

50346
1975
29
N° D'ordre: 321

50376
1975
29

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Claude BOIVIN

Licencié ès Sciences

Maître-Assistant à l'E.N.S.C.L.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES SYSTEMES BINAIRES $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ET $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$:
DIAGRAMME D'EQUILIBRE EN ETUDE DES DIFFERENTES PHASES SOLIDES.



Soutenue le 5 Mars 1975, devant la commission d'examen:

- | | |
|------------|------------|
| MM. R. GAY | Président |
| G. TRIDOT | |
| F. MARION | |
| J. GLIBERT | |
| P. PERROT | Examineurs |

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres-

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEQUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. RACZY Ladislas	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Remi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

M. LOUCHET Pierre
M. MAHIEU Jean-Marie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine
M. MAIZIERES Christian
M. MALAUSSENA Jean-Louis
M. MESSELYN Jean
M. MOTZKIN Joseph
M. MONTUELLE Bernard
M. NICOLE Jacques
M. PAQUET Jacques
M. PARSY Fernand
M. PECQUE Marcel
M. PERROT Pierre
M. PERTUZON Emile
M. FONSOLLE Louis
M. POVY Jean-Claude
M. ROGALSKI Marc
M. ROY Jean-Claude
M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SOMME Jean
Mlle SPIK Geneviève
M. THERY Pierre
M. TOULOTIE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WERNER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

I.U.T. Lille
Physique (I.U.T. Lille)
Géographie et Aménagement Spatial
I.E.E.A.
Sciences Economiques et Sociales
Physique
Mathématiques
I.U.T. Lille
Chimie (E.N.S.C.L.)
Sciences Appliquées
Mathématiques
Chimie (Béthune)
Chimie
Biologie
Chimie (Valenciennes)
Sciences Appliquées
Mathématiques
Biologie
Psychologie
Chimie
Géographie
Chimie Biologique
Calais
Sciences Appliquées
Sciences Economiques et Sociales
Chimie Physique
Génie Mécanique (Béthune)
Informatique (I.U.T. Lille)
Géologie
Mathématiques

A MONSIEUR GABRIEL TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Hommages respectueux

A MADAME BOCQUILLON

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FRERE

A VALERIE ET SANDRINE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Témoignage de profonde affection

Les travaux qui font l'objet du présent mémoire ont été réalisés au laboratoire de cristallochimie du Centre de Recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Nous désirons exprimer à Monsieur le Professeur TRIDOT notre profonde reconnaissance pour la bienveillante sollicitude qu'il a toujours manifesté à notre égard. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur GAY nous fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Nous lui en sommes profondément reconnaissant et le prions de croire à notre déférente gratitude.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur MARION notre très respectueuse gratitude pour avoir accepté de faire partie du Jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur GLIBERT, Chef de Travaux à l'Université de LOUVAIN, nous a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Nous le prions de croire à notre profond respect.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur PERROT d'avoir accepté de faire partie du Jury de cette thèse. Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance.

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler à leurs côtés. Le climat d'amicale collaboration qu'ils ont su entretenir nous a toujours été d'un grand réconfort.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle du présent mémoire.

Ce travail s'insère dans une étude générale menée dans les laboratoires du Professeur TRIDOT sur les différents constituants des charges dans la métallurgie du plomb.

Dans le procédé classique d'élaboration thermique du métal, les minerais essentiellement composés de galène (PbS) subissent d'abord un grillage agglomérant: celui-ci consiste en une oxydation des minerais conditionnés accompagnée d'une opération de frittage de l'ensemble. La réduction s'opère ensuite dans un four à plomb à l'aide d'oxyde de carbone obtenu par combustion du coke. La nature des phases constituant l'aggloméré influence fortement sa réductibilité. Ses propriétés physiques conditionnent son comportement vis à vis des agents réducteurs par l'intermédiaire des échanges gaz - solide. A ce niveau, tous les éléments constitutifs de la charge sont à considérer, y compris les composants mineurs susceptibles de modifier les domaines de stabilité.

L'expérimentation passe par une identification systématique des phases: cette étude à caractère synthétique s'effectue en explorant un à un les différents systèmes binaires, ternaires ou quaternaires et en déterminant les domaines d'existence et les conditions de formation de chaque composé. L'objectif final tend vers la reconstitution d'un aggloméré réel au sein duquel apparaîtra la possibilité d'identifier avec certitude toutes les phases en présence. Cette première étape réalisée, il deviendra possible d'entamer une étude pratique de la réduction par l'oxyde de carbone aboutissant à la connaissance précise des conditions de réductibilité des constituants.

La présence d'un nombre important d'éléments offre un champ de recherches particulièrement vaste. Un grand nombre de travaux a déjà été réalisé au laboratoire dans ce domaine: ils décrivent notamment la transformation de phase du monoxyde de plomb (1), le comportement thermodynamique du système Fe - Ca - Pb - O (2), les propriétés physico-chimiques des métaux trivalents dans les silicates de plomb fondus (3), les interactions métal - laitier et la réactivité de l'oxyde de plomb dans le système PbO - Fe₂O₃ - SiO₂ (4), la conduction ionique des laitiers silicates (5), les propriétés

thermodynamiques du système Pb - Bi - O à l'état liquide (6), la stabilité et la réductibilité des phases du diagramme Fe - Pb - O (7).

Nos premières investigations portent sur le système fondamental oxyde de plomb - sulfate de plomb (8), (9) dont l'importance paraît évidente puisqu'il rassemble les éléments constitutifs majeurs. Cette étude, complétée au laboratoire par l'exploration des divers équilibres du système en fonction de la pression de gaz sulfureux fait l'objet d'un mémoire distinct.

Lors de l'affinement du métal fondu par gravité, les éléments mineurs de plus faible densité se concentrent à la surface du liquide. Parmi ceux-ci figurent notamment le bismuth et le cuivre pour lesquels la bibliographie laisse apparaître d'importantes lacunes dans la connaissance des interactions de leurs oxydes avec PbO. Cette insuffisance alliée à l'importance économique de ces métaux et à la prévisible facilité de substitution réciproque du bismuth et du plomb nous ont conduit à entreprendre l'étude des systèmes correspondants. Nous rapportons dans ce mémoire les résultats des recherches menées sur les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$.

Pour chacune des phases mises en évidence, nous nous sommes attaché à décrire les conditions de formation, les domaines de stabilité et dans le cas des solutions solides, l'évolution de leurs limites en fonction de la température.

Les propriétés des réactants et notamment, la volatilité de l'oxyde de plomb, l'agressivité des oxydes vis à vis des enceintes réactionnelles et l'éventuelle influence de l'atmosphère environnante font l'objet de considérations individuelles.

La détermination des phases du diagramme résulte de l'utilisation des techniques complémentaires d'étude de l'état solide:

- le chauffage prolongé à température constante suivi de l'analyse radiocristallographique des échantillons obtenus après trempe à l'air.

- l'analyse thermique différentielle permettant la mise en évidence des transformations subies lors du programme thermique.

- la diffraction X à haute température assurant l'identification des phases dans des conditions voisines de l'équilibre et l'interprétation des divers phénomènes observés par A.T.D.

Les propriétés des phases font l'objet du troisième chapitre. Leur description est complétée par celle des caractéristiques cristallographiques prolongées de considérations structurales. L'utilisation des techniques classiques de mesure des intensités des réflexions de diffraction X et la mise en oeuvre de programme de correction d'absorption et d'affinement permettent d'aboutir à la description complète de la structure de l'oxyde mixte Bi_2CuO_4 (système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$).

PLAN DE L'EXPOSE

CHAPITRE I: TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

CHAPITRE II: DETERMINATION DES PHASES SOLIDES DU SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$

- I: Mise au point bibliographique
- II: Les oxydes purs
- III: Préparation des mélanges
- IV: Volatilité des oxydes
- V: Choix des constituants des enceintes réactionnelles
- VI: Les différentes phases du diagramme
 - 1 - Etude à température constante
 - 2 - Etude par A.T.D. et D.X.H.T.
 - 3 - Le diagramme des phases solides

CHAPITRE III: ETUDE PHYSIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES
DU SYSTEME

- I: Oxyde de bismuth
- II: Oxyde de plomb
- III: $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$
- IV: $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$
- V: $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$
- VI: $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$
- VII: $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$
- VIII: Solution solide α_2
- IX: Solution solide α_1
- X: Solution solide β
- XI: Solution solide β_1

XII: Solution solide β_2

XIII: Solution solide γ

XIV: Conclusion

CHAPITRE IV: DETERMINATION DES PHASES SOLIDES DU SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$

I: Mise au point bibliographique

II: Préparation des mélanges

III: Les différentes phases du diagramme

- 1 - Etude à température constante
- 2 - Etude par A.T.D. et D.X.H.T.
- 3 - Détermination de la composition des eutectiques
- 4 - Le diagramme des phases du système

CHAPITRE V: ETUDE PHYSIQUE, MAGNETIQUE ET STRUCTURALE DE Bi_2CuO_4

I: Propriétés physiques

II: Etude magnétique

III: Etude structurale

- 1 - Préparation des monocristaux
- 2 - Orientation du cristal par la méthode de LAUE
- 3 - Etude par les méthodes du cristal tournant et de WEISSENBERG
- 4 - Détermination précise des paramètres
- 5 - Détermination du nombre de molécules par maille - Densité
- 6 - Mesure des intensités
- 7 - Corrections d'absorption
- 8 - Exploitation des intensités - Détermination de la structure de Bi_2CuO_4

RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

I - METHODE DE DEBYE-SCHERRER

D'un intérêt primordial pour l'identification des différentes phases des diagrammes, elle permet, en outre, dans certains cas, la détermination du système de cristallisation et des paramètres. L'intensité des raies de diffraction peut apporter des informations sur la structure du composé mais il s'agit là d'un moyen peu sûr étant donné le faible nombre de données expérimentales. Nous ne l'utiliserons qu'en l'absence de possibilité d'obtention de monocristaux, notamment dans le cas des phases instables à basse température.

La chambre utilisée est une chambre à focalisation "NONIUS" montée sur un générateur SIEMENS KRISTALLOFLEX. Son principal avantage réside dans la réalisation simultanée de quatre clichés. L'emploi d'un monochromateur à lame de quartz courbe minimise le fond continu.

Par contre, sa précision reste médiocre pour la réalisation de mesures d'angles de diffraction. L'utilisation d'un étalon améliore cependant les résultats. Pour cela la poudre à analyser, finement broyée au mortier d'agate, est déposée sur la plaquette support recouverte d'un ruban adhésif type "Scotch". Après exposition pendant un temps suffisant l'échantillon est remplacé par du chlorure de sodium pulvérulent. Une nouvelle exposition permet alors la réalisation d'une courbe de correction. Elle conduit à une précision satisfaisante.

Il faut noter que dans notre cas, les échantillons étant fort absorbant, la couche de produit diffractant doit être très mince.

II - LA DIFFRACTOMETRIE X A HAUTE TEMPERATURE

Elle s'effectue à l'aide d'une chambre à focalisation de même type que celle utilisée pour les analyses à température ambiante: cette analogie permet une interprétation rapide des clichés obtenus car les spectres X restent identiques.

L'échantillon se place au centre d'un four électrique. Deux fenêtres en béryllium ménagent d'un côté le passage du faisceau primaire et de l'autre celui des rayons diffractés. Ces derniers viennent impressionner un film photographique animé d'un mouvement linéaire de translation, suivant un axe parallèle à l'axe de la chambre.

Un couple thermoélectrique associé à un millivoltmètre enregistreur traduit l'évolution de la température pendant toute la durée de l'expérience.

L'obtention de résultats interprétables nécessite la fixation d'un certain nombre de paramètres qu'il s'avère impératif de sélectionner avec rigueur.

Le déplacement de la cassette doit être suffisamment lent pour permettre une impression convenable du film radiographique, mais, par contre assez rapide pour éviter le chevauchement d'éventuelles transformations successives susceptibles d'affecter l'échantillon, d'où la nécessité de trouver une solution de compromis propre à chaque cas étudié.

Le porte-échantillon, constitué normalement par une grille de platine, ne convient pas pour des études avec les oxydes de bismuth et de plomb, par contre la passivité des grilles en or conduit à retenir cet élément: un peu de produit finement broyé est mis en suspension dans l'alcool, puis déposé sur la grille. Après évaporation du liquide, une fine couche de poudre demeure sur le support. Son épaisseur doit permettre une absorption aussi faible que possible tout en préservant une puissance diffractante suffisante.

III - LA METHODE DE LAUE

Elle permet l'orientation des cristaux et la mise en évidence des éléments de symétrie du réseau (axe et miroirs).

La difficulté réside dans le positionnement initial de l'échantillon généralement basé sur des considérations purement géométriques des formes cristallines. D'une manière générale la phase initiale consiste à placer une face bien développée perpendiculairement au rayonnement polychromatique émis par un tube à anticathode de cuivre. La technique utilisée se base sur l'exploitation des clichés en retour. La simplicité d'interprétation des spectres obtenus dans

cette géométrie, alliée à la valeur élevée du numéro atomique des éléments entrant dans la composition des phases (Bi, Pb notamment) font de cette technique une méthode de choix d'étude des symétries.

Après repérage d'un axe fondamental de la maille, l'ajustement de sa verticalité s'effectue en évaluant les corrections angulaires mesurées sur une abaque de GRENINGER.

La chambre utilisée est de marque UNICAM.

IV - LA METHODE DU CRISTAL OSCILLANT

La définition de l'axe de rotation étant réalisée à l'aide des clichés de LAUE, la méthode du cristal oscillant facilite l'affinement du réglage. Pour cela l'un des berceaux de la tête goniométrique étant amené parallèlement au faisceau incident il suffit d'imposer à l'échantillon une oscillation de 10° de part et d'autre de cette position médiane. Cette opération permet la mise en évidence des corrections à apporter sur chacun des berceaux pour que les réflexions de chaque strate se répartissent sur des droites.

L'utilisation du rayonnement polychromatique conduit à une meilleure matérialisation des strates grâce aux traînées de diffusion dues aux courtes longueurs d'onde. La précision est de l'ordre de 20 minutes d'angle.

Une oscillation de grande amplitude (200° environ) permet la mesure de la période d'identité suivant l'axe de rotation et l'obtention des valeurs des angles d'équi-inclinaison et de positionnement de l'écran pour la méthode de WEISSENBERG.

V - LA METHODE DE WEISSENBERG

La détermination de la maille à partir des données du cristal tournant n'est généralement pas univoque. En effet, la définition d'un point du réseau réciproque nécessite la connaissance des trois coordonnées conventionnelles ζ , ξ et ψ . Si un cliché de cristal tournant explicite les deux premières,

il ne fournit pas la valeur de l'angle ψ qui demeure indéterminée.

L'utilisation de la méthode de WEISSENBERG permet d'y accéder. Nous en rappellerons brièvement le principe:

La sélection d'une section du réseau réciproque perpendiculaire à l'axe de rotation s'effectue à l'aide d'un double écran. Un mouvement de translation parallèle à l'axe, couplé à la rotation, anime le film. ζ est constant pour chaque strate étudiée, ψ est mesuré par le déplacement du film et ξ par la distance de la réflexion au centre du film.

La reconstruction du réseau réciproque par la méthode de BUERGER (10) permet, par comparaison des strates 1 et 2, de définir le type de maille. La considération des réseaux des strates 0 et 2 caractérise l'existence éventuelle des éléments de symétrie avec glissement.

Les caractéristiques de la chambre sont les suivantes:

- diamètre: 57,3 mm
- angle maximum d'oscillation du cristal: 220°
- angle d'équinclinaison maximum: 40°
- déplacement du film: 1 mm pour 2° de rotation du cristal
- système intégrant de WIEBENGA en 144 parties

X VI - MESURE DES INTENSITES

Dans la mesure du possible, nous définissons les caractères structuraux des phases mises en évidence. L'évaluation précise des intensités s'effectue soit sur film, soit au diffractomètre.

Les mesures sur film proviennent des clichés de WEISSENBERG intégrés par la méthode WIEBENGA (11). Le pas d'intégration résulte de la considération des taches d'intensité moyenne. L'utilisation de la technique des films multiples permet d'obtenir l'ensemble des mesures en une seule pose.

Cette méthode élimine les erreurs dues au développement, par contre elle implique une bonne stabilité du facteur de transmission des films, toujours difficile à obtenir. Le support utilisé, ILFORD bi-couche, possède un facteur T voisin de 40%.

Pour les réflexions intenses, la vérification de l'absence de saturation du film s'avère impérative. Un microdensitomètre NONIUS permet l'évaluation des intensités.

Les mesures sur diffractomètre manuel beaucoup plus précises présentent l'inconvénient d'être longues à collecter. Elles ne se justifient que dans le cadre d'une détermination structurale complète. Dans ce cas, elles sont réalisées sur un diffractomètre SIEMENS équipé d'un dispositif d'études de strates. La mesure de la raie s'effectue en faisant varier 2θ à la vitesse de $2^\circ/\text{mn}$. L'évaluation du fond continu se fait de manière statique de part et d'autre de la réflexion intéressée.

VII - MESURE DES PARAMETRES AU DIFFRACTOMETRE DE POUDRE

Cette méthode permet d'obtenir, pour les phases stables à température ambiante, une valeur précise des angles de diffraction.

Pour cela l'échantillon réduit à l'état d'une poudre très fine est déposé sur une plaquette de verre dépoli, disposée verticalement au centre du goniomètre. L'obtention d'une surface d'échantillon bien plane évite d'introduire des erreurs d'excentricité.

- Les mesures

Elles s'intéressent aux réflexions les plus intenses correspondant à des valeurs de 2θ assurant la résolution du doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$. La valeur du maximum de la raie résulte de la considération de la largeur à mi-hauteur. L'utilisation d'un système d'avance pas à pas permet d'effectuer l'enregistrement automatiquement.

VIII - DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLECULES PAR MAILLE

Il s'obtient par la relation:

$$n = \frac{V \cdot d}{M} \times 0,602$$

d: densité macroscopique

V: volume en Å³

M: masse molaire

La mesure précise des paramètres permet d'accéder à la valeur de V. La composition de la phase conduit à celle de M.

La détermination de la densité s'effectue par la méthode du pycnomètre à l'aide d'orthophtalate de diéthyle. Le produit pulvérulent, recouvert d'un peu de liquide, subit un dégazage sous vide. La précision reste médiocre, ce qui implique de sérieuses restrictions lors de l'étude de solutions solides.

IX - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.)

Elle s'avère d'un grand secours pour la détermination précise des lignes de phases délimitant les différents domaines du diagramme. Son principe est très connu et il serait superflu d'y revenir. La difficulté essentielle pour une détermination précise des températures réside dans la reproductibilité aléatoire des facteurs géométriques. En effet, la disposition des échantillons dans le four influence fortement les valeurs mesurées (le gradient de température étant particulièrement important, notamment dans le cas d'un four vertical). La construction d'un appareil d'A.T.D. à tête de mesure multiple permet de minimiser cet inconvénient. Le principe en est simple. Au lieu du montage classique, la tête comporte trois couples de mesure A.T.E - B.T.E. branchés en opposition sur un quatrième couple de référence, unique. Les mesures différentielles s'effectuent aux bornes de chaque ensemble référence - mesure pris séparément. Trois enregistreurs travaillant simultanément traduisent, lors d'un même cycle thermique, les phénomènes affectant trois échantillons de composition différente.

L'intérêt de la méthode, en dehors du fait qu'elle permet une plus grande rapidité d'exploration d'un domaine déterminé, réside dans la possibilité d'introduire, dans chaque série étudiée, un échantillon de la série précédente, réalisant ainsi un étalonnage interne en température. La détermination des températures relatives devient alors très rigoureuse.

VIII - PREPARATION DES PHASES TRES PURES

Le problème de la pureté des échantillons obtenus reste particulièrement délicat pour les systèmes très corrosifs. La préparation des phases congruentes, par une technique dérivée de celle de l'auto creuset, permet de vérifier leur stabilité, en l'absence de toute impureté due aux enceintes utilisées. Pour cela, une certaine quantité de produit est érigée en forme de tas conique déposé sur une plaque d'alumine. La plage de focalisation d'un four image est amenée au niveau de l'extrémité du cône. L'augmentation progressive du voltage d'alimentation de la lampe engendre une fusion partielle. Après refroidissement le globule obtenu au sein même du produit est lavé puis broyé. L'analyse radiocristallographique permet de conclure.

IX - METHODES ANALYTIQUES

Elles assurent la vérification de la composition des mélanges après un séjour au four plus ou moins prolongé.

- Dosage du bismuth

L'échantillon à analyser est dissout dans HNO_3 concentré. Après ajustement du pH au voisinage de 1 par addition de soude, le titrage s'effectue par une solution de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique jusqu'à virage du rouge au jaune de l'indicateur au xylénol.

- Dosage du plomb

. A la valence II

Il peut se doser simultanément en présence d'hexaméthylène-tétramine, à un pH voisin de 5,6. L'addition d'E.D.T.A. s'effectue jusqu'au virage de l'indicateur du rouge au jaune. Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus dans un domaine de solution solide du diagramme.

x	Rapport théorique masse Bi/masse Pb	Rapport expérimental masse Bi/masse Pb
0,50	2,02	2,01
0,53	1,79	1,80
0,56	1,58	1,59
0,59	1,40	1,40
0,62	1,23	1,23
0,65	1,09	1,09
0,67	1,01	1,01

. A la valence IV

Nous utilisons la méthode de RUPP et SIEBLER (12). L'échantillon est attaqué par une solution 0,1 N d'oxyde arsénieux en milieu acide. Après ébullition sous réfrigérant à reflux, l'excès d'acide arsénieux se titre par du bromate de potassium jusqu'à décoloration du méthyl orange.

- Dosage du cuivre

La solution d'ions Cu^{2+} est neutralisée par de l'ammoniaque puis additionnée de bifluorure d'ammonium. Le pH étant voisin de 3, l'introduction d'iodure de potassium en excès libère l'iode qui se titre par du thiosulfate de sodium en présence de thiodène. L'adjonction de thiocyanate d'ammonium en fin de réaction permet d'éliminer les phénomènes d'adsorption.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES PHASES SOLIDES

DU SYSTEME Bi_2O_3 - PbO

I - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Les quelques travaux déjà réalisés sur le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ ne permettent pas de répertorier d'étude générale du diagramme.

Les investigations les plus anciennes, celles de BELLADEN (13), signalent l'existence de trois composés définis: $\text{Bi}_8\text{PbO}_{13}$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ et $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ observés par analyse thermique.

Une étude radiocristallographique réalisée en 1962 par I.N. BELYAEV et N.P. SMOLYANINOV (14) ne met en évidence qu'un seul composé défini de formule $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$.

L'existence d'une phase répondant à la formule $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ signalée par SILLEN et AURIVILLIUS (15) est confirmée par E.M. LEVIN et R.S. ROTH (16). Ces derniers auteurs montrent également, par diffraction X à haute température la présence d'une solution solide cubique à faces centrées au voisinage de Bi_2O_3 .

VITING et GORBOVSKANYA (17) signalent deux composés $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ et $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$.

Compte tenu de la diversité des résultats obtenus jusqu'ici, il s'avérerait nécessaire d'entreprendre une étude systématique du diagramme permettant seule la mise en évidence des phases solides stables à diverses températures.

L'étude porte sur le domaine s'étendant de 550°C jusqu'à la température de fusion des différents mélanges. En dessous de cette limite inférieure, la cinétique réactionnelle devient très lente, interdisant de conclure sans ambiguïté.

II - LES OXYDES PURS

Nous utilisons comme produit de départ les oxydes purs des laboratoires MERCK. Dans quelques cas précis, motivés par des contraintes manipulatoires, nous préparons l'oxyde de plomb suivant la méthode décrite ci-dessous.

- Préparation de l'oxyde de plomb

. Pour obtenir l'oxyde de plomb rouge pratiquement seul, il suffit de jeter de l'acétate de plomb solide dans une solution concentrée bouillante de soude. De l'oxyde quadratique précipite qu'il faut filtrer aussitôt afin d'éviter la formation de carbonates difficiles à éliminer ensuite. Le produit recueilli, abondamment lavé à l'eau chaude, est séché à l'étuve pendant 24 heures.

. Lors du refroidissement de la solution de soude, de l'oxyde de plomb jaune précipite au sein du liquide en même temps qu'une quantité importante de carbonates. Sa récupération s'avère d'un intérêt moindre, compte tenu de la présence de nombreuses impuretés dont il est difficile de s'affranchir.

La possibilité d'utiliser comme oxyde de départ sélectivement l'une ou l'autre des deux variétés allotropiques de l'oxyde de plomb permet de constater qu'il n'existe, dans le cadre de notre étude, aucune différence notable entre les deux variétés.

Au cours des ultimes manipulations, l'utilisation d'oxydes "SPECPUR" JOHNSON MATHEY permet de vérifier l'exactitude de la composition des phases mises en évidence.

Les résultats de l'analyse spectrographique fournissent pour chacun d'entre eux des valeurs négligeables de concentrations en impuretés

Teneur en impuretés de l'oxyde de plomb

Calcium:	2ppm
Fer:	2ppm
Silice:	2ppm
Aluminium:	} < 1ppm
Cuivre:	
Magnésium:	
Sodium	

Teneur en impuretés de l'oxyde de bismuth

Fer:	3ppm
Aluminium:	1ppm
Sodium:	1ppm
Calcium:	} < 1ppm
Cuivre:	
Magnésium:	
Argent:	

III - PREPARATION DES MELANGES

La fraction molaire de PbO contenue dans les mélanges permet de les définir. Elle s'écrit:

$$x = \frac{\text{nombre de moles de PbO}}{\text{nombre de moles de PbO} + \text{nombre de moles de Bi}_2\text{O}_3}$$

Les constituants en proportions convenables des divers mélanges sont pesés puis broyés intimement au mortier d'agate.

La volatilité de l'oxyde de plomb et son agressivité à haute température envers de nombreux types de matériaux conduisent à considérer séparément ces deux problèmes.

IV - VOLATILITE DES OXYDES

Lorsque la température s'élève, la tension de vapeur de l'oxyde de plomb devient rapidement importante. A 800°C le phénomène est prépondérant. Par contre, l'étude de la volatilisation de PbO en fonction du temps montre que celle-ci reste négligeable en-dessous de 700°C. La figure 1 représente la perte de poids d'une nacelle d'oxyde de plomb portée à 720°C. Elle met en évidence une variation de l'ordre de 2% au bout de 20h. environ.

L'expérience laisse apparaître une perte de poids encore plus faible lors de l'intégration de l'oxyde dans un mélange. Le tableau I rassemble les

résultats obtenus lors d'une étude réalisée à 700°C pendant 24h.

TABLEAU I

Composition	Masse initiale	Masse finale
PbO	2,2773	2,2770
0,90	2,9460	2,9455
0,80	2,8565	2,8564
0,70	3,0135	3,0135
0,60	3,1130	3,1131
0,50	2,8862	2,8862
Bi ₂ O ₃	2,0570	2,0570

V - CONSTITUANTS DES ENCEINTES REACTIONNELLES

La réalisation d'une série d'expériences, utilisant divers types de matériaux permet de s'affranchir d'une pollution éventuelle des échantillons.

- Creusets en silice

Ils ne conviennent guère. L'apparition de la plus petite trace de liquide s'accompagne d'une attaque très énergique de l'enceinte. Elle engendre la formation d'un silicate de bismuth de formule $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ cristallisant dans le système cubique centré avec un paramètre a voisin de 10,20 Å.

- Creusets en platine

Les essais réalisés conduisent à éliminer également ce matériau, celui-ci subissant une attaque rapide dans l'état liquide. Il se forme un mélange quaternaire composé de plomb, bismuth, platine, oxygène au sein duquel se développe de très belles aiguilles monocristallines où se concentre la plus grande partie du platine comme le matérialise un cliché réalisé à la microsonde électronique (Fig. 2 A).

Les figures 2 B et 2 C montrent respectivement la répartition du plomb et du bismuth. Elles mettent en évidence dans l'aiguille monocristalline

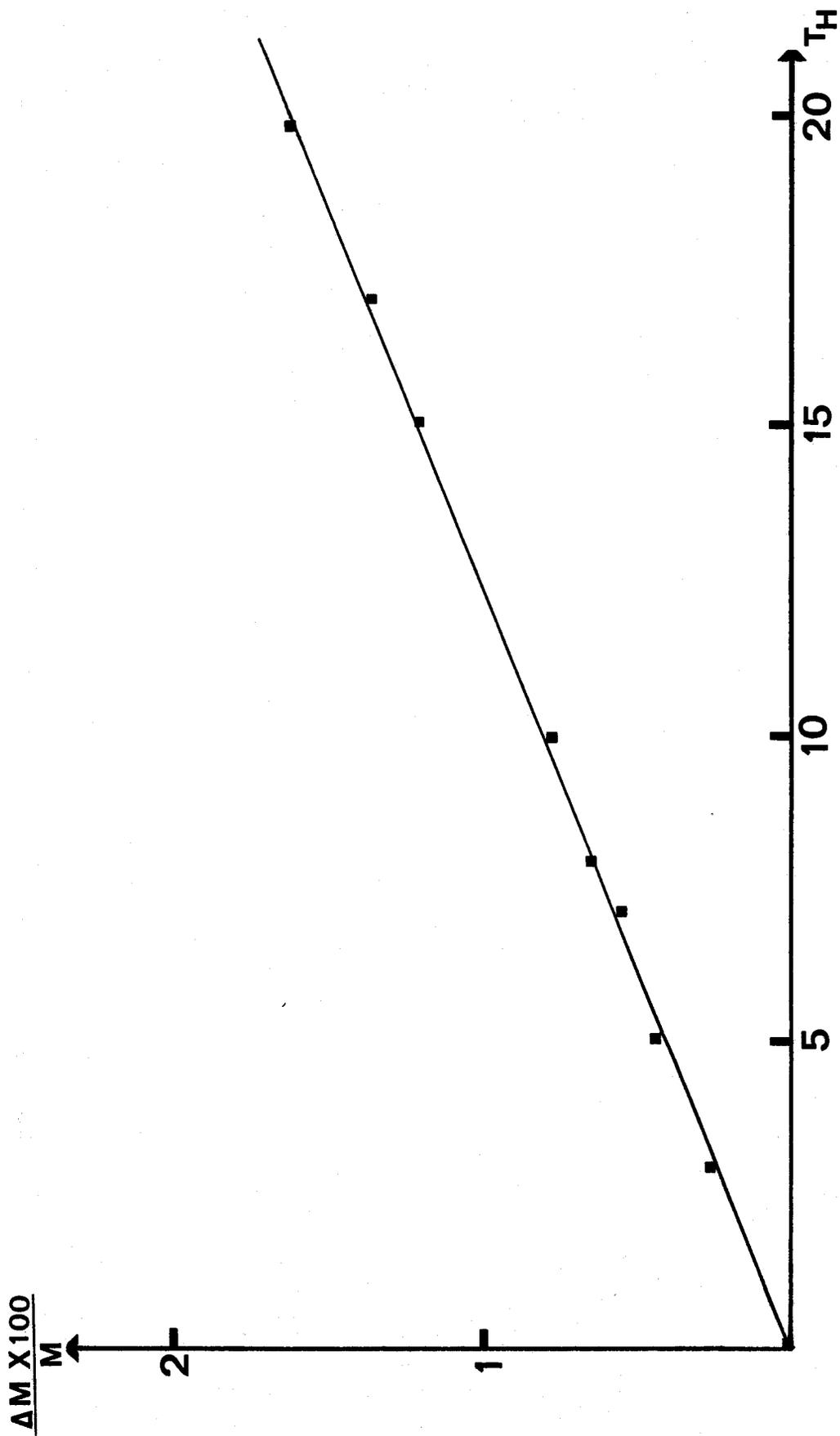
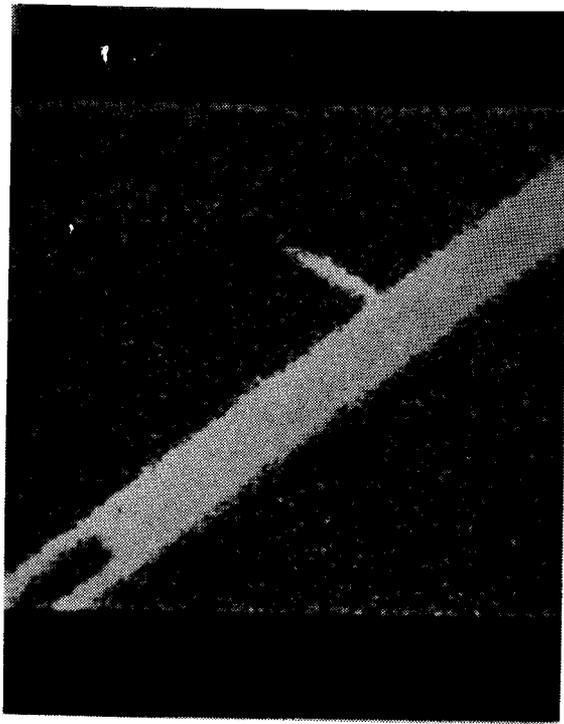
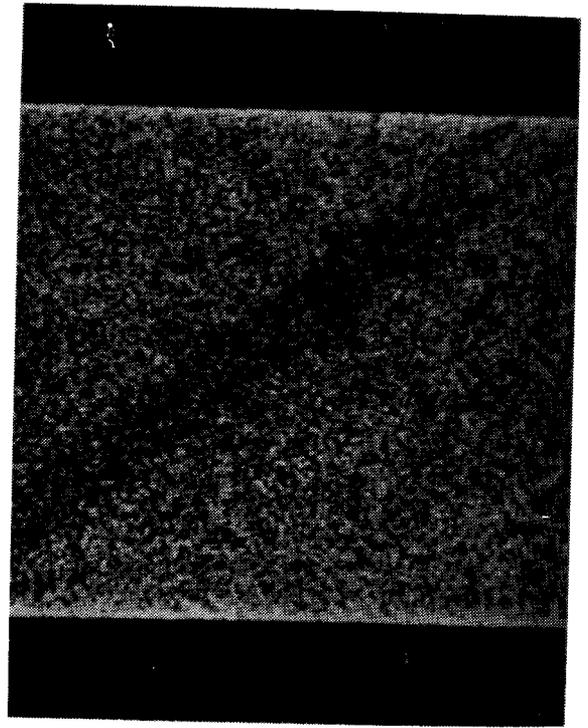


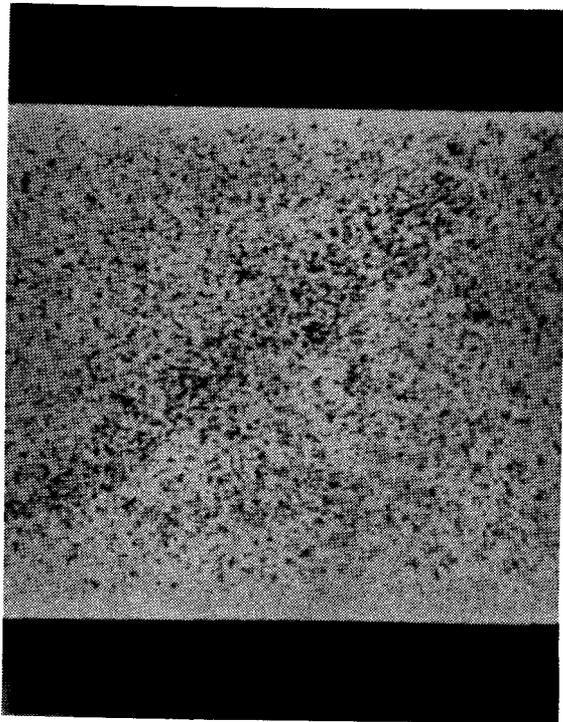
fig. 1



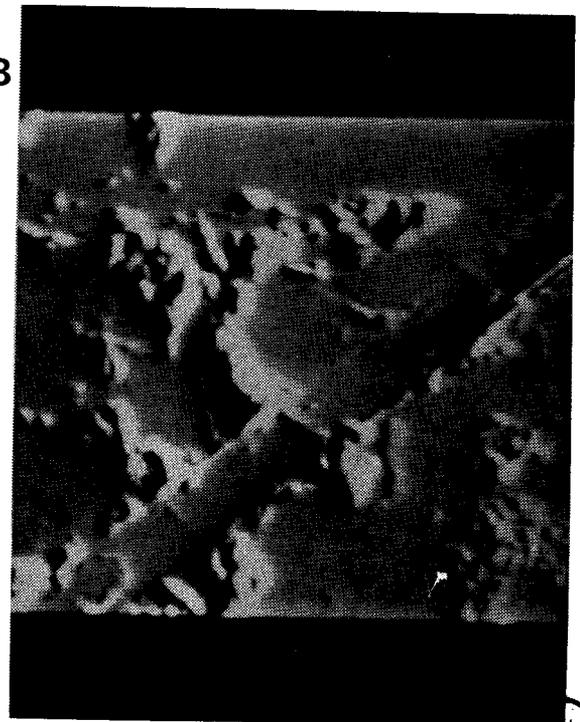
A



B



C



B

D

U.S.
LILLE

100 μ →

fig. 2

une concentration inférieure à celle de l'ensemble de la matrice. La figure 2 D, image électronique de l'échantillon, permet de visualiser le monocristal.

Les dosages effectués à la microsonde électronique sur un échantillon constitué au départ d'un mélange de composition $3\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{PbO}$, fournissent les résultats ci-dessous (exprimés en pourcentage pondéraux)

	Pb	Bi	Pt
Matrice	22,33	64,90	0,7
Mélange initial	22,47	67,99	0
Aiguille	12,08	47,95	27,78

En admettant l'intégration du platine sous forme PtO_2 , la composition en oxyde du monocristal s'écrit:

PbO : 13,02% Bi_2O_3 : 53,45% PtO_2 : 32,4%

Elle se rapproche de celle d'un composé défini de formule: $4\text{Bi}_2\text{O}_3, 5\text{PtO}_2, 2\text{PbO}$ dans lequel:

PbO : 12,95% Bi_2O_3 : 54,09% PtO_2 : 32,95%

- Oxydes frittés (alumine, magnésie, zircone)

Ils permettent en général d'obtenir des résultats très fiables même lorsqu'il y a apparition de liquide à condition toutefois que cet état ne se prolonge pas excessivement.

Les dosages réalisés par spectrophotométrie d'absorption, volumétrie à l'aide d'E.D.T.A. et microanalyse par sonde électronique montrent:

. que les produits chauffés non fondus demeurent totalement exempts d'impuretés.

. que les produits portés à la fusion pendant 20 à 30 minutes le sont également.

. que le maintien prolongé à la fusion dans le but de préparer des monocristaux entraîne le passage d'une quantité non négligeable d'impuretés dans la phase monocristalline. La figure 3 montre, en a, l'allure des courbes de dosage de l'aluminium par spectrophotométrie réalisée sur un échantillon chauffé en creuset d'alumine, en b, les résultats de ce même dosage effectué après maintien prolongé du produit à la fusion. Dans ce dernier cas l'échantillon peut contenir jusqu'à 0,4% d'aluminium.

- Or

C'est incontestablement le matériau de choix: il ne se corrode pas même en présence d'échantillons liquides. Toutefois le nombre très important d'expériences que nécessite la détermination du diagramme de phases, associé au prix de revient élevé de ce métal conduisent à lui préférer les creusets d'oxyde fritté lors des investigations sur des échantillons solides. Les creusets d'or utilisés en fin d'étude permettent de vérifier l'exactitude des hypothèses émises sur la nature et le domaine d'existence des différentes phases mises en évidence.

VI - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE ENVIRONNANTE

La plupart des expériences s'effectuant à l'air libre, une vérification de l'absence d'influence de l'oxygène de l'air s'impose. La synthèse, en tube d'or scellés, de tous les composés et solutions solides mis en évidence par ailleurs permet de s'en affranchir.

Les tubes utilisés présentent les caractéristiques suivantes: diamètre: 0,3 cm, hauteur: 2,5 cm soit un volume voisin de 0,18 cm³.

x définissant la fraction molaire d'oxyde de plomb dans le mélange réagissant, la formule générale des échantillons peut s'écrire:



associant ainsi à un atome métallique (3-2x)/(2-x) atomes d'oxygène.

Le remplissage des tubes s'effectue sensiblement jusqu'à mi-hauteur, la densité des échantillons approchant généralement 9, la masse des produits réagissants avoisine toujours 0,8g.

En considérant la masse molaire moyenne du cation métallique égale à 208, chaque tube contient:

- pour x = 0: 1,73.10⁻³ mole d'oxyde dont 5,16.10⁻³ atome-gramme d'oxygène
- pour x = 1: 3,57.10⁻³ mole d'oxyde dont 3,57.10⁻³ atome-gramme d'oxygène.

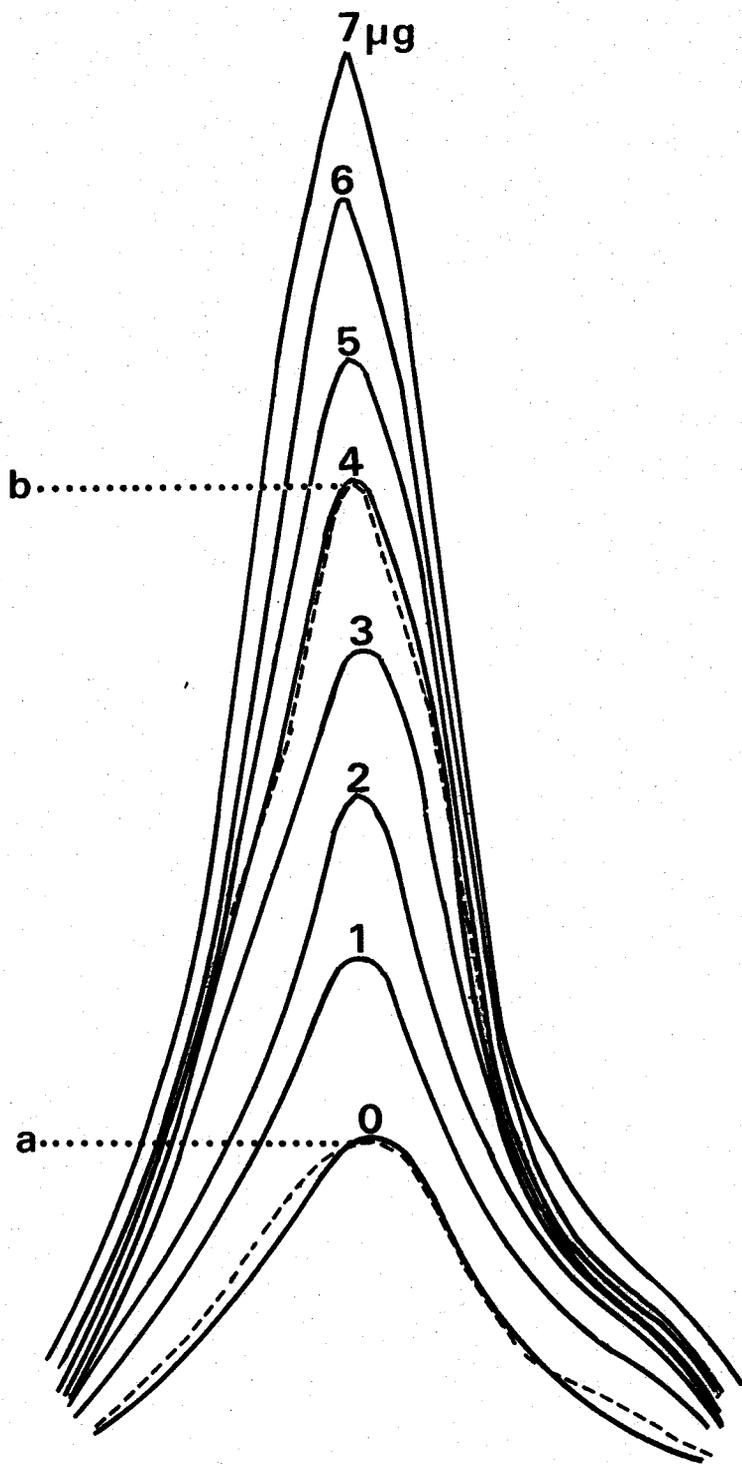


fig. 3



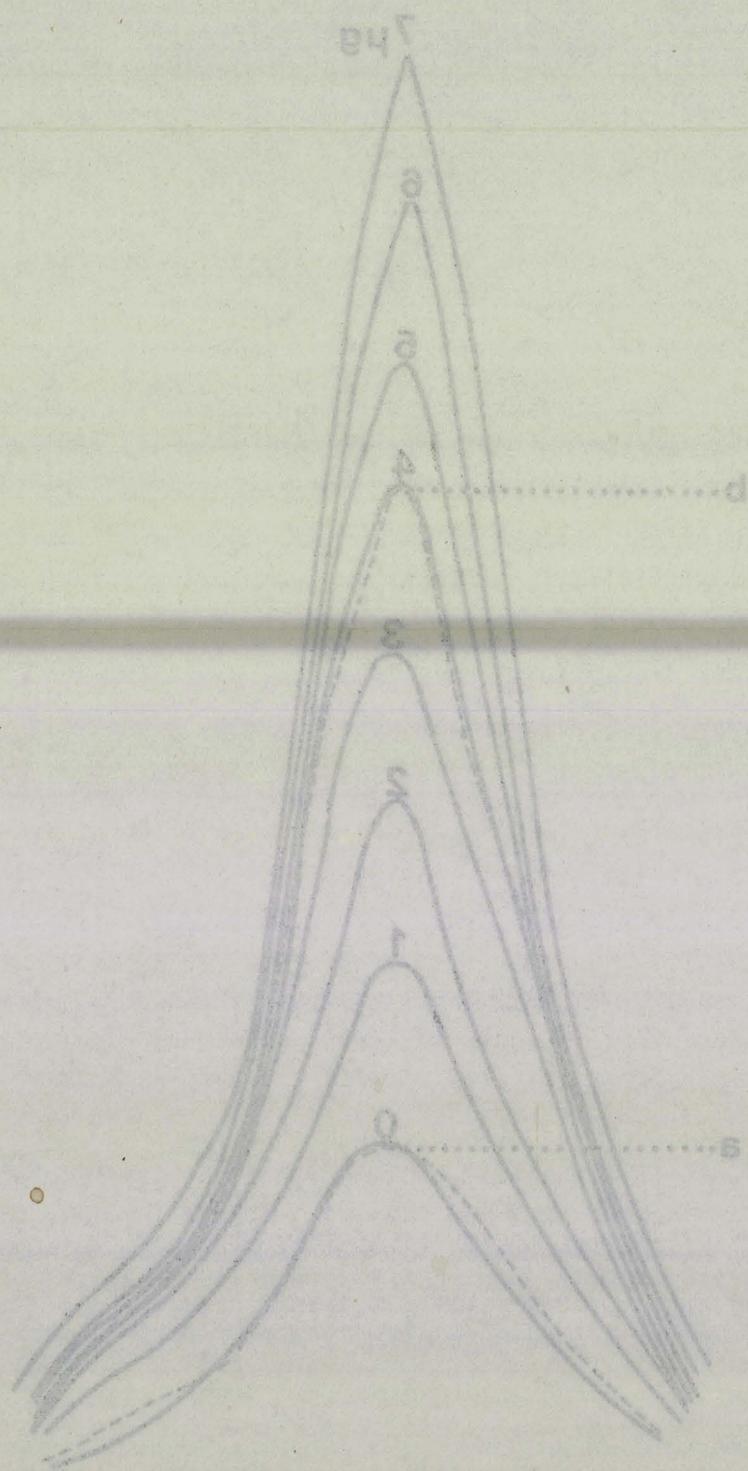


fig. 3

208
LIFE

Le scellement du tube s'effectue après écrasement du métal juste au-dessus de la limite supérieure de la poudre. Si malgré ces précautions, nous admettons une occupation de 50% du volume par de l'air (soit $0,045 \text{ cm}^3$), ceci représente $8 \cdot 10^{-7}$ atome-gramme d'oxygène, quantité négligeable en regard de celle contenue dans les deux oxydes.

Les résultats obtenus lors des contrôles effectués en tubes scellés de ce type, permettent de vérifier que l'oxygène de l'air n'intervient pas dans les réactions envisagées. Si nous écartons l'hypothèse, hautement improbable, d'une oxydo-réduction interne, il apparaît que le bismuth et le plomb participent aux combinaisons aux degrés d'oxydation respectifs III et II.

VII - LES DIFFERENTES PHASES DU DIAGRAMME

1 - Etude par chauffage à température constante

Chaque mélange porté au four séjourne à température constante pendant un temps variant de quelques heures à plusieurs jours. L'analyse du contenu de chaque creuset s'effectue par diffraction X.

La première étude porte sur des mélanges de composition échelonnée par intervalles de 0,05 en fraction molaire d'oxyde de plomb. La détermination précise des phases résulte d'un encadrement à l'aide de mélanges de compositions de plus en plus voisines. Le nombre et la diversité des transformations affectant les divers échantillons impliquent une étude par paliers de température très rapprochés. Seuls ceux caractérisant les plus importantes modifications figurent dans ce rapport.

a) Etude à 550°C

L'analyse par diffraction X des produits obtenus permet de mettre en évidence l'existence de trois composés définis. Une réaction complète nécessite, notamment pour le second et le troisième composé, un maintien au four d'environ 8 jours.

L'étude des spectres de diffraction des divers mélanges permet de conclure sans ambiguïté.

L'intensité des réflexions de la variété monoclinique de l'oxyde de bismuth s'annule pour la valeur $x = 0,143$ correspondant à la formule $6\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}$ ou $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$.

Au-delà de cette composition les raies de ce composé s'atténuent peu à peu tandis que s'affirment celles d'une nouvelle phase. Le spectre de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ disparaît complètement pour la valeur $x = 0,55$, ce qui permet d'attribuer au second composé la formule $5\text{PbO},4\text{Bi}_2\text{O}_3$ ou $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$.

Les réflexions caractéristiques de ce dernier s'annulent à leur tour pour une fraction molaire d'oxyde de plomb de 0,70 correspondant à la phase pure $3\text{Bi}_2\text{O}_3,7\text{PbO}$ ou $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$.

Au-delà de cette composition, le spectre de celle-ci coexiste avec celui de la variété orthorhombique de PbO .

Remarque

A température plus basse (540°C) seuls les spectres des composés $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ apparaissent sur les clichés.

En-dessous de 500°C les vitesses de réactions décroissent rapidement interdisant l'exploitation des résultats obtenus. Il semble toutefois possible d'attribuer la plus grande stabilité à la phase $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$.

b) Etude à 570°C

A cette température un changement important se manifeste. En effet, si de $x = 0$ à $x = 0,143$ l'évolution des clichés reste identique, au-delà de cette dernière valeur, de nouvelles raies apparaissent sur les spectres de diffraction. Elles demeurent seules visibles pour $x = 0,40$. La réalisation de mélanges encadrant précisément cette valeur permet de vérifier l'exactitude de la composition et d'attribuer à cette phase la formule $3\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}$ ou $\text{Bi}_6\text{PbO}_{10}$.

Au-delà de cette fraction molaire apparaît le spectre caractéristique du composé $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ puis celui de $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$, aucun changement ne se manifestant jusqu'à PbO pur.

c) Etude à 600°C

A cette température des modifications fondamentales apparaissent, principalement dans la partie riche en oxyde de plomb du diagramme.

Jusqu'à la valeur $x = 0,40$, l'analogie est complète avec les résultats obtenus à 570°C . Au-delà de cette composition, les raies de $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ s'affaiblissent tandis que s'affirment celles d'une nouvelle phase. Ces dernières demeurent seules présentes pour $x = 0,52$.

De $x = 0,52$ à $x = 0,68$, l'allure générale du spectre demeure la même, aucune raie nouvelle n'apparaissant. Cependant il faut noter le déplacement important de certaines réflexions en fonction de la composition. Ce phénomène caractérise un domaine de solution solide dénommée β_2 .

De $x = 0,70$ à $0,75$, coexistent le spectre de la solution solide limite β_2 et celui d'un nouveau composé défini de formule $\text{Bi}_2\text{O}_3,3\text{PbO}$ ($\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$).

La poursuite des investigations dans la zone plus riche en oxyde de plomb permet de mettre en évidence un étroit domaine de solution solide dénommée γ s'étendant, à cette température, de $x = 0,94$ jusqu'à PbO . L'intervalle de composition $0,75 - 0,94$ se caractérise par la coexistence des spectres X du composé $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ et de la solution solide limite γ .

A cette température il faut donc noter:

- la disparition des deux composés définis de formule $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$.

- l'apparition d'un nouveau composé correspondant à la fraction molaire d'oxyde de plomb $0,75$ soit $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ et de deux solutions solides. La première (β_2) s'étend, à cette température, de $x = 0,52$ à $x = 0,68$, la seconde (γ) de $x = 0,94$ jusqu'à PbO pur.

d) Etude à 630°C

C'est le dernier palier de température pour lequel tous les échantillons demeurent encore solides. Par la suite, considérant les inconvénients majeurs que présente le maintien prolongé à l'état liquide, nous éliminerons les mélanges au fur et à mesure de leur fusion.

A 630°C , de $x = 0$ à $0,143$, aucune transformation ne se manifeste et la coexistence dans ce domaine des spectres de diffraction X de l'oxyde de bismuth et du composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ permet de confirmer leur stabilité.

Au-delà de cette valeur de x les échantillons apparaissent de nouveau biphasés. Toutefois il ne s'agit plus d'un mélange en proportions variables des deux composés définis $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ mais de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et de la solution solide de type β_2 . Les limites en composition de celle-ci se situent alors à $x = 0,49$ d'une part et $x = 0,70$ d'autre part.

Lorsque le milieu s'enrichit en oxyde de plomb, les clichés montrent la présence simultanée des deux solutions solides limites β_2 et γ , cette dernière demeurant seule à partir de $x = 0,93$.

De 0,93 à PbO pur, les positions des raies de diffraction X de la solution solide évoluent progressivement vers celles de la forme orthorhombique de l'oxyde de plomb.

L'inventaire des phases présentes à cette température montre donc:

- un seul composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$
- deux solutions solides β_2 et γ

e) Etude à 660°C

Au-delà de la fraction molaire 0,50, tous les échantillons sont, soit entièrement fondus, soit dans la zone comprise entre le solidus et le liquidus. L'interprétation des résultats devient aléatoire.

De $x = 0$ à $x = 0,143$, coexistent les spectres de $\alpha \text{Bi}_2\text{O}_3$ et de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$. Au-delà de cette valeur les réflexions d'une nouvelle solution solide dénommée β_1 se manifeste. A cette température, des mélanges de composition appropriée montrent que son domaine d'existence s'étend de $x = 0,42$ à $x = 0,46$.

Si la température s'accroît le domaine de stabilité de la solution solide s'étend rapidement vers la zone plus riche en oxyde de bismuth jusqu'à une valeur maximum voisine de 0,29, l'autre limite évoluant peu et restant sensiblement égale à 0,46.

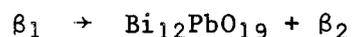
Remarque

Il faut noter l'impossibilité d'obtenir simultanément sur les clichés, les spectres de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et de la solution solide β_1 . Il semble que ces deux phases ne puissent coexister. Les réflexions caractéristiques de β_1 n'apparaissent que si cette phase est pure mais jamais en un mélange de β_2 et de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$.

Il faut donc admettre une réaction du type:



avec



Ceci peut vraisemblablement s'expliquer par la très grande stabilité du composé défini. La présence de germes de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ entraîne une décomposition de β_1 , celle-ci s'appauvrissant progressivement en Bi_2O_3 lorsque la température diminue jusqu'à atteindre le domaine d'existence de β_2 beaucoup plus

stable.

A cette température subsistent donc:

- le composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$
- la solution solide β_1

f) Etude à 750°C

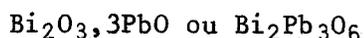
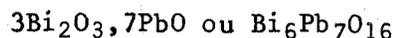
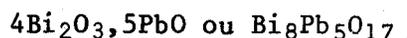
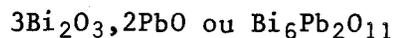
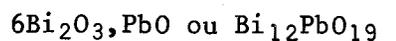
A cette température, seule la zone la plus riche en oxyde de bismuth demeure exploitable, tous les autres mélanges sont fondus. Elle se compose d'une solution solide (α) s'étendant de Bi_2O_3 jusqu'à $x = 0,15$.

Au-delà de cette limite, les clichés de diffraction montrent la présence des raies de composés plus riches en oxyde de plomb, déjà mis en évidence. La nature de la phase en excès dépend fortement du programme de température. En effet, les échantillons initialement à l'état liquide se refroidissent dans des conditions très éloignées de l'équilibre, ce qui ne permet pas de prévoir avec certitude la nature des phases cristallisées. A ce niveau interviennent notamment des phénomènes de non miscibilité de phases et des conditions de stabilité relative. Il faut cependant noter que généralement la solution solide β_2 se trouve associée à α .

Conclusion

Cette étude par maintien à température constante et refroidissement à l'air permet d'identifier neuf phases dont l'inventaire s'établit comme ci-dessous:

- cinq composés définis:



- quatre solutions solides dénommées α , β_1 , β_2 , γ par ordre de teneur croissante en oxyde de plomb.

La détermination précise des domaines de stabilité nécessite l'emploi d'autres méthodes d'investigation et notamment l'étude systématique des phases par analyse thermique différentielle. Outre les températures précises de formation et de décomposition, cette technique décèle la présence d'éventuelles

transformations polymorphiques au sein des échantillons. Associée à la diffraction X à haute température, elle permet d'expliquer l'ensemble des transformations affectant les différentes phases.

2 - Etude par analyse thermique différentielle et diffraction X
à haute température

α) Etude sur des échantillons de composition $x = 0$
à $x = 0,150$

a) A.T.D.

La courbe d'analyse thermique différentielle réalisée sur Bi_2O_3 pur (Fig. 4) montre au chauffage deux pics endothermiques. Le premier, situé à 730°C , correspond à la transformation allotropique monoclinique - cubique à faces centrées, le second, à 830°C , caractérise la fusion.

Lorsque le mélange s'enrichit en oxyde de plomb un pic de plus en plus important apparaît à 690°C . La figure 5 met en évidence ce phénomène endothermique enregistré pour un échantillon de composition $x = 0,100$. Avant le pic, le mélange est biphasé et constitué de $\alpha \text{Bi}_2\text{O}_3$ et du composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$. Après le pic, l'analyse radiocristallographique des produits trempés révèle la présence de la solution solide α . Ce pic étant réversible, les clichés de diffraction X des échantillons ayant subi le cycle thermique complet ne montrent pas, comme on pourrait s'y attendre, la superposition des spectres de $\alpha \text{Bi}_2\text{O}_3$ et du composé $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ mais celui de la seule solution solide précédente. Il faut donc admettre que l'une des trempes au moins n'est pas efficace et qu'il existe une variété stable à haute température. Deux hypothèses peuvent être envisagées:

. La première attribue au composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ une transformation allotropique à 690°C , mais il faut alors admettre que la solution solide issue du mélange biphasé de haute température se forme lors de la trempe, ce qui semble peu vraisemblable.

. La seconde suppose l'existence d'une solution solide stable à haute température dont α est la forme métastable.

