} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-3,6} Cu _{-0,4} O ₁₆] [OBi] ₈ [Cu _{-4,4}][PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 10% Cu et 90% Bi Tunnels = 100% de Cu	Bi _{5,625} Cu _{2,062} O ₆ (PO ₄) ₃ (6-4)
3	[Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [OBi] ₈ [Cu] ₄ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 100% Bi Tunnels = 100% de Cu	Bi _{5,625} Cu _{2,062} O ₆ (PO ₄) ₃ (6-4)
4	[Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₄ O ₁₆] [OBi] ₈ [Li] ₈ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 100% Bi Tunnels = 100% de Li	LiBi _{7,37} P ₃ O ₁₉
5	[Bi ₁₄ Bi _{-3,6} Cu _{-0,4} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-3,6} Cu _{-0,4} O ₁₆] [OBi] ₈ [Li _{-8,8}][PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 10% Cu et 90% Bi Tunnels = 100% de Li	LiBi _{7,37} P ₃ O ₁₉
6	[Bi ₁₄ Bi ₃ Cu ₁ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₃ Cu ₁ O ₁₆] [OBi] ₈ [Li] ₁₀ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 25% Cu et 75% Bi Tunnels = 100% de Li	LiBi _{7,37} P ₃ O ₁₉
7	[Bi ₁₄ Bi ₂ Cu ₂ O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi ₂ Cu ₂ O ₁₆] [OBi] ₈ [Li] ₁₂ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 50% Cu et 50% Bi Tunnels = 100% de Li	n=5+Cu ₂ PO ₇ +Bi ₂ O ₃ +Cu _{1,25} Li _{1,75} P ₂
8	[Bi ₁₄ Cu ₄ O ₁₆] [Bi ₁₄ Cu ₄ O ₁₆] [OBi] ₈ [Li] ₁₆ [PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 100% Cu Tunnels = 100% de Li	n=5 + Bi ₂ O ₃
9	[Bi ₁₄ Bi _{-1,79} Cu _{-2,21} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-1,79} Cu _{-2,21} O ₁₆] [OBi] ₈ [Cu _{-1,347} Li _{-9,726}][PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 55.2% Cu et 44.8% Bi Tunnels = 12% de Cu et 88% de Li	n=5 + Bi ₂ O ₃ + Bi ₂ O _{2,33}
10	[Bi ₁₄ Bi _{-1,79} Cu _{-2,21} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-1,79} Cu _{-2,21} O ₁₆] [OBi] ₈ [Cu _{-0,898} Li _{-10,624}][PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 55.2% Cu et 44.8% Bi Tunnels = 7.8% de Cu et 92.2% de Li	n=5 + Bi ₂ O ₃ + Bi ₂ O _{2,33}
11	[Bi ₁₄ Bi _{-2,2} Cu _{-1,8} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-2,2} Cu _{-1,8} O ₁₆] [OBi] ₈ [Cu _{-2,8} Li ₋₆][PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 45% Cu et 55% Bi Tunnels = 31.8% de Cu et 68.2% de Li	n=5 + Bi ₂ O ₃ + Bi ₂ O _{2,33}
12	[Bi ₁₄ Bi _{-1,79} Cu _{-2,21} O ₁₆] [Bi ₁₄ Bi _{-1,79} Cu _{-2,21} O ₁₆] [OBi] ₈ [Cu _{-1,796} Li _{-8,828}][PO ₄] ₂₀	Bout de chaînes = 45% Cu et 55% Bi Tunnels = 16.9% de Cu et 83.1% de Li	n=5+LiBiO ₃ +Bi _{11,095} P _{0,853} O ₂₀

Tableau V.1. 4. Détails de l'affinement Rietveld pour $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_2\text{Zn}_2\text{O}_{16}]_2 [\text{OBi}]_8[\text{Zn}_{-2.67}\text{Li}_{-6.67}][\text{PO}_4]_{20}$ (poudre)

<i>Données cristallographiques</i>	
Composé	$[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_2\text{Zn}_2\text{O}_{16}]_2[\text{OBi}]_8[\text{Zn}_{-2.67}\text{Li}_{-6.67}][\text{PO}_4]_{20}$
Symétrie	orthorhombique
Groupe d'espace	Bbm2 (n°40)
Paramètres de maille (Å)	a = 11.5915(10)
	b 5.4392(10)
	c = 41.852(10)
Volume (Å ³)	2638.702
Z	8
<i>Résultats de l'affinement</i>	
Domaine angulaire	5/ 80
Pas de mesure (°2θ)	0.02
Nombre de paramètres affinés	38
Décalage d'origine (°2θ)	0.1229
Bruit de fond	Simulé point par point
Fonction de profil	Pseudo-voigt
Paramètres de profil	
U	0.06271
V	-0.02862
W	0.00824
X	0.00000
Asymétrie	
As 1	0.07518
As 2	0.02410
<i>Facteur de confiance</i>	
R _{wp}	24.4
R _p	21.6
R _f	10.3
R _{BRAGG}	12.9
χ ²	4.62

Tableau V.1. 5. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé NCS avec rubans de longueur n = 5 tétraèdres, dans le système ternaire Bi₂O₃-(CuO/ZnO)-Li₂O-P₂O₅. La formule générale est donnée par : $\{(M/Bi)^{Edge}_8Bi^{Core}_{16}Bi^{Ex}_4O_{24}\}M^{tunnel}_4(PO_4)_{12}$. Les phases pures sont surlignées en rouge (expérience 1, système Bi₂O₃ – CuO – Li₂O – P₂O₅)

Synthèse	Formule du composé	Description	Résultats DRX
Bi₂O₃ – CuO – Li₂O – P₂O₅			
1	[Bi ₈ Bi ₂ Cu ₂ O ₁₀] [Bi ₈ Bi ₂ Cu ₂ O ₁₀] [OBi] ₄ [Li] ₄ [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 50% Cu et 50% Bi Tunnels = 100% de Li	n=5 a=11.4352(1) Å, b=5.4225(7) Å, c=25.0365(3) Å
Bi₂O₃ – ZnO – Li₂O – P₂O₅			
1	[Bi ₈ Zn ₄ O ₁₀] [Bi ₈ Zn ₄ O ₁₀] [OBi] ₄ [Li] ₈ [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 100% Zn Tunnels = 100% de Li	2-6 + 3-3 + Bi ₆ ZnP ₂ O ₁₅
2	[Bi ₈ Bi ₂ Zn ₂ O ₁₀] [Bi ₈ Bi ₂ Zn ₂ O ₁₀] [OBi] ₄ [Li] ₄ [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 50% Zn et 50% Bi Tunnels = 100% de Li	8-8
3	[Bi ₈ Bi ₁ Zn ₃ O ₁₀] [Bi ₈ Bi ₁ Zn ₃ O ₁₀] [OBi] ₄ [Li] ₆ [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 75% Zn et 25% Bi Tunnels = 100% de Li	8-8 + Bi ₂ O ₃ + Zn ₃ (PO ₄) ₂
4	[Bi ₈ Bi ₃ Zn ₁ O ₁₀] [Bi ₈ Bi ₃ Zn ₁ O ₁₀] [OBi] ₄ [Li] ₂ [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 25% Zn et 75% Bi Tunnels = 100% de Li	5-5 + 8-8 + Bi ₂ O ₃
5	[Bi ₈ Bi _{3,6} Zn _{0,4} O ₁₀] [Bi ₈ Bi _{3,6} Zn _{0,4} O ₁₀] [OBi] ₄ [Li] _{0,8} [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 10% Zn et 90% Bi Tunnels = 100% de Li	Bi ₄ P ₂ O ₁₁ + Bi ₂ O ₃
6	[Bi ₈ Bi _{0,4} Zn _{3,6} O ₁₀] [Bi ₈ Bi _{0,4} Zn _{3,6} O ₁₀] [OBi] ₄ [Li] _{7,2} [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 90% Zn et 10% Bi Tunnels = 100% de Li	Bi ₆ ZnP ₂ O ₁₅ + ZnP ₄ O ₁₁
Bi₂O₃ – ZnO – P₂O₅			
1	[Bi ₈ Bi _{0,4} Zn _{3,6} O ₁₀] [Bi ₈ Bi _{0,4} Zn _{3,6} O ₁₀] [OBi] ₄ [Zn] _{3,6} [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 90% Zn et 10% Bi Tunnels = 100% de Zn	Bi ₆ ZnP ₂ O ₁₅ + Bi ₄ ZnP ₂ O ₁₂ + 11-11
2	[Bi ₈ Zn ₄ O ₁₀] [Bi ₈ Zn ₄ O ₁₀] [OBi] ₄ [Zn] ₄ [PO ₄] ₁₂	Bout de chaînes = 100% Zn Tunnels = 100% de Zn	Bi ₆ ZnP ₂ O ₁₅ + Bi ₄ ZnP ₂ O ₁₂ + 11-11

Tableau V.1. 6. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé avec rubans mixtes de longueur n = 3 et n=4 (intercroissance 1). La formule est donnée par : $[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.7}\text{Cu}_{-3.3}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{-2.63}][\text{PO}_4]_{16}$

Synthèse	Formule du composé	Description	Résultats DRX
1	$[\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_4][\text{PO}_4]_{16}$	Bout de chaines = 100% Cu Tunnels = de Cu	$\text{Bi}_{9.5}\text{Cu}_{0.5}\text{P}_3\text{O}_{22}+$ phase n=8+ $\text{Cu}_{1.952}\text{P}_4\text{O}_{12}$
2	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_{0.4}\text{Cu}_{3.6}\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{0.4}\text{Cu}_{3.6}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{3.2}][\text{PO}_4]_{16}$	Bout de chaines = 90% Cu et 10% Bi Tunnels = de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5+$ $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ (6-4)+ $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}+$ ideal intercroissance 1(4-3)+ideal intercroissance 2 (4-3)
3	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_{0.8}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{0.8}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{2.4}][\text{PO}_4]_{16}$	Bout de chaines = 80% Cu et 20% Bi Tunnels = de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5+$ $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ (6-4)+ $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}+$ ideal intercroissance 1 (4-3)+ideal intercroissance 2 (4-3)
4	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_{1.2}\text{Cu}_{2.8}\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{1.2}\text{Cu}_{2.8}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{1.6}][\text{PO}_4]_{16}$	Bout de chaines = 70% Cu et 30% Bi Tunnels = de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5+$ $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ (6-4)+ $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}+$ ideal intercroissance 1 (4-3)+ideal intercroissance 2 (4-3)
5	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{0.8}][\text{PO}_4]_{16}$	Bout de chaines = 60% Cu et 40% Bi Tunnels = de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5+$ $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ (6-4)+ $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}+$ ideal intercroissance 1 (4-3)+ideal intercroissance 2 (4-3)
6	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.7}\text{Cu}_{-3.3}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{-2.56}][\text{PO}_4]_{16}$	Bout de chaines, chaine n=3 :50% Cu et 50% Bi Bout de chaines, chaine n=4 :82% Cu et 18% Bi Tunnels = de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5+$ $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ (6-4)+ $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$

Tableau V.1. 7. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé avec rubans mixtes de longueur n = 3 et n=4 (intercroissance 2). La formule est donnée par : $[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$

Synthèse	Formule du composé	Description	Résultats DRX
1	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_1\text{Cu}_3\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_1\text{Cu}_3\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$	Bout de chaines = 75% Cu et 25% Bi Tunnels = 100% de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5 + \text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ (6-4)+ $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ +idealintercroissance2 (4-3)+ $\text{BiCu}_2(\text{PO}_6) + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{BiPO}_4$
2	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$	Bout de chaines n=3 : 69% Cu et 31% Bi Bout de chaines n=4 : 87% Cu et 13% Bi Tunnels = 100% de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5 + \text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ (6-4)+ $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ +idealintercroissance2 (4-3)+ $\text{BiCu}_2(\text{PO}_6) + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{BiPO}_4$
3	$[\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_8][\text{PO}_4]_{24}$	Bout de chaines = 100% Cu Tunnels = 100% de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5 + \text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ +phasen=8+ideal intercroissance 2 (4-3)+ $\text{BiCu}_2(\text{PO}_6) + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{BiPO}_4$
4	$[\text{Bi}_4\text{Bi}_{0.38}\text{Cu}_{3.62}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{0.38}\text{Cu}_{3.62}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{6.85}][\text{PO}_4]_{24}$	Bout de chaines = 90% Cu et 10% Bi Tunnels = de Cu	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{O}_8(\text{PO}_4)_5 + \text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ +phasen=8+ideal intercroissance 2 (4-3)+ $\text{BiCu}_2(\text{PO}_6) + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{BiPO}_4$

Tableau V.1. 8. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé avec rubans infinies. La formule général est donnée par $(Bi_4O_4)M_{-1}(PO_4)_2$

Synthèse	Formule du composé	Résultats DRX
1	$Bi_4CuP_2O_{12}$	$Bi_{5,625}Cu_{2,062}P_3O_{18} + Bi_2O_3 + Bi_7(PO_4)O_9 + Cu_3(PO_4)_2$
2	$Bi_4CoP_2O_{12}$	$Bi_{5,625}Co_{2,062}P_3O_{18} + Bi_2O_3$
3	$Bi_4FeP_2O_{12}$	$Bi_2O_3 + Bi(PO_3)_3 + Fe_2O_3 + AlPO_4$
4	$Bi_4MnP_2O_{12}$	$Bi_{5,625}Mn_{2,062}P_3O_{18} + Bi_{6,67}(PO_4)_4O_4 + Bi_2O_3 + AlPO_4$
5	$Bi_4NiP_2O_{12}$	$Bi_{9,5}Ni_{0,5}P_3O_{22} + Bi_2O_3 + Bi_{18}Ni_8O_{36} + Bi_4P_2O_{11}$
6	$Bi_4CdP_2O_{12}$	$Bi_{6,67}(PO_4)_4O_4 + Bi_2O_3 + BiPO_4 + \varepsilon$

