50376 1995 85

gan 20103431

N° d'ordre : 1510

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

El mostafa KETATNI

NOUVEAUX OXYPHOSPHATES DE BISMUTH ET DE METAUX DE TRANSITION: SYNTHESES ET ETUDES STRUCTURALES

soutenue le 12 Avril

ission d'examen :

F. ABRAHAM	Président
J. ARIDE	Rapporteur
M. DRILLON	Rapporteur
J.C. BOIVIN	Examinateur
L. LECLERCE WILNER	Examinateur
M. TOUB	Examinateur

A mes parents

-

A mes frères A mes soeurs

A tous ceux que j'aime...

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (URA CNRS 452).

Avant d'aborder ce mémoire, je tiens à remercier toute ma famille et tout particulièrement mon frère Ahmed KETATNI, qui par leurs sacrifices m'ont toujours aidé et encouragé.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur J.C. BOIVIN, Professeur à l'E.N.S.C.L. de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je lui suis d'autant plus reconnaissant d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur F. ABRAHAM, Professeur à l'U.S.T.L. qui a dirigé cette recherche, pour les conseils et les encouragements qu'il m'a généreusement prodigués tout au long de ce travail. Malgré ses multiples charges, il a toujours montré une entière disponibilité et une grande attention à ce travail de recherche. Je tiens à lui exprimer mon immense gratitude pour avoir accepté de présider ce jury.

Monsieur J. ARIDE, Professeur à l'ENS Takaddoum de Rabat, m'a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.

J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur M. DRILLON, Directeur de Recherche CNRS à Strasbourg, qui a accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je suis également très reconnaissant et remercie

Monsieur L. LECLERCQ, Professeur à l'USTL,

```
Monsieur M. TOUBOUL, Professeur à l'Université de Picardie,
```

pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier MARTINE pour la participation à la frappe d'une partie de ce rapport.

Que tous les camarades et les membres du laboratoire trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux ; notamment les copains de promotion (Françoise, Mohamed, Olivier et Pierre).

Enfin, un grand MERCI à mes amis, pour les moments inoubliables que nous avons passé ensemble; notamment Meryem, Zineb, Fatima, Mostafa, Najib, Yassine, et Fouad.

SOMMAIRE

INTRODUCTION		1
CHAPITR	E I : Les phases du système ternaire Bi ₂ O ₃ - CuO - P ₂ O ₅	4
I.1 Les b	inaires Bi ₂ O ₃ - CuO, Bi ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ et CuO - P ₂ O ₅	5
I.1.1	Le système Bi ₂ O ₃ - CuO	5
I.1.2	Le diagramme de phases Bi_2O_3 - P_2O_5	7
I.1.3	Le système binaire CuO - P ₂ O ₅	9
I.2 Etabl	issement du diagramme ternaire Bi ₂ O ₃ - CuO - P ₂ O ₅	11
I.2.1	Synthèses	13
I.2.2	Les pseudo-binaires BiPO ₄ - Cu ₃ (PO ₄) ₂ et BiPO ₄ - Cu ₂ P ₂ O ₇	13
I.2.3	Le binaire BiPO ₄ - CuO	14
I.2.4	La ligne Bi_2O_3 - $Cu_3(PO_4)_2$	15
I.2.5	La ligne Bi_2O_3 - $Cu_4O(PO_4)_2$	16
I.2.6	La ligne Bi ₄ P ₂ O ₁₁ - CuO	17
I.2.7	Le pseudo-binaire BiPO ₄ - Bi ₂ CuO ₄	18
I.2.8	La ligne Bi ₄ P ₂ O ₁₁ - Bi ₂ CuO ₄	19
I.2.9	La ligne Bi ₂ CuO ₄ - Cu(PO ₃) ₂	20
I.2.10	Conclusion et discussion	21
I.2.11	Caractéristiques cristallographiques des composés définis	24
I.2.12	Préparation des monocristaux	31
I.3 Etude	e de la structure de BiCu ₂ PO ₆	34
I.3.1	Enregistrement et traitement des intensités	34
I.3.2	Détermination de la structure	37
I.3.3	Description et discussion	40

I.3.4	Les autres composés BiM_2XO_6 (M = Mg, Cu, Zn ; X = P, V, As) et	
	les solutions solides $BiCu_2P_{1-x}V_xO_6$	46
I.4 Etudo	e Structurale de BiACu3P2O1A	56
I.4.1	Collecte des intensités	56
I.4.2	Résolution structurale	58
I.4.3	Description et discussion de la structure	61
I.4.4	Comparaison avec Bi ₄ Cu ₃ V ₂ O ₁₄	71
CHAPITR	E II : Les phases du système ternaire Bi ₂ O ₃ - NiO - P ₂ O ₅	74
II.1 Les	systèmes binaires Bi ₂ O ₃ - NiO, Bi ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ et NiO - P ₂ O ₅	75
II.1.1	Le système Bi ₂ O ₃ - NiO	75
II.1.2	Le diagramme Bi ₂ O ₃ - P ₂ O ₅	75
II.1.3	Le système binaire NiO - P ₂ O ₅	76
II.2 le sys	stème ternaire Bi ₂ O ₃ - NiO - P ₂ O ₅	77
II.2.1	Les pseudo-binaires BiPO ₄ - Ni ₃ (PO ₄) ₂ et BiPO ₄ - Ni ₂ P ₂ O ₇	78
II.2.2	Le binaire BiPO ₄ - NiO	79
II.2.3	La ligne Bi ₂ O ₃ - Ni ₃ (PO ₄) ₂	80
II.2.4	La ligne Bi ₄ P ₂ O ₁₁ - NiO	80
II.2.5	Le binaire Bi ₄ P ₂ O ₁₁ - Bi ₂ Ni ₂ O ₅	81
II.2.6	Conclusion	83
II.2.7	Caractéristiques cristallographiques des composés définis	84
II.2.8	Préparation des monocristaux	88
II.3 L'ox	yphosphate BiNiPO5	89
II.3.1	Données cristallographiques	89
II.3.2	Détermination de la structure	91
II.3.3	Description de la structure et discussion	94

CHAPITRE III : L'OXYPHOSPHATE DE BISMUTH Bi_{6,67} (PO₄)O₄ ET LES OXYPHOSPHATES ISOTYPES Bi₆ M^{II} (PO₄)₄ O₄ ET Bi₆(Bi^{III}_{0,5}M^I_{0,5})(PO₄)₄O₄

III.1 Etude	structurale de L'oxyphosphate de bismuth Bi _{6,67} P ₄ O ₂₀	109
III.1.1	Collecte des intensités	109
III.1.2	Détermination de la structure	109
III.1.3	Description et discussion de la structure	115
III.1.4	Synthèse des phases $Bi_6M(PO_4)_4O_4$ (M = Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺)	
	et $Bi_{6}Bi_{0,5}M_{0,5}(PO_{4})_{4}O_{4}$ (M = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺)	123

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

137

131

INTRODUCTION

La cristallochimie des composés oxygénés du bismuth constitue le dénominateur commun de la plupart des recherches entreprises au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S) depuis sa création. Cette cristallochimie est relativement complexe et est liée, en partie, à l'effet stérique du doublet non liant 6s² du bismuth. La présence de ce doublet joue un rôle essentiel dans les nombreuses propriétés physiques des matériaux à base de bismuth telles que :

 - la conductivité anionique dans les systèmes Bi₂O₃ - (CaO, SrO, BaO, PbO, Y₂O₃, Ln₂O₃, ...) [1, 2 par ex.].

- la conductivité métallique dans des composés comme Bi₃Ru₃O₁₁ [3, 4].

la semiconductivité des oxydes Bi_{2-x}Pb_xMO₄ (M = Pd, Pt) [5] de structure isotype du composé Bi₂CuO₄ [6], ainsi que les interactions antiferromagnétiques de ce dernier [7, 8, 9, 10].

- les propriétés supraconductrices de phases du système Bi - Sr - Cu - O telle que $Sr_2Bi_2Cu_2O_{7+\delta}$ [11] ou du système Bi - Sr - Ca - Cu - O telle que $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_{8+\delta}$ [12].

- la piezoélectricité dans Bi₁₂GeO₂₀ [13]

- la fluorescence des composés tels Bi4Si3O12 [14] ou Bi2Al4O9 [15]

- la ferroélectricité dans BiVO₄ [16, 17], ...

De nombreuses études ont été réalisées au laboratoire sur les oxydes mixtes de bismuth et de métaux de transition [3, 18, 19] ou de post transition [18, 20, 21] ou d'alcalin [22] ou encore d'alcalino-terreux [23]. A l'opposé, peu d'études ont été consacrées aux phosphates et vanadates de bismuth et de métaux de transition.

La mise en évidence au LCPS de la conductivité élevée de la phase $Bi_4V_2O_{11}$ à haute température [24, 25, 26] et de la stabilisation de cette forme par substitution partielle du vanadium par différents métaux conduisant à la série BIMEVOX [27 - 35] a généré l'étude de différents ternaires $Bi_2O_3 - V_2O_5 - M_xO_y$. Le but de ce travail était l'étude de systèmes analogues avec P_2O_5 au lieu de V_2O_5 . Lorsque nous avons entrepris cette recherche aucun phosphate double de bismuth et de métal de transition n'était connu. Il s'agit d'un travail d'exploration qui consiste en la préparation de nouveaux phosphates doubles, sans a priori sur leur composition et leurs propriétés éventuelles. Celui-ci est réalisé par le biais de l'établissement plus ou moins complet de diagrammes ternaires $Bi_2O_3 - P_2O_5 - MO$ qui débouche sur la mise en évidence de nouveaux composés, sur la détermination de leur formule et, lorsque cela est possible, de leur structure par diffraction X. L'étude des propriétés des matériaux dont la composition et la structure auront été établies constituera une suite logique à cette thèse.

L'examen du diagramme ternaire $Bi_2O_3 - CuO - V_2O_5$ [36] ayant montré l'existence de phases particulièrement intéressantes, notre choix s'est porté d'abord sur l'investigation du ternaire $Bi_2O_3 - CuO - P_2O_5$. Ce choix est également motivé par le fait que les binaires $Bi_2O_3 - CuO$ [18] et $Bi_2O_3 - P_2O_5$ [37] ont été établis au L.C.P.S. et par le regain d'intérêt connu par les combinaisons de l'oxyde de cuivre depuis la découverte de la supraconductivité des céramiques à base de ce dernier. Après un rappel des diagrammes binaires $Bi_2O_3 - P_2O_5$, $Bi_2O_3 - CuO$ et CuO - P_2O_5 , l'investigation de différentes lignes du ternaire sera décrite; elle conduira à la mise en évidence de quatre composés définis. Deux d'entre eux ont été obtenus sous forme de monocristaux. Leur structure a été déterminée par diffraction X sur monocristal et comparée aux phases de même composition apparaissant dans le diagramme $Bi_2O_3 - CuO - V_2O_5$. Ces résultats seront rassemblés dans le premier chapitre.

La recherche de phases isotypes avec le nickel nous a conduit à l'examen du ternaire Bi_2O_3 - NiO - P_2O_5 . Celui-ci ne comporte qu'un seul composé défini dont nous avons pu préparer des monocristaux. La structure de cet oxyphosphate sera décrite dans le second chapitre.

Enfin, nous avons, lors de l'ébauche de l'étude du diagramme avec l'oxyde de cobalt, pu isoler des monocristaux qui s'avèrent être en fait un oxyphosphate de bismuth. L'étude de la structure de ces cristaux révèlera l'occupation partielle d'un site par 2/3 d'atome de bismuth. Des phases isotypes en substituant cet atome de bismuth par un cation bivalent (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) ou par (0,5 Bi³⁺ - 0,5 M⁺) (M⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺) ont été préparées et font l'objet du chapitre III. CHAPITRE I

LES PHASES DU SYSTEME TERNAIRE

 Bi_2O_3 - CuO - P_2O_5

Avant d'aborder l'établissement du diagramme ternaire Bi_2O_3 - CuO - P_2O_5 , nous présenterons brièvement les données bibliographiques sur les systèmes binaires Bi_2O_3 - CuO, Bi_2O_3 - P_2O_5 et CuO - P_2O_5 .

I.1 Les binaires Bi₂O₃ - CuO, Bi₂O₃ - P₂O₅ et CuO - P₂O₅

I.1.1 Le système Bi₂O₃ - CuO

Ce diagramme (figure 1) a été étudié par J.C. Boivin et al. [38], il ne comporte qu'un seul composé défini Bi₂CuO₄.