Cette dernière hypothèse apparaît beaucoup plus séduisante, d'autant qu'un recuit prolongé de α effectué à 650°C entraîne la formation d'un

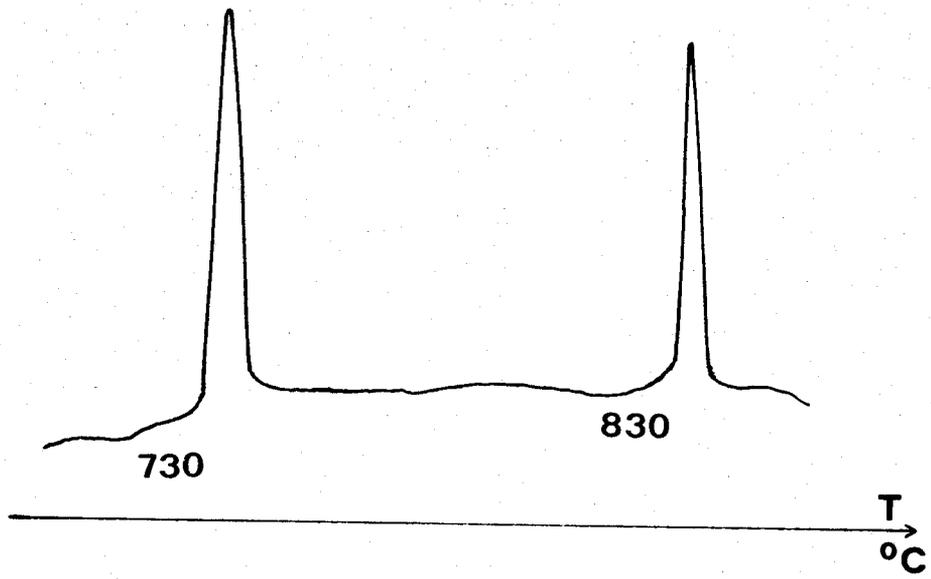


fig. 4

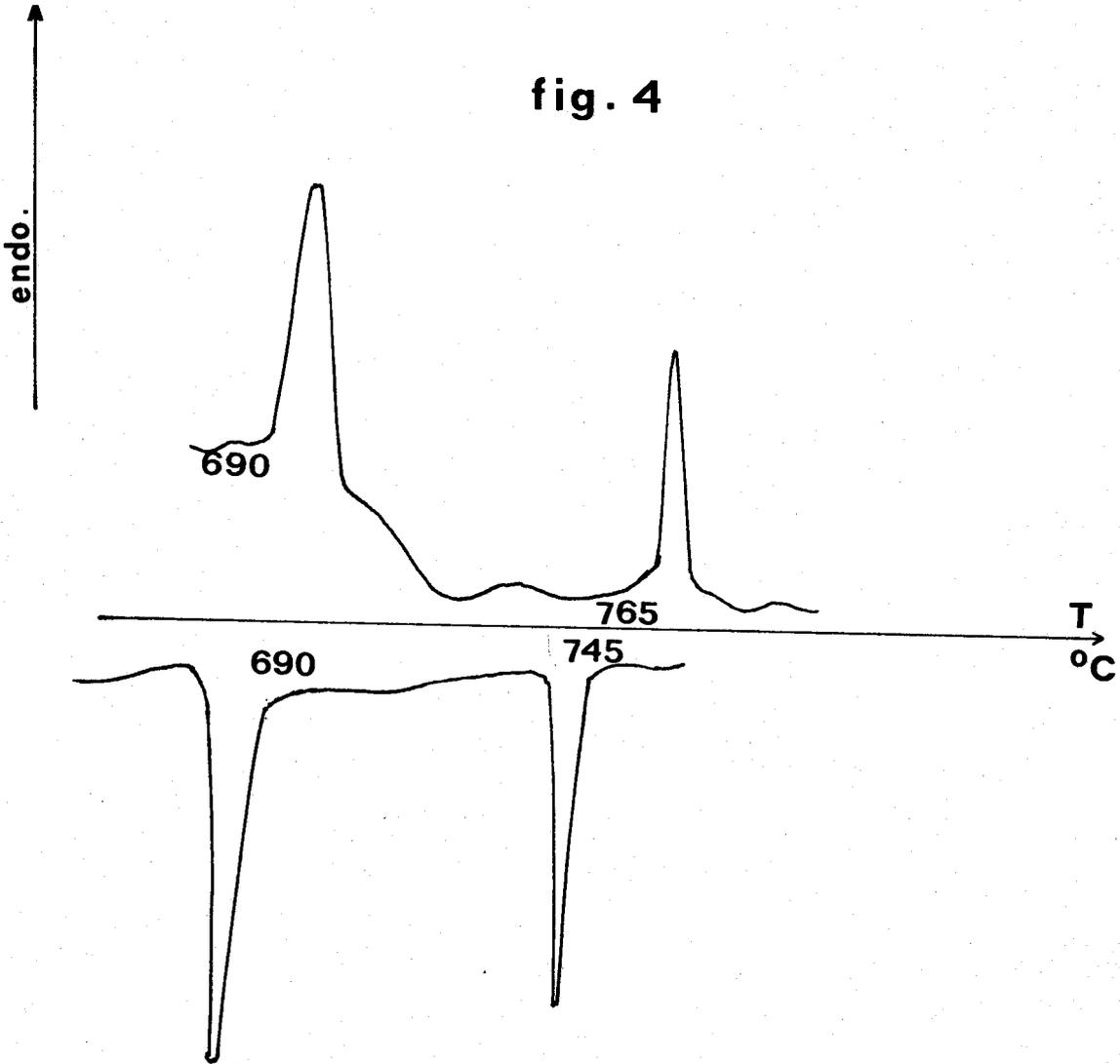


fig. 5



mélange biphasé de α Bi_2O_3 et de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, ce qui rend difficilement envisageable la synthèse de α lors de la trempe.

Enfin, le second pic situé à 765°C caractérise la fusion.

b) Diffraction X à haute température

- Sur plaque d'alumine

La manipulation s'effectue sur un mélange de composition $x = 0,100$ préalablement chauffé 24h. à 650°C . Le spectre X réalisé à température ambiante montre la présence d'un mélange de α Bi_2O_3 et du composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (Fig. 6). L'échantillon est ensuite pastillé à $500\text{Kg}/\text{cm}^2$, mis en place sur le porte-échantillon du goniomètre et chauffé progressivement à l'aide d'un four image. L'enregistrement du spectre pour chaque palier de température fait apparaître à 700°C une transformation, accompagnée d'un changement de couleur de l'échantillon qui passe brutalement du rouge au brun (Fig. 7).

Lors du refroidissement, une seconde transformation se produit à 690°C . Le spectre obtenu montre la disparition des réflexions de l'oxyde de bismuth monoclinique, alors que toutes celles appartenant au composé $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ persistent dans le nouvel enregistrement (Fig. 8).

Des résultats identiques caractérisent tous les échantillons de ce domaine de composition, aucune raie supplémentaire n'apparaissant ni dans le spectre au-dessus de 700°C , ni dans celui obtenu par refroidissement programmé: la solution solide α isolée précédemment est en réalité une forme de basse température (α_1) présentant un spectre de poudre analogue à celui du composé défini $6\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}$.

Comme l'avait déjà montré l'A.T.D., les tentatives de trempe de la variété α_2 stable au-dessus de 700°C se révèlent infructueuses.

Un recuit prolongé de la solution solide α_1 effectué vers 680°C entraîne sa décomposition et le spectre montre alors la superposition des réflexions de l'oxyde de bismuth monoclinique et du composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$

- Sur grille d'or

Une autre série d'investigations a été réalisée par chauffage de l'échantillon déposé sur une grille d'or, l'ensemble porte-échantillon étant introduit dans un four à programmation. Le spectre s'enregistre sur un film photographique.

L'analyse des résultats permet de vérifier totalement les conclusions précédentes.

La figure 9 montre les spectres obtenus pour un échantillon de composition 0,10 lors d'un chauffage et d'un refroidissement programmé. Jusque 690°C deux systèmes de raies coexistent, celui de l'oxyde de bismuth et celui du composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$. Au-dessus de cette température ce domaine devient progressivement monophasé. Lors de la descente en température la transformation allotropique au sein de la solution se produit: la variété α_1 isotype de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ apparaît tandis que les raies dues à $\text{Bi}_2\text{O}_3 \alpha$ ont totalement disparu.

Remarque

Il faut signaler la remarquable stabilité de la variété α_1 . En effet un refroidissement programmé à la vitesse de 5°/h. jusque 450°C ne suscite aucune décomposition, même partielle. Un recuit de plusieurs jours à 650°C s'avère nécessaire pour que α_1 se décompose en $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3 \alpha$.

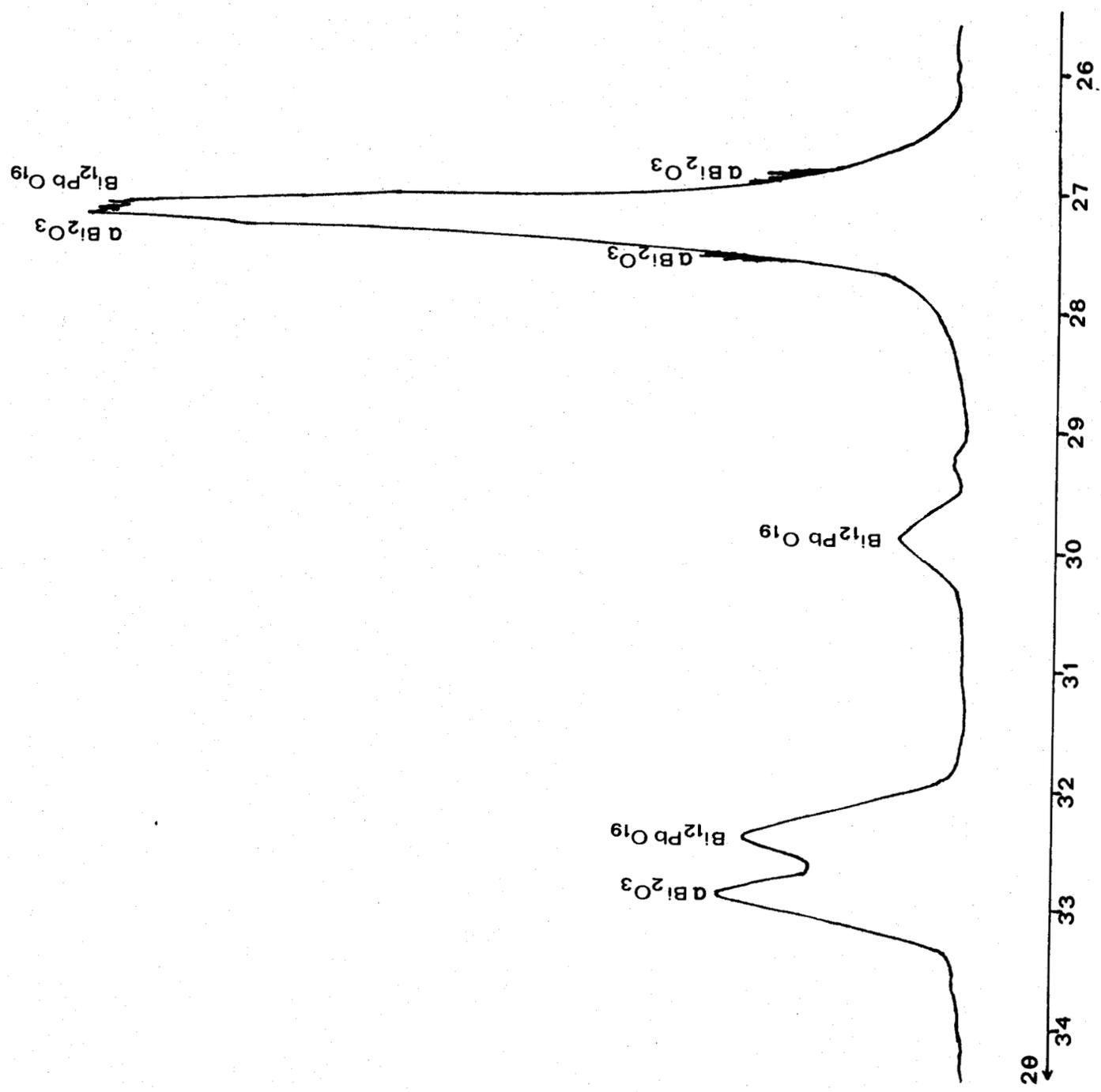
L'avantage de la méthode photographique réside dans l'obtention d'un enregistrement continu du phénomène utilisé pour fixer avec une bonne précision les lignes de phase.

Les enregistrements réalisés pour $x = 0,025; 0,05; 0,075$ vérifient que pour chacun d'entre eux la forme α_2 apparaît à 690°C. Par contre les limites de coexistence des spectres de $\text{Bi}_2\text{O}_3 \alpha$ et de la solution solide α_2 caractérisent la hauteur du domaine biphasé correspondant.

Le tableau II ci-dessous résume, en colonne 2, les valeurs mesurées pour les températures d'apparition de la phase α_2 et en colonne 3 celles de la disparition du spectre de $\text{Bi}_2\text{O}_3 \alpha$ pour $x < 0,12$ et de celui de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ pour $x > 0,12$.

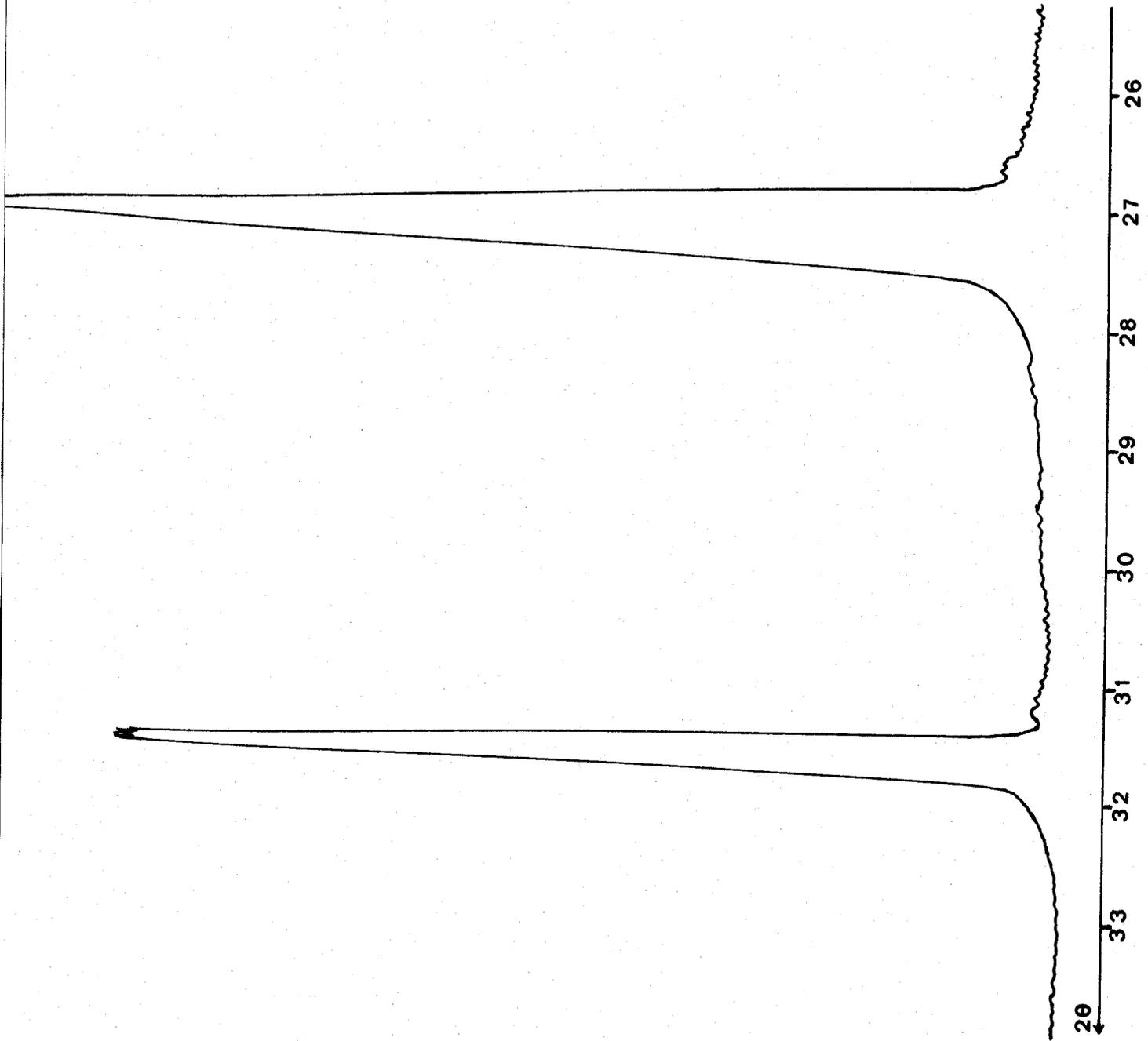
La courbe, représentant la variation de la température de la limite inférieure du domaine de α_2 en fonction de la composition permet de fixer l'existence d'un eutectoïde à la composition $x = 0,12$ (Fig. 10).

Il apparaît nettement que, pour cette valeur, le passage d'un domaine à l'autre se fait avec le recouvrement minimum dû à la largeur du faisceau diffracté (3 mm). Un phénomène identique se manifeste en $x = 0,143$ lors de la transition $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19} \rightarrow \alpha_2$.



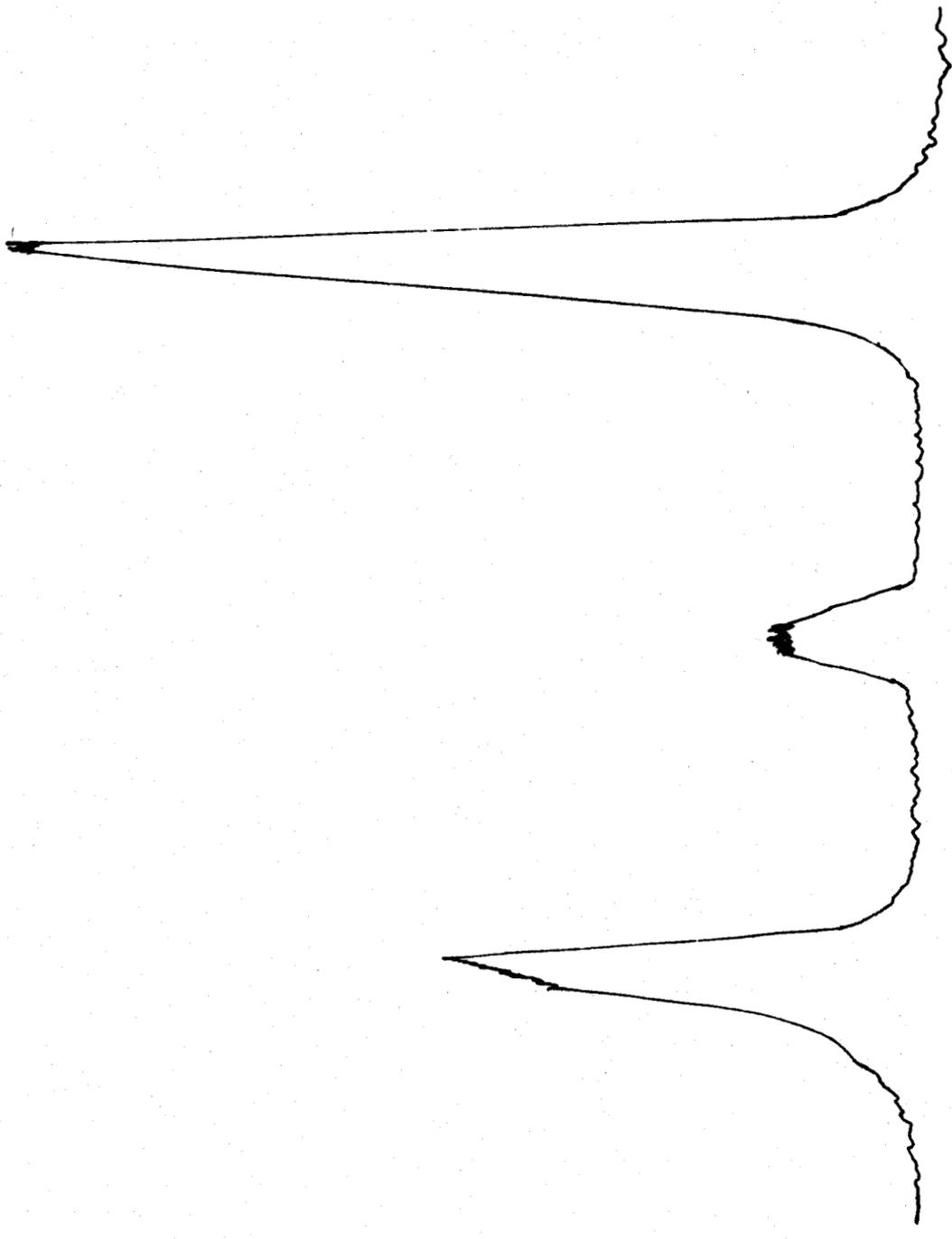
BUS
LILLE

fig. 6



BUS
LILLE

fig. 7

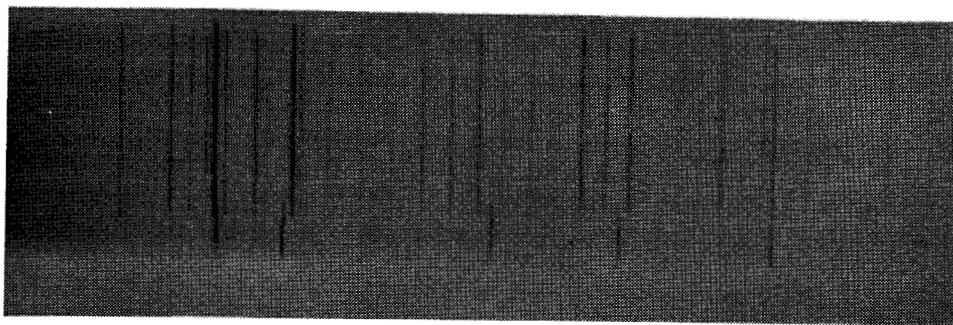


20
26 27 28 29 30 31 32 33

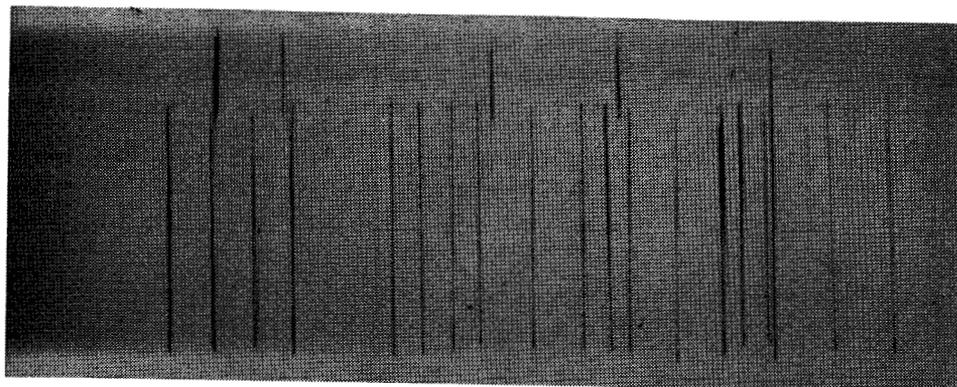


fig. 8

a



b



c

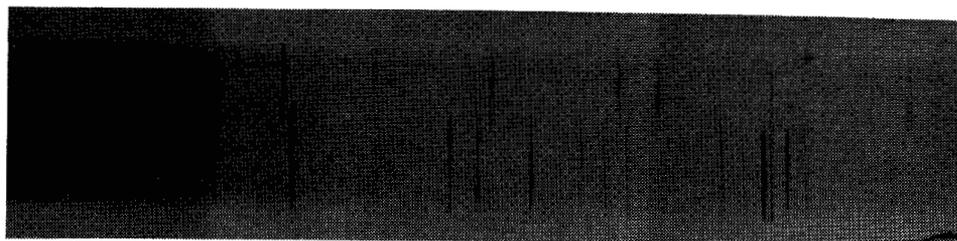


fig. 9

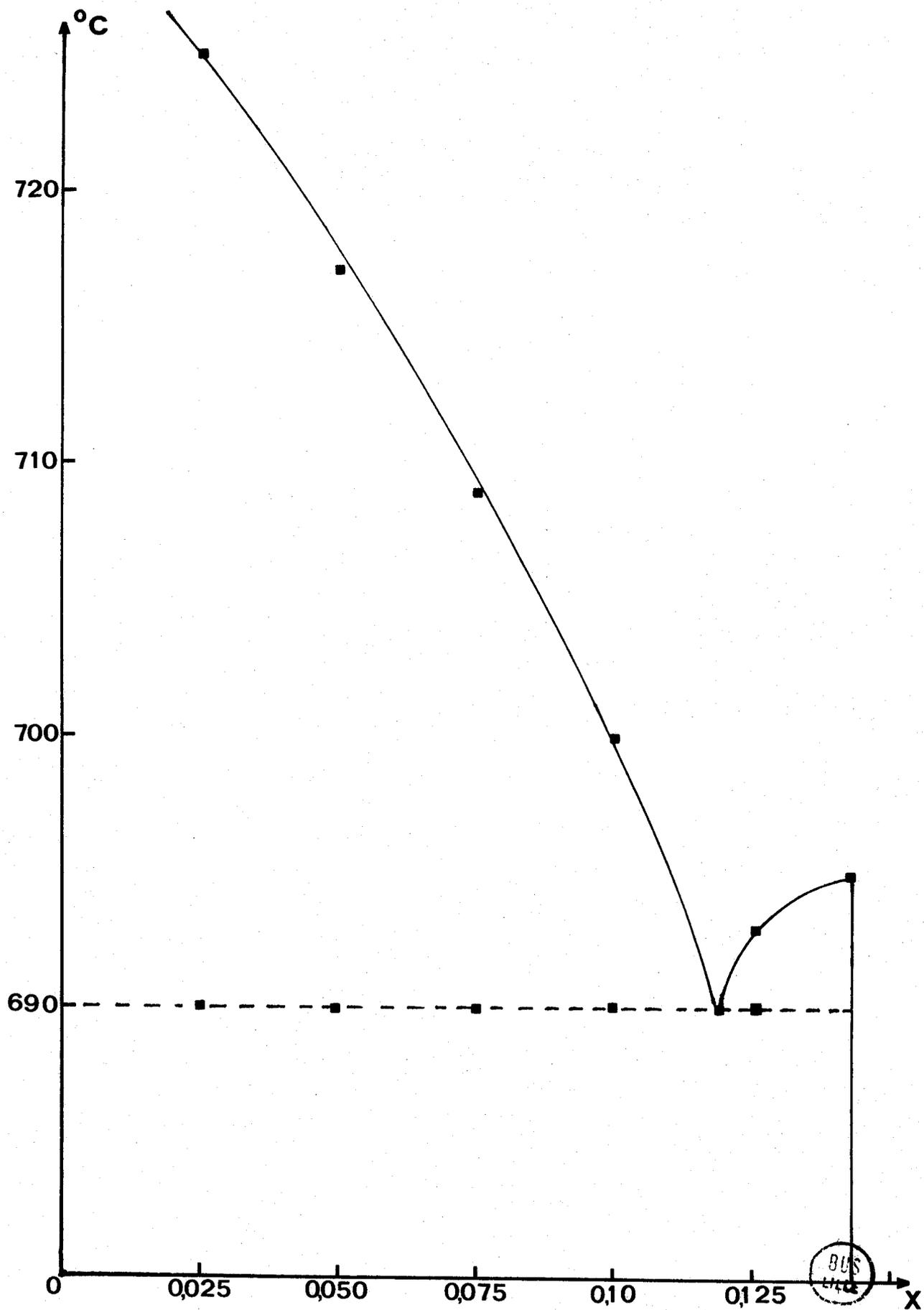


fig.10

TABLEAU II

x	T ₁	T ₂
0,025	690	725
0,050	690	718
0,075	690	709
0,100	690	700
0,125	690	693
0,143	695	695

Au refroidissement il s'avère plus difficile de caractériser la transformation $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$. La figure 9 c montre les résultats obtenus qui semblent différer de ceux de la figure 9 b. En fait, une considération précise du spectre X permet de l'identifier à celui de α_1 . Toutes les raies présentes appartiennent à ce dernier. Les différences apparaissant résultent d'une orientation préférentielle des cristaux sur la grille d'or. Ceci se vérifie facilement en réalisant un cliché de diffraction X du produit récupéré et broyé. Le spectre X révèle alors, sans ambiguïté, la présence de α_1 .

β) Etude des mélanges $0,30 \leq x \leq 0,70$

a) A.T.D.

- $0,30 \leq x \leq 0,40$

Les courbes d'analyse thermique différentielle réalisées dans ce domaine mettent en évidence plusieurs transformations. La figure 11 montre les résultats obtenus pour la valeur $x = 0,40$ correspondant au composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$. Si l'échantillon de départ est constitué d'un mélange biphasé $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19} - \text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, la courbe marque un premier accident endothermique peu accentué situé à 560°C . L'analyse radiocristallographique des produits trempés après le pic révèle la présence du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$. Un second phénomène endothermique se manifeste à 608°C . Sur le spectre de l'échantillon trempé au-dessus de cette température coexistent les réflexions dues à $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et celles caractérisant la solution solide limite β_2 . Jusqu'à 670°C le domaine demeure biphasé. A cette température une importante dérive de la ligne de base

se manifeste. Elle se poursuit jusqu'au pic de fusion situé à 634°C. Une trempe réalisée juste avant la fusion montre que cette dérive correspond à la formation de la solution solide β_1 déjà signalée.

$$- 0,40 < x \leq 0,50$$

Dans ce domaine, nous sélectionnons la courbe obtenue sur un échantillon préparé à la composition $x = 0,45$ (Fig. 12). Le cliché de diffraction X montre en A la présence de deux composés définis $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Le graphique ne met pas en évidence la formation de ces composés car elle est très lente.

A 560°C $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ disparaît lors du phénomène endothermique A B et le spectre X montre la coexistence de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ et $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Après le second pic (en C) les clichés réalisés sur les échantillons trempés révèlent la disparition de $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ et l'apparition de la solution solide β_2 .

A 608°C, un nouveau phénomène endothermique se manifeste: il correspond à la décomposition de l'oxyde mixte $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ en $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et une solution solide limite β_2 . A partir de 655°C, la courbe présente une forte dérive exothermique (D E). Une trempe réalisée en E met en évidence l'existence de la solution solide pure β_1 .

Le dernier phénomène, caractérisant la fusion, se situe à 670°C.

En résumé l'analyse thermique différentielle réalisée sur un échantillon de composition 0,45 permet de répertorier les phénomènes suivants:

- . $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ se forme à 560°C et se décompose à 608°C
- . $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ se décompose à 590°C, température à laquelle apparaît la solution solide β_2 .
- . A 655°C, le domaine devient monophasé sous forme de solution solide β_1 .

$$- 0,50 < x \leq 0,70$$

Cet intervalle est caractérisé par l'existence à basse température de deux composés définis. Le premier de formule $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ se forme vers 500°C sans accident thermique net sur la courbe d'A.T.D.. Le second, $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ présente un effet endothermique important qui permet de fixer la température de réaction à 540°C. Sur un échantillon de composition $x = 0,65$ (Fig. 13 a), le domaine situé après le premier pic est donc biphasé et constitué des deux

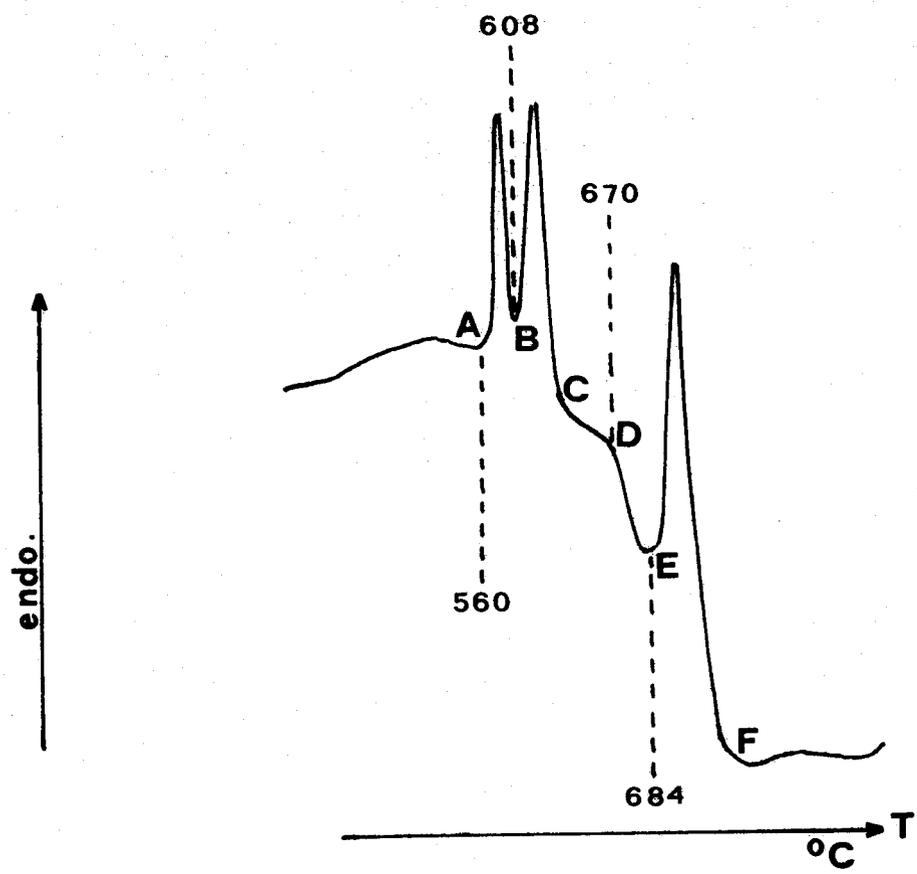


fig. 11

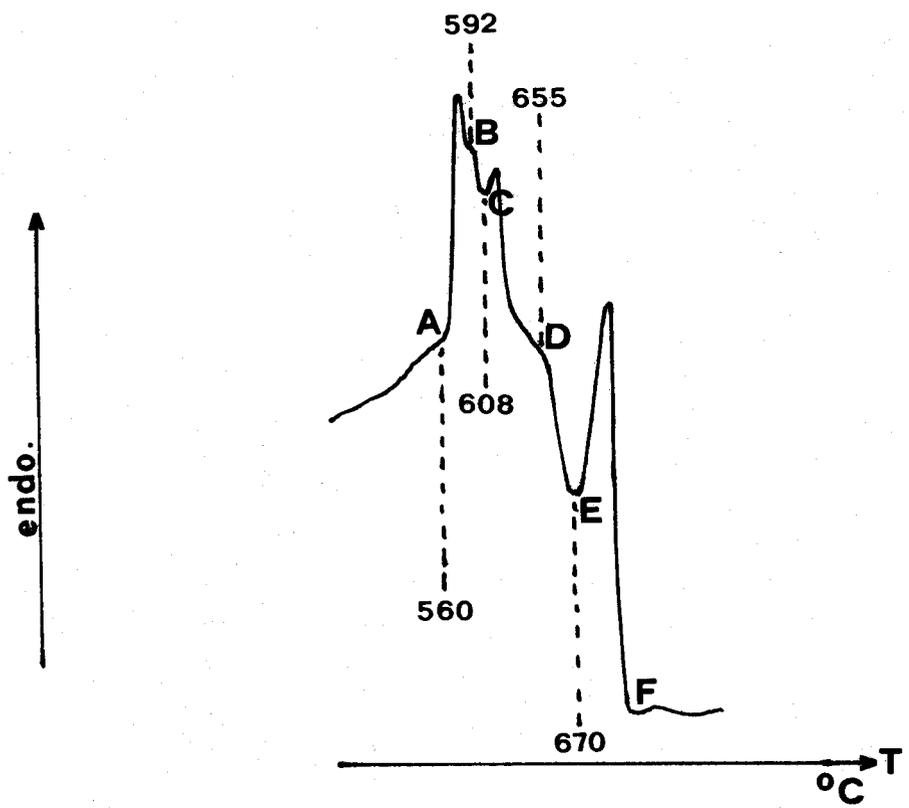


fig.12



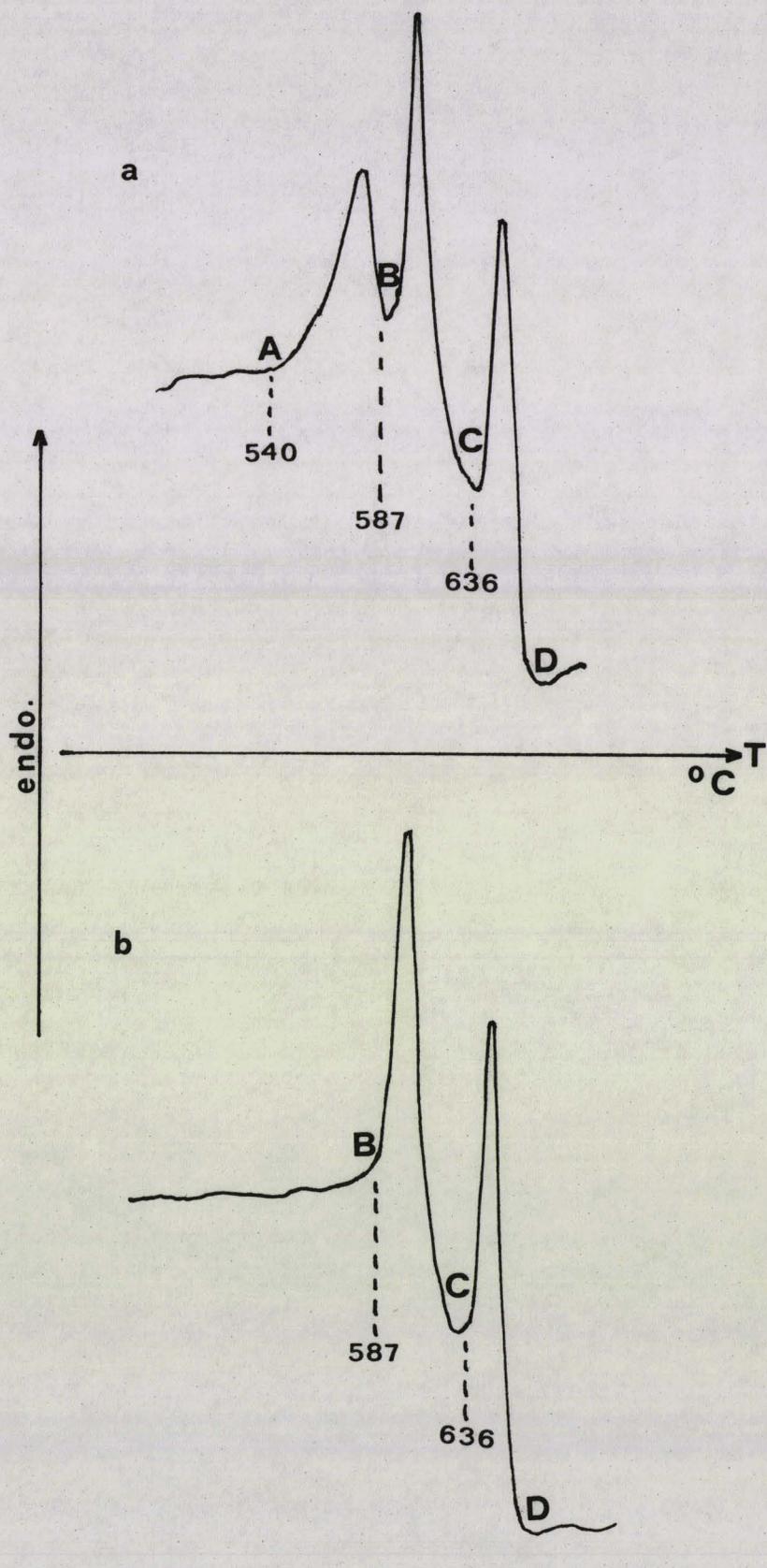
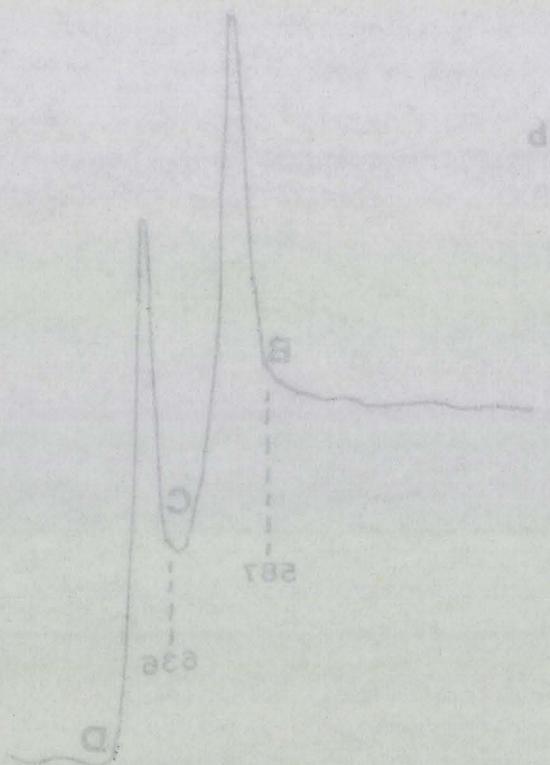
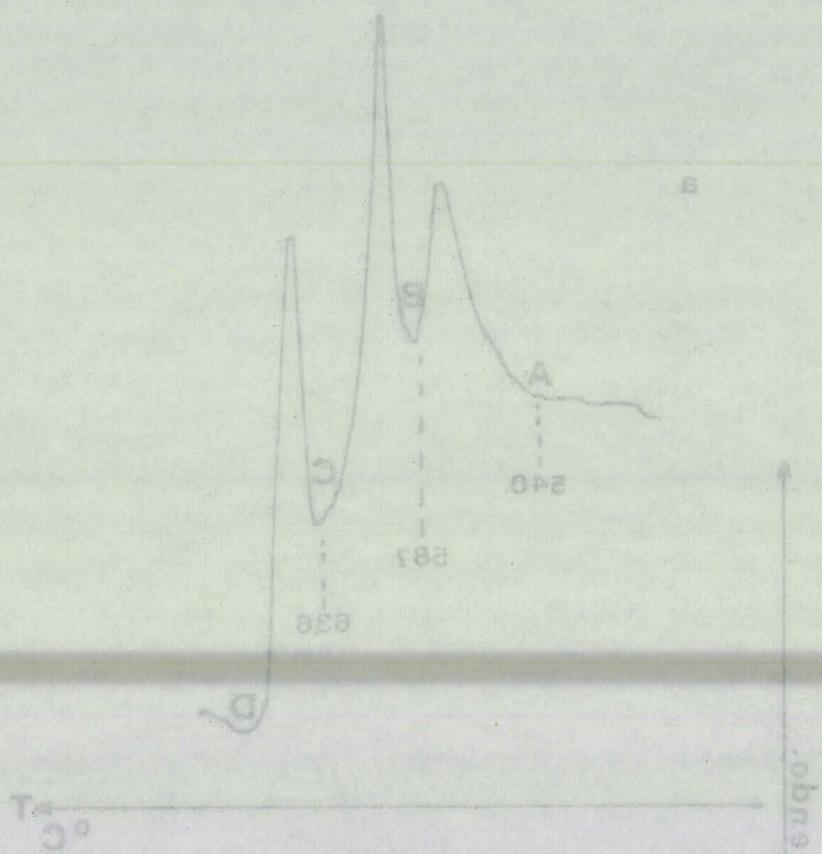


fig. 13





802
131 Mc

Fig. 13

composés définis précédents. Lors du second chauffage de l'échantillon, avec un programme de chauffe de 300°C/h. (Fig. 13 b), ce premier pic disparaît, corroborant ainsi son association à la formation de $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$.

A 587°C, un second pic se manifeste et l'analyse radiocristallographique des produits trempés après le pic révèle la présence de la solution solide β_2 . Il en est de même pour toutes les courbes réalisées dans ce domaine de composition et l'interprétation semble évidente, ce second pic paraissant devoir être attribué à la formation de β_2 . La courbe réalisée pour la composition $x = 0,55$ montre que le phénomène est réversible (Fig. 13). Cependant l'analyse des produits obtenus lors du refroidissement en-dessous de 580°C ne révèle pas la présence du composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ mais celle de la même solution solide β_2 . Il faut donc envisager l'existence de deux transformations différentes se produisant à la même température, l'une au chauffage, l'autre au refroidissement. L'hypothèse d'une décomposition est à écarter car dans ce cas la trempe devrait être efficace. Il paraît également peu probable qu'il s'agisse d'une transformation allotropique du composé défini car dans ce cas, la forme de haute température étant instable, le cliché obtenu devrait être celui de la variété basse température de $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. La seule hypothèse valablement envisageable reste celle d'une transformation allotropique au sein de la solution solide de type β_2 . Ceci revient à admettre l'existence d'une forme de haute température β intempable. Dans ce cas les transformations se succèderaient de la manière suivante:

A 580°C la phase stable est le composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Ce dernier se décompose au chauffage et le domaine devient monphasé sous la forme d'une solution solide β stable jusque la fusion. β se transforme au refroidissement en β_1 (forme métastable) à la même température que la transformation $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow \beta_2$ observée au chauffage. Le composé défini n'apparaît pas car sa vitesse de formation demeure faible. Nous avons pu vérifier, ce qui étaye notre hypothèse, qu'un recuit de la forme β_2 effectué vers 550°C entraîne sa décomposition et la formation du composé défini.

L'analyse thermique différentielle ne peut à ce niveau apporter de renseignements complémentaires et il s'avère nécessaire de poursuivre les investigations par diffraction X à haute température.

b) D.X.H.T.

$$- x = 0,55$$

Pour la commodité de l'interprétation des résultats et compte tenu des hypothèses envisagées il paraît souhaitable d'examiner en premier lieu les conclusions des investigations réalisées sur un échantillon choisi dans le domaine de stabilité de β_2 . Nous choisirons la valeur $x = 0,555$ qui satisfait aux conditions précédentes et présente l'avantage de correspondre au composé défini mis en évidence.

Comme précédemment et afin d'éviter tous risques d'erreurs dûs à la pollution des échantillons, nous effectuons deux études:

- . l'une sur plaque d'alumine, les mesures s'effectuant au goniomètre
- . l'autre sur grille d'or, le spectre étant enregistré sur film photographique.

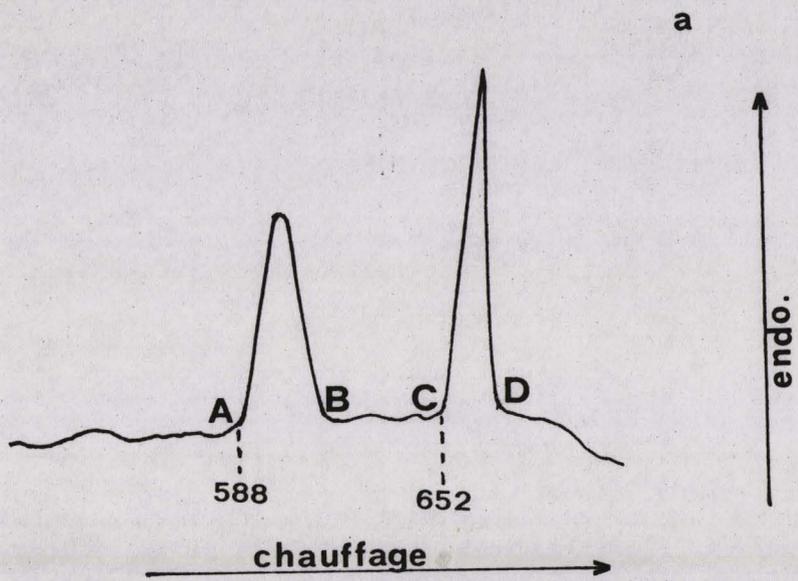
Sur plaque d'alumine

Lors de l'étude par A.T.D. nous avons été amené à émettre l'hypothèse de l'existence d'une forme de haute température de la solution solide. L'échantillon à étudier est préalablement porté à 620°C , puis trempé. Le spectre X réalisé à basse température montre qu'il cristallise, conformément aux résultats précédents, sous la forme β_2 (Fig.15).

L'échantillon pastillé est déposé sur la plaque d'alumine puis chauffé à l'aide du four image. A 400°C le spectre X ne montre pas de variations notables.

A 550°C des modifications importantes interviennent. L'analyse du diagramme enregistré permet de caractériser sans ambiguïté le composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (Fig. 16).

A 590°C un changement brutal se traduit par l'apparition d'une réflexion très intense située à la valeur $2\theta = 28^\circ 6'$ tandis que les autres raies présentes initialement disparaissent (Fig. 17 A). Une exploration du domaine angulaire $20 - 40^\circ$ en 2θ ne permet pas de révéler la présence d'autres figures de diffraction. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une phase possédant un réseau de haute symétrie et de petit paramètre associé vraisemblablement à une orientation préférentielle des cristaux.



refroidissement

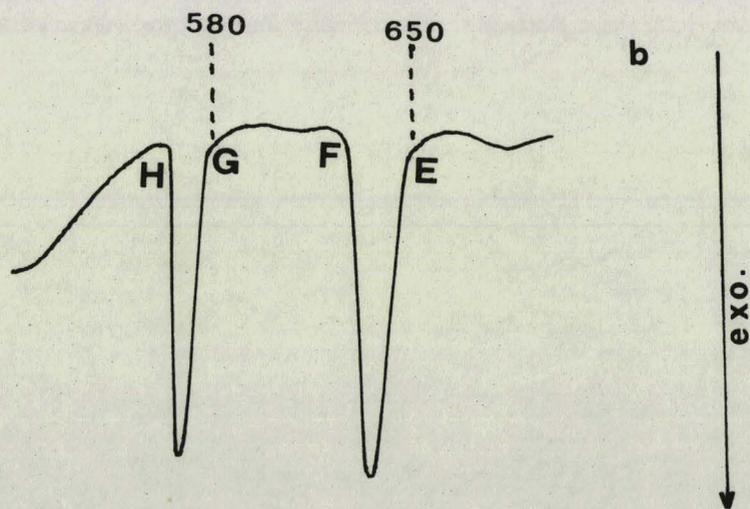


fig. 14

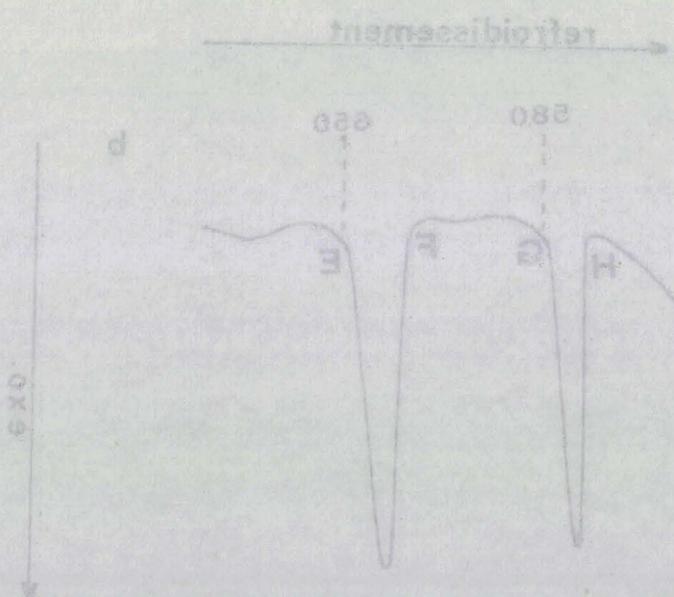
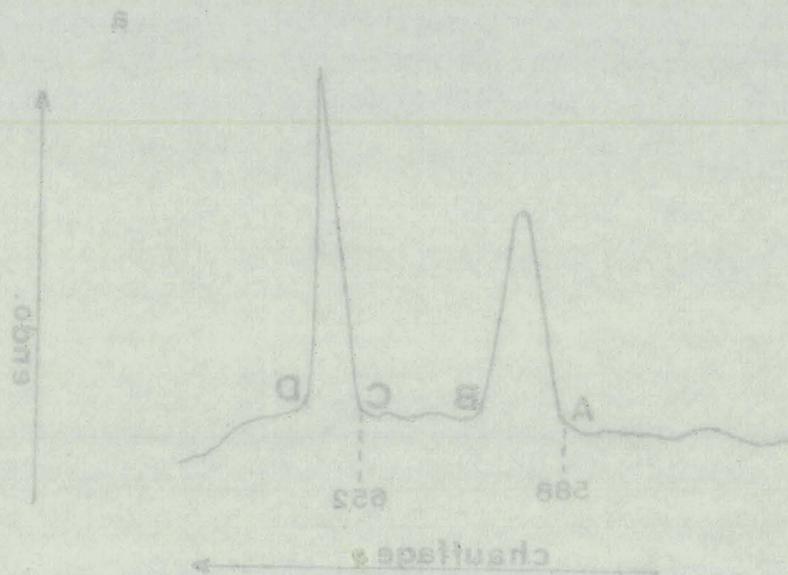
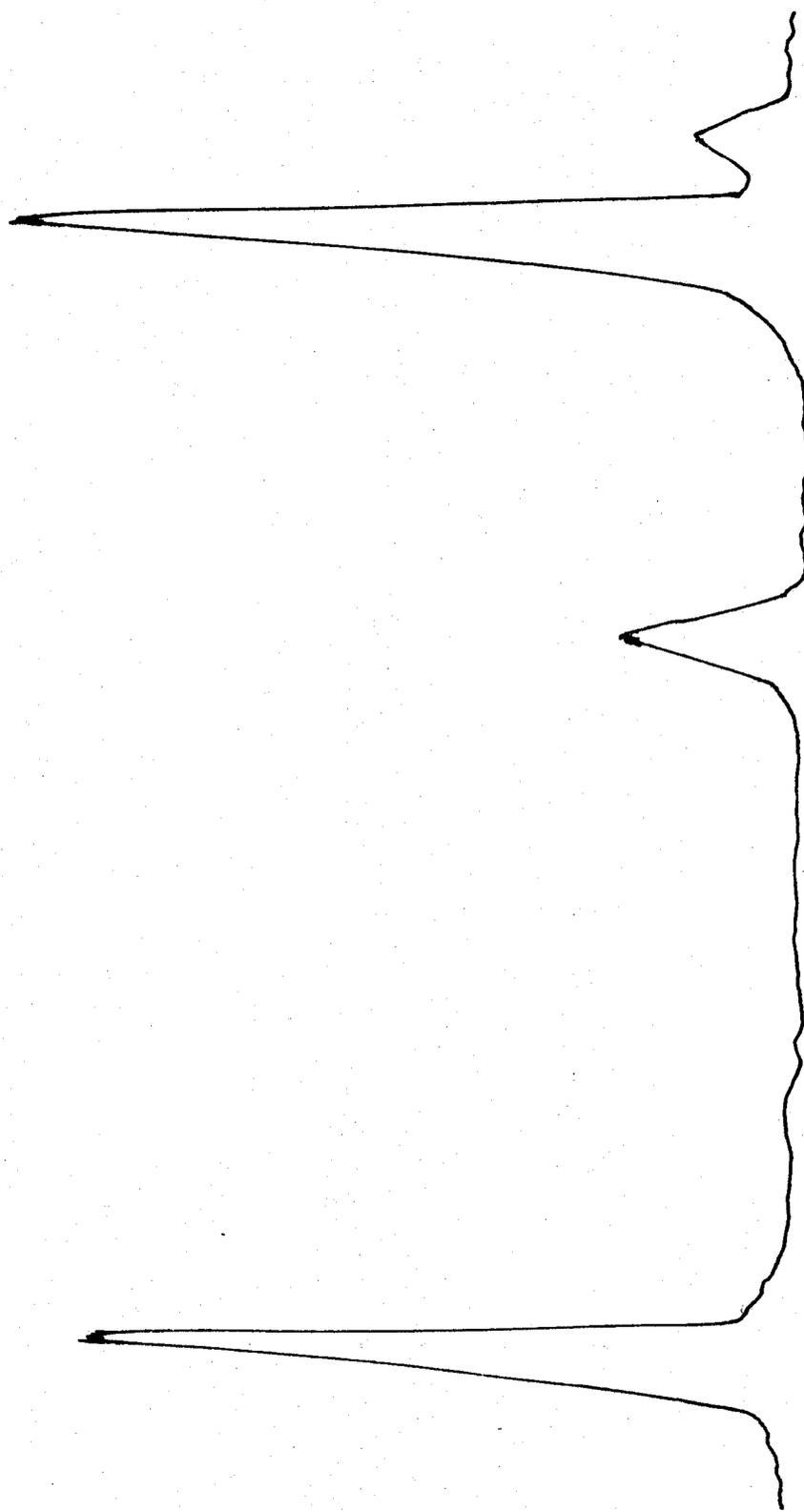


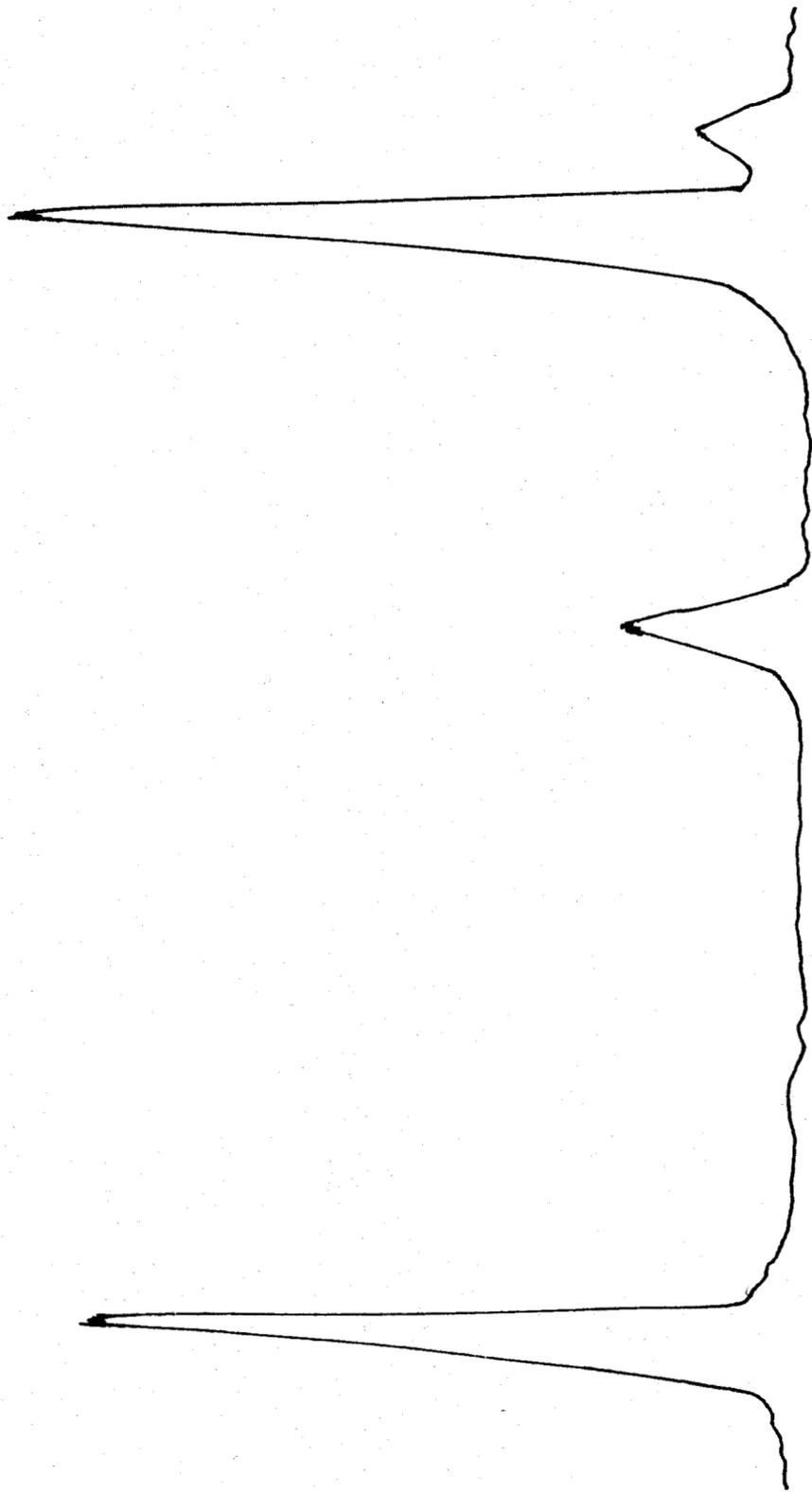
fig. 14





BUS
LILLE

fig. 15



26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36

BUS
LILLE

fig. 15

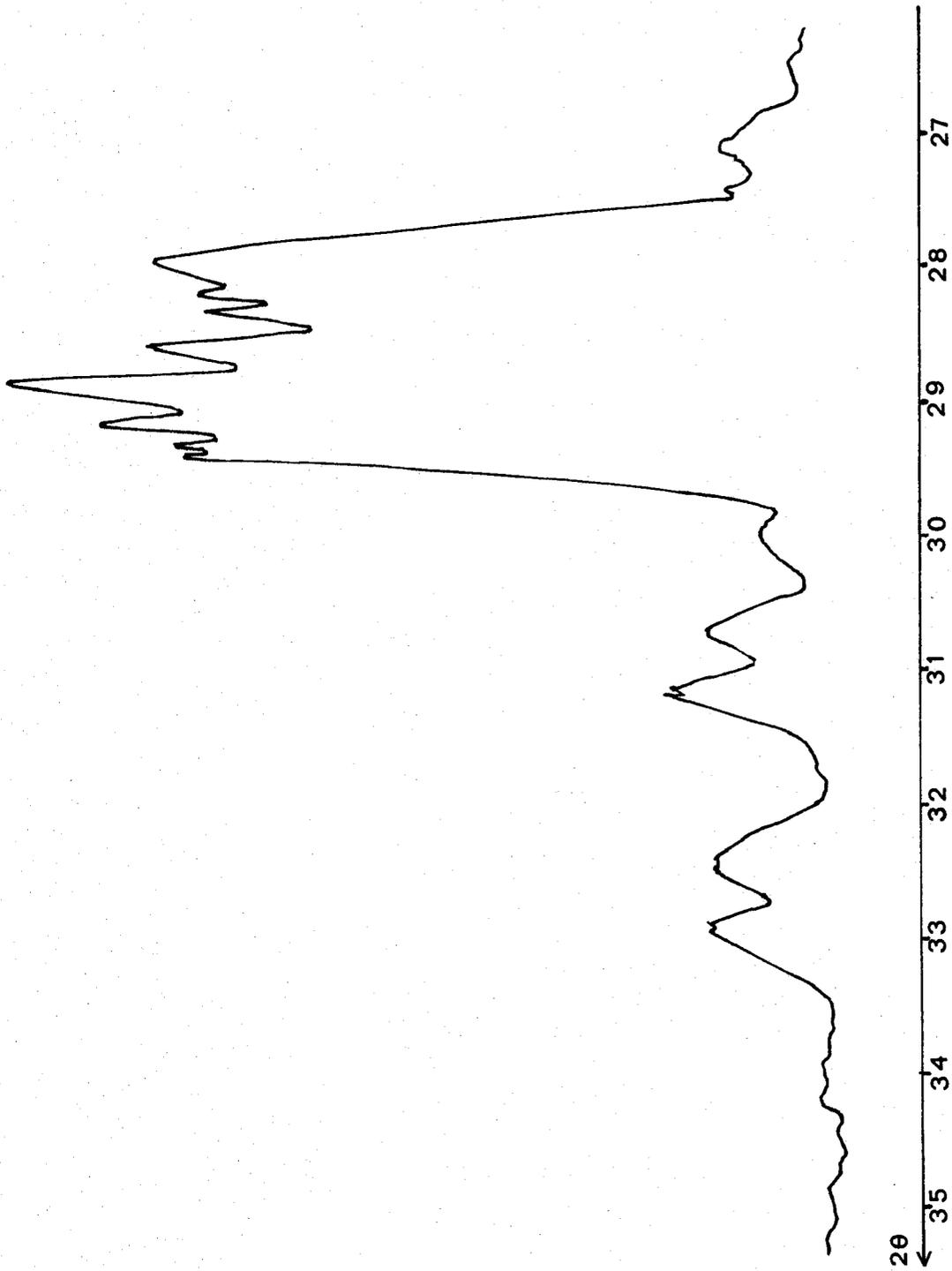


fig. 16



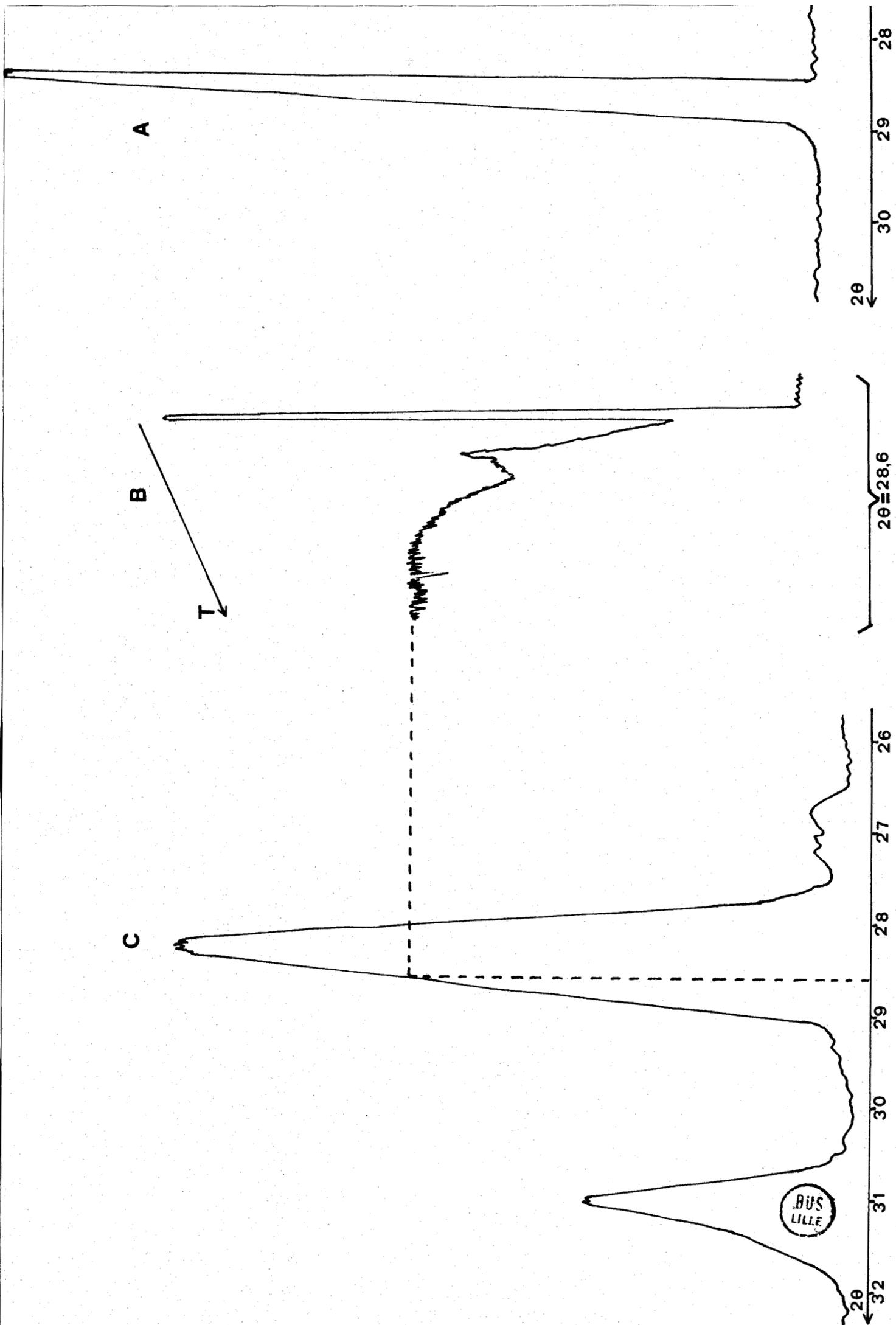


fig.17

La poursuite du chauffage entraîne la fusion de l'échantillon sans qu'aucune autre transformation ne se manifeste. Au refroidissement la raie intense précédente disparaît brutalement à 590°C pour laisser place au spectre de la solution solide β_2 (Fig. 17 C).

