

N° d'ordre : 251

50376
1988
117



50376
1988
117

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

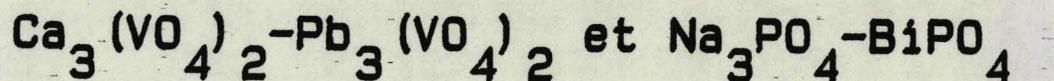
pour obtenir le grade de

DOCTEUR
Spectrochimie

par

Mouhssine DIOURI

SYNTHESES, ETUDES PHYSICOCHEMISTIQUES ET
STRUCTURALES DES PHASES DES SYSTEMES



Soutenue le 06 Juillet 1988 devant la Commission d'Examen

MM. P. PERROT	Président et Rapporteur
M. DRACHE	Rapporteur
F. ABRAHAM	Examineur
J.C. BOIVIN	Examineur
B. ELOUADI	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

M. H. LEFEBVRE, M. PARKEAU.

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

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

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

M. A. DUBRULLE.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOUKET René	Physique du solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée

PROFESSEURS - 1^{ère} CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNELLE Jean Pierre	Chimie-Physique
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie-Physique
M. CARREZ Christian	Informatique
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. DHAINAUT André	Biologie animale
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
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. LEROY Jean Marie	Spectrochimie
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARO Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MIGEON Michel	E.U.D.I.L.
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. PETIT Francis	Chimie organique
M. POUZET Pierre	Modélisation - Calcul scientifique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHAMPS Joel	Spectroscopie moléculaire
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. SIMON Michel	Sociologie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. ALLAMANDO Etienne	Composants électroniques
M. ANDRIES Jean Claude	Biologie des organismes
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
M. BASSERY Louis	Génie des procédés et réactions chimiques
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERTRAND Hugues	Sciences Economiques et Sociales
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIS Pierre	Mécanique
M. BOISSIER Daniel	Génie civil
M. BOIVIN Jean Claude	Spectrochimie
M. BOUQUELET Stéphane	Biologie appliquée aux enzymes
M. BOUQUIN Henri	Gestion
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CATTEAU Jean pierre	Chimie organique
M. CAYATTE Jean Louis	Sciences Economiques
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. CHARET Pierre	Biochimie structurale
M. CHIVE Maurice	Composants électroniques optiques
M. COMYN Gérard	Informatique théorique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
M. CORIAT Benjamin	Sciences Economiques et Sociales
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Tectonique Géodynamique
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. CURGY Jean jacques	Biologie
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DEJAEGER Roger	Electrochimie et Cinétique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DELORME Robert	Sciences Economiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide - Cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DHAMELINCOURT Paul	Chimie physique
M. DORNARD Serge	Sciences Economiques
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.A.E.)
Mme EVRARD Micheline	Cénie des procédés et réactions chimiques
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FAUQUEMBERGUE Renaud	Composants électroniques
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GOURIEROUX Christian	Probabilités et statistiques
M. GREGORY Pierre	I.A.E.
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrice	Sciences Economiques
M. GRIMBLOT Jean	Chimie organique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Cénie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.A.E.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques
M. LATTEUX Michel	Informatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEBVRE Jacques	Physique
M. LEFEBVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEGRAND Pierre	Chimie
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.A.E.)
M. LEROY Yves	Composants électroniques
M. LESENNE Jacques	Systèmes électroniques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAHIEU Jean Marie	Optique - Physique atomique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MAURISSON Patrick	Sciences Economiques et Sociales
M. NESMACQUE Gérard	Cénie Mécanique
M. NESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MORCELLET Michel	Chimie organique
M. MORTREUX André	Chimie organique
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
M. NICOLE Jacques	Spectrochimie
M. NOTELET Francis	Systèmes électroniques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée

M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POSTAIRE Jack	Informatique industrielle
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROBINET Jean Claude	EUDIL
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SONME Jean	Géographie
M. STAROSWIECKI Marcel	Informatique
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Systèmes électroniques
M. THIEBAULT François	Sciences de la terre
M. THUMERELLE Pierre	Démographie - Géographie Humaine
Mme TJOTTA Jacqueline	Mathématiques
M. TOURSEL Bernard	Informatique
M. TREANTON Jean René	Sociologie du Travail
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VASSEUR Christian	Automatique
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. WACRENIER Jean Marie	Electronique
M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WEINSTEIN Olivier	Analyse économique de la recherche et développement
M. WERNER Georges	Informatique théorique
M. WOZNIAK Michel	Spectrochimie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Algèbre

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I

Le système $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$

INTRODUCTION

I.1. Synthèses et études à températures ambiante

I.1.1. Synthèses

I.1.2. Etude radiocristallographique

I.1.2.1. Principe

I.1.2.2. Résultats

I.1.3. Mesures optiques : Test de Génération de second harmonique

I.1.3.1. Principe

I.1.3.2. Résultats

I.1.4. Conclusion

I.2. Etudes en fonction de la température

I.2.1. Diffraction X

I.2.2. Mesures thermiques

I.2.2.1. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

I.2.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (D.S.C)

I.2.3. Propriétés diélectriques

- a) Introduction
- b) Définitions et techniques d'études des matériaux ferroélectriques
- c) Mesures de la permittivité diélectrique

I.3. Tracé du diagramme de phases et Conclusion

Bibliographie

CHAPITRE II

Le système $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-BiPO}_4$

INTRODUCTION

II.1. Synthèses des composés $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

II.2. Diagramme de phases $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$

II.3. Polymorphisme de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, ($x=0,5$)

II.3.1. Caractérisation du polymorphisme de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ par A.T.D. et D.S.C.

II.3.2. Identification de la forme (I) stable à l'ambiante

II.3.3. Identification des formes "hautes températures" (II, III et IV)

II.3.4. Conductivité

II.4. Le composé $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ ($x=0,833$)

II.4.1. Caractérisation à température ambiante

II.4.2. Etudes en fonction de la température

II.5. Les phases du domaine Na_3PO_4 - $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

II.6. Les phases du domaine $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ - BiPO_4

Bibliographie

CHAPITRE III

Transition ordre-désordre dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$:

Etude structurale à température ambiante et à 650°C

III.1. Généralités sur les déterminations structurales

III.1.1. Détermination des caractéristiques géométriques de la maille et du groupe spatial

III.1.1.1. La méthode du cristal tournant

III.1.1.2. La méthode de Weissenberg

III.1.2. Mesure des intensités à température ambiante sur diffractomètre automatique

III.1.2.1. Détermination de la maille

III.1.2.2. Paramètres de la collecte des intensités

III.1.3. Traitement des intensités et détermination des structures

III.1.4. Mesures des intensités à haute température sur diffractomètre automatique

III.2. Détermination des structures à température ambiante et à 650°C

III.2.1. Essais de détermination à température ambiante

III.2.1.1. Groupe spatial

III.2.1.2. Collecte et traitement des intensités

III.2.1.3. Tentatives de résolutions

III.2.2 Détermination de la structure à 650°C

III.2.2.1. Mesure et corrections des intensités

III.2.2.2. Détermination de la structure

III.2.3 Détermination de la structure à température ambiante : système monoclinique et cristal maclé

III.3. Description de la structure à température ambiante

III.4. Description de la structure à 650°C

III.5. Discussion : transition ordre-désordre

Bibliographie

CHAPITRE IV

IV.1. Phases $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_{1-y}\text{O}_{3y/2}$

IV.1.1. Mise en évidence

IV.1.2. Mesures des densités de la solution $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$ dans le domaine : $0,5 < x < 0,55$

IV.2. Phases $\text{Na}_{3-3x}\text{M}_{3x}^{\text{I}}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$ et K)

IV.2.1. La solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{Li}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

IV.2.2. La solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{K}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

VI.3. Conductivité des phases $\text{Na}_{3-3x}\text{M}_{3x/n}^{\text{n+}}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{n+}} = \text{Bi}^{3+}$, Li^+ , K^+)

IV.3.1. Principe de la technique de mesure

IV.3.2. Variation de la conductivité avec la température

IV.3.3. Appareillage de mesure

IV.3.3.1. Cellule de mesure

IV.3.3.2. Ensemble automatique de mesure

IV.3.3.3. Elaboration des échantillons

IV.4. Résultats et discussion

Bibliographie

CONCLUSION

INTRODUCTION

L'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques performantes constitue de plus en plus le principal objectif des chercheurs.

De ce point de vue les composés contenant des anions tétraédriques, notamment les ions phosphates, sulfates et vanadates, sont particulièrement intéressants. Parmi les nombreuses applications qui ont été proposées pour les phosphates et vanadates, plus stables, nous citerons :

. Les propriétés non linéaires telles que la ferroélectricité dans les composés $ABPO_4$ ($A=Na, K$; $B=Ca, Zn, Sn, Cd, Ba, Pb$) (1) ou $Ca_3(VO_4)_2$ (2). Ces propriétés résultent généralement de transitions structurales correspondant à de faibles déplacements atomiques lors d'une élévation de température.

. La conductivité ionique dans les phosphates de formule $A_3M_2(PO_4)_3$ ($M=Cr, Fe$; $A=Li, Na, Ag$) (3) et $Na_{1+x}Zr_{2-x}L_x(PO_4)_3$ ($L=Cr, In, Yb$) (4) de structure type Nasicon. La conductivité voit son origine dans l'organisation tridimensionnelle très aérée de ce type structural favorisant la migration du cation monovalent.

. Les propriétés optiques des phases $A_3Ln(XO_4)_2$ ($A=Na, K, Rb, Cs$; $Ln=terre\ rare$; $X=P, V$) de structure dérivée de celle de $\beta-K_2SO_4$ (5,6,7).

Par ailleurs, de nombreuses études ont été réalisées au laboratoire sur les combinaisons oxygénées du bismuth et de plomb (8,9) ou d'un métal de transition (8,10) ou alcalin (11) ou alcalino-terreux (12).

L'association de bismuth et de plomb a permis l'obtention d'un matériau conducteur par ion O^{2-} aussi performant à 600°C que la majorité des zircons stabilisés vers 1000°C. Ces performances sont attribuables aux fortes polarisabilités des ions isoélectroniques Pb^{2+} et Bi^{3+} dues à la présence d'un doublet non liant $6s^2$ dans la structure électronique de chacun. Ce doublet est également un élément favorable à l'existence des propriétés non linéaires liées, soit à la polarisation (piézo, pyro, ferroélectricité), soit à des transitions ferroélastiques (propriétés optiques ou acousto-optiques) comme dans $Cs_2 Na Bi Cl_6$ (13-16).

Il semblait raisonnable d'envisager, suite à ces observations, que des matériaux comportant à la fois des ions tétraédriques XO_4^{n-} et des cations Pb^{2+} ou Bi^{3+} puissent présenter des propriétés, soit non linéaires, soit de conduction. $Pb_3(VO_4)_2$ ou $BiPO_4$, qui tous deux existent sous plusieurs formes cristallines, paraissaient d'intéressants points de départ, à nos études. Pour chacun, nous avons entrepris l'étude d'un système binaire en choisissant le sel antagoniste en fonction de ses propriétés.

Les diagrammes de phases ont été établis principalement à l'aide des méthodes thermiques et de diffraction X.

Le premier chapitre concerne la description du diagramme binaire $Ca_3(VO_4)_2$ (ferroélectrique)- $Pb_3(VO_4)_2$ et la caractérisation physicochimique des deux solutions solides observées.

Le second chapitre est consacré au système Na_3PO_4 (signalé conducteur ionique)- $BiPO_4$. Deux phosphates doubles $Na_3Bi(PO_4)_2$ et $Na_3Bi_5(PO_4)_6$ et deux solutions solides dérivées de Na_3PO_4 et $Na_3Bi(PO_4)_2$ y sont décrits ainsi que les trois transitions de phases affectant le dernier composé avant la fusion.

Les études structurales à l'aide de la diffraction X sur monocristal à 20 et 650°C des formes I et II de $Na_3Bi(PO_4)_2$ sont développées dans le chap-

tre III et la relation entre ces deux structures discutée.

Dans le chapitre IV nous présentons une étude comparative des solutions solides obtenues par "substitution cationique" (Li^+ , K^+ , Bi^{3+}) dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (domaines de stabilité et propriétés conductrices des différentes phases). Une hypothèse sur les raisons du caractère modeste de la conductivité observée à haute température est proposée.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. ELOUADI, L. ELAMMARI et J. RAVEZ, *Ferroelectrics*, 56, 17 (1984).
2. A.M. GLASS, S.G. ABRAHAMS, A.A. BALLMAN et G. LOIACONO, *Ferroelectrics*, 47, 579 (1978).
3. F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCREPEL, E. BRETEY et M. de la ROCHERE, *Solide State Ionics*, 9 et 10, 851 (1983).
4. C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI et R. BROCHU, *Mater. Res. Bull.*, 16, 285 (1981).
5. H.Y-P. HONG et S.R. CHINN, *Mater. Res. Bull.*, 11, 421 (1976).
6. V.H. WULFF, B. FINKE and L.S. SCHWARZ, *Z. Phys. Chemie*, 262, 1155 (1981).
7. M. VLASSE, C. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *J. of Solid State Chem.*, 35, 318 (1980).
8. J.C. BOIVIN, Thèse d'Etat, LILLE (1975).
9. F. HONNART, J.C. BOIVIN, D. THOMAS et K.J. De VRIES, *Proceeding of the Physical International Conference on Solid State Ionics, Grenoble* (1983).
10. F. ABRAHAM, Thèse d'Etat, LILLE (1980).
11. J. TREHOUX, Thèse d'Etat, LILLE (1981).
12. P. CONFLANT, Thèse d'Etat, LILLE (1985).
13. M.V. GOREV, *FIZ. Tverd. TELA (Leningrad)*, 25, 566 (1983).
14. F. PELLE, B. JACQUIER, J.P. DENIS and B. BLANZAT, *J. of Lum.*, 17, 61, (1978).
15. F. PELLE, J.P. DENIS and B. BLANZAT, *J. of Lum.*, 24/25, 127 (1981).
16. I.N. FLEROV, M.G. GOREV, I.M. ISKORNEV and I.T. KOKOV, *Fiz. Tverd. TELA (Leningrad)*, 24, 2267 (1982).

C H A P I T R E I

Le système $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$

INTRODUCTION

Les méthodes de substitution chimique ont été déjà largement utilisées pour modifier les températures d'apparition des propriétés ferroélastiques ou ferroélectriques. C'est ainsi que Brixner et al. (1) proposent de substituer le vanadium par le phosphore dans l'orthovanadate de plomb pour obtenir des solutions solides ferroélastiques possédant des températures de transitions entre -120 et 180°C suivant la composition. D'autres études de substitutions anioniques ont également été réalisées dans l'orthovanadate de plomb lors de l'examen des systèmes $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Pb}_3(\text{XO}_4)_2$ [$\text{X} = \text{As}(2)$ ou $\text{P}(2,3)$].

$\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ est une phase particulièrement intéressante qui présente, au voisinage de la température ambiante, deux transitions $\alpha \longleftrightarrow \beta \longleftrightarrow \gamma$ qui ont fait l'objet d'investigations par diverses techniques. Les plus récentes études, par diffraction X, ont permis de préciser les symétries des phases : (α) monoclinique, groupe d'espace $[\text{C}_2]$ (4), (β) monoclinique $[\text{P}2_1/\text{c}]$ (5) et (γ) rhomboédrique, $[\text{R}\bar{3}\text{m}]$ (1).

La phase (α), génératrice de second harmonique, est signalée ferroélectrique et ferroélastique (1). Des mesures optiques sous contrainte ont montré le caractère ferroélastique de la phase (β) (1, 5), tandis que des mesures de permittivité diélectrique ϵ_r' permettent à certains auteurs de l'annoncer anti-ferroélectrique (5). Les transitions de phases ont été étudiées en fonction de la température sur monocristaux par mesures de ϵ_r' (5), mesures thermiques (1), microscopie et diffraction électroniques (6) et dilatométrie (7) ainsi que sur poudres par diffractométrie des rayons X (1). Leurs évolutions en fonction de la pression ont également été suivies par mesures de ϵ_r' sur monocristaux (7).

La diversité des propriétés observées est due vraisemblablement à la présence du doublet électronique non liant $6s^2$ de Pb^{2+} . En particulier, il existe une contraction de volume lors du passage $\beta \longrightarrow \gamma$ qui serait due, selon Brixner et al. (1), à une diminution, voir une disparition, de l'activité stéréochimique de ce doublet. Même en l'absence de preuves structurales, des subs-

titutions cationiques dans $Pb_3(VO_4)_2$ pourraient venir conforter cette hypothèse. Parmi les cations possédant une structure électronique de symétrie sphérique, notre choix s'est porté sur Ca^{2+} ; l'orthovanadate correspondant ayant fait l'objet d'études sérieuses.

L'orthovanadate de calcium, $Ca_3(VO_4)_2$, est connu depuis de nombreuses années ; sa fusion, signalée non congruente dans le diagramme $CaO-V_2O_5$ (8), intervient à $1380^\circ C$. En fait, il cristallise de façon presque congruente puisque des monocristaux ont pu être obtenus (9). Sa structure cristalline a été déterminée et affinée dans une maille de symétrie rhomboédrique, groupe d'espace non centrosymétrique $[R3c]$. Glass et al. (10), s'appuyant sur un faisceau convergent d'études (optiques visible, génération de second harmonique, mesures de ϵ_r , études thermiques et pyroélectriques) concluent que $Ca_3(VO_4)_2$ est ferroélectrique avec une température de Curie de $1110^\circ C$.

Notre étude a consisté à déterminer les phases obtenues dans le système $Ca_3(VO_4)_2-Pb_3(VO_4)_2$ après réaction complète des mélanges à haute température. Leur investigation à l'ambiante, puis à différentes températures, par diverses techniques complémentaires nous a permis de proposer le diagramme des phases d'équilibre depuis -100 jusqu'à $1380^\circ C$.

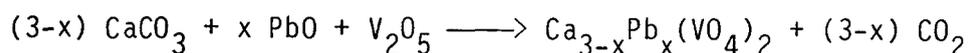
Au cours de ce travail sont parus deux articles exposant des études uniquement à température ambiante de systèmes $Ca_3(VO_4)_2-M_3(VO_4)_2$ [$M = Pb(11)$, Sr et $Ba(12)$]. Pour chacun, les auteurs comparent les résultats cristallographiques obtenus sur des échantillons préparés à pression atmosphérique et sous $50Kbar$.

I.1. Synthèses et études à température ambiante

I.1.1. Synthèses

Les échantillons sont préparés par réaction à l'état solide entre les produits commerciaux CaCO_3 , V_2O_5 et PbO (Merck). Les deux premiers sont préalablement portés à 300°C pendant quelques heures afin d'éliminer toute trace d'humidité. PbO est traité à 600°C pendant le même laps de temps pour éviter toute présence parasite de la variété rouge. Les mélanges en proportions convenables sont intimement broyés en mortier d'agate, puis portés à 570°C pendant une journée en creusets d'alumine dans un four type ADAMEL. La température est ensuite élevée progressivement jusqu'à 850°C . L'homogénéisation des différents échantillons est assurée au moyen de broyages intermédiaires. Les pesées et les clichés de diffraction des rayons X permettent de suivre l'évolution de la réaction.

La réaction générale de synthèse est la suivante :



Une fois la perte de masse théorique et la reproductibilité du cliché de diffraction X atteintes, l'échantillon est trempé à l'air.

I.1.2. Etude radiocristallographique

I.1.2.1. Principe

L'identification des phases par diffraction X sur poudre est réalisée à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier-de Wolff montée sur un générateur SIEMENS KRISTALLOFLEX, en utilisant un tube à anticathode de cuivre. La radiation $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54178\text{\AA}$) est isolée par un monochromateur à cristal courbe de quartz. Cette technique permet, après contrôle de la fin de réaction des mélanges initiaux, de vérifier l'état monophasé du produit obtenu (indexation des raies des clichés étalonnés par KCl) ou de montrer que l'on obtient un mé-

lange polyphasé.

Un programme mis au point au laboratoire sur ordinateur T.R.S. 80 permet ensuite, moyennant la connaissance de la symétrie de la maille, d'en affiner les paramètres.

I.1.2.2. Résultats

L'obtention des orthovanadates de calcium ou de plomb purs ne pose pas de problème particulier.

Nous avons déterminé, à partir des paramètres des mailles cristallines, la position des raies des diffractogrammes X de poudre. Toutes les raies observées pour les clichés de diffraction X de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ se retrouvent dans les spectres calculés d'après les données de R. GOPAL et C. CALVO (9) et de P. ROUX et al. (11) respectivement. Pour les compositions $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ ($0 < x < 3$), les diffractogrammes X de poudres réalisés à la température ambiante permettent de distinguer cinq domaines :

$$* 0 \leq x \leq 1,45$$

Les diverses compositions sont monophasées ($x=0,25-0,5-0,75-1-1,25-1,45$) et ont la symétrie rhomboédrique du vanadate de calcium.

$$* 1,45 < x < 2,32$$

Les échantillons restent biphasés malgré la répétition des traitements thermiques. Les deux phases, toutes deux de symétrie rhomboédrique, sont isotypes de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ forme haute température.

$$* 2,32 \leq x \leq 2,65$$

Les échantillons, monophasés, présentent la symétrie rhomboédrique de la forme haute température (γ) du vanadate de plomb.

$$* 2,65 < x < 2,80$$

On observe deux phases de symétrie rhomboédrique et monoclinique respectivement du type $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ formes haute température (γ) et température ambiante (β).

$$* 2,80 \leq x \leq 3$$

Les échantillons, là encore monophasés, ont la symétrie monoclinique de la forme (B) du vanadate du Plomb stable à température ambiante.

Le tableau I résume ces observations :

TABLEAU I

Symétries cristallines et types de solides, à température ambiante, des différentes compositions $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ trempées

x	Symétries cristallines	types de solides
$0 \leq x \leq 1,45$	Rhomb. R3c	ssI
$1,45 < x < 2,32$	Rhomb. R3c+Rhomb. R $\bar{3}m$	ssI + ss
$2,32 \leq x \leq 2,65$	Rhomb. R $\bar{3}m$	ss
$2,65 < x < 2,80$	Rhomb. R $\bar{3}m$ +Monocl. P2 $_1$ /c	ss + ss β
$2,80 \leq x \leq 3$	Monocl. P2 $_1$ /c	ss β

Les volumes des mailles ont été calculés, après affinements des paramètres, pour les différentes compositions. Ces volumes, ramenés à 1 motif, sont reportés en fonction de la teneur en plomb sur la figure 1. Ils correspondent aux phases respectivement de symétrie rhomboédrique des types $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [R3c] ou $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2(\gamma)$ [R $\bar{3}m$] pour $0 < x < 2,75$ et monoclinique $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2(\beta)$ [P2 $_1$ /c] pour $2,75 \leq x < 3$.

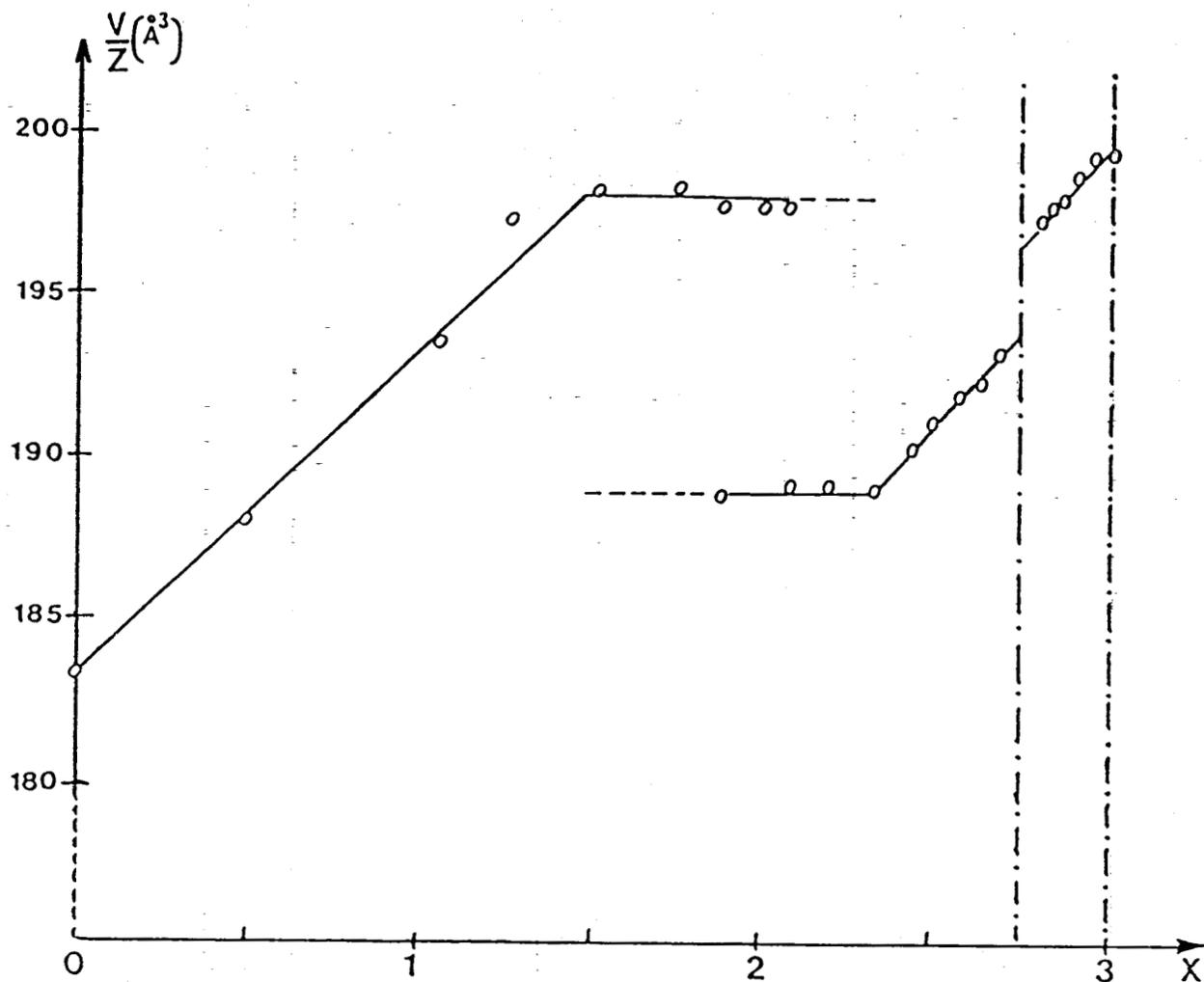


Figure 1 : Evolution en fonction de x du volume de maille ramené à 1 motif de $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$, ($0 \leq x \leq 3$).

On observe ainsi un domaine d'invariance des volumes pour $1,45 < x < 2,32$ qui corrobore l'existence du domaine biphasé ($R3c+R\bar{3}m$) mis en évidence par l'examen des clichés X. De part et d'autre de celui-ci, des variations linéaires des volumes en fonction de x , c'est à dire vérifiant la loi de Végard, caractérisent l'existence de deux solutions solides. La première ($0 < x < 1,45$) est de type $Ca_3(VO_4)_2$ [$R3c$]. La seconde ($2,32 < x < 3$) est présente sous la forme (γ) $Pb_3(VO_4)_2$ [$R\bar{3}m$] pour ($2,32 < x < 2,65$) et (β) $Pb_3(VO_4)_2$ [$P2_1/c$] pour ($2,80 < x < 3$). Les deux formes coexistent dans le domaine ($2,65 < x < 2,80$).

Le tableau II donne les paramètres des mailles et les diagrammes de poudres des compositions limites à température ambiante ($x=1,45$ et $x=2,32$) des deux solutions solides. Ceux-ci ont été obtenus à partir du cliché de la composition $Ca_{1,125}Pb_{1,875}(VO_4)_2$.

P. Roux et G. Bonel (11) ont également tracé l'évolution du volume des mailles en fonction de x pour des échantillons préparés dans des conditions semble-t-il équivalentes. Partant d'un nombre de points sensiblement moitié ils n'ont pu mettre en évidence le domaine d'invariance des volumes (domaine biphasé). Pour chacune des deux solutions solides, ils proposent un domaine d'existence plus étendu et concluent que, uniquement pour la solution de type $Ca_3(VO_4)_2$, le volume de maille vérifie la loi de Végard.

TABLEAU II

Indexation du diffractogramme X des phases limites $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ A ($x=1,45$; $a=14,447(1)\text{\AA}$, $\alpha=44,987(4)^\circ$) ; B ($x=2,325$; $a=7,469(1)\text{\AA}$, $\alpha=44,805(8)^\circ$)

	h k l	d calc. (\AA)	d obs. (\AA)	I.	h k l	d calc. (\AA)	d obs. (\AA)	I.
	0 1 1	8,588	8,582	tf	-2 1 1	3,191	3,191	f
	1 1 2	6,820	6,831	tf	4 2 4	3,018	3,018	m
	2 2 2	6,480	6,477	tf	3 4 1	2,902	2,904	tf
	-1 1 0	5,527	5,519	tf	-2 0 2	2,763	2,766	m
	0 0 2	4,648	4,648	tf	5 5 4	2,667	2,667	f
A	3 3 2	4,334	4,332	tf	-2 1 2	2,649	2,650	f
	0 2 2	4,294	4,296	tf	0 2 4	2,542	2,543	tf
	-2 0 1	3,603	3,602	tf	5 5 6	2,355	2,357	tf
	-1 1 2	3,557	3,558	f	0 0 4	2,324	2,323	tf
	2 2 4	3,410	3,412	tf	3 6 3	2,274	2,275	tf
	0 1 3	3,391	3,391	tf	0 4 4	2,147	2,145	tf
	4 4 4	3,240	3,240	tf	2 6 2	2,039	2,038	f
	1 1 1	6,705	6,684	tf	2 2 0	2,214	2,214	f
	1 0 0	4,789	4,791	f	2 1 3	2,170	2,170	tf
	0 1 1	4,427	4,431	f	1 3 1	2,102	2,103	f
	2 1 1	3,521	3,521	f	-1 0 2	1,856	1,859	m
B	2 2 1	3,117	3,114	tf	3 2 0	1,691	1,691	m
	-1 1 0	2,847	2,851	tf	-2 1 1	1,644	1,645	f
	2 3 2	2,483	2,480	tf	-2 2 0	1,423	1,424	f
	-1 1 1	2,447	2,450	tf	-2 1 2	1,364	1,364	f
	2 0 0	2,395	2,397	f				

I.1.3. Mesures optiques : Test de génération de second harmonique

I.1.3.1. Principe

Ce test réalisé sur poudre permet, lorsqu'il est positif, d'affirmer le caractère non centrosymétrique de la phase étudiée. On peut alors espérer, pour cette phase, l'ensemble des propriétés non linéaires (piézoélectricité, pyroélectricité ou ferroélectricité), ce qui lui confère un intérêt potentiel du point de vue applications.

Les essais ont été réalisés par I. LEDOUX du C.N.E.T. à Bagnex en utilisant la méthode de S.K. Kurtz et T.T. Perry (13). L'expérience consiste à illuminer un échantillon pulvérulent d'épaisseur 1mm environ normalement à sa surface horizontale préalablement aplanie et à mesurer la puissance harmonique rayonnée au voisinage de la normale dans un angle solide constant. Le rayonnement incident est fourni par une source laser. Dans notre cas, c'est la raie de longueur d'onde $1,06\mu$ d'un laser à grenat d'yttrium-aluminium (Y.A.G.) dopé au néodyme. Le rendement harmonique (taux de conversion de l'onde fondamentale en onde harmonique $0,53\mu$) mesure le pouvoir de génération de second harmonique.

I.1.3.2. Résultats

Le tableau III indique les rendements harmoniques relatifs de quelques échantillons monophasés par comparaison avec celui du quartz.

TABLEAU III

Rendements harmoniques de quelques compositions

$\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ monophasées

x	0	0,7	0,9	1,4	2,4
$R_h/R_h(\text{quartz})$	<1	#1	#1	#1	0

Ils sont en parfait accord avec les symétries annoncées pour les deux solutions solides ; les signaux de génération de second harmonique ne sont observés que sur les échantillons de la solution solide de symétrie R3c (groupe spatial non centro-symétrique). Sans pouvoir être quantifiés, les résultats semblent indiquer un léger renforcement du rendement harmonique lors du remplacement du calcium par le plomb.

I.1.4. Conclusion

Ces premiers résultats confirment l'intérêt de l'étude du système $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$. Celui-ci présente, à température ambiante, dans des domaines non négligeables de composition, deux solutions solides potentiellement intéressantes du point de vue applications. La première ($0 \leq x \leq 1,45$), du type $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [R3c] ferroélectrique, est susceptible de présenter l'ensemble des propriétés non linéaires. L'une des formes de la seconde ($2,80 \leq x \leq 3$) est du type (β) $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ [P2₁/c] (ferroélastique, signalée également antiferroélectrique). L'étude en fonction de la température du système devrait pouvoir montrer les évolutions des températures de Curie de chacune en fonction de la composition et l'influence de la substitution du plomb par le calcium sur la discontinuité de volume observée lors de la transition $\beta \longrightarrow \gamma$.

I.2. Etude en fonction de la température

I.2.1. Diffraction X

A température variable sur chambre Guinier-Lenné, les diagrammes de diffraction des rayons X (en utilisant les raies de l'or ou du platine comme étalon) permettent l'observation de transitions de phases ou transformations structurales au sein du produit.

Pour $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, la transition ferroélectrique-paraélectrique annoncée

par Glass et al. (10) vers 1110°C, n'a pas été mise en évidence par cette technique en raison de la température trop élevée à laquelle elle a lieu. Une transition a par contre été observée sur deux compositions de la solution solide de même symétrie [$x=1,05$ (fig.2) et $x=1,25$].

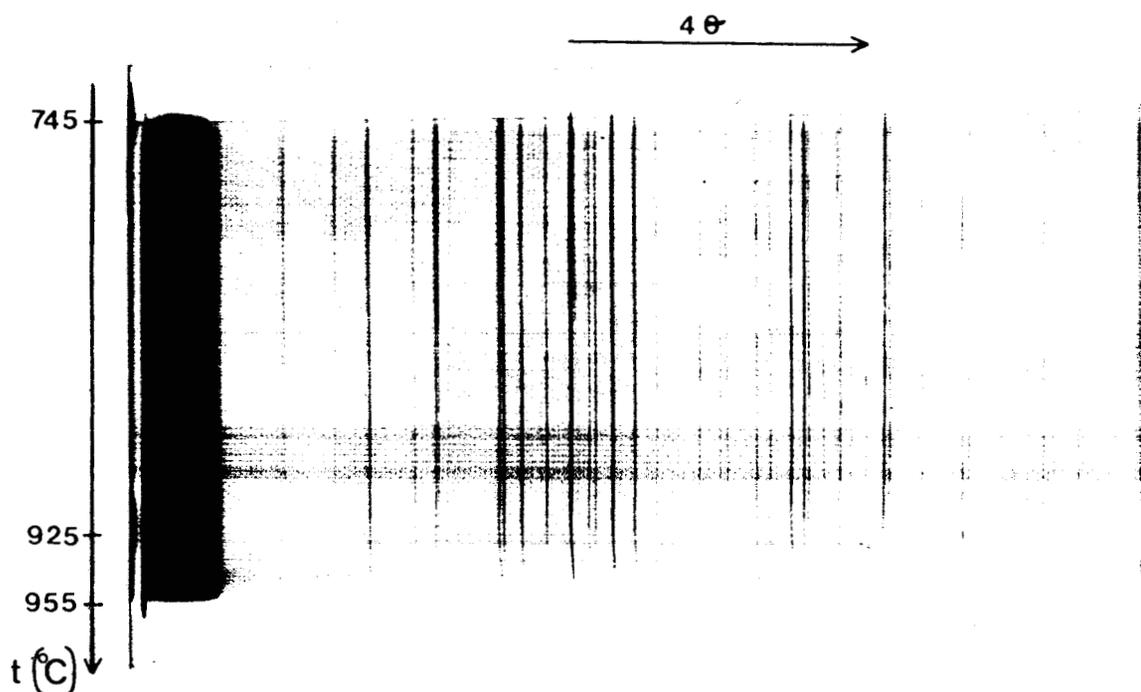


Figure 2 : Spectre de diffraction X en fonction de la température pour $\text{Ca}_{1,95}\text{Pb}_{1,05}(\text{VO}_4)_2$, ($x=1,05$).

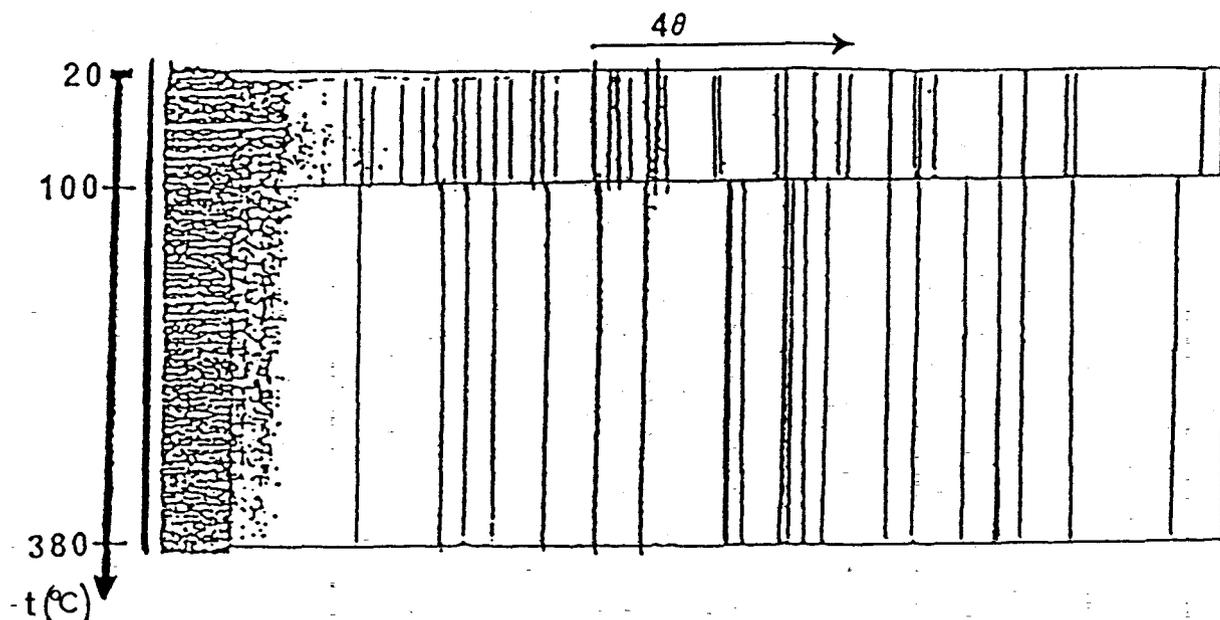


Figure 3 : Spectre de diffraction X en fonction de la température pour $Pb_3(VO_4)_2$, ($x=3$).

Sur le diffractogramme X en fonction de la température, cette transition se traduit, vers 925°C, par une brisure dans l'évolution de l'ensemble des raies et un brusque affaiblissement de l'intensité de certaines d'entre-elles. Ces observations sont en accord avec l'existence d'une transition entre le groupe spatial $R3c$ et le groupe centro-symétrique $R\bar{3}c$ qui présentent tous deux les mêmes conditions d'existence des réflexions.

Pour $Pb_3(VO_4)_2$, seule la transition $\beta \rightarrow \gamma$ vers 100°C est décelée (fig. 3). Nous n'avons pu mettre en évidence, avec notre appareillage, la transition $\alpha \rightarrow B$ observée par Garnier et al. (4) lors d'une étude entre -196 et 12°C. Ces auteurs donnent l'évolution du diagramme de diffraction X de $Pb_3(VO_4)_2$ dans cet intervalle de température (fig.4). Au refroidissement la phase (α), qui apparait à -11°C, n'est pure qu'à -63°C. Au chauffage, (B) qui se forme dès -11°C coexiste avec (α) jusqu'à 12°C. Ces observations leur permettent de conclure que la transition est du premier ordre. De plus la présence, plus ou moins marquée, d'une raie qu'ils attribuent à la réflexion la plus

intense de la phase (γ) confirme l'existence de petits domaines métastables de cette phase au sein des phases (β) et (α) annoncée par Manikolas et al. (6).

Lors de l'étude à température ambiante, nous avons observé également sur les clichés de diffraction X, la coexistence des phases (γ) et (β) pour $2,65 < x < 2,80$.

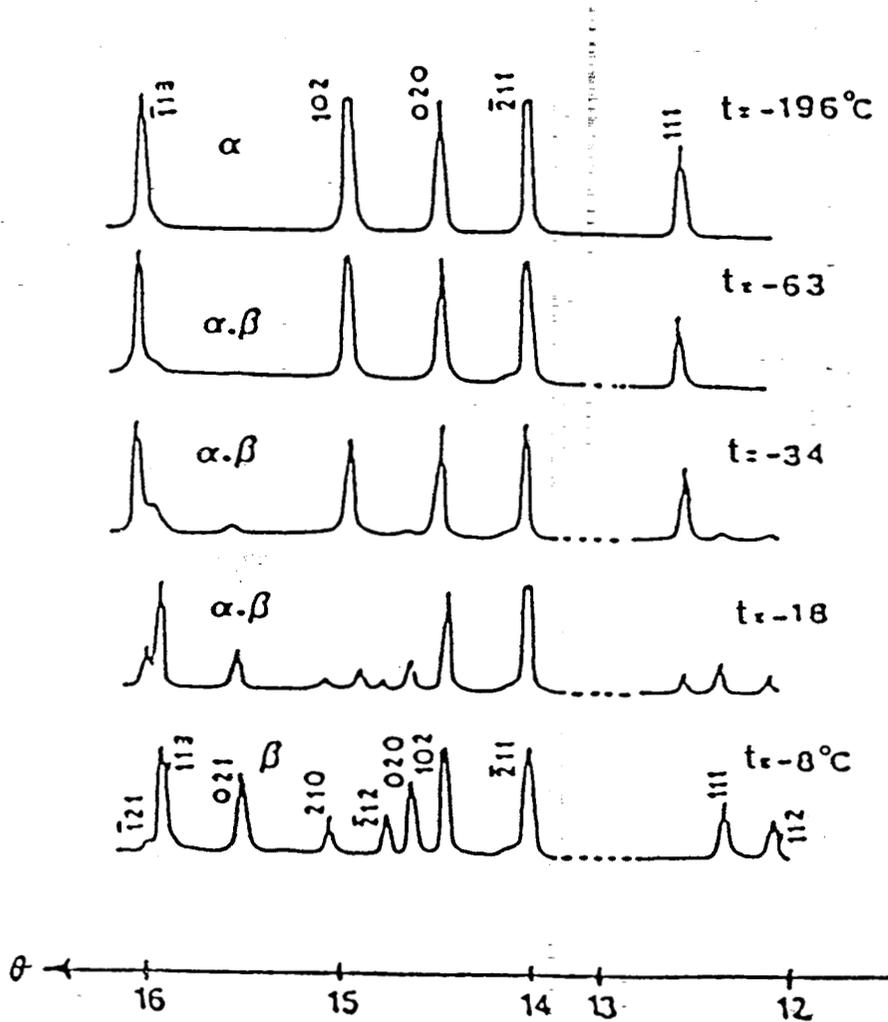


Figure 4 : Evolution du diagramme de diffraction de $Pb_3V_2O_8$, ($x=3$), lors de la transition $\beta \rightarrow \gamma$ ($\lambda = CuK\alpha$) [Garnier et al. (4)]

I.2.2. Mesures thermiques

Les mesures thermiques (températures et enthalpies de transition) ont été réalisées par analyse thermique différentielle (A.T.D.) de 20 à 1380°C et calorimétrie différentielle à balayage (D.S.C.) de -170 à 600°C. Chaque module (1600° DTA Cell ou 910 DSC) était piloté par un thermoanalyseur 1090B Dupont de Nemours.

I.2.2.1. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Les échantillons finement broyés ont été introduits dans des creusets d'or, d'alumine ou de platine suivant les températures maximales à atteindre et la nature des échantillons.

La vitesse de chauffage ou de refroidissement la plus généralement utilisée a été 5°C/mn. L'étude des échantillons a permis la mise en évidence de phénomènes thermiques correspondant à des transitions de phases et des changements d'état (fusion ou solidification).

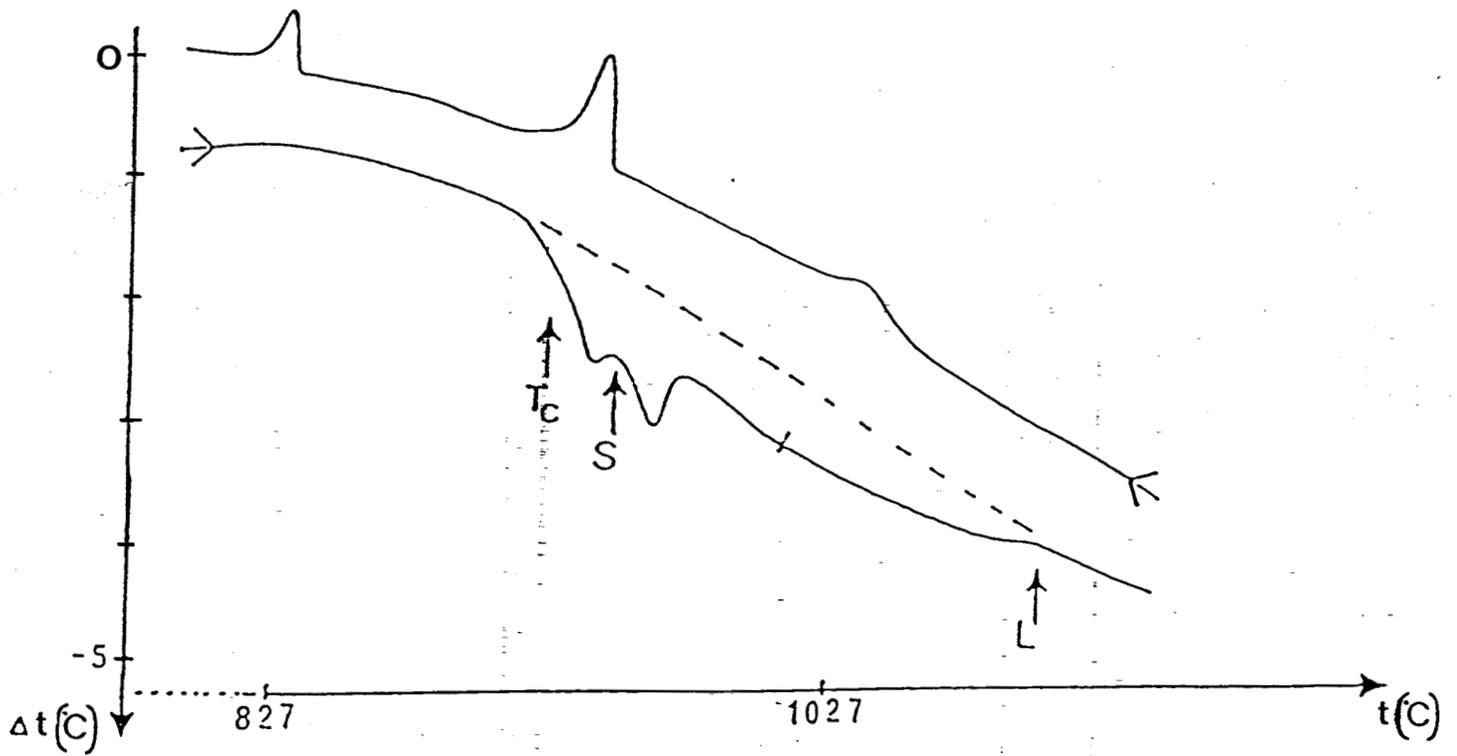
La figure 5 donne deux exemples de thermogrammes obtenus dans les deux domaines monophasés ($x=1,25$ et $x=3$).

Dans le cas de la solution solide $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1,45$), aucun effet thermique n'est décelé en dessous de 900°C. Entre 900 et 1380°C il apparaît deux endothermes au chauffage, réversibles au refroidissement. Le premier correspond à la transition observée par diffraction X. Son évolution vers la température de Curie de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ($T_C=1110^\circ\text{C}$) lorsque $x \rightarrow 0$ permet, sans aucun doute, de l'attribuer à la transition ferroélectrique-paraélectrique ($[\text{R}3\text{c}] \rightarrow [\text{R}\bar{3}\text{c}]$) de la solution solide. Il existe une hystérèse thermique de l'ordre de 90°C caractéristique d'une transition du premier ordre. Le second effet thermique, d'autant plus étalé que x est grand, accompagne la fusion.

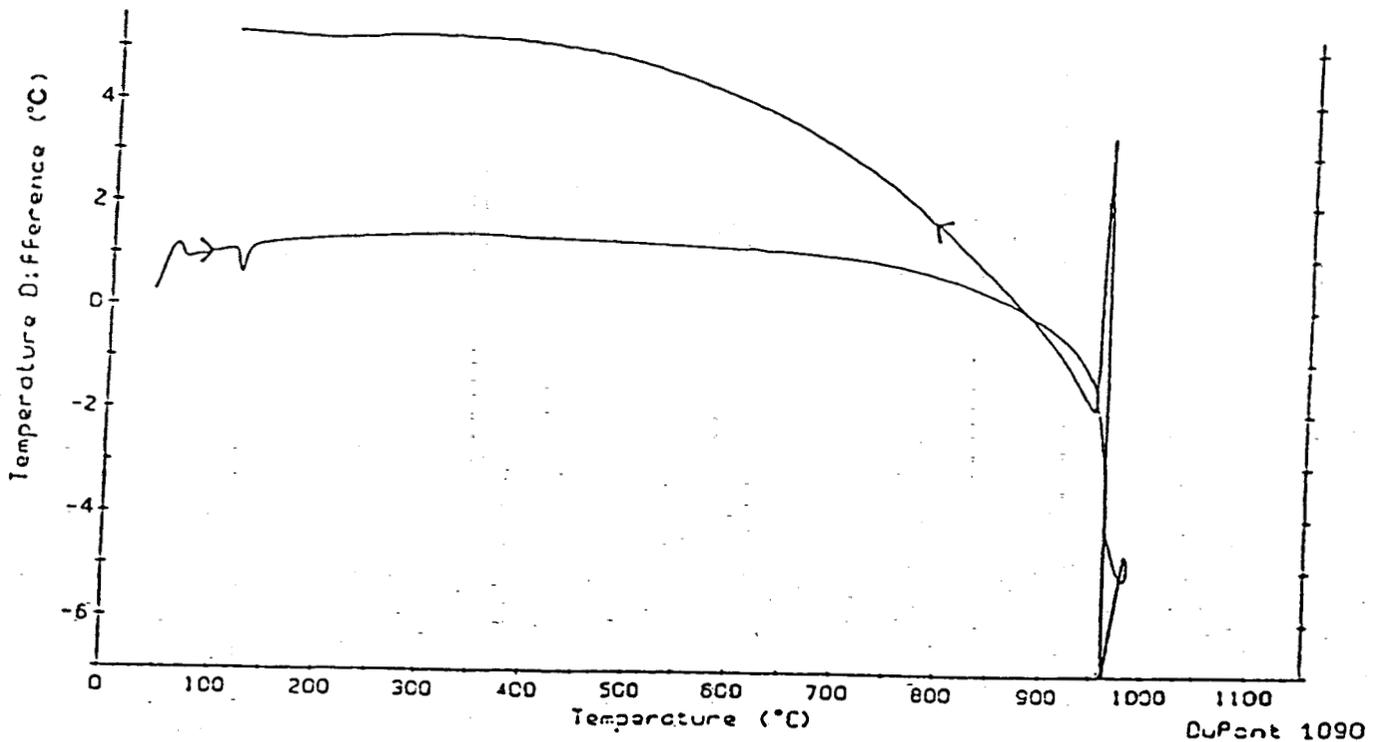
La seconde solution solide ($2,32 \leq x \leq 3$) présente lors de la chauffe un endotherme à la température maximale de 100°C pour $x=3$. Il chute en température lorsque x décroît et n'est plus observable pour $x < 2,75$. Il correspond à la

transition ferroélastique, antiferroélectrique-prototype $\beta \longrightarrow \gamma$ ($[P2_1/c] \longrightarrow [R\bar{3}m]$). La fusion caractérisée par son endotherme a lieu vers 960°C, quelque soit x.