La structure de Bi_2CuO_4 [6] est constituée de plans carrés CuO₄ qui s'empilent le long de l'axe c de la maille quadratique (figure 2) :

a = 8,4996 (3), c = 5,8172 (4) Å, Z = 4, G.S. P4/ncc (JCPDS - 42 - 334)



Projection de la structure de Bi_2CuO_4 le long de l'axe c Enchaînement monodimensionnel $(CuO_4)_{\infty}$ dans Bi_2CuO_4

Figure 2 : Structure de Bi₂CuO₄

Les chaînes monodimensionnelles $(CuO_4)_{\infty}$ sont reliées entre elles par les atomes de bismuth. Des composés isostructuraux Bi_{2-x}Pb_x PdO₄ ($0 \le x \le 0,09$) et Bi_{2-x} Pb_xPtO₄ ($0,33 \le x \le 0,52$) ont été isolés [5, 39, 40], les propriétés semiconductrices de ces phases peuvent être modulées en ajustant la valeur de x, d'une part, et en substituant partiellement le métal de transition (Pd ou Pt) par le cuivre, d'autre part [19, 41].

I.1.2 Le diagramme de phases Bi₂O₃ - P₂O₅

Le diagramme $Bi_2O_3 - P_2O_5$ a été totalement déterminé pour le domaine $Bi_2O_3 - BiPO_4$ [37]. Cette étude met en évidence l'existence de cinq solutions solides dans le domaine riche en Bi_2O_3 et de sept composés définis. Le diagramme complexe de la figure 3 est proposé :



<u>Figure 3</u> : Le diagramme binaire Bi_2O_3 - $BiPO_4$

Les composés définis que nous ferons figurer sur la ligne correspondante du diagramme ternaire sont les phases stables à 800°C, température de notre étude.

Dans la partie riche en Bi2O3 sont regroupées les solutions solides :

- la solution solide γ de structure cubique centrée de type sillénite se transforme à 820°C en solution solide δ' de type fluorine à maille multiple (3x3x3).
- δ cristallise dans une maille de type fluorine et dérive de la forme δ Bi₂O₃.

Il faut remarquer que δ' se transforme à 870°C pour la composition 6 Bi₂O₃, BiPO₄ en δ avec disparition de la surstructure.

La détermination de la structure de la composition 6 Bi_2O_3 , $BiPO_4$ à température ambiante a permis de confirmer l'oxydation partielle du bismuth au degré +5 [42].

- les domaines de stabilité des solutions solides ε et σ à température ambiante sont limités respectivement aux compositions $3Bi_2O_3$, $BiPO_4$ et $7Bi_2O_3$, $3BiPO_4$; ε et σ cristallisent toutes deux dans des mailles de symétrie monoclinique, les deux composés possèdent une sous-maille commune qui est une déformation orthorhombique de δ - Bi_2O_3 de type fluorine.

Le composé BiPO₄ subit une transition irréversible du premier ordre entre la forme basse température monazite [43] (symétrie monoclinique, G.S. P2₁/n a = 6,752, b = 6,933, c = 6,468 Å, β = 103,7° - JCPDS - 15 - 767) et la forme haute température également de symétrie monoclinique [44] (G.S. P2₁/m a = 4,8829(3), b = 7,0688(4), c = 4,7042(3) Å, β = 96,31(1)° - JCPDS - 43 - 637).

Les composés 11Bi₂O₃, 9BiPO₄ ; Bi₂O₃, 2BiPO₄ = Bi₄P₂O₁₁ et 3Bi₂O₃, 8BiPO₄ sont à fusion non congruente et stables depuis la température ambiante ; le composé 12Bi₂O₃, 13BiPO₄, stable à température ambiante, se décompose en 11Bi₂O₃, 9BiPO₄ et 5Bi₂O₃, 7BiPO₄ à 873°C. Les trois autres composés définis ne sont stables qu'à haute température.

Trois composés existent dans le domaine BiPO₄ - P₂O₅ :

- BiP₅O₁₄ [45], monoclinique à température ambiante

(G.S. P2₁/a, a = 12,926 (8), b = 8,938 (6), c = 8,702 (4) Å, β = 90,566(44)° - JCPDS - 36 - 5) subit une transition à 100 ± 5°C vers la forme haute température, orthorhombique (G.S. Pman a = 12,950(20), b = 8,958 (18), c = 8,726(12) Å - JCPDS - 36 - 6) [45]

- Bi₂P₄O₁₃ [46] (maille monoclinique, G.S. C2/c, a = 11,981(1), b = 6,8750(3),c = 13,280(1) Å, $\beta = 106,434(4)^{\circ}$; fusion congruente à 810°C; JCPDS - 43 - 638).

- Bi(PO₃)₃ [47] (maille monoclinique, G.S. P2₁/a, $a = 13,726(1), b = 6,933(1), c = 7,150(1) \text{ Å}, \beta = 93,30(1)^{\circ} \text{ - JCPDS - 43 - 471}$.

I.1.3 Le système binaire CuO - P2O5

Ce diagramme a été étudié par M. C. Ball [48] jusqu'à 50 moles % CuO. Trois composés, orthophosphate, pyrophosphate et métaphosphate ont été obtenus par réaction de l'oxyde de cuivre CuO et de l'hydrogénophosphate de diammonium $(NH_4)_2HPO_4$; les formules correspondantes sont Cu₃(PO₄)₂, Cu₂P₂O₇ et Cu(PO₃)₂. Une autre variété cristalline de l'orthophosphate de cuivre a été obtenue par déshydratation du composé trihydraté Cu₃(PO₄)₂, 3H₂O [49].

Le pyrophosphate existe sous deux formes allotropiques : α - Cu₂P₂O₇ à basse température de symétrie monoclinique (**a** = 6,876(5), b = 8,113(5), c = 9,162(5) Å, β = 109,54(6)°, Z = 4 et G.S. C2/c) [50], β - Cu₂P₂O₇ à haute température également de symétrie monoclinique (**a** = 6,827(8), b = 8,118(10), c = 4,576(6) Å, β = 108,85(10)°, Z = 2 et G.S. C2/m) [51].

Le métaphosphate CuP₂O₆ [52] cristallise dans une maille monoclinique (a = 12,552(8), b = 8,083(3), c = 9,573(3) Å, $\beta = 118,66(1)^{\circ}$, Z = 4, G.S. C2/c). La structure est constituée de chaînes d'octaèdres CuO₆ reliées par des arêtes et de polyanions $(PO_3)_4^{4-}$ (Fig. 4 et 5).



Figure 4. Les chaînes $(CuO_4)_{\infty}$ dans $Cu_2P_4O_{12}$



<u>Figure 5.</u> L'anion $P_4O_{12}^{4-}$

Deux autres phosphates, plus riches en CuO que Cu₃(PO₄)₂, non signalés lors de l'étude du système CuO - P₂O₅ faite par M. C. Ball [48] ont été isolés et caractérisés. Par calcination du mélange 5 [2CuCO₃, Cu(OH)₂] + 6 [(NH₄)₂ HPO₄], M. Brunel-Laügt et J.C Guitel préparent l'oxyphosphate Cu₅O₂(PO₄)₂ ou Cu₅P₂O₁₀ [53] de symétrie triclinique :

$$a = 7,603(6)$$
 $b = 5,304(4)$ $c = 5,200(4)$ Å $\alpha = 111,66(4)^{\circ}$ $\beta = 90,19(4)^{\circ}$ $\gamma = 82,56(4)^{\circ}$ (JCPDS - 31 - 472)

Enfin par calcination de la libéthénite $Cu_2(OH)PO_4$, un oxyphosphate de formule $Cu_4O(PO_4)_2$ ou $Cu_4P_2O_9$ a été obtenu [54] ; il est de symétrie triclinique :

$$a = 7,528(2)$$
 $b = 8,090(2)$ $c = 6,272(4)$ Å $\alpha = 113,68(2)^{\circ}$ $\beta = 81,56(2)^{\circ}$ $\gamma = 105.77(2)^{\circ}$ (JCPDS -31 - 471)

Dans ces deux oxyphosphates, les ions cuivriques forment une charpente tridimensionnelle.

I.2 Etablissement du diagramme ternaire Bi₂O₃ - CuO - P₂O₅

Les phases isolées dans les différents systèmes binaires sont représentées sur le diagramme de la figure 6.

Les seules études effectuées à ce jour sur le ternaire Bi_2O_3 - CuO - P_2O_5 concernent les mesures de conductivité réalisées sur trois verres, obtenus par fusion de mélanges Bi_2O_3 -CuO - (NH₄)₂HPO₄ à 1000°C et trempe, de compositions $Bi_2O_3/CuO/P_2O_5$ respectives de 20/60/20 ; 10/70/20 et 5/80/15 [55, 56] ; ces trois compositions sont reportées sur le diagramme de la figure 6. A notre connaissance aucune étude n'a été réalisée sur les phases cristallines.

Dans un premier temps, nos investigations ont porté sur les lignes joignant les principaux composés définis signalés dans chacun des trois binaires Bi_2O_3 - CuO, Bi_2O_3 - P_2O_5 et CuO - P_2O_5 (Fig.6), soit :

Ligne	Point figuratif des mélanges étudiés (fig.6)
$BiPO_4 - Cu_3(PO_4)_2 = Cu_3P_2O_8$	•
$BiPO_4 - Cu_2P_2O_7$	*
BiPO ₄ - CuO	D
$Bi_2O_3 - Cu_3(PO_4)_2 = Cu_3P_2O_8$	•
$Bi_2O_3 - Cu_4O(PO_4)_2 = Cu_4P_2O_9$	0
Bi ₄ P ₂ O ₁₁ - CuO	*
$BiPO_4 - Bi_2CuO_4$	Δ
$Bi_4P_2O_{11}$ - Bi_2CuO_4	*
$Bi_2CuO_4 - Cu(PO_3)_2 = CuP_2O_6$	▲
Verre Bi ₂ O ₃ /CuO/P ₂ O ₅	0

Afin d'éviter les difficultés liées notamment à l'hygroscopicité, nous nous sommes volontairement limités aux rapports O/P supérieurs ou égaux à 4, excepté pour l'étude de la ligne $BiPO_4 - Cu_2P_2O_7$.





I.2.1 Synthèses

Le protocole expérimental sera le même durant toute cette étude: les constituants de départ, l'oxyde de bismuth Bi₂O₃ (Aldrich) préalablement décarbonaté à 600°C, l'oxyde de cuivre CuO (Merck) et l'hydrogénophosphate de diammonium (NH₄)₂HPO₄ (Fluka), sont pesés en proportion convenable, intimement broyés au mortier d'agate, puis chauffés successivement à 300°C et 500°C pendant 10 h, afin de décomposer (NH₄)₂HPO₄, puis à 800°C pendant 48 h, en creuset d'alumine ; un broyage intermédiaire est réalisé afin d'obtenir une meilleure homogénéisation du mélange réactionnel. Les échantillons sont trempés à l'air. Les phases formées sont identifiées par diffraction X à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier De Wolff qui utilise un rayonnement issu d'une anticathode de cuivre rendu monochromatique par diffraction sur une lame courbe de quartz ($\lambda_{K\bar{\alpha}} = 1,54178$ Å).

I.2.2 Les pseudo-binaires BiPO₄ - Cu₃(PO₄)₂ et BiPO₄ - Cu₂P₂O₇

Sur chacune de ces lignes, différents mélanges correspondant aux compositions $2(1-x)BiPO_4 - xCu_3(PO_4)_2$ et $2(1-x)BiPO_4 - xCu_2P_2O_7$ ont été réalisés dans les conditions précédentes selon les réactions:

$$(1-x)Bi_{2}O_{3} + 3xCuO + 2(NH_{4})_{2}HPO_{4} \rightarrow Bi_{2(1-x)}Cu_{3x}(PO_{4})_{2} + 4\overline{NH_{3}} + 3\overline{H_{2}O} \text{ et}$$

$$(1-x)Bi_{2}O_{3} + 2xCuO + 2(NH_{4})_{2}HPO_{4} \rightarrow Bi_{2(1-x)}Cu_{2x}P_{2}O_{8-x} + 4\overline{NH_{3}} + 3\overline{H_{2}O}$$

Les clichés de diffraction X des différentes compositions du pseudo-binaire BiPO₄ - $Cu_3(PO_4)_2$ sont la superposition des spectres du phosphate de bismuth BiPO₄ haute température et de l'orthophosphate de cuivre $Cu_3(PO_4)_2$. Il n'existe ni composé défini, ni solution solide dans ce diagramme binaire. Ce résultat a été confirmé par analyses thermiques différentielles des différents mélanges qui indiquent un eutectique proche de la composition x = 0,7, la température du palier eutectique est de 975°C.