Un nouveau chauffage fait immédiatement réapparaître la forme de haute température que nous nommerons β . La rapidité de la transformation $\beta \rightarrow \beta_2$ explique l'impossibilité de tremper β .

Une confirmation de la rapidité de cette évolution peut se matérialiser de la façon suivante (Fig. 17 B): Le compteur étant calé à la valeur $2\theta = 28^\circ 6$ (raie intense de la variété β), l'échantillon pastillé est porté juste au point de fusion puis refroidi rapidement par arrêt brutal du chauffage (plusieurs centaines de degrés en quelques secondes). L'enregistreur marque alors un pic aigu correspondant à la raie intense de β puis se stabilise à mi-hauteur. L'exploration angulaire montre qu'il s'agit du flanc aux grands angles de la première raie intense de la forme β_2 . Le pic enregistré lors de la chute de température appartient donc bien à β . Il ne peut en effet être dû à la réflexion forte de β_2 puisqu'il se situe à une valeur 2θ plus élevée, (l'élévation de température entraîne un déplacement des raies vers les petits angles).

Un recuit prolongé de la variété β_2 vers 550°C conduit à sa décomposition et à la formation du composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (Fig. 16).

. Sur grille d'or

Les résultats confirment ceux obtenus sur alumine. La figure 17 montre l'allure des spectres pour un échantillon 0,55. Le diagramme initial caractérise le composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$.

A 590°C, il se décompose brutalement et la nouvelle phase apparue se caractérise par une raie intense à $2\theta = 28^\circ 5$. Le spectre photographique révèle la présence de quelques autres réflexions plus faibles (Fig. 18 A). Au refroidissement β se transforme à 580°C en β_2 (Fig. 18 B). L'enregistrement poursuivi jusqu'à la température ambiante permet de vérifier la métastabilité de cette variété allotropique (Fig. 18 C).

Lors d'un réchauffage très lent, la solution solide β se décompose à partir de 550°C en $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (Fig. 18 D).

Comme dans le cas de la solution solide α_1 une orientation préférentielle marquée des cristaux de β_2 se manifeste entraînant une modification relativement importante des intensités des raies. Ceci peut entraîner quelques difficultés d'identification. Toutefois une analyse détaillée des clichés lève toute ambiguïté. De plus, le spectre obtenu après broyage de l'échantillon refroidi retrouve une répartition conforme des intensités.

Les deux techniques conduisent à des conclusions identiques. Elles présentent toutefois chacune leurs avantages respectifs. Les mesures au goniomètre permettent l'étude des transformations très rapides comme, par exemple, l'évolution des phases lors de la trempe ce qui serait impossible par la technique photographique. D'autre part, la présence, dans le cas du goniomètre, d'une pastille d'épaisseur non négligeable de produit entraîne la préservation, dans la partie froide de la pastille, de germes de phases de basse température. Ceci explique pourquoi, lors d'un refroidissement au goniomètre il est possible de voir se reformer le composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ alors qu'il n'apparaît que par recuit sur grille d'or.

L'avantage essentiel de la méthode photographique réside dans l'enregistrement continu et dans l'importance du domaine angulaire exploré.

Les résultats obtenus permettent de préciser l'évolution des phases dans ce domaine:

Jusque 590°C une seule phase stable: le composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Au-dessus de cette température la forme stable est la solution solide β . Au refroidissement β se transforme en β_2 , variété allotropique métastable, qui par recuit reconduit au composé défini initial.

La détermination de la limite inférieure de β (ou de β_2 , ce dernier étant issu de β par transformation allotropique au cours du refroidissement) montre la présence d'un eutectoïde pour la fraction molaire $x = 0,60$ correspondant à la composition $\text{Bi}_4\text{Pb}_3\text{O}_9$.

Remarque

Il faut noter que la décomposition de β_2 par recuit devient de plus en plus difficile lorsque le nombre de cycles chauffage - trempe subis par l'échantillon s'accroît. Ceci s'explique facilement en remarquant que β_2 donne facilement des monocristaux, dont la qualité est fonction du passé thermique de l'échantillon.

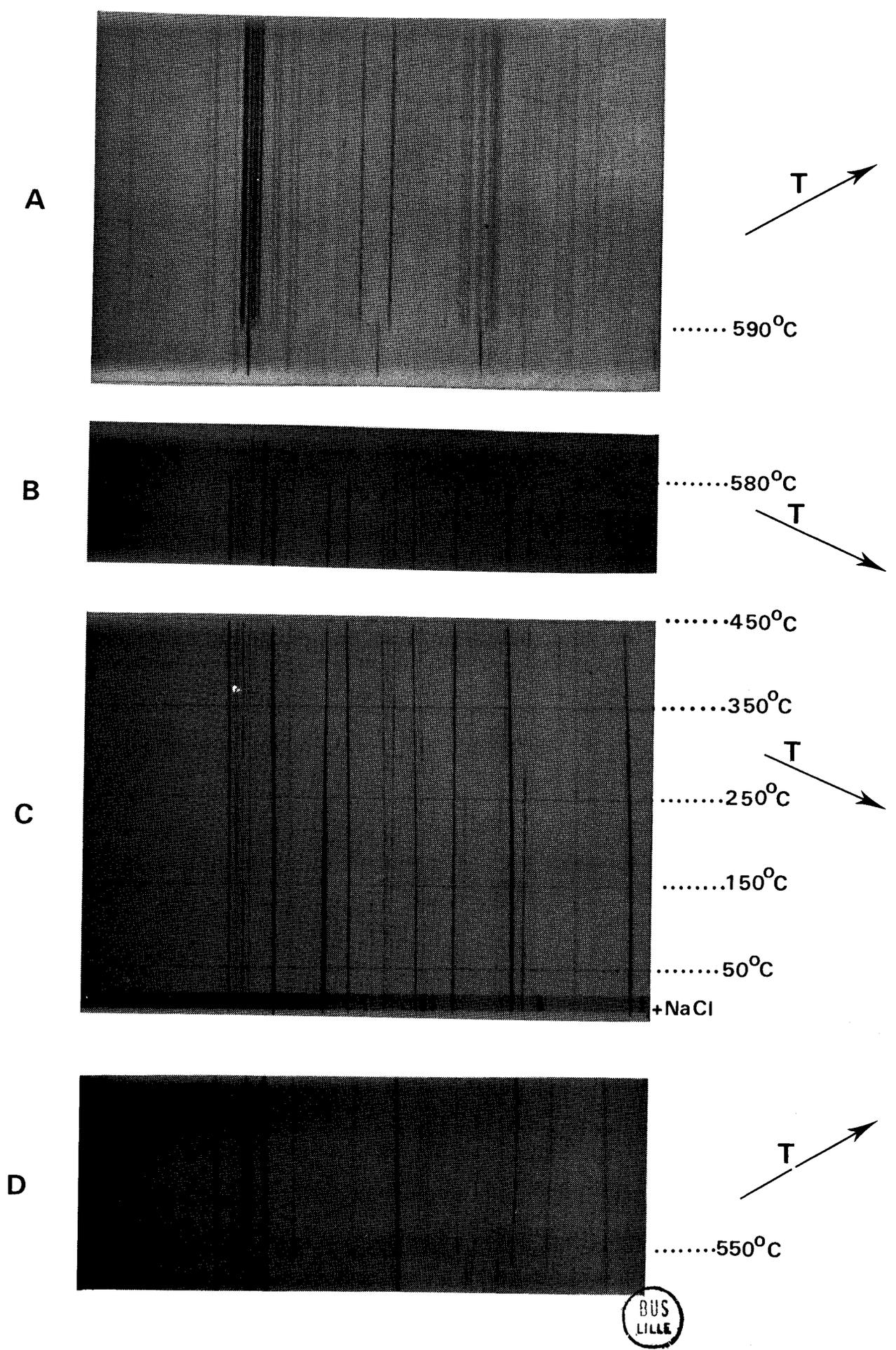


fig.18



$$- x = 0,40$$

Pour cette composition, les phases mises en évidence s'inventorient de la façon suivante:

- . un composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ stable entre 560 et 608°C
- . Une solution solide β_1 entre 670°C et 684°C (température de fusion). Le cliché de diffraction X de β_1 présente une analogie marquée avec celui du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$.

Comme précédemment deux études parallèles sur plaque d'alumine et sur grille d'or, permettent d'expliciter les transformations de manière univoque.

. Sur plaque d'alumine

L'échantillon de départ est préalablement porté 24h. à 600°C. Le spectre réalisé à température ambiante montre la présence du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ pur (Fig. 19). Au chauffage aucune transformation ne se manifeste avant 610°C: en effet, seul un recuit prolongé vers 540°C entraîne sa décomposition. A 610°C il disparaît brusquement. Sur le cliché obtenu coexistent les spectres de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et de la solution solide de haute température β (Fig. 20).

La figure 21 A représente les résultats obtenus à 640°C et met en évidence une augmentation de l'intensité du spectre de β aux dépens de celui de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$.

A 670°C seule β demeure (Fig. 21 B). L'analyse radiocristallographique du produit trempé à cette température (Fig. 22) révèle la présence de la solution β_1 .

. Sur plaque d'or

L'enregistrement photographique du phénomène permet de confirmer l'évolution précédente: sur un échantillon constitué initialement d'un mélange de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ obtenu à 540°C, il révèle au chauffage:

- . à partir de 560°C la formation du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$
- . à 610°C, la décomposition de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ en $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et solution solide β . Les raies de β augmentent ensuite progressivement d'intensité et demeurent seules présentes à 670°C.

. l'analyse du produit trempé depuis 680°C caractérise la solution solide β_1 .

Interprétation

La solution solide β_1 , mise en évidence par A.T.D., est en fait une forme basse température de β . Celle-ci possède deux variétés allotropiques différentes suivant la composition du mélange (β_1 et β_2).

$$- x = 0,30$$

L'étude réalisée par la méthode photographique montre des résultats sensiblement identiques. L'échantillon contient à 600°C $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$. Sa composition évolue de la manière suivante:

. A 610°C, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ disparaît et deux spectres coexistent, ceux de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et de la solution solide β . Lorsque la température s'élève ce dernier s'affirme aux dépens du spectre du composé défini.

. A 695°C $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ se décompose et laisse place à α_2 , qui disparaît complètement à 715°C tandis que β demeure seule.

La fraction molaire 0,30 appartient donc encore à haute température au domaine de la solution solide β .

$$- x = 0,20$$

Pour cette composition le domaine demeure biphasé jusqu'à la fusion située à 720°C.

. A 610°C, la décomposition de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ entraîne sur le cliché la coexistence des spectres de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et de la solution solide β .

. A 695°C, α_2 remplace le composé défini et les deux spectres α_2 et β coexistent jusqu'à la fusion. La limite de β se situe donc entre les fractions molaires 0,20 et 0,30. Un encadrement plus précis de la valeur limite de la composition de la solution solide β peut être réalisé.

Les résultats des investigations sur un échantillon $x = 0,27$, permettent de déceler la présence d'un peu de solution solide α_2 jusqu'à la fusion, ce qui fixe la valeur limite entre 0,27 et 0,30. Il s'avère difficile de préciser davantage les frontières du domaine de cette façon car les réflexions dues à α_2 deviennent très faibles. Les résultats obtenus par trempe indiquaient la valeur $x = 0,29$ pour limite de β_2 . Celle-ci résultant d'une

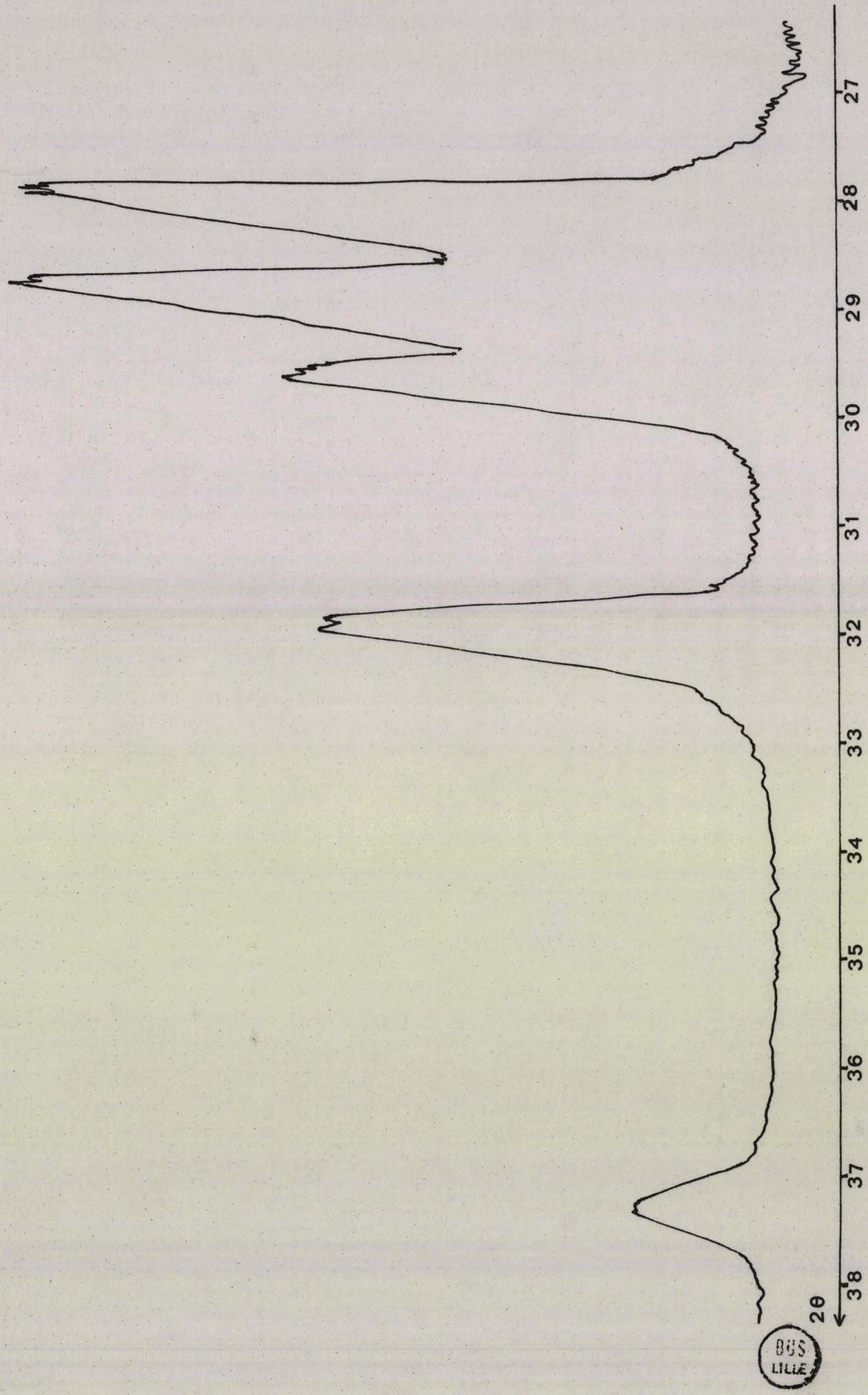


fig.19

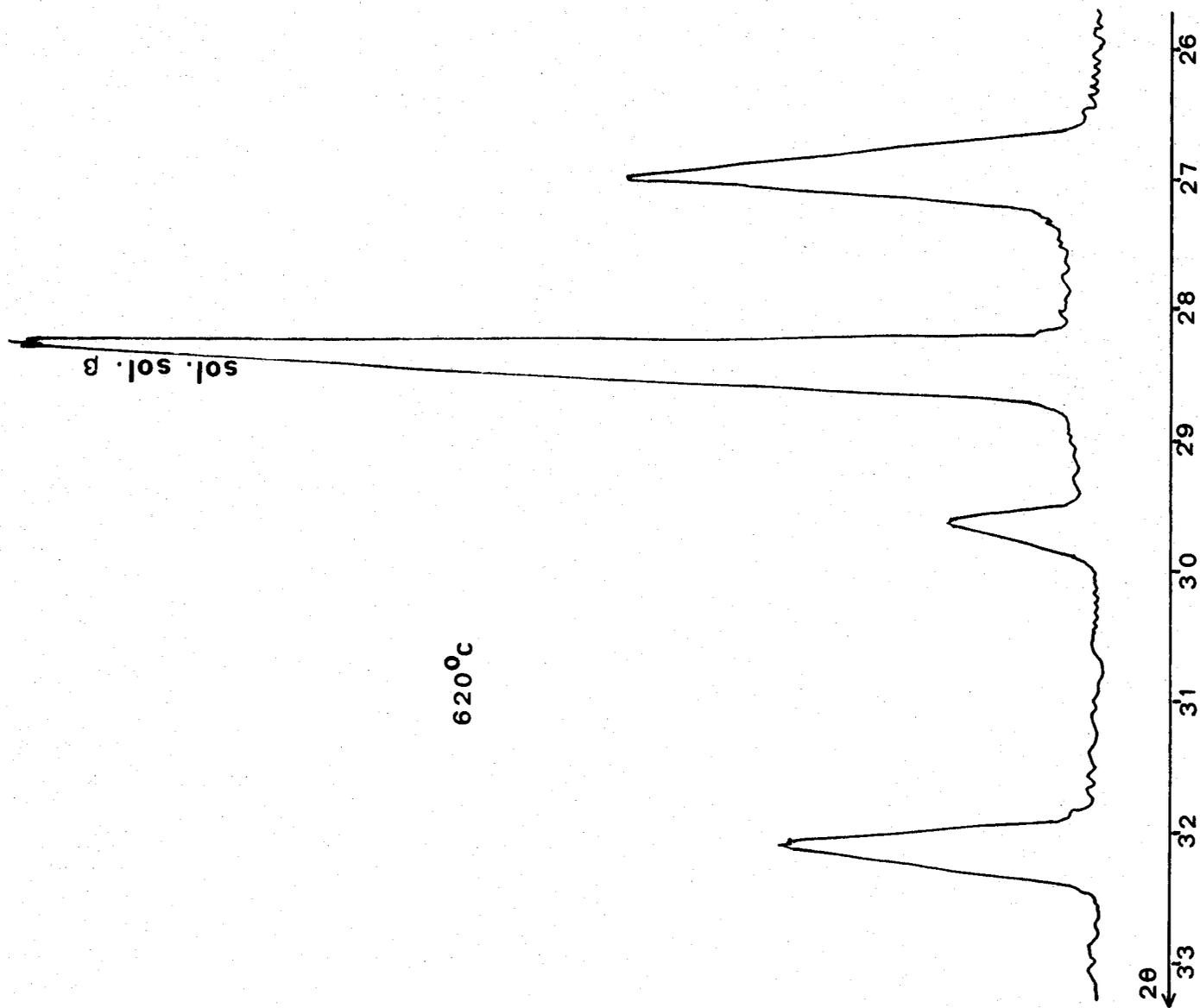


fig. 20

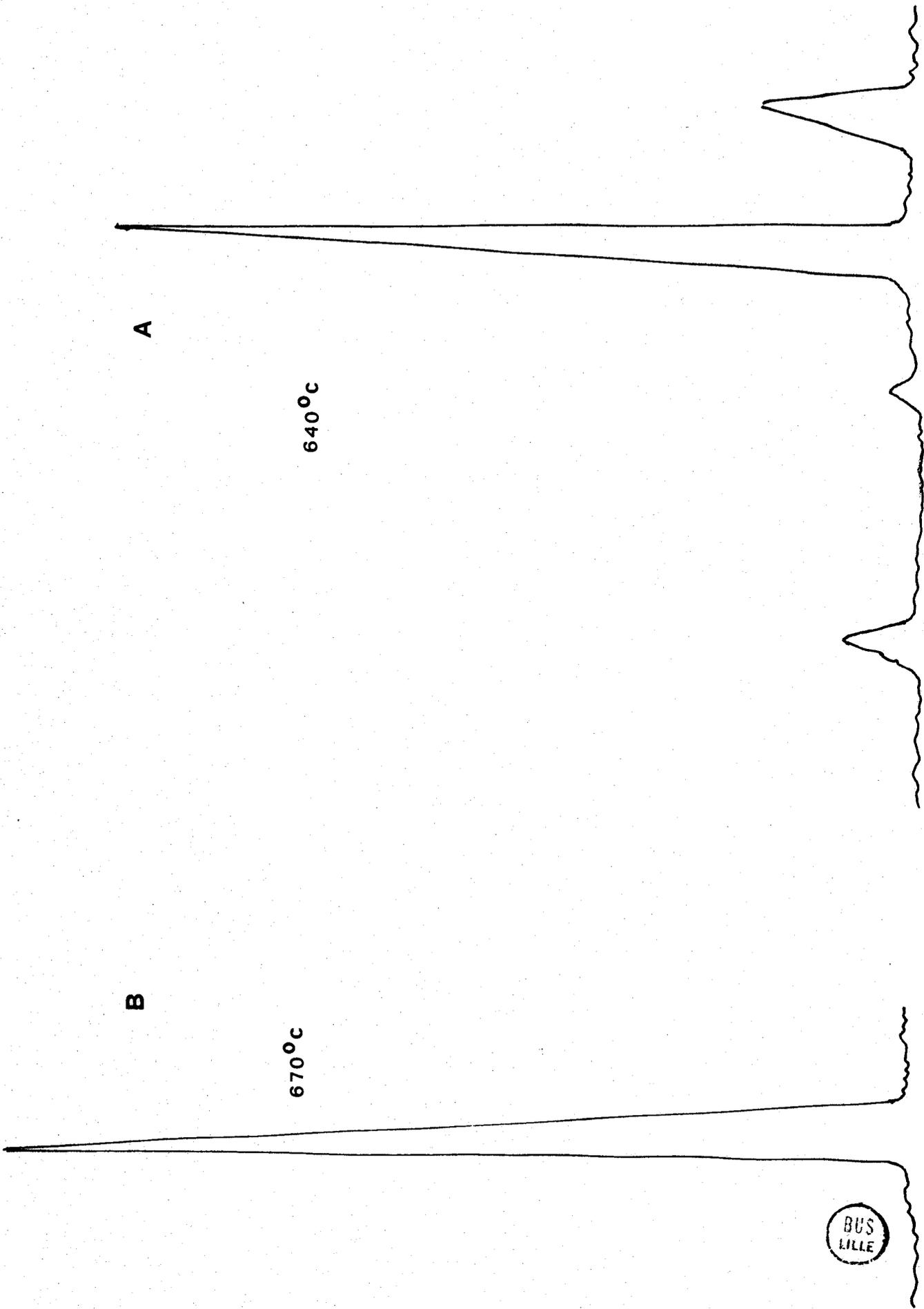
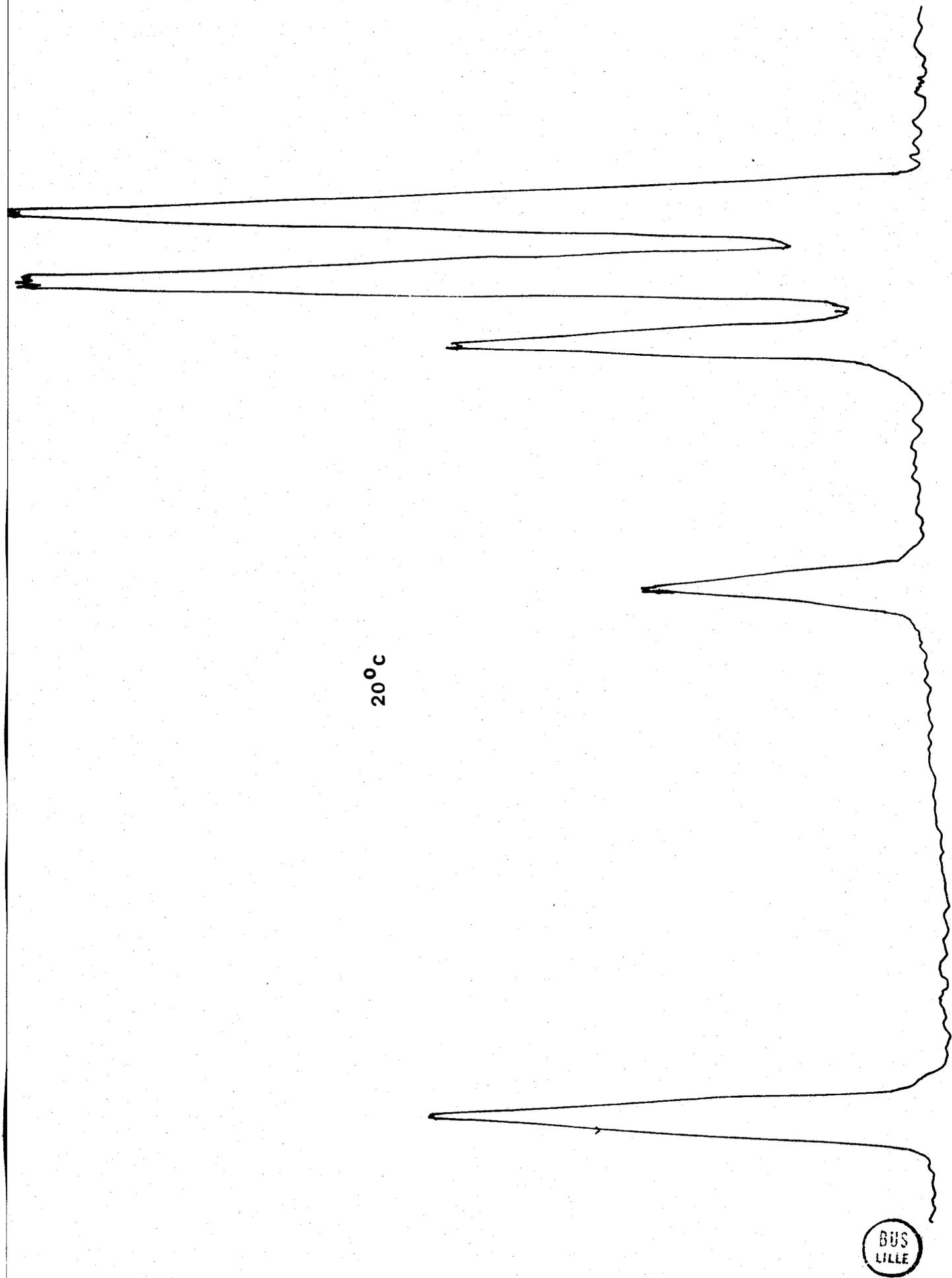


fig. 21



20°C

BUS
LILLE

fig. 22

transformation allotropique de β , il semble logique de retenir ce résultat comme valeur probable de la limite de β dans la zone riche en oxyde de bismuth.

Le tableau III ci-dessous résume les valeurs trouvées pour la limite inférieure de température du domaine de β pour une fraction molaire d'oxyde de plomb comprise entre 0,25 et 0,45

TABLEAU III

0,25	biphasé $\alpha_2 + \beta$
0,27	biphasé $\alpha_2 + \beta$
0,30	715°C
0,35	690°C
0,40	670°C
0,45	650°C

γ) Etude des mélanges $0,70 < x < 1$

a) A.T.D.

- $x = 0,70$

La courbe d'analyse thermique différentielle (Fig. 23 A) effectuée sur un échantillon de cette composition, préalablement porté 24h. au four entre 540°C et 550°C, présente au chauffage deux pics endothermiques. Le premier, qui débute à 597°C, correspond à la décomposition de $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$. Il se prolonge jusqu'à ce que le point figuratif de l'échantillon pénètre dans le domaine de β . Le second à 628°C caractérise la fusion.

- $x = 0,80$

Le mélange préalablement porté 24h. au four à 600°C est constitué de $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ et de solution solide limite γ . La courbe d'A.T.D. présente au chauffage deux pics endothermiques (Fig. 23 B).

Le premier situé à 618°C correspond à la décomposition de $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ en un mélange des deux solutions solides limites β et γ . Le cliché effectué après trempe montre naturellement la coexistence des spectres de β_2 et de γ , β ne pouvant être conservé à température ambiante.

Le second pic situé à 628°C caractérise la fusion.

Si l'échantillon est préparé à 585°C, il se constitue d'un mélange de $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ et de PbO . Un pic supplémentaire (très faible) apparaît à 590°C (Fig. 23 C). Il rend compte de l'apparition de la solution solide γ . L'évolution demeure ensuite rigoureusement identique à la précédente.

$$- x = 0,95$$

La figure 24 montre l'aspect des courbes obtenues:

1) dans le cas du chauffage d'un mélange des deux oxydes purs non préalablement portés au four.

2) lors d'un deuxième cycle d'analyse

3) lors d'un refroidissement

Dans le premier cas les spectres effectués après trempe en A montrent la présence d'un mélange des deux oxydes Bi_2O_3 et PbO . Après le premier pic Bi_2O_3 disparaît et le mélange biphasé se constitue du composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ et d'oxyde de plomb (B).

Une deuxième transformation se manifeste aussitôt mais l'accident endothermique qui en résulte est de moindre importance et le domaine devient monophasé. Il s'agit d'une solution solide dérivant directement de l'oxyde de plomb, comme le montre le cliché de diffraction X réalisé sur le produit trempé en C.

A 660°C, un troisième pic (D E) se différencie et l'analyse de l'échantillon trempé en E révèle la présence d'un mélange biphasé d'oxyde de plomb et de solution solide β_2 . La fin de la dérive s'accompagne de l'apparition d'un peu de liquide tandis que débute le phénomène endothermique de fusion.

La réalisation d'une seconde analyse sur un échantillon préparé à 580°C se caractérise par la disparition du premier pic correspondant à la combinaison des oxydes. En B' le mélange est biphasé et constitué de $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ et d'oxyde de plomb; le reste de la courbe demeure identique.

Lors d'un recuit de la solution solide γ à température inférieure à 585°C celle-ci ne se détruit pas car le premier pic B C traduisant sa formation n'apparaît pas. La décomposition, ou tout au moins l'importante diminution de la solubilité, (l'existence d'un éventuel étroit domaine de solution solide n'étant plus décelable sur les clichés de diffraction X) a eu lieu à 660°C. Il semble donc que γ soit stable à température inférieure à 585°C, seule une raison cinétique empêchant sa formation.

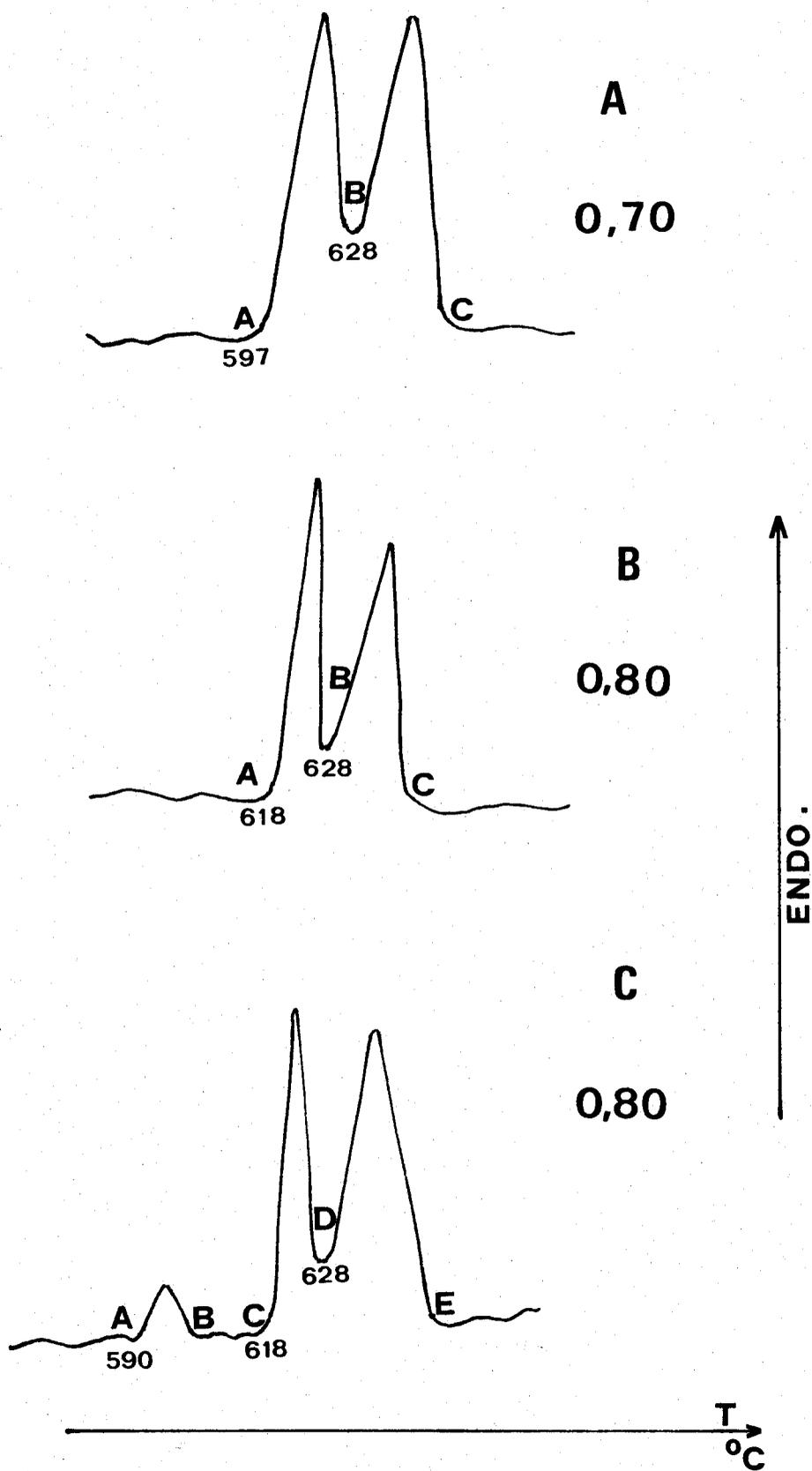


fig. 23



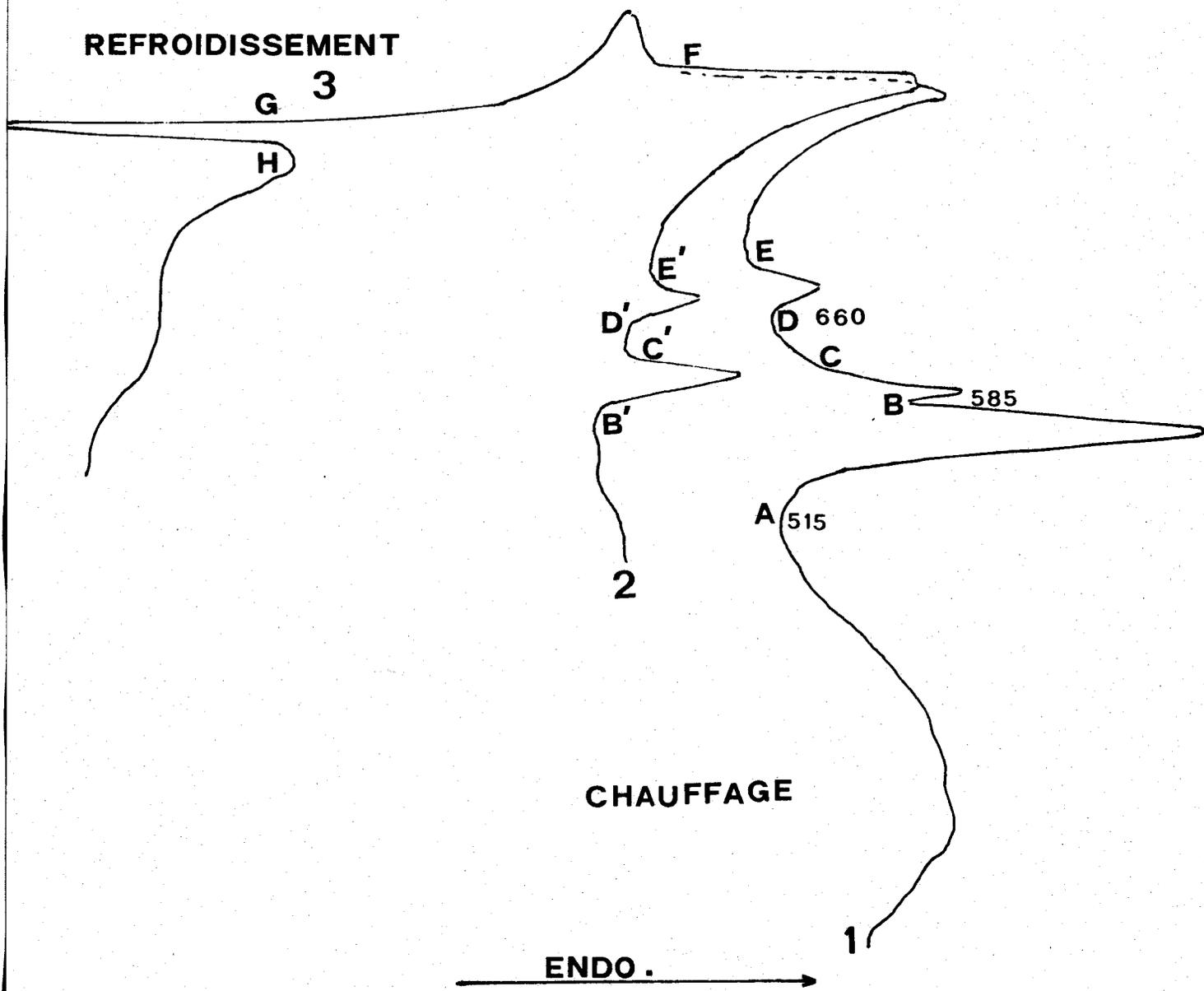


fig. 24



b) D.X.H.T.

L'étude par diffraction X à haute température permet de confirmer les conclusions précédentes. Elle ne met en évidence aucune transformation nouvelle.

Nous nous bornerons à rapporter ici les résultats obtenus pour un échantillon $x = 0,75$ préalablement porté 24h. à 600°C . Le cliché initial révèle le composé défini attendu $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$. A 620°C , ce dernier se décompose et, sur les clichés, coexistent alors les spectres des solutions solides limites β et γ . Aucune autre transformation ne se manifeste plus avant la fusion.

3) Le diagramme des phases solides

L'ensemble des investigations réalisées à l'aide des techniques précédentes permet de mettre en évidence pour l'ensemble du système cinq composés définis et six solutions solides.

Les composés définis ont pour formule:

$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$	$(6\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO})$
$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$	$(3\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{PbO})$
$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$	$(4\text{Bi}_2\text{O}_3, 5\text{PbO})$
$\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$	$(3\text{Bi}_2\text{O}_3, 7\text{PbO})$
$\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$	$(\text{Bi}_2\text{O}_3, 3\text{PbO})$

Les solutions solides se divisent en deux groupes. Trois d'entre elles sont stables à haute température: il s'agit de α_2 , β et γ . Les trois autres sont des variétés allotropiques des précédentes: α_1 pour α_2 , β_1 et β_2 pour β . Il faut noter que seule γ ne subit pas de transformation polymorphique.

Les domaines de stabilité des composés définis s'établissent comme suit:

$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$	stable jusque 695°C
$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$	stable jusque 610°C
$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$	stable jusque 585°C
$\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$	stable jusque 590°C
$\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$	stable jusque 615°C

A l'aide des lignes de phase déterminées précédemment il s'avère possible de proposer une représentation du diagramme des phases solides (Fig. 25).

L'observation de l'allure générale du diagramme permet d'y distinguer deux domaines:

. une zone que nous qualifierons de basse température: c'est le domaine d'existence des composés définis.

. une zone de haute température où voisinent des solutions solides.

Il est remarquable qu'aucun composé ne soit stable jusqu'à la fusion; la présence, à haute température, de solutions solides, phénomène thermodynamiquement logique, souligne les possibilités importantes de substitution réciproque des cations Bi^{3+} et Pb^{2+} .

Ce fait est d'autant plus vraisemblable et attendu que ces ions possèdent une structure électronique identique. Cela est néanmoins tempéré par la différence des rayons ioniques qui valent, si l'on se réfère aux dernières estimations (19), pour Bi^{3+} : 1,02 Å, pour Pb^{2+} : 1,18 Å.

Dans le bas du diagramme figurent les résultats des trempes effectuées à partir des points repérés dans les différents domaines.

L'agressivité des oxydes fondus et leur volatilité rendent aléatoire la détermination de la ligne de liquidus. Nous ne l'avons pas représentée sur le diagramme.

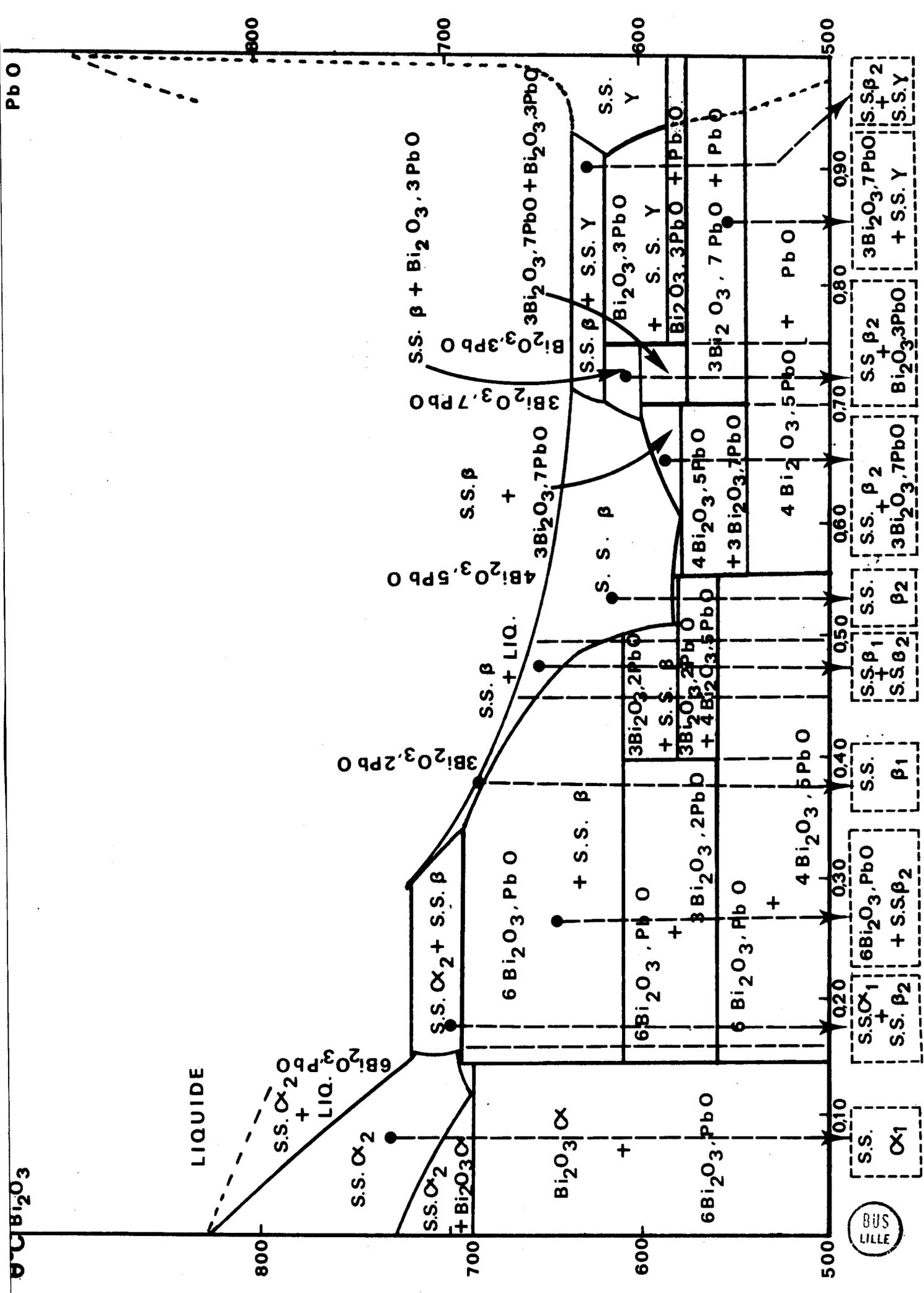
La limite supérieure de la solution solide γ demeure incomplète. En effet, sa détermination résulte de l'analyse des courbes d'A.T.D. mais le pic correspondant devient inexploitable au-delà de $x = 0,95$. Il faut donc extrapoler la ligne de phase.

Deux hypothèses sont à envisager:

a) Cette ligne au-delà de laquelle apparaît aussitôt un peu de liquide constitue en fait une ligne de liquidus et dans ce cas l'extrapolation la plus vraisemblable du point de vue thermodynamique doit se faire vers le point de fusion congruente de l'oxyde de plomb. Il faut alors expliquer le premier pic comme étant dû au recul brutal assez important de la solubilité de Bi_2O_3 dans PbO .

PbO

Bi_2O_3



BUS LILLE

b) Cette ligne de phase caractérise la décomposition de γ dans l'état solide, mais elle est suivie de très près par une ligne de liquidus horizontale joignant la solution solide β à l'oxyde de plomb. L'A.T.D. doit bien, dans ce cas, présenter deux pics successifs, le premier dû à la décomposition de la solution solide γ en un mélange de β et d'oxyde de plomb, le second immédiatement derrière et s'étendant sur un long domaine de température accompagnant la fusion. Cette seconde hypothèse implique une limite supérieure du domaine de γ presque horizontale ce qui paraît peu vraisemblable, PbO ne subissant à cette température aucune transformation polymorphique.

La limitation inférieure du domaine trouve vraisemblablement son origine dans une cause cinétique puisqu'un recuit à température inférieure à cette limite n'entraîne pas la destruction de la solution solide.

CHAPITRE III

ETUDE PHYSIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

DES PHASES DU SYSTEME

I - OXYDE DE BISMUTH

Le polymorphisme de Bi_2O_3 a déjà suscité de nombreuses investigations au cours desquelles différents auteurs avancent un nombre variable de phases stables.

En 1937, SILLEN (20) envisage l'existence de quatre formes différentes:

- Bi_2O_3 α monoclinique stable à basse température
- une phase quadratique β $a = 10,93 \text{ \AA}$ $c = 5,62 \text{ \AA}$
- une phase γ cubique centrée probablement impure $a = 10,08 \text{ \AA}$
- une phase cubique δ $a = 5,52 \text{ \AA}$ également polluée

Les nombreuses contributions précédant ou suivant cette mise au point permettent aujourd'hui de conclure à l'existence des trois seules phases α , β , δ .

La forme α possède un réseau monoclinique. Les travaux de MALMROS (21) confirment et précisent la structure établie par SILLEN, les paramètres valent:

$$a = 5,85 \text{ \AA} \quad b = 8,166 \text{ \AA} \quad c = 7,51 \text{ \AA} \quad \beta = 112^\circ 56'$$

Le tableau IV rassemble les données de son diagramme de poudre, réalisé pour la raie $\text{Cu K}\alpha$.

A 730°C α subit une transformation allotropique qui conduit à la forme cubique δ . La structure de cette dernière reste encore mal définie: GATTOW et SHRODER (22) effectuant une étude sur poudre à haute température, proposent un modèle cubique à faces centrées de type fluorine, déficitaire en anions. SILLEN (23) admet un réseau de BRAVAIS primitif, la symétrie cubique à faces centrées ne concernant, à son avis, que les atomes métalliques.

Plus récemment, ZAV'YALOVA et IMANOV (24) s'appuyant sur les résultats d'investigations par diffraction d'électrons tranchent en faveur du modèle de SILLEN. En fait, si l'existence de δ ne peut être mise en cause,

TABLEAU IV

Spectre DEBYE-SCHERRER Bi_2O_3 monoclinique

2θ Cu $K\alpha$	d Å	I/I_0	h k l
16,79	5,276	2	0 1 2
19,72	4,498	4	1 1 1
21,74	4,084	4	0 2 0
24,56	3,622	8	1 0 3
25,30	3,517	2	0 2 2
25,76	3,456	20	0 0 4
26,91	3,310	35	1 1 3
27,39	3,253	100	1 2 1
28,00	3,184	25	0 1 4
32,50	2,753	6	2 1 0
33,04	2,709	40	1 2 3
33,24	2,693	40	2 0 2
33,95	2,638	6	0 2 4
35,04	2,559	16	2 1 2
35,12	2,532	10	0 3 2
35,90	2,499	8	1 0 5
36,98	2,429	6	1 3 1
37,60	2,390	14	1 1 5
40,15	2,244	6	2 2 2
41,46	2,176	6	1 3 3
41,90	2,154	6	2 1 4

sa structure demande encore confirmation, ce qui pourrait résulter d'une étude de la diffraction des neutrons. Dans la suite du travail elle sera néanmoins désignée par l'expression "cubique à faces centrées".

La forme β de symétrie quadratique se forme par refroidissement de la phase δ dans des conditions assez mal définies. GATTOW et SCHÜTZE (25)

l'obtiennent par trempe de l'oxyde de bismuth fondu en creuset de platine; LEVIN et ROTH (16) d'une part et C.N.R. RAO, G.V. SUBBA RAO et S. RAMDAS (26) d'autre part, opèrent par refroidissement programmé de la variété δ .

Pour GATTOW et SCHUTZE, β dérive de la forme δ par établissement d'un ordre parmi les lacunes anioniques.

Toutes les autres variétés isolées contiennent des quantités plus ou moins grandes d'impuretés. C'est le cas notamment de la forme cubique centrée signalée par de nombreux auteurs (27, 29, 30, 31, 32).

En conclusion, il faut noter que si l'existence des seules phases pures α , β , et δ ne peut plus être mise en doute, de nouvelles investigations s'avèrent nécessaires afin de lever les indéterminations demeurant dans le domaine structural.

II - OXYDE DE PLOMB

Il possède deux variétés allotropiques; en-dessous de 490°C la forme stable α , de couleur rouge, cristallise dans le système tétragonal, $a = 3,9729 \text{ \AA}$ $c = 5,0192 \text{ \AA}$. Le tableau V décrit les réflexions caractéristiques du spectre obtenu pour la raie $K\alpha$ du cuivre.

Au-dessus de 490°C , PbO devient orthorhombique (forme jaune): $a = 5,489 \text{ \AA}$ $b = 4,755 \text{ \AA}$ $c = 5,891 \text{ \AA}$. Son spectre de poudre est présenté dans le tableau VI.

III - $6\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}$ ($\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$)

Il se présente sous la forme d'une poudre jaune pâle. L'étude de son spectre de diffraction X montre qu'il cristallise dans le système cubique. La condition d'existence $h + k + l = 2n$ caractérise un réseau de BRAVAIS centré.

Le paramètre a vaut $10,249 \text{ \AA}$ après affinement par moindres carrés. Le volume de la maille s'établit à $1076,6 \text{ \AA}^3$. La densité mesurée, égale à $9,33$, correspond à deux molécules par maille (densité théorique $9,31$).

TABLEAU V
Spectre DEBYE-SCHERRER PbO α quadratique

2 θ Cu K α	d	I/I ₀	h k l
17,72	5,018	5	0 0 1
28,63	3,115	100	1 0 1
31,83	2,809	62	1 1 0
35,74	2,510	18	0 0 2
42,82	2,124	1	1 0 2
45,59	1,988	8	2 0 0
48,60	1,872	37	1 1 2
54,75	1,675	24	2 1 1
59,26	1,558	6	2 0 2
59,92	1,542	11	1 0 3

TABLEAU VI
Spectre DEBYE-SCHERRER PbO β orthorhombique

2 θ Cu K α	d	I/I ₀	h k l
15,02	5,893	6	0 0 1
29,09	3,067	100	1 1 1
30,31	2,946	31	0 0 2
32,61	2,744	28	2 0 0
35,99	2,493	1	2 0 1
37,81	2,377	20	0 2 0
39,51	2,278	1	1 1 2
40,93	2,203	1	2 1 1
45,11	2,008	12	2 0 2
46,20	1,963	2	0 0 3
49,21	1,850	14	2 1 2 0 2 2
50,66	1,797	14	2 2 0
53,07	1,724	15	1 1 3
56,02	1,640	13	3 1 1



57,71	1,596	1	2 0 3
60,28	1,534	9	2 2 2
61,16	1,514	2	2 1 3
63,01	1,474	11	1 3 1 0 0 4

Le tableau VII rassemble les données relatives au spectre de poudre de ce composé.

TABLEAU VII
Spectre DEBYE-SCHERRER de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$

2θ Cu $K\alpha$	d	h k l	2θ Cu $K\alpha$	d	h k l
21,22	4,184	2 1 1	45,07	2,010	5 1 0 4 3 1
24,55	3,623	2 2 0	48,62	1,871	5 2 1
27,50	3,241	3 1 0	51,97	1,758	5 3 0 4 3 3
30,17	2,959	2 2 2	53,61	1,708	6 0 0 4 2 2
32,67	2,739	3 2 1	55,18	1,663	6 1 1 5 3 2
34,99	2,562	4 0 0	58,31	1,581	5 4 1
37,18	2,416	3 3 0 4 1 1	59,81	1,545	6 2 2
39,27	2,292	4 2 0	61,29	1,511	6 3 1
41,28	2,185	3 3 2	62,77	1,479	4 4 4
43,21	2,092	4 2 2	64,23	1,449	5 5 0 5 4 3 7 1 0

Le réseau centré caractérise une série d'oxydes mixtes isomorphes obtenus par addition de divers oxydes à Bi_2O_3 . Il existe pour de nombreux composés parmi lesquels il faut citer les oxydes de germanium, silicium, fer, aluminium, titane, zonc, manganèse, cobalt, nickel etc...

SILLEN (15) l'étudie lors de ses investigations relatives à l'existence d'une forme γ de Bi_2O_3 . Elles l'amènent à lier l'apparition de γ à la présence d'impuretés dues aux creusets. Il propose de représenter la solution solide par la formule $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$ (Me étant le métal apporté par le creuset, notamment Si^{4+}). A l'aide des intensités relevées sur le cliché de poudre, SILLEN détermine les coordonnées du bismuth dans la maille ainsi que celles du métal d'apport. Il propose par ailleurs un environnement tétraédrique de ce métal par l'oxygène.

En 1967, ABRAHAMS, JAMIESO et BERSTEIN (33) déterminent la structure de l'oxyde mixte de bismuth et de germanium $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Ils confirment les coordonnées proposées par SILLEN pour les atomes métalliques.

Il est souhaitable de s'interroger sur une éventuelle identité des structures de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ et de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$.

Le tableau VIII montre les valeurs des intensités relatives des raies obtenues pour $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ par ABRAHAMS et Coll., pour l'oxyde de bismuth "cubique centré" de SCHUMB et RITTNER (27) et pour $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$.

La comparaison des spectres met en évidence certaines analogies. De plus, ABRAHAMS et Coll. insistent sur le rôle déterminant que jouent dans la structure de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ les tétraèdres réguliers GeO_4 qui assurent la liaison entre les polyèdres BiO . Il faut remarquer que le bismuth tend vers une heptacoordination envisagée comme une déformation du cube de coordination de Bi dans Bi_2O_3 . On peut se demander si le plomb a la coordinance tétraédrique mais sans ces tétraèdres la structure de type $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ne tiendrait pas; il faut donc admettre que le plomb est tétraédrique, la lacune apportée par une substitution du bismuth par le plomb pouvant être distribuée au hasard.

TABLEAU VIII

h k l	Bi ₁₂ PbO ₁₉	Bi ₁₂ GeO ₂₀ ABRAHAMS et Coll.	"Bi ₂ O ₃ " SCHUMB et RITTNER
2 1 1	0,5		
2 2 0	1,7	3	faible
3 1 0	10	10	forte
2 2 2	3,5	4	faible
3 2 1	7,7	9	forte
4 0 0	0,6	1	très faible
3 3 0			
4 1 1	1	1	faible
4 2 0	0,75	1	faible
3 3 2	2,2	2	faible +
4 2 2	2	2	faible +
5 1 0			
4 3 1			
5 2 1	1,4	3	faible
5 3 0			
4 3 3	5,0	8	forte
6 0 0			
4 2 2	3,9	5	moyenne
6 1 1			
5 3 2	5,2	7	forte
5 4 1	1	1	
6 2 2	0,7	1	
6 3 1	4,7	7	forte
4 4 4	2	1	
5 5 0			
5 4 3	1,7	6	moyenne
7 1 0			

IV - 3Bi₂O₃, 2PbO (Bi₆Pb₂O₁₁)



Il se présente sous la forme d'une poudre jaune orangée, stable jusque 610°C. A cette température l'échantillon se décompose en un mélange biphasé.

La fusion d'un mélange de cette composition étant incongruente, la préparation de monocristaux reste aléatoire et nos tentatives sont demeurées vaines. Il s'avère donc délicat de proposer une indexation sans équivoque du spectre de diffraction X. Toutefois l'utilisation d'une abaque de BUNN permet de définir une maille hexagonale de paramètres $a = 6,32 \text{ \AA}$ $c = 11,98 \text{ \AA}$; la coïncidence des valeurs des angles de diffraction calculés et observés est satisfaisante.

Le tableau IX donne les valeurs de 2θ et d , l'intensité et l'indexation de chacune des raies du spectre dans l'hypothèse de la maille hexagonale précédemment définie.