Tableau V.1. 9. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé à colonnes 1D à section carrées. La formule est donnée par $[\text{Bi}_{10}(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_8\text{O}_{16}](\text{PO}_4)_8(\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})_2$

Synthèse	Formule du composé	Description	Résultats DRX
$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{P}_2\text{O}_5$			
1	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{O}_8] [\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{O}_8] [\text{Cd}]_2[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 50% Cd et 50% Bi Tunnels = 50% Cd	$\text{Bi}_3\text{Cd}_5\text{O}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$
2	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{O}_8] [\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{O}_8] [\text{Cd}]_3[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 50% Cd et 50% Bi Tunnels = 75% Cd	$\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}\text{O}_{18}(\text{PO}_4)_{10} + \text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5} + \text{Bi}_2\text{CdO}_4$
3	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{O}_8] [\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{O}_8] [\text{Bi}]_2[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 50% Cd et 50% Bi Tunnels = 50% Bi	$\text{Bi}_3\text{Cd}_5\text{O}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Bi}_{3.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Li}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{9.5} + \gamma\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Cd}_3\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Bi}_{6.67}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
4	$\text{Bi}_9\text{Cd}_{6.5}\text{P}_8\text{O}_{40}$		$\text{Bi}_3\text{Cd}_5\text{O}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Bi}_{6.67}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4 + \text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5} + \text{Cd}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$
5	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_1\text{Cd}_3] [\text{Bi}_5\text{Bi}_1\text{Cd}_3][\text{O}]_{12}[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 75% Cd et 25% Bi	$\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}\text{O}_{18}(\text{PO}_4)_{10} + \text{Bi}_{3.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Li}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{9.5} + \text{Bi}_{6.67}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4 + \text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$
6	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{O}_8] [\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{O}_8] [\text{BiCd}_{1.5}][\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 50% Cd et 50% Bi Tunnels = 62.5% (Bi/Cd)	$\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}\text{O}_{18}(\text{PO}_4)_{10} + \text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5} + \text{Bi}_2\text{CdO}_4$
7	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.4}\text{Cd}_{2.6}] [\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.4}\text{Cd}_{2.6}][\text{O}]_{14.4} [\text{Cd}]_2[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 65% Cd et 35% Bi Tunnels = 50% Cd	$\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}\text{O}_{18}(\text{PO}_4)_{10} + \text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$
8	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.16}\text{Cd}_{2.84}\text{O}_8] [\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.16}\text{Cd}_{2.84}\text{O}_8] [\text{Cd}]_{3.84}[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 71% Cd et 29% Bi Tunnels = 96% Cd	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cd}_{6.2}\text{P}_5\text{O}_{28} + \text{Cd}_3\text{P}_6\text{O}_{18} + \gamma\text{Bi}_2\text{O}_3$
9	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.32}\text{Cd}_{2.68}\text{O}_8] [\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.32}\text{Cd}_{2.68}\text{O}_8] [\text{Cd}]_{3.68}[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 67% Cd et 33% Bi Tunnels = 92% Cd	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cd}_{6.2}\text{P}_5\text{O}_{28} + \text{Cd}_3\text{P}_6\text{O}_{18} + \gamma\text{Bi}_2\text{O}_3$
10	$[\text{Bi}_{4.8}\text{Cd}_4\text{O}_8] [\text{Bi}_{4.8}\text{Cd}_4\text{O}_8] [\text{Cd}]_{0.56}[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 100% Cd Tunnels = 14% Cd	$\text{Bi}_{6.2}\text{Cd}_{6.2}\text{P}_5\text{O}_{28} + \text{Cd}_3\text{P}_6\text{O}_{18} + \gamma\text{Bi}_2\text{O}_3$
11	$\text{Bi}_{9.6}\text{Cd}_{4.8}\text{P}_8\text{O}_{39.2}$		$\text{Bi}_3\text{Cd}_5\text{O}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Bi}_{6.67}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
12	$\text{Bi}_{10.88}\text{Cd}_{4.96}\text{P}_8\text{O}_{41.28}$		$\text{Bi}_3\text{Cd}_5\text{O}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Bi}_{6.67}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
13	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.08}\text{Cd}_{2.56}] [\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.08}\text{Cd}_{2.56}][\text{O}]_{12.4}[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 64% Cd et 27% Bi	$\text{Bi}_3\text{Cd}_5\text{O}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Bi}_{6.67}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
14	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.76}\text{Cd}_{2.24}] [\text{Bi}_5\text{Bi}_{1.76}\text{Cd}_{2.24}][\text{O}]_{13.52} [\text{Cd}]_{0.72}[\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 56% Cd et 44% Bi Tunnels = 18% Cd	$\text{Bi}_3\text{Cd}_5\text{O}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Bi}_{6.67}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$
15	$[\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2] [\text{Bi}_5\text{Bi}_2\text{Cd}_2][\text{O}]_{16.48} [\text{Bi}_{1.36}\text{Cd}_{0.72}][\text{PO}_4]_8$	Bout de chaines = 50% Cd et 50% Bi Tunnels = 52% (Cd/Bi)	$\text{Bi}_3\text{Cd}_5\text{O}_5(\text{PO}_4)_3 + \text{Bi}_{6.67}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$

Tableau V.1. 10. Résumé de différentes synthèses réalisées pour préparer la phase pure correspondant au composé à rubans infinies, isomorphe au $\text{Bi}_{14.67}\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$, variante dans l'espace inter-feuillet. La formule est donnée par $[\text{Bi}_{14}\text{CdLi}_2\text{O}_{14}]_2[\text{PO}_4]_{12}$

Synthèse	Formule du composé	Résultats DRX
1	$\text{Bi}_{14}\text{Cu}_1\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	Phase n=5
2	$\text{Bi}_{14}\text{Co}_1\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	$\text{LiBi}_{7.37}\text{P}_3\text{O}_{19}$
3	$\text{Bi}_{14}\text{Ni}_1\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	$\text{LiBi}_{7.37}\text{P}_3\text{O}_{19}$ +phase n=5
4	$\text{Bi}_{14}\text{Zn}_1\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	Phase n=8 + $\text{Bi}_6\text{ZnLiP}_3\text{O}_{18}$
5	$\text{Bi}_{14}\text{Mn}_1\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	$\text{LiBi}_{7.37}\text{P}_3\text{O}_{19}$
6	$\text{Bi}_{14}\text{Sr}_1\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	$\text{LiBi}_{7.37}\text{P}_3\text{O}_{19}$
7	$\text{Bi}_{14}\text{Ba}_1\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	$\text{LiBi}_{7.37}\text{P}_3\text{O}_{19}$
8	$\text{Bi}_{14}\text{Sb}_{0.74}\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$	$\text{LiBi}_{7.37}\text{P}_3\text{O}_{19}$

**V.2. ANNEXE 2. COORDONES ATOMIQUES, TAUX D'OCCUPATION ET
COEFFICIENTS THERMIQUES ISOTROPES AFFINES DE NOUVEAUX
COMPOSES DES OXYPHOSPHATES DE BISMUTH**

Composé formé avec des rubans $n=8$

Tableau V.2. 1. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de [Bi₁₄Bi_{1.804}Cu_{2.196}O₁₆]₂ [OBi]₈[Cu_{1.288}Li_{6.712}][PO₄]₂₀ (cristal)

Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (Å ²)
Bi1	4d/1	0.10969(14)	0.25	0.0029	0.0191(5)
Bi2	4d/1	0.11328(13)	-0.25	-0.06177(7)	0.0363(7)
Bi3	4d/1	0.11028(18)	-0.25	-0.18914(6)	0.0251(6)
Bi4	4d/1	0.11384(17)	0.25	-0.12470(6)	0.0220(6)
Bi5	4d/1	-0.10844(16)	0.25	0.19895(7)	0.0202(6)
Bi6	4d/1	0.11382(15)	0.25	0.13454(8)	0.0403(8)
Bi7/Cu7	4d/(0.584/0.416)	0.0848(2)	0.25	-0.25803(8)	0.0392(10)
Bi8	4d/1	-0.10796(15)	0.25	0.06932(4)	0.0177(6)
Bi9(exc)	4d/1	0.37166(14)	0.25	-0.06370(9)	0.0242(5)
Bi10(exc)	4d/1	-0.37076(15)	0.25	0.13649(9)	0.0260(5)
Bi11/Cu11	4d/(0.319/0.681)	0.0988(4)	0.25	0.25947(13)	0.0367(15)
Cua/Lia(tunnel)	4d/(0.23/0.77)	0.5	-0.5	0.0347(9)	0.067(8)
Cub/Lib(tunnel)	4d/(0.09/0.91)	0.5	-0.5	-0.1675(12)	0.067(8)
P1	4d/1	0.3266(13)	0.25	0.0793(3)	0.031(4)
P2	4d/1	0.6736(12)	-0.75	-0.0051(3)	0.026(4)
P3	4d/1	0.1664(12)	0.25	0.3780(3)	0.038(5)
P4	4d/1	0.3290(15)	0.25	0.1945(3)	0.034(5)
P5	4d/1	0.8050(9);	0.25	0.2901(3);	0.033(4)
O1	4d/1	0	0	-0.0288(7)	0.008(5)
O2	4d/1	0	0.5	0.0345(9)	0.019(4)
O3	4d/1	0	0	-0.0944(8)	0.021(7)
O4	4d/1	0	0.5	0.1001(8)	0.022(7)
O5	4d/1	0	0	-0.1602(8)	0.030(8)
O6	4d/1	0	0.5	0.1688(6)	0.010(6)
O7	4d/1	0	0.5	-0.2243(8)	0.038(7)
O8	4d/1	0	0.5	0.2329(6)	0.018(7)
Oa	8d/0.5	-0.187(3)	0.319(8)	0.1367(10)	0.038(11)
Ob	8d/0.5	0.189(3)	0.347(7)	-0.0658(10)	0.035(10)
Op1a	4d /1	0.402(7)	0.25	0.056(2)	0.14(3)
Op2a	4d /1	0.606(3)	-0.75	0.0244(8)	0.042(9)
Op3a	4d /1	0.093(5)	0.25	0.3505(15)	0.101(19)
Op4a	4d /1	0.409(3)	0.25	0.2249(7)	0.032(7)
Op5a	4d /1	0.720(3)	0.25	0.3173(9)	0.057(9)
Op1b	4d /1	0.193(5)	0.25	0.0732(12)	0.087(15)
Op2b	4d /1	0.809(3)	-0.75	0.0084(11)	0.081(13)
Op3b	4d /1	0.296(3)	0.25	0.3735(8)	0.046(9)

Op4b	4d /1	0.208(3)	0.25	0.2062(11)	0.080(13)
Op5b	4d /1	0.928(3)	0.25	0.3006(8)	0.038(8)
Op1c	8d /1	0.366(4)	0.418(9)	0.0990(11)	0.131(14)
Op2c	8d /1	0.671(3)	-1.001(8)	-0.0191(9)	0.144(16)
Op3c	8d /1	0.132(3)	0.103(8)	0.4009(9)	0.097(11)
Op4c	8d /1	0.345(3)	-0.039(6)	0.1855(8)	0.110(12)
Op5c	8d /1	0.795(4)	0.492(9)	0.2736(13)	0.133(14)

Tableau V.2. 2. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $[\text{Bi}_{14}\text{Bi}_{1.804}\text{Cu}_{2.196}\text{O}_{16}]_2$ $[\text{OBi}]_8[\text{Cu}_{1.288}\text{Li}_{6.712}][\text{PO}_4]_{20}$ (cristal)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.0170(7)	0.0158(9)	0.0247(10)	0	-0.0039(8)	0
Bi2	0.0149(9)	0.0792(18)	0.0149(9)	0	0.0005(9)	0
Bi3	0.0237(11)	0.0329(11)	0.0186(9)	0	0.0058(7)	0
Bi4	0.0174(11)	0.0252(13)	0.0234(9)	0	0.0048(7)	0
Bi5	0.0189(10)	0.0128(10)	0.0291(10)	0	0.0056(7)	0
Bi6	0.0149(10)	0.087(2)	0.0195(10)	0	0.0013(8)	0
Bi7/Cu7	0.0300(14)	0.070(2)	0.0173(14)	0	0.0070(9)	0
Bi8	0.0151(9)	0.0170(10)	0.0209(10)	0	-0.0024(7)	0
Bi9(exc)	0.0138(8)	0.0296(10)	0.0292(10)	0	0.0005(8)	0
Bi10(exc)	0.0169(8)	0.0342(11)	0.0268(9)	0	0.0021(8)	0
Bi11/Cu11	0.028(2)	0.026(2)	0.056(3)	0	-0.0160(18)	0
Cua/Lia(tunnel)	0.025(8)	0.084(16)	0.092(17)	-0.011(12)	0	0
Cub/Lib(tunnel)	0.025(8)	0.084(16)	0.092(17)	-0.011(12)	0	0
P1	0.022(7)	0.048(9)	0.023(6)	0	0.000(5)	0
P3	0.015(6)	0.089(13)	0.010(6)	0	0.003(4)	0
P4	0.032(9)	0.029(8)	0.041(8)	0	-0.027(6)	0
P5	0.024(5)	0.051(8)	0.026(6)	0	0.001(4)	0
P2	0.019(7)	0.033(8)	0.026(6)	0	0.000(4)	0

