

50376
1986
103

50376
1986
103

N° D'ORDRE : 390

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR INGENIEUR

Spectrochimie

par

DEBREUILLE-GRESSE Marie-Françoise



SYNTHESE, STRUCTURE ET PROPRIETES
DE COMPOSES DU BISMUTH ET
D'ANIONS PHOSPHATE OU VANADATE

Soutenue le 24 Juin 1986 devant la Commission d'Examen

- | | |
|-------------------|------------|
| MM. J.P. BONNELLE | Président |
| F. ABRAHAM | Rapporteur |
| J.C. BOIVIN | Examineurs |
| P. LERNER | |
| P. PERROT | |
| D. THOMAS | |

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SCHILTZ, SAVARD, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. SIMON Michel	Sociologie
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CAYATTE Jean-Louis	Sciences économiques
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. CURGY Jean-Jacques	Biologie
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DELORME Robert	Sciences économiques
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographi
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé- riques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GREGORY Pierre	I.P.A.
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne

M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques
M. LATTEUX Michel	Informatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MONTEL Marc	Physique du solide
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROBINET Jean-Claude	E.U.D.I.L.
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STAROSWIECKI Marcel	Informatique
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
Mme TJOTTA Jacqueline	Mathématiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

A mes parents

A Eric

*"L'Univers m'embarrasse et je ne puis songer,
Que cette horloge existe et n'ait point d'horloger"*

Voltaire

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (UA CNRS 452) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

J'adresse mes remerciements à Monsieur D.J. THOMAS, Professeur à l'Université de Valenciennes, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE de l'Université des Sciences et Techniques de Lille qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur F. ABRAHAM, Maître de Conférences à l'Université de Valenciennes, d'avoir assuré la direction de ce travail. Je suis heureuse de pouvoir témoigner ici du plaisir que j'ai eu à travailler avec lui. Il a su grâce à ses précieux conseils rendre mon sujet particulièrement motivant et je lui en suis très reconnaissante.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur J.C. BOIVIN, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour la sympathie qu'il m'a toujours témoignée.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur P. LERNER, Adjoint au Directeur de la Division Matériaux du Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité, d'avoir bien voulu témoigner de l'intérêt de ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

A Monsieur P. PERROT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, j'adresse mes remerciements pour avoir examiné ce travail et accepté de participer à ce jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur G. NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie, pour sa grande disponibilité et les conseils fructueux dont il m'a toujours fait bénéficier.

J'ai une pensée reconnaissante pour Monsieur J. TREHOUX qui m'a donné envie de venir participer aux travaux de recherche du Laboratoire et qui m'y a si bien accueillie.

Je remercie Madame I. LEDOUX du Centre National d'Etudes des Télécommunications de Bagneux, qui a effectué les tests d'optique non linéaire sur poudres.

Que tous les membres du Laboratoire sachent que j'ai été très heureuse de travailler à leur côté. Je remercie tout particulièrement Madame P. SONDAG pour sa précieuse participation ainsi que toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation pratique de ce mémoire.

Introduction

Chapitre I- Le système K_3PO_4 - $BiPO_4$ et l'oxyphosphate $K_2Bi_3(PO_4)_3O$

I.1. Etude du système K_3PO_4 - $BiPO_4$	9
I.1.1. Préparation	9
I.1.2. Les phases obtenues	9
I.1.2.1. Le composé $K_3Bi(PO_4)_2$	9
I.1.2.2. Les autres phases	16
I.2. Le composé $K_3Bi_5(PO_4)_6$	18
I.2.1. Hypothèse formulaire	18
I.2.2. Structure de $K_3Bi_5(PO_4)_6$	18
I.2.2.1. Généralités sur les déterminations structurales	22
a) Mesure des intensités sur diffractomètre automatique	22
α) Détermination de la maille	22
β) Paramètres de la collecte des intensités	23
b) Traitement des intensités et détermination des structures	25
I.2.2.2. Etude photographique et collecte des données	31
a) Etude photographique	31
b) Collecte des intensités	31
c) Corrections d'absorption	31
I.2.2.3. Détermination de la structure	32
I.2.2.4. Description de la structure	34
I.3. L'oxyphosphate $K_2Bi_3(PO_4)_3O$	37
I.3.1. Détermination de la structure à température ambiante	40
I.3.2. Description de la structure	40
I.3.3. Synthèse de la phase pure	47
I.3.4. La surstructure	49
I.3.5. La transition ordre-désordre	53
I.3.5.1. Mise en évidence	53
I.3.5.2. Détermination de la structure haute température	53
I.3.5.3. Discussion : transition ordre-désordre	62
I.3.6. Conductivité	63
I.3.7. Les propriétés diélectriques	64
I.3.7.1. Définitions et méthodes d'étude des matériaux ferroélectriques	64

a) Définition	64
b) Mise en évidence des propriétés ferroélectriques	64
c) Préparation des échantillons	64
d) Etude de la constante diélectrique	64
e) Etude de la polarisation en fonction du champ appliqué	66
f) Mesures de thermocourants	67
I.3.7.2. Résultats	68
I.3.8. Les composés $K_{2-x}Pb_{2x}Bi_{3-x}(PO_4)_3O$	71
Bibliographie	75
Chapitre II- Le vanadate de bismuth et de potassium $K_3Bi_2(VO_4)_3$ structure, transition, conductivité ionique	
II.1. La structure de $K_3Bi_2(VO_4)_3$	79
II.1.1. Préparation des monocristaux	79
II.1.2. Etude photographique et collecte des données	79
II.1.3. Détermination de la structure	80
II.1.4. Description de la structure	84
II.2. Transition de phases et conductivité de $K_3Bi_2(VO_4)_3$	88
II.2.1. Synthèse de $K_3Bi_2(VO_4)_3$	88
II.2.2. Transition de phases dans $K_3Bi_2(VO_4)_3$	89
II.2.3. Conductivité de $K_3Bi_2(VO_4)_3$	90
II.2.3.1. Méthode expérimentale	90
II.2.3.2. Réalisation pratique	93
a) La cellule de mesure	93
b) Les échantillons	94
c) Les électrodes	95
d) L'appareillage de mesure	95
e) Détermination de la conductivité et de l'énergie d'activation	97
II.2.3.3. Résultats	97
II.3. Le composé $NaK_2Bi_2(VO_4)_3$	100
Bibliographie	105

Chapitre III- L'oxyde $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
Structure, transitions de phases, conductivité ionique

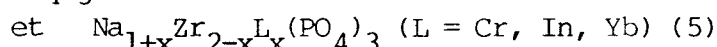
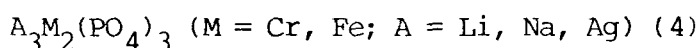
III.1. Détermination de la formule	107
III.2. Synthèse de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et de la solution solide $\text{Bi}_4\text{V}_{2x}\text{O}_{6+5x}$ ($0,86 \leq x \leq 1$) et transitions de phases	109
III.2.1. Synthèse et identification	109
III.2.2. Transitions de phases	111
III.3. Structure de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	120
III.3.1. Obtention des monocristaux	120
III.3.2. Collecte et corrections des intensités	120
III.3.3. Détermination de la structure	121
III.3.4. Description de la structure et discussion	124
III.4. Conductivité de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	128
III.5. Nombre de transport des ions $\text{O}^=$	130
III.5.1. Principe de mesure	130
III.5.2. Résultats	132
Bibliographie	135
CONCLUSION	139

INTRODUCTION

Les composés contenant des anions tétraédriques, notamment les ions sulfates, phosphates ou vanadates, sont souvent le siège de transitions structurales lors d'une élévation de température. C'est ainsi qu'au laboratoire a été étudiée une série de sulfates mixtes de cations trivalents et monovalents présentant une suite de transitions originales (1,2,3). Cependant la faible stabilité des sulfates limite les possibilités d'études et d'applications.

Par contre, avec les ions phosphates ou vanadates, de nombreuses applications ont été proposées. Nous signalerons notamment :

- la conductivité ionique dans les phosphates de formule



possédant une structure dérivée de la structure du Nasicon;

- les propriétés optiques des phases $A_3Ln(PO_4)_2$ et $A_3Ln(VO_4)_2$ ($A = Na, K, Rb, Cs$; $Ln =$ terre rare) de structure dérivée du type β - K_2SO_4 (6,7,8);

- la ferroélectricité dans les composés $ABPO_4$ ($A = Na, K$; $B = Ca, Zn, Sn, Cd, Ba, Pb$) (9).

De plus, l'association de ces anions et de cations possédant un doublet non liant tels Bi^{3+} ou Pb^{2+} peut conduire à des composés ayant une structure légèrement déformée et possédant des propriétés ferroélastiques; citons le vanadate $BiVO_4$ (10,11,12) et la solution solide $Pb_3(P_xV_{1-x}O_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) (13 à 18).

De nombreuses études ont déjà été réalisées au laboratoire sur les combinaisons oxygénées du bismuth et de plomb ou de métaux de transition (19-20) ou d'alcalin (21) ou enfin d'alcalino-terreux (22).

Il nous est paru souhaitable de mettre à profit cette expérience et d'étudier les phosphates et vanadates de bismuth et d'alcalin. Les composés obtenus dans de tels systèmes sont susceptibles de présenter deux types de propriétés qui font l'objet d'investigations au laboratoire : la ferroélectricité et/ou la ferroélasticité, d'une part, et la conductivité ionique, d'autre part. Dans un premier temps, nous nous sommes volontairement limités au potassium. Notre but n'était pas d'établir les diagrammes complets $K_2O-Bi_2O_3-P_2O_5$ (ou V_2O_5), projet qui eut été ambitieux et irréalisable du fait de l'hydrolyse et des possibilités d'oxydo-réduction tant dans le domaine riche en Bi_2O_3 (21,23) que dans le domaine riche en P_2O_5 ou V_2O_5 . Nous ne nous sommes donc intéressés qu'à certaines compositions.

Comme nous l'avons déjà signalé, deux formules sont fréquemment adoptées par de nombreux phosphates de cations trivalents et monovalents : $A_3^I M^{III} (PO_4)_2$ et $A_3^I M^{III} (PO_4)_3$; nous avons donc, en premier lieu, examiné des compositions $K_3 Bi_x (PO_4)_{1+x}$ avec $1 \leq x \leq 3$.

Dans un premier chapitre, nous décrirons les deux composés obtenus. Pour certains rapports, $K_3 PO_4 : BiPO_4$ apparaît une troisième phase isolable sous forme de monocristaux. Leur étude par diffraction X a révélé qu'il s'agissait d'un oxyphosphate $K_2 Bi_3 (PO_4)_3 O$; celui-ci présente une transition ordre-désordre vers $470^\circ C$.

S'il n'existe pas de phosphate de composition $K_3 Bi_2 (PO_4)_3$ par contre, le vanadate $K_3 Bi_2 (VO_4)_3$ a pu être isolé et étudié: il présente une transition vers $510^\circ C$ et une conductivité non négligeable. La structure et les propriétés de ce vanadate seront rapportées dans le second chapitre.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons les premiers résultats obtenus sur la phase $Bi_4 V_2 O_{11}$ dont la structure est bâtie à partir de feuillets $(Bi_2 O_2)^{2+}$ et qui est le siège de nombreuses transitions. Son analogie structurale avec le catalyseur d'oxydation $Bi_2 MoO_6$ et les nombreux matériaux ferroélectriques à couches $Bi_2 O_2^{2+}$ permet d'envisager des propriétés intéressantes qui devront faire l'objet d'études ultérieures. Enfin, ce composé est le siège d'une conductivité par ions oxydes qui a pu être mesurée en fonction de la température.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. JOLIBOIS, G. LAPLACE, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *Acta Cryst.*, B 36, 2517 (1980)
2. B. JOLIBOIS, G. LAPLACE, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *J. of Solid State Chem.*, 40(1), 69 (1981)
3. C. BREMARD, J. LAUREYNS, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *J. of Solid State Chem.*, 59(2), 210 (1985)
4. F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCREPEL, E. BRETEY et M. de la ROCHERE, *Solid State Ionics*, 9 & 10, 851 (1983)
5. C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI et R. BROCHU, *Mater. Res. Bull.*, 16, 285 (1981)
6. H. Y-P. HONG et S.R. CHINN, *Mater. Res. Bull.*, 11, 421 (1976)
7. V.H. WULFF, B. FINKE and L.S. SCHWARZ, *Z. Phys. Chemie*, 262, 1155 (1981)
8. M. VLASSE, C. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *J. of Solid State Chem.*, 35, 318 (1980)
9. B. ELOUADI, L. ELAMMARI et J. RAVEZ, *Ferroelectrics*, 56, 17 (1984)
10. A.W. SLEIGHT, H-Y. CHEN, A. FERRETTI and D.E. COX, *Mater. Res. Bull.*, 14, 1571 (1979)
11. W.I.F. DAVID, A.M. GLAZER and A.W. HEWAT, *Phase Transitions*, 1, 155 (1979)
12. A. PINCZUK, B. WELBER and F.H. DACOL, *Solid State Comm.*, 29, 515 (1979)
13. L.H. BRIXNER, P.E. BIERSTEDT, W.F. JAEP and J.R. BARKLEY, *Mater. Res. Bull.*, 8, 497 (1973)
14. L.H. BRIXNER, R.B. FLIPPEN and W. JEITSCHLO, *Mater. Res. Bull.*, 10, 1327 (1975)
15. R.V. HODENBERG and E. SALJE, *Mater. Res. Bull.*, 12, 1029 (1977)
16. E. SALJE and K. IISHI, *Acta Cryst.*, A 33, 399 (1977)
17. J.M. KIAT, P. GARNIER, G. CALVARIN and D. WEIGEL, *Ferroelectrics* 55, 135 (1984)
18. P. GARNIER, G. CALVARIN, J.F. BERAR and D. WEIGEL, *Mater. Res. Bull.*, 19, 407 (1984)
19. J.C. BOIVIN, Thèse d'Etat, Lille (1975)
20. F. ABRAHAM, Thèse d'Etat, Lille (1980)
21. J. TREHOUX, Thèse d'Etat, Lille (1981)
22. P. CONFLANT, Thèse d'Etat, Lille (1985)
23. J. TREHOUX, F. ABRAHAM et D. THOMAS, *Mater. Res. Bull.*, 17, 1235 (1982)

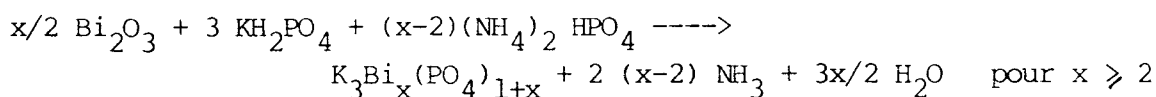
CHAPITRE I

Le système K_3PO_4 - $BiPO_4$ et l'oxyphosphate $K_2Bi_3(PO_4)_3O$

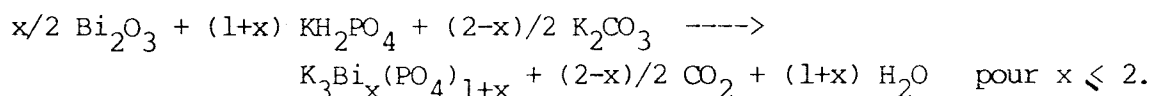
I.1. Etude du système K_3PO_4 - $BiPO_4$

I.1.1. Préparation

Afin d'éviter la synthèse préalable du phosphate de bismuth et de l'orthophosphate tripotassique (de manipulation délicate en raison de sa facilité d'hydratation) et dans le but d'améliorer les réactivités à température modérée, les phosphates de potassium et de bismuth sont synthétisés "in situ" par réaction entre le sesquioxyde de bismuth, Bi_2O_3 (Johnson Matthey), le dihydrogénophosphate de potassium, KH_2PO_4 (Prolabo, RP), l'hydrogénophosphate d'ammonium, $(NH_4)_2HPO_4$ (Fluka Purissima) et le carbonate de potassium, K_2CO_3 (Johnson Matthey) mélangés suivant des proportions respectant les stoechiométries :



ou



Les réactifs sont broyés ensemble en mortier d'agate puis chauffés jusque $300^\circ C$, maintenus à cette température pendant 2 heures afin d'assurer la décomposition de l'hydrogénophosphate d'ammonium puis finalement calcinés 16 heures à $850^\circ C$. Les réactions sont systématiquement effectuées à l'air, en nacelle d'or, car l'oxyde de bismuth, très réactif, attaque la silice et le platine à haute température.

Après chaque réaction, un cliché de diffraction X est réalisé à l'aide d'une chambre à focalisation du type Guinier en utilisant un rayonnement, issu d'une anticathode de cuivre, rendu monochromatique par diffraction sur un cristal de quartz ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418\text{\AA}$).

I.1.2. Les phases obtenues

I.1.2.1. Le composé $K_3Bi(PO_4)_2$

Une phase apparaît pure pour $x = 1$: elle correspond donc à la formule $K_3Bi(PO_4)_2$. Le cliché de diffraction X s'indexe dans le système hexagonal (forme I) avec les paramètres : $a = 5,677(3)$ et $c = 7,432(7)\text{\AA}$ (Tableau I). L'affinement des paramètres de maille par la méthode des moindres carrés est effectué à partir des angles de Bragg relevés à $20^\circ C$ et corrigés en utilisant KCl comme étalon interne ($a = 6,2930\text{\AA}$).

Par refroidissement lent (5°C/h) à partir de 750°C, nous obtenons un cliché de diffraction X différent (forme II). Il s'indexe dans le système monoclinique (Tableau II); les paramètres de la maille valent : $a = 9,560(4)$, $b = 5,650(2)$, $c = 7,547(3)$ Å et $\beta = 90,91(3)^\circ$.

Tableau I

Indexation du spectre de diffraction X de $K_3Bi(PO_4)_2$
sous la forme Haute Température (forme I)

h	k	l	d_{cal}	d_{obs}	I
1	0	0	4,908	4,925	tf
1	0	2	2,963	2,970	TF
1	1	0	2,833	2,836	TF
2	0	1	2,330	2,328	M
2	0	2	2,048	2,047	M
1	1	3	1,865	1,866	f
2	1	2	1,660	1,661	f
3	0	0	1,636	1,641	tf
1	1	4	1,554	1,552	tf

Tableau II

Indexation du spectre de diffraction X de $K_3Bi(PO_4)_2$
obtenu par refroidissement lent (forme II)

h	k	l	d_{cal}	d_{obs}	I
1	0	0	9,559	9,533	tf
0	0	1	7,456	7,458	F
1	0	1	5,834	5,841	tf
1	1	0	4,864	4,864	F
2	0	0	4,779	4,772	f
$\bar{1}$	1	1	4,089	4,089	M
$\bar{2}$	0	1	4,053	4,049	TF
2	0	1	3,995	3,997	f
0	0	2	3,728	3,732	f
1	0	2	3,455	3,451	M
$\bar{2}$	1	1	3,293	3,287	f

Tableau II (suite)

2	1	1	3,262	3,257	M
$\bar{1}$	1	2	2,970	2,969	F
1	1	2	2,947	2,949	F
3	0	1	2,913	2,913	M
0	2	0	2,825	2,824	TF
3	1	0	2,775	2,771	TF
0	2	1	2,642	2,643	M
$\bar{3}$	1	1	2,608	2,613	M
3	1	1	2,589	2,591	M
2	2	1	2,307	2,308	M
0	1	3	2,275	2,279	M
0	2	2	2,252	2,255	F
2	0	3	2,191	2,191	M
4	1	1	2,103	2,099	M
2	1	3	2,043	2,043	M

Une transition réversible de la variété II en variété I a été mise en évidence par diffraction X à haute température réalisée à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné, avec une vitesse de chauffage égale à 20°C/h, et par calorimétrie différentielle à balayage (appelée par la suite D.S.C.) (vitesse de chauffage 10°C/mn) vers 580°C. Cette étude est réalisée à l'aide d'un appareillage DuPont Instruments 910 couplé avec un analyseur thermique 1090B. Une hystérèse thermique importante observée par D.S.C. (de l'ordre de 90°C) indique que la transition est du premier ordre. La forme I est donc une variété métastable de la forme II.

Les mailles des formes I et II se déduisent l'une de l'autre par les relations :

$$\begin{array}{lcl}
 a_{\text{mono}} & \# & a_{\text{hex}} \cdot \sqrt{3} \\
 b_{\text{mono}} & \# & b_{\text{hex}} \\
 c_{\text{mono}} & \# & c_{\text{hex}}
 \end{array}$$

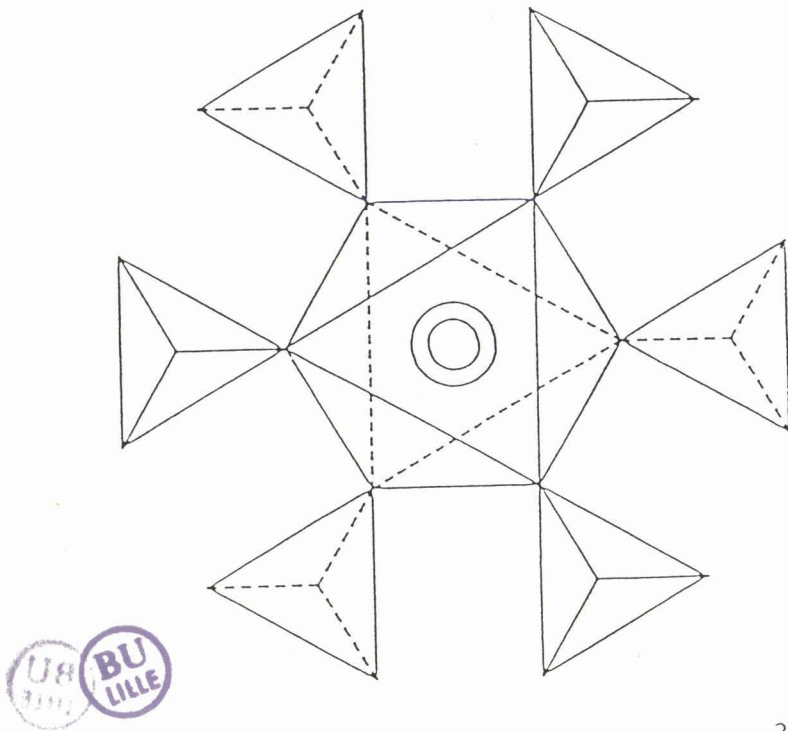


Figure 1. L'environnement octaédrique du cation B^{3+} dans les phases $A_3B^{3+}(PO_4)_2$

Par recuit de la forme I à 500°C , il apparaît une forme III dont le spectre X est constitué des réflexions de la forme II et de quelques faibles réflexions supplémentaires qui n'ont pu être indiquées. Les raies communes avec la forme II disparaissent à 570°C et font place aux raies de la forme I, cependant que les raies supplémentaires subsistent jusque environ 670°C ; au-dessus de cette température, nous sommes en présence de la forme I qui peut donc être trempée. Nous avons vérifié l'identité de la forme haute température et de la phase trempée en affinant les paramètres de la maille à 733°C : $a = 5,819(3)$ et $c = 7,945(8)\text{\AA}$. L'augmentation sensible des paramètres peut être attribuée à la dilatation thermique.

En dépit de nombreux essais, nous n'avons pu synthétiser de monocristaux de qualité suffisante pour une étude complète par diffraction X. Malgré l'absence d'une telle étude, nous pouvons émettre un certain nombre d'hypothèses concernant les structures des formes I et II.

Les phosphates de formule générale $A_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ adoptent des structures très diverses mais néanmoins voisines, dérivant toutes de celle de la glasérite $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. C'est ainsi que C. PARENT (1,2) a pu montrer, pour les phosphates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ et les vanadates correspondant, l'existence de neuf types structuraux différents. La plupart adoptent à haute température la structure type glasérite.

Par isotypie, nous pouvons donc envisager pour la forme I de $K_3Bi(PO_4)_2$ ce type structural. Dans ce cas, les atomes de bismuth sont en coordination octaédrique, les atomes d'oxygène du polyèdre de coordination appartiennent à 6 groupements PO_4 différents (fig. 1). Suivant l'axe \vec{c} , on rencontre deux types d'alternance : K et Bi (files A), d'une part, et K et PO_4 (files B), d'autre part; la succession de ces deux files dans la direction (2 1 0) est représentée sur la figure 2. Les types structuraux dérivant de la glasérite s'obtiennent par des désorientations des tétraèdres PO_4 et par des ordres différents dans le sous-réseau cationique des files B dans la direction (2 1 0) de la glasérite.

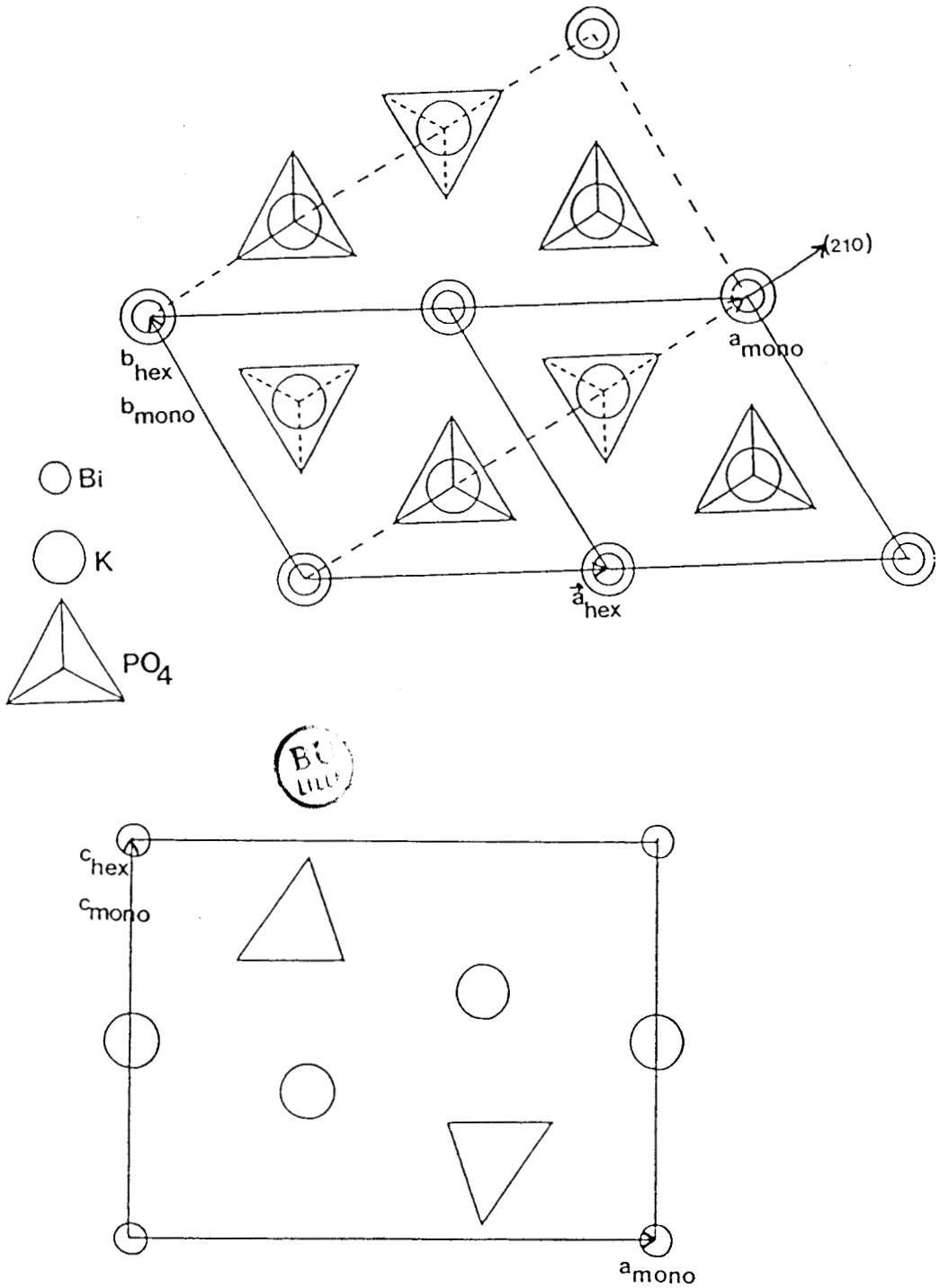


Figure 2. Projection de la structure glasérite

a- suivant la direction (0 0 1)

b- suivant la direction (0 1 0)

Relation entre les mailles hexagonale (forme I) et
monoclinique (forme II)

La forme II de $K_3Bi(PO_4)_2$ n'appartient pas à l'un des types décrits par C. PARENT (1,2), mais des mailles analogues ont été obtenues pour la plupart des arséniates et vanadates de terre rare et de potassium (3) et pour quelques phosphates de terre rare et de potas-

sium (4). Il est donc possible d'envisager une isotypie avec ces composés. H.Y.P. HONG et S.R. CHINN (5) ont déterminé la structure de l'un d'eux : $K_3Nd(PO_4)_2$. Elle est très semblable à celle de la glaserite dont elle se déduit par un faible déplacement des ions et une rotation des tétraèdres PO_4 (fig. 3).

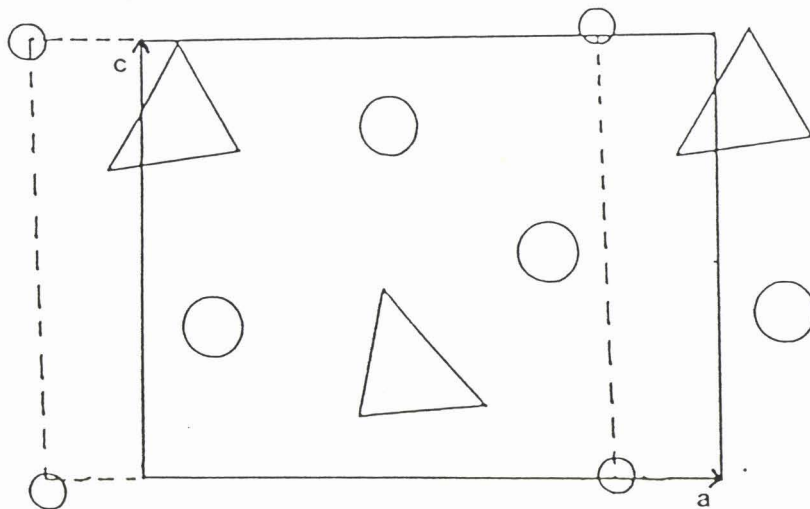
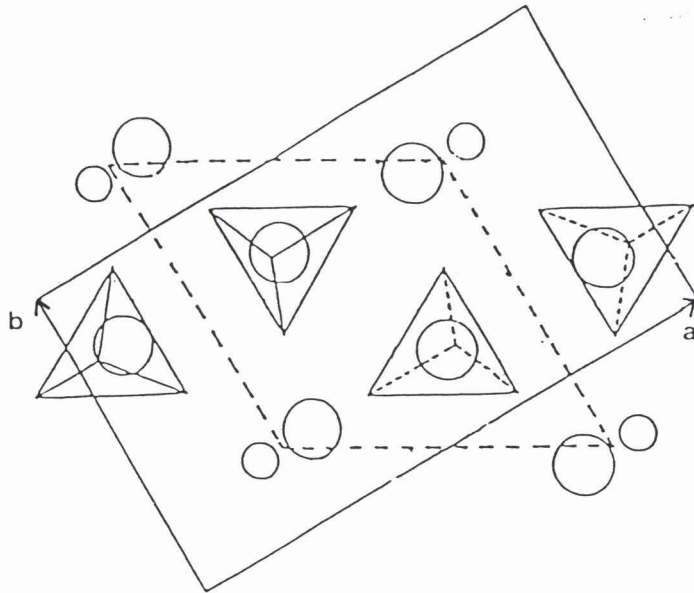


Figure 3. Projection de la structure $K_3Nd(PO_4)_2$
 a- suivant la direction (0 0 1)
 b- suivant la direction (0 1 0)

Dans le cas où $K_3Bi(PO_4)_2$, forme II, serait effectivement isotype de $K_3Nd(PO_4)_2$, la transition de la forme II vers la forme I est facilement envisageable. Cependant, l'existence d'une forme III, dont le cliché ne se distingue de celui de la forme II que par des réflexions faibles supplémentaires qui subsistent dans un certain domaine de température lors de la transition vers la forme I avec les réflexions de celle-ci, pourrait indiquer la présence de désordres dans les formes I et II; les réflexions supplémentaires seraient alors des réflexions de surstructure traduisant l'établissement d'un ordre.

Seule, l'obtention de monocristaux de bonne qualité pour une étude par diffraction X des formes I, II et III à température ambiante et de la forme III en fonction de la température permettrait d'expliquer de façon certaine les mécanismes des transitions observées.

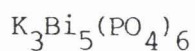
I.1.2.2. Les autres phases obtenues

Pour des valeurs de x croissantes apparaît un composé de symétrie cubique qui est d'autant plus pur que x se rapproche de 5. Pour la valeur $x = 5$, nous avons un cliché tout à fait différent (Tableau III); pour $x > 5$, ce dernier est accompagné de raies de $BiPO_4$. Le cliché du composé cubique a pu être indexé sans difficulté (Tableau IV); bien que le réseau de Bravais soit primitif, le paramètre de maille ($a = 10,215(3) \text{ \AA}$) et l'intensité systématiquement plus faible des réflexions telles que $h + k + l = 2n+1$ permettent d'envisager une certaine parenté avec les phases de structure eulytine, $Bi_4Si_3O_{12}$. Des monocristaux ont pu être isolés à partir d'une préparation correspondant à la composition $K_3PO_4-4,5Bi(PO_4)$ maintenue 96 heures à 870°C . Après refroidissement brutal, un produit légèrement hygroscopique est obtenu; après lavage à l'eau, il subsiste des monocristaux de la phase primitive. La détermination de leur structure fera l'objet du paragraphe suivant.

Enfin, il faut signaler que, dans certaines expériences, il apparaît sur les clichés de diffraction X des compositions $1 < x < 4$ de faibles réflexions supplémentaires. L'examen des produits au microscope révèle la présence de quelques monocristaux transparents. La détermination de leur structure (paragraphe I.3) montrera qu'ils appartiennent en fait au système $K_2O-BiPO_4$ et se formulent $K_2Bi_3(PO_4)_3O$.

Tableau III

Spectre de diffraction X obtenu pour la composition



d_{obs}	I	d_{obs}	I	d_{obs}	I
7,806	M	3,180	TF	2,130	tf
7,512	f	3,047	TF	2,071	f
6,369	F	2,860	F	2,012	M
5,741	F	2,829	TF	1,991	F
5,112	M	2,794	M	1,973	f
4,615	TF	2,416	M	1,942	F
4,407	TF	2,348	f	1,924	F
4,318	F	2,320	f	1,879	M
3,820	f	2,301	tf	1,866	M
3,480	tf	2,194	F	1,847	M
3,427	M	2,169	F	1,840	tf
3,302	F	2,151	M	1,828	f



Tableau IV
 Indexation du spectre de diffraction X
 de la phase cubique

h	k	l	d _{cal}	d _{obs}	I
1	0	0	5,898	5,916	M
2	1	0	4,568	4,586	M
2	1	1	4,170	4,184	F
2	2	0	3,612	3,624	f
2	2	1	3,405	3,413	f
3	1	0	3,230	3,240	TF
3	1	1	3,080	3,080	f
3	2	0	2,833	2,838	f
3	2	1	2,730	2,736	TF
4	0	0	2,554	2,558	M
3	2	2	2,477	2,483	M
3	3	2	2,178	2,182	M
4	2	2	2,085	2,088	TF
4	3	0	2,043	2,046	f
4	3	1	2,003	2,006	TF
3	3	3	1,966	1,967	f
4	3	2	1,897	1,899	M
4	4	1	1,778	1,779	f
4	3	3	1,752	1,753	M
5	3	2	1,657	1,660	TF
6	2	0	1,615	1,616	F
4	4	3	1,595	1,598	M
5	4	1	1,576	1,579	F

I.2. Le composé $K_3Bi_5(PO_4)_6$

I.2.1. Hypothèse formulaire

Si l'on suppose pour les monocristaux isolés une structure dérivée du type eulytine, il est possible d'émettre une hypothèse sur leur formule. A 3 anions PO_4^{3-} , on doit associer 4 cations de charge

globale $9+$, ce qui conduit à $K_{1,5}Bi_{2,5}(PO_4)_3$ ou $K_3Bi_5(PO_4)_6$.

Cette hypothèse est confortée par la valeur de la masse volumique déterminée en utilisant la méthode de Barker (6). Elle est basée sur la mesure de la poussée d'Archimède subie par le produit dans du tétrachlorure de carbone.

L'échantillon, pesé dans un creuset en verre préalablement étalonné, est dégazé dans la partie B de l'appareillage (Fig. 4) alors que du tétrachlorure de grande pureté est solidifié dans la partie A par immersion de l'enceinte dans l'azote liquide. Après deux heures de dégazage, le tétrachlorure est distillé dans B. Lorsque le creuset est complètement immergé, il est transféré dans un béccher contenant du CCl_4 . Après équilibre thermique, la poussée d'Archimède subie par le creuset dans CCl_4 est mesurée ; la connaissance de la masse d'échantillon, de la poussée d'Archimède, de la densité de CCl_4 à la température de mesure, permet de calculer la masse volumique du composé. La mesure est réalisée sur les monocristaux obtenus précédemment après lavage à l'eau, il faut remarquer qu'après lavage le produit n'est plus hygroscopique et donc qu'une phase supplémentaire a du être éliminée lors du lavage.

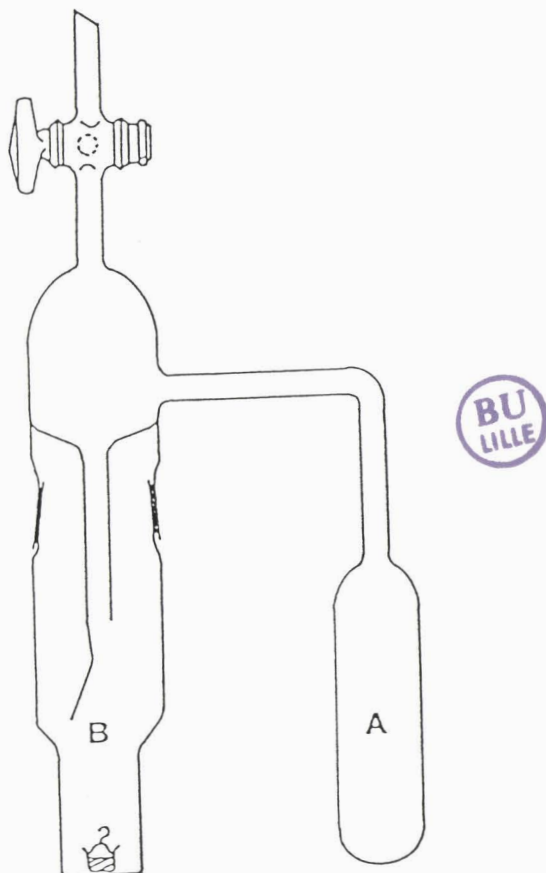


Figure 4.

Appareillage de mesures de densité par la méthode de BARKER

La masse volumique déterminée ($5,39(2) \text{ g/cm}^3$) est en bon accord avec la masse volumique calculée en supposant la présence de deux unités $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ par maille ($\rho_{\text{cal}}=5,40 \text{ g/cm}^3$).

Le dosage du bismuth a été effectué par complexométrie par l'EDTA à $\text{pH}=1$, en présence d'orangé de xylénol virant du rouge vif au jaune citron. 80,5 mg de la phase sont attaqués par 4 ml d'acide nitrique à 70%, 200 ml d'eau ainsi que l'indicateur coloré sont ajoutés ; la solution est dosée par $2,33 \text{ cm}^3$ d'EDTA 0,1N. Ce résultat est en bon accord avec l'hypothèse formulaire:

% th. : 60,33 % cal. : 60,49

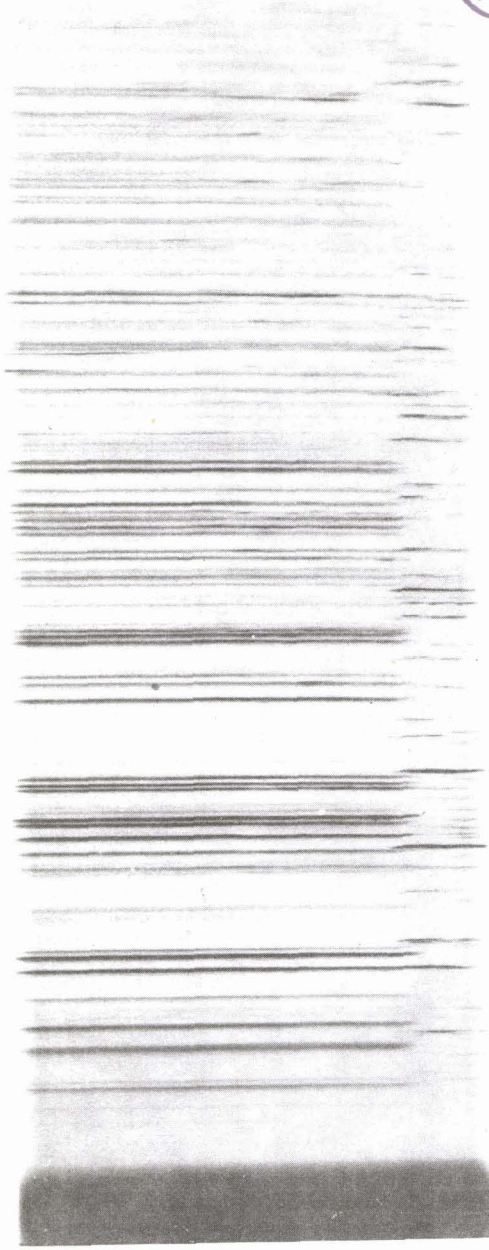
L'étude des clichés de diffraction X en fonction de la température (fig. 5) donne également quelques indications :

Pour $x=5$, la phase cubique apparait pendant un court intervalle de température de l'ordre de 30°C à partir de 800°C . Au dessus, la phase cubique persiste avec des raies supplémentaires.