TABLEAU IX
Spectre DEBYE-SCHERRER de $\text{Bi}_6\text{Pb}_{20}\text{O}_{11}$

2θ	d	I	h k l
28,38	3,142	TF	1 1 0
29,19	3,057	TF	1 1 1
29,91	2,985	F	0 0 4
32,15	2,782	F	1 1 2
37,62	2,389	F	0 0 5
44,56	2,032	F	1 2 1
47,78	1,902	MF	1 1 5
49,85	1,828	MF	1 2 3
50,37	1,810	MF	3 0 0
51,80	1,763	MF	3 0 2
53,21	1,720	MF	0 0 7
55,16	1,664	MF	1 1 6
55,64	1,650	MF	3 0 3
58,78	1,569	MF	2 2 0
60,57	1,527	MF	2 2 2
62,05	1,494	MF	0 0 8
63,31	1,478	MF	3 1 2

V - $4\text{Bi}_2\text{O}_3, 5\text{PbO}$ ($\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$)

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre jaune pâle. Comme dans le cas précédent les tentatives de préparation de monocristaux se révèlent infructueuses. La complexité du cliché de poudre n'autorise pas la proposition d'une maille en l'absence d'échantillon monocristallin.

Le tableau X rassemble les données du spectre DEBYE-SCHERRER (mesurées à 400°C).

TABLEAU X

2 θ	d	I	2 θ	d	I
13,70	6,458	Tf	36,57	2,455	Tf
16,90	5,242	f	37,18	2,416	Tf
23,37	3,803	Tf	38,78	2,320	F
24,30	3,660	f	41,20	2,189	Tf
24,85	3,580	Mf	41,69	2,116	F
25,02	3,556	Tf	44,40*	2,0396	Tf
26,80	3,324	Mf	46,15*	1,965	Tf
27,47	3,244	TF	46,40	1,955	Tf
27,84	3,202	F	47,07	1,929	Tf
28,25	3,156	TF	48,40	1,879	f
28,54	3,125	MF	48,78	1,865	f
28,80	3,097	F	49,17	1,851	Mf
29,22	3,054	TF	49,93	1,825	Tf
30,45*	2,933	f	50,25	1,814	f
30,95	2,887	f	51,00	1,789	f
31,97*	2,797	Tf	51,40	1,776	Mf
32,21	2,777	f	51,78	1,764	f
32,73	2,734	f	52	1,757	Tf
34,05	2,631	Tf	52,70	1,735	Tf

Il faut noter qu'un refroidissement lent du produit entraîne l'apparition de réflexions supplémentaires (repérées par un astérisque dans le tableau). Elles peuvent être attribuées à une surstructure. Un chauffage à la chambre de diffraction X H.T. entraîne leur disparition vers 500°C montrant ainsi leur apparemment à l'existence d'un ordre à basse température.

VI - 3Bi₂O₃, 7PbO (Bi₆Pb₇O₁₆)

Ce composé possède un domaine d'existence très limité. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune brun. Le tableau XI donne les valeurs des angles de diffraction et les distances interréticulaires correspondantes.

TABLEAU XI
Spectre DEBYE-SCHERRER de Bi₆Pb₇O₁₆

2θ	d	I	2θ	d	I
24,24	3,669	f	40,65	2,217	Tf
25,95	3,431	Tf	41,17	2,191	Tf
26,48	3,363	MF	45,64	1,986	Tf
27,09	3,289	MF	46,32	1,958	Tf
28,37	3,143	TF	46,56	1,949	Mf
28,72	3,106	Tf	47,52	1,912	MF
29,05	3,071	Tf	49,22	1,850	Tf
30,09	2,967	TF	49,73	1,832	Tf
30,64	2,915	F	50,32	1,812	Tf
31,08	2,875	Tf	51,25	1,781	Mf
32,25	2,773	Mf	51,45	1,775	Tf
36,77	2,442	f	51,72	1,766	f
37,92	2,371	f	52,07	1,755	Tf
39,10	2,302	MF	52,70	1,735	Tf
39,26	2,293	MF	53,30	1,717	f
39,65	2,271	Tf			

VII - Bi₂O₃, 3PbO (Bi₂Pb₃O₆)

C'est le composé défini le plus riche en oxyde de plomb. Il se présente sous forme d'une poudre jaune très pâle. Les données relatives à son spectre de diffraction X sont rassemblées dans le tableau XII.

TABLEAU XII
Spectre DEBYE-SCHERRER de Bi₂Pb₃O₆

2θ	d	I	2θ	d	I
14,19	6,236	f	50,42	1,808	Mf
16,62	5,329	Tf	51,43	1,775	F
25,06	3,550	Mf	53,36	1,715	Tf
28,60	3,118	TF	54,00	1,697	f
29,20	3,056	F	56,43	1,629	Mf
31,66	2,824	Tf	58,37	1,580	f
32,56	2,748	Mf	59,33	1,556	f
32,90	2,720	Mf	60,64	1,526	f
37,91	2,371	f	61,95	1,497	f
38,73	2,323	f	62,60	1,483	Tf
40,16	2,243	Mf	64,47	1,444	Tf
41,81	2,159	Mf	65,90	1,416	Mf
43,50	2,079	Tf	68,41	1,370	Tf
44,80	2,021	Tf	68,73	1,364	Tf
45,40	1,996	Tf	69,81	1,346	Tf
46,55	1,949	Tf	70,40	1,336	Tf
48,60	1,872	Mf	72,18	1,308	Tf

VIII - SOLUTION SOLIDE α_2

Elle n'existe qu'à haute température. Son domaine maximum de stabilité en composition s'étend de Bi_2O_3 pur à $x = 0,15$.

L'étude de son cliché de poudre permet de mettre en évidence une symétrie cubique, réseau de BRAVAIS à faces centrées. Il faut remarquer que ces conclusions résultent de l'indexation du diagramme de poudre et de la considération des extinctions systématiques. La phase ne pouvant se tremper, il est naturellement impossible d'obtenir des monocristaux, ce qui limite le nombre d'informations nécessaires à une détermination univoque du réseau.

Les mesures d'angles de BRAGG proviennent de l'étude des clichés de diffraction à haute température. Le tableau XIII rassemble les résultats obtenus pour la composition $x = 0,10$ à des températures de 700, 720 et 740°C. Les réflexions du diagramme s'indexent sans ambiguïté.

TABLEAU XIII

700°C		720°C		740°C		h k l
2 θ	d	2 θ	d	2 θ	d	
27,44	3,247	27,42	3,250	27,37	3,256	1 1 1
31,79	2,812	31,76	2,815	31,71	2,819	2 0 0
45,59	1,988	45,54	1,990	45,45	1,994	2 2 0
54,02	1,696	53,99	1,697	53,88	1,700	3 1 1
56,66	1,623	56,59	1,625	56,48	1,628	2 2 2
66,44	1,406	66,38	1,407	66,22	1,410	4 0 0
73,32	1,290	73,19	1,292	73,06	1,294	3 3 1

Les paramètres correspondants valent:

- 700°C: $a = 5,624 \pm 0,009 \text{ \AA}$
- 720°C: $a = 5,630 \pm 0,009 \text{ \AA}$
- 740°C: $a = 5,639 \pm 0,009 \text{ \AA}$

La courbe de la figure 26 représente la variation du paramètre moyen en fonction de la température.

Si une certaine dilatation de la maille se manifeste lorsque la température s'élève, il n'apparaît, par contre, pas de variation significative du paramètre lorsque la composition varie. Cette comparaison s'avère d'autant plus délicate qu'elle s'effectue sur des clichés différents enregistrés en fonction de la température.

Cette phase semble dériver directement de la variété δ de Bi_2O_3 à qui GATTOW et SHROEDER (22) attribuent, à 750°C , une maille cubique à faces centrées de paramètre $a = 5,66 \text{ \AA} \pm 0,008$. En admettant une loi de variation identique du paramètre en fonction de la température ceci correspond à un paramètre moyen de $5,64 \text{ \AA}$ à 700°C .

Le tableau XIV consigne les données relatives aux clichés de diffraction effectués à 720°C pour les valeurs $x = 0,05$, $x = 0,10$, $x = 0,143$ et $x = 0,2$. A noter que, dans ce dernier cas, les raies de la solution solide β coexistent avec celles de α_2 ; seules ces dernières sont répertoriées.

TABLEAU XIV

0,05		0,10		0,143		0,20	
2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d
27,34	3,256	27,42	3,250	27,44	3,247	27,44	3,247
31,70	2,820	31,76	2,815	31,79	2,812	31,81	2,811
45,45	1,994	45,54	1,990	45,57	1,989	45,57	1,989
53,88	1,700	53,99	1,697	54,02	1,696	54,02	1,696
56,47	1,628	56,59	1,625	56,63	1,624	56,67	1,623
66,22	1,410	66,39	1,407	66,43	1,406	66,43	1,406
73,06	1,294	73,20	1,292	73,32	1,290	73,33	1,290

Un affinement par moindres carrés de la valeur du paramètre a fournit les valeurs ci-dessous:

$x = 0,05$	$a = 5,641 \pm 0,009 \text{ \AA}$
$x = 0,10$	$a = 5,630 \pm 0,009 \text{ \AA}$
$x = 0,15$	$a = 5,625 \pm 0,009 \text{ \AA}$
$x = 0,20$	$a = 5,624 \pm 0,009 \text{ \AA}$

La figure 27 représente la variation du paramètre moyen en fonction de la composition. (La valeur du paramètre de Bi_2O_3 c.f.c. à 720°C a été déterminée par extrapolation des résultats obtenus dans le domaine de stabilité de cette phase). Elle montre que la variation totale ne dépasse pas $2/100$ d'Å en passant de Bi_2O_3 pur à la fraction molaire 0,20 en oxyde de plomb. La courbe permet également de vérifier que la limite de la solution solide à cette température voisine 0,15. Dans le modèle de GATTOW et SHROEDER, Bi_2O_3 cubique à faces centrées possède une structure du type CaF_2 déficitaire en anions O^- (voir introduction bibliographique).

La structure de la solution solide α_2 est vraisemblablement identique, comme dans les variétés isomorphes qui se manifestent lors de la substitution d'autres oxydes avec Bi_2O_3 (34, 35, 36). Deux hypothèses permettent d'interpréter l'existence de cette solution solide. Lors de la substitution du bismuth par le plomb, le nombre de cations ou le nombre d'anions par maille reste constant.

Dans le premier cas, la formule générale s'écrit: $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{O}_{3-y/2}$. Dans la deuxième hypothèse, elle devient: $\text{Bi}_{2-2y/3}\text{Pb}_y\text{O}_3$.

L'étude de la variation de la densité en fonction du taux de substitution permettrait de trancher, mais dans notre cas cette mesure n'est pas réalisable, la solution solide ne pouvant se tremper. Toutefois, les travaux réalisés sur des solutions solides isomorphes autorisent à penser que la structure la plus probable est celle qui laisse constant le nombre de cations comme l'ont montré récemment FRIT, JAYMES, PEREZ et HAGENMULLER (34) dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$.

IX - SOLUTION SOLIDE α_1

C'est une forme métastable de la solution solide α_2 . Elle s'obtient lors du refroidissement de cette dernière en-dessous de 700°C . Par recuit prolongé elle se transforme en un mélange du composé défini $6\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}$ et d'oxyde de bismuth α .

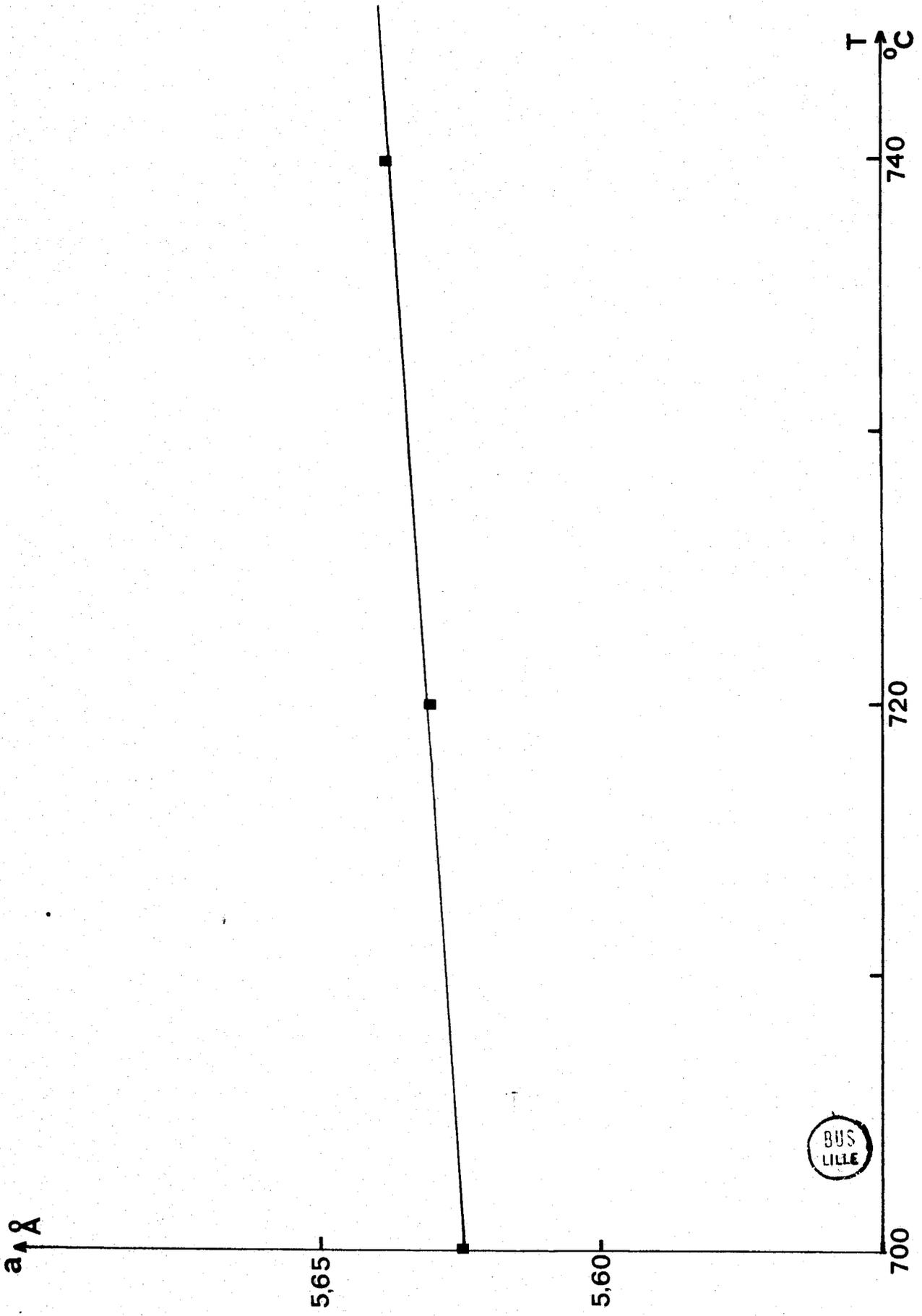


fig. 26

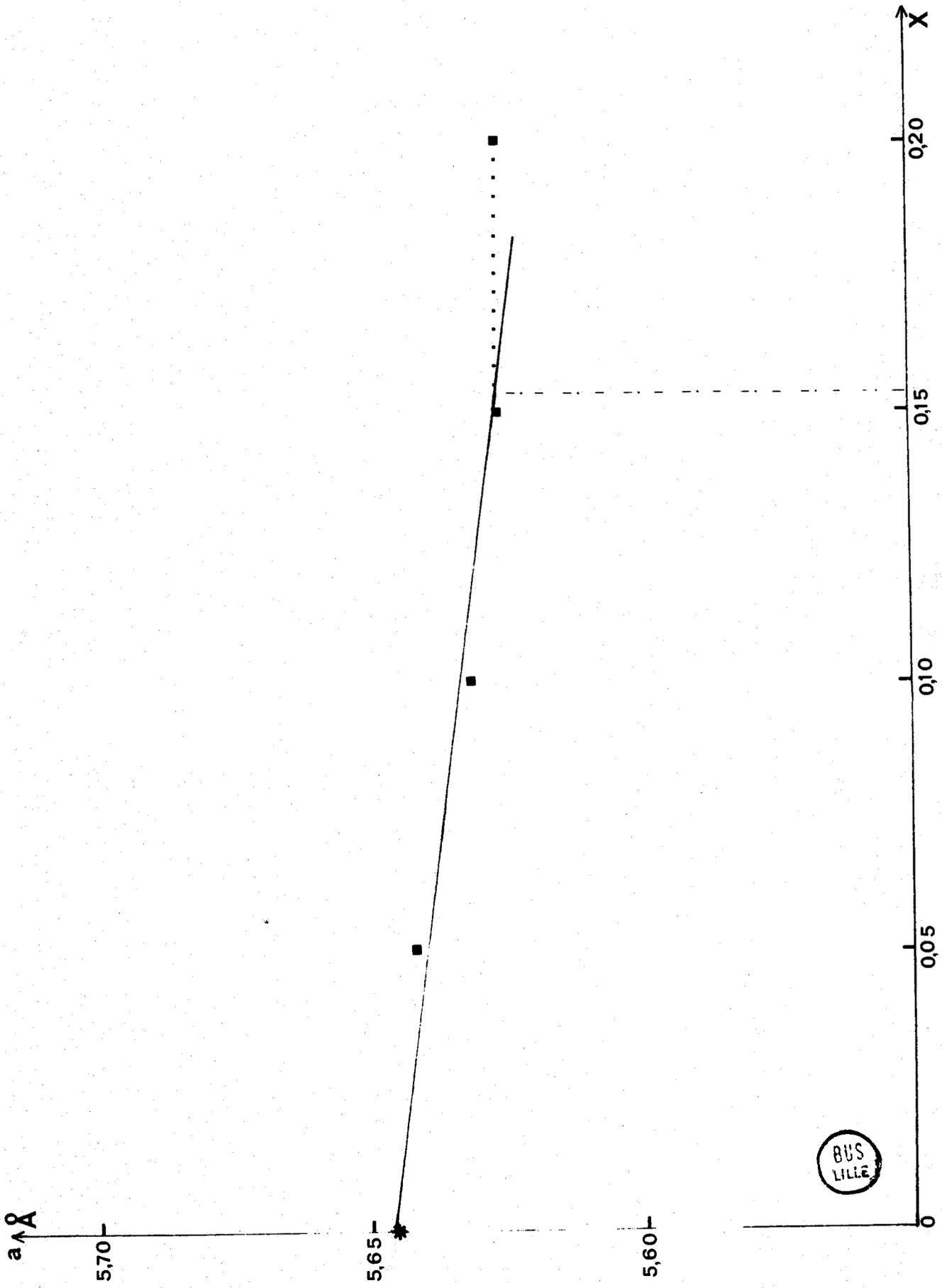


fig. 27

Son cliché de diffraction X s'identifie à celui du composé défini $6\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}$, ce qui permet de l'indexer avec une maille cubique, réseau de BRAVAIS centré. Des mesures précises de position des raies effectuées pour des compositions variant de 0 à 0,15 conduisent, aux erreurs expérimentales près, à une valeur du paramètre a identique à celle mesurée pour le composé défini.

La question d'une analogie structurale avec le composé défini $6\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}$ et par là même avec l'oxyde mixte $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ se pose comme précédemment. Deux types de solutions solides sont également à considérer pour un nombre de moles par maille égal à 2.

1 - Le nombre de cations reste constant, la formule générale s'écrit $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Pb}_x\text{O}_{3-2x}$ avec 26 atomes métalliques par maille. Pour une valeur donnée de x , la maille contient:

$$26 \frac{2(1-x)}{2-x} \text{ atomes de Bi}$$

$$26 \frac{x}{2-x} \text{ atomes de Pb}$$

$$26 \frac{3-2x}{2-x} \text{ atomes d'O}$$

La formule générale de la densité en fonction de la fraction molaire s'écrit:

$$d_{\text{g/cm}^3} = \frac{12114 - 6311 x}{(2-x)648}$$

2 - Le nombre d'anions reste constant et égal à 38; la maille contient alors:

$$\frac{38 x}{3-2x} \text{ atomes de Pb}$$

$$\frac{2(1-x)}{3-2x} 38 \text{ atomes de Bi}$$

$$38 \text{ atomes d'O}$$

$$d_{\text{g/cm}^3} = \frac{17705 - 9224x}{(3-2x)648}$$

Le tableau ci-dessous rassemble, pour chaque composition, les valeurs calculées dans les deux hypothèses.

	0,025	0,050	0,075	0,100
hypothèse 1	9,34	9,335	9,33	9,32
hypothèse 2	9,14	9,17	9,21	9,24
d mesurée	9,26	9,20	9,30	9,22

La différence maximum s'établit à 0,2 unités soit 2%. Les valeurs trouvées pour chacune des compositions varient entre 9,20 et 9,30. En fait, l'écart maximum reste de l'ordre du domaine d'incertitude. Etant données les difficultés pour réussir un dégazage rigoureux des échantillons, les résultats obtenus sont très certainement par défaut, ce qui milite en faveur de l'hypothèse 1 d'une structure lacunaire en anions.

Des considérations analogiques nous ont conduit à admettre que la structure de α_2 dérivait d'un modèle CaF_2 déficitaire en anions. α_1 étant une forme allotropique de α_2 il paraît logique de trouver un arrangement atomique identique.

Le tableau XV rassemble les valeurs des intensités relatives mesurées pour les raies de diffraction des échantillons de composition 0,025, 0,050, 0,075 et 0,100.

Il met en évidence une variation notable de l'intensité relative des raies en fonction de la composition. Une simple substitution statistique des sites par le plomb et le bismuth ne peut expliquer ces différences, leurs facteurs de diffusion étant pratiquement identiques.

Il faudrait donc admettre une modification du facteur d'occupation d'un site cristallin. Dans l'hypothèse d'un nombre de cations constant par maille une augmentation du facteur d'occupation d'un site doit s'accompagner d'une diminution équivalente de celui d'un autre site. Seule une étude de la diffraction des neutrons pourrait permettre une étude différentielle du remplissage de la maille par ces deux cations.

TABLEAU XV

Variation de l'intensité des réflexions de α_2 en fonction de x

0,025	0,050	0,075	0,100	h k l
22	31	20	17	2 2 0
100	100	100	100	3 1 0
28	44	33	34	2 2 2
79	82	75	75	3 2 1
11	14	6,5	6	4 0 0
9	8	7	5	3 3 0 4 1 1
8	15	11	7	4 2 0
19	40	17	17	3 3 2
32	25	23	20	4 2 2
35	41	26	24	5 1 0 4 3 1
6	13	9	9	5 2 1
59	63	50	42	5 3 0 4 3 3
42	46	21	21	6 0 0 4 2 2
48	51	44	43	6 1 1 5 3 2
7	12	10	7	5 4 1
7	11	7	4	6 2 2
44	46	35	35	6 3 1

X - SOLUTION SOLIDE β



Il s'agit de la forme allotropique commune à β_1 et β_2 , impossible à tremper. L'étude cristallographique ne peut se réaliser qu'à la chambre de diffraction X à haute température.

Cette impossibilité gêne les mesures de paramètres très précises. Elle interdit l'utilisation de la méthode de l'étalon interne puisque l'échantillon doit être chauffé. Les mesures sont réalisées, après surimpression sur le même film, du spectre du chlorure de sodium. Il peut en résulter une cause d'erreur provenant d'un positionnement différent des deux supports.

La phase cristallise dans le système cubique, réseau de BRAVAIS centré. Une première valeur du paramètre déterminée pour chacune des compositions, sélectionnées dans le domaine de stabilité de β , permet une indexation sans ambiguïté. Les valeurs des angles de diffraction et les indices de MILLER correspondants sont introduits dans un programme d'affinement par moindres carrés. Les valeurs obtenues au bout de trois cycles laissent apparaître des corrections inférieures aux déviations standards correspondantes.

Il faut cependant noter que l'étude de l'évolution de la position des raies en fonction de la composition s'avère délicate du fait de la forme particulière du domaine monphasé.

En effet les mesures de paramètres à température constante ne peuvent s'effectuer que dans des intervalles de composition très restreints. Toutefois, la considération des résultats obtenus pour $0,50 \leq x \leq 0,70$ ne fait pas apparaître de variation significative (Tableau XVI);

TABLEAU XIV

x	a (Å)
0,50	4,37 ₁
0,55	4,36 ₆
0,60	4,36 ₆
0,65	4,37 ₂
0,70	4,37 ₁

Le tableau XVII donne l'indexation du spectre de la solution solide de composition $x = 0,50$, à la température de 600°C.

TABLEAU XVII

$2\theta_{\lambda\text{CuK}\alpha_1}$	d	h k l
28,87	3,090	1 1 0
41,28	2,185	2 0 0
51,16	1,784	2 1 1
59,81	1,545	2 2 0
67,74	1,382	3 1 0
75,26	1,261	2 2 2
85,52	1,168	3 2 1

Analogie structurale

Les raisons précédemment évoquées d'instabilité à température ambiante, interdisent l'obtention de monocristaux permettant de réaliser une étude complète de la structure de cette phase.

Toutefois, des études effectuées au laboratoire d'une part (35) et les travaux de L.G. SILLEN et B. SILLEN (37) d'autre part, ont permis de mettre en évidence des solutions solides analogues dans les systèmes Bi_2O_3 , SrO et $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CdO}$. Dans le premier cas, la phase mise en évidence possède une maille quadratique pseudocubique de paramètres $a = 4,41 \text{ \AA}$, $c = 4,24 \text{ \AA}$; dans le second il s'agit d'une solution solide de symétrie cubique centrée, de paramètre $a = 4,25 \text{ \AA}$. Les ions métalliques Bi^{3+} et Cd^{2+} occupent statistiquement les sommets et le centre du cube.

L'analogie des symétries du réseau et la proximité des valeurs des paramètres de la maille permet de penser que les structures doivent être voisines. La légère dilatation de la maille peut se justifier par la température de mesure du paramètre et la différence de rayons ioniques des cations Cd^{2+} et Pb^{2+} .

En retenant l'hypothèse précédente, la maille contient 2 atomes métalliques. Il s'agit donc d'une structure lacunaire en anions, ce qui semble logique, toutes les solutions solides de ce type étant déficitaires en oxygène.

Dans le cas qui nous intéresse, il est possible de calculer aisément les valeurs des intensités théoriques des raies du diagramme de poudre afin de vérifier leur compatibilité avec le type de structure envisagé. Pour effectuer ce calcul, il convient de faire les approximations suivantes:

- la répartition statistique des cations et la proximité des facteurs de diffusion des atomes de bismuth et de plomb permet de considérer la maille comme composée d'un seul type d'atomes pour lequel nous prendrons un facteur de diffusion moyen.

- la faible valeur relative du facteur de diffusion de l'oxygène permet de négliger celui-ci dans l'évaluation des intensités du cliché de poudre.

Le tableau XVIII montre les valeurs du facteur de diffusion moyen admises pour le calcul en fonction des valeurs de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ variant de 0,05 en 0,05 à partir de 0.

TABLEAU XVIII

$\sin\theta/\lambda$	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
f_M	80	79,25	77,15	74,06	70,39	66,52	62,68	59,03
$\sin\theta/\lambda$	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
f_M	55,64	52,65	49,67	47,18	44,70	42,60	40,51	38,54
$\sin\theta/\lambda$	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00	1,05	1,10	1,15
f_M	36,89	35,28	33,68	32,24	30,81	29,50	28,21	27,06
$\sin\theta/\lambda$	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45	1,50	1,55
f_M	25,88	24,84	23,80	22,89	21,99	21,21	20,43	19,76

L'expression du facteur de structure s'écrit:

$$F(\vec{X}) = \sum f_j \cos 2\pi (h_{xj} + k_{yj} + l_{zj})$$

(puisque'il s'agit d'une structure métallique centrosymétrique). Les deux positions équivalentes sont

$$0 \ 0 \ 0 \quad 1/2 \ 1/2 \ 1/2$$

d'où

$$\begin{aligned} F(\vec{X}) &= f_{hkl} \left| \cos 2\pi(0) + \cos 2\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right) \right| \\ &= f_{hkl} \left| 1 + \cos n\pi \right| \quad \text{avec } n \text{ pair} \\ &= 2 f_{hkl} \end{aligned}$$

Le tableau XIX rassemble les valeurs de $F(X)$ pour les différentes réflexions observées

TABLEAU XIX

h k l	2θ	sinθ	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	f_{hkl}	$F(\vec{X})$
1 1 0	28,87	0,249	0,162	73	146
2 0 0	41,28	0,352	0,229	68	136
2 1 1	51,16	0,431	0,280	64	128
2 2 0	59,81	0,498	0,324	61	122
3 1 0	67,74	0,557	0,362	58,5	117
2 2 2	75,26	0,610	0,396	56	112
3 2 1	82,52	0,654	0,428	54	108

L'intensité s'obtient après application des corrections de LORENTZ polarisation, et détermination du facteur de multiplicité P de chaque réflexion (Tableau XX).

TABEAU XX

h k l	$\vec{F}(X)^2$	L_p	$\vec{F}(X)^2 L_p$	P	$\sim I$	I/I ₀	I _{obs}
1 1 0	21316	29,43	627329	12	7527948	100	TF
2 0 0	18496	13,50	249696	6	1498176	20	Mf
2 1 1	16384	8,32	136314	24	3269136	43	F
2 2 0	14884	5,83	86818	12	1041816	14	Mf
3 1 0	13689	4,44	60779	24	1458696	19	Mf
2 2 2	12544	3,61	45283	8	362270	5	Tf
3 2 1	11664	3,11	36275	48	1741200	23	Mf

Hypothèse pour l'oxygène

Si l'on admet que la maille cubique centrée est aussi la maille de β on peut, a priori, placer les atomes d'oxygène au centre des faces du cube avec un taux d'occupation inférieur à 100% (88,9% pour $x = 0,5$) mais la distance métal - oxygène paraît faible. On peut alors calculer la coordonnée v d'un site anionique ($1/2 v 0$) telle que cette distance devienne acceptable. Cependant cette dernière structure ne peut exister car elle ne possède ni axe 2 ni axe 4. Pour que la symétrie binaire soit conservée il faut deux sites sur chaque face et quatre sites pour un A_4 . Dans ce cas, pour $x = 0,5$, le taux d'occupation vaut 22,3%. Ce serait une structure statistique, les 24 sites voisins d'un métal étant occupés à un taux inférieur à $1/4$.

XI - SOLUTION SOLIDE β_1

Elle constitue la première des variétés allotropiques de β . Métastable à température ambiante, elle s'obtient par trempe de la solution solide entre $x = 0,29$ et $x = 0,45$.

Elle se présente sous la forme d'une poudre jaune orangée. Les clichés des échantillons de ce domaine monophasé manifestent une grande similitude avec celui du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$, la coïncidence des raies étant totale pour la composition $x = 0,45$. Ce phénomène se rapproche de celui rencontré avec la solution solide α_1 , forme métastable de α_2 , dont le spectre X s'identifie à celui du composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$.

Le fait que la solution solide β s'obtienne par transformation allotropique de β_2 défavorise la monocristallisation. La similitude évoquée ci-dessus permet cependant de proposer une maille hexagonale dont les paramètres varient légèrement avec la composition. Comme dans le cas du composé défini, il convient de rappeler que cette indexation utilise la méthode de HULL et DAVEY.

Les paramètres trouvés pour différentes valeurs de x sont rassemblés dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

x	a	c
0,30	$6,37 \pm 0,01$	$12,09 \pm 0,02$
0,35	$6,36 \pm 0,01$	$12,07 \pm 0,02$
0,40	$6,34 \pm 0,01$	$12,03 \pm 0,02$
0,45	$6,33 \pm 0,01$	$12,00 \pm 0,02$

Le tableau XXII fournit pour chacune des valeurs de $x = 0,30; 0,35; 0,40; 0,45$ les angles de diffraction et les distances interréticulaires correspondantes.

TABLEAU XXII

x = 0,30		x = 0,35		x = 0,40		x = 0,45	
$2\theta_{\lambda\text{CuK}\alpha_1}$	d	$2\theta_{\lambda\text{CuK}\alpha_1}$	d	$2\theta_{\lambda\text{CuK}\alpha_1}$	d	$2\theta_{\lambda\text{CuK}\alpha_1}$	d
28,50	3,129	28,47	3,131	28,41	3,139	28,38	3,142
29,05	3,071	29,13	3,062	29,13	3,062	29,18	3,057
29,79	2,996	29,90	2,986	29,92	2,983	29,93	2,983
32,51	2,752	32,44	2,758	32,29	2,770	32,17	2,780
37,42	2,401	37,52	2,395	37,58	2,391	37,63	2,388
44,71	2,025	44,70	2,025	44,62	2,029	44,55	2,032
47,90	1,897	47,90	1,897	47,84	1,900	47,80	1,901
49,35	1,845	49,53	1,839	49,71	1,833	49,86	1,827
50,43	1,808	50,48	1,806	50,44	1,808	50,37	1,810
51,84	1,762	51,88	1,761	51,82	1,763	51,81	1,763
52,91	1,729	53,03	1,725	53,15	1,722	53,22	1,719
55,60	1,652	55,42	1,656	55,32	1,659	55,15	1,664
55,95	1,642	55,93	1,643	55,80	1,646	55,63	1,651
59,13	1,561	59,03	1,564	58,96	1,565	58,80	1,569
60,42	1,531	60,45	1,530	60,57	1,527	60,58	1,527
62,03	1,495	62,02	1,495	62,03	1,495	62,03	1,495
62,92	1,476	63,05	1,473	63,20	1,470	63,31	1,468

XII - SOLUTION SOLIDE β_2

1 - Préparation des monocristaux

La solution solide β présente une tendance marquée à monocristalliser par simple chauffage. Au cours du refroidissement, si la fraction molaire de PbO est inférieure à 0,50, ces cristaux se détruisent lors de la transformation allotropique $\beta \rightarrow \beta_1$. Il n'en est pas de même pour les compositions correspondant aux fractions supérieures à 0,50. Les échantillons demeurent généralement monocristallins malgré la transformation $\beta \rightarrow \beta_2$. Ils se présentent sous la forme de petites lamelles très fines, associées en feuillets assez difficiles à dissocier.

Les clichés de poudre des monocristaux broyés révèlent qu'il s'agit bien de la solution solide β_2 .

Le dosage du plomb et du bismuth par l'E.D.T.A. en présence d'orangé de xylénol, effectué sur des monocristaux triés puis broyés, montre que les quantités d'oxyde introduites sont demeurées inchangées au cours du chauffage et que la phase monocristalline correspond à cette composition.

Comme l'indiquent par ailleurs les dosages par l'anhydride arsénieux, le plomb se trouve uniquement à l'état divalent.

L'étude de plaquettes monocristallines de composition 0,53; 0,59; 0,65, ne fait apparaître de différence que sur les valeurs des paramètres. Les données qui suivent se rapportent à un échantillon de composition 0,53, sauf cas particulier signalé explicitement.

2 - Etude par la méthode de LAUE

L'échantillon monocristallin se place dans un faisceau de rayons X polychromatique issu d'un tube à anticathode de cuivre, la face plane de la lamelle étant présentée perpendiculairement aux rayons incidents. La figure de symétrie mise en évidence correspond à quatre axes d'ordre 2 perpendiculaires associés à une symétrie de rotation d'ordre 4 du cliché. Elle définit ainsi un réseau soit quadratique soit cubique. Un cliché effectué après rotation de 45° de la platine ne laisse subsister qu'une zone de symétrie horizontale et permet de trancher en faveur d'une symétrie tétragonale. Une pose à 90° de la première orientation s'avère délicate à réaliser car la plaquette se présente dans le faisceau suivant sa plus faible épaisseur. Toutefois, au bout d'un temps suffisamment long, deux axes 2 perpendiculaires se manifestent et confirment la nature quadratique de la maille. L'orientation choisie correspond donc à l'axe O Y d'ordre 2 parallèle à l'axe de rotation de la platine.

3 - Etude par les méthodes du cristal tournant et de WEISSENBERG

Le cristal est soumis à une rotation de 200° autour de l'axe O Y. L'étude de l'écartement des strates supérieures symétriques permet de calculer le paramètre direct $a = 4,05 \text{ \AA}$.

Les différentes strates du réseau réciproque sont ensuite étudiées par la méthode d'équi-inclinaison: leur examen conduit à attribuer à la maille un réseau de BRAVAIS primitif. Le paramètre c, mesuré sur la strate équatoriale, vaut $5,01 \text{ \AA}$. Ces valeurs, bien qu'approximatives, permettent d'effectuer

l'indexation univoque des clichés de poudre et un affinement ultérieur des paramètres.

4 - Détermination des valeurs précises des paramètres en fonction de la composition.

Afin d'obtenir des valeurs précises des paramètres, les mesures ont été reprises sur diffractomètre de poudre. La préparation de quantité suffisante de chacun des échantillons ne présente pas de difficulté particulière, une simple trempe à l'air permettant de conserver la phase métastable β_2 . L'étude porte sur les fractions molaires d'oxyde de plomb 0,50; 0,55; 0,60; 0,65 et 0,70.

La plaquette située au centre du goniomètre supporte l'échantillon à analyser. La valeur la plus rigoureuse des paramètres découle de la détermination précise d'un maximum d'intensité des raies les mieux profilées. Le tableau XXIII rassemble les résultats. Les figures 28, 29 et 30 montrent respectivement la variation de a , c et v en fonction de la composition, la diminution de a et l'augmentation de c avec x sont pratiquement linéaires; le volume par contre varie peu.

Les valeurs des paramètres calculés à partir d'échantillons appartenant aux domaines biphasés encadrant la solution solide permettent de vérifier les limites de β_2 . Malgré la précision des résultats, certaines réflexions de faible intensité ne peuvent s'indexer: elles sont repérées par le symbole S dans le tableau XXIV, elles appartiennent à un réseau de surstructure sur lequel nous reviendrons dans l'étude structurale.

5 - Variation des paramètres avec la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur les paramètres de la maille, un échantillon de composition 0,55 est chauffé à la chambre de diffraction X jusqu'à la température de 600°C (domaine de β). Le produit supporte alors un refroidissement programmé. Il s'avère possible, si la vitesse n'est pas trop lente, de conserver β_2 jusqu'à la température ambiante.

Un étalonnage du cliché s'effectue ensuite en remplaçant l'oxyde mixte étudié par une plaquette de chlorure de sodium.

Les paramètres obtenus après affinement par moindres carrés sont portés sur la figure 31: la dilatation de la maille en fonction de la température apparaît pratiquement linéaire.

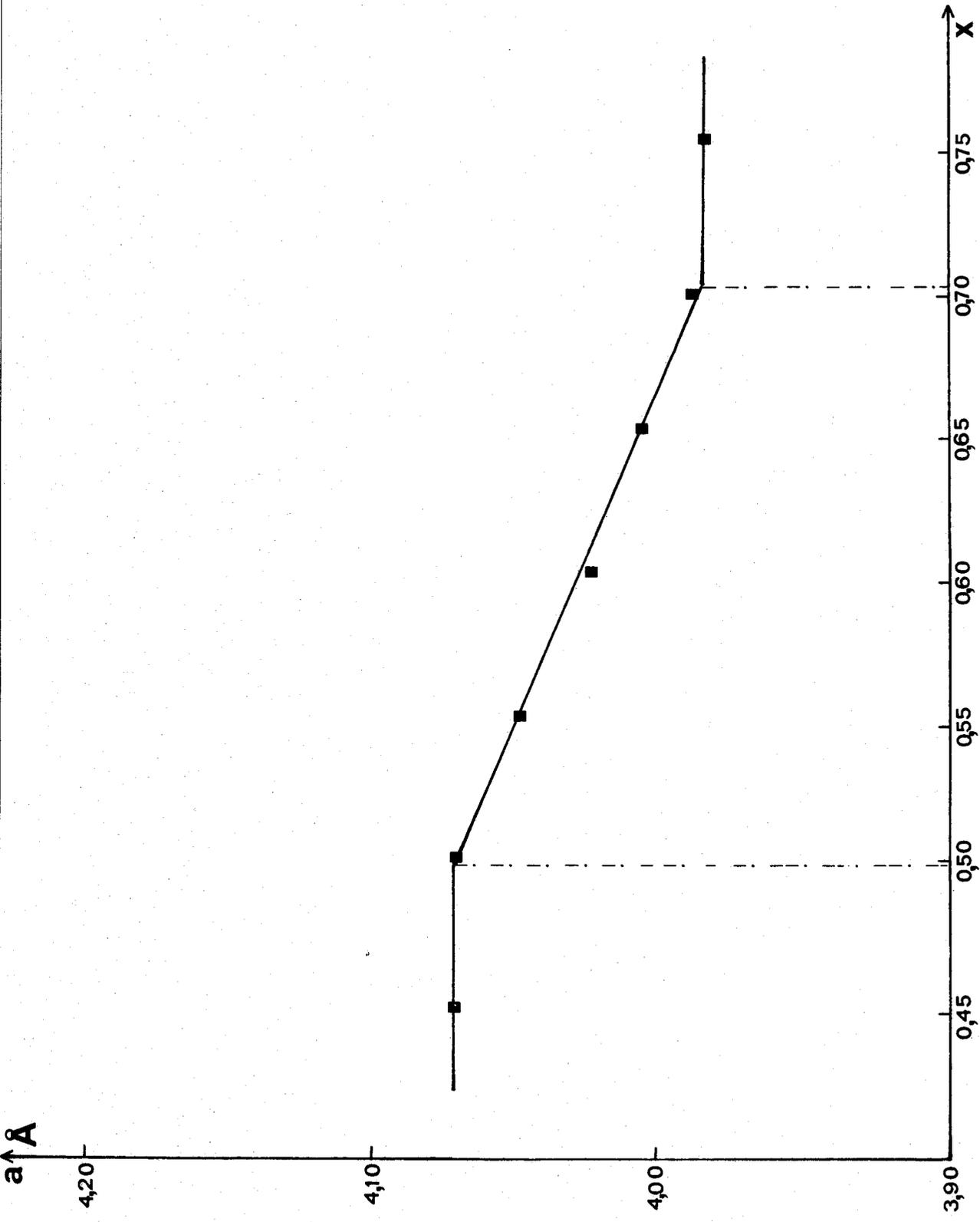
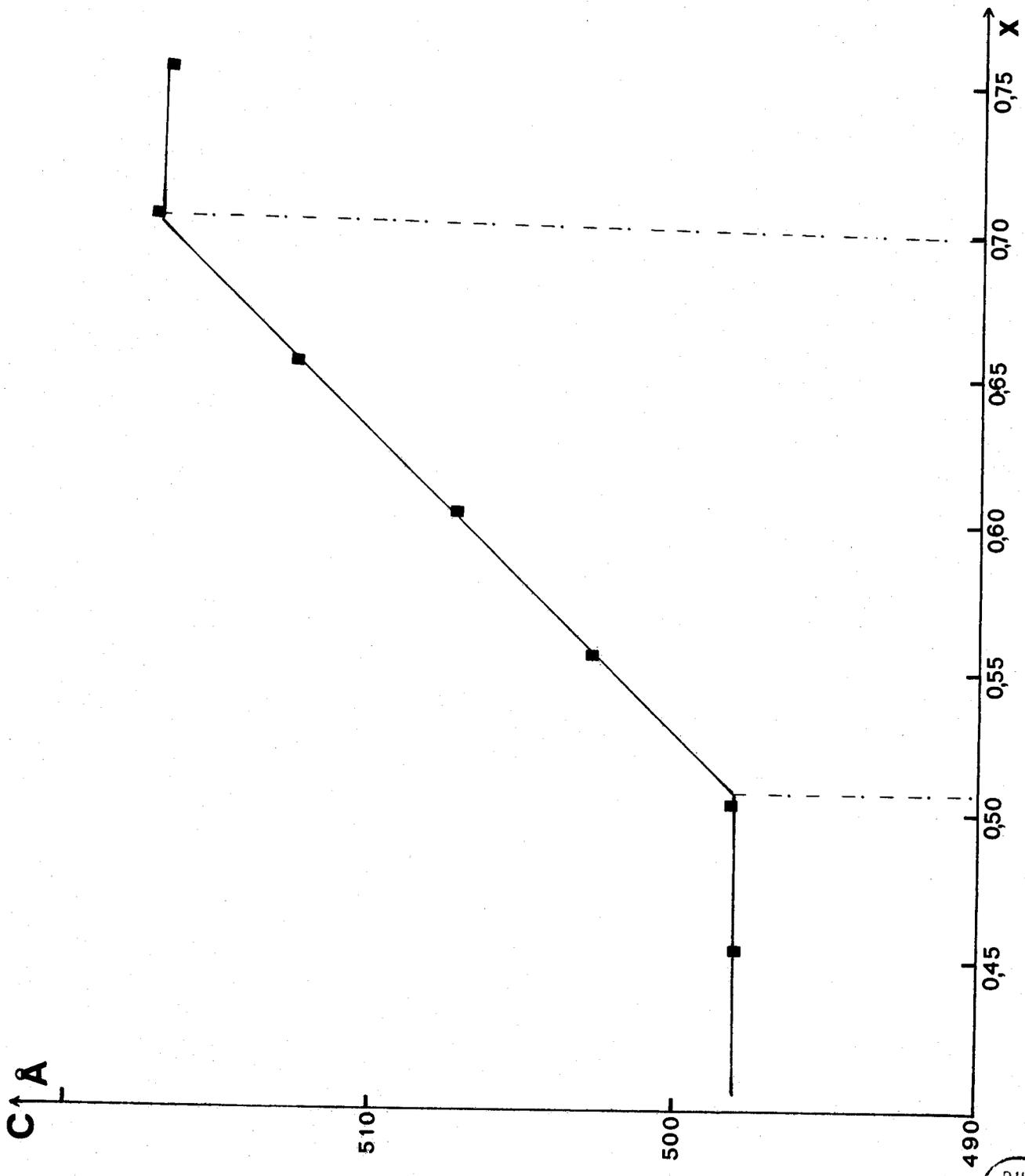
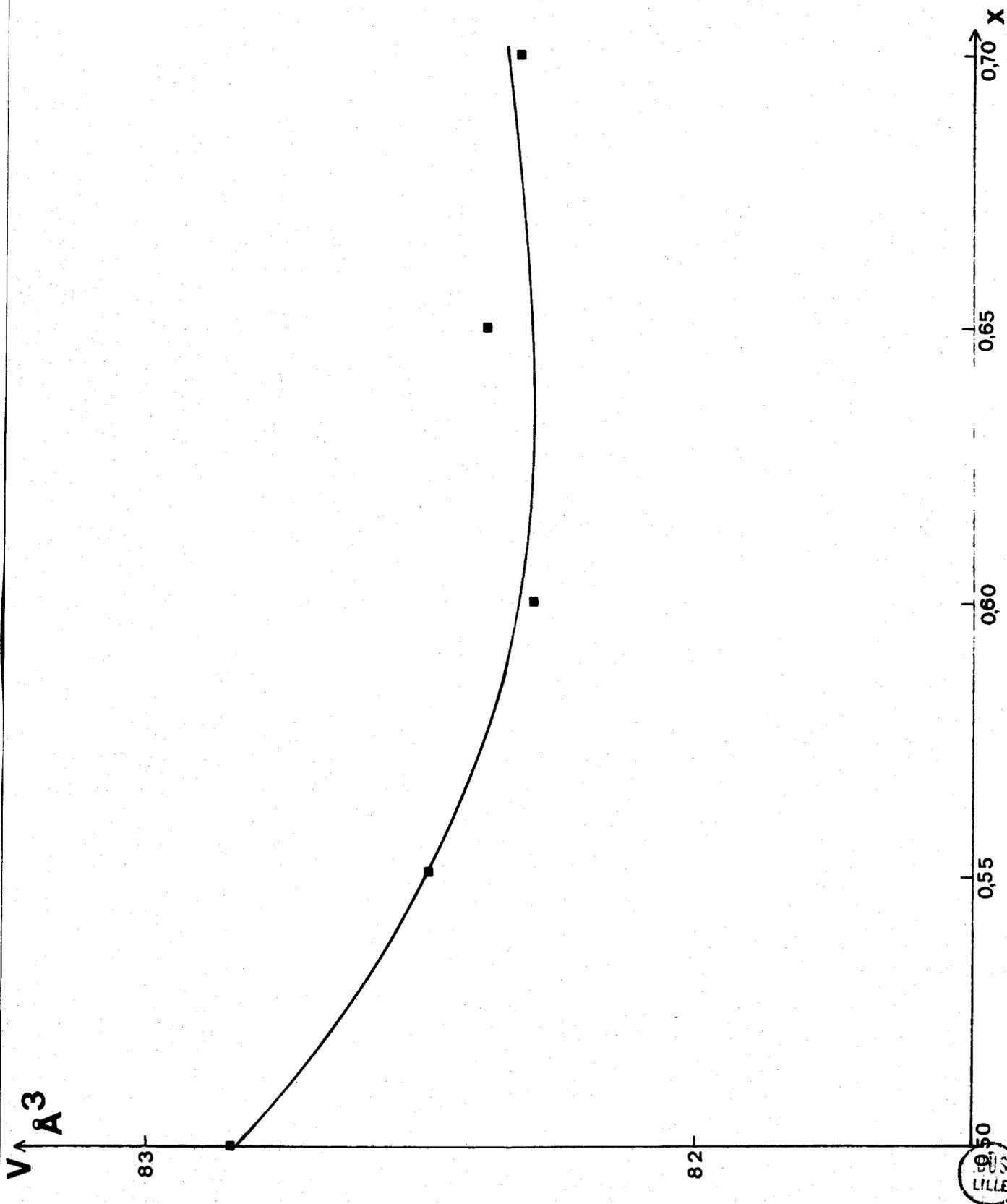


fig. 28



BUS
LILLE

fig.29



0.50
LILLE

fig. 30

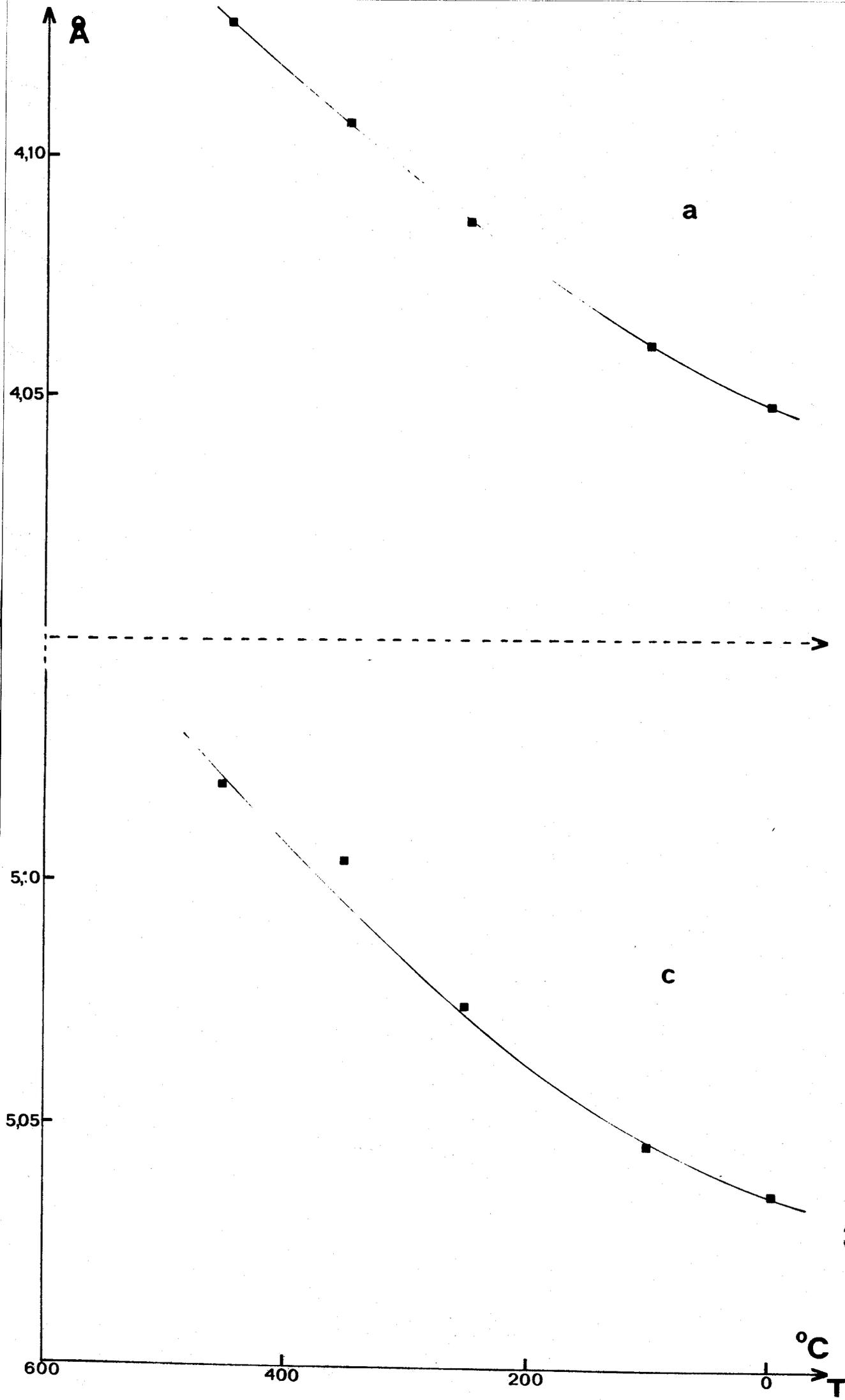


fig. 31



TABLEAU XXIII

	a Å	c Å	V Å
0,50	4,075 ± 0,005	4,989 ± 0,005	82,845
0,55	4,048 ± 0,005	5,035 ± 0,005	82,505
0,60	4,026 ± 0,005	5,077 ± 0,005	82,290
0,65	4,008 ± 0,005	5,129 ± 0,005	82,392
0,70	3,988 ± 0,005	5,176 ± 0,005	82,320

TABLEAU XXIV

x = 0,50			x = 0,60			x = 0,70		
2θ	d(Å)	h k l	2θ	d(Å)	h k l	2θ	d(Å)	h k l
17,75	4,9926	0 0 1	17,42	5,0864	0 0 1	17,04	5,1899	0 0 1
26,60	3,3482	S	27,12	3,2852	S	27,55	3,2349	S
28,26	3,1552	1 0 1	28,27	3,1541	1 0 1	28,27	3,1541	1 0 1
31,04	2,8786	1 1 0	31,40	2,8464	1 1 0	31,66	2,8237	1 1 0
36,00	2,4926	0 0 2	35,33	2,5383	0 0 2	34,63	2,5880	0 0 2
38,36	2,3445	S	38,16	2,3563	S	37,95	2,3689	S
41,30	2,1841	1 0 2				41,59	2,1696	S
			42,04	2,1474	1 0 2			
42,45	2,1276	S				42,90	2,1063	1 0 2
44,43	2,0373	2 0 0	44,95	2,0149	2 0 0	45,42	1,9951	2 0 0
48,24	1,8849	1 1 2	48,00	1,8937	1 1 2	47,71	1,9046	1 1 2
50,10	1,8192	S	50,24	1,8144	S	50,31	1,8121	S
53,48	1,7119	2 1 1	54,01	1,6963	2 1 1	54,36	1,6862	2 1 1
58,43	1,5781	2 0 1	58,49	1,5766	2 0 2	58,40	1,5788	2 0 2
64,66	1,4403	2 2 0	65,49	1,4240	2 2 0	66,20	1,4105	2 2 0



5 - Etude structurale de β_2

a - Détermination du groupe de symétrie

L'examen des diagrammes de cristal tournant montre l'existence de strates de forte intensité entre lesquelles s'intercalent des strates ne contenant que quelques réflexions de faible importance que nous négligerons pour l'instant. L'étude des strates 0, 1, 2 par la méthode de WEISSENBURG révèle, outre le réseau primitif, que les réflexions du type $h k 0$ n'existent que si $h + k = 2n$; les groupes de symétrie possibles sont donc:

$P 4/n$ ou $P 4/nmm$

L'équivoque peut être levée par l'examen des clichés de WEISSENBURG qui montrent la présence d'un miroir parallèle à l'axe OZ et d'un miroir perpendiculaire à OZ . Le seul groupe possible reste donc $P 4/nmm$. Cette certitude doit être néanmoins tempérée par le fait que l'oxygène contribuant peu aux réflexions, cette symétrie peut ne s'appliquer qu'aux cations Pb^{2+} et Bi^{3+} .

Il convient alors, pour préciser ces hypothèses, de noter la similitude du diagramme de poudre de β_2 avec celui de la variété quadratique de PbO . Ceci est particulièrement remarquable pour $x = 0,60$. De part et d'autre de cette composition, les spectres ne se différencient que par une évolution de la position des raies, l'allure générale restant identique. Or PbO cristallise dans le système quadratique (38): $a = 3,975 \text{ \AA}$, $c = 5,023 \text{ \AA}$, groupe de symétrie $P 4/nmm, Z = 2$.

L'analogie peut provenir soit d'un nombre de cations identique soit d'un aménagement anionique semblable. Il convient donc de calculer la densité de la solution solide dans chacun de ces cas et de comparer les valeurs obtenues à celle de l'expérience.

b - Structures possibles

Trois hypothèses peuvent être envisagées. La première consiste en une insertion d'ions Pb^{2+} dans le réseau de l'oxyde de bismuth ou inversement. Elle peut être écartée d'emblée. En effet, en plus de l'improbabilité physique d'une telle solution (en raison de la taille des cations de la maille), elle entraînerait une augmentation considérable de la densité des échantillons, ce qui n'est pas le cas. Il reste deux hypothèses: répartition statistique du plomb et du bismuth dans le réseau avec, dans un premier cas, existence d'un

nombre constant de cations par maille et, dans un second, un réseau oxygéné invariable.

1. Le nombre de cations est constant et égal à deux; pour un échantillon de fraction molaire x le nombre d'atomes de chaque espèce chimique dans la maille vaut:

$$\text{Pb} \quad \frac{2x}{2-x} \quad \text{atomes de Pb}$$

$$\text{Bi} \quad \frac{4(1-x)}{2-x} \quad \text{atomes de Bi}$$

$$\text{O} \quad \frac{2(3-2x)}{2-x} \quad \text{atomes d'O}$$

Avec $0,50 < x < 0,70$

La formule générale s'écrit M_2O_y

$$x = 0,50 \rightarrow M_2O_{2,67}$$

$$x = 0,70 \rightarrow M_2O_{2,46}$$

La valeur de la densité s'écrit alors:

$$d = \frac{932 - 485 x}{(2-x)(6,02 \cdot 10^{23} \cdot V)}$$

où V est le volume de la maille exprimé en cm^3 .

Le tableau XXV rassemble les valeurs calculées dans cette hypothèse pour chacun des échantillons étudiés (H_1).

TABLEAU XXV

x	H_1 cal	H_2 cal	d obs
0,50	9,21	6,90	9,09
0,55	9,23	7,04	9,16
0,60	9,24	7,18	9,10
0,65	9,20	7,31	9,08
0,70	9,19	7,46	9,22

2. Le nombre d'anions est constant et égal à 2; le nombre d'atomes de chaque espèce chimique dans la maille vaut alors:

Pb	$\frac{2x}{3 - 2x}$	atomes de Pb
Bi	$\frac{4(1 - x)}{3 - 2x}$	atomes de Bi
O	2	atomes d'O

L'expression de la densité devient:

$$d = \frac{932 - 485 x}{(3 - 2x)(6,02 \cdot 10^{23} \cdot V \text{ cm}^3)}$$

Les résultats obtenus figurent dans le tableau XXV (H₂). Les densités expérimentales (d obs) sont en bon accord avec la première de ces hypothèses (Fig. 32): la maille contient toujours 2(Bi³⁺ + Pb²⁺). Par rapport à PbO, elle est excédentaire en anion. Cet excédent varie de 0,67 à 0,46 lorsque x croît de 0,50 à 0,70.

c - Positionnement des cations dans la maille

La détermination de la position des atomes d'oxygène s'avère délicate en raison de leur faible contribution à l'intensité des réflexions. En contre partie, celles des cations doit être aisée.

L'origine étant choisie en $\bar{4} m 2$ (à $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$ du centre de symétrie) il existe trois positions équivalentes de multiplicité 2.

2a	0 0 0	1/2 1/2 0
2b	0 0 1/2	1/2 1/2 1/2
2c	0 1/2 z	1/2 0 \bar{z}

Les positions 2a et 2b entraînent une condition d'existence supplémentaire sur h k l (h + k = 2n). La présence de la raie 1 0 1, la plus intense du spectre, suffit à elle seule à éliminer ces deux possibilités: les cations occupent donc la position 2c. Ceci correspond d'ailleurs à la position occupée par les atomes de plomb dans PbO α.