Tableau V.2. 3. Distances interatomiques sélectionnées de [Bi₁₄Bi_{1.804}Cu_{2.196}O₁₆]₂ [OBi]₈[Cu_{1.288}Li_{6.712}][PO₄]₂₀(cristal)

Distances P – O					
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
P1	Op1a	1.29(8)	P4	Op4a	1.56(3)
	Op1b	1.56(5)		Op4b	1.47(4)
	Op1c	1.31(5)		Op4c	1.63(3)
	Op1c	1.31(5)		Op4c	1.63(3)
P2	Op2a	1.45(3)	P5	Op5a	1.50(4)
	Op2b	1.66(4)		Op5b	1.48(3)
	Op2c	1.49(4)		Op5c	1.49(5)
	Op2c	1.49(4)		Op5c	1.49(5)
P3	Op3a	1.42(6)			
	Op3b	1.50(4)			
	Op3c	1.31(4)			
	Op3c	1.31(4)			
Distances dans le tunnel (suivant b)					
Cua/Lia	Cua/Lia	2.7283	Cub/Lib	Cub/Lib	2.7283
	Op1a (*2)	1.99(6)		Op3a (*2)	1.89(5)
	Op2a (*2)	1.88(2)		Op5b (*2)	2.08(4)
Distances O - Bi					
O1	Bi1 (*2)	2.279(18)	Oa	Bi5	2.77(4)
	Bi2 (*2)	2.335(18)		Bi6	2.50(4)
O2	Bi1 (*2)	2.28(2)		Bi8	2.98(4)
	Bi8 (*2)	2.35(2)		Bi10 (exc)	2.15(4)
O3	Bi2 (*2)	2.32(2)	Oa	0.75(6)	
	Bi4 (*2)	2.274(19)			
O4	Bi6 (*2)	2.37(2)			
	Bi8 (*2)	2.248(19)			
O5	Bi3 (*2)	2.218(17)	Ob	Bi2	2.37(4)
	Bi4 (*2)	2.40(2)		Bi4	2.66(4)
O6	Bi5 (*2)	2.235(13)		Bi9(exc)	2.17(4)
	Bi6 (*2)	2.369(14)		Bi1	3.05(4)
O7	Bi3 (*2)	2.37(2)	Ob	1.06(5)	
	Bi7/Cu7 (*2)	2.19(2)			
O8	Bi5 (*2)	2.327(16)			
	Bi11/Cu11 (*2)	2.092(14)			

Composé formé avec des rubans $n=5$

Tableau V.2.4. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de [Bi₈Bi_{-1.673}Cu_{-2.327}O₁₀]₂[OBi]₄[Li]₄[PO₄]₁₂

Atom	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (Å ²)
Bi1	4d/1	0.13378(5)	0.03771(13)	0.004	0.01217(13)
Bi2	4d/1	0.36401(6)	-0.00237(16)	0.10769(6)	0.01293(18)
Bi3	4d/1	0.14120(8)	0.4938(2)	-0.10269(7)	0.0159(2)
Bi4(exc)	4d/1	-0.12465(5)	0.47798(13)	0.00447(6)	0.01375(14)
Bi5/Cu5	4d/(0.2718/0.7282)	0.35109(19)	0.5026(5)	-0.20176(11)	0.0205(5)
Bi6	4d/1	0.13897(9)	0.0146(2)	0.21419(5)	0.0168(2)
Bi/Cu	4d/(0.5647/0.4353)	0.16369(14)	0.5102(5)	0.32764(8)	0.0325(5)
Li	4d/1	-0.252(4)	1.232(8)	0.1764(16)	0.015(7)
Pha	4d/1	-0.0837(6)	0.9744(14)	0.0984(3)	0.0193(6)
Phb	4d/1	-0.0831(7)	0.9909(15)	-0.0941(3)	0.0193(6)
Phc	4d/1	0.0543(6)	0.5025(12)	-0.2541(3)	0.0193(6)
O1	4d/1	0.2461(14)	0.248(4)	0.0560(6)	0.0070(18)
O2	4d/1	0.2475(15)	0.234(4)	-0.0534(6)	0.009(2)
O3	4d/1	0.2469(15)	0.260(3)	-0.1599(5)	0.009(2)
O4	4d/1	0.2552(16)	0.258(4)	0.1627(7)	0.010(2)
O5	4d/1	0.250(2)	0.768(4)	0.2684(9)	0.029(4)
Oc1(exc)	4d/1	0.0538(15)	0.430(3)	-0.0008(8)	0.022(3)
Oxaa	4d/1	0.044(2)	1.053(5)	0.1085(10)	0.048(4)
Oxba	4d/1	-0.1552(19)	1.006(5)	0.1485(9)	0.036(3)
Oxca	4d/1	-0.138(3)	1.136(6)	0.0555(12)	0.073(7)
Oxda	4d/1	-0.088(3)	0.714(5)	0.0797(12)	0.063(5)
Oxab	4d/1	-0.154(2)	0.932(5)	-0.1444(10)	0.048(4)
Oxbb	4d/1	0.0444(19)	1.025(5)	-0.1083(9)	0.036(3)
Oxcb	4d/1	-0.126(3)	1.230(6)	-0.0695(12)	0.073(7)
Oxdb	4d/1	-0.098(3)	0.791(5)	-0.0540(11)	0.063(5)
Oxac	4d/1	0.035(2)	0.263(5)	-0.2227(10)	0.048(4)
Oxbc	4d/1	0.179(2)	0.514(4)	-0.2742(10)	0.036(3)
Oxcc	4d/1	0.035(3)	0.724(6)	-0.2180(13)	0.073(7)
Oxdc	4d/1	-0.031(3)	0.518(6)	-0.2991(11)	0.063(5)

Tableau V.2. 5. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $[\text{Bi}_8\text{Bi}_{-1.673}\text{Cu}_{-2.327}\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.0093(2)	0.0165(3)	0.0107(2)	-0.00370(17)	0.0004(3)	0.0008(4)
Bi2	0.0084(3)	0.0133(4)	0.0172(3)	-0.0016(2)	-0.0040(3)	0.0019(4)
Bi3	0.0121(3)	0.0141(4)	0.0216(4)	0.0015(3)	-0.0073(3)	-0.0029(3)
Bi4	0.00711(19)	0.0169(3)	0.0173(2)	0.00168(17)	-0.0011(3)	-0.0003(4)
Bi5/Cu5	0.0133(7)	0.0175(9)	0.0308(9)	-0.0004(6)	0.0097(7)	-0.0002(8)
Bi6	0.0162(4)	0.0227(4)	0.0114(3)	-0.0009(3)	0.0053(3)	-0.0002(3)
Bi/Cu	0.0208(6)	0.0671(12)	0.0095(4)	0.0064(7)	0.0052(4)	-0.0013(6)

Tableau V.2. 6. Distances interatomiques sélectionnées de $[\text{Bi}_8\text{Bi}_{-1.673}\text{Cu}_{-2.327}\text{O}_{10}]_2[\text{OBi}]_4[\text{Li}]_4[\text{PO}_4]_{12}$

Distances P - O					
Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)	Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)
Pha	Oxaa	1.54(2)	Pha	Oxca	1.51(3)
	Oxba	1.51(2)		Oxda	1.49(3)
Phb	Oxab	1.53(3)	Phb	Oxcb	1.52(3)
	Oxbb	1.50(2)		Oxdb	1.49(3)
Phc	Oxac	1.53(3)	Phc	Oxcc	1.53(3)
	Oxbc	1.51(2)		Oxdc	1.49(3)

Distances dans le tunnel (suivant b)		
Atom 1	Atom 2	Distances (\AA)
Li	Li	2.72(6)
	Oxba	1.79(5)
	Oxba	1.95(5)
	Oxbc	2.00(5)
	Oxbc	2.04(5)

Distances O - Bi

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
O1	Bi1	2.157(16)	O4	Bi2	2.34(2)
	Bi1	2.463(17)		Bi2	2.34(2)
	Bi2	2.313(17)		Bi6	2.27(2)
	Bi2	2.259(17)		Bi6	2.25(2)
O2	Bi1	2.211(16)	O5	Bi6	2.29(2)
	Bi1	2.580(17)		Bi6	2.31(2)
	Bi3	2.233(17)		Cu	2.27(2)
	Bi3	2.206(17)		Cu	2.22(2)
O3	Bi3	2.267(17)		Bi	2.27(2)
	Bi3	2.405(17)		Bi	2.22(2)
	Bi5	2.063(18)	Oc1	Bi1	2.321(16)
	Bi5	2.078(18)		Bi2	2.906(19)
	Cu5	2.062(18)		Bi3	2.769(19)
	Cu5	2.077(18)		Bi4 (exc)	2.059(12)
			Bi1	2.321(16)	

***Composé formé avec des rubans mixtes $n=3$ et $n=4$
Intercroissance 1***

Tableau V.2. 7. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de $[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.7}\text{Cu}_{-3.3}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{-2.63}][\text{PO}_4]_{16}$ (cristal)

Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (\AA^2)
Bi1	1	0.209773(12)	0.58318(4)	0.0001(3)	0.01187(11)
Bi2	1	0.290579(12)	0.36117(4)	-0.0005(3)	0.01135(11)
Bi3	1	0.376336(13)	0.55566(4)	-0.0006(4)	0.01800(13)
Cu3	1	0.63122(5)	0.60297(15)	0.0162(8)	0.0159(5)
Bi4	1	0.422467(14)	0.87784(4)	-0.0040(3)	0.01441(12)
Bi5	1	0.006488(14)	0.36999(4)	0.0006(4)	0.01930(13)
Bi6	1	0.001846(13)	0.11289(4)	-0.5072(4)	0.01915(14)
Bi7	1	0.584132(14)	0.90888(4)	-0.0051(4)	0.01405(11)
Cu1a	0.8254	0.16074(6)	0.89859(15)	-0.0003(11)	0.0078(3)
Bi1a	0.1746	0.14841(12)	0.8725(3)	-0.008(2)	0.0308(8)
Cu2a	0.8254	0.35157(7)	0.07969(19)	-0.0072(13)	0.0230(4)
Bi2a	0.1746	0.33765(8)	0.0545(2)	0.0066(11)	0.0090(4)
O1	1	0.2519(7)	0.4725(6)	2.739(4)	0.0084(16)
O2	1	0.6659(4)	0.5419(11)	2.245(3)	0.014(3)
O3	1	-0.1691(3)	0.5178(9)	2.247(2)	0.003(2)
O4	1	0.3777(4)	-0.0164(11)	2.255(2)	0.004(2)
O5	1	0.3787(5)	0.9694(13)	1.754(3)	0.014(3)
O6	1	0.5438(5)	0.0052(15)	0.749(3)	0.015(3)
O7	1	-0.0400(4)	0.0111(10)	0.752(2)	0.000(2)
Oex	1	0.0018(3)	0.1971(8)	0.036(3)	0.019(2)
P1	1	-0.06706(10)	0.3458(3)	-0.5027(14)	0.0154(9)
P2	1	0.42416(11)	0.3112(3)	0.0200(16)	0.0240(13)
Op1a	1	-0.1098(3)	0.3942(8)	1.464(2)	0.014(2)
Op1b	1	-0.0459(4)	0.4046(10)	2.263(2)	0.013(2)
Op1c	1	0.5463(4)	0.3725(12)	3.247(3)	0.021(3)
Op1d	1	-0.0678(3)	0.2160(8)	-0.506(5)	0.025(2)
Op2a	1	0.4138(4)	0.3472(11)	0.2743(17)	0.027(3)
Op2b	1	0.4695(3)	0.3414(10)	-0.025(3)	0.036(3)
Op2c	1	0.4175(3)	0.1816(8)	0.016(4)	0.019(2)
Op2d	1	0.3979(5)	0.3797(15)	0.837(3)	0.041(4)
Cuta	0.657(12)	0.2501(2)	-0.0285(3)	0.1225(18)	0.112(7)
Pha	1	0.30932(10)	0.7776(3)	0.0135(14)	0.0162(7)
Oxaa	1	0.3518(5)	0.7408(16)	0.088(3)	0.054(5)
Oxba	1	0.2806(3)	0.6846(8)	0.011(5)	0.031(3)
Oxca	1	0.2965(5)	0.8871(7)	0.113(3)	0.054(5)
Oxda	1	0.3208(11)	0.783(4)	-0.251(2)	0.144(13)

Phb	1	0.19194(10)	0.1706(3)	0.0135(14)	0.0182(7)
Oxab	1	0.2223(3)	0.2637(8)	0.012(4)	0.023(2)
Oxbb	1	0.2071(4)	0.0558(6)	0.054(4)	0.048(5)
Oxcb	1	0.1576(6)	0.1958(18)	0.195(4)	0.057(5)
Oxdb	1	0.1785(8)	0.168(3)	-0.247(2)	0.093(8)