Dans le domaine biphasé (fig.6) pour $x=1,75$ et $2,25$, les effets thermiques correspondent à la transition $[R3c] \longrightarrow [R\bar{3}c]$ et aux débuts ou fins de fusion. Les évolutions des intensités des pics (triangle de Tamman) permettent de déterminer les limites du domaine biphasé et la position de l'eutectique voisin de $x=2,25$ à 955°C.

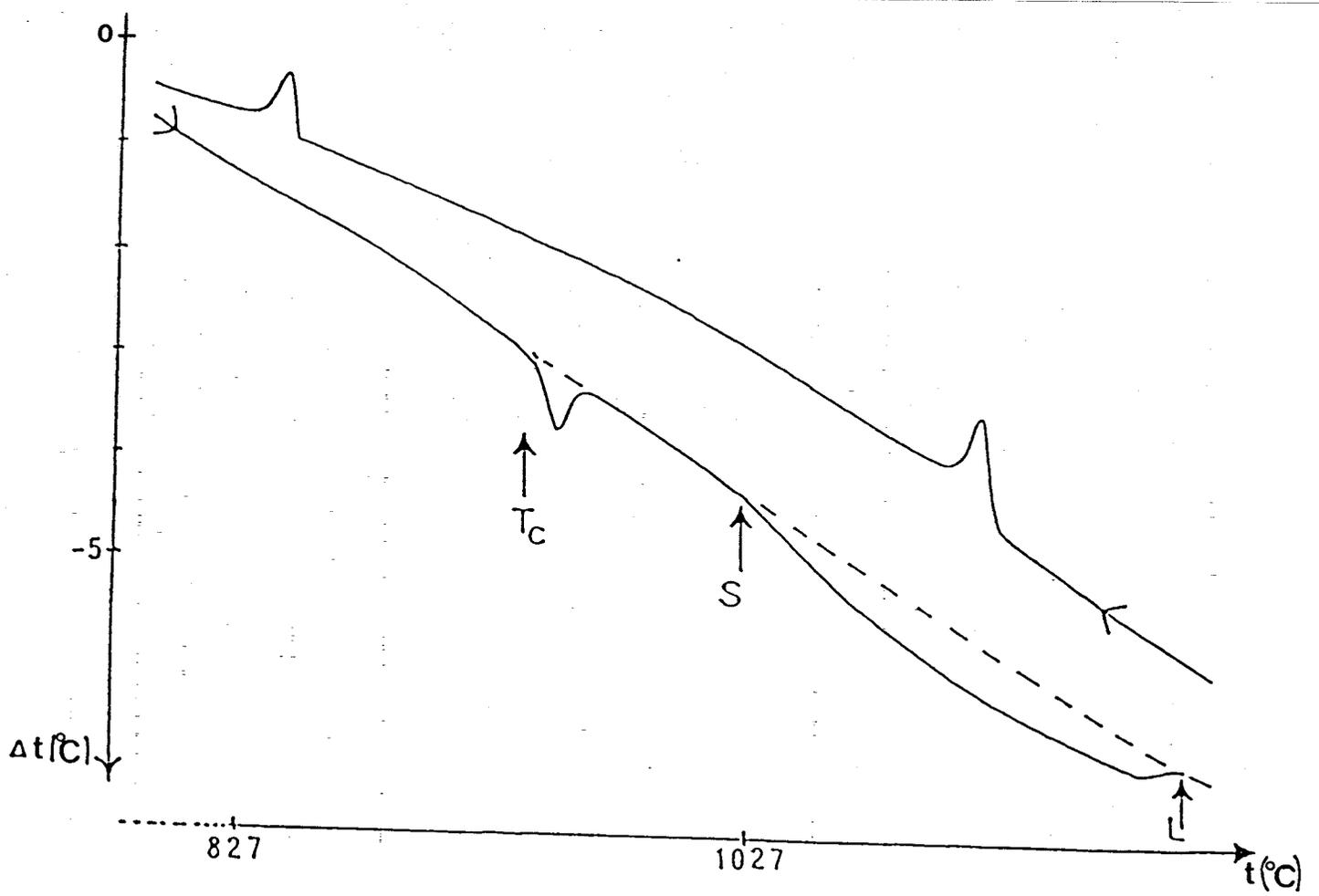


$x = 1,25$



$x = 3$

Figure 5 : Courbes d'A.T.D. pour $Ca_{3-x}Pb_x(VO_4)_2$, ($x = 1,25$ et $x = 3$)



$x = 1,75$

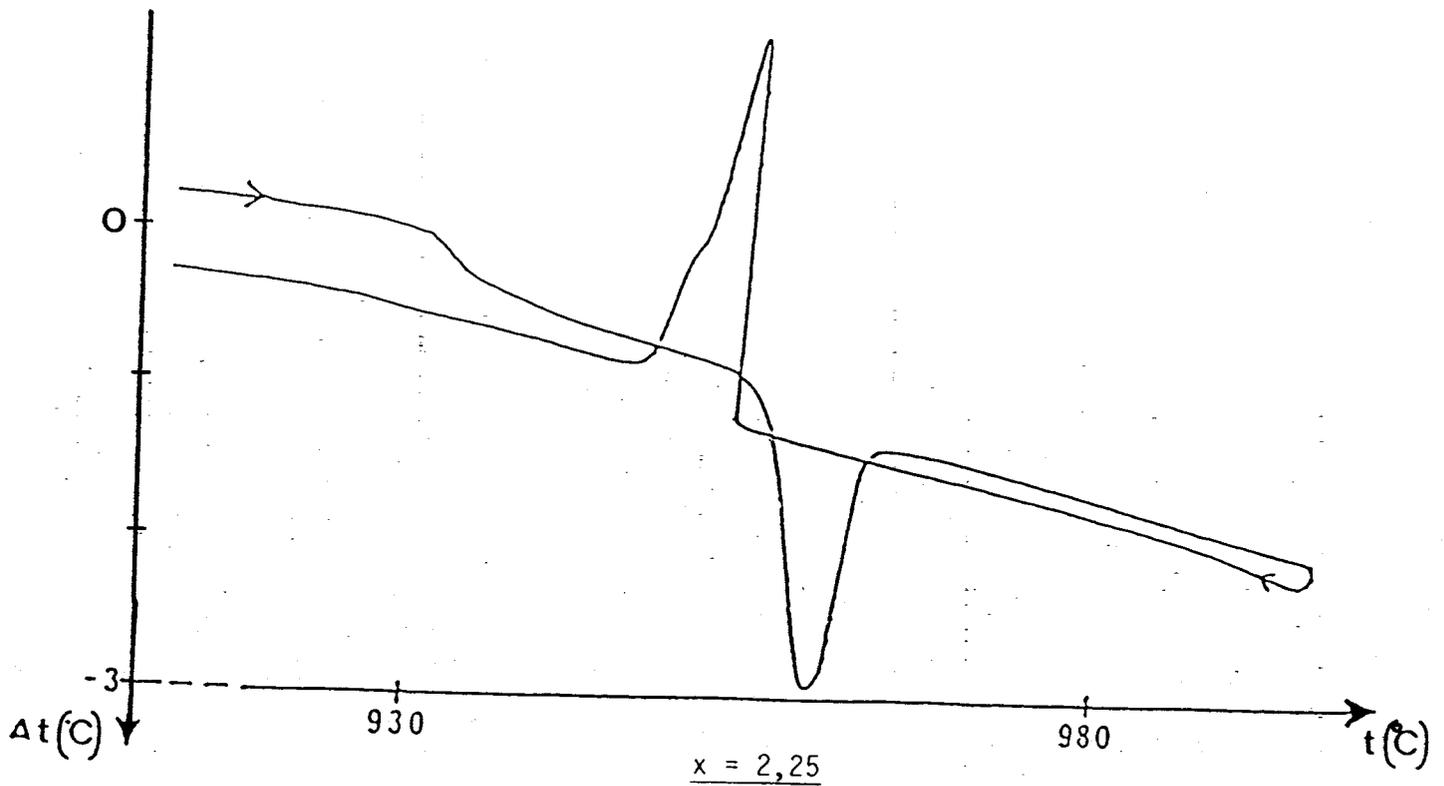


Figure 6 : Courbes d'A.T.D. pour $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$, ($x = 1,75$ et $x = 2,25$)

I.2.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage

(D.S.C.)

Lors des études par D.S.C., les échantillons sont introduits dans des capsules d'aluminium ou d'or. Cette technique est plus sensible que l'A.T.D.. Elle permet en outre de réaliser des études quantitatives après un étalonnage préalable de la cellule et d'observer des phénomènes à basse température jusqu'à -170°C . Par contre, la limitation du module aux températures inférieures à 700°C , n'a rendue cette technique intéressante que pour la seconde solution solide ($2,32 \leq x \leq 3$).

Pour $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ ($x=3$), on observe deux effets thermiques correspondant aux transitions $\alpha \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \gamma$ vers 0 et 100°C respectivement (fig. 7). Ceux-ci conservent des intensités sensiblement constantes quel que soit le nombre de transformation $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \gamma$ subies par l'échantillon entre -50 et 140°C .

Lors d'études similaires sur monocristaux Brixner et al. (1) ont constaté que l'endotherme accompagnant la transition $\alpha \longrightarrow \beta$ ne gardait une intensité constante (lors de plusieurs cycles chauffage refroidissement) que si la transition $\beta \longrightarrow \gamma$ n'était pas franchie. Ayant mis en évidence, par mesures optiques, le caractère ferroélastique des phases (α) et (β), ils proposent une interprétation de cette observation : le passage de la transition $\gamma \longrightarrow \beta$ sans contrainte conduit à la formation de microdomaines non alignés. Pour ceux-ci l'énergie mise en jeu lors du passage $\alpha \longleftarrow \beta$ est alors bien plus faible que celle mise en jeu pour les domaines plus grands et moins désorientés du cristal initial. Dans le cas d'échantillons broyés les microdomaines se trouvent vraisemblablement déjà formés et la transition $\beta \longleftarrow \gamma$ ne change plus notablement le nombre et l'orientation des domaines et donc l'intensité des effets thermiques observés.

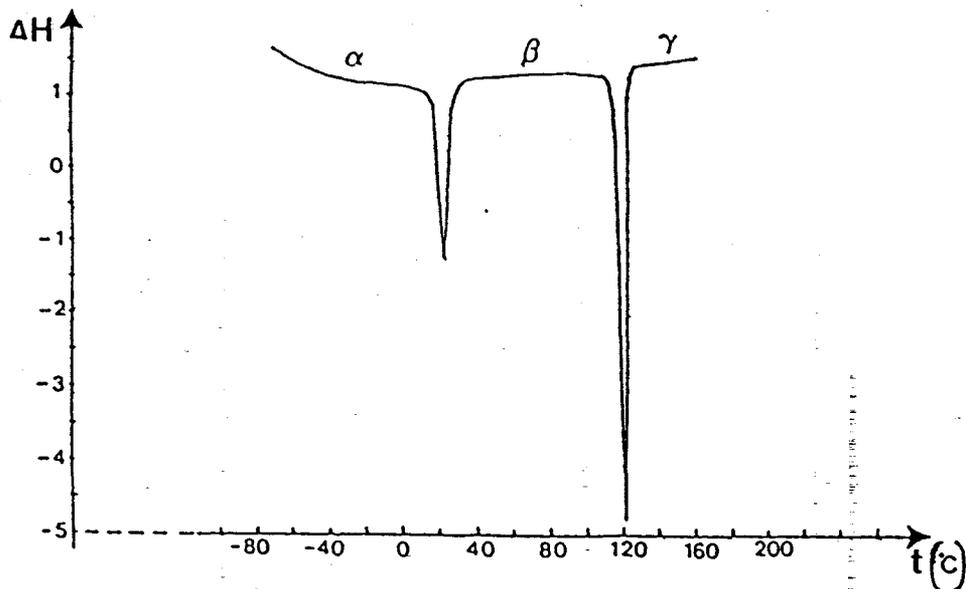


Figure 7. Courbe D.S.C. pour $Pb_3(VO_4)_2$ ($x = 3$)

Lorsque x décroît, les intensités et les températures des effets thermiques caractérisant les deux transitions chutent (fig.8 a, b et c).

Le pic relatif à $\alpha \rightarrow \beta$, n'est plus décelable pour $x < 2,85$, celui correspondant à $\beta \rightarrow \gamma$ est observé, pour $2,55 < x < 3$. Cette transition se situe entre l'ambiante et $100^\circ C$ pour $2,75 < x < 3$ et à température plus basse pour $2,32 < x < 2,75$. Ceci corrobore les résultats de diffraction X à température ambiante présentés au paragraphe I.2.2.2..

La figure 1 met en évidence, pour $x=2,75$ lors du passage $\beta \rightarrow \gamma$ une contraction analogue à celle décrite pour $Pb_3(VO_4)_2$ (1 et 4), mais plus faible. Ceci est en bon accord avec l'hypothèse émise par Brixner et al. (1) d'une influence de la structure électronique du cation divalent. Pour la composition $x=2,75$ la variation de volume vaut $-1,18\%$ tandis que pour $Pb_3(VO_4)_2$ elle est de $-1,52\%$ (4). Les auteurs de ce dernier article ont mis en évidence le bon accord entre la valeur expérimentale de l'enthalpie de la transition $\beta \rightarrow \gamma$ et la valeur calculée à partir de l'équation de Clapeyron :

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{-\Delta H_t}{T \cdot \Delta V}$$

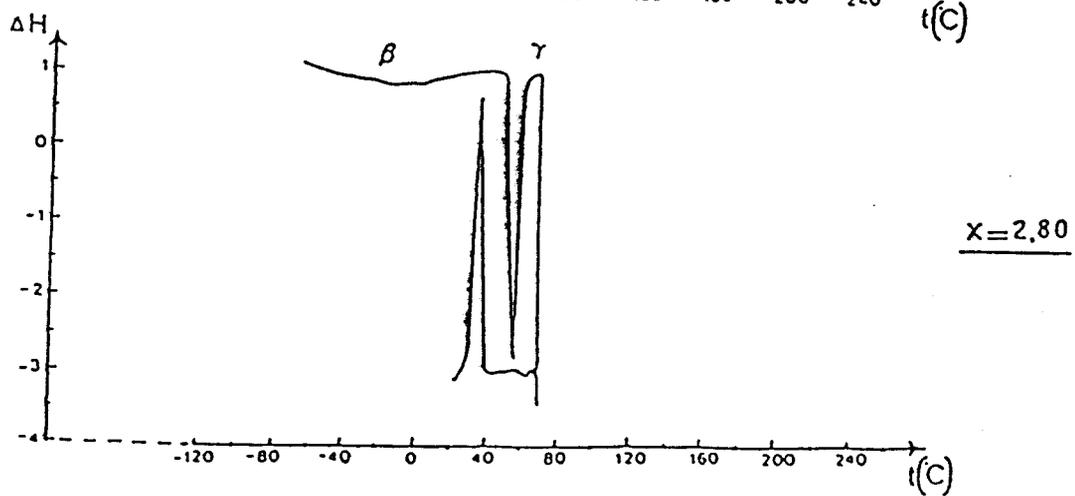
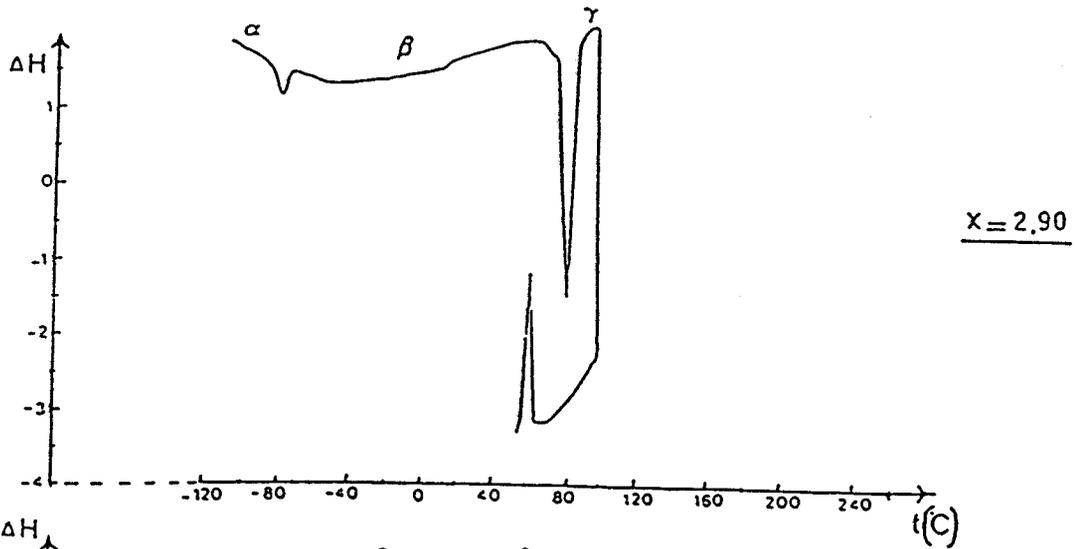
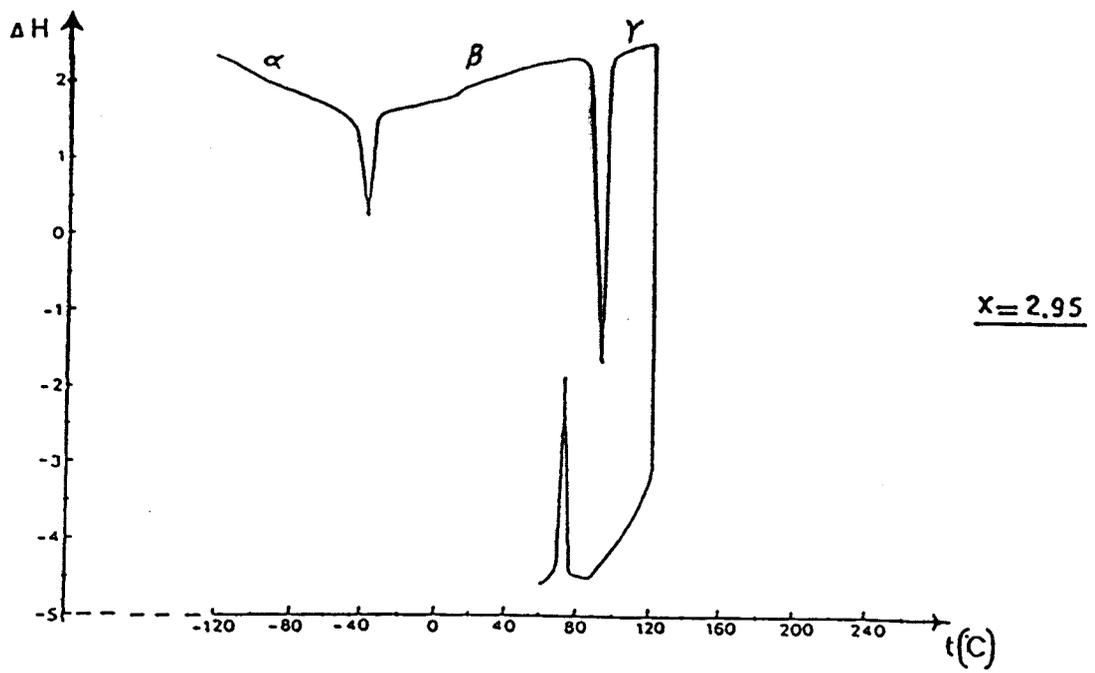


Figure 8 : Courbes de D.S.C. pour $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$, ($x=2,95$; $x=2,90$ et $x=2,80$)

Le rapport $\Delta P/\Delta T$ (-82,6 bar/deg) avait été déterminé pour $Pb_3(VO_4)_2$ par Midorikawa et al. (7) lors d'une étude de l'évolution des températures de transition en fonction de la pression. On peut supposer que ce terme n'évolue pas de manière significative au cours de la substitution du plomb par le calcium. Connaissant la contraction lors de la transition, on peut calculer de manière analogue l'enthalpie de celle-ci pour chaque composition. La valeur calculée pour $x=2,75$ (3,46kJ/mole) est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale (2,1 KJ/mole) déduite de la figure 9. Pour $Pb_3(VO_4)_2$ Garnier et al. (4) ont observé une correspondance analogue ($\Delta H_{th.} = 5,47$ kJ/mole, $\Delta H_{exp.} = 4,2$ kJ/mole).

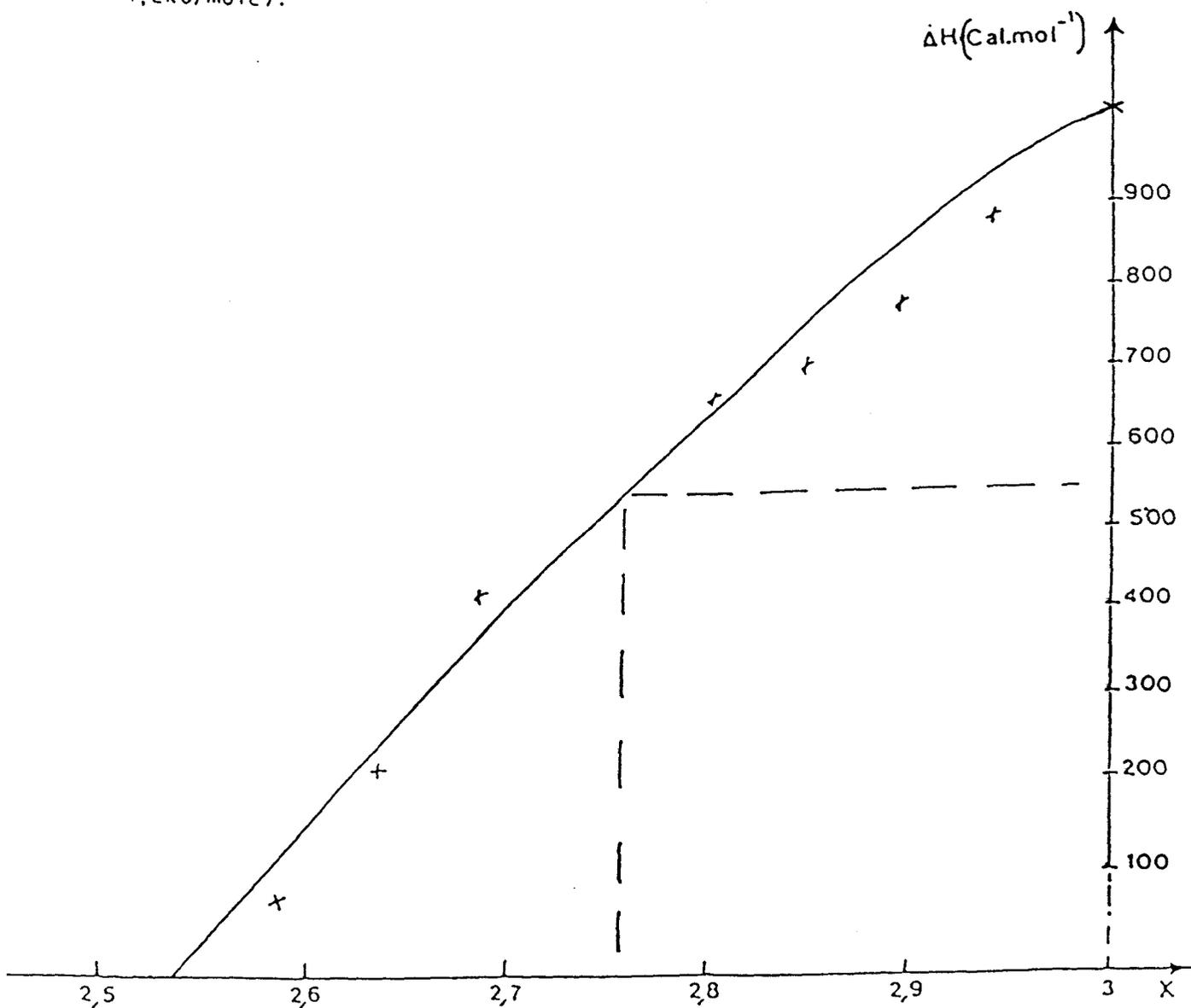
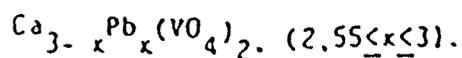


Figure 9 : Enthalpie de transition $\beta \rightarrow \gamma$ en fonction de x pour



I.2.3. Propriétés diélectriques

a) Introduction

La spectrométrie d'impédance d'un matériau à différentes températures permet la mise en évidence de son caractère isolant ou conducteur et éventuellement de transitions de phases dans celui-ci. C'est la composante imaginaire de l'impédance qui est principalement exploitée dans le cas des diélectriques et la composante réelle dans le cas des conducteurs. Les mesures sont réalisées sur l'appareil le mieux adapté au domaine étudié.

b) Définition et technique d'études des matériaux ferroélectriques

Un cristal ferroélectrique possède un moment électrique dipolaire spontané c'est à dire que les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas. Le cristal ne possède pas de centre de symétrie (matériau piézoélectrique). Les dipôles peuvent prendre, dans la direction de l'axe polaire, deux sens opposés par application d'un champ électrique approprié. La polarisation spontanée est décelable par la mise en évidence soit d'un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique alternatif soit d'un thermo-courant après polarisation sous champ électrique continu.

Les propriétés ferroélectriques disparaissent au-dessus d'une température de transition appelée température de Curie (T_C). La constante diélectrique relative réelle ϵ'_r présente à T_C une valeur maximum. A $T > T_C$ (domaine paraélectrique) elle suit une loi de Curie-Weiss.

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_C}$$

C : constante de curie

La ferroélectricité étant déjà bien établie pour $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ (10 et 1) et semble-t-il confirmée pour la solution solide $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ ($0 < x < 1,45$) (génératrice de second harmonique à température ambiante), la mesu-

re de la constante diélectrique sur ces matériaux pouvait s'avérer particulièrement intéressante.

c) Mesures de la permittivité diélectrique

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pont de Schering (pont automatique de mesure de capacités : 2110LRC Electro Scientific Industries) à différentes fréquences comprises entre 1 et 20kHz. Les échantillons se présentent sous forme de céramiques cylindriques de 13mm de section et d'épaisseur 1mm environ. Celles-ci sont préparées par fin broyages de poudres des différentes compositions, pastillages en moule de 13mm de diamètre sous une tonne-force et frittage à l'air à des températures les plus proches possibles de la fusion pour obtenir des compacités élevées.

La compacité est donnée par le rapport : masse volumique apparente sur masse volumique théorique. La masse volumique apparente est calculée à partir de la masse et des dimensions de la céramique. La masse volumique théorique est donnée par :

$$\rho(\text{g/cm}^3) = \frac{M \times Z}{N \times V}$$

Avec M : Masse molaire du produit (g).

Z : Nombre de groupements formulaires par maille.

N : Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$.

V : Volume de la maille (cm^3).

Les faces planes opposées des échantillons sont munies d'électrodes d'or, déposées, soit par évaporation sous vide, soit par l'intermédiaire d'une laque, afin de réaliser un condensateur plan.

La céramique est positionnée entre deux contre-électrodes d'or. Des fils de même nature assurant la continuité électrique jusqu'à l'extérieur de la cellule (fig.10). L'enveloppe extérieure de la cellule, réalisée en silice,

est hermétique. Un système de vannes permet l'introduction d'hélium après un dégazage préalable. La température de l'ensemble est élevée à raison de 2°C/mn à l'aide d'un four programmé. Un microordinateur TANDY modèle 100 permet la saisie des données selon un pas de température fixé (5°C) et le calcul de la constante diélectrique relative réelle à partir de la formule :

$$\epsilon_r' = \frac{C_x - C_p}{C_0}$$

Cx est la valeur de la capacité donnée par le pont.

C₀ : ϵ_0 S/e

C₀ : Capacité de la cellule.

ϵ_0 : Permittivité diélectrique du vide.

S et e : Surface et épaisseur de l'échantillon.

C_p : Capacité des armatures sans échantillon + capacités dues aux effets de bord (C_p est déterminée par la mesure de la capacité d'un échantillon de ϵ_r' connue).

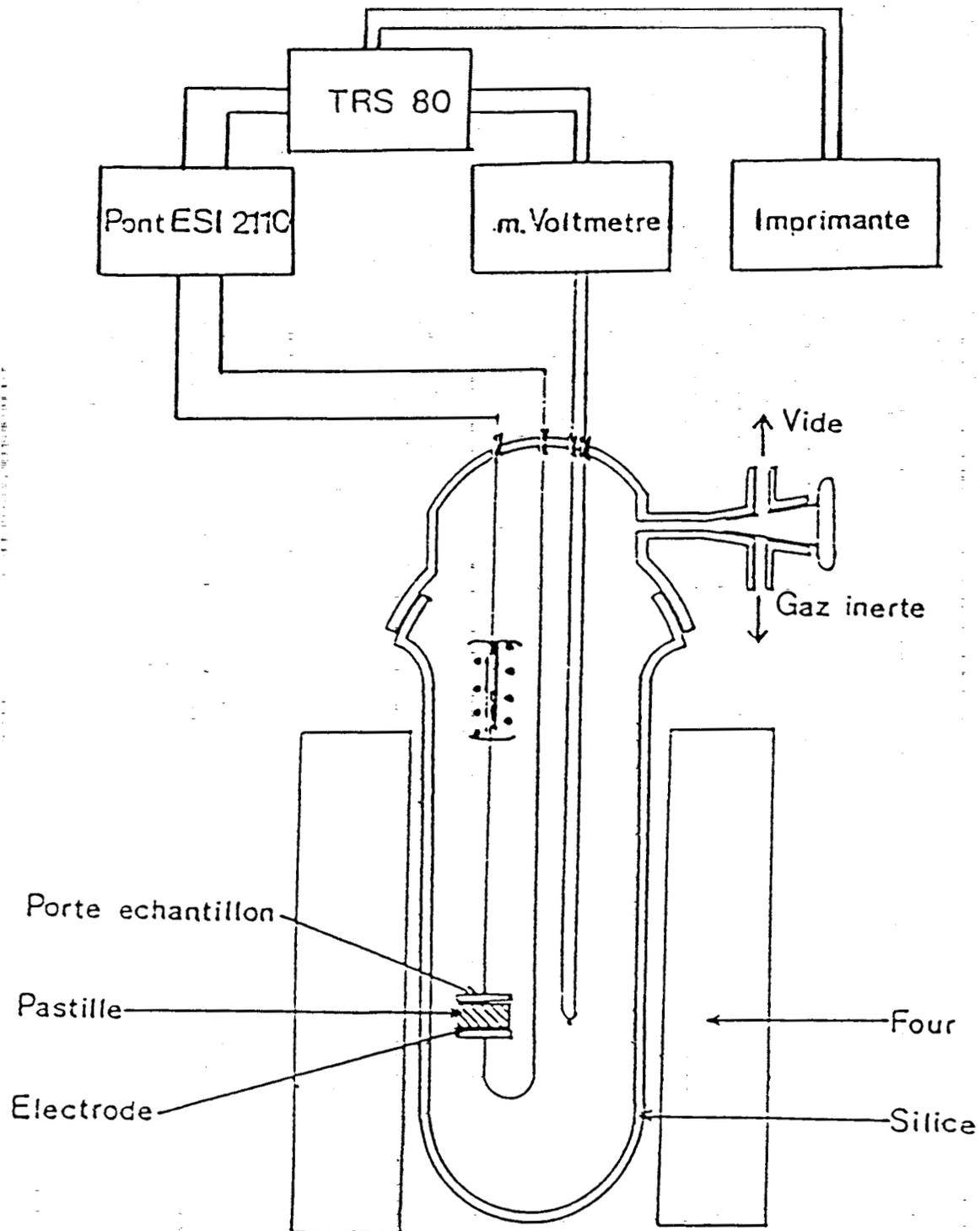


Figure 10 : Cellule de mesures diélectriques

La conception de notre cellule (contre-électrodes et connexions en or) ne nous a pas permis de réaliser les mesures de la constante diélectrique de part et d'autre de la température de Curie pour la solution de type $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ($0 < x < 1,45$). Par contre la solution de type $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ ($2,32 < x < 3$) a pu être étudiée sans problème. La figure 11 donne l'évolution de ϵ_r' en fonction de la température pour trois compositions de cette solution.

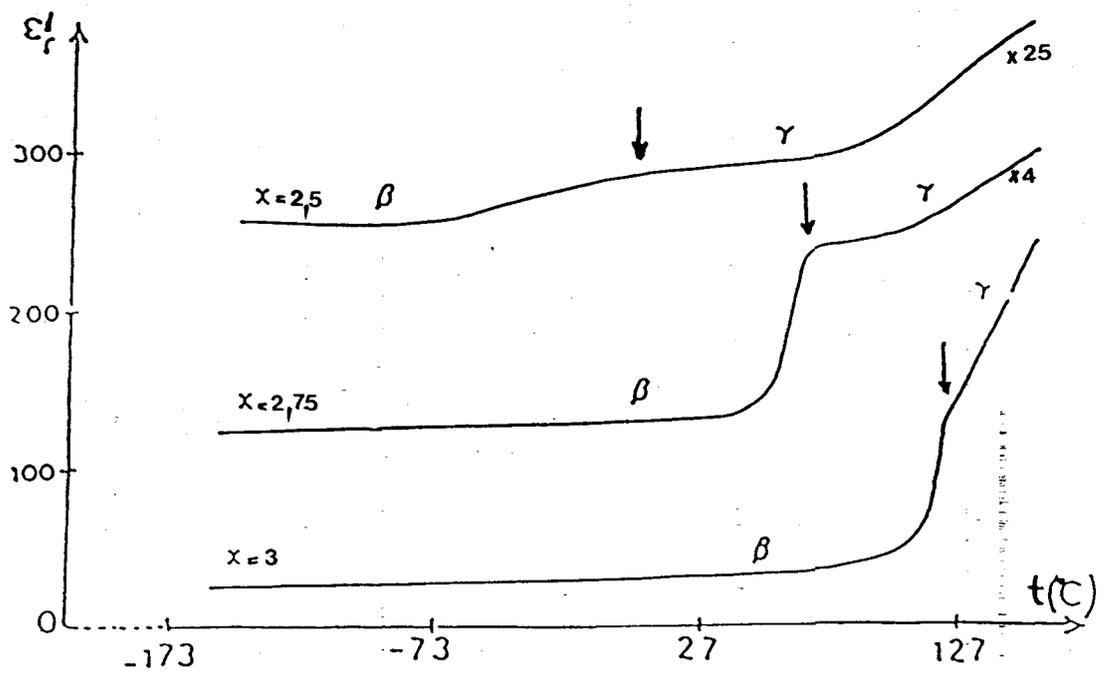


Figure 11 : Evolution thermique de ϵ'_r pour la solution solide $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$, ($2,50 \leq x \leq 3$)

Un changement de pente à 100°C pour $x=3$ [$\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$] caractérise la transition $\beta \rightarrow \gamma$. Lorsque l'on substitue le plomb par le calcium, il est observé pour des valeurs de températures et de ϵ'_r plus faibles et il est de moins en moins marqué.

Aucune anomalie sur la courbe ne permet de déceler la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Celle-ci avait été mise en évidence par Gene et al. (5) sur monocristal par mesure de la permittivité uniquement dans la direction 001 (axes hexagonaux). Cette différence d'observation peut être due à la conjonction de deux effets :

- * La distribution isotrope des cristaux dans la céramique diminue la première anomalie de ϵ'_r par rapport à la seconde.

- * La diminution de la compacité de l'échantillon (*80%) par rapport à celle d'un monocristal, rend la technique moins sensible.

I.3. Tracé du diagramme de phases $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et conclusion

Les différentes études réalisées, à l'ambiante et en fonction de la température, nous permettent de proposer le diagramme de phases représenté sur la figure 12.

Il se caractérise par l'existence de deux solutions solides de formule $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ séparées par un domaine biphasé. Celui-ci, observé pour $1,45 < x < 2,32$ à l'ambiante, est limité à 955°C par un palier eutectique pour $1,5 < x < 2,25$.

La composition du point eutectique est voisine de $x=2,25$. A partir de chacune des extrémités du palier et du point eutectique respectivement le solidus et le liquidus évoluent vers les points de fusion de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (1380°C) et $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ (960°C).

Dans la solution solide du type $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1,45$), la substitution du calcium par le plomb fait passer la transition ferroélectrique-paraélectrique de 1110 à 920°C environ. Une température de Curie dans ce domaine s'accorde bien avec un test d'optique non linéaire positif à plus basse température (ambiante).

Dans la solution solide riche en plomb ($2,32 \leq x \leq 3$), la transition anti-ferroélectrique-paraélectrique ($\beta \longrightarrow \gamma$) s'abaisse de 100 à -80°C environ en allant de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ à $\text{Ca}_{0,375}\text{Pb}_{2,625}(\text{VO}_4)_2$. La transition ferroélectrique-anti-ferroélectrique ($\alpha \longrightarrow \beta$) chute de 0 à -83°C en passant de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ à $\text{Ca}_{0,1}\text{Pb}_{2,9}(\text{VO}_4)_2$. Pour des taux de substitution du plomb par le calcium plus importants, ces transitions ne sont plus décelables.

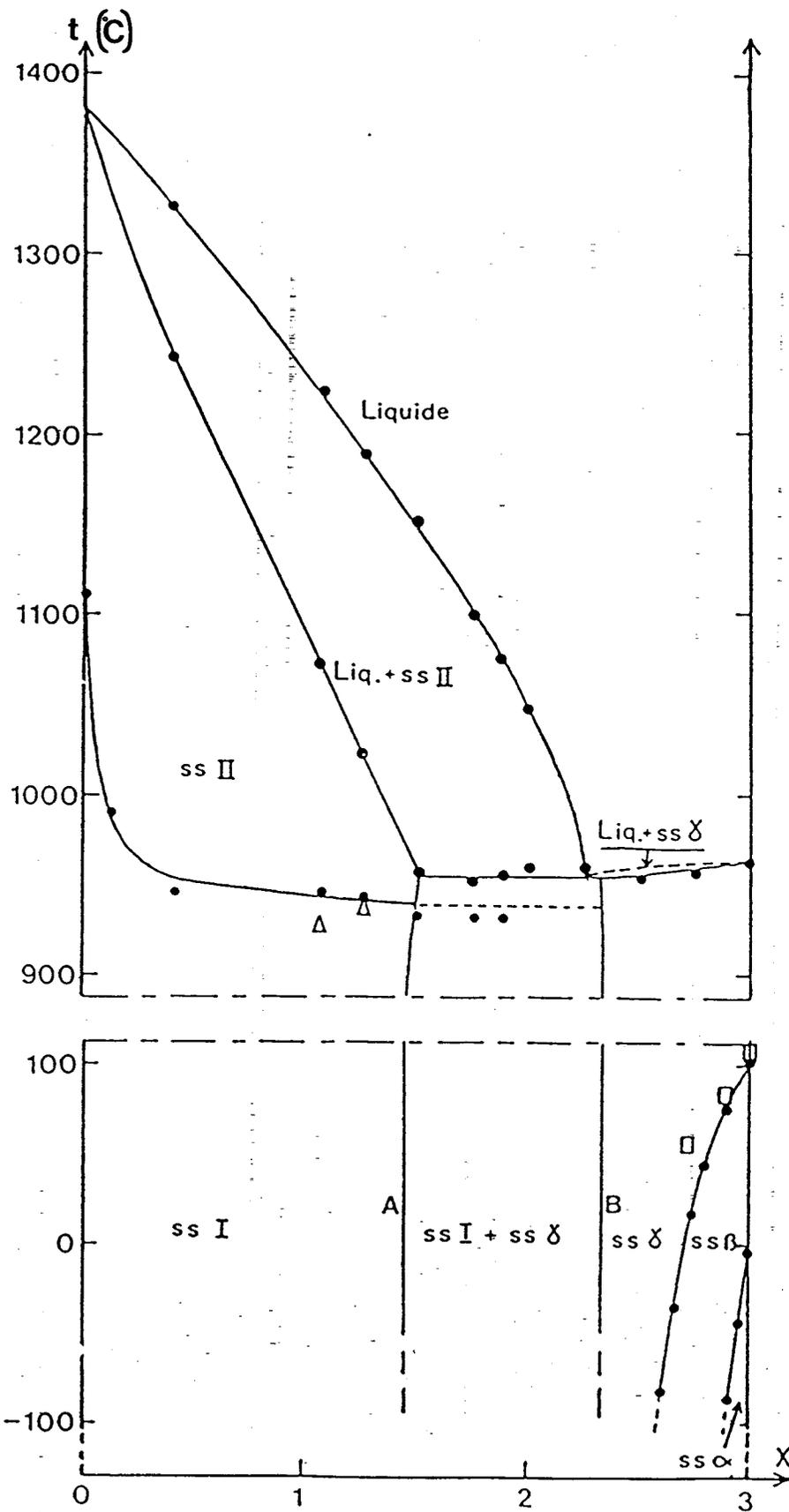


Figure 12 : Diagramme de phases du système $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$
 (. : A.T.D. ou D.S.C., \square : mesures diélectriques, Δ : diffraction X)

La phase ferroélectrique isotype de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [R3c] de structure non centrosymétrique, génératrice de second harmonique, est susceptible de présenter l'ensemble des propriétés non linéaires. Malheureusement, la température de Curie trop élevée ne permet pas d'observer de cycle d'hystérésis $P=f(E)$ et diminue l'intérêt pratique de cette phase. De même, la phase ferroélectrique isotype de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ [C₂] ayant une température de Curie inférieure à 0°C, semble aussi d'un intérêt limité.

Par contre, la phase ferroélastique et antiferroélectrique de symétrie [P2₁/c], dont la transition vers la phase prototype [R $\bar{3}$ m] a lieu à température ambiante pour la composition $\text{Ca}_{0,25}\text{Pb}_{2,75}(\text{VO}_4)_2$, pourrait présenter d'intéressantes propriétés acousto-optiques. Le passage d'un état de déformation ferroélastique à un autre est en effet d'autant plus facile que la température est proche de la température de Curie.

BIBLIOGRAPHIE

1. L.H. BRIXNER, R.B. FLIPPEN, W. JEITSCHKO,
Mat. Res. Bull. 10, 1327 (1975).
2. R.V. HODENBERG, Ber. Dt. Keram. Ges. 51, 64 (1974).
3. R.V. HODENBERG et E. SALJE, Mat. Res. Bull. 12, 1029 (1977).
4. P. GARNIER, G. CALVARIN, J.F. BERAR et D. WEIGEL,
Mat. Res. Bull. 19, 407 (1984).
5. V.V. GENE, E.F. DUDNIK et E.V. SINYAKOV, Soc. Phys. Solid State,
16 (11), 2299 (1975).
6. C. MANOLIKAS et S. AMELINCKX, Phys. Stat. Sol. (a) 60, 607 (1980).
7. M. MIDORIKAWA, H. KASHIDA et Y. ISHIBASHI,
J. Phys. Soc. Jpn 50, 1592 (1981).
8. A.N. MOROZOV, Metallurg. 13 (12), 24 (1938).
9. R. GOPAL et C. CALVO, Zeit, Krist. 137, 67 (1973).
10. A.M. GLASS, S.C. ABRAHAMS, A.A. BALLMAN et G. LOIACONO,
Ferroelectrics 47, 579 (1978).
11. P. ROUX, G. BONEL et G. DECHAMBRE, Bull. Minéral. 107, 635 (1984).
12. P. ROUX et G. BONEL, Rev. Chim. Minéral, 22, 767 (1985).
13. Les tests d'O.N.L. ont été réalisés par I. LEDOUX ,C.N.E.T.,Bagneux.

CHAPITRE II

Le système Na_3PO_4 - BiPO_4

INTRODUCTION

Les travaux sur le système $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, présentés dans le premier chapitre, montrent l'intérêt des composés comportant des anions tétraédriques XO_4^{n-} et des cations, l'un d'eux possédant un doublet électronique non liant tel que Pb^{2+} .

Comme $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, Na_3PO_4 ou K_3PO_4 , par exemple, subissent des transitions de phases par élévation de température (1,2,3). De même que $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ (4), $\text{Pb}_3(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_2$ (5 à 10) et $\text{Bi}(\text{VO}_4)$ (11,12,13), présentent des propriétés non linéaires (ferroélasticité, ferroélectricité ou antiferroélectricité).

Le champ d'application potentiel des orthophosphates mixtes d'alcalin et de métal au degré d'oxydation supérieur à 1 paraît plus étendu encore.

Nous signalerons notamment :

- Les propriétés optiques des phases $\text{A}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{A}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Ln}=\text{terre rare}$) de structure dérivée du type $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (14,15,16).

- La ferroélectricité dans les composés ABPO_4 ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$; $\text{B}=\text{Ca}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}$) (17).

- La conductivité ionique dans les phosphates de formule $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}$) (18) et les électrolytes solides de formule $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{L}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{L}=\text{Cr}, \text{In}, \text{Yb}$) (19) possédant une structure de type Nasicon.

Ces phases correspondent à des composés définis ou des solutions solides rencontrés dans les systèmes $\text{A}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{alcalin}$)- $\text{M}_3^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ ou $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (16,20,21).

Compte tenu de ces observations, il paraissait intéressant d'entreprendre l'étude du système $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-BiPO}_4$ pour lequel aucun résultat n'était publié. De plus celle-ci pouvait s'intégrer dans le cadre des nombreux travaux déjà réalisés au laboratoire sur les combinaisons oxygénées du bismuth et de plomb (22,23), de métaux de transition (22,24), d'alcalin (25) ou enfin d'alcalino-

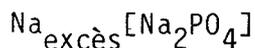
terreux (26).

L'orthophosphate trisodique Na_3PO_4 existe à l'état solide sous deux formes. La transition de phases, mise en évidence par diffractométrie X sur poudre (2), analyse thermique différentielle et mesure de la conductivité (27) a lieu à 330°C . Il fond à 1550°C .

La forme basse température (α) cristallise dans le système quadratique : $a = 10,81(1)$ et $c = 6,84(1)\text{Å}$.

La forme haute température (γ) est cubique à faces centrées : $a = 7,56(1)\text{Å}$ à 600°C . Elle ne peut être trempée à température ambiante (2). Le dopage de Na_3PO_4 par des ions étrangers peut conduire à la stabilisation, à l'ambiante, d'une phase ordonnée. Par ajout de 0 à 7% de Ca^{2+} ou de Sr^{2+} la phase ordonnée est quadratique ($a = 14,8$ et $c = 14,1\text{Å}$) et le passage à la phase cubique est abaissée jusqu'à 256°C (3). Avec 4 à 10% de Zr^{4+} , elle est cubique ($a = 14,85\text{Å}$), avec passage à la forme désordonnée vers 980°C (28).

Seule la structure de Na_3PO_4 (γ) a été établie sur monocristal (29). Le groupe d'espace est $[\text{Fm}3\text{m}]$ et l'arrangement atomique est de type Li_3Bi (30). La structure peut être considérée aussi comme dérivée de celle de l'antifluorine (Li_2O) avec occupation de l'ensemble des sites octaédriques (28). La maille représentée sur la figure 1 contient 4 motifs, chacun d'eux peut être formulé



Les atomes de sodium en excès, par rapport à ceux normalement admis par la structure antifluorine, occupent les milieux des arêtes et le centre du cube.

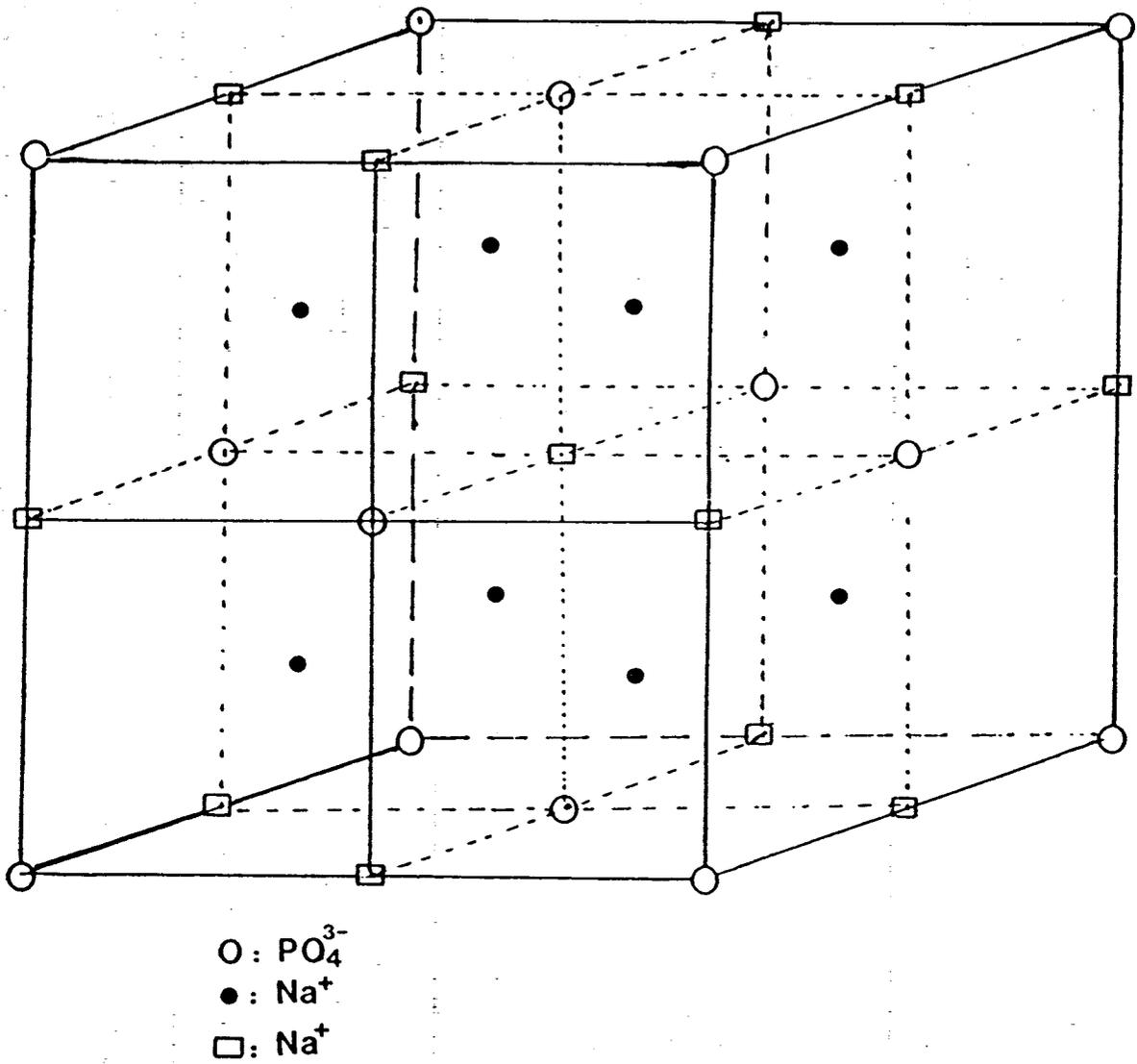


Figure 1 : Arrangement structural de la phase cubique Na_3PO_4

Le monophosphate de bismuth BiPO_4 présente deux formes :

- La forme monazite, basse température, cristallise dans le système monoclinique (31) :

$$a = 6,752 ; b = 6,933 ; c = 6,469\text{\AA} \text{ et } \beta = 103,425^\circ$$

Le groupe d'espace est $[\text{P}2_1/n]$ avec quatre unités formulaires par maille.