Il en est de même pour la ligne $BiPO_4$ - $Cu_2P_2O_7$. Les produits obtenus sont biphasés. Ce sont les mélanges des composés extrêmes.

I.2.3 Le binaire BiPO₄ - CuO

Des mélanges BiPO₄ - xCuO correspondant à la réaction :

$$1/2 \operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{xCuO} + (\operatorname{NH}_4)_2\operatorname{HPO}_4 \rightarrow \operatorname{BiCu}_X(\operatorname{PO}_4)\operatorname{O}_X + 2\operatorname{NH}_3 + 3/2\operatorname{H}_2\operatorname{O}_4$$

ont été réalisés pour x = 0,5; 1; 1,5; 1,8; 2; 2,4; 3 et 5.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1, le composé BiPO₄ est accompagné d'une nouvelle phase notée A. Quand x augmente , la présence de la phase A s'affirme jusqu'à x = 2 où elle semble pure. Au-delà de x = 2, l'oxyde cuivrique CuO apparaît. La composition de cette phase serait donc proche de BiPO₄ - 2CuO soit BiCu₂PO₆ ; Cette formule sera confirmée lors de la résolution structurale sur monocristal (paragraphe I.3)

<u>**Tableau 1**</u> : Résultats de la ligne BiPO₄ - CuO

Composition	Phases présentes
0,5	$BiPO_4 + \varepsilon \varepsilon A$
1	$BiPO_4 + \varepsilon A$
1,5	$\epsilon BiPO_4 + A$
1,8	$\epsilon\epsilon BiPO_4 + A$
2	$A \sim pur$
2,4	$A + \epsilon \epsilon C u O$
3	$A + \epsilon C u O$
5	A + CuO

I.2.4 La ligne Bi₂O₃ - Cu₃(PO₄)₂

Les valeurs de x du tableau 2 qui résume les phases observées correspondent aux compositions Bi₂O₃ - x/3Cu₃(PO₄)₂ et aux réactions:

$$Bi_2O_3 + 2x/3(NH_4)_2HPO_4 + xCuO \rightarrow Bi_2Cu_x(PO_4)_{2x/3}O_3 + 4x/3NH_3 + xH_2O$$

Composition	Phases présentes
0,2	Bi ₂ CuO ₄ + 6Bi ₂ O ₃ , BiPO ₄
0,5	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ +εBi ₂ CuO ₄ + CuO
1	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + B + CuO
1,25	ϵ 7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + B + ϵ CuO
1,35	ϵ 7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + B + ϵ CuO
1,5	B ~ pur
1,59	$\epsilon\epsilon A + B + \epsilon C$
1,68	$\epsilon A + B + \epsilon C$
2	A + B + C
3	$\epsilon BiPO_4 + A$
6	A + ε BiPO ₄ + ε Cu ₃ (PO ₄) ₂
8	A + ε BiPO ₄ + ε Cu ₃ (PO ₄) ₂
15	$A + \varepsilon BiPO_4 + Cu_3(PO_4)_2$

Tableau 2 : Résultats de la	ligne Bi ₂ O ₃ -	$Cu_3(PO_4)_2$
-----------------------------	--	----------------

Différentes remarques peuvent être formulées :

1. La mise en évidence de deux nouvelles phases notées B et C.

2. La phase notée B appartient à cette ligne, elle est presque pure pour la composition x = 1,5; elle a donc une composition proche de Bi₄Cu₃P₂O₁₄. 3. La présence de différents domaines triphasés :

- I. $7Bi_2O_3$, $3BiPO_4 + Bi_2CuO_4 + CuO$
- II. $7Bi_2O_3$, $3BiPO_4 + B + CuO$
- III. A + B + C
- IV. $A + BiPO_4 + Cu_3(PO_4)_2$

A ce stade, la composition de la phase C reste tout à fait inconnue. L'étude d'autres lignes nous permettra d'identifier cette phase.

I.2.5 La ligne Bi₂O₃ - Cu₄O(PO₄)₂

Les mélanges de composition $Bi_2O_3 - xCu_4O(PO_4)_2$ correspondant à x = 0,125; 0,4; 0,5; 0,6; 0,75; 0,8; 1; 1,5; 2 et 4 sont étudiés. Les résultats du tableau 3 confirment la composition de la phase A qui est obtenue pure pour le mélange x = 1, soit Bi_2O_3 - $Cu_4O(PO_4)_2$ ou $BiCu_2PO_6$ identique au mélange x = 2 de la ligne $BiPO_4$ - CuO.

Valeur de x	Phases présentes
0,125	$7Bi_2O_3$, $3BiPO_4 + Bi_2CuO_4 + CuO$
0,4	$B + \varepsilon 7Bi_2O_3$, $3BiPO_4 + \varepsilon CuO$
0,5	B+εCuO
0,6	B + A + CuO
0,75	B + A + CuO
0,8	B + A + CuO
1	A ~ pur
1,5	A + $\varepsilon \varepsilon Cu_4 O(PO_4)_2$
2	$A + \varepsilon Cu_4 O(PO_4)_2$
4	$A + Cu_4O(PO_4)_2$

<u>**Tableau 3**</u> : Résultats de la ligne $Bi_2O_3 - Cu_4O(PO_4)_2$

Un nouveau domaine triphasé a été mis en évidence ; il s'agit de A + B + CuO

I.2.6 La ligne Bi₄P₂O₁₁ - CuO

Les compositions réalisées correspondent à des mélanges (1-x)Bi₄P₂O₁₁ - xCuO ; les synthèses sont effectuées selon la réaction globale:

 $2(1-x)Bi_{2}O_{3} + xCuO + 2(1-x)(NH_{4})_{2}HPO_{4} \rightarrow Bi_{4}(1-x)Cu_{x}P_{2}(1-x)O_{11-10x} + 4(1-x)NH_{3} + 3(1-x)H_{2}O$

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 4.

Composition	Phases présentes
0,1	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon\epsilon B$
0,2	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon\epsilon B$
0,3	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon B$
0,4	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon B$
0,5	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon B$
0,6	$\varepsilon Bi_4 P_2 O_{11} + B$
0,666	$\epsilon\epsilon Bi_4P_2O_{11} + B$
0,7	$\epsilon\epsilon Bi_4P_2O_{11} + B$
0,75	$B \sim pur$
0,8	$B + \epsilon CuO$
0,83	B + CuO
0,9	B + CuO

<u>**Tableau 4**</u> : Résultats de la ligne $Bi_4P_2O_{11}$ - CuO

Au fur et à mesure que x augmente, le composé $Bi_4P_2O_{11}$ disparaît et la présence de la phase notée B s'affirme jusqu'à x = 0,75 où elle est pure ; au-delà de cette composition la phase B est accompagnée de l'oxyde de cuivre CuO.

L'étude de cette ligne nous permet de confirmer la composition de la phase B obtenue pure pour x = 0,75, mélange identique à la composition x = 1,5 de la ligne Bi₂O₃ -Cu₃(PO₄)₂, la formule de cette phase est donc Bi₄Cu₃P₂O₁₄.

L'obtention d'un monocristal, dont la détermination structurale sera décrite dans le paragraphe I.4, confirmera sans ambiguité cette composition.

I.2.7 Le pseudo-binaire BiPO₄ - Bi₂CuO₄

Les mélanges 2(1-x)BiPO₄ - xBi₂CuO₄ sont réalisés selon la stoechiométrie : Bi₂O₃ + xCuO + 2(1-x)(NH₄)₂HPO₄ \rightarrow Bi₂Cu_xP_{2(1-x)}O_{8-4x} + 4(1-x)NH₃ + 3(1-x)H₂O Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

Composition	Phases présentes
0,1	$BiPO_4 + \epsilon C + \epsilon 3Bi_2O_3, 8BiPO_4$
0,2	$BiPO_4 + C + 3Bi_2O_3$, $8BiPO_4$
0,3	ε BiPO ₄ + C + 3Bi ₂ O ₃ , 8BiPO ₄
0,4	$C + 3Bi_2O_3$, $8BiPO_4 + \epsilon Bi_4P_2O_{11}$
0,5	$\epsilon B + Bi_4 P_2 O_{11}$
0,6	B + D
0,7	$B + 7Bi_2O_3$, $3BiPO_4 + CuO$
0,8	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + CuO
0,9	$7Bi_2O_3$, $3BiPO_4$ + CuO + Bi_2CuO_4

Tableau 5 : Composition des mélanges $Bi_2Cu_xP_{2(1-x)}O_{8-4x}$

Quelques remarques peuvent être formulées :

La présence du domaine triphasé BiPO₄ + C + 3Bi₂O₃, 8BiPO₄, la confirmation des triangles B + 7Bi₂O₃, 3BiPO₄ + CuO et 7Bi₂O₃, 3BiPO₄ + CuO + Bi₂CuO₄ déjà signalés précédemment.

- La phase C est le sommet commun des deux triangles BiPO₄ + C + $3Bi_2O_3$, $8BiPO_4$ et A(BiCu₂PO₆) + B (Bi₄Cu₃P₂O₁₄) + C mis en évidence lors de l'étude de la ligne Bi₂O₃ - Cu₃(PO₄)₂.

- L'apparition d'une quatrième phase notée D ; elle est proche de la composition x = 0.6 et l'étude de la ligne Bi₄P₂O₁₁ - Bi₂CuO₄ nous permettra, peut être, de déterminer la composition de cette phase.

I.2.8 La ligne Bi₄P₂O₁₁ - Bi₂CuO₄

Différents mélanges de composition $(1-x)Bi_4P_2O_{11} - xBi_2CuO_4$ ont été étudiés ; les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6.

Composition	Phases présentes
0,1	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon\epsilon D + \epsilon\epsilon B$
0,2	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon\epsilon D + \epsilon\epsilon B$
0,3	$Bi_4P_2O_{11} + D + \varepsilon B$
0,4	$\epsilon\epsilon Bi_4P_2O_{11} + D + B$
0,5	B + D
0,6	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + B + D
0,7	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + B + CuO
0,8	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + CuO
0,9	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + Bi ₂ CuO ₄ + CuO

<u>Tableau 6</u>	: Les	phases a	le la	ligne	Bi ₄ P ₂ O ₁	$I - Bi_2 CuO_4$
------------------	-------	----------	-------	-------	---	------------------

Ces résultats confirment les domaines triphasés déjà signalés précédemment et mettent en évidence deux autres triangles :

$$-7Bi_2O_3, 3BiPO_4 + B + D$$

$$-Bi_4P_2O_{11} + B + D$$

Malheureusement ils ne nous permettent pas de préciser la composition de la phase D.

I.2.9 La ligne Bi₂CuO₄ - Cu(PO₃)₂

Plusieurs mélanges $(1-x)Bi_2CuO_4 - xCu(PO_3)_2$ ont été étudiés selon la stoechiométrie:

$$(1-x)Bi_2O_3 + CuO + 2x(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow Bi_{2(1-x)}CuP_{2x}O_{4+2x} + 4x\overline{NH_3} + 3x\overline{H_2O}$$

Le tableau 7 regroupe les résultats de la ligne Bi_2CuO_4 - Cu(PO_3)_2

Composition	Phases présentes
0,1	$Bi_2CuO_4 + CuO + 7Bi_2O_3$, $3BiPO_4$
0,2	$B + CuO + 7Bi_2O_3$, $3BiPO_4$
0,3	$B + CuO + 7Bi_2O_3$, $3BiPO_4$
0,4	$B + C + \varepsilon A$
0,5	$\epsilon BiPO_4 + A$
0,6	$BiPO_4 + A + \varepsilon Cu_3(PO_4)_2$
0,7	$BiPO_4 + Cu_3(PO_4)_2$
0,8	$BiPO_4 + Cu_2P_2O_7$

<u> Tableau 7</u> : PP	hases de la lig	ne Bi ₂ CuO4	$-Cu(PO_3)_2$
-------------------------------	-----------------	-------------------------	---------------

L'étude de cette ligne permet de confirmer quelques domaines triphasés signalés précédemment.

Il est évidemment intéressant de déterminer avec précision les compositions chimiques des phases notées C et D et également de limiter tous les domaines triphasés.

Le positionnement précis des points représentatifs des deux phases notées C et D a nécessité la préparation de plusieurs mélanges dans les zones de composition où ces deux phases ont été observées.