Tableau V.2. 8. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.7}\text{Cu}_{-3.3}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{-2.63}][\text{PO}_4]_{16}$ (cristal)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.01038(18)	0.01139(17)	0.0138(2)	0.00360(13)	-0.0023(5)	-0.0023(4)
Bi2	0.00881(17)	0.00912(17)	0.0161(2)	0.00192(12)	0.0020(5)	0.0121(4)
Bi3	0.01066(19)	0.01225(18)	0.0311(3)	-0.00232(13)	-0.0006(6)	0.0008(6)
Cu3	0.0186(7)	0.0205(7)	0.0086(12)	0.0035(5)	0.0013(12)	-0.0016(11)
Bi4	0.0185(2)	0.01388(18)	0.0109(2)	-0.00603(14)	0.0024(5)	0.0074(4)
Bi5	0.01083(19)	0.01061(18)	0.0365(3)	-0.00078(14)	-0.0077(6)	-0.0023(6)
Bi6	0.00761(19)	0.01276(19)	0.0371(3)	-0.00025(13)	0.0055(6)	-0.0063(5)
Bi7	0.0163(2)	0.01565(19)	0.0102(2)	0.00531(14)	0.0023(5)	-0.0023(4)
P1	0.0101(14)	0.0180(14)	0.0180(17)	0.0070(11)	0.019(3)	-0.012(3)
P2	0.0063(14)	0.0193(16)	0.046(3)	0.0058(11)	-0.007(3)	0.007(3)
Cuta	0.019(2)	0.022(2)	0.30(2)	0.0080(17)	-0.020(6)	-0.014(3)

Tableau V.2. 9. Distances interatomiques sélectionnées de $[\text{Bi}_4\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_6]_2[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.7}\text{Cu}_{-3.3}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_{-2.63}][\text{PO}_4]_{16}$ (cristal)

Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)	Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)
Distances P – O					
P1	Op1a	1.531(10)	Pha	Oxaa	1.521(17)
	Op1b	1.582(12)		Oxba	1.444(10)
	Op1c	1.522(16)		Oxca	1.449(11)
	Op1d	1.519(10)		Oxda	1.451(15)
P2	Op2a	1.449(15)	Phb	Oxab	1.482(10)
	Op2b	1.556(11)		Oxbb	1.449(9)
	Op2c	1.532(10)		Oxcb	1.51(2)
	Op2d	1.530(17)		Oxdb	1.450(14)
Distances O - Bi					
O1	Bi1	2.350(19)	O5	Bi4	2.207(15)
	Bi1	2.209(18)		Bi7	2.330(15)
	Bi2	2.287(19)		Bi1a	2.000(17)
	Bi2	2.296(19)		Bi2a	2.152(16)

O2	Bi1	2.273(14)	Cu1a	2.048(17)	
	Bi2	2.273(14)		Cu2a	2.020(15)
	Bi3	2.251(14)	O6	Bi4	2.217(15)
	Cu3	1.813(15)		Bi6	2.379(15)
O3	Bi1	2.235(10)	Bi6	2.352(15)	
	Bi2	2.344(10)	Bi7	2.176(15)	
	Bi3	2.170(10)	O7	Bi4	2.213(12)
	Cu3	2.142(10)		Bi6	2.284(12)
O4	Bi4	2.369(12)	Bi6	2.305(12)	
	Bi7	2.185(12)	Bi7	2.325(12)	
	Bi1a	2.004(14)	Oex	Bi5	2.037(9)
	Bi2a	2.038(13)		Bi6	2.609(15)
	Cu1a	2.069(13)		Bi6	3.038(15)
	Cu2a	1.980(12)		Bi4	2.773(9)
				Bi7	2.999(9)

Distance dans le tunnel (suivant c)

Cuta	Cuta	2.645(15)	
	Oxca	1.825(16)	
	Oxbb	1.768(14)	
	Oxbb	2.861(20)	

***Composé formé avec des rubans mixtes $n=3$ et $n=4$
Intercroissance 2***

Tableau V.2. 10. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de $[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBI}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$ (cristal)

Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (\AA^2)
Bi1	4d/1	0.86427(16)	0.70540(4)	0.25	0.0130(5)
Bi2	4d/1	1.05712(15)	0.58811(4)	-0.25	0.0212(5)
Bi3	4d/1	0.58962(15)	0.55997(4)	0.25	0.0127(5)
Bi4	4d/1	0.86323(17)	0.64878(4)	-0.25	0.0126(5)
Bi5(exc)	4d/1	1.12890(15)	0.49453(4)	-0.25	0.0157(5)
Bi6	4d/1	1.37500(17)	0.55265(4)	-0.25	0.0122(5)
Bi7	4d/1	1.08647(16)	0.64805(4)	0.25	0.0142(6)
Bi8	4d/1	0.38705(16)	0.49823(4)	0.25	0.0173(6)
Bi9	4d/1	1.08597(17)	0.70548(4)	-0.25	0.0157(6)
Bi10	4d/0.193	1.5536(10)	0.6129(2)	-0.25	0.0189(14)
Bi11	4d/0.0814	0.871(2)	0.7518(6)	-0.25	0.016(2)
Bi12	4d/0.1583	1.0822(12)	0.7502(3)	0.25	0.0215(16)
Bi13	4d/0.0738	1.3989(14)	0.6186(4)	0.25	0.000103(9)
Cu10	4d/0.807	1.5720(8)	0.60688(19)	-0.25	0.0189(14)
Cu11	4d/0.9186	0.9033(6)	0.75930(15)	-0.25	0.016(2)
Cu12	4d/0.8417	1.0559(7)	0.75813(17)	0.25	0.0215(16)
Cu13	4d/0.9262	1.3705(9)	0.60180(18)	0.25	0.035(2)
Cu14	4d/1	0.8934(6)	0.59362(14)	0.25	0.026(2)
Cu5t	4d/0.446(13)	1.4715(12)	0.6743(3)	-0.25	0.050(4)
Cu6t	8d/0.402(7)	1.4775(8)	0.6775(3)	-0.564(3)	0.050(4)
P1	4d/1	1.2785(9)	0.6318(2)	-0.25	0.020(2)
P2	4d/1	0.1491(11)	0.5458(3)	0.25	0.019(3)
P3	4d/1	0.1847(12)	0.4459(3)	0.25	0.026(3)
P4	4d/1	1.3127(13)	0.7057(3)	0.25	0.033(4)
P5	4d/1	0.1690(11)	0.8650(3)	0.25	0.025(3)
P6	4d/1	0.3432(19)	0.2865(5)	0.25	0.068(7)
O1	8d/1	1.4729(15)	0.5854(4)	-0.001(5)	0.016(4)
O2	8d/1	1.4928(18)	0.5291(4)	-0.501(4)	0.008(4)
O3(exc)	4d/1	1.301(3)	0.4989(9)	-0.25	0.043(11)
O4	8d/1	0.9763(15)	0.6769(5)	-0.002(6)	0.011(4)
O5	8d/1	0.9766(18)	0.7338(5)	0.497(6)	0.021(6)
O6	8d/1	0.9716(17)	0.6194(4)	-0.003(5)	0.016(5)
Op1a	4d/1	1.1862(18)	0.6524(5)	-0.25	0.016(6)
Op1b	8d/1	1.255(2)	0.6125(5)	-0.486(7)	0.051(7)
Op1c	4d/1	1.393(2)	0.6438(12)	-0.25	0.076(17)
Op2a	4d/1	0.097(3)	0.5733(4)	0.25	0.050(10)

Op2b	4d/1	0.271(2)	0.5476(6)	0.25	0.016(6)
Op2c	8d/1	0.1041(18)	0.5312(4)	0.024(3)	0.035(5)
Op3a	4d/1	0.163(2)	0.4758(3)	0.25	0.030(8)
Op3b	4d/1	0.313(4)	0.4379(10)	0.25	0.065(13)
Op3c	8d/1	0.121(3)	0.4328(6)	0.478(7)	0.082(9)
Op4a	4d/1	1.1827(17)	0.6992(11)	0.25	0.139(13)
Op4b	4d/1	1.379(4)	0.6799(7)	0.25	0.139(13)
Op4c	8d/1	1.333(3)	0.7205(7)	0.514(8)	0.139(13)
Op5a	4d/1	0.272(4)	0.8446(8)	0.25	0.046(11)
Op5b	4d/1	0.068(2)	0.8477(7)	0.25	0.036(10)
Op5c	8d/1	0.181(3)	0.8848(7)	0.038(7)	0.077(10)
Op6a	4d/1	0.232(3)	0.3022(7)	0.25	0.018(7)
Op6b	4d/1	0.441(10)	0.305(3)	0.25	0.42(12)
Op6c	8d/1	0.338(4)	0.2728(9)	-0.028(9)	0.133(17)

Tableau V.2. 11. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $[\text{Bi}_4\text{Bi}_{-1.24}\text{Cu}_{-2.76}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_6\text{Bi}_{-0.52}\text{Cu}_{-3.48}\text{O}_8]_2[\text{OBi}]_4[\text{Cu}_5][\text{PO}_4]_{24}$ (cristal)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.0072(8)	0.0143(8)	0.0176(11)	0.0038(7)	0	0
Bi2	0.0120(8)	0.0148(8)	0.0368(12)	0.0003(6)	0	0
Bi3	0.0121(8)	0.0139(8)	0.0123(10)	-0.0061(6)	0	0
Bi4	0.0077(8)	0.0118(8)	0.0183(11)	-0.0028(7)	0	0
Bi5(exc)	0.0067(7)	0.0144(8)	0.0261(9)	-0.0018(7)	0	0
Bi6	0.0092(7)	0.0206(9)	0.0067(10)	0.0082(7)	0	0
Bi7	0.0105(8)	0.0149(9)	0.0173(12)	0.0016(7)	0	0
Bi8	0.0040(7)	0.0125(9)	0.0355(12)	0.0006(6)	0	0
Bi9	0.0144(8)	0.0149(9)	0.0179(12)	-0.0072(7)	0	0
Bi11	0.011(4)	0.016(4)	0.023(4)	-0.012(2)	0	0
Cu11	0.011(4)	0.016(4)	0.023(4)	-0.012(2)	0	0
Cu13	0.056(5)	0.033(4)	0.016(4)	0.041(4)	0	0
Cu14	0.030(4)	0.021(4)	0.026(5)	0.002(3)	0	0
Cu5t	0.016(2)	0.020(3)	0.115(11)	-0.003(3)	0	0
Cu6t	0.016(2)	0.020(3)	0.115(11)	-0.003(3)	0	0

Tableau V.2. 12. Distances interatomiques sélectionnées de
[Bi₄Bi_{-1.24}Cu_{-2.76}O₆]₄[Bi₆Bi_{-0.52}Cu_{-3.48}O₈]₂[OBi]₄[Cu₅][PO₄]₂₄ (cristal)

Distances P – O					
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
P1	Op1a	1.45(3)	P4	Op4a	1.54(3)
	Op1b (*2)	1.57(3)		Op4b	1.44(4)
	Op1c	1.45(3)		Op4c (*2)	1.57(4)
P2	Op2a	1.44(3)	P5	Op5a	1.54(5)
	Op2b	1.42(3)		Op5b	1.43(3)
	Op2c (*2)	1.473(19)		Op5c (*2)	1.47(4)
P3	Op3a	1.44(2)	P6	Op6a	1.49(4)
	Op3b	1.53(5)		Op6b	1.43(13)
	Op3c (*2)	1.54(4)		Op6c (*2)	

Distances dans le tunnel (suivant c)					
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
Cu5t	Cu6t	1.662(16)	Cu6t	Cu6t	1.96(2)
	Op1a	1.70(4)		Op4b	1.51(4)
	Op6b	1.42(13)		Op5b	1.87(3)

Distances O - Bi					
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
O1	Bi3	2.24(2)	O4	Bi1	2.30(3)
	Bi6	2.33(2)		Bi4	2.28(3)
	Bi10	2.07(2)		Bi7	2.30(3)
	Bi13	2.23(3)		Bi9	2.27(3)
	Cu10	2.02(2)	O5	Bi1	2.28(3)
	Cu13	1.94(3)		Bi9	2.28(3)
O2	Bi3	2.26(2)	Bi11	2.00(3)	
	Bi6	2.21(2)	Bi12	1.94(3)	
	Bi8 (*2)	2.32(2)	Cu11	1.99(3)	
O3 (exc)	Bi5	2.01(3)	Cu12	1.96(3)	
			O6	Bi2	2.21(2)
			Bi4	2.29(2)	
			Bi7	2.32(2)	
			Cu14	2.03(2)	

***Composé formé avec des rubans infinies
Bi₄ZnP₂O₁₂***

Tableau V.2. 13. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de $\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$