- Une forme haute température a été récemment préparée à l'état de monocristaux et sa structure décrite dans une maille monoclinique de paramètres :

$$a = 4,871 ; b = 7,073 ; c = 4,709\text{\AA} \text{ et } \beta = 96,24^\circ \text{ (32)}$$

Le nombre de motifs par maille est 2 et le groupe d'espace est $[\text{P}2_1/m]$. Elle est moins dense que la forme monazite.

$$V_{(\text{molaire, monazite})} = 73,2\text{\AA}^3$$

$$V_{(\text{molaire, H.T})} = 80,6\text{\AA}^3$$

La transformation forme monazite-forme haute température, qui a lieu entre 600 et 700°C, est du premier ordre ; elle est irréversible à la pression normale. La relation entre les deux formes a été discutée :

Dans la maille monazite les deux tétraèdres PO_4 en opposition qui définissent l'environnement des atomes de bismuth, se déduisent l'un de l'autre par un axe 2_1 , et le tétraèdre PO_4 n'a pas de symétrie propre (fig.2).

Dans la forme BiPO_4 haute température, les tétraèdres PO_4 en opposition se déduisent l'un de l'autre par un axe 2_1 et un centre de symétrie, de plus le tétraèdre PO_4 possède le miroir m comme élément de symétrie propre (fig.3).

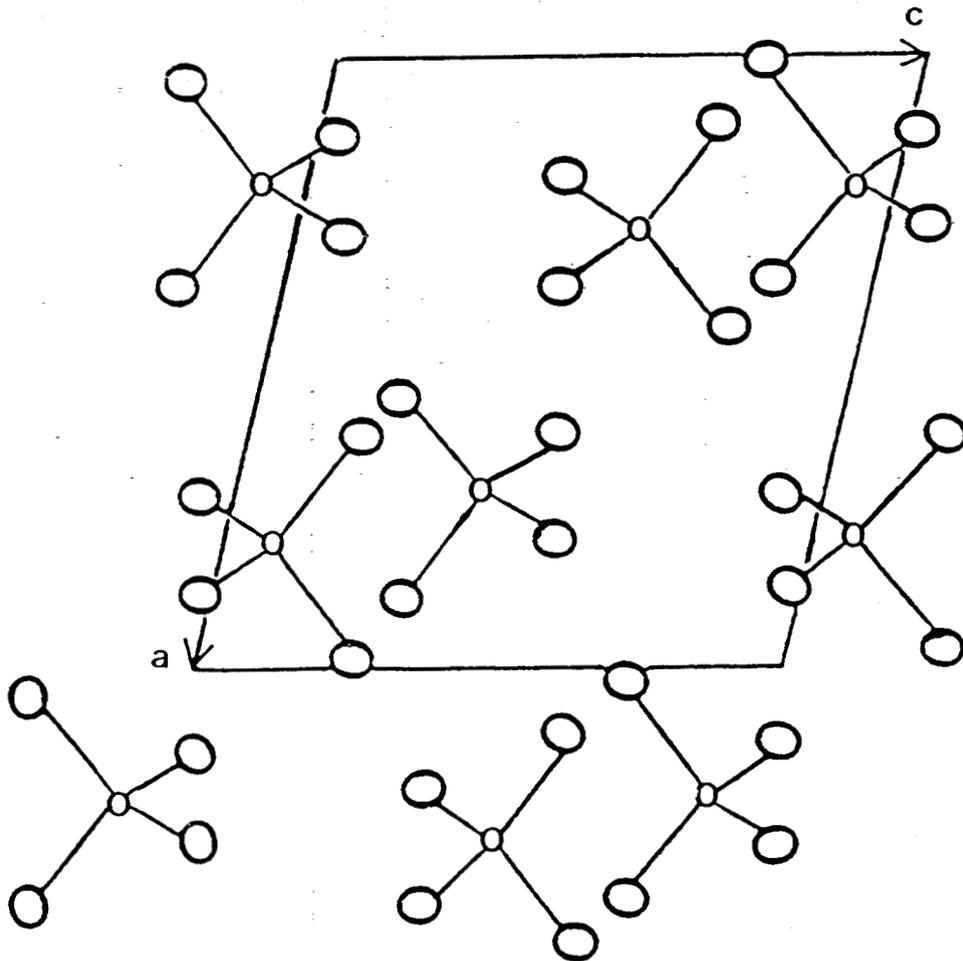


Figure 2 : Projection de BiPO₄ B.T suivant l'axe b

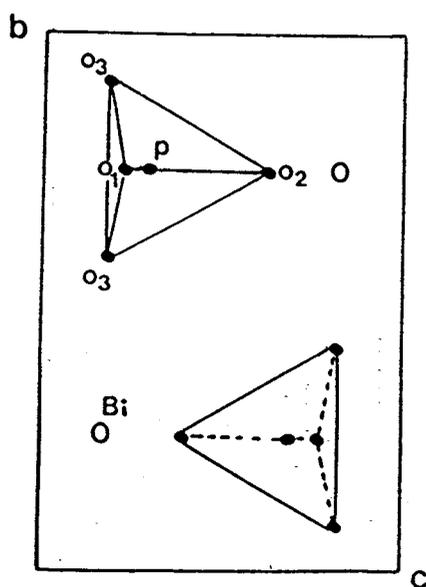
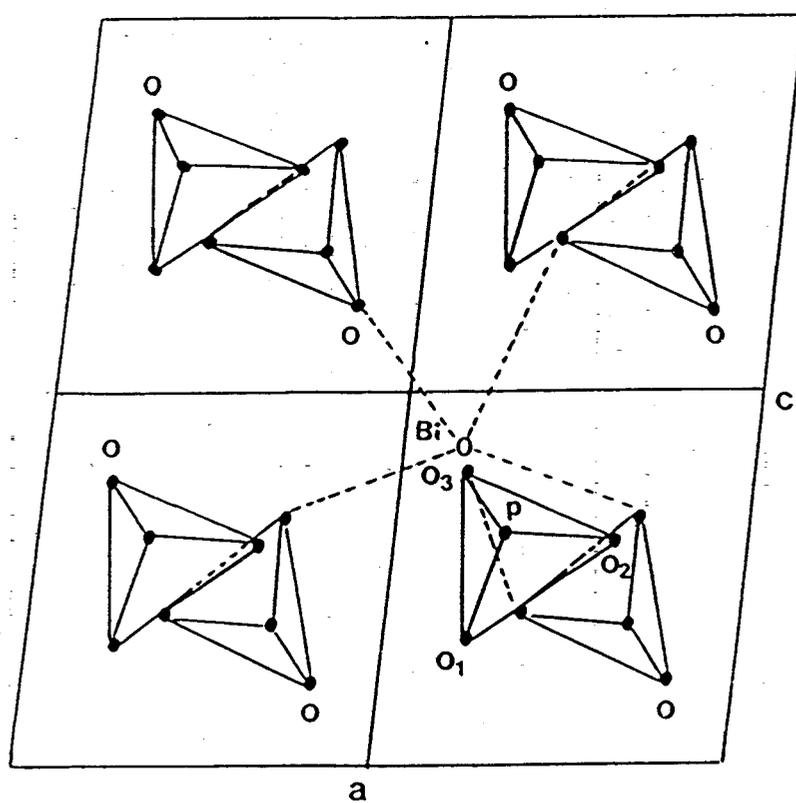


Figure 3 : Projection suivant (a,c) et (b,c) de BiPO_4 H.T.

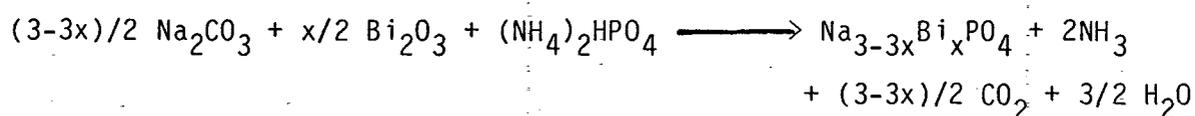
II.1. Synthèses des composés : $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Les différents échantillons sont préparés par réaction à l'état solide des produits commerciaux : Na_2CO_3 , Bi_2O_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Les deux premiers sont préalablement portés à 500°C pendant quatre heures afin d'éliminer toute trace d'humidité, alors que l'hydrogénophosphate d'ammonium qui se décompose dès 155°C est utilisé tel quel.

Les produits de départ, en proportions convenables, sont intimement broyés en mortier d'agate. L'oxyde de bismuth réagissant avec la silice et le platine à haute température, les réactions sont effectués à l'air, en nacelle d'or. Les mélanges sont portés à 300°C et maintenus à cette température pendant quelques heures afin d'assurer la décomposition de l'hydrogénophosphate d'ammonium. La température est ensuite élevée jusqu'à 800°C pour y être maintenue pendant 16 heures.

Sur les échantillons trempés à l'air, les clichés X sur poudres permettent de suivre l'avancement de la réaction. Dans le domaine proche de $x=0,833$, des broyages et traitements à 800°C répétés sont parfois nécessaires pour avoir une meilleure homogénéisation des mélanges et obtenir leur réaction complète.

La réaction générale de synthèse est la suivante.



Enfin les échantillons sont généralement trempés à l'air.

Dans les domaines ($0 \leq x \leq 0,10$) et ($0,5 \leq x \leq 0,55$), des refroidissements lents ($25^\circ\text{C}/\text{h}$) ont été nécessaires pour obtenir les phases stables.

II.2. Diagramme de phases $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$

L'étude du système $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$ par diffractométrie des rayons x à l'ambiante et en fonction de la température, puis par analyse thermique différen-

tielle (A.T.D.), permet de proposer le diagramme de phases présenté sur la figure 4. Deux orthophosphates doubles : $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0,5$) et $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ ($x=0,833$) ont été identifiés. Le premier est polymorphique, alors que le second n'est stable qu'à haute température. De plus deux solutions solides, d'étendues variables avec la température, sont observées au voisinage de $x=0$ et $x=0,5$.

II.3. Polymorphisme de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0,5$)

L'existence de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, comme celle de $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, mise en évidence par l'examen des clichés de diffraction x à l'ambiante, a été corroborée par le tracé des triangles de Tamman à partir des pics d'A.T.D caractérisant les lignes de transitions, le solidus et le liquidus.

II.3.1. Caractérisation du polymorphisme de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ par (A.T.D. et D.S.C.)

L'analyse thermique différentielle de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ entre 20 et 1110°C a mis en évidence quatre effets thermiques réversibles à $t_1=575$, $t_2=820$, $t_3=905^\circ\text{C}$ et $t_{(\text{fusion})}=1025^\circ\text{C}$. La calorimétrie différentielle à balayage a permis de mieux observer le premier effet, moins net par ATD (figure 5). Les études suivantes ont montré qu'ils correspondent respectivement à trois transitions de phases, vraisemblablement du premier ordre, et à une fusion congruente.

Les quatre formes mises ainsi en évidence seront dénommées dans la suite du travail I ($t < t_1$), II ($t_1 < t < t_2$), III ($t_2 < t < t_3$) et IV ($t_3 < t < t_{\text{fusion}}$).

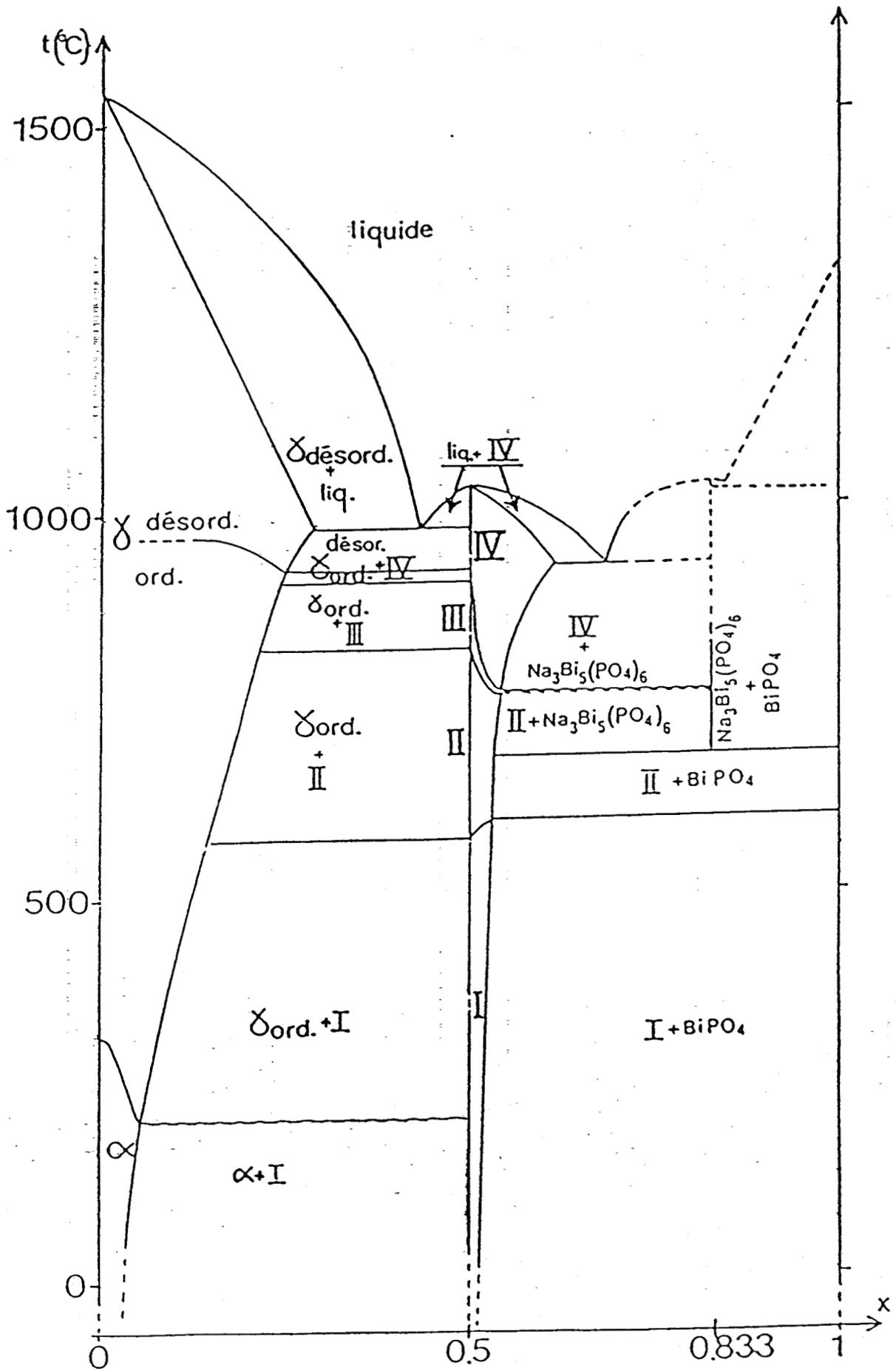


Figure 4 : Diagramme de phases Na_3PO_4 - BiPO_4

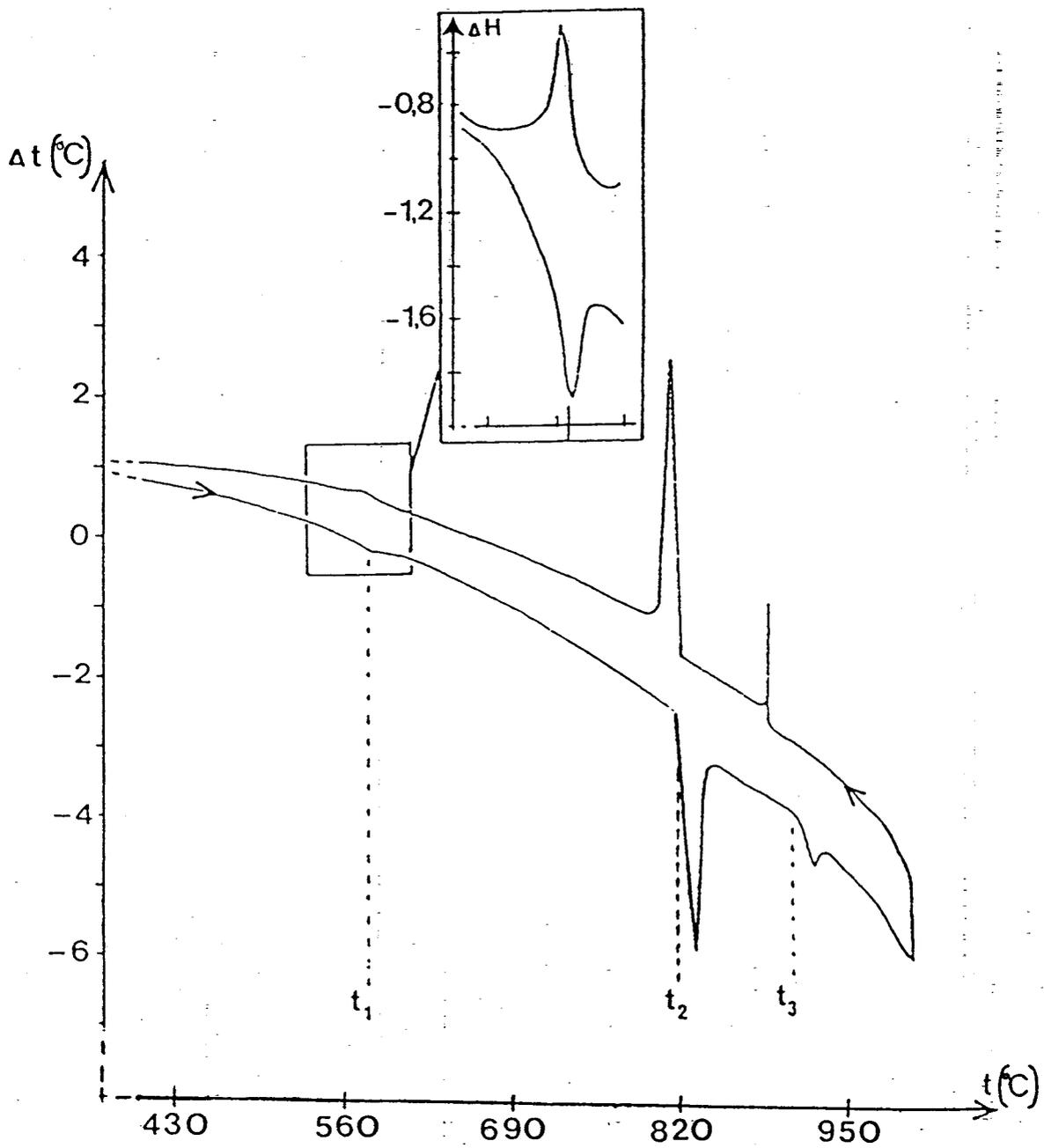


Figure 5 : Courbes d'A.T.D. et de D.S.C. de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, ($x=0,5$)

II.3.2. Identification de la forme (I) stable à l'ambiante

Des monocristaux de la forme I ont été préparés en utilisant le mélange eutectique NaCl-KCl dont la température de fusion est 645°C. 60mg du mélange stoechiométrique $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-BiPO}_4$ sont additionnés de 600mg de fondant et introduits dans un tube d'or qui est ensuite scellé. L'ensemble est chauffé à 700°C, température à laquelle il est maintenue 4 heures, il est ensuite refroidi à 5°C/h jusque la température ambiante. Le fondant est alors éliminé par lavage à l'eau. Il subsiste des monocristaux en forme de parallélépipède rectangle.

Une étude préliminaire sur le diffractomètre automatique à 4 cercles PW 1100 Philips du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille a permis d'identifier une maille orthorhombique de paramètres à 20°C :

$$a_I = 37,24 ; b_I = 13,98 \text{ et } c_I = 5,34\text{Å}$$

Les valeurs ont pu être affinées à partir des angles de Bragg relevés sur un cliché de poudre :

$$a_I = 37,229(7) ; b_I = 13,956(3) \text{ et } c_I = 5,348(1)\text{Å}$$

Nous verrons, dans le chapitre suivant, que l'étude structurale montre, en fait, que la symétrie est monoclinique. La relation entre les mailles orthorhombique et monoclinique est donnée par la figure 6.

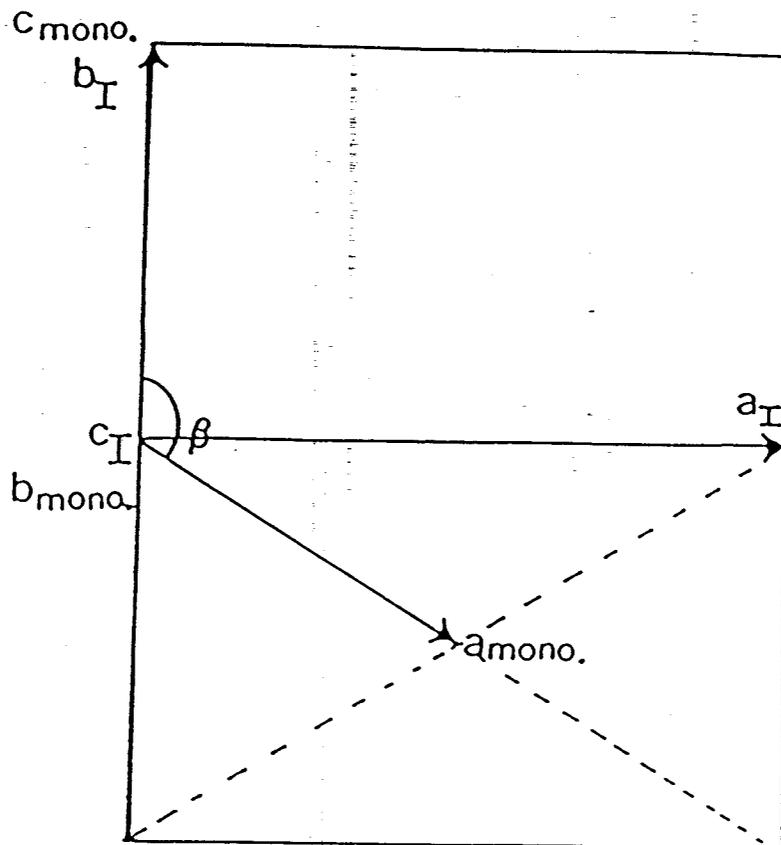


Figure 6 : Correspondance entre les mailles orthorhombique
et monoclinique pour $Na_3Bi(PO_4)_2$, ($x=0,5$).

Les paramètres de la maille monoclinique se déduisent de ceux de la maille orthorhombique par les relations suivantes :

$$a_{\text{mono.}} = (a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$b_{\text{mono.}} = c_I$$

$$c_{\text{mono.}} = b_I$$

$$\beta = 90^\circ + \text{Arctg} (b_I/a_I)$$

Nous avons reporté dans le tableau I les indexations, dans chacune des mailles, du diffractogramme X de cette forme (I) stable à la température ambiante.

Le nombre de motifs $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{I})$ dans chacune des mailles a pu être calculé à partir de la masse volumique déterminée en utilisant la méthode de Barker (33). Celle-ci ayant été employée plusieurs fois au cours de nos travaux, nous la décrivons ici brièvement.

TABLEAU I

Indexation du spectre de diffraction X
orthorhombique (ou monoclinique) de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ à l'ambiante

h k l mono.	h k l ortho.	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	I
2 0 0	4 0 0	9,271	9,273	ttf
-2 0 2	2 2 0	6,533	6,527	tF
-3 0 2, 1 0 2	4 2 0	5,582	5,589	mf
-1 1 1,	1 1 1	4,949	4,946	f
4 0 0, -4 0 2	4 0 1	4,636	4,642	tF
-1 1 2	0 2 1	4,244	4,244	tf
-2 1 2	2 2 1	4,138	4,136	mF
-5 0 2, 3 0 2, -3 1 2	8 2 0	3,870	3,868	mf
-4 1 1, 3 1 1	7 1 1	3,640	3,640	mf
-4 1 2, 2 1 2	-6 2 1	3,503	3,501	F

TABLEAU I (SUITE)

h k l mono.	h k l ortho.	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I
-3 1 3	3 3 1	3,377	3,378	f
-6 0 2, 4 0 2	10 2 0	3,284	3,285	mf
-5 1 3, 2 1 3, -2 1 4	0 4 1	2,929	2,926	tf
-6 0 4, -4 1 4, 2 0 4	8 4 0	2,791	2,790	tF
-6 1 3	12 0 1	2,683	2,683	F
-2 2 1, 1 2 1	3 1 2	2,570	2,572	mf
-3 2 1, 2 2 1, -2 2 2	2 2 2	2,474	2,476	mF
-4 2 1, 3 2 1, -5 1 5	7 1 2	2,354	2,356	f
-3 2 3	3 3 2	2,278	2,279	mf
-1 0 6, -8 1 2, 6 1 2	14 2 1	2,253	2,254	mF
-3 1 6, -8 1 4	0 6 1	2,133	2,132	mF
-6 2 1, -6 2 2, 5 2 1	10 2 2	2,073	2,074	mF
6 1 3, -6 2 3, 3 2 3	6 6 1	2,017	2,020	mF
-10 0 2, 8 0 2	18 2 0	1,982	1,983	mF
1 1 6, -10 0 4, 6 0 4	8 6 1	1,932	1,938	mF
-7 2 3, 4 2 3, -4 2 5	11 3 2	1,912	1,911	F
-4 1 7, -3 1 7, -9 0 6	12 6 0	1,866	1,868	f
-4 0 8, -5 0 8, -3 0 8	2 8 0	1,737	1,736	mf
-1 3 2, -5 2 6, -1 2 6	4 6 2	1,724	1,724	f
-8 0 8, 2 1 7, -6 1 8	11 7 1	1,633	1,634	mf
-12 1 2, 5 1 6, -12 1 4	22 2 1	1,571	1,572	mF
-12 0 0, -12 0 6, 6 0 6	24 0 0	1,551	1,551	f
-3 2 8, 11 1 2, 7 0 6	20 6 0	1,453	1,455	f

Cette méthode est basée sur la mesure de la poussée d'Archimède subie par le produit plongé dans du tétrachlorure de carbone.

L'échantillon, pesé dans un creuset en verre préalablement étalonné, est introduit dans la partie B de l'appareillage (Figure 7).

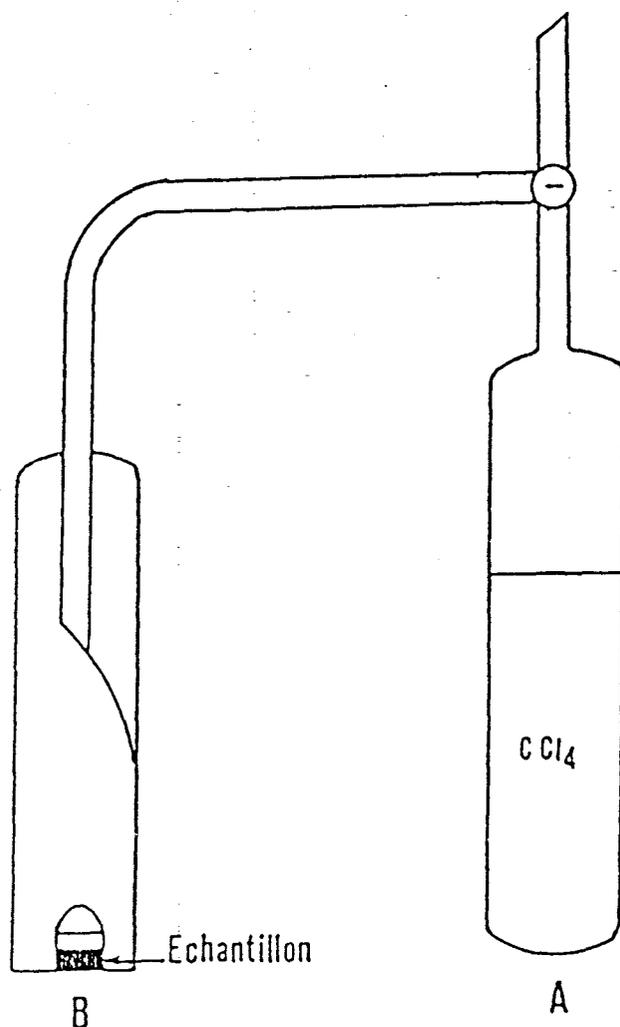


Figure 7 : Montage pour mesure de densité

Du tétrachlorure de très grande pureté est introduit dans la partie A. Puis celui-ci étant solidifié par immersion de la partie A dans l'azote liquide, on réalise un dégazage de l'ensemble pendant 3 heures. Par distillation du CCl_4 dans la partie B, le creuset et le produit se retrouvent immergés. Ils sont transférés dans un béccher contenant également du CCl_4 . Après équilibre thermique, en utilisant un montage approprié, la poussée d'Archimède subie par le creuset et l'échantillon 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.

Le nombre d'unités formulaires par maille Z est donné par la relation :

$$Z = \frac{0,602 \times \rho \times V}{M}$$

Avec M : Masse molaire (g)

ρ : Masse volumique expérimentale (g/cm^3)

V : Volume de la maille (Å^3)

La masse volumique mesurée pour $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2(\text{I})$ ($\rho_{\text{exp.}} = 4,436\text{g/cm}^3$) est en bon accord avec la masse volumique calculée ($\rho_{\text{calc.}} = 4,477\text{g/cm}^3$), en supposant la présence de 16 unités formulaires par maille orthorhombique (ou 8 unités formulaires par maille monoclinique).

II.3.3. Identification des formes "hautes températures" (II,III et IV)

Le cliché de diffraction X en fonction de la température entre 370 et 1000°C présenté sur la figure 8 met en évidence à $t_1=575$, $t_2=820$ et $t_3=905^\circ\text{C}$ les transitions de phases caractérisées en A.T.D. par les 3 premiers endothermes.

La transition à t_1 se traduit par l'extinction des raies d'indices h ou k impairs de la maille orthorhombique I.

De ce fait entre t_1 et t_2 (forme II), le cliché de diffraction X s'indexe dans une maille orthorhombique de paramètres :

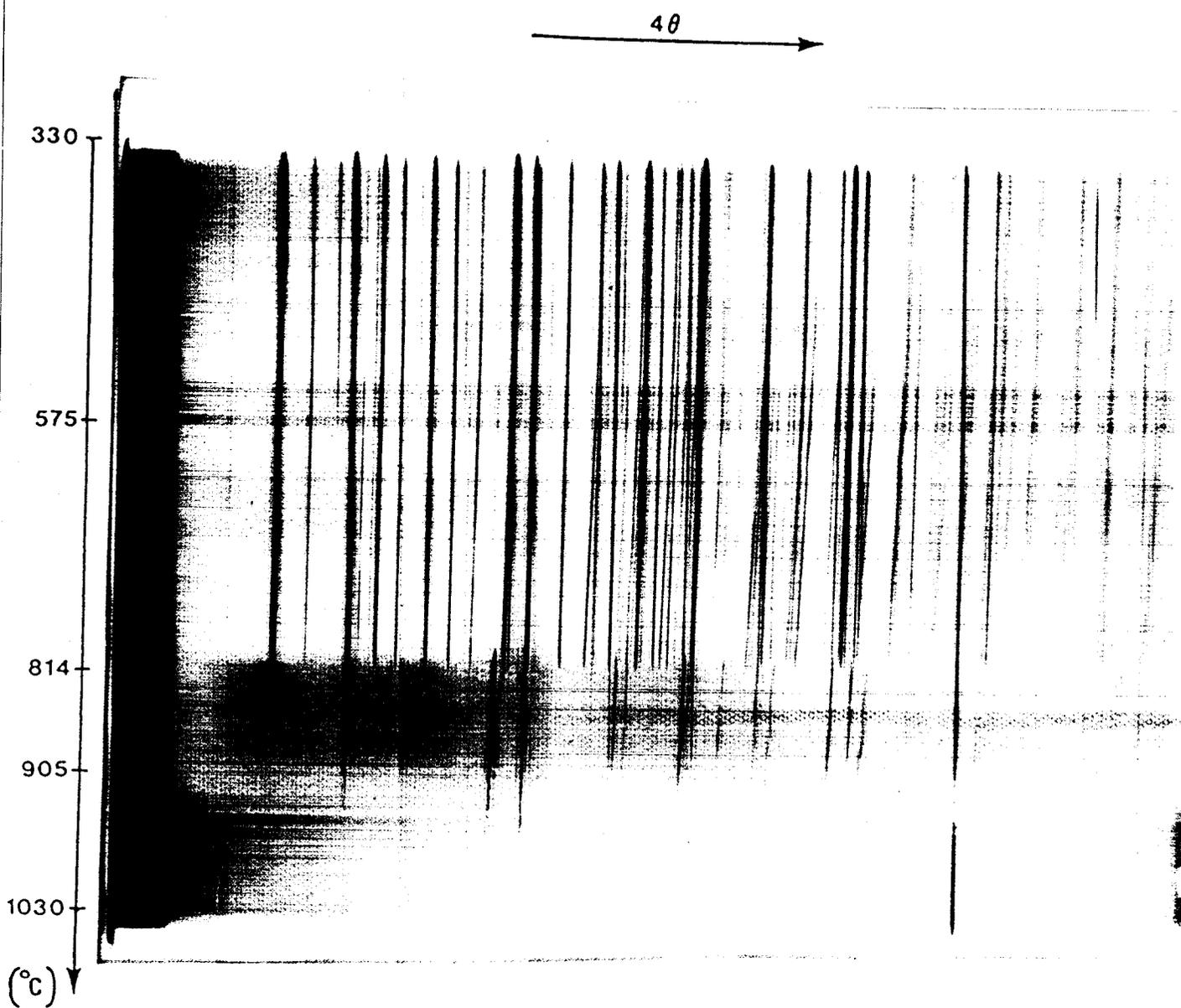


Figure 8 : Cliché de diffraction X en fonction de la température
pour $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0,5$)

$$a_{II} \# a_I/2, b_{II} \# b_I/2 \text{ et } c_{II} \# c_I$$

Le tableau II présente les résultats de l'indexation à la température de 605°C. Les paramètres affinés sont :

$$a_{II} = (37,560 \pm 0,014) ; b_{II} = (14,137 \pm 0,007) \text{ et } c_{II} = (5,436 \pm 0,004) \text{ \AA}$$

La maille contient alors 4 unités formulaires.

Pour $t_2 < t < t_{\text{fusion}}$ le diffractogramme X des formes III et IV s'indexe dans le système hexagonal avec pour paramètres :

$$a_{\text{hex.}} \# c_I \# a_I/4\sqrt{3} \text{ et } c_{\text{hex.}} \# b_I/2$$

(1 motif par maille).

La transition à t_3 ne se traduit que par un léger décrochement dans l'évolution des raies. Les résultats des indexations à 850°C [$a_{III} = (5,469 \pm 0,002)$ et $c_{III} = (7,551 \pm 0,010) \text{ \AA}$] et à 920°C [$a_{IV} = (5,488 \pm 0,002)$ et $c_{IV} = (7,620 \pm 0,009) \text{ \AA}$] des formes III et IV figurent dans les tableaux III et IV respectivement.

L'évolution du volume de l'unité formulaire dans chacune des mailles en fonction de la température (figure 9), présente des discontinuités à t_1 et t_2 ; t_3 n'est mis en évidence que par un changement dans le coefficient de dilatation volumique.

Une discussion sur les relations entre les structures des différentes formes sera faite au chapitre III.

TABLEAU III

Indexation du diffractogramme X de la forme III hexagonale à 850°C

h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I
1 0 0	4,736	4,730	mf
1 0 1	4,012	4,012	f
1 0 2	2,952	2,953	tF
1 1 0	2,734	2,734	mF
2 0 1	2,259	2,263	f
2 0 2	2,006	2,005	mf
2 1 0	1,790	1,789	tf
2 1 2	1,617	1,617	mf

TABLEAU IV

Indexation du diffractogramme X de la forme IV hexagonale à 920°C

h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I
1 0 0	4,752	4,744	mf
1 0 1	4,032	4,030	f
1 0 2	2,972	2,971	tF
1 1 0	2,744	2,743	mF
2 0 1	2,268	2,267	tf
2 0 2	2,016	2,016	f
2 1 0	1,796	1,796	tff
2 1 2	1,624	1,625	f

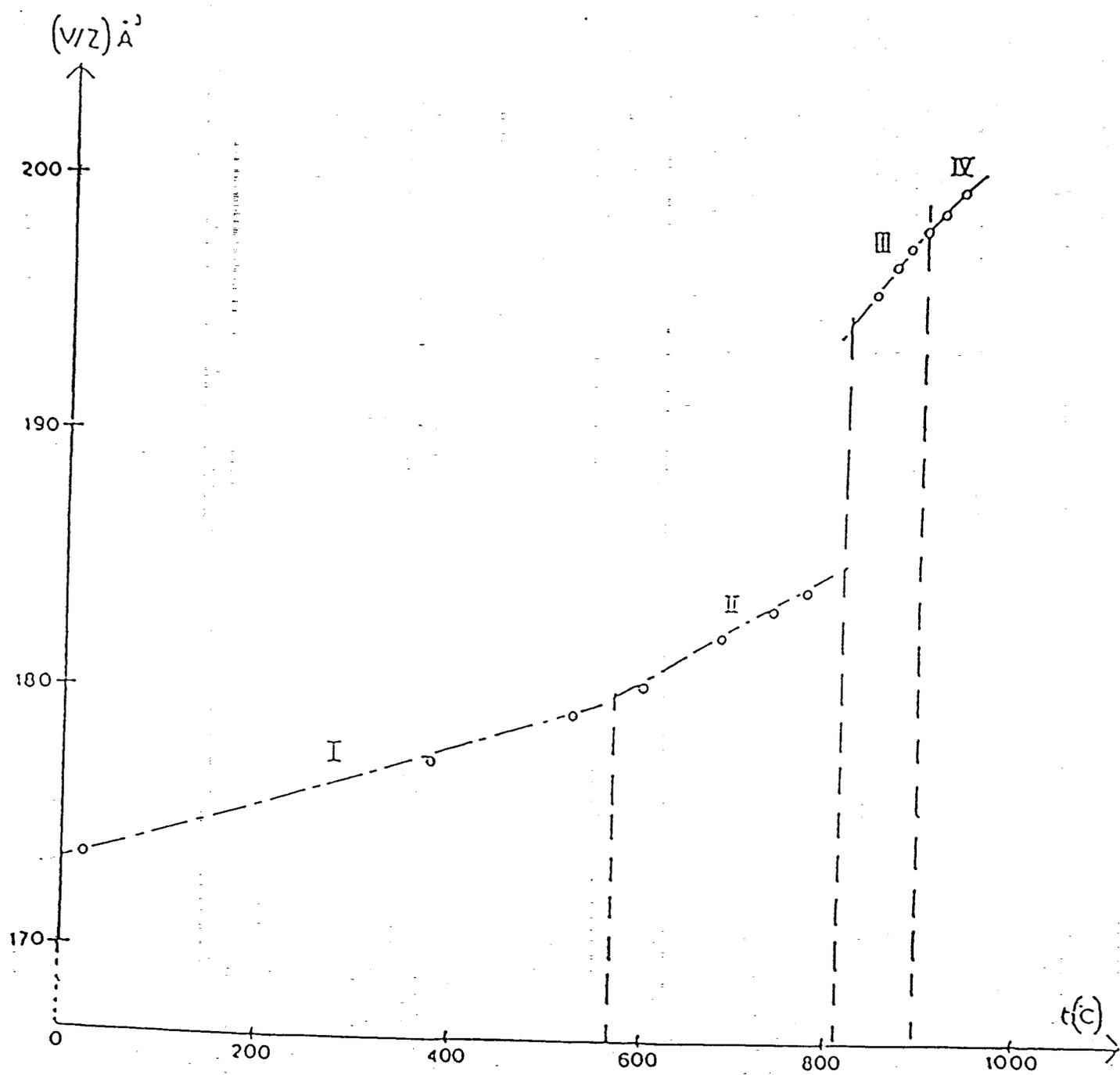


Figure 9 : Evolution du volume molaire de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0.5$)
en fonction de la température

II.3.4. Conductivité

L'étude de la conductivité en fonction de la température a été réalisée par la méthode des impédances complexes sur des échantillons frittés. Cette méthode n'intervenant ici que pour la mise en évidence des transitions de phases, sa description sera réalisée dans le chapitre IV lors de l'étude des substitutions cationiques dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.

La figure 10 présente l'évolution du logarithme décimal de la conductivité en fonction de $1000/T$ entre 300°C ($\approx 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et 850°C ($\approx 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) les valeurs de la conductivité restent modestes.

La courbe présente trois domaines sensiblement linéaires pour lesquels la conductivité suit une loi d'Arrhénius $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ caractérisant les formes I, II et III de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. On observe un saut de conductivité et un changement de pente lors des transitions de phases respectivement à $t_1 \approx 570$ et $t_2 \approx 820^\circ\text{C}$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées par A.T.D. et diffraction X en fonction de la température. Les énergies d'activation sont respectivement $\Delta E_{(I)} = 0,67$, $\Delta E_{(II)} = 0,54$ et $\Delta E_{(III)} = 1,28$ eV.

L'appareillage utilisé ne permet pas d'atteindre le domaine de stabilité de la forme IV.

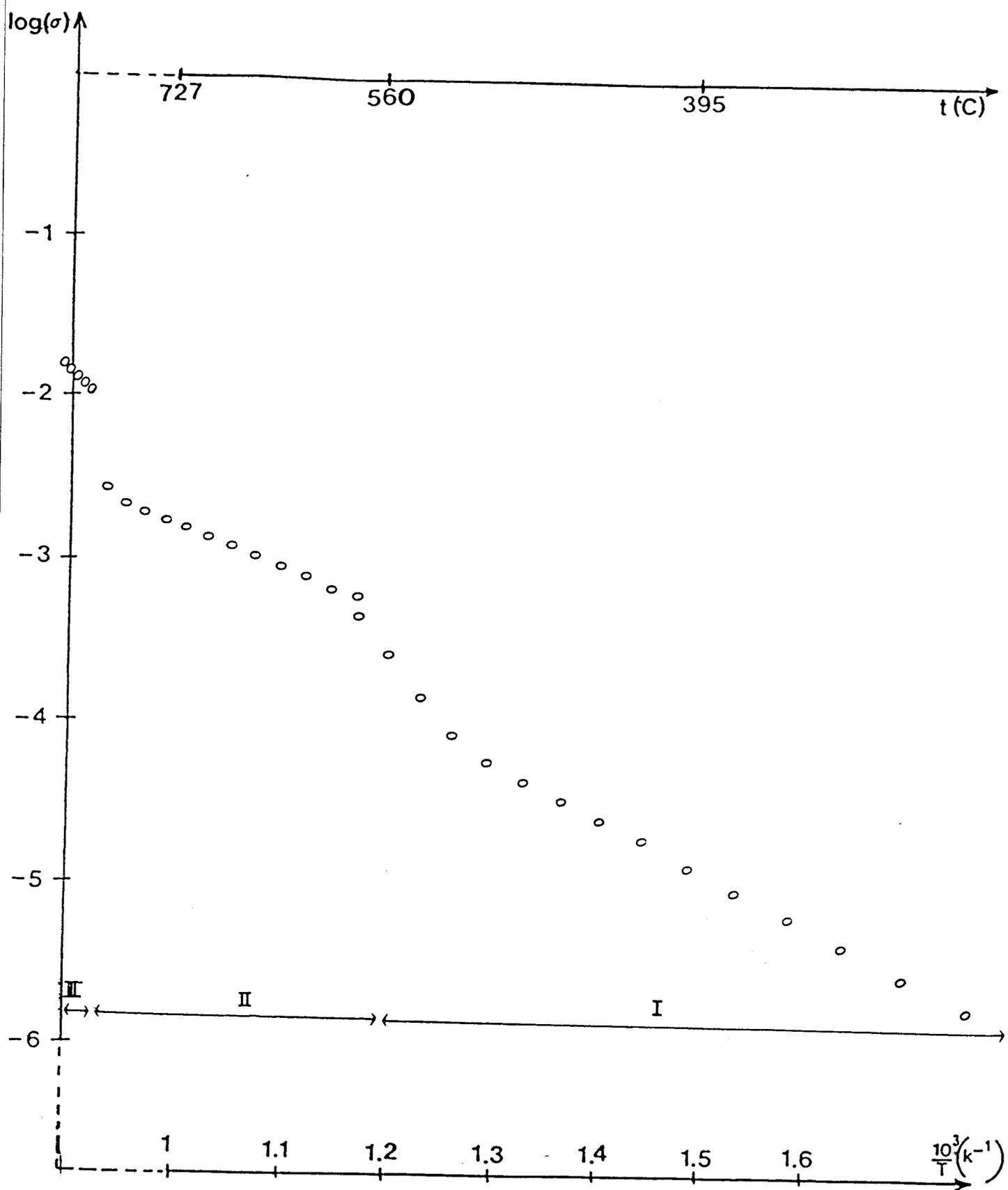


Figure 10 : Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour $Na_3Bi(PO_4)_2$, ($x=0,5$)

II.4. Le composé $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, ($x=0,833$)

II.4.1. Caractérisations à température ambiante

Le cliché de diffraction des rayons X sur poudre de $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ à l'ambiante a pu être indexé sans difficulté dans une maille cubique de paramètre $a=10,111(1)\text{Å}$ (Tableau V). La valeur de la masse volumique déterminée ($\rho_{\text{exp.}} = 5,39\text{g/cm}^3$) est en bon accord avec la valeur calculée en supposant la présence de deux unités $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ par maille ($\rho_{\text{calc.}} = 5,41\text{g/cm}^3$). Ce composé, qui a été signalé récemment (34), serait isotype de l'eulytine $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ($\text{Bi}_3\text{Bi}_5(\text{SiO}_4)_6$) dont le groupe spatial annoncé est $I\bar{4}3d$. (structure non centrosymétrique).

Un test de génération de second harmonique, réalisé à température ambiante (35), s'étant révélé positif ($r_h \neq r_h$ quartz), $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ cristallise bien dans une structure non centrosymétrique. Des monocristaux ont été obtenus lors d'essais systématiques de cristallisation dans le système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ à partir de la composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{BiPO}_4$.

TABLEAU V

Indexation du spectre de diffraction X à l'ambiante de la phase cubique $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ [$a = (10,111 \pm 0,001)\text{Å}$]

h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I
2 1 1	4,127	4,119	F
2 2 0	3,574	3,572	f
3 1 0	3,197	3,199	TF
3 2 1	2,702	2,703	TF
4 0 0	2,527	2,531	Mf
3 3 2	2,155	2,156	Mf
4 2 2	2,064	2,064	TF
4 1 0	1,983	1,983	TF

TABLEAU V (SUITE)

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I
4 3 3	1,734	1,734	F
6 1 1	1,640	1,640	MF
6 2 0	1,598	1,599	MF
5 4 1	1,560	1,559	MF
6 3 1	1,490	1,490	Mf
4 4 4	1,459	1,459	Mf
7 1 0	1,430	1,429	Mf
5 5 2	1,376	1,376	mF
6 4 2	1,351	1,351	tf
7 3 0	1,327	1,328	tff

Nous avons envisagé une détermination structurale de cette phase. A cette fin, les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Philips PW 1100. A l'examen de celle-ci, une première remarque s'impose : les intensités des réflexions d'indices h k l tel que $2h + l = 4n + 1$ ne sont pas nulles ; le miroir d du groupe spatial retenu pour les phases de structure eulytine n'existe donc pas dans notre cas.

Dans les phases de structure eulytine contenant deux cations différents, il est généralement admis que les cations sont répartis dans le site 16c du groupe spatial $I\bar{4}3d$. Les phosphates de ce type connu sont toujours formés d'un ion divalent et d'un cation tri-, tétra- ou pentavalent et peuvent être formulés $M_{4n-1}^{II} M^{II+n} (PO_4)_3n$; les principaux sont rassemblés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Principaux phosphates de structure eulytine

	M ^{II}	M ^{II+n}	Réf. 36
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

A notre connaissance, autre que Na₃Bi₅(PO₄)₆, le seul phosphate contenant un cation monovalent est K₃Bi₅(PO₄)₆ ; malheureusement la structure de celui-ci, n'a pu être menée à terme (37).

L'absence de miroir d est vraisemblablement due à un ordre s'établissant entre les atomes alcalins et le bismuth. Il ne nous a été possible de trouver un groupe spatial cubique centré permettant de rendre compte d'un tel ordre.

De plus, les intensités des réflexions équivalentes, et notamment celles des réflexions se déduisant l'une de l'autre par un axe 3, restent très différentes même après application des corrections d'absorption.

Il est donc probable que le cristal étudié était maclé ou, plus vraisemblablement, que la symétrie de la structure est, du fait de l'ordre, beaucoup plus basse. En l'absence de renseignements supplémentaires sur cette symétrie, d'une part, et de monocristaux de forme géométrie simple, d'autre part, nous

n'avons pu poursuivre cette étude structurale.

Toutefois, dans le but de mettre en évidence une éventuelle transition ordre-désordre, nous avons réalisé une étude de ce composé en fonction de la température par différentes techniques.

II.4.2. Etudes en fonction de la température

Le cliché de diffraction X en fonction de la température (figure 11) montre une réaction de décomposition partielle de $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ en $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ et BiPO_4 entre 500 et 680°C et sa reformation à température supérieure à 680°C. Au dessus de 820°C, le composé se transforme de façon irréversible en un mélange de deux phases, observées lors de l'investigation du ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$; il ne nous a pas été possible de préciser la formule de ces phases.