Les compositions des phases C et D sont proches de : C : 0,3333 Bi₂O₃ ; 0,4166 CuO ; 0,25 P₂O₅ soit Bi₈Cu₅P₆O₃₂ D : 0,64286 Bi₂O₃ ; 0,14286 CuO ; 0,21428 P₂O₅ soit Bi₉CuP₃O₂₂

I.2.10 Conclusion et discussion

La figure 7 représente les résultats de l'étude du diagramme ternaire Bi₂O₃ - CuO - P₂O₅ à 800°C. La partie du diagramme étudiée s'est révélée fructueuse puisque quatre phases ont été mises en évidence, leurs compositions semblent acquises :

> A : $BiCu_2PO_6$ B : $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$ C : $Bi_8Cu_5P_6O_{32}$ D : $Bi_9CuP_3O_{22}$

Les phases observées dans chacun des domaines sont récapitulées dans le tableau 8. Afin d'éviter les problèmes liés à l'oxydation partielle du bismuth, le domaine riche en Bi₂O₃ correspondant essentiellement à la solution solide de type sillénite n'a pas été étudié.

Dans le cas des composés A et B, l'obtention de monocristaux permettra de déterminer la structure de ces phases et de confirmer sans ambiguïté leur formule. L'étude structurale des phases A et B sera décrite dans les paragraphes I.3 et I.4.

Domaines	Phases présentes
I	$6Bi_2O_3$, $BiPO_4 + 3Bi_2O_3$, $BiPO_4 + Bi_2CuO_4$
Π	$3Bi_2O_3$, $BiPO_4 + 7Bi_2O_3$, $3BiPO_4 + Bi_2CuO_4$
III	$7Bi_2O_3$, $3BiPO_4 + Bi_2CuO_4 + CuO$
IV	7 Bi_2O_3 , 3 $BiPO_4$ + $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$ + CuO
V	$Bi_4Cu_3P_2O_{14} + BiCu_2PO_6 + CuO$
VI	$BiCu_2PO_6 + CuO + Cu_5P_2O_{10}$
VII	$BiCu_2PO_6 + Cu_5P_2O_{10} + Cu_4P_2O_9$
VIII	$BiCu_2PO_6 + Cu_4P_2O_9 + Cu_3P_2O_8$
IX	$BiCu_2PO_6 + Bi_4Cu_3P_2O_{14} + Bi_8Cu_5P_6O_{32}$
Х	7 Bi_2O_3 , 3 $BiPO_4$ + $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$ + $Bi_9CuP_3O_{22}$
XI	7Bi ₂ O ₃ ,3BiPO ₄ + Bi ₉ CuP ₃ O ₂₂ + Bi ₃₁ P ₉ O ₆₉
XII	Bi9CuP3O22 + Bi31P9O69 + Bi37P13O88
XIII	$Bi_9CuP_3O_{22} + Bi_{37}P_{13}O_{88} + Bi_4P_2O_{11}$
XIV	$Bi_9CuP_3O_{22} + Bi_4P_2O_{11} + Bi_4Cu_3P_2O_{14}$
XV	$Bi_4Cu_3P_2O_{14} + Bi_4P_2O_{11} + Bi_8Cu_5P_6O_{32}$
XVI	3Bi ₂ O ₃ , 8BiPO ₄ + Bi ₄ P ₂ O ₁₁ + Bi ₈ Cu ₅ P ₆ O ₃₂
XVII	$3Bi_2O_3$, $8BiPO_4 + BiPO_4 + Bi_8Cu_5P_6O_{32}$
XVIII	$BiPO_4 + Bi_8Cu_5P_6O_{32} + BiCu_2PO_6$
XIX	$BiPO_4 + BiCu_2PO_6 + Cu_3P_2O_8$
XX	$BiPO_4 + Cu_3P_2O_8 + Cu_2P_2O_7$

Tableau 8: Phases du système Bi_2O_3 - CuO - P_2O_5



Figure 7 : Résultats de l'étude du diagramme ternaire Bi₂O₃ - CuO - P₂O₅

23

I.2.11 Caractéristiques cristallographiques des composés définis

Pour les quatre composés isolés lors de l'étude du diagramme ternaire Bi_2O_3 - CuO -P₂O₅, les diffractogrammes X (Fig.8) sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'un monochromateur arrière et d'un porte échantillon tournant. Le rayonnement utilisé est issu d'une anticathode de cuivre. Le domaine 20 compris entre 10 et 70° est exploré avec un pas de mesure de 0,02° et un temps d'intégration à chaque pas de 1,5 sec. La contribution de K α_2 est soustraite du spectre grâce au programme DIFFRACT/AT de la SOCABIM. Pour les raies qui se chevauchent la déconvolution est réalisée à l'aide du programme Fitting.

La symétrie probable de la maille et les valeurs des paramètres de maille sont obtenus à l'aide du programme d'indexation automatique TREOR [57], ils sont ensuite affinés par moindres carrés.

Pour le composé A, de formule BiCu₂PO₆, une maille orthorhombique est proposée ; les valeurs des paramètres de maille affinés valent :

$$a = 11,776(1),$$
 $b = 5,1730(6),$ $c = 7,7903(6)Å$

La validité de ce résultat peut être évaluée par le critère défini par Smith et Snyder [58] qui tient compte à la fois de la précision sur les mesures des angles 20 et du nombre de réflexions observées N parmi les N_{poss} réflexions possibles. Ce critère, ou figure de mérite, est exprimé par

$$F_{N} = \frac{1}{|\Delta \overline{2\theta}|} \cdot \frac{N}{N_{poss}}$$
 (1)

où $|\overline{\Delta 2\theta}|$ est la moyenne des écarts absolus entre 2 θ observés et 2 θ calculés jusque la N^{ième} réflexion observée. La notation adoptée est la suivante :

 F_N = valeur calculée par (1) ($|\overline{\Delta 2\theta}|$, N_{poss})

En général on prend N = 30, cependant, du fait des réflexions absentes, F_N décroit lorsque N croit et, dans les cas des systèmes peu symétriques, F_{20} est souvent plus significatif. Plus la valeur de F_N est élevée, meilleur est le résultat de l'indexation du spectre de poudre :



<u>Figure 8</u> : Spectres de poudre des composés A, B, C et D

<u>Tableau 9</u> : Dé	pouillement du s	spectre de poudre	e de BiCu ₂ PO ₆
Orthorhombique	a = 11,776(1)	b = 5.1730(6)	c = 7,7903(6) Å

hkl	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀	hkl	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
101	6,51	6,50	55,3	214	1,741	1,741	15,2
200	5,89	5,89	25,1	521	1,700	1,700	9,8
201	4,70	4,70	4,5	131	1,666	1,667	3,9
011	4,31	4,31	5,3	612	1,660	1,660	7,2
111	4,05	4,05	33,7	513		1,653	
002	3,894	3,895	34,9	3 1 4 J	1,653	1,653	3,6
102	3,702	3,698	2,9	404	1,624	1,624	4,7
301	3,508	3,506	3,5	711		1,567	
202	3,248	3,249	2,0	603	1,567	1,566	15,8
112	3,009	3,008	4,2	132		1,563	
400	2,945	2,944	18,9	620	1,563	1,564	7,6
311	2,903	2,902	100	331	1,547	1,547	11,5
212		2,751		232	1,523	1,523	12,2
4 0 1 J	2,752	2,754	94,9	015	1,492	1,492	4,0
020	2,588	2,587	28,0	115		1,480	-
103	2,537	2,536	18,2	712	1,480	1,480	4,9
121	2,404	2,403	13,1	523		1,446	
203	2,377	2,376	8,1	324		1,446	
402	2,349	2,349	20 6	215	1,446	1,446	13,1
501	2,255	2,255	9,2	8 0 1 J		1,447	
412	2,139	2,139	13,0	703	1,412	1,412	3,4
321	2,082	2,081	8,6	315	1,395	1,395	11,7
313	1,999	1,999	2,9	604	1,382	1,383	1,6
600	1,963	1,963	61	424	1,375	1,376	3,3
420	1,944	1,943	11,9	713	1,362	1,362	8,3
610	1,836	1,835	3,9	812		1,331	
123	1,811	1,811	24,2	415	1 331	1 331	4,3
5031		1,745					
304	1,745	1,745	24,0				

Dans le cas de BiCu₂PO₆, les résultats sont très bons puisque la valeur obtenue est $F_{30} = 32 \ (0,0135, 69)$

Les extinctions relevées sur le spectre de poudre (Tableau 9) (0kl : k + l = 2n + 1 ; hk0 : h = 2n + 1) indiquent les groupes spatiaux possibles Pn2₁a (n°33) et Pnma (n°62) ; le groupe Pnma étant généré à partir du groupe Pn2₁a par adjonction d'un centre de symétrie.

La masse volumique expérimentale, mesurée à l'aide d'un appareil Micromeritics Accupyc 1330, vaut 6,48 (2) g.cm⁻³; elle indique la présence de quatre unités formulaires par maille ($\rho_{cal} = 6,47 \text{ g.cm}^{-3}$). Ce composé fond de façon congruente à 910°C.

Pour le composé B de formule $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$, le programme TREOR propose une maille triclinique, après affinement, les paramètres valent :

$$a = 12,478$$
 (2), $b = 9,514$ (1), $c = 5,2467$ (6) Å $\alpha = 74,48$ (1), $\beta = 79,50$ (1), $\gamma = 81,48$ (1)°

Toutes les raies du spectre de poudre observé peuvent être indexées (Tableau 10). Le facteur de mérite F_{30} vaut $F_{30} = 16(0,0124, 154)$; pour une maille triclinique le spectre de poudre calculé est très vite "encombré" de nombreuses raies et les indexations des réflexions observées sont multiples pour des angles de Bragg relativement faibles. Dans ces conditions F_{20} est certainement un critère préférable [58]. Dans notre cas $F_{20} = 28(0,0106, 69)$. La masse volumique mesurée ($\rho_{mes} = 7,47(1)$ g.cm⁻³) est en excellent accord avec la valeur calculée ($\rho_{cal} = 7,43$ g.cm⁻³) en considérant deux unités formulaires par maille. Ce composé fond de façon congruente à 840° C.

<u>**Tableau 10**</u> : Dépouillement du spectre de poudre de $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$

Triclinique; $a=12,478(2)$ $b=9,514(1)$ $c=5,2467(6)$	Å; $\alpha = 74,48(1)$ $\beta = 79,50(1)$ $\gamma = 81,48(1)^{\circ}$.
---	---

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
110	7,72	7,70	4,7	530	2,008	2,008	3,6
1 Ī 0	6,97	6,96	29,3	502]		1,893	
200	6,10	6,10	18,9	151	1,893	1,893	6,8
211	4,29	4,28	5,6	611)		1,868	
011	3,985	3,987	10,6	051	1,868	1,868	6,5
121	3,938	3,938	8,2	3 4 1)		1,867	
220	3,852	3,850	14,9	2 2 2	1,854	1,855	12,3
310	3,573	3,577	6,1	241	1,833	1,833	6,9
121	3,496	3,496	16,8	442	1 01 4	1,814	
2 2 0	3,481	3,481	13,6	351	1,814	1,814	11,6
301	3,416	3,415	9,7	6 0 1	1,792	1,792	8,4
211	3,229	3,230	2,4	1 5 0	1,777	1,776	6,9
321	3,149	3,149	6,3	612	1 7 ()	1,762	
021	3,016	3,017	7,8	5Ī2∫	1,763	1,762	8,3
121	2,942	2,943	100	700	1,743	1,743	9,7
411	2.979	2,869	40.2	621]	1 702	1,703	5 (
231	2,808	2,869	40,3	531)	1,703	1,702	5,6
420	2,666	2,667	8,1	3 3 2	1 (10	1,619	2.0
112	2,621	2,622	24,3	1035	1,018	1,619	3,9
330	2,567	2,567	17,5	143	1 5 67	1,568	0.0
222	2 161	2,466	56	2 Ž Š J	1,307	1,567	9,9
0225	2,404	2,463	5,0	541	1 5 1 1	1,544	77
420	2,417	2,420	18,6	361)	1,344	1,543	/,/
102	2,380	2,379	6,8	721		1,523	
141	2 2 2 5	2,335	65	741	1 522	1,523	72
501)	2,333	2,335	0,5	251	1,525	1,523	7,5
041	2,301	2,300	4,9	161		1,523	
112	2 270	2,278	06	160		1,489	
040J	2,219	2,279	9,0	451	1,489	1,488	6,8
112	2 100	2,190	65	143		1,488	
4215	2,170	2,189	0,5	323	1,476	1,476	7,3
$\frac{422}{2}$	2 144	2,142	49	062	1,469	1,470	6,8
332]	<i>⊷</i> ,177	2,145	٦,٧	5 4 3	1 444	1,445	44
$\frac{312}{2}$	2 084	2,083	69	640}	1,177	1,444	г,т
340J	2,001	2,083	0,7				
$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	2 031	2,032	84				
610)	2,031	2,030	0,т				