Atom	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (\AA^2)
Bi atoms					
Bi1	8f	0.02297 (2)	0.88269 (5)	0.19926 (2)	0.00694 (1)
Bi2	8f	0.18625 (2)	0.87685 (5)	0.19676 (2)	0.00653 (1)
Bi3	8f	0.06272 (2)	0.62604 (5)	0.30129 (2)	0.00676 (1)
Bi4	8f	0.15305 (2)	0.91360 (5)	0.30662 (2)	0.00769 (1)
Bi5	8f	0.04607 (2)	0.35293 (5)	0.07004 (2)	0.00772 (1)
Bi6	8f	0.20074 (2)	0.59867 (6)	0.42827 (2)	0.00926 (2)
Bi7	8f	0.22591 (2)	0.62946 (5)	0.29982 (2)	0.00596 (1)
Bi8	8f	0.06200 (2)	1.13881(5)	0.30236 (2)	0.00557 (1)
Bi9	8f	0.22705 (2)	1.13620 (5)	0.29953 (2)	0.00638 (1)
Bi10	8f	0.14900 (2)	0.39626 (5)	0.30038 (2)	0.00679 (1)
Bi11	8f	0.20667 (2)	1.13098 (5)	0.42854 (2)	0.00776 (1)
Bi12	8f	0.31237 (2)	0.88947 (5)	0.30635 (2)	0.00622 (1)
Bi13	8f	-0.04979 (2)	0.12203 (5)	-0.07491 (2)	0.00757 (1)
Bi14	8f	0.02021 (2)	0.37989 (5)	0.19386 (2)	0.00636 (1)
Bi15	8f	0.09698 (2)	0.15555 (5)	0.19039 (2)	0.00693 (1)
Bi16	8f	0.09585 (2)	0.65657 (5)	0.19310 (2)	0.00666 (1)
Zn atoms					
Zn1	8f	-0.12206 (7)	0.22251 (2)	-0.00295 (8)	0.0107 (6)
Zn2	8f	-0.12427 (6)	0.54032 (2)	0.00347 (7)	0.0088 (5)
Zn3	8f	-0.18896 (7)	-0.1164 (2)	-0.04782 (8)	0.0125 (6)
Zn4	8f	0.07201 (7)	0.83983 (2)	0.45383 (8)	0.0112 (6)
P atoms					
P1	8f	-0.13032 (1)	0.3665 (4)	0.09219 (2)	0.0067 (6)
P2	8f	0.01645 (1)	0.6103 (4)	0.42145 (1)	0.0080 (1)
P3	8f	-0.22415 (1)	0.1417 (4)	-0.08447 (2)	0.0075 (6)
P4	8f	-0.01836 (1)	0.0990 (4)	0.08136 (2)	0.0089 (1)
P5	8f	0.12711 (1)	0.8664 (4)	0.40779 (1)	0.0075 (1)
P6	8f	0.12600 (1)	0.8797 (4)	0.59220 (1)	0.0061 (1)
P7	8f	-0.23037 (1)	0.6325 (4)	-0.08152 (2)	0.0078 (1)
P8	8f	-0.12709 (1)	0.3859 (3)	-0.09417 (1)	0.0044 (5)
O atoms					
O1	4e	0.0000	1.2586 (1)	0.2500	0.0026 (2)
O2	4e	0.0000	0.7554 (1)	0.2500	0.005 (2)
O3	4e	0.0000	1.0161 (2)	0.2500	0.011 (3)
O4	4e	0.0000	0.5109 (1)	0.2500	0.007 (2)

O5	8f	0.0805 (4)	0.5029 (1)	0.2485 (5)	0.0070 (2)
O6	8f	0.2499 (4)	0.7582 (1)	0.2547 (4)	0.0056 (1)
O7	8f	0.0776 (4)	1.2475 (1)	0.2470 (4)	0.0053 (1)
O8	8f	0.2490 (4)	1.0078 (1)	0.2463 (5)	0.0078 (2)
O9	8f	0.1655 (4)	0.2513 (1)	0.2394 (5)	0.0074 (2)
O10	8f	0.0804 (4)	0.7491 (1)	0.2515 (4)	0.0053 (1)
O11	8f	0.1691 (4)	0.9995 (1)	0.2478 (5)	0.0076 (2)
O12	8f	-0.0733 (4)	0.1478 (1)	-0.1599 (5)	0.0095 (2)
O13	8f	0.1788 (4)	1.1113 (1)	0.3420 (5)	0.0073 (2)
O14	8f	0.1650 (4)	0.7512 (1)	0.2450 (5)	0.0068 (2)
O15	8f	0.0833 (4)	1.0018 (1)	0.2560 (5)	0.0069 (2)
O16	8f	0.1675 (4)	0.5009 (1)	0.2447 (5)	0.0071 (2)
O17	8f	0.0670 (4)	0.3454 (2)	0.1544 (5)	0.0102 (2)
O18	8f	0.1398 (5)	0.9866 (3)	0.3906 (6)	0.017 (2)
O19	8f	0.1161 (5)	0.7612 (3)	0.6159 (6)	0.014 (2)
O20	8f	0.1704 (5)	0.5762 (3)	0.3432 (5)	0.014 (2)
O21	8f	-0.1727 (4)	0.1397 (2)	-0.0670 (5)	0.013 (2)
O22	8f	-0.1079 (5)	0.2621 (4)	-0.0994 (6)	0.016 (2)
O23	8f	-0.2323 (5)	0.0237 (3)	-0.0583 (6)	0.015 (2)
O24	8f	-0.0181 (5)	-0.0460 (2)	0.0799 (6)	0.014 (2)
O25	8f	-0.2329 (5)	0.2588 (2)	-0.0604 (6)	0.020 (3)
O26	8f	-0.2559 (5)	0.1357 (3)	-0.1485 (6)	0.017 (2)
O27	8f	-0.1212 (4)	0.3887 (2)	-0.0355 (5)	0.013 (2)
O28	8f	0.1773 (5)	0.8785 (3)	0.6084 (5)	0.014 (2)
O29	8f	-0.2425 (5)	0.7649 (2)	-0.0706 (6)	0.017 (2)
O30	8f	0.0694 (5)	0.6530 (3)	0.4571 (5)	0.014 (2)
O31	8f	-0.0997 (5)	0.4949 (3)	-0.0991 (6)	0.016 (2)
O32	8f	0.1170 (4)	0.9880 (2)	0.6206 (5)	0.013 (2)
O33	8f	-0.1775 (5)	0.3971 (3)	-0.1422 (6)	0.015 (2)
O34	8f	-0.1273 (5)	0.2551 (5)	0.0613 (6)	0.020 (3)
O35	8f	0.1384 (5)	0.8726 (5)	0.4696 (7)	0.021 (3)
O36	8f	-0.2481 (5)	0.5391 (4)	-0.0553 (6)	0.018 (2)
O37	8f	-0.0033 (5)	0.6270 (4)	0.3579 (6)	0.019 (2)
O38	8f	-0.1776 (5)	0.3519 (5)	0.0905 (7)	0.021 (3)
O39	8f	0.0234 (5)	0.1364 (4)	0.0761 (6)	0.018 (2)
O40	8f	-0.1357 (6)	0.4922 (5)	0.0629 (7)	0.021 (3)
O41	8f	-0.0891 (5)	0.3748 (4)	0.1537 (6)	0.019 (2)
O42	8f	-0.0097 (6)	0.1383 (6)	0.1380 (7)	0.024 (3)
O43	8f	-0.2538 (5)	0.6137 (5)	-0.1458 (7)	0.021 (3)
O44	8f	-0.0623 (5)	0.1464 (4)	0.0287 (6)	0.020 (2)

O45	8f	0.0130 (7)	0.4782 (8)	0.4362 (8)	0.029 (3)
O46	8f	-0.0090 (5)	0.6960 (4)	0.4412 (6)	0.019 (2)
O47	8f	0.1521 (6)	0.7602 (8)	0.3991 (8)	0.028 (3)
O48	8f	-0.1773 (5)	0.6346 (4)	-0.0524 (6)	0.019 (2)
O49	8f	0.0912 (7)	0.8833 (8)	0.5292 (8)	0.030 (3)
O50	8f	0.0744 (6)	0.8432 (6)	0.3749 (7)	0.023 (3)

Tableau V.2. 14. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi atoms						
Bi1	0.00757 (8)	0.00753 (9)	0.00304 (6)	0.00010 (4)	0.00097 (4)	0.00066 (4)
Bi2	0.00739 (8)	0.00789 (9)	0.00208 (6)	0.00059 (4)	0.00098 (4)	-0.00082 (3)
Bi3	0.00852 (9)	0.00888 (9)	0.00110 (5)	-0.00193 (5)	0.00133 (4)	0.00048 (3)
Bi4	0.00702 (8)	0.0111 (2)	0.00511 (7)	0.00182 (5)	0.00330 (5)	0.00410 (5)
Bi5	0.00797 (8)	0.0120 (2)	0.00135 (6)	0.00001 (5)	0.00121 (4)	-0.00001 (4)
Bi6	0.00805 (9)	0.0152 (2)	0.00247 (7)	0.00016 (6)	0.00135 (5)	0.00035 (5)
Bi7	0.00679 (8)	0.00778 (8)	0.00194 (6)	0.00027 (4)	0.00137 (4)	-0.00014 (3)
Bi8	0.00612 (7)	0.00724 (8)	0.00177 (5)	-0.00010 (4)	0.00102 (4)	0.00057 (3)
Bi9	0.00647 (8)	0.00696 (8)	0.00296 (6)	-0.00007 (4)	0.0006 (2)	-0.0006 (2)
Bi10	0.00826 (8)	0.00839 (9)	0.00324 (6)	0.00065 (5)	0.00272 (5)	0.00129 (4)
Bi11	0.01014 (9)	0.0101 (2)	0.00218 (6)	0.00068 (6)	0.00269 (5)	0.00007 (4)
Bi12	0.00707 (8)	0.00803(9)	0.00166 (6)	-0.00042 (4)	0.0010 (2)	0.0005 (2)
Bi13	0.00812 (8)	0.0121 (2)	0.00144 (6)	0.00080 (5)	0.00183 (4)	0.00195 (4)
Bi14	0.00617 (7)	0.00688 (8)	0.00368 (6)	0.00009 (4)	0.0010 (2)	0.0006 (2)
Bi15	0.00731 (8)	0.00906 (9)	0.00404 (7)	-0.00124 (5)	0.0027 (2)	-0.0024 (2)
Bi16	0.00677 (8)	0.00969 (9)	0.00339 (6)	-0.00098 (5)	0.0026 (2)	-0.0022 (2)
Zn atoms						
Zn1	0.0105 (7)	0.0130 (8)	0.0063 (6)	0.0008 (6)	0.0029 (6)	-0.0004 (6)
Zn2	0.0094 (7)	0.0115 (7)	0.0031 (6)	0.0007 (5)	0.0017 (5)	0.0000 (5)
Zn3	0.0099 (7)	0.0200 (9)	0.0055 (6)	0.0015 (6)	0.0026 (6)	0.0011 (6)
Zn4	0.0114 (7)	0.0146 (8)	0.0051 (6)	0.0004 (6)	0.0027 (6)	0.0002 (6)
P atoms						
P2	0.0051 (3)	0.0101 (5)	0.0020 (2)	-0.0008 (1)	-0.0028 (1)	-0.0009 (1)
P4	0.0075 (4)	0.0123 (6)	0.0030 (3)	-0.0007 (2)	0.0002 (1)	-0.0014 (1)
P5	0.0104 (4)	0.0088 (4)	0.0026 (2)	0.0003 (2)	0.0029 (1)	-0.0006 (1)
P6	0.0094 (4)	0.0069 (3)	0.0004 (1)	0.0006 (1)	0.0015 (1)	-0.0002 (1)
P7	0.0062 (3)	0.0086 (4)	0.0040 (3)	-0.0021 (1)	-0.0004 (1)	-0.0010 (1)

Tableau V.2. 15. Distances interatomiques sélectionnées de $\text{Bi}_4\text{ZnO}_4(\text{PO}_4)_2$

Atom 1	Atom 2	Distance (Å)	Atom 1	Atom 2	Distance (Å)
P – O distances					
P1	O34	1.513 (8)	P2	O45	1.51 (2)
	O41	1.525 (3)		O37	1.526 (7)
	O40	1.544 (7)		O46	1.54 (2)
	O38	1.57 (2)		O30	1.577 (3)
P3	O26	1.510 (4)	P4	O42	1.50 (2)
	O21	1.524 (6)		O44	1.512 (3)
	O25	1.529 (8)		O39	1.54 (2)
	O23	1.561 (6)		O24	1.570 (4)
P5	O47	1.51 (2)	P6	O49	1.500 (7)
	O50	1.522 (7)		O32	1.527 (6)
	O18	1.522 (7)		O28	1.530 (6)
	O35	1.54 (2)		O19	1.554 (7)
P7	O48	1.514 (6)	P8	O33	1.505 (2)
	O43	1.529 (7)		O22	1.525 (6)
	O36	1.535 (9)		O27	1.526 (7)
	O29	1.562 (6)		O31	1.544 (7)
Zn – O distances					
Zn1	O44	1.897 (6)	Zn2	O48	1.920 (3)
	O34	1.91 (2)		O40	1.94 (2)
	O21	1.910 (1)		O30	1.984 (3)
	O27	2.018 (4)		O27	1.996 (5)
	O22	2.976 (9)			
Zn3	O28	1.910 (8)	Zn4	O49	1.89 (2)
	O35	1.920 (3)		O24	1.969 (3)
	O23	2.011 (5)		O30	2.028 (4)
	O29	2.017 (5)		O35	2.060 (9)
	O48	2.735 (6)		O50	2.23 (2)
	O21	2.925 (4)		O46	2.985 (8)
O – Bi distances					
O1	Bi8(*2)	2.217 (8)	O2	Bi3(*2)	2.289 (8)
	Bi14(*2)	2.388 (8)		Bi1(*2)	2.366 (8)
O3	Bi8(*2)	2.235 (1)	O4	Bi3(*2)	2.198 (8)
	Bi1(*2)	2.405 (1)		Bi14(*2)	2.447 (8)
O5	Bi14	2.216 (1)	O6	Bi2	2.27 (1)