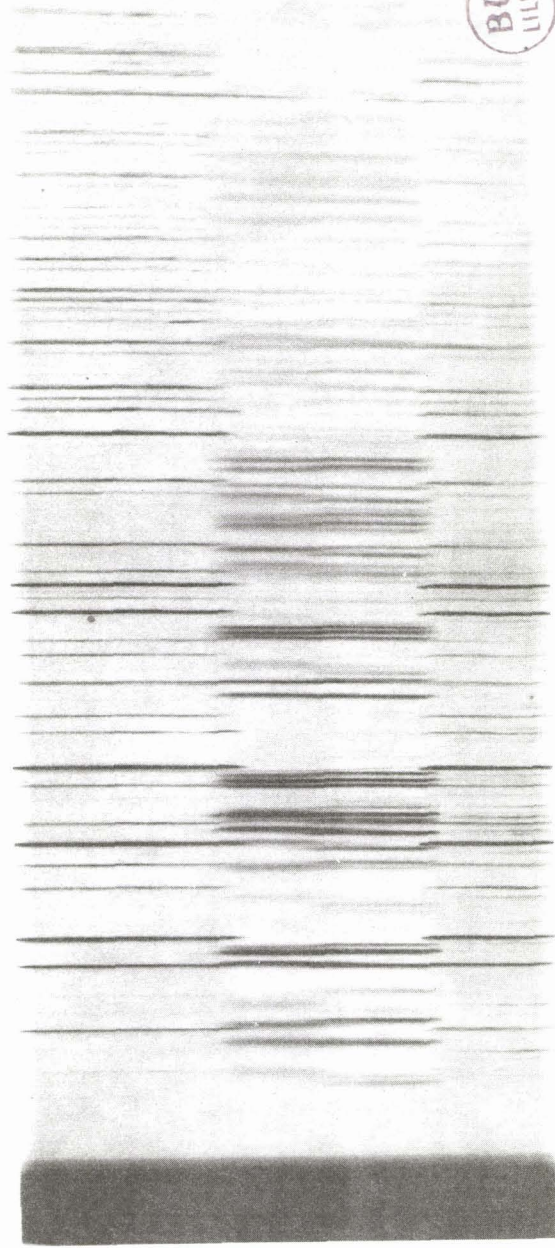
On peut donc penser que la phase cubique est une variété haute température de $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, qui ne serait trempable qu'en présence "d'impuretés".

Par contre, le produit provenant du lavage des monocristaux se transforme en deux étapes (à environ 555 et 650°C) pour donner la phase obtenue à partir du mélange $x=5$, puis redonne à 805°C la phase cubique. D'autre part, le cliché obtenu après refroidissement lent de la composition $x=4,5$ est identique à celui de $x=5$.



BU
LILLE

a-

BU
LILLE

b-

Figure 5.

Spectres de diffraction X en fonction de la température

des phases $K_3Bi_x(PO_4)_{1+x}$

a - x = 5

b - x = 4,5

I.2.2. Structure de $K_3Bi_5(PO_4)_6$

I.2.2.1. Généralités sur les déterminations structurales

a) Mesures des intensités sur diffractomètre automatique

Elles ont été réalisées sur le diffractomètre quatre cercles Philips PW1100 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I. La radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène, la longueur d'onde K_α est isolée par un monochromateur en graphite. $\lambda_{MoK_\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$.

Le monocristal est animé de rotations autour de trois axes (fig. 6) notés X , Θ , Φ de façon à amener successivement chaque famille de plans réticulaires en position de réflexion. Le détecteur est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe vertical (commun avec ω) d'amplitude 2Θ . La géométrie utilisée est telle que $\theta = \omega$.

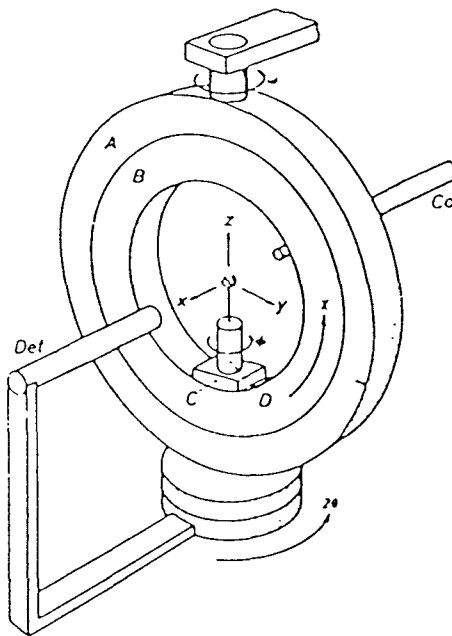


Figure 6 : Schéma de principe du goniomètre à quatre cercles

α) Détermination de la maille

Le centrage du monocristal à l'intersection des trois axes de rotation étant réalisé, la recherche de la maille et de la matrice d'orientation s'effectue à l'aide du programme "PEAK HUNTING". Pour cela le diffractomètre explore l'espace réciproque de manière systématique et repère les angles de positionnement X , Θ et Φ de 25 réflexions. A la fin de cette procédure, le calculateur détermine les trois vecteurs réciproques non coplanaires les plus courts et explicite la matrice d'orientation définissant les coordonnées de ces trois vecteurs suivant un trièdre de référence xyz:

$$UB = \begin{vmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{vmatrix}$$



Le calculateur détermine également les caractéristiques de la maille réciproque contenues dans la matrice M:

$$M = UB^T \cdot UB = \begin{vmatrix} a^{*2} & a^* b^* \cos \gamma^* & a^* c^* \cos \beta^* \\ b^* a^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^* c^* \cos \alpha^* \\ c^* a^* \cos \beta^* & c^* b^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{vmatrix}$$

Dans le cas d'un réseau de Bravais non primitif, la procédure précédente conduit à l'obtention de la maille primitive de symétrie moins élevée correspondante; l'examen des particularités de la matrice M fournit alors la transformation nécessaire à l'obtention de la maille convenable (réduction de Dirichlet). Les paramètres de la maille directe sont alors calculés, ils doivent évidemment coïncider avec ceux déduits de l'étude photographique. Les 25 réflexions sont indexées.

L'opérateur optimise alors les données initiales en supprimant les réflexions de faible intensité et en les remplaçant par les équivalentes (notamment par les réflexions de Friedel) des réflexions plus fortes. Les angles X , Θ , Φ des 25 réflexions sont alors remesurés avec des fentes compteur fines et les paramètres de maille sont affinés à partir de ces angles par une procédure de moindres carrés.

La maille et la matrice d'orientation étant déterminées, le calculateur est maintenant capable de calculer les angles X , Θ , Φ correspondant aux conditions de réflexion de chaque famille de plans réticulaires; la collecte des intensités peut donc être entreprise.

β) Paramètres de la collecte des intensités

Il faut maintenant définir la procédure de mesure des intensités et le domaine du réseau réciproque exploré.

Les angles X et Φ étant maintenus fixes, l'intensité est intégrée par balayage en $\Theta/2\Theta$. Les paramètres définis par l'opérateur sont:

-la largeur de balayage en ω (SWD); elle est déterminée de façon à atteindre le fond continu de part et d'autre de la réflexion

-la vitesse de balayage en ω (SPE) (de l'ordre de 0,03 degré par seconde); dans le mode de mesure retenu, le fond continu est mesuré "à droite" et "à gauche" de la réflexion pendant une durée moitié du temps d'intégration.

Le domaine du réseau réciproque exploré est défini par:

-la valeur minimale de θ définie par l'angle mort de l'appareil (2°): θ_{\min} .

-la valeur maximale de θ : θ_{\max} .

-les valeurs maximales des indices de Miller h, k et l correspondant à θ_{\max} .

-l'unité asymétrique permettant la mesure des intensités des réflexions indépendantes; elle dépend du système cristallin:

.triclinique: une demi-sphère

.monoclinique: un quart de sphère

.orthorhombique: un huitième de sphère, ...

Dans le cas des réseaux de Bravais non primitifs, la mesure des intensités des réflexions systématiquement absentes est évitée en incrémentant, de +/- 1, des indices H,K,L définis par

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = \text{SEQ} \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix}$$

SEQ vaut, par exemple, dans le cas d'un réseau I:

$$\text{SEQ} = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Durant l'enregistrement, 3 réflexions de référence sont mesurées à intervalle de temps régulier (en général 2 heures), afin de tester la stabilité du cristal et de l'électronique de l'appareil et de s'affranchir de tout léger mouvement du cristal. Soit ω_0 l'angle au maximum d'intensité d'une réflexion de référence et I_0 l'intensité intégrée au début de l'intervalle de temps et soient ω_1 et I_1 les valeurs correspondantes à la fin de l'intervalle; si

$$|\omega_1 - \omega_0| \geq \Delta\omega \quad \text{ou} \quad |I_1 - I_0| \geq f\sqrt{I_0}$$

l'ordinateur commande automatiquement la procédure de "recentrage" du monocristal: les 25 réflexions sont explorées, et les matrices UB et M recalculées. Dans tous les cas, nous avons choisi

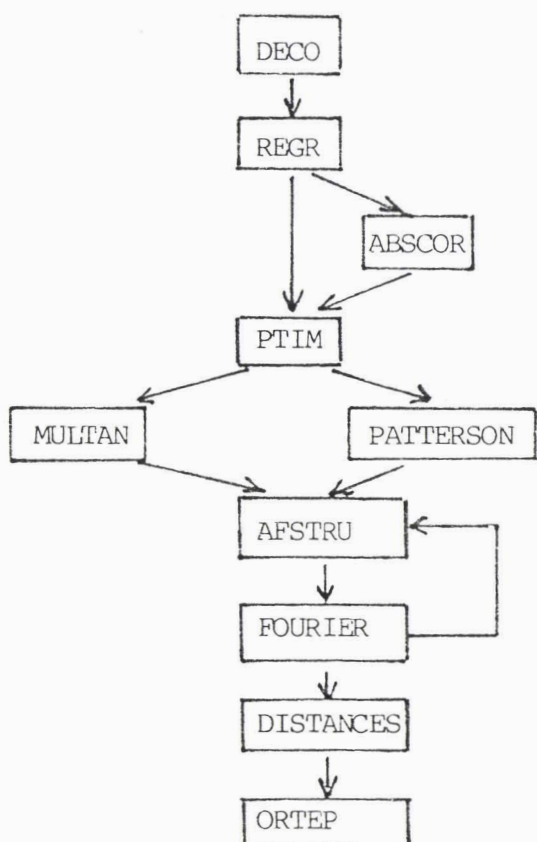
$$\Delta\omega = 0.05^\circ \quad \text{et} \quad f=8.$$

Pour chaque réflexion, les indices de Miller h,k,l, le nombre de coups recueillis durant le balayage de la raie P, le nombre de

coups recueillis durant le comptage du bruit de fond de part et d'autre de la raie B_1 et B_2 sont enregistrés sur une bande magnétique.

b) Traitement des intensités et détermination des structures

Le traitement des intensités et la détermination des structures sont réalisés à l'aide de la chaîne de programmes suivants:



Hormis les deux derniers, l'ensemble de ces programmes est écrit en langage FORTRAN et a été utilisé sur l'ordinateur MINI 6 de l'UER de Chimie. Les deux derniers programmes sont écrits en langage HPL(proche du BASIC) et utilisés sur calculateur Hewlett Packard 9825.

Nous décrivons brièvement le rôle de chacun de ces programmes:

-DECO:

.réalise le décodage de la bande magnétique

(Code ISO-->code DCB)

.effectue les déductions de fond continu:

$$I_{F.C} = P - (B_1 + B_2)$$

.applique les corrections de Lorentz et de polarisation

$$I_{\text{obs}} = I_{\text{F.C}} \times L^{-1} P^{-1}$$

avec $L^{-1} P^{-1} = \sin 2\theta (1+Q)/(Q+\cos^2 2\theta)$

$$Q = \cos^2 2\theta_{\text{mon}}$$

θ_{mon} est l'angle de réflexion du monochromateur (graphite) pour la radiation $\text{MoK}\alpha$ ($\theta_{\text{mon}} = 6,05^\circ$)

.calcule l'écart-type sur chaque intensité:

Pour le mode d'enregistrement choisi:

$$\sigma(I) = [P + (B_1 + B_2) + (p \cdot I_{\text{F.C}})^2]^{1/2}$$

p représente les erreurs statistiques sur le comptage et vaut 0,04 dans le cas de l'électronique utilisée.

-REGR

.rejette les réflexions dont l'intensité I_{obs} est inférieure à N fois l'écart type (I) et qui sont considérées comme non significatives (dans toutes les structures étudiées $N = 3$)

.regroupe les réflexions équivalentes compte tenu du groupe de Laüe

-ABSCOR: programme optionnel.

Effectue les corrections d'absorption.

C'est une adaptation réalisée au laboratoire du programme écrit par W. ALCOCK (7), pour le diffractomètre quatre cercles, selon la méthode analytique de J. DE MEULENAER et H. TOMPA (8). La connaissance de la géométrie du cristal est alors nécessaire ; pour cela il faut déterminer les indices des faces du cristal (éventuellement leurs équations). Pour des cristaux de forme géométrique simple ceci peut être effectué grâce aux clichés de cristal tournant et de Weissenberg ou grâce au repérage du monocristal au diffractomètre automatique pour des plans simples en position de réflexion.

Le coefficient d'absorption linéaire μ se calcule à l'aide de la relation :

$$\mu_{\text{cm}}^{-1} = \rho \sum_A (\mu/\rho)_A P_A$$

où ρ est la masse volumique du composé, exprimée en g.cm^{-3} , la sommation est effectuée sur les différentes natures chimiques d'atomes constituant le composé : $(\mu/\rho)_A$ est le coefficient d'absorption massique, pour la longueur d'onde $\text{MoK}\alpha$, exprimé en $\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ et P_A le taux massique de l'élément A.

-PTIM

Il constitue la dernière étape préparant toutes les données nécessaires à l'affinement. Après avoir effectué la moyenne des intensités équivalentes, ce programme crée un nouveau fichier, où se trouvent en regard de chaque triplet (h,k,l) , l'intensité I , $\sigma(I)$ et les facteurs de diffusion de chaque atome pour la réflexion considérée. Ces derniers sont déterminés par interpolation de Lagrange à partir des valeurs tabulées (9). Nous avons introduit dans ce programme une procédure de corrections d'absorption par interpolation des valeurs des coefficients répertoriés dans les Tables Internationales de Radio-cristallographie (10) pour des cristaux de forme sphérique.

-MULTAN et PATTERSON

La valeur accessible expérimentalement est l'intensité des réflexions, c'est-à-dire le carré du module du facteur de structure, la phase du facteur de structure est inconnue; or, la détermination directe de la répartition de la densité électronique dans la maille (xyz) nécessite la connaissance de la valeur de la phase, qui intervient dans l'expression de la transformée de Fourier:

$$(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Dans la pratique, il existe deux méthodes pour lever cette indétermination: les méthodes directes et la méthode de l'atome lourd.

.Les méthodes directes: elles sont mises en oeuvre dans le programme MULTAN et sont utilisées lorsque tous les atomes ont une contribution voisine aux facteurs de structure donc lorsqu'ils ont des facteurs de diffusion voisins: c'est le cas essentiellement des composés organiques. La présence dans les composés étudiés d'un atome de numéro atomique élevé (Bi) nous impose l'utilisation de la méthode de l'atome lourd.

.Celle-ci consiste à calculer la fonction de PATTERSON obtenue par produit de convolution des fonctions densité électronique: elle est accessible à partir des intensités expérimentales. Son expression peut être mise sous la forme suivante:

$$P(XYZ) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 \cos[2\pi(hX+kY+lZ)].$$

Cette fonction tridimensionnelle possède des maxima. Le vecteur joignant l'origine à un maximum est équipollent à un vecteur interatomique entre deux atomes A et B du cristal. L'intensité du maximum est égale, en première approximation, au produit des numéros atomiques des atomes A et B. Dans le cas des composés étudiés, les maxima les plus intenses représenteront certainement les vecteurs interatomiques Bi-Bi ; il sera alors possible d'en déduire les coordonnées des atomes de bismuth.

-AFSTRU

C'est le programme d'affinement des paramètres structuraux (coordonnées réduites x, y, z et coefficients d'agitation thermique). L'affinement est réalisé à l'aide d'une modification mise au point au laboratoire (11) du programme d'affinement par moindres carrés SFLS-5 de PREWITT (12). La fonction minimisée est $\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2$ où représente le terme de pondération, $|F_o|$ la racine carrée de l'intensité observée et $|F_c|$ le module du facteur de structure calculé à partir de l'expression générale:

$$F_c = K \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-\beta_j}$$

dans laquelle K est le facteur d'échelle, f_j le facteur de diffusion atomique et $e^{-\beta_j}$ le facteur de température de l'atome j.

Remarques:

α. Le facteur de mise à l'échelle K est affiné par moindres carrés à chaque cycle. Lors d'un premier calcul sans affinement, il est estimé par remise à l'échelle simple:

$$K = \frac{\sum F_o}{\sum F_c}$$

β. Le facteur f_j est formé de plusieurs termes:

- Le facteur de diffusion proprement dit qui varie en fonction de $\sin \theta / \lambda$.

- Les termes de correction de la dispersion anormale. Celle-ci intervient lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est proche d'une discontinuité d'absorption de l'élément diffractant;

elle est corrigée par l'introduction d'un facteur qui comprend une partie réelle $\Delta f'$, généralement négative, et une composante imaginaire $\Delta f''$. Le facteur de diffusion de l'atome j s'écrit alors:

$$f_j = f_{0j} + \Delta f'_j + i\Delta f''_j$$

Les valeurs utilisées sont celles répertoriées dans les Tables Internationales de Cristallographie (13).

γ. Dans les premières étapes de l'affinement, la vibration thermique des atomes est supposée isotrope; le facteur de température intervient donc par l'expression:

$$e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

Le coefficient d'agitation thermique isotrope β_j exprimé en Å sera affiné.

Par la suite, l'agitation thermique est considérée comme anisotrope et est représentée par un ellipsoïde dont la connaissance nécessite l'affinement de six coefficients β_{ij} qui interviennent dans l'expression:

$$\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$$

Les positions équivalentes du groupe d'espace sont générées à partir de cartes décrivant les opérations de symétrie, abstraction faite de celles dues au réseau de BRAVAIS. Le programme tient compte des contraintes imposées par les éléments de symétrie à certaines positions (exemple: position x, x, x , un seul paramètre doit être affiné et la correction appliquée aux trois coordonnées).

Les facteurs de reliabilité R_1 et R_2 permettent de contrôler la convergence de l'affinement et donnent une indication de la vraisemblance des résultats: plus ces facteurs sont faibles, plus la confiance accordée aux résultats doit être importante. Les expressions de R_1 et R_2 sont:

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$R_2 = \left| \frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega F_o^2} \right|^{1/2}$$



ω est un coefficient de pondération tenant compte des erreurs expérimentales.

-FOURIER.

La synthèse de Fourier différence ou "série différence" permet de déterminer les positions des atomes légers, celles des atomes lourds étant connues.

La densité électronique à l'intérieur d'un cristal est:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

Si la densité électronique ρ_c due aux atomes lourds est retranchée de cette fonction, l'expression obtenue représentera la contribution à la densité électronique des atomes légers:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o| - |F_c|) e^{i\alpha_c} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

où F_o est le facteur de structure observé et F_c le facteur de structure calculé pour les atomes lourds; cette fonction appelée "série différence" peut être calculée en attribuant à $(|F_o| - |F_c|)$ la phase α_c calculée pour F_c .

Il est donc possible en alternant les cycles d'affinement et les synthèses de Fourier différences de trouver de proche en proche la position de l'ensemble des atomes constituant le motif moléculaire.

-DISTANCES

Ce programme calcule les distances interatomiques et les angles de liaison, il permet aussi d'accéder à l'équation de plans moyens et de la distance des atomes à ces plans lorsque la molécule comporte des parties proches de la planéité. L'expression du plan moyen est sous la forme:

$$PX+QY+RZ+S=0, \text{ où } X, Y, Z \text{ sont en } \text{\AA} \text{ et } P, Q, R \text{ sont les cosinus}$$

directeurs par rapport à un système d'axes orthonormés (x le long de a, y dans le plan ab, z le long de c*).

-ORTEP

La représentation de la structure est réalisée sur la table traçante d'un calculateur HEWLETT-PACKARD 9825. Le programme mis en oeuvre est une version locale de NOWOGROCKI du programme ORTEP de JOHNSON (14).

I.2.2.2. Etude photographique et collecte des données

a) Etude photographique

Un monocristal a pu être orienté de façon telle que l'axe de rotation corresponde à une direction 110. La reconstruction du réseau réciproque à partir du diagramme de Weissenberg des strates zéro, un et deux confirme que le système est cubique et le réseau de Bravais primitif.

b) Collecte des intensités

Un monocristal en forme de plaquette trapézoïdale a été sélectionné en vue de la mesure des intensités au diffractomètre automatique. L'exploration d'un quart de sphère réciproque limitée par $\theta=30^\circ$ ($0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 14$) permet de mesurer 2933 intensités, parmi celles-ci 2253 satisfont le critère $I > 3 \sigma(I)$ et sont considérés comme significatives.

c) Corrections d'absorption

Le cristal utilisé est limité par les plans $1\ 2\ \bar{1}$,

$\bar{1}\ \bar{2}\ 1$,

$\bar{1}\ \bar{2}\ 1$, $4\ 1\ 3$ et $\bar{3}\ 1\ \bar{4}$

pour les faces latérales et les plans

$\bar{1}\ 1\ 1$ et $1\ \bar{1}\ \bar{1}$ pour les

sections, celles-ci sont équidistantes

de 0,0083 cm, les distances des faces

latérales à une origine située à l'intérieur

du cristal sont reportées sur la

figure 7.

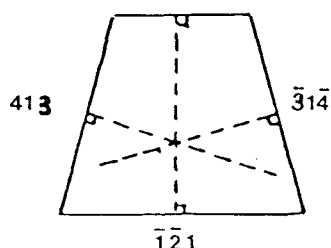


Figure 7.

Géométrie du monocristal

Le coefficient d'absorption $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ vaut 397 cm^{-1} et le

facteur de transmission varie de 0,045 à 0,107 pour l'ensemble des réflexions.

I.2.2.3. Détermination de la structure

La seule condition d'existence relevée concerne les réflexions du type (h 0 0) pour lesquelles l'indice doit être pair, les groupes spatiaux possibles sont donc $P4_232$ (classe de Laüe $m\bar{3}m$) et $P2_13$ (classe de Laüe $m\bar{3}$) ; cependant il faut être prudent car le nombre de réflexions (h 0 0) est faible. Si on ne tient pas compte de cette condition, les groupes spatiaux $P\bar{4}3m$, $P432$ et $Pm\bar{3}m$ (classe de Laüe $m\bar{3}m$) ou $Pm\bar{3}$ et $P23$ (classe de Laüe $m\bar{3}$) peuvent également être envisageables. L'examen des intensités des réflexions équivalentes ne permet pas de rejeter la classe de Laüe $m\bar{3}m$. D'autre part, un test de génération de seconde harmonique révèle un signal d'intensité comparable à celui obtenu avec le quartz, indiquant une structure non centrosymétrique, des groupes spatiaux $Pm\bar{3}m$ et $Pm\bar{3}$ doivent donc être exclus.

Nous n'avons pu interpréter la fonction de Patterson que dans le groupe spatial $P2_13$ en occupant 4 sites 4a avec $x\#0,08$; $x\#0,33$; $x\#0,58$; $x\#0,83$. Il faut alors remarquer que l'occupation simultanée de ces quatre positions correspond à l'occupation d'une position 16c du groupe $I\bar{4}3d$ avec $x\#0,08$ comme dans le cas des phases de structure eulytine. La suppression du miroir d et de la translation I pourrait être due à une occupation statistique des différents sites 4a par les atomes de potassium ou de bismuth d'une part, ou aux groupements PO_4 qui occuperaient des positions différentes de celles de l'eulytine, d'autre part.

Dans le groupe $P2_13$, la multiplicité du site 4a ne permet pas une répartition ordonnée des cations compatibles avec la formule : 10 atomes de bismuth et 6 atomes de potassium, au moins l'un de ces sites 4a doit être occupé statistiquement par les deux natures d'atomes. Nous avons testé différentes occupations des sites 4a, le meilleur résultat est obtenu avec la répartition suivante :

x	Bi	K	$B(\text{Å}^2)$
0,0817(3)	1	0	0,12(8)
0,3307(5)	0,5	0,5	0,02(13)
0,5674(19)	0,5	0,5	5,81(61)
0,8220(6)	0,5	0,5	0,85(16)

Cependant le facteur de reliabilité ($R=0,229$) reste peu satisfaisant, les réflexions remettant en cause le groupe spatial $I\bar{4}3d$ ayant une intensité calculée très différente de l'intensité observée.

Nous avons donc abandonné provisoirement ce groupe $P2_13$ et tenté d'établir un modèle de la structure dans le groupe spatial $I\bar{4}3d$. Après rejet des réflexions remettant en cause ce groupe et moyenne des réflexions équivalentes (les réflexions hkl et $\bar{h}kl$ qui ne sont pas équivalentes dans le groupe ponctuel $\bar{4}3m$ en raison de la dispersion anormale élevée, notamment pour le bismuth, n'ont pas été moyennées) il subsiste 236 intensités.

L'affinement est réalisé en occupant le site $16c$ par les atomes de bismuth (taux d'occupation 0,625) et de potassium (taux d'occupation 0,375), des cycles d'affinement et des synthèses de Fourier différences successives permettent de localiser les atomes de phosphore, puis les atomes d'oxygène. Les facteurs de reliabilité obtenus sont $R_1=0,081$ et $R_2=0,092$. Le calcul des distances interatomiques conduit à six distances $(K,Bi)-O$ inférieures à 3\AA : trois distances de $2,65\text{\AA}$ et trois plus courtes de $2,28\text{\AA}$. Si ces distances sont compatibles avec les valeurs généralement obtenues pour des contacts $Bi-O$, les trois distances courtes sont impossibles pour des liaisons $K-O$. De plus, une nouvelle synthèse différence révèle un pic positif sur l'axe 3 au voisinage du site occupé par (K,Bi) pour une valeur $x \neq 0,06$. Nous avons donc repris l'affinement en introduisant les atomes de bismuth dans le premier site ($x \neq 0,08$; taux d'occupation 0,625) et les atomes de potassium dans le second ($x \neq 0,06$ taux d'occupation 0,375). L'affinement converge alors jusqu'aux valeurs $R_1 = 0,072$ et $R_2 = 0,084$. Après rejet de trois réflexions intenses pour lesquelles $|F_{obs} - F_{cal}| > 3s$ (s : écart-type), les facteurs de reliabilité valent $R_1 = 0,064$ et $R_2 = 0,073$. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes en fin d'affinement sont reportés dans le tableau V.

L'affinement étant réalisé dans un groupe d'espace qui ne peut être celui réellement adopté par le composé et étant donné la proximité des deux sites $16c$ occupés, nous n'avons pas cherché à déterminer une agitation thermique anisotrope.

Enfin, le changement de signe des parties imaginaires $\Delta f''$ de la dispersion anormale (ce qui est équivalent au changement des indi-

ces $h k l$ en $\bar{h} \bar{k} \bar{l}$) conduit à des résultats moins bons ($R_1 = 0,073$, $R_2 = 0,081$).

Tableau V

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermiques isotropes

Atome	Site	Taux occup.	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
Bi	16c	0,625	0,0801(2)	0,0801	0,0801	0,98(4)
K	16c	0,375	0,0586(16)	0,0586	0,0586	0,4(41)
P	12a	1	0,375	0	0,25	0,5(1)
O	48e	1	0,455(2)	0,102(2)	0,309(2)	3,3(5)

Nous avons alors repris la détermination structurale dans le groupe $P2_13$. Le comportement tout à fait normal des paramètres des atomes de phosphore et d'oxygène lors de l'affinement précédent indique vraisemblablement que la remise en cause du groupe $I\bar{4}3d$ est due essentiellement aux atomes de bismuth et de potassium. Malgré de nombreux essais, il ne nous a pas été possible de déterminer la structure réelle de cette phase. Cet échec pourrait être dû à l'existence d'un système de plus basse symétrie que le système cubique et/ou à la présence de macles.

I.2.2.4. Description de la structure

Le tableau VI rassemble les principales distances et angles interatomiques. Les tétraèdres PO_4 ne sont pas désordonnés, la distance P-O (1,45 Å) et les angles O-P-O sont conformes aux valeurs généralement admises. L'atome de bismuth a une géométrie classique : trois distances courtes d'un même côté (2,31(2)Å) et trois distances plus longues (2,67(2)Å) de l'autre côté traduisant l'activité stéréochimique du doublet $6s^2$ du bismuth ; les plus proches distances suivantes sont de 3,36(2) Å et les atomes d'oxygène correspondant peuvent être exclus de la sphère de coordination. Dans le cas du potassium, les distances sont plus homogènes : trois distances de 2,59(3)Å et trois de 2,58(3)Å qui, bien qu'un peu courtes, peuvent être acceptées pour des distances K-O, les trois atomes d'oxygène plus proches voisins (à 3,03(3)Å) ne peuvent plus être exclus de la sphère de coordination.

La structure peut être décrite comme un assemblage de polyèdres BiO_6 ou KO_9 et PO_4 . Si on ne considère que les octaèdres BiO_6 et les tétraèdres PO_4 , deux octaèdres BiO_6 sont reliés d'une part par une arête et d'autre part par un ion phosphate (fig.8).

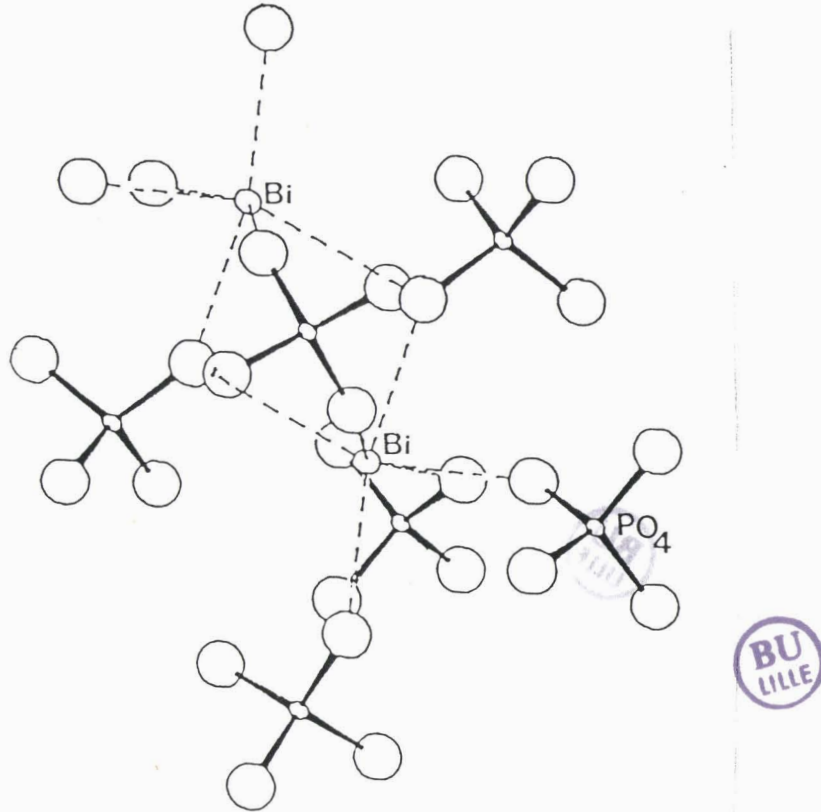


Figure 8. Assemblage de polyèdres BiO_6 et PO_4
dans $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$

Tableau VI

Distances (Å) et angles significatifs (°) dans $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$			
Bi-O	2,67(2) (3x)	K-O	2,59(3) (3x)
	2,31(2) (3x)		2,58(3) (3x)
	3,36(2) (3x)		3,03(3) (3x)
P-O	1,45(2) (4x)	O-P-O	112(3) (2x)
			108(3) (4x)

Il faut remarquer que ce composé, tout au moins, dans sa structure "moyenne" est isotype de l'eulytine $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. De nombreux phosphates adoptent ce type structural, ils sont toujours formés d'un ion divalent et d'un cation tri-, tétra- ou pentavalent et peuvent être formulés : $\text{M}_{4n-1}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}+n}(\text{PO}_4)_{3n}$; les principaux sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII
Principaux phosphates de structure eulytine

	M^{II}	M^{II+n}	Ref 15
n=1	Sr, Ba, Pb	La, Ln, Y, Sc, Bi, In, Tl	a-b
$M_3^{II} M^{III} (PO_4)_3$	Pb	V, Cr, Fe	c
	Pb	Sb	d
n=2	Sr, Ba, Pb	U, Th, Zr, Hf, Sn, Ti	e
$M_7^{II} M^{IV} (PO_4)_6$			
n=3	Sr, Ba, Pb	Ta, Nb	e
$M_{11}^{II} M^V (PO_4)_9$	Pb	Sb	d

Il n'existe à notre connaissance aucun phosphate contenant un cation monovalent ; cependant l'ion potassium s'accommode de ce type de structure puisque les phosphato-sulfates $M_3^{II} KPO_4(SO_4)_2$ ($M^{II} = Ba, Sr, Pb$) sont de structure eulytine (16). Seule la structure de $Bi_4Si_3O_{12}$ a été déterminée par diffraction des neutrons (17). Tous les autres composés, malgré les compositions très diverses et l'occupation du site 16c par différents cations très dissemblables dans des proportions variables, sont annoncés comme cristallisant dans le groupe spatial $I\bar{4}3d$. On peut raisonnablement s'étonner de l'absence d'étude structurale par diffraction X sur monocristal pour un type structural aussi répandu.

Un phosphate de potassium, baryum et fer adopte une structure proche de l'eulytine : $KBaFe_2(PO_4)_3$ (18). Il cristallise dans le groupe spatial $P2_1$ et sa structure, isotype de la Langbeinite $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (19), se déduit de celle de l'eulytine par un ordre entre les atomes de fer et les atomes de potassium et de baryum (ces deux derniers sont désordonnés sur les mêmes sites). Comme nous l'avons déjà signalé des tentatives d'ordre entre les cations K^+ et Bi^{3+} ne nous ont pas permis de résoudre la structure de $K_3Bi_5(PO_4)_6$ dans le groupe spatial $P2_1$.

I. 3. L'oxyphosphate $K_2Bi_3(PO_4)_3O$

I. 3.1. Détermination de la structure à température ambiante

Le cristal utilisé est issu d'une préparation correspondant à $x = 2$. Les monocristaux n'ayant pas de forme géométrique bien définie, nous avons choisi un monocristal dont la forme se rapproche le plus possible d'une sphère ; la symétrie et les paramètres de la maille ont été déterminés directement à l'aide du diffractomètre automatique. La maille est orthorhombique, les paramètres affinés à partir des angles χ , Θ , Φ de 25 réflexions valent $a = 13,139(4)$, $b = 10,413(6)$ et $c = 9,239(6) \text{ \AA}$.

L'égalité des intensités des réflexions hkl , $\bar{h}k\bar{l}$, $h\bar{k}l$ et $hk\bar{l}$ confirme la classe de Laue mmm . L'exploration d'un quart d'espace réciproque ($-18 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 12$) limité par $2 \leq \theta \leq 30^\circ$ a permis de collecter 4093 réflexions. L'examen de celles-ci révèle les conditions d'extinction :

$$0k\bar{l} \quad k + l = 2n+1$$

$$hk0 \quad h = 2n+1$$

Le groupe spatial est donc $Pnma$ (groupe centrosymétrique, n° 62) ou $Pn2_1a$ (groupe non centrosymétrique, n° 33).

Parmi les 4093 réflexions collectées, 2758 ont une intensité I telle que $I > 3\sigma(I)$ et sont considérées comme significatives. Après avoir réalisé la moyenne des réflexions hkl et $\bar{h}k\bar{l}$ il subsiste 1472 intensités indépendantes utilisées lors du processus d'affinement des paramètres structuraux.

Un test de génération de second harmonique s'est révélé négatif : nous avons donc abordé la détermination structurale dans le groupe spatial centrosymétrique $Pnma$. La fonction de Patterson s'interprète dans ce groupe en localisant un atome de bismuth en position générale $8d$ ($x \# 0,08$; $y \# 0,05$; $z \# 0,02$) et un atome de bismuth en position particulière $4c$ sur le miroir m ($x \# 0,27$; $y = 0,25$; $z \# 0,51$). L'affinement des coordonnées et des coefficients d'agitation thermique isotrope conduit aux valeurs des facteurs de reliabilité $R_1 = 0,197$ et $R_2 = 0,223$.

Une synthèse de Fourier différence $F_O - F_{Bi}$ révèle des maxima correspondant à une position générale $8d$ ($x \# 0,34$; $y \# 0,03$; $z \# 0,06$) et trois positions particulières $4c$ ($(x \# 0,23$; $z \# 0,80)$; $(x \# 0,80$; $z \# 0,15)$; $(x \# 0,1$; $z \# 0,08)$). Les facteurs de diffusion

atomique du potassium et du phosphore étant voisins, il est impossible à ce niveau de la détermination de les distinguer : seul l'environnement oxygéné de chaque atome permettra de lever cette ambiguïté ; un facteur de diffusion moyen est attribué aux atomes occupant ces quatre positions. Leur introduction dans le processus d'affinement permet une convergence jusqu'aux valeurs $R_1=0,121$ et $R_2=0,137$.

La synthèse de Fourier différence ($F_{O-Bi+K+P}$) ne permet pas de localiser les atomes d'oxygène. Cet échec est vraisemblablement imputable à l'absence de corrections d'absorption qui doivent jouer un rôle non négligeable à cause de la présence de bismuth, élément fortement absorbant.

Nous avons donc réalisé des corrections d'absorption en assimilant le cristal à une sphère de rayon $R=0,0087\text{cm}$. Se posait alors le problème du calcul du coefficient d'absorption linéaire μ ; en effet, celui-ci nécessite la connaissance de la formule du composé et nous avons donc été amenés à émettre une hypothèse sur celle-ci.

Si l'on suppose être en présence d'un phosphate, pour respecter la neutralité et tenir compte des 12 atomes de bismuth par maille déjà positionnés, la formule doit être : $K_xBi_{12}(PO_4)_{12+x/3}$.

Au vu de la multiplicité des sites dans le groupe $Pnma$, nous devons écrire :

$$\begin{cases} x = 4n \\ 12 + x/3 = 4n' \end{cases}$$

pour avoir un nombre entier d'ions phosphates, x (donc n) doit être multiple de 3 ; nous choisirons $n = 3$, d'où la formule :

$K_{12}Bi_{12}(PO_4)_{16}$ ou $K_3Bi_3(PO_4)_4$ avec $Z=4$ unités formulaires par maille.

Les données nécessaires au calcul de μ sont reportées dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Calcul de μ $(\mu/\rho)_A$ P_A

K	15,8	0,10411
Bi	120,0	0,5577
P	7,89	0,1102
O	1,31	0,2277

La valeur de μ obtenue est 412 cm^{-1} . Les corrections sont effectuées à partir des valeurs tabulées en fonction de θ pour $\mu R = 3,6$ (10).

L'affinement est donc repris à partir des intensités corrigées ; le facteur de reliabilité s'améliore peu ($R_1=0,119$, $R_2=0,133$) mais les coefficients de température sont beaucoup plus homogènes et une synthèse de Fourier différence révèle cinq maximums dont 4 (O(1) à O(4) dans le tableau IX) sont situés à environ 1,5-1,6 Å d'un atome précédemment affiné qui correspond donc à un atome de phosphore (P(1) dans le tableau IX).