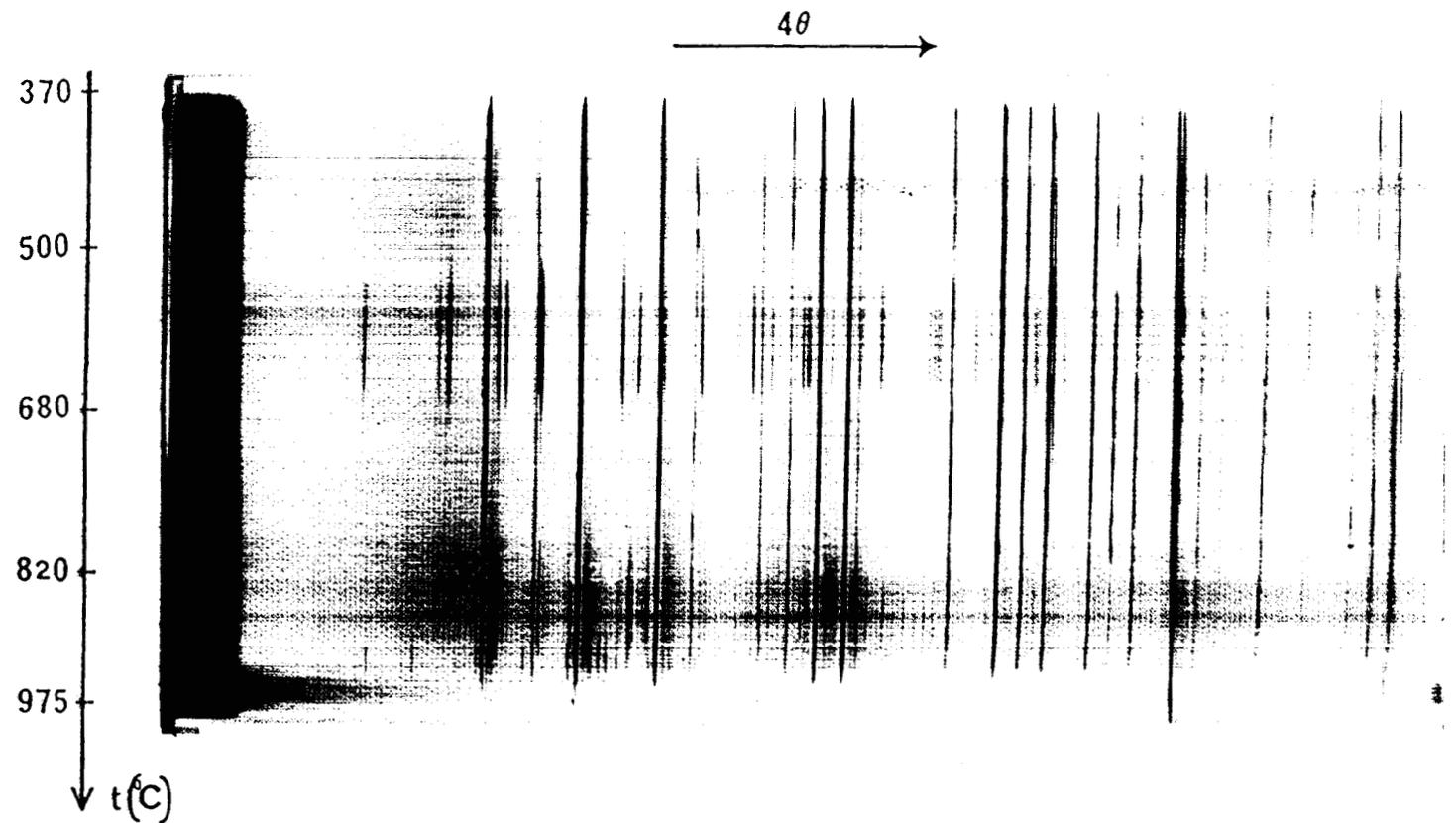
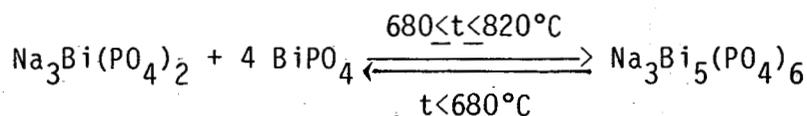


Figure 11 : Spectre de diffraction X pour $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$,
($x=0,833$) en fonction de la température

$\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ n'est donc stable qu'entre 680 et 820°C. Le schéma réactionnel de formation et de décomposition dans sa zone de métastabilité s'écrit :



Nous donnons dans le tableau VII, l'indexation du cliché X à 750°C.

TABLEAU VII

Indexation du spectre de diffraction X de la phase cubique $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ à 750°C [$a = (10,222 \pm 0,002)\text{Å}$]

h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I
2 1 1	4,176	4,173	F
2 2 0	3,617	3,614	f
3 1 0	3,236	3,232	TF
3 2 1	2,733	2,732	TF
4 0 0	2,558	2,555	Mf
3 3 2	2,179	2,179	Mf
4 2 2	2,088	2,086	TF
5 1 0	2,006	2,005	TF
4 3 3	1,755	1,753	F
6 1 1	1,659	1,658	MF
6 2 0	1,616	1,616	MF
5 4 1	1,576	1,577	MF
6 3 1	1,506	1,507	MF
4 4 4	1,471	1,475	Mf
7 1 0	1,445	1,445	Mf
5 5 2	1,390	1,391	MF
6 4 2	1,364	1,366	tff
7 3 0	1,340	1,342	tff

La figure 12 montre l'évolution du paramètre de la maille en fonction de la température. On observe un changement brusque, au voisinage de 710°C, du paramètre de la maille qui pourrait traduire la présence de la transition ordre-désordre suspectée lors de l'étude préliminaire sur monocristaux.

La mesure de la conductivité sur des échantillons frittés à 800°C, a été réalisée en utilisant la méthode des impédances. La courbe $\log \sigma = f(10^3/T)$ (Figure 13) présente deux portions sensiblement rectilignes linéaires caractérisant les domaines où $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ apparaît pur, métastable ou stable. Les énergies d'activation nettement différentes (respectivement 0,87 et 0,32eV), pourraient correspondre à deux formes (ordonnée et désordonnée) du composé. Entre les portions rectilignes, l'évolution de la courbe au chauffage, traduit dans la zone 500-680°C, le passage par un domaine biphasé.

L'évolution de la courbe au refroidissement s'accorde également avec l'existence de deux formes avec passage de l'une à l'autre cette fois sans décomposition.

La différence des comportements au chauffage et au refroidissement appelle quelques commentaires :

La courbe enregistrée au chauffage (échantillon trempé) se situe au-dessus de celle obtenue par refroidissement dans la cellule de mesure. Cela est vraisemblablement dû à la présence dans le produit initial d'un plus grand nombre de défauts favorisant la conductivité, leur nombre diminuant ou s'annulant lors du recuit s'opérant au cours du cycle de mesure. La stabilisation de la conductivité lorsque la température croît de 350 à 500°C traduit ce phénomène de recuit.

Ces deux études de $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ en fonction de la température nous permettent de proposer une séquence des transformations subies.

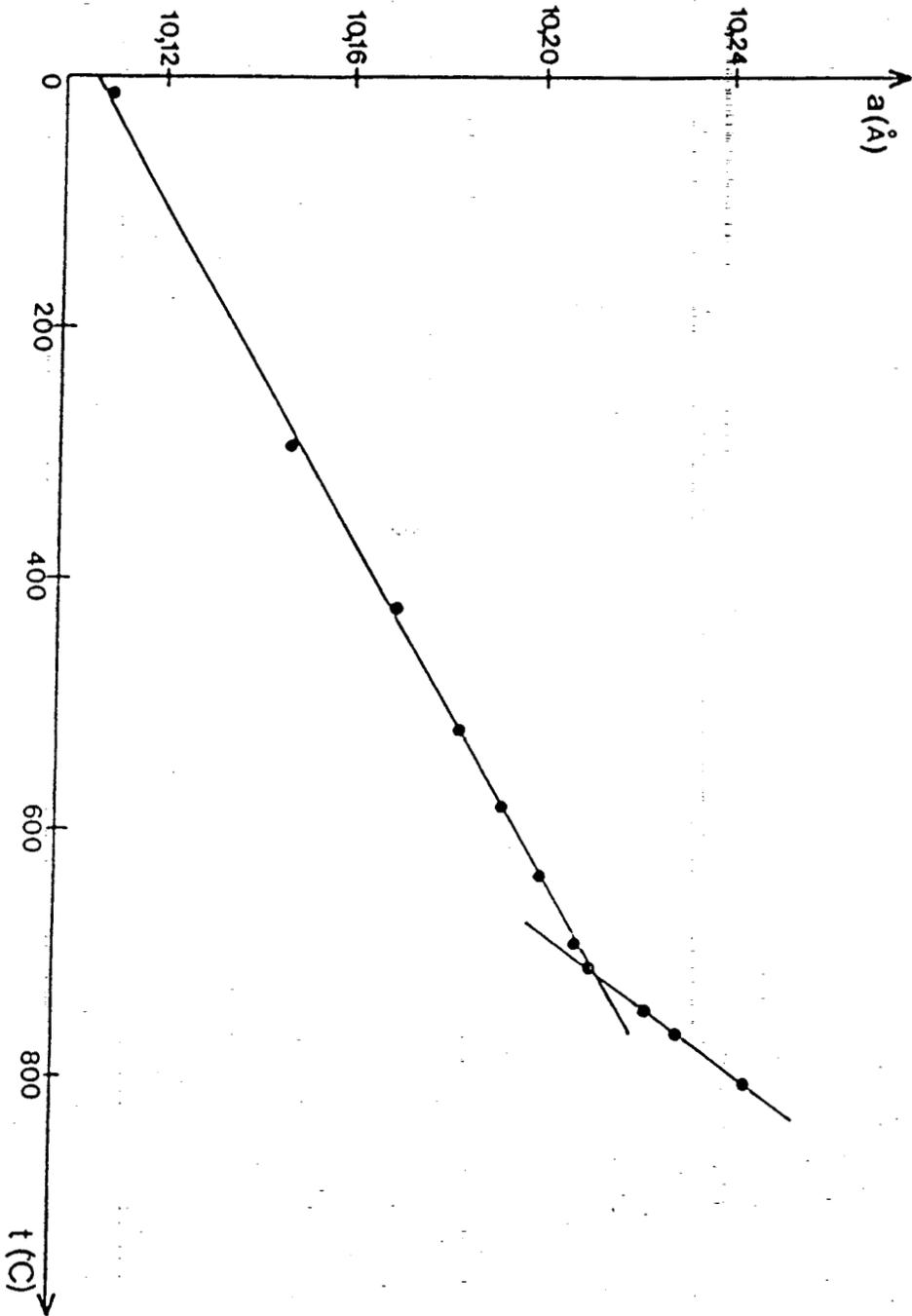
$\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ est obtenu métastable par trempe à l'air dans une forme ordonnée. Lors du chauffage une décomposition réversible de cette forme en $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ et BiPO_4 survient entre 500 et 680°C. De 680 à 820°C, $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ est stable ; il subit vraisemblablement une transformation ordre-désordre au

voisinage de 710°C.

L'énergie mise en jeu lors de la transition est très faible puisqu'aucun effet thermique n'est décelé par ATD. Par ailleurs, le domaine de température trop élevé ne permet pas de réaliser l'étude par D.S.C, technique plus sensible.

Lors du refroidissement, la transition désordre-ordre a lieu apparemment avec un retard de 150°C environ. La décomposition de la forme ordonnée dans la zone de température atteinte n'est plus suffisante pour être mise en évidence par conductimétrie ou diffraction X.

Figure 12 : Evolution du paramètre de la maille de $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ ($x=0,833$) en fonction de la température



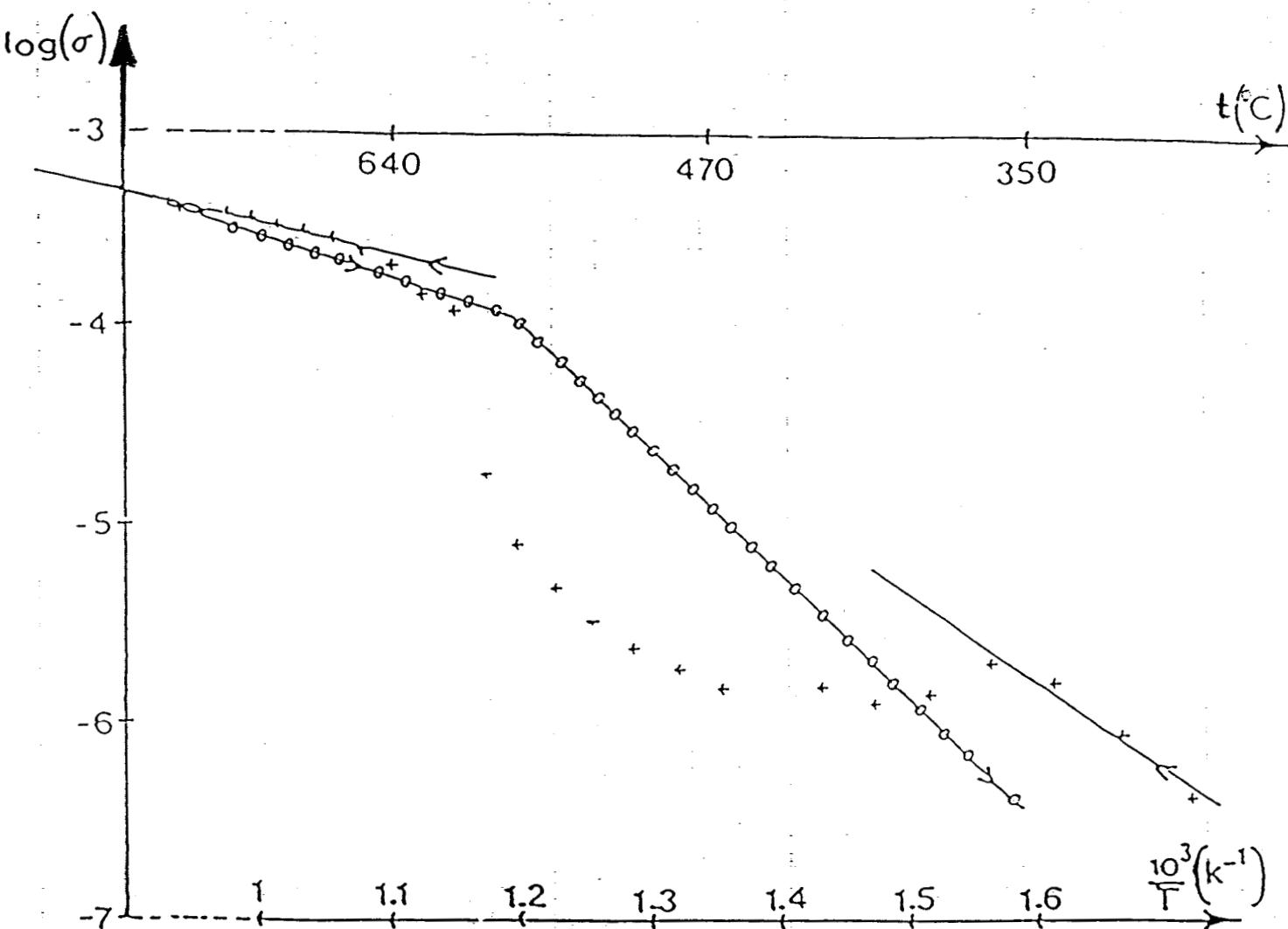


Figure 13 : Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour $Na_3Bi_5(PO_4)_6$ ($\kappa=0.833$)

II.5. Les phases du domaine $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (Fig.14)

On observe dans cette partie du système une solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$ présentant les symétries quadratique et cubique à faces centrées des formes α et γ de Na_3PO_4 respectivement, pour $0 \leq x \leq x_1$ ($x_1=0,03$ à température ambiante).

La température de la transition réversible entre les deux formes a été mesurée par analyse thermique différentielle à 330°C pour Na_3PO_4 . Elle s'abaisse jusqu'à 220°C environ lorsque x passe de 0 à 0,03.

Des tests de génération de second harmonique réalisés sur les compositions $x=0,01$ et $0,03$ de la forme stable à l'ambiante, montrent la présence de très faibles signaux ; une structure non centrosymétrique et des propriétés non linéaires ne peuvent être à priori exclues pour cette phase. Au-dessus de la transition on observe la phase γ cubique à faces à centrées pure dans un domaine de composition variable selon la température. Sa limite passe de 0,05 à 0,29 lorsque la température croît de 220 à 975°C . Entre 975 et 1550°C intervient la fusion.

La phase γ pure est stabilisée à température ambiante pour $0,03 < x \leq 0,05$ quelque soit son mode de refroidissement et pour $0,05 < x \leq 0,10$ lorsque les échantillons ont préalablement subi une trempe à l'air depuis 800°C . Le chauffage de cette phase au-dessus de 900°C met en évidence par A.T.D un endotherme réversible, d'intensité croissante avec le taux de bismuth. Il est détecté à 965°C à partir de $x=0,05$. Un tel phénomène a été observé pour la phase cubique correspondante du système $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-NaZr}_2\text{PO}_4$ (28). Comme dans ce cas, nous pourrions l'attribuer à une transformation ordre-désordre. Le domaine de température trop élevé n'a pas permis de mettre en évidence cette transition par d'autres techniques dont nous disposons au laboratoire.

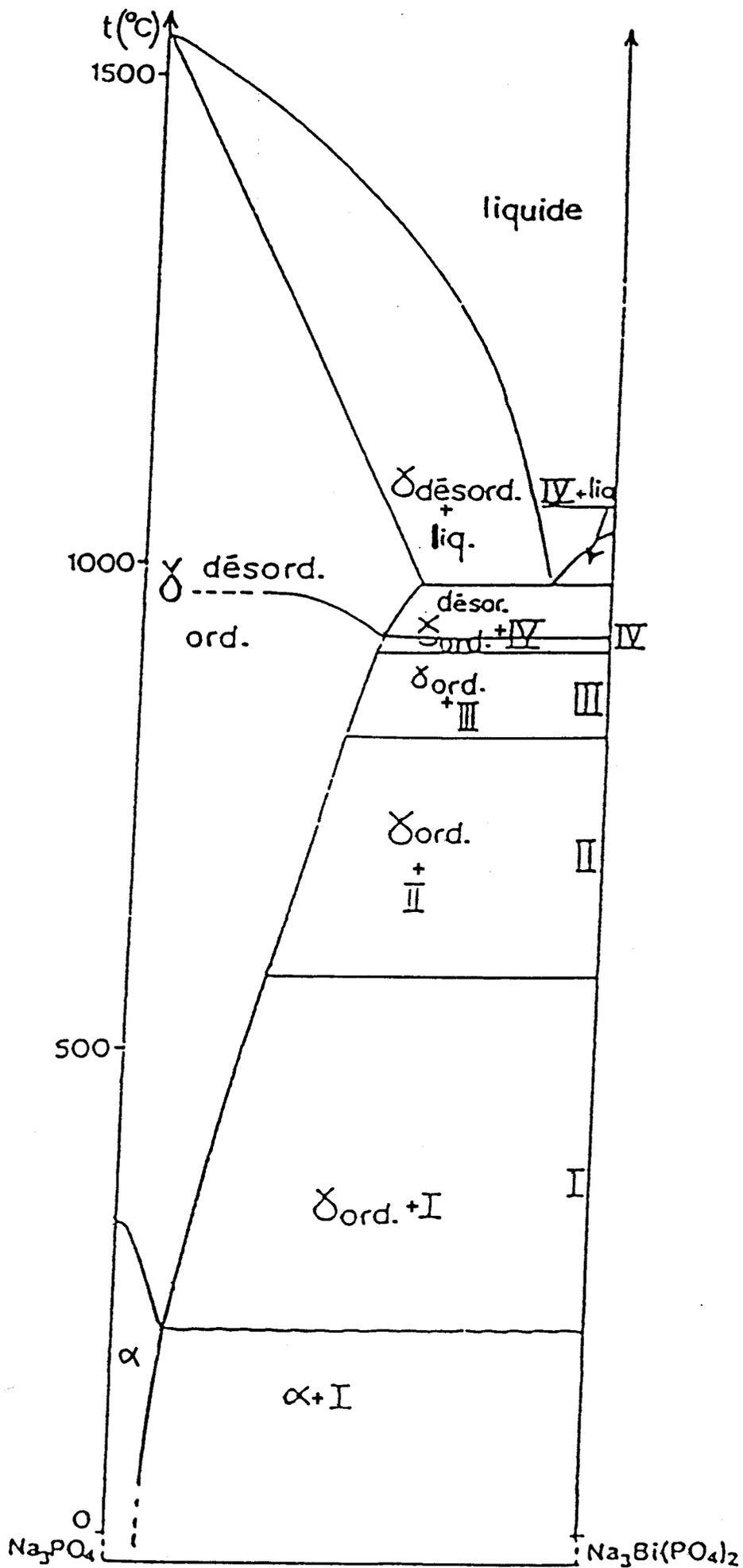
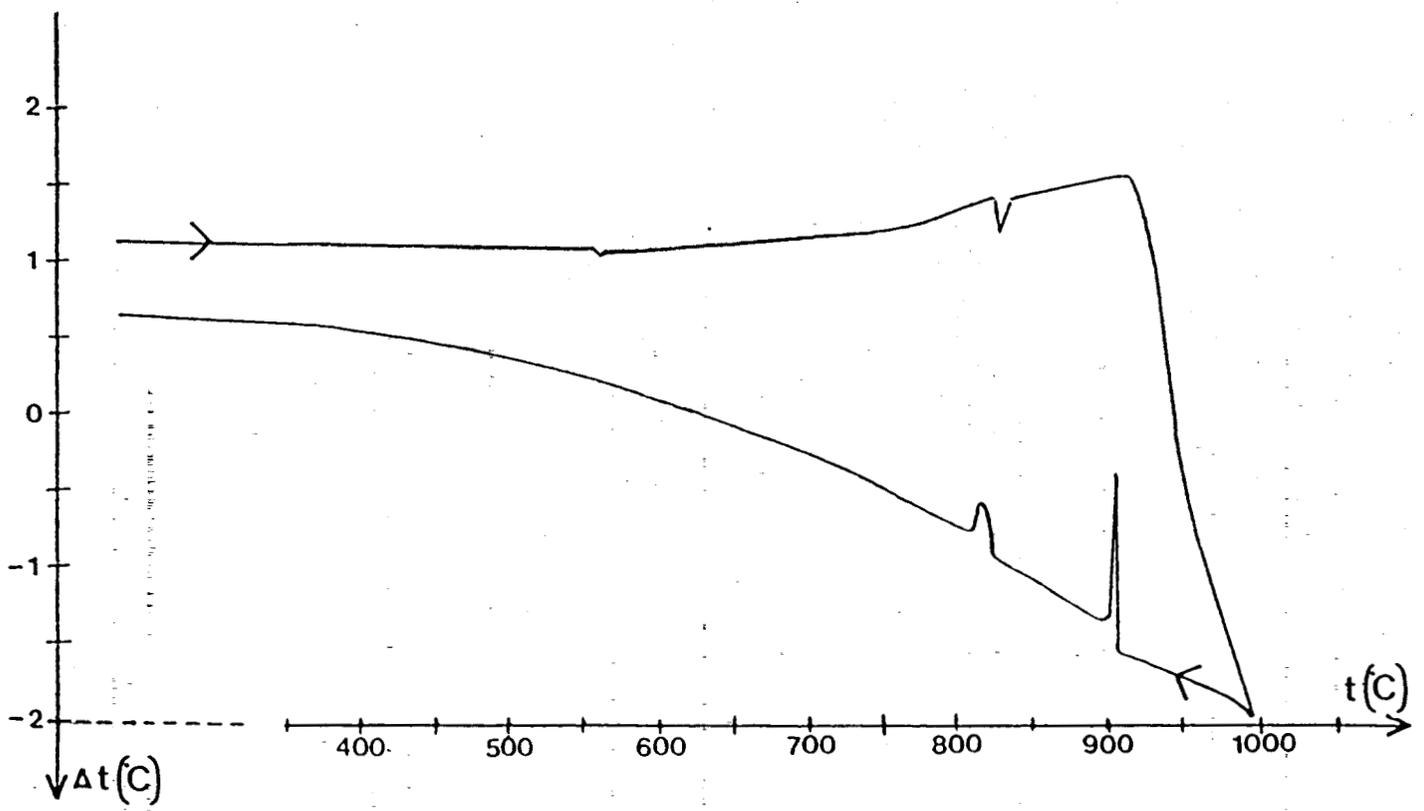


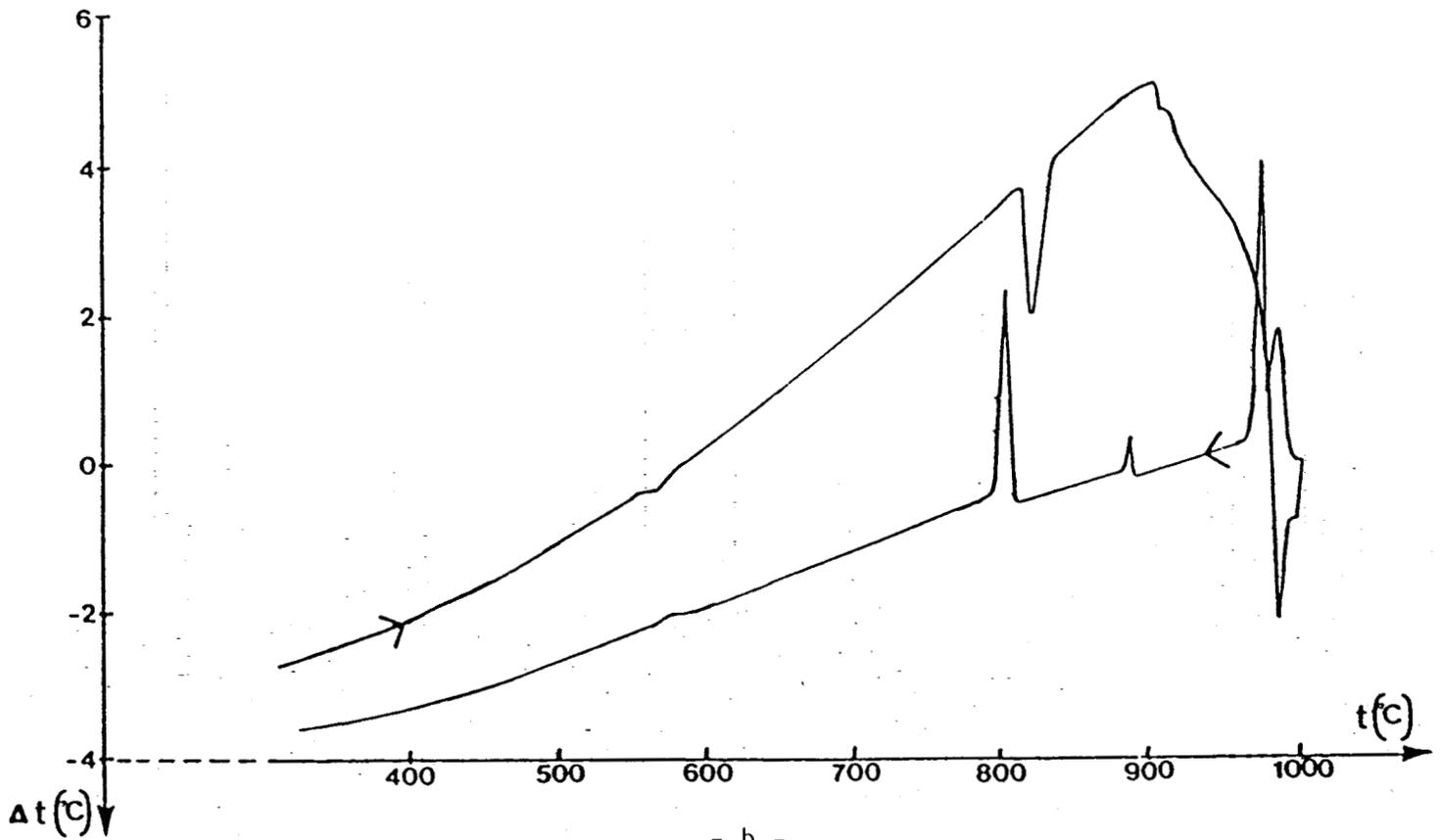
Figure 14 : Phases du domaine Na_3PO_4 - $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

La limite de la solution solide a été déterminée pour chacune des températures correspondant respectivement aux transitions de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (575, 820 et 905°C), à la transition γ ordre \longrightarrow γ désordre (925°C), et à la fusion d'un eutectique à 975°C par le tracé des triangles de Tamman à partir d'analyses thermiques différentielles d'échantillons biphasés ($x_1 < x < 0,5$).

L'eutectique est observé pour $x \approx 0,435$. Nous présentons en exemple les courbes d'A.T.D pour les compositions $x=0,25$ et $x=0,45$ (figure 15a et b) et le diffractogramme X en fonction de la température pour $x=0,40$ (figure 16).

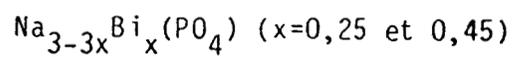


- a -



- b -

Figure 15 : Courbes d'A.T.D. pour les compositions



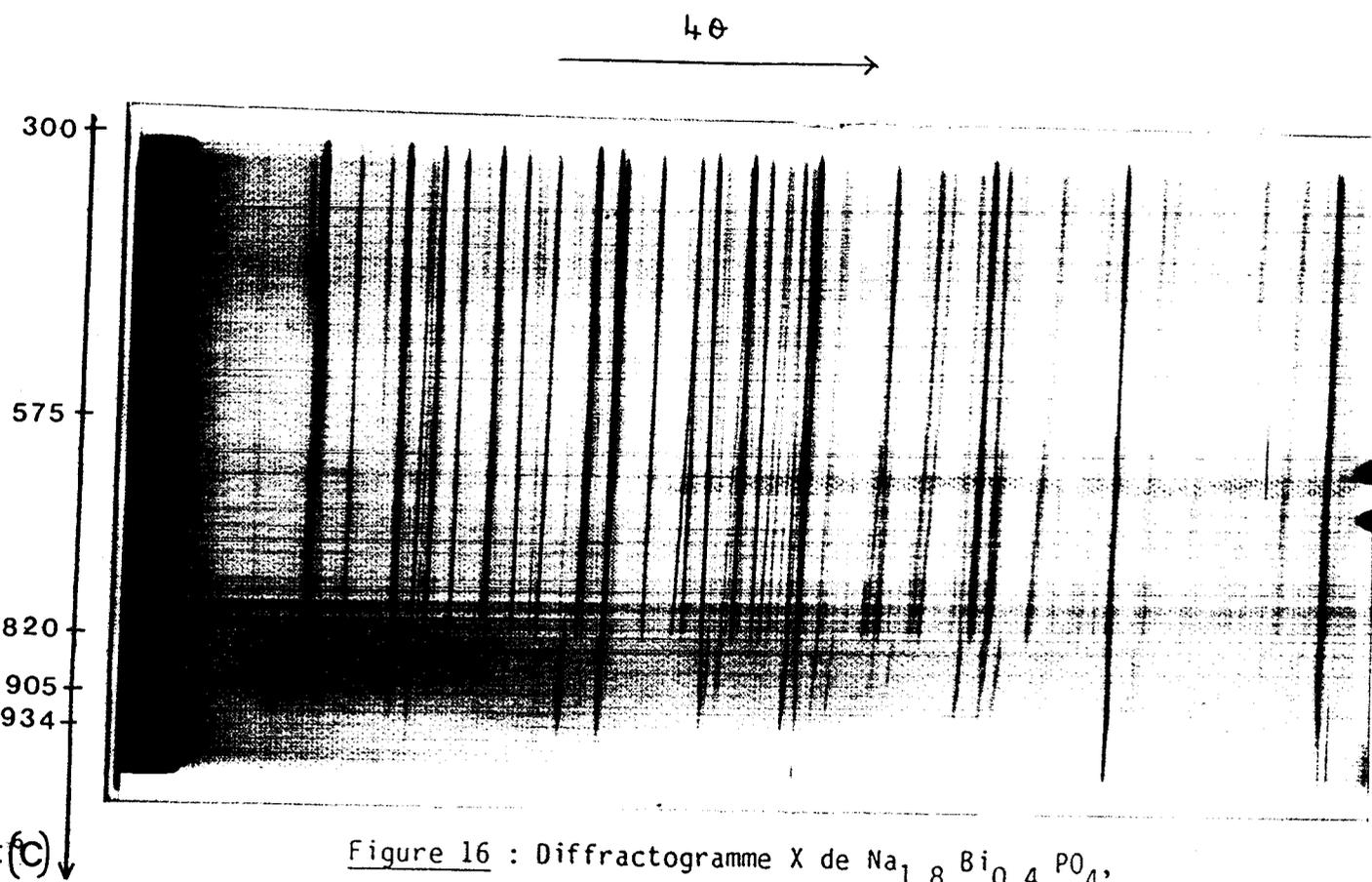


Figure 16 : Diffractogramme X de $\text{Na}_{1.8}\text{Bi}_{0.4}\text{PO}_4$,
 en fonction de la température

II.6. Les phases du domaine $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4$ (Fig.17)

Une seconde solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$ présentant les différentes formes de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ est observée dans ce domaine pour $0,5 \leq x \leq x_L$. x_L qui vaut 0,51 à l'ambiante, croît jusqu'à 0,62 lorsque la température atteint 925°C. Les températures de transitions t_1 , t_2 et t_3 entre les différentes phases sont fonction de x . Partant de $x=0,5$, t_1 augmente légèrement de 575 à 600°C lorsque x passe à 0,525 ; t_2 et t_3 évoluent toutes deux depuis 820 et 905°C pour se rejoindre à 760°C pour $x = 0,55$. La fusion intervient à une température variable selon x ($925 \leq t_f \leq 1025^\circ\text{C}$).

La figure (18.a et b) donne un exemple de courbe d'analyse thermique différentielle et de diffractogramme X pour la composition $x=0,51$ de cette solution.

Les valeurs de x aux différentes températures ont été déterminées à partir des analyses thermiques différentielles d'échantillons non monophasés ($x_L < x < 1$). Dans ce domaine les effets thermiques, caractérisant t_1 , t_2 et t_3 ainsi que la fusion d'un eutectique à 925°C sont observés à températures constantes (figure 19). Les valeurs de x pour lesquelles ces pics disparaissent (t_2 , t_3) permettent, d'une part, de confirmer l'existence du composé $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ ($x=0,833$), et d'autre part, de déterminer le domaine maximum d'étendue de la solution solide. Dans ce dernier cas, le pic correspond à la fusion d'un eutectique de composition voisine de $x=0,69$ (maximum du pic).

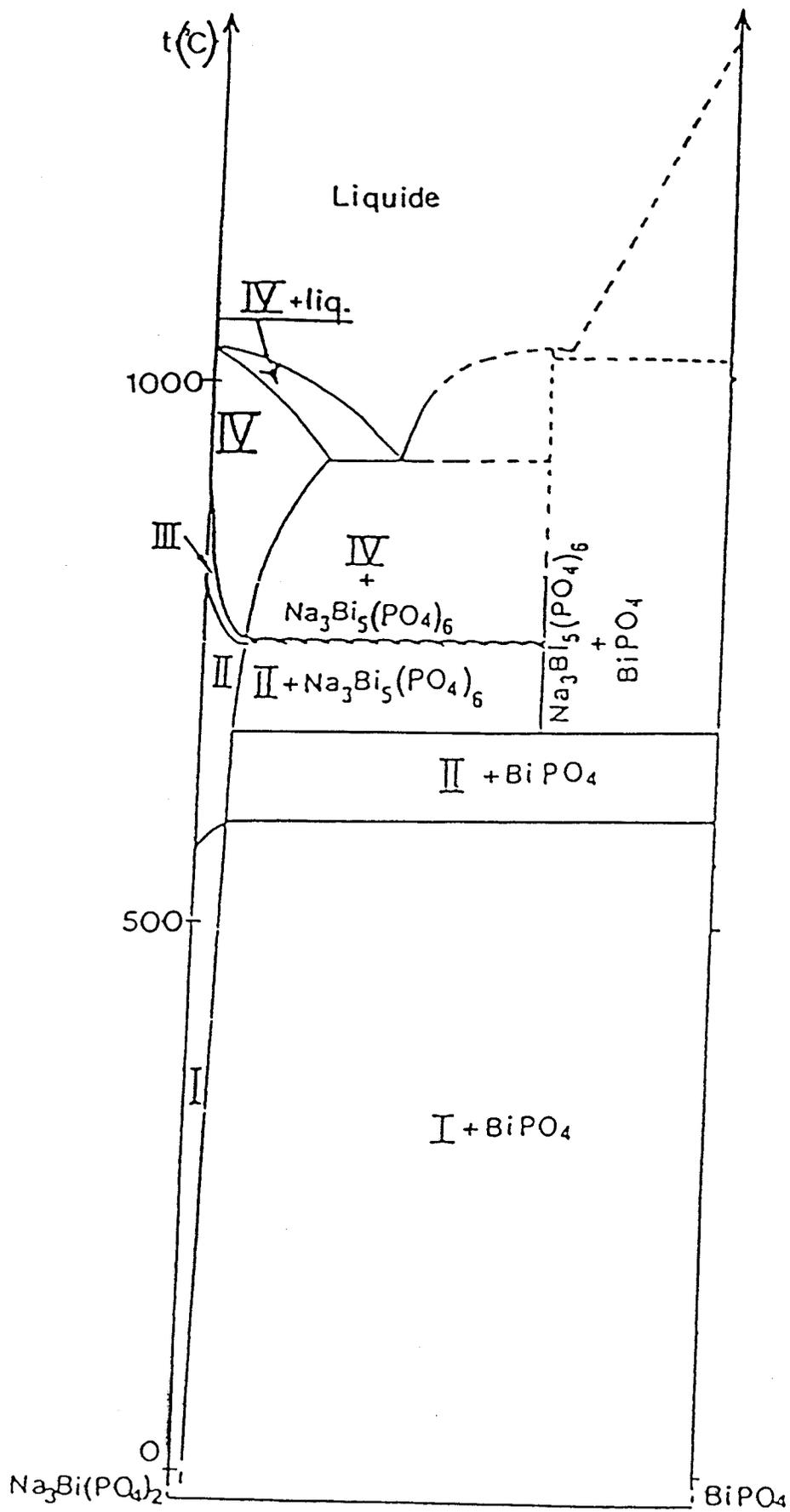
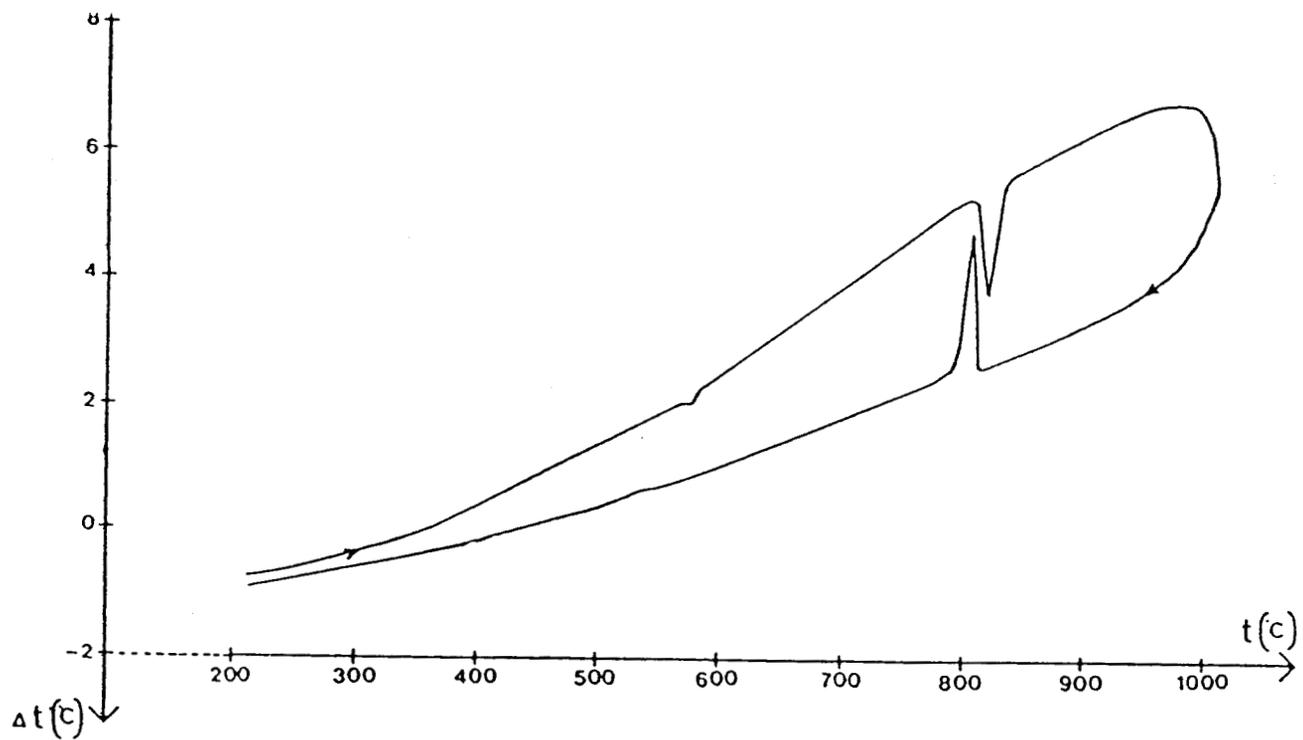
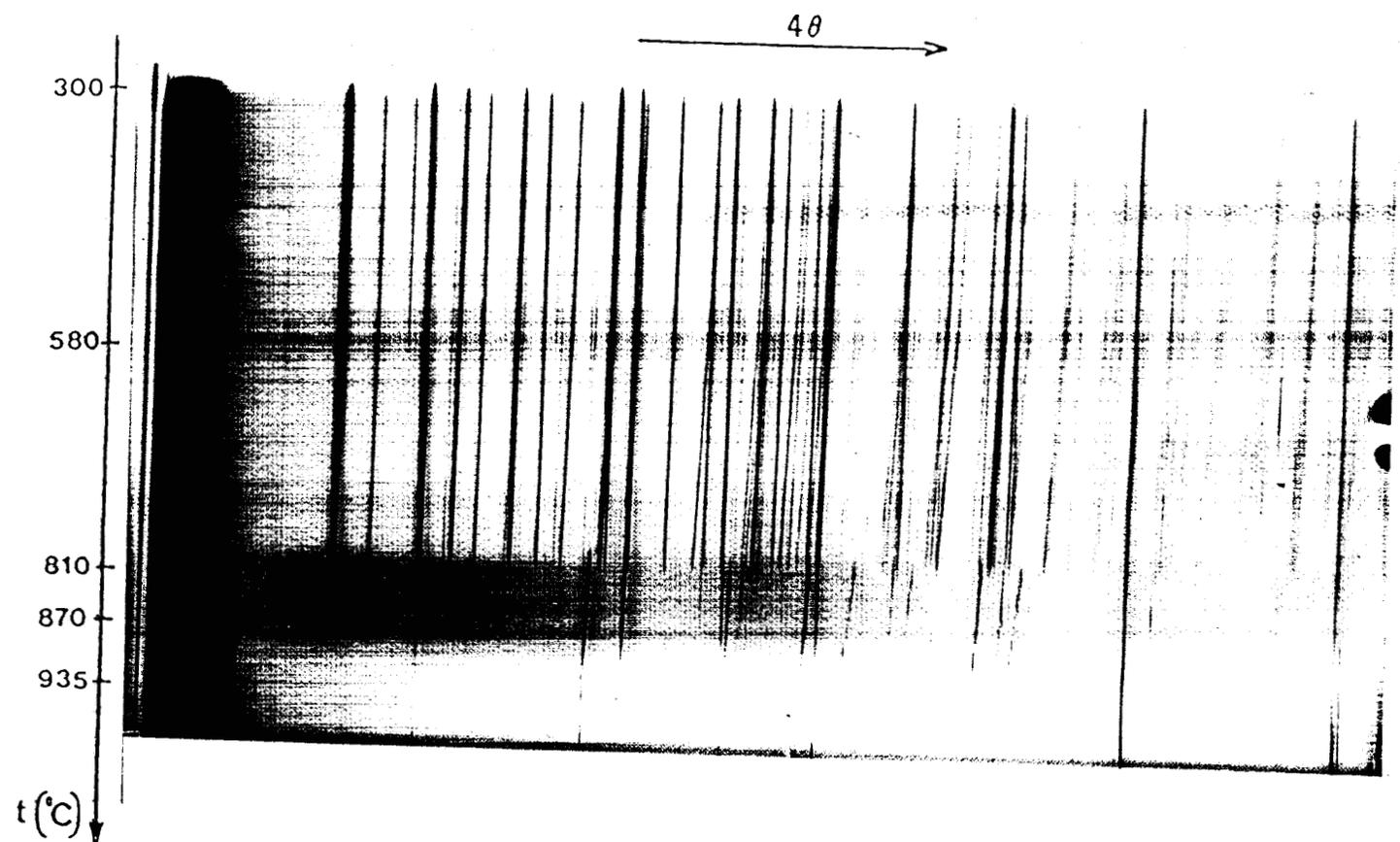


Figure 17 : Phases du domaine $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ - BiPO_4

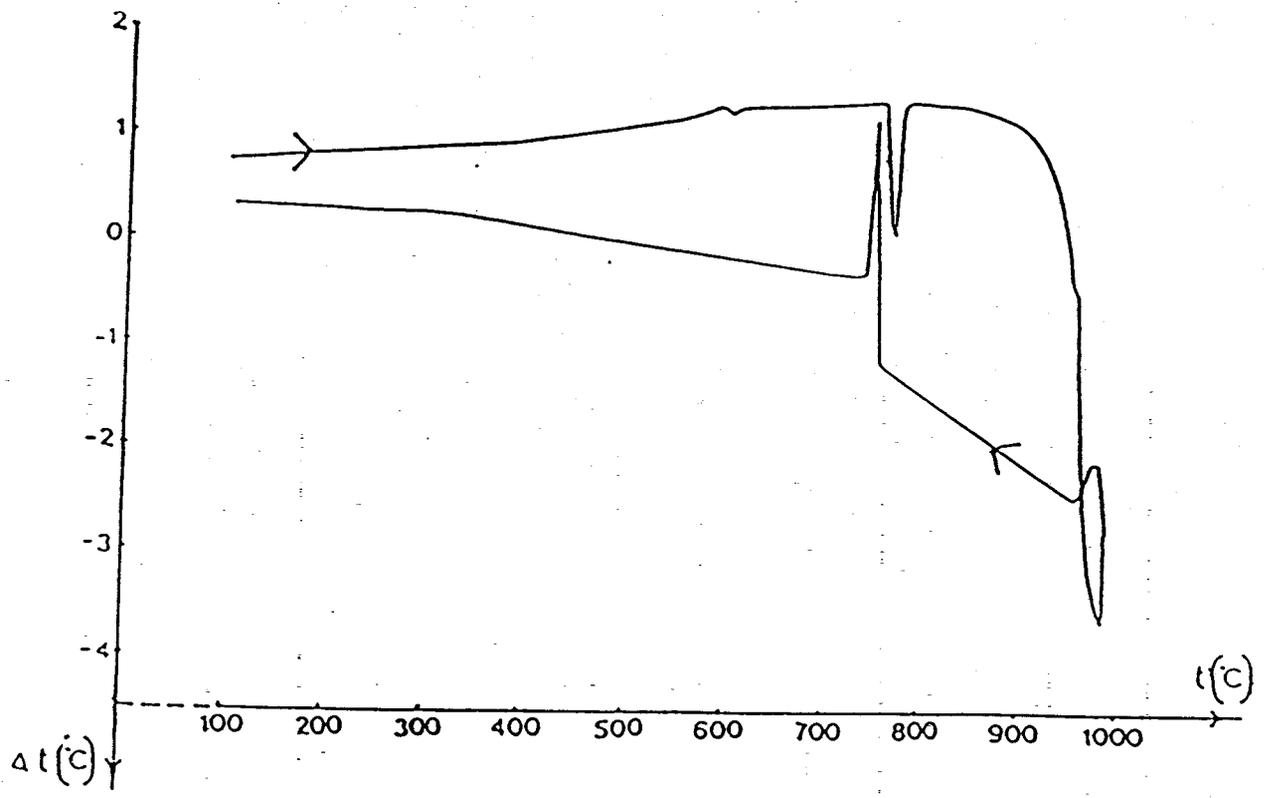


- a -

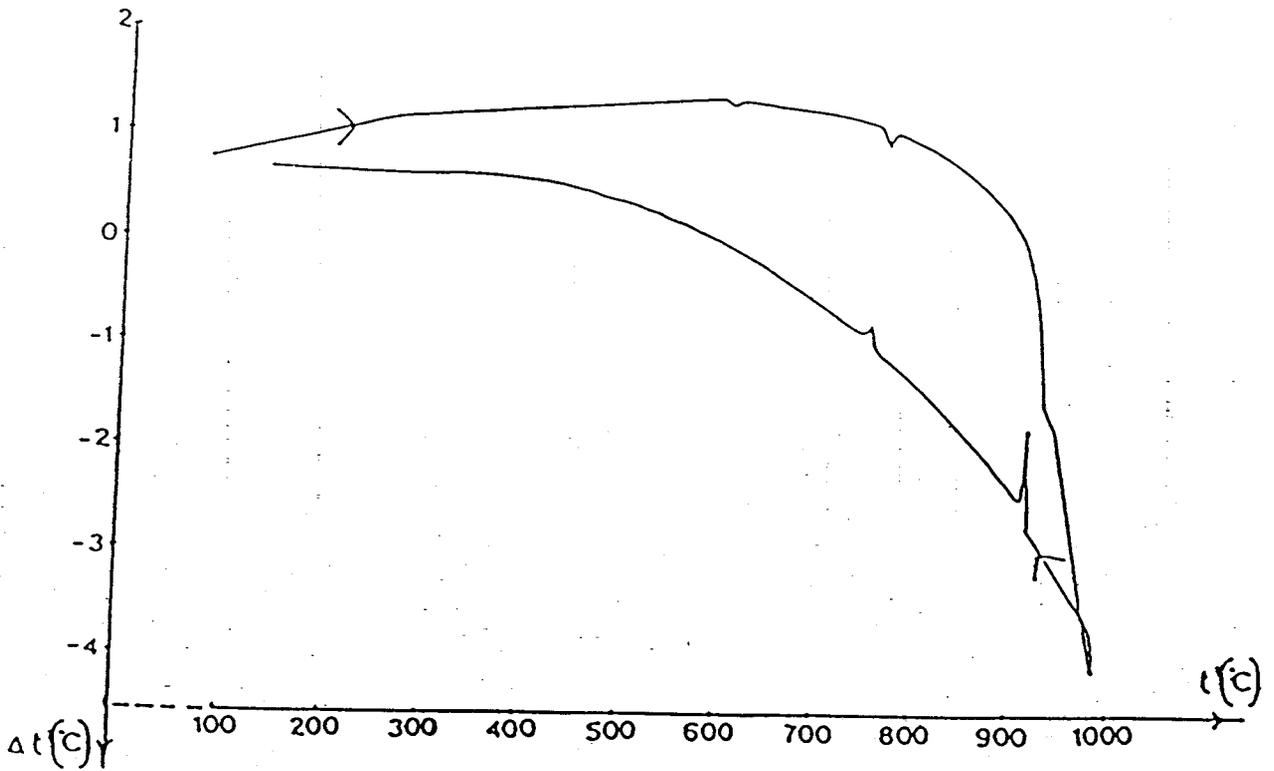


- b -

Figure 18 : Courbe d'A.T.D. (a) et diffractogramme X en fonction de la température (b) pour $\text{Na}_{1,47}\text{Bi}_{0,51}\text{PO}_4$, ($x=0,51$)



$x = 0,60$



$x = 0,80$

Figure 19 : Courbes d'A.T.D. pour $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)$ ($x=0,60$ et $x=0,80$)

Le tracé du diagramme de phases dans ce domaine ($x_L < x < 1$) découle de ces observations et des propriétés particulières de stabilité de $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ (Paragraphe II.4.). En dessous de 680°C nous avons des domaines biphasés. Ceci est aussi vrai à $680 \leq t \leq 820^\circ\text{C}$ sauf pour $x=0,833$.