	Bi10	2.276 (1)		Bi7	2.281 (4)
	Bi3	2.276 (5)		Bi12	2.298 (1)
	Bi16	2.492 (4)		Bi9	2.411 (4)
O7	Bi8	2.201 (4)	O8	Bi12	2.276 (1)
	Bi14	2.219 (1)		Bi7	2.279 (1)
	Bi15	2.222 (4)		Bi2	2.294 (1)
	Bi10	2.60 (1)		Bi9	2.404 (5)
O9	Bi15	2.212 (1)	O10	Bi16	2.182 (3)
	Bi9	2.224 (1)		Bi3	2.209 (3)
	Bi12	2.319 (5)		Bi1	2.223 (1)
	Bi10	2.568 (5)		Bi4	2.738 (1)
O11	Bi4	2.173 (5)	O12	Bi13(exc)	2.065 (3)
	Bi2	2.223 (5)		Bi16	2.272 (1)
	Bi9	2.252 (1)		Bi1	2.465 (6)
	Bi15	2.67 (1)		Bi2	3.369 (3)
				Bi15	3.378 (1)
O13	Bi11(exc)	2.069 (3)	O14	Bi7	2.22 (1)
	Bi4	2.321 (1)		Bi16	2.228 (1)
	Bi9	2.464 (7)		Bi2	2.267 (4)
	Bi8	3.474 (3)		Bi4	2.621 (4)
	Bi10	3.258 (1)			
O15	Bi1	2.204 (1)	O16	Bi12	2.215 (5)
	Bi4	2.208 (1)		Bi7	2.222 (1)
	Bi8	2.306 (4)		Bi10	2.246 (5)
	Bi15	2.674 (4)		Bi16	2.649 (1)
O17	Bi5(exc)	2.052 (4)	O20	Bi6(exc)	2.024 (2)
	Bi15	2.272 (1)		Bi10	2.193 (2)
	Bi14	2.365 (6)		Bi7	2.754 (9)
	Bi10	3.525 (1)		Bi3	3.199 (6)
	Bi12	3.62 (1)		Bi16	3.642 (1)

***Composé formé avec des rubans infinies
Bi₄MgP₂O₁₂ α-phase***

Tableau V.2. 16. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de $\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$ α -phase

Atom	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (\AA^2)
Bi atoms					
Bi1	8c	0.17136 (2)	0.66714 (7)	0.30194 (1)	0.00751 (9)
Bi2	8c	0.15889 (2)	0.17459 (7)	0.19397 (1)	0.00937 (1)
Bi3	8c	0.00526 (2)	-0.29976 (6)	0.19341 (1)	0.00835 (8)
Bi4	8c	-0.00700 (2)	0.15213 (6)	0.06763 (1)	0.00819 (8)
Mg atoms					
Mg1	8c	0.20622 (1)	0.1104 (6)	0.00745 (1)	0.0054 (5)
P atoms					
P1	8c	-0.15515 (1)	-0.3464 (5)	0.08975 (9)	0.0069 (4)
P2	8c	0.13209 (1)	-0.3772 (5)	0.07889 (9)	0.0078 (4)
O atoms					
O1	8c	0.0874 (3)	-0.0913 (1)	0.2470 (2)	0.0063 (2)
O2	8c	0.0853 (3)	0.4101 (1)	0.2500 (2)	0.0087 (2)
O3	8c	0.2491 (3)	0.4303 (1)	0.2472 (2)	0.0075 (1)
O4	8c	0.0123 (3)	0.1038 (2)	0.1540 (3)	0.0157 (3)
O5	8c	0.1342 (3)	-0.6618 (2)	0.0627 (2)	0.0132 (2)
O6	8c	-0.1155 (3)	-0.1119 (2)	0.0608 (2)	0.0117 (2)
O7	8c	-0.1869 (3)	-0.2757 (2)	0.1499 (3)	0.0151 (3)
O8	8c	0.1972 (3)	-0.2283 (1)	0.0481 (2)	0.0112 (2)
O9	8c	0.1432 (3)	-0.3539 (3)	0.1441 (3)	0.0154 (3)
O10	8c	-0.2203 (3)	-0.4179 (2)	0.0476 (2)	0.0124 (1)
O11	8c	-0.0953 (3)	-0.5599 (2)	0.0999 (2)	0.0139 (1)
O12	8c	0.0500 (3)	-0.2714 (2)	0.0619 (3)	0.0191 (4)

Tableau V.2. 17. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$ α -phase

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi atoms						
Bi1	0.00897 (3)	0.00922 (8)	0.00434 (14)	0.00075 (2)	0.00006 (9)	-0.00021 (2)
Bi2	0.01275 (4)	0.0100 (2)	0.00537 (15)	0.00113 (2)	0.00378 (1)	0.00023 (3)
Bi3	0.00776 (3)	0.01146 (6)	0.00584 (13)	0.00025 (2)	-0.0012 (1)	-0.0020 (2)
Bi4	0.00847 (3)	0.01255 (6)	0.00355 (12)	-0.00008 (3)	-0.0002 (1)	0.0003 (2)

Tableau V.2. 18. Distances interatomiques sélectionnées de $\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$ α -phase

Atom 1	Atom 2	Distance (Å)	Atom 1	Atom 2	Distance (Å)
P – O distances					
P1	O11	1.526 (6)	P2	O12	1.531 (6)
	O7	1.543 (6)		O9	1.534 (6)
	O10	1.512 (6)		O5	1.555 (7)
	O6	1.561 (6)		O8	1.522 (6)
Mg – O distances					
Mg1	O8	2.035 (7)	Mg1	O10	2.086 (7)
	O8	2.053 (6)		O5	2.134 (6)
	O10	2.045 (6)		O6	2.193 (6)
O – Bi distances					
O1	Bi3	2.155 (7)	O2	Bi2	2.180(7)
	Bi2	2.217 (7)		Bi3	2.290 (7)
	Bi1	2.287 (7)		Bi1	2.322 (7)
	Bi3	2.593 (7)		Bi3	2.424 (7)
O3	Bi1	2.212 (7)	O4	Bi4 (exc)	2.039 (7)
	Bi1	2.321 (7)		Bi3	2.334 (8)
	Bi2	2.354 (7)		Bi2	2.635 (8)
	Bi2	2.363 (7)		Bi3	3.302 (8)
				Bi1	3.265 (8)

***Composé formé avec des rubans infinies
Bi₄MgP₂O₁₂ β-phase***

Tableau V.2. 19. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de $\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$ β -phase

Atom	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (\AA^2)
Bi atoms					
Bi1	8c	0.08296 (9)	0.47954 (7)	0.39061 (4)	3.417 (1)
Bi2	4c	0.25000	0.47410 (7)	0.13616 (3)	4.906 (4)
Bi3	4c	0.25000	0.00719 (7)	0.39089 (6)	2.129 (7)
Mg atoms					
Mg1	4c	0.00000	0.16370 (9)	0.00000	2.574 (9)
P atoms					
P1	8c	0.09993 (6)	-0.00493 (4)	0.16772 (2)	0.106 (4)
O atoms					
O1	4c	0.00000	0.18889 (1)	0.50000	0.184 (1)
O2	4c	0.25000	0.54398 (8)	0.32502 (1)	0.184 (1)
O3	8c	0.14883 (9)	0.20028 (4)	0.52445 (5)	0.184 (1)
Op1	8c	0.01897 (6)	-0.10182 (7)	0.11851 (4)	0.184 (1)
Op2	8c	0.12145 (9)	0.22722 (1)	0.10141 (3)	0.184 (1)
Op3	8c	0.16141 (1)	-0.21539 (1)	0.16868 (6)	0.184 (1)
Op4	8c	0.08394 (5)	0.06716 (9)	0.29348 (7)	0.184 (1)

Tableau V.2. 20. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$ β -phase

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi atoms						
Bi1	0.00836(15)	0.0088(2)	0.00378(16)	0.00078(13)	0.00009(11)	-0.00025(14)
Bi2	0.01216(16)	0.0096(2)	0.00488(17)	0.00116(13)	0.00381(12)	0.00025(15)
Bi3	0.00722(15)	0.01080(19)	0.00541(15)	0.00024(14)	-0.00121(11)	-0.00207(12)
Bi4	0.00768(14)	0.01187(18)	0.00284(13)	-0.00012(14)	-0.00028(11)	0.00027(13)

Tableau V.2. 21. Distances interatomiques sélectionnées de $\text{Bi}_4\text{MgO}_4(\text{PO}_4)_2$ β -phase

Atom 1	Atom 2	Distance (\AA)	Atom 1	Atom 2	Distance (\AA)
P – O distances			Mg – O distances		
P1	Op3	1.549 (2)	Mg	Op1(*2)	1.934 (2)
	Op1	1.550 (1)		Op1(*2)	2.056 (2)
	Op4	1.552 (1)		Op2(*2)	2.373 (1)

	Op2	1.549 (2)			
O – Bi distances					
O1	Bi1(*2)	2.213 (1)	O2	Bi2 (exc)	2.259 (2)
	Bi1(*2)	2.469 (2)		Bi3	2.692 (4)
				Bi1(*2)	2.877 (2)
O3	Bi1	1.910 (2)			
	Bi3	2.521 (1)			
	Bi3	2.597 (2)			
	Bi1	2.469 (2)			

Composé formé avec des colonnes 1D à section carrées

Tableau V.2. 22. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de $[\text{Bi}_{10}(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_8\text{O}_{16}][(\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})_2[(\text{PO}_4)_8]]$ (cristal, structure modulé)

Atome	Occ./Wave	x	y	z	U eq./iso* (\AA^2)
Bi1	0.5	0.05987(4)	0.17608(3)	0	0.02144(17)
	s,1	0	0	0.00463(15)	
	c,1	0.00090(7)	0.00013(5)	0	
Bi2	0.5	0	0	-0.5	0.0284(2)
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	0	0	
Bi3	0.261(2)	0.2620(6)	0.3862(9)	0	0.0194(11)
	s,1	0	0	0.0106(7)	
	c,1	0.0096(5)	-0.0062(8)	0	
Cd3	0.239(2)	0.2569(13)	0.3953(19)	0	0.0194(11)
	s,1	0	0	-0.0143(17)	
	c,1	0.0117(11)	-0.0067(14)	0	
Bia	1	0	0.5	0	0.407(19)
	px,py,pz	0.0019	0.0009	-0.122	
	X40,delta	0	0.272(5)		
Cdb	1	0	0.5	0.25	0.407(19)
	px,py,pz	0.001	0.001	-0.1201	
	X40,delta	0.75	0.401(10)		
O1	1	0.1275(4)	0.0639(4)	0.2324(9)	0.028(2)
	s,1	0.0071(6)	0.0016(7)	0.0110(17)	
	c,1	-0.0058(8)	-0.0039(7)	-0.0077(15)	
P	0.5	0.1658(4)	0.6307(4)	0	0.054(2)
	s,1	0	0	0.0451(14)	
	c,1	0.0116(6)	0.0021(6)	0	
Op1	0.5	0.2431(10)	0.5599(11)	0	0.109(8)
	s,1	0	0	0.015(3)	
	c,1	-0.0013(15)	-0.0076(15)	0	
Op2	1	0.1032(10)	0.6276(13)	-0.199(3)	0.161(9)
	s,1	-0.0098(14)	0.0133(16)	0.047(4)	
	c,1	-0.0082(13)	0.0053(15)	0.065(3)	
Op3	0.5	0.2071(18)	0.7216(15)	0	0.30(3)
	s,1	0	0	0.108(9)	
	c,1	0.009(3)	-0.010(2)	0	

Tableau V.2. 23. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $[\text{Bi}_{10}(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_8\text{O}_{16}][(\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})_2][(\text{PO}_4)_8]$ (cristal, structure modulé)

Atome		U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1		0.0286(3)	0.0159(3)	0.0199(3)	-0.00393(19)	0	0
	s,1	0	0	0	0	0.0013(4)	-0.0005(3)
	c,1	0.0036(5)	-0.0017(5)	0.0002(5)	0.0000(4)	0	0
Bi2		0.0290(4)	0.0290(4)	0.0272(5)	0	0	0
	s,1	0	0	0	0	0	0
	c,1	-0.0038(9)	0.0038(9)	0	-0.0049(9)	0	0
Bi3		0.0188(14)	0.023(2)	0.0169(14)	-0.0068(12)	0	0
	s,1	0	0	0	0	-0.0066(12)	0.0069(12)
	c,1	-0.011(3)	0.001(3)	-0.003(3)	-0.001(2)	0	0
Cd3		0.0188(14)	0.023(2)	0.0169(14)	-0.0068(12)	0	0
	s,1	0	0	0	0	-0.002(3)	0.007(3)
	c,1	0.029(6)	0.007(5)	0.006(5)	-0.001(4)	0	0
Bia		0.062(19)	0.068(19)	1.09(5)	-0.0005(17)	0	0
	s,1	0	0	0	0	0	0
	c,1	-0.01(2)	-0.03(2)	-0.99(5)	-0.008(3)	0	0
Cdb		0.062(19)	0.068(19)	1.09(5)	-0.0005(17)	0	0
	s,1	0.05(2)	0.05(2)	0.98(6)	0	0	0
	c,1	0.028(7)	-0.028(7)	0	-0.022(7)	0	0
O1		0.025(4)	0.029(4)	0.029(4)	0.005(3)	0.007(3)	-0.001(3)
	s,1	0.003(6)	-0.007(6)	0.009(6)	0.003(5)	-0.007(5)	0.012(5)
	c,1	0.013(7)	0.000(7)	-0.004(7)	0.001(5)	0.004(5)	0.011(5)
P		0.060(4)	0.050(3)	0.052(4)	0.032(3)	0	0
	s,1	0	0	0	0	-0.015(4)	-0.001(4)
	c,1	-0.007(6)	-0.019(5)	0.017(6)	-0.021(5)	0	0
Op1		0.073(12)	0.120(14)	0.135(15)	0.057(10)	0	0
	s,1	0	0	0	0	-0.032(13)	-0.094(14)
	c,1	0.031(18)	0.03(2)	0.09(2)	0.019(15)	0	0
Op2		0.132(14)	0.197(17)	0.155(18)	-0.044(12)	-0.063(11)	0.051(12)
	s,1	-0.081(19)	-0.11(2)	-0.01(2)	0.025(15)	0.019(15)	0.031(16)
	c,1	0.027(18)	0.04(2)	0.09(2)	-0.047(15)	-0.051(14)	0.093(15)
Op3		0.20(3)	0.074(17)	0.62(7)	0.020(16)	0	0
	s,1	0	0	0	0	-0.27(4)	-0.04(3)
	c,1	-0.11(4)	0.01(3)	0.46(9)	0.01(2)	0	0