Le cinquième atome d'oxygène n'est situé à aucune distance compatible avec une liaison P-O, il est cependant à des distances convenables des atomes de bismuth. L'affinement des coordonnées de ces cinq atomes permet d'obtenir les valeurs $R_1 = 0,063$ et $R_2 = 0,072$. Une nouvelle synthèse de Fourier met alors en évidence autour de l'atome P(2) des maximums correspondant à quatre positions générales, à des distances comprises entre 1,4 et 1,6 Å. Le phosphore P(2) étant en position particulière 4c, il serait donc entouré de 8 atomes d'oxygène; chaque site précédent est donc affecté d'un taux d'occupation de 1/2. Les atomes de phosphore et de potassium peuvent maintenant être distingués et les facteurs de diffusion corrects leur sont attribués.

L'introduction de ces atomes d'oxygène et de coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de bismuth conduit à $R_1 = 0,054$ et $R_2 = 0,060$.

Nous remarquons, à ce moment, que les réflexions les plus fortes ont une intensité observée systématiquement plus faible que l'intensité calculée ; ce résultat est souvent le fait de l'extinction secondaire ; il en a donc été tenu compte en affinant le facteur S intervenant dans l'expression $F_{\text{corr.}}^2 = F_c^2(1 + SF_{\text{obs}}^2)$ ($R_1=0,051$ et $R_2=0,057$).

Une nouvelle synthèse différence met en évidence deux pics positifs autour de l'atome de phosphore P(2) de part et d'autre du miroir en $y = 1/4$, l'introduction d'un désordre de l'atome P(2) conduit au résultat final : $R_1 = 0,048$, $R_2 = 0,054$. Le coefficient S vaut $S = 213(9) \cdot 10^{-9}$.

Le désordre de l'atome P(2) et des atomes d'oxygène O(6) à O(9) correspond en fait à l'existence de deux tétraèdres $P(2)O_4$ symétriques par rapport au miroir situé en $y = 1/4$.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope, en fin d'affinement, sont rassemblés dans le ta-

bleau IX. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de bismuth sont reportés dans le Tableau X. Dans le cas de l'atome Bi(2), en position particulière 4 c, des restrictions dues aux symétries imposent $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$.

Nous avons le choix, au départ, entre les groupes spatiaux $Pn2_1a$ et $Pnma$; il paraît donc nécessaire d'essayer l'affinement dans le groupe $Pn2_1a$, d'autant plus que le dédoublement observé du tétraèdre $P(2)O_4$ correspond à un seul tétraèdre dans le groupe $Pn2_1a$, le second étant obtenu par addition du miroir m . Pour passer de $Pnma$ à $Pn2_1a$, il suffit de dédoubler les positions générales 8 d et d'affiner le paramètre y pour les atomes en position 4 c.

L'affinement converge jusqu'à $R_1 = 0,044$ et $R_2 = 0,050$; ce résultat peut paraître favorable : cependant, il faut tenir compte du fait que le nombre de paramètres affinés a fortement augmenté (100 contre 66 en $Pnma$). D'autre part, les déviations standard sur les paramètres affinés sont beaucoup plus élevées (3 à 4 fois celles obtenues en $Pnma$) et, enfin, les distances P-O et surtout les angles O-P-O ne sont pas acceptables. Il nous est donc paru raisonnable de considérer que le groupe $Pnma$ était le plus probable.

I.3.2. Description de la structure

Le nombre et la nature des atomes présents montrent sans ambiguïté que ce composé est en fait un oxyphosphate de formule $K_2Bi_3(PO_4)_3O$. Sa structure peut être décrite comme un assemblage tridimensionnel d'octaèdres déformés BiO_6 et de tétraèdres PO_4 (figures 9 et 10). Pour des raisons de simplification, nous n'avons représenté que le tétraèdre $P(2)O_4$ dont les coordonnées correspondent à celles du tableau IX et ses équivalents obtenus par les opérations de symétrie du groupe spatial à l'exception du miroir m . Les ions potassium sont situés dans les tunnels créés par cet assemblage.

Les deux tétraèdres PO_4 sont différents: $P(1)O_4$ est presque régulier avec des distances P(1)-O variant de 1,51 à 1,54 Å (Tableau XI), alors que pour $P(2)O_4$, qui est désordonné sur deux positions équivalentes reliées par le miroir m du groupe $Pnma$, les distances P(2)-O sont plus dispersées : elles varient de 1,52 à 1,57 Å.

Tableau IX

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique
isotropes ou isotropes équivalents

Atomes	sites occup	Taux	x	y	z	B ou (B) _{eq} (Å ²)
Bi(1)	8d	1	0,08335(5)	0,05232(6)	0,19324(7)	1,84
Bi(2)	4c	1	0,02557(6)	1/4	0,51426(9)	1,37
K(1)	4c	1	0,76751(35)	3/4	0,20340(53)	1,30(7)
K(2)	4c	1	0,79988(49)	1/4	0,15521(69)	2,50(10)
P(1)	8d	1	0,34239(32)	0,02731(40)	0,05640(44)	1,32(6)
P(2)	8d	1/2	0,00988(51)	0,73127(84)	0,08013(73)	1,29(13)
O(1)	8d	1	0,346(1)	-0,117(1)	0,064(2)	2,8(3)
O(2)	8d	1	0,354(1)	0,065(2)	-0,099(2)	3,0(3)
O(3)	8d	1	0,245(1)	0,079(2)	0,123(2)	3,4(3)
O(4)	8d	1	0,431(1)	0,087(1)	0,139(2)	2,8(2)
O(5)	4c	1	0,600(1)	1/4	0,199(2)	2,1(3)
O(6)	8d	1/2	0,036(2)	0,831(3)	-0,036(3)	3,2(6)
O(7)	8d	1/2	0,078(3)	0,633(4)	0,039(4)	4,6(8)
O(8)	8d	1/2	0,112(2)	0,655(3)	0,099(3)	2,1(4)
O(9)	8d	1/2	-0,024(2)	0,799(3)	0,218(3)	2,8(5)



Tableau X
Coefficients d'agitation thermique anisotrope
pour les atomes de bismuth ($\times 10^5$)

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi(1)	356(4)	341(5)	462(7)	-15(4)	-153(4)	40(5)
Bi(2)	178(4)	383(7)	357(9)	0	0(5)	0



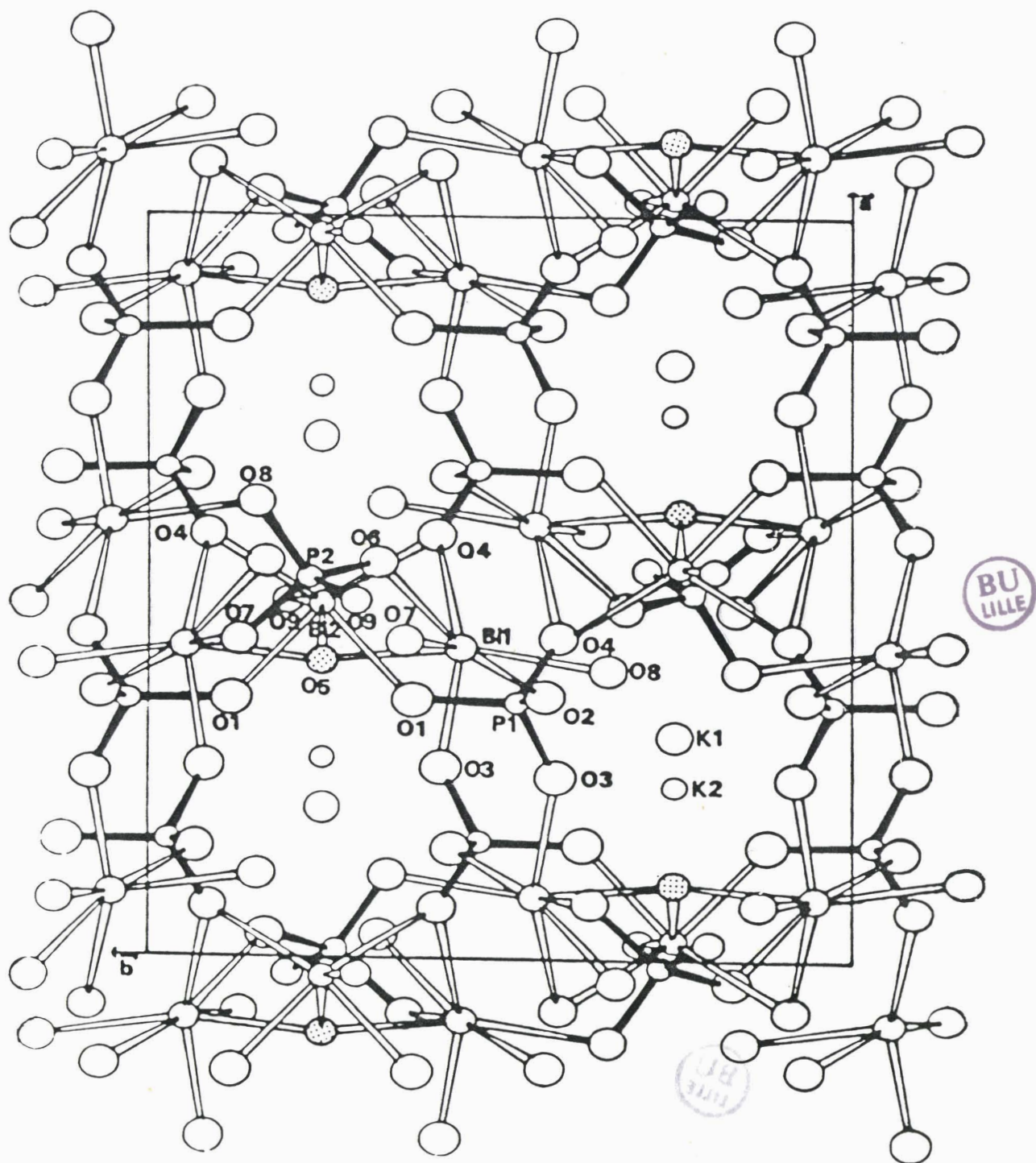


Figure 9. Projection de la structure de $K_2Bi_3(PO_4)_3O$ suivant la direction (0 0 1)

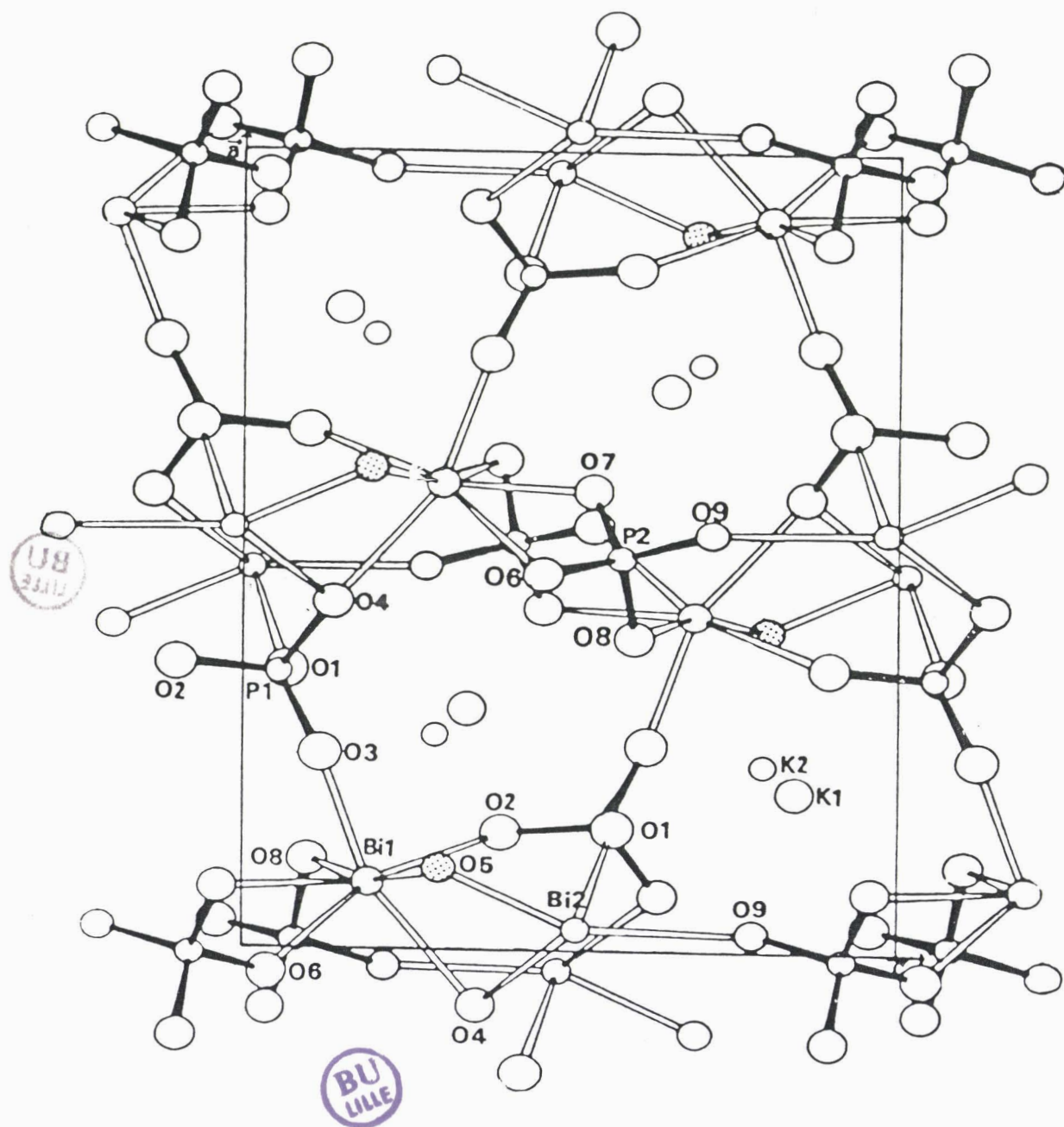


Figure 10. Projection de la structure de $K_2Bi_3(PO_4)_3O$
suivant la direction $(0\ 1\ 0)$

Tableau XI

Principales distances interatomiques(Å) et angles significatifs (°) de $K_2Bi_3(PO_4)_3O$

Environnement de Bi(1)		Environnement de Bi(2)	
Bi(1)-O(2) ^{vii}	2,42(1)	Bi(2)-O(1) ^{iv}	} 2,22(1)
Bi(1)-O(3) ⁱ	2,24(1)	Bi(2)-O(1) ^{vii}	
Bi(1)-O(4) ^{viii} 100	2,56(1)	Bi(2)-O(4) ⁱⁱⁱ 100	} 2,54(1)
Bi(1)-O(5) ⁱⁱⁱ 100	2,31(1)	Bi(2)-O(4) ^{viii} 100	
Bi(1)-O(6) ⁱⁱ 010	2,40(3)	Bi(2)-O(5) ⁱⁱⁱ 100	2,20(2)
Bi(1)-O(7) ^v 010	2,29(3)	Bi(2)-O(9) ^v 011	2,52(2)
Bi(1)-O(8) ^{vi}	2,36(3)		



Environnement de K(1)		Environnement de K(2)	
K(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	} 2,70(2)	K(2)-O(3) ⁱⁱⁱ	} 2,82(2)
K(1)-O(1) ^{vii} 010			
K(1)-O(2) ⁱⁱ 110	} 2,64(1)	K(2)-O(5) ⁱ	2,63(2)
K(1)-O(2) ^v 100			
K(1)-O(7) ⁱ 100	} 2,86(3)	K(2)-O(6) ^v 110	} 2,61(3)
K(1)-O(7) ^{vi} 110			
K(1)-O(8) ⁱⁱⁱ 010	} 2,89(3)	K(2)-O(8) ⁱⁱ 110	} 2,81(3)
K(1)-O(8) ^{viii}			
K(1)-O(9) ⁱ 100	} 2,82(3)	K(2)-O(1) ⁱⁱ 100	} 3,13(2)
K(1)-O(9) ^{vi} 110			
		K(2)-O(1) ^v 100	
		K(2)-O(4) ⁱⁱⁱ	} 3,09(2)
		K(2)-O(4) ^{viii}	

Ion Phosphate P(1)O₄

P(1)-O(1)	1,54(1)
P(1)-O(2)	1,53(1)
P(1)-O(3)	1,53(1)
P(1)-O(4)	1,51(1)

O(1)-P(1)-O(2)	110(1)
O(1)-P(1)-O(3)	111(2)
O(1)-P(1)-O(4)	110(1)
O(2)-P(1)-O(3)	109(2)
O(2)-P(1)-O(4)	108(1)
O(3)-P(1)-O(4)	108(2)

Ion Phosphate P(2)O₄

P(2)-O(6)	1,55(3)
P(2)-O(7)	1,57(3)
P(2)-O(8)	1,57(3)
P(2)-O(9)	1,52(2)

O(6)-P(2)-O(7)	114(4)
O(6)-P(2)-O(8)	106(3)
O(6)-P(2)-O(9)	109(3)
O(7)-P(2)-O(8)	108(3)
O(7)-P(2)-O(9)	109(3)
O(8)-P(2)-O(9)	112(3)

Environnement de O(5)

O(5)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	} 2,31(1)	Bi(1) ⁱⁱⁱ -O(5)-Bi(1) ^{viii}	126(1)
O(5)-Bi(1) ^{viii}		Bi(1) ⁱⁱⁱ -O(5)-Bi(2) ⁱⁱⁱ	110(1)
O(5)-Bi(2) ⁱⁱⁱ	2,20(2)	Bi(1) ⁱⁱⁱ -O(5)-K(2) ⁱ	100(1)
O(5)-K(2) ⁱ	2,63(2)	Bi(2) ⁱⁱⁱ -O(5)-K(2) ⁱ	109(1)

X_{pqr}^n représente un atome X dont les coordonnées ont subi l'opération de symétrie n suivie de la translation

$pa + qb + rc$. Les opérations de symétrie sont :

i	x, y, z	v	\bar{x} , 1/2 + y, \bar{z}
ii	\bar{x} , \bar{y} , \bar{z}	vi	x, 1/2 - y, z
iii	1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z	vii	1/2 - x, \bar{y} , 1/2 + z
iv	1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z	viii	1/2 + x, y, 1/2 - z

L'atome Bi(2) est entouré de six atomes d'oxygène formant un octaèdre déformé; la distortion est caractéristique de l'effet du doublet non liant $6s^2$: trois distances courtes d'un même côté (2,20 et 2,22(2x)Å) et trois distances plus longues de l'autre côté (2,52 et 2,54(2x)Å).

La coordination autour de l'atome Bi(1) dépend du tétraèdre $P(2)O_4$ choisi : quatre géométries différentes peuvent être obtenues; dans chaque cas, les distances Bi(1)-O sont compatibles avec les valeurs généralement admises : un désordre total des tétraèdres $P(2)O_4$ ou inversement un ordre dans la succession de ces tétraèdres sont donc envisageables.

L'atome K(1) est entouré de sept atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,64 et 2,89Å avec une valeur moyenne de 2,78Å; autour de l'atome K(2), on trouve cinq atomes d'oxygène à des distances variant de 2,61 à 2,82Å (moyenne 2,72Å), le polyèdre de coordination est complété par quatre atomes d'oxygène à 3,09(2x)Å et 3,13(2x)Å.

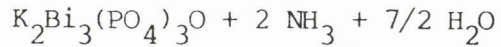
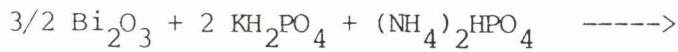
L'atome d'oxygène O(5) qui n'appartient pas aux groupements phosphate participe à la coordination des atomes de bismuth. Il est entouré de 3 atomes à des distances courtes (2 atomes Bi(1) à 2,30Å et un atome Bi(2) à 2,20Å) et d'un atome de potassium à 2,63Å.

Le problème de l'ordre ou du désordre des tétraèdres $P(2)O_4$ reste posé. En cas d'ordre, des réflexions de surstructure devraient être observées; cette observation éventuelle nécessite un examen attentif des clichés de cristal tournant ou/et de Weissenberg et donc préalablement l'obtention de monocristaux de dimensions relativement importantes.

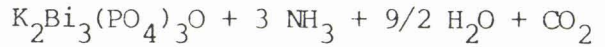
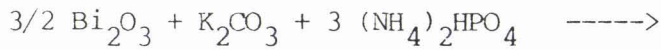
I.3.3. Synthèse de la phase pure

L'étude structurale révèle donc que nous sommes en présence d'un oxyphosphate du système $K_2O-BiPO_4$, de formule $K_2Bi_3(PO_4)_3O$ ou $K_2O, 3 BiPO_4$.

L'étude de ses propriétés nécessite la préparation de composé pur sous forme de poudre. Celle-ci a pu être réalisée à partir des mélanges stoechiométriques:



ou



Après broyage, le mélange est porté à 200°C (maintien 2h), puis à 750°C (maintien 24h), rebroyé et enfin porté durant 16h à 850°C.

Les paramètres de maille sont affinés à partir des angles de Bragg relevés sur le cliché de diffraction X (Tableau XII); ils confirment ceux obtenus lors de l'enregistrement des intensités au diffractomètre automatique:

$$a = 13,145(4), b = 10,413(3) \text{ et } c = 9,244(4)\text{Å}$$

Des monocristaux en forme de parallélépipède sont obtenus par fusion du produit pur (à 950°C) et refroidissement à 5°C/h.

Tableau XII

Indexation du spectre de diffraction X de
 $\text{K}_2\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$



h	k	ℓ	d cal.	d obs.	I
2	0	0	6,576	6,579	TF
2	0	1	5,358	5,369	TF
1	2	1	4,289	4,282	TF
2	2	1	3,735	3,732	TF
0	2	2	3,457	3,459	F
1	2	2	3,343	3,345	M
0	3	1	3,251	3,255	M
4	0	1	3,098	3,098	f
2	2	2	3,060	3,058	TF
1	0	3	3,000	3,001	F
2	0	3	2,790	2,790	F
3	3	1	2,611	2,612	F
2	3	2	2,557	2,556	M
5	3	1	2,045	2,044	f
2	4	3	1,904	1,903	F
4	4	2	1,867	1,868	M

I.3.4. La surstructure

Il a été possible, sans grande difficulté, d'orienter des monocristaux ainsi préparés et de réaliser des clichés de cristal oscillant suivant les trois directions \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Ceux-ci révèlent des réflexions de surstructure dans la direction \vec{c} amenant le doublement du paramètre correspondant. Nous avons vérifié, par la méthode de Weissenberg, qu'il n'existait pas de surstructure dans d'autres directions.

Nous avons envisagé de mesurer les intensités de ces réflexions de surstructure à l'aide du diffractomètre automatique; malheureusement, les profils des réflexions des monocristaux obtenus par fusion sont systématiquement mauvais, aussi avons-nous préféré utiliser un monocristal obtenu par la méthode initiale.

Nous avons, dans un premier temps, mesuré les réflexions de la maille fondamentale. L'affinement des paramètres structuraux à partir de ces intensités confirment les résultats précédents, ils figurent aux tableaux XIV et XV (pages 57 à 59). La connaissance des coordonnées atomiques nous a permis d'utiliser la méthode de corrections d'absorption empirique développé récemment par WALKER et STUART(20). Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance de la géométrie et des dimensions du cristal; elle utilise un développement en série de Fourier suivant les angles polaires des rayons incidents et diffractés pour modéliser une surface d'absorption exprimant la différence entre les facteurs de structure calculés et observés. Les facteurs de reliabilité en fin d'affinement valent $R_1 = 0,047$ et $R_2 = 0,052$.

Dans un second temps, nous avons mesuré les intensités des réflexions de surstructure. 3847 intensités ont été collectées en explorant un quart d'espace réciproque limité par $2\theta < 30^\circ$ ($-18 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 14$, $1 \leq \ell \leq 23$, avec $\ell = 2n+1$). Parmi celles-ci 1583 satisfont au critère $I > 3\sigma(I)$. Leur examen révèle l'absence de réflexions $h\ 0\ \ell$ et indique que le groupe spatial probable est $P2_1ca$ (en effet les réflexions $h\ 0\ \ell$ avec $\ell = 2n$ appartiennent à la maille moyenne alors que les réflexions $h\ 0\ \ell$ avec $\ell = 2n+1$, absentes, appartiennent à la maille de surstructure; de même les conditions $h\ 0\ 0$, $h=2n$ et $h\ k\ 0$, $h=2n$ présentes pour la maille moyenne subsistent évidemment). Après réalisation de la moyenne des intensités des réflexions équivalentes, il subsiste 929 plans indépendants. Le passage des coordonnées atomiques de

la maille moyenne (G.S. $Pnma$) à la maille réelle (G.S. $P2_1ca$) peut être réalisé de la façon suivante : à chaque site 8d du groupe spatial $Pnma$, il faut associer dans la maille réelle, 8 positions pour lesquelles z est simplement divisé par 2 et 8 autres translatées de $1/2c$ (Tableau XIII). Nous avons séparé dans le tableau, les 4 positions correspondant au groupe $Pn2_1a$ des quatre autres positions se déduisant des précédentes par le miroir m , donc par le centre de symétrie. Une translation d'origine $(0, -1/4, 3/8)$ conduit à des coordonnées qui, après changement de variables, peuvent être rassemblées en quatre groupes (E=1-4-14-15, F=2-3-13-16, G=5-8-10-11 et H=6-7-9-12) qui représentent quatre sites en position générale 4a du groupe spatial $P2_1ca$. Pour un site 8d du groupe spatial $Pnma$ occupé totalement, il suffit d'associer les 4 sites 4a du groupe $P2_1ca$ correspondant. Par contre, pour un site 8d occupé à moitié, seuls les groupes A et D ou B et C peuvent être occupés simultanément, leur occupation conduit à deux sites E et F ou G et H respectivement.

L'affinement des coordonnées atomiques ainsi obtenues en affectant tous les atomes d'une agitation thermique isotrope permet d'obtenir un facteur R_1 de 0,06 calculé avec l'ensemble des réflexions. Ce facteur calculé avec uniquement les réflexions de la maille moyenne vaut 0,056 alors qu'il vaut 0,098 en n'utilisant que les réflexions de surstructure. Ce résultat peut paraître satisfaisant, toutefois les facteurs de température sont peu homogènes, de plus ceux de deux atomes deviennent légèrement négatifs. La structure proposée est représentée sur la figure 11. Les difficultés rencontrées lors de l'affinement pourraient être dues à la présence de fautes d'empilements dans la direction c .

Tableau XIII

Passage de la maille moyenne à la maille réelle

maille moyenne	maille réelle*	chgt d'origine (0, -1/4, 3/8)	Coordonnées dans le groupe spatial P ₂ ca**		
x, y, z $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$ $\bar{x}, 1/2+y, \bar{z}$ $1/2+x, y, 1/2-z$	A	x, y, z'	$x, 1/4+y, -3/8+z'$	x_1, y_1, z_1	1
		$1/2-x, 1/2+y, 1/4+z'$	$1/2-x, 3/4+y, -1/8+z'$	x_2, y_2, z_2	2
		$\bar{x}, 1/2+y, \bar{z}'$	$\bar{x}, 3/4+y, -3/8-z'$	$1/2+x_2, y_2, 1/2-z_2$	3
		$1/2+x, y, 1/4-z'$	$1/2+x, 1/4+y, -1/8-z'$	$1/2+x_1, y_1, 1/4-z_1$	4
	B	$x, y, 1/2+z'$	$x, 1/4+y, 1/8+z'$	x_3, y_3, z_3	5
		$1/2-x, 1/2+y, 3/4+z'$	$1/2-x, 3/4+y, 3/8+z'$	x_4, y_4, z_4	6
		$\bar{x}, 1/2+y, 1/2-z'$	$\bar{x}, 3/4+y, 1/8-z'$	$1/2+x_4, y_4, 1/2-z_4$	7
		$1/2+x, y, 3/4-z'$	$1/2+x, 1/4+y, 3/8-z'$	$1/2+x_3, y_3, 1/2-z_3$	8
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ $1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$ $x, 1/2-y, z$ $1/2-x, \bar{y}, 1/2+z$	C	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}'$	$\bar{x}, 1/4-y, -3/8-z'$	$1/2+x_4, \bar{y}_4, \bar{z}_4$	9
		$1/2+x, 1/2-y, 1/4-z'$	$1/2+x, 3/4-y, -1/8-z'$	$1/2+x_3, \bar{y}_3, \bar{z}_3$	10
		$x, 1/2-y, z'$	$x, 3/4-y, -3/8+z'$	$x_3, \bar{y}_3, 1/2+z_3$	11
		$1/2-x, \bar{y}, 1/4+z'$	$1/2-x, 1/4-y, -1/8+z'$	$x_4, \bar{y}_4, 1/2+z_4$	12
	D	$\bar{x}, \bar{y}, 1/2-z'$	$\bar{x}, 1/4-y, 1/8-z'$	$1/2+x_2, \bar{y}_2, \bar{z}_2$	13
		$1/2+x, 1/2-y, 3/4-z'$	$1/2+x, 3/4-y, 3/8-z'$	$1/2+x_1, \bar{y}_1, \bar{z}_1$	14
		$x, 1/2-y, 1/2+z'$	$x, 3/4-y, 1/8+z'$	$x_1, \bar{y}_1, 1/2+z_1$	15
		$1/2-x, \bar{y}, 3/4+z'$	$1/2-x, 1/4-y, 3/8+z'$	$x_2, \bar{y}_2, 1/2+z_2$	16

* $z'=z/2$

**
 $x_1=x, y_1=1/4+y, z_1=-3/8+z'$
 $x_2=1/2-x, y_2=3/4+y, z_2=-1/8+z'$
 $x_3=x, y_3=1/4+y, z_3=1/8+z'$
 $x_4=1/2-x, y_4=3/4+y, z_4=3/8+z'$

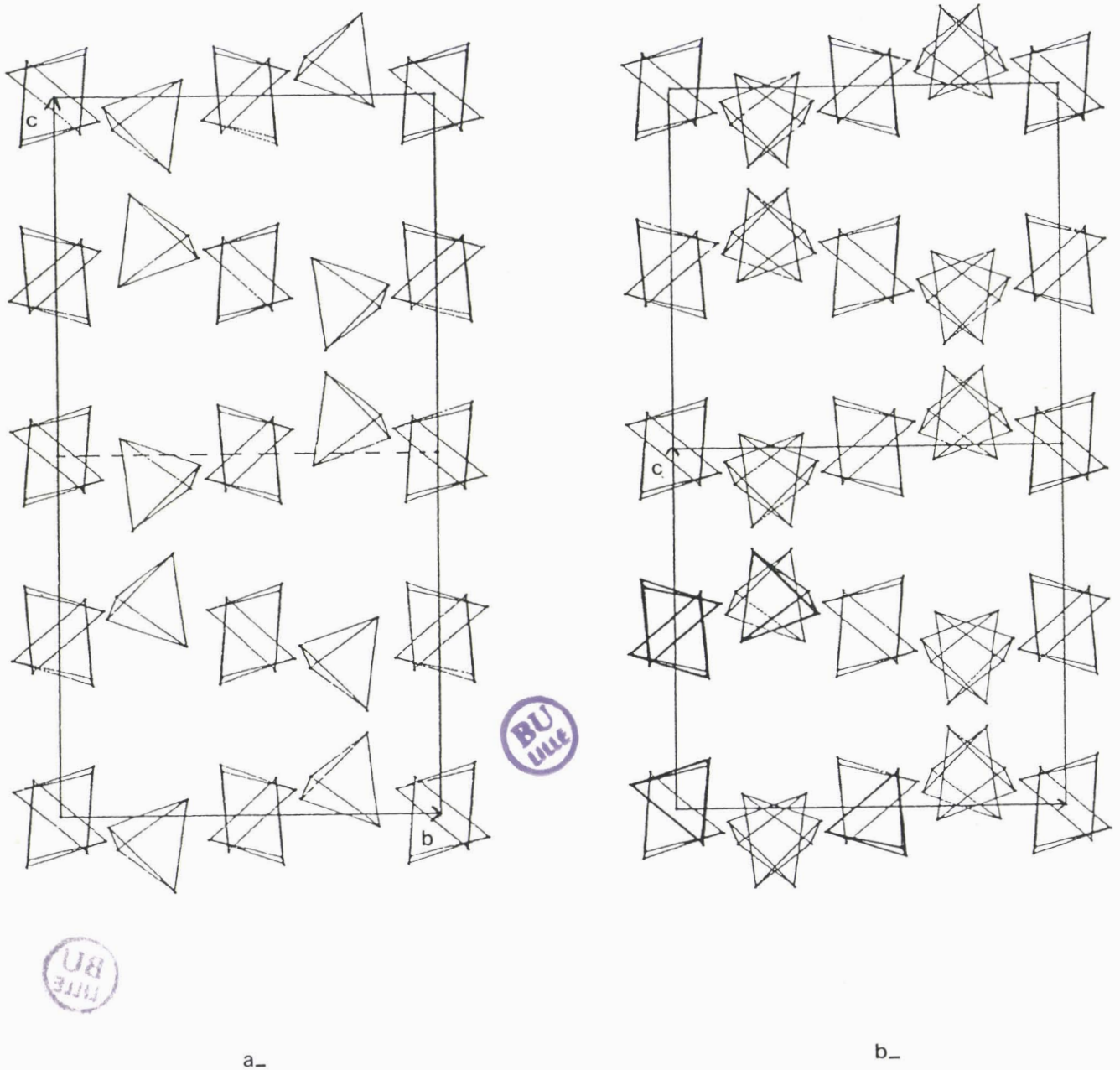


Figure 11.

Structure de $K_2Bi_3(PO_4)_3O$: les tétraèdres PO_4
 a- ordonnés dans la forme basse température
 b- désordonnés dans la forme haute température

I.3.5. La transition ordre-désordre

I.3.5.1. Mise en évidence

Le composé $\text{Pb}_4\text{Bi}(\text{PO}_4)_3\text{O}$ (21) adopte une structure analogue à $\text{K}_2\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$ (par rapport auquel on a une substitution $(2\text{K}^+ - 2\text{Bi}^{3+})$ par 4Pb^{2+}). Une différence structurale importante intervient au niveau du groupement $\text{P}(2)\text{O}_4$: dans l'oxyphosphate de bismuth et de plomb le tétraèdre n'est pas désordonné : l'atome de phosphore est dans le miroir m ainsi que deux atomes d'oxygène alors que les deux autres atomes d'oxygène complétant le tétraèdre sont symétriques par rapport au miroir.

Une transition de l'oxyphosphate de bismuth et de potassium vers une telle situation est envisageable. Une calorimétrie différentielle (DSC) (fig. 12) révèle effectivement une transition qui se produit en deux étapes et commence vers 460°C . Afin de préciser les caractéristiques de cette transition nous avons réalisé une détermination de la structure à une température supérieure à celle-ci.

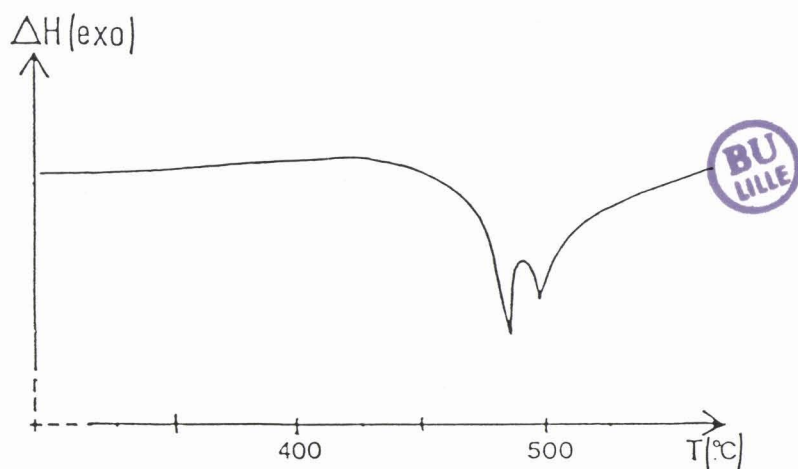


Figure 12. DSC de $\text{K}_2\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$ (ΔH en unité arbitraire)

I.3.5.2. Détermination de la structure haute-température

Pour réaliser les mesures d'intensités diffractées à haute température, le diffractomètre automatique PHILIPS PW1100 a été équipé d'un dispositif de chauffage par soufflage d'air chaud mis au point au laboratoire des Rayons X du CNRS de Grenoble et commercialisé par la société A.E.T. L'ensemble est représenté sur les figures 13 et 14.

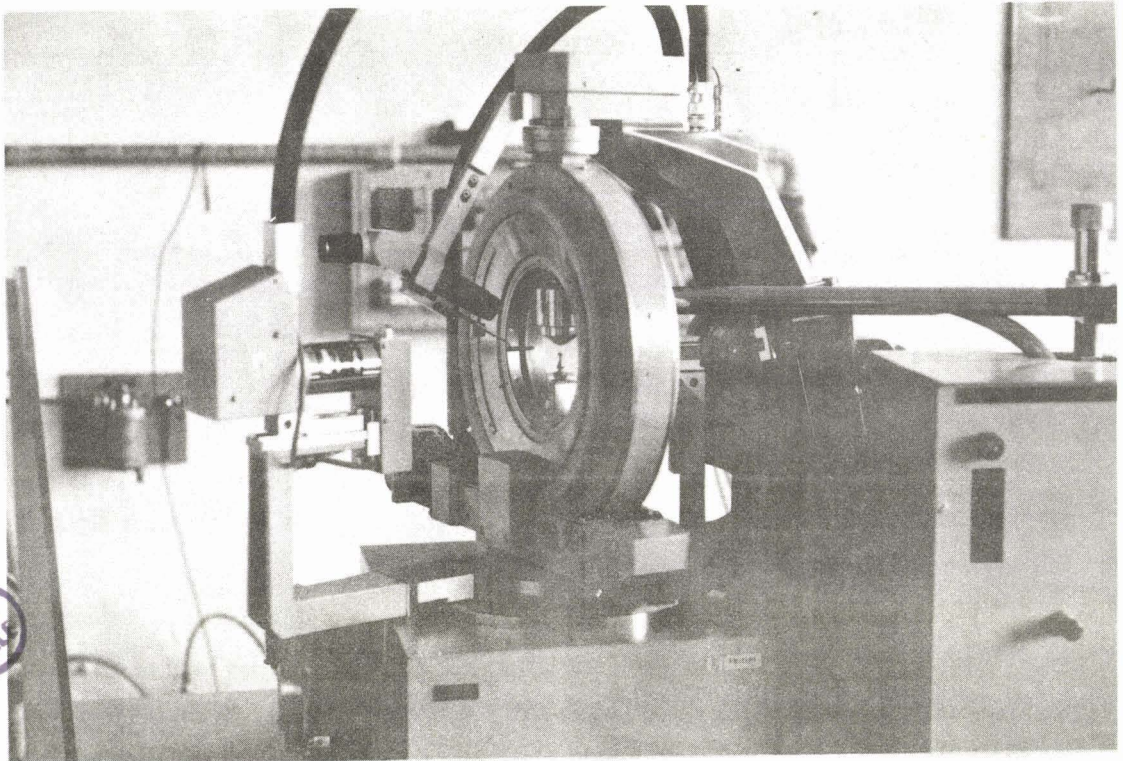


Figure 13.

Vue d'ensemble du diffractomètre et du dispositif de chauffage

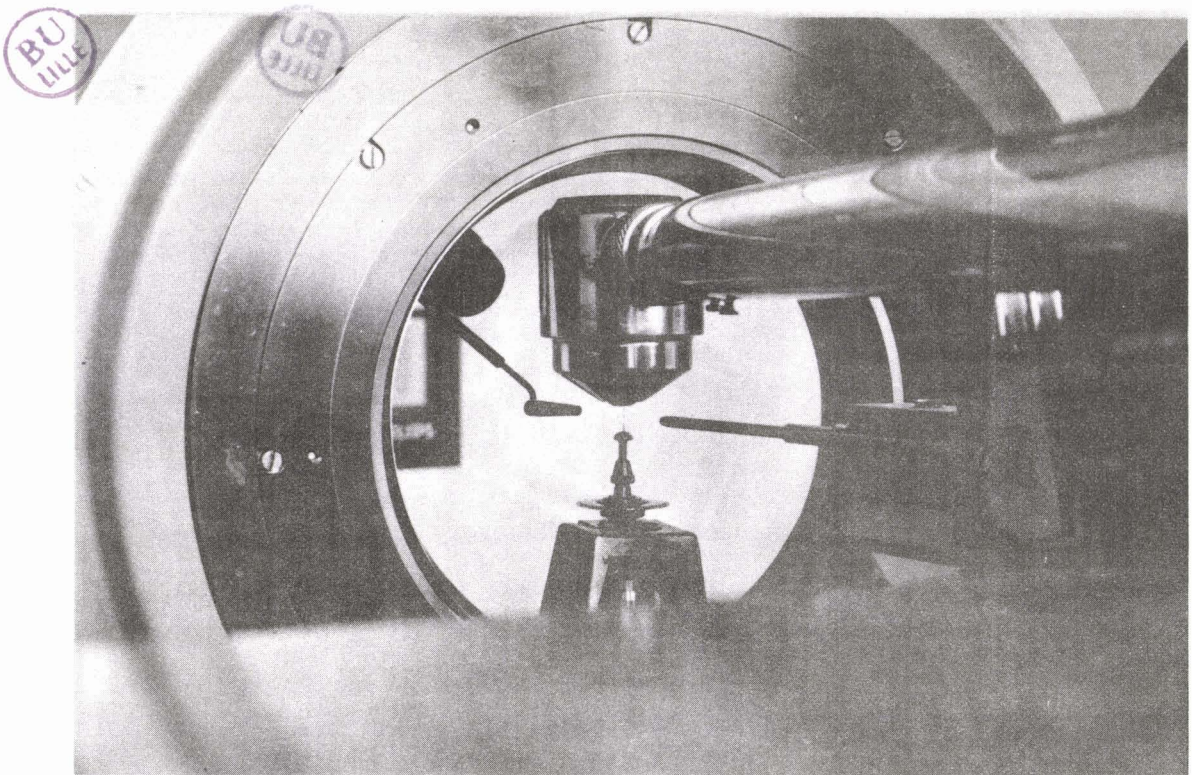


Figure 14.