A $t \geq 820^\circ\text{C}$, la décomposition partielle de $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ intervient et nous avons préféré traduire en lignes discontinues les résultats correspondant à cette partie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A.M. GLASS, S.G. ABRAHAMS, A.A. BALLMAN et G. LOIACONO,
Ferroélectrics 47, 579 (1978)
- 2 - M. PALASSI et F. REMY, Bull. Soc. Chim. Fr., 8, 2795 (1971)
- 3 - A.W. KOLSI, Rev. Chim. Minéral., t.13, 416 (1976)
- 4 - M. DIOURI, M. DRACHE, D. THOMAS,
Rev. Chim. Minéral., t.23, 746 (1986)
- 5 - L.H. BRIXNER, R.B. FLIPPEN, W. JEITSCHKO,
Mat. Res. Bull. 10, 1327 (1975)
- 6 - L.H. BRIXNER, P.E. BIERSTEDT, W.F. JAEP and J.R. BARKLEY,
Mater. Res. Bull., 8, 497 (1973)
- 7 - R.V. HODENBERG and E. SALJE, Mat. Res. Bull., 12, 1029 (1977)
- 8 - E. SALJE and K. IISHI, Acta Cryst., A33, 399 (1977)
- 9 - J.M. KIAT, P. GARNIER, G. CALVARIN and D. WEIGEL,
Ferroélectrics 55, 135 (1984)
- 10 - P. GARNIER, G. CALVARIN, J.F. BERAR and D. WEIGEL,
Mater. Res. Bull., 19, 407 (1984)
- 11 - A.W. SLEIGHT, H.Y. CHEN, A. FERRETTI and D.E. COX,
Mater. Res. Bull., 14, 1571 (1979)
- 12 - W.I.F. DAVID, A.M. GLAZER and A.W. HEWAT,
Phase Transitions, 1, 155 (1979)
- 13 - A. PINCZUK, B. WELBER and F.H. DACOL,
Solid State Comm., 29, 515 (1979)
- 14 - H.Y-P. HONG et S.R. CHINN,
Mater. Res. Bull., 11, 421 (1976)
- 15 - V.H. WULFF, B. FINKE and L.S. SCHWARZ,
Z. Phys. Chemie, 262, 1155 (1981)
- 16 - M. VLASSE, C. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER,
J. of solid state Chem., 35, 318 (1980)

- 17 - B. ELOUADI, L. ELAMMARI et J. RAVEZ, *Ferroélectrics*, 56, 17 (1984)
- 18 - F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCREPEL, E. BRETEY et M. de la ROCHERE,
Solid State Ionics, 9 et 10, 851 (1983)
- 19 - C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI et
R. BROCHU, *Mater. Res. Bull.*, 16, 285 (1981)
- 20 - A.W. KOLSI, A. ERB, W. FREUNDLICH et M.G. CHAMPETIER,
C.R. Acad. Sc. Paris, t.282, 575, Série C (1976)
- 21 - J. ANDO et S. MATSUNO. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 342 (1968)
- 22 - J.C. BOIVIN, Thèse d'Etat, LILLE (1975)
- 23 - F. HONNART, J.C. BOIVIN, D. THOMAS et K.J. De VRIES,
Solid State Ionics, 9 et 10, 921 (1983)
- 24 - F. ABRAHAM, Thèse d'Etat, LILLE (1980)
- 25 - J. TREHOUX, Thèse d'Etat, LILLE (1981)
- 26 - P. CONFLANT, Thèse d'Etat, LILLE (1985)
- 27 - J.F. BRICE, B. MAJIDI et H. KESSLER,
Mater. Res. Bull., 17, 143 (1982)
- 28 - S.J. MILNE and A.R. WEST, *J. of solid state Chem.*, 57, 166 (1985)
- 29 - D.M. WIENCH and M. JANSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 461, 101 (1980)
- 30 - J.T.S. IRVINE and A.R. WEST, *J. of Solid State Chem*, 69, 126 (1987)
- 31 - R.C.L. MOONEY-SLATER, *Z. Kristallogr.*, 117, 371 (1962)
- 32 - R. MASSE, A. DURIF et E.F. BERTAUT,
C. R. Acad. Sc. Paris, t.300, Série 11, 17, 849 (1985)
- 33 - W.W. BARKER, *J. Appl. Cryst.*, 5, 433 (1972)
- 34 - R. PERRET and D. DAMAK, *J. Less. Common Métaux*, 108, 23 (1985)
- 35 - Les tests d'O.N.L. ont été réalisés par I. LEDOUX, C.N.E.T., Bagneux
- 36 - a - 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)

37 - M-F. DEBREUILLE-GRESSE, Thèse Docteur Ingénieur (1986)

CHAPITRE III

Transition ordre-désordre dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$
Etude structurale à température ambiante et à 650°C

III.1. Généralités sur les déterminations structurales

III.1.1. Détermination des caractéristiques géométriques de la maille et du groupe spatial

Elle est réalisée par les méthodes classiques de cristal tournant et de Weissenberg. Dans les deux cas, la radiation utilisée est issue d'une anticathode de cuivre, la raie K_{α} est isolée grâce à un filtre de nickel ($\lambda_{CuK_{\alpha}} = 1,54178 \text{ \AA}$). Elles sont mises en oeuvre sur une chambre de type STOE.

III.1.1.1. La méthode du cristal tournant :

Le monocristal est collé à l'extrémité d'une tige de silice placée sur une tête goniométrique. De faibles oscillations permettent d'orienter le monocristal, c'est à dire de faire coïncider un axe cristallographique avec l'axe de rotation. Une oscillation plus importante ($\pm 100^{\circ}$) peut alors être appliquée, elle conduit à la détermination du paramètre de maille selon la direction de rotation.

III.1.1.2. La méthode de Weissenberg :

Nous avons retenu la méthode d'équiinclinaison. Elle permet la reconstruction du réseau réciproque et la détermination des paramètres réciproques autres que la période de répétition suivant l'axe de rotation. Il est alors possible d'accéder à l'ensemble des six paramètres de maille qui seront affinés par la suite.

L'examen de l'égalité des intensités des réflexions conduit à la connaissance des symétries et donc du groupe de Laue. L'indexation des réflexions révèle les extinctions qui correspondent, au réseau de Bravais, et/ou aux éléments de symétrie avec glissement, ces extinctions déterminent les groupes spatiaux possibles ; dans les cas où subsiste une ambiguïté, le choix entre ces groupes est effectué lors de la détermination structurale.

III.1.2. Mesures des intensités à température ambiante 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.

$$\lambda \text{ MoK}_{\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}.$$

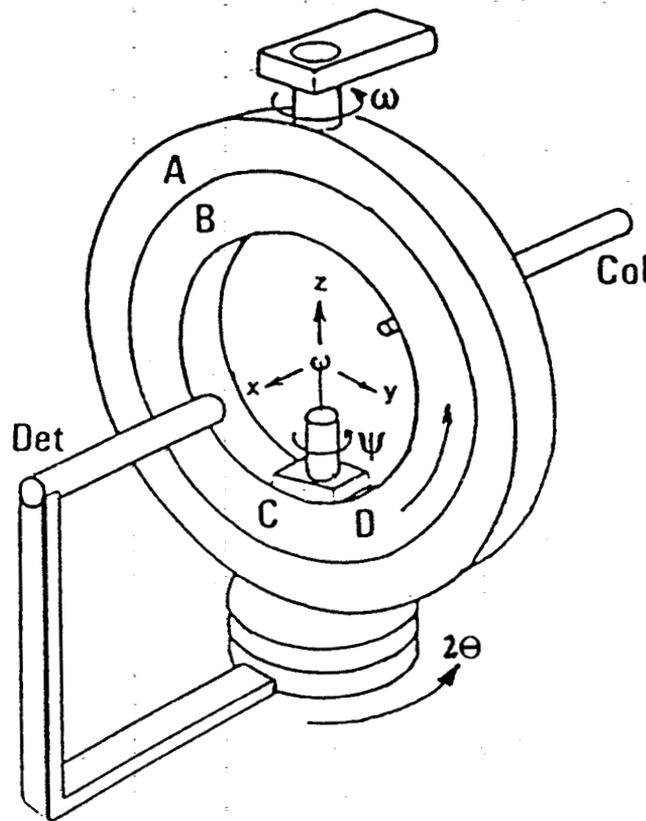


Schéma de principe du goniomètre à quatre cercles

Le monocristal est animé de rotations autour de trois axes (voir figure) notés χ , θ , ϕ de façon à amener successivement chaque plan réticulaire 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 est telle que $\theta = \omega$.

III.1.2.1. 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 et 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

χ , 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 χ , θ , ϕ correspondant aux conditions de réflexion de chaque famille de plans réticulaires, la collecte des intensités peut donc être entreprise.

III.1.2.2. 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 χ et ϕ étant 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'in-

tervalle ; si

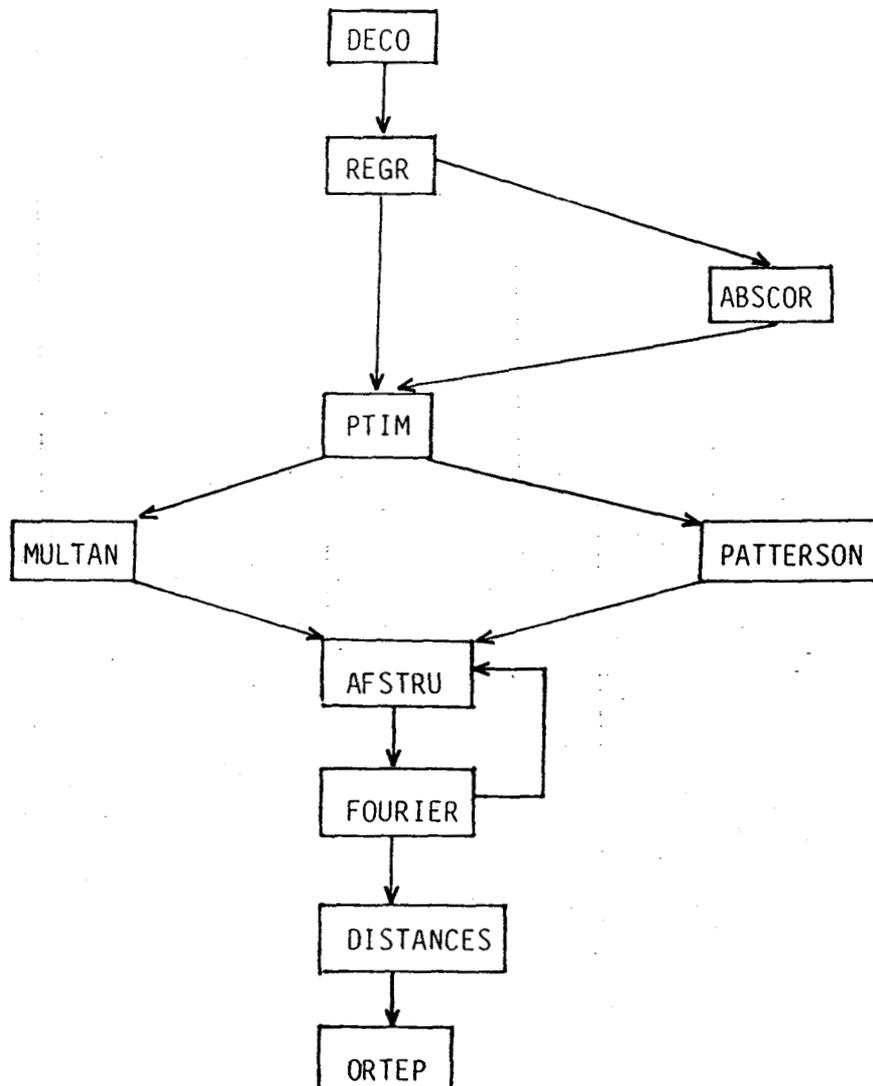
$$|\omega_1 - \omega_0| \geq \Delta\omega \quad \text{ou} \quad ||I_1 - I_0| \geq f \sqrt{I_0}$$

l'ordinateur commande automatiquement la procédure de "recentrage" du monocristal : les 25 réflexions sont explorées, et les matrices UB et M recalculées. Nous avons choisi : $\Delta\omega = 0,05^\circ$ et $f=8$.

Pour chaque réflexion, les indices de Miller h,k,l , 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 disquette magnétique.

III.1.3. 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 :



L'ensemble de ces programmes est écrit en langage FORTRAN et a été utilisé sur l'ordinateur MINI 6 de l'UER de Chimie.

Nous décrivons brièvement le rôle de chacun de ces programmes :

- DECO :

- . réalise le décodage de la disquette
- . effectue les déductions de fond continu :

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

- . applique aux intensités les corrections de Lorentz et de polarisation

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

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

$$Q = \cos^2 2\Theta_{mon}$$

Θ_{mon} est l'angle de réflexion du monochromateur (graphite) pour la radiation $M_0K\alpha$ ($\Theta_{mon} = 6,05^\circ$)

- . calcule l'écart-type sur chaque intensité :

pour le mode d'enregistrement choisi :

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

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 de I et qui sont considérés comme non significatives (nous avons choisi N=3)

- . regroupe les réflexions équivalentes compte tenu du groupe de Laue

- ABSCOR

- . effectue les corrections d'absorption.

C'est une adaptation réalisée au laboratoire pour le diffractomètre quatre cercles du programme écrit par W.ALCOCK (1), selon la méthode analytique de J. DE MEULENAER et H. TOMPA (2).

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 au 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 :

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

avec ρ : La masse volumique du composé en (g/cm³)

\sum_A : La sommation effectuée sur les différentes natures chimiques d'atomes constituant le composé.

$(\mu / \rho)_A$: Le coefficient d'absorption massique, pour la longueur d'onde MoK α , exprimé en (cm²/g).

P_A : Le pourcentage 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 qui sont déterminés par interpolation de Lagrange à partir des valeurs tabulées (3).

- 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 $\rho(xyz)$ nécessite la connaissance de la valeur de la phase, qui intervient dans l'expression de la transformée de Fourier :

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

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 le composé étudié 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 PATERSON 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 du composé étudié, les maxima les plus intenses représenteront 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 (4) du programme d'affinement par moindres carrés SFLS-5 de PREWITT (5). La fonction minimisée est $\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2$ où ω 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 :

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

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 :

. le facteur de mise à l'échelle K est affiné par moindres carrés à chaque cycle.

. 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 :

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

Les valeurs utilisées sont celles répertoriées dans les Tables Internationales de Cristallographie (6).

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

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

Le coefficient d'agitation thermique isotrope B_j exprimé en Å^2 sera affiné.

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

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

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 :

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

$$R_2 = \left| \frac{\sum \omega (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum \omega F_0^2} \right|^{1/2}$$

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 :

$$\Delta\rho = \rho - \rho_c = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_0| - |F_c|) e^{i\alpha_c} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

où F_0 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_0 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 :

$$PX + QY + RZ + S = 0 \text{ où } Y, Y, Z \text{ sont en } \overset{\circ}{A} \text{ et } P, Q, R$$

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

Elle constitue l'ultime étape de la détermination et est réalisée sur la table traçante d'un ordinateur HP 7475. Le programme mis en oeuvre a été écrit par NOWOGROCKI (7), à partir du programme ORTEP de JOHNSON (8), sur la base des coordonnées affinées et des données du groupe d'espace, la représentation s'effectue en perspective avec détection des recouvrements. Tous les paramètres d'observation (direction, grossissement) peuvent être modifiés à volonté. L'adjonction d'un écran graphique permet de sélectionner la meilleure orientation avant de réaliser le dessin définitif sur la table traçante.

III.1.4. Mesures des intensités à haute température sur diffractomètre automatique

Pour réaliser les mesures d'intensités diffractées à haute température, le diffractomètre automatique PHILIPS PW 1100 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 1 et 2.

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 avec notre composé à haute température. 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.

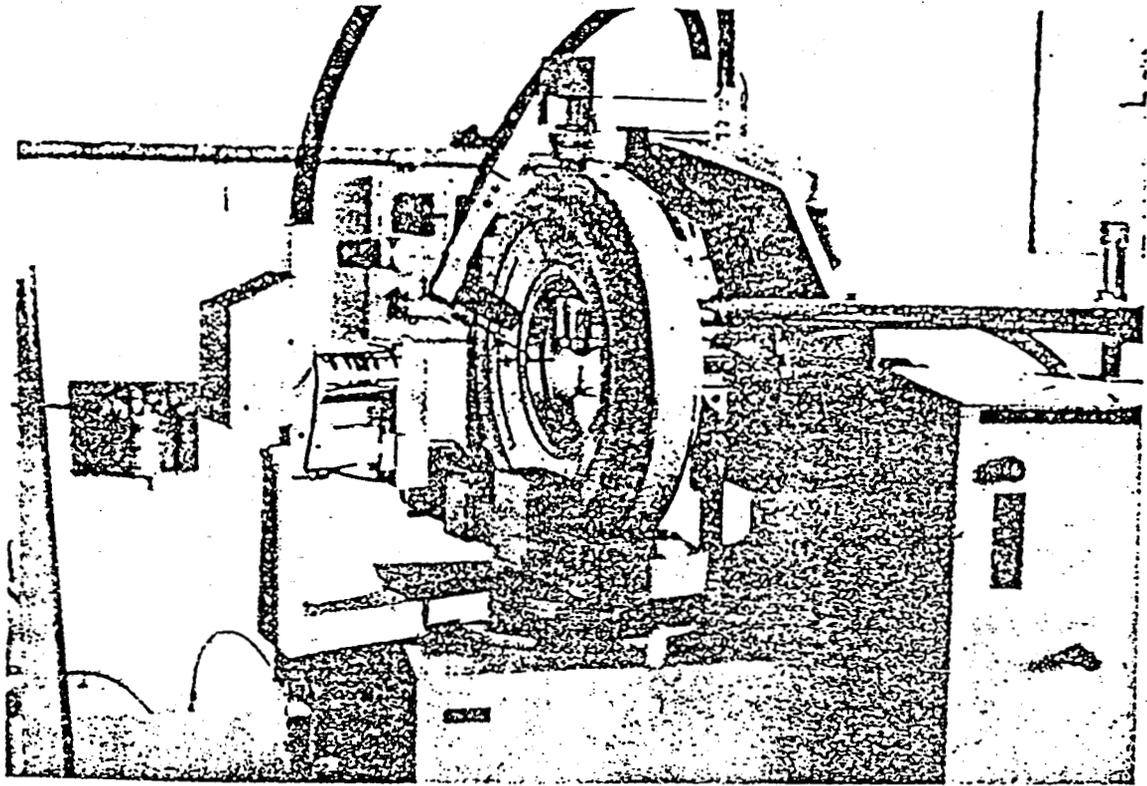


Figure 1 : Vue d'ensemble du diffractomètre et du dispositif de chauffage

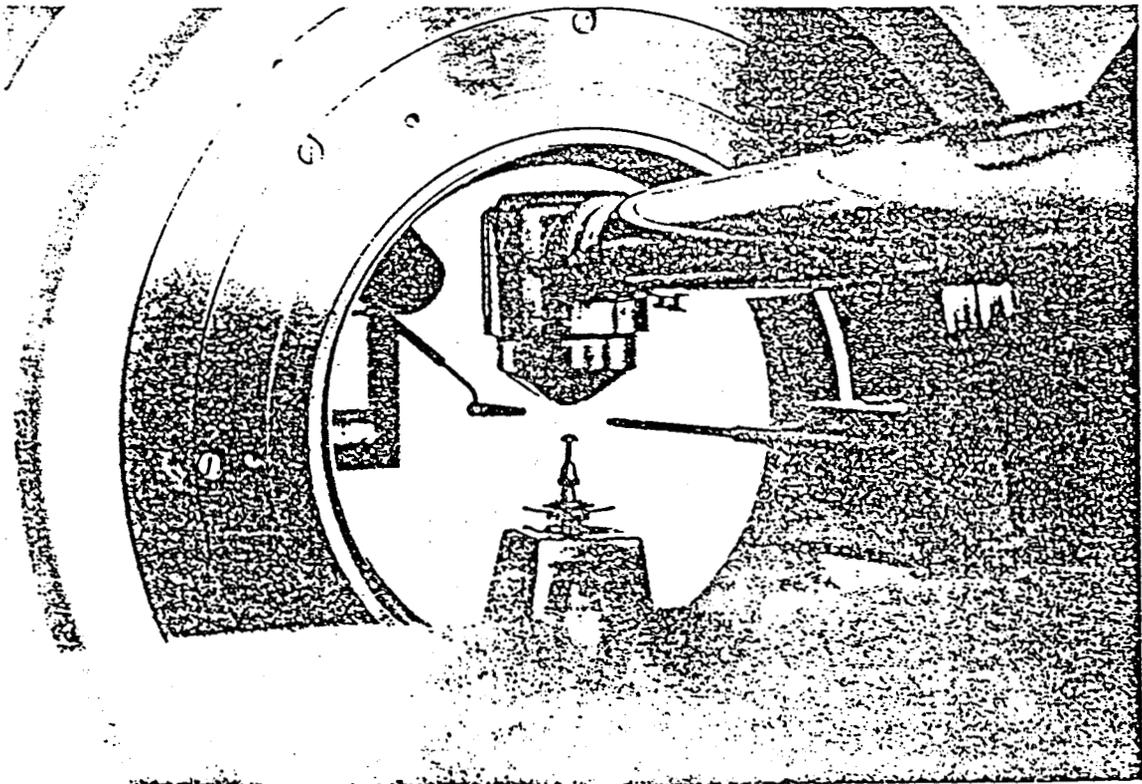


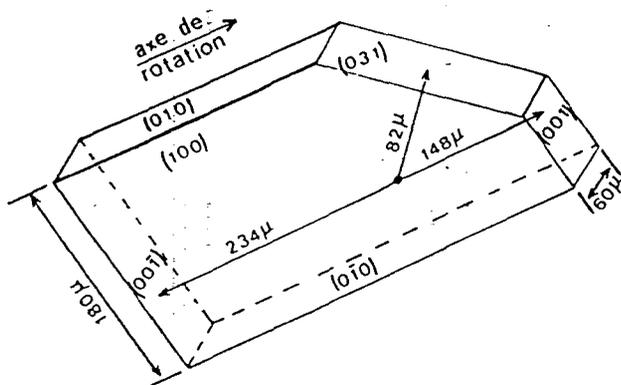
Figure 2 : Disposition de la tête du chauffage par rapport au monocristal

III.2. Détermination des structures à température ambiante et à 650°C

III.2.1. Essais de déterminations à température ambiante

III.2.1.1. Groupe spatial

Le cristal sélectionné a la forme d'une plaquette parallélépipédique tronquée (fig.3).



Il est introduit dans un capillaire ; l'axe de rotation correspond à la plus grande dimension. L'étude par les méthodes photographiques (cristal tournant et Weissenberg) confirme la symétrie orthorhombique et les paramètres de maille précédemment affinés :

$$a=37,229(7), b=13,956(3), c=5,348(1) \text{ \AA}.$$

Les réflexions hkl telles que $h+k=2n+1$ sont systématiquement absentes, ce qui indique un réseau de Bravais C.

De plus l'absence des réflexions $hk0$ telles que $h=2n+1$ ($k=2n+1$) montre la présence d'un miroir avec glissement a perpendiculaire à l'axe \vec{c} . Les groupes spatiaux possibles sont donc $Cmma$ (G.S. centrosymétrique) et $Cm2a$ (G.S. non centrosymétrique ; ce groupe n'est pas répertorié dans les tables Internationales mais correspond au groupe $Abm2$ par permutation des axes $\vec{b} \rightarrow \vec{c} \rightarrow \vec{a}$).

III.2.1.2. Collecte et traitement des intensités

La recherche et l'indexation de 25 réflexions par la méthode "Peak Hunting" permet de retrouver, après réduction de Dirichlet, la maille précédente.

L'exploration d'un quart d'espace réciproque limité par la sphère $2\theta < 30^\circ$ permet de recueillir 4267 intensités de réflexions dont les indices de Miller vérifient $0 \leq h \leq 52$, $0 \leq k \leq 19$, $-7 \leq l \leq 7$. La largeur de balayage en ω est de $1,2^\circ$. Après rejet de réflexions dont les intensités sont inférieures à trois fois l'écart-type, il subsiste 3662 informations. Leur examen confirme les extinctions déduites des clichés de Weissenberg et montre une condition supplémentaire portant sur les réflexions du type 00l ($l=2n+1$ absentes) indiquant la présence d'un axe 2_1 suivant c ; présence incompatible avec les autres éléments de symétrie des groupes spatiaux retenus. Cette condition mettant en jeu peu de réflexions, nous supposons qu'elle est fortuite (c'est à dire que les réflexions 00l, $l=2n+1$ sont très faibles et non nulles) ; nous verrons par la suite que c'était là une "erreur".

Les faces limitant le cristal ont pu être indexées sans difficulté (fig.3) et des corrections d'absorption rigoureuses appliquées. Le coefficient d'absorption vaut $\mu=240\text{cm}^{-1}$, le facteur de transmission varie de 0,035 à 0,25 ; l'amplitude de cette variation prouve l'absolue nécessité de corrections d'absorption rigoureuses. Après avoir réalisé la moyenne des intensités des réflexions équivalentes (hkl et $hk\bar{l}$), il subsiste 1965 plans indépendants.

III.2.1.3. Tentatives de résolution

En dépit de tous nos efforts, il n'a pas été possible d'interpréter de façon satisfaisante la fonction de Patterson que se soit dans le groupe $Cm2a$ ou dans le groupe $Cmma$.

Cependant des interprétations partielles ont conduit à des coordonnées d'atomes de bismuth qui pouvaient constituer une base de départ. Malheureusement, leur affinement n'a jamais pu converger correctement, les facteurs de reproductibilité restant toujours supérieurs à 0,35.

Devant cet échec, nous avons envisagé l'étude de la structure à une température supérieure à la première transition, avec l'espoir que celle-ci nous donnerait des informations sur la structure à température ambiante.

III.2.2. Détermination de la structure à 650°C

III.2.2.1. Mesures et corrections des intensités

Le cristal est remonté sur le diffractomètre automatique et la procédure Peak Hunting est reprise à 20°C de façon à disposer de 25 réflexions et de la matrice UB correspondant à la maille orthorhombique C. L'étude en chambre chauffante à partir d'un échantillon pulvérulent ayant montré une division par 2 des paramètres a et b de la maille, la température est augmentée progressivement en suivant l'intensité de la réflexion $1\ 3\ 1$; à la transition celle-ci chute brusquement. La température est alors portée à 650°C afin d'éviter tout retour à la forme I lors d'une faible variation de température en cours d'enregistrement. Les 25 réflexions dont nous disposons sont alors recentrées : toutes celles dont les indices h ou k sont impairs ont une intensité nulle, ce qui confirme les résultats précédents. La liste des réflexions est reconstituée à 25 et les paramètres a et b de la maille sont divisés par 2.

L'enregistrement des intensités des réflexions à 650°C est alors réalisé dans les mêmes conditions que précédemment : exploration d'un quart d'espace réciproque limité à $\theta < 30^\circ$ ($0 \leq h \leq 26$, $0 \leq k \leq 10$, $-7 \leq l \leq 7$), largeur de balayage $1,2^\circ$. 2355 intensités sont mesurées.

La mesure de trois réflexions de référence ($2\ 0\ 1$, $1\ 1\ 1$ et $4\ 0\ 0$), toutes les 30mn, montrent une légère décroissance quasi régulière de leurs intensités (fig.4).



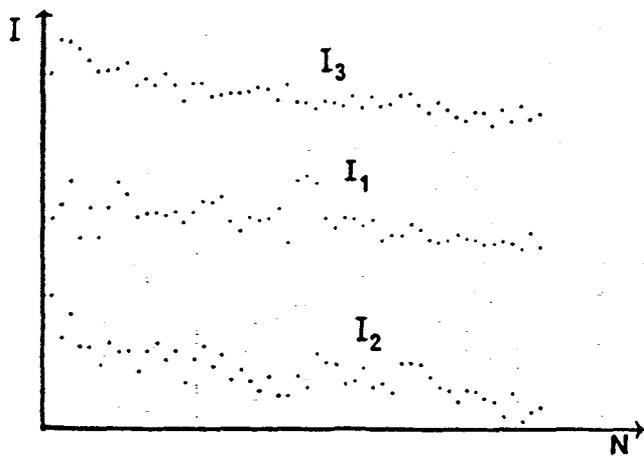


Fig.4 : Variation de l'intensité des 3 réflexions de référence à 650°C.

Parmi l'ensemble des réflexions, 1514 ont une intensité supérieure ou triple de l'écart-type et sont considérées significatives. Les corrections sont réalisées dans les mêmes conditions qu'à température ambiante (la seule différence évidente étant dans les indices du plan de la troncature du monocristal qui deviennent $0\ 3/2\ 1$ ou mieux $0\ 3\ 2$).

La moyenne des réflexions équivalentes donne 862 intensités de plans indépendants utilisés dans la suite de la détermination structurale ($R_{int.} = 2,48\%$).

III.2.2.2. Détermination de la structure

L'examen des intensités montre les conditions d'extinction suivantes :

$$0\ k\ 0 \quad k = 2n+1$$

$$h\ 0\ 1 \quad h = 2n+1$$

$$0\ k\ 1 \quad k+1 = 2n+1$$

qui indiquent comme possibles le groupe spatial non centrosymétrique $Pna2_1$ et le groupe centrosymétrique $Pnam$.

La fonction de Patterson s'interprète facilement : les atomes de bismuth occupent la position 4c de groupe $Pnam$ ($x \approx 0,12$; $y \approx 0,03$; $z = 1/4$) ou, ce qui est équivalent, la position générale du groupe $Pna2_1$ (la coordonnée z

Il a été tenu compte de cette décroissance en appliquant aux intensités mesurées une correction du type.

$$I_{corr.} = I_{mes.} (1 + 1,3 \cdot 10^{-5} N),$$

N étant le numéro de la réflexion considérée.

peut alors être fixée à 0,25 pour définir l'origine).

Nous avons éprouvé quelques difficultés à poursuivre l'affinement ; en effet, lorsque l'atome de bismuth est maintenu dans la position précédente le processus converge insuffisamment et les maximum observés sur la synthèse de Fourier sont situés, par rapport au miroir m , de part et d'autre de la position occupée par le bismuth. La répartition des atomes de bismuth dans deux sites de côtes z différentes en $Pna2_1$, ou sur un site de multiplicité générale (avec $z \approx 0,22$) en $Pnam$ conduit à une meilleure convergence de l'affinement;

de plus, les atomes de phosphore peuvent être localisés sur la synthèse de Fourier différence. La suite de la détermination est réalisée conjointement dans les deux groupes spatiaux ; nous allons décrire les résultats obtenus dans le groupe centrosymétrique, nous reviendrons à la fin sur le groupe $Pna2_1$. Les atomes de phosphore occupent deux sites $4c$. Après affinement des coordonnées, une synthèse de Fourier différence permet de localiser les trois atomes de sodium en sites $4c$, et les atomes d'oxygène du tétraèdre $P(2)O_4$, deux dans deux sites $4c$ et un dans un site général $8d$.

L'affinement de l'ensemble des coordonnées en attribuant à chaque atome une agitation thermique isotrope converge jusque $R_1=0,13$. Une nouvelle synthèse différence révèle un maximum dans, le miroir ($z=1/4$), près de l'atome de bismuth et un maximum correspondant à un atome d'oxygène en site $4c$ du tétraèdre $P(1)O_4$. L'attribution à l'atome de bismuth d'une agitation thermique anisotrope et l'introduction de l'atome d'oxygène permet un abaissement de R_1 à la valeur 0,098. Il faut constater que la coordonnée z de l'atome de bismuth se rapproche fortement de la valeur $1/4$; d'autre part, sur la synthèse différence le maximum en $z=1/4$ près du bismuth subsiste. Il apparaît également sur cette fonction différence des maximum correspondant à 3 positions générales compatibles avec des distances $P(1)-O$. Dans les cycles d'affinement suivants, les trois positions sont occupées à 50% par des atomes d'oxygène et l'atome de bismuth est maintenu en site $4c$; les atomes non-oxygène sont affectés d'une agitation thermique anisotrope; le facteur R_1 décroît jusque 0,073. Le

coefficient d'agitation thermique isotrope équivalent de l'atome Na(5) est trop élevé ; la pondération des réflexions ($\omega = 1/\sigma^2$) et le rejet de la réflexion 002, réflexion la plus intense vraisemblablement affectée d'extinction secondaire, permet de ramener ce coefficient à une valeur raisonnable ($R_1=0,060$). L'hypothèse d'une agitation thermique anisotrope pour l'ensemble des atomes conduit au résultat final: $R_1=0,055$; $R_2=0,068$.

A ce stade, un essai de dédoublement du bismuth hors du plan m est réalisé : l'affinement diverge. Ce résultat confirme donc que l'atome de bismuth occupe effectivement le site 4c.

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement et les coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents sont rassemblés dans le tableau I. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont reportés au tableau II.

Tableau I

Coordonnées atomiques ($\times 10^5$ pour Bi, $\times 10^4$ pour Na,P,O)
 et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents pour
 $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ à la température de 650°C

Atomes	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Bi	11815(4)	3270(10)	25000(0)	3,61
P(1)	2913(2)	2866(6)	2500(0)	2,38
P(2)	4621(2)	7070(6)	2500(0)	2,15
Na(1)	4608(5)	1606(14)	2500(0)	5,12
Na(2)	1365(6)	5266(13)	2500(0)	5,69
Na(3)	2993(5)	8050(16)	2500(0)	5,38
O(1)	4207(5)	7709(14)	219(16)	3,95
O(2)	4672(12)	4953(22)	2500(0)	5,74
O(3)	5353(8)	7923(24)	2500(0)	5,91
O(4)	2101(6)	2475(19)	2500(0)	4,00
O(5)	3113(13)	3224(36)	-268(46)	5,50
O(6)	3035(16)	4559(38)	1051(66)	7,17
O(7)	3338(10)	1296(31)	1642(40)	5,13

Tableau II. Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)
pour $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ à température de 650°C

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi	232(2)	1042(13)	4587(39)	26(4)	0(0)	0(0)
P(1)	12(1)	115(7)	261(16)	-3(2)	0(0)	0(0)
P(2)	14(1)	107(8)	194(14)	-1(2)	0(0)	0(0)
Na(1)	35(3)	204(20)	529(44)	-9(6)	0(0)	0(0)
Na(2)	34(3)	168(18)	747(61)	28(6)	0(0)	0(0)
Na(3)	25(3)	326(27)	501(44)	-1(6)	0(0)	0(0)
O(1)	34(3)	211(21)	232(33)	20(7)	-21(9)	9(21)
O(2)	58(9)	162(33)	488(85)	-2(12)	0(0)	0(0)
O(3)	23(4)	283(45)	734(95)	-48(11)	0(0)	0(0)
O(4)	13(3)	177(26)	553(69)	-6(8)	0(0)	0(0)
O(5)	38(8)	300(60)	422(102)	-43(19)	50(25)	5(66)
O(6)	50(11)	308(70)	689(159)	-13(22)	-7(37)	286(90)
O(7)	27(6)	281(50)	491(124)	17(14)	18(19)	-171(57)

Revenons brièvement sur les essais dans le groupe spatial non centrosymétrique $Pna2_1$. L'affinement se comporte de façon analogue : dans un premier temps, l'atome de bismuth doit être dédoublé sur deux positions de côtes z légèrement différentes ($z \simeq 0,19$ et $z=0,25$) ; lorsque tous les atomes sont introduits, les deux côtes z tendent à devenir égales et l'atome de bismuth peut alors être maintenu dans un seul site. Le facteur de reliabilité obtenu est identique ($R_1=0,060$ lorsque les atomes de Bi, P, Na sont affectés d'une agitation thermique anisotrope) bien que le nombre de paramètres affinés ait fortement augmenté. De plus, les angles O-P-O à l'intérieur des tétraèdres PO_4 ont des valeurs inacceptables. Ces résultats indiquent que la solution obtenue dans le groupe $Pnam$ est la solution qui doit être retenue.

Cette conclusion a été confortée, à postériori, par un test de génération de second harmonique réalisé à température ambiante, l'absence de signal indique que le groupe spatial est probablement centrosymétrique ; il est alors logique de penser qu'il en est de même au-dessus de la transition.

III.2.3. Détermination de la structure à température ambiante : système monoclinique et cristal maclé.

La figure 5 représente la projection dans le plan xOy des positions des atomes de bismuth de la maille basse température orthorhombique déduites de la structure à $650^\circ C$. Une conclusion s'impose : il n'existe pas de miroir (sans glissement) perpendiculaire à Ox ; tout au plus pourrait-on avoir un miroir avec glissement c mais celui-ci introduirait une condition d'extinction supplémentaire ($0kl, l=2n+1$) qui n'est pas observée. Les groupes spatiaux déduits des conditions d'extinction ($Cmma$ et $Cm2a$) ne peuvent donc être retenus. Il ne nous a pas été possible de rendre compte de ces positions des atomes de bismuth dans aucun groupe spatial orthorhombique C .

Par contre les axes 2_1 dans la direction de l'axe c de la structure haute température subsistent après doublement de la maille dans les directions a et b. De plus, perpendiculairement à la direction de l'axe c, apparaît un miroir avec glissement a ou b situé à la côte $z=1/4$. Ces observations conduisent à définir une maille monoclinique primitive reliée à la maille orthorhombique par :

$$\begin{vmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{vmatrix}_{\text{mono.}} = \begin{vmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{vmatrix}_{\text{ortho.}}$$

La condition d'existence correspondant au miroir a ($h_{\text{ortho.}} k_{\text{ortho.}} 0$; $h_{\text{ortho.}}=2n, k_{\text{ortho.}}=2n$) devient, dans la maille monoclinique définie précédemment, ($h_{\text{mono.}} = (h_{\text{ortho.}} - k_{\text{ortho.}})/2, 0, l_{\text{mono.}}=k_{\text{ortho.}}$; $k_{\text{ortho.}}=2n$ soit $h_{\text{mono.}} 0 l_{\text{mono.}} l_{\text{mono.}}=2n$) condition qui correspond à un miroir c. La condition $00l, l=2n$, non prise en compte dans le système orthorhombique donne un axe 2_1 suivant b dans le système monoclinique. Le groupe spatial serait alors $P2_1/c$.

Dans ce cas, l'espace réciproque exploré lors de l'enregistrement n'est pas suffisant. Il était donc nécessaire de procéder à un nouvel enregistrement des intensités, malheureusement le cristal utilisé précédemment avait été détruit lors d'une tentative de chauffage au-dessus de t_2 . Nous avons donc réalisé cette seconde étude sur un autre monocristal.

L'exploration d'une demi-sphère de l'espace réciproque limitée par $\theta \leq 30^\circ$; $-27 \leq h \leq 27$; $-7 \leq k \leq 7$; $0 \leq l \leq 19$ permet la mesure de 8398 intensités dont 7260 sont considérées significatives. Les indices maximums données correspondent évidemment à la maille monoclinique obtenue après application de la matrice de transformation des axes orthorhombiques en axes monocliniques donnée ci-dessus. Les paramètres de maille valent :

$$a = 19,88, b = 5,345, c = 13,958 \text{ \AA}, \beta = 110,67^\circ.$$

La géométrie du cristal est représentée sur la figure 6. Pour l'ensemble des réflexions, le facteur de transmission varie de 0,016 à 0,140. Après application des corrections d'absorption, les réflexions équivalentes (hkl et $h\bar{k}l$) sont moyennées. Le facteur de confiance $R_{int.}$ vaut 0,037. Nous avons transformé les "indices monocliniques" en "indices orthorhombiques" à l'aide de la matrice

$$\begin{array}{c|c} \begin{array}{c} h \\ k \\ l \end{array} & \begin{array}{c} \\ \\ \text{ortho.} \end{array} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{ccc|c} 2 & 2 & 0 & h \\ 0 & 0 & 1 & k \\ 0 & 1 & 0 & l \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \text{mono.} \end{array}$$

et effectué la moyenne des réflexions équivalentes en supposant le système orthorhombique. La valeur élevée du facteur $R_{int.}$ (0,253) confirme, sans ambiguïté, que la symétrie, à température ambiante, ne peut être orthorhombique.

L'examen des intensités confirme les conditions d'extinction des réflexions ($h0l, l=2n+1 ; 0k0, k=2n+1$) et le groupe spatial $P2_1/c$.

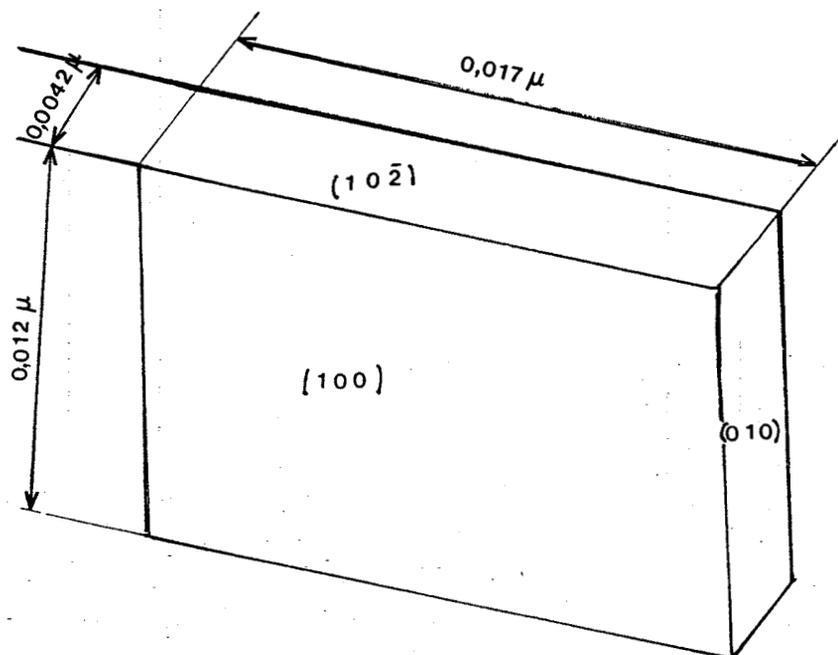


Figure 6 : Géométrie du cristal

La fonction de Patterson s'interprète aisément en localisant les atomes de bismuth dans deux positions générales décalées d'environ $a/2$ ($x \approx 0,12$; $y \approx 0,20$; $z \approx 0,05$ et $x \approx 0,62$; $y \approx 0,20$; $z \approx 0,05$) ; ces positions sont voisines de celles que l'on peut déduire de la structure déterminé à 650°C . Malheureusement l'affinement des coordonnées correspondantes ne converge pas suffisamment ($R=0,362$), de plus les coefficients d'agitation thermique des deux atomes de bismuth sont pour l'un négatif ($-0,2\text{\AA}^2$), pour l'autre trop élevé ($3,4\text{\AA}^2$).

Nous ne décrivons pas en détail toutes les difficultés rencontrées ni tous les essais effectués pour déterminer cette structure, cela serait beaucoup trop long, et la lecture en serait fastidieuse. Signalons cependant, que l'échec en $P2_1/c$ nous a conduit à envisager successivement les groupes non centrosymétriques Pc et $P2_1$; dans ces deux cas il est possible de localiser l'ensemble des atomes mais,

- l'affinement de leurs coordonnées nécessite le rejet d'un certain nombre de réflexions ;
- certains facteurs de température pour les atomes d'oxygène deviennent négatifs ;
- dans le cas du groupe $P2_1$, la moitié des atomes de bismuth et de phosphore ont un facteur de température trop faible et l'autre moitié un facteur trop élevé ;
- dans les deux cas les distances P-O et les angles O-P-O ont des valeurs inacceptables ;
- enfin, les atomes se correspondent deux à deux par l'élément de symétrie du groupe $P2_1/c$ manquant. Nous sommes donc revenus à ce groupe centrosymétrique, d'autant que le résultat d'un test de génération de second harmonique, obtenu à ce moment, nous indique l'absence de signal.

Les coordonnées des atomes Bi, P, Na sont obtenues à partir de celles affinées dans le groupe $P2_1$ (pour lequel le facteur de reliabilité R_1 valait 0,072 pour 56 atomes affectés d'agitation thermique isotrope) en les

regroupant 2 à 2 par le miroir c.

A notre grand désappointement, l'affinement converge peu ($R_1=0,183$) ; cependant une synthèse différence permet de localiser les atomes d'oxygène. Leur introduction dans le processus d'affinement conduit à $R_1=0,133$, toutes les agitations thermiques étant isotropes.

A ce stade de l'affinement, un certain nombre de remarques s'imposent :

- 1°) le facteur R_1 est trop élevé,
- 2°) les coefficients d'agitation thermique sont peu homogènes,
- 3°) les valeurs des distances et angles à l'intérieur des tétraèdres PO_4 sont inacceptables,
- 4°) sur la synthèse différence apparaissent un maximum et un minimum de part et d'autre des atomes de bismuth.

Les difficultés rencontrées et les demi-échecs subis pourraient être le résultat de la présence d'une macle. N'oublions pas que le monocristal est obtenu à partir d'une phase "haute température" orthorhombique et que la symétrie, à température ambiante, est pseudo-orthorhombique ; lors du passage de la transition à t_1 deux individus symétriques par rapport à l'un des deux miroirs disparaissant peuvent donc croître. Nous avons donc envisagé la présence d'une macle et de deux individus reliés par le miroir perpendiculaire à l'axe c de la maille monoclinique.

L'introduction du second individu améliore très nettement les résultats ; en supposant une agitation thermique isotrope pour tous les atomes, le facteur de reliabilité calculé avec les intensités $R(I) = (I_{obs.} - I_{calc.}) / I_{obs.}$

vaut 0,069, le facteur pondéré ($\omega = 1 / \sigma(I)$) $R_w(I) = \frac{\sum \omega (I_{obs.} - I_{calc.})^2}{\sum \omega I_{obs.}^2}^{1/2}$ vaut 0,088 alors que le facteur R conventionnel

calculé avec les modules des facteurs de structure $R_{conv.} = \frac{\sum (\sqrt{I_{obs.}} - \sqrt{I_{calc.}})}{\sum \sqrt{I_{obs.}}}$ vaut 0,037 ; de plus, et ce

qui est plus significatif, les distances et angles à l'intérieur des tétraèdres PO_4 prennent les valeurs habituelles. L'introduction d'une agitation thermique anisotrope pour tous les atomes et le rejet des 2 réflexions les

plus intenses (0 2 0 et 6 1 0), vraisemblablement affectées d'extinction secondaire, conduit aux résultats finaux : $R(I) = 0,069$ (0,079 avec les deux réflexions rejetées) ; $R_w(I) = 0,088$; $R_{conv.} = 0,037$.

Les corrections apportées sur les paramètres affinés au dernier cycle sont pratiquement nulles, alors que dans tous les essais sans hypothèse de macle, elles restaient voisines de l'écart-type, ce qui prouve, s'il en était encore nécessaire, l'existence d'une macle.

Le rapport des deux individus, qui est affiné par moindres carrés, vaut 0,19(1).

Les résultats de l'affinement sont rapportés dans les tableaux III et IV.

Tableau III

Coordonnées atomiques ($\times 10^5$ pour Bi, $\times 10^4$ pour Na,P,O)
 et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents pour
 $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ à la température ambiante

Atomes	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Bi(1)	61841(2)	20700(5)	4345(2)	0,65
Bi(2)	12003(2)	19194(5)	7593(2)	0,65
P(1)	7082(1)	7775(4)	7126(2)	0,50
P(2)	400(1)	7705(4)	6222(2)	0,52
P(3)	4617(1)	2352(4)	5826(2)	0,56
P(4)	2086(1)	7733(4)	4965(2)	0,57
Na(1)	8010(2)	2073(7)	2464(3)	1,17
Na(2)	5354(2)	7546(9)	1916(3)	1,15
Na(3)	8631(2)	7452(9)	1691(3)	1,16
Na(4)	9642(2)	2455(9)	1551(3)	1,24
Na(5)	3023(2)	2531(9)	524(3)	1,21
Na(6)	3610(2)	7488(9)	1942(3)	1,25
O(1)	6623(4)	6774(13)	7693(6)	1,38
O(2)	6955(4)	10595(12)	6909(5)	1,13
O(3)	6944(4)	6337(13)	6118(5)	1,23
O(4)	7897(4)	7340(14)	7746(5)	0,96
O(5)	866(4)	5464(11)	6843(5)	0,90
O(6)	807(4)	10118(11)	6694(5)	1,06
O(7)	325(4)	7401(13)	5104(6)	1,21
O(8)	-315(4)	7658(15)	6396(6)	1,29
O(9)	5336(4)	2339(15)	6714(6)	1,37
O(10)	4175(4)	4649(11)	5991(5)	0,79
O(11)	4191(4)	-4(12)	5894(5)	1,09

Suite Tableau III

Atomes	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
O(12)	4688(4)	2576(14)	4781(6)	1,22
O(13)	1987(4)	6366(13)	5884(5)	1,31
O(14)	2906(4)	7521(15)	5164(6)	1,10
O(15)	1912(4)	10530(12)	4973(5)	1,17
O(16)	1625(4)	6558(13)	3965(5)	1,13

Tableau IV. Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)
pour $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ à température ambiante

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi(1)	45(1)	657(11)	83(2)	-16(2)	19(1)	-24(3)
Bi(2)	40(1)	633(10)	91(2)	-16(2)	15(1)	7(3)
P(1)	31(5)	418(58)	84(11)	0(14)	9(6)	4(20)
P(2)	26(5)	398(57)	102(11)	-17(14)	18(6)	-25(20)
P(3)	37(6)	379(53)	88(11)	-21(15)	14(6)	-2(20)
P(4)	25(5)	456(58)	99(11)	-2(14)	11(6)	16(20)
Na(1)	67(11)	1073(126)	193(23)	17(29)	41(13)	19(39)
Na(2)	74(11)	1306(114)	151(22)	-31(31)	45(13)	-26(42)
Na(3)	74(11)	1329(104)	165(22)	52(31)	64(13)	78(43)
Na(4)	67(11)	1334(114)	172(23)	-79(32)	29(13)	-12(44)
Na(5)	61(11)	1255(113)	195(23)	72(31)	28(13)	-15(45)
Na(6)	80(11)	1357(107)	119(20)	-49(32)	-3(12)	-113(43)
O(1)	64(18)	1638(248)	209(41)	-71(54)	37(22)	96(75)
O(2)	73(18)	573(181)	186(37)	14(48)	-23(21)	27(65)
O(3)	84(19)	1041(196)	172(38)	6(52)	10(21)	-130(72)
O(4)	28(17)	1005(190)	163(37)	40(48)	0(20)	-49(69)
O(5)	78(18)	385(170)	147(34)	42(45)	18(20)	52(60)
O(6)	77(18)	389(173)	166(36)	-1(47)	-22(20)	-14(63)
O(7)	104(20)	830(172)	168(39)	1(53)	31(23)	33(72)
O(8)	42(18)	1457(215)	257(43)	49(54)	57(23)	-19(82)
O(9)	45(18)	1327(211)	211(40)	15(53)	-22(22)	-72(78)
O(10)	76(17)	426(174)	112(32)	67(45)	29(19)	47(58)
O(11)	87(18)	471(178)	237(38)	-32(48)	75(22)	-70(67)
O(12)	96(20)	799(169)	212(40)	-13(53)	60(24)	72(73)
O(13)	110(20)	1105(202)	161(37)	-86(55)	44(22)	132(73)
O(14)	32(17)	1578(207)	171(38)	23(53)	40(21)	-108(78)
O(15)	86(18)	462(177)	255(40)	35(48)	46(22)	79(67)
O(16)	42(16)	1378(213)	156(36)	-59(50)	6(20)	-205(70)

III.3. Description de la structure à température ambiante

Les figures 7 et 8 représentent des projections de la structure suivant les directions \vec{b} et \vec{c} respectivement.