Pour les deux phases notées C et D, le programme TREOR propose des mailles monocliniques ; cependant l'accord entre les spectres calculés et observés est moins bon que pour les composés A et B (Tableaux 11 et 12); les résultats suivants sont obtenus :

C : a = 9,278(2), b = 22,380(5), c = 6,769(2) Å,
$$\beta$$
 = 96,39(2)°, F₂₀ = 11(0,0091, 218)

D : a = 6,223(2), b = 10,287(4), c = 10,805(4) Å, β = 95,32(3)°, F₂₀ = 9(0,0200, 113)

<u>**Tableau 11**</u> : Diffractogramme X du composé $Bi_8Cu_5P_6O_{32}$

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
020	11,14	11,19	4,0	013	2,231	2,231	8,7
110	8,53	8,53	18,9	440	2,133	2,131	8,7
130	5,82	5,80	20,5	450		2,049	
20Ī	4,02	4,02	26,0	2 9 1 J	2,047	2,050	7,4
141	3,797	3,796	15,7	460	1,961	1,961	5,3
211	3,575	3,573	16,5	432	1,939	1,939	20,7
231	3,537	2,537	11,5	282	1,898	1,898	10,7
102	3,279	3,279	31,5	382 <u></u>		1,824	
022	3,225	3,221	16,5	391	1,824	1,824	9,9
122	3,149	3,147	32,0	1 12 1	1,754	1,754	10,7
2 5 1	2,991	2,990	100	313	1,718	1,717	6,5
260	2,901	2,900	18,8	0 13 1	1,668	1,668	6,2
202	2,873	2,874	33,9	<u></u> <u> </u> 2 4 4		1,574	
080	2,798	2,797	32,3	054	1,574	1,574	7,6
$22\overline{2}$	2,784	2,783	13,9	2 12 2	1,565	1,564	10,0
340	2,692	2,694	10,5	463	1,550	1,551	10,4
321	2,612	2,611	37,2	522		1,532	
062	2,496	2,498	10,4	3 12 1		1,532	
232	2,437	2,441	8,3	6 1 Ī	1,532	1,532	15,3
242	2,345	2,345	11,9	5 8 Ī)		1,532	
410	2,292	2,293	12,8				

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀	h	k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
011	7,45	7,44	23,7	2	31	2,218	2,219	7,2
101	5,62	5,60	3,5	1	42	2,204	2,204	7,9
11 ī	4,92	4,92	5,1	2	04	2,132	2,133	4,3
121	3,787	3,791	18,1	3	12	1,958	1,956	25,6
022	3,721	3,721	9,1	3	02	1,872	1,873	16,3
113	3,093	3,090	100	3	13	1,838	1,838	25,1
201	3,056	3,056	92,7	1	44	1,752	1,751	5,7
023	2,942	2,944	9,2	3	32	1,723	1,723	4,9
113	2,870	2,870	6,4	1	26	1,673	1,672	13,3
211	2,802	2,800	38,2	1	60	1,655	1,654	10,7
123	2,741	2,742	32,6	3	33]		1,641	
132]		2,574		1	61	1,640	1,641	11,8
040J	2,573	2,574	4,2	2	26	1,545	1,545	10,4
033]		2,481		1	07	1,527	1,526	16,4
1 1 4 j	2,478	2,481	24,6	4	01		1,515	
140	2,379	2,377	7,4	3 -	42 5	1,515	1,515	9,0
133	2,356	2,356	5,2	4 2	22	1,400	1,400	5,2
133	2,255	2,254	4,8					

Tableau 12 : Diffractogramme X du composé Bi9CuP3O22

Dans le cas du composé C quelques raies faibles ne peuvent être indexées. De plus, les densités mesurées (7,08 g.cm⁻³ et 8,05 g.cm⁻³ pour C et D respectivement) ne permettent pas de calculer un nombre d'unités formulaires entier. Deux explications de ces difficultés peuvent être avancées :

 la formule des composés n'est pas tout à fait celle déduite de l'étude du diagramme ternaire; la présence d'une impureté, même en faible quantité, conduit à une masse volumique mesurée fausse.

2) les mailles proposées ne sont pas exactes.

Comme nous l'avons déjà signalé, il est délicat d'affirmer la composition des phases uniquement par l'examen des lignes du système ternaire. Les résultats de l'indexation des
spectres de poudre des composés A et B associés à des valeurs compatibles des masses volumiques expérimentales et calculées indiquent que les formules chimiques avancées sont certainement correctes ; malheureusement les formules des phases C et D sont discutables.

L'obtention des monocristaux et la résolution de leur structure permettrait de confirmer sans ambiguité les compositions de A et B et de préciser celles de C et D. De plus, la structure cristalline nous donnerait des informations précieuses sur la cristallochimie des composés et sur les propriétés physiques éventuelles.

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris les essais de synthèse des monocristaux.

I.2.12 Préparation des monocristaux

Afin d'obtenir des monocristaux des phases inédites, identifiées lors de l'étude du diagramme ternaire Bi_2O_3 - CuO - P_2O_5 , différentes compositions ont été portées à fusion à 950°C dans des nacelles d'or. Après refroidissement lent (3°C/h) jusqu'à température ambiante, des monocristaux ont été obtenus. Ces monocristaux ont été testés soit au diffractomètre automatique Philips PW 1100, soit au diffractomètre Nonius CAD 4. La figure 9 représente les essais de cristallisation des mélanges suivants :

- 1. Bi₂O₃, 2Cu₃(PO₄)₂
- 2. BiPO₄, 2CuO
- 3. Bi₂O₃, 1/3Cu₃(PO₄)₂
- 4. BiPO₄ Bi₂CuO₄ (x = 0,4)
- 5. $BiPO_4 Bi_2CuO_4$ (x = 0,7)
- 6. Bi₂O₃ Cu₄O(PO₄)₂(x=0,75)
- 7. BiPO₄, 1,5CuO
- 8. $Bi_4P_2O_{11}$ CuO (x = 0,4)



Figure 9 : Essais de cristallisation

C'est le mélange 1 qui permet l'obtention de cristaux de meilleure qualité. Cette préparation contient deux types de monocristaux :

- Des prismes tricliniques verts foncés (cristaux I)

- Des aiguilles également vertes (cristaux II)

Les caractéristiques cristallographiques de ces deux cristaux déduites d'une recherche de maille sur diffractomètre automatique sont :

Cristal I : maille triclinique

a = 7,538;	b = 8,101;	c = 6,262 Å
$\alpha = 113.72^{\circ}$	$\beta = 81.52^{\circ}$	$\gamma = 105.86^{\circ}$

Cristal II : maille orthorhombique

a = 11,768; b = 5,159; c = 7,776 Å

Les paramètres de maille indiquent sans ambiguïté que le cristal I appartient à la phase $Cu_4O(PO_4)_2$ dont la structure a été déterminée précédemment [54] et que le cristal II est un monocristal de composé A de formule BiCu₂PO₆. Ces résultats confirment la maille proposée par le programme TREOR. La détermination de la structure de ce composé sera décrite au paragraphe I.3. Des monocristaux correspondant à cette phase ont été également isolés des mélanges 2, 6 et 7.

Les mélanges 3, 5 et 6 traités dans les mêmes conditions conduisent à l'obtention des monocristaux sous forme d'aiguilles noires, malheureusement la plupart de ces monocristaux sont maclés. Le meilleur cristal a été isolé dans le mélange 3, les paramètres de maille trouvés à partir de ce monocristal

$$a = 12,474$$
; $b = 9,524$; $c = 5,241$ Å $\alpha = 74,30^{\circ}$ $\beta = 79,50^{\circ}$ $\gamma = 81,43^{\circ}$

indiquent qu'il s'agit du composé B de formule Bi₄Cu₃P₂O₁₄.

La structure de ce composé sera étudiée dans le paragraphe I.4.

De plus, nous avons isolé à partir du mélange 5 des aiguilles noires différentes de celles obtenues précédemment, les paramètres de maille sont :

a = 4,684; b = 3,425; c = 3,176 Å; $\beta = 127,13^{\circ}$

Ils indiquent sans ambiguité que ces cristaux sont en fait de l'oxyde de cuivre CuO [59, 60].

Des monocristaux en forme d'aiguilles vert foncé ont été isolés de la préparation 7. L'un d'entre eux a été testé au diffractomètre Nonius CAD 4; la maille trouvée est orthorhombique.

$$a = 11,622$$
; $b = 5,217$; $c = 37,547$ Å

Cette maille a été confirmée par une étude photographique (cristal tournant et Weisenberg) et les extinctions systématiques des réflexions 0kl (k = 2n + 1) et h0l (h + l = 2n + 1) indiquent sans ambiguité que les groupes d'espace possibles sont Pbnm et Pbn2₁.

Des cristaux blancs ont été isolés des mélanges 4 et 8, il s'agit de phosphate de bismuth BiPO₄ sous forme haute température [44].

Des monocristaux sous forme de plaquettes vertes ont également été isolés des mélanges 4 et 8; ils ont une maille triclinique.

$$a = 9,120$$
; $b = 17,976$; $c = 28,317$ Å $\alpha = 83,10^{\circ}$ $\beta = 72,68^{\circ}$ $\gamma = 89,59^{\circ}$

La détermination de la structure cristalline de ces deux types de monocristaux n'a malheureusement pas pu être menée à bien. Il faut remarquer que nous n'avons aucune hypothèse sur leur composition. Les spectres de poudre calculés ne correspondent pas à ceux des composés isolés lors de l'étude du diagramme ternaire à 800°C. Il peut s'agir de phases du système Bi₂O₃ - CuO - P₂O₅ de plus haute température (les mélanges ont été chauffés à 950°C), ou de plus basse température (les mélanges fondus ont été refroidis lentement alors que l'étude du ternaire a été réalisée par trempe) ou encore de phases contenant du bismuth et/ou du cuivre partiellement (ou totalement) oxydés. C'est à cette absence d'hypothèse formulaire qu'il faut sans doute attribuer les échecs lors des essais de résolutions structurales; il faut y ajouter la valeur élevée de certains paramètres de maille et l'absence de possibilité de corrections d'absorption. Des dosages par microsonde électronique devraient permettre de proposer des formules pour ces phases et de progresser dans leur étude structurale.

I.3 ETUDE DE LA STRUCTURE DE BiCu₂PO₆

I.3.1 Enregistrement et traitement des intensités :

Un monocristal de BiCu₂PO₆ (0,030 x 0,022 x 0,360 mm) (Fig.10) a été sélectionné pour la détermination structurale. Une étude photographique préliminaire (méthodes du cristal tournant et de Weissenberg) réalisée en utilisant comme axe de rotation la grande direction de l'aiguille qui correspond à l'axe **a** a permis de confirmer la maille orthorhombique et les absences systématiques des réflexions 0kl (k + l = 2n + 1) et hk0 (h = 2n + 1) ; les groupes d'espace possibles sont donc bien Pnma (n°= 62) ou Pn2₁a (n°= 33) (= Pna2₁). La structure a été résolue et affinée dans le groupe spatial centrosymétrique Pnma.



Figure 10 : Photo du cristal de composition BiCu₂PO₆

La mesure des intensités a été réalisée à l'aide du diffractomètre automatique CAD 4-Enraf Nonius du centre commun de mesures de l'Université de Lille I. Cet appareil utilise la radiation K α issue d'une anticathode de molybdène (λ MoK α = 0,7107 Å). Les caractéristiques cristallines, les conditions de collecte des intensités et les paramètres d'affinement de la structure sont rassemblés dans le tableau 13. Les valeurs des paramètres donnés sont ceux résultant de l'affinement du spectre de poudre.