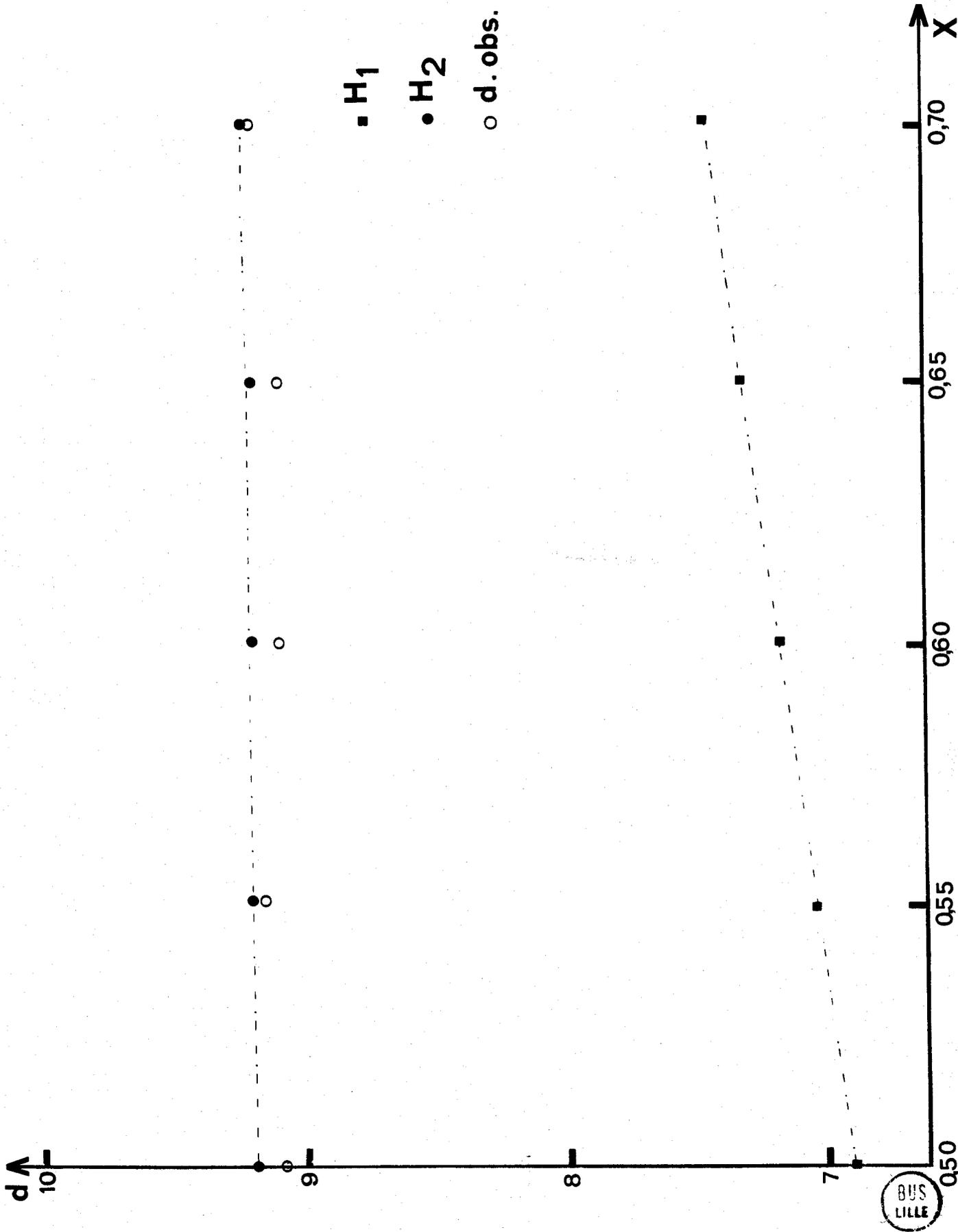


fig. 32

BUS
LILLE

d - Mesure des intensités - Valeur de z

La position retenue n'est pas fixée entièrement par la symétrie, il convient de déterminer la valeur du paramètre z.

Une valeur approchée peut s'obtenir à partir des clichés de poudre. En effet, les raies de diffraction 0 0 1 et 0 0 2 figurent sur ces spectres. Le rapport des intensités des raies de diffraction peut se chiffrer facilement:

$$I_{001} : 54$$

$$I_{002} : 150$$

Etant donné qu'il s'agit de raies de même type (0 0 l) le facteur de multiplicité est identique et n'intervient pas dans l'expression du rapport, seules les corrections de LORENTZ polarisation sont à considérer.

$$LP_{001} = 83,63$$

$$LP_{002} = 19,05$$

donc:

$$\frac{I_{002}}{I_{001}} = \frac{150 \times 83,63}{54 \times 19,05} = 12,19$$

ou encore

$$\sqrt{\frac{I_{002}}{I_{001}}} = 3,49$$

Exprimons le rapport des facteurs de structure pour les raies correspondantes:

Si $h + k = 2n$

$$A = 8 \cos 2\pi lz (\cos 2\pi hx \times \cos 2\pi ky + \cos 2\pi kx \times \cos 2\pi hy)$$

$$B = 0$$

Pour h et $k = 0$

$$A = 8 \cos 2\pi lz$$

$$B = 0$$

$$|F_{hkl}| = \sqrt{A'^2 + B'^2} = |A| \times f_{hkl}$$

$$\frac{|F_{002}|}{|F_{001}|} = \frac{|A|_{002} \times f_{002}}{|A|_{001} \times f_{001}} = \sqrt{\frac{I_{002}}{I_{001}}}$$

$$\sqrt{\frac{I_{002}}{I_{001}}} = 0,92 \times \frac{\cos 2\pi(2)z}{\cos 2\pi(1)z} = 0,92 \times \frac{\cos 4\pi z}{\cos 2\pi z} = R$$

Traçons la courbe $R = f(z)$ (Fig. 33).

On peut remarquer que le fait de changer z en \bar{z} ne change pas la valeur de la fonction. Il suffit de faire varier z entre 0 et 0,5. La valeur symétrique \bar{z} correspond physiquement au second atome de la position équivalente $(0, 1/2, z; 1/2, 0, \bar{z})$.

Le tableau XXVI rassemble les valeurs de la fonction dans cet intervalle. La figure 23 révèle qu'il n'existe que 2 valeurs (symétriques par rapport à 0,25) qui satisfassent l'égalité $R = 3,49$.

$$z_1 = 0,214$$

$$z_2 = 0,286$$

Cette seconde valeur correspond simplement à un changement d'origine de la maille.

Cette détermination effectuée à partir des seules intensités de deux raies ne donne qu'une valeur approximative de z . Afin de tenter de préciser ce paramètre, nous avons effectué l'intégration de la strate équatoriale des clichés de WEISSEBERG. Il faut rappeler que le cristal tournant autour de l'axe y , la valeur de z conditionne bien l'intensité des réflexions de cette strate.

L'application des corrections de LORENTZ Polarisation aux valeurs obtenues permet ainsi d'accéder à celles du module du facteur de structure (Tableau XXVII).

Les réflexions $0\ 0\ \ell$ sont particulièrement intéressantes à considérer car elles ne font intervenir que le terme en ℓz . La figure 34 représente la variation du module du facteur de structure de chacune d'elles en fonction des valeurs de z comprises entre 0 et 0,25 (la fonction $|F|$ étant symétrique par rapport à 0,25).

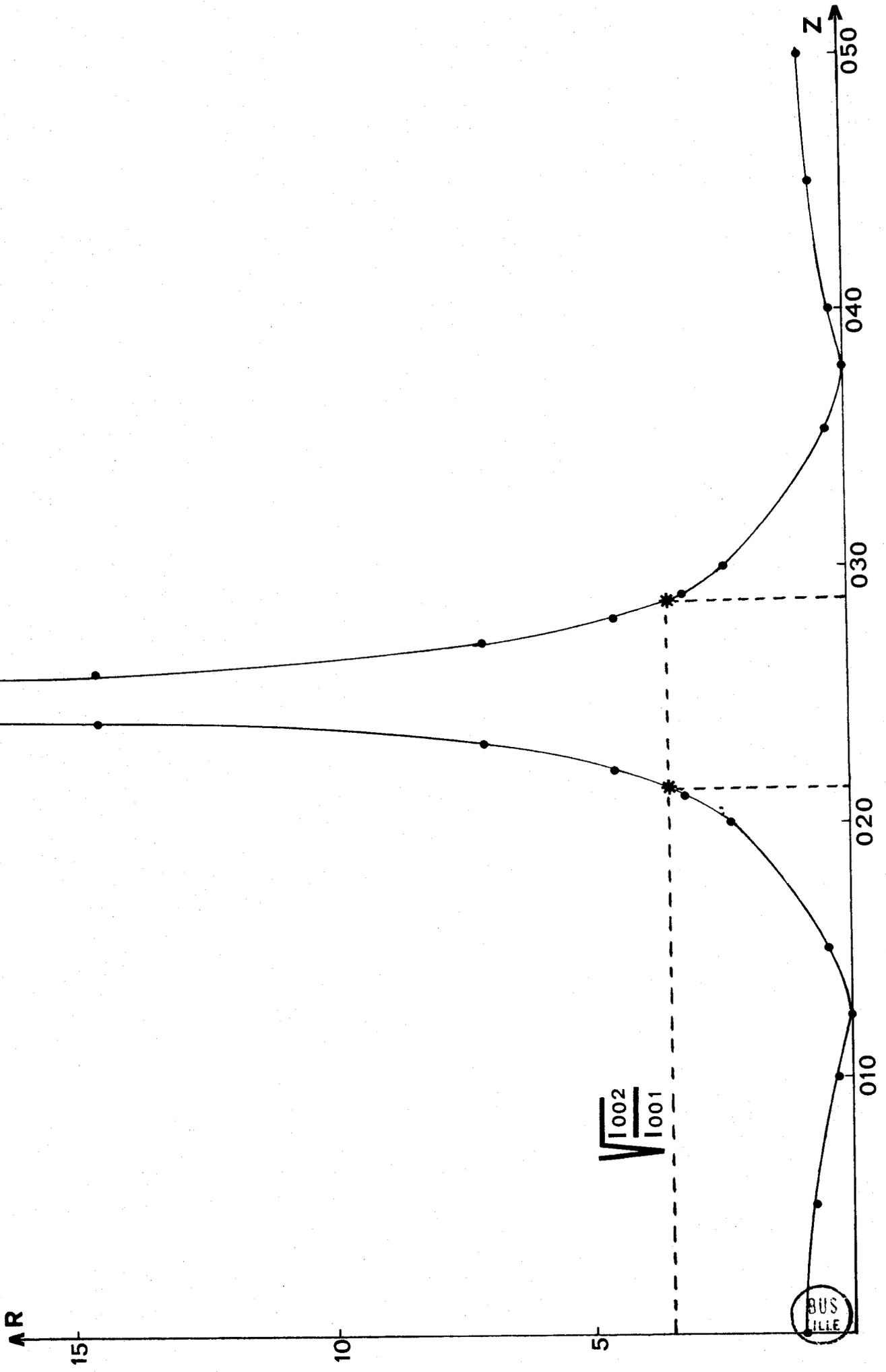


fig. 33

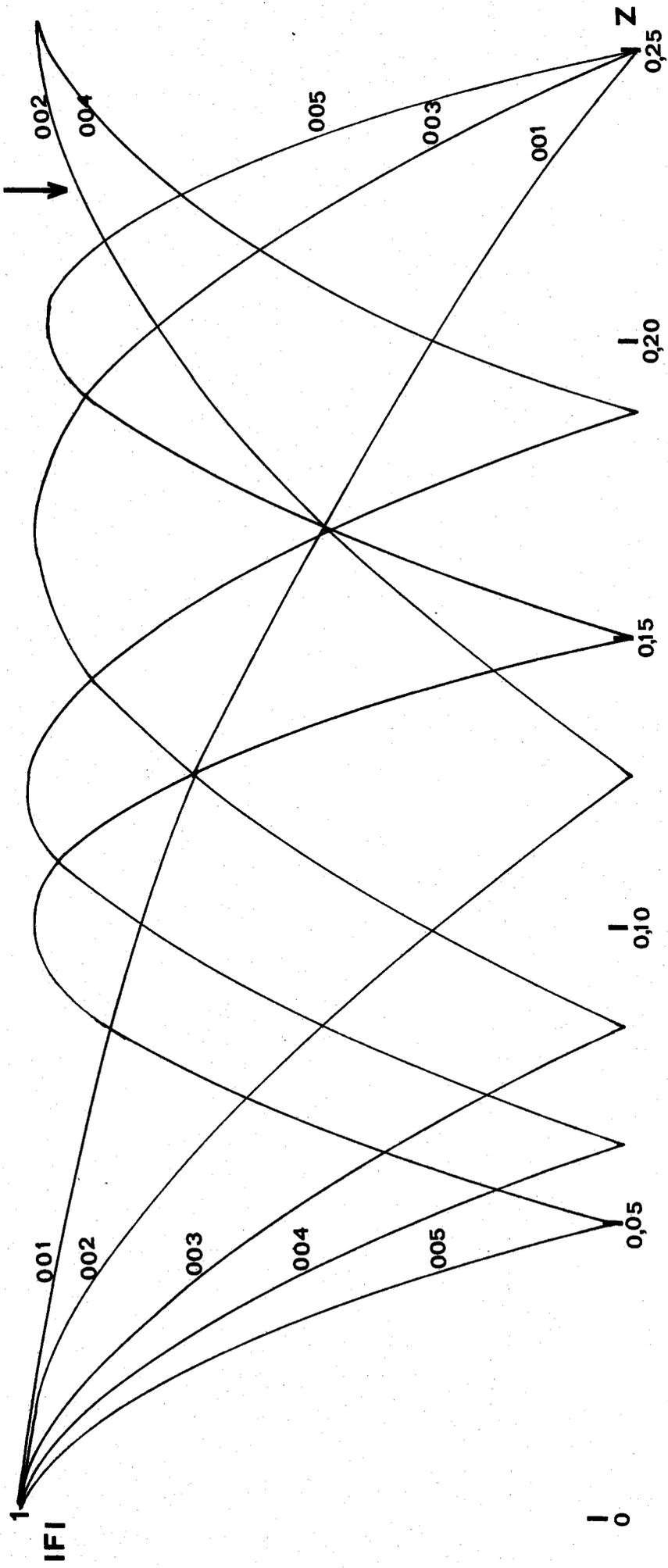


fig. 34



TABLEAU XXVI

z	cos 4πz	cos 2πz	R
0	1	1	0,92
0,05	0,809	0,951	0,78
0,10	0,309	0,809	0,35
0,15	-0,309	0,588	0,48
0,20	-0,809	0,309	2,41
0,21	-0,876	0,249	3,24
0,22	-0,930	0,188	4,56
0,23	-0,968	0,125	7,10
0,24	-0,992	0,062	14,53
0,25	-1	0	∞
0,30	-0,809	-0,309	2,41
0,35	-0,309	0,588	0,48
0,40	0,309	0,809	0,35
0,45	0,809	-0,95	0,78
0,50	1	-1	0,92

Le tableau XXVII montre que:

$$|F_{002}| < |F_{004}| < |F_{005}| < |F_{003}| < |F_{001}|$$

13,35 8,20 6,17 4,50 4,05

L'analyse de la figure 34 montre que la réflexion 0 0 2 n'est la plus forte qu'à partir de $x = 0,215$, ce qui limite le domaine à $0,21 < z < 0,25$, la meilleure concordance se situant vers $z = 0,23$ (il existe naturellement une valeur symétrique pour $z = 0,27$). Cette valeur du paramètre est très proche de celle déterminée sur $PbO \alpha$ ($z = 0,2385$). Le positionnement des atomes d'oxygène nécessiterait la réalisation de corrections d'absorption sur les mesures d'intensité, corrections rendues indispensables par la forme en plaque du monocristal. Il est possible qu'une partie des atomes d'oxygène

occupe la position 2 a du groupe $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0)$, comme c'est le cas dans $\text{PbO } \alpha$, l'excédent se répartissant dans d'autres positions. Il demeure cependant intéressant de comparer la projection de PATTERSON obtenue avec la projection théorique.

TABLEAU XXVII

h k l	I_{mes}	$ F $
0 0 1	82	4,05
0 0 2	510	13,35
0 0 3	326	4,50
0 0 4	74	8,20
0 0 5	40	6,17
0 0 6	14	2,78
1 0 1	745	14,18
1 0 2	23	3,15
1 0 3	93	8,01
1 0 4	38	6,01
1 0 5	28	5,10
1 0 6	40	3,85
2 0 0	651	17,49
2 0 1	24	3,54
2 0 2	122	8,97
2 0 3	6	2,31
2 0 4	29	5,36
2 0 5	29	4,54
3 0 1	99	9,24
3 0 2	8	2,78
3 0 3	8	2,78
3 0 4	14	3,34
3 0 5	14	2,11
4 0 0	27	5,09
4 0 1	2	1,37
4 0 2	10	2,90
4 0 3	3	1,34

La figure 35 montre, en a, la projection des cations de quatre mailles de β_2 et en b, la projection de PATTERSON théorique correspondante. La figure 36, qui représente la projection de PATTERSON effectivement obtenue, met en évidence la présence des pics attendus et confirme l'arrangement métallique proposé.

En dernier lieu, nous avons effectué un affinement par moindres carrés de la valeur de z à l'aide de toutes les intensités relevées en strate 0. La valeur affinée se stabilise à 0,225. Elle est en bon accord avec les résultats calculés précédemment. Le tableau XXVIII rassemble les données de l'affinement et les valeurs calculées des facteurs de structure multipliées par un facteur d'échelle convenable K.

TABLEAU XXVIII

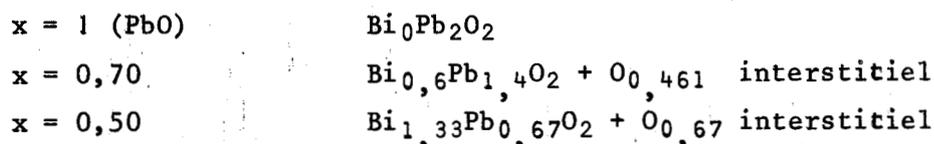
h k l	$ F_{obs} $	$K \times F_{cal}$	h k l	$ F_{obs} $	$K \times F_{cal}$
0 0 1	4,05	3,46	2 0 1	3,53	-2,65
0 0 2	13,34	-10,42	2 0 2	8,97	9,17
0 0 3	4,50	-4,17	2 0 3	2,31	3,81
0 0 4	8,20	8,10	2 0 4	5,36	-7,39
0 0 5	6,16	6,41	2 0 5	4,54	-5,99
0 0 6	2,77	-3,84	3 0 1	9,23	9,46
1 0 1	14,18	-12,48	3 0 2	2,78	2,89
1 0 2	3,14	-3,66	3 0 3	2,78	-7,57
1 0 3	8,01	9,17	3 0 4	3,35	-4,72
1 0 4	6,01	5,49	3 0 5	2,11	5,01
1 0 5	5,02	5,66	4 0 0	5,04	8,82
1 0 6	3,85	-5,97	4 0 2	2,90	-7,16
2 0 0	17,49	-12,34	4 0 3	1,34	-3,12

Conclusion

Cette étude réalisée à partir des mesures d'intensité effectuées sur les clichés de WEISSENBERG intégrés permet de proposer une disposition des cations à l'intérieur de la maille. Elle met en évidence l'analogie marquée avec l'oxyde de plomb quadratique.

Remarque

Il faut noter que le taux d'occupation des oxygènes interstitiels reste faible même pour $x = 0,5$. Par maille quadratique la formule peut s'écrire



Ces sites anioniques ne peuvent se situer qu'au centre des tétraèdres formés par quatre sites métal. Il y a donc deux sites équivalents (0 0 0, 1/2 1/2 1/2), chacun étant occupé au taux 0,335 pour la composition limite maximale $x = 0,5$.

6 - Existence d'une surstructure

L'examen détaillé du cliché de cristal tournant met en évidence la présence des strates de surstructure de très faible intensité encadrant les strates fondamentales. Leur étude par la méthode de WEISSENBURG montre qu'il s'agit d'un réseau quadratique de paramètres directs $A = 5a$ $C = 2c$.

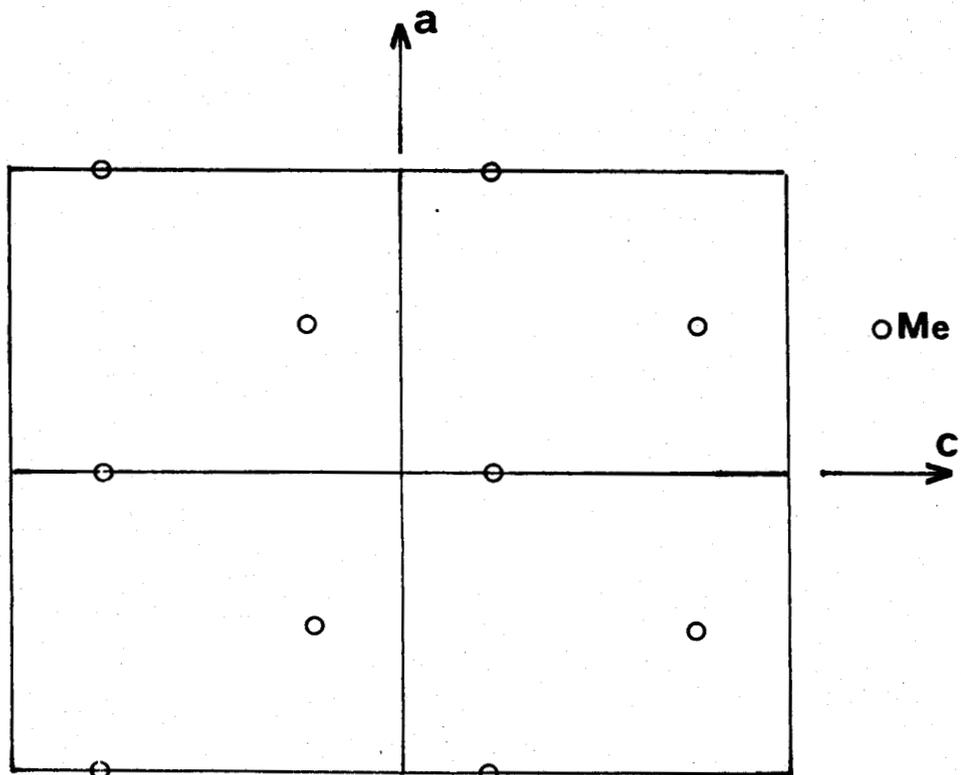
Le tableau XXIX donne les valeurs des paramètres de la maille de la surstructure en fonction des valeurs de x .

TABLEAU XXIX

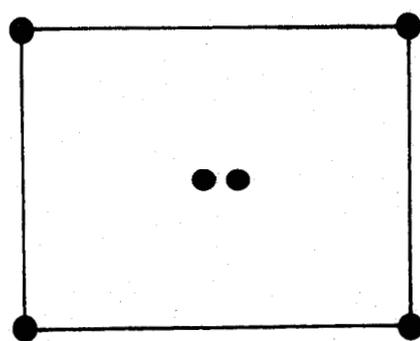
x	A (Å)	C (Å)
0,50	20,37	9,98
0,55	20,24	10,07
0,60	20,13	10,15
0,65	20,05	10,26
0,70	19,95	10,35

Il est très difficile de trouver les conditions d'existence des réflexions étant donné leur faible nombre. Sur le cliché de cristal tournant, les seules strates de surstructure présentes correspondent à $k = 1, 4, 6, 9, 11$.

La figure 37 montre la reconstruction du réseau réciproque de la strate 1. Elle met en évidence la maille $A C$. Elle confirme la condition sur k (ou h).



a

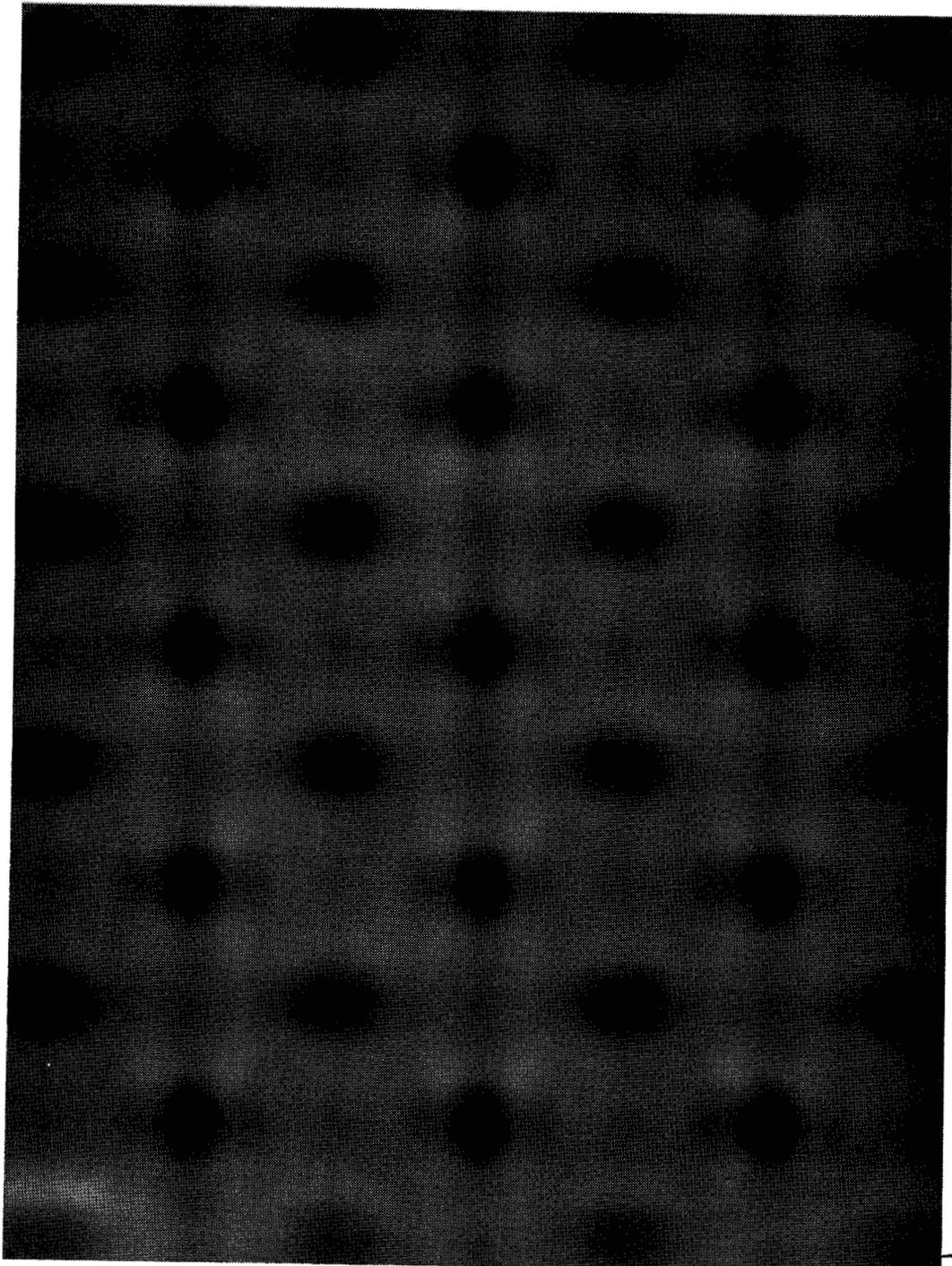


● pic origine
● pic Me—Me

b



fig. 35



BUS
LILLE

fig. 36

STRATE h11

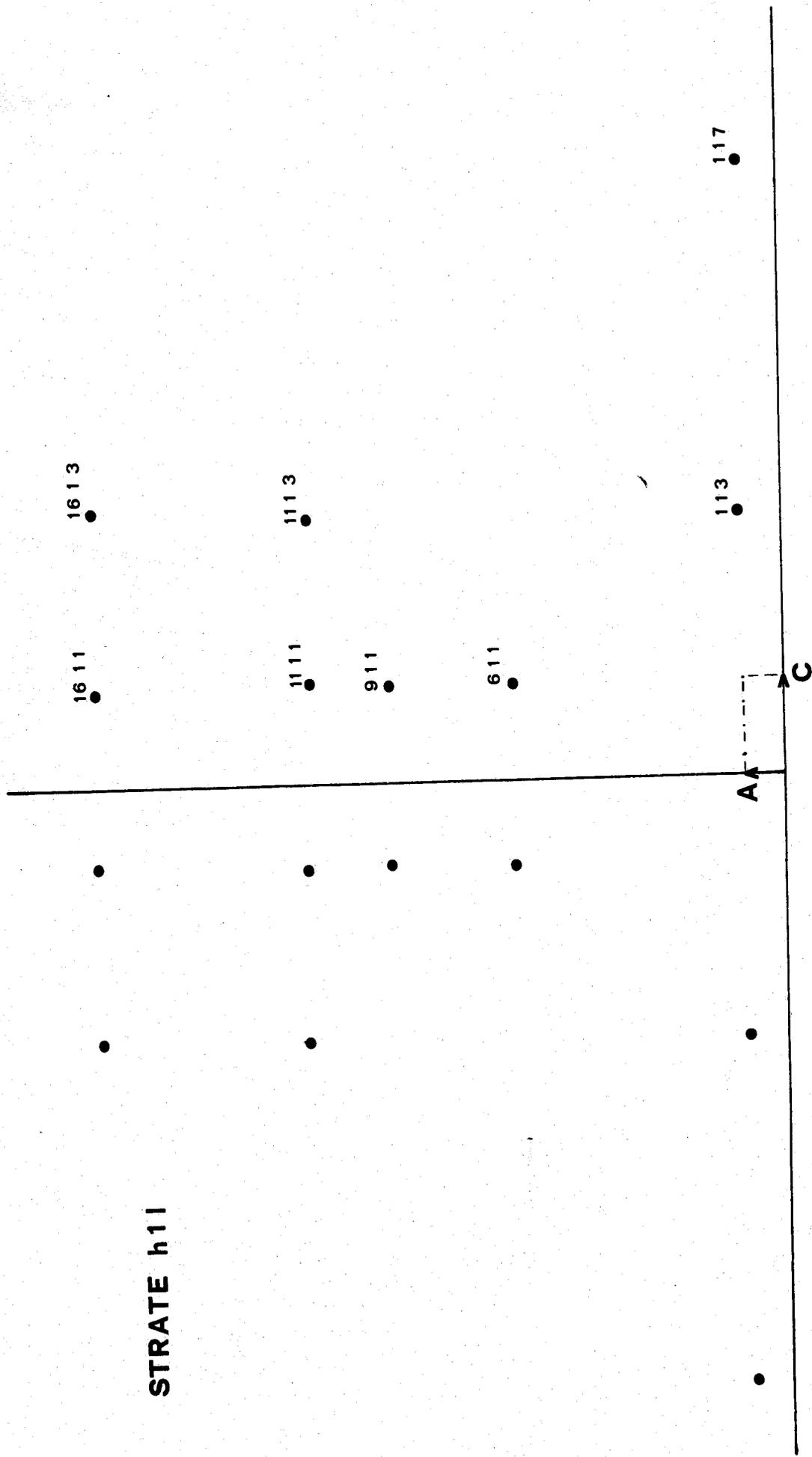


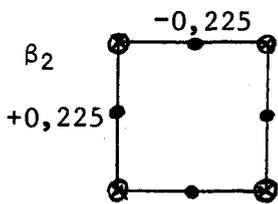
fig. 37

Il apparaît également uniquement des valeurs impaires de l mais la reconstruction de la strate 4 montre que cette condition n'est pas systématique. La considération de cette dernière met, par contre, en évidence l'existence de taches en $h = 0,5$ et 10 .

Cette surstructure dépend probablement de la distribution régulière des oxygènes dans les sites interstitiels et des déplacements de Bi et de Pb hors des sites qui en résultent. Ceux-ci pourraient être définis plus précisément à partir de la représentation de la transformée de Fourier des $|F|^2$ de surstructure. Cependant la très mauvaise qualité des réflexions obtenues ne permet pas d'envisager cette synthèse.

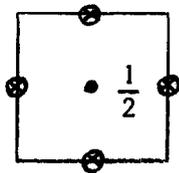
Remarque

La préservation d'un état monocristallin lors de la transformation $\beta_2 \rightarrow \beta$ est la manifestation d'une parenté évidente entre les deux structures. La transformation pourrait obéir au mécanisme suivant :



- Me
- oxygène $z = 0$
taux d'occupation 100%
- × oxygène $z = 1/2$
taux d'occupation < 33,5%

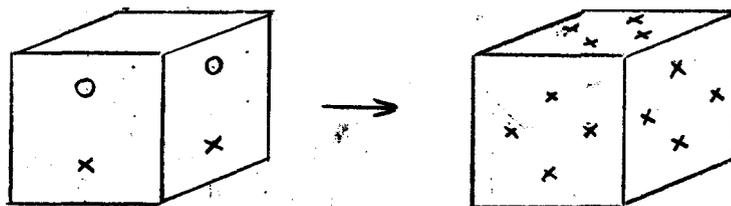
1) $z \text{ Me} \rightarrow 0,25$



- Le réseau Me est devenu quadratique centré
- oxygène $z = 1/4$
- × oxygène $z = -1/4$

2) $c \rightarrow a$

Le réseau métallique est alors cubique centré. Pour que la distribution des sites anioniques devienne cubique il faut qu'ils éclatent au moins en 2 sinon en 4



Pour $x = 0,5$, la probabilité moyenne des sites est alors de 22,3%.

TABLEAU XXX

I \ x	0,95		0,96		0,97		0,98	
	2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d
f	15,50	5,6119	15,45	5,7302	15,39	5,7524	15,32	5,7786
Tf	23,78	3,7385	23,81	3,7308	23,78	3,7385	23,83	3,7307
F	28,83	3,0941	28,85	3,0920	28,92	3,0847	29,18	3,0578
F	29,31	3,0445	29,30	3,0455	29,32	3,0435	29,35	3,0404
Tf	30,00	2,9760	30,11	2,9654	30,18	2,9587	30,30	2,9472
f	30,54	2,9246	30,47	2,9312				
					31,08	2,8750	31,02	2,8804
Tf	31,34	2,8518	31,25	2,8598	31,50	2,8376	31,53	2,8350
Tf	32,25	2,7733	32,22	2,7759	32,24	2,7742	32,13	2,7834
F	33,08	2,7056	33,00	2,7120	33,02	2,7104	33,00	2,7120
MF	37,45	2,3993	37,50	2,3963	37,60	2,3901	37,69	2,3846
MF	38,06	2,3623	38,04	2,3635	38,13	2,3581	38,21	2,3533
Tf	39,15	2,2990	39,74	2,2262	39,63	2,2722	39,85	2,2602
Tf	39,58	2,2750						
Tf	41,25	2,1867	41,20	2,1892	41,30	2,1841	41,45	2,1766
Tf	43,88	2,0615	43,83	2,0637	43,84	2,0633		
Tf	45,23	2,0031	45,20	2,0043	45,33	2,0989	45,38	1,9968
f	46,23	1,9620	46,15	1,9648	45,94	1,9737	45,97	1,9725
					46,32	1,9584	46,44	1,9536
Tf	48,25	1,8845	48,25	1,8845	48,45	1,8772	48,73	1,8671
Tf	48,81	1,8642	48,73	1,8671	48,90	1,8610		
Tf	49,29	1,8471	49,38	1,8440	49,54	1,8384	49,53	1,8388
MF	50,88	1,7931	50,60	1,8024	50,97	1,7898	51,04	1,7878
f	53,59	1,7086	53,50	1,7113	53,63	1,7075	53,75	1,7039
f	54,23	1,6900	54,13	1,6929	54,04	1,6955		
Tf	55,58	1,6521	55,58	1,6521	55,60	1,6515	55,75	1,6474
F	56,58	1,6252	56,50	1,6273	56,50	1,6273	56,56	1,6258



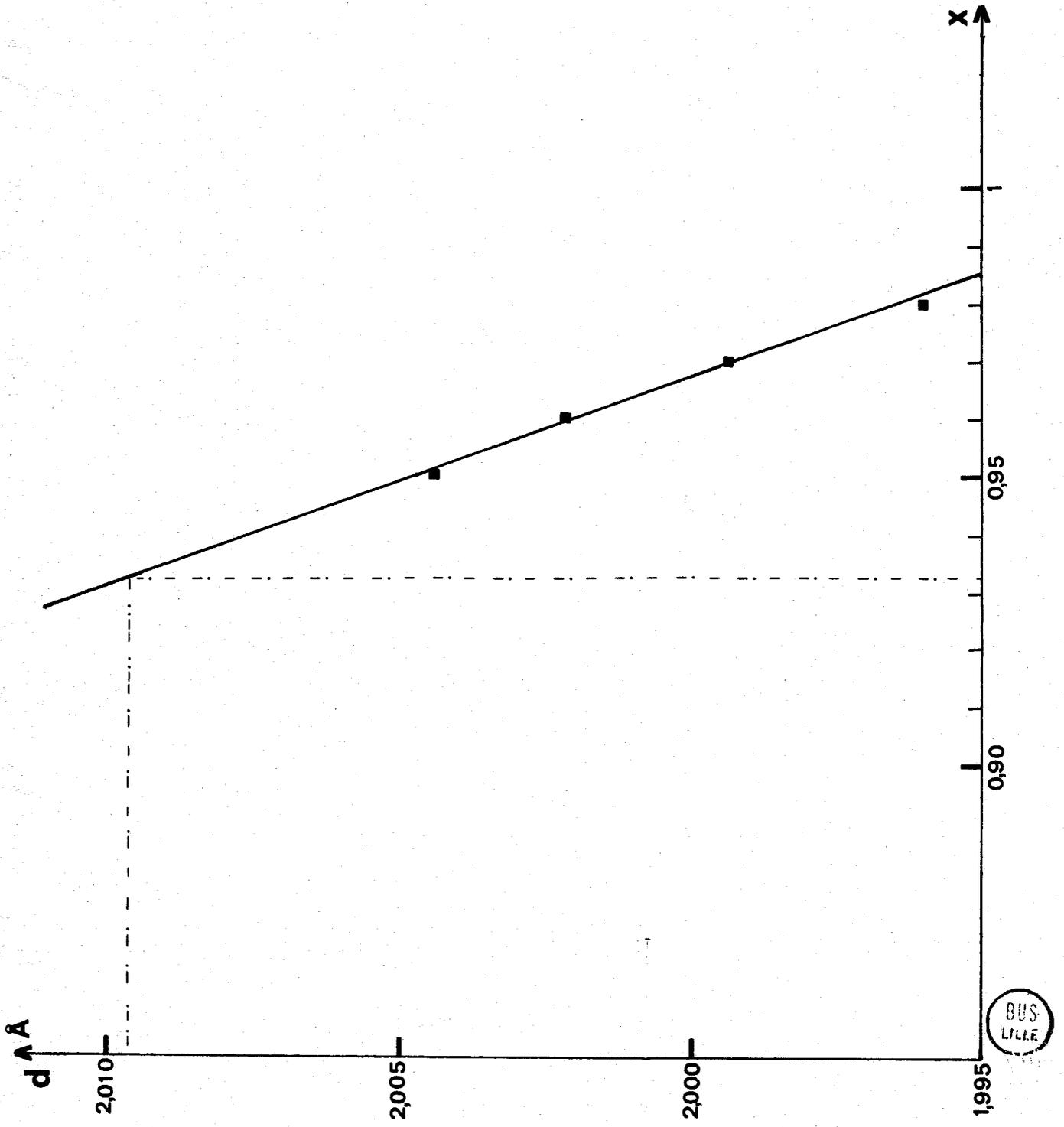


fig.38



XIII - SOLUTION SOLIDE γ

C'est une poudre jaune pâle, métastable à température ambiante, qui se forme au chauffage à partir de 580°C.

Les clichés des échantillons de ce domaine monophasé dérivent directement de celui de l'oxyde de plomb orthorhombique par dédoublement de la plupart des raies. N'ayant pu obtenir des monocristaux de cette phase, nous avons tenté d'indexer le cliché à partir des données du cliché de PbO. En fait, il ne s'agit pas d'une simple variation des paramètres mais vraisemblablement d'une modification de la symétrie vers un réseau mono ou triclinique que les seuls éléments du cliché de poudre n'autorisent pas à expliciter.

Le tableau XXX donne les valeurs des angles de diffraction et des distances interréticulaires correspondantes pour plusieurs compositions de ce domaine.

L'étude de la variation de la position des raies conduit à la détermination des limites de la solution solide. La figure 38 montre l'évolution de l'une des réflexions en fonction de x. Elle permet de vérifier qu'à 580°C la limite se situe au voisinage de $x = 0,93$.

XIV - CONCLUSION

L'étude du système oxyde de plomb - oxyde de bismuth conduit à mettre en évidence cinq composés définis et six solutions solides.

Les différentes investigations ont permis de déterminer les limites en composition et l'évolution en fonction de la température de chacune de ces phases. Elles aboutissent à la construction du diagramme des phases solides.

CHAPITRE IV

DETERMINATION DES PHASES SOLIDES

DU DIAGRAMME $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$

I - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Les lacunes bibliographiques signalées dans l'introduction concernent notamment le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$. A notre connaissance celui-ci n'a fait l'objet que d'une étude réalisée en 1966 par J. CASSEDANE et C.P. CAMPELO (39). Les auteurs préparent leurs mélanges par coprécipitation des hydroxydes à pH 9 en présence de carbonate de potassium. Ils concluent à l'existence d'un composé défini de formule $2\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CuO}$, de densité 7,9 et se décomposant à 820°C .

II - PREPARATION DES MELANGES

Ils se définissent par la fraction molaire d'oxyde de cuivre:

$$x = \frac{\text{nombre de moles de CuO}}{\text{nombre de moles de CuO} + \text{nombre de moles de Bi}_2\text{O}_3}$$

Les échantillons sont broyés intimement en mortier d'agate puis chauffés à l'air. Les creusets d'alumine frittée ne subissant aucune attaque en-dessous de la température de fusion des mélanges conviennent pour cette étude. La vérification des résultats s'effectue par préparation des phases en tube d'or.

Les investigations sont réalisées à partir d'oxyde commerciaux R.P. L'utilisation des produits SPECPUR permet ultérieurement d'entériner les résultats.

L'évolution cristallographique de l'oxyde de bismuth est décrite dans le chapitre précédent. L'oxyde de cuivre cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille valent:

$$a = 4,684 \text{ \AA} \quad b = 3,425 \text{ \AA} \quad c = 5,129 \text{ \AA} \quad \beta = 99^\circ 28'$$

Le tableau XXXI rassemble les valeurs caractérisant son spectre de poudre réalisé avec la radiation $K\alpha$ du cuivre.

TABLEAU XXXI

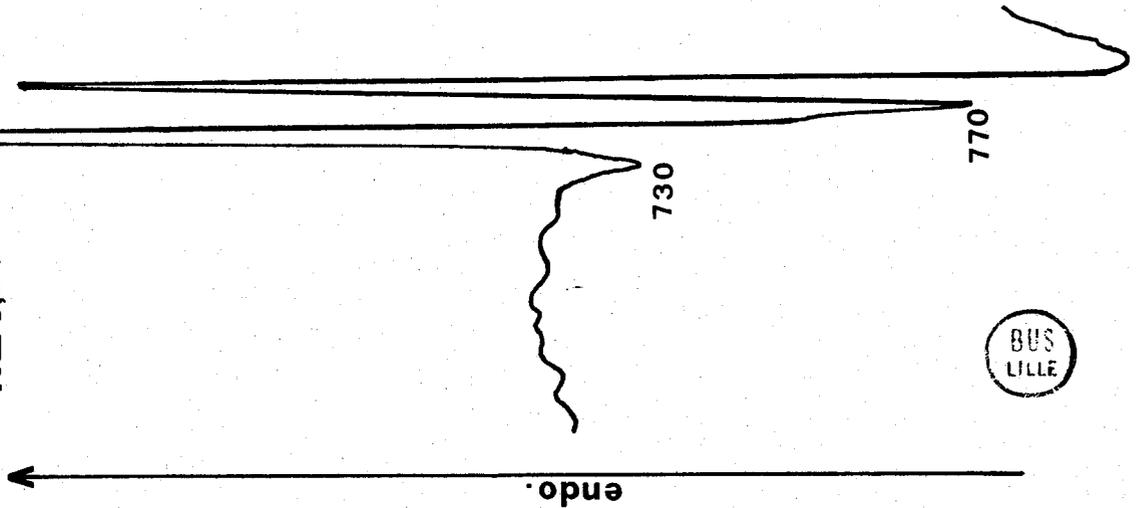
2θ	d en Å	I/I ₀	h k l
32,52	2,751	12	1 1 0
35,45	2,530	49	0 0 2
35,55	2,523	100	$\bar{1}$ 1 1
38,73	2,323	96	1 1 1
38,92	2,312	30	$\bar{2}$ 0 0
46,30	1,959	3	$\bar{1}$ 1 2
48,21	1,886	25	$\bar{2}$ 0 2
51,34	1,778	2	1 1 2
53,41	1,714	8	0 2 0
58,31	1,581	14	2 0 2
61,57	1,505	20	$\bar{1}$ 1 3
65,80	1,418	12	0 2 2
66,22	1,410	15	$\bar{3}$ 1 1 3 1 0
68,14	1,375	19	2 2 0 1 1 3
72,41	1,304	7	3 1 1 3 1 2 2 2 1
75,02	1,265	6	0 0 4
75,23	1,262	7	$\bar{2}$ 2 2
80,18	1,1961	2	$\bar{2}$ 0 4 1 1 4

III - LES DIFFERENTES PHASES DU DIAGRAMME

1) Etude par chauffage à température constante

L'analyse radiocristallographique des mélanges chauffés à température suffisante puis trempés à l'air permet de mettre en évidence la nature des phases en présence.

X=0,25



BUS
LILLE

fig. 39A

X=0,80

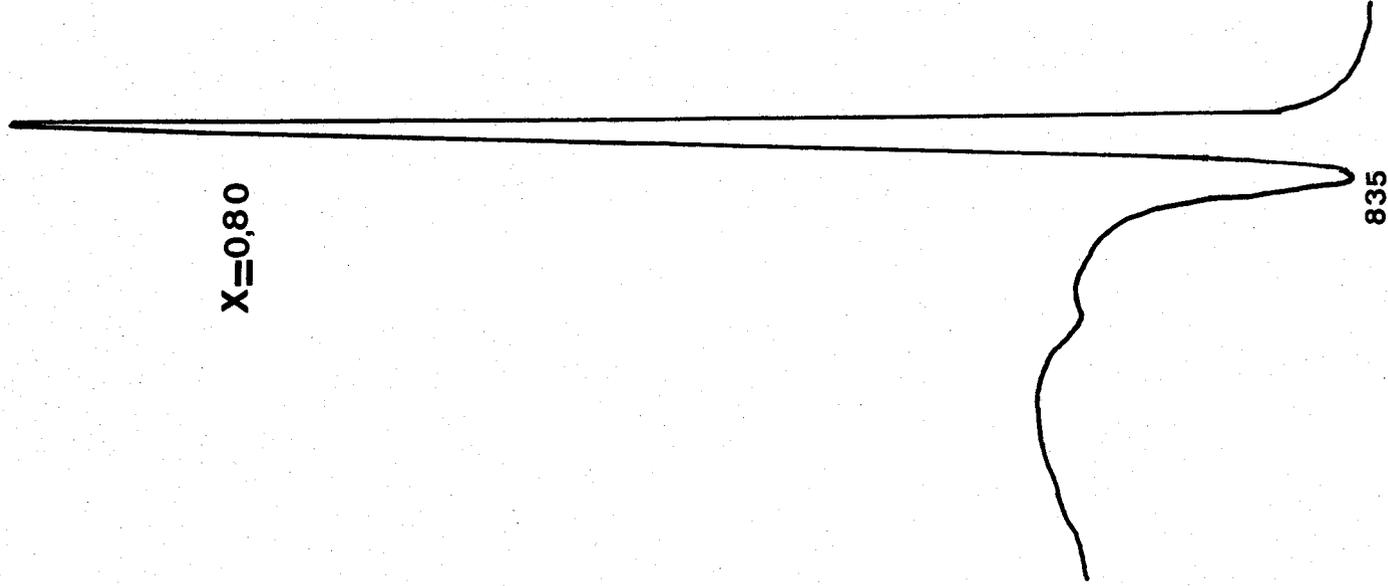


fig. 39 B

a) 500°C < t < 770°C

Dans cette zone de température l'évolution des mélanges permet de différencier trois parties:

. $0 < x < 0,50$

Le domaine se révèle biphasé et constitué d'un mélange d' α Bi_2O_3 et d'un composé défini X, les raies de ce dernier s'affirmant au détriment de celles de Bi_2O_3 α lorsque la teneur en oxyde de cuivre s'accroît.

. $x = 0,50$

Les réflexions dues à l'oxyde de bismuth ont totalement disparu tandis que celle du composé défini X demeurent seules présentes.

. $0,50 < x < 1$

Le domaine apparaît à nouveau biphasé et constitué d'un mélange du composé défini précédent et d'oxyde de cuivre.

La réalisation de mélanges de proportions voisines permet de fixer à $x = 0,50$ la composition de la phase mise en évidence et de lui attribuer la formule $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CuO}$ ou Bi_2CuO_4 .

b) 770°C < t < 835°C

. $0 < x < 0,50$

Tous les mélanges de cet intervalle sont partiellement ou totalement liquides. Après refroidissement des échantillons chauffés en creusets d'or, l'analyse radiocristallographique révèle la présence de mélanges biphasés identiques à ceux des compositions correspondantes du palier de température précédent.

. $0,50 < x < 1$

Tous les échantillons sont encore à l'état solide. Ils évoluent de Bi_2CuO_4 à CuO pur par l'intermédiaire d'un domaine biphasé analogue à celui rencontré aux températures inférieures.

c) t > 840°C

Tous les mélanges contiennent du liquide suivant des proportions variant avec la température.

Cette étude réalisée par paliers de température permet donc de mettre en évidence un composé défini unique Bi_2CuO_4 .

2) Etude par analyse thermique différentielle et diffraction X à haute température

Une étude systématique a été réalisée par A.T.D. et D.X H.T. sur les mélanges de différentes compositions. Les phénomènes observés diffèrent notablement suivant la valeur de la fraction molaire d'oxyde de cuivre.

$$- \underline{0 < x < 0,50}$$

Dans cet intervalle, les courbes d'A.T.D. montrent au chauffage la présence de deux phénomènes endothermiques successifs. La courbe (Fig. 38) réalisée pour la composition $x = 0,25$ met en évidence ces deux accidents thermiques. Quelle que soit la composition, les températures de début de pic sont constantes et respectivement égales à 730 et 770°C.

Le premier d'entre eux s'atténue fortement pour s'annuler au voisinage de $x = 0,50$. Il peut être attribué à la transformation allotropique de l'oxyde monoclinique α en oxyde δ cubique faces centrées.

L'étude par diffraction X à haute température permet de confirmer cette hypothèse en mettant en évidence dans tout le domaine correspondant un mélange biphasé de $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$ et de Bi_2CuO_4 .

Le second pic correspond à l'apparition de liquide. La présence d'un palier de température permet de conclure à l'existence d'un eutectique.

$$- \underline{x = 0,50}$$

Pour cette composition, les deux phénomènes précédents disparaissent et un seul accident thermique se manifeste à 840°C. Il correspond à la fusion congruente du composé défini, comme permet de le vérifier la D.X.H.T. Le spectre de diffraction inchangé depuis le début de l'analyse disparaît brutalement à cette température.

$$- \underline{0,50 < x < 1}$$

Ce domaine est caractérisé par l'existence d'un accident endothermique unique situé à 835°C (Fig. 39) et correspondant à l'apparition d'un second eutectique. Les clichés de D.X.H.T. réalisés dans cet intervalle de

composition ne mettent en évidence aucune transformation avant la fusion.

La figure 40 représente la température des phénomènes visibles au chauffage par A.T.D. en fonction de la composition. Elle met nettement en évidence l'existence des deux paliers eutectiques.

3) Détermination de la composition des eutectiques

Cette détermination s'effectue par chauffage par paliers de température très rapprochés de mélanges de composition encadrant étroitement les valeurs supposées des eutectiques. A chaque palier de température, l'état physique du contenu de chacun des échantillons est contrôlé, la proportion de liquide renseignant par application de la loi des moments sur la valeur du point eutectique. A la température précise du palier un seul des échantillons se présente entièrement liquide.

Par cette méthode, la composition du premier eutectique s'établit à 0,15.

La détermination s'avère plus délicate pour le second, la température du palier n'étant que de cinq degrés inférieure à celle de la fusion congruente du composé. Des essais répétés permettent de fixer sa composition à $x = 0,54$.

4) Le diagramme des phases du système

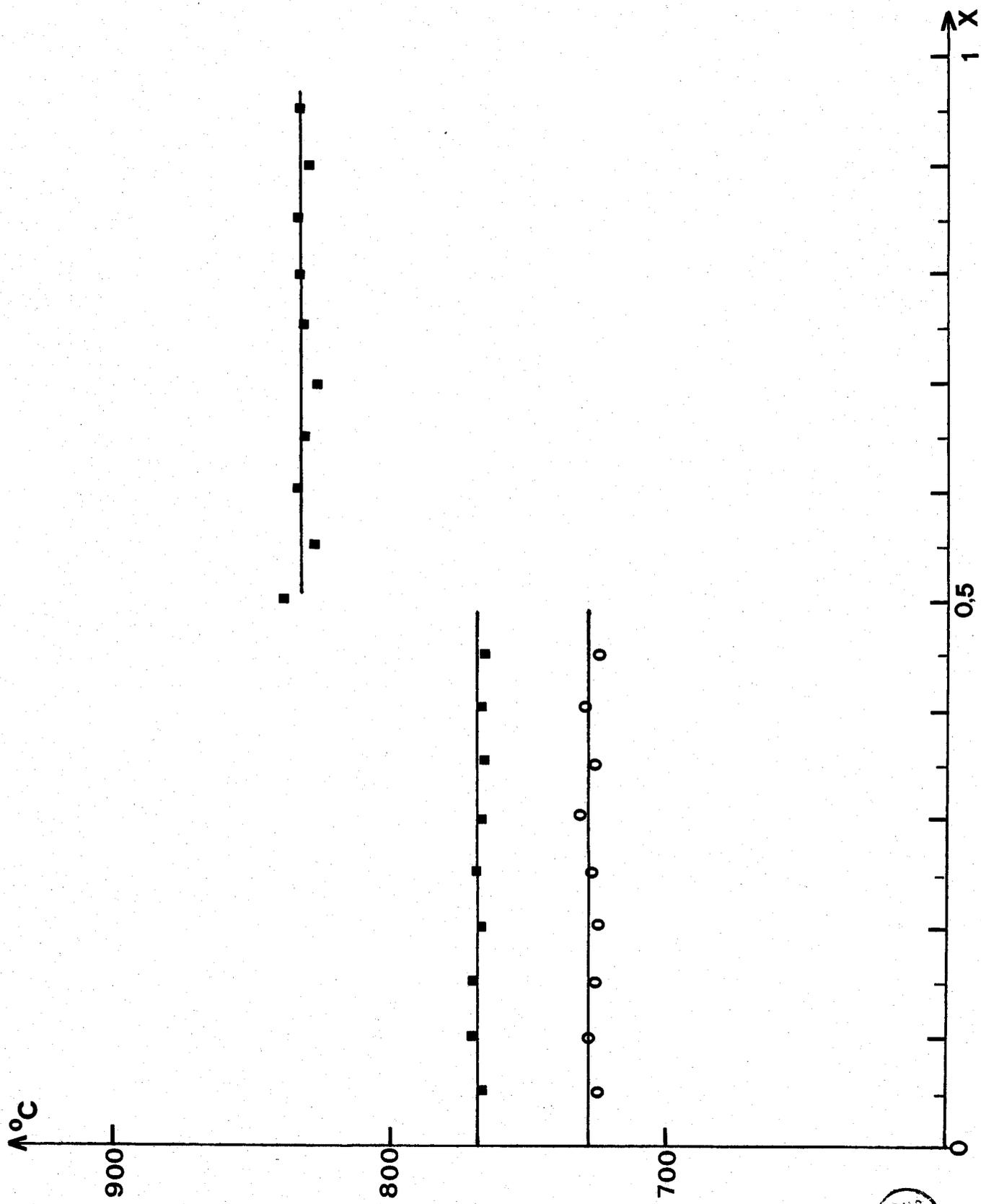
L'ensemble de ces résultats autorise la présentation du diagramme des phases du système (Fig. 41). La détermination précise de la courbe de liquidus n'a pas été effectuée en raison de la volatilisation de l'oxyde de bismuth, et, dans le domaine riche en oxyde de cuivre, à cause de la décomposition de ce dernier.

En-dessous de 730°C , les échantillons se composent d'un mélange de Bi_2O_3 α et Bi_2CuO_4 pour $x < 0,50$ et de Bi_2CuO_4 et oxyde de cuivre pour $x > 0,50$.

Entre 730°C et 770°C les mélanges biphasés de fraction molaire inférieure à 0,50 contiennent de l'oxyde de bismuth δ cubique à faces centrées. Au-dessus de cette température les échantillons deviennent progressivement liquides.

Pour $x > 0,50$ la phase liquide apparaît à 735°C .

En résumé, l'étude des phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ met en évidence l'existence d'un composé défini unique de formule Bi_2CuO_4 . Elle permet de déterminer les différents domaines du diagramme et révèle la présence de deux eutectiques de composition 0,15 et 0,54 fondant respectivement à 770°C et 835°C .



BUS
LILLE

fig. 40

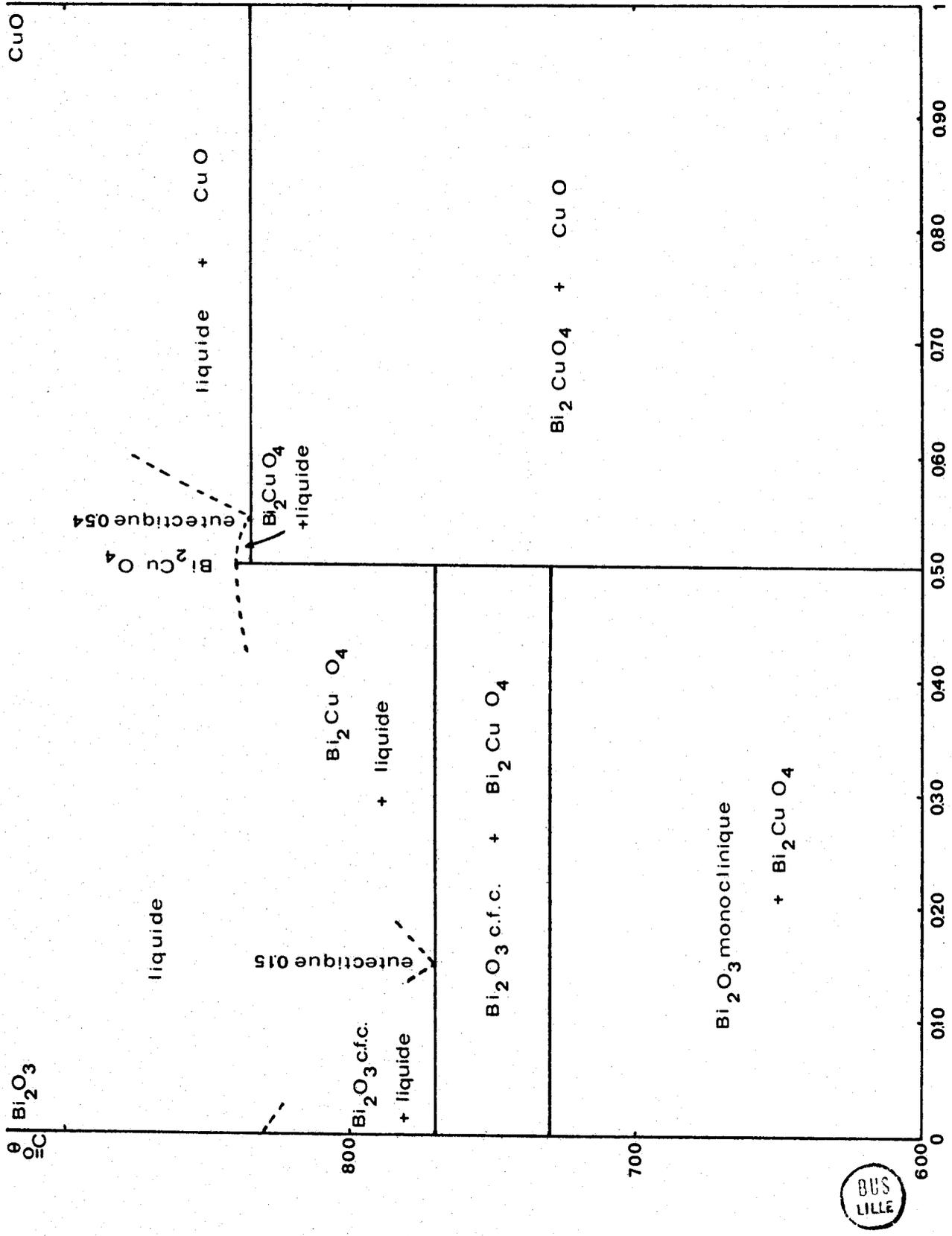


fig. 41

CHAPITRE V

ETUDE PHYSIQUE, MAGNETIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

DE Bi_2CuO_4

I - PROPRIETES PHYSIQUES

C'est une poudre noire fréquemment composée de petits monocristaux. Il fond sans décomposition à 840°C.

II - ETUDE MAGNETIQUE

La présence de cuivre II permet d'envisager l'existence d'un paramagnétisme. Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées entre 80 et 700°K dans un champ de 20.000 Gauss.

Le tableau XXXII rassemble les valeurs expérimentales corrigées du diamagnétisme des ions.

La courbe (Fig. 42) montre que le composé suit la loi de CURIE-WEISS. L'extrapolation de la droite fournit la valeur de la constante de WEISS $\theta = -40$.

La valeur du moment effectif en magnétons de BOHR s'exprime par la relation:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,839 \sqrt{\chi_m (T - \theta)}$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} (T - \theta)$$

Soit, si α est la pente de la courbe 42

$$\mu_{\text{eff}} = 2,839 \sqrt{\frac{1}{\text{tg}\alpha}}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 1,79$$

TABLEAU XXXII

Température °K	$10^3 \chi_m$	$1/\chi_m$
83	3,548	281,84
94	3,121	320,35
119	2,544	393,08
159	1,990	502,51
230	1,515	660
260	1,384	733,15
290	1,178	848,89
318	1,107	903,42
344	1,035	965,53
364	0,964	1036,91
395	0,928	1076,77
420	0,875	1142,46
452	0,821	1216,84
480	0,750	1332,38
510	0,732	1364,81
540	0,676	1472,75
600	0,643	1553,76
697	0,572	1747,33

Le seul responsable du paramagnétisme étant le cuivre II, élément de transition léger, le calcul du moment efficace théorique dans l'hypothèse d'un moment orbital bloqué conduit à la relation:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n + 2)}$$

Si $n = 1$

$$\mu_{\text{eff}} = 1,73$$

Cette valeur est en bon accord avec le résultat expérimental.