La structure peut être décrite comme la succession de deux types de files se développant parallèlement à l'axe \vec{c} . La première que nous appellerons A, comporte alternativement des groupements PO_4 isolés et des ions Na^+ ; la seconde, notée B, contient alternativement des ions Na^+ et Bi^{3+} (ordre 1-1). Une file B est entourée de six files A.

L'orientation des tétraèdres PO_4 diffère non seulement à l'intérieur d'une file mais aussi entre les différentes files A. Suivant l'orientation des tétraèdres on peut distinguer 4 files A différentes (fig.8). Dans chaque file les tétraèdres présentent deux orientations; dans les files A_1 et A_2 les groupements PO_4 sont très légèrement désorientés, par contre dans les files A_3 et A_4 la désorientation de deux groupements successifs est beaucoup plus importante ; dans une file deux tétraèdres successifs sont reliés entre eux par le miroir c (qui apparaît évidemment comme un miroir m sur la projection suivant \vec{c}).

Le tableau V rassemble les distances interatomiques inférieures à 3\AA et les angles O-P-O. On constate que les tétraèdres PO_4 sont pratiquement réguliers ; d'une part, les distances sont très homogènes (comprises entre $1,502$ et $1,574\text{\AA}$ pour les 4 tétraèdres), leur moyenne vaut $1,54\text{\AA}$; d'autre part, les angles O-P-O s'écartent très peu de leur valeur moyenne qui vaut $109,4^\circ$ pour chaque groupement phosphate.

Pour les deux atomes de bismuth cristallographiquement différents, la sphère de coordination est semblable ; elle est constituée de 5 atomes d'oxygène situés à des distances relativement courtes

Figure 7 : Projection de la structure de $\text{Na}_5\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ température ambiante parallèlement à \vec{c}

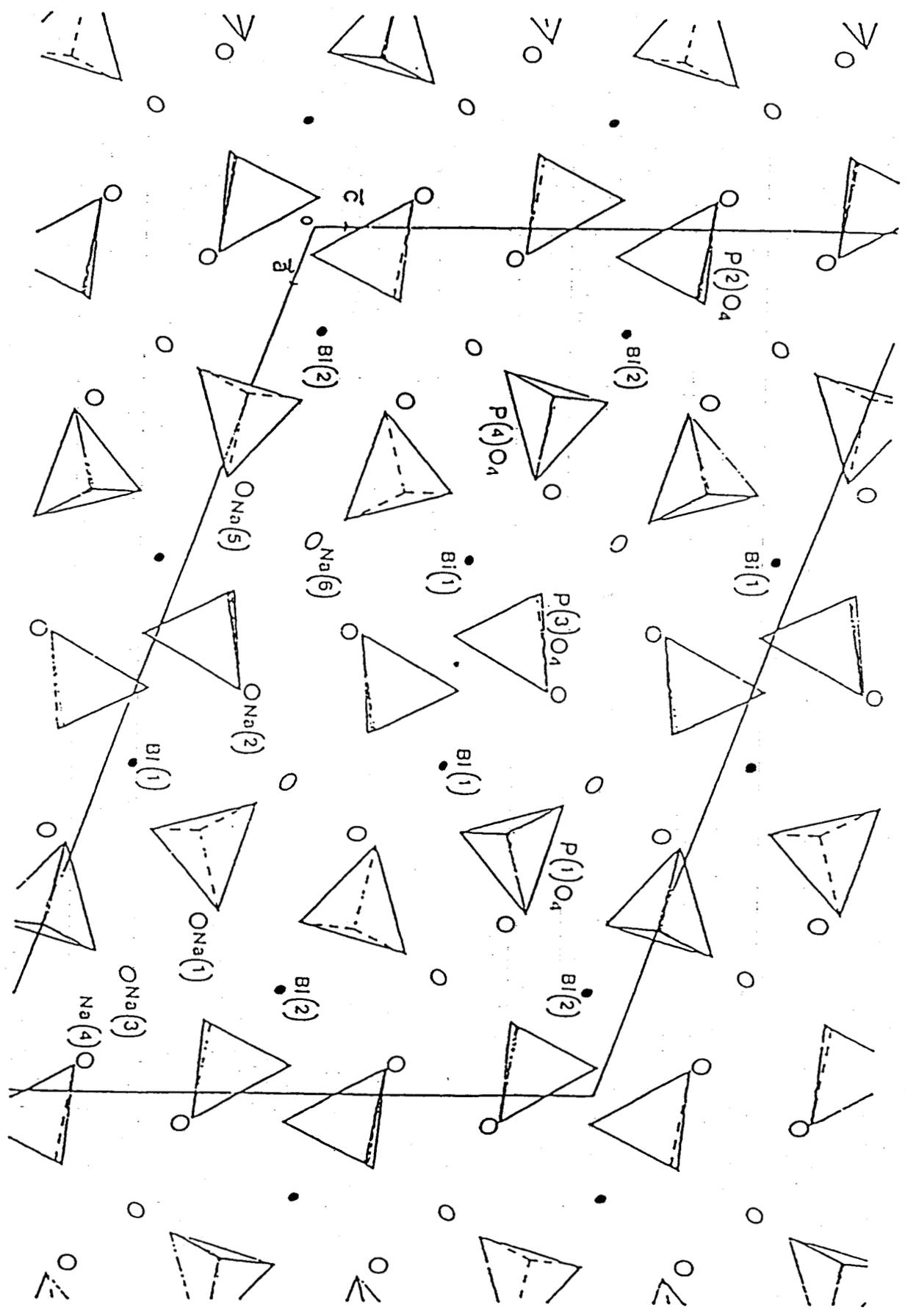
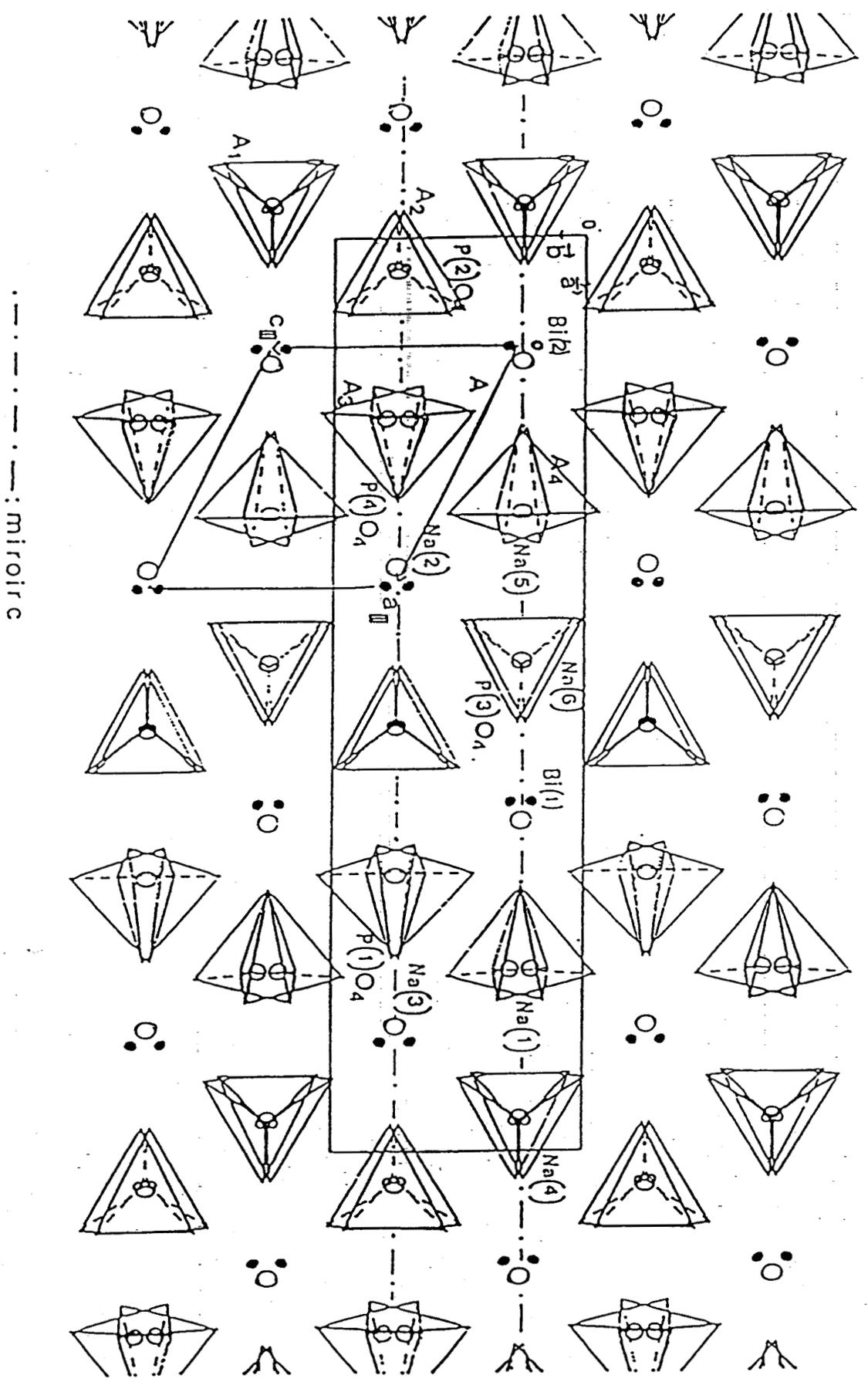


Figure 8 : Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ température ambiante parallèlement à \vec{c}



(comprises entre 2,257 et 2,432Å pour Bi(1) et 2,250 et 2,482Å pour Bi(2) et de 3 atomes d'oxygène à des distances plus longues (comprises entre 2,793 et 2,915Å pour Bi(1) et 2,841 et 2,927Å pour Bi(2)). Le polyèdre de coordination des deux atomes de bismuth est voisin (figure 9), sa géométrie traduit l'effet du doublet non liant $6s^2$ du bismuth ; les 5 atomes d'oxygène à des distances courtes sont situés d'un même côté par rapport à l'atome de bismuth et forment une pyramide à base carrée déformée, les 3 atomes d'oxygène à plus longue distance sont situés de l'autre côté, par rapport à l'atome de bismuth et permettent d'envisager la localisation du doublet non liant vers la direction du triangle constitué par ces trois atomes.

Revenons sur le problème de la macle ; le montage de la figure 10 montre que les deux individus obtenus par symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} suivie d'un changement d'origine de $(1/2, 0, 1/2)$ ont exactement la même projection dans le plan $(0\ 1\ 0)$; seuls certains tétraèdres PO_4 ont des orientations symétriques par rapport à ce plan. Les ions Na^+ et Bi^{3+} occupent les mêmes positions dans les deux individus. On conçoit aisément que, dans ces conditions, une faute (ou des fautes) puissent apparaître lors de la transition de la forme II vers la forme I.

Tableau V. Principales distances (\AA) et angles ($^\circ$)
interatomiques dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ à température ambiante

Environnement de Bi(1)		Environnement de Bi(2)	
Bi(1)-O(2)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 01\bar{1} \end{matrix}$ 2,432(6)	Bi(2)-O(4)	$\begin{matrix} \text{ii} \\ 11\bar{1} \end{matrix}$ 2,255(6)
Bi(1)-O(3)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 00\bar{1} \end{matrix}$ 2,343(7)	Bi(2)-O(5)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 00\bar{1} \end{matrix}$ 2,250(8)
Bi(1)-O(9)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 00\bar{1} \end{matrix}$ 2,874(9)	Bi(2)-O(6)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 01\bar{1} \end{matrix}$ 2,354(7)
Bi(1)-O(10)	$\begin{matrix} \text{iv} \\ 1\bar{1}0 \end{matrix}$ 2,267(6)	Bi(2)-O(7)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 00\bar{1} \end{matrix}$ 2,841(7)
Bi(1)-O(11)	$\begin{matrix} \text{iv} \\ 100 \end{matrix}$ 2,338(6)	Bi(2)-O(7)	$\begin{matrix} \text{iv} \\ 0\bar{1}0 \end{matrix}$ 2,852(7)
Bi(1)-O(12)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 00\bar{1} \end{matrix}$ 2,793(8)	Bi(2)-O(8)	$\begin{matrix} \text{iv} \\ 0\bar{1}0 \end{matrix}$ 2,927(7)
Bi(1)-O(12)	$\begin{matrix} \text{iv} \\ 1\bar{1}0 \end{matrix}$ 2,915(8)	Bi(2)-O(13)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 00\bar{1} \end{matrix}$ 2,317(7)
Bi(1)-O(14)	$\begin{matrix} \text{iv} \\ 1\bar{1}0 \end{matrix}$ 2,257(9)	Bi(2)-O(15)	$\begin{matrix} \text{iii} \\ 01\bar{1} \end{matrix}$ 2,482(8)
Environnement de P(1)			
P(1)-O(1)	1,502(10)	O(1)-P(1)-O(2)	111,4(10)
P(1)-O(2)	1,541(7)	O(1)-P(1)-O(3)	111,0(11)
P(1)-O(3)	1,540(7)	O(1)-P(1)-O(4)	111,1(10)
P(1)-O(4)	1,561(7)	O(2)-P(1)-O(3)	110,2(8)
Moyenne	1,536	O(2)-P(1)-O(4)	108,7(8)
		O(3)-P(1)-O(4)	104,3(7)
		Moyenne	109,4

Suite Tableau V

Environnement de P(2)

P(2)-0(5)	1,574(6)	0(5)-P(2)-0(6)	106,5(7)
P(2)-0(6)	1,541(6)	0(5)-P(2)-0(7)	108,0(8)
P(2)-0(7)	1,523(9)	0(5)-P(2)-0(8)	107,5(9)
P(2)-0(8)	1,524(9)	0(6)-P(2)-0(7)	112,0(9)
Moyenne	1,540	0(6)-P(2)-0(8)	108,9(9)
		0(7)-P(2)-0(8)	113,7(12)
		Moyenne	109,4

Environnement de P(3)

P(3)-0(9)	1,526(7)	0(9)-P(3)-0(10)	107,2(8)
P(3)-0(10)	1,573(7)	0(9)-P(3)-0(11)	108,9(8)
P(3)-0(11)	1,539(8)	0(9)-P(3)-0(12)	113,7(10)
P(3)-0(12)	1,519(9)	0(10)-P(3)-0(11)	106,4(7)
Moyenne	1,539	0(10)-P(3)-0(12)	109,0(10)
		0(11)-P(3)-0(12)	111,3(10)
		Moyenne	109,4

Environnement de P(4)

P(4)-0(13)	1,548(8)	0(13)-P(4)-0(14)	104,4(9)
P(4)-0(14)	1,558(8)	0(13)-P(4)-0(15)	111,0(9)
P(4)-0(15)	1,535(7)	0(13)-P(4)-0(16)	110,9(9)
P(4)-0(16)	1,510(7)	0(14)-P(4)-0(15)	107,1(9)
Moyenne	1,538	0(14)-P(4)-0(16)	113,0(9)
		0(15)-P(4)-0(16)	110,3(8)
		Moyenne	109,4

Suite Tableau V

Environnement de Na(1)

Na(1)-0(2) $\begin{smallmatrix} iii \\ 01\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,325(8)
Na(1)-0(4) $\begin{smallmatrix} iii \\ 00\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,415(8)
Na(1)-0(5) $\begin{smallmatrix} ii \\ 111 \end{smallmatrix}$	2,477(8)
Na(1)-0(6) $\begin{smallmatrix} ii \\ 111 \end{smallmatrix}$	2,516(8)
Na(1)-0(13) $\begin{smallmatrix} ii \\ 111 \end{smallmatrix}$	2,450(9)
Na(1)-0(16) $\begin{smallmatrix} iv \\ 1\bar{1}0 \end{smallmatrix}$	2,367(9)
Moyenne	2,425

Environnement de Na(2)

Na(2)-0(1) $\begin{smallmatrix} iii \\ 01\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,396(8)
Na(2)-0(9) $\begin{smallmatrix} ii \\ 111 \end{smallmatrix}$	2,719(11)
Na(2)-0(9) $\begin{smallmatrix} iii \\ 00\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,625(9)
Na(2)-0(9) $\begin{smallmatrix} iii \\ 01\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,747(9)
Na(2)-0(10) $\begin{smallmatrix} ii \\ 111 \end{smallmatrix}$	2,976(8)
Na(2)-0(10) $\begin{smallmatrix} iii \\ 01\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,697(8)
Na(2)-0(11) $\begin{smallmatrix} iii \\ 00\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,626(8)
Na(2)-0(12) $\begin{smallmatrix} iv \\ 100 \end{smallmatrix}$	2,341(10)
Moyenne	2,641

Environnement de Na(3)

Na(3)-0(4) $\begin{smallmatrix} iii \\ 01\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,414(10)
Na(3)-0(5) $\begin{smallmatrix} iii \\ 111 \end{smallmatrix}$	2,484(7)
Na(3)-0(6) $\begin{smallmatrix} ii \\ 121 \end{smallmatrix}$	2,498(7)
Na(3)-0(8) $\begin{smallmatrix} ii \\ 11\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,274(10)
Na(3)-0(15) $\begin{smallmatrix} ii \\ 100 \end{smallmatrix}$	2,418(7)
Na(3)-0(16) $\begin{smallmatrix} iv \\ 100 \end{smallmatrix}$	2,363(8)
Moyenne	2,408

Environnement de Na(4)

Na(4)-0(5) $\begin{smallmatrix} ii \\ 111 \end{smallmatrix}$	2,980(9)
Na(4)-0(5) $\begin{smallmatrix} iii \\ 10\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,797(9)
Na(4)-0(6) $\begin{smallmatrix} iii \\ 11\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,600(9)
Na(4)-0(7) $\begin{smallmatrix} iv \\ 1\bar{1}0 \end{smallmatrix}$	2,334(10)
Na(4)-0(8) $\begin{smallmatrix} ii \\ 111 \end{smallmatrix}$	2,702(8)
Na(4)-0(8) $\begin{smallmatrix} iii \\ 10\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,745(9)
Na(4)-0(8) $\begin{smallmatrix} iii \\ 11\bar{1} \end{smallmatrix}$	2,625(9)
Na(4)-0(16) $\begin{smallmatrix} iv \\ 1\bar{1}0 \end{smallmatrix}$	2,411(9)
Moyenne	2,649

Suite Tableau V

Environnement de Na(5)		Environnement de Na(6)	
Na(5)-0(1) ₁₁₁ ⁱⁱ	2,364(9)	Na(6)-0(1) ₁₁₁ ⁱⁱ	2,415(9)
Na(5)-0(3) ₁₁₀ ⁱⁱ	2,402(9)	Na(6)-0(2) ₁₂₁ ⁱⁱ	2,481(10)
Na(5)-0(10) ₀₀₁ ⁱⁱⁱ	2,444(8)	Na(6)-0(9) ₁₁₁ ⁱⁱ	2,268(7)
Na(5)-0(11) ₀₀₁ ⁱⁱⁱ	2,561(9)	Na(6)-0(10) ₀₁₁ ⁱⁱⁱ	2,533(9)
Na(5)-0(12) ₀₀₁ ⁱⁱⁱ	2,741(9)	Na(6)-0(11) ₀₀₁ ⁱⁱⁱ	2,536(9)
Na(5)-0(12) ₀₁₁ ⁱⁱⁱ	2,687(9)	Na(6)-0(14) ₀₁₁ ⁱⁱⁱ	2,380(7)
Na(5)-0(13) ₀₁₁ ⁱⁱⁱ	2,312(8)		
Moyenne	2,502	Moyenne	2,435

code de symétrie

- i : x, y, z
- ii : \bar{x} , \bar{y} , \bar{z}
- iii : x, 1/2 -y, 1/2 +z
- iv : \bar{x} , 1/2 +y, 1/2 -z

La coordinence du sodium est 6 pour les atomes Na(1), Na(3) et Na(6) ; les distances Na-O sont courtes et relativement homogènes (comprises entre 2,274 et 2,536Å) ; les moyennes des distances Na-O sont très proches pour les trois polyèdres NaO_6 (2,425 ; 2,408 et 2,435Å respectivement). Pour l'atome Na(5) la coordinence est 7 et pour Na(2) et Na(4) elle est de 8 ; dans ces trois cas, les distances Na-O sont beaucoup plus dispersées, elles varient de 2,312 à 2,980Å ; la moyenne des distances Na-O vaut 2,502Å pour le polyèdre Na(5)O_7 et 2,641 et 2,649Å pour les polyèdres Na(2)O_8 et Na(4)O_8 .

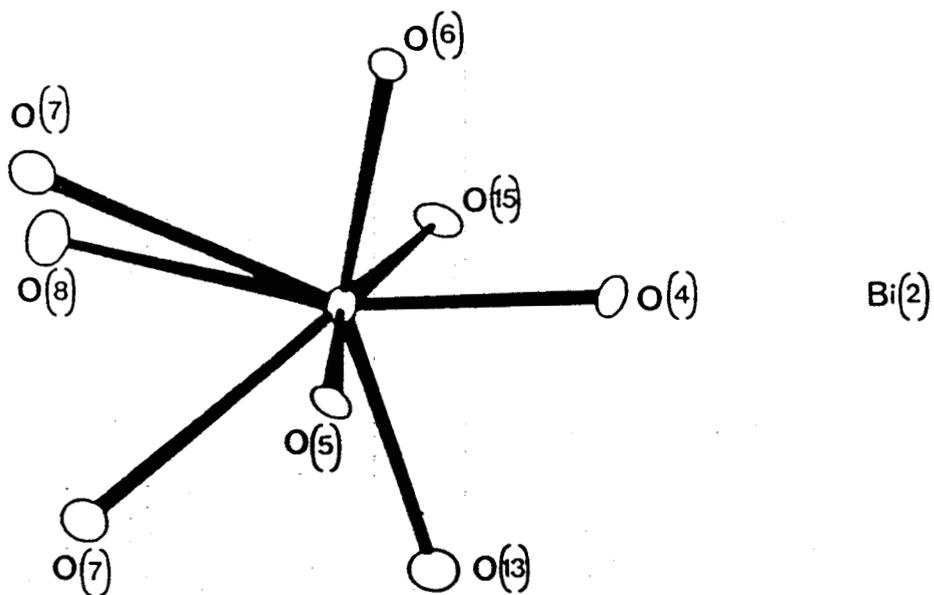
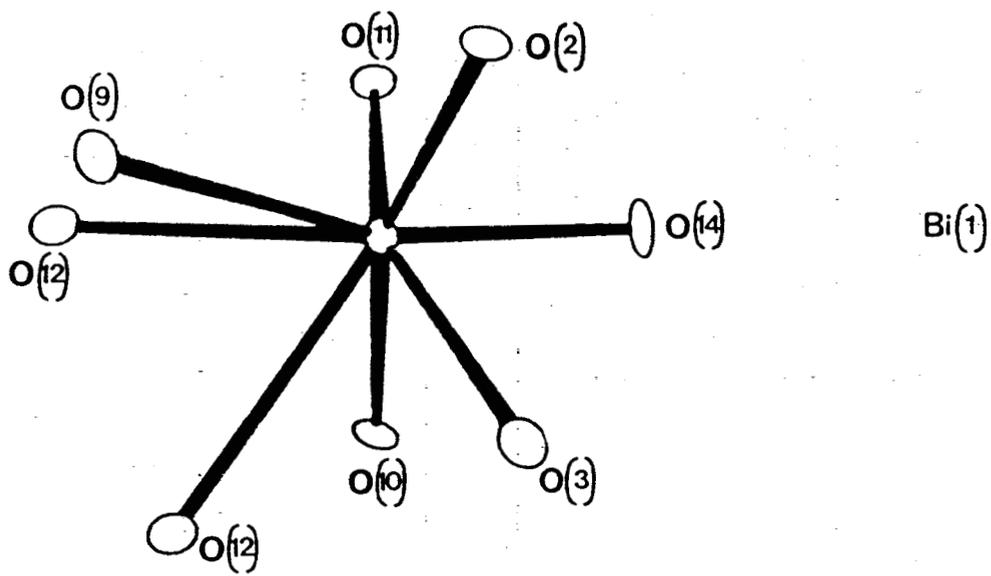


Figure 9 : Coordination oxygénée des atomes de bismuth

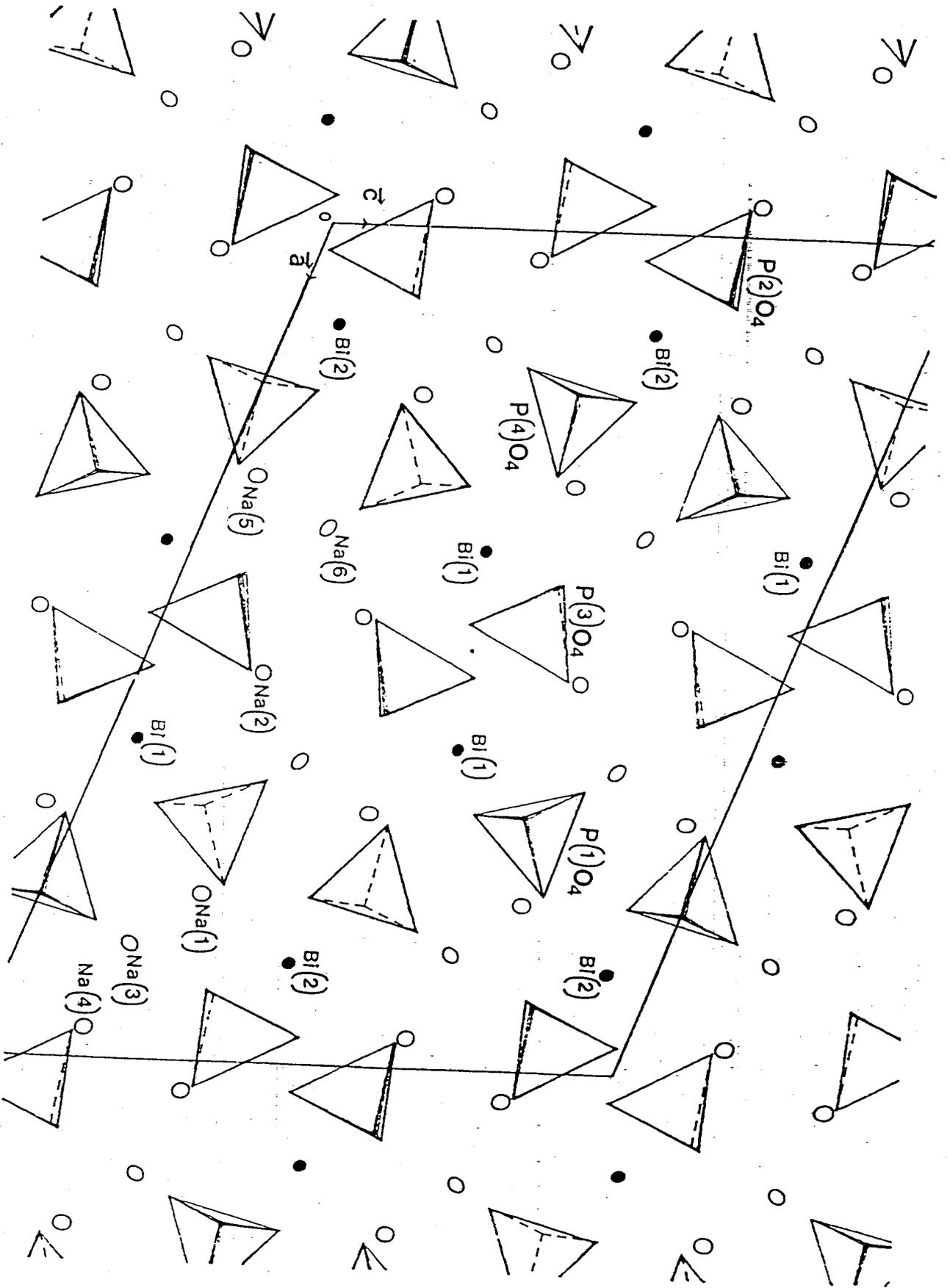


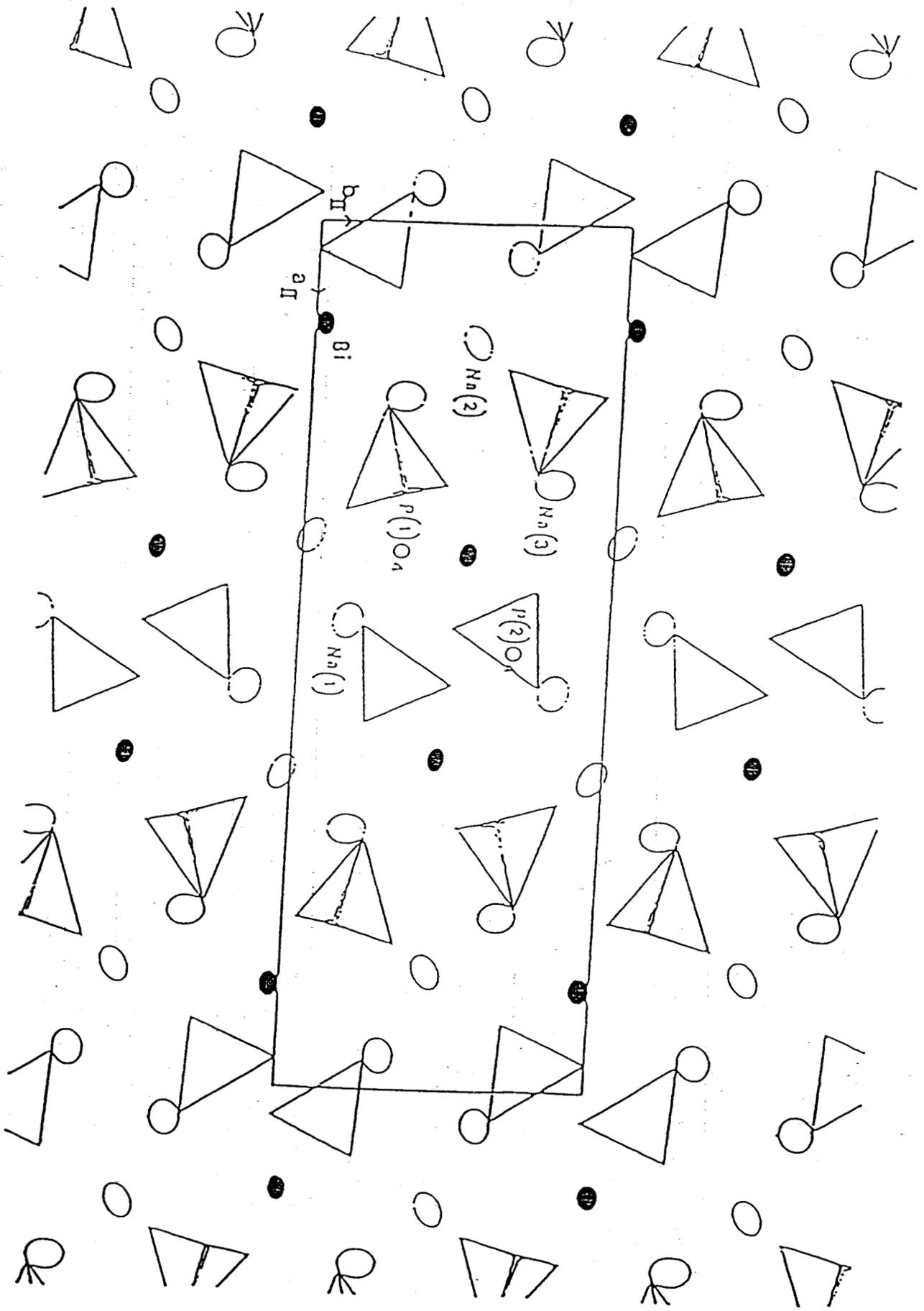
Figure 10 : Montage expliquant le lien entre les deux individus provenant de la macle

III.4. Description de la structure à 650°C

Nous retrouvons à 650°C les deux types de files A et B qui se développent le long de l'axe \vec{b} de la maille orthorhombique (figures 11 et 12). Les files B sont peu modifiées, tout au plus peut-on remarquer que l'ensemble des cations Na^+ et Bi^{3+} constituant ces files sont dans le miroir m perpendiculaire à \vec{c} . Les files A_1 et A_2 sont peu modifiées, les atomes de sodium se sont très légèrement déplacés pour venir dans le miroir m et les tétraèdres PO_4 ont pivoté de façon à être symétriques par rapport à ce miroir (deux des atomes d'oxygène des tétraèdres $\text{P}(2)\text{O}_4$, $\text{O}(2)$ et $\text{O}(3)$ sont situés dans ce miroir alors que les deux autres, $\text{O}(1)$, occupent une position générale du groupe spatial Pnma et sont donc symétriques par rapport au miroir m) ; de ce point de vue la transition se traduit donc par une augmentation de la symétrie du groupement $\text{P}(2)\text{O}_4$. Par contre les files A_3 et A_4 ont subi une modification importante : les tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ occupent statistiquement deux positions symétriques par rapport aux miroirs m du groupe Pnma ; ces deux positions pour les tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ ont en commun l'atome de phosphore $\text{P}(1)$ et l'atome d'oxygène $\text{O}(4)$. Les positions des atomes d'oxygène $\text{O}(5)$, $\text{O}(6)$ et $\text{O}(7)$ sont donc occupés avec un taux de 0,5.

Sur la figure 12 les tétraèdres situés aux environs de $x=0,25$ et $x=0,75$ sont la superposition de ces deux positions symétriques par rapport au miroir m qui est ici le plan de la figure.

Figure 12 : Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_3)_2$ à 650°C dans le plan (0 0 1)



Le tétraèdre $P(2)O_4$ est pratiquement régulier (tableau VI) ; par contre le tétraèdre $P(1)O_4$ apparaît plus déformé, cette déformation apparente peut résulter du désordre qui entraîne des erreurs dans le calcul des distances et angles. Toutefois, malgré l'imprécision sur la valeur des angles O-P-O, leur moyenne est excellente ($109,5^\circ$).

La coordinence de l'atome de bismuth est, encore une fois, caractéristique de l'effet stérique du doublet $6s^2$ de l'ion Bi^{3+} (fig.13) : il est entouré de 5 atomes d'oxygène à des distances relativement courtes (comprises entre 2,309 et 2,487Å) situés d'un même côté de l'atome de bismuth, et de deux atomes d'oxygène à des distances plus longues (2,799 et 2,831Å) situé de l'autre côté.

Le polyèdre de coordination de l'atome Na(2) qui appartient aux files du type B est constitué de six atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,296 et 2,632Å ; par contre le polyèdre autour des atome Na(1) et Na(3) appartenant aux files du type A est constitué de 8 atomes d'oxygène à des distances très dispersées comprises entre 2,402 et 2,986Å.

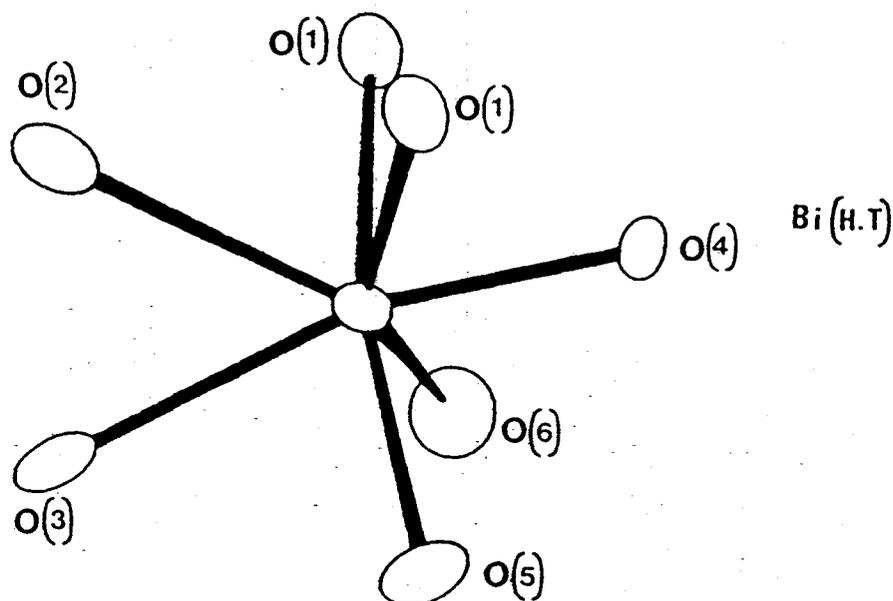


Figure 13 : Coordination oxygénée de l'atome de bismuth

Tableau VI.
Principales distances Å et angles (°)
interatomiques dans Na₃Bi(PO₄)₂ à 650°C

Environnement du bismuth

Bi-0(1) ₀₁₀ ⁱⁱ	2,374(9)		
Bi-0(1) ₀₁₀ ^{viii}	2,374(9)		
Bi-0(2) ₁₀₀ ^{iv}	2,831(22)		
Bi-0(3) ₁₀₀ ^{iv}	2,799(17)		
Bi-0(4) ₁₀₀ ⁱ	2,309(12)		
Bi-0(5) ₀₁₀ ⁱⁱ	(-0(5) ₀₁₀ ^{viii})	2,343(25)	
Bi-0(6) ₀₁₀ ^{viii}		(-0(6) ₀₁₀ ⁱⁱ)	2,487(34)

Environnement de P(1)

P(1)-0(4) ⁱ	1,545(12)	0(4) ⁱ -P(1)-0(5) ⁱ	105(2)
P(1)-0(5) ⁱ	1,573(25)	0(4) ⁱ -P(1)-0(6) ^{vii}	108(3)
P(1)-0(6) ^{vii}	1,465(30)	0(4) ⁱ -P(1)-0(7) ^{vii}	113(2)
P(1)-0(7) ^{vii}	1,455(22)	0(5) ⁱ -P(1)-0(6) ^{vii}	110(3)
Moyenne	1,509	0(5) ⁱ -P(1)-0(7) ^{vii}	108(3)
		0(6) ^{vii} -P(1)-0(7) ^{vii}	113(3)
		Moyenne	109,5

Suite Tableau VI

Environnement de P(2)

P(2)-0(1) ⁱ	1,533(9)	0(1) ⁱ -P(2)-0(1) ^{vii}	108(1)
P(2)-0(1) ^{vii}	1,533(9)	0(1) ⁱ -P(2)-0(2) ⁱ	109(2)
P(2)-0(2) ⁱ	1,521(16)	0(1) ⁱ -P(2)-0(3) ⁱ	110(1)
P(2)-0(3) ⁱ	1,500(16)	0(1) ^{vii} -P(2)-0(2) ⁱ	109(2)
Moyenne	1,521	0(1) ^{vii} -P(2)-0(3) ⁱ	110(1)
		0(2) ⁱ -P(2)-0(3) ⁱ	110(2)
		Moyenne	109,3

Environnement de Na(1)

Na(1)-0(1) ⁱⁱⁱ ₁₁₀	2,710(12)
Na(1)-0(1) ^v ₁₁₀	2,710(12)
Na(1)-0(2) ⁱ	2,403(19)
Na(1)-0(3) ⁱ ₀₁₀	2,986(19)
Na(1)-0(3) ⁱⁱⁱ ₁₁₁	2,743(20)
Na(1)-0(3) ⁱⁱⁱ ₁₁₀	2,743(20)
Na(1)-0(3) ^{vii} ₀₁₀	2,986(19)
Na(1)-0(7) ⁱ	2,431(21)
Moyenne	2,571

Environnement de Na(2)

Na(2)-0(1) ⁱⁱ ₀₁₀	2,588(12)
Na(2)-0(1) ^{viii} ₀₁₀	2,588(12)
Na(2)-0(3) ^{iv} ₁₁₀	2,296(19)
Na(2)-0(4) ⁱ	2,429(16)
Na(2)-0(5) ⁱⁱ ₀₀₀	2,632(27)
Na(2)-0(7) ^{viii} ₀₀₀	2,436(22)
Moyenne	2,495

Suite Tableau VI

Environnement de Na(3)

Na(3)-0(1) ⁱ	2,600(12)
Na(3)-0(1) ^{vii}	2,600(12)
Na(3)-0(4) ⁱⁱ	2,758(20)
Na(3)-0(4) ⁱⁱ _{00$\bar{1}$}	2,758(20)
Na(3)-0(5) ⁱⁱ	2,402(26)
Na(3)-0(6) ⁱ	2,625(30)
Na(3)-0(6) ^{viii}	2,933(33)
Na(3)-0(7) ⁱ ₀₁₀	2,460(25)
Moyenne	2,642

Code de symétrie

i : x, y, z

ii : 1/2 -x, 1/2 +y, 1/2 +z

iii : \bar{x} , \bar{y} , 1/2 +z

iv : 1/2 +x, 1/2 -y, z

v : \bar{x} , \bar{y} , \bar{z}

vi : 1/2 +x, 1/2 +y, 1/2 -z

vii : x, y, 1/2 -z

viii : 1/2 -x, 1/2 +y, \bar{z}

III.5. Discussion : transition ordre-désordre

C. PARENT (9) a étudié de nombreuses phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{XO}_4)_2$ (Ln = terre rare, X= P, V, As). Il a dénombré 9 types structuraux différents se déduisant tous de la structure de la glasérite $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$.

Ces types structuraux se différencient les uns des autres par l'orientation des groupements tétraédriques $[\text{XO}_4]$ et par l'ordre cationique observé dans le sous réseau des cations des files B dans la direction $[210]$ du réseau de la glasérite.

Quel que soit le type structural adopté à température ambiante, le composé subit une ou plusieurs transitions. L'auteur identifie, grâce au spectre de diffraction X, les formes "haute température" des composés et leur attribue une structure isotype de la forme stable, à température ambiante, pour d'autres phases de la famille.

Tous les composés étudiés adopteraient au-dessous de la dernière transition une structure isotype de la glasérite qui est de symétrie trigonale (groupe spatial $P\bar{3}m1$).

Les structures de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ à température ambiante et à 650°C ne correspondent pas à l'un des types structuraux précédemment décrit. Cependant, nous avons déjà signalé que la phase IV de plus haute température adoptait une symétrie trigonale et que les paramètres de maille indiquaient une possible isotypie avec la glasérite :

$$a_{\text{IV}} = 5,469(5) ; c_{\text{IV}} = 7,585(5)\text{Å} \text{ à } 957^\circ\text{C}.$$

Les relations entre les paramètres de maille de cette forme IV et les autres phases I, II et III peuvent s'écrire (fig.14).

$$\text{III} : \text{trigonale } a_{\text{III}} \# a_{\text{IV}}, c_{\text{III}} \# c_{\text{IV}}$$

$$\text{II} : \text{orthorhombique } a_{\text{II}} \# (2\sqrt{3})a_{\text{IV}}, b_{\text{II}} \# c_{\text{IV}}, c_{\text{II}} \# a_{\text{IV}}$$

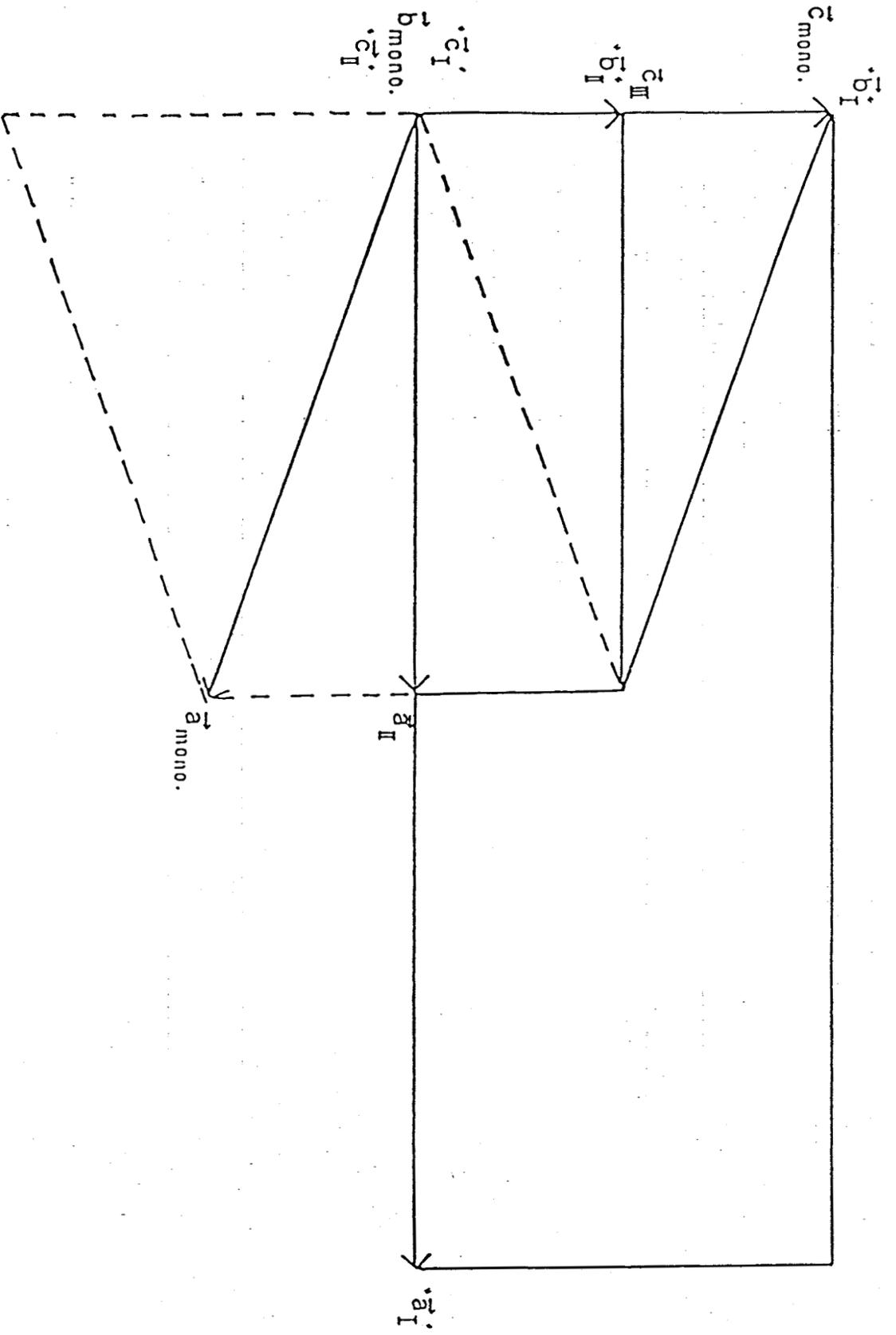


Figure 14 : Relations entre les mailles des différentes phases de $Na_3Bi(PO_4)_2$

I : maille réelle monoclinique

$$a_I = ("a_I^>" - "b_I^>")/2, b_I^> = "c_I^>", c_I^> = "b_I^>"$$

Cependant une différence essentielle apparait dans nos résultats: la transition à t_1 n'est pas une transition entre deux formes parfaitement ordonnées comme le suposait C. PARENT mais une transition du type ordre-désordre due à une mise en désordre orientationnelle de la moitié des groupements PO_4 .

Comme le montrent les figures 7 et 8 chaque file B est entourée de 6 files A. On peut facilement imaginer que la transition à t_2 (ou t_3) sera également du type ordre-désordre pour l'autre moitié des tétraèdres mais nécessitera également une réorientation de ces tétraèdres pour respecter la symétrie trigonale. La maille hexagonale obtenue pour les formes III et IV peut être visualisée sur les figures 8 et 11.

Nous avons récemment pu enregistrer les intensités diffractées par un monocristal à 860 et 960°C. La détermination structurale des formes III et IV devrait se révéler particulièrement intéressante et devrait permettre de confirmer la nature des deux transitions à t_2 et t_3 .

Bibliographie

1. W. ALCOCK, Acta Cryst., A25, 518 (1969).
2. J. DE MEULENAER and H. TOMPA, Acta Cryst., 19, 1014 (1965).
3. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, IV, 99,
The Kynoch Press, Birmingham (1974).
4. J. TREHOUX et G. NOWOGROCKI, Programmes d'affinement des
paramètres structuraux (non publiés).
5. C.T. PREWITT, SFLS-5, ORNL-TM305, Oak Ridge National Laboratory,
(1966).
6. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, IV, 149,
The Kynock Press, Birmingham (1974).
7. G. NOWOGROCKI, Programme non publié (1986).
8. C.K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3734, Oak Ridge National
Laboratory, Tennessee (1965).
9. C. PARENT, Thèse d'Etat, Bordeaux (1980).

CHAPITRE IV

Les solutions solides $\text{Na}_{3-3x}\text{M}_{3x/n}^{\text{n}+}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$
($\text{M}^{\text{n}+} = \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+, \text{K}^+$)

IV.1. Phases $\text{Na}_{3-3x} \text{Bi}_x (\text{PO}_4)_{1-y} \text{O}_{3y/2}$

IV.1.1. Mise en évidence

Les phases de types Na_3PO_4 , $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ et le composé $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ ont été mis en évidence lors de l'investigation du système binaire Na_3PO_4 - BiPO_4 . Ce binaire constituant une ligne particulière du ternaire Na_2O - Bi_2O_3 - P_2O_5 , l'étude de ce dernier s'avérait la suite logique du travail et nous l'avons entreprise. L'examen des clichés de diffraction X montre qu'il existe à l'intérieur du ternaire plusieurs autres phases. En dépit de multiples synthèses et en l'absence de monocristaux qui auraient pu permettre la détermination de structures cristallines, aucune formulation n'a été déterminée jusqu'à présent. Nous avons pu cependant préciser les domaines d'existence des 3 premières phases à l'intérieur du ternaire.

La figure 1 rappelle, à partir des données bibliographiques et des résultats du chapitre II, l'allure du binaire Na_3PO_4 - BiPO_4 au sein du diagramme P_2O_5 - Na_2O - Bi_2O_3 .

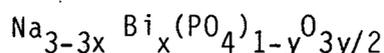
Deux domaines de solution solide ont été mis en évidence autour des compositions Na_3PO_4 et $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ respectivement.

Si le réseau de tétraèdres PO_4^{3-} n'est pas affecté par la substitution la formule générale s'écrit :

$\text{Na}_{3-3x} \text{Bi}_x \text{PO}_4$ avec $0 \leq x \leq x_1$ pour la solution solide stable au voisinage de Na_3PO_4 et $0,5 \leq x \leq x_1$ pour celle dérivant de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.

Les domaines correspondants sont alors forcément limités à la ligne binaire étudiée précédemment.

Si le réseau anionique est également concerné (substitution de 2PO_4^{3-} par 3O^{2-} la formule est de type :



La structure cristalline conditionne la probabilité d'observer un type de substitution plutôt que l'autre.