L'exploration d'un demi-espace réciproque $(0 \le h \le 19; -8 \le k \le 8; -12 \le l \le 12)$ a permis de collecter 3941 intensités. Nous avons éliminé les réflexions telles que I < $3\sigma(I)$, 3665 réflexions sont alors considérées comme significatives et regroupées suivant les critères de symétrie (Ihkl = Iĥkl = Iĥkl = Iĥkl = Iĥkl = Iĥkl = Iĥkl). Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

	D:00
Données cristallographiques	Diffractomètre
Système du cristal	orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma (n° 62)
Paramètres	a = 11,776(1) Å
	b = 5,1730(6) Å
	c = 7,7903(6) Å
Volume	474,56 Å ³
Z	4
Densité	$\rho_{\rm mes} = 6,48(2) {\rm g.cm^{-3}}$
	$\rho_{cal} = 6,47 \text{ g.cm}^{-3}$
Collecte des intensités	
Equipement	CAD4-Enraf Nonius
Radiation(monochromateur graphite)	MoK α ($\lambda = 0,7107$ Å)
Mode de balayage	ω - 2θ
Largeur de balayage (°)	$0,6 + 0,34 \tan \theta$
Domaine angulaire exploré (°)	2 - 35
Réflexions standard	102 , 111 , 031
Espace réciproque exploré	$0 \le h \le 19, -8 \le k \le 8, -12 \le l \le 12$
Nombre de réflexions mesurées	3941
Nombre de réflexions $I > 3\sigma(I)$	3665
Nombre de réflexions indépendantes (pour affinement)	1017
$\mu(\text{cm}^{-1})(\text{coefficient d'absorption})$	450
Faces du cristal et distances par rapport au centre (cm)	100 0,0180
	1 0 0 0,0180
	010 0,0015
	0 1 0 0,0015
	0 0 1 0,0011
	0 0 1 0,0011
Facteur de transmission	0,19 - 0,43
Rint	0,033
Affinement	
Nombre de paramètres variables	56
$R = \sum [Fo - Fc] / \sum Fo $	0,029
$Rw = (\sum w(Fo - Fc)^2 / \sum w Fo ^2)^{1/2} \text{ avec } (w = 1)$	0,046

Tableau 13: Données expérimentales et affinement des paramètres de la structure BiCu₂PO₆

Après avoir effectué la moyenne des intensités des réflexions équivalentes, il subsiste 1017 plans indépendants utilisés lors de la détermination structurale.

I.3.2 Détermination de la structure

Nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes de bismuth dans un site 4c (x, $\frac{1}{4}$, z) avec x \approx 0,105 et $z \approx 0,02$.

L'affinement des coordonnées atomiques est réalisé à l'aide d'une version locale du programme SFLS-5 [61]. Les facteurs de diffusion atomiques sont ceux des "Tables Internationales de Radiocristallographie" [62] ; ils sont corrigés de la dispersion anomale selon les données de Cromer et Liberman [63]. L'affinement des positions atomiques et du coefficient d'agitation thermique isotrope pour l'atome de bismuth conduit aux valeurs R = 0,314 et Rw = 0,357. Après cet affinement, il est possible de localiser les atomes de cuivre sur une synthèse de Fourier différence.

Les deux pics relevés correspondent à deux atomes de cuivre Cu(1) et Cu(2) en position particulière 4c. Leur introduction dans le processus d'affinement conduit à R = 0,165et Rw = 0,186. Une nouvelle synthèse différence permet de localiser les atomes de phosphore, également en site 4c.

Enfin, une dernière série différence permet de localiser les atomes d'oxygène O(1) et O(2) en site 8d et O(3) et O(4) en site 4c. L'introduction de l'atome de phosphore et de ces atomes d'oxygène affectés de coefficients d'agitation thermique isotrope conduit à R = 0,083 et Rw = 0,109. Comme on pouvait s'y attendre, en l'absence des corrections d'absorption, les facteurs de reliabilité restent relativement élevés.

Nous avons appliqué aux intensités des corrections d'absorption selon la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [64]. Le coefficient d'absorption du composé est calculé à l'aide de la formule $\mu = \rho \Sigma(\mu/\rho)_A.C_A$

p est la masse volumique du composé

 $(\mu/\rho)_A$ le coefficient d'absorption massique de l'élément A pour la longueur d'onde MoK α

CA le taux massique de l'élément A dans le composé.

Les données pour les corrections d'absorption du composé BiCu₂PO₆ sont rassemblées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Doni	nées relatives au	ı calcul du	coefficient	d'absorption a	le BiCu ₂ PO ₆

	$\mu/\rho(g^{-1}.cm^2)$	CA
Bi	120	0,451
Cu	50,9	0,274
Р	7,89	0,067
0	1,31	0,207

Le coefficient d'absorption μ est égal à 450 cm⁻¹.

Le cristal est limité par les plans (100) et ($\overline{100}$) distants de 0,036 cm, les plans (010) et ($\overline{010}$) distants de 0,003 cm et les plans (001) et ($\overline{001}$) distants de 0,0022 cm. Les corrections d'absorption sont très satisfaisantes ($R_{int} = 0,033$); le facteur R_{int} valait 0,070 avant correction d'absorption.

Après ces corrections, l'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes conduit aux facteurs de reliabilité R = 0,029 et Rw = 0,046.

Les résultats de l'affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont donnés dans le tableau 15.

Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans le tableau 16.

Atome	Site	x	у	Z	B _{eq} (Å ²)
		0.10710(0)			
Bı	4c	0,10713(3)	1/4	0,02360(5)	0,338(1)
Cu(1)	4c	0,0898(1)	3/4	0,6864(2)	0,34(2)
Cu(2)	4c	0,0722(1)	3/4	0,3156(2)	0,40(2)
P	4c	0,1972(2)	1/4	0,4658(4)	0,16(5)
O(1)	8d	-0,0056(5)	0,0040(12)	0,1760(7)	0,35(9)
O(2)	8d	0,1232(5)	0,4973(13)	0,4945(8)	0,59(10)
O(3)	4c	0,2986(8)	1/4	0,5860(14)	0,79(17)
O(4)	4c	0,2345(8)	1/4	0,2782(11)	0,58(16)

<u>Tableau 15</u>: Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents

Le coefficient de température isotropique équivalent est défini par : $B_{eq}=4/3\sum_{i}\sum_{j}\beta_{ij}a_{i}a_{j}$

Tableau 16	: Coefficients	d'agitation	thermique	anisotrope	de BiCu ₂ PO ₆
------------	----------------	-------------	-----------	------------	--------------------------------------

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U33	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi	0,0036(2)	0,0047(2)	0,0045(2)	0	0,0007(1)	0
Cu(1)	0,0056(5)	0,0025(5)	0,0051(5)	0	0,0019(4)	0
Cu(2)	0,0074(6)	0,0023(5)	0,0054(5)	0	-0,0028(4)	0
Р	0,0028(10)	0,0014(10)	0,0019(10)	0	-0,0010(8)	0
O(1)	0,011(2)	0,005(2)	0,007(2)	0,004(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
O(2)	0,006(2)	0,001(2)	0,006(2)	0,001(2)	0,000(2)	0,000(2)
O(3)	0,006(3)	0,008(4)	0,016(4)	0	-0,003(3)	0
O(4)	0,007(3)	0,009(4)	0,007(3)	0	-0,001(3)	0

Le facteur de température est défini par exp $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + ... + 2U_{23}klb^*c^*)$.

I.3.3 Description et discussion :

Les principales distances interatomiques et angles de liaison sont rassemblés dans le tableau 17.

					·····			
Environnement de bismuth								
		S			S			
Bi-O(1) ⁱ	2,189(6)	0,77	Bi-O(3) ⁱⁱⁱ 001	2,856(4)	0,13			
Bi-O(1) ⁱⁱ	2,361(6)	0,49	Bi-O(3) ⁱⁱⁱ 011	2,856(4)	0,13			
$Bi-O(1)^V$	2,361(6)	0,49						
Bi-O(1) ^{VI}	2,189(6)	0,77						
Bi-O(4) ⁱ 100	2,487(9)	0,35						
<bi-o></bi-o>	2,318	 S=2,87						
Pyramides CuO ₅								
		S			S			
$Cu(1)-O(1)^{ii}011$	1,937(6)	0,50	$Cu(2)-O(1)^{i}_{010}$	1,936(6)	0,50			
$Cu(1)-O(1)^{V}001$	1,937(6)	0,50	$Cu(2)-O(1)^{Vi}$	1,936(6)	0,50			
Cu(1)-O(2) ⁱ	2,024(7)	0,39	$Cu(2)-O(2)^{i}$	2,003(7)	0,42			
Cu(1)-O(2) ^{vi} 010	2,024(7)	0,39	$Cu(2)-O(2)^{Vi}_{010}$	2,003(7)	0,42			
$Cu(1)-O(4)^{Viii}$	2,189(9)	0,25	$Cu(2)-O(3)^{iii}_{01\bar{1}}$	2,348(10)	0,16			
<cu(1)-o></cu(1)-o>	2,022	S=2,03	<cu(2)-o></cu(2)-o>	2,045	S=2,00			
$O(2)^{i}$ -Cu(1)-O(2)	vi ₀₁₀	80,4(5)°	O(2) ⁱ -Cu(2)-O(2) ^v	v ⁱ 010	81,5(6)°			
$O(1)^{v}_{001}$ -Cu(1)-0	$O(2)^{i}$	94,8(4)°	O(1) ⁱ 010-Cu(2)-O	$(2)^{i}$	167(3) x2°			
O(1) ⁱⁱ 011-Cu(1)-	O(2) ⁱ	159(2)° x2	$O(1)^{Vi}$ -Cu(2)-O(2)) ⁱ	95,2(5) x2°			
$O(2)^{i}$ -Cu(1)-O(4)	viii	93,3(5)° x2	O(1) ⁱ 010-Cu(2)-O	$(2)^{vi}_{010}$	85,5(5)°			
O(2) ⁱⁱ 011-Cu(1)-	$O(1)^{v}001$	82,1(2)°	$O(2)^{vi}010}-Cu(2)-0$	O(3) ⁱⁱⁱ 011	83,0(5)°			
$O(1)^{V}_{001}$ -Cu(1)-	D(4) ^{viii}	107,6(7) x2°	$O(2)^{i}-Cu(2)-O(3)^{v}$	$O(2)^{i}$ -Cu(2)-O(3) ^{viii} 001 109.6(

<u>**Tableau 17**</u>: Distances interatomiques (Å), angles(°) et valences des liaisons (s) dans $BiCu_2PO_6$

Tétraèdre PO ₄					
		S			
P-O(2) ⁱ	1,564(7)	1,15	O(2) ⁱ -P-O(2) ^{vi}	110(1)°	
$P-O(2)^{Vi}$	1,564(7)	1,15	$O(2)^{i}-P-O(3)^{i}$	110(1)°	x2
$P-O(3)^{i}$	1,517(10)	1,31	$O(2)^{i}$ -P- $O(4)^{i}$	107,3(8)° x2
$P-O(4)^{i}$	1,526(9)	1,28	$O(3)^{i}$ -P- $O(4)^{i}$	111(1)°	
<p-o></p-o>	1,543	S=4,89	<p-o-p></p-o-p>	109,45°	
Environnement des	atomes d'oxygè	ne			
		s			s
O(1)-Bi ⁱ	2,189(6)	0,77	$O(2)-Cu(1)^{i}$	2,024(7)	0,39
O(1)-Bi ⁱⁱ	2,361(6)	0,49	$O(2)$ -Cu $(2)^{i}$	2,003(7)	0,42
$O(1)-Cu(1)^{ii}O11$	1,937(6)	0,50	O(2)-P ⁱ	1,564(7)	1,15
$O(1)-Cu(2)^{i}0\overline{1}0$	1,936(6)	0,50			
		S=2,26			S=1,96
	0.05((1))	0.10	o (h p:i	0.405(0)	0.05
O(3)-Bi ^{III}	2,856(4)	0,13	$O(4)-Bi^{1}$	2,487(9)	0,35
$O(3)-Bi^{11}010$	2,856(4)	0,13	$O(4)-Cu(1)^{11}01\overline{1}$	2,189(9)	0,25
$O(3)-Cu(2)^{111}010$	2,348(10)	0,16	O(4)-P ¹	1,526(9)	1,28
O(3)-P ¹	1,517(10)	1,31			
		S=1,73			S=1,88

 $O(n)^{m}_{pqr}$ représente un atome O(n) dont les coordonnées ont subi l'opération de symétrie m suivie de la translation $p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$. Les opérations de symétrie sont:

x, 1/2+y, **z** i: x, y, z v: **x**, **y**, **z** x, 1/2-y, z ii: vi: 1/2-x, y, 1/2+z vii: 1/2+x, 1/2-y, 1/-z iii: 1/2-x, 1/2+y, 1/2+z 1/2+x, y, 1/2-z viii: iv:

Dans $BiCu_2PO_6$ les atomes de cuivre occupent deux sites cristallographiques différents ; pour chacun d'eux, les atomes d'oxygène qui les entourent constituent une pyramide à base carrée déformée (Fig.11).