Disposition de la tête de chauffage par rapport au monocristal

Le mode de fixation du monocristal utilisé à température ambiante ne convient évidemment pas à chaud. La société A.E.T. fournit un ciment minéral dont nous ignorons la composition ; malheureusement ce ciment réagit à 550°C avec l'oxyphosphate pour donner un composé dont le cliché de diffraction X est très proche de celui obtenu pour la composition $5\text{BiPO}_4\text{-K}_3\text{PO}_4$. Nous avons donc été amené à mettre au point une autre technique de fixation. Le cristal a été introduit dans un capillaire en quartz sur lequel nous avons précédemment effectué par chauffage un étranglement. Le capillaire est ensuite fixé dans un support également en quartz par collage à l'aide du ciment minéral précédent.

La température est augmentée progressivement et lentement en suivant les profils et les intensités de la réflexion de surstructure la plus intense ($\bar{2} 1 3$) et d'une réflexion fondamentale (2 0 2). L'intensité de la réflexion de surstructure décroît régulièrement (fig.15), à 500°C elle disparaît totalement pour ne laisser place qu'au bruit de fond.

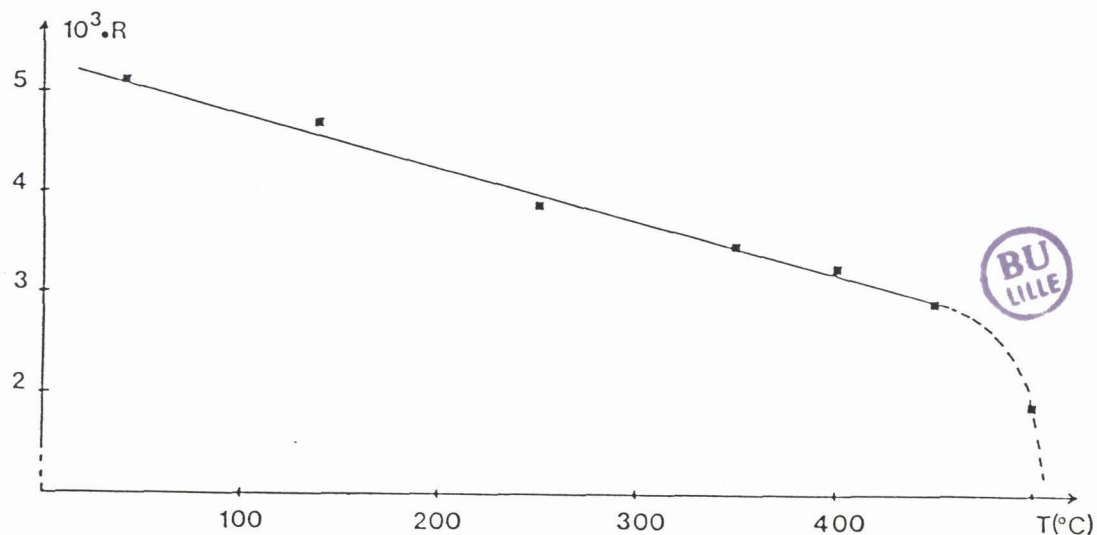


Figure 15. Rapport d'intensités d'une réflexion de surstructure et d'une réflexion fondamentale en fonction de la température

La température est alors portée à 550°C afin d'éviter, lors d'une fluctuation de celle-ci, tout retour à la forme de basse température.

Les paramètres de maille obtenus :

$$a = 13,302(4) \quad b = 10,506(7) \quad c = 9,240(5) \text{ \AA}$$

montrent une augmentation sensible des paramètres a et b alors que c reste pratiquement constant.

L'enregistrement des intensités des réflexions a été réalisé dans les mêmes conditions que celui des intensités de la maille fondamentale à température ambiante.

Parmi les 4174 intensités collectées, 2105 satisfont le critère $I > 3\sigma(I)$ et, après moyenne des réflexions équivalentes, il subsiste 1154 intensités indépendantes utilisées pour la détermination structurale. Il faut remarquer que, lors de l'enregistrement, trois réflexions de contrôle sont balayées toutes les deux heures. Ces mesures ne mettent en évidence, ni une variation des angles χ, θ, ϕ pour ces réflexions, ni une variation de leur intensité ce qui prouve que le monocristal ne subit aucun mouvement ni aucune décomposition.

Les conditions d'extinction indiquent les groupes spatiaux possibles $Pna2_1$ et $Pnma$. La structure basse température ayant été résolue dans le groupe spatial $Pnma$ et une diminution de symétrie lors de la transition paraissant peu probable, nous avons donc entrepris la résolution de la structure dans ce même groupe centrosymétrique $Pnma$.

Les affinements et synthèses de Fourier successifs ont été réalisés dans le même ordre que pour la structure à température ambiante et conduisent à des résultats similaires. Notamment et à notre grande surprise, une synthèse de Fourier différence révèle de nouveau huit positions autour de l'atome P(2) qui sont donc occupées par des atomes d'oxygène avec un taux d'occupation de 0,5 ; de même l'atome P(2) est à l'extérieur du miroir m .

Les résultats en fin d'affinement (coordonnées fractionnaires et coefficients d'agitation thermique) sont rassemblés dans les tableaux XIV et XV. Les facteurs de reliabilité finaux valent $R_1 = 0,058$ et $R_2 = 0,063$. Le coefficient d'extinction secondaire S s'affine à la valeur $S = 55(9)10^{-9}$.

Tableau XIV

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique
isotropes ou isotropes équivalents (Å^2)

1^{ère} ligne : 1^{er} cristal à température ambiante

2^{ème} ligne : 2^{ème} cristal à température ambiante

3^{ème} ligne : 2^{ème} cristal à haute température

Atomes	Sites	Taux occup	x	y	z	B ou (B) _{eq}
Bi(1)	8d	1	0,08335(5)	0,05232(6)	0,19324(7)	1,84
			0,08336(5)	0,05240(6)	0,19326(6)	1,75
			0,08226(8)	0,05953(10)	0,19275(11)	2,78
Bi(2)	4c	1	0,02557(6)	1/4	0,51426(9)	1,37
			0,02560(6)	1/4	0,51429(8)	1,29
			0,02304(11)	1/4	0,52095(15)	2,48
K(1)	4c	1	0,76751(35)	3/4	0,20340(53)	1,30(7)
			0,76729(32)	3/4	0,20364(47)	1,16(5)
			0,76079(66)	3/4	0,20101(97)	3,08(14)
K(2)	4c	1	0,79988(49)	1/4	0,15521(69)	2,50(10)
			0,79971(45)	1/4	0,15486(65)	2,44(9)
			0,79614(84)	1/4	0,15476(121)	4,50(21)
P(1)	8d	1	0,34239(32)	0,02731(40)	0,05640(44)	1,32(16)
			0,34287(28)	0,02742(36)	0,05687(39)	1,16(5)
			0,34452(50)	0,02425(64)	0,06269(72)	2,47(11)
P(2)	8d	1/2	0,00988(51)	0,73127(84)	0,08013(73)	1,29(13)
			0,00961(48)	0,73135(78)	0,08038(68)	1,31(12)
			0,01089(84)	0,74222(406)	0,07335(118)	2,98(26)
O(1)	8d	1	0,346(1)	-0,117(1)	0,064(2)	2,8(3)
			0,346(1)	-0,120(1)	0,069(2)	3,1(2)
			0,353(2)	-0,120(2)	0,077(3)	4,6(5)

Tableau XIV (suite)

			0,354(1)	0,065(2)	-0,099(2)	3,0(3)
O(2)	8d	1	0,352(1)	0,067(1)	-0,102(1)	2,87(2)
			0,357(2)	0,063(3)	-0,095(3)	6,2(6)
<hr/>						
			0,245(1)	0,079(2)	0,123(2)	3,4(3)
O(3)	8d	1	0,244(1)	0,081(1)	0,120(2)	3,0(2)
			0,248(2)	0,073(3)	0,129(2)	4,7(5)
<hr/>						
			0,431(1)	0,087(1)	0,139(2)	2,8(2)
O(4)	8d	1	0,431(1)	0,086(1)	0,139(1)	2,6(2)
			0,429(2)	0,092(2)	0,143(3)	5,0(5)
<hr/>						
			0,600(1)	1/4	0,199(2)	2,1(3)
O(5)	4c	1	0,601(1)	1/4	0,197(2)	1,9(3)
			0,598(2)	1/4	0,205(3)	3,0(5)
<hr/>						
			0,036(2)	0,831(3)	-0,036(3)	3,2(6)
O(6)	8d	1/2	0,031(2)	0,832(3)	-0,039(3)	2,7(4)
			0,042(4)	0,855(5)	-0,013(5)	4,9(10)
<hr/>						
			0,078(3)	0,633(4)	0,039(4)	4,6(8)
O(7)	8d	1/2	0,075(2)	0,631(3)	0,038(3)	2,5(4)
			0,080(5)	0,665(7)	0,016(8)	9,5(20)
<hr/>						
			0,112(2)	0,655(3)	0,099(3)	2,1(4)
O(8)	8d	1/2	0,112(2)	0,656(3)	0,101(3)	2,6(4)
			0,103(5)	0,649(7)	0,081(7)	8,1(16)
<hr/>						
			-0,024(2)	0,799(3)	0,218(3)	2,8(5)
O(9)	8d	1/2	-0,022(2)	0,800(2)	0,219(2)	1,8(3)
			-0,021(4)	0,792(5)	0,222(5)	6,2(13)
<hr/>						

Tableau XV

Coefficients d'agitation thermique anisotrope
pour les atomes de bismuth ($\times 10^5$)

1^{ère} ligne : 1^{er} cristal à température ambiante
2^{ème} ligne : 2^{ème} cristal à température ambiante
3^{ème} ligne : 2^{ème} cristal à haute température

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi(1)	356(4)	341(5)	462(7)	-15(4)	-153(4)	40(5)
	300(3)	339(5)	495(7)	-19(3)	-136(4)	37(5)
	413(6)	623(8)	808(11)	24(7)	-97(7)	-53(9)
Bi(2)	178(4)	383(7)	357(9)	0	0(5)	0
	128(4)	370(6)	400(8)	0	6(5)	0
	310(7)	578(12)	819(16)	0	10(10)	0

Tableau XVI

Principales distances (Å) et angles (°) significatifs de $K_2Bi_3(PO_4)_3O$.

Les distances à haute température sont indiquées en-dessous de celles à température ambiante

Environnement de Bi(1)		Environnement de Bi(2)	
Bi(1)-O(2) ^{vii}	2,42(1)	Bi(2)-O(1) ^{iv}	} 2,22(1)
	2,48(3)	Bi(2)-O(1) ^{vii}	
Bi(1)-O(3) ⁱ	2,24(1)		} 2,10(2)
	2,29(3)	Bi(2)-O(4) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	
Bi(1)-O(4) ^{viii} ₁₀₀	2,56(1)	Bi(2)-O(4) ^{viii} ₁₀₀	} 2,54(1)
	2,57(3)		
Bi(1)-O(5) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	2,31(1)	Bi(2)-O(5) ⁱⁱⁱ ₁₀₀	} 2,20(2)
	2,22(1)		
Bi(1)-O(6) ⁱⁱ ₀₁₀	2,40(3)	Bi(2)-O(9) ^v ₀₁₁	} 2,31(3)
	2,51(5)		
Bi(1)-O(7) ^v ₀₁₀	2,29(3)		} 2,52(2)
	2,22(7)		
Bi(1)-O(8) ^{vi}	2,36(3)		} 2,42(5)
	2,44(7)		
Environnement de K(1)		Environnement de K(2)	
K(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	} 2,70(2)	K(2)-O(3) ⁱⁱⁱ	} 2,82(2)
K(1)-O(1) ^{viii} ₀₁₀		2,75(3)	
K(1)-O(2) ⁱⁱ ₁₁₀	} 2,64(1)	K(2)-O(5) ⁱ	} 2,63(1)
K(1)-O(2) ^v ₁₀₀		2,70(3)	
		K(2)-O(6) ⁱⁱ ₁₁₀	} 2,68(3)
		(K(2)-O(6) ^v ₁₁₀)	
K(1)-O(7) ⁱ ₁₀₀	} 2,86(3)		} 2,75(5)
K(1)-O(7) ^{vi} ₁₁₀		2,86(7)	
K(1)-O(8) ⁱⁱⁱ ₀₁₀	} 2,89(3)	K(2)-O(8) ⁱⁱ ₁₁₀	} 2,81(3)
K(1)-O(8) ^{viii}		3,10(7)	
		K(2)-O(1) ⁱⁱ ₁₀₀	} 3,13(2)
K(1)-O(9) ⁱ ₁₀₀	} 2,82(3)	K(2)-O(1) ^v ₁₀₀	
K(1)-O(9) ^{vi} ₁₁₀		2,94(5)	
		K(2)-O(4) ⁱⁱⁱ	} 3,09(2)
		K(2)-O(4) ^{viii}	

Tableau XVI (suite)

Ion Phosphate P(1)O ₄		Ion Phosphate P(2)O ₄	
P(1)-O(1)	1,54(1) 1,52(2)	P(2)-O(6)	1,55(3) 1,49(6)
P(1)-O(2)	1,53(1) 1,52(3)	P(2)-O(7)	1,57(3) 1,55(7)
P(1)-O(3)	1,53(1) 1,51(3)	P(2)-O(8)	1,57(3) 1,57(7)
P(1)-O(4)	1,51(1) 1,52(3)	P(2)-O(9)	1,52(2) 1,53(5)
moyenne	1,53 \pm 0,01 1,52 \pm 0,01	moyenne	1,55 \pm 0,02 1,53 \pm 0,04
O(1)-P(1)-O(2)	110(1) 110(3)	O(6)-P(2)-O(7)	114(4) 117(8)
O(1)-P(1)-O(3)	111(2) 111(3)	O(6)-P(2)-O(8)	106(3) 108(7)
O(1)-P(1)-O(4)	110(1) 112(3)	O(6)-P(2)-O(9)	109(3) 107(6)
O(2)-P(1)-O(3)	109(2) 113(3)	O(7)-P(2)-O(8)	108(3) 107(8)
O(2)-P(1)-O(4)	108(1) 105(3)	O(7)-P(2)-O(9)	109(3) 106(7)
O(3)-P(1)-O(4)	108(2) 106(3)	O(8)-P(2)-O(9)	112(3) 113(8)
moyenne	109 \pm 1 110 \pm 3	moyenne	110 \pm 3 110 \pm 4

I.3.5.3. Discussion : transition ordre-désordre

Il n'y a pas de différence fondamentale entre les structures à "haute et basse" températures, les distances interatomiques sont voisines (Tableau XVI). Tout au plus peut-on remarquer que l'atome P(2) est plus proche du miroir m dans la forme haute température. Les facteurs d'agitation thermique sont également plus élevés mais leur augmentation est conforme à l'élévation de température.

Cependant, pour la forme haute température, il n'y a plus de surstructure, le tétraèdre $P(2)O_4$ y est donc totalement désordonné et la transition observée est du type ordre-désordre. Dans la forme haute température les tétraèdres $P(2)O_4$ sont répartis tout à fait au hasard sur les deux positions possibles, il n'est alors pas étonnant que, lors du refroidissement, bien qu'un ordre s'établisse, des fautes puissent apparaître.

Une transition du même type a été observée dans $NH_4Br(22)$: au-dessus de 235 K, la structure est cubique centrosymétrique (le centre d'inversion est dû au désordre des tétraèdres NH_4^+), en dessous de 235K, les tétraèdres s'orientent antiparallèlement entre mailles élémentaires voisines et la maille est doublée dans 2 directions. Dans NH_4Cl , la transition est un peu différente : en-dessous de 242 K, les tétraèdres NH_4^+ s'orientent parallèlement dans chaque maille élémentaire et aucun doublement de paramètre n'est observé.

Il est également intéressant de comparer la transition dans l'oxyphosphate de potassium et de bismuth à celles observées pour $[N(CH_3)_4]_2CuBr_4$ qui adopte une structure du type $\beta-K_2SO_4$ avec un tétraèdre $CuBr_4^{2-}$ isolé. A "haute température" ($T > 272$ K) le groupe spatial est $Pnma$ et les tétraèdres sont probablement désordonnés (23) ; entre 237 et 242 K le composé est ferroélectrique, des réflexions supplémentaires $(h, k, \ell + 1/2)$ obligent à doubler le paramètre c et les extinctions systématiques montrent que le groupe spatial $Pca2_1$ est vraisemblablement adopté ; enfin, entre ces deux formes, des réflexions incommensurables du type $(h, k, \ell \pm \delta)$ sont observées. Une telle phase incommensurable est peut-être présente entre les deux pics décelés sur la DSC réalisée sur l'oxyphosphate.

Ces résultats et ces analogies nous ont incité à entreprendre des études diélectriques afin de mettre en évidence d'éventuelles propriétés ferroélectriques. Préalablement à ces études nous avons vérifié la faible conductivité du matériau.

I.3.6. Conductivité

Celle-ci a été déterminée en fonction de la température, par la méthode des impédances complexes, sur des échantillons frittés. L'intérêt de l'oxyphosphate en tant que conducteur étant très limité, nous avons préféré présenter la méthode de façon plus détaillée dans le chapitre II dans lequel nous décrivons un conducteur par ion potassium.

La figure 16 montre l'évolution de la conductivité en fonction de $1000/T$; celle-ci, même à haute température, reste faible ($4,4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 600°C). Cependant, la courbe permet de mettre en évidence une cassure vers 508°C . De part et d'autre de la transition, la conductivité suit une loi d'Arrhénius $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/kT)$, les énergies d'activation ΔH valent respectivement 1,36eV et 0,77eV en dessous et au-dessus de la transition.

Dans le cas de $\text{Pb}_4\text{Bi}(\text{PO}_4)_3\text{O}$, la conductivité suit une loi du même type dans tout le domaine de température étudié avec une conductivité du même ordre de grandeur que celle de $\text{K}_2\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$ et une énergie d'activation de 0,57eV.

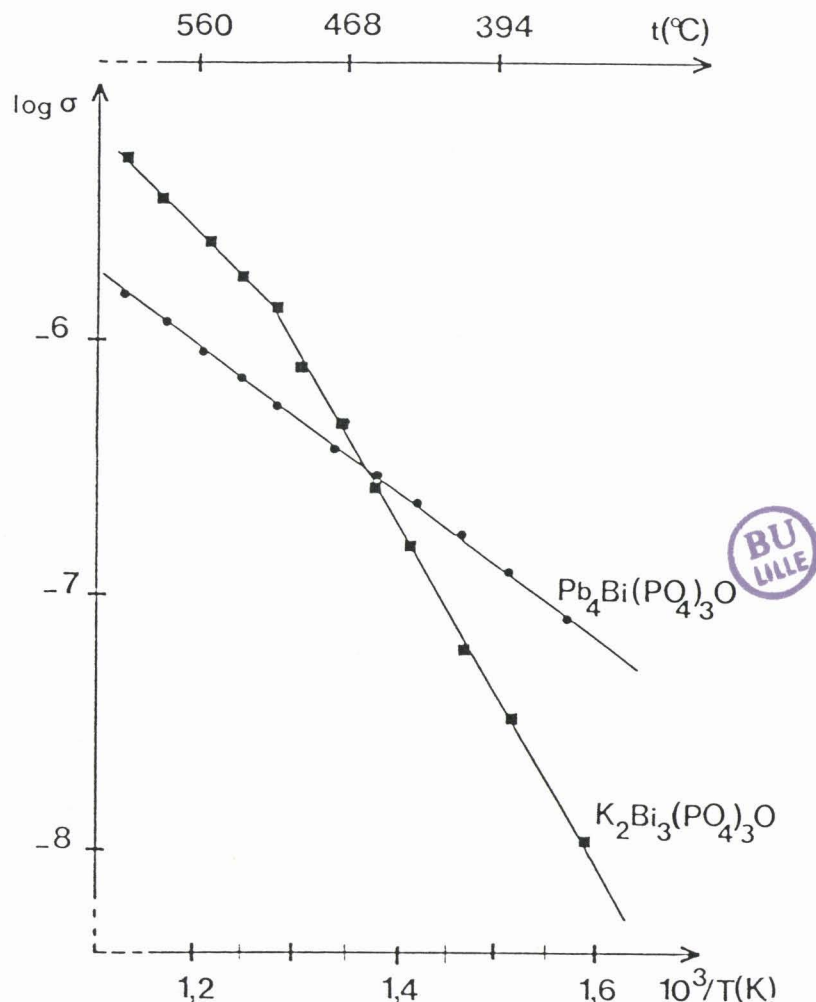


Figure 16. Variations de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour $\text{K}_2\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$ et $\text{Pb}_4\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$

I.3.7. Les propriétés diélectriques

I.3.7.1. Définition et méthodes d'étude des matériaux ferroélectriques

a) Définition

Un cristal ferroélectrique possède un moment électrique dipolaire spontané. Autrement dit, même en l'absence de champ électrique appliqué, les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas. L'existence d'un moment dipolaire permanent implique en particulier que le cristal ne possède pas de centre de symétrie (matériaux piézoélectriques), cette condition nécessaire n'est toute fois pas suffisante.

Les propriétés ferroélectriques disparaissent au-dessus d'une température T_c appelée température de Curie, on est alors dans le domaine paraélectrique.

b) Mise en évidence des propriétés ferroélectriques

L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle ϵ'_r présente à T_c un maximum. Dans le domaine paraélectrique ϵ'_r suit une loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_c} \text{ où } C \text{ est la constante de Curie}$$

Au-dessous de T_c , les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée P_s ; les moments dipolaires ont tendance à s'aligner même en l'absence de champ électrique appliqué. Au-dessus de T_c la polarisation spontanée disparaît. La polarisation spontanée est décelable :

- par la mise en évidence d'un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique alternatif.
- par intégration du coefficient pyroélectrique mesuré par la méthode des thermocourants.

c) Préparation des échantillons

Les céramiques sont préparées à partir de l'oxyphosphate déjà synthétisé soumis aux traitements suivants :

- broyage au mortier d'agate,
- pastillage en moule de 13mm de diamètre sous 1 tonne-force,
- frittage à l'air à 890°C durant 48h.

Des pastilles de 0,5 à 1mm d'épaisseur sont ainsi obtenues. Malheureusement, leur densité n'excède pas 85% de la densité théorique.

Les faces des échantillons sont recouvertes d'électrodes conductrices par évaporation d'or sous vide.

d) Etude de la constante diélectrique

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pont de Schering utilisant une méthode de zéro (pont automatique de capacités vidéo 2110 LRC Electro Scientific Industries).

La céramique est positionnée entre deux électrodes cylindriques (fig. 17) assurant la contact électrique et formant un condensateur plan. Cet ensemble est placé dans un tube de silice dans lequel, après avoir fait le vide, est introduit de l'hélium. Cette cellule est placée dans un four circulaire dont la température est programmée. Un microordinateur permet la saisie des données et le calcul de la constante diélectrique relative réelle. Les mesures sont réalisées à différentes fréquences comprises entre 1 et 20 kHz.

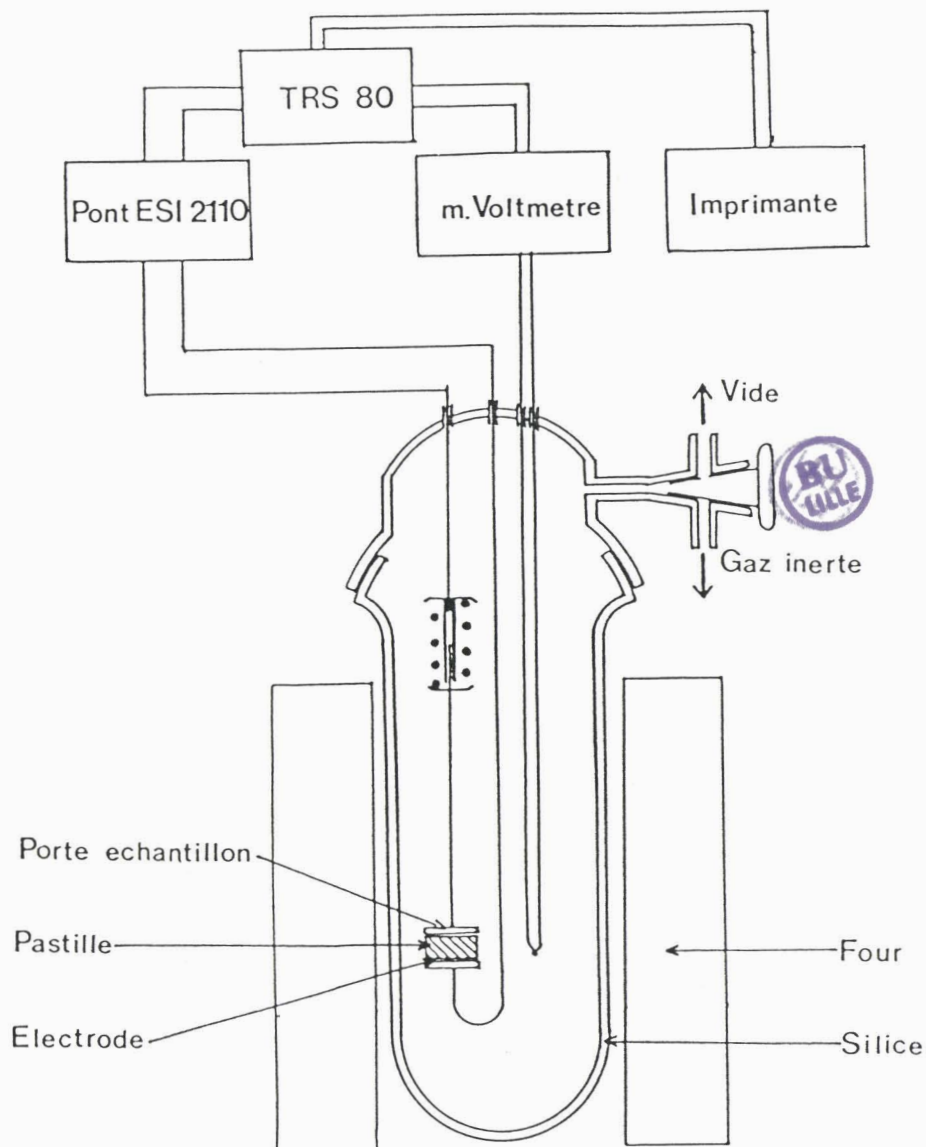


Figure 17. Cellule de mesure diélectrique

La capacité du condensateur avec le matériau étudié a pour valeur $C_x = \epsilon'_r C_0 + C_p$ avec $C_0 =$ capacité de la cellule ($C_0 = \epsilon_0 S/e$, S et e sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon).

$C_p =$ capacité des armatures sans échantillon + capacités parasites dues à l'effet de bord (C_p est déterminé par mesure de la capacité d'un échantillon de ϵ'_r connue).

La constante diélectrique relative réelle vaut donc :

$$\epsilon'_r = \frac{C_x - C_p}{C_0}$$

e) Etude de la polarisation en fonction du champ appliqué

La méthode utilisée est celle du pont de SAWYER et TOWER dont le principe es' représenté sur la figure 18. Le matériau étudié de capacité C_x est placé en série avec un condensateur $C_0 \gg C_x$. Une haute tension (entre 0 et 2000 volts) appliquée entre A et B entraîne entre C et D une tension proportionnelle à la polarisation du matériau. La courbe polarisation-champ appliqué est visualisée sur un oscilloscope.

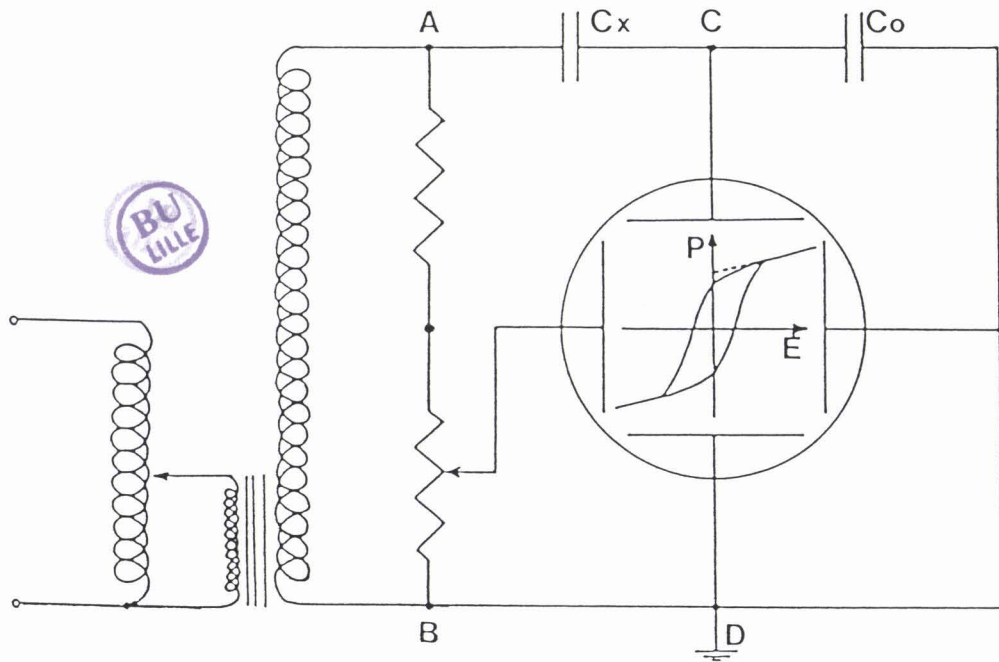


Figure 18. Circuit de mesure de la polarisation en fonction du champ appliqué

f) Mesures de thermocourants

Dans tout diélectrique le vecteur déplacement électrique \vec{D} est relié à la polarisation \vec{P} et au champ électrique \vec{E} par :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

En l'absence de conductivité électrique, la densité de courant est :

$$\vec{j} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{\epsilon_0 \partial \vec{E} + \partial \vec{P}_s}{\partial t}$$

avec P_s = polarisation spontanée.

Si les mesures sont réalisées sous champ nul ($E=0$)

$$j = \frac{d P_s}{d t}$$

Le courant pyroélectrique i qui traverse un échantillon de surface S est :

$$i = S j = S \frac{dP_s}{dt} = S \frac{dP_s}{dT} \times \frac{dT}{dt} = Spv$$

avec p = coefficient pyroélectrique = $\frac{i}{Sv}$

v = vitesse de chauffe

Si le courant est dû uniquement à l'effet ferroélectrique, on peut également atteindre la polarisation spontanée :

$$P_s = \int_0^T p(T) dT$$

Pour réaliser les mesures deux fils d'argent sont collés sur les faces de la céramique à l'aide d'une laque d'argent. Cet ensemble est placé dans un tube de silice (fig. 19). On mesure simultanément le courant de dépolarisation i et la température T . L'échantillon est chauffé jusque 460°C (au voisinage de la température de Curie) puis refroidi jusque 20°C tout en le maintenant sous l'effet d'un champ électrique continu de $0,15 \text{ KV/cm}$ en vue de le polariser. A cette température un court circuit est réalisé pendant 15 heures afin d'éliminer d'éventuelles charges d'espace. L'échantillon est à nouveau chauffé avec une vitesse constante v de 10K/mm et le courant de dépolarisation i est mesuré par l'intermédiaire d'un électromètre KEITHLEY. La courbe $p=f(T)$ est ensuite tracée.

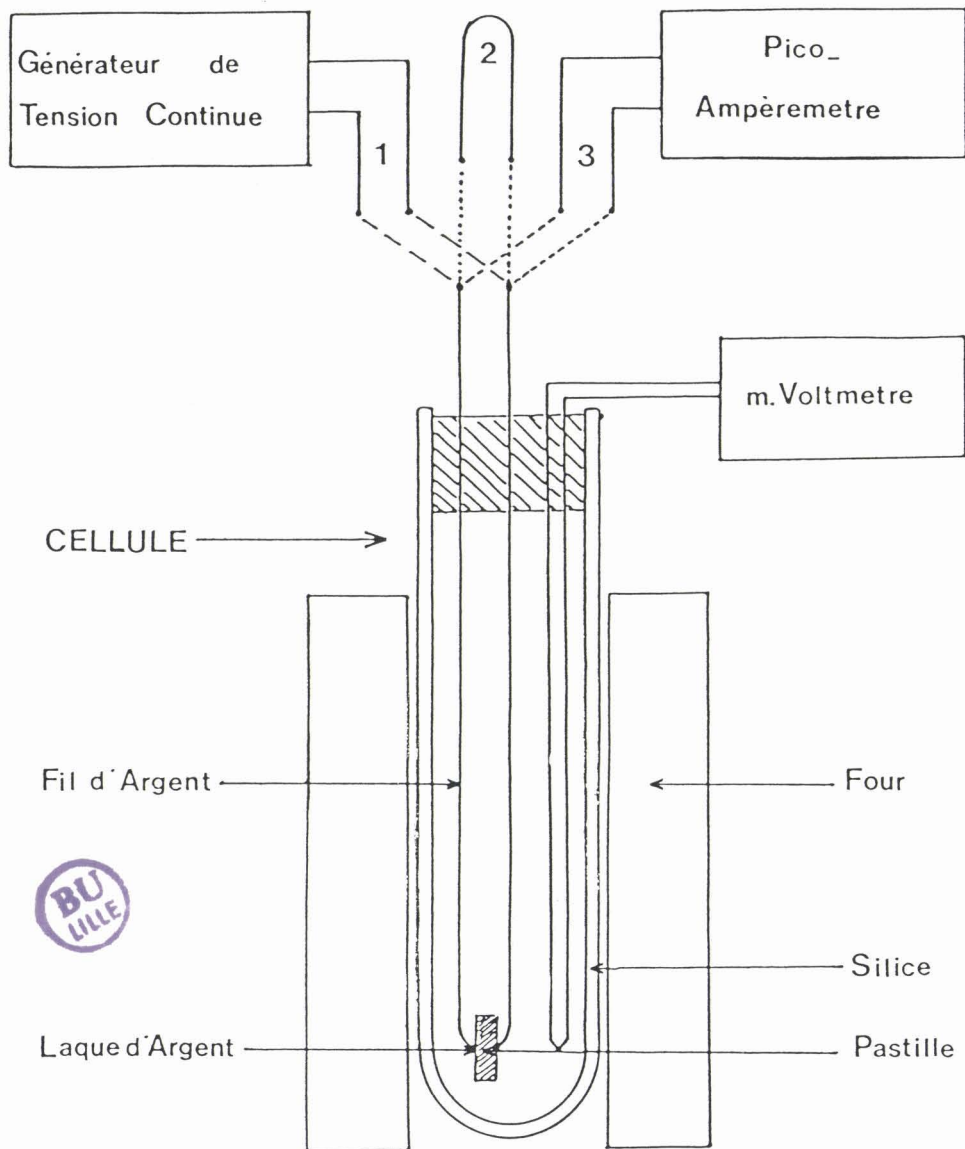


Figure 19. Cellule de mesure de thermocourant

I.3.7.2. Résultats

La figure 20 montre l'évolution de la constante diélectrique relative réelle ϵ'_r en fonction de la température pour différentes fréquences. Si pour les faibles fréquences un seul maximum à 465°C est obtenu, un deuxième maximum correspondant à la seconde transition, observée également en D.S.C., apparaît vers 475°C pour les fréquences plus élevées.

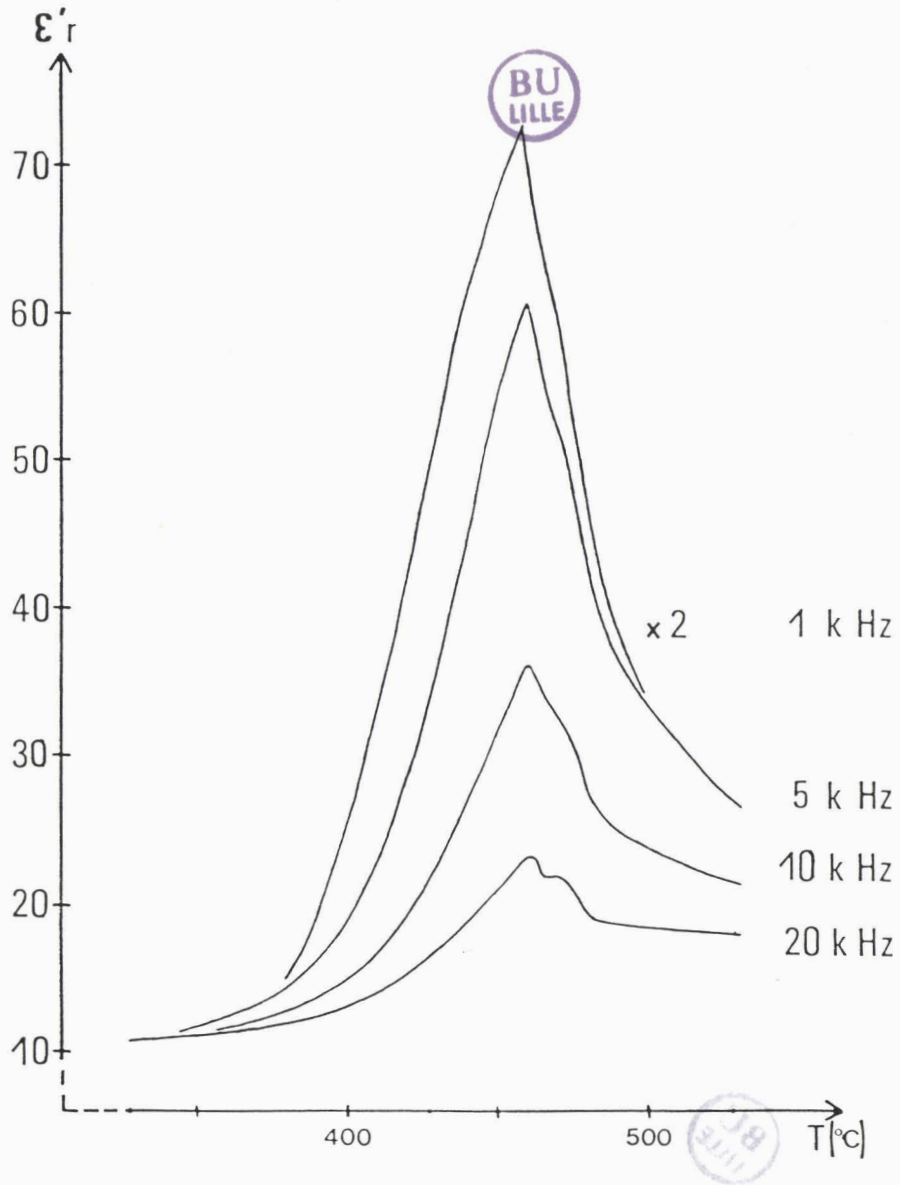


Figure 20. Courbe de mesures diélectriques à différentes fréquences pour une céramique $K_2Bi_3(PO_4)_3O$

La variation du coefficient pyroélectrique p en fonction de la température est visualisée sur la figure 21. Il passe par une valeur maximale pour une température de 480°C légèrement inférieure à la température de Curie. L'intégration du coefficient pyroélectrique permet de tracer l'évolution de la polarisation spontanée P_s en fonction de la température (fig. 22) : elle s'annule pour une température proche de la température de Curie.