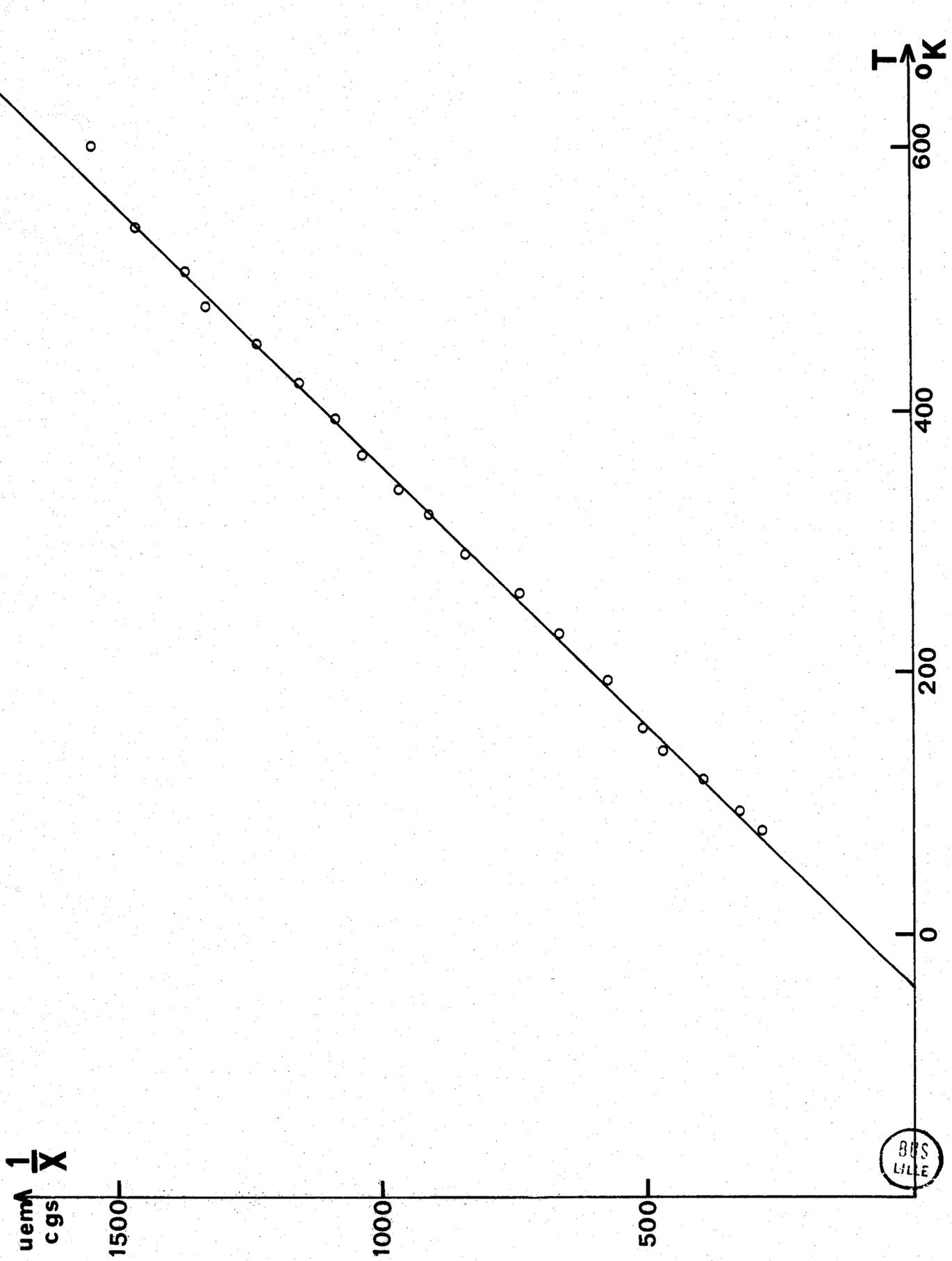


fig. 42

BUS
LILE

III - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

La possibilité d'obtenir des monocristaux nous a incité à entreprendre une étude complète de la structure de Bi_2CuO_4 .

Une telle détermination s'avère particulièrement intéressante car elle apporte une contribution à la cristallographie du bismuth encore peu développée. La présence d'un atome très lourd implique des mesures d'intensité précises, suivies de corrections d'absorption aussi rigoureuses que possible, afin de tenter la localisation de l'oxygène en présence du bismuth. Nous aborderons en les explicitant au fur et à mesure toutes les techniques mises en oeuvre pour aboutir et notamment les méthodes de mesure des intensités, de correction d'absorption et d'affinement de structure.

1) Préparation des monocristaux

Ils s'obtiennent par chauffage à 750°C d'un mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ en proportions équimoléculaires. Par refroidissement lent, il apparaît de petits monocristaux. Chacun d'entre eux possède au moins une ou deux belles facettes mais leur forme géométrique générale est toujours complexe. L'échantillon sélectionné ne présente pas de disproportions marquées entre ses dimensions dans toutes les directions. Une vérification de l'exactitude de la composition et de la nature de la phase a été réalisée par analyse radiocristallographique par la méthode de DEBYE-SCHERRER sur des monocristaux préalablement broyés, et dosage chimique.

2) Orientation du cristal par la méthode de LAUE en retour

La maille cristalline contenant un élément lourd, la méthode de LAUE en retour s'adapte particulièrement à l'étude des symétries de l'échantillon. Le rayonnement polychromatique incident baignant le cristal, il est possible de mettre en évidence deux zones de symétrie verticale et horizontale correspondant à deux axes de symétrie d'ordre $2n$ perpendiculaires et situés dans un plan parallèle au plan du film. Les clichés réalisés après rotation de 90° du cristal autour de l'axe vertical donnent une figure de diffraction rigoureusement identique à la précédente: l'axe de rotation se définit comme d'ordre 4. Les clichés obtenus à 45° de la position angulaire initiale mettant en évidence deux axes de symétrie perpendiculaires, ceci permet de conclure sans ambiguïté à la nature quadratique de la maille. Un

réseau cubique aurait obligatoirement entraîné la présence d'un axe quaternaire, parallèle au faisceau incident, dans une des orientations.

Dans le cas présent, la maille quadratique possède son axe d'ordre 4 (O z) parallèle à l'axe de la tête goniométrique.

3) Etude par les méthodes du cristal tournant et de WEISSENBERG

Le cristal préalablement réglé sur la chambre de LAUE est transféré sur un goniomètre de WEISSENBERG. L'affinement du réglage s'effectue par la méthode du cristal oscillant. Le diagramme de cristal tournant réalisé ensuite permet de déterminer une valeur approximative du paramètre réciproque suivant O z. Il fournit une valeur de $c = 5,81 \text{ \AA}$. L'étude de la strate équatoriale et des strates 1 et 2 par la méthode de WEISSENBERG permet de définir la maille. Elle conduit aux valeurs des paramètres:

$$a = 8,50 \text{ \AA} \quad c = 5,81 \text{ \AA}$$

Ces valeurs approximatives autorisent une indexation du diagramme de poudre qui, après affinement par moindres carrés, fournit une valeur précise des paramètres (voir paragraphe: détermination précise des paramètres).

- Détermination du groupe de symétrie

La reconstruction des sections du réseau réciproque et l'indexation des réflexions observées sur les strates h k 0, h k 1 et h k 2 permettent de relever les conditions d'existence et d'accéder au groupe de symétrie.

Les réflexions de type h k l ne se soumettent à aucune condition systématique ce qui définit un réseau primitif P.

Sur la strate h k 0 seules sont présentes les réflexions dont les indices satisfont à la condition $h + k = 2n$. Elles caractérisent l'existence d'un plan diagonal avec glissement, perpendiculaire à l'axe 4.

Sur la strate h k 1, il n'existe pas de réflexions sur les axes, les réflexions correspondantes (0 k l et h 0 l) n'apparaissent que si $l = 2n$. Enfin une condition limite l'existence des réflexions h k l: $l = 2n$.

Cet ensemble de données permet d'attribuer à Bi_2CuO_4 le groupe de symétrie unique: $P 4/n c c (D_4^8 h)$.

4) Détermination précise des paramètres

a) A partir d'un échantillon monocristallin

La détermination précise des paramètres de la maille cristalline résulte de l'utilisation de deux techniques différentes. La première utilise un échantillon monocristallin. La présence d'une maille quadratique nécessite la détermination de deux paramètres a et c . La méthode utilisée impose que ces deux paramètres interviennent dans la strate équatoriale. Le cristal sélectionné pour l'étude structurale étant orienté avec l'axe quaternaire vertical, nous avons utilisé un second échantillon ne possédant pas les qualités requises pour une mesure précise des intensités mais réglé avec un axe binaire vertical de façon à présenter a et c en strate équatoriale.

Après positionnement du compteur à la valeur de 2θ théorique, la détermination du maximum d'intensité de la réflexion s'effectue à l'aide du mouvement ω de la platine. Une diminution de $1/2$ degré de la valeur de ω précède alors la programmation d'un comptage par pas pendant des temps constants t , chaque nouvelle mesure s'accompagnant d'une incrémentation de $0,025^\circ$ de ω . La valeur ω_{\max} du maximum de la courbe découle de la représentation du nombre d'impulsions en fonction de ω .

Une mesure identique s'effectue autour de la position -2θ théorique. La courbe des impulsions mesurées en fonction de la valeur incrémentée de ω permet de déterminer l'éventuel écart positif ou négatif entre les valeurs de ω_{\max} et d'en déduire la correction à apporter à 2θ .

Le tableau XXXIII rassemble les valeurs de $1/d^2$ mesurées et les résultats obtenus après affinement par moindres carrés. Après trois cycles les résultats se stabilisent à:

$$a = 8,509_7 \pm 0,001 \text{ \AA} \qquad c = 5,813_9 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

b) A partir d'un échantillon pulvérulent

L'analyse des résultats obtenus à partir des mesures effectuées sur cliché de poudre étalonné montre que les deux techniques conduisent à des résultats comparables ($a = 8,51 \text{ \AA}$ $c = 5,81 \text{ \AA}$). Toutefois l'examen des résidus ($1/d^2 \text{ obs} - 1/d^2 \text{ cal}$) met en évidence une plus grande incertitude.

Les valeurs retenues seront celles du diffractomètre:

$$a = 8,510 \text{ \AA} \qquad c = 5,814 \text{ \AA}$$

TABLEAU XXXIII

h k l	1/d ² obs	1/d ² cal	Δ/d ²
0 0 2	0,11896	0,11905	-0,00009
0 0 4	0,47459	0,47475	-0,00010
0 0 6	1,06707	1,06705	0,00002
2 0 0	0,05672	0,05573	0,00099
4 0 0	0,22230	0,22192	0,00038
6 0 0	0,49848	0,49856	-0,00008

5) Détermination du nombre de molécules par maille - Densité

La mesure de la densité, nécessaire pour accéder à la valeur de z, s'effectue par la méthode du pycnomètre à l'aide de phtalate de diéthyle.

La valeur mesurée vaut 8,56. Elle correspond à quatre molécules par maille (valeur théorique 8,65).

6) Mesure des intensités

Les premières investigations résultent de l'exploitation des clichés de WEISSEBERG intégrés. En fait la médiocrité de la précision des mesures sur les réflexions nous a incité à avoir recours au diffractomètre.

a) Choix de l'anticathode

Etant donnée la nature des éléments qui le composent, le cristal de Bi₂CuO₄ étudié présente une très forte absorption. Les valeurs du coefficient d'absorption pour le cuivre et le molybdène s'expriment:

$$\mu = d \sum \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{n\lambda}$$

où d est la densité du composé et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{n\lambda}$ le coefficient d'absorption massique de l'élément n à la longueur d'onde considérée .

$$\frac{\mu}{\rho} = \% \text{ Bi} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Bi}\lambda} + \% \text{ Cu} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Cu}\lambda} + \% \text{ O} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{O}\lambda}$$

$$d = 8,56$$

Valeurs des coefficients massiques en g^{-1} :

	CuK α	MoK α
Bi	240	120
Cu	52,9	50,9
O	11,5	1,31

Pourcentage pondéral des éléments:

	Masse atomique	Masse de l'élément	% de l'élément
2Bi	209	418	76,7%
Cu	63,5	63,5	11,6%
4O	16	64	11,7%

Pour CuK α :

$$\mu = 1640 \text{ cm}^{-1}$$

Pour MoK α

$$\mu = 840 \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs trouvées montrent l'existence d'un rapport 2. La nécessité de faire des corrections d'absorption dans les deux cas, associées aux divers avantages apportés par l'utilisation d'un tube au cuivre nous ont fait préférer ce dernier pour la mesure des intensités.

b) Mise en place du cristal et réglage

Le cristal est collé à l'extrémité d'une tige de silice aussi fine que possible mais suffisamment rigide pour empêcher toute oscillation de l'échantillon.

Après s'être assuré que le faisceau baigne entièrement le cristal et que celui-ci tourne régulièrement sur lui-même lorsqu'on applique un mouvement de rotation de 360° , le compteur est amené à un angle 2θ (éventuellement corrigé de l'écart de zéro) correspondant à une réflexion forte. L'ensemble support de tête et tête goniométrique est tournée lentement jusqu'à réflexion. Après repérage de celle-ci il faut affiner le réglage en ω . Ceci s'obtient par une fermeture progressive de la fente verticale du compteur associée à un réajustement constant de ω tel que l'intensité demeure maximum. La seconde partie du réglage concerne l'affinement de la position des berceaux de la tête goniométrique.

Pour cela il faut réduire la largeur de la fente initiale jusqu'à ne laisser subsister qu'une ouverture de l'ordre de 1/10 de la valeur maximum. Ceci permet d'ajuster l'angle ν de positionnement du compteur sur l'intensité maximum de diffraction. Soit ν_1 cette valeur; après rotation de l'ensemble tête - support de tête goniométrique d'exactlyment 180° , un affinement identique conduit à un angle ν_2 . Après positionnement du compteur à la valeur

$$\nu_3 = \frac{\nu_2 + \nu_1}{2}$$

l'intensité est réajustée à sa valeur maximum à l'aide du berceau intéressé. Dans ce cas une rotation de 180° du cristal ne doit pas nécessiter de nouvelles corrections. Un réglage identique peut être effectué sur le second berceau. Il suffit pour cela de choisir une réflexion amenant ce dernier perpendiculaire à l'axe du compteur.

c) Mesure des intensités

Pour opérer dans de bonnes conditions, il convient d'appliquer au générateur une tension et un débit électronique réalisant le meilleur rapport pic sur fond dans les limites compatibles avec les caractéristiques de l'appareillage. Le tableau XXXIV montre la variation de ce rapport en fonction de la tension et du débit électronique.

TABLEAU XXXIV

1: 20 kV	6 mA	P/F = 9,2
2: 25 kV	6 mA	P/F = 10,8
3: 20 kV	8 mA	P/F = 9,15

Il montre nettement que le rapport croît avec la tension. Il apparaît donc préférable de travailler à forte tension et faible intensité. La valeur retenue pour nos mesures (30 kV - 6 mA) permet de ne pas compter au sommet des raies les plus intenses plus de $4 \cdot 10^4$ impulsions par minute. Ces conditions expérimentales et les caractéristiques du cristal procurent dans tout le domaine angulaire exploré, des raies fines, bien définies et un fond continu toujours peu intense. La réflexion $9 \bar{5} 0$ due à $K\alpha_1$ garde une largeur maximale inférieure au degré pour une valeur de 2θ voisine de 138° .

Méthode de mesure.

Les deux techniques éprouvées apportent des résultats sensiblement identiques.

. Première méthode

Le positionnement du compteur s'effectue à la valeur 2θ éventuellement corrigée de l'écart de zéro. Celui du cristal se fait à la valeur de ω estimée sur une reproduction du réseau réciproque et affinée en réduisant progressivement la largeur de fente verticale. Après réouverture des fenêtres, le compteur est amené à $2\theta - 2^\circ$. L'évaluation N_1 du fond continu s'obtient par un comptage en pas à pas de 20 fois 0,1 minute tous les 1/100 de degré. La mesure de la raie est ensuite réalisée entre $2\theta - 2^\circ$ et $2\theta + 2^\circ$. L'enregistrement s'effectue à la vitesse de $1^\circ/\text{mn}$ pendant 4 mn. Soit N_2 le nombre d'impulsions. L'évaluation du fond continu après la réflexion s'obtient par une technique identique à la première à partir de la valeur angulaire $2\theta + 1^\circ 8'$. Elle fournit N_3 . L'intensité corrigée de la raie se calcule directement par la relation $N_2 - (N_1 + N_3)$.

Remarque

Le temps de mesure est allongé par le nombre relativement élevé d'interventions pour l'affichage des angles et la mise en circuit des divers éléments pas à pas, baie de mesure, imprimante.

De plus, nous avons noté la présence de quelques impulsions parasites très difficiles à éliminer complètement et dues à l'enclenchement du moteur pas à pas.

. Deuxième méthode

Elle n'utilise pas le moteur pas à pas. Les valeurs de 2θ et ω étant repérées et ajustées, le compteur est amené à $2\theta - 2^\circ$. La mesure du fond continu s'effectue à cette position pendant 1 minute. L'intensité de la réflexion se détermine par balayage à la vitesse de $2^\circ/\text{mn}$ pendant 2 minutes puis une seconde mesure de fond continu est réalisée à $2\theta + 2^\circ$. Comme précédemment la soustraction directe des bruits de fond fournit la valeur corrigée de l'intensité

Remarque

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans sa technique de mesure du fond continu à position fixe. La faiblesse de sa valeur relative pour le cristal étudié minimise fortement cette restriction. Elle présente par contre l'avantage d'être beaucoup plus rapide. Les nombreux essais effectués ne font pas apparaître de différence sensible et conduisent à retenir cette technique permettant ainsi d'effectuer la mesure des réflexions d'un demi espace réciproque.

7) Corrections d'absorption

a) Principe

La détermination de la structure nécessite la connaissance des intensités des raies avec un maximum de précision. En plus des corrections de fond continu et de LORENTZ Polarisation, il s'avère souvent nécessaire de tenir compte de l'absorption. Dans notre cas, la nature des éléments chimiques entrant dans la composition du cristal étudié rend impérative cette considération.

Le calcul rigoureux du facteur de transmission reste complexe et de nombreux auteurs s'y sont intéressés en proposant généralement des méthodes approchées. La méthode analytique de TOMPA et DE MEULENAERE (40) est rigoureuse et particulièrement adaptée lorsque la valeur du coefficient d'absorption est élevée. Contrairement aux méthodes numériques, elle ne fait appel à aucune approximation. Elle constitue une extension en 3 dimensions de la méthode de HOWELLS (41) applicable en 2 dimensions. Il nous a paru souhaitable d'en rappeler brièvement le principe:

Le facteur de transmission T s'exprime par le rapport

$$T = \frac{I_{obs}}{I}$$

où I_{obs} est l'intensité observée et I l'intensité théorique en l'absence de tout phénomène d'absorption.

Si e est l'épaisseur traversée par le faisceau dans un cristal de volume total V

$$T = \int_0^V \frac{1}{V} e^{-\mu e} dV$$

Si le cristal se présente sous la forme d'une plaquette de surface S , la troisième dimension peut-être négligée et dans ce cas:

$$T = \int_0^S \frac{1}{S} e^{-\mu e} dS$$

Soit un tel échantillon. Les directions des rayons incidents et diffractés étant connues, il est possible de diviser la surface en plusieurs parties comme le montre la figure 43.

Dans le triangle AEB les lieux des points pour lesquels le chemin parcouru reste constant sont des droites parallèles à A B. De même, dans DGEF, ce sont des droites parallèles à D G.

Dans le triangle AEG, on montre qu'il s'agit des droites coupant A B proportionnellement à $\sin\alpha_2$ et A G proportionnellement à $\sin\beta_1$. Dans ABCF les intersections de B C et C D ont lieu proportionnellement à $\sin\alpha_1$ et $\sin\beta_2$.

Sur une ligne L_1 , le chemin parcouru est toujours e . Si l'on considère maintenant un petit élément de surface de longueur L_1 suivant un lieu géométrique et de largeur dl , le chemin parcouru varie de e à $e + de$; en appelant dl_1, dl_2, dl_3 et dl_4 les éléments correspondants dans chacun des quatre quadrants, il devient possible de les relier l'un à l'autre en fonction de leur distance au point E.

En effet, considérons dl_1 et dl_2 (Fig. 44)

$$\cos\phi_2 = \frac{dl_2}{ij} = \frac{d_2}{Ei}$$

$$\cos\phi_2 = \frac{dl_1}{ij} = \frac{d_1}{Ei}$$

$$\frac{dl_2}{dl_1} = \frac{d_2}{d_1}$$

$$dl_2 = \frac{d_2}{d_1} dl_1$$

De même

$$dl_3 = \frac{d_3}{d_1} dl_1$$

$$dl_4 = \frac{d_4}{d_1} dl_1$$

D'autre part la différence de chemin parcouru entre deux rayons extrême est $A' E' + E' B'$. Les triangles AEB et A'E'B' sont semblables. Donc

$$\frac{dl_1}{E H} = \frac{A' E'}{A E} = \frac{E' B'}{E B} = \frac{A' E' + E' B'}{A E + E B}$$

$$A' E' + E' B' = de$$

d'où

$$dl_1 = \frac{E H}{A E + E B} de$$

Calculons dS

$$\begin{aligned} dS &= L_1 dl_1 + L_2 dl_2 + L_3 dl_3 + L_4 dl_4 \\ &= \left(L_1 + L_2 \frac{d_2}{d_1} + L_3 \frac{d_3}{d_1} + L_4 \frac{d_4}{d_1} \right) dl_1 \\ &= \left(L_1 + L_2 \frac{d_2}{d_1} + L_3 \frac{d_3}{d_1} + L_4 \frac{d_4}{d_1} \right) \frac{E H}{A E + E B} de \end{aligned}$$

A partir des mesures du cristal, il est possible pour chaque réflexion de tracer un graphe. Les valeurs de d_2/d_1 , d_3/d_1 , d_4/d_1 sont constantes et peuvent être évaluées. Les longueurs L_1 , L_2 , L_3 , L_4 sont des fonctions linéaires de e dont on peut mesurer les valeurs limites (par exemple pour $e = 0$, $L_1 = A B$ et $L_1 = 0$ pour $e = A B + E B$). Pour chaque élément de surface calculons $L_n = (dn/d_1)(E H/A E + E B)$ aux discontinuités et portons cette valeur sur une courbe en fonction de e . Entre deux discontinuités L_n varie linéairement. Il suffit de joindre les points calculés pour obtenir la contribution de l'élément de surface en fonction de e . Traçons ensuite la courbe somme en fonction de e . C'est une ligne brisée dont chaque élément peut s'écrire sous la forme $f(e) = ae + b$. Les valeurs des constantes a et b sont mesurées sur le graphe. Dans une aire donnée, il vient:

$$T = \int_{e_1}^{e_2} \frac{e_2}{S} e^{-\mu e} (ae + b) de$$

où e_1 et e_2 sont les abscisses de e à l'entrée et à la sortie du quadrant considéré dont l'intégrale vaut:

$$\left[\frac{1}{\mu S} \left(ac + \frac{a}{\mu} + b \right) e^{-\mu e} \right]_{e_1}^{e_2}$$

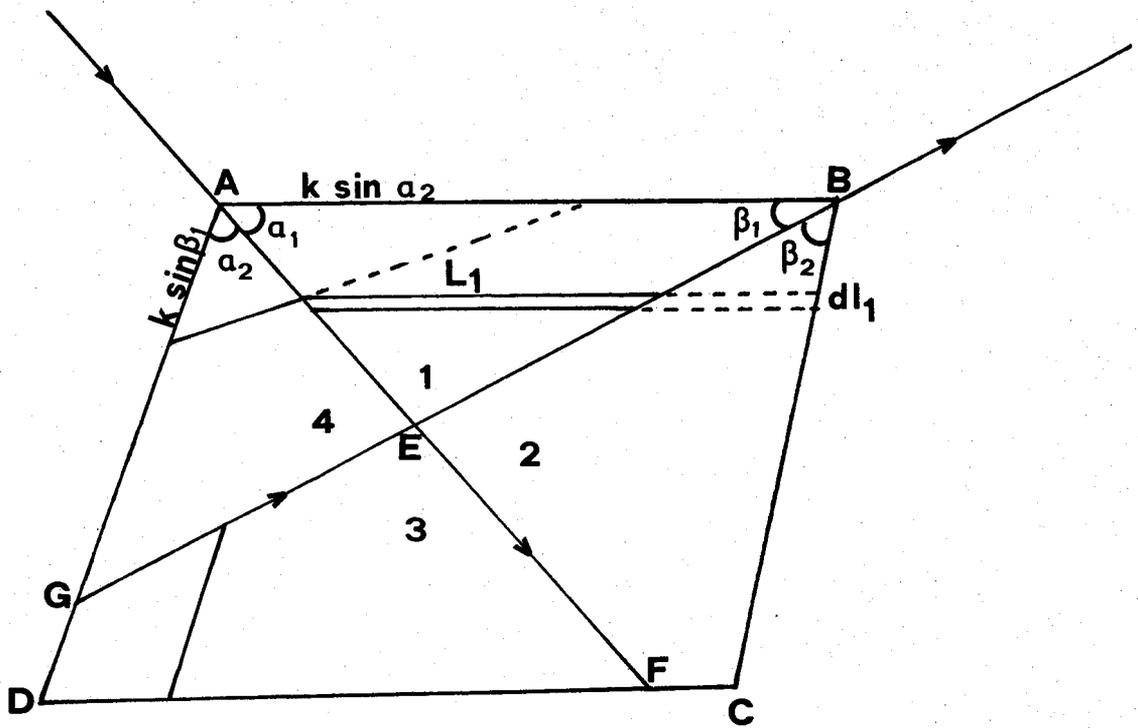


fig. 43

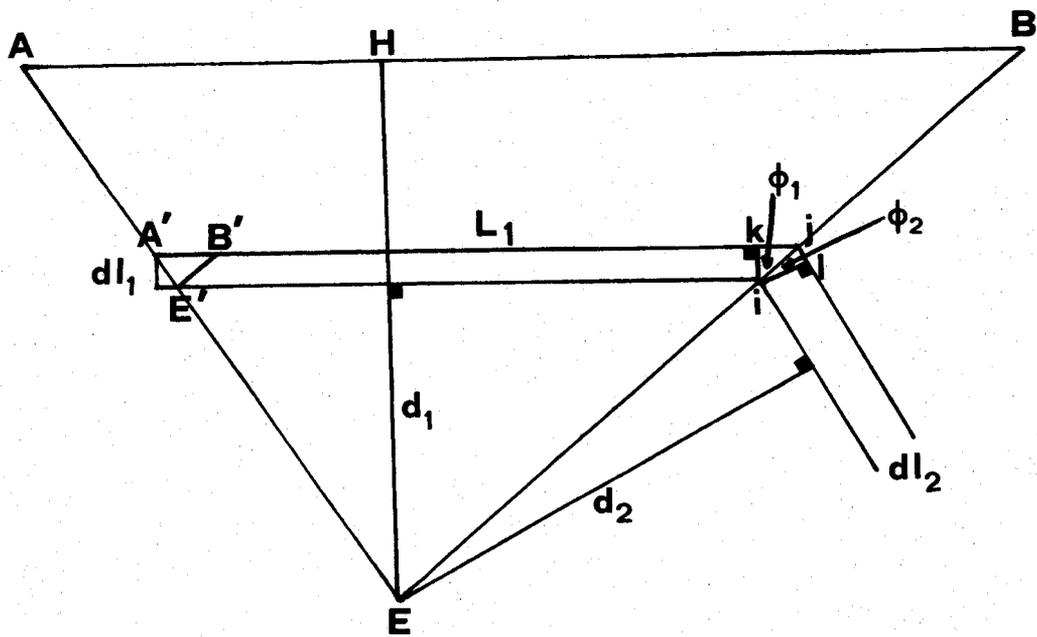


fig. 44



Toutes les grandeurs sont connues ou mesurables; s'il existe n fonctions ($ae + b$), il faut faire la somme des n contributions pour obtenir T .

Le mérite de TOMPA et DE MEULENAERE a été d'étendre à trois dimensions la méthode de HOWELLS. Le cristal est identiquement divisé en polyèdres. Dans le modèle à trois dimensions, le facteur de transmission est de la forme générale

$$T = \int_0^V \frac{1}{V} e^{-\mu e} dv \quad (1)$$

Chaque polyèdre doit obligatoirement être convexe, ce qui est obtenu si le cristal est lui-même convexe. Cette condition étant remplie, il est possible de décomposer chacun d'entre eux en un certain nombre de tétraèdres. La théorie de HOWELLS montre que dans chaque polyèdre le chemin parcouru e est une fonction linéaire des coordonnées. Si l'on choisit l'un des sommets comme origine et les trois arêtes du tétraèdre comme axes, les coordonnées des sommets de ce tétraèdre seront $(0, 0, 0)$ $(u, 0, 0)$ $(0, v, 0)$ $(0, 0, w)$. Le chemin parcouru étant une fonction linéaire des trois coordonnées, il peut s'écrire:

$$e = kx + ly + mz + n$$

ou

$$\mu e = px + qy + rz + S$$

et

$$dV = C dx dy dz$$

Dans ce cas

$$\begin{aligned} \int e^{-\mu e} dV &= \iiint e^{-(px+qy+rz+S)} C dx dy dz \\ &= C e^{-S} \int_0^u e^{-px} dx \int_0^{v(1-x/u)} e^{-qy} dy \int_0^{(1-x/u-y/v)} e^{-rz} dz \end{aligned}$$

Si V_i est le volume du tétraèdre considéré, si l'on fait $dx = u$; $dy = v$; $dz = w$
 $C u v$ vaut $6 V_i$

Exprimons les valeurs de μe à chaque sommet

$$\mu e_1 = S$$

$$\mu_2 = pu + S$$

$$\mu_3 = qv + S$$

$$\mu_4 = rw + S$$

Après intégration et remplacement de ces valeurs pour le tétraèdre d'ordre i

$$\int e^{-\mu e} dV_i = 6V_i \left| \frac{e^{-\mu_1}}{(\mu_2 - \mu_1)(\mu_3 - \mu_1)(\mu_4 - \mu_1)} \right.$$

$$+ \frac{e^{-\mu_2}}{(\mu_1 - \mu_2)(\mu_3 - \mu_2)(\mu_4 - \mu_2)}$$

$$+ \frac{e^{-\mu_3}}{(\mu_1 - \mu_3)(\mu_2 - \mu_3)(\mu_4 - \mu_3)}$$

$$\left. + \frac{e^{-\mu_4}}{(\mu_1 - \mu_4)(\mu_2 - \mu_4)(\mu_3 - \mu_4)} \right|$$

Si l'on suppose $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3 < \mu_4$ et en posant

$$\frac{|1 - e^{(-x)}|}{x} = h(x)$$

il est possible d'effectuer un développement en série de CHEBISHEV par la méthode de CLENSHAW. Cette expression peut s'écrire:

$$\int e^{-\mu e} dV_i = 6V_i e^{-\mu e} \left| \frac{h(\mu_1 - \mu_2)}{(\mu_2 - \mu_3)(\mu_2 - \mu_4)} \right.$$

$$\left. - \frac{h(\mu_1 - \mu_3)}{(\mu_2 - \mu_3)(\mu_3 - \mu_4)} + \frac{h(\mu_1 - \mu_4)}{(\mu_3 - \mu_4)(\mu_2 - \mu_4)} \right|$$

Il suffit ensuite de sommer toutes les contributions des tétraèdres pour obtenir le facteur total de transmission. Les différents polyèdres sont définis dans le cristal par l'intersection de deux prismes, le premier défini à partir d'une face dans la lumière (c'est à dire "illuminé" par le faisceau incident)

et des génératrices qui sont les projections du faisceau incident, le second à partir de faces "dans l'ombre" et des génératrices projections du faisceau diffracté.

Le programme de TOMPA et DE MEULENAERE permet donc d'accéder à la valeur de T pour chaque réflexion. Pour pouvoir effectuer ce calcul, il est nécessaire de définir les réflexions par leurs cosinus directeurs. Un programme préliminaire au programme de calcul de T n'a pu être utilisé car il ne répondait pas aux conditions géométriques de notre diffractomètre. Nous avons été amené à réaliser un autre programme effectuant le calcul. Nous y avons associé celui des paramètres de positionnement du cristal et du compteur pour chaque réflexion ainsi que la détermination du facteur de LORENTZ Polarisation.

b) Programme TTB 1

Afin de simplifier au maximum les entrées, toutes les valeurs à calculer ont été définies avec comme seules données les paramètres, les angles de la maille et les indices de la réflexion.

1) Définition des cosinus directeurs des rayons incidents et diffractés pour la méthode à faisceau normal

. Orientation initiale

Le cristal est supposé tournant autour de l'axe c, les angles comptés positivement dans le sens trigonométrique.

Au départ l'axe réciproque h est en coïncidence avec le faisceau direct et de même sens. Cette direction représente également celle de l'axe x du trièdre de référence pour la définition des cosinus directeurs.

Il est possible de choisir une autre origine mais dans ce cas il faut introduire une correction angulaire ψ_0 .

. Expression des variables (Fig. 45)

Le point P_1 se définit dans la strate correspondante du réseau réciproque par ses coordonnées ξ et ϕ .

Dans le triangle $O''AP$

$$AP_1^2 = O''P_1^2 + O''A^2 - 2O''P_1O''A \cos \phi$$

$$- h^2 a^{*2} = \xi^2 - l^2 c^{*2} - 2 \xi h a^* \cos \phi$$

$$\cos \phi = \frac{h^2 a^{*2} - l^2 c^{*2} + \xi^2}{2 h a^* \xi}$$

$$\phi = \arccos \left(\frac{h^2 a^{*2} - l^2 c^{*2} + \xi^2}{2 h a^* \xi} \right)$$

A noter que ϕ variant de 0 à 360°, la définition, par son seul cosinus laisse demeurer une ambiguïté. Une simple considération de la valeur de 1 permet de la lever

$$\text{Si } l > 0 \quad 0 < \phi < 180^\circ$$

$$l < 0 \quad 180^\circ < \phi < 360^\circ$$

Le point P_1 touche la sphère d'EWALD et se trouve donc en position de réflexion après rotation d'un angle ω .

Pour la définition de ω deux cas sont à considérer

$$\text{a) } \phi_0 + \phi < 180^\circ + \delta \text{ (Fig. 46)}$$

$$180^\circ + \delta = \phi + \phi_0 + \omega$$

$$\omega = 180^\circ + \delta - (\phi + \phi_0)$$

$$\text{b) Si } \phi > 180^\circ + \delta \text{ (Fig. 47)}$$

$$\omega = 360^\circ - (\phi + \phi_0 - \delta - 180^\circ)$$

$$\omega = 540^\circ + \delta - (\phi + \phi_0)$$

L'angle de diffraction est 2θ , la position du compteur dans le plan horizontal sera défini par T.

a) expression de 2θ

Dans le triangle $OO'P_2$

$$O'P_2^2 = OO'^2 + OP_2^2 - 2OO' \cdot OP_2 \cos 2\theta$$

Dans le triangle $O'P'P_2$

$$O'P_2^2 = O'P'^2 + P'P_2^2$$

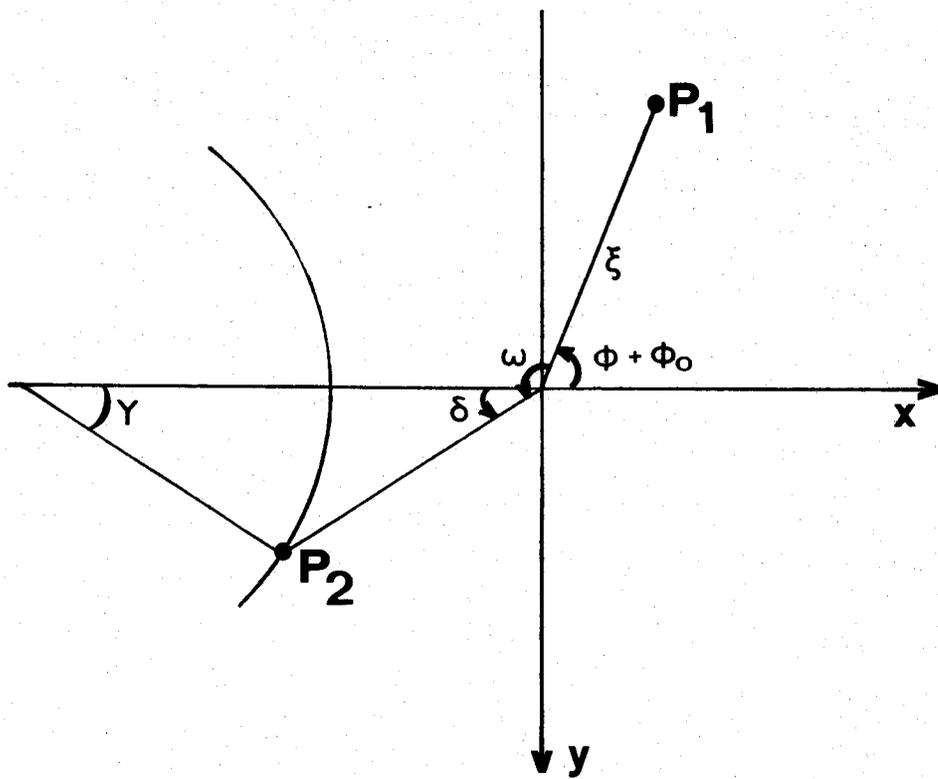


fig.46

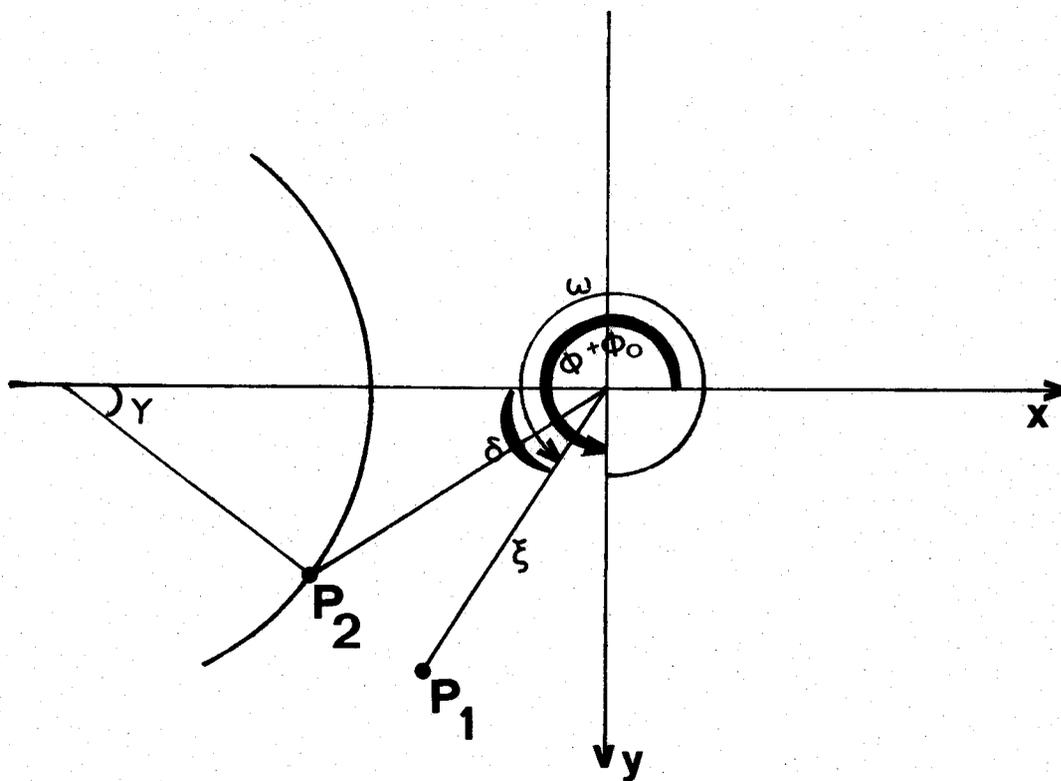


fig.47



$$O'P_2^2 = \xi^2 + \zeta^2$$

Donc

$$\xi^2 + \zeta^2 = 1 + 1 - 2\cos 2\theta$$

$$\cos 2\theta = \frac{2 - \xi^2 - \zeta^2}{2}$$

$$2\theta = \arccos \left(\frac{2 - \xi^2 - \zeta^2}{2} \right)$$

avec

$$0 < 2\theta < 180^\circ$$

β) Expression de T

Dans $OO'P$

$$O'P'^2 = OP'^2 + OO'^2 - 2OP' \cdot OO' \cos T$$

Dans $OP'P^2$

$$\begin{aligned} OP'^2 &= OP_2^2 - P'P^2 \\ &= 1 - \zeta^2 \end{aligned}$$

$$\xi^2 = 1 - \zeta^2 + 1 - 2\sqrt{1 - \zeta^2} \cos T$$

$$\cos T = \frac{2 - \zeta^2 - \xi^2}{2\sqrt{1 - \zeta^2}}$$

$$T = \arccos \left(\frac{2 - \zeta^2 - \xi^2}{2\sqrt{1 - \zeta^2}} \right)$$

avec

$$0 < T < 180^\circ$$

Il reste à définir δ qui peut être exprimé dans le triangle $OO'P'$

$$OP'^2 = OO'^2 + O'P'^2 - 2OO' \cdot O'P' \cos \delta$$

D'autre part

$$\begin{aligned} OP'^2 &= OP_2^2 - P'P^2 \\ &= 1 - \zeta^2 \end{aligned}$$

$$1 - \zeta^2 = 1 + \xi^2 - 2\xi \cos \delta$$

$$\cos \delta = \text{arc cos } \frac{\zeta^2 + \xi^2}{2r\xi}$$

avec

$$0 < \delta < 90^\circ$$

L'expression de v est immédiate dans le triangle $OP'P_2$

$$v = \text{arc sin } \zeta$$

$$0 < v < 90^\circ$$

Dans toutes ces expressions les valeurs de ζ et ξ sont représentées par

$$\zeta = kb^*$$

$$\xi = \sqrt{h^2 a^{*2} + l^2 c^{*2} + 2|h\ell|a^*c^* \cos \beta^*}$$

Il est donc aisé maintenant de définir les cosinus directeurs des rayons incidents et diffractés.

Rayon incident (Fig. 48)

$$u = \cos \omega$$

$$v = \sin \omega$$

$$w = 0$$

Rayon diffracté

$$u' = \cos(T + \omega)$$

$$v' = \sin(T + \omega)$$

$$w' = \sin T$$

Rayon diffracté inversé

$$u' = -\cos(T + \omega)$$

$$v' = -\sin(T + \omega)$$

$$w' = -\sin T$$

Le facteur de polarisation s'exprime:

$$L_P^{-1} = \frac{2 \cos v \sin T}{1 + \cos^2 v \cos^2 T}$$

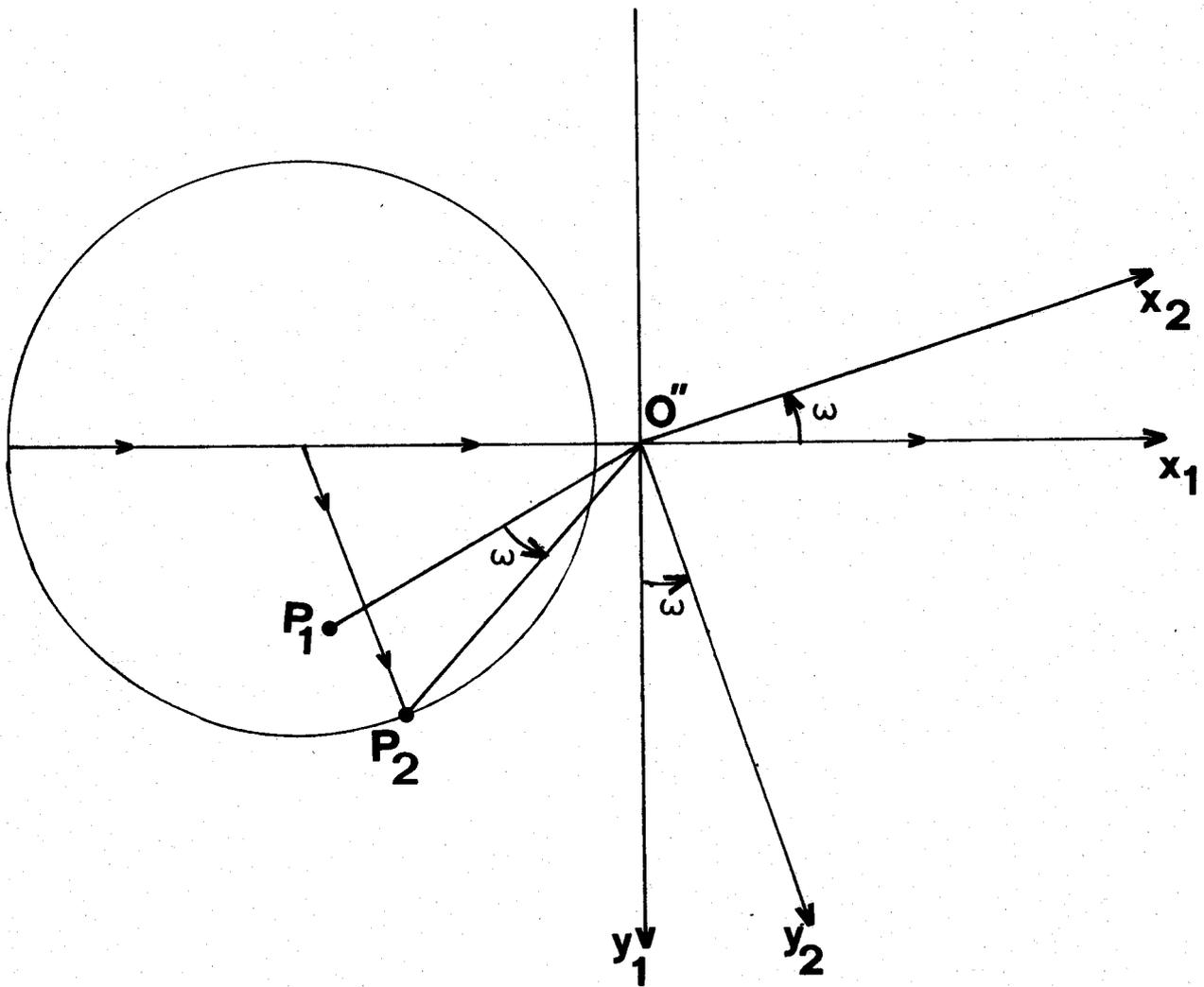


fig. 48



2) Rédaction du programme

Le programme est rédigé en algol pour être exploité sur un ordinateur BULL M 40. Il ne permet pas le calcul pour un réseau triclinique.

a - Entrées des données

L'entrée des valeurs se fait sur carte perforée dans l'ordre suivant:

- . a
 - . b
 - . c
- } valeur des paramètres en Å
- . β angle entre \vec{a} et \vec{c} (α et γ obligatoirement égaux à 90°)
 - . λ longueur d'onde utilisée
 - . ϕ_0 angle initial entre l'axe Ox^* et le faisceau direct compté positivement dans le sens trigonométrique. ϕ_0 est nul lorsqu'au départ ces deux directions sont coïncidentes et de même sens.

. Réseau Cette instruction permet de fixer la nature du réseau de BRAVAIS et d'éliminer les réflexions absentes de la boucle de calcul. Le tableau XXXV indique le symbole numérique à perforer suivant le type de réseau de BRAVAIS

TABLEAU XXXV

Type de réseau	Conditions d'existence des réflexions	Symbole numérique
P	aucune	10
A	$h + l = 2n$	21
B	$h + l = 2n$	22
C	$h + k = 2n$	23
I	$h + k + l = 2n$	30
F	h, k, l même parité	40

- . h max
 - . k max
 - . l max
- } Valeur maximum des indices de Miller à utiliser pour le calcul

. h neg si le calcul doit être effectué pour les valeurs négatives de h, perforer 1, dans le cas contraire, 0.

Remarque

Le calcul est effectué systématiquement pour les valeurs négatives de l .

b - Sorties des résultats

Les résultats sont sortis simultanément sur imprimante et sur dérouleur appelés par une procédure appropriée lors du calcul.

- Sortie sur imprimante

Elle permet l'exploitation immédiate des résultats, particulièrement pour la mesure des intensités, puisqu'elle fournit les paramètres de positionnement du compteur et du cristal pour chaque réflexion et la valeur du facteur de LORENTZ Polarisation correspondante.

- Sortie sur dérouleur

Elle est imposée par l'utilisation ultérieure des résultats du calcul des cosinus directeurs pour l'évaluation sur IBM 1620 du facteur de transmission. Les entrées se faisant sur cartes, les résultats du type TTB 1 sur le dérouleur sont décodés et perforés automatiquement dans le format désiré. Le temps d'exploitation se situe aux environs de 15 minutes pour 1300 réflexions. Un exemplaire du listing du programme figure en annexe du mémoire.

3) Applications au cristal Bi_2CuO_4

Les valeurs de positionnement du cristal, du compteur et les cosinus directeurs des rayons incidents et diffractés pour toutes les réflexions sélectionnées du cristal ont été calculées à l'aide du programme. Les valeurs numériques des données d'exploitation sont:

$$a = 8,510 \text{ \AA} \quad b = 5,814 \text{ \AA} \quad c = 8,510 \text{ \AA}$$

(le cristal est en effet réglé avec l'axe z vertical mais le programme impose Oy vertical ce qui implique une permutation des paramètres a et c et des indices k et l).

$$\lambda = 1,54177$$

$$\phi_0 = 0$$

$$R = 10$$

h neg = 1

h max = 10

k max = 2

l max = 10

Les résultats obtenus pour les cinq premières réflexions figurent dans le tableau XXXVI.

TABLEAU XXXVI

h k l	2θ	UPS	ω	u	v	w	u'	v'	w'	L_p^{-1}
2 0 0	20,91	20,91	259,55	-0,1814	-0,9834	0	-0,1814	0,9834	0	0,3811
4 0 0	42,56	42,56	248,72	-0,3629	-0,9318	0	-0,3626	0,9318	0	0,8769
6 0 0	65,96	65,96	237,02	-0,5443	-0,8389	0	-0,5443	0,8389	0	1,5665
8 0 0	93,07	93,07	223,46	-0,7258	-0,6879	0	-0,7258	0,6879	0	1,9914
10 0 0	130,25	130,25	204,87	-0,9072	-0,4206	0	-0,9072	0,4206	0	1,0768

4) Détermination des équations des faces du cristal

Elle fait l'objet d'un calcul préliminaire. Pour chaque face, il est nécessaire de connaître les coordonnées polaires du point d'intersection de la face et de la normale passant par une origine arbitrairement choisie dans le cristal (χ , ψ et P).

La difficulté dans cette étape consiste essentiellement dans la connaissance précise des mesures du cristal afin de pouvoir déterminer les valeurs de χ , ψ et P pour chaque face.

La valeur élevée du coefficient d'absorption de Bi_2CuO_4 impose l'utilisation d'un cristal de faibles dimensions. Le plus petit que nous ayons pu régler mesurait environ 80 μ dans sa plus grande dimension.

La méthode généralement préconisée pour la mesure des cristaux se base sur le repérage de réflexions optiques sur les différentes faces. La couleur noire de Bi_2CuO_4 et l'absence de formes géométriques simples contraignent à éliminer cette méthode.

Afin d'obtenir le maximum de précision, le cristal a été dessiné, mesuré et photographié sous le maximum d'orientations possibles à l'aide d'un microscope. A partir de toutes ces mesures, nous avons reconstruit, à grande échelle, un cristal théorique en carton fort. C'est sur ce dernier qu'ont été mesurées les différentes valeurs caractérisant les faces.

L'origine est choisie arbitrairement à l'intérieur du cristal. Elle est matérialisée par l'extrémité d'une pointe fixée solidement sur l'une des faces intérieures (Fig. 49). La face inférieure n'étant pas mise en place le cristal est posé successivement sur chacune des autres faces et la distance origine - face mesurée à l'aide d'une double équerre reposant normalement sur le plan considéré (Fig. 50).

- Mesure des angles ψ

Pour mesurer les angles ψ , le cristal est déposé sur une feuille de papier en coordonnées polaires. L'intersection de chaque face avec le plan du diagramme est matérialisée par un trait de crayon (Fig. 51). Il suffit alors de repérer les normales à ces traces passant par l'origine du cercle (choisie sur la projection de l'origine du cristal).

- Mesure des angles χ

La mesure des angles χ est réalisée de la manière suivante. Le cristal étant déposé sur un plan, le complément de l'angle χ peut être tracé sur une feuille de papier. (Fig. 52)

Les résultats trouvés pour le cristal considéré sont rassemblés dans le tableau XXXVII.

Remarque

La considération des valeurs reportées dans le tableau XXXVII montre que les paramètres définissant les faces 5 et 7 d'une part, et 6 et 8 d'autre part, sont voisins les uns des autres. Afin de simplifier les calculs et de ne pas sortir des limites du programme, nous considérons un seul et même plan pour chaque groupe de ces deux faces.

L'équation de définition des plans s'écrit

$$x \cos \chi \cos \psi + y \cos \chi \sin \psi + z \sin \chi = d$$

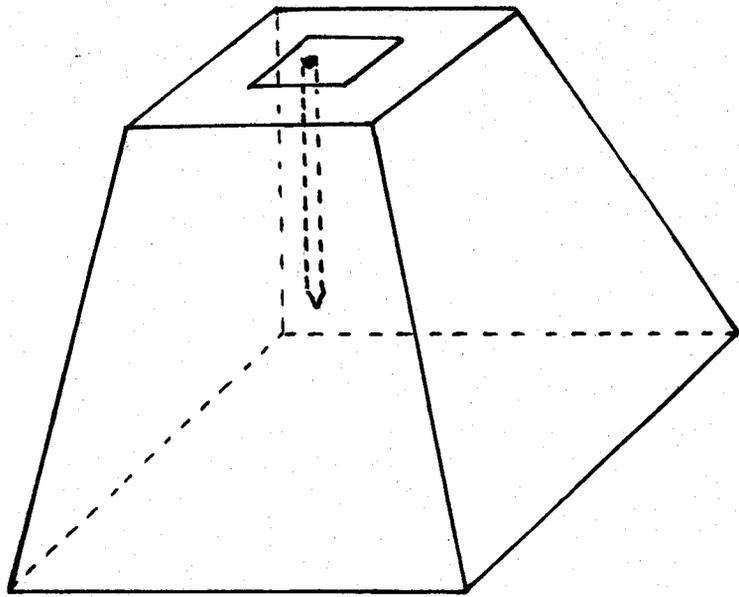


fig. 49

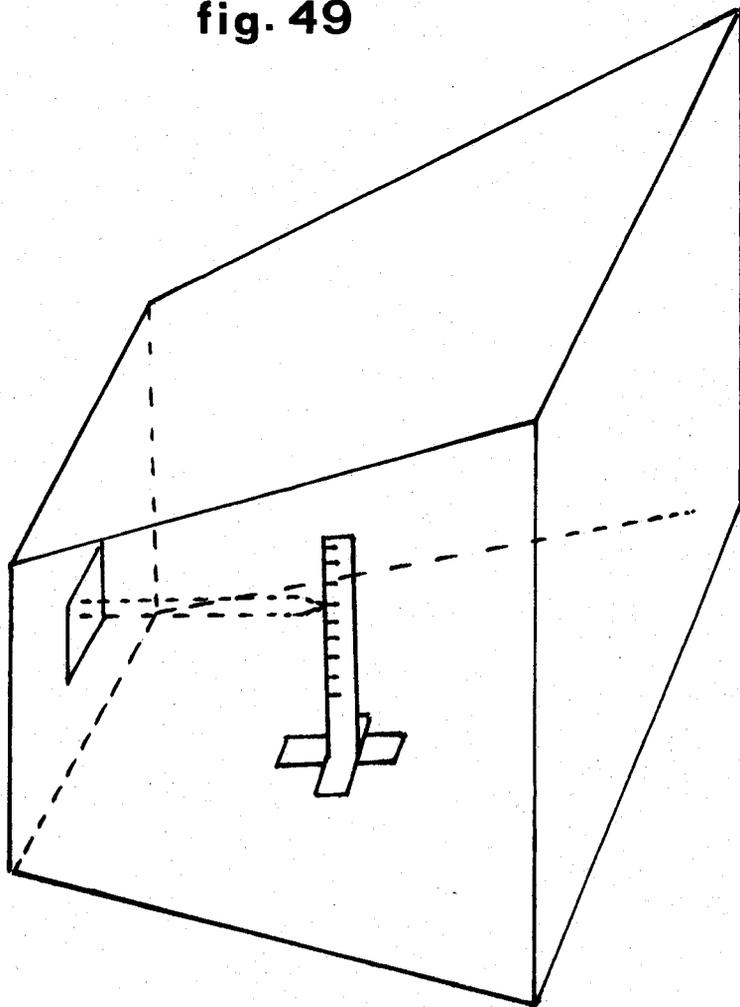


fig. 50



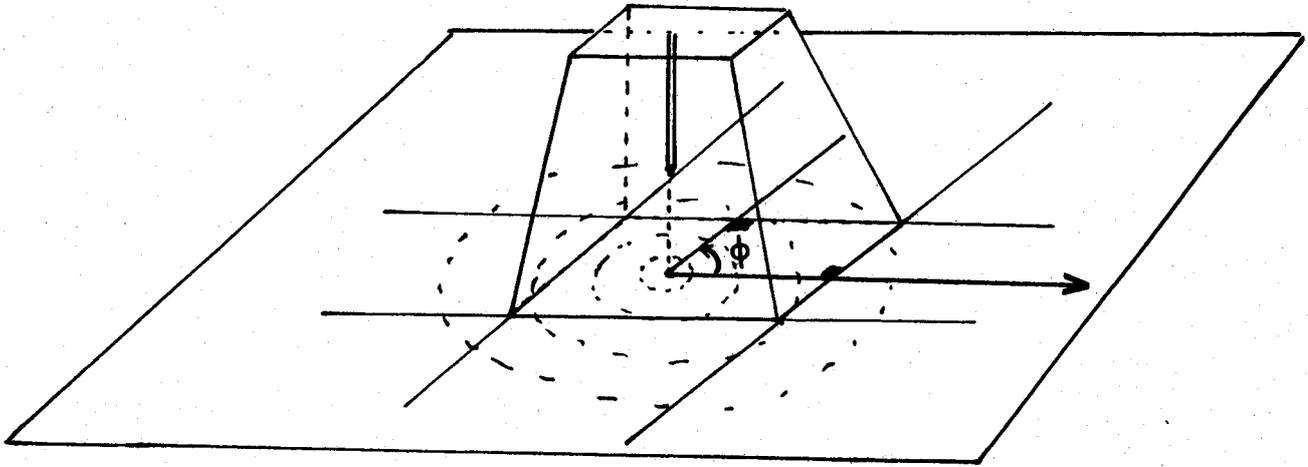


fig. 51

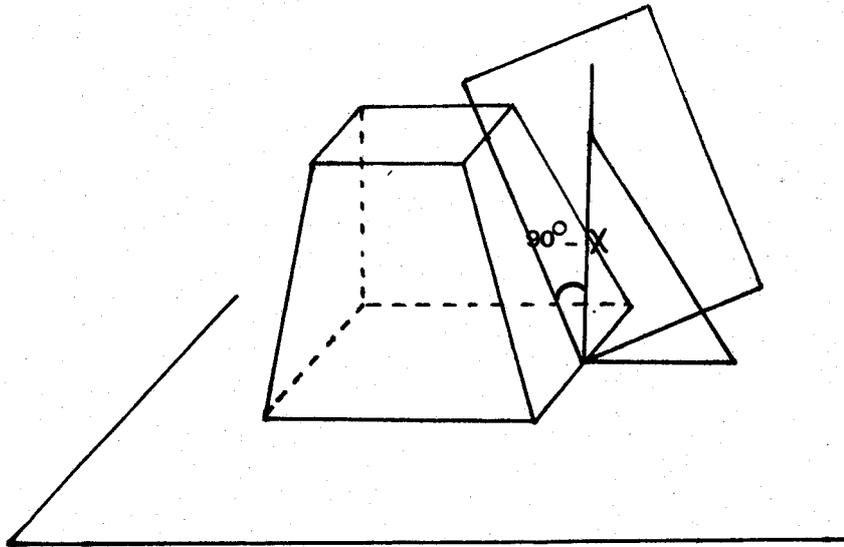


fig. 52



TABLEAU XXXVII

n° face	ψ°	$90 - \chi^\circ$	$P\mu$
1	000	90	36,8
2	304	85	29,4
3	247	7	-39,2
4	220	29	52,8
5	030	27	-34
6	198	81,5	39
7	029	28	-34,8
8	191	80	39,2
9	137	52	38,8
10	101	15	35,6
11	071	15	37,6
12	304	52	44
13	110,6	9,6	48
14	000	90	-19,6

Pour des raisons de format d'entrée du programme ERA 190, il est nécessaire de calculer les valeurs de:

$$A = \frac{20 \cos \chi \cos \psi}{3}$$

$$B = \frac{20 \cos \chi \sin \psi}{3}$$

$$C = \frac{20 \sin \chi}{3}$$

et la valeur $10d/d_{\max}$ (d_{\max} : distance de la face la plus éloignée à l'origine)
Le tableau XXXVIII donne les valeurs des équations des faces avec ces conventions.