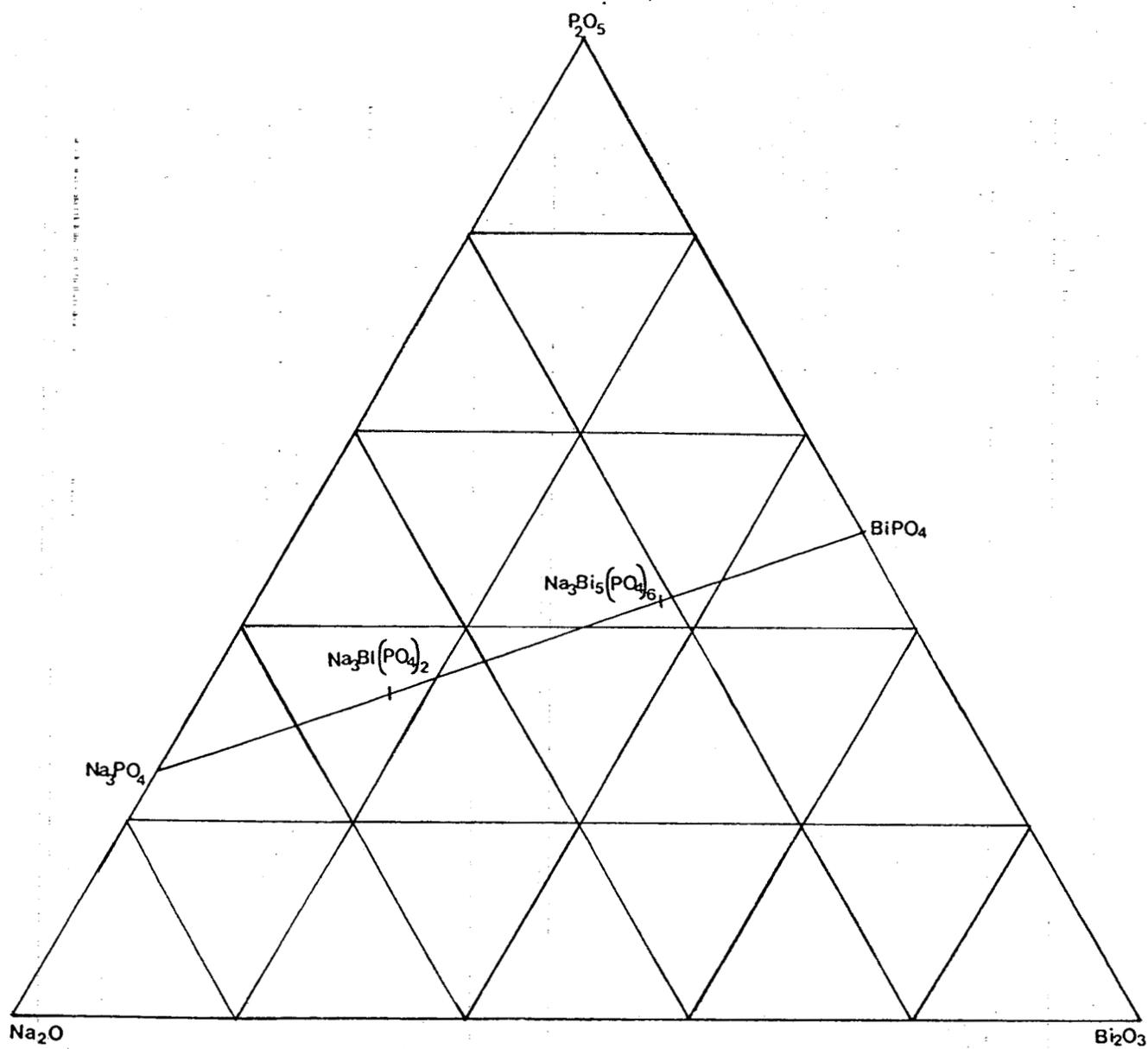


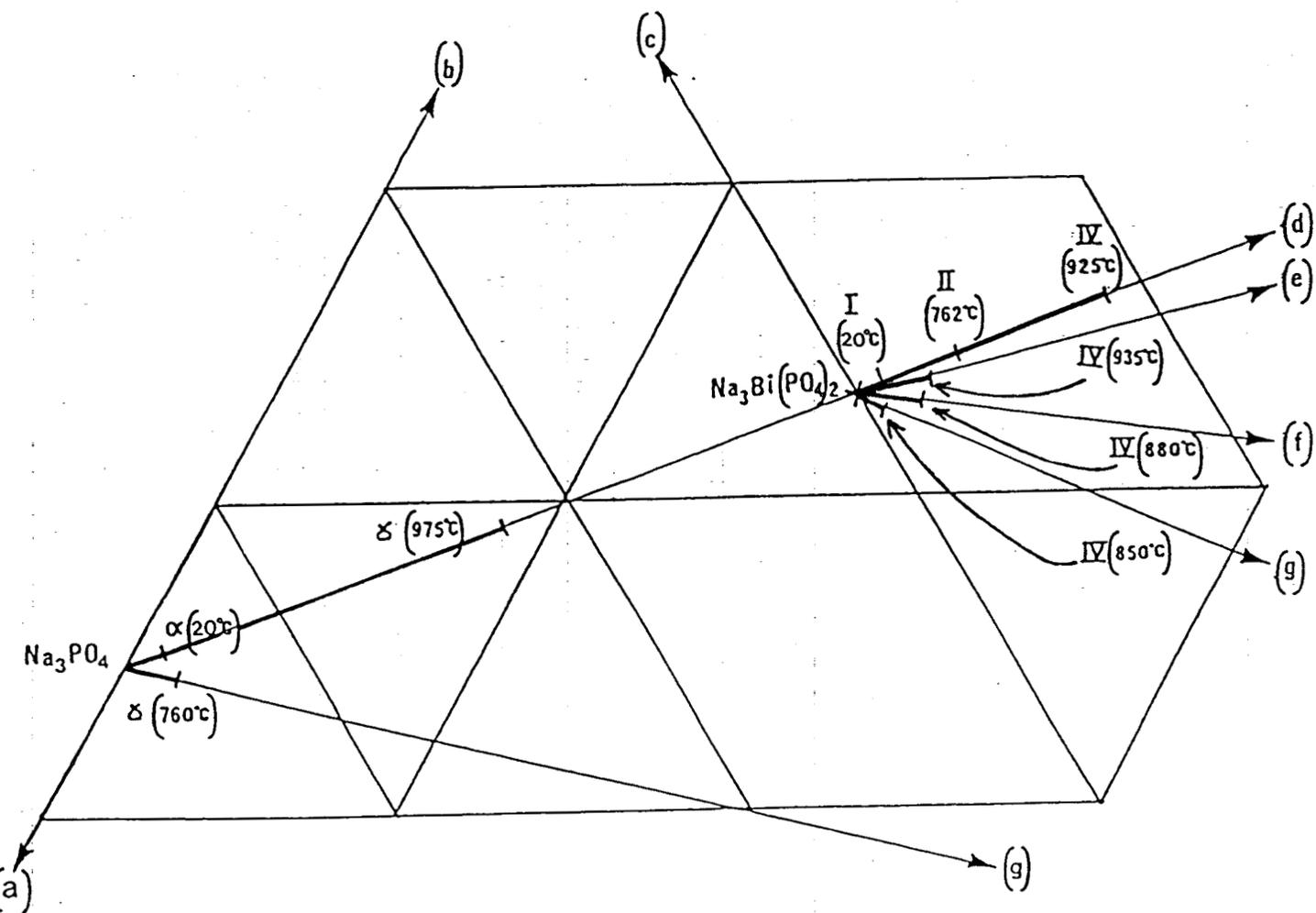
Figure 1 : Position du binaire Na_3PO_4 - BiPO_4 dans le ternaire : Na_2O - Bi_2O_3 - P_2O_5

La figure 2 présente les limites des deux solutions solides obtenues pour des échantillons préparés à 820°C puis trempés à l'air. Celles-ci ont été déterminées à partir des triangles de Tamman appliqués aux pics d'A.T.D. correspondants soit aux fusions de mélanges eutectiques soit à des transitions de phases. A température ambiante, le domaine de chaque phase se limite à un segment de la droite $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-BiPO}_4$. Lorsque la température s'élève, les domaines, simultanément, s'étendent sur cette ligne et s'élargissent, ce qui traduit l'intervention des deux modes de substitutions.

Aucune solution solide dérivée de $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ n'a été mise en évidence quelle que soit la température.

La transition $\alpha \longrightarrow \gamma$, à 330°C pour Na_3PO_4 , est abaissée à 220°C par substitution cationique pure ($x=0,03$) et à 265°C par substitution partiellement anionique ($x=0,039$, $y=0,039$). Dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ la substitution purement cationique fait passer les transitions t_1 (575°C), t_2 (820°C) et t_3 (905°C) à 600 ($x=0,525$), 762 et 762°C ($x=0,55$) respectivement ; lorsqu'elle est partiellement anionique, les transitions correspondantes sont observées à 575 ($x=0,512$, $y=0,025$), 810, 810°C ($x=0,517$, $y=0,035$). On remarque que t_2 et t_3 se rejoignent pour un certain taux de substitution.

Dans chaque solution, la seule substitution cationique modifie davantage les températures de transitions. C'est partant de cette observation que nous n'avons réalisé l'étude qui suit que sur le premier type de substitution au sein du composé $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ en l'élargissant à d'autres cations (Li, K).



- (a) : Na_2O
- (b) : P_2O_5
- (c) : NaPO_3
- (d) : BiPO_4
- (e) : " $\text{Bi}_{11}(\text{PO}_4)_9\text{O}_3$ "
- (f) : " Bi_3PO_7 "
- (g) : Bi_2O_3

α ou γ ($t^\circ\text{C}$) et I, II, III ou IV ($t^\circ\text{C}$) indiquent les limites des phases correspondantes aux températures données.

Figure 2 : Domaines d'existence des deux solutions solides dérivées de Na_3PO_4 et $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

IV.1.2. Mesures des densités de la solution $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$ dans le domaine : $0,5 \leq x \leq 0,55$.

Par refroidissement lent des échantillons (50°C/h) le domaine de stabilité de la solution solide préservé à température ambiante est restreint ($0,5 \leq x \leq 0,51$). Il est notablement plus large ($0,5 \leq x \leq 0,55$) par trempe des échantillons depuis 820°C. Pour ceux-ci, le volume de la maille suit la loi de Végard. Connaissant le nombre de motifs par maille ($Z=8$ par maille monoclinique), nous avons pu calculer la densité théorique de chaque composition en considérant pour chaque motif soit un nombre de cations Bi^{3+} et Na^+ constant, soit un nombre d'anions PO_4^{3-} constant. La densité de chaque échantillon a été déterminée en utilisant la méthode de Barker (1) décrite au chapitre II. Les résultats théoriques et expérimentaux sont présentés dans le tableaux I et sur la figure 3.

TABLEAU I

X	Composés $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x\text{PO}_4$	$d_{\text{calc.}}$ (anions constants)	$d_{\text{calc.}}$ (cations constants)	$d_{\text{mesurée}}$
0,50	$\text{Na}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{PO}_4$	4,477	4,477	4,436
0,51	$\text{Na}_{1,47}\text{Bi}_{0,51}\text{PO}_4$	4,500	4,545	4,460
0,53	$\text{Na}_{1,41}\text{Bi}_{0,53}\text{PO}_4$	4,545	4,686	4,520
0,55	$\text{Na}_{1,35}\text{Bi}_{0,55}\text{PO}_4$	4,592	4,834	4,580

composition. Elle est en meilleur accord avec un modèle de solution solide à lacunes cationiques.

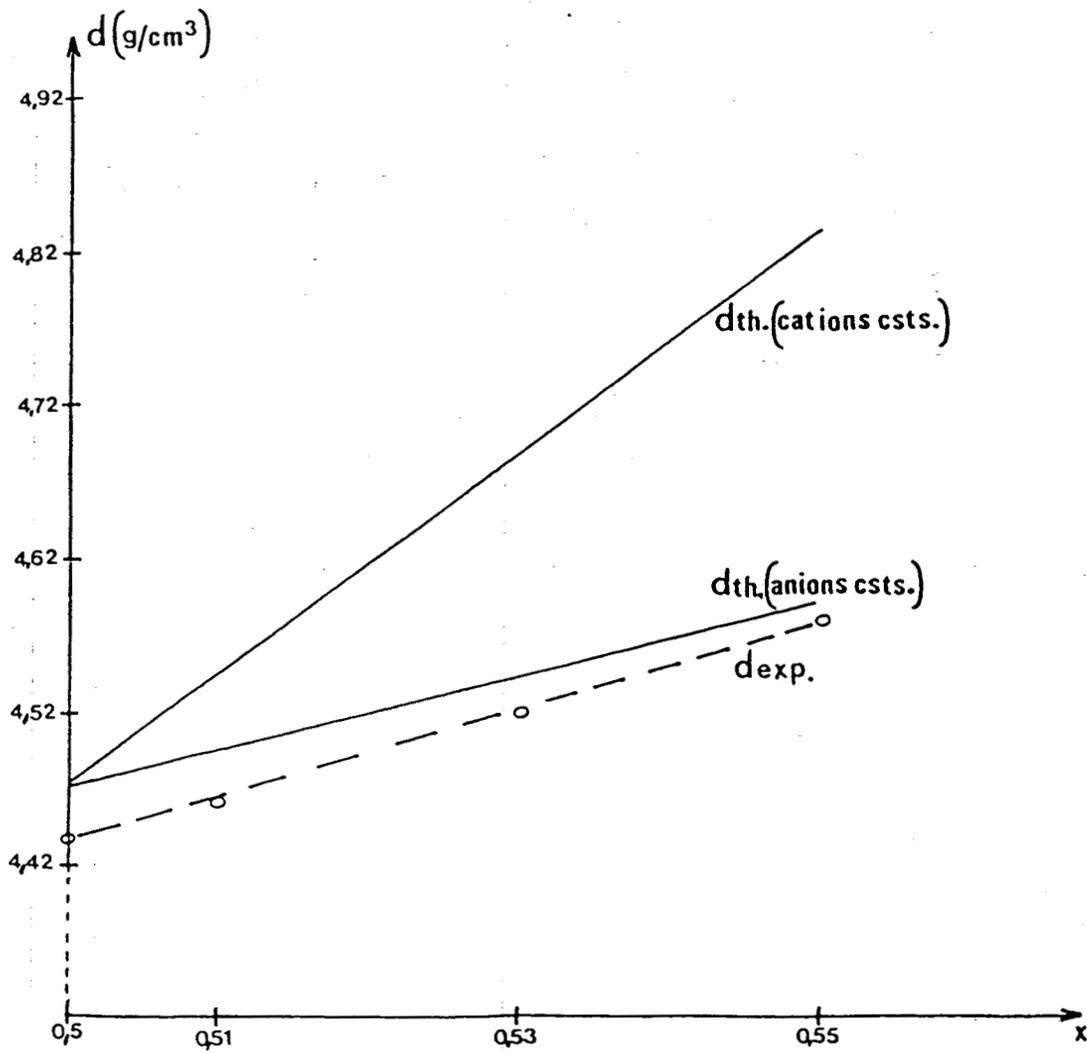
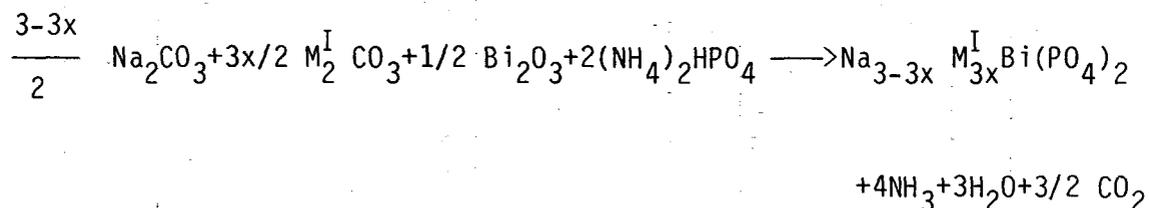


Figure 3 : Evolutions des densités théoriques et de la densité expérimentale en fonction de la composition pour la solution $\text{Na}_{3-3x}\text{Bi}_x(\text{PO}_4)_2$, ($0,5 \leq x \leq 0,55$)

IV.2. Phases $\text{Na}_{3-3x}\text{M}_{3x}^{\text{I}}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$ et K)

Les composés $\text{Na}_{3-3x}\text{M}_{3x}^{\text{I}}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$ et K) ont été préparés en utilisant les mêmes conditions opératoires que pour $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.

La réaction générale de synthèse s'écrit :



Pour les deux familles de composés, les échantillons ont été finalement trempés à l'air depuis 820°C. Leur étude par diffractométrie X sur poudre à différentes températures et analyse thermique différentielle (A.T.D.) a permis de suivre l'évolution des différentes transitions de phases de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.

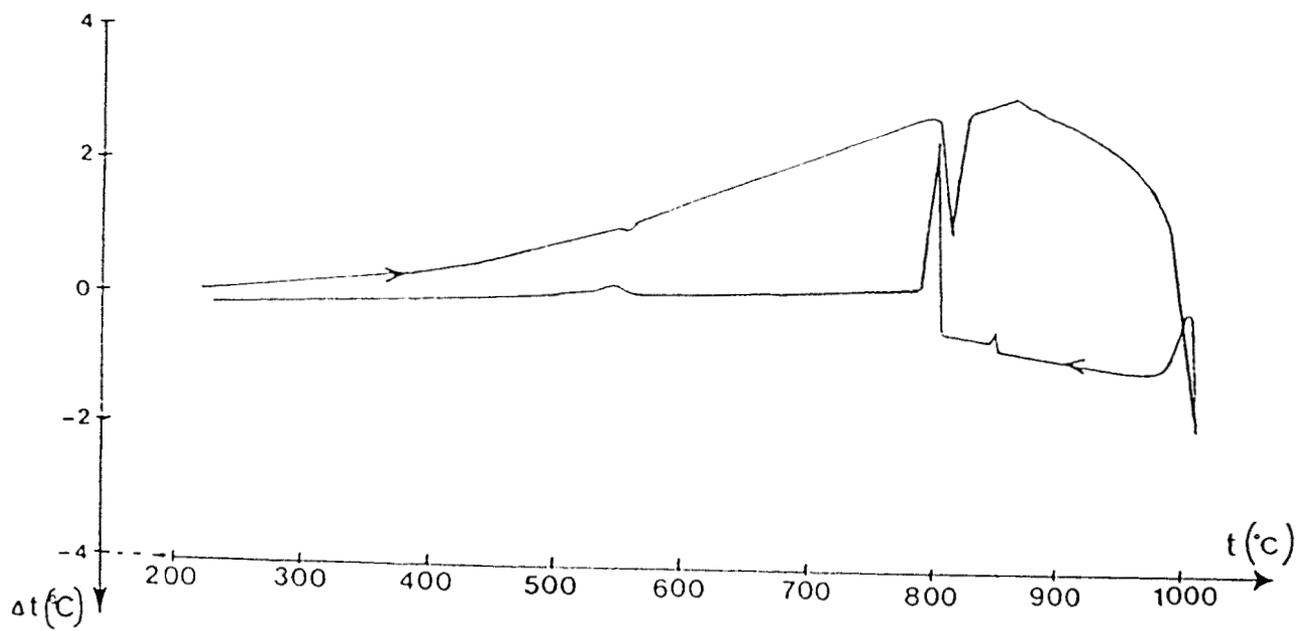
IV.2.1. La solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{Li}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

Le remplacement du sodium par du lithium dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ conduit à la solution solide de formule $\text{Na}_{3-3x}\text{Li}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq x_L$). La figure 4 présente le diagramme d'équilibre de cette phase. Le taux limite de substitution x_L est de 0,133 sur les échantillons trempés ; il croît jusqu'à une valeur maximum de 0,275 lorsque la température s'élève jusqu'à 760°C. Au delà débute la fusion à une température variable selon la composition. L'introduction de Li^+ a peu d'effet sur la transition t_1 de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. Par contre elle provoque la chute de t_2 et t_3 depuis 820 et 905°C jusque 725 et 740°C respectivement.

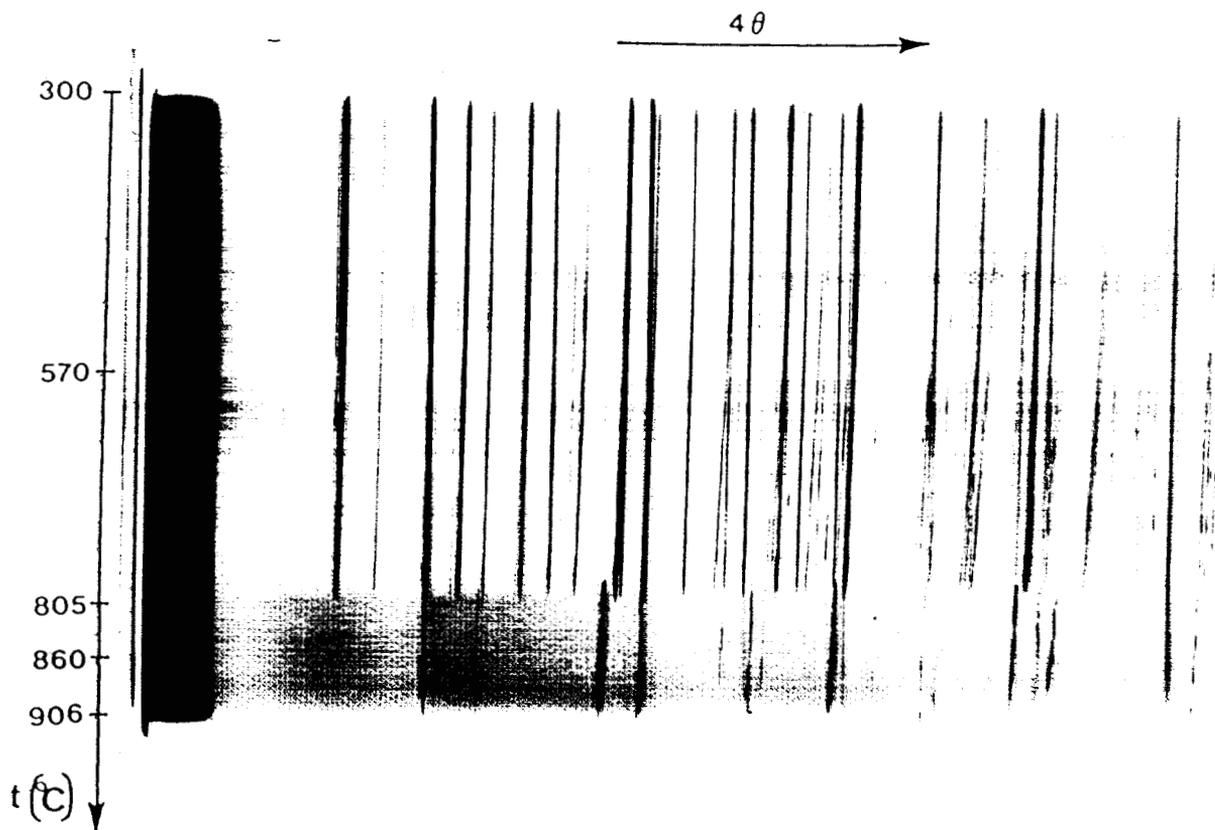
La figure 5 présente, à titre d'exemple, pour la composition $x=0,025$, la courbe d'analyse thermique différentielle (a) et le diffractogramme X en fonction de la température (b).

Dans le domaine $x > x_L$, les échantillons ne sont plus monophasés. Ceci se caractérise par une stabilité des températures de pics d'A.T.D. correspondant respectivement aux transitions et à la fusion d'un mélange eutectique à 760°C.

L'étude approfondie au delà de la limite de la solution solide n'a pas été réalisée. Nous pouvons cependant exclure de toute façon la formation du sel de lithium correspondant à son homologue sodé $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.



- a -



- b -

Figure 5 : Courbes d'A.T.D. (a) et diffractogramme X en fonction de la température (b) pour la composition $\text{Na}_{2,925}\text{Li}_{0,075}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, ($x=0,025$)

IV.2.2. La solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{K}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

La substitution du sodium par du potassium dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ a été étudiée pour différentes compositions de formule $\text{Na}_{3-3x}\text{K}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, avec $0 \leq x \leq 1$, les échantillons étant initialement trempés depuis 820°C . Cette étude correspond en fait à celle du système binaire $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ - $\text{K}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.

$\text{K}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ a été mis en évidence et étudié récemment au laboratoire (2). Par trempe à l'air depuis 850°C il a été obtenu dans une forme de symétrie trigonale dénommée forme I de paramètre de maille : $a=5,677(3)$ et $c=7,432(7)\text{Å}$ à 20°C . Un refroidissement lent ($5^\circ\text{C}/\text{h}$) à partir de 750°C a conduit à une forme monoclinique dénommée forme II ($a=9,560(4)$, $b=5,650(2)$ et $c=7,547(3)\text{Å}$, $\beta=90,91(3)^\circ$). Une transition réversible de la forme II en forme I a été mise en évidence vers 580°C par thermogravimétrie et DSC pour des vitesses de chauffe et refroidissement de 20 et $600^\circ\text{C}/\text{h}$, respectivement. Par contre, par recuit de la forme I à 500°C une forme III a été observée. Son spectre X est constitué des réflexions de la forme II et de quelques faibles réflexions supplémentaires. Lors du chauffage de III, les raies communes à II font place aux raies de I à 570°C , les raies supplémentaires disparaissent à 670°C environ. Au-dessus de cette température on est en présence de la forme I qui peut être trempée.

Pour nos échantillons la symétrie à température ambiante est monoclinique de type $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (I) pour $0 \leq x \leq 0,25$ et trigonale de type glasérite pour $0,4 \leq x \leq 1$. Pour $0,25 < x < 0,4$ ou $x=1$ la symétrie trigonale coexiste avec la symétrie monoclinique respectivement du type $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (I) ou $\text{K}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (II) (2).

Des recuits prolongés entre 550°C et 650°C d'échantillons du domaine ($0,4 \leq x \leq 1$) ont été effectués. Les clichés X montrent l'apparition de réflexions attribuables à une phase isotype de $\text{K}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ III(2) conjointement à la disparition progressive de la phase de symétrie trigonale. Cette dernière est donc métastable à température ambiante. Elle est moins facilement trempée.

ble pour $0,25 < x < 0,4$ et $x=1$ et n'a pu être facilement isolée après trempe à l'air.

Les courbes d'analyse thermique différentielle mettent en évidence la décomposition de la phase trempée (pic exothermique vers 350°C au chauffage, avec $0,4 < x < 1$), l'évolution de la transition t_2 de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ au-dessus de laquelle sont observées les phases III et IV de symétrie trigonale et les points de fusions pour ($0 < x < 1$).

Les clichés de diffraction X en fonction de la température montrent que la transition t_2 , du premier ordre, a lieu dans un intervalle maximum de 100°C et permettent aussi de déceler la transition t_3 .

Pour $0,2 < x < 1$, on observe transitoirement les raies apparues lors des recuits dans le domaine $550-650^{\circ}\text{C}$.

La figure 6 présente le diffractogramme X de $\text{Na}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, ($x=0,1$) sur lequel le début et la fin de la transition t_2 sont observées vers 710 et 750 , la transition t_3 étant faiblement détectable vers 850°C .

La figure 7 montre l'évolution des paramètres de maille de la phase IV à 733°C en fonction de la composition.

La figure 8 présente le diagramme d'équilibre des phases $\text{Na}_{3-3x}\text{K}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, tel que nos résultats permettent de le proposer. Il existe une solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{K}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ continue avec $0 < x < 1$, présentant deux phases de symétrie trigonale des types III et IV limitées par les transitions t_2 , t_3 et le solidus. Lors du passage de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ à $\text{K}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ par remplacement de Na^+ par K^+ , on observe une évolution apparemment régulière des transitions t_2 et t_3 avec passage par un minimum au voisinage de $x=0,5$; $x=0,6$. La transition t_1 est observée vers 485°C pour $x=0,1$, mais n'est plus décelable pour des valeurs de x supérieures.

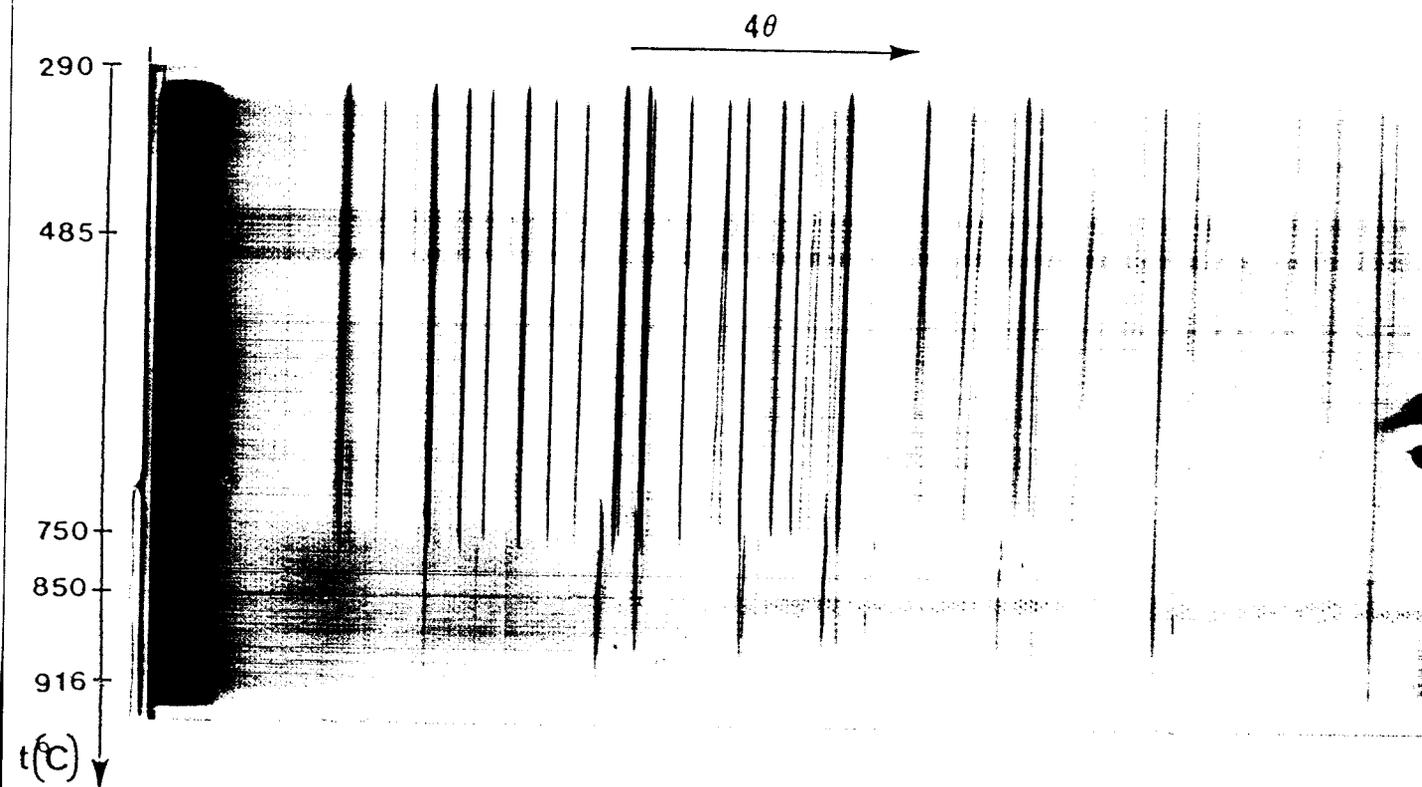
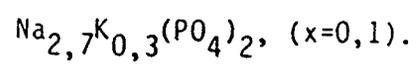


Figure 6 : Diffractogramme X en fonction de la température pour



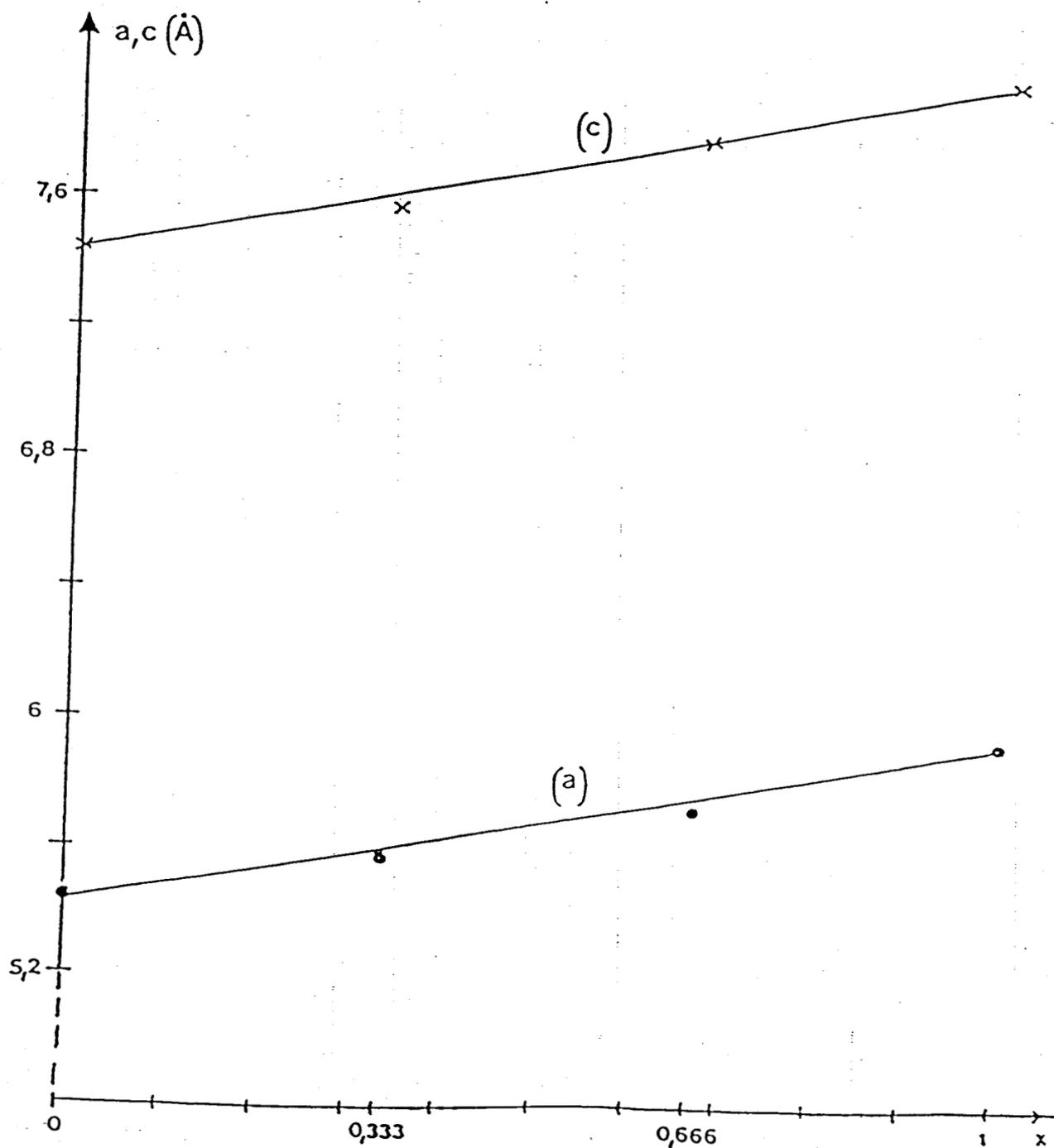


Figure 7 : Evolution des paramètres a et c en fonction de la composition pour la phase trigonale (IV) à la température de 733°C

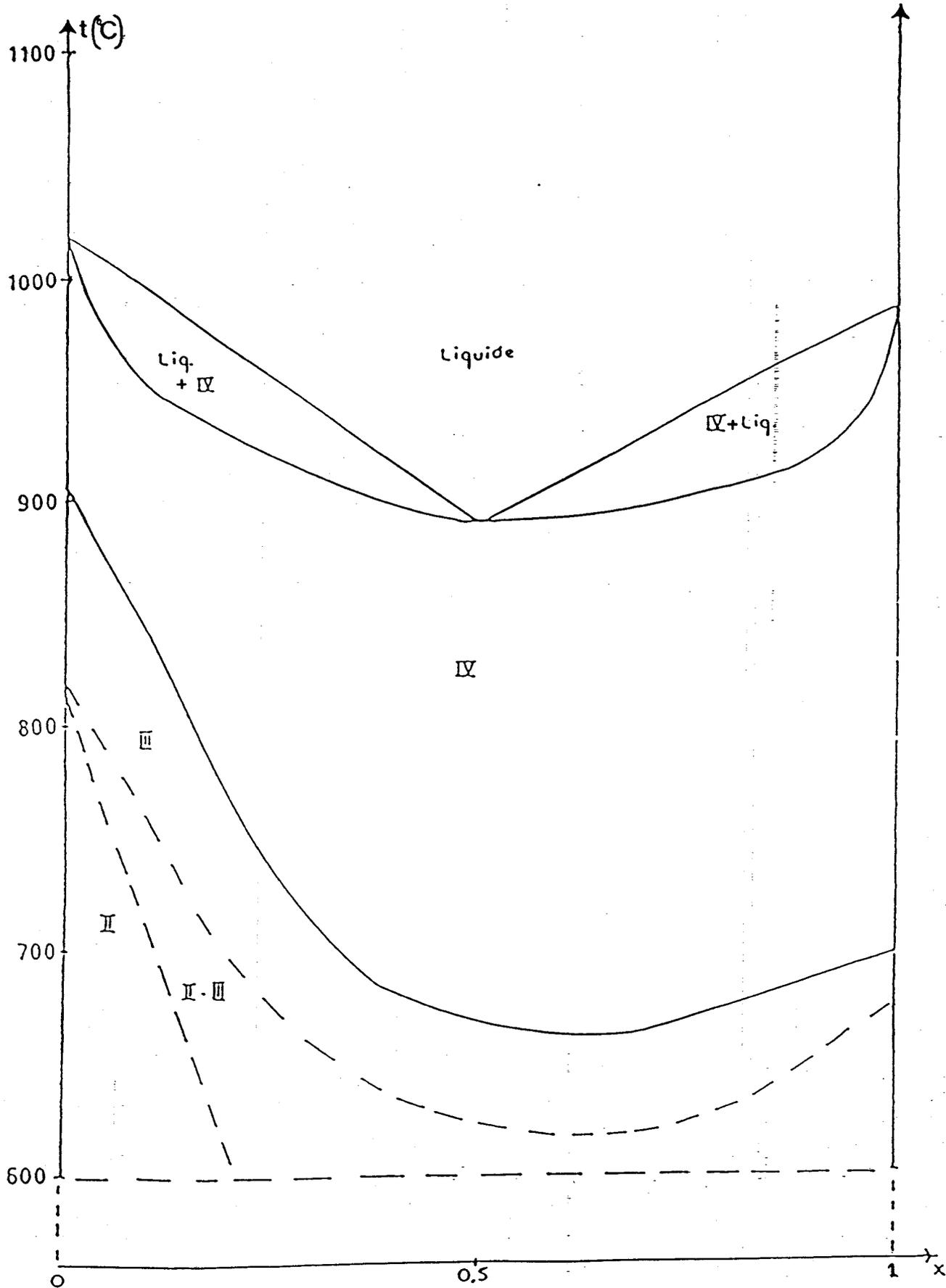
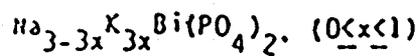
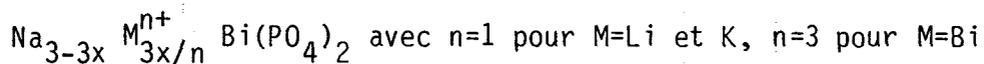


Figure 8 : Diagramme de phases de la solution solide



IV.3. Conductivité des phases $\text{Na}_{3-3x} \text{M}_{3x/n}^{n+} \text{Bi}(\text{PO}_4)_2$
 ($\text{M}^{n+} = \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+, \text{K}^+$)

Dans les paragraphes précédents nous avons montré l'existence de 3 solutions solides résultant de la "substitution" de Na^+ par Bi^{3+} , Li^+ ou K^+ dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$. Il nous a paru dès lors intéressant de réaliser des mesures de conductivité sur chacune d'elles afin de rechercher une mobilité éventuelle des cations et de déterminer l'influence de la nature et du taux du cation "substitué" sur la valeur de la conductivité. Afin de rendre comparables les taux de Bi^{3+} présents dans la solution solide décrite (paragraphes II.6 du chapitre II et III du présent chapitre) aux taux d'ions alcalins Li^+ et K^+ , nous avons adopté pour les 3 solutions solides la formulation :



Les représentations des domaines d'existence des solutions solides observées pour $\text{M}=\text{Li}$ et K (figures 4 et 8) restent inchangées alors que celle pour $\text{M}=\text{Bi}$ est modifiée (figure 9).

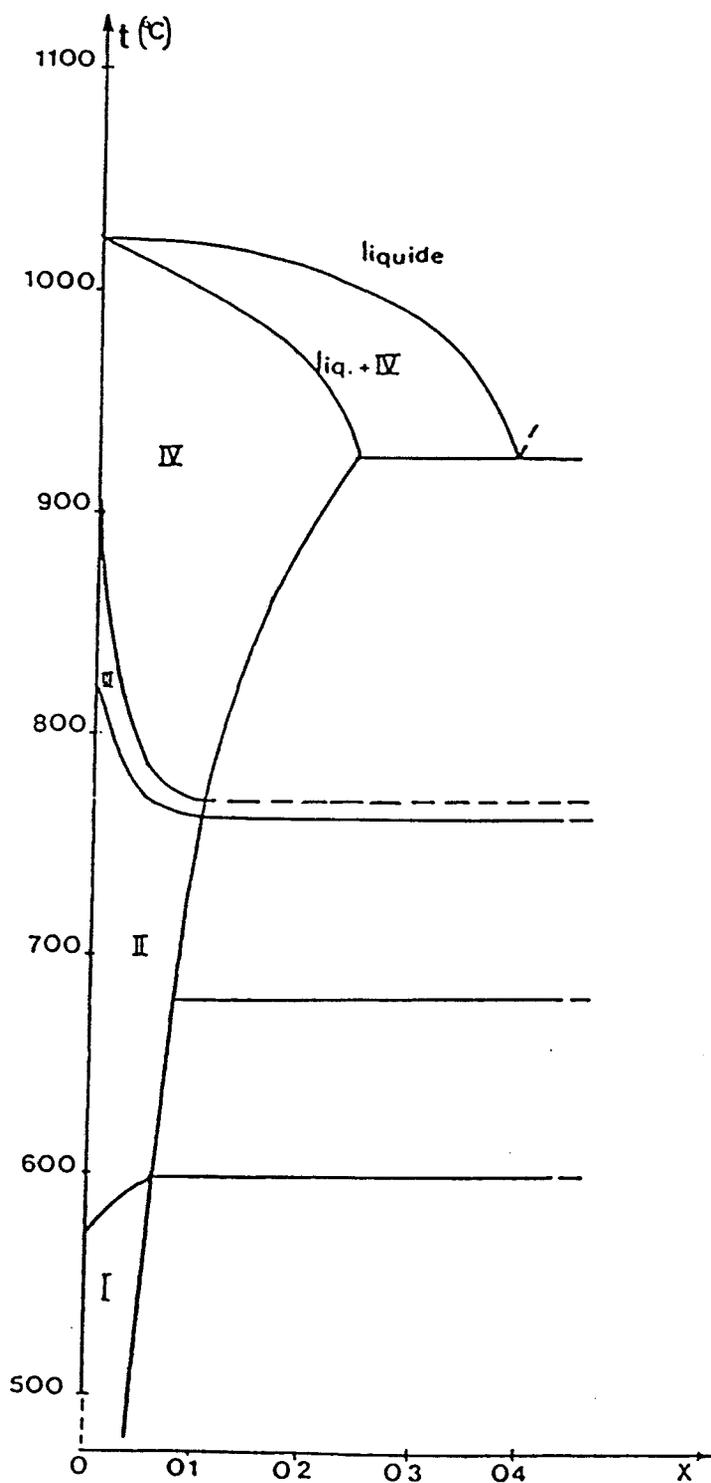
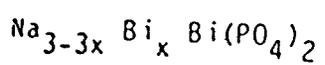


Figure 9 : Diagramme de phases de la solution solide



VI.3.1. Principe de la technique de mesure

La conduction ionique d'un matériau résulte du déplacement coordonné d'ions ou de lacunes ioniques sous l'action d'un gradient de champ électrique. Ce phénomène, thermiquement activé n'est souvent mesurable qu'à partir d'une température suffisamment élevée dépendant fortement du type d'ion concerné. Des phénomènes de polarisation aux interfaces empêchant toute mesure fiable de la conductivité en courant continu, nous avons choisi d'étudier le système électrode/électrolyte solide/électrode, en analysant les courbes d'impédance complexe.

Cette technique est utilisée depuis longtemps en électrochimie des solutions et a été proposée pour la première fois par Bauerle (3) pour l'étude des électrolytes solides. Il s'agit de considérer un matériau fritté, conducteur ionique, muni de deux électrodes métalliques déposées sur ses deux faces 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 différents éléments du circuit. Un exemple de diagramme d'impédance complexe d'un conducteur à une température T est représenté schématiquement sur la figure 10 (T est une température suffisante pour que la conduction ionique soit mesurable). Dans le plan complexe, les points expérimentaux correspondant aux fréquences les plus élevées se répartissent sur un arc de cercle passant au voisinage de l'origine (I).

Aux basses fréquences, se manifeste l'amorce d'un second arc de cercle (II) généralement caractéristique des phénomènes aux électrodes.

Suivant les conditions expérimentales (plage de fréquence utilisée, conductivité de l'échantillon, température de travail), il est possible de n'observer qu'un seul arc de cercle.

L'interprétation d'un diagramme-type schématisé à la figure 10 se fait en considérant le circuit équivalent le plus simple, rendant compte de cette évolution : Il s'agit de la combinaison en série de deux circuits R-C en parallèles représentée sur la figure 11. L'impédance du circuit I, par exemple, est donnée par la relation :

$$Z = \frac{R_M(1 - jR_M C_M \omega)}{1 + R_M^2 C_M^2 \omega^2}$$

Ce nombre complexe se décompose dans le plan complexe en parties réelle et imaginaire comme suit,

$$\text{Réelle (Z)} = \frac{R_M}{1 + R_M^2 C_M^2 \omega^2} = \text{Re}(Z)$$

$$\text{Imaginaire (Z)} = \frac{-R_M^2 C_M \omega}{1 + R_M^2 C_M^2 \omega^2} = \text{Im}(Z)$$

En éliminant ω entre ces deux équations, on obtient l'équation d'un demi-cercle, analogue à celui observé :

$$[\text{Re}(Z) - R_M/2]^2 + [\text{Im}(Z)]^2 = [R_M/2]^2$$

Le maximum de chaque cercle correspond à la résonance de chaque circuit et les fréquences correspondantes sont données par les relations suivantes : $R_M C_M \omega_0 = 1$ et $R C \omega'_0 = 1$

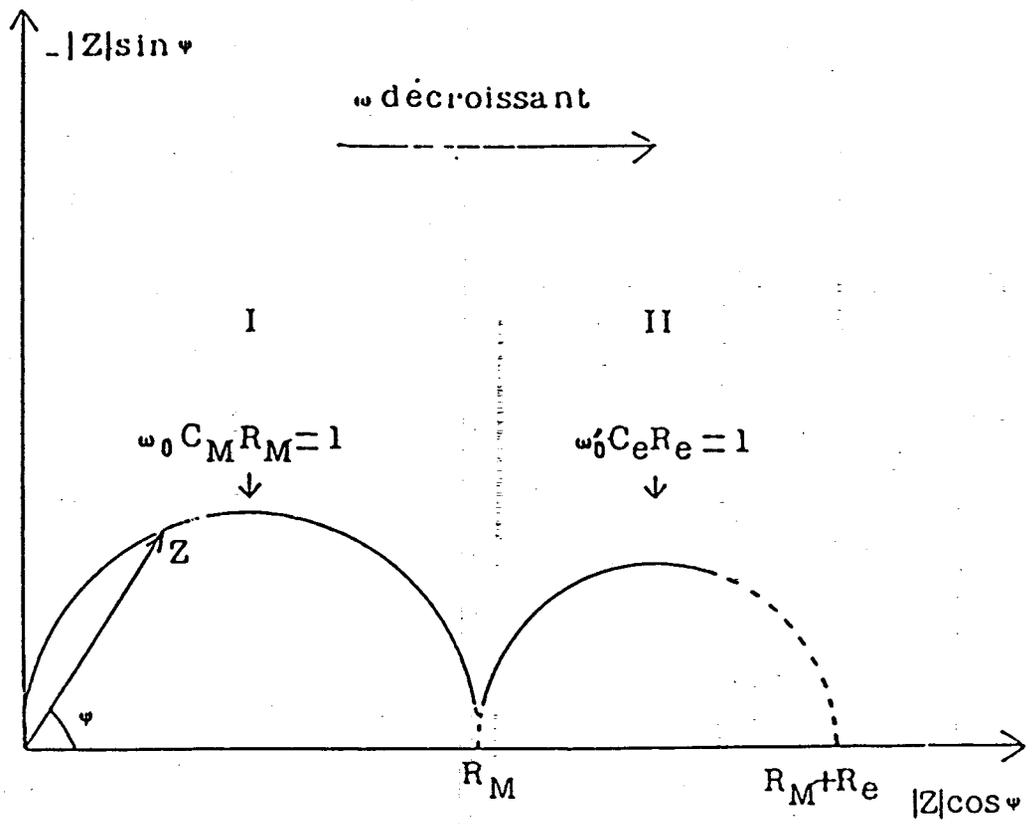


Figure 10 : Diagramme d'impédance complexe d'un conducteur

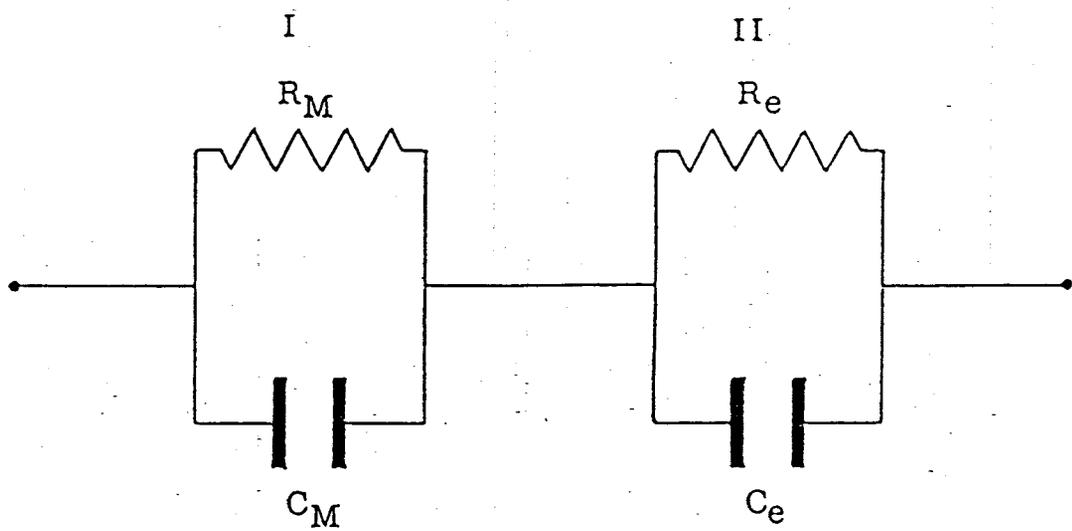


Figure 11 : circuit équivalent

Les résistances du matériau électrolyte R_M et de l'électrode R_e sont déduites de l'extrapolation de chaque arc de cercle vers les basses fréquences sur l'axe des réels.