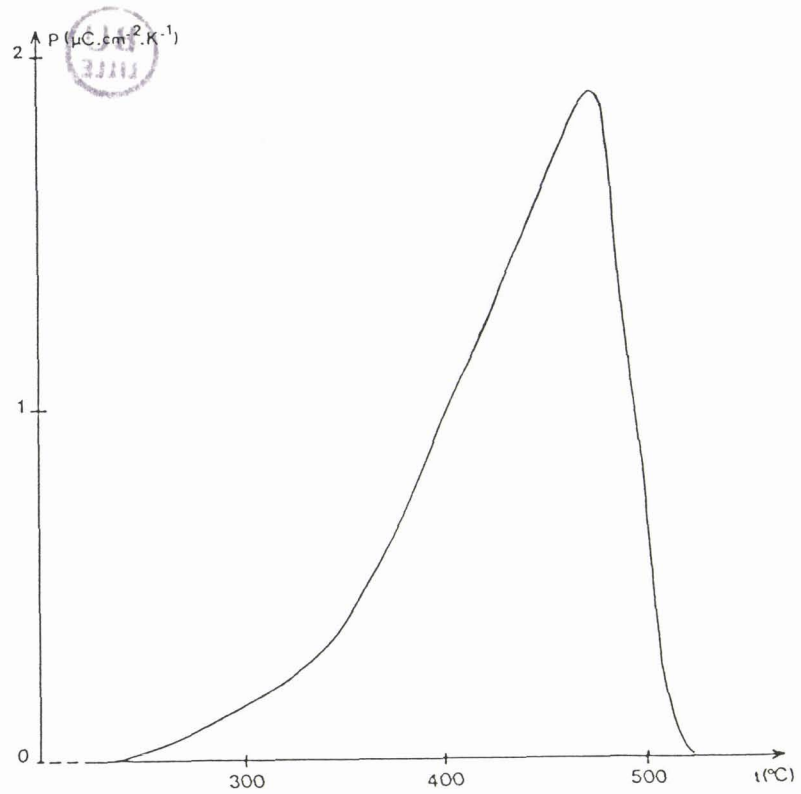


Figure 21. Variation du coefficient pyroélectrique en fonction de la température pour une céramique $\text{K}_2\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$

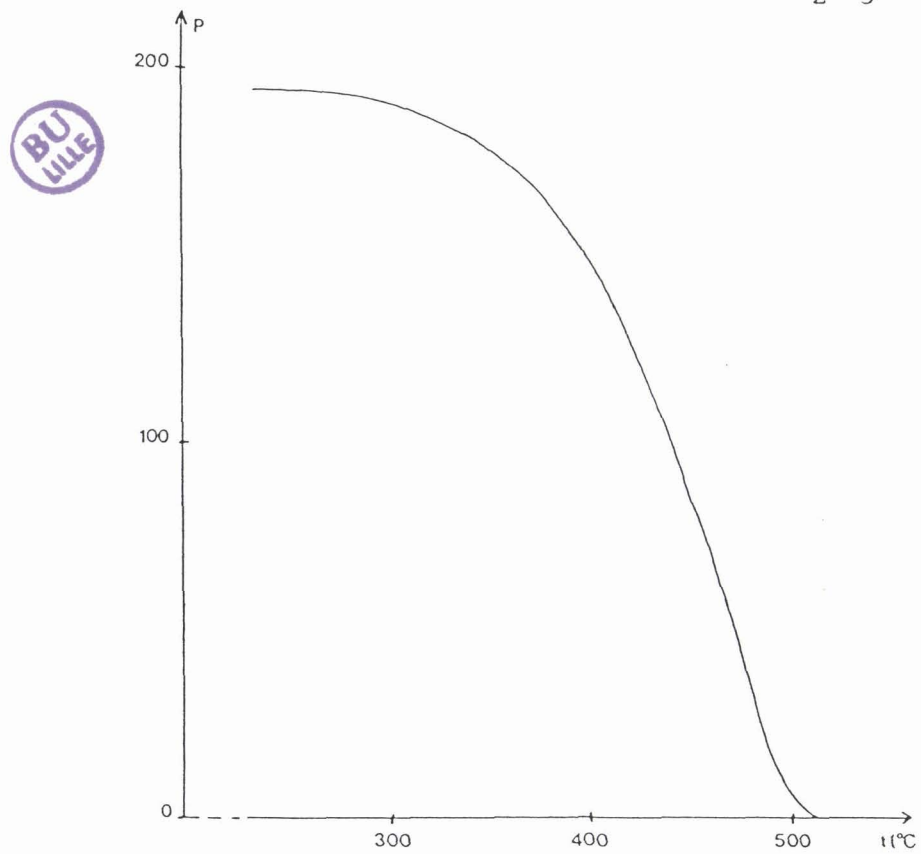


Figure 22. Variation de la polarisation spontanée en fonction de la température pour une céramique $\text{K}_2\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$

Enfin, si on polarise à nouveau l'échantillon, mais dans le sens inverse du sens de polarisation précédent, on obtient un courant pyroélectrique de valeur sensiblement égale mais de sens opposé : la polarisation spontanée est bien réversible.

Seul l'obtention d'un cycle d'hystérésis polarisation-champ appliqué permettrait d'affirmer que le matériau est bien ferroélectrique. Malheureusement un tel cycle n'a pu être mis en évidence. Cet échec peut être dû à la compacité trop faible des échantillons ou à la valeur trop élevée de la température de Curie : aussi avons-nous essayé, par des substitutions, d'abaisser cette température.

I.3.8. Les composés $K_{2-x}Pb_{2x}Bi_{3-x}(PO_4)_3O$

Par substitution couplée $K+Bi \rightarrow 2Pb$ nous avons synthétisé des phases intermédiaires entre $K_2Bi_3(PO_4)_3O$ et $Pb_4Bi(PO_4)_3O$. Le tableau XVII rassemble les valeurs des paramètres de la maille orthorhombique et de la température de fusion déterminées par A.T.D. (analyse thermique différentielle réalisée à l'aide d'un appareillage DuPont Instruments 910); ils évoluent régulièrement en fonction de x (figures 23 et 24). Cependant la substitution s'accompagne d'une disparition de la transition, il faut donc admettre que si x est différent de 0, le tétraèdre $P(2)O_4$ possède le miroir m comme plan de symétrie comme dans $Pb_4Bi(PO_4)_3O$ ou qu'il est désordonné sur deux positions quelque soit la température.

Tableau XVII

Phases intermédiaires $K_{2-x}Pb_{2x}Bi_{3-x}(PO_4)_3O$

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Tf(K)
0	13,139(4)	10,413(6)	9,239(6)	1264
0,5	13,183(4)	10,390(3)	9,265(3)	1231
1,0	13,226(4)	10,385(3)	9,251(2)	1254
1,5	13,272(3)	10,336(3)	9,251(2)	1284
2,0	13,313(5)	10,284(3)	9,219(4)	1294*

* d'après la référence 21

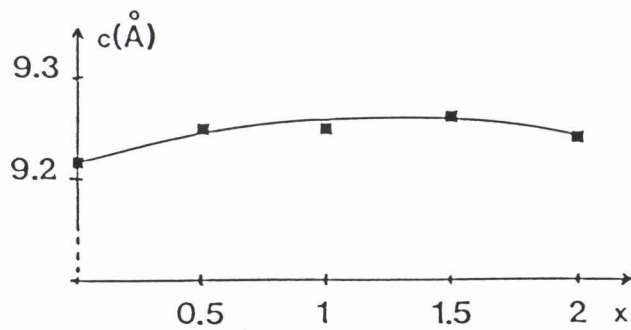
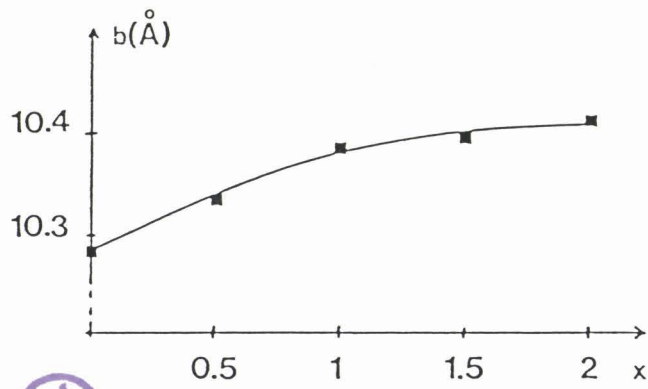
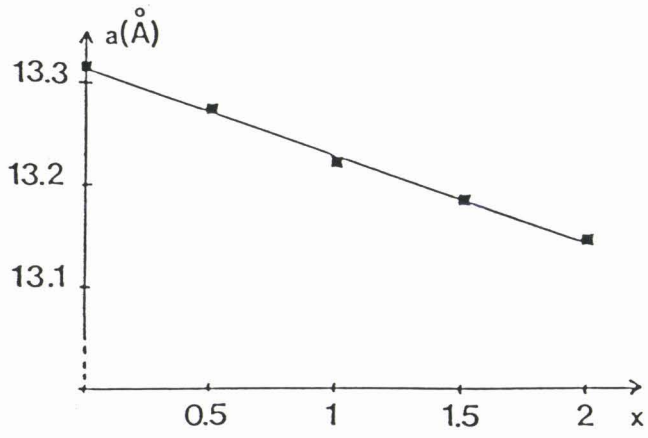
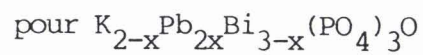


Figure 23. Evolution des paramètres de maille en fonction de x



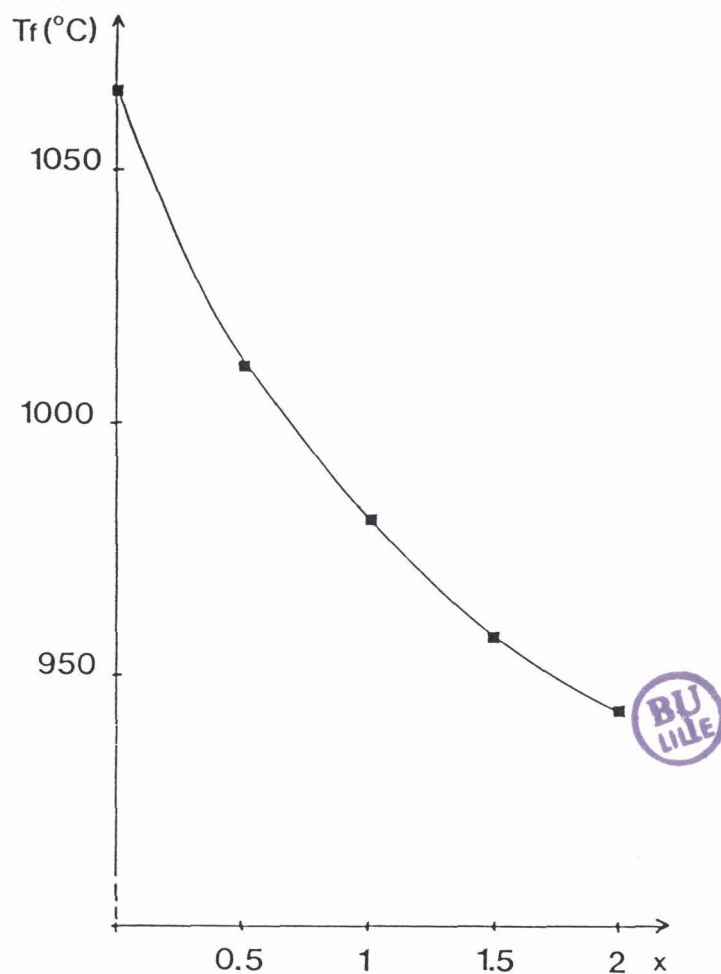


Figure 24. Evolution de la température de fusion en fonction de x
pour $K_{2-x}Pb_{2x}Bi_{3-x}(PO_4)_3O$

Il faut enfin noter que, pour les termes extrêmes $K_2Bi_3(PO_4)_3O$ et $Pb_4Bi(PO_4)_3O$, une autre transition est observée par A.T.D. juste avant la fusion à 1216K et 1182K respectivement.

La substitution des ions phosphates par des ions vanadates conduit à des composés différents. Le chapitre II présente un de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- C. PARENT, Thèse d'Etat, Bordeaux (1980)
- 2- M. VLASSE, C. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics*, 9-10, 851 (1983)
- 3- P.P. MEL'NIKOV, L.N. KOMISSAROVA, *Dokl. Akad.*, 256, 878 (1981)
- 4- W.H. WULF, B. FINKE and L. SCHWARZ, *Z. Phys. Chem.*, 262, 1155 (1981)
- 5- H.Y.P. HONG and S.R. CHINN, *Mat. Res. Bull.*, 11, 421 (1976)
- 6- W.W. BARKER, *J. Appl. Cryst.*, 5, 433 (1972)
- 7- W. ALCOCK, *Acta Cryst.*, A 25, 518 (1969)
- 8- J. DE MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Cryst.*, 19, 1014 (1965)
- 9- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, IV, 99, The Kynoch Press, Birmingham (1974)
- 10- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, II, 304, The Kynoch Press, Birmingham (1974)
- 11- J. TREHOUX et G. NOWOGROCKI, Programmes d'affinement des paramètres structuraux (non publiés)
- 12- C.T. PREWITT, SFLS-5, ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, (1966)
- 13- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, IV, 149, The Kynoch Press, Birmingham (1974)
- 14- C.K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory (1966)
- 15a- G. BLASSE, *J. of Solid State Chem.*, 2, 27 (1970)
- b- G. ENGEL, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 387, 22 (1972)
- c- G. ENGEL et W. KIRCHBERGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 417, 81 (1975)
- d- G. ENGEL et J. BELGARDT, *Z. Naturforsch.*, 35b, 771 (1980)
- e- G. ENGEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443, 23 (1978)
- 16- C. JOUBERT, A. DURIF et C. MARTIN, *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, 89, 523 (1966)
- 17- D.J. SEGAL, R.P. SANTORO et R.F. NEWNHAM, *Z. für Kristallographie* 123, 73 (1966)
- 18- P.D. BATTLE, A.K. CHEETHAM, W.T.A. HARRISON and G.J. LONG, *J. of Solid State Chem.*, 62, 16 (1986)

- 19- A. ZEMANN and J. ZEMANN, Acta Cryst., 10, 409 (1957)
- 20- N. WALKER and D. STUART, Acta Cryst., A 39, 158 (1983)
- 21- E.P. MOORE, H.Y. CHEN, L.H. BRIXNER and C.M. FORIS, Mat. Res. Bull., 17, 653 (1982)
- 22- " Les transformations de phase dans les solides minéraux",
vol. 1, 175, Société Française de Minéralogie et de
Cristallographie Paris (1981)
- 23- P. TROUELAN, Thèse de 3ième Cycle, Lille (1984)

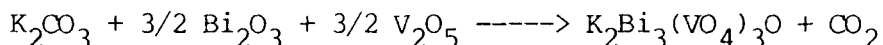
CHAPITRE II

Le vanadate de bismuth et de potassium $K_3Bi_2(VO_4)_3$
Structure, transition, conductivité ionique

II.1. La structure de $K_3Bi_2(VO_4)_3$

II.1.1. Préparation des monocristaux

Les ions phosphates, vanadates et arsénates conduisent souvent à des phases homologues. Nous rappellerons, à titre d'exemple, la série $A_3Ln(MO_4)_3$ (A = alcalin, Ln = lanthanide, M = P, V, As)(1, 2, 3). Nous avons donc envisagé la synthèse d'un oxyvanadate de formule $K_2Bi_3(VO_4)_3O$ par réaction entre le carbonate de potassium, l'oxyde de bismuth et l'hémipentoxyde de vanadium suivant la réaction:



Le mélange, préalablement broyé en mortier d'agate, est préchauffé dans une nacelle d'or à l'air à 500°C, afin de permettre un début de réaction de V_2O_5 avant sa fusion, puis est chauffé jusque 750°C, température à laquelle il est maintenu durant 16 heures. Deux types de refroidissement sont alors opérés:

- 1- Trempe par refroidissement à l'air
- 2- Refroidissement lent à 3,6°/h jusque 200°C puis trempe à l'air.

Dans les deux cas, les produits de réaction sont polyphasés. Leur examen au microscope révèle, dans le premier cas, la présence de plaquettes rouges monocristallines dont l'étude fera l'objet du chapitre III et, dans le second cas, la présence d'aiguilles jaunâtres et de plaquettes rouges analogues aux précédentes.

Les monocristaux en forme d'aiguille étant peu nombreux, il n'était pas envisageable d'en isoler suffisamment en vue d'une analyse chimique, nous avons donc décidé d'en déterminer la formule par le biais d'une étude structurale.

II.1.2. Etude photographique et collecte des données

Le cristal sélectionné est une aiguille de section pratiquement carrée de dimensions 0,059x0,059x0,270 mm ; il a été orienté pour faire coïncider l'axe de l'aiguille et l'axe de rotation.

Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg indiquent le groupe de Laue 2/m, la rotation a lieu autour de l'axe c de la maille monoclinique. Les extinctions systématiques relevées sur les strates $hk0$, hkl et $hk2$:

$$\begin{array}{ll} hk\ell & h+k=2n+1 \\ h0\ell & =2n+1 \end{array}$$

laissent le choix entre les groupes spatiaux Cc et C2/c.

Les paramètres de maille approximatifs obtenus lors de cette étude ont été précisés lors de la collecte des intensités au diffractomètre automatique :

$$a=13,956(7) \quad b=13,858(5) \quad c=7,085(3)\text{Å} \quad \beta=112,80(3)^\circ$$

L'enregistrement des intensités a été réalisé par exploration d'un demi espace réciproque limité par $2 \leq \theta \leq 30^\circ$ ($-21 \leq h \leq 21$; $-19 \leq k \leq 19$; $0 \leq l \leq 9$).

Parmi les 3685 intensités mesurées, 2901 satisfont au critère $I > 3\sigma(I)$. Après avoir réalisé la moyenne des réflexions équivalentes ($h \ k \ l$, $\bar{h} \ k \ \bar{l}$, $h \ \bar{k} \ l$, $\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l}$), seules 1516 réflexions subsistent et sont utilisées lors de la détermination structurale.

II.1.3. Détermination de la structure

La fonction de Patterson s'interprète dans le groupe spatial C2/c en localisant un atome de bismuth en position générale 8f ($x \neq 0,230$; $y \neq 0,150$; $z \neq 0,150$). L'affinement des coordonnées et du coefficient d'agitation thermique isotrope conduit aux valeurs des facteurs de reliabilité $R_1=0,291$ et $R_2=0,337$. Une synthèse de Fourier différence $F_0 - F_{Bi}$ révèle, d'une part, des maximums permettant de localiser les atomes de vanadium en position générale 8f ($x \neq 0,740$; $y \neq 0,390$; $z \neq 0,140$) et en position particulière 4e ($0, y, 1/4$ avec $y \neq 0,760$) et, d'autre part, des densités plus faibles qui permettent de localiser les atomes de potassium dans deux positions 4e (K(1), $y \neq 0,280$ et K(2), $y \neq 0,021$) et une position 4b ($0, 1/2, 0$). L'introduction de ces différents atomes dans le processus d'affinement permet d'obtenir les valeurs $R_1=0,153$ et $R_2=0,177$. La synthèse de Fourier différence suivante ne permet pas de localiser les atomes d'oxygène. Cet échec est vraisemblablement dû à l'absence de corrections d'absorption. Dans l'état actuel de la détermination structurale 8 atomes de bismuth, 12 de vanadium et 12 de potassium ont été localisés : pour assurer la neutralité électrique du composé 48 atomes d'oxygène sont nécessaires, ce qui donne une formule $K_3Bi_2(VO_4)_3$ avec $Z=4$. Ce nombre d'atomes d'oxygène est tout à fait compatible avec la multiplicité des sites dans ce groupe d'espace.

Des corrections d'absorption ont donc été réalisées, en considérant cette formule brute, sur l'ensemble des réflexions provenant du programme de regroupement. Le coefficient d'absorption vaut 297cm^{-1} .

Les faces latérales du cristal sont les paires de plans (010, 0 $\bar{1}$ 0) et (110, $\bar{1}\bar{1}$ 0) équidistants de 59 μ m alors que les sections limitées par les plans 001 et 00 $\bar{1}$ sont équidistantes de 270 μ m.

Le facteur de transmission varie de 0,17 à 0,49 ce qui prouve la nécessité de telles corrections. La moyenne des intensités des réflexions équivalentes est alors effectuée et l'affinement repris dans les conditions précédentes. Les facteurs de reliabilité ($R_1=0,119$ et $R_2=0,140$) sont meilleurs, mais surtout la synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser les atomes d'oxygène dans 6 positions générales. Ceci confirme l'hypothèse formulée : $K_3Bi_2(VO_4)_3$. L'introduction des coordonnées des atomes d'oxygène et l'attribution de coefficients d'agitation thermique anisotrope aux atomes de bismuth permet d'abaisser les valeurs de R_1 et R_2 à 0,062 et 0,072 respectivement. Une nouvelle synthèse de Fourier met en évidence des résidus proches des atomes de vanadium et de potassium. L'hypothèse d'une agitation thermique anisotrope de ces atomes conduit à $R_1=0,057$ et $R_2=0,066$. La comparaison des facteurs de structure observés et calculés permet de remarquer que, pour 18 réflexions, leur différence est supérieure à trois fois l'écart type. Le rejet de ces réflexions du processus d'affinement permet d'obtenir les résultats finaux : $R_1=0,050$ et $R_2=0,059$. Les coordonnées atomiques issues de l'affinement sont rassemblées dans le tableau XVIII, les coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de bismuth, vanadium et potassium dans le tableau XIX. Les distances interatomiques les plus significatives sont répertoriées dans le tableau XX.

Des essais d'affinement dans le groupe spatial non-centrosymétrique Cc ont alors été réalisés : les déterminants des coefficients β_{ij} deviennent négatifs ; si les agitations thermiques sont maintenues isotropes, le coefficient B d'un atome d'oxygène devient négatif ; d'autre part, la faible diminution des facteurs de reliabilité (de 0,03) n'est pas significative vu l'augmentation du nombre de paramètres affinés. Enfin, la connaissance de la formule a permis la préparation de la phase pure (la méthode sera décrite au paragraphe suivant) : un test de génération de seconde harmonique s'est révélé négatif. Le groupe spatial Cc a donc été définitivement rejeté.

Tableau XVIII

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope ou isotrope équivalent (Å^2) pour $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Atomes	Site	x	y	z	B ou $\langle B \rangle_{\text{eq}}$
Bi	8f	0,23314(4)	0,14628(4)	0,15221(8)	0,66
V(1)	8f	0,7417(2)	0,3878(2)	0,1394(4)	0,59
V(2)	4e	0	0,7610(3)	1/4	0,72
K(1)	4e	0	0,2763(4)	1/4	1,27
K(2)	4e	0	0,0209(4)	1/4	1,56
K(3)	4b	0	1/2	0	5,07
O(1)	8f	0,4290(9)	0,3373(8)	0,0459(17)	1,2(2)
O(2)	8f	0,8252(9)	0,1662(8)	0,0991(17)	1,1(2)
O(3)	8f	0,8516(10)	0,4372(9)	0,1427(19)	1,6(2)
O(4)	8f	0,5717(10)	0,1878(10)	0,1696(20)	1,7(2)
O(5)	8f	0,6661(10)	0,4769(10)	0,1658(19)	1,4(2)
O(6)	8f	0,2310(9)	0,3059(8)	0,1504(17)	1,0(2)

Tableau XIX

Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) des atomes de bismuth, vanadium et potassium pour $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	58(3)	132(3)	288(11)	1(2)	20(4)	7(4)
V(1)	74(11)	118(10)	284(44)	-12(9)	89(18)	-15(18)
V(2)	29(16)	166(17)	302(64)	0	-16(26)	0
K(1)	101(23)	247(25)	613(94)	0	38(37)	0
K(2)	113(23)	301(27)	1020(111)	0	184(41)	0
K(3)	279(36)	619(54)	2282(196)	-121(35)	90(67)	606(84)

Tableau XX

Distances (Å) et angles (°) significatifs dans $K_3Bi_2(VO_4)_3$

Environnement de Bi

Bi-Bi	3,733(1)				
Bi-O(1)	2,16(1)	O(1)-O(2)	2,92(2)	O(2)-O(6)	2,93(2)
Bi-O(2)	2,22(1)	O(1)-O(5)	3,02(2)	O(4)-O(5)	4,45(2)
Bi-O(4)	2,56(1)	O(1)-O(6)	2,91(2)	O(4)-O(6)	3,01(2)
Bi-O(5)	2,54(1)	O(1)-O(6)	3,15(2)	O(4)-O(6)	3,26(1)
Bi-O(6)	2,22(1)	O(2)-O(4)	3,74(2)	O(5)-O(6)	4,32(2)
Bi-O(6)	2,47(1)	O(2)-O(5)	3,09(2)	O(6)-O(6)	2,85(2)
moyenne :	2,36(18)				

Environnement de K(1)

Environnement de K(2)

Environnement de K(3)

K(1)-O(2)	2,72(1)(2x)	K(2)-O(1)	2,91(1)(2x)	K(3)-O(3)	2,77(1)(2x)
K(1)-O(3)	2,94(1)(2x)	K(2)-O(2)	3,02(1)(2x)	K(3)-O(3)	2,71(1)(2x)
K(1)-O(4)	2,78(1)(2x)	K(2)-O(5)	2,68(1)(2x)	K(3)-O(4)	2,89(1)(2x)
K(1)-O(1)	3,08(1)(2x)	K(2)-O(5)	2,95(1)(2x)		
moyenne :	2,88(15)	moyenne :	2,89(14)	moyenne :	2,79(8)

Ion vanadate V(1)O₄

V(1)-O(2)	1,75(1)	O(2)-V(1)-O(3)	109(2)
V(1)-O(3)	1,67(1)	O(2)-V(1)-O(5)	107(2)
V(1)-O(5)	1,68(1)	O(2)-V(1)-O(6)	113(1)
V(1)-O(6)	1,79(1)	O(3)-V(1)-O(5)	108(2)
moyenne :	1,72(6)	O(3)-V(1)-O(6)	110(2)
		O(5)-V(1)-O(6)	108(2)
		moyenne :	109(2)

Ion vanadate V(2)O₄

V(2)-O(1)	1,75(1)(2x)	O(1)-V(2)-O(1)	106(2)(2x)
V(2)-O(4)	1,69(2)(2x)	O(1)-V(2)-O(4)	108(2)(2x)
moyenne :	1,72(4)	O(1)-V(2)-O(4)	115(2)(2x)
		moyenne :	110(4)

II.1.4. Description de la structure

La structure peut être décrite comme un assemblage tridimensionnel d'octaèdres déformés BiO_6 et de tétraèdres VO_4 reliés entre eux, soit par des arêtes, soit par des sommets (fig. 25).

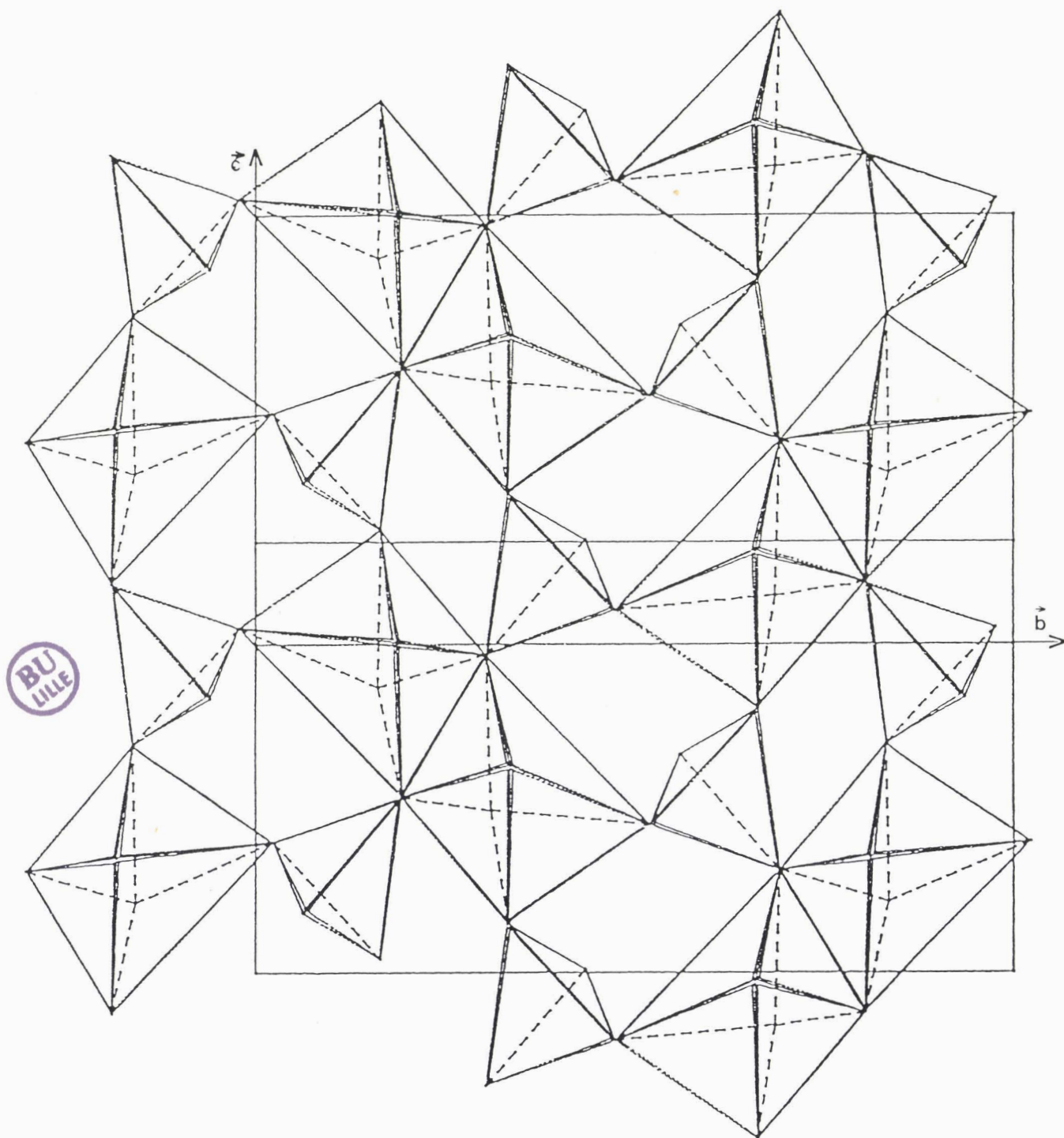


Figure 25. Structure de $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$
Assemblage tridimensionnel d'octaèdres BiO_6 et de tétraèdres VO_4
projeté dans le plan (100)

Les octaèdres BiO_6 sont reliés 2 à 2 par une arête $\text{O}(6)-\text{O}(6)$ (fig. 26) pour former un dimère Bi_2O_{10} .

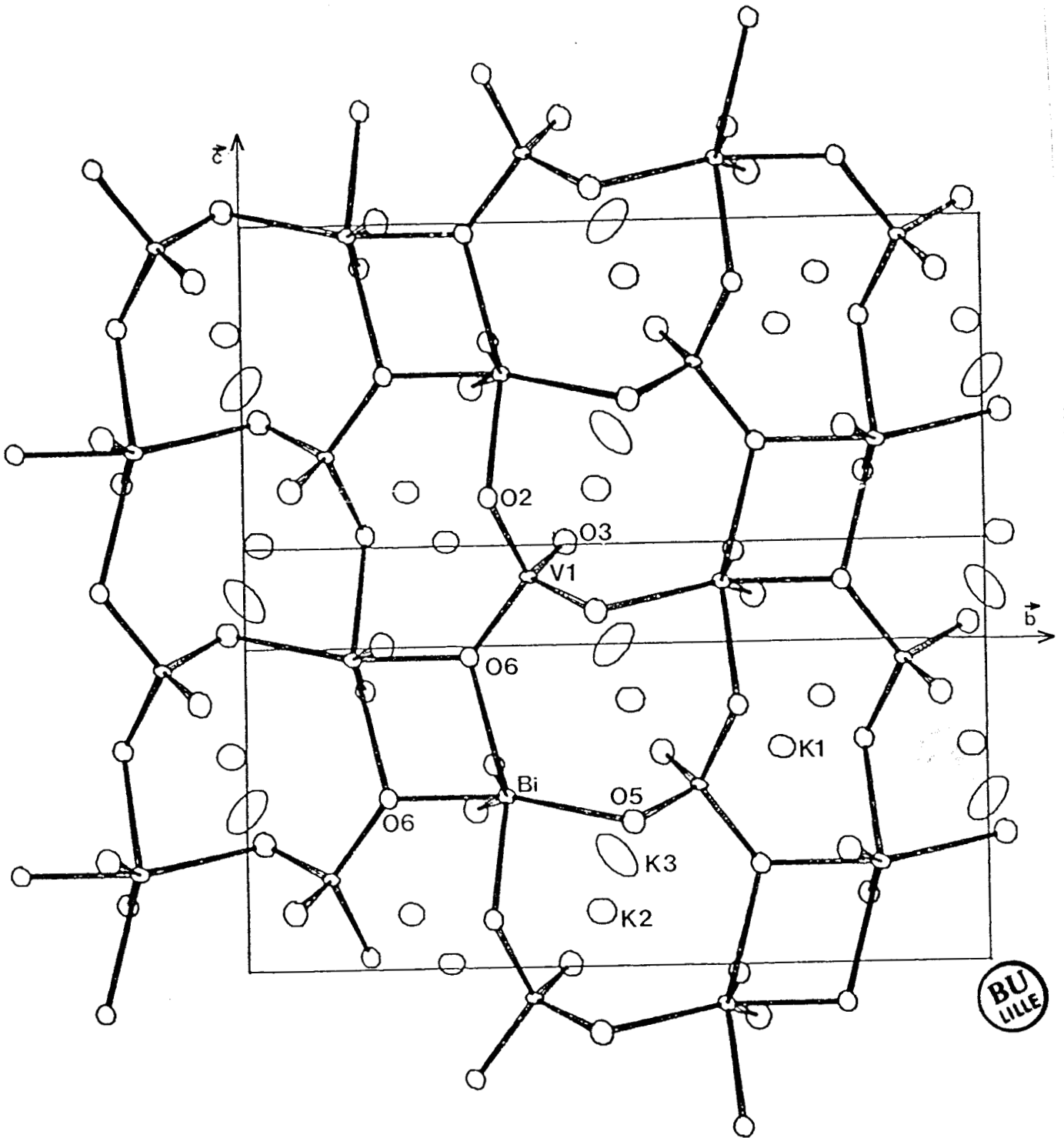


Figure 26. Projection de la structure de $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ dans le plan (100)

Un tétraèdre $\text{V}(1)\text{O}_4$ relie trois dimères Bi_2O_{10} : par l'intermédiaire de l'oxygène $\text{O}(6)$ de l'arête commune de l'un deux et par un som-

met (O(2) ou O(5)) pour les deux autres. Le quatrième atome d'oxygène de $V(1)O_4$, soit O(3), n'est relié ni à un dimère Bi_2O_{10} , ni à un autre atome de vanadium, il fait partie des sphères de coordination de K(1) et de K(3).

Les dimères Bi_2O_{10} et les tétraèdres $V(1)O_4$ forment donc des feuilletts parallèles au plan (100). Ces feuilletts sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un tétraèdre $V(2)O_4$ (fig. 27). Celui-ci met en commun deux arêtes O(1)-O(4) avec les sommets de deux dimères Bi_2O_{10} . Ces atomes de potassium occupent les interstices laissés disponibles par cet enchainement.

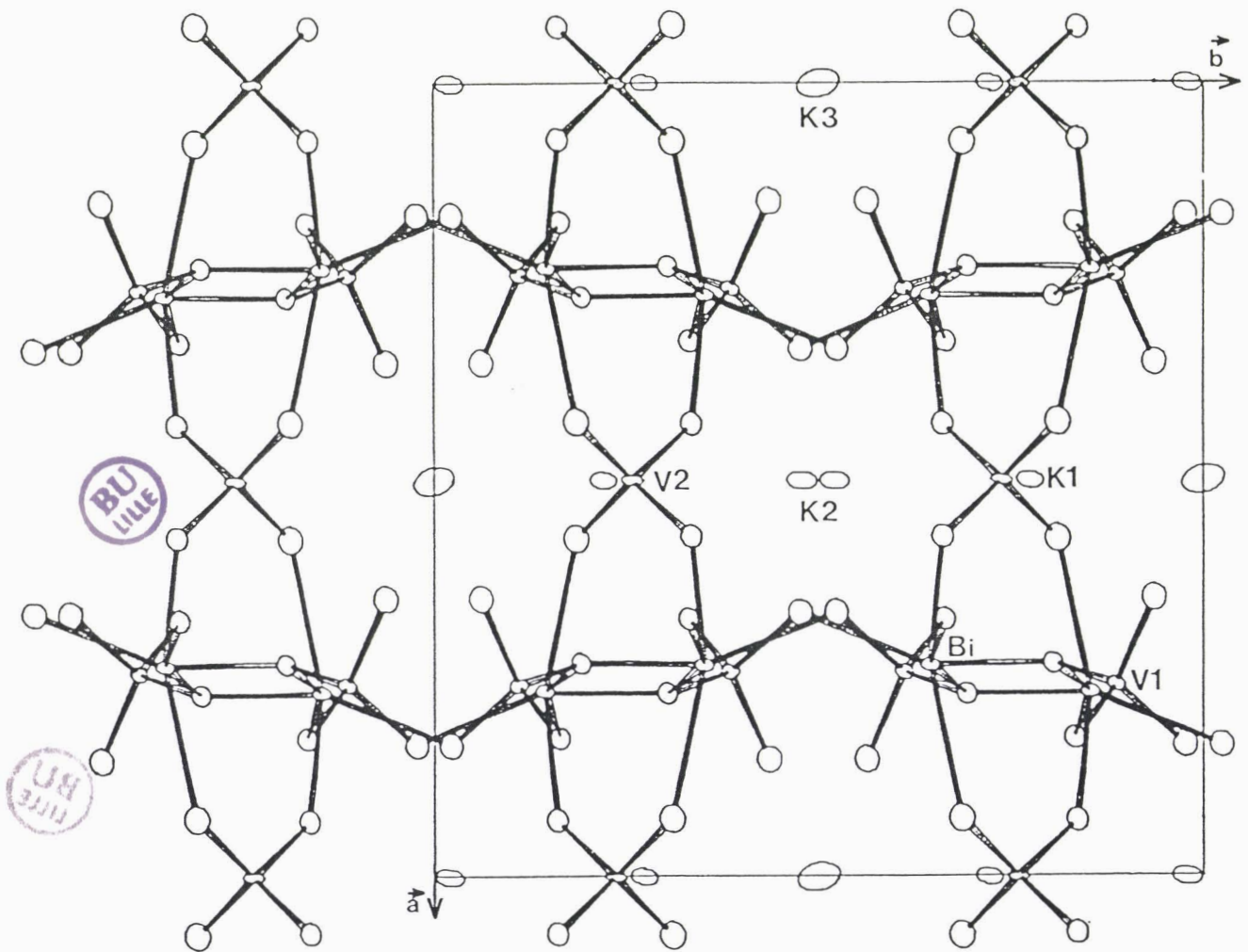


Figure 27. Projection suivant la direction (001) de $K_3Bi_2(VO_4)_3$

L'atome de bismuth est entouré de 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre déformé : trois à des distances courtes, comprises entre 2,16 et 2,22 Å et trois à des distances plus longues, comprises entre 2,47 et 2,56 Å. Cette coordination est classique et rend compte de la présence du doublet $6s^2$ du bismuth. Les deux atomes de bismuth d'un dimère Bi_2O_{10} sont distants de 3,733(1) Å.

Les tétraèdres $V(1)O_4$ et $V(2)O_4$, bien que possédant des symétries différentes (C_1 pour $V(1)O_4$ et C_2 pour $V(2)O_4$), sont déformés de manière similaire : deux distances courtes (environ 1,68 Å) et deux longues (environ 1,75 Å). Ces différentes distances reflètent probablement la compétition entre les liaisons Bi-O et V-O : un atome d'oxygène qui échange une liaison forte avec un atome de vanadium est situé à une grande distance d'un atome de bismuth et inversement.

En ce qui concerne les atomes de potassium, ils occupent trois sites différents :

- K(1) est situé sur un axe d'ordre 2, il est entouré de 8 atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,72 et 3,08 Å (moyenne : 2,88 Å).

- K(2) est aussi situé sur un axe d'ordre 2, il est entouré de 8 atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,68 et 3,02 Å (moyenne : 2,89 Å).

- K(3) est situé sur un centre d'inversion, il a 6 voisins oxygène à des distances de 2,71 à 2,89 Å (moyenne : 2,79 Å). Ces 6 oxygènes forment un octaèdre déformé.

Une remarque s'impose au niveau des coefficients d'agitation thermique : si ceux des atomes de bismuth, vanadium et oxygène sont conformes aux valeurs généralement obtenues, le coefficient d'agitation thermique isotrope équivalent de l'atome de potassium K(3) est élevé, il est notamment nettement supérieur à celui calculé pour les deux autres atomes de potassium. Deux explications peuvent être fournies :

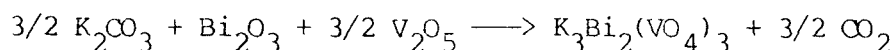
- le site n'est pas totalement occupé : l'affinement du taux d'occupation conduit à une valeur de 0,89(3), cependant que le coefficient d'agitation thermique isotrope équivalent descend à 3,20 Å²; il est toutefois délicat de conclure, en effet, taux d'occupation et coefficients d'agitation thermique sont fortement corrélés.