TABLEAU XXXVIII

A	B	C	d/dmax	n° face
6,667	0	0	6,970	1
3,714	-5,505	0,580	5,568	2
-4,513	-4,839	0,8127	0,424	3
-4,467	-3,748	3,233	9,999	4
-5,144	-2,971	-3,0276	6,451	5
-6,271	-2,037	0,985	7,386	6
-3,843	3,582	4,105	7,348	7
-1,229	6,321	1,725	6,742	8
2,096	6,089	1,7257	0,121	9
2,295	-3,403	5,253	8,333	10
-0,373	1,039	6,560	9,227	11
0	0	-6,667	3,712	12

d) Calcul des équations des sommets et des arêtes du cristal

Ce calcul est effectué par un autre petit programme (ERA 193) à partir de cartes perforées contenant les paramètres calculés précédemment. Les résultats, en coordonnées cartésiennes, sortent sur cartes à raison d'une pour chaque élément (faces, sommets, arêtes). Les coordonnées de chacun des sommets sont rassemblées dans le tableau XXXIX.

f) Calcul du facteur de transmission

Il est effectué par le programme ERA 304 suivant la méthode développée précédemment. Le tableau XL rassemble les résultats obtenus pour quelques réflexions de chaque strate mesurée. Les intensités observées sont divisées par le facteur de transmission de façon à éliminer l'effet de l'absorption. Il faut noter les valeurs extrêmes très différentes de T puisque T passe de 6011 pour la 2 0 0 à 52962 pour la $\overline{10}$ 0 0.

TABLEAU XXXIX

Bi_2CuO_4 - Sortie ERA 193 - 12 faces - 20 sommets - 30 arêtes
Liste des cartes sommets

Coordonnées cartésiennes			Intersection des faces			
x	y	z				
1,045	-0,201	1,000	1	2	10	00
1,045	-0,365	-0,557	1	2	12	00
1,045	0,414	1,398	1	9	10	00
1,045	0,967	-0,557	1	9	12	00
-0,491	-1,240	0,977	2	3	4	00
-0,236	-1,226	-0,528	2	3	5	00
-0,482	-1,231	0,999	2	4	10	00
-0,222	-1,220	-0,557	2	5	12	00
-0,694	-1,042	0,926	3	4	6	00
-0,935	-0,683	0,129	3	5	6	00
-0,797	-0,479	1,437	4	6	11	00
-0,653	-0,623	1,468	4	10	11	00
-1,524	0,873	-0,398	5	6	7	00
-1,524	0,881	-0,406	5	7	8	00
-1,466	0,934	-0,557	5	8	12	00
-0,805	-0,454	1,433	6	7	11	00
0,166	0,746	1,295	7	8	9	00
0,168	0,744	1,298	7	9	11	00
0,202	1,258	-0,557	8	9	12	00
1,045	0,415	1,400	9	10	11	00

Ils mettent en évidence le regroupement marqué de la majorité des valeurs des intensités équivalentes, ce qui permet de vérifier l'exactitude des corrections apportées.

TABLEAU XL

h k l	fond 1	Intensité	fond 2	I corrigée	T _R	(I/T _R).10 ⁴
$\bar{3}$ 3 0	266	4070	272	3532	8014	4407
3 3 0	211	7875	282	7382	17816	4143
3 $\bar{3}$ 0	200	5602	241	5161	12317	4190
$\bar{9}$ 5 0	177	6103	223	5703	46268	1233
9 $\bar{5}$ 0	154	4777	180	4443	43284	1026
5 $\bar{9}$ 0	128	5424	174	5122	43784	1169
$\bar{5}$ $\bar{9}$ 0	172	5683	203	5308	47228	1123
$\bar{9}$ $\bar{5}$ 0	174	5794	216	5404	53165	1016
9 5 0	208	7287	224	6855	52836	1297
5 9 0	209	7374	289	6876	57081	1204
$\bar{4}$ 5 1	118	2527	123	2286	20460	1117
$\bar{5}$ $\bar{4}$ 1	140	2305	144	2021	20095	1050
$\bar{4}$ $\bar{5}$ 1	143	2063	116	1803	14935	1207
5 $\bar{4}$ 1	173	4694	162	4359	34040	1280
4 $\bar{5}$ 1	170	4352	137	4045	29412	1375
5 4 1	118	3128	114	2896	21543	1344
4 5 1	112	3543	111	3320	27192	1220
3 $\bar{9}$ 2	286	14466	255	13925	56928	2446
$\bar{9}$ 3 2	300	11941	225	11416	46804	2439
$\bar{3}$ 9 2	329	15886	268	15289	59428	2572
9 $\bar{3}$ 2	201	9912	248	9463	38569	2453
$\bar{3}$ $\bar{9}$ 2	321	15977	269	15387	64599	2381
$\bar{9}$ $\bar{3}$ 2	288	12183	236	11659	48363	2410

Remarque

Les valeurs figurant dans le tableau sont celles obtenues après inversion des indices k et l compte tenu des conditions d'orientation du programme TTB 1.



8) Exploitation des intensités - Détermination de la structure
de Bi_2CuO_4

Le programme de correction d'absorption permet d'obtenir les valeurs corrigées des intensités. La considération des résultats laisse apparaître parfois des écarts importants pour des réflexions équivalentes. Ceci est dû aux approximations faites lors de la définition du cristal. Pour des raisons de facilité de calcul évidentes, il n'était pas possible de tenir compte de certaines petites irrégularités du cristal, il paraît donc normal que, pour quelques réflexions particulières, des écarts exceptionnels se manifestent. Etant donné le caractère aléatoire de ces différences, les réflexions incriminées ont été éliminées. Par ailleurs, la nature même du groupe appartenant à la classe $4/m\ m\ m$ ne s'oppose pas au calcul d'une moyenne sur les valeurs des réflexions équivalentes, ce qui présente l'avantage de pondérer naturellement les imperfections.

Le tableau XLI rassemble, pour chaque réflexion, les valeurs moyennes obtenues compte tenu des corrections du facteur de LORENTZ Polarisation.

a) Hypothèse de départ

Du simple examen qualitatif des intensités, il est possible de déduire certaines remarques sur la structure probable de Bi_2CuO_4 . En effet, comme nous l'avons déjà signalé lors de la détermination du groupe de symétrie, les réflexions dont les indices h , k et l ne vérifient pas la relation $h + k + l = 2n$ sont toutes faibles ce qui semble indiquer que le bismuth ne contribue pas à ces réflexions. Les atomes de bismuth doivent donc se trouver dans les positions $8f(x, x, 1/4)$ du groupe choisi.

Les quatre atomes de cuivre peuvent occuper trois positions

- 4a $0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4; 1/2, 1/2, 1/4; 1/2, 1/2, 3/4$
4b $0, 0, 0; 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 1/2$
4c $0, 1/2, 1/2; 0, 1/2, 1/2 + z; 1/2, 0, \bar{z}; 1/2, 0, 1/2 - z$

Dans les positions 4a et 4b, ils ne contribuent aux réflexions que si $h + k = 2n$; $l = 2n$, en 4c uniquement si $l = 2n$. L'examen des valeurs du tableau XLI montre qu'en strate $h\ k\ 2$ les intensités des réflexions telles que $2\ 5\ 2, 2\ 3\ 2$ ne sont pas négligeables: il est peu probable que les seuls

TABLEAU XLI

h k l	I _{obs}	h k l	I _{obs}
2 0 0	200300	1 8 1	169475
4 0 0	141200	5 8 1	109150
6 0 0	616500	1 10 1	141900
8 0 0	70300	4 0 2	197500
10 0 0	8900	5 0 2	9950
3 1 0	306500	6 0 2	348350
2 2 0	173700	8 0 2	118950
3 3 0	403500	1 1 2	77750
5 3 0	211400	2 1 2	6700
2 4 0	148900	3 1 2	124700
4 4 0	52000	5 1 2	65450
6 4 0	50600	7 1 2	28100
8 4 0	61000	2 2 2	23700
1 5 0	9000	8 2 2	14800
5 5 0	25200	9 2 2	4750
9 5 0	99000	2 3 2	12050
2 6 0	62300	4 3 2	10300
6 6 0	313400	5 3 2	80600
8 6 0	42100	1 4 2	9900
1 7 0	6700	2 4 2	11650
3 7 0	130400	4 4 2	8400
5 7 0	7800	2 5 2	14400
2 8 0	55600	5 5 2	35300
1 9 0	117200	8 5 2	5000
3 9 0	199200	1 6 2	7000
2 10 0	21600	2 6 2	127950
2 1 1	372900	3 6 2	5600
4 1 1	390950	4 6 2	84400
6 1 1	5330	6 6 2	159750
5 2 1	261200	2 7 2	3650
7 2 1	199850	3 7 2	38400
5 4 1	208150	5 7 2	29500
9 4 1	4370	4 8 2	7780
7 6 1	2900	1 9 2	38200
4 7 1	176300	3 9 2	203000



atomes d'oxygène puissent en être responsables, il faut donc que le cuivre y contribue, ce qui conduit à retenir la position 4c.

b) Positionnement du bismuth

Dans l'hypothèse retenue pour le bismuth, la valeur du paramètre x est à déterminer. Un ordre de grandeur de cette valeur peut être obtenu par l'étude de la variation du facteur de structure de certaines réflexions convenablement choisies. En effet, dans la strate 1, les atomes de cuivre ne participent pas à l'intensité des réflexions puisqu'une condition $\ell = 2n$ annule leur contribution. Les réflexions de cette strate sont donc dues au bismuth et à l'oxygène. Il est possible dans un calcul approximatif de négliger les contributions de l'oxygène.

Toutes les réflexions dues au bismuth en strate 1 sont du type $h + k = 2n + 1$, $\ell = 2n + 1$. Le groupe étant centrosymétrique et l'origine choisie sur l'axe $\bar{4}$, l'expression du facteur de structure s'écrit:

$$A = 0$$

$$B = -8\sin 2\pi\ell z [\sin 2\pi h x \sin 2\pi k y + \sin 2\pi k x \sin 2\pi h y]$$

La position 8f est une position $x, x, 1/4$

$$B = -8\sin \frac{\pi}{2}\ell [2\sin 2\pi h x \sin 2\pi k x]$$

$$\sin \frac{\pi}{2}\ell = \pm 1 \text{ suivant les valeurs de } \ell$$

$$|B| = 8 [2\sin 2\pi h x \sin 2\pi k x]$$

Il est remarquable que les deux réflexions les plus intenses s'indexent 2 1 1 et 4 1 1 alors que la réflexion 6 1 1 apparaît comme une des plus faibles du spectre. L'expression du facteur B dans les trois cas montre une analogie évidente

$$|A_{211}| = 0$$

$$|B_{211}| = |8 [2\sin 2\pi(2)x \sin 2\pi x]|$$

$$|A_{411}| = 0$$

$$|B_{411}| = |8[2\sin 2\pi(4)x \sin 2\pi x]|$$

$$|A_{611}| = 0$$

$$|B_{611}| = |8[2\sin 2\pi(6)x \sin 2\pi x]|$$

La seule possibilité pour que la réflexion 6 1 1 soit faible est que le terme B voisine zéro. Ceci ne peut résulter de $\sin 2\pi x$ car les intensités des réflexions 2 1 1 et 4 1 1 devraient s'annuler. Il faut donc:

$$\sin 12\pi x = 0$$

$\sin 12\pi x$ sera nul si $12x = n$

$$x = \frac{n}{12}$$

. $x = \frac{1}{12}$: cette valeur est peu probable. En effet il existe une position $\bar{x} \bar{x}$ de même côté z. Dans ce cas la distance entre les centres des atomes de bismuth vaut 2 Å, hypothèse peu vraisemblable, cette valeur représentant la somme des rayons ioniques.

. $x = \frac{1}{6}$: possible

. $x = \frac{1}{4}$: impossible car dans ce cas le terme B_{411} du facteur de structure tend vers zéro alors que la réflexion 4 1 1 est une des plus intenses du spectre.

. $x = \frac{1}{3}$: cette valeur s'identifie à $\frac{1}{6}$. En effet elle représente $\frac{1}{2} - \frac{1}{6}$. Par rapport à une position du type $x \times 1/4$ elle correspond à $1/2 - x$, $1/2 - x$, $3/4$, position équivalente du groupe avec simplement translation de la maille de $1/4$ en z.

Il en est de même pour toutes les valeurs supérieures de n. Il apparaît donc que x voisin de $1/6$ peut seul convenir. Il s'avère possible de préciser cette évaluation par un examen quantitatif de la valeur du facteur de structure des réflexions de la strate 1 dans l'intervalle $x = 0,160 - x = 0,170$.

$$|B_{hkl}| = 8 |2 \sin 2\pi h x \sin 2\pi k x|$$

$$|E_{hkl}| = \sqrt{f_{hkl}^2 B_{hkl}^2}$$

$$R = \frac{|F_{hkl}|}{|F_{h'k'l}|} = \frac{|f_{hkl} \sin 2\pi h x \sin 2\pi k x|}{|f_{h'k'l} \sin 2\pi h' x \sin 2\pi k' x|} = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{I_{h'k'l}}}$$

Le tableau XLII rassemble pour différentes valeurs de x les valeurs de $|B|$ et de la fonction R . L'étude porte sur les réflexions 2 1 1, 5 2 1, 5 4 1, 7 2 1, 7 4 1, 7 6 1, 5 8 1. Les facteurs de diffusion résultent des données de CROMER et WABER (42).

Le graphique 53 représente la variation de la fonction R et les valeurs des rapports des modules des facteurs de structure calculés à partir des intensités observées (tableau XLIII). De part et d'autre de 0,166 il existe deux valeurs de x qui vérifient pour chaque raie l'estimation du rapport R . Ces valeurs figurent dans les colonnes x_1 et x_2 du tableau XLIV. L'examen des résultats obtenus montre un meilleur accord pour les valeurs x_2 puisque celles-ci sont comprises entre 0,1696 et 0,1700 soit un écart de $4 \cdot 10^{-4}$ alors que celles de la colonne x_1 varient de 0,1615 à 0,1636 soit un écart de $21 \cdot 10^{-4}$.

c) Affinement du paramètre du bismuth

A partir des données précédentes il est possible d'affiner la valeur de x à l'aide de toutes les réflexions de la strate 1 en négligeant la contribution de l'oxygène. Ceci a été réalisé à l'aide d'un programme d'affinement de structure mis au point au laboratoire et dérivé de celui de PREWITT (43).

α) Principe

Il utilise la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser les carrés des résidus pondérés d'une fonction convenablement choisie. Si n est le nombre d'équations, j le nombre de paramètres, Δ_i le résidu de l'une de ces équations (i variant de 1 à n) et p_i son poids, x_j la valeur estimée d'un des paramètres (j variant de 1 à m avec $n > m$) la somme des résidus s'écrit:

$$\sum_{i=1}^n p_i \Delta_i^2$$

TABLEAU XLII

h k l	7 6 1		2 1 1		5 2 1		5 4 1	
x	B	R	B	R	B	R	B	R
0,160	0,170	1	0,764	6,95	0,960	6,60	0,733	5,13
0,161	0,152	1	0,762	7,75	0,846	7,26	0,740	5,79
0,162	0,130	1	0,761	9,06	0,831	8,34	0,746	6,83
0,163	0,107	1	0,759	10,96	0,815	9,94	0,744	8,32
0,164	0,080	1	0,757	14,64	0,798	13,01	0,752	11,18
0,165	0,052	1	0,754	22,44	0,780	19,57	0,752	17,19
0,166	0,021	1	0,752	55,39	0,762	47,36	0,751	42,52
0,167	0,010	1	0,749	115,87	0,744	97,09	0,749	89,05
0,168	0,045	1	0,746	25,64	0,724	21	0,744	19,66
0,169	0,081	1	0,743	14,19	0,704	11,34	0,739	10,85
0,170	0,116	1	0,739	9,86	0,683	7,68	0,732	7,50
h k l	7 2 1		7 4 1		5 8 1			
x	B	R	B	R	B	R		
0,160	0,620	4,15	0,527	3,36	0,934	5,38		
0,161	0,644	4,82	0,563	4,01	0,915	5,89		
0,162	0,667	5,83	0,598	4,99	0,892	6,72		
0,163	0,688	7,31	0,632	6,40	0,866	7,92		
0,164	0,707	10,05	0,666	9,02	0,837	10,24		
0,165	0,724	15,83	0,698	14,55	0,806	15,17		
0,166	0,740	40,06	0,730	37,68	0,773	36,04		
0,167	0,754	85,73	0,760	82,38	0,736	72,05		
0,168	0,767	19,38	0,788	18,98	0,701	15,25		
0,169	0,777	11,04	0,816	10,92	0,663	8,01		
0,170	0,785	7,69	0,842	7,87	0,624	5,27		



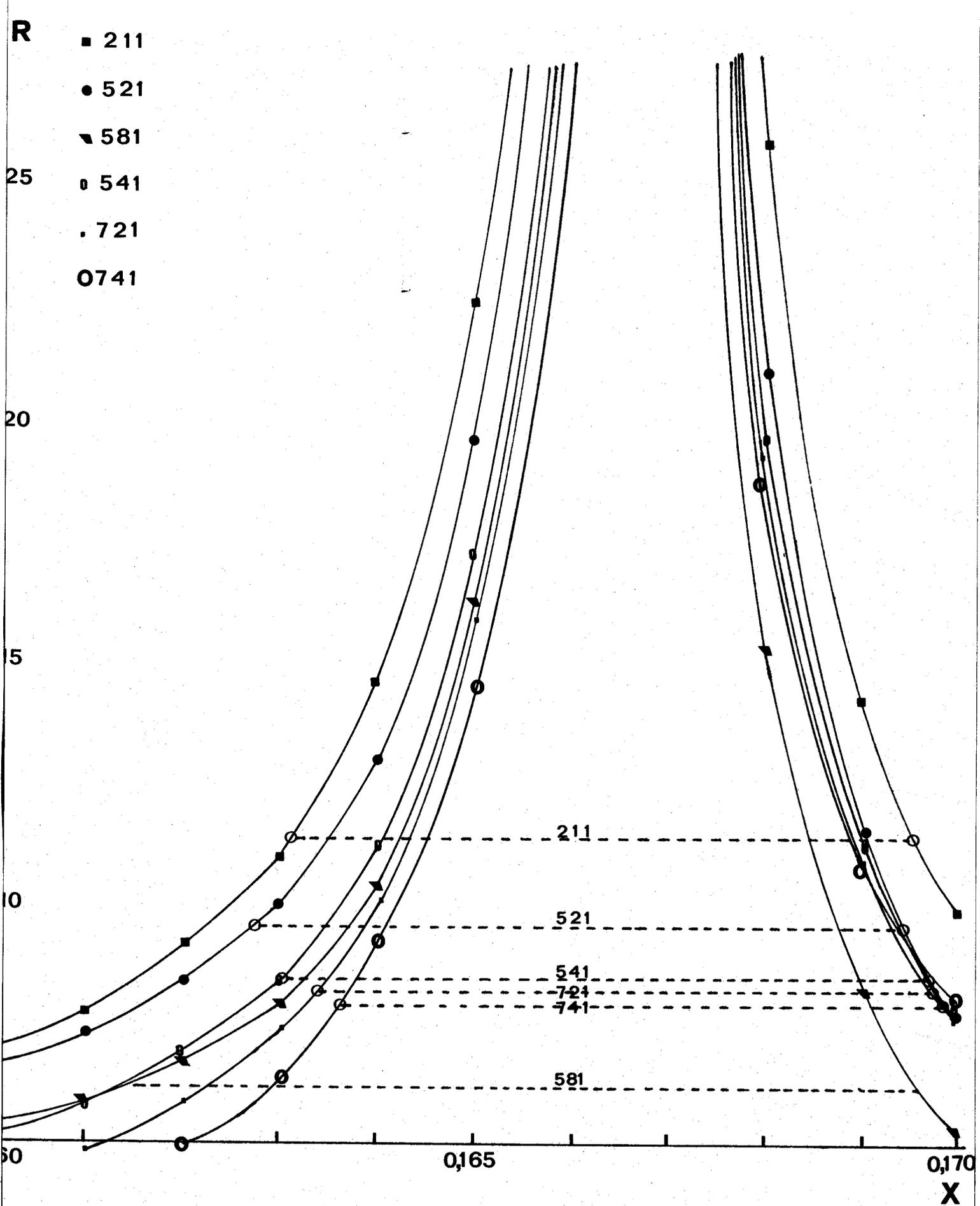


fig. 53



TABLEAU XLIII

h k l	I	$\sqrt{\frac{I_{hkl}}{I}}$
7 6 1	2900	1
2 1 1	372900	11,34
5 2 1	261200	9,49
5 4 1	208150	8,47
7 2 1	199850	8,30
7 4 1	176300	7,80
5 8 1	109150	6,13

TABLEAU XLIV

h k l	x ₁	x ₂
2 1 1	0,1631	0,1696
5 2 1	0,1628	0,1695
5 4 1	0,1631	0,1697
7 2 1	0,1633	0,1697
7 4 1	0,1636	0,1700
5 8 1	0,1615	0,1696
	x ₁ moyen = 0,1629	x ₁ moyen = 0,1697

Selon la théorie de LEGENDRE, elle sera minimisée lorsque sa dérivée par rapport à chacun des paramètres sera nulle soit:

$$\sum_{i=1}^n p_i \Delta_i \frac{\partial \Delta_i}{\partial x_j} = 0$$

Il est nécessaire que les résidus soient des fonctions linéaires de x_j. Si cela n'est pas le cas, mais si l'on connaît une valeur approximative x_{1j}, il faut développer Δ_i en série de TAYLOR du premier ordre de façon

à obtenir une équation linéaire par rapport à $x_j - x_{1j}$.

Δ_i peut être décomposé en deux parties, l'une indépendante du paramètre x_j (C_i), l'autre, fonction de ce dernier.

$$\Delta_i = C_i + \sum_{j=1}^{j=m} a_{ij} x_j$$

$$\frac{\partial \Delta_i}{\partial x_j} = a_{ij}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} p_i C_i a_{ij} + \sum_{k=1}^{k=m} \sum_{i=1}^{i=n} (p_i a_{ij} a_{ik}) x_k = 0$$

$$\underbrace{\sum_{k=1}^{k=m} \left[\sum_{i=1}^{i=n} p_i a_{ij} a_{ik} \right] x_k}_{A_{jk}} = - \underbrace{\sum_{i=1}^{i=n} p_i C_i a_{ij}}_{C_j}$$

qui sont les équations normales.

Les solutions x_j de ces équations sont

$$x_j = \sum_{k=1}^{k=m} A^{jk} C_k$$

les éléments A^{jk} étant ceux de la matrice inverse de A_{jk}

β) Programme de calcul

Le facteur de structure est calculé à partir de l'expression générale:

$$\sum_j f_j e^{i2\pi(h_{xj} + k_{yj} + l_{zj})} C(-B_j \frac{\sin\theta}{\lambda})$$

La valeur de f_j est déterminée par la méthode de PEPINSKI (44) utilisant un développement polynomial ou par interpolation de LAGRANGE à partir des valeurs tabulées. Dans les deux cas, le programme prévoit la possibilité des corrections de dispersion anormale.

Les positions équivalentes du groupe sont engendrées à partir de cartes décrivant les opérateurs de symétrie de chacun des groupes d'espace, abstraction faite de celles dues au réseau de BRAVAIS. Le programme tient compte des contraintes de symétrie dues à des positions particulières (exemple position $x \ x \ z$).

Les facteurs de température peuvent être isotropes ou anisotropes. Les contraintes de symétrie à apporter à ces derniers sont déterminées par application de la règle de LEVY (45) et programmation de la séquence de calcul correspondante parmi les 18 possibilités différentes mises en évidence par PETERSE et PALM (46). La pondération peut se faire suivant le schéma de HUGHES (47), la méthode de IBERS ou toute autre configuration particulière adaptée au problème considéré.

A la fin de chaque cycle le programme imprime la valeur du facteur de reliabilité, les valeurs affinées des paramètres et la "matrice de corrélation". L'ensemble est rédigé en Algol et a été exploité sur un ordinateur BULL GE GAMMA M 40 d'une capacité de 32 k.

γ) Application à la détermination de x du bismuth

A partir des valeurs approximatives de x calculées à l'aide de la fonction R , il est possible d'affiner le résultat.

. Entrées des données

Un premier cycle est effectué en "Mode 1". Il permet de déterminer le facteur d'échelle. La valeur trouvée vaut 1,494. Le second cycle concerne l'affinement proprement dit (Mode 2). Les valeurs des paramètres atomiques à l'entrée sont:

- GP: il définit la multiplicité de la position à partir de la relation $GP \times MU \times N = \text{rang des tables internationales}$. MU est le nombre de positions équivalentes dans le groupe spatial considéré, déduction faite de celles dues à une translation du réseau de BRAVAIS ou à un centre de symétrie. N est égal à 1 si le groupe n'est pas centrosymétrique, à 2 dans le cas contraire: $GP = 0,5$.

- GQ, GR: facteurs d'occupation du site lorsqu'il est commun à deux atomes. $GQ = 1$ GR = 0.

- MFGI (I) permet de choisir un affinement sur facteur de température isotrope, anisotrope ou le passage du premier au second. En isotrope,

MFGI (I) = 100

- x, y, z: coordonnées de position soit au départ 0,1695 ; 0,1695 ; 0,25 ..

- β : facteur de température. Le premier calcul s'effectuant dans l'hypothèse de vibrations isotropes, nous avons choisi $\beta = 1$, les valeurs affectées sont donc les suivantes: β_1 (ou β_{11}) = 1, $\beta_{22} = 0$, $\beta_{33} = 0$, $\beta_{12} = 0$, $\beta_{13} = 0$, $\beta_{23} = 0$.

- RP: il définit le type de contrainte de température déterminé d'après les règles de LEVY (45). Sa valeur est nulle dans un affinement isotropique mais dans la perspective d'un affinement anisotropique il est préférable d'en consigner la valeur dès le début. Sa détermination se fait de la manière suivante:

Règle 1

Les quantités β_{ij} pour les positions équivalentes différentes (générales ou particulières) reliées par une opération de symétrie sont reliées entr'elles comme les produits quadratiques des coordonnées atomiques, les termes de translation étant ignorés.

Règle 2

Les quantités β_{ij} associées à une position particulière doivent rester invariantes pour toutes les opérations de symétrie laissant la position invariante.

La position 8f est du type x, x, 1/4.

L'opération de symétrie laissant la position invariante est:

x y z y x 1/2 - z (Règle 2)

L'application de la règle 1 conduit aux résultats suivants:(tableau XLV), ce qui se résoud aux inégalités:

$$\beta_{11} = \beta_{22}$$

$$\beta_{13} = -\beta_{23}$$

Elle correspond à une contrainte de PETERSE et PALM (46) type 7;

RT = 7.

. Résultats

Le tableau XLVI rassemble les résultats des cycles d'affinement.

TABLEAU XLV

i, j	$x'_i x'_j$	β'_{ij}
β_{11}	y	β_{22}
β_{22}	x	β_{11}
β_{33}	z	β_{33}
β_{12}	xy	β_{12}
β_{13}	-yz	$-\beta_{23}$
β_{23}	-xz	$-\beta_{13}$

TABLEAU XLVI

Cycle	x affiné	Facteur d'échelle affiné
0	0,1695	1,494
1	0,16911	1,542
2	0,16907	1,550
3	0,16907	1,550

Trois cycles suffisent pour que x se stabilise à 0,16907. Ceci est en très bon accord avec la valeur moyenne calculée à partir des courbes de variation des facteurs de structure ($x = 0,1697$) puisqu'elle ne diffère que d'environ $6 \cdot 10^{-4}$ en coordonnées réduites, ce qui correspond à un écart de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ Å.

d) Positionnement du cuivre

Comme cela a déjà été précisé précédemment, l'examen des réflexions et notamment la présence en strate h k 2 de taches d'intensité non négligeable du type $h + k = 2n + 1$ permet de fixer sans ambiguïté les atomes de cuivre en 4c, soient les positions équivalentes: $0, 1/2, z$; $0, 1/2, 1/2+z$; $1/2, 0, \bar{z}$; $1/2, 0, 1/2-z$.

Il reste à déterminer la valeur de z . Il faut remarquer que le bismuth ne contribuant qu'aux réflexions telles que $h + k + l = 2n$, une méthode de choix pour déterminer z aurait été d'étudier la valeur des rapports des intensités des réflexions de même h k et de $l = 0$ et $l = 2$ satisfaisant à la relation $h + k = 2n + 1$. Malheureusement la condition dans h k 0 : $h + k = 2n$ interdit cette possibilité.

Les considérations de stabilité permettent quand même de penser que la valeur de z devrait être voisine de zéro (ou de un demi, ce qui n'entraîne qu'une translation de l'ensemble). En effet, la disposition générale des atomes de cuivre doit être sensiblement symétrique par rapport aux atomes de bismuth. Il existe donc deux possibilités $z = 0$ et $z = 1/4$. Cette dernière possibilité est hautement improbable car elle entraînerait une concentration de toutes les charges positives dans un même plan.

Des renseignements quantitatifs peuvent être obtenus de l'examen des facteurs de structure des réflexions $h + k = 2n + 1$, $l = 2n$ ($n \neq 0$). Dans ce cas, si l'on néglige la contribution des atomes d'oxygène, le facteur de structure s'écrit:

$$|F_{hkl}| = |f_{hkl} \times 8 \sin 2\pi lz [\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - \cos 2\pi kx \cos 2\pi hy]|$$

$$|F_{hkl}| = |f_{hkl} \times 8 \sin 2\pi lz [\cos 0 \cos k\pi - \cos 0 \cosh \pi]|$$

$\cos k\pi - \cosh \pi$ est toujours égal à ± 2 (h et k sont toujours de parité différente). Comme la multiplicité de la position est 4:

$$|F_{hkl}| = |4f_{hkl} \sin 2\pi lz| \text{ (Tableau XLVII)}$$

Les résultats du positionnement du bismuth en strate h k l permettent de connaître la valeur du facteur d'échelle S qui doit rester pratiquement identique. Il suffit alors de tracer la courbe de $|F_{hkl}|$ calculé en fonction de z et de déterminer la valeur pour laquelle $|F_{hkl}|_{\text{cal}} = \frac{1}{S} \sqrt{I_{hkl \text{ obs}}}$.

La considération de la courbe (Fig. 54) et de la colonne z_1 du tableau XLVIII permettent d'obtenir une première valeur moyenne de z .

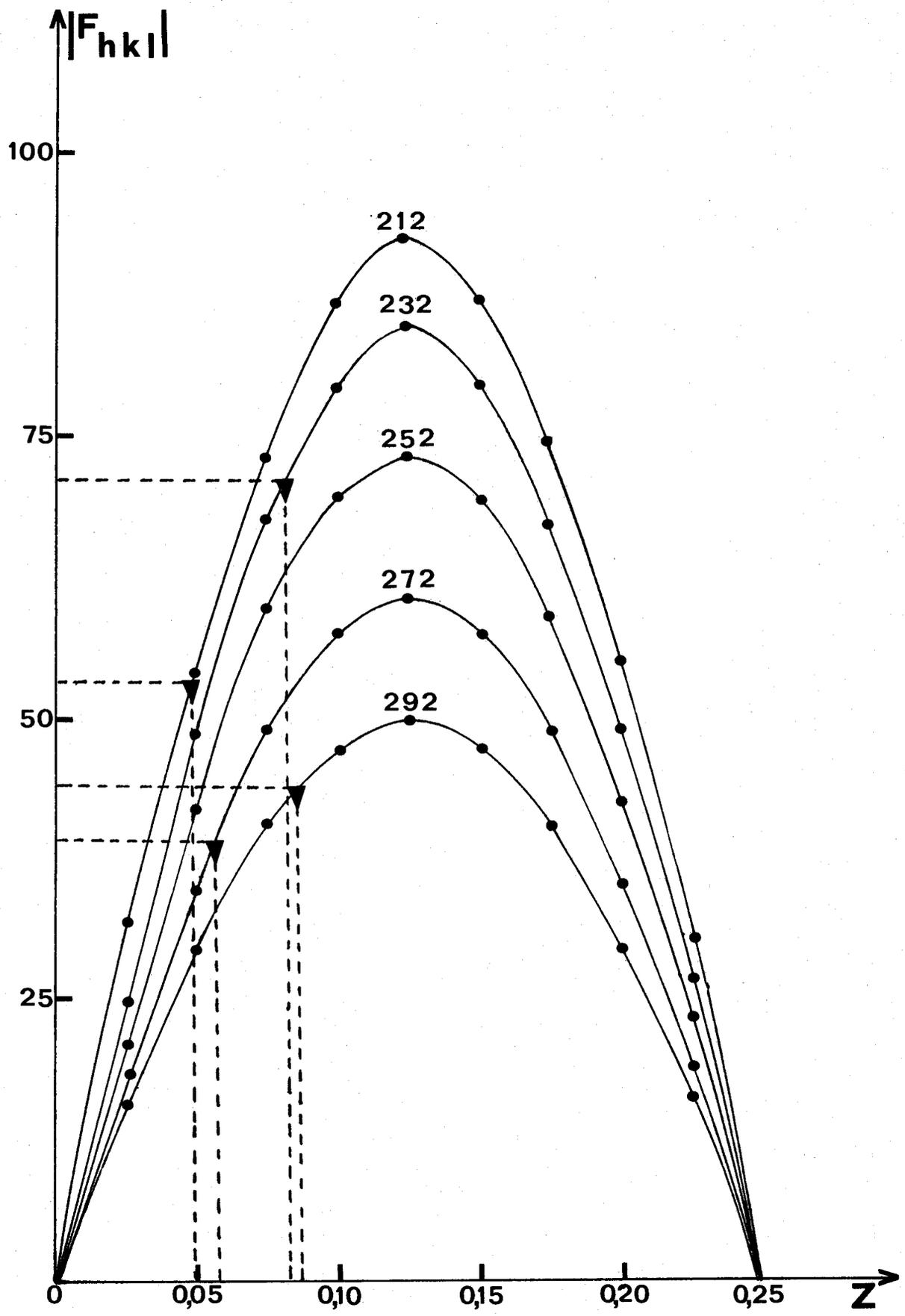


fig. 54



TABLEAU XLVII

z	sin2πlz	F _{hkl}				
		2 1 2	2 3 2	2 5 2	2 7 2	2 9 2
0	0	0	0	0	0	0
0,025	0,309	28,42	25,95	22,50	18,54	15,32
0,050	0,587	54	49,31	42,73	35,22	29,11
0,075	0,809	74,42	67,95	58,89	48,54	40,12
0,100	0,951	87,49	79,88	69,23	57,06	47,16
0,125	1	92	84	72,8	60	49,6
0,150	0,951	87,49	79,88	69,23	57,06	47,16
0,175	0,809	74,42	67,95	58,89	48,54	40,12
0,200	0,587	54	49,31	42,73	35,22	29,11
0,225	0,309	28,42	25,95	22,50	18,54	15,32
0,250	0	0	0	0	0	0

TABLEAU XLVIII

h k l	I	$\frac{1}{s} \sqrt{I}$	z ₁
2 1 2	6700	53	0,05
2 3 2	12050	71	0,08
2 5 2	14400	77	
2 7 2	3650	39	0,05
2 9 2	4750	44	0,09

Remarques

Il faut d'abord noter que les valeurs obtenues sont beaucoup moins précises que celles calculées lors de l'évaluation du paramètre x du bismuth. Ceci provient du fait que s'il est possible de négliger l'oxygène pour obtenir

une première valeur estimée de z , sa contribution relative n'en demeure pas moins assez importante sur les réflexions de ce type.

Une deuxième série de valeurs x_2 symétriques de x_1 par rapport à $z = 0,125$, ne convient pas pour les raisons précédemment énoncées. Des considérations d'environnement oxygéné permettront par la suite de vérifier le bien fondé de ces hypothèses.

e) Affinement du paramètre z du cuivre

a) Entrée des données

A partir des définitions précédemment énoncées les valeurs des paramètres atomiques à l'entrée sont:

$$GP = 0,25 \quad GQ = 1 \quad GR = 0$$

$$MFGI|I| = 200$$

$$x = 0 \quad y = 0,5 \quad z = 0,07$$

$$RP = 0$$

RT est défini comme précédemment à partir de la règle de LEVY (45). La position 4c est du type $0, 1/2, z$. Les positions générales laissant cette position inchangée sont:

$$\bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; 1/2-y, 1/2+x, z; 1/2+y, 1/2-x, z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, z \rightarrow \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$$

$$\beta_{11} \quad x^2 \quad \beta_{11}$$

$$\beta_{22} \quad y^2 \quad \beta_{22}$$

$$\beta_{33} \quad z^2 \quad \beta_{33}$$

$$\beta_{12} \quad xy \quad \beta_{12}$$

$$\beta_{13} \quad -xz \quad -\beta_{13}$$

$$\beta_{23} \quad -yz \quad -\beta_{23}$$

$$x, y, z \rightarrow 1/2+y, 1/2-x, z$$

$$\beta_{11} \quad y^2 \quad \beta_{22}$$

$$\beta_{22} \quad x^2 \quad \beta_{11}$$

$$\beta_{33} \quad z^2 \quad \beta_{33}$$

$$\beta_{12} \quad -xy \quad -\beta_{12}$$

$$\beta_{13} \quad yz \quad \beta_{23}$$

$$\beta_{23} \quad -xz \quad -\beta_{13}$$

$$x, y, z \rightarrow 1/2 - y, 1/2 + x, z$$

β_{11}	y^2	β_{22}
β_{22}	x^2	β_{11}
β_{33}	z^2	β_{33}
β_{12}	$-xy$	$-\beta_{12}$
β_{13}	$-yz$	$-\beta_{23}$
β_{23}	xz	β_{13}

Cet ensemble de données se résoud aux égalités suivantes:

$$\beta_{11} = \beta_{22} \quad \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$$

ce qui correspond à une contrainte de PETERSE et PALM de type 8. RT = 8.

β) Résultats

L'affinement tient compte de toutes les réflexions mesurées. Il conduit à la valeur $z_{Cu} = 0,08449$. Parallèlement la valeur x_{Bi} se stabilise à 0,16859 tandis que le facteur d'échelle s'établit à $S = 1,5795$.

f) Fonctions de PATTERSON

La considération de la fonction de PATTERSON permet d'aboutir à des conclusions identiques.

α) Projection de PATTERSON sur X O Y

La figure 56 représente la projection de PATTERSON obtenue. Elle permet de bâtir une hypothèse de structure analogue à celle envisagée par le calcul précédent. Tous les pics sont interprétables à l'aide des trois projections partielles des figures 55 A (vecteurs $B_i - B_i$), 55 B (vecteurs $C_u - C_u$) et 55 C (vecteurs $B_i - C_u$).

Les valeurs mesurées conduisent à des vecteurs interatomiques en bon accord avec les résultats du calcul.

La figure 57 permet de mettre en évidence l'importance des corrections d'absorption. En effet, sur cette projection réalisée à partir des intensités non corrigées, les pics dûs au vecteur $B_i - C_u$ notamment n'apparaissent pas car ils sont inclus dans un fond intense ininterprétable.

β) Section de PATTERSON

Elle montre que les atomes de bismuth et de cuivre ne sont pas coplanaires. En effet, la section est effectuée à la cote $z = 0$. Elle ne laisse donc apparaître que les vecteurs de composante suivant O Z nulle ce qui élimine les

vecteurs interatomiques Bi - Cu. Seuls demeurent les vecteurs Bi - Bi de même z ($1/4$, $1/4$ ou $3/4$, $3/4$). La figure 58 représente la fonction de PATTERSON obtenue. La figure 59 construite dans cette hypothèse permet d'interpréter complètement la fonction expérimentale.

g) Positionnement de l'oxygène

La position du cuivre en $4c$ lui assure un environnement oxygéné carré. Dans un grand nombre de composés, le groupement CuO_4 est plan: il paraît probable que la cote z de l'oxygène voisine celle du cuivre. La somme des rayons ioniques approchant deux Å, il semble logique que le centre des atomes d'oxygène se trouve au voisinage du cercle de rayon $R_1 = 2$ Å centré sur le cuivre. De même pour le bismuth, le centre des atomes d'oxygène doit se trouver près d'une sphère de rayon $R_2 = 2,25$ Å représentant la somme des rayons ioniques.

Il suffit, pour déterminer les paramètres les plus probables, de calculer les coordonnées des intersections du plan parallèle XOY passant par le centre de l'atome de cuivre avec cette sphère. Le calcul donne $R = 1,140$ Å. La résolution graphique aboutit à une solution unique:

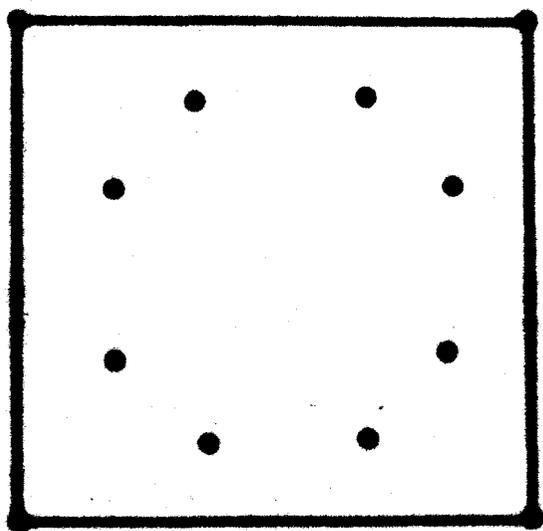
$$x = 2,4 \text{ \AA} \quad y = 0,9 \text{ \AA}$$

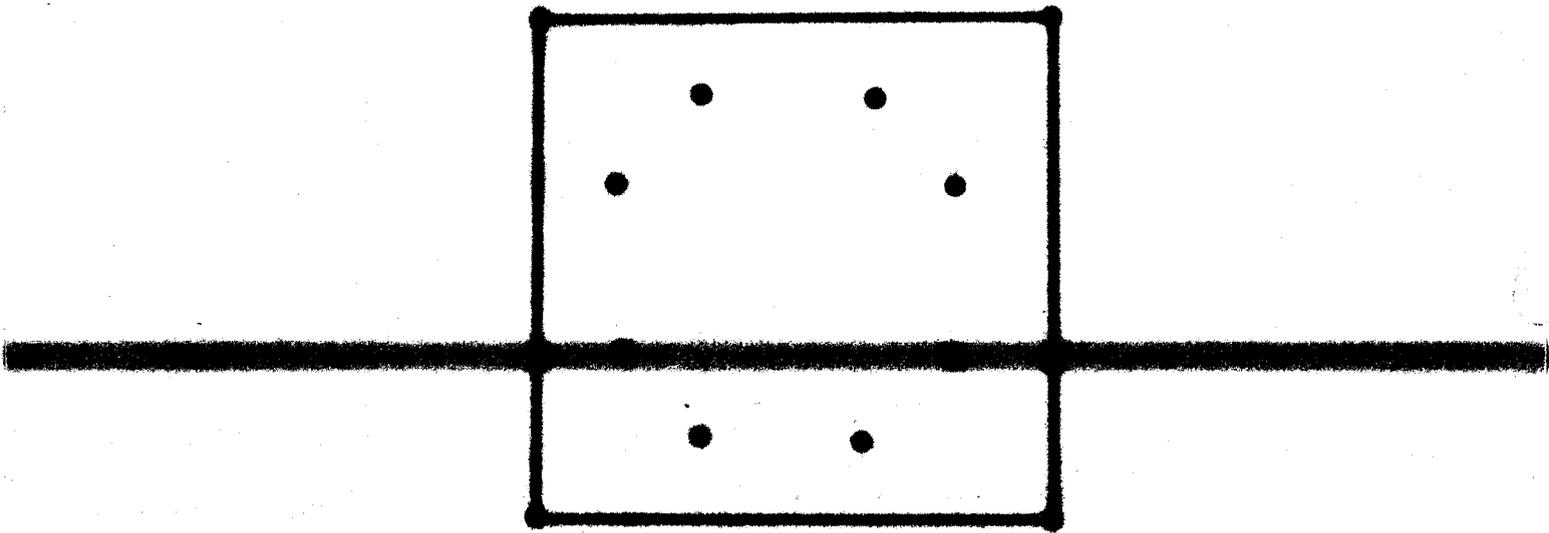
soit en coordonnées fractionnaires:

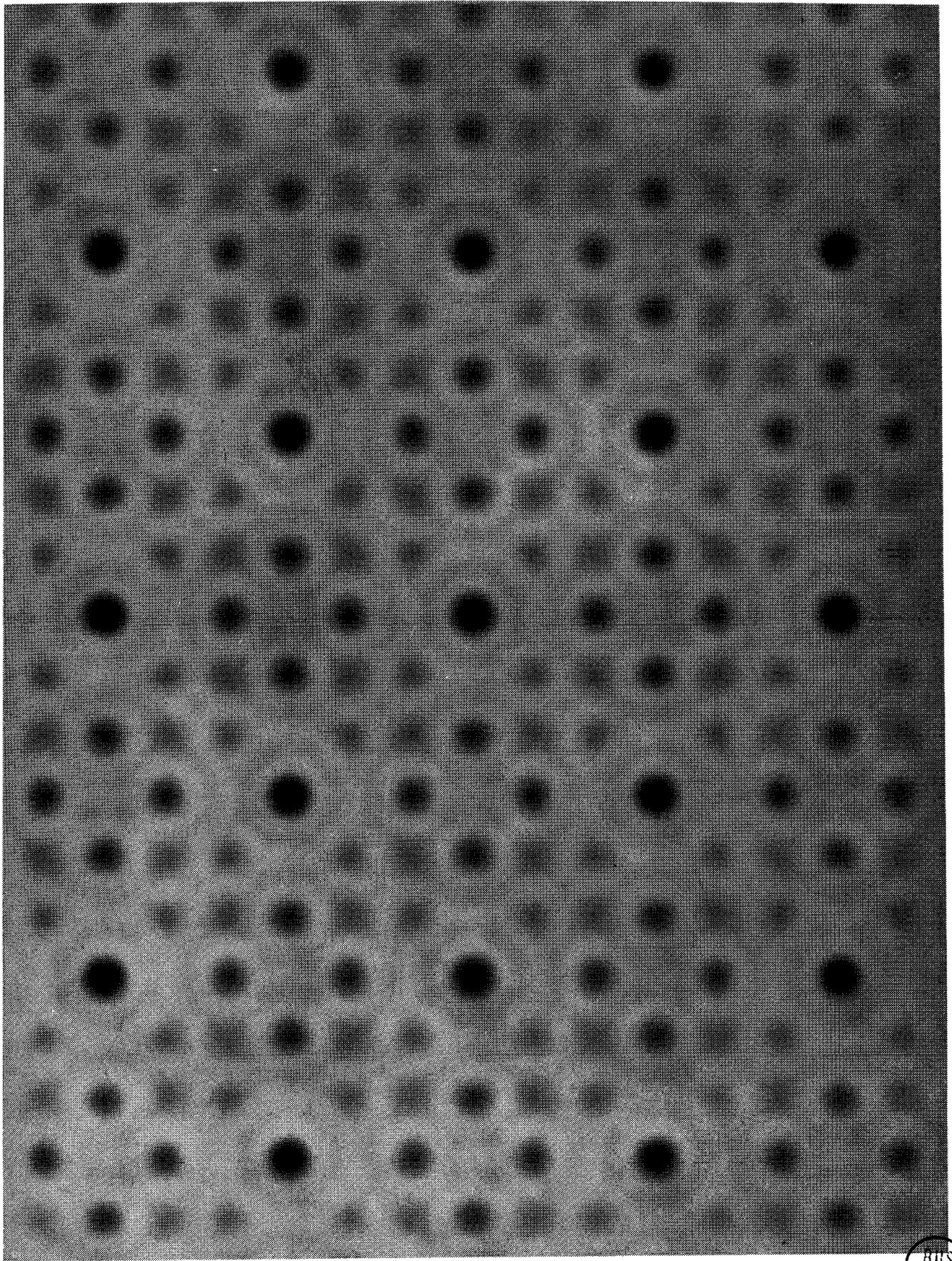
$$\begin{aligned} x &= 0,282 \\ y &= 0,106 \\ z &= -0,085 \end{aligned}$$

h) Affinement des paramètres x , y , z de l'oxygène

Afin de tester la validité de notre hypothèse, l'affinement est mené à partir de valeurs différentes symétriques par rapport à cette position. Ils conduisent tous deux très rapidement aux valeurs précédemment déterminées. Le tableau IL rassemble les valeurs des paramètres au cours des cycles successifs.

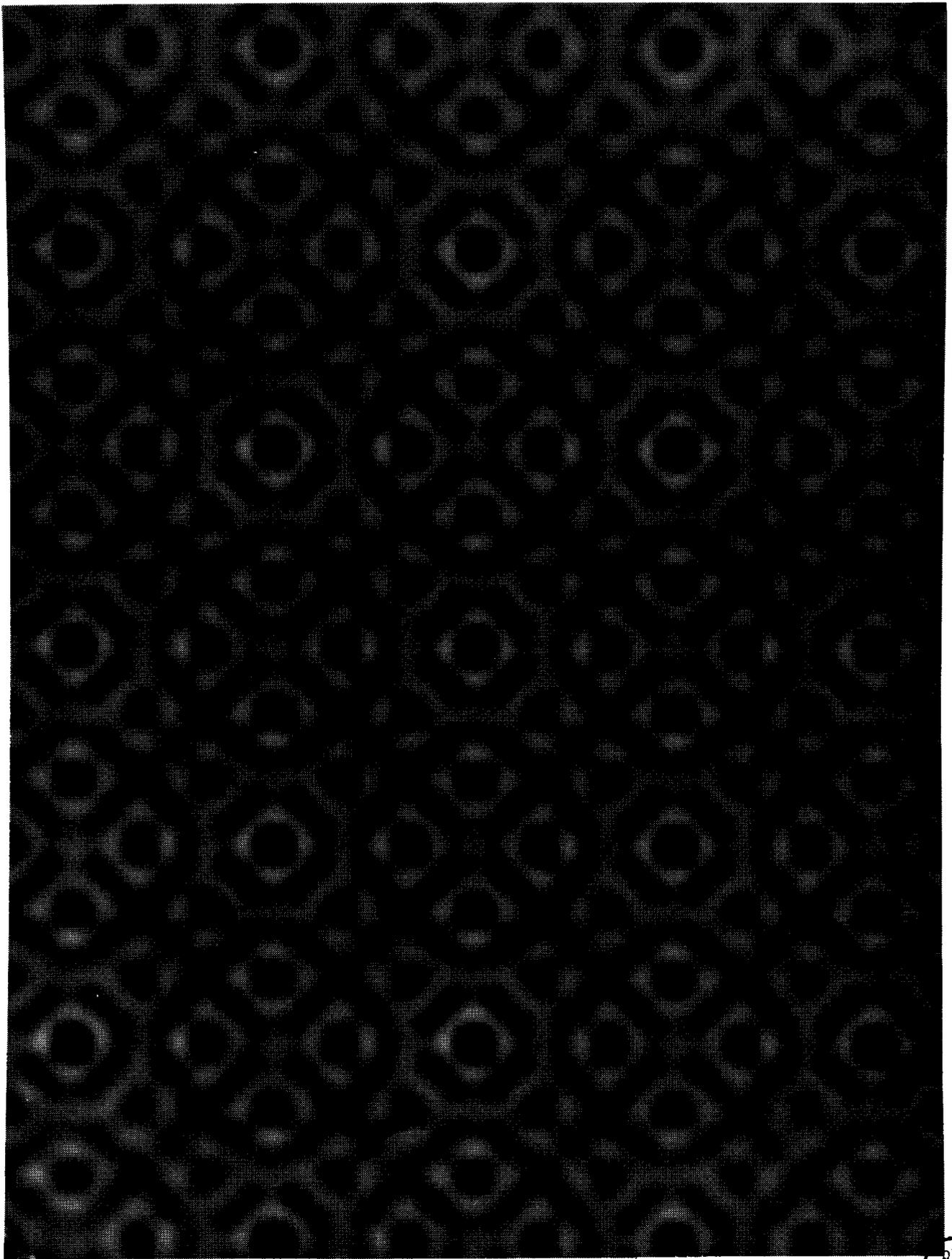






BUS
1944

fig. 56



BUS
LILLE

fig. 57

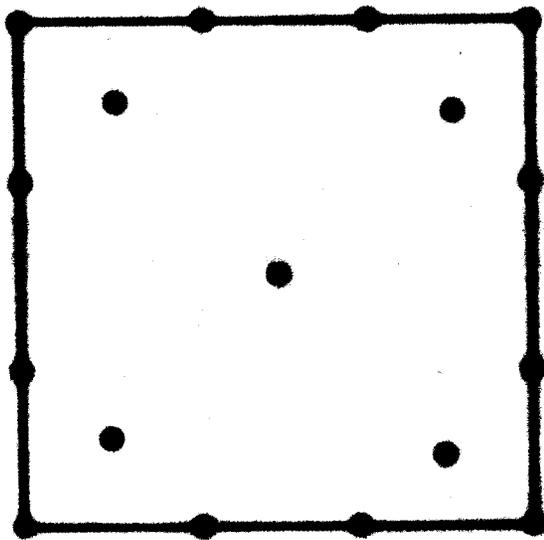
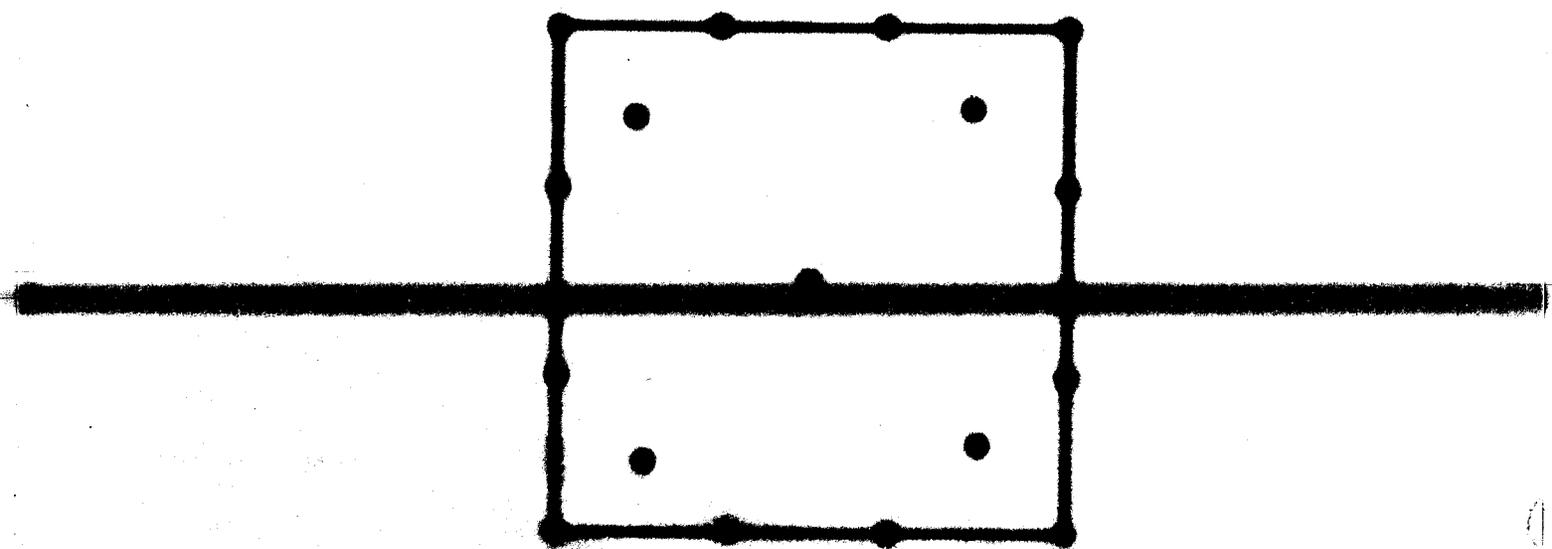
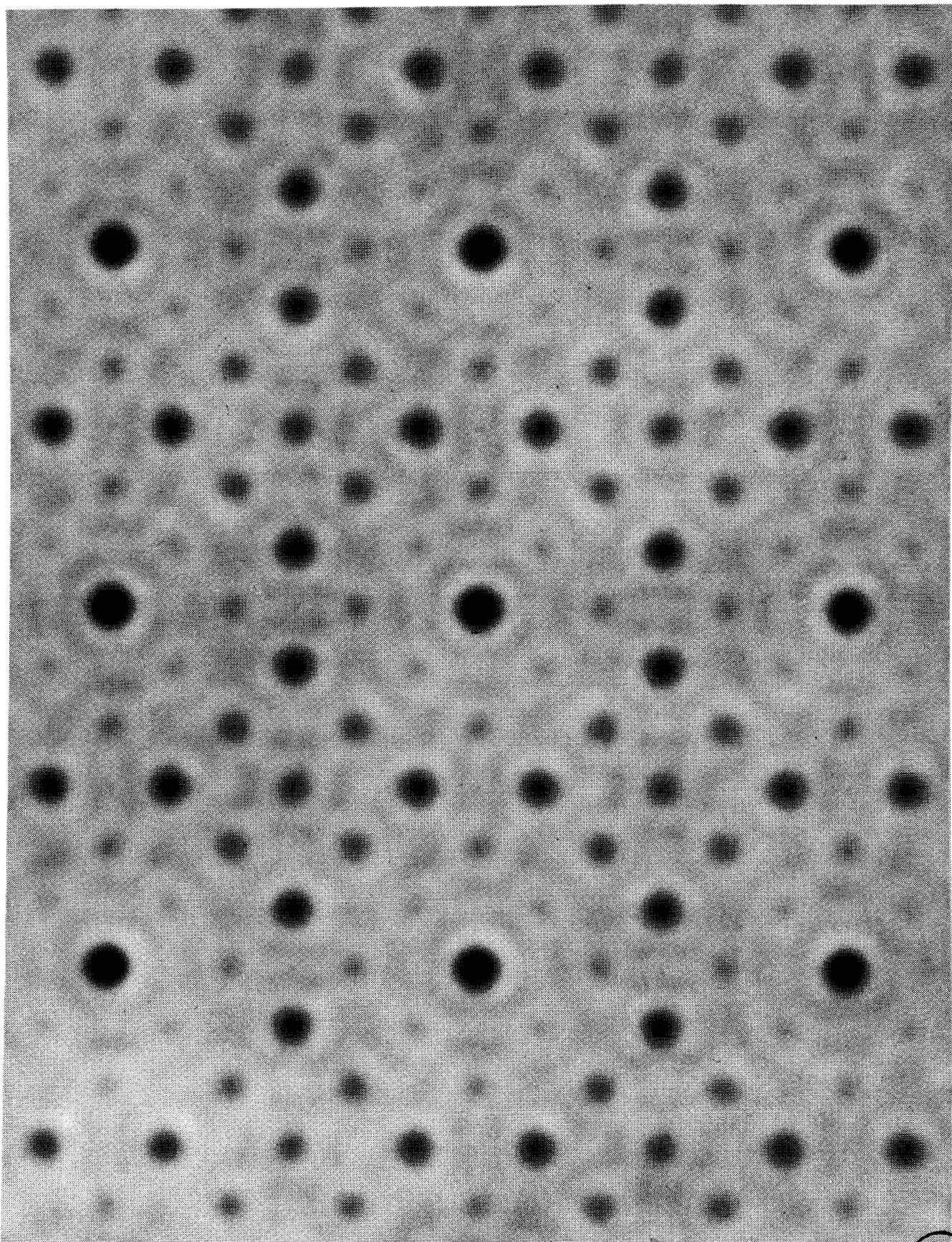


Fig. 23



22 . 22



BUS
LILLE

fig. 59

TABLEAU - IL

	x	y	z	
Bi	0,16896	0,16896	0,25	Valeurs des paramètres à l'entrée S = 1,556
Cu	0	0,5	0,08205	
O	0,25	0,01	0,01	
Bi	0,16866	0,16866	0,25	Cycle 1 S = 1,6629
Cu	0	0,5	0,08479	
O	0,24985	0,00756	-0,04538	
Bi	0,16863	0,16863	0,25	Cycle 2 S = 1,7013
Cu	0	0,5	0,08376	
O	0,25538	0,18016	-0,12221	
Bi	0,16850	0,16850	0,25	Cycle 3 S = 1,6997
Cu	0	0,5	0,08285	
O	0,30683	0,12420	-0,11302	
Bi	0,16846	0,16846	0,25	Cycle 4 S = 1,6708
Cu	0	0,5	0,08036	
O	0,29353	0,11682	-0,10279	
Bi	0,16848	0,16848	0,25	Cycle 5 S = 1,6740
Cu	0	0,5	0,08038	
O	0,29452	0,11723	-0,09927	
Bi	0,16847	0,16847	0,25	Cycle 6 S = 1,6825
Cu	0	0,5	0,08027	
O	0,29506	0,11642	-0,09801	



Ce calcul effectué avec un facteur de température isotrope pour tous les atomes aboutit en 6 étapes aux valeurs ci-dessous

	x	y	z	B
Bi	0,16847	0,16847	0,25	0,60164
Cu	0	0,5	0,08027	0,58101
O	0,28506	0,11642	-0,09801	1,98174

Il faut remarquer que la fonction se minimise pour des valeurs de $z_{(Cu)}$ et $z_{(oxygène)}$ pratiquement identiques (l'oxygène répertorié dans le tableau précédent est en effet associé au cuivre de coordonnées $1/2, 0, \bar{z}$). Au cours de ces cycles successifs le facteur de reliabilité passe de 13,9% à 5,8% (le facteur de reliabilité pondéré s'établissant respectivement à 18,2% et 6,3%). Les valeurs obtenues en fin d'affinement du cuivre avant introduction des atomes d'oxygène valaient $R_1 = 9,9\%$ et $R_2 = 13\%$.

i) Facteurs de température anisotrope

Compte tenu des corrections apportées par les facteurs de transmission, il paraît difficile d'envisager une vibration anisotrope pour l'oxygène. La validité d'une telle tentative a été testée pour le bismuth et le cuivre. Pour cela, une procédure prévue dans le programme effectuée automatiquement la transformation, les paramètres s'affinent ensuite normalement. Un test de contrôle vérifie qu'ils décrivent bien un ellipsoïde de révolution.