Figure 11 : Environnement des atomes Cu(1) et Cu(2)

La possibilité pour le cuivre d'adopter des coordinations variables allant de l'octaèdre au carré, est bien connue et bien illustrée dans les céramiques supraconductrices à haute température. L'occupation inégale des orbitales dx^2-y^2 et dz^2 conduit à un environnement octaèdrique plus ou moins déformé avec quatre distances Cu-O courtes, voisines de 2 Å, et deux distances axiales plus longues (coordination 4+2). Dans certains cas, une distance axiale devient très longue et l'atome correspondant n'est plus considéré comme coordinant le cuivre, la coordination devient alors 4+1 ou pyramide à base carrée. La situation extrême est obtenue lorsque les deux liaisons axiales n'existent plus avec, par exemple dans Bi₂CuO₄, une coordination plan carrée [6]. Dans une première étape, l'environnement des deux atomes de cuivre Cu(1) et Cu(2) peut être décrit comme un plan carré CuO₄ formé par deux atomes O(1) et deux atomes O(2) à des distances variant de 1,94 à 2,03 Å. Pour les deux atomes de cuivre cet environnement est complété par un atome O(4) à 2,19 Å pour Cu(1) et O(3) à 2,35Å pour Cu(2) pour former une pyramide à base carrée. La géométrie du polyèdre CuO₅ est en accord avec la géométrie des pyramides à base carrée rencontrées dans de nombreux oxydes et complexes de cuivre avec la distance axiale qui peut considérablement varier. Les atomes de cuivre sont déplacés de 0,36 et 0,21 Å à l'extérieur de la base du plan O(1)₂O(2)₂ vers les atomes O(4) et O(3) respectivement pour Cu(1) et Cu(2).

Deux pyramides Cu(1)O₅ et Cu(2)O₅ sont reliées par une arête O(2) - O(2) pour former des unités dimères Cu₂O₈ (Fig.12), l'angle dièdre entre deux plans de base $O(1)_2O(2)_2$ est 120°. La distance intradimère cuivre-cuivre est 2,896(2) Å. Il faut remarquer que, pour les deux atomes de cuivre, les distances Cu - O(1) sont plus courtes que les distances Cu - O(2).



Figure 12 : Le dimère Cu₂O₈

Ces unités dimères sont reliées par deux atomes d'oxygène O(1) pour former une double chaîne infinie $[Cu_2O_8]_{\infty}$ se developpant le long de l'axe b (Fig.13). La distance interdimère Cu(1) - Cu(2) est de 3,214(2) Å.

L'atome de bismuth est entouré de cinq atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,190 et 2,488 Å formant une pyramide à base carrée très déformée. Les quatre atomes d'oxygène O(1) qui forment la base sont situés à 2,190 (2x) Å et 2,362 (2x) Å du bismuth alors que l'atome d'oxygène axial O(4) est à 2,488 Å du bismuth, cet atome d'oxygène est commun à la pyramide Cu(1)O₅. Toutes les autres distances Bi - O sont supérieures à 3,44 Å. Les cinq atomes d'oxygène constituant le polyèdre de coordination sont situés d'un même côté de l'atome de bismuth, cet environnement est caractéristique de l'effet stérique de la paire $6s^2$ de Bi³⁺ et est très semblable à celui trouvé dans les couches Bi₂O₂²⁺ des composés du type Aurivillius comme Bi₄Ti₃O₁₂ [65].





<u>Figure 14</u> : Chaînes $[BiO_3]_{\infty}$ le long de l'axe **b**

Les polyèdres BiO₅ sont reliés entre eux par les arêtes O(1) - O(1) pour former des chaînes se développant le long de l'axe **b** (Fig.14). La formulation globale de ces chaînes est donc $[BiO(1)_2O(4)]_{\infty}$.

Les chaînes de bismuth et les doubles chaînes de cuivre sont reliées par les atomes O(1) pour former les couches $[Cu_2O(2)_2O(3)O(4)O(1)]_{\infty}$ parallèles au plan (100). Ces couches sont associées par des tétraèdres PO₄ (Fig.15).



Figure 15 : Projection de la structure le long de l'axe b

Le tétraèdre PO₄ est presque régulier avec les distances P - O allant de 1,517(10) à 1,564 (7) Å ; les distances P - O les plus grandes correspondent aux atomes d'oxygène O(2) déjà impliqués dans le plan de base des pyramides de cuivre.

I.3.4 Les autres composés BiM₂XO₆ (M = Mg, Cu, Zn ; X = P, V, As)

Très récemment J. Huang et A. W. Sleight ont publié la synthèse et l'étude structurale des composés $BiMg_2XO_6$ (X = V, P, As) [66, 67].

Ces phases adoptent une maille orthorhombique avec $a \approx 7.9$, $b \approx 12.2$ et $c \approx 5.4$ Å; le groupe spatial est Cmcm. La maille est très voisine de celle de BiCu₂PO₆ (Tableau 18) après permutation des paramètres. Dans cette orientation bca, le groupe spatial devient Bbmm.

Le tableau 19 compare les coordonnées atomiques de $BiMg_2VO_6$ et $BiCu_2PO_6$ exprimées dans la maille de $BiCu_2PO_6$. Celles-ci sont très proches pour les deux composés.

Tableau 18:	Paramètres de	es composés	: ВіМэХОб (М	M = Cu, Mg;	X = P, V, As
		1		, ,	

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	G.S
BiCu ₂ PO ₆	11,776(1)	5,1730(6)	7,7903(6)	Pnma
BiMg ₂ PO ₆	11,888(3)	5,273(2)	7,801(2)	Bbmm
BiMg ₂ VO ₆	12,246(2)	5,444(2)	7,9136(6)	Bbmm
BiMg ₂ AsO ₆	12,1637(8)	5,3898(4)	7,9142(5)	Bbmm
BiCu ₂ VO ₆	12,407(8)	5,269(4)	7,821(5)	B22 ₁ 2

		BiMg ₂ VO ₆						BiCu ₂ PO ₆			
Atome	Site	Symétrie ponctuelle	x	у	Z	Atome	Site	Symétrie ponctuelle	x	у	Z
Bi	4c	mm	0,09221	1/4	0	Bi	4c	m	0,10713	1/4	0,02360
Mg	8g	m	0,0887	3/4	0,3084	Cu(1)	4c	m	0,0898	3/4	0,6864
						Cu(2)	4c	m	0,0722	3/4	0,3156
v	4c	mm	0,1979	1/4	1/2	Р	4c	m	0,1922	1/4	0,4658
O(1)	8e	2	0	0	0,1681	O(1)	8d	1	-0,0056	0,0040	0,1760
O(2)	8f	m	0,1163	0,5080	1/2	O(2)	8d	1	0,1232	0,4973	0,4945
O(3)	8g	m	0,2758	1/4	0,673	O(3)	4c	m	0,2986	1/4	0,586
						O(4)	4c	m	0,2345	1/4	0,2782

<u>**Tableau 19**</u>: Relations entre les positions cristallographiques dans $BiMg_2VO_6$ (G.S. Bbmm) et $BiCu_2PO_6$ (G.S. Pnma)

Dans les composés de cuivre et magnésium, tous les atomes, à l'exception de O(1) et O(2), sont localisés dans un miroir perpendiculaire à l'axe b. Du point de vue cristallographique, la différence principale entre les composés de magnésium et de cuivre est la perte, pour ce dernier, du miroir perpendiculaire à l'axe c en z = 0 (Fig. 16). Les atomes qui étaient dans ce miroir (Bi, P, O(2)) ont un degré de liberté supplémentaire et la symétrie de leur polyèdre de coordination est réduite de C2v à Cs pour Bi et P et de Cs à C1 pour O(2). D'autre part, deux positions équivalentes, reliées par le miroir dans le groupe d'espace Bbmm conduisent à deux sites cristallographiques indépendants qui gardent la même symétrie ponctuelle ; il y a donc deux atomes de cuivre indépendants et l'atome d'oxygène O(3) dans les composés BiMg₂XO₆ donne deux atomes d'oxygène O(3) et O(4) dans BiCu₂PO₆.



Figure 16 : Projection de la structure de $BiCu_2PO_6$ (a) et $BiMg_2XO_6$ (b) le long de l'axe b

Dans les composés du magnésium, les polyèdres de coordination sont différents : la pyramide MgO₅ est beaucoup plus régulière, les distances équatoriales valent 2,036 Å (Mg-O(2)) et 2,066 Å (Mg-O(1)) alors que la distance axiale est cette fois plus courte (Mg-O(3) = 1,973 Å) ; l'atome de bismuth est entouré de quatre atomes d'oxygène O(1), les quatres distances Bi-O(1) sont égales à 2,213 Å ; l'atome d'oxygène O(3) ne fait pas partie de la sphère de coordination du bismuth.

D'un point de vue cristallochimique, lorsque l'on passe de M = Mg à M = Cu, la rotation du tétraèdre XO₄, d'environ 16° autour de l'axe [010] passant par l'atome O(2) qui reste pratiquement dans le miroir m perpendiculaire à l'axe **c**, entraîne l'augmentation des distances axiales M-O et la formation de cinq liaisons courtes Bi-O ; cette rotation est accompagnée d'un déplacement de l'atome de bismuth hors du miroir (001) qui contribue à la formation de la cinquième liaison Bi-O et qui entraîne l'existence de deux types de distances Bi-O(1).

Il est intéressant de comparer les spectres IR des différents composés. La figure 17 rassemble les spectres obtenus par J. Huang et A. W. Sleight pour $BiMg_2VO_6$ [66], $BiMg_2PO_6$ et $BiMg_2AsO_6$ [67]. Les bandes d'absorption au-dessous de 600 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation Bi-O. Les bandes observées au-dessus de 600 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des groupements XO_4^{3-} . Les bandes correspondant aux vibrations Bi-O sont beaucoup plus fines dans le composé du cuivre (Fig. 18). Dans $BiMg_2XO_6$ (X = V, As) quatre bandes de vibration X-O sont observées. Par contre dans $BiMg_2PO_6$ seules trois bandes sont obtenues, une bande relativement étroite à 639 cm⁻¹ et deux bandes larges à 980 et 1108 cm⁻¹ ; ces trois bandes sont attribuées aux vibrations P-O en considérant une symétrie Td, l'élargissement des bandes étant dû à une déformation par rapport à la symétrie Td. Dans notre cas la symétrie du groupement PO_4^{3-} est Cs ; le spectre est mieux résolu, le dédoublement des bandes observées est lié à l'abaissement de la symétrie et au couplage dû au groupe facteur.



<u>Figure 17</u>: Spectre I R des composés $BiMg_2XO_6$ (X = V, P, As)



Figure 18 : Spectre I R du composé BiCu₂PO₆

Longueurs de liaison

La comparaison avec les rayons ioniques a largement été utilisée pour expliquer les longueurs de liaisons obtenues dans les cristaux. Cependant cette approche est mise en défaut lorsque, à cause des effets stériques ou électroniques, des distorsions importantes du polyèdre de coordination apparaissent.

La méthode des valences de liaison ou "Bond Valence Approach" permet en général de surmonter ces difficultés. Dans cette méthode, la valence apparente V_i de l'atome i est obtenue en faisant la somme des contributions S_{ij} des valences de liaison entre le cation i et les anions j qui constituent son polyèdre de coordination V_i = $\sum_j S_{ij}$ [68] où S_{ij} est la valence associée à la longueur r_{ij} déterminée par S_{ij} = exp(r₀-r_{ij}/B)

Les valeurs de r_0 et B ont été affinées pour de nombreuses liaisons par Brown et Altermatt [69]. Ils ont trouvé que B pouvait être fixé à 0,37. Le calcul de V_i permet de déterminer le degré d'oxydation moyen d'un élément présent dans un composé.

En utilisant les données de ces auteurs, les valences apparentes calculées pour Bi, Cu et P sont en accord avec les valences théoriques (tableau 17). Cependant la valence de l'atome de bismuth est de 2,87 si seules les cinq liaisons Bi-O courtes sont considérées, alors qu'elle est de 3,13 lorsque les deux liaisons Bi-O(3) qui suivent sont prises en compte ; il est donc difficile de déterminer avec certitude la coordinance du bismuth. Par ailleurs, alors que l'atome d'oxygène O(2) qui n'est pas impliqué dans la coordination du bismuth a une valence acceptable, la valence apparente des atomes d'oxygène liés aux atomes de bismuth est légèrement trop élevée (pour O(1)), soit trop faible (pour O(4) et surtout O(3), même lorsque les liaisons Bi-O(3) sont prises en compte). Des résultats similaires sont obtenus pour BiMg₂XO₆. Par exemple, dans le cas de BiMg₂VO₆ les valences apparentes pour les atomes O(1) et O(3) sont respectivement égales à 2,43 et 1,69. La même anomalie est observée pour les atomes d'oxygène des couches Bi₂O₂ dans les phases d'Aurivillius. Ceci est vraisemblablement dû à l'activité du doublet libre 6s² de l'atome de bismuth.