- l'atome de potassium K(3) a une vibration importante qui pourrait traduire une mobilité éventuelle ; cette hypothèse nous a incité à envisager des mesures de conductivité.

II.2. Transition de phases et conductivité de $K_3Bi_2(VO_4)_3$

II.2.1. Synthèse de $K_3Bi_2(VO_4)_3$

Le vanadate peut être obtenu pur sous forme pulvérulente selon le schéma réactionnel :



Le mélange est intimement broyé en mortier d'agate, préchauffé à 500°C pendant 16 heures, rebroyé, puis porté à 680°C, température à laquelle il est maintenu durant 72 heures. Les traitements thermiques sont réalisés en creuset d'or à l'air.

Les paramètres de la maille monoclinique, affinés à partir du spectre de poudre, confirment ceux obtenus à l'aide du monocristal : $a = 13,957(4)$, $b = 13,858(4)$, $c = 7,095(2)$ (Å), $\beta = 112,79(3)^\circ$.

L'indexation du spectre est reportée dans le tableau XXI.

Une tentative de synthèse d'un produit non stoechiométrique en potassium $K_{3-x}Bi_2(VO_4)_3$ ($x=0,1$) a échoué : en plus des raies précédentes, apparaissent celles de $BiVO_4$ et des raies supplémentaires qui n'ont pu être identifiées.

Tableau XXI
Spectre de diffraction X de $K_3Bi_2(VO_4)_3$

h k l	d obs(Å)	d cal(Å)	h k l	d obs(Å)	d cal(Å)
0 2 0	6,943	6,929	1 3 2	2,797	2,795
2 0 0	6,430	6,434	4 2 2	2,699	2,699
1 1 1	6,279	6,273	3 3 2	2,677	2,677
0 2 1	4,753	4,756	1 5 1	2,579	2,579
2 2 1	4,475	4,474	4 0 1	2,525	2,525
0 4 0	3,462	3,465	1 3 2	2,466	2,463
1 1 2	3,399	3,403	1 5 1	2,433	2,434
0 0 2	3,267	3,270	4 4 0	2,357	2,357
$\bar{3}$ 3 1	3,213	3,211	3 1 3	2,311	2,312
$\bar{4}$ 2 1	3,101	3,101	1 1 3	2,272	2,270
2 4 0	3,046	3,050	5 3 2	2,241	2,240
3 1 1	3,010	3,007	$\bar{6}$ 2 1	2,200	2,201
$\bar{2}$ 4 1	2,985	2,982	0 6 1	2,178	2,178
$\bar{4}$ 0 2	2,931	2,930	5 1 1	2,105	2,105
1 1 2	2,850	2,850	1 3 3	2,059	2,060

II.2.2. Transition de phases dans $K_3Bi_2(VO_4)_3$

Afin de déceler toute transition une étude thermique a été réalisée : une analyse thermique différentielle révèle un pic endothermique vers 515°C suivi de la fusion vers 705°C . Au refroidissement le pic de solidification apparaît à une température beaucoup plus basse (615°C) alors que la transition démarre vers 505°C (fig. 28).

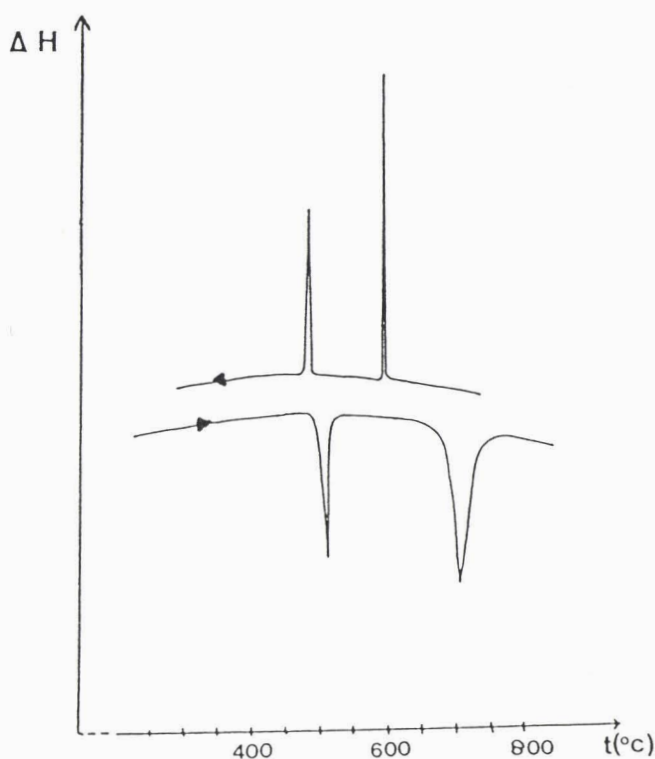


Figure 28.

$K_3Bi_2(VO_4)_3$ subit donc une transition réversible vers 500°C qui ne peut être mise en évidence par diffraction X à haute température. Enfin la forme et la dimension des monocristaux ne nous ont pas permis de les fixer dans des conditions satisfaisantes pour envisager l'enregistrement des intensités au dessus de la transition.

Cependant cette dernière ne s'accompagnant pas d'une modification observable du spectre de diffraction X, elle n'est due vraisemblablement qu'à de petits déplacements et elle ne peut être que non-destructive.

II.2.3. Conductivité de $K_3Bi_2(VO_4)_3$

II.2.3.1. Méthode expérimentale

La mesure précise de la conductivité d'un matériau en fonction de la température peut être réalisée au laboratoire à l'aide de deux techniques :

- la première utilise un courant continu et est dite "méthode des 4 pointes" : un échantillon de forme parallélépipédique est parcouru longitudinalement par un courant; la chute de tension ohmique est mesurée à l'aide de deux contacts auxiliaires situés entre les arrivées de courant et d'un millivoltmètre de grande impédance. De cette façon, l'influence des résistances de contact est éliminée. Le courant et la tension sont relevés au moyen de quatre fils de platine équidistants pressés contre le matériau. Nous utilisons au laboratoire un montage destiné à l'étude des conducteurs métalliques ou des semi-conducteurs (4). Pour des raisons technologiques, la cellule de mesure n'est utilisable que jusqu'à 500°C. Les mesures effectuées sur $K_3Bi_2(VO_4)_3$ montrent un comportement semi-conducteur. Malheureusement, des études à des températures supérieures à 500°C (au delà de la transition) semblent nécessaires et nous avons donc utilisé la seconde méthode.

- la seconde méthode, dite des impédances (ou admittances) complexes, utilise un courant alternatif.

C'est Bauerle (5) qui, le premier, a proposé d'étendre au cas des électrolytes solides l'emploi d'une méthode qui avait été utilisée avec succès pour l'étude des phénomènes de polarisation en solution aqueuse. Il s'agit de considérer un matériau fritté, conducteur ionique, muni de deux électrodes métalliques déposées sur deux faces opposées parallèles, comme un circuit composé essentiellement d'éléments R et C en parallèle ou en série. Dans ce cas, la mesure de l'impédance de l'échantillon en fonction de la fréquence et l'analyse des résultats dans le plan complexe sont susceptibles de fournir des renseignements quantitatifs sur les éléments du circuit. L'analyse dans une large gamme de fréquences (10^{-3} - 10^6 Hz) permet, en général, de séparer les phénomènes dus à l'électrolyte lui-même de ceux qui se produisent aux électrodes. Un cas fréquemment rencontré est illustré sur la figure 29. Elle représente la variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle, à différentes fréquences.

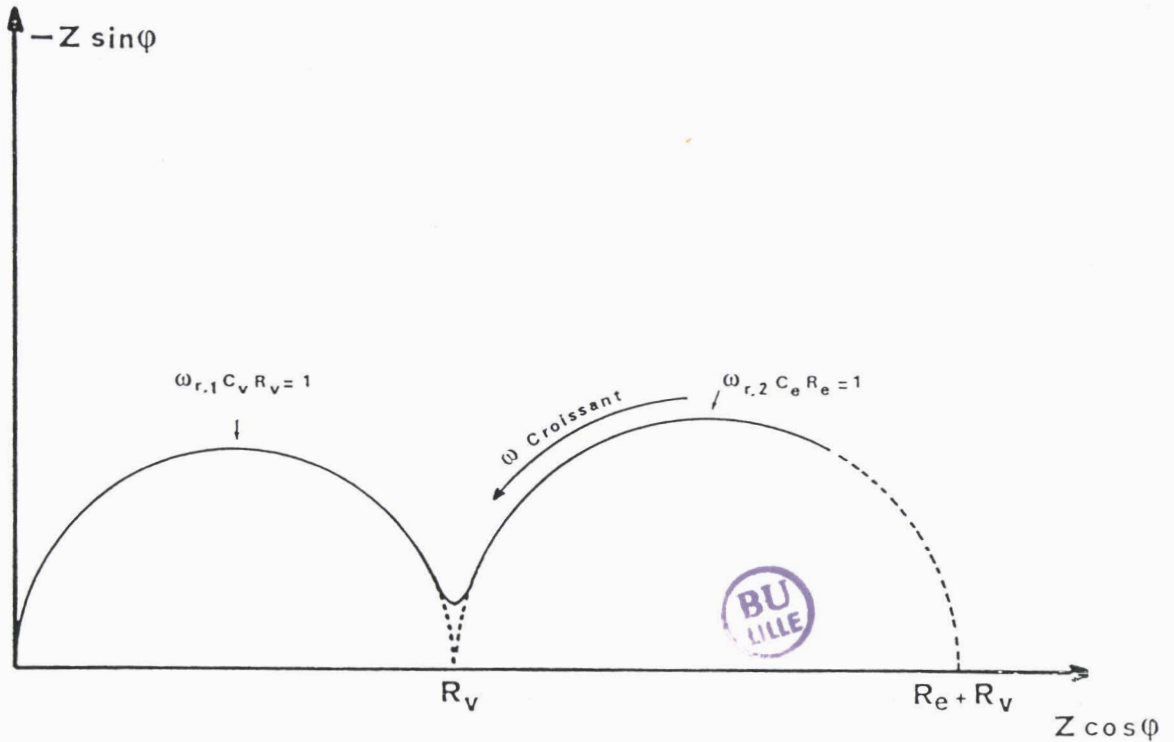


Figure 29. Spectre d'impédances complexes idéalisé pour une céramique

Le circuit équivalent le plus simple rendant compte de cette évolution est représenté sur la figure 30 : il s'agit de la combinaison en série de deux circuits R-C parallèles.

Chaque arc de cercle, caractéristique de l'impédance d'un circuit R-C, est représentatif des phénomènes se produisant dans la masse de l'électrolyte d'une part et à l'interface électrolyte solide-électrode d'autre part.

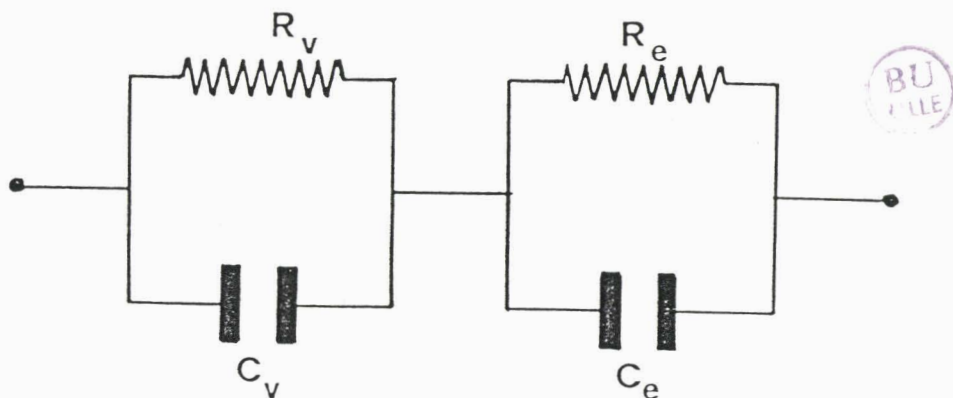


Figure 30. Circuit équivalent formé d'éléments RC représentant l'électrolyte et l'interface électrolyte-électrode

L'identification des arcs de cercles aux différentes parties du circuit ne peut, en toute rigueur, se faire que de façon empirique: par exemple, une variation de l'épaisseur de l'échantillon entraînera une variation de la taille du cercle dû à l'électrolyte, sans affecter pour autant le cercle dû aux phénomènes d'électrodes. Même si la séparation des phénomènes n'est pas aussi nette que dans l'exemple présenté (ce qui dépend en particulier des ordres de grandeurs relatifs des valeurs des éléments résistifs et capacitifs), la méthode permet généralement la détermination de ces valeurs avec une bonne précision : l'extrapolation de chaque arc de cercle fournit les résistances R_v de l'électrolyte et R_e de l'électrode ; la connaissance de la fréquence de résonance pour chaque cercle permet de déterminer les capacités correspondantes C_v et C_e grâce à la relation $\omega_r CR=1$.

Lorsque l'échantillon est un solide fritté, la résistance R_v résulte en réalité de deux contributions : la résistance intragranulaire R_i et la résistance intergranulaire R_g . Lorsque ce dernier phénomène est particulièrement important (par exemple en raison de la précipitation aux joints de grains d'une phase peu conductrice), il peut apparaître un demi-cercle dû à cet effet. Nous ne l'avons jamais observé au cours de notre étude. Les valeurs indiquées contiennent donc les contributions intra et intergranulaires.

II.2.3.2. Réalisation pratique

a) La cellule de mesure

Elle est représentée sur la figure 31.

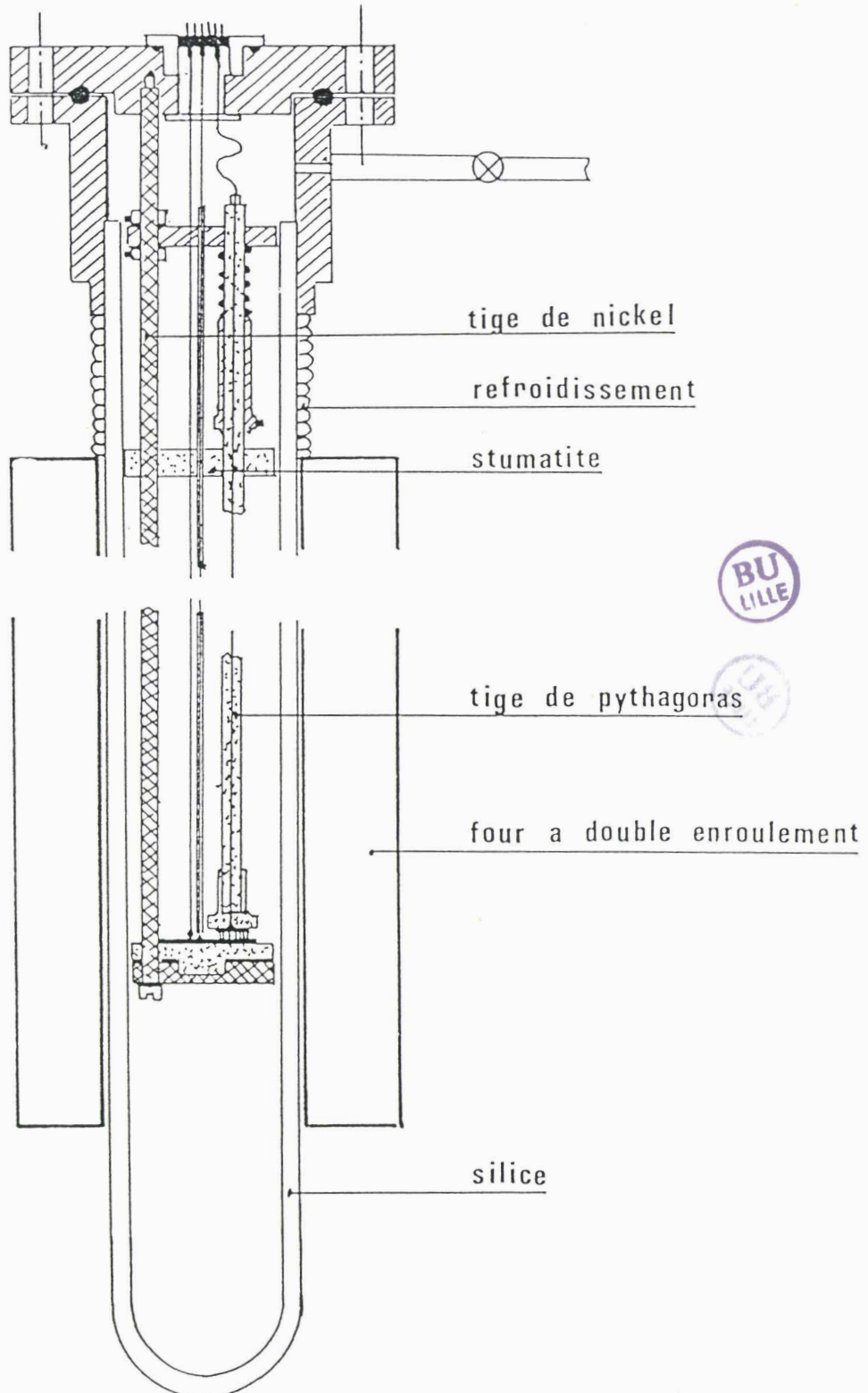


Figure 31. Schéma de la cellule de mesure

L'échantillon fritté, recouvert par évaporation de deux électrodes d'or, est placé entre deux plaques contre-électrodes en or. La cellule peut accueillir trois échantillons disposés à 120° les uns des autres. Le retour de courant est alors assuré par une contre-électrode unique qui repose sur un disque de stumatite. L'ensemble est placé dans un four à double enroulement dont la température (mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel préalablement étalonné et situé à la hauteur des échantillons) est régulée par un microordinateur TRS TANDY Modèle 100.

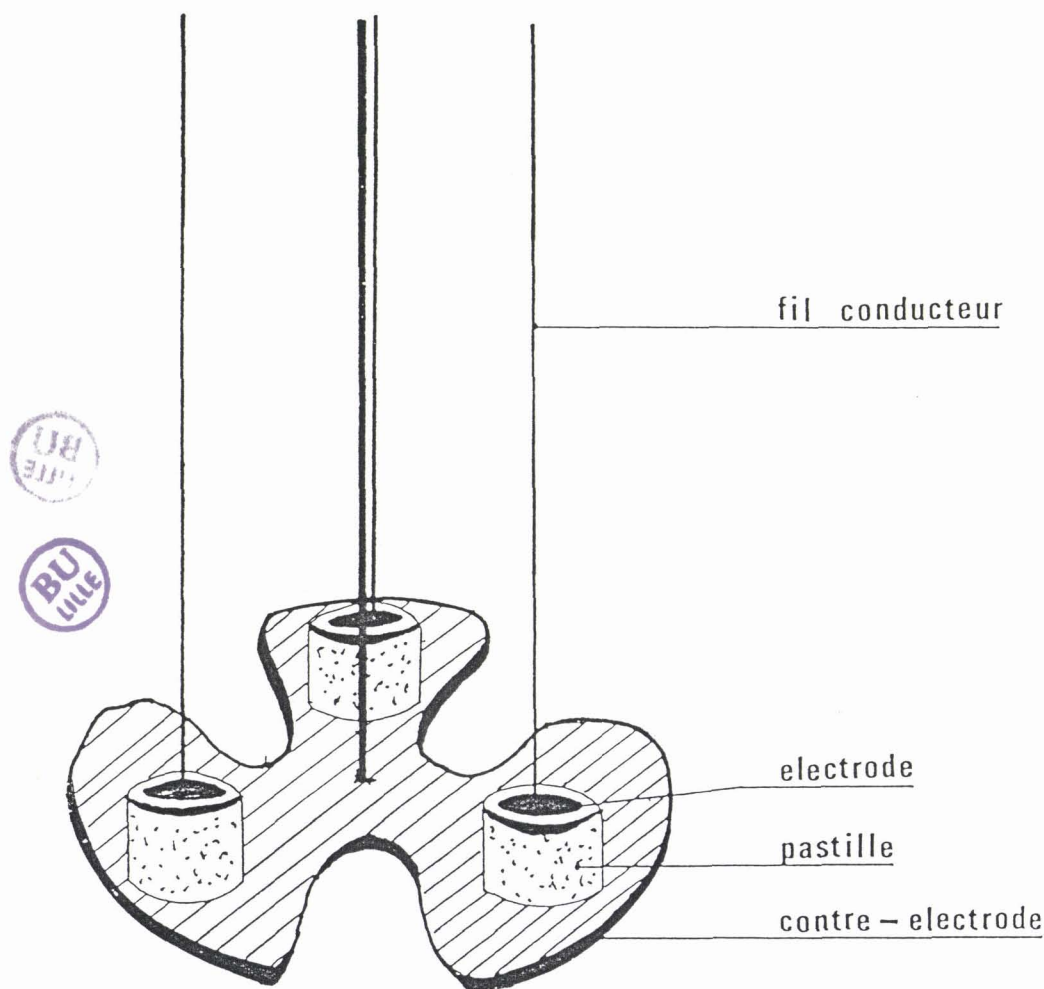


Figure 32. Schéma du dispositif à trois échantillons

b) Les échantillons

Ils sont de forme cylindrique et obtenus par la compression, à froid, sous une faible pression qui facilite le démoulage, d'une pou-

dre. Afin que les résistances des arrivées de courant constituées par du fil d'or demeurent négligeables vis-à-vis de l'échantillon, même à haute température où la conductivité devient forte, le rapport e/S est choisi aussi grand que possible : épaisseur de 4-5 mm, diamètre de 5mm. Le frittage est ensuite effectué à l'air, dans une nacelle d'or, à une température située à 20 ou 30°C sous le point de fusion, pendant 12h.

c) Les électrodes

Le seul métal non oxydable qui ne réagit pas avec Bi_2O_3 est l'or. Les électrodes sont réalisées par évaporation sous vide secondaire d'une couche d'or d'épaisseur environ $1\mu\text{m}$, le dépôt obtenu est alors homogène et adhérent.

d) L'appareillage de mesure

L'ensemble de mesure est entièrement automatisé et a été conçu au laboratoire par NOWOGROCKI et HONNART. Il comprend un analyseur de fonctions de transfert, SOLARTRON 1170, piloté par un micro-ordinateur H.P. 85. Les paramètres de mesure sont analysés par ce dernier et transmis pour exécution, soit au SOLARTRON (gamme de fréquence, tension d'attaque), soit en ce qui concerne la régulation de température, à un TANDY Modèle 100. Ce dernier assure en outre la commutation des différentes résistances de référence, ainsi que celle des échantillons à analyser.

Le système et le circuit de mesure sont schématisés sur les figures 33 et 34.

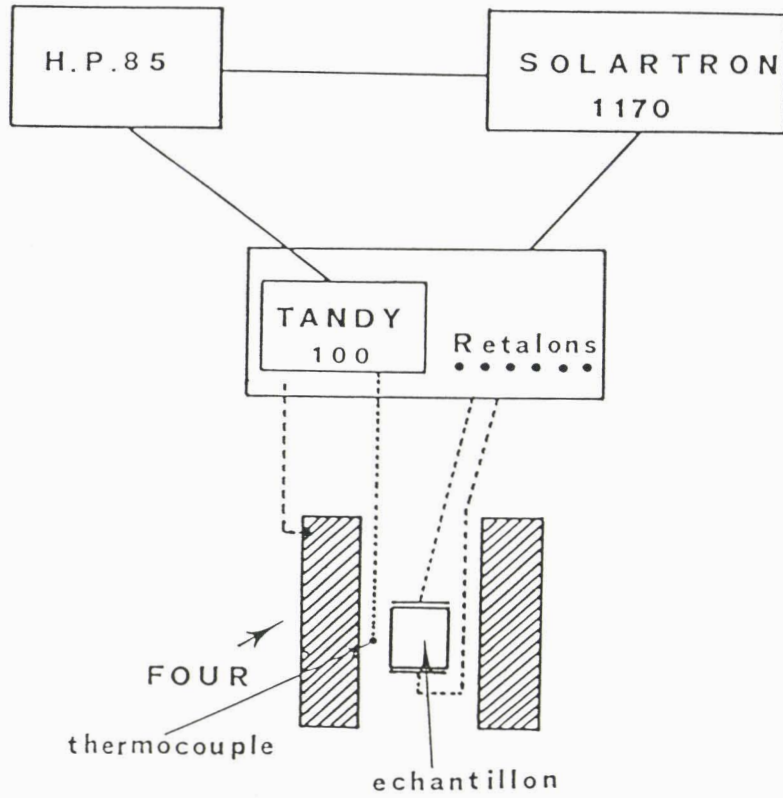
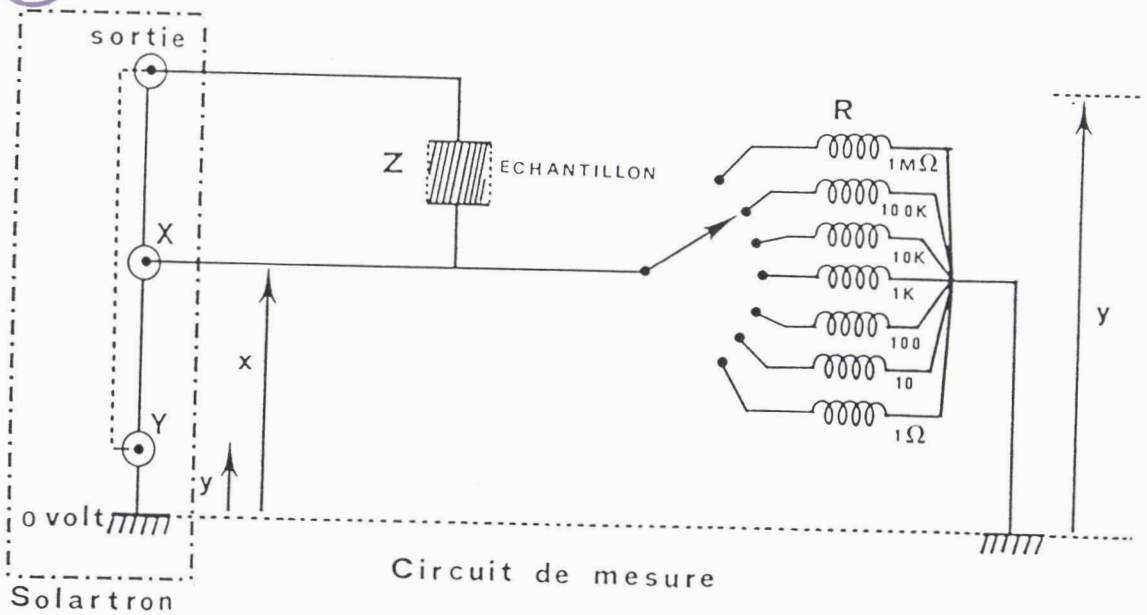


Figure 33. Système automatique des mesures de conductivité



$$x = Ri \text{ et } y = (R+Z)i \text{ d'où } Z = (y/x - 1)R$$

Le solartron mesure les parties réelles et imaginaires de y/x ; on en déduit les composantes complexes de l'échantillon.

Figure 34. Schéma du circuit de mesure du Solartron

e) Détermination de la conductivité et de l'énergie

 d'activation

La résistance ohmique Z_0 de l'électrolyte solide est obtenue par extrapolation à fréquence nulle de l'axe de cercle relatif au matériau sur l'axe des réels.

La conductivité σ (en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) vaut :

$$\sigma = 1/Z_0 + e/s \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} Z_0 \text{ en } \Omega \\ e \text{ en cm} \\ s \text{ en cm}^2 \end{array}$$

La conductivité σ est de la forme :

$$\sigma = nq\mu$$

où n = nombre de porteurs

q = charge des porteurs

$\mu = \mu_0 \exp(\Delta E/kT)$; (ΔE = énergie d'activation)

E est une caractéristique de l'électrolyte et ne dépend ni du champ électrique appliqué, ni de la nature des électrodes.

Lorsque le nombre de défauts participant à la conduction est grand, leur nombre varie peu avec la température et suit une loi du type Arrhénius :

$$(I) \quad \sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

Dans le cas contraire, une loi du type :

$$(II) \quad \sigma T = (\sigma_0 T_0) \exp(-\Delta E/kT) \text{ est généralement observée.}$$

La pente de la droite $\log \sigma = f(1/T)$ ou $\log(\sigma T) = f(1/T)$ permet, après linéarisation par la méthode des moindres carrés, d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation.

II.2.3.3. Résultats

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur une pastille de 4,76 mm d'épaisseur et de compacité 84%, tous les 20°C, après un

temps de stabilisation d'une heure pour chaque température. Les courbes $\log(\sigma) = f(10^3/T)$ et $\log(\sigma T) = f(10^3/T)$ sont représentées sur les figures 35 et 36 : elles montrent un saut important de conductivité au voisinage de la température de transition. Au-dessous de celle-ci la conductivité est faible et une loi de variation de la conductivité du type II permet une meilleure linéarisation. L'énergie d'activation déterminée à partir des courbes $\log(\sigma T) = f(10^3/T)$ varie peu lors de la transition : elle diminue de 0,87(3)eV à 0,76(1)eV.

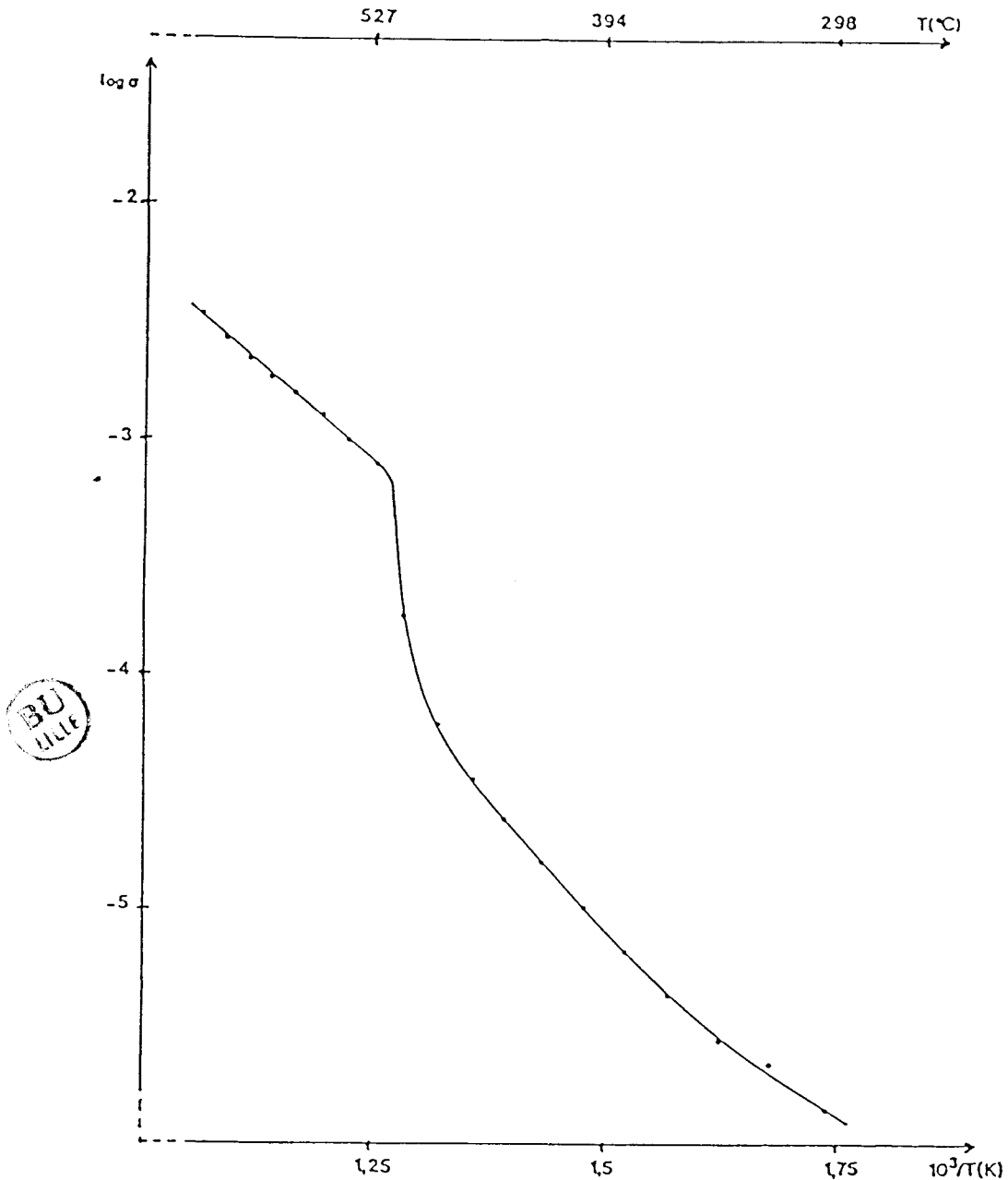


Figure 35. Variation de $\log(\sigma) = f(10^3/T)$ pour $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

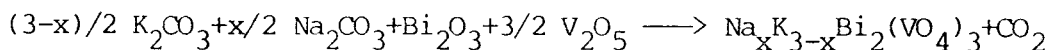


Figure 36. Variation de $\log(\sigma T) = f(10^3/T)$ pour $K_3Bi_2(VO_4)_3$

La valeur élevée du coefficient d'agitation thermique de l'atome K(3) vous incite à penser que la conductivité observée est du type cationique et est due à cet atome de potassium. Pour vérifier cette hypothèse nous avons envisagé la substitution de celui-ci par du sodium.

II.3. Le composé $\text{NaK}_2\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Des synthèses suivant la réaction :



ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que la synthèse de $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ pour $x=1, 2$ et 3 . Si les clichés de diffraction X montrent que les produits correspondant à $x=2$ et $x=3$ sont polyphasés, le spectre obtenu pour $x=1$ est proche de celui de $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ et peut être indexé en utilisant une maille de symétrie monoclinique de paramètres :

$$a = 13,821(5), b = 13,786(5), c = 7,065(3) \text{ \AA}, \beta = 113,04(3)^\circ$$

La légère diminution des trois paramètres a , b et c reflète la différence de rayon ionique entre le potassium et le sodium.

Il est donc possible de substituer un des trois atomes de potassium et un seul il est vraisemblable qu'il s'agisse de l'atome K(3). Nous avons réalisé une étude thermique et des mesures de conductivité sur $\text{NaK}_2\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$:

- l'analyse thermique différentielle révèle une transition vers 495°C , alors que la fusion intervient vers 635°C .

- cette transition est confirmée par un saut de conductivité (figures 37 et 38). Si la conductivité au-dessous de la transition est du même ordre de grandeur que celle de $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ et l'énergie d'activation relativement proche ($0,72(1)\text{eV}$), au-dessus de la transition, la conductivité et l'énergie d'activation sont nettement supérieures ($E_a = 1,59(9)\text{eV}$).

Cette augmentation de conductivité ne peut être due à une compacité meilleure de l'échantillon, puisque dans le cas de $\text{NaK}_2\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$, elle n'est que de 70% de la compacité théorique. Une amélioration de celle-ci devrait d'ailleurs permettre d'obtenir une conductivité nettement supérieure.

Les résultats obtenus peuvent être rapprochés de ceux des phases $\text{A}_3\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$: pour $X = \text{P}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$; $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$, elles adoptent une structure dérivée du type Nasicon et sont conductrices ioniques (6,7); les composés $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) sont également conducteurs (8); par contre, la conductivité de $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ est faible ($10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 400°C) (9).

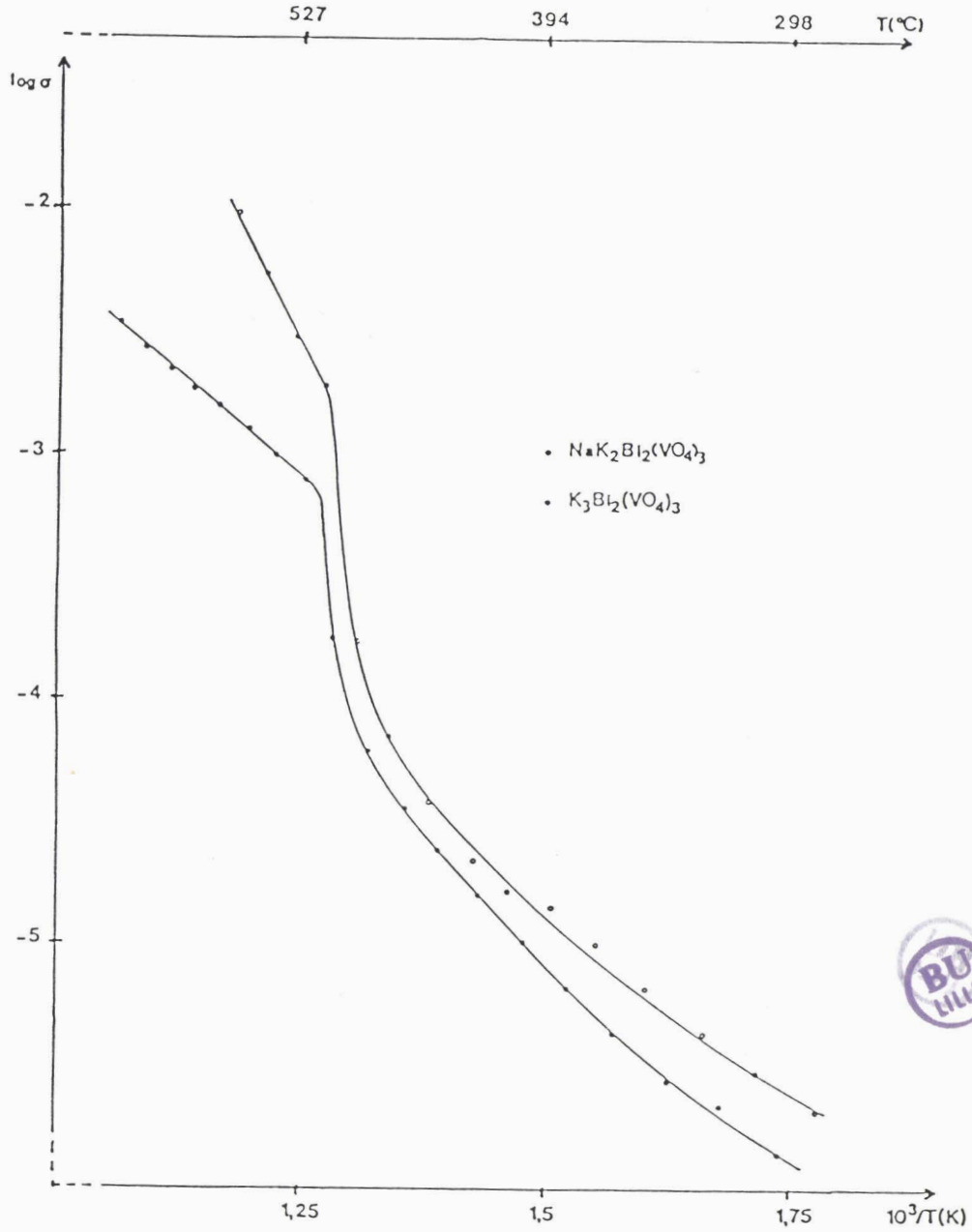


Figure 37. Variation de $\log(\sigma) = f(10^3/T)$
pour $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ et $\text{NaK}_2\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

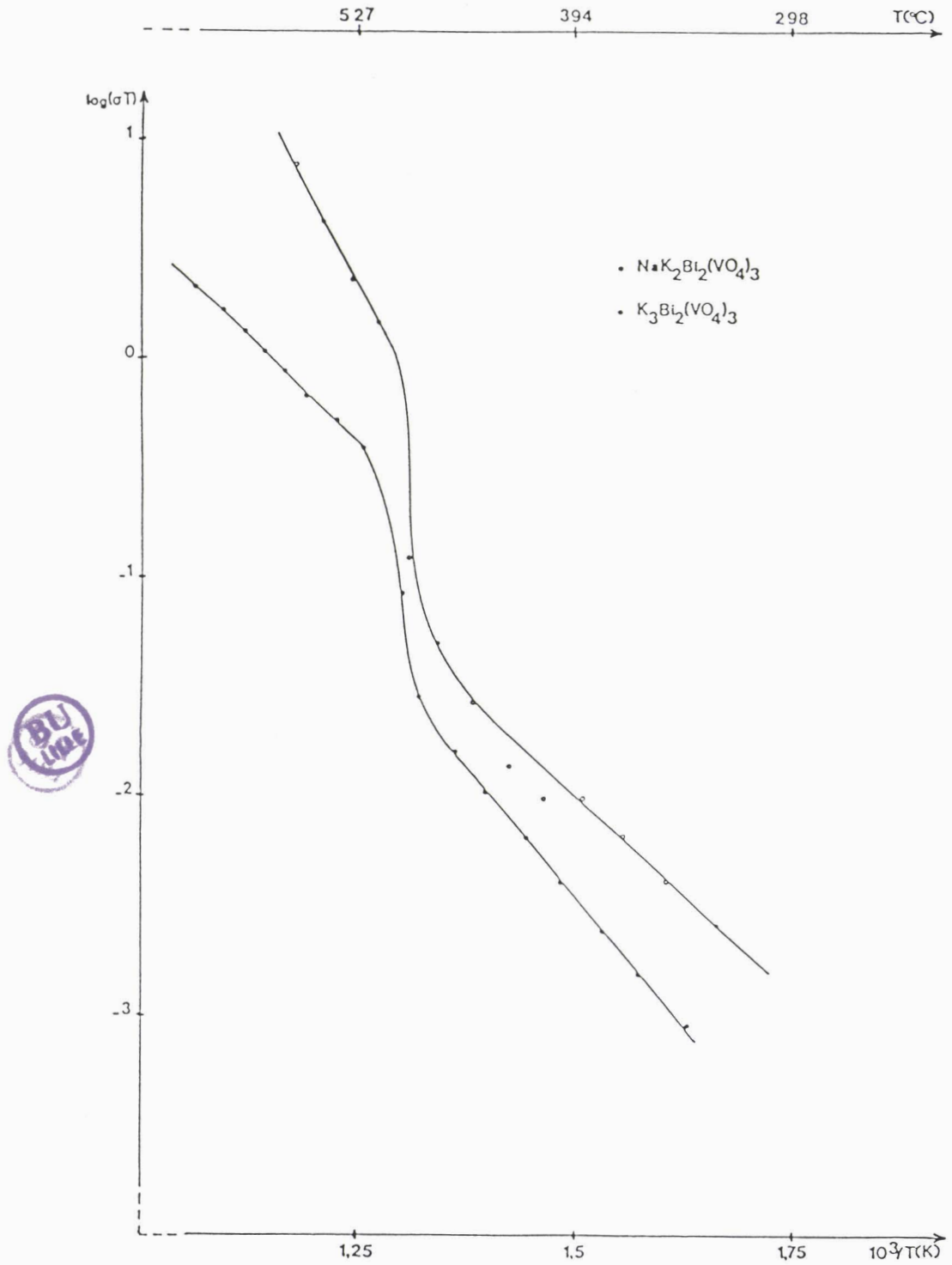


Figure 38. Variation de $\log(\sigma T) = f(10^3/T)$
pour $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$ et $\text{NaK}_2\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

Pour conclure ce chapitre, il semble que $K_3Bi_2(VO_4)_3$ soit conducteur par ion K^+ . Pour confirmer ce résultat, il conviendrait de réaliser d'autres essais de substitution afin d'augmenter (Li^+) ou de diminuer (Rb^+) la mobilité du cation. D'autre part, il serait également intéressant de déterminer les structures de $K_3Bi_2(VO_4)_3$ au-dessus de la température de transition et de $NaK_2Bi_2(VO_4)_3$ à température ambiante afin de vérifier que c'est effectivement le site de l'atome K(3) qui est occupé par le sodium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- C. PARENT, Thèse d'Etat, Bordeaux (1980)
- 2- M. VLASSE, C. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, J. of Solid State Chem., 35, 318 (1980)
- 3- P.P. MEL'NIKOV & L.N. KOMISSAROVA, Dokl. Akad., 256, 878 (1981)
- 4- N. BETTAHAR, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN, F. ABRAHAM et D. THOMAS, J. of Phys. and Chem. of Solids, 46(3), 297 (1985)
- 5- J.E. BAUERLE, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657 (1969)
- 6- F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCREPEL, E. BRETEY et M. de la ROCHERE, Solid State Ionics, 9 & 10, 851 (1983)
- 7- M. de la ROCHERE, F. D'YVOIRE, G. COLLIN, R. COMES et J.P. BOILOT, Solid State Ionics, 9 & 10, 825 (1983)
- 8- F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCREPEL et E. BRETEY, Solid State Ionics, 18 & 19, 502 (1986)
- 9- M. PINTARD-SCREPEL, F. D'YVOIRE et J. DURAND, Acta Cryst., C39, 9 (1983)

Chapitre III

L'oxyde $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Structure, Transitions de phases, Conductivité ionique

La composition des quelques cristaux rougeâtres en forme de plaquettes, dont l'obtention a été décrite au chapitre II, ne pouvant être déterminée par des méthodes analytiques, nous avons envisagé de la déduire d'une étude structurale.