Tableau V.2. 24. Distances interatomiques sélectionnées de $[\text{Bi}_{10}(\text{Bi}_{0.52}\text{Cd}_{0.48})_8\text{O}_{16}][(\text{Bi}_{0.6}\text{Cd}_{0.8})_2[(\text{PO}_4)_8]$ (cristal)

Atom 1	Atom 2	Distance average (Å)	Distance minimal (Å)	Distance maximal (Å)
P1	Op1	1.45(2)	1.41(3)	1.50(3)
	Op2(*2)	1.46(2)	1.42(2)	1.52(2)
	Op3	1.40(3)	1.22(4)	1.54(4)
O1	Bi1(*2)	2.235(11)	2.184(11)	2.287(11)
	Bi1(*2)	2.260(11)	2.194(11)	2.329(11)
	Bi3(*2)	2.286(15)	2.176(16)	2.395(16)
	Cd3(*2)	2.24(2)	2.12(2)	2.35(2)
Cdb	Op2	2.35(3)	2.27(3)	2.38(3)
Bia	Op2	2.47(3)	2.24(3)	2.96(3)
	Op2	2.62(3)	2.37(2)	3.06(3)

Composé formé avec des rubans $n=2$ en zig-zag

Tableau V.2. 25. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de $[\text{Bi}_4(\text{Bi}_{3.212}\text{Cd}_{0.788})(\text{Bi}_{2.1}\text{Cd}_{1.9})\text{O}_8][\text{Bi}_{0.1424}\text{Bi}_{0.214}][\text{PO}_4]_6$ (cristal)

Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (\AA^2)
Bi1	4d/1	0.5	0.86218(13)	0.21869(5)	0.0257(3)
Bi2	4d/0.803(16)	0	1.0899(3)	0.10048(18)	0.0238(4)
Cd2	4d/0.197(16)	0	1.054(3)	0.0992(17)	0.0238(4)
Bi3	4d/0.525(15)	0.5	1.3352(12)	0.1712(6)	0.0216(11)
Cd3	4d/0.475(15)	0.5	1.361(3)	0.1650(14)	0.0216(11)
Bit1	4d/0.0356	0.232(16)	0.613(5)	0	0.087(14)
Bit2	2d/0.107	0.5	0.6438	0	0.087(14)
P1	2d/1	0.5	0.1238(19)	0	0.034(3)
P2	4d/1	0	0.5972(10)	0.1473(4)	0.033(2)
O1	8d/1	0.248(2)	1.1056(16)	0.1903(6)	0.021(3)
Op1a	4d/1	0.5	0.270(10)	0.054(3)	0.168(16)
Op1b	4d/1	0.290(12)	1.002(9)	0	0.168(16)
Op2a	4d/1	0	0.406(4)	0.111(3)	0.26(2)
Op2b	8d/1	0.2172(6)	0.708(3)	0.1269(16)	0.26(2)
Op2c	4d/1	0	0.567(9)	0.2238(6)	0.26(2)

Tableau V.2. 26. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $[\text{Bi}_4(\text{Bi}_{3.212}\text{Cd}_{0.788})(\text{Bi}_{2.1}\text{Cd}_{1.9})\text{O}_8][\text{Bi}_{0.1424}\text{Bi}_{0.214}][\text{PO}_4]_6$ (cristal)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.0242(5)	0.0200(5)	0.0328(6)	0	0	-0.0070(4)
Bi2	0.0340(6)	0.0128(10)	0.0247(6)	0	0	0.0002(9)
Cd2	0.0340(6)	0.0128(10)	0.0247(6)	0	0	0.0002(9)
Bi3	0.0276(7)	0.012(2)	0.025(2)	0	0	0.0074(14)
Cd3	0.0276(7)	0.012(2)	0.025(2)	0	0	0.0074(14)
Bit1	0.23(4)	0.014(6)	0.017(5)	0.003(16)	0	0
Bit2	0.23(4)	0.014(6)	0.017(5)	0.003(16)	0	0
P1	0.031(5)	0.048(6)	0.024(5)	0	0	0
P2	0.048(4)	0.017(3)	0.035(4)	0	0	-0.008(3)
O1	0.014(5)	0.018(5)	0.030(6)	0.002(4)	-0.001(5)	0.008(4)

Tableau V.2. 27. Distances interatomiques sélectionnées de
[Bi₄(Bi_{3.212}Cd_{0.788})(Bi_{2.1}Cd_{1.9})O₈][Bi_{0.1424}Bi_{0.214}][PO₄]₆ (cristal)

Distances P – O					
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
P1	Op1a(*2)	1.45(6)	P2	Op2a	1.50(4)
	Op1b(*2)	1.46(6)		Op2b(*2)	1.500(16)
				Op2c	1.500(16)
Distances O - Bi					
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
O1	Bi1	2.275(13)	O1	Cd2	2.315(19)
	Bi1	2.263(12)		Bi3	2.178(14)
	Bi2	2.238(12)		Cd3	2.328(20)

Distance dans le tunnel (suivant a)		
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
Bit1	Bit2	1.54(11)

Composé formé avec des rubans infinies en creneaux

Tableau V.2. 28. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de [Bi_{18.666}Ni_{0.334}O_{19.334}][PO₄]₆ (cristal)

Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (Å ²)
Bi1	2d/1	0.4012(2)	0.25974(16)	0.28070(7)	0.0129(5)
Bi2	2d/1	0.5535(2)	-0.34102(16)	0.28866(7)	0.0147(5)
Bi3	2d/1	-0.0283(2)	0.45125(17)	0.19323(7)	0.0175(5)
Bi4	2d/1	-0.0069(2)	-0.50534(16)	0.39137(7)	0.0138(5)
Bi5	2d/1	0.1420(2)	-0.10222(17)	0.39217(7)	0.0149(5)
Bi6	2d/1	0.2086(2)	-0.10374(17)	0.04198(7)	0.0146(5)
Bi7	2d/1	0.5814(2)	-0.30919(16)	0.48374(7)	0.0124(5)
Bi8	2d/1	-0.2194(3)	0.04752(18)	0.15713(7)	0.0170(5)
Bi9a	2d/0.6667	0.3384(4)	0.2762(3)	0.08820(11)	0.0152(5)
Bi9b	2d/0.3333	0.4518(8)	0.2891(5)	0.0907(2)	0.0152(5)
Bi10/Ni10	1d/(0.6667/0.3333)	0	0.5	0	0.0268(11)
P1	2d/1	0.5812(16)	0.6595(11)	0.0928(5)	0.012(3)
P2	2d/1	-0.1626(17)	0.1334(12)	0.4251(5)	0.016(3)
P3	2d/1	0.1837(16)	-0.1221(11)	0.2309(5)	0.013(2)
O1	2d/1	0.815(4)	0.658(3)	0.0537(14)	0.029(7)
O2	2d/1	0.371(4)	-0.324(3)	0.3892(11)	0.009(5)
O3	2d/1	-0.366(6)	0.176(4)	0.3851(17)	0.054(9)
O4	2d/1	0.378(5)	0.611(3)	0.0437(15)	0.037(8)
O5	2d/1	-0.123(3)	-0.300(2)	0.3846(11)	0.005(5)
O6	2d/1	0.138(4)	0.257(3)	0.1842(12)	0.014(5)
O7	2d/1	0.255(4)	-0.540(3)	0.2865(12)	0.012(5)
O8	2d/1	0.040(4)	0.083(3)	0.0597(11)	0.010(5)
O9	2d/1	0.096(5)	0.202(4)	0.3939(17)	0.050(9)
O10	2d/1	-0.195(5)	-0.032(3)	0.4249(14)	0.031(7)
O11	2d/1	0.555(5)	0.554(4)	0.1538(17)	0.050(9)
O12	2d/1	-0.163(5)	0.191(3)	0.4973(15)	0.036(8)
O13	2d/1	0.096(4)	-0.108(3)	0.1586(13)	0.020(6)
O14	2d/1	0.569(5)	0.814(3)	0.1133(14)	0.031(7)
O15	2d/1	0.173(5)	-0.288(3)	0.2491(15)	0.033(7)
O16	2d/1	-0.265(4)	-0.540(3)	0.2967(14)	0.027(7)
O17	2d/1	0.529(4)	0.082(3)	0.0695(13)	0.023(6)
O18	2d/1	0.640(4)	0.269(3)	0.1895(12)	0.018(6)
O19	2d/1	0.449(4)	-0.023(3)	0.2443(14)	0.030(7)
O20	2d/1	0.282(4)	-0.491(3)	0.5192(14)	0.027(7)
O21	2d/1	0.004(4)	-0.066(3)	0.2791(13)	0.027(7)
O22	2d/0.6667	0.061(6)	0.635(4)	-0.0756(19)	0.022(9)

Tableau V.2. 29. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (\AA^2) de $[\text{Bi}_{18.666}\text{Ni}_{0.334}\text{O}_{19.334}][\text{PO}_4]_6$ (cristal)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.0190(7)	0.0194(8)	0.0014(7)	0.0071(6)	-0.0012(5)	-0.0028(6)
Bi2	0.0233(8)	0.0191(9)	0.0022(7)	0.0062(7)	0.0041(5)	-0.0023(6)
Bi3	0.0187(7)	0.0190(9)	0.0162(8)	0.0070(7)	0.0038(6)	0.0031(6)
Bi4	0.0196(7)	0.0191(9)	0.0037(7)	0.0069(6)	0.0007(5)	-0.0015(6)
Bi5	0.0197(7)	0.0199(9)	0.0046(7)	0.0036(6)	0.0012(5)	-0.0013(6)
Bi6	0.0213(7)	0.0185(8)	0.0050(7)	0.0065(6)	0.0010(5)	-0.0011(6)
Bi7	0.0195(7)	0.0189(8)	-0.0001(7)	0.0068(6)	-0.0003(5)	-0.0014(6)
Bi8	0.0242(8)	0.0243(9)	0.0027(7)	0.0064(7)	-0.0007(5)	-0.0046(6)
Bi10	0.0275(15)	0.036(2)	0.0190(16)	0.0131(14)	-0.0051(12)	-0.0161(14)
Ni10	0.0275(15)	0.036(2)	0.0190(16)	0.0131(14)	-0.0051(12)	-0.0161(14)
P1	0.021(5)	0.017(6)	0.001(5)	0.010(4)	0.000(4)	0.006(4)
P2	0.026(5)	0.017(6)	0.008(5)	0.008(5)	0.003(4)	-0.003(4)

Tableau V.2. 30. Distances interatomiques sélectionnées de $[\text{Bi}_{18.666}\text{Ni}_{0.334}\text{O}_{19.334}][\text{PO}_4]_6$ (cristal)

Distances P – O					
Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)	Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)
P1	O1	1.51(3)	P2	O3	1.51(4)
	O4	1.45(3)		O9	1.56(3)
	O11	1.54(4)		O10	1.53(3)
	O14	1.54(3)		O12	1.50(4)
P3	O13	1.49(2)			
	O15	1.60(3)			
	O19	1.57(2)			
	O21	1.56(3)			
Distances O - Bi					
Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)	Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)
O2	Bi2	2.25(2)	O5	Bi4	2.20(3)
	Bi4	2.38(2)		Bi5	2.11(2)
	Bi7	2.14(2)			
O3	Bi1	2.35(2)	O7	Bi1	2.25(3)
	Bi3	2.29(3)		Bi2	2.20(2)
	Bi8	2.49(2)		Bi3	2.39(2)
	Bi9	2.26(2)			
O8	Bi6	2.24(3)	O16	Bi1	2.34(3)

	Bi6	2.45(2)		Bi2	2.33(4)
	Bi8	2.33(2)		Bi3	2.44(4)
	Bi9	2.36(2)		Bi4	2.30(3)
O17	Bi6	2.24(2)	O18	Bi1	2.20(2)
	Bi8	2.31(2)		Bi3	2.21(2)
	Bi9	2.28(3)		Bi8	2.50(3)
				Bi9	2.48(2)
O20	Bi4	2.33(2)	O22	Bi3	2.38(6)
	Bi7	2.19(2)		Bi10/Ni10	1.96(6)
	Bi7	2.23(3)			

***Composé formé avec des rubans infinies:
isomorphe $\text{Bi}_{14.67}\text{Li}_2\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_6$***

Tableau V.2. 31. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de [Bi₇Cd_{0.5}LiP₃O₁₉] (cristal)

Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (Å ²)
Bi1	4d/1	0.06696(3)	0	0.10127(7)	0.0119(2)
Bi2	4d/1	0.02987(3)	0.5	-0.11798(7)	0.0106(2)
Bi3	4d/1	0.13666(3)	0	-0.12383(7)	0.0103(2)
Bi4	4d/1	0.16104(3)	-0.5	0.08941(7)	0.0088(2)
Bi5	4d/1	0.23980(3)	-0.5	-0.11388(7)	0.0127(2)
Bi6	4d/1	0.39092(4)	-1	0.63851(8)	0.0258(3)
Bi7	4d/1	0.28225(4)	-0.5	0.36920(8)	0.0295(4)
Cd1t	2d/1	0.5	0	0.5	0.0136(6)
Li	4d/1	0.0820(18)	0	0.559(4)	0.014(8)
P0	4d/1	0.3721(3)	0	0.3404(6)	0.0202(19)
P1	4d/1	0.8114(3)	0	-2.3154(5)	0.026(2)
P2	4d/1	0.0101(3)	0	0.3299(6)	0.0176(19)
O1	4d/1	3.6723(8)	-0.5	0.1875(17)	0.019(6)
O2	4d/1	0	2.255(3)	0	0.007(4)
O3	4d/1	-1.9218(12)	0.5	-0.811(3)	0.08(2)
O4	8d/1	2.5972(4)	-1.752(2)	-0.0228(9)	0.009(3)
O5	8d/1	2.6971(4)	0.252(3)	-0.0134(9)	0.009(3)
O6	4d/1	-0.0082(17)	0	0.207(2)	0.063(15)
O7	4d/1	0.2634(14)	-0.5	0.1964(19)	0.11(3)
Op1	8d/1	0.0407(12)	0.226(6)	0.387(2)	0.067(11)
Op2	8d/1	0.3587(13)	0.240(6)	0.388(2)	0.070(12)
Op3	4d/1	0.370(3) 0	0	0.222(3)	0.10(3)
Op4	4d/1	0.028(3) 0	0	0.621(5)	0.20(6)
Op7	4d/1	0.760(2) 0	0	-2.374(4)	0.18(5)
Op8	4d/1	0.422(3) 0	0	0.407(7)	0.25(8)
Op5	8d/1	0.829(3) -	-0.179(18)	0.179(18)	0.47(8)

Tableau V.2. 32. Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné (Å²) de [Bi₇Cd_{0.5}LiP₃O₁₉] (cristal)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1	0.0053(3)	0.0225(4)	0.0078(3)	0	0.0018(2)	0
Bi2	0.0132(3)	0.0125(4)	0.0065(3)	0	0.0032(3)	0
Bi3	0.0107(3)	0.0137(4)	0.0056(3)	0	0.0007(2)	0
Bi4	0.0091(3)	0.0110(3)	0.0074(3)	0	0.0042(2)	0
Bi5	0.0054(3)	0.0257(5)	0.0073(3)	0	0.0024(2)	0

Bi6	0.0149(4)	0.0576(8)	0.0042(3)	0	0.0016(3)	0
Bi7	0.0159(4)	0.0659(9)	0.0047(3)	0	-0.0002(3)	0
Cd1t	0.0152(10)	0.0215(12)	0.0064(8)	0	0.0067(7)	0
P0	0.026(3)	0.018(3)	0.010(3)	0	-0.005(2)	0
P1	0.014(3)	0.060(6)	0.002(2)	0	0.001(2)	0
P2	0.022(3)	0.021(3)	0.009(2)	0	0.005(2)	0
O1	0.014(8)	0.027(10)	0.016(8)	0	0.006(7)	0
O2	0.005(5)	0.007(6)	0.009(6)	0	0.000(5)	0
O3	0.029(14)	0.19(6)	0.019(12)	0	-0.009(11)	0
O4	0.005(4)	0.011(5)	0.010(4)	0.003(4)	0.002(3)	0.001(4)
O5	0.006(4)	0.015(6)	0.008(4)	-0.003(4)	0.003(3)	0.005(4)
O6	0.09(3)	0.08(3)	0.009(10)	0	-0.004(13)	0
O7	0.051(19)	0.29(8)	-0.006(7)	0	0.005(9)	0
Op1	0.10(2)	0.068(19)	0.050(13)	-0.033(17)	0.043(14)	-0.023(14)
Op2	0.11(2)	0.054(17)	0.051(14)	-0.013(18)	0.032(15)	0.002(14)
Op3	0.21(6)	0.06(3)	0.017(14)	0	0.02(2)	0
Op4	0.09(4)	0.47(18)	0.05(3)	0	0.03(3)	0
Op7	0.07(3)	0.37(14)	0.05(3)	0	-0.04(2)	0
Op8	0.08(4)	0.5(2)	0.12(6)	0	-0.06(4)	0
Op5	0.54(12)	0.76(18)	0.051(19)	0.62(14)	-0.03(4)	-0.08(5)

Tableau V.2. 33. Distances interatomiques sélectionnées de [Bi₇Cd_{0.5}LiP₃O₁₉] (cristal)

Distances P – O					
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
P0	Op2(*2)	1.48(3)	P1	O1	1.51(2)
	Op3	1.44(4)		Op7	1.37(5)
	Op8	1.36(7)		Op5(*2)	1.25(9)
P2	O6	1.45(2)			
	Op1(*2)	1.51(3)			
	Op4	1.33(8)			
Distances O - Bi					
Atome 1	Atome 2	Distances (Å)	Atome 1	Atome 2	Distances (Å)
O2	Bi2(*2)	2.26(9)	O3(ex)	Bi1(*2)	2.84(1)
	Bi1(*2)	2.31(9)		Bi2	2.79(3)
				Bi4	2.83(4)
		Bi6		2.05(3)	
O4	Bi2	2.28(9)	O5	Bi3	2.23(1)
	Bi3	2.28(1)		Bi4	2.24(1)

	Bi4	2.29(9)		Bi5	2.33(1)
	Bi1	2.34(1)		Bi5	2.36(1)
O7(ex)	Bi3	3.07(4)			
	Bi5(*2)	2.83(9)			
	Bi4	2.69(3)			
	Bi7	2.04(2)			

References
Bibliographiques

1. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73* (1-2), 3-14.
2. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science* **2002**, *295* (5554), 469-472.
3. Schaak, R. E.; Mallouk, T. E., *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (4), 1455-1471.
4. Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J., *New directions in solid State Chemistry*. 2nd. ed ed.; 1997.
5. Tournoux, M.; Marchand, R.; Brohan, L., *Progress in Solid State Chemistry* **1986**, *17* (1), 33-52.
6. Figlarz, M.; Gérard, B.; Delahaye-Vidal, A.; Dumont, B.; Harb, F.; Coucou, A.; Fievet, F., *Solid State Ionics* **1990**, *43* (0), 143-170.
7. Schleich, D. M., *Solid State Ionics* **1994**, *70-71* (PART 1), 407-411.
8. Gopalakrishnan, J., *Chemistry of Materials* **1995**, *7* (7), 1265-1275.
9. Rouxel, J.; Tournoux, M., *Solid State Ionics* **1996**, *84* (3-4), 141-149.
10. Corey, E. J., *Angewandte Chemie - International Edition in English* **1991**, *30* (5), 455-465.
11. Ohba, M.; Maruono, N.; Okawa, H.; Enoki, T.; Latour, J. M., *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (25), 11566-11567.
12. Mathonière, C.; Carling, S. G.; Yusheng, D.; Day, P., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, (13), 1551-1552.
13. Mitzi, D. B.; Feild, C. A.; Harrison, W. T. A.; Guloy, A. M., *Nature* **1994**, *369* (6480), 467-469.
14. Mitzi, D. B.; Wang, S.; Feild, C. A.; Chess, C. A.; Guloy, A. M., *Science* **1995**, *267* (5203), 1473-1476.
15. Mitzi, D. B.; Feild, C. A.; Schlesinger, Z.; Laibowitz, R. B., *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *114* (1), 159-163.
16. Entley, W. R.; Girolami, G. S., *Science* **1995**, *268* (5209), 397-400.
17. Mallah, T.; Thiebaut, S.; Verdaguer, M.; Veillet, P., *Science* **1993**, *262* (5139), 1554-1557.
18. Aurivillius, B., *Ark. Kemi* **1949**, *1*.
19. Mrotzek, A.; Kanatzidis, M. G., *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36* (2), 111-119.

20. Magnéli, A., *Acta Crystallogr.* **1953**, (6).
21. Dion, M.; Ganne, M.; Tournoux, M., *Materials Research Bulletin* **1981**, *16* (11), 1429-1435.
22. Dion, M.; Ganne, M.; Tournoux, M.; Ravez, J., *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, *53* (3), 422-429.
23. Jacobson, A. J.; Johnson, J. W.; Lewandowski, J. T., *Inorganic Chemistry* **1985**, *24* (23), 3727-3729.
24. David, R.; Pautrat, A.; Kabbour, H.; Sturza, M.; Curelea, S.; André, G.; Pelloquin, D.; Mentré, O., *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (23), 5191-5199.
25. Kabbour, H.; Cario, L.; Boucher, F., *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (34), 3525-3531.
26. Kabbour, H.; Cario, L.; Jobic, S.; Corraze, B., *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (42), 4165-4169.
27. Christian Schön, J.; Jansen, M., *Angewandte Chemie (International Edition in English)* **1996**, *35* (12), 1286-1304.
28. M., Colmont. Université des Sciences et Technologies de Lille, 2004.
29. Caro, P. E., *Journal of the Less Common Metals* **1968**, *16* (4), 367-377.
30. Huang, J.; Sleight, A. W., *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *100* (1), 170-178.
31. Huang, J.; Gu, Q.; Sleight, A. W., *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, *105* (2), 599-606.
32. Radosavljevic, I.; Evans, J. S. O.; Sleight, A. W., *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, *137* (1), 143-147.
33. Radosavljevic, I.; Evans, J. S. O.; Sleight, A. W., *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *284* (1-2), 99-103.
34. Shuk, P.; Wiemhöfer, H. D.; Guth, U.; Göpel, W.; Greenblatt, M., *Solid State Ionics* **1996**, *89* (3-4), 179-196.
35. Battle, P. D.; Catlow, C. R. A.; Drennan, J.; Murray, A. D., *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1983**, *16* (17), L561-L566.
36. Yashima, M.; Ishimura, D., *Chemical Physics Letters* **2003**, *378* (3-4), 395-399.
37. Abraham, F., T. D., et Nowogrocki, G., *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1975**, (98).
38. Sleight, A. W., *Materials Research Bulletin* **1974**, *9* (11), 1437-1442.

39. Abraham, F.; Tréhoux, J.; Thomas, D., *Materials Research Bulletin* **1977**, *12* (1), 43-51.
40. Abraham, F.; Debreuille-Gresse, M. F.; Mairesse, G.; Nowogrocki, G., *Solid State Ionics* **1988**, 28-30 (PART 1), 529-532.
41. Abraham, F.; Boivin, J. C.; Mairesse, G.; Nowogrocki, G., *Solid State Ionics* **1990**, 40-41 (PART 2), 934-937.
42. Colmont, M.; Huvé, M.; Ketatni, E. M.; Abraham, F.; Mentré, O., *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *176* (1), 221-233.
43. Colmont, M.; Huvé, M.; Mentré, O., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45* (17), 6612-6621.
44. Huve, M.; Colmont, M.; Lejay, J.; Aschehoug, P.; Mentre, O., *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (17), 4019-4029.
45. *Crystal Impact*, 2.1d; K. Brandenburg, M. Berndt: Boon, Germany.
46. Huvé, M.; Renard, C.; Abraham, F.; Van Tendeloo, G.; Amelinckx, S., *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, *135* (1), 1-16.
47. Quarez, E.; Huve, M.; Roussel, P.; Mentré, O., *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *165* (2), 214-227.
48. Huvé, M.; Martin, C.; Van Tendeloo, G.; Maignan, A.; Michel, C.; Hervieu, M.; Raveau, B., *Solid State Communications* **1994**, *90* (1), 37-40.
49. Lepoittevin, C.; Malo, S.; Van Tendeloo, G.; Hervieu, M., *Solid State Sciences* **2009**, *11* (3), 595-607.
50. Malo, S.; Lepoittevin, C.; Pérez, O.; Hébert, S.; Van Tendeloo, G.; Hervieu, M., *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (5), 1788-1797.
51. *SAINT+*, 5.00; Bruker Analytical X-ray systems, Madison: 2001.
52. *SADABS*, Version 2.03; Bruker Analytical X-ray systems: 2001.
53. Sheldrick, G., *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64* (1), 112-122.
54. Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L., *JANA 2006*. Institut of Physics: Praha, Czech Republic, 2005.
55. Kurtz, S. K.; Perry, T. T., *Journal of Applied Physics* **1968**, *39* (8), 3798-3813.
56. Burland, D., Optical Nonlinearities in chemistry: Introduction. *Chem. Rev*: 1994; Vol. 94.
57. Ok, K. M.; Chi, E. O.; Halasyamani, P. S., *Chemical Society Reviews* **2006**, *35* (8), 710-717.

58. Nguyen, S. D.; Yeon, J.; Kim, S.-H.; Halasyamani, P. S., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (32), 12422-12425.
59. Yeon, J.; Kim, S.-H.; Hayward, M. A.; Halasyamani, P. S., *Inorganic Chemistry* **2011**, *50* (17), 8663-8670.
60. Izumi, H. K.; Kirsch, J. E.; Stern, C. L.; Poeppelmeier, K. R., *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (4), 884-895.
61. Arumugam, N.; Lynch, V.; Steinfink, H., *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180* (10), 2690-2695.
62. Arumugam, N.; Lynch, V.; Steinfink, H., *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180* (4), 1504-1511.
63. Joubert, O.; Jouanneaux, A.; Ganne, M., *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* **1995**, *97* (1-4), 119-122.
64. Steinfink, H.; Lynch, V., *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177* (4-5), 1412-1415.
65. Colmont, M.; Huvé, M.; Ketatni, E. M.; Mentré, O., *Solid State Sciences* **2008**, *10* (5), 533-543.
66. Morniroli, J. P.; Steeds, J. W., *Ultramicroscopy* **1992**, *45* (2), 219-239.
67. Ketatni, E. m.; Mernari, B.; Abraham, F.; Mentré, O., *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *153* (1), 48-54.
68. Arumugam, N.; Lynch, V.; Steinfink, H., *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181* (9), 2313-2317.
69. Muktha, B.; Darriet, J.; Guru Row, T. N., *Materials Research Bulletin* **2008**, *43* (11), 3017-3025.