Pour un échantillon solide fritté, la résistance R_M résulte des contributions de la résistance intragranulaire R_i et de la résistance intergranulaire R_g . Lorsque le dernier phénomène est particulièrement important (par exemple en raison de la précipitation aux joints de grains d'une phase, moins conductrice ou d'un frittage insuffisant) il peut apparaître un demi-cercle situé entre le cercle dû à l'électrolyte et celui dû aux phénomènes d'électrodes. Nous ne l'avons jamais observé, la compacité de nos matériaux étant suffisante, par contre certaines déformations à basse température du cercle de l'électrolyte pourraient être dues à ce phénomène. Son incidence sur la valeur de la résistance étant faible nous n'avons pas tenté de l'estimer.

IV.3.2. Variation de la conductivité avec la température

La valeur de la conductivité calculée à partir de la résistance ohmique R_M de l'électrolyte solide vaut :

$$\sigma = 1/R_M \times e/S$$

σ en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
 R_M en Ω
 e en cm
 S en cm^2

elle est reliée à la température par la relation :

$$\sigma = n q \mu$$

où n : Nombre de porteurs

q : Charge des porteurs

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

d'où $\sigma = nq\mu_0 e^{-\Delta E/kT}$

L'énergie d'activation ΔE 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, il varie peu avec la température et σ suit une loi du type Arrhénius. L'exploitation de nos résultats a montré qu'il en était vraisemblablement ainsi. On a alors :

$$\sigma_T = nq\mu_0 \exp(-\Delta E/kT) = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

La pente de la droite $\log \sigma = f(1/T)$ permet d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation.

IV.3.3. Appareillage de mesure

IV.3.3.1. Cellule de mesure

La cellule de mesure de conductivité réalisée au laboratoire est représentée sur la figure 12. Elle permet d'effectuer, des mesures électriques dans la gamme de température 20-840°C.

L'échantillon fritté muni de deux électrodes d'or planes et parallèles est placé entre deux contre-électrodes en or.

La cellule peut accueillir trois échantillons disposés à 120°C l'un de l'autre. Pour chacun l'arrivée du courant est assurée par une contre électrode indépendante, le retour se fait par une contre électrode unique qui repose sur un disque de stumatite. Un thermocoax situé au niveau des échantillons permet de mesurer leur température.

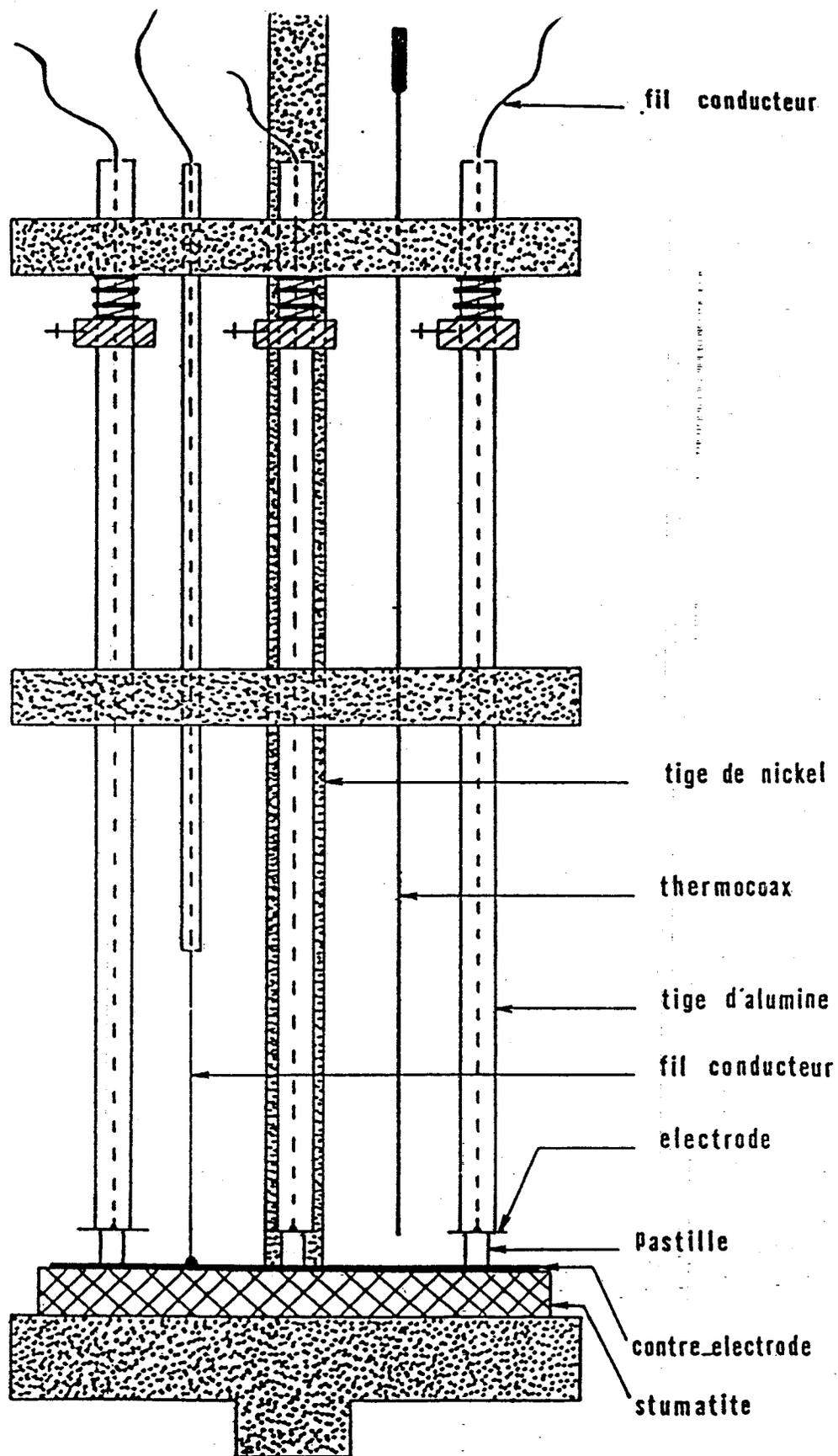


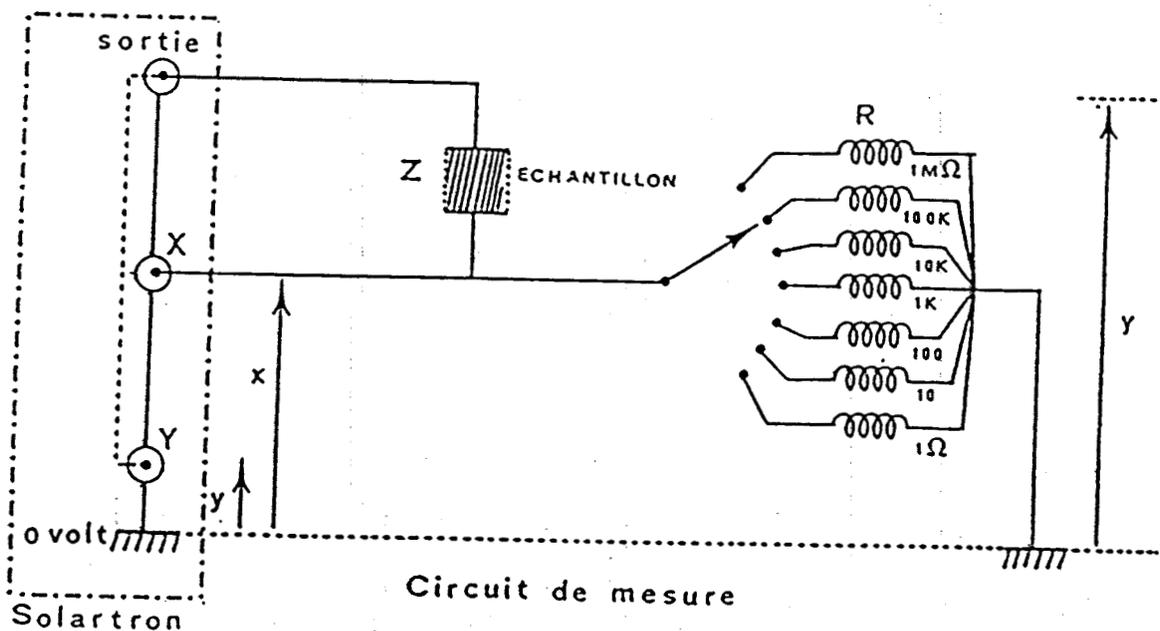
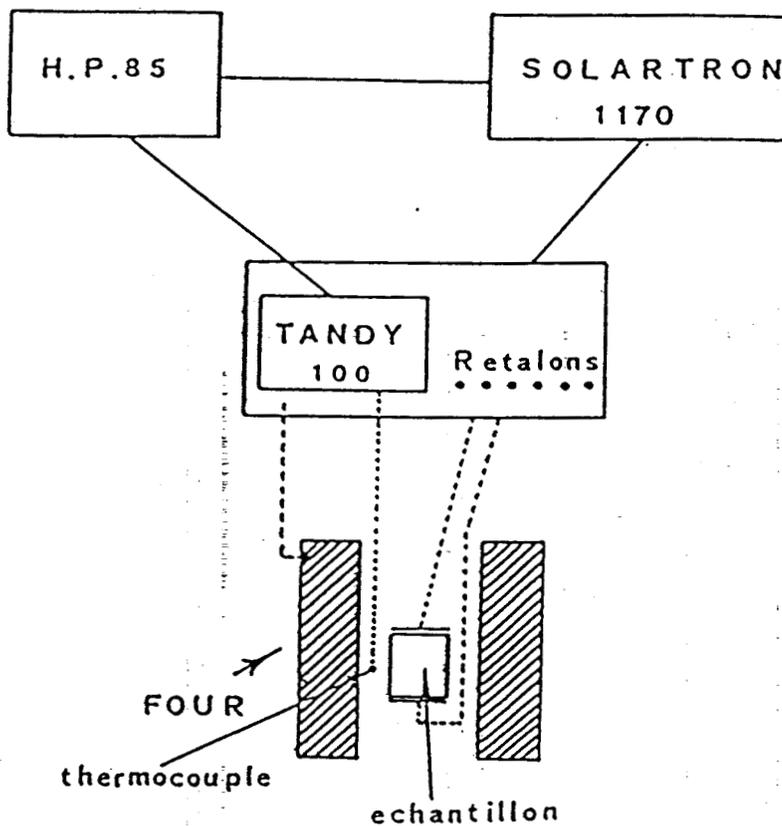
Figure 12 : Schéma de la cellule de mesure

L'ensemble est placé dans un four à double enroulement dont la température est régulée par un micro-ordinateur TRS Tandy 100.

IV.3.3.2. Ensemble automatique de mesure

L'ensemble de mesure entièrement automatisé a été conçu au laboratoire par G. Nowogrocki. Il comprend, un analyseur de fonctions de transfert Solartron 1170 piloté par un micro-ordinateur HP85 (figure 13), les paramètres de mesure sont analysés par ce dernier et transmis pour exécution, soit au Solartron pour la gamme de fréquence et la tension d'attaque, soit à un micro-ordinateur Tandy modèle 100 pour la régulation de température du four. Celui-ci assure également la commutation de différentes résistances étalons (1 à $10M\Omega$) permettant de calibrer l'analyseur ainsi que celle des échantillons à analyser.

La gamme de fréquence a été généralement fixée de 1Hz à 1MHz. Elle est balayée en un temps très court, le temps consacré à chaque mesure étant généralement choisi égal à 10 périodes de courant alternatif.



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

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

Figure 13 : Système automatique de mesures de conductivité

IV.3.3.3. Elaboration des échantillons

Les échantillons cylindriques d'environ 5mm d'épaisseur et 5mm de diamètre sont préparés par compression à froid de poudre sous faible pression, ce qui facilite le démoulage. Ils sont frittés pendant 4 heures à une température inférieure de 20 à 30°C à celle du début de fusion. Les compacités atteintes sont comprises entre 80 et 88%. Des électrodes d'or sont déposées sur les faces planes des échantillons par l'intermédiaire d'une laque. Les pastilles sont ensuite recuites une demi-heure à la température maximum à laquelle seront réalisées les études. Ce recuit a pour effet d'éliminer totalement le liant organique présent initialement dans la laque. Il permet aussi de disposer dès le premier chauffage de mesures significatives. Des études réalisées au laboratoire (4) ont en effet montré que, dans le cas des électrolytes à base de Bi_2O_3 , les mesures lors d'un premier chauffage conduisaient à des valeurs d'énergies d'activation surélevées. Ceci a été attribué à une évolution de σ due à la création d'une interface spécifique entre l'or et l'électrolyte. Afin de vérifier l'absence de diffusion significative de l'or nous avons contrôlé dans tous les cas l'état parfaitement conducteur des électrodes après le recuit des pastilles.

IV.3.4. Résultats et discussion

Les résultats des études conductimétriques sont présentés sous la forme de courbes $\log \sigma = f(1000/T)$. Les figures 14, 15 et 16 correspondent aux mesures faites lors du chauffage pour $M^{n+} = \text{Bi}^{3+}$, Li^+ et K^+ respectivement pour des compositions $0 < x < 0,2$. Dans tous les cas, on observe des domaines sensiblement linéaires, attribuables aux variétés (I), (II), (III) ou (IV) de type $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, séparés par des sauts de conductivité ou changements de pentes.

Les énergies d'activation des phases (I), (II) et (III) de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ sont respectivement 0,67 ; 0,54 et 1,28 eV. Quand le taux de Bi^{3+} s'accroît (fig. 14), la chute de la conductivité entre 450 et 550°C environ traduit la

décomposition de la phase (I), obtenue métastable par trempe à l'air dans un domaine de composition plus étendu que celui correspondant aux conditions normales d'équilibre. Les échantillons redeviennent stables et monophasés au-dessus d'une température qui est fonction de leur composition. La phase II normalement stable entre 660 et 790°C, pour $x=0,03$, est caractérisée par un comportement de type Arrhénius permettant d'évaluer son énergie d'activation (0,71eV) ; cette évaluation n'est pas réalisable pour $x=0,08$, l'intervalle de température pour lequel la phase II est stable étant trop étroit. Pour les deux échantillons, l'évolution observée après le saut de conductivité vers 800°C correspond aux phases III et IV. Elle ne permet pas de les distinguer, ni donc de déterminer avec précision l'énergie d'activation de chacune.

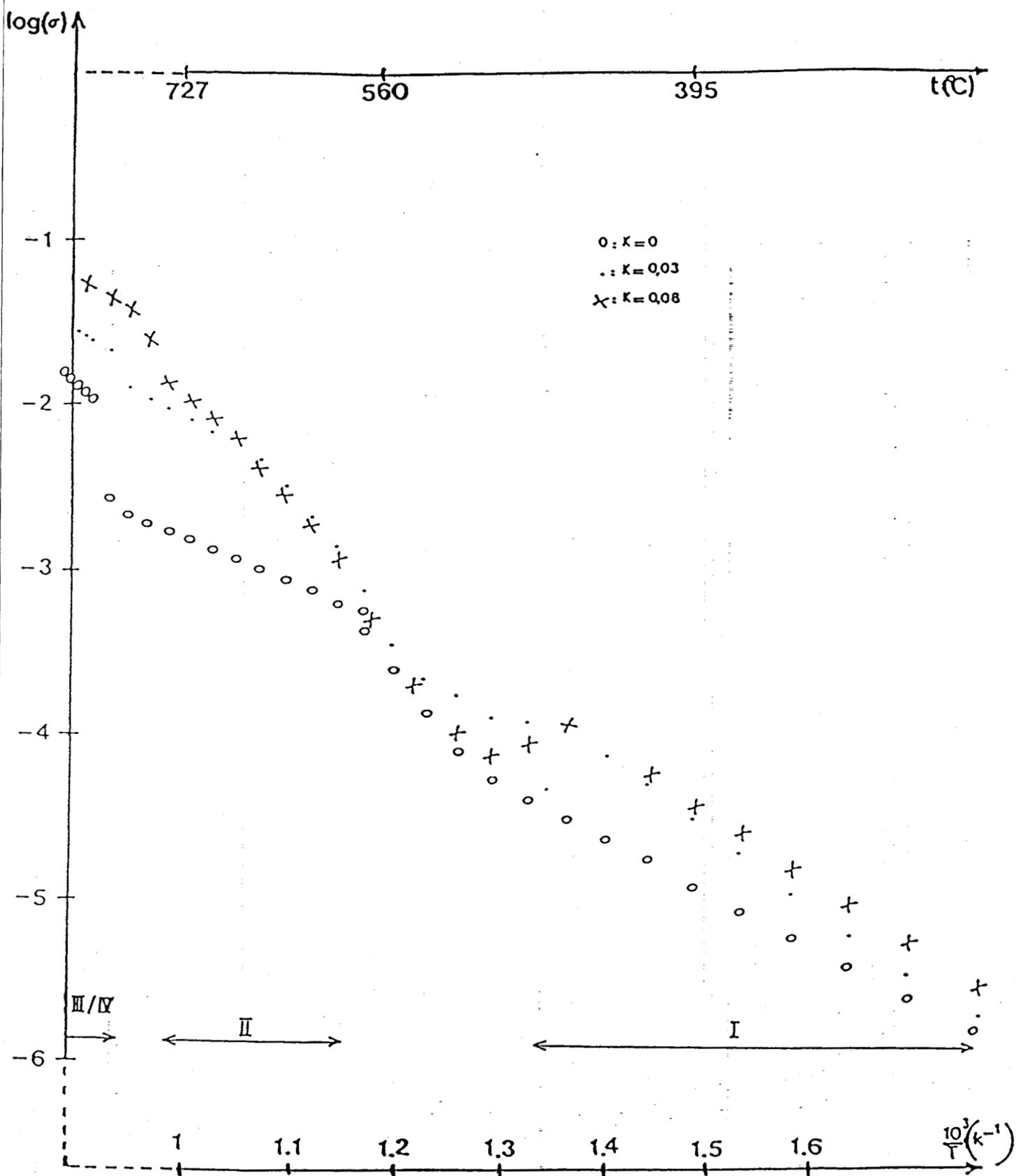
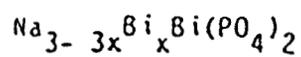


Figure 14 : Courbes de conductivités $\log \sigma = f(10^3/T)$ pour
 les compositions ($x=0 - 0,03 - 0,08$) de



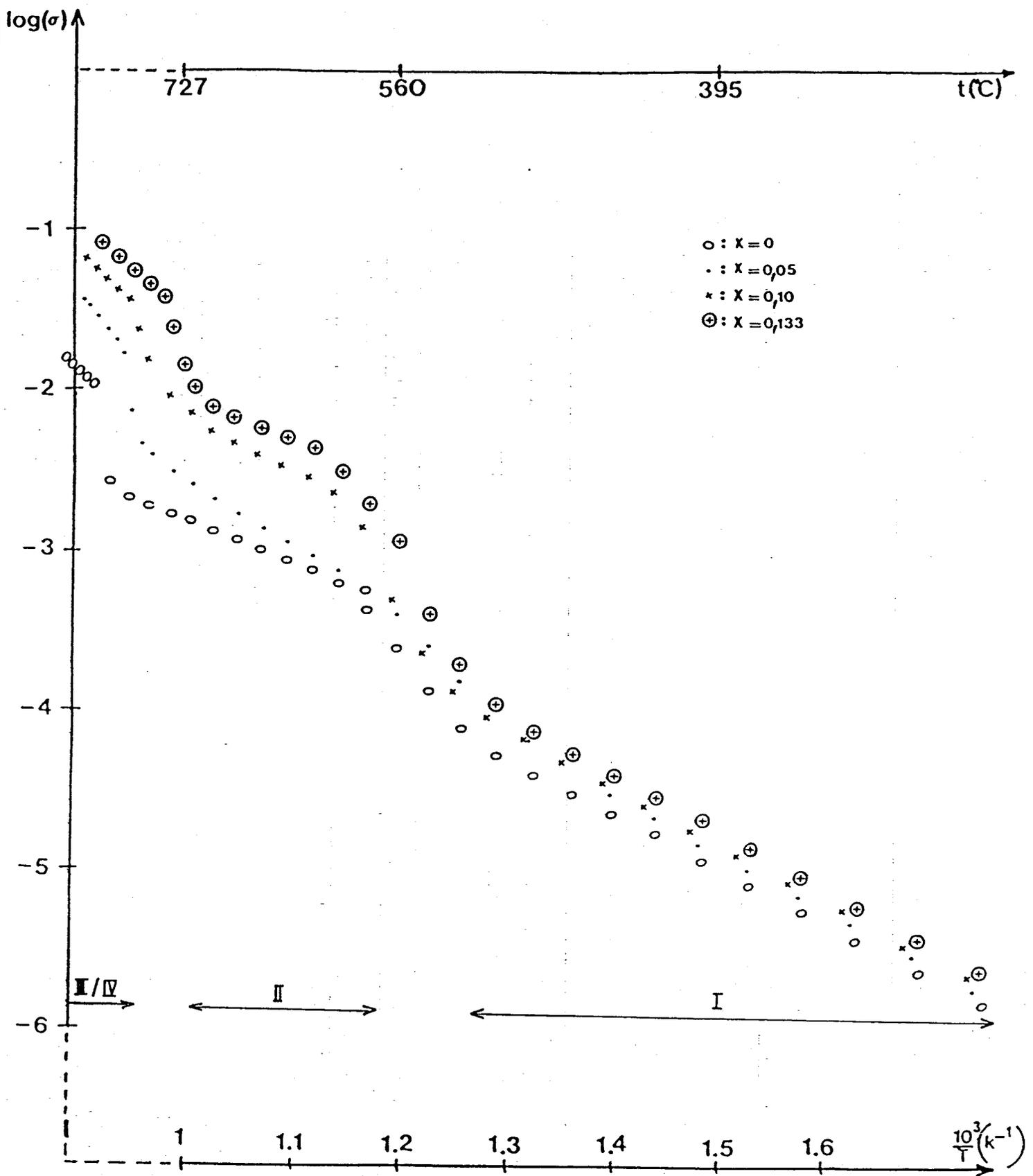


Figure 15 : Courbes de conductivités $\log \sigma = f(10^3/T)$ pour
 les compositions ($x=0 - 0,05 - 0,1 - 0,133$) de
 $\text{Na}_{3-3x}\text{Li}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

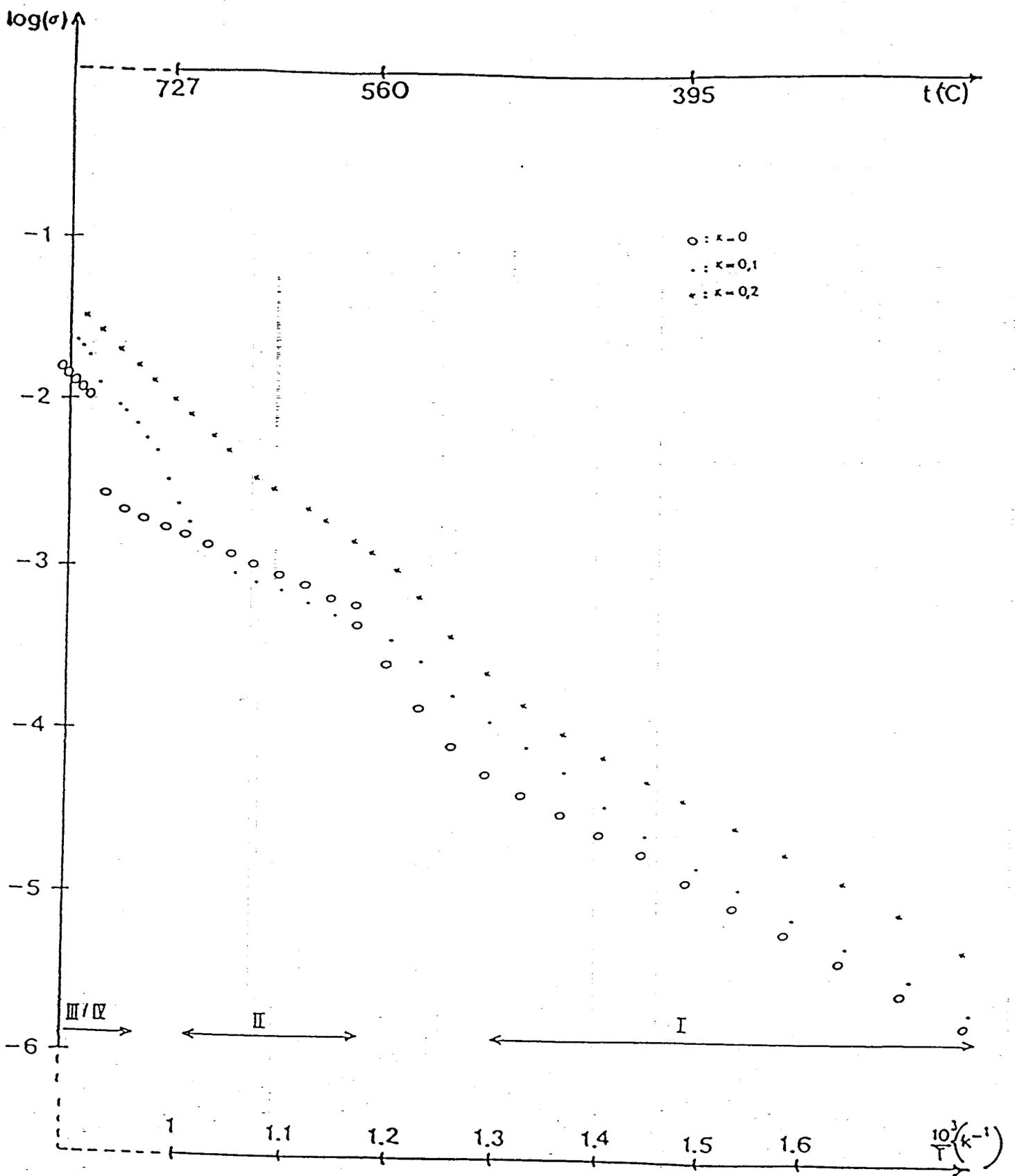
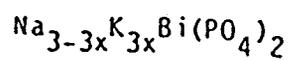


Figure 16 : Courbes de conductivités $\log \sigma = f(10^3/T)$ pour

les compositions ($x=0 - 0,1 - 0,2$) de



Lorsque $M^{n+} = Li^+$ (fig.15), pour les taux de substitutions $x=0,05$; $0,1$ et $0,133$, toutes les phases sont observées dans leurs conditions normales d'équilibre. Quand x croît, l'énergie d'activation de (I) reste sensiblement la même ($\approx 0,67\text{eV}$) alors que celle de (II) passe à $0,82$; $0,61$ et $0,54\text{eV}$ respectivement pour chaque composition. Comme dans le cas de $M^{n+}=Bi^{3+}$ et pour les mêmes raisons, les énergies d'activation de III et IV ne peuvent être déterminées.

Enfin, lors des substitutions de Na^+ par K^+ ($0 < x < 0,2$) (fig.16), comme dans les cas précédents E_a (I) ne varie pas de façon significative. Pour $x=0,2$, l'absence de domaine rectiligne entre 450 et 690°C peut résulter de la formation en faible quantité d'une phase isotype de $K_3Bi(PO_4)_2$ (II) décelée sur le cliché de diffraction X en fonction de la température entre 530 et 600°C . Il est possible aussi que l'échantillon pastillé ne soit pas parfaitement représentatif des phases obtenues pour un échantillon de poudre, même avec un mode de refroidissement analogue. De faibles quantités des phases (II) et (III) métastables peuvent subsister dans la pastille, (II) se retransformant en (I) entre 450 et 600°C , (III) en (II) entre 600 et 690°C .

Cette hypothèse de la présence des formes trempées (II), (III) et (IV) est étayée par les résultats de diffraction X du paragraphe II.2. En effet, dans le domaine $0,25 < x < 1$ on obtient très facilement par trempe à l'air des phases de symétrie trigonale (III ou IV), très difficiles à décomposer.

Au-delà de 690°C on retrouve les domaines normaux de stabilité des phases III puis IV qui, comme pour $x=0,1$, sont difficilement discernables.

L'examen des différentes courbes montre que, dans tous les cas, les conductivités restent modestes. Dans ces conditions et en l'absence de mesures de nombre de transport, il est difficile d'en déterminer sans ambiguïté l'origine.

L'examen de l'influence du taux de "substitution" sur la conductivité peut cependant apporter quelques indications.

La figure 17 regroupe les variations de la conductivité isotherme aux

températures de 400, 600 et 820°C en fonction du taux de substitution.

A ces températures, les phases (I), (II) ou (III) sont pures ou au moins majoritaires dans les matériaux. Les évolutions les plus significatives et en tout cas les plus fiables se manifestent aux températures les plus élevées. Il est remarquable que le remplacement d'une partie du sodium par Li^+ ou Bi^{3+} conduise indifféremment (même accroissement de σ) au même résultat.

L'introduction d'ions K^+ à la place d'ions Na^+ n'a que très peu d'influence. D'un point de vue cristallographique, et bien que la structure d'un dérivé substitué n'est pas été réalisée, il ne paraît pas concevable que les ions Bi^{3+} introduits occupent le même site cristallographique que les ions Na^+ retirés. Dès lors, l'introduction du bismuth dans un site différent s'accompagne forcément de la formation de lacunes dans le réseau des ions Na^+ . La conductivité dans ce cas serait donc due à une migration d'ions Na^+ augmentant proportionnellement au taux de lacunes. Dans le cas de Li^+ , si la substitution cristallographique d'un ion Na^+ par un ion Li^+ paraît plus vraisemblable, l'évolution analogue à celle observée avec les ions Bi^{3+} milite en faveur d'une situation analogue à la précédente. Ceci n'est pas impossible, la différence très importante des rayons ioniques de Li^+ et Na^+ étant un bon argument pour expliquer ce phénomène. Dans cette hypothèse, il est logique que l'évolution de soit analogue à celle observée avec Bi^{3+} .

Le cas du potassium est un peu particulier. Les résultats des études structurales ont montré que les ions Na^+ appartenant aux files de types A étaient situés au sein d'un polyèdre de coordination assez "lache", permettant aisément d'accueillir un ion K^+ à la place d'un ion Na^+ .

L'absence de lacunes dans le réseau Na^+ , K^+ qui en résulte est alors en bon accord avec l'évolution très faible de σ quand x augmente.

Le comportement des phases indique donc la présence probable d'une faible contribution des ions Na^+ à la conductivité dans le cas des substitutions par Bi^{3+} et Li^+ .

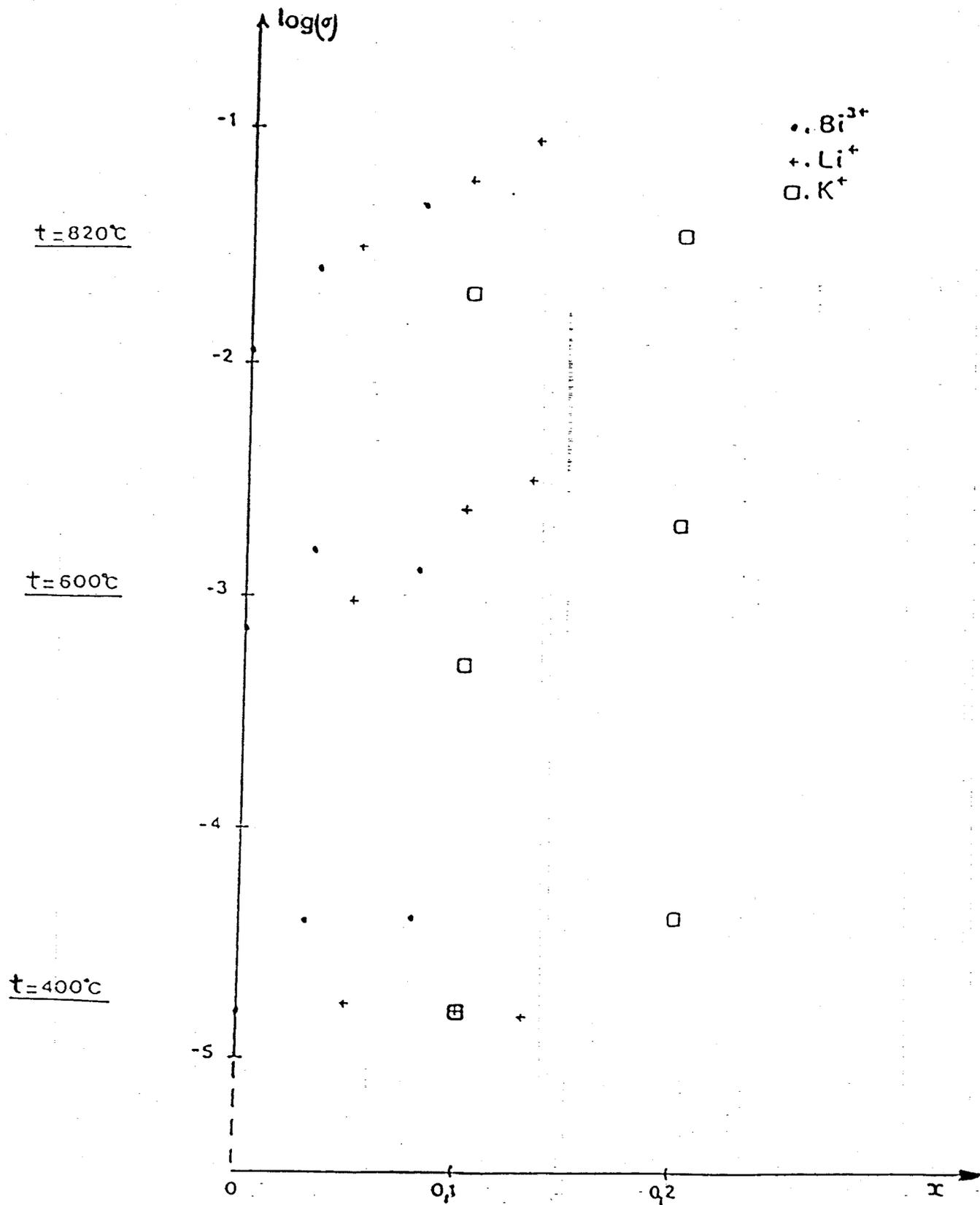


Figure 17 : Evolution de la conductivité isotherme en fonction de la composition pour $\text{Na}_{3-3x}\text{M}^{n+}_{3x/n}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, ($0 \leq x \leq 0.2$), ($\text{M}^{n+} = \text{Li}^+$, K^+ et Bi^{3+})

Des expériences réalisées avec le pont RLC décrit au paragraphe I.2.3. du chapitre I ont montré que l'allure générale des courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ était globalement conservée. Nous donnons, en exemple, la courbe tracée pour $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (figure 18), sous la même tension d'attaque que celle utilisée par le solartron (1 volt) mais à la fréquence de 10KHz. On observe de faibles différences entre les valeurs de conductivités déduites des deux méthodes. Les écarts varient avec la température ; ils sont dus essentiellement au déplacement du "point" 10KHz sur le cercle d'impédance complexe dans le cas de la mesure à l'aide du pont RLC.

Pour les phases (I), (II) et (III) de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$, les énergies d'activation calculées sont respectivement 0,68 (1) ; 0,51 (1) et 1,17 (7) eV à comparer à 0,67 (3) ; 0,54 (5) et 1,28 (6) eV à partir des mesures au Solartron ; les écarts sur les énergies d'activation inférieurs à 10% sont plus faibles pour les phases stables à basse température.

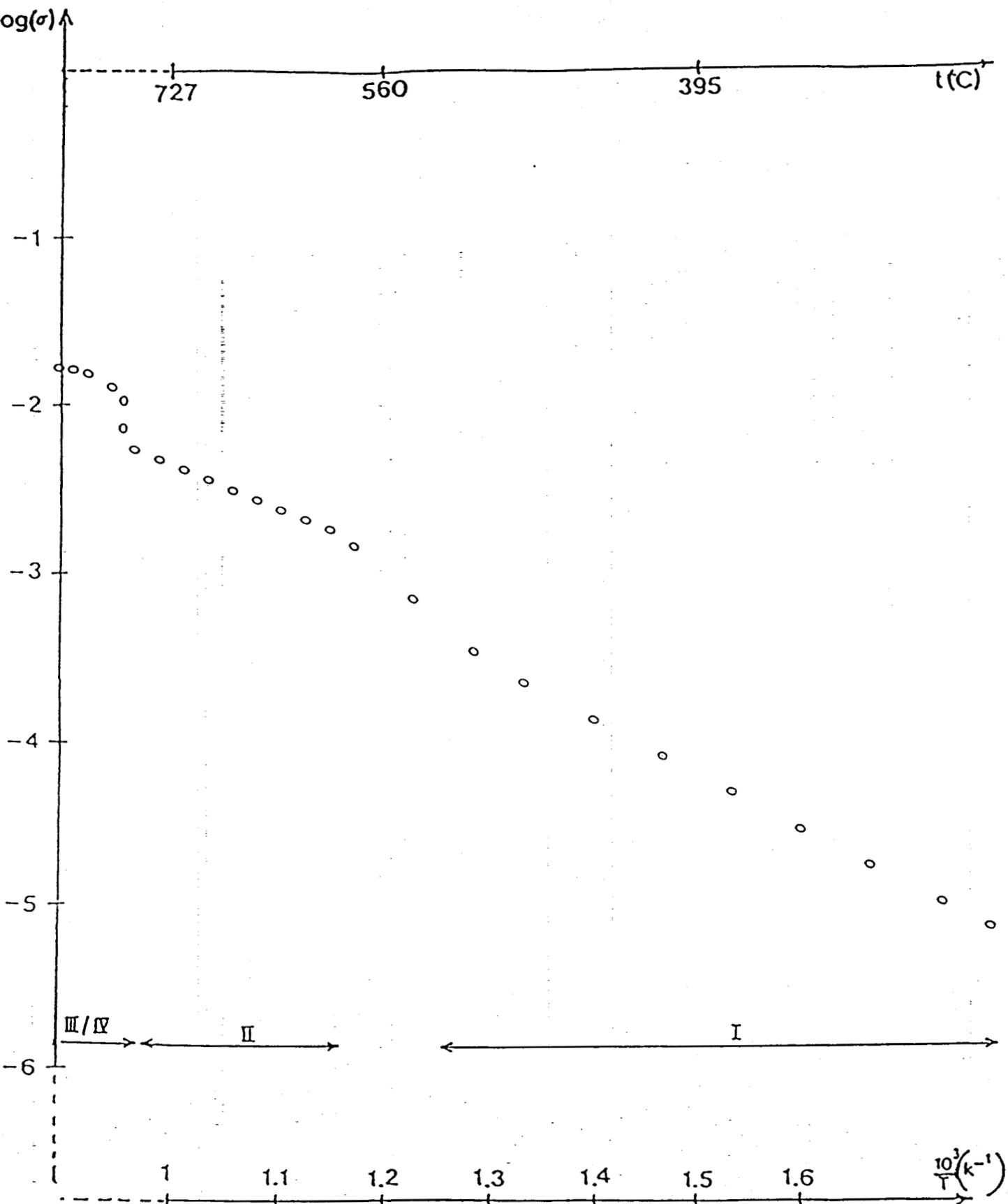


Figure 18 : Courbe de $\log \sigma = f(10^3/T)$ pour $Na_3Bi(PO_4)_2$.

obtenue par la mesure au pont RLC

La figure 19 présente les énergies d'activation observées pour quelques échantillons $\text{Na}_{3-3x}\text{K}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ en fonction de la composition pour la phase III.

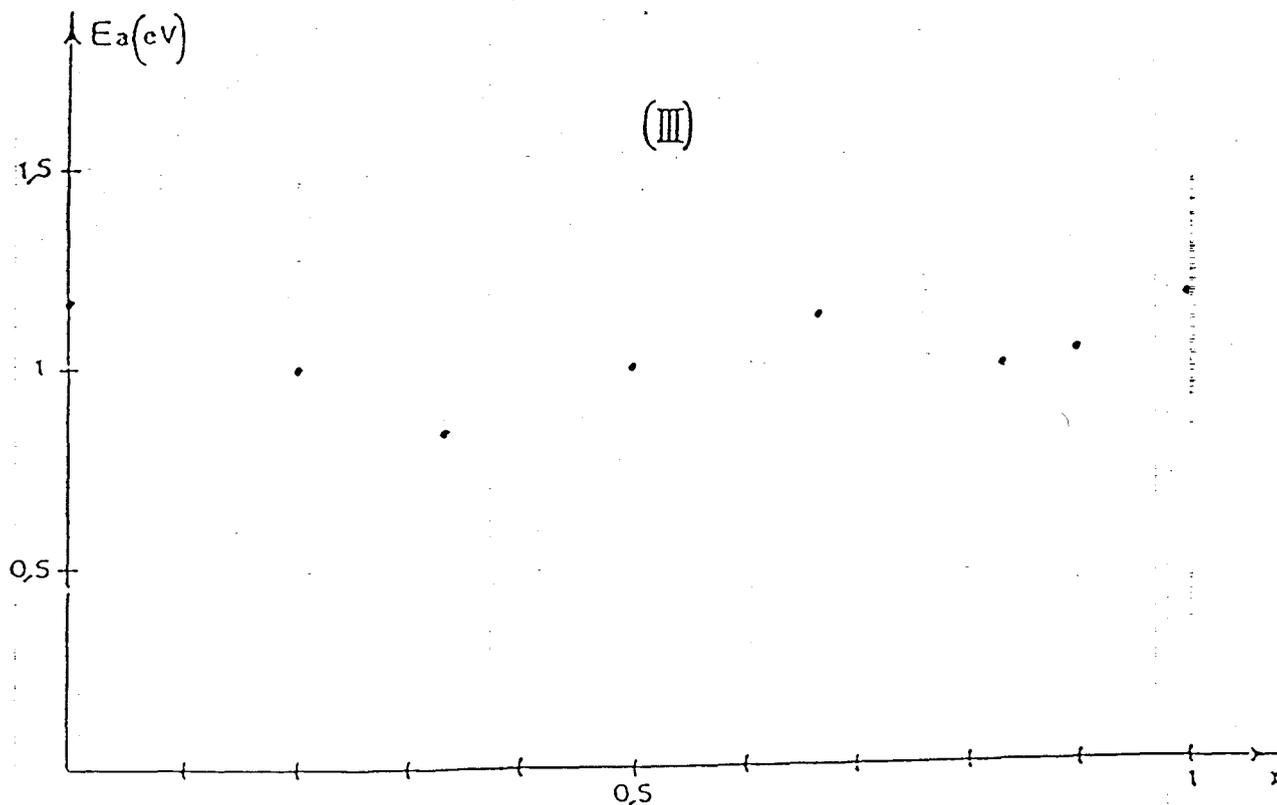


Figure 19 : Evolution des énergies d'activation de la phase III avec la composition pour la solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{K}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ($0 < x < 1$) déduites des mesures au pont RLC.

La valeur pratiquement constante de E_a dans tout le domaine, indépendamment du rapport Na^+/K^+ est un argument supplémentaire pour penser que, dans ce cas, la contribution des ions à la conductivité est négligeable.

Bibliographie

1. W.W. BARKER, J. Appl. Cryst., 5, 433 (1972)
2. M.F. DEBREUILLE-GRESSE, Thèse Docteur Ingénieur, LILLE (1986)
3. J.E. BAUERLE, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657 (1969)
4. T. GRAIA, Doctorat Thèse, LILLE (1987)

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et étudié des phases appartenant aux différents systèmes $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-BiPO}_4$ et $\text{Na}_{3-3x}\text{M}_{3x}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (M=Li et K).

Dans le cas du premier système, deux solutions solides de formule $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ ont été caractérisées.

La première, de type $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1,45$), génératrice de second harmonique, est ferroélectrique mais ses applications potentielles paraissent limitées en raison de sa température de Curie élevée (de l'ordre de 920°C).

La seconde, ($2,32 \leq x \leq 3$) se présente sous trois variétés isotopes des différentes formes de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. La transition entre la phase β ferroélastique et la phase prototype s'accompagne d'une diminution du volume du motif évoluant parallèlement à l'enthalpie de transition. Elle est observée au voisinage de la température ambiante pour $x=2,75$; ce qui confère à cette composition un intérêt certain pour d'éventuelles applications en acousto-optique.

Dans le cas du second système, deux orthophosphates doubles, $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ et deux solutions solides dérivées de Na_3PO_4 et $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ont été mis en évidence.

$\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ présente trois transitions de phases à 575, 820 et 905°C et fond de façon congruente vers 1025°C ; cette évolution est à rapprocher de celle de nombreuses autres phases de type $\text{A}_3\text{Ln}(\text{XO}_4)_2$ (A=alcalin, Ln=terre rare, X=P, V, As) qui, toutes, subissent plusieurs transitions. Chacune d'entre elles est caractérisée par un effet thermique en A.T.D. et par une discontinuité dans l'évolution du diffractogramme X de poudre en fonction de la température. Celui-ci est indexable facilement dans des mailles de symétrie orthorhombique pour les deux premières avec division des paramètres par 2 lors du passage I \longrightarrow II et trigonale, de type glasérite, pour les deux autres. L'étude structurale par diffraction X sur monocristal a montré qu'en fait la symétrie réelle de la forme basse température était monoclinique (G.S. $\text{P}2_1/c$), celle de la forme II étant réellement orthorhombique (G.S. Pnam). De plus, en dessous de t_1 les cristaux sont systématiquement maclés. Les structures des formes I et II peuvent être décrites à l'aide de 2 types de files (A et B) se développant dans la direction de l'axe $\vec{c}^>$ de la maille monoclinique (20°C) ou dans celle de l'axe $\vec{b}^>$ de la maille orthorhombique (650°C). Les files A comportent alternativement des groupements PO_4^{3-} isolés et des ions Na^+ , les files B sont constituées des ions Na^+ et Bi^{3+} . Chaque file B est entourée de 6 files A. La transition I \longrightarrow II consiste principalement à une mise en désordre orientationnel des groupements PO_4^{3-} sur deux positions symétriques par rapport au miroir du groupe Pnam.

Le second composé défini, $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, n'est stable qu'au dessus de 680°C et fond de façon non congruente. Il cristallise dans une maille cubique de paramètre $a=10,111(1)\text{Å}$, à température ambiante.

La maille contient deux motifs. La structure apparaît non centrosymétrique puisque le matériau est générateur de second harmonique ($R_h \# r_h$ quartz). La structure est dérivée de celle de l'eulytine $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ (G.S. I43d) mais s'en distingue vraisemblablement par la présence d'un ordre entre les cations sodium et bismuth. La transition mise en évidence vers 710°C par diffractométrie X de poudre et spectrométrie d'impédance pourrait correspondre à la dispa-

rition de cet ordre.

La solution solide de type Na_3PO_4 , de symétrie quadratique à 20°C pour $0 \leq x \leq 0,03$ et cubique à faces centrées à plus haute température, présente également une transition ordre-désordre dans le domaine 925-965°C pour $0,05 \leq x \leq 0,29$.

Dans la seconde solution solide, on observe quatre phases isotopes des quatre formes de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ dans des domaines de température légèrement différents. Elles sont obtenues "par substitution" $3\text{Na}^+ \longrightarrow \text{Bi}^{3+}$ dans $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$.

L'évolution de la densité de cette solution, présentée en début du chapitre IV s'accorde avec un modèle de substitution à nombre d'anions constant.

En adoptant la formulation générale : $\text{Na}_{3-3x} \text{M}_{3x/n}^{n+} \text{Bi}(\text{PO}_4)_2$

Nous avons abordé une étude comparative entre les solutions solides obtenues pour $\text{M}=\text{Bi}(n=3)$; Li , $\text{K}(n=1)$.

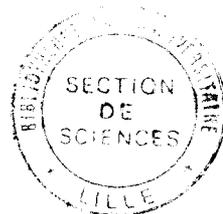
Dans les cas des cations substitués plus petits ($\text{M}=\text{Bi}$ et Li) le taux de substitution est limité (respectivement $x_L=0,24$ et $x_L=0,275$) alors que pour $\text{M}=\text{K}$, la substitution est totale tous au moins pour les formes isotopes de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ III et IV.

Les mesures de conductivité par spectrométrie d'impédance distinguent aussi les deux premiers cas (Bi , Li), pour lesquels la conductivité isotherme croît avec x , du troisième, pour lequel la modification est négligeable. Un mécanisme de conduction par migration des ions Na^+ s'accordant avec ces observations a été proposé.

Cette étude comparative présentée au chapitre IV pourrait être élargie à d'autres cations substituants et à d'autres techniques d'investigations.

D'autre part, les nombreux essais réalisés à l'intérieur du ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ont permis de mettre en évidence de nombreuses nouvelles phases, malheureusement il ne nous a pas été possible d'en préciser de façon inambiguë les formules chimiques.

L'obtention de monocristaux dans les zones concernées constitue un objectif prioritaire pour nos futurs travaux.



Les systèmes $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-BiPO}_4$ ont été étudiés par réaction à l'état solide et les différentes phases caractérisées par diffraction X, ATD, DSC et mesures électriques.

Dans le premier système deux solutions solides $\text{Ca}_{3-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_2$ ont été mises en évidence. La plus riche en Pb^{2+} ($2,80 \leq x \leq 3$) manifeste un comportement ferroélastique et antiferroélectrique.

Dans le système $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-BiPO}_4$ deux composés définis et deux domaines de solutions solides ont été caractérisés.

- $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ présente quatre formes polymorphiques apparentées au type glaserite. Les structures cristallines des deux premières variétés ont été déterminées respectivement à 20 et 650°C.

La transition qui correspond au passage $\text{P2}_1/\text{c} \longrightarrow \text{Pnam}$ se traduit essentiellement par une mise en désordre orientationnel des groupements PO_4^{3-} par rapport au plan miroir du groupe Pnam.

- $\text{Na}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ n'est stable qu'entre 680 et 820°C. Sa structure dérive de celle de l'eulytine.

- Le premier domaine de solution solide jouxte la composition Na_3PO_4 . Une transition ordre-désordre est observée entre 925 et 965°C selon la composition.

- La seconde solution solide dérive de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ et présente ses quatre formes polymorphiques. Son domaine d'existence s'accroît très sensiblement par élévation de la température.

Les solutions solides $\text{Na}_{3-3x}\text{M}_{3x/n}\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ ont été examinées pour $\text{M}^{n+} = \text{Li}^+, \text{K}^+$ et Bi^{3+} . Pour chacune les limites de stabilités des phases sont précisées. Dans les 3 cas, on observe une augmentation modeste de la conductivité lorsque x s'accroît.

MOTS-CLES

- Vanadates de plomb et de calcium
- Phosphates de bismuth et de sodium
- Propriétés diélectriques
- Transitions de phase
- Structure cristalline
- Transition ordre-désordre
- Conductivité ionique