Le tableau L rassemble les résultats obtenus. Après ce cycle, la valeur de R passe à 5,6%.

TABLEAU L

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	0,16849	0,16849	0,25	0,00204	0,00204	0,00837	-0,00011	0,00004	-0,000
Cu	0	0,5	0,8102	0,00219	0,00219	0,00011	0	0	0
O	0,29520	0,11544	-0,9669	2,00627	0	0	0	0	0

L'exécution du test d'HAMILTON (48) permet de chiffrer la validité de l'hypothèse.

. Première hypothèse (a): tous les atomes ont un facteur de température isotrope.

. Seconde hypothèse (b): le cuivre et le bismuth ont une agitation thermique anisotrope.

Le nombre de paramètres à affiner vaut dans le premier cas $m_a = 9$ dans le second $m_b = 13$. Le nombre de réflexions mesurées est 69.

Les facteurs de reliabilité respectifs sont $R_a = 0,058$; $R_b = 0,056$. Le rapport $R = R_a/R_b$ vaut $0,058/0,056 = 1,036$. La dimension de l'hypothèse s'écrit $m_b - m_a = 4$. Le nombre de degrés de liberté s'établit à $69 - 13 = 56$.

D'après le tableau de HAMILTON

$$R_4; 56; 0,25 = 1,050$$

$$R_4; 56; 0,50 = 1,031$$

Il s'avère donc difficile de conclure puisque le rejet de l'hypothèse a (mouvement isotrope) ne peut se faire qu'aux environs d'un peu moins de 50%. Il est donc possible de retenir les valeurs des facteurs anisotropes mais en ayant à l'esprit qu'elles ne sont pas hautement significatives.

j) Schéma de pondération

Il ne paraît pas possible d'accorder le même crédit à toutes les intensités mesurées, du fait tout d'abord de leur valeur relative mais aussi compte tenu de la méthode de mesure utilisée. Il est donc souhaitable d'attribuer à chacune d'entre elles un poids qui traduise ces différences de fiabilité.

Le programme utilisé offre trois possibilités, le schéma de HUGHES, le schéma de IBERS ou éventuellement une pondération originale propre au cas étudié.

Nous avons choisi d'utiliser la première de ces méthodes, légèrement modifiée, compte tenu de notre problème.

α) Le schéma de HUGHES

La valeur des facteurs de structure observés étant connue, il suffit de tracer la courbe de répartition en fonction de F_{obs} . La courbe est généralement d'allure gaussienne. L'extrapolation se fait alors comme le montre la figure 60. Si celle-ci est bien réalisée il subsiste en général 10% des réflexions inférieures à F_1 ou supérieures à F_4 . Les poids suivants sont alors attribués:

$F < F_1$	$p = 0,25$
$F_2 < F < F_3$	$p = 1$
$F > F_4$	$p = 0,1$

Entre F_1 et F_2 d'une part et F_3 et F_4 d'autre part le poids affecté à une réflexion se détermine par interpolation linéaire

β) Schéma retenu

Il nous a paru souhaitable d'adapter ce schéma à notre cas particulier. En effet, la répartition statistique montre qu'il n'existe pas de réflexions supérieures à la moyenne. Choisir des valeurs de F_3 et F_4 différentes aurait eu pour conséquence d'affaiblir le poids de toutes les réflexions où contribue le bismuth ce qui n'est naturellement pas souhaitable. Par ailleurs la contribution des réflexions faibles ne doit pas non plus être trop atténuée, la plupart d'entre elles étant dues essentiellement aux atomes de cuivre. Il paraît cependant évident que leur fiabilité demeure inférieure à celle des réflexions plus intenses.

Les valeurs adoptées finalement sont les suivantes:

$$F_1 = 70 ; F_2 = 100 ; F_3 = F_4 = 800$$

Elles conduisent aux valeurs de σ pour chacune des réflexions. Compte tenu de la présence de la classe $4/n$ m m, les valeurs des intensités programmées résultent d'une moyenne effectuée sur les réflexions équivalentes. Les intensités des raies de type $h 0 l$ et $h h l$ situées sur les axes et les diagonales du réseau réciproque découlent d'un nombre moindre d'informations.

Afin de matérialiser ce fait leur poids calculé est affecté d'un coefficient $1/2$.

γ) Résultats

En utilisant cette méthode, le facteur de reliabilité pondéré R passe de 6,1 à 5,3% (la valeur de R_1 augmentant légèrement de 5,6 à 6%).

Le tableau LI présente les valeurs définitives des paramètres atomiques avec les déviations standards correspondantes.

Remarques

L'analyse des résultats justifie le choix d'un facteur de température isotrope pour l'oxygène, compte tenu de la valeur élevée de la déviation standard.

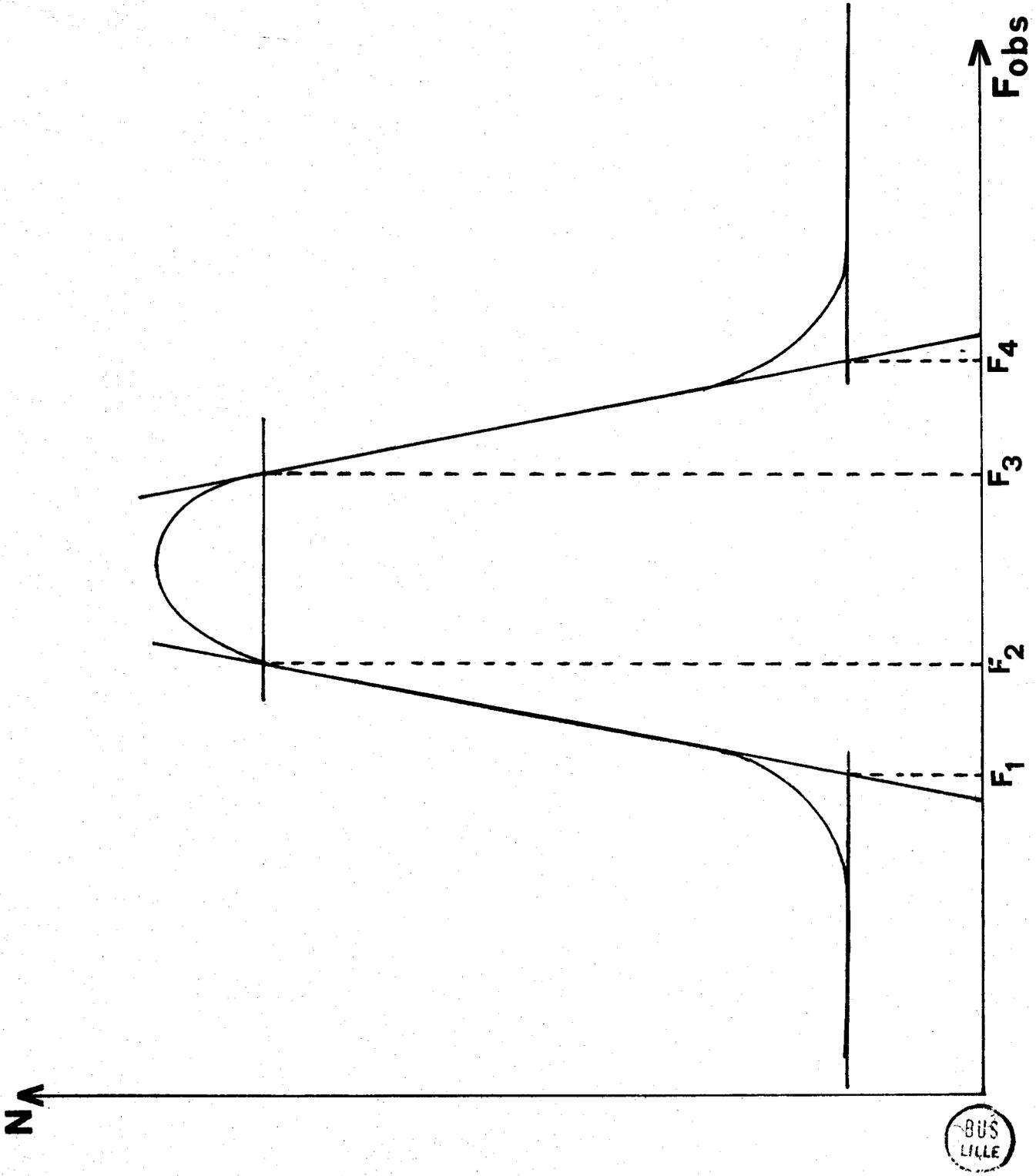


fig. 60

TABLEAU LI

Paramètres	Valeur des paramètres	Δ
BISMUTH		
x	0,1681 ₆	0,0002
y	0,1681 ₆	0,0002
z	0,25	0
β_{11}	0,0017 ₂	0,00025
β_{22}	0,0017 ₂	0,00025
β_{33}	0,011 ₂	0,0046
β_{12}	-0,00041 ₉	0,00029
β_{13}	-0,00078 ₈	0,0011
β_{23}	0,00079	0,0011
CUIVRE		
x	0	0
y	0,5	0
z	0,080 ₃	0,0041
β_{11}	0,0016 ₁	0,00095
β_{22}	0,0016 ₁	0,00095
β_{33}	0,004 ₈	0,017
β_{12}	0	0
β_{13}	0	0
β_{23}	0	0
OXYGENE		
x	0,287 ₁	0,0061
y	0,110 ₆	0,0058
z	-0,095 ₈	0,014
B	1,950	1,18



Une comparaison des paramètres de position de l'oxygène avec les valeurs initialement calculées met en évidence une très bonne concordance.

$x_{\text{théorique}} = 0,282$	$x_{\text{exp}} = 0,287_1$
$y_{\text{théorique}} = 0,106$	$y_{\text{exp}} = 0,110_8$
$z_{\text{théorique}} = - 0,085$	$z_{\text{exp}} = 0,095_8$

- Deux mesures sont rejetées (4 0 0 et 6 6 2): il s'agit de réflexions situées sur des axes, donc susceptibles d'être perturbées par des traînées de diffusion et pour lesquelles, par ailleurs, le nombre de mesures est inférieur à celui des autres réflexions.

Le tableau LII rassemble les valeurs des facteurs de structure calculées et observées pour chacune des réflexions.

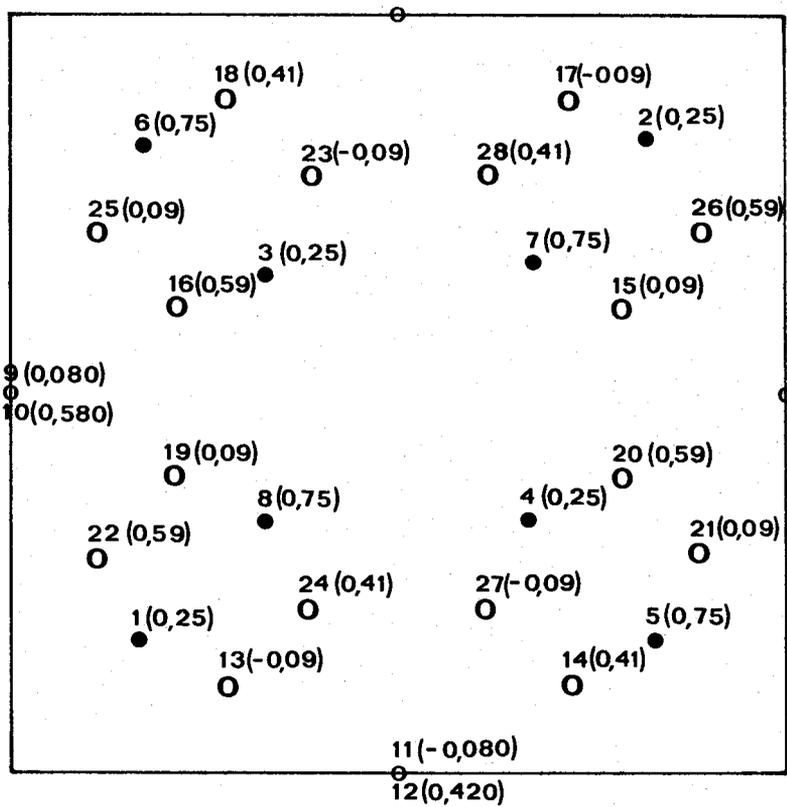
k) Représentation de la structure

La maille de Bi_2CuO_4 contient 8 atomes de Bi (1 à 8), 4 atomes de cuivre (9 à 12) et 16 atomes d'oxygène (13 à 28).

A partir des coordonnées du tableau LIII il est possible de calculer les distances interatomiques les plus significatives. La figure 61, projection de la structure sur X O Y, permet de sélectionner ces distances. La valeur de la cote z figure à côté du numéro d'identification de chacun des atomes. Le tableau LIV rassemble les valeurs des distances interatomiques calculées. Les plus courtes distances bismuth - oxygène s'établissent à 2,14 et 2,27 Å. Ces chiffres sont de l'ordre de grandeur de ceux rencontrés dans les dérivés oxygénés du bismuth: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (ABRAHAMS et Coll.) 2,076 Å, 2,228 Å, 2,640 Å. De même les distances Bi - Bi (3,50 Å) sont comparables à celles trouvées par les mêmes auteurs (3,583 Å pour la plus courte). L'environnement plan carré du cuivre avec une distance Cu - O de 2,04 Å est en bon accord avec celui des composés de ce type. Les distances Cu - Cu valent 2,90 Å.

Les angles des liaisons O - Cu - O sont naturellement de 90°. La valeur de l'angle O - Bi - O s'établit à 75°.

La figure 62 représente la structure en trois dimensions



- BISMUTH
- CUIVRE
- OXYGENE

fig. 61



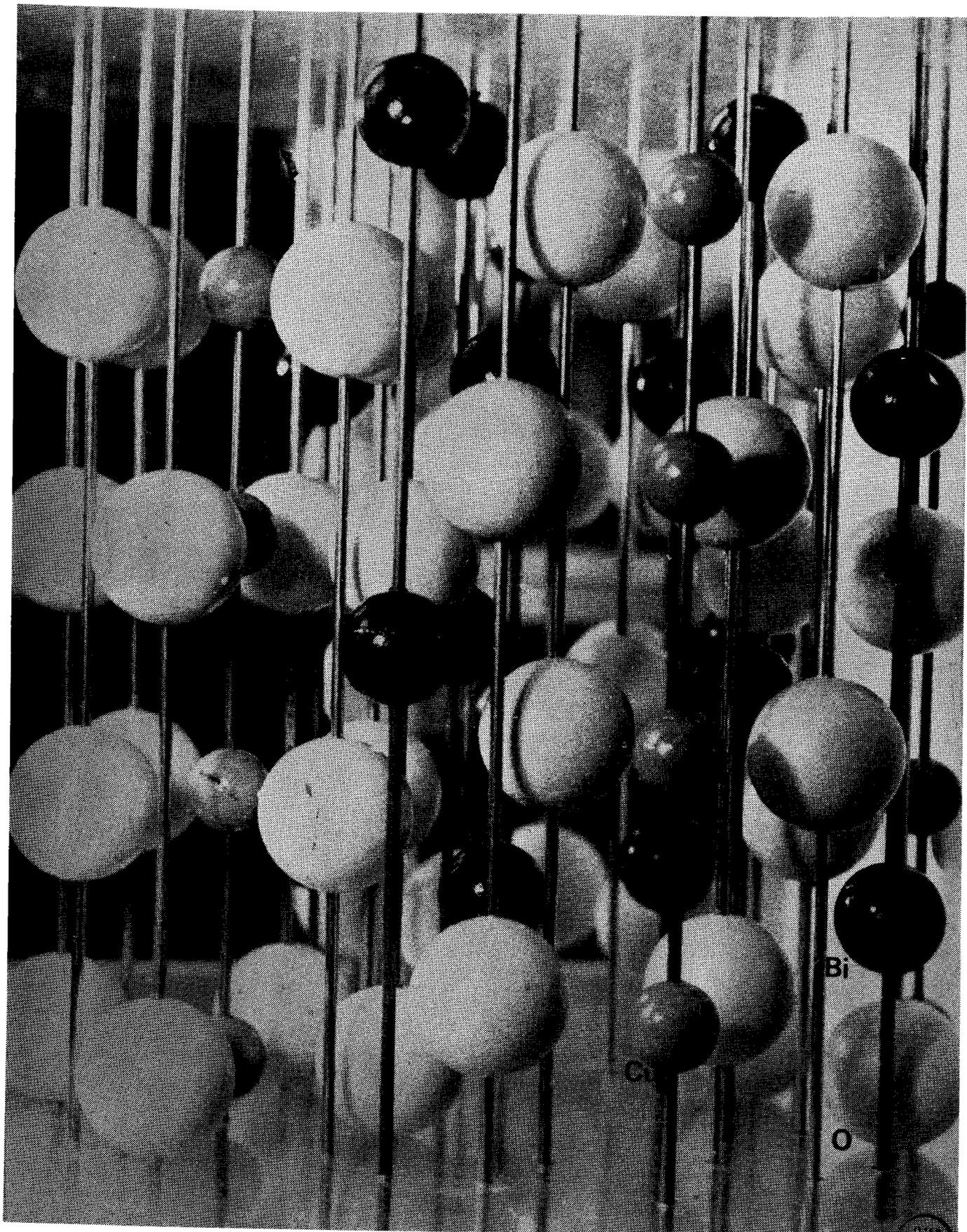


fig. 62

TABLEAU LII

h k	F _{obs}	SFC	A _{obs}	A _{cal}	B _{obs}	B _{cal}	DEL	DS	SIGMA
2 0 0	447,55	400,67	-268,26	-240,16	-35,18	-31,49	46,88	23,44	2,00
6 0 0	785,18	762,04	470,00	456,15	66,44	64,49	23,13	11,57	2,00
8 0 0	265,14	234,02	-156,53	-138,16	-34,50	30,45	31,12	15,56	2,00
10 0 0	94,34	118,53	-54,75	-68,79	-15,96	-20,05	-24,19	-10,43	2,32
3 1 0	553,62	529,26	-332,74	-318,10	-36,05	-34,47	24,37	24,37	1,00
2 2 0	416,77	358,02	250,88	215,51	23,22	19,94	58,76	29,38	2,00
3 3 0	635,22	644,38	379,32	384,79	59,87	60,73	9,16	-4,58	2,00
5 3 0	459,78	496,17	-275,80	-292,22	-34,59	-36,65	-27,38	-27,38	1,00
2 4 0	385,88	369,74	232,41	222,69	20,15	19,30	16,13	16,13	1,00
4 4 0	228,04	207,84	136,85	124,73	16,61	15,13	20,20	10,10	2,00
6 4 0	224,94	204,46	-133,07	-120,95	-28,04	-25,49	20,48	20,48	1,00
8 4 0	246,98	225,27	147,80	134,91	21,15	19,29	21,72	21,72	1,00
1 5 0	94,87	65,88	53,80	37,36	19,87	13,80	28,99	25,21	1,15
5 5 0	158,75	134,78	94,32	80,08	17,71	15,03	23,97	11,98	2,00
9 5 0	314,64	299,74	-185,15	-178,08	-34,02	-32,41	14,90	14,90	1,00
2 6 0	249,60	233,00	-147,71	-137,89	-30,83	-28,78	16,60	16,60	1,00
6 6 0	559,82	613,35	333,82	365,73	55,72	61,05	-53,53	-26,76	2,00
8 6 0	205,18	207,64	-120,71	-122,15	-28,57	-28,91	2,46	-2,46	1,00
1 7 0	81,85	66,62	47,75	38,86	12,99	10,57	15,23	8,32	1,83
3 7 0	361,11	351,12	-216,20	-210,22	-30,22	-29,38	9,99	9,99	1,00
5 7 0	88,32	50,81	49,14	28,27	20,88	12,01	37,51	26,60	1,41
2 8 0	235,80	213,60	141,02	127,74	20,85	18,88	22,19	22,19	1,00
1 9 0	342,34	331,30	-204,44	-197,85	-32,21	-31,17	11,04	11,04	1,00
3 9 0	446,32	445,98	264,28	264,08	54,38	54,33	0,34	0,34	1,00
2 10 0	146,97	150,83	87,65	89,95	14,55	14,93	3,86	-3,86	1,00
2 1 1	610,66	644,48	45,58	48,10	-366,34	-386,63	33,83	-33,83	1,00
4 1 1	625,26	636,54	-48,33	-49,20	374,89	381,65	11,28	-11,28	1,00
6 1 1	72,94	60,24	4,08	3,37	-43,91	-36,26	12,69	4,11	3,09
5 2 1	511,08	523,02	-43,89	-44,92	305,83	312,98	11,94	-11,94	1,00
7 2 1	447,05	452,47	45,34	45,89	-266,43	-269,66	5,42	-5,42	1,00
5 4 1	456,23	486,26	42,85	45,67	-272,46	-290,39	30,02	-30,02	1,00
9 4 1	66,11	29,75	7,56	3,40	-39,24	-17,66	36,36	9,09	4,00

BUS
ILLE

7 6 1	53,85	8,81	10,65	1,74	- 30,77	- 5,04	45,04	11,26	4,00
4 7 1	419,88	426,52	- 45,19	- 45,90	249,78	253,73	- 6,64	- 6,64	1,00
1 8 1	411,67	399,10	43,53	42,20	-245,04	-237,55	12,57	12,57	1,00
5 8 1	330,38	327,27	- 38,70	- 38,34	195,94	194,10	3,11	3,11	1,00
1 10 1	376,70	360,99	- 45,36	- 43,47	223,17	213,86	15,70	15,70	1,00
4 0 2	444,42	399,00	266,56	239,31	33,63	30,19	45,42	45,42	1,00
5 0 2	99,75	96,01	- 3,32	- 3,19	60,21	57,96	3,74	3,74	1,00
6 0 2	590,21	583,80	-351,95	-348,13	- 58,67	- 58,03	6,41	6,41	1,00
8 0 2	344,89	335,16	205,64	199,84	34,40	33,43	9,73	9,73	1,00
1 1 2	278,84	287,91	-167,78	-173,24	- 16,33	- 16,86	- 9,08	- 9,08	1,00
2 1 2	81,85	76,62	2,44	2,29	- 49,42	- 46,26	5,24	2,86	1,83
3 1 2	353,12	229,03	211,17	196,76	31,31	29,17	24,09	24,09	1,00
5 1 2	255,83	242,53	-153,51	-145,53	- 18,84	- 17,86	13,30	13,30	1,00
7 1 2	167,63	157,43	-100,29	- 94,19	- 14,55	- 13,66	10,20	10,20	1,00
2 2 2	153,95	148,84	- 91,76	- 88,72	- 15,52	- 15,00	5,11	5,11	1,00
8 2 2	121,66	113,20	- 71,86	- 66,87	- 15,65	- 14,56	8,45	8,45	1,00
9 2 2	68,92	36,40	- 2,89	- 1,53	41,56	21,95	32,52	8,13	4,00
2 3 2	109,78	113,53	2,23	2,30	- 66,33	- 68,59	- 3,75	- 3,75	1,00
4 3 2	101,55	106,80	3,09	3,25	- 61,31	- 64,48	- 5,25	- 5,25	1,00
5 3 2	283,90	291,46	169,00	173,50	29,91	30,71	- 7,56	- 7,56	1,00
1 4 2	99,50	104,47	- 2,20	- 2,31	60,11	63,12	- 4,97	- 4,97	1,00
2 4 2	107,94	101,74	- 63,71	- 60,05	- 4,11	- 13,30	6,20	6,20	1,00
4 4 2	91,65	96,79	- 54,38	- 57,43	- 10,60	- 11,20	- 5,14	- 4,08	1,26
2 5 2	120,00	115,73	2,82	2,72	- 72,49	- 69,91	4,27	4,27	1,00
5 5 2	187,88	185,09	-112,23	-110,57	- 17,45	- 17,19	2,79	2,79	1,00
8 5 2	70,71	63,08	3,08	2,75	- 42,64	- 38,03	7,64	2,05	3,73
1 6 2	83,67	68,25	- 2,55	- 2,08	50,52	41,21	15,42	9,12	1,69
2 6 2	357,70	365,16	213,96	218,42	31,36	32,02	- 7,46	- 7,46	1,00
3 6 2	74,83	81,19	- 2,29	- 2,49	45,18	49,02	- 6,35	- 2,35	2,70
4 6 2	290,52	302,62	173,51	180,74	27,21	28,34	-12,10	-12,10	1,00
2 7 2	60,42	65,73	2,63	2,86	- 36,43	- 39,65	- 5,35	- 1,34	4,00
3 7 2	195,90	197,40	116,05	116,95	23,60	23,78	- 1,50	- 1,50	1,00
5 7 2	171,76	170,14	-102,55	-101,59	- 16,25	- 16,10	1,62	1,62	1,00
4 8 2	88,20	99,42	- 51,84	- 58,42	- 12,51	- 14,10	-11,21	- 7,90	1,42
1 9 2	195,45	195,92	115,41	115,69	25,33	25,39	- 0,47	- 0,47	1,00
3 9 2	450,56	378,86	-267,38	-248,18	- 51,93	- 55,19	-28,30	-28,30	1,00



TABLEAU LII

N° atome	Paramètres des atomes de la maille		
	x	y	z
1	0,1682	0,1682	0,25
2	-0,1682	-0,1682	0,25
3	0,3318	0,6682	0,25
4	0,6682	0,3318	0,25
5	-0,1682	0,1682	0,75
6	0,1682	-0,1682	0,75
7	0,6682	0,6682	0,75
8	0,3318	0,3318	0,75
9	0	0,5	0,080
10	0	0,5	0,580
11	0,5	0	-0,080
12	0,5	0	0,420
13	0,287	0,110	-0,09
14	-0,287	0,110	0,41
15	0,787	0,610	0,09
16	0,213	0,610	0,59
17	-0,287	-0,110	-0,09
18	0,287	-0,110	0,41
19	0,213	0,390	0,09
20	0,787	0,390	0,59
21	-0,110	0,287	0,09
22	0,110	0,287	0,59
23	0,390	0,787	-0,09
24	0,390	0,213	0,41
25	0,110	-0,287	0,09
26	-0,110	-0,287	0,59
27	0,610	0,213	-0,09
28	0,610	0,787	0,41

Bi

Cu

O



TABLEAU LIV

N° identification atomes (ou de leurs équivalents)	d (Å)
Distances Bismuth - Oxygène	
Bi ₁ O ₁₃	2,27
Bi ₁ O ₂₂	2,27
Bi ₁ O ₁₉	2,14
Bi ₁ O ₂₄	2,14
Bi ₁ O ₂₁	2,74
Bi ₁ O ₁₈	2,74
Bi ₁ O ₂₀	4,24
Distances Cuivre - Oxygène	
Cu ₁₁ O ₁₃	2,04
Distances Bismuth - Bismuth	
Bi ₁ Bi ₈	3,50
Distances Cuivre - Cuivre	
Cu ₉ Cu ₁₀	2,90

1) Discussion de la structure

A ce niveau peut se poser la question de la similitude des structures de Bi₂CuO₄ et d'une série de composés du type A₂BO₄ tels ZnSb₂O₄ (49) et Pb₃O₄ (50) cristallisant dans le système quadratique, avec des paramètres voisins, mais appartenant au groupe d'espaces P 4₂/m b c (D₄^{13h}). En effet, il est remarquable que sur nos clichés, les réflexions fortes soient du type h + k + l = 2n.

Rappelons qu'en 8f le bismuth ne contribue pas aux autres réflexions. Dans la structure de Pb₃O₄ les atomes de plomb se situent en 8h avec les valeurs x = 0,143 et y = 0,161 peu différentes l'une de l'autre.

Si x est voisin de y, ces atomes ne contribuent pratiquement pas aux réflexions du type h k l telles que h + k + l = 2n + 1 (il s'agit

d'ailleurs si $x = y$ de la position 8f du groupe $P'4/n c c$ obtenue en traduisant la maille de $1/4$ suivant z). Dans ce cas les réflexions du type $h k 0$ telles que $h + k = 2n + 1$ peuvent très bien être absentes, non plus à cause des extinctions du groupe mais à cause de la valeur particulière de x et de y . Il reste par contre à placer quatre atomes de cuivre. Dans le groupe $P 4_2/m b c$ les positions 4a, 4b et 4d entraînent une condition d'existence supplémentaire des réflexions qui est $h + k = 2n \quad \ell = 2n$.

En strate $h k 0$ elles ne contribuent donc pas aux réflexions telles que $h + k = 2n + 1$. Par contre en strate 2 l'existence des taches de diffraction du type $h + k = 2n + 1$ ne peut être imputée aux seuls atomes d'oxygène, leur intensité étant parfois notable; ceci permet donc d'écarter le groupe $P4_2/mbc$ où ces réflexions ne peuvent être attribuées ni au Bi ($h + k + \ell = 2n$ car $x = y$) ni au Cu, toutes les positions à 4 impliquent la condition $h + k = 2n, \ell = 2n$.

La structure de Bi_2CuO_4 peut être considérée comme formée de chaînes $(BiO_2)_n$ parallèles à l'axe z de la maille, les chaînes sont à comparer à celles rencontrées dans la structure de Sb_2ZnO_4 (chaînes SbO_2), ou dans celle de Pb_3O_4 (chaînes PbO_2). Toutefois si la disposition des cations métalliques reste sensiblement la même, la position des sites oxygénés diffère plus nettement. Dans la structure de Sb_2ZnO_4 les atomes d'oxygène constituant les chaînes sont alignés suivant deux parallèles à l'axe z (même x, y pour chaque série) tandis que dans Bi_2CuO_4 les groupements BiO_2 oscillent autour de l'axe z passant par l'atome de bismuth. La soudure entre ces chaînes est assurée par le cuivre tétracoordonné en carré dans des plans parallèles à $(0 0 1)$. Cette disposition en chaînes entraîne l'existence de canaux limités par les atomes de bismuth. L'orientation des liaisons bismuth - oxygène vers l'extérieur de la maille dégage largement l'espace libre derrière chaque atome de bismuth. Dans ces conditions il paraît vraisemblable que le volume atomique vide abrite le doublet libre $6S_2$ du bismuth. Ce dernier se trouve donc situé au centre d'un arrangement bipyramidal formé de deux tétraèdres accolés par une face. Les oxygènes ou le doublet libre occupent les sommets de l'ensemble.

m) Calcul du cliché de poudre théorique

Les résultats figurent dans le tableau LV et sont en parfait accord avec les intensités observées.

TABLEAU LV

2θ	d	F	L_p	M	I/I_0	h k l
14,70	6,010	45,12	119	4	1	1 1 0
20,85	4,255	400,42	58	4	18	2 0 0
27,99	3,184	644	31,3	16	100	2 1 1
29,66	3,009	358	27,70	4	7	2 2 0
30,73	2,906	738	25,68	2	13	0 0 2
32,52	2,751	188	22,73	8	3	1 0 2
33,27	2,691	530	21,68	8	23	3 1 0
34,23	2,617	288	20,38	8	7	1 1 2
36,77	2,442	80	17,30	16	1	3 1 1
37,45	2,399	483	16,76	8	15	2 0 2
38,80	2,319	77	15,25	16	1	2 1 2
42,45	2,127	277	12,64	4	2	4 0 0
43,24	2,091	145	12,09	8	1	2 2 2
45,20	2,004	645	11	4	9	3 3 0
45,91	1,975	329	10,60	16	9	3 1 2
46,66	1,945	637	10,22	16	32	4 1 1
47,75	1,902	370	9,91	8	5	4 2 0
49,73	1,832	113	8,86	16	1	3 2 2
50,46	1,807	38	8,56	16	<1	4 2 1
52,97	1,727	562	7,65	16	19	2 1 3
53,31	1,717	399	7,57	8	5	4 0 2
54,52	1,682	104	7,17	16	1	4 1 2
55,62	1,651	792	6,83	8	17	3 3 2



RESUME ET CONCLUSIONS

Le présent travail a permis de déterminer précisément le nombre et la nature des phases solides dans les systèmes oxyde de bismuth - oxyde de plomb et oxyde de bismuth - oxyde de cuivre, tous trois éléments constitutifs des charges dans le procédé d'élaboration thermique du plomb. L'étude réalisée met en évidence une disproportion marquée entre les possibilités d'insertion des deux oxydes PbO et CuO dans le réseau de Bi₂O₃.

Dans le système oxyde de plomb - oxyde de bismuth, elle révèle l'existence de cinq composés définis et six solutions solides:

- 6Bi₂O₃, PbO (Bi₁₂PbO₁₉)
- 3Bi₂O₃, 2PbO (Bi₆Pb₂O₁₁)
- 4Bi₂O₃, 5PbO (Bi₈Pb₅O₁₇)
- 3Bi₂O₃, 7PbO (Bi₆Pb₇O₁₆)
- Bi₂O₃, 3PbO (Bi₂Pb₃O₆)
- α₁, α₂
- β, β₁, β₂
- γ

Nos investigations fixent les limites en composition et précisent l'évolution de chacune de ces phases en fonction de la température. Pour sept d'entre elles, cette description s'accompagne des données cristallographiques. La présentation de leurs propriétés physiques complète cette étude.

La solution solide α₂ signalée par LEVIN et ROTH se forme au-dessus de 690°C. Son domaine d'existence s'étend à 730°C de Bi₂O₃ pur à la fraction molaire 0,15 en oxyde de plomb. L'association de l'analyse radiocristallographique des produits trempés et de la diffractométrie X à haute température permet la mise en évidence d'une forme α₁ variété polymorphique de α₂. Elle cristallise dans le système cubique, réseau de Bravais centré et s'avère métastable au-dessous de 690°C. Nous avons mis l'accent sur l'analogie marquée de cette dernière phase avec le composé défini Bi₁₂PbO₁₉. Tous deux possèdent un

réseau cubique centré de paramètre identique. $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, stable jusque 695°C , évolue à cette température en α_2 qui conduit elle-même à α_1 au refroidissement.

Pour la fraction molaire d'oxyde de plomb égale à 0,40, nous confirmons l'existence d'un composé défini de formule $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ se décomposant à 610°C . Son cliché de diffraction X s'indexe à l'aide d'une maille hexagonale de paramètres $a = 6,32 \text{ \AA}$, $c = 11,98 \text{ \AA}$.

L'étude à la chambre de diffraction à haute température révèle l'existence d'un large domaine de solution solide (β) s'étendant de $x = 0,29$ à $x = 0,71$. Elle cristallise dans le système cubique centré. Une étude structurale analogique réalisée avec les solutions solides isomorphes des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$, permet de proposer une disposition des cations métalliques en bon accord avec les intensités du cliché de poudre.

La solution solide β possède deux variétés polymorphiques métastables à température ambiante. Pour $x \leq 0,45$, β se transforme en β_1 indéxable à l'aide d'une maille hexagonale dérivée de celle du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$. Pour $x \geq 0,49$, le refroidissement de β aboutit à une seconde variété métastable β_2 cristallisant dans le système quadratique. L'étude de monocristaux de cette phase permet de proposer un arrangement métallique dérivé de celui de l'oxyde de plomb quadratique.

Dans le domaine de fraction molaire $0,55 \leq x \leq 0,75$ existent, en plus, trois composés définis:

- $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ stable jusque 585°C , température à laquelle il se transforme en β .

- $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ stable jusque 595°C et qui se décompose ensuite en un mélange de β et du composé défini $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$.

- $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ stable jusque 615°C , température à laquelle il se décompose en $\beta + \gamma$.

Une dernière solution solide dénommée γ se manifeste au voisinage de PbO . Son cliché de diffraction X dérive de celui de l'oxyde de plomb orthorhombique.

L'ensemble de ces éléments nous a permis de proposer un diagramme des phases solides au sein duquel apparaissent nettement deux zones:

- l'une de basse température où coexistent des composés définis,
- l'autre de haute température caractérisée par une succession de solutions solides. Ce phénomène souligne les importantes possibilités de substitution réciproque des cations Bi^{3+} et Pb^{2+} .

Les considérations structurales soulignent le caractère déficitaire en anions des solutions solides de substitution de ce type. La définition précise des structures, tributaire d'une différenciation des atomes de plomb et de bismuth du point de vue de la diffraction, ne peut aboutir qu'en faisant appel à la diffraction des neutrons.

L'étude du système oxyde de bismuth - oxyde de cuivre ne permet, par contre, la mise en évidence que d'un composé défini unique de formule Bi_2CuO_4 fondant à 840°C . La considération des propriétés magnétiques conduit à lui attribuer un comportement paramagnétique avec un moment effectif de 1,79 magnétons de Bohr.

L'obtention de monocristaux nous a permis de réaliser une détermination structurale complète: Bi_2CuO_4 cristallise dans le système quadratique, réseau de Bravais primitif. Les paramètres valent $a = 8,510 \text{ \AA}$, $c = 5,814 \text{ \AA}$. Le groupe d'espace est $P 4/n c c$. La maille contient 4 molécules. L'exploitation des intensités des réflexions assorties de corrections d'absorption calculées par une méthode analytique conduit à placer le bismuth en position 8 f ($x = 0,1681$; $y = 0,1681$; $z = 0,25$), le cuivre en 4 c ($x = 0$; $y = 0,5$; $z = 0,080$) et l'oxygène en position générale ($x = 0,287$; $y = 0,110$; $z = -0,09$). La valeur finale du facteur de reliabilité s'établit à 0,053.

Nos investigations, outre la mise en évidence de huit phases inédites, mettent l'accent sur l'importance de la configuration électronique des couches externes dans la faculté de substitution d'un cation métallique: la richesse du système oxyde de bismuth - oxyde de plomb est probante à cet égard.

La détermination précise des phases solides des deux systèmes qui constituait le but de notre travail a donc été atteint. En dehors de ce cadre les bases de l'étude structurale ont été établies pour un certain nombre de composés présentant aisément un caractère monocristallin. L'exploitation des diagrammes proposés apporte aux cristallographes les éléments nécessaires à l'affinement des conditions de cristallogénèse. Elle permet, en outre, en étendant l'étude aux systèmes ternaires et quaternaires d'oxydes, de prévoir la définition exacte des critères optima de réductibilité des charges.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R.COUSSAERT, J.M.LEROY, D.THOMAS et G.TRIDOT; C.R.Acad. Sc. Paris, 266, p.1496 (1968)
- 2 - M.C.DUFOUR; Thèse Lille, 1969
- 3 - J.LAUREYNS; Thèse Lille, 1973
- 4 - J.REMY; Thèse Lille, 1971
- 5 - M.FICHEUX; Thèse Lille, 1973
- 6 - B.CODRON, P.PERROT, G.TRIDOT; C. R. Acad. Sc. Paris, 274, p.398 (1972)
- 7 - J.L.CARON; Thèse Lille, 1968
- 8 - G.TRIDOT, J.C.BOIVIN, D.THOMAS; Journal of thermal analysis, 1, p.35, (1969)
- 9 - J.C.BOIVIN, D.THOMAS, G.TRIDOT; C. R. Acad. Sc. Paris, 267, p.532, (1968)
- 10 - M.J.BUERGER; X Ray crystallography
- 11 - WIEBENGA, SMITS, Acta Cryst., 3, p.265, (1950)
- 12 - E.RUPP, G.SIEBLER; Chem. Ztg., 48, p.241, (1924)
- 13 - L.BELLADEN; Gass. Chem. Ital., 52 (11), p.160, (1922)
- 14 - I.N.BELYAEV, N.P.SMOLYANINOV; Zh. Neorg. Khim., 7, p.1126, (1962)
- 15 - L.G.SILLEN, AURIVILLIUS; Nature, 155, p.305, (1945)
- 16 - E.M.LEVIN, R.S.ROTH; J. Research of Nat. Bur. Stand., 2, p.68, (1964)
- 17 - VITING, GOLUBEVA, GORBOVSKAYA; Vestn, Mosk, Univers. Khim, 22(6), p.92, (1967)
- 18 - E.I.SPERANSKAYA, V.M.SKORIKOV; Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Norgan Mater., 3 (2), p.345 (1967)
- 19 - R.D.SHANNON, C.T.PREWITT; Acta Cryst., 25, p.925, (1969)
- 20 - L.G.SILLEN; Ark. Kem., Mineral. Geol., 12(18), (1937)
- 21 - MALMROS; Acta Chem. Scand., 24, p.384, (1970)
- 22 - G.GATTOW, H.SCHRODER; Z. Anorg. Allg. Chem., 318, p.176, (1962)
- 23 - L.G.SILLEN; Z. Kristallogr. Mineral. Petro., 103, p.274, (1941)
- 24 - A.A.ZAV'YALOVA, R.M.IMANOV; Soviet Physics Cristallography, 13(1), p.37, (1968)
- 25 - G.GATTOW, SHUTZE; Z. Anorg. Allg. Chem., 238, p.44, (1964)
- 26 - C.N.R.RAO, G.V.SUBBA RAO, S.RAMDAS; J. Phys. Chem., 73, p.672, (1964)
- 27 - W.C.SCHUMB, E.S.RITTNER; J. Amer. Chem. Soc., 65, p.1055, (1943)
- 28 - V.A.JACQUELAIN; J. Pralet. Chem., 14, p.3, (1838)
- 29 - A.E.NORDENSKIOLD; Pogg. Ann., 114, p.622 (1861)
- 30 - M.M.P.MUIR, A.HUTCHINSON; J. Chem. Soc., 55, p.143, (1889)

- 31 - W.GUERTLER; Z. Anorg. Allg. Chem., 37, p.222, (1903)
- 32 - L.G.SILLEN; Naturwiss, 13, p.206, (1940)
- 33 - S.C.ABRAHAMS, P.B.JAMIESO, J.L.BERSTEIN; J. Chem. Phys., 47(10), p.4034,
(1967)
- 34 - B.FRIT, M.JAYMES, G.PEREZ, P.HAGENMULLER; Rev. Chim. Min., 8, p.453, (1971)
- 35 - R.GUILLERMO, G.TRIDOT; Publication en cours
- 36 - P.CONFLANT; Thèse en cours
- 37 - L.G.SILLEN, B.SILLEN; Z. Phys. Chem. 49, p.27, (1944)
- 38 - W.G.WYCKOFF; Crystal structures, volume 1, p.135
- 39 - J.CASSEDANE, C.P.CAMPELO; An. Acad. Brasil, Ci., 38(1), p.35 (1966)
- 40 - S.DE MEULENAER, H.TOMPA; Acta Cryst., 19, p.1014, (1965)
- 41 - R.G.HOWELLS; Acta Cryst., 3, p.366, (1950)
- 42 - CROMER, WABER; Acta Cryst., 18, p.108, (1965)
- 43 - C.T.PREWITT; Fortran IV Full - Matrix Crystallographic Least Squares
Program, SFLS - 5
- 44 - V.VAND, P.F.EILAND, R.PEPINSKY; Acta Cryst., 10, p.303, (1957)
- 45 - H.A.LEVY; Acta Cryst., 9, p.679, (1956)
- 46 - PETERSE, PALM, Acta Cryst., 20, p.147, (1966)
- 47 - E.W.HUGHES; J.A.C.S., 63b, p.1737, (1941)
- 48 - HAMILTON; Acta Cryst., 18(3), p.502, (1965)
- 49 - S.STAHL; Arkiv. för Kemi, Mineralogi, o-geologi, 5, Bd 17B, (1943)
- 50 - M.K.FAYEK, J.LECIEJEWICZ; Z. Anorg. und Allg. Chem. Bd 336, p.104, (1965)

ANNEXE: PROGRAMME T T B 1

```

000      'BEGIN' 'INTEGER' RESEAU, HMAX, KMAX, LMAX, H, K, L, R, RI, IT, IT1, IT2, IT3, IT4, PASH,
001      PASN, LLMAX, HHMAX, NITER;
002      'REAL' D, E, F;
003      'REAL' A, B, C, BETA, LAMB, PHIO, AR, BR, CR, BETAR, PI, W, ZETA, NU, XI, PHI, DELTA, OMEGA,
004      TH2, UPS, U, V, UU, VV, LP1, T, PHE;
005      'BOOL' HNEG;
006      'BOOL' CONDL, CONDH, A1, A2, A3, A4;
007      'INTEGER' 'ARRAY' CARTE{0:20}, CARTE1{1:20};
008      'SWITCH' AIG3:=E21, E22, E23;
009      'SWITCH' AIG2:=E1, E2, E3, E4;
010      'REAL' 'PROCEDURE' ARCCOS;
011      'CODE';
012      'REAL' 'PROCEDURE' ARCSIN;
013      'CODE';
014      'PROCEDURE' DEROU;
015      'CODE';
016      'PROCEDURE' SCHN;
017      'CODE';
018      'PROCEDURE' ETABDR(D, T);
019      'VALUE' D;
020      'INTEGER' D;
021      'INTEGER' 'ARRAY' T;
022      'CODE';
023      'PROCEDURE' DRETAB(D, T);
024      'VALUE' D;
025      'INTEGER' D;
026      'INTEGER' 'ARRAY' T;
027      'CODE';
028      'PRO' CHAINE(K, T, );
029      'VALUE' K;
030      'INTEGER' 'ARRAY' T;
031      'INTEGER' K;

```



```

030      'CODE';
031      'PROCEDURE' REMP (H, K, L, U, V, W, UP, VP, WP);
032      'VALUE' H, K, L, U, V, W, UP, VP, WP;
033      'INTEGER' H, K, L;
034      'REAL' U, V, W, UP, VP, WP;
035      'BEGIN1' 'INTEGER' ESP, ZERO, R, RN, S1, R1, R2, R3, R4, EX;
036      'BOOLEAN' B;
037      ZERO:=0;
038      ESP:=16;
039      CARTE{0}:=0;
040      CHAINE (ESP, CARTE);
041      CHAINE (ESP, CARTE);
042      CHAINE (ESP, CARTE);
043      CHAINE (ESP, CARTE);
044      CHAINE (ESP, CARTE);
045      CHAINE (ZERO, CARTE);
046      'FOR' R:=H, K, L, 'DO' 'BEGIN' S1:='IF' R>=0 'THEN' 0 'ELSE' 1;
047      RN:=ABS(R%10)+32;
048      CHAINE (RN, CARTE);
049      RN:=ABS(R)-ABS(R%10)*10+32*S1;
050      CHAINE (RN, CARTE);
051      'END';
052      'FOR' R:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 19 'DO' CHAINE (ESP, CARTE);
053      EX:=58;
054      CHAINE (EX, CARTE);
055      EX:=32;
056      CHAINE (EX, CARTE);
057      RN:=1;
058      CHAINE (RN, CARTE);
059      CHAINE (EX, CARTE);
060      RN:=3;
061      CHAINE (RN, CARTE);
062      B:='FALSE';
063      RER:;
064      'FOR' R:=ENTIER(U*10000), ENTIER(V*10000), ENTIER(W*10000) 'DO' 'BEGIN' S1:=
064      'IF' R>=0 'THEN' 0 'ELSE' 1;
065      R1:=ABS(R%1000)+32;
066      CHAINE (R1, CARTE);
067      R1:=R1-32;

```

```

068      R2:=ABS(R%100)-R1*10;
069      CHAINE (R2,CARTE);
070      R3:=ABS(R%10)-R1*100-R2*10;
071      CHAINE (R3,CARTE);
072      R4:=ABS(R)-R1*1000-R2*100-R3*10+32*S1
073      CHAINE (R4,CARTE);
074      'END';
075      'IF' 'NOT' 'B' 'THEN' 'BEGIN' EX:=58;
076      CHAINE (EX,CARTE);
077      EX:=32;
078      CHAINE (EX,CARTE);
079      R:=2;
080      CHAINE (R,CARTE);
081      CHAINE (EX,CARTE);
082      CHAINE (R+2,CARTE);
083      U:=UP;
084      V:=VP;
085      W:=WP;
086      B:='TRUE';
087      'GOTO' RER'END';
088      EX:=58;
089      CHAINE (EX,CARTE);
090      'FOR' R:=1,2,3,4,5,6'DO' CHAINE (ESP,CARTE);
091      RN:=33;
092      CHAINE (RN,carte);
093      CHAINE (ZERO,CARTE);
094      CHAINE (ZERO,CARTE);
095      RN:=4;
096      CHAINE (RN,CARTE);
097      CHAINE (RN,CARTE);
098      CHAINE (RN-1,CARTE);
099      CHAINE (ZERO,CARTE);
100      CHAINE (RN,CARTE);
101      CARTE{0}: =80;
102      'FOR' ZERO:=1'STEP'1'UNTIL'20'DO' CARTE1{ZERO}: =CARTE{ZERO};
103      ETABDR(2,CARTE1);
104      NITER:=NITER+1;
105      'END';
106      DEROU;

```



```

107      'COMMENT 'CALCUL-DE-LP-ET-DES-COSINUS-DIRECTEURS-FAISCEAU-NORMAL;
107      NITER:=0
108      TEXT("PARAMETRES?DIRECTS\");
109      PRINT(2);
110      A:=DATA;
111      B:=DATA;
112      C:=DATA;
113      BETA:=DATA;
114      LAMB:=DATA;
115      PHIO:=DATA;
116      RESEAU:=DATA;
117      HMAX:=DATA;
118      KMAX:=DATA;
119      LMAX:=DATA;
120      HNEG:=1=DATA;
121      TEXT("?????A?????????B?????????C???????BETA\");
122      PRINT(2);
123      EDIT("F9.3\,A);
124      EDIT("F9.3\,B);
125      EDIT("F9.3\,C);
126      EDIT("F9.3\,BETA);
127      PRINT(1);
128      TEXT("LONGUEUR?D'ONDE=\);
129      EDIT("F9.5\,LAMB);
130      TEXT("??PHI?ZERO=\);
131      EDIT("F9.3\PHIO);
132      TEXT("??RESEAU=\);
133      EDIT("F3.0\,RESEAU);
134      PRINT(2);
135      AR:=LAMB/A;
136      BR:=LAMB/B;
137      CR:=LAMB/C;
138      BETAR:=180-BETA;
139      TEXT("PARAMETRES?RECIPROQUES\);
140      PRINT(2);
141      TEXT("?????AR?????????BR?????????CR???????BETA?R\);
142      PRINT(2);
143      EDIT("F9.3\,AR);
144      EDIT("F9.3\,BR);

```

```

145     EDIT("F9.3\,CR);
146     EDIT("F9.3\,BETAR);
147     PRINT(1);
148     PI:=3.1415927;
149     PHIO:=PHIO*PI/180;
150     BETAR:=BETAR*PI/180;
151     R:=RESEAU%10;
152     R1:=RESEAU-R*10;
153     W:=0;
154     TEXT("??H??K??L?????2*THETA?????????UPS?????????OMEGA???U?????????V?????????
154     W?????????U'?????????V'?????????W'?????LP-1\);
155     PRINT(3);
156     TEXT("*****
156     *****\);
157     PRINT(1);
158     'FOR'K:=0'STEP'1'UNTIL'KMAX'DO''BEGIN'ZETA:=K*BR;
159     'IF'ZETA>1'THEN''GOTO'FIN;
160     NU:=ARCSIN(ZETA);
161     IT:=NU*180/PI;
162     IT1:=ENTIER(IT);
163     IT2:=ENTIER((IT-IT1)*3600);
164     IT3:=IT2%60;
165     SPACE(109);
166     TEXT("NU=\);
167     EDIT("F3.0\IT1);
168     EDIT("F3.0\IT3);
169     PRINT(2);
170     CONDH:='TRUE';
171     'IF'NOT'HNEG'THEN''BEGIN'PASH:=1;
172     HHMAX:=HMAX;
173     'GOTO'I1;
174     'END';
175     HBOUCLE:'IF'CONDH'THEN''BEGIN'PASH:=1;
176     HHMAX:=HMAX;
177     'END''ELSE''BEGIN'PASH:=-1;
178     HHMAX:=-HMAX;
179     'END';
180     I1:'FOR'H:=0'STEP'PASH'UNTIL'HHMAX'DO''BEGIN'CONDL:='TRUE';
181     LBOUCLE:'IF'CONDL'THEN''BEGIN'PASL:=1;

```



```

182      LLMAX:=LMAX;
183      'END' 'ELSE' 'BEGIN' PASL:=-1;
184      LLMAX:=-LMAX;
185      'END';
186      'FOR' L:=0 'STEP' PASL 'UNTIL' LLMAX 'DO' 'BEGIN' 'IF' H=0 'AND' K=0 'AND' L=0 'THEN'
186      'GOTO' FINI;
187      A1:=H+K-((H+K)%2*2)=0;
188      A2:=H+L-((H+L)%2*2)=0;
189      A3:=K+L-((K+L)%2*2)=0;
190      'GOTO' AIG2{R};
191      E1:'GOTO'E6;
192      E2:'GOTO'AIG3{R1};
193      E21:'GOTO' 'IF' A3 'THEN' E6 'ELSE' FINI;
194      E22:'GOTO' 'IF' A2 'THEN' E6 'ELSE' FINI;
195      E23:'GOTO' 'IF' A1 'THEN' E6 'ELSE' FINI;
196      E3:A4:=H+K+L-((H+K+L)%2*2)=0;
197      'GOTO' 'IF' A4 'THEN' E6 'ELSE' FINI;
198      E4:'GOTO' 'IF' A1 'AND' A2 'AND' A3 'THEN' E6 'ELSE' FINI;
199      E6: XI:=SQRT(H*H*AR*AR+L*L*CR*CR+2*ABS(H)*ABS(L)*AR*CR*COS(BETAR));
200      'IF' XI=0 'THEN' 'GOTO' FINI;
201      'IF' L=0 'AND' H#0 'THEN' 'BEGIN' 'IF' H>0 'THEN' PHI:=0 'ELSE' PHI:=PI;
202      'GOTO' REP;
203      'END';
204      'IF' H=0 'THEN' PHI:=BETAR 'ELSE' 'BEGIN' D:=(H*H*AR*AR-L*L*CR*CR+XI*XI)/
204      (2*H*AR*XI);
205      'IF' ABS(D)>1 'THEN' 'GOTO' FINI;
206      PHI:=ARCCOS(D);
207      'END';
208      'IF' L<0 'THEN' PHI:=2*PI-PHI;
209      REP:E:=(ZETA*ZETA+XI*XI)/(2*XI);
210      'IF' ABS(E)>1 'THEN' 'GOTO' FINI;
211      DELTA:=ARCCOS(E);
212      PHE:=PHI+PHIO;
213      OMEGA:='IF' PHE<PI+DELTA 'THEN' PI+DELTA-PHE 'ELSE' 3*PI+DELTA-PHE;
214      T:=0.5*(2-ZETA*ZETA-XI*XI);
215      'IF' ABS(T)>1 'THEN' 'GOTO' FINI;
216      TH2:=ARCCOS(T);
217      F:=T/SQRT(1-ZETA*ZETA);
218      'IF' ABS(F)>1 'THEN' 'GOTO' FINI;

```

```

219     UPS:=ARCCOS(F);
220     U:=COS(OMEGA);
221     V:=SIN(OMEGA);
222     UU:=-COS(UPS+OMEGA);
223     VV:=-SIN(UPS+OMEGA);
224     LP1:=(2*COS(NU)*SIN(UPS))/(1+COS(NU)*COS(NU)*COS(UPS)*COS(UPS));
225     EDIT("F3.0\,H);
226     EDIT("F3.0\,K);
227     EDIT("F3.0\,L);
228     EDIT("F12.2\,TH2*180/PI);
229     EDIT("F12.2\,UPS*180/PI);
230     EDIT("F12.2\,OMEGA*180/PI);
231     ZETA:=-ZETA;
232     REMP(H,K,L,U,V,W,UU,VV,ZETA);
233     ZETA:=-ZETA;
234     'IF'K=2'THEN' 'GOTO'QQU;
235     EDIT("F9.4\,U);
236     EDIT("F9.4\,V);
237     EDIT("F9.4\,W);
238     EDIT("F9.4\,UU);
239     EDIT("F9.4\,VV);
240     EDIT("F9.4\,ZETA);
241     QQU:EDIT("F9.4\,LP1);
242     PRINT(1);
243     'IF'K=0'THEN' 'BEGIN'SCHN(CARTE);
244     PRINT(1);
245     'END';
246     FINI:'END';
247     'IF' 'NOT'CONDL'THEN' 'GOTO'HHH;
248     CONDL:='FALSE';
249     'IF' 'NOT'CONDL'THEN' 'GOTO'LBOUCLE;
250     HHH:'END';
251     'IF' 'NOT'CONDH'THEN' 'GOTO'KKK;
252     CONDH:='FALSE';
253     'IF' 'NOT'CONDH'THEN' 'GOTO'HBOUCLE;
254     KKK:'END';
255     FIN:TEXT("NOMBRE?DE?TABLEAUX?SUR?BANDE??:\);
256     EDIT("F7.0\,NITER);
257     PRINT(5);

```



```
258     K:=2+4+2+10+2+16+2+22;
259     'FOR'H:=1'STEP'1'UNTIL'20'DO'CARTE1{H}:=K;
260     CARTE{0}:=0;
261     'FOR'H:=1,2,3,4'DO'CHaine(43,CARTE);
262     CARTE1{1}:=CARTE{1};
263     ETABDR(2,CARTE1);
264     'END'
```

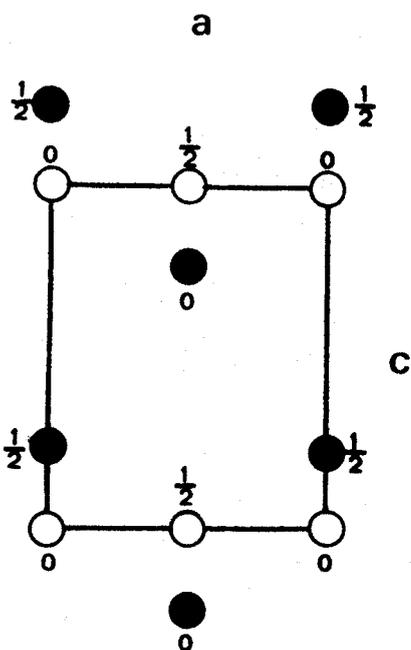
● Pb
○ O

PbO rouge

$a = 3,9729 \text{ \AA}$

$c = 5,0192 \text{ \AA}$

P 4/nmm



d'après WYCKOFF

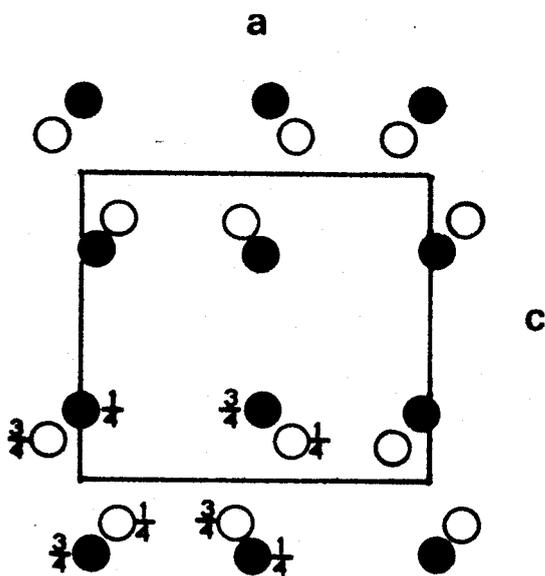
PbO jaune

$a = 5,489 \text{ \AA}$

$b = 4,755 \text{ \AA}$

$c = 5,891 \text{ \AA}$

Pbma



d'après WYCKOFF

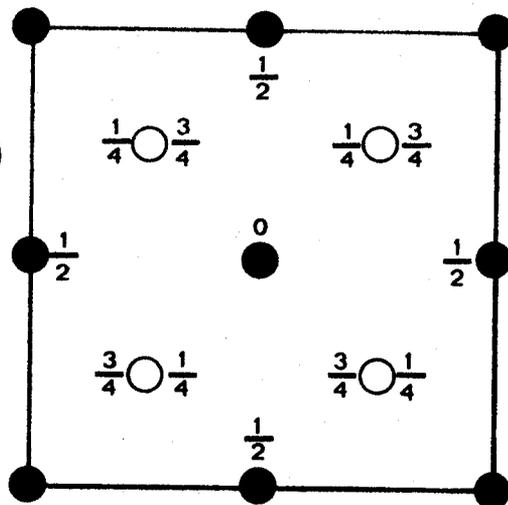


● Bi
○ O (6 O statistiques)

Bi_2O_3 $\bar{6}$

$a = 5,66 \text{ \AA}$

$F \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$



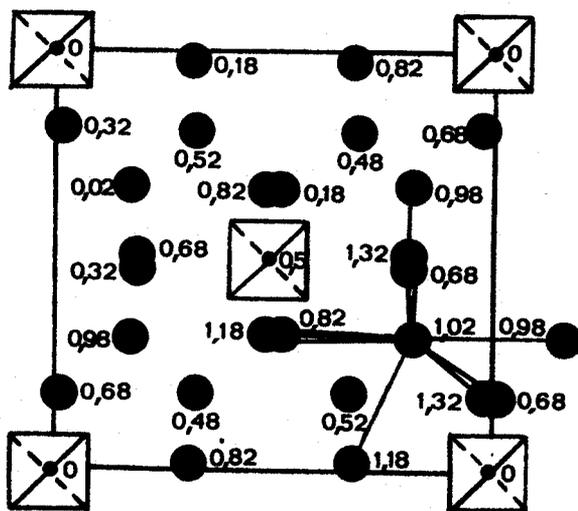
d'après GATTOW et SHRÖDER

● Bi
● Ge
☒ tétraèdres GeO_4

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

$a = 10,1455 \text{ \AA}$

I 23



d'après ABRAHAMS,
JAMIESON et BERNSTEIN

BUS
LILLE