III.1. Détermination de la formule

Dans ce but, un monocristal a été examiné directement à l'aide du diffractomètre automatique. Une détermination structurale complète réalisée sur des monocristaux de meilleure qualité sera décrite au paragraphe III.3. et nous ne donnerons, pour l'instant, que l'essentiel des résultats.

Lors de la recherche des réflexions par le programme PEAK HUNTING, une maille orthorhombique, réseau de Bravais F, est obtenue après réduction de DIRICHLET. Les paramètres de la maille valent :

$$a = 5,602 \quad b = 5,562 \quad c = 15,427 \text{ \AA.}$$

Le réseau de Bravais pouvant être remis en cause par la présence de réflexions très faibles non décelées lors du processus de recherche, nous avons exploré un espace limité du réseau réciproque sans imposer de conditions d'extinction systématique. Cette exploration révèle de faibles réflexions incompatibles avec le réseau de Bravais F, l'enregistrement des intensités a donc été réalisé pour un réseau primitif. L'exploration d'un quart d'espace réciproque limité par $\theta < 35^\circ$ ($-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 8$, $0 \leq l \leq 24$) a permis la collecte de 2344 intensités qui sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Après rejet des réflexions telles que $I < 3 \sigma(I)$, il ne reste que 738 intensités; le nombre élevé de réflexions rejetées est dû à la pseudo symétrie F; toutefois, suffisamment de réflexions subsistent pour affirmer que le mode de réseau est primitif. 444 intensités sont obtenues après calcul des moyennes des intensités des réflexions équivalentes.

Les réflexions $h00$, $h=2n+1$, $0k0$, $k=2n+1$ et $00l$, $l=2n+1$ sont absentes; le groupe spatial pourrait donc être $P2_12_12_1$; toutefois, les réflexions de ce type sont en faible nombre et ne respectent pas la symétrie de translation F, il est donc hasardeux d'affirmer que ces conditions d'extinction sont effectivement dues au groupe spatial. Si une ou plusieurs de ces conditions sont ignorées, de nombreux groupes spatiaux sont possibles et le choix reste indéterminé. Nous avons alors préféré abordé la détermination structurale d'une structure moyenne dans un groupe F, ce qui est amplement justifié par la faiblesse des réflexions remettant en cause ce réseau. La fonction de Patterson est facilement interprétée en positionnant les atomes de

bismuth en $00z$ et $00\bar{z}$ avec $z \approx 0,17$ et dans les positions se déduisant de celles-ci par les translations du réseau F.

Une hypothèse peut être formulée quand au type de phase obtenu : en effet, de nombreux composés dont la structure est bâtie sur des couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ entre lesquelles viennent s'insérer des feuillets de type pérovskite $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ (où A est une combinaison d'ions mono-, bi- ou trivalent s'accommodant d'une coordination d'indice 12 et B un cation acceptant une coordination octaédrique (essentiellement Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) et $n = 1, 2, \dots, 7$) sont connues (1 à 21). Ils adoptent une maille de symétrie pseudo-quadratique de paramètre a voisin de $5,5 \text{ \AA}$, le paramètre c dépendant évidemment de la valeur de n . Pour $n = 1$, les composés Bi_2MoO_6 et Bi_2WO_6 ont fait l'objet de nombreuses études (22 à 31); à température ambiante, Bi_2MoO_6 cristallise dans le groupe spatial $\text{Pca}2_1$, les paramètres de maille valent $a=5,487$, $b=16,226$ et $c=5,506 \text{ \AA}$ (26); Bi_2WO_6 cristallise dans le groupe spatial $\text{B}2\text{cb}$ avec $a=5,457$, $b=5,436$ et $c=16,427 \text{ \AA}$ (22); dans ces deux composés, le bismuth occupe des positions très proches de celles déduites de la fonction de Patterson de notre composé. On peut donc penser raisonnablement que la structure de la phase étudiée est construite sur des couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, la valeur inférieure du paramètre c pouvant résulter d'un arrangement différent des polyèdres oxygénés du vanadium. La formule de ce composé serait alors $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ pour respecter la neutralité électrique.

Des corrections d'absorption ont été réalisées en utilisant cette hypothèse formulaire, le coefficient d'absorption vaut 734 cm^{-1} , le cristal peut être assimilé à une plaquette rectangulaire limitée par les familles de plans $(100, \bar{1}00)$, $(010, 0\bar{1}0)$ et $(001, 00\bar{1})$ équidistants respectivement de 102, 125 et $38 \mu\text{m}$. Le coefficient de transmission varie de 0,013 à 0,101.

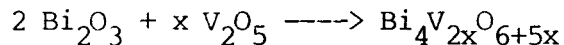
Après affinement de la coordonnée z de l'atome de bismuth, une synthèse de Fourier différence révèle un maximum en $0, 0, 1/2$; cette position est attribuée aux atomes de vanadium et introduite dans le processus d'affinement qui est alors mené dans les groupe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Bien que l'affinement converge ($R=0,157$), les coefficients de température sont relativement élevés pour l'atome de bismuth ($2,0(1)\text{ \AA}^2$) et surtout pour l'atome de vanadium ($3,9(8)\text{ \AA}^2$). Une synthèse différence révèle un "pic négatif" sur le site occupé par le bismuth et un maximum, de part et d'autre, de coordonnées $(0; 0,009; 0,170)$, l'introduction de ce doublement permet une amélioration sensible du facteur de reliabilité ($R=0,094$). Une nouvelle synthèse différence montre des maximums en $1/4, 1/4, 1/4$ et un phénomène d'éclatement, bien que moins

important que celui observé autour du bismuth, autour de l'atome de vanadium. Les maximums observés sont attribués à un atome d'oxygène alors que la position du vanadium est dédoublée suivant y , le facteur de reliabilité diminue jusqu'à la valeur $R=0,064$. Une dernière synthèse différence met en évidence des maximums, de part et d'autre des atomes de bismuth et de vanadium de coordonnées $(x; 0; z)$ ($x \simeq 0,09$; $z \simeq 0,17$) et $(x; 0; 0)$ ($x \simeq 0,41$) et des densités électroniques plus faibles de coordonnées voisines de $(1/4; 1/4; 0)$ et $(1/2; 0; 0,11)$ qui pourraient correspondre aux atomes d'oxygène qui formeraient alors des octaèdres déformés autour des atomes de vanadium. Ces octaèdres seraient reliés entre eux par les sommets situés en cote $z=0$ pour former des feuilletts de type pérovskite analogues à ceux rencontrés dans Bi_2MoO_6 et Bi_2WO_6 . Il faudrait donc supposer que certains sommets des octaèdres non partagés ne soient pas toujours occupés par un atome d'oxygène pour obtenir la formule $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, ou que le bismuth soit partiellement oxydé au degré +5 pour conduire à Bi_2VO_6 . La poursuite de l'affinement nous paraissant hasardeuse, nous avons préféré envisager la synthèse de la phase pure et l'obtention d'autres monocristaux.

III.2. Synthèse de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et de la solution solide $\text{Bi}_4\text{V}_{2x}\text{O}_{6+5x}$ ($0,86 \leq x \leq 1$) et transitions de phases.

III.2.1. Synthèse et identification

Des mélanges correspondants à la composition $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et à des compositions de part et d'autre sont réalisés par broyage intime d'oxyde de bismuth préalablement décarbonaté (Johnson Matthey) et de pentoxyde de vanadium (Johnson Matthey) suivant la réaction :



Les réactifs sont portés, dans une nacelle d'or, à 500°C pendant 12 heures, afin de permettre à V_2O_5 de commencer de réagir avant sa fusion. Ils sont ensuite portés à 850°C pendant quelques heures, rebroyés et mis à nouveau à 850°C pendant 12 heures. Après chaque réaction, un cliché de diffraction X est réalisé.

Pour $x=1$, le spectre s'indexe dans le système orthorhombique, les paramètres de maille s'affinent aux valeurs:

$$a=5,533(2) \quad b=5,611(2) \quad c=15,287(4)\text{Å}$$

Cependant deux réflexions d'intensité faible ne peuvent être indexées avec ces paramètres mais imposent une multiplication par trois de a et b . L'affinement des paramètres de maille conduit alors aux valeurs:

$$a=16,599(4) \quad b=16,832(4) \quad c=15,288(4)\text{Å}$$

L'indexation du spectre est reportée dans le tableau XXII.

Pour $x > 1$, le spectre précédent est accompagné des raies de BiVO_4 .

Pour $1 > x > 0,86$, le cliché de diffraction évolue progressivement; finalement, pour $x < 0,86$, il est accompagné de raies supplémentaires que nous n'avons pas cherché à caractériser.

Il existe donc un domaine $2\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{V}_2\text{O}_5$ limité par $0,86 < x < 1$. Le tableau XXIII rassemble les paramètres de maille affinés pour différentes valeurs de x , les deux réflexions de "surstructure" subsistent mais n'ont pas été utilisées lors de l'affinement et seuls sont rapportés les paramètres de la "maille moyenne".

On peut observer, alors que a et b varient peu et sont vraisemblablement imposés par les dimensions de la couche $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, que le paramètre c augmente, cette augmentation doit être liée à une diminution de l'interaction entre les couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ et les couches formées par des polyèdres VO_x .

Tableau XXII

Spectre de diffraction X de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ à température ambiante

$a=16,599(4)$

$b=16,832(4)$

$c=15,288(4)\text{Å}$



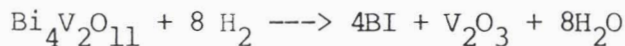
h	k	l	d_{cal}	d_{obs}	I
0	0	2	7,644	7,630	F
3	3	1	3,815	3,813	F
0	3	3	3,772	3,773	f
1	3	3	3,678	3,680	M
3	3	3	3,117	3,118	TF
0	6	0	2,805	2,804	F
6	0	0	2,767	2,765	F
2	6	0	2,658	2,655	tf
0	6	2	2,633	2,633	f
6	0	2	2,601	2,602	f
0	0	6	2,548	2,547	F
3	3	5	2,415	2,414	F
0	6	4	2,262	2,262	f
6	0	4	2,241	2,241	f
6	6	0	1,970	1,969	M
6	6	2	1,907	1,909	M
0	6	6	1,886	1,886	F
6	0	6	1,874	1,873	F
3	9	3	1,673	1,674	M
9	3	3	1,657	1,657	M

Tableau XXIII. Paramètres de maille(Å) de la solution $\text{Bi}_4\text{V}_{2x}\text{O}_{6+5x}$

x	a	b	c	V(Å) ³
1	5,533(2)	5,611(2)	15,287(4)	474,6
0,98	5,531(2)	5,609(2)	15,305(5)	474,8
0,96	5,534(2)	5,609(2)	15,303(6)	475,0
0,94	5,536(2)	5,608(2)	15,310(4)	475,3
0,90	5,545(2)	5,609(2)	15,345(5)	477,3
0,86	5,548(2)	5,603(2)	15,345(5)	477,0



Une analyse thermogravimétrique réalisée sous hydrogène, en creuset d'or, pour $x=1$, montre que la réduction se produit entre 550 et 625°C. Après réduction, le cliché de diffraction X du résidu est superposition des spectres du bismuth métallique et de V_2O_3 . La réaction est donc:



L'analyse est réalisée à 3°C/mn sur 77,1 mg d'oxyde. La perte de masse (8,82 mg) correspond à la réduction de 7,96 atomes d'oxygène par molécule et confirme donc la formule $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

III.2.2. Transitions de phases

La plupart des composés à couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ sont le siège d'une ou plusieurs transitions de phases en fonction de la température, l'une d'elles étant une transition du type ferroélectrique-paraélectrique. Nous avons donc envisagé l'existence de transitions de ce type pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$; d'autant que ce composé présente une maille de structure que l'on peut s'attendre à voir disparaître à une certaine température. Différentes méthodes d'étude ont été utilisées : D.S.C., A.T.D., diffraction X à haute température.

Une analyse par DSC réalisée à la vitesse de chauffe de 10°C/mn montre deux phénomènes endothermiques à 445°C et 565°C (Fig. 39). Au refroidissement la seconde transition se produit pratiquement sans hystérésis alors que, pour la première, le phénomène est plus compliqué : un changement de capacité calorifique apparaît à une température voisine de 445°C alors qu'un pic exothermique se manifeste vers 395°C.

L'analyse thermique différentielle (fig. 40) révèle une nouvelle transition vers 875°C juste avant la fusion qui se produit à environs de 885°C.

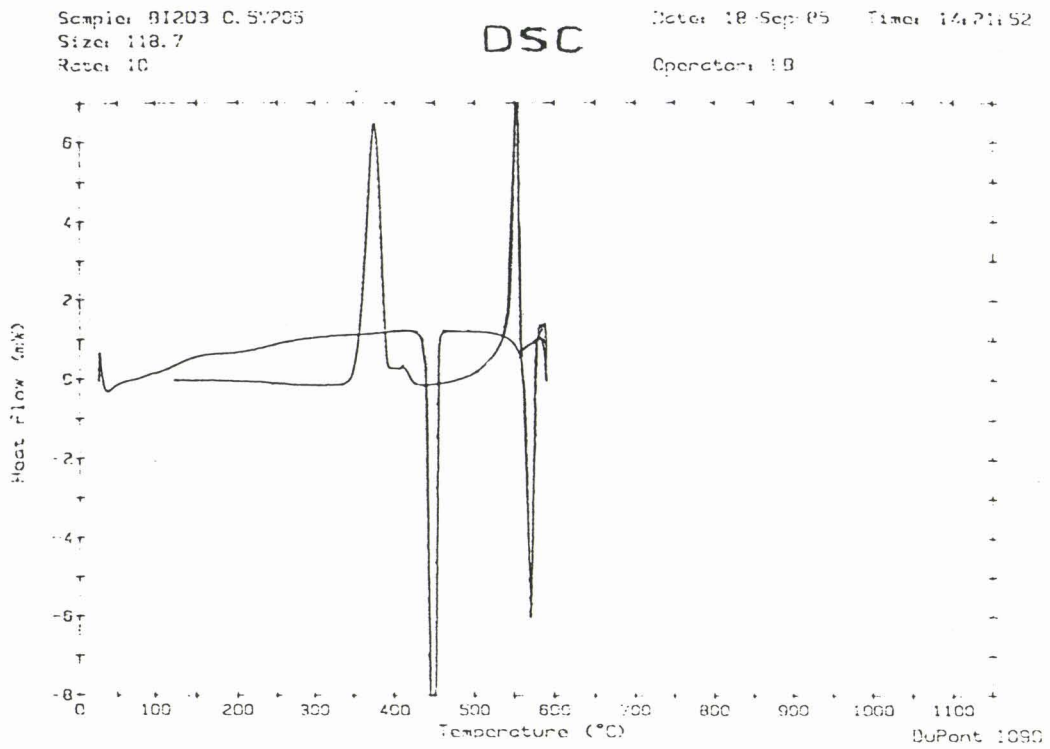


Figure 39. Courbe DSC de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

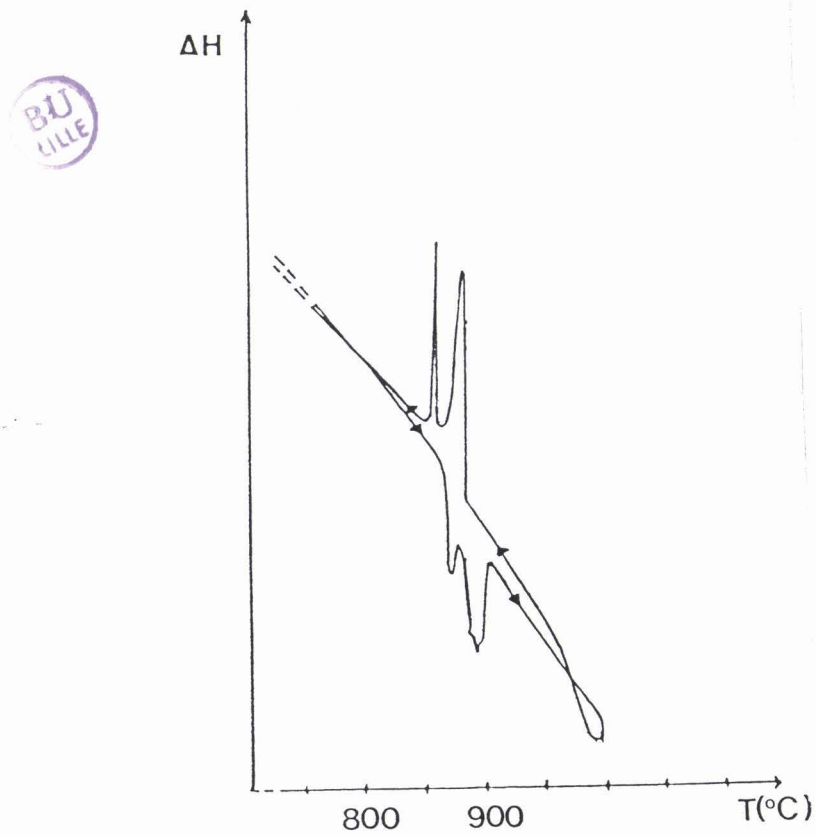


Figure 40. ATD de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Un cliché de diffraction X réalisé en fonction de la température entre 20°C et 940°C révèle effectivement deux transitions à environ 460 et 580°C et la disparition des réflexions vers 910°C (correspondant à la fusion du produit). Entre 460°C et 580°C, le cliché de diffraction X peut être indexé dans le système quadratique, l'affinement des paramètres de maille à partir des angles de Bragg relevés à 500°C et corrigés en utilisant les raies de l'or comme étalon interne (Tableau XXIV) conduit à :

$$a = 11,285(2) ; c = 15,400(9)\text{Å}$$

Les indices de Miller des réflexions observées indiquent un réseau de Bravais primitif. Seules trois réflexions remettent en cause un pseudo-réseau C.

Au-dessus de 580°C, la maille est également quadratique mais beaucoup plus petite, les paramètres déterminés à partir des angles relevés à 700°C valent :

$$a = 4,004(1) ; c = 15,488(8)\text{Å}$$

le réseau de Bravais est alors centré (Tableau XXV).

Tableau XXIV. Spectre de diffraction X de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ à 500°C
 $a = 11,285(2)\text{Å} ; c = 15,400(9)\text{Å}$

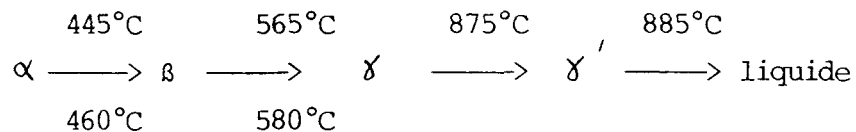
h	k		d_{cal}	d_{obs}	I
0	0	2	7,700	7,683	F
2	2	1	3,863	3,862	F
2	1	3	3,599	3,602	M
2	2	3	3,150	3,150	TF
4	0	0	2,821	2,819	F
4	1	0	2,737	2,738	f
4	0	2	2,649	2,647	f
0	0	6	2,567	2,567	M
2	2	5	2,438	2,437	M
4	0	4	2,276	2,277	M
4	4	0	1,995	1,997	M
4	4	2	1,931	1,935	f
4	0	6	1,899	1,899	F
6	2	1	1,773	1,773	f
5	4	1	1,751	1,750	tf
6	0	4	1,690	1,690	M
6	2	3	1,686	1,684	M



Tableau XXV. Spectre de diffraction X de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ à 700°C
 $a = 4,004(1)\text{Å}$; $c = 15,488(8)\text{Å}$

h	k	l	d_{cal}	d_{obs}	I
0	0	2	7,744	7,774	F
1	0	1	3,876	3,880	F
1	0	3	3,164	3,166	TF
1	1	0	2,831	2,835	F
1	1	2	2,659	2,659	M
0	0	6	2,581	2,581	M
1	0	5	2,450	2,449	M
1	1	4	2,285	2,284	M
2	0	0	2,002	2,003	M
2	0	2	1,938	1,937	f
1	1	6	1,907	1,908	M
2	1	1	1,779	1,779	f
2	1	3	1,692	1,691	F

En résumé, le composé $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ présente donc 4 formes différentes, les températures de transition étant rassemblées ci-dessous:



les températures portées au-dessus des flèches ont été déterminées par analyse thermique (DSC ou ATD) alors que celles portées sous les flèches ont été relevées sur le spectre de diffraction X à haute température.

Une relation peut être établie entre les mailles cristallines des variétés α , β et γ :

- le paramètre c est commun aux trois formes, son augmentation est due, au moins partiellement, à la dilatation thermique,

$$- a_\beta \simeq 2\sqrt{2}a_\gamma$$

$$a_\alpha \# b_\alpha \simeq 3a_\gamma\sqrt{2}$$

Pour la variété la maille moyenne est telle que

$$a_\alpha^m \# b_\alpha^m \simeq a_\gamma\sqrt{2}$$

Les symétries de translation I de la forme β , pseudo-C de la forme β et pseudo-F de la maille moyenne de la forme α sont compatibles entre elles (fig. 41).

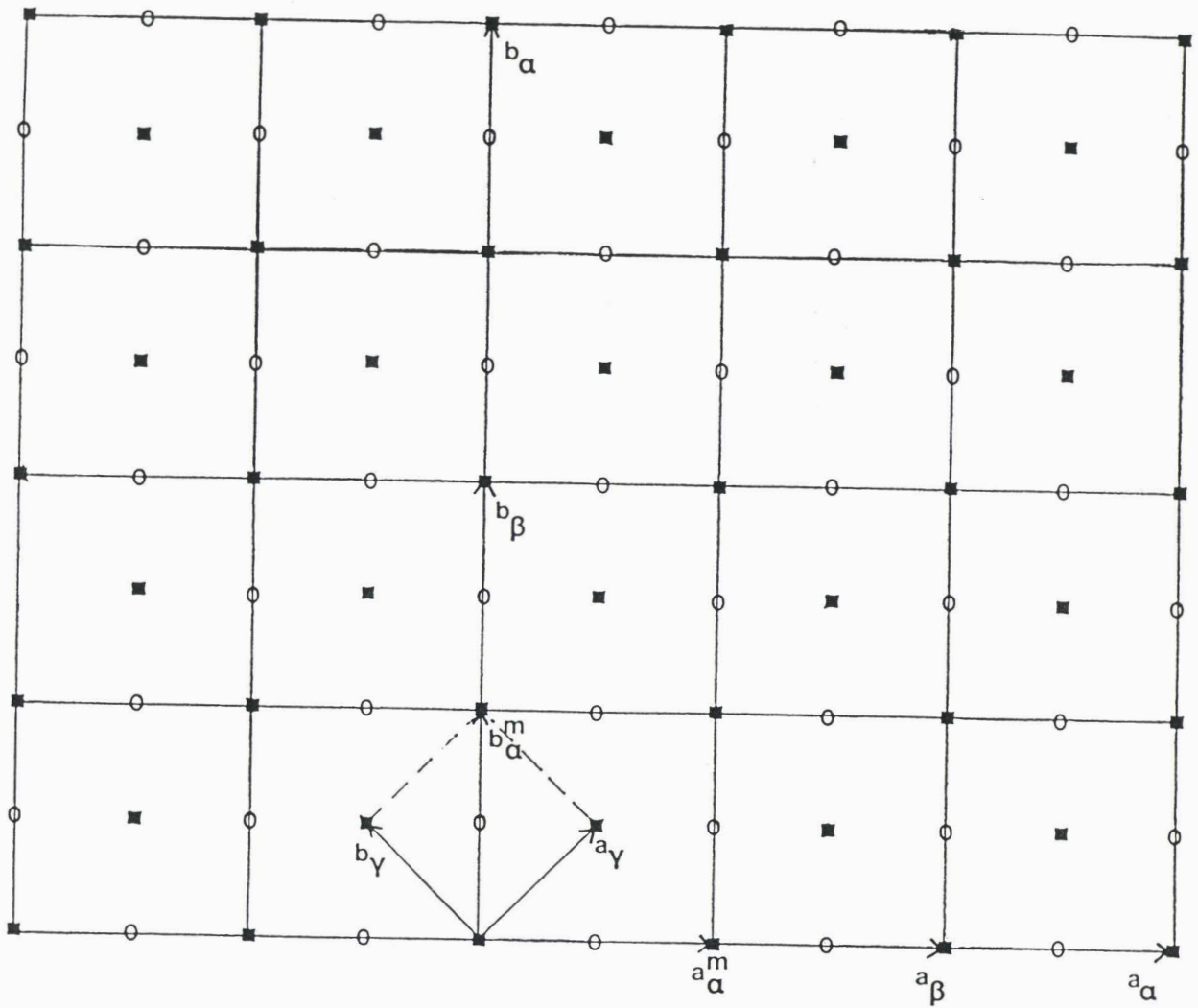


Figure 41. Relation entre les mailles des variétés α , β et γ

■ noeud à $z = 0$

○ noeud à $z = 1/2$



Le tableau XXVI rassemble la filiation entre les indices de Miller des trois formes cristallines.

Tableau XXVI : Correspondance entre les indices de Miller des formes α , β , γ .

Forme α				Forme β 600°C				Forme γ 787°C		
h	k	l		h	k	l		h	k	l
0	0	2	→	0	0	2	→	0	0	2
3	3	1	→	2	2	1	→	1	0	1
0	3	3	→							
1	3	3	→							
				2	1	3				
3	3	3	→	2	2	3	→	1	0	3
0	6	0	} →	4	0	0	} →	1	1	3
6	0	0								
				4	1	0				
2	6	0								
0	6	2	} →	4	0	2	} →	1	1	2
6	0	2								
0	0	6	→	0	0	6	→	0	0	6
3	3	5	→	2	2	5	→	1	0	5
0	6	4	} →	4	0	4	} →	1	1	4
6	0	4								
6	6	0	→	4	4	0	→	2	0	0
6	6	2	→	4	4	2	→	2	0	2
0	6	6	} →	4	0	6	} →	1	1	6
6	0	6								
9	3	1	→	6	2	1	→	2	1	1
				5	4	1				
				6	0	4				
3	9	3	} →	6	2	3	} →	2	1	3
9	3	3								

Il est intéressant de comparer les transitions observées dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ à celles subies par d'autres composés à couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$. Bi_2WO_6 et Bi_2MoO_6 adoptent à température ambiante une maille orthorhombique très proche de la maille moyenne de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	G.S.	Réf.
Bi_2MoO_6	5,506	5,487	16,226	$\text{P2}_1\text{ab}$	(26)
Bi_2WO_6	5,457	5,436	16,427	B2cb	(22)

Ces composés subissent une première transition sans modification appréciable de la maille cristalline donc du type displacive à 605°C pour Bi_2MoO_6 (27,30), 662°C pour Bi_2WO_6 (29,31) et 445°C pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

La plupart des composés à couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ sont ferro-électriques ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (5,8), $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (9,11) $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ et $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (A=Ca, Sr, Pb, Ba) (4,6,7,...)) et la phase prototype paraélectrique est de symétrie $4/\text{mmm}$ et isotype de $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ (32).

Dans le cas de Bi_2MoO_6 et Bi_2WO_6 la maille de la forme haute température est une déformation de celle de La_2MoO_6 . Ce composé adopte une maille quadratique, le groupe spatial est $\text{I}\bar{4}2\text{m}$, les paramètres de maille valent $a = 4,088\text{Å}$, $c = 15,99\text{Å}$, la structure est formée de couches $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$ analogues aux couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ et de tétraèdres isolés MO_4 situés entre les couches $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$ (33). La déformation de la maille, dans le cas de couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, est vraisemblablement due à une minimisation des répulsions entre les doublets $6s^2$ des atomes de bismuth se trouvant en vis à vis le long de la direction c, la distance entre deux atomes de bismuth étant de $2c.z_{\text{Bi}}$ soit environ 5,2-5,4Å.

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dans sa variété γ a une maille quadratique. Cette forme haute température est donc vraisemblablement de symétrie $4/\text{mmm}$ et il serait intéressant de voir quel effet minimise la répulsion entre les doublets $6s^2$ et évite une déformation de la maille.

La figure 42 montre l'évolution des courbes de DSC pour le domaine de solution solide ; cette évolution est régulière pour $0,94 < x < 1$. La température de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ décroît très lé-

gèrement alors que pour la transition $\beta \longrightarrow \gamma$ la décroissance est très prononcée. La transition inverse $\gamma \longrightarrow \beta$ évolue de la même façon ; par contre, il est remarquable qu'au refroidissement un changement de capacité calorifique se produit toujours à la température de la transition $\alpha \longrightarrow \beta$ alors qu'un pic se manifeste à température d'autant plus basse que x est faible. La transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ passe donc par une étape intermédiaire α' , la transition $\beta \longrightarrow \alpha'$ étant du second ordre. Pour $x = 0,90$ et $x = 0,86$, les courbes de DSC présentent des phénomènes différents et leur interprétation nécessiterait des études complémentaires. Pour ces deux compositions, la transformation avant la fusion n'a pu être observée par ATD (Tableau XXVII).

Tableau XXVII. Températures de transition et de fusion.

x	Transition avant la fusion	Température de fusion
x = 1	875	885
x = 0,98	875	890
x = 0,96	872	888
x = 0,94	865	885
x = 0,90	—	895
x = 0,86	—	897

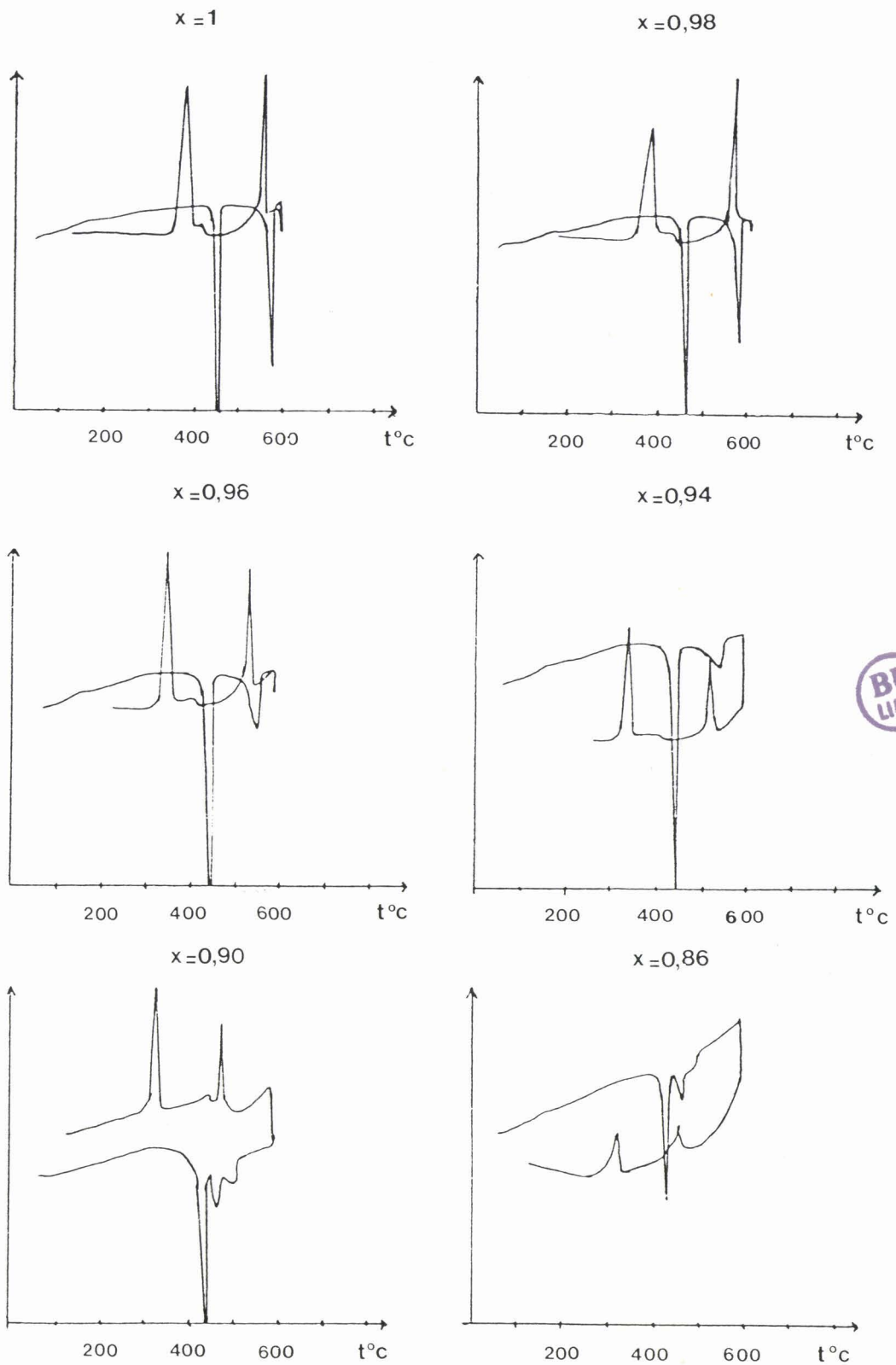


Figure 42. Evolution des courbes DSC en fonction de x
pour $\text{Bi}_4\text{V}_{2x}\text{O}_{6+5x}$

III.3. Structure de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Nous nous sommes, pour l'instant, limités à l'étude de la limite du domaine pour $x = 1$, soit à la composition $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Les résultats du paragraphe précédent nous ont incité à préparer de nouveaux monocristaux afin de déterminer la structure du composé et notamment d'élucider le problème de la nature et la connexion des polyèdres oxygénés du vanadium entre les couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$.

III.3.1. Obtention des monocristaux

Ils sont obtenus par refroidissement lent ($5^\circ\text{C}/\text{h}$) à partir d'une température (950°C) supérieure à la température de fusion (885°C). Le composé présente l'aspect d'une masse cristallisée à l'éclat métallique ; malheureusement il s'est avéré impossible de séparer les monocristaux. Cependant de petits éclats monocristallins peuvent être obtenus par cassure.

L'étude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg confirme la symétrie orthorhombique, la présence de faibles réflexions remettent en cause le réseau de Bravais F de la maille moyenne. D'autres confirment la multiplication par 3 des paramètres a et b ; cependant la faible intensité de celles-ci ne permet pas d'en déduire le groupe spatial de la maille réelle.

III.3.2. Collecte et correction des intensités

Lors de la recherche des réflexions dans la procédure Peak HUNTING deux réflexions de surstructure ont été trouvées. Les paramètres de maille obtenus confirment ceux affinés à partir du spectre de poudre ($a = 16,607$; $b = 16,823$; $c = 15,315\text{\AA}$).

Les intensités de l'ensemble des réflexions (fondamentales et de surstructure) ont été mesurées dans un huitième d'espace réciproque limité par $\theta < 27^\circ$ ($0 < h < 21$, $0 < k < 21$, $0 < l < 19$). 5191 réflexions ont été explorées ; parmi celles-ci seules 924 satisfont le critère $I > 3 \sigma(I)$.

Les intensités sont alors corrigées de l'absorption : les grandes faces du monocristal sont limitées par les plans 001 et $00\bar{1}$ équidistants de $46\mu\text{m}$ alors que le contour de la plaquette peut être décrit par les plans 010, $1\bar{1}0$, $\bar{1}10$ et $\bar{1}60$ dont les distances à un

point fixé arbitrairement à l'intérieur du cristal valent respectivement 70, 97, 97 et 70 μm . Le coefficient de transmission varie de 0,012 et 0,077 ($\mu = 734 \text{ cm}^{-1}$).

Nous avons déterminé la structure de la maille moyenne, en supposant un réseau de Bravais faces centrées. Il subsiste 165 intensités.

III.3.3. Détermination de la structure

L'affinement de la coordonnée z et du facteur de température B de l'atome de bismuth en position $0,0,z$ conduit à $R_1=0,161$ et $R_2=0,186$. Une synthèse de Fourier différence révèle la position de l'atome de vanadium proche de $1/2 \ 0 \ 0$ mais dédoublée selon Oy et légèrement suivant Ox , nous avons introduit une position $xy0$ pour le vanadium ($R_1=0,126$; $R_2=0,140$). L'atome d'oxygène de coordonnées $1/4, 1/4, 1/4$ apparaît nettement sur la synthèse différence suivante ; sa prise en compte dans l'affinement conduit à $R_1=0,107$ et $R_2=0,119$. Sur la synthèse de Fourier apparaît alors un minimum sur la position du bismuth et des maximums de part et d'autre en Oyz , l'affinement de la coordonnée y permet un abaissement des facteurs de reliabilité : $R_1=0,067$ et $R_2=0,086$. Les résultats obtenus sont rapportés au tableau XXVIII qui précise la multiplicité et le taux d'occupation de chaque site.

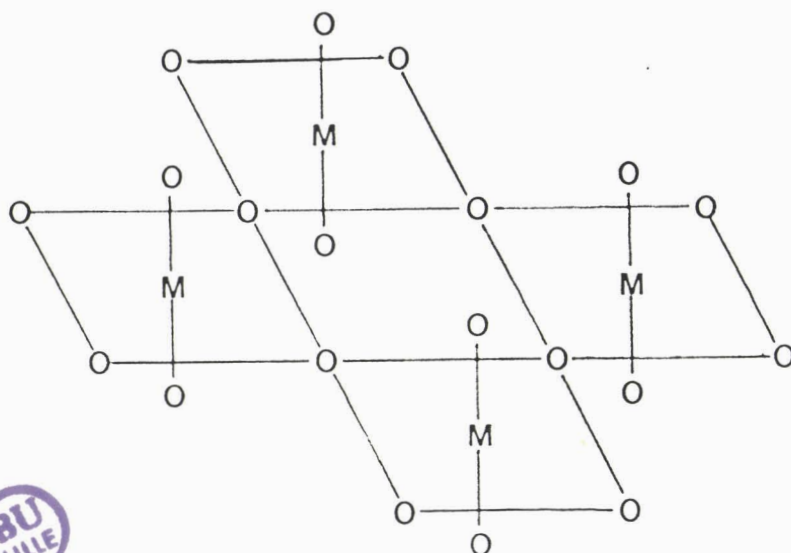
Tableau XXVIII. Affinement des coordonnées (atomes de bismuth, de vanadium et d'oxygène des couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$).

Atome	Site	Taux	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Bi	16 m	1/2	0	0,023(1)	0,1691(2)	1,5(1)
V	16 o	1/4	0,542(4)	0,058(3)	0	0,8(4)
O	8 f	1	1/4	1/4	1/4	1,6(6)

Sur la synthèse différence suivante apparaissent des maximums correspondants à des positions 16o ($x,y,0$ avec $x \ 0,234$ et $y \ 0,188$) et 8i ($1/2,0,z$ avec $z \ 0,094$) qui peuvent être occupées par des atomes d'oxygène. Se pose alors le problème du taux d'occupation de ces sites. Dans les composés à couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, entre les couches existent des feuillets de type pérovskite constitués d'octaè-



dres MO_6 ; lorsque la couche pérovskite a pour épaisseur un octaèdre, chaque octaèdre MO_6 est relié à quatre autres par les atomes d'oxygène d'un même plan :



S'il en est de même pour notre composé, on peut alors raisonnablement penser que les sites correspondants aux atomes d'oxygène communs sont occupés totalement pour former une couche VO_2 alors que les autres ne le sont qu'aux trois quarts. L'introduction des atomes d'oxygène dans un site 16o (taux d'occupation 1/2) et dans un site 8i (taux d'occupation 3/4) conduit à $R_1=0,060$ et $R_2=0,073$ alors que les coefficients d'agitation thermique des deux atomes d'oxygène sont élevés (11 et 14Å^2). L'affinement de la coordonnée x de l'atome de bismuth (à la valeur 0,09(3)) améliore peu les résultats ($R_1=0,059$; $R_2=0,072$).

Si trois réflexions intenses, pour lesquelles $|F_{obs} - F_{cal}|$ est élevé, sont omises de l'affinement les coefficients B deviennent très différents (17Å^2 et 9Å^2 respectivement pour les deux sites), les facteurs R valent $R_1=0,052$ et $R_2=0,057$. Ce résultat nous incite à penser que les sites oxygénés des couches VO_2 ne sont pas occupés totalement, l'utilisation de taux d'occupation de 0,375 pour le site 16o et de 1 pour le site 8i ne modifie pas les facteurs de fiabilité ; par contre, et c'est un peu logique, les valeurs des coeffi-

cients B s'inversent : elles valent 8 et 15\AA^2 respectivement. Cependant ce résultat peut s'expliquer : en effet le site 8i, vu le désordre de l'atome de vanadium sur quatre positions proches de $1/2, 0, 0$, ne représente vraisemblablement qu'une position moyenne des atomes d'oxygène correspondants. L'introduction de cet atome d'oxygène en position générale xyz permet d'obtenir deux valeurs de coefficients B homogènes. Les facteurs de reliabilité obtenus en utilisant l'ensemble des réflexions valent $R_1=0,057$; $R_2=0,070$. Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau XXIX.

La détermination de la structure dans la maille réelle est très délicate ; en effet, 72 atomes de bismuth doivent alors être positionnés et le nombre d'essais à réaliser risque d'être très important. Nous n'avons donc pas cherché à résoudre ce problème dans le cadre de ce travail ; notre but initial, soit la caractérisation du matériau, ayant été réalisé, nous avons préféré nous consacrer à l'étude des propriétés physiques.

Tableau XXIX

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dans la maille moyenne (G.S. Fmmm).

Atomes	Sites	Taux occup.	x	y	z	B
Bi	32 p	0,25	0,0085(26)	0,0238(8)	0,1691(2)	1,5(1)
V	16o	0,25	0,5406(34)	0,0571(2)	0	0,9(4)
O(1)	8f	1	0,25	0,25	0,25	1,7(6)
O(2)	16o	0,375	0,208(24)	0,164(18)	0	6,5(2,8)
O(3)	32p	0,25	0,387(17)	0,087(18)	0,097(6)	6,8(2,8)



III.3.4. Description de la structure et discussion

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ est donc formé de couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ se succédant dans la direction c ; les plans contenant les atomes d'oxygène, qui sont les atomes $\text{O}(1)$, sont situés en $z = 1/4$ et $z = 3/4$; les couches sont constituées de pyramides à base carrée $\text{BiO}(1)_4$, le sommet étant alternativement, suivant les directions a et b , au-dessus et au-dessous de la couche (fig. 43) ; une pyramide $\text{BiO}(1)_4$ échange donc ses quatre arêtes $\text{O}(1)\text{-O}(1)$ avec quatre autres pyramides.

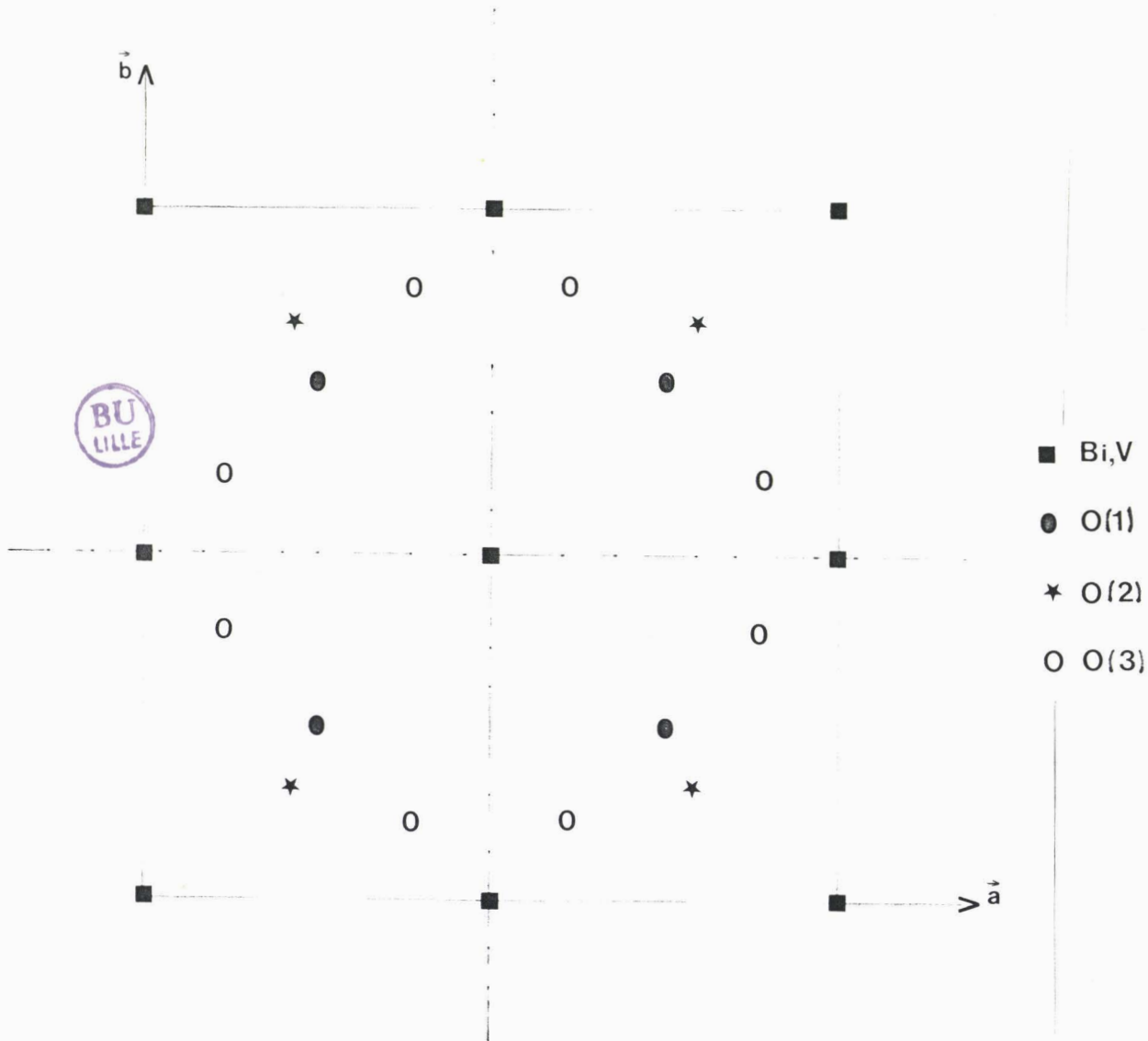


Figure 43. Projection de la structure sur le plan (001) ; seuls les atomes de côté z comprise entre 0 et $1/2$ sont représentés.

Le polyèdre de coordination autour de l'atome de bismuth est donc formé des atomes O(1) situés à des distances comprises entre 2,22(1) et 2,44(1)Å (Tableau XXX) et d'atomes O(3) situés à la côte $z=0,097$ à des distances en moyenne plus longues comprises entre 2,39(1) et 2,77(1)Å. Cependant à l'image des autres composés à couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ on peut penser que le doublet $6s^2$ du bismuth est situé suivant \vec{c} à l'opposé des atomes O(1). Si les atomes de bismuth n'étaient pas déplacés de la position $00z$, deux doublets se trouveraient alors en vis à vis à une distance de 5,17Å (distance Bi-Bi). Galy et coll. (34-35) ont montré que le rayon de la sphère d'influence du doublet était voisin de 1,30Å ; la figure 44 montre l'importance de cette répulsion qui doit donc être responsable de la déformation de la maille par rapport à la forme haute température

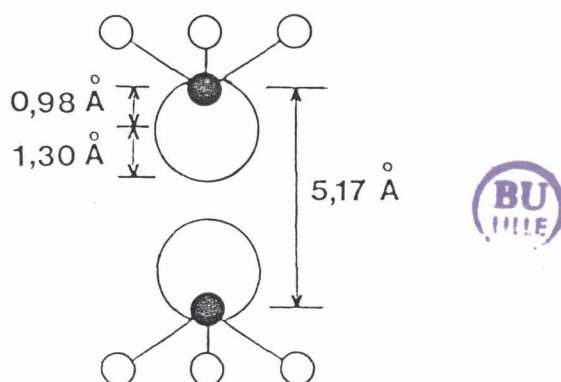


Figure 44. Répulsion entre les doublets $6s^2$ du bismuth

Les atomes d'oxygène O(3) participent également aux polyèdres de coordination du vanadium et assurent la cohésion entre les couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ et les polyèdres VO_x .

Si l'on choisit, pour décrire le polyèdre de coordination du vanadium, l'atome dont les coordonnées figurent au tableau XXX, on constate que les différentes positions susceptibles d'être occupées par les atomes d'oxygène O(2) conduisent à des distances V-O comprises entre 1,51 et 2,60Å ; si certaines sont trop courtes (1,51Å), ou trop longues (2,60 ; 2,30 ; 2,22 ; 2,08Å), trois distances sont compatibles avec des liaisons V-O : 1,82 ; 1,86 et 1,93Å.

Deux atomes d'oxygène O(3) viennent compléter la sphère de coordination du vanadium pour former une bipyramide à base triangulaire déformée (fig. 45).

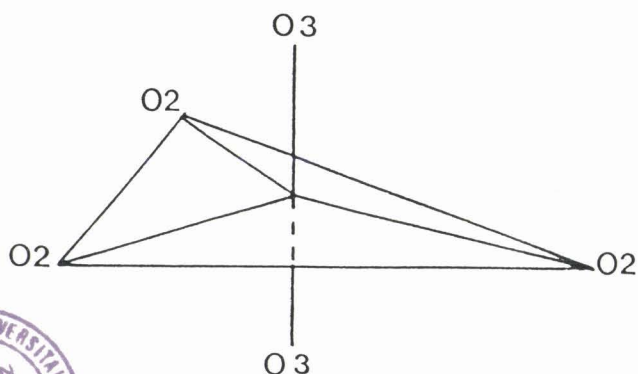


Figure 45

Représentation schématique de polyèdre de coordination du vanadium

Le choix entre la position occupée par ces atomes O(3) est délicat ; en effet, les 8 positions possibles à des distances de $1,55(2x)$, $1,72(2x)$, $1,74(2x)$ et $1,89(2x)\text{Å}$ du vanadium sont compatibles avec des liaisons V-O ; cependant elles conduisent toutes à une distance O(2)-O(3) courte (la moins courte obtenue est $2,27\text{Å}$ calculée en utilisant l'atome O(3) situé à $1,89\text{Å}$ du vanadium).

Il ne faut toutefois pas oublier qu'il s'agit d'une structure moyenne et que les coordonnées atomiques, notamment celles des atomes d'oxygène, sont peu précises.

Il faut remarquer que la coordination présentée par l'atome de vanadium est conforme aux taux d'occupation déterminés par l'étude structurale à savoir 0,375 pour les sites occupés par les atomes O(2) (3 sites occupés sur 8 sites possibles) et 0,25 pour les atomes O(3). La détermination de la structure réelle devrait permettre de préciser davantage le ou les polyèdres de coordination des atomes de vanadium.

En réalité $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ constitue un nouveau type structural. En effet, jusqu'alors deux familles adoptaient des structures construites sur des couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$:

- les phases d'Aurivillius dont nous avons parlé jusqu'à présent : entre les couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ sont situés des feuillets "pérovskite" d'épaisseur n octaèdres ($1 \leq n \leq 7$).

- les phases de Sillen (36) : entre les couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ sont situés les atomes d'halogène [X] ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) pour former des composés du type BiOCl .

Dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, les couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ sont séparées par des feuillets de formule $\text{VO}_{3,5}$ formés de bipyramides VO_5 reliées par des sommets.

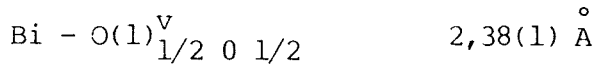
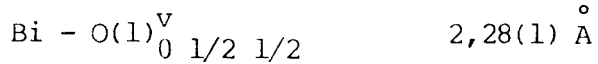
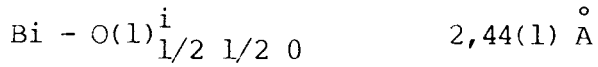
Le nombre important de sites pouvant être occupés par les atomes d'oxygène nous a incité à envisager des possibilités de passage d'un site à l'autre donc des propriétés de conductivité, tout au moins dans les variétés de haute température qui pourraient correspondre à un désordre sur l'ensemble des positions.



Tableau XXX

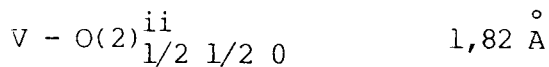
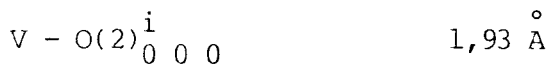
Principales distances interatomiques dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Environnement du Bismuth



+ 4 oxygènes O(3) a des distances comprises de 2,39 à 2,77 \AA°

Environnement du Vanadium



+ 2 atomes O(3) à des distances comprises entre 1,55 et 1,89 \AA°

X_{pqr}^n représente l'atome X dont les coordonnées ont subi l'opération de symétrie n suivie de la translation : $p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$.

Les opérations de symétrie sont :

i x, y, z ; ii x, \bar{y}, \bar{z} ; iii \bar{x}, y, \bar{z} ; iv \bar{x}, \bar{y}, z
v $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; vi \bar{x}, y, z ; vii x, \bar{y}, z ; viii x, y, \bar{z}

III.4. Conductivité de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Les mesures de conductivité ont été réalisées, à l'air, par la méthode des impédances complexes selon la technique décrite au chapitre II à l'aide d'une pastille de 5mm de diamètre et 3mm d'épaisseur obtenue par frittage à 870°C pendant 48 heures. Les résultats sont rapportés sur la figure 46 qui représente les variations de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$.

La courbe révèle quatre domaines distincts à l'intérieur desquels le conductivité suit une loi de type Arrhénius. Le passage d'un domaine à l'autre se manifeste par un saut de conductivité à des températures proches de celles des transitions obtenues par DSC ou DXHT, les énergies d'activation valent respectivement 0,076(7) ; 1,5(1) et 0 eV pour les formes α , β et γ de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$; la conductivité devient donc appréciable dès le domaine β . Une nouvelle transition apparaît aux environs de 650°C. Celle-ci n'a pu être observée ni en ATD, ni en DXHT, sans doute se traduit-elle par un effet thermique faible. D'autre part, le spectre de diffraction X à haute température est difficilement exploitable du fait de la cristallisation importante du matériau. L'énergie d'activation pour cette nouvelle forme est de 0,82(2) eV. Au refroidissement les deux transitions observées par DSC se traduisent par des chutes brusques de la conductivité à environ 565°C et 395°C. Au refroidissement les conductivités mesurées sont supérieures à celles obtenues lors du chauffage, une telle hystérèse a déjà été observée dans les courbes $\log \sigma = (f(10^3/T))$ (37).

Le matériau est donc bon conducteur, il reste à connaître le type de conductivité : électronique ou ionique. En cas de conductivité ionique, le seul porteur de charges susceptible de migrer est l'ion O^{\ominus} : une mesure du nombre de transport devrait permettre de vérifier si ceux-ci participent au phénomène de transport.

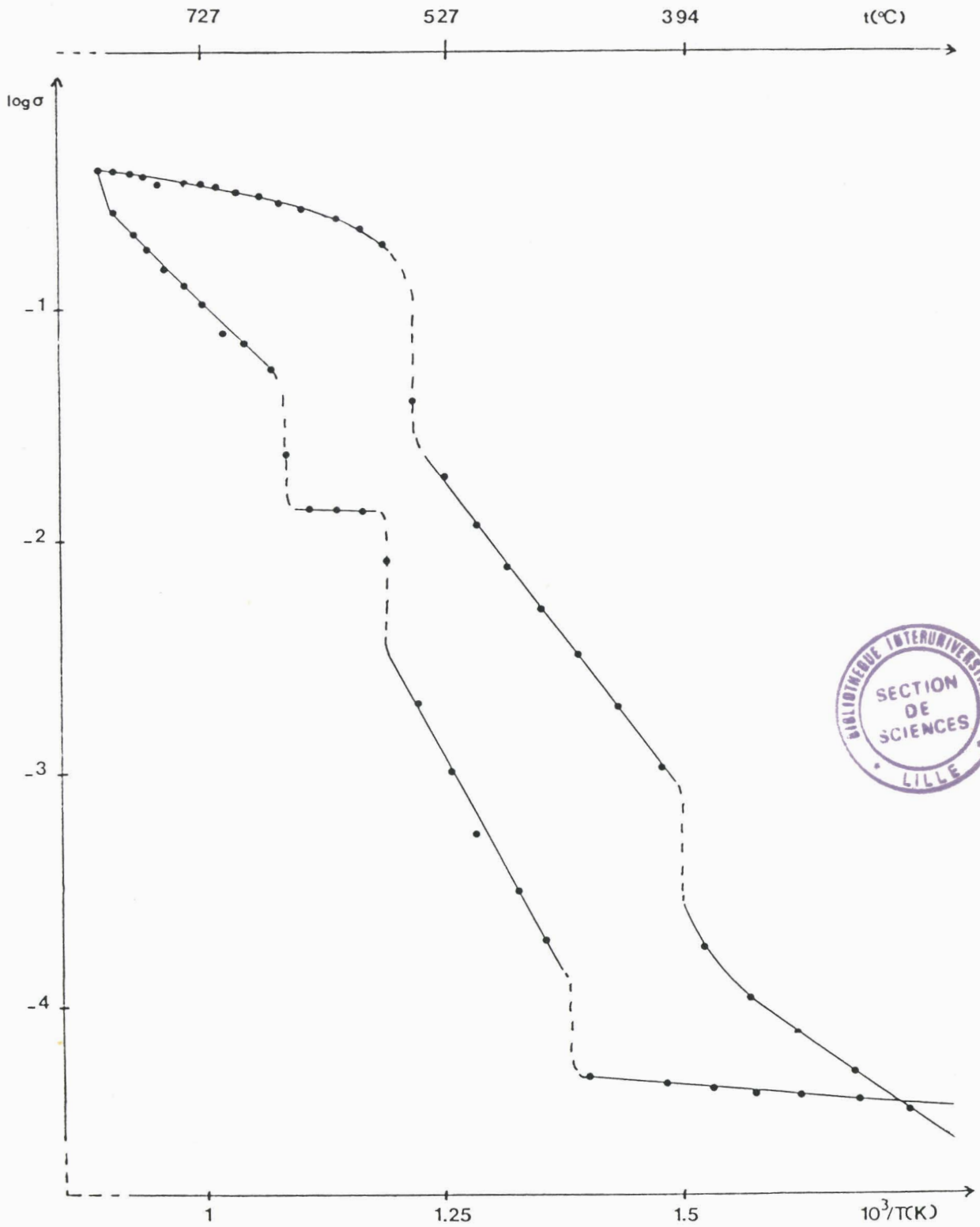


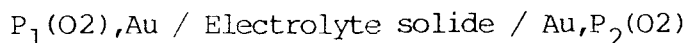
Figure 46.

Courbe $\log \sigma = f(10^3/T)$ pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

III.5. Nombre de transport des ions O^{\ominus}

III.5.1. Principe de mesure

Il est impossible, à partir des mesures de conductivité, de différencier le rôle joué par les ions O^{\ominus} et par les électrons dans le transport du courant électrique. Dans le cas de mobilité des ions O^{\ominus} , le nombre de transport ionique peut être déterminé en réalisant une pile de concentration du type :



et en mesurant sa force électromotrice, l'électrolyte solide étant constitué du matériau à tester.

Si l'échantillon possède une conductivité purement ionique la force électromotrice mesurée doit être égale à la fem donnée par la loi de Nernst soit :

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \text{Log} \frac{P_2(O_2)}{P_1(O_2)}$$

$P_1(O_2)$, $P_2(O_2)$ sont les pressions partielles en oxygène de part et d'autre de l'échantillon.

Le nombre de transport est défini par le rapport

$$t_o = E_{obs} / E_{th}$$

La fem observée diminue par rapport à la valeur théorique quand la contribution électronique augmente; le nombre de transport vaut l'unité dans le cas d'un conducteur purement ionique.

Les mesures ont été réalisées à l'aide du montage de la figure 47.

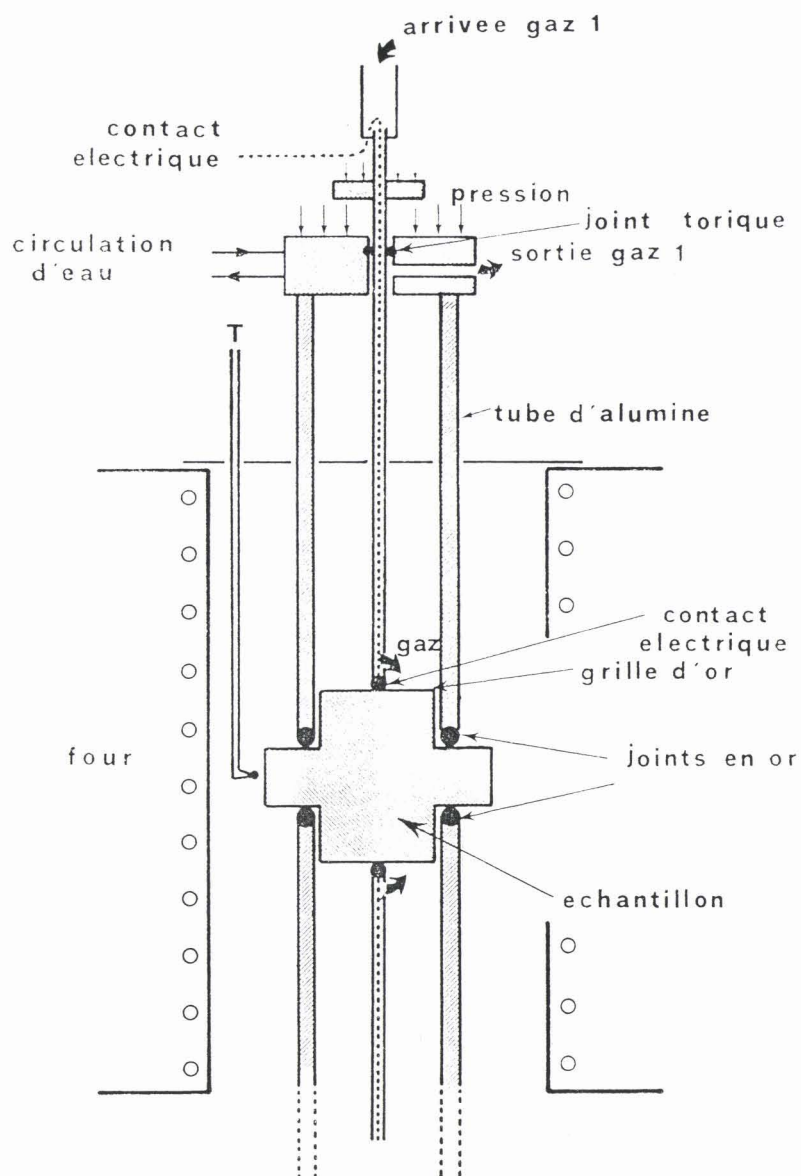


Figure 47. Cellule de mesure du nombre de transport des ions O^{2-}

L'échantillon en forme de cylindre est obtenu par pressage à l'aide d'une presse isostatique, il est usiné au tour afin de lui donner la forme adéquate (figure 46), fritté à 870°C pendant 48 heures, puis recuit à 410°C . Un dépôt d'or est réalisé sur les deux faces extrêmes par évaporation sous vide. L'étanchéité des 2 compartiments de part et d'autre de l'échantillon est assurée par la compression de joints toriques en or ; l'atmosphère dans chacun de ces compartiments est contrôlé par deux arrivées de gaz assurant un débit permanent au niveau des électrodes. Un fil d'or est introduit à l'intérieur de la



tige en alumine par laquelle arrive le gaz et assure ainsi un contact électrique avec l'électrode qui permet la lecture du potentiel.

Les mesures ont été réalisées en utilisant l'air et l'oxygène pur comme gaz de référence.

Pour chaque température, trois potentiels sont lus avec des atmosphères différentes dans les deux compartiments : air - air ; oxygène - air ; air - oxygène. Ceci permet de corriger la valeur de la f.e.m. des éventuels effets thermoélectriques.

III.5.2. Résultats

La mesure ne peut être commencée qu'à 450°C ; en effet, en dessous de cette température, la résistance du matériau est trop importante. Le nombre de transport est très proche de l'unité jusqu'aux environs de 500°C (fig. 48) ; il décroît alors progressivement jusqu'à environ 560°C puis reste constant et égale à 0,87 jusqu'à 840°C, température à laquelle le refroidissement est amorcé.

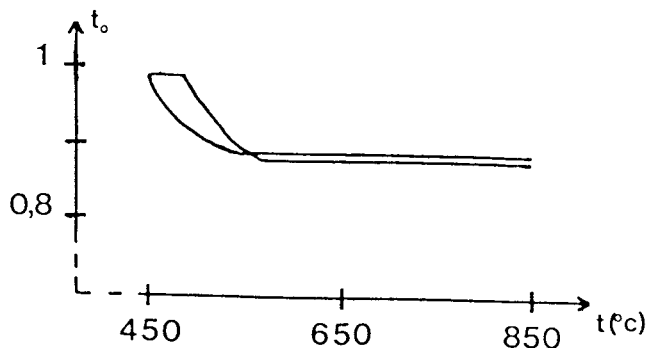


Figure 48. Variation du nombre de transport des ions O^{\equiv} en fonction de la température pour $Bi_4V_2O_{11}$

Le nombre de transport reste à nouveau constant jusque 550°C et vaut 0,89 ; ensuite, il augmente jusqu'à 450°C où il vaut à nouveau 1, malheureusement la mesure ne peut être poursuivie à plus basse température. On peut en déduire que la conductivité est purement ionique et est assurée par les ions O^{\equiv} tout au moins entre 450 et 500°C, et que, de toute façon, quelque soit la température, il existe une forte contribution ionique à la conductivité mesurée.

Bien que les études sur ce composé méritent d'être complétées, il faut souligner l'importance de ces premiers résultats : les conducteurs par ions $O^=$ sont peu nombreux et leur performance est limitée au domaine des températures élevées. C'est ainsi que les matériaux à base de zircone stabilisée ont une conductivité qui n'est appréciable qu'au dessus de $1000^{\circ}C$. Des matériaux conducteurs à plus basse température ($600^{\circ}C$) à base de Bi_2O_3 ont été étudiés au laboratoire : ils peuvent être classés, d'un point de vue structural, dans trois catégories :

- phases du type fluorine déficitaire (solutions solides du type $\delta-Bi_2O_3$ avec les oxydes de terre rare) (38),
- phases du type rhomboédrique : solution solide d'oxydes alcalino-terreux et de Bi_2O_3 (39),
- phases cubiques centrées des systèmes Bi_2O_3-PbO (40) et Bi_2O_3-CdO (41).

$Bi_4V_2O_{11}$ présente une conductivité par ions oxydes appréciables dès $450^{\circ}C$. Une nouvelle diminution de la température de conductivité peut être espérée pour la solution solide $Bi_4V_{2x}O_{6+5x}$ lacunaire en ions $O^=$ par rapport à la formule limite $Bi_4V_2O_{11}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- B. AURIVILLIUS, Ark. Kemi, 1, 463 (1949)
- 2- B. AURIVILLIUS, Ark. Kemi, 1, 499 (1949)
- 3- B. AURIVILLIUS, Ark. Kemi, 2, 519 (1950)
- 4- I.G. ISMAILZADE, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser., 24, 1201 (1960)
- 5- E.C. SUBBARAO, Phys. Rev., 122, 804 (1961)
- 6- E.C. SUBBARAO, J. Chem. Phys., 34, 695 (1961)
- 7- G.A. SMOLENSKII, V.A. ISUPOV and A.I. AGRANOVSKAYA, Sov. Phys., Solid State, 3, 651 (1961)
- 8- P.H. FANG and C.R. ROBBINS and B. AURIVILLIUS, Phys. Rev., 126, 892 (1962)
- 9- B. AURIVILLIUS and P.H. FANG, Phys. Rev., 126, 893 (1962)
- 10- E.C. SUBBARAO, J. Am. Cer. Soc., 45, 166 (1962)
- 11- I.G. ISMAILZADE, Sov. Phys., Crystallography, 8, 686 (1964)
- 12- I.G. ISMAILZADE, V.I. NESTERENKO, F.A. MIRISHLI and P.G. RUSTAMOV, Sov. Phys., Crystallography, 12, 400 (1967)
- 13- R.W. WOLFE and R.E. NEWNHAM, J. Electrochem. Soc., 116, 832 (1969)
- 14- F.A. MIRISHLI and I.G. ISMAILZADE, Sov. Phys., Crystallography, 14, 809 (1970)
- 15- J.F. DORRIAN, R.E. NEWNHAM, D.K. SMITH and M.I. KAY, Ferroelectrics, 3, 17 (1971)
- 16- R.W. WOLFE, R.E. NEWNHAM, D.K. SMITH and M.I. KAY, Ferroelectrics, 3, 1 (1971)
- 17- R.A. ARMSTRONG and R.E. NEWNHAM, Mat. Res. Bull., 7, 1025 (1972)
- 18- R.E. NEWNHAM, R.T.W. WOLFE, R.S. HORSEY, F.A. DIAZ-COLON and M.I. KAY, Mat. Res. Bull., 8, 1183 (1973)
- 19- T. KIKUCHI, J. of the Less-Common Metals, 48, 319 (1976)
- 20- J.L. HUTCHINSON, J.S. ANDERSON, F.R.S. and C.N.R. RAO, Proc. R. Soc. Lond. A 355, 301 (1977)
- 21- T. KIKUCHI, A. WATANABE and K. UCHIDA, Mat. Res. Bull., 12, 299 (1977)
- 22- R.W. WOLFE, R.E. NEWNHAM and M.I. KAY, Solid State Comm., 7, 1797 (1969)
- 23- I.G. ISMAILZADE and F.A. MIRISHLI, Sov. Phys., Crystallography, 14, 636 (1970)
- 24- D.A. PAYNE and S. THEOKRITOFF, Mat. Res. Bull., 10, 437 (1975)

- 25- H.W. NEWKIRK, P. QUADFLIEG, J. LIEBERTZ and A. KOCKEL, *Ferroelectrics*, 4, 51 (1972)
- 26- A.F. VAN DEN ELZEN and G.D. RIECK, *Acta Cryst.*, B29, 2436 (1973)
- 27- A. WATANABE and H. KODAMA, *J. Solid State Chem.*, 35, 240 (1980)
- 28- H. KODAMA and F. IZUMI, *J. Cryst. Growth*, 50, 515 (1980)
- 29- A. WATANABE, *J. Solid State Chem.*, 41, 160 (1982)
- 30- P. GAUCHER, V. ERNST and P. COURTINE, *J. Solid State Chem.*, 47, 47 (1983)
- 31- A. WATANABE, *Mat. Res. Bull.*, 19, 887 (1984)
- 32- B. AURIVILLIUS, *Ark. Kemi*, 5, 39 (1952)
- 33- Von L. G. SILLEN and K. LUNDBORG, *Z. Anorg. Chem.*, 252, 2 (1943)
- 34- J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON and A. ASTROM, *J. Solid State Chem.*, 13, 142 (1975)
- 35- J. GALY and R. ENJALBERT, *J. Solid State Chem.*, 44, 1 (1982)
- 36- L. SILLEN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 246, 331 (1941)
- 37- P. CONFLANT, *Thèse d'Etat*, Lille (1985)
- 38- A.J. BURGGRAFF, T. VAN DIJK and M.J. VERKERK, *Solid State Ionics*, 5, 519 (1981)
- 39- P. CONFLANT, J.C. BOIVIN, G. NOWOGROCKI and D. THOMAS, *Solid State Ionics*, 9 & 10, 925 (1983)
- 40- F. HONNART, J.C. BOIVIN, G. NOWOGROCKI, D. THOMAS and K.J. DE VRIES, *Solid State Ionics*, 9 & 10, 921 (1983)
- 41- T. GRAIA, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN and D. THOMAS, *Solid State Ionics*, 18 & 19, 751 (1986)

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et étudié des phases appartenant aux différents systèmes K_3PO_4 - $BiPO_4$, K_2O - $BiPO_4$, K_3VO_4 - $BiVO_4$ et Bi_2O_3 - V_2O_5 .

Dans le cas du premier système, l'absence de monocristaux de qualité suffisante ne nous a pas permis la réalisation des déterminations structurales complètes par diffraction X. Cependant, deux composés ont pu être isolés:

- $K_3Bi(PO_4)_2$ qui, à l'image de nombreuses autres phases $A_3Ln(XO_4)_3$ (A=Alcalin, Ln=terre rare, X=P, V, As), adopte, à température ambiante, une structure dérivée du type glasérite et subit différentes transitions en fonction de la température. La forme de plus haute température cristallise dans une maille hexagonale de paramètre $a=5,677(3)$ et $c=7,432(7)$ Å, caractéristique de la structure de la glasérite $K_3Na(SO_4)_2$,

- $K_3Bi_5(PO_4)_6$, cubique primitif, a une structure dérivée de celle de l'eulytine $Bi_4(SiO_4)_3$ dont elle se distingue vraisemblablement par l'établissement d'un ordre entre les cations potassium et bismuth.

Dans chacun des trois autres systèmes, un composé a pu être isolé pur; il s'agit de l'oxyphosphate $K_2Bi_3(PO_4)_3O$ et des vanadates $K_3Bi_2(VO_4)_3$ et $Bi_4V_2O_{11}$. Pour ces trois composés, nous avons préparé des monocristaux et déterminé la structure cristalline par diffraction X. Ils présentent, en fonction de la température, une ou plusieurs transitions que nous avons caractérisées par des études thermiques et par des mesures physiques (mesures diélectriques, conductivité).

1. L'oxyphosphate $K_2Bi_3(PO_4)_3O$ ou K_2O - $3BiPO_4$ subit une transition du type ordre-désordre aux environs de $470^\circ C$. Nous avons déterminé sa structure à température ambiante et au-dessus de la transition. Dans les deux cas, elle peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BiO_6 et de tétraèdres PO_4 . La différence essentielle réside dans le désordre d'un tétraèdre PO_4 qui occupe statistiquement deux positions symétriques par rapport au miroir m à haute température et qui s'ordonne à basse température. Cet ordre s'accompagne de l'apparition d'une surstructure qui se traduit par un doublement du paramètre c . La constante diélectrique ϵ'_r passe par un maximum à la température de transition. Des mesures de courant pyroélectrique ont montré que la polarisation spontanée est réversible.

2. Le vanadate $K_3Bi_2(VO_4)_3$ subit également une transition vers $515^\circ C$. Nous avons déterminé sa structure à température ambiante : elle consiste en un enchaînement tridimensionnel d'unités Bi_2O_{10} , formées de deux octaèdres BiO_6 reliés par une arête, et de tétraèdres PO_4 . Les ions potassium occupent trois sites cristallographiques différents; la valeur élevée du coefficient d'agitation thermique de l'un d'eux reflète la possibilité de délocalisation de celui-ci. La conductivité augmente fortement à la température de transition pour atteindre $10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$ à $525^\circ C$. L'ion potassium responsable de cette conductivité peut être substitué par du sodium; nous avons synthétisé le composé $NaK_2Bi_2(VO_4)_3$, isotype de $K_3Bi_2(VO_4)_3$ mais de conductivité supérieure.

3. Un vanadate de bismuth est obtenu pour le domaine de composition $2 Bi_2O_3 - x V_2O_5$, $0,86 < x < 1$. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la composition limite $x=1$, soit $Bi_4V_2O_{11}$. Ce composé adopte une maille orthorhombique de paramètre $a=16,599$, $b=16,832$ et $c=15,288$ Å. Nous n'avons pu déterminer sa structure; cependant, les grands traits de celle-ci ont été déduites d'une étude dans une pseudo-maille orthorhombique de réseau F et de paramètres a et b égaux au tiers de ceux de la maille réelle. Elle est construite sur des couches $Bi_2O_2^{2+}$ séparées par des feuillets formés de polyèdres oxygénés de vanadium, que nous avons décrits comme des bipyramides à base triangulaire, reliés par des sommets. $Bi_4V_2O_{11}$ constitue le premier terme d'une nouvelle famille de composés à couches $Bi_2O_2^{2+}$. Les deux familles connues jusqu'alors sont les phases d'Aurivillius et de Sillen où les couches $Bi_2O_2^{2+}$ sont séparées, respectivement par des feuillets de type pérovskite et des anions halogène. $Bi_4V_2O_{11}$ subit une série de transitions en fonction de la température entre quatre formes : $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma'$; ces transitions ont été mises en évidence par études thermiques et diffraction X à haute température. Nous avons établi la correspondance entre les réseaux cristallins des variétés α , β et γ .

Ce composé se révèle très intéressant au point de vue des propriétés : les mesures électriques réalisées par la méthode des impédances complexes et les mesures du nombre de transport révèlent une conductivité par ions O^{2-} dès $480^\circ C$ ($\sigma \simeq 10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$). Outre cette propriété de conductivité par ions O^{2-} à basse température, ce composé permet d'envisager de nombreux développements : dans

un premier temps, il conviendra d'étudier sa structure dans les différentes variétés et d'examiner l'influence de la non-stoechiométrie sur les propriétés de transport; dans un deuxième temps, des synthèses de composés intermédiaires entre $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et les phases d'Aurivillius devront être effectuées, notamment Bi_2WO_6 et Bi_2MoO_6 , bien connues pour leurs propriétés catalytiques.