L'atome d'oxygène O(3) dans les composés $BiMg_2XO_6$, lié uniquement à deux cations, a un coefficient d'agitation thermique supérieur à celui des atomes O(1) et O(2)

(Fig.19b); de plus, la vibration thermique a lieu essentiellement perpendiculairement à l'axe formé par les deux cations [67]. Dans BiCu₂PO₆, cet atome d'oxygène O(3) correspond à deux sites cristallographiques indépendants O(3) et O(4). Leurs coefficients d'agitation thermique sont voisins de ceux obtenus pour O(1) et O(2) ; toutefois O(3) qui est essentiellement lié à deux cations Cu et P, présente une agitation thermique qui se fait essentiellement perpendiculairement aux liaisons cation-oxygène, alors que O(4) qui est lié à trois cations (Bi, Cu et P) possède une agitation thermique plus isotrope (Fig.19a).



Figure 19: Vibration des atomes O(3) et O(4) dans $BiCu_2PO_6$ (a), de l'atome O(3) dans $BiMg_2PO_6$ (b)

Cette étude montre les différences essentielles entre les composés au magnésium (notamment $BiMg_2PO_6$) et $BiCu_2PO_6$. J. Huang et al [67] ont également préparé le composé $BiCu_2VO_6$ qui cristallise dans le système orthorhombique , les paramètres de maille (a = 7,821(5), b = 12,407(8), c = 5,269(4) Å) laissent présager une certaine ressemblance avec $BiCu_2PO_6$; cependant, il faut remarquer que le groupe spatial annoncé par les auteurs est cette fois C222₁. Il sera évidemment intéressant de comparer les structures de ces deux composés.

Enfin, Huang et Sleight annoncent également l'existence de BiZn₂PO₆, la maille est cette fois monoclinique (a = 11,575, b = 11,907, c = 7,904 Å, β = 97,35°) [67]. Les auteurs annoncent les résultats des études structurales de ces deux composés pour de prochaines publications.

Il sera également intéressant d'étudier d'éventuelles solutions solides entre ces différents composés. Nous avons effectué une première étude entre les phases $BiCu_2PO_6$ et $BiCu_2VO_6$. Des compositions intermédiaires ont été réalisées par chauffage des produits de départ (CuO, Bi_2O_3 , (NH₄)₂HPO₄, V₂O₅) à 780°C ; elles correspondent à une formulation $BiCu_2P_{1-x}V_xO_6$.

L'identification des phases par diffraction X sur chambre de Guinier De Wolf montre qu'une solution solide isotype de BiCu₂PO₆ est obtenue pure pour $0 \le x \le 0.6$. Par contre, la substitution du vanadium par le phosphore dans BiCu₂VO₆ est beaucoup plus limitée, une solution solide isotype de BiCu₂VO₆, est obtenue pour $0.8 \le x \le 1$. Pour la composition x = 0.7, le cliché de diffraction X est la superposition des deux solutions solides limites du type BiCu₂PO₆ et BiCu₂VO₆.

Les paramètres de maille ont été affinés, pour toutes les compositions, à partir des angles de Bragg relevés sur les diffractogrammes enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000; ils sont rassemblés dans le tableau 20.

Les paramètres a, b et c augmentent avec le taux de substitution du phosphore par le vanadium (Fig. 20). L'évolution du paramètre c est régulière pour tout le domaine $0 \le x \le 1$; par contre le paramètre a augmente brusquement, alors que b chute, lors du passage de la solution solide type BiCu₂PO₆ à celle du type BiCu₂VO₆. La figure 20 indique que le

domaine biphasé doit être extrêmement réduit. Le volume de la maille augmente pratiquement linéairement dans tout le domaine $0 \le x \le 1$. La connaissance de la structure de BiCu₂VO₆ devrait permettre d'expliquer ces évolutions.

Ce travail sera également poursuivi par l'étude des propriétés physiques et notamment des intéractions magnétiques dans les composés $BiCu_2P_{1-x}V_xO_6$.

Des tentatives de synthèse de phases analogues BiM_2PO_6 avec M = Ni, Co ont échouées; les composés obtenus dans ce cas seront décrits dans le chapitre II.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å ³)
0	11,776(1)	5,173(1)	7,790(1)	474,50
0,1	11,799(2)	5,191(1)	7,795(1)	477,43
0,2	11,833(2)	5,212(1)	7,802(2)	481,13
0,3	11,870(3)	5,235(1)	7,802(2)	484,75
0,4	11,936(3)	5,261(1)	7,813(2)	490,54
0,5	11,952(2)	5,275(1)	7,814(1)	492,54
0,6	11,987(2)	5,294(1)	7,817(1)	496,06
0,7	12,013(5) 12,283(4)	5,307(2) 5,227(2)	7,815(2) 7,815(2)	498,06 501,79
0,8	12,350(3)	5,231(1)	7,820(2)	505,19
0,9	12,392(3)	5,247(1)	7,823(2)	508,84
1	12,410(2)	5,267(1)	7,824(1)	511,40

<u>**Tableau 20**</u> : Paramètres de la solution solide $BiCu_2P_{1-x}V_xO_6$



Figure 20 : Evolution des paramètres de maille en fonction de x pour $BiCu_2P_{1-x}V_xO_6$

I.4 ETUDE STRUCTURALE DE Bi₄Cu₃P₂O₁₄

I.4.1 Collecte des intensités

Un monocristal en forme d'aiguille noire dont la préparation a été décrite précédemment est étudié à l'aide du diffractomètre Philips PW1100, la radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène et rendue monochromatique par diffraction sur un cristal de graphite (λ MoK $\alpha = 0,7107$ Å).

L'exploration de l'espace réciproque par la procédure peak hunting permet de déterminer les angles χ , θ , ϕ de 25 réflexions. L'indexation de ces 25 réflexions conduit à une maille triclinique primitive qui coïncide avec la maille proposée à l'issue de l'indexation du spectre de poudre.

Le tableau 21 regroupe les caractéristiques cristallographiques, les conditions de la collecte des intensités et les résultats de l'affinement.

Il faut remarquer que de nombreux autres cristaux ont été testés; ils ont systématiquement révélé des réflexions de mauvaise qualité (dédoublement des réflexions).

L'exploration d'un demi-espace réciproque limité par $2 \le \theta \le 30^{\circ}$ (-17 $\le h \le 17$, -13 $\le k \le 13$, $0 \le l \le 7$) permet de collecter 3759 intensités. Parmi celles-ci 2504 satisfont le critère I > $3\sigma(I)$ et sont considérées comme significatives. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation puis des effets de l'absorption par la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [64]. Le coefficient d'absorption est calculé pour la formule Bi₄Cu₃P₂O₁₄ déterminée au paragraphe I.2.11, en supposant Z = 2 unités formulaires par maille; celui-ci vaut 628 cm⁻¹. Le domaine de variation du facteur de transmission (0,40 à 0,72) montre l'importance de ces phénomènes d'absorption.

Un demi-espace réciproque ayant été enregistré le coefficient R_{int} n'a évidemment pas grande signification puisqu'il n'est calculé que sur un nombre très limité de réflexions.

Données cristallographiques	Diffractomètre
Symétrie	triclinique
Groupe d'espace	PĪ
Paramètres	a = 12,478 (2)Å
	b = 9,514 (1)Å
	c = 5,2467 (6)Å
	$\alpha = 74,48 \ (1)^{\circ}$
	$\beta = 79,50 \ (1)^{\circ}$
	$\gamma = 81,48(1)^{\circ}$
Volume	586,84 Å ³
Z	2
Masse volumique	$\rho_{\rm mes} = 7,47(1) \text{ g.cm}^{-3}$
	$\rho_{cal} = 7,43 \text{ g.cm}^{-5}$
Collecte des intensités	
Equipement	Philips PW1100
MoKa(monochromateur graphite)	$\lambda = 0,7107 \text{ Å}$
Mode de balayage	ω-2θ
Largeur de balayage (°)	1,6
Domaine angulaire exploré (°)	2 - 30
Reflexions standard	411, 121, 112
Espace reciproque explore	$-17 \le h \le 17, -13 \le k \le 13, 0 \le l \le 7$
Nombre de réflexions la 2=(I)	2504
Nombre de réflexions indénendentes	2304
Nombre de reflexions independantes $u(cm^{-1})(coefficient d'absorption)$	2230 628
Faces du cristal et distances par rapport au centre (cm)	$(100 \ \overline{1}00) = 0.0013$
races du eristar et distances par rapport au centre (eni)	(100, 100) = 0,0015 $(110, \overline{110}) = 0.0005$
	$(001, 00\overline{1}) = 0.0022$
Facteur de transmission	0,40 - 0,72
Affinement	
Nombre de paramètres variables	142
$K = \sum [Fo - Fc] / \sum Fo $	0,064
$Kw = (\sum W(Fo - Fc)^2 / \sum W Fo ^2)^{1/2} \text{ avec } w = 1/\sigma(F)$	0,077

<u>**Tableau 21**</u>: Données expérimentales et affinement structural de $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$

I.4.2 Résolution structurale

La détermination structurale a été réalisée dans le groupe centrosymétrique PI. L'interprétation de la fonction de Patterson, confirmée par les résultats des méthodes directes mises en oeuvre par l'intermédiaire du programme SHELX [70], permet de localiser les atomes de bismuth dans quatre sites différents:

Atome	Х	У	Z
Bi(1)	0,26	0,02	0,37
Bi(2)	0,38	0,24	0,72
Bi(3)	0,22	0,44	0,17
Bi(4)	0,10	0,21	0,84

L'affinement de ces coordonnées atomiques conduit à R = 0,251 et Rw = 0,273. Une synthèse de Fourier différence permet de localiser les atomes de cuivre sur deux positions particulières (centres de symétrie) et deux positions générales:

Atome	Site	х	У	Z
Cu(1)	1e	1/2	1/2	0
Cu(2)	2i	0,64	0,40	0,50
Cu(3)	2i	0,16	0,84	0,03
Cu(4)	1b	0	0	1/2

L'affinement des coordonnées des atomes métalliques (Bi et Cu) conduit aux facteurs de reliabilité R = 0,168 et Rw = 0,192. Une nouvelle série différence permet, avec l'aide d'un calcul de distances, de localiser les atomes de phosphore et d'oxygène. Dans l'affinement final, les atomes métalliques et le phosphore sont affectés de coefficients d'agitation thermique anisotrope et les atomes d'oxygène de coefficients isotropes.

					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Atome	Site	x	У	Z	B ou $B_{eq}(Å^2)$
Bi(1)	2i	0,2629(1)	0,0201(1)	0,3796(2)	0,60(3)
Bi(2)	2i	0,3898(1)	0,2435(1)	0,7131(3)	0,69(3)
Bi(3)	2i	0,2283(1)	0,4388(1)	0,1804(3)	0,73(3)
Bi(4)	2i	0,0965(1)	0,2067(1)	0,8535(2)	0,61(3)
Cu(1)	1e	1/2	1/2	0	0,65(12)
Cu(2)	2i	0,1550(3)	0,8471(4)	0,0245(8)	0,62(8)
Cu(3)	2i	0,6345(3)	0,3964(4)	0,4977(8)	0,75(9)
Cu(4)	1b	0	0	1/2	0,5(1)
P (1)	2i	0,5733(6)	0,1782(8)	0,1660(10)	0,5(2)
P(2)	2i	0,8885(6)	0,3495(8)	0,3610(10)	0,6(2)
O(1)	2i	0,239(2)	0,219(2)	0,543(4)	0,6(3)
O(2)	2i	0,241(1)	0,231(2)	0,036(4)	0,5(3)
O(3)	2i	0,664(2)	0,055(2)	0,127(5)	0,9(3)
O(4)	2i	0,118(1)	0,007(2)	0,192(4)	0,5(3)
O(5)	2i	0,630(2)	0,567(2)	0,624(4)	0,7(3)
O(6)	2i	0,595(2)	0,229(2)	0,411(5)	0,9(3)
O(7)	2i	0,838(2)	0,315(2)	0,136(5)	1,2(3)
O(8)	2i	0,456(2)	0,131(2)	0,237(5)	1,0(3)
O(9)	2i	0,004(2)	0,275(2)	0,387(5)	1,1(4)
O(10)	2i	0,578(2)	0,314(2)	-0,079(5)	1,0(3)
O(11)	2i	0,810(2)	0,293(2)	0,627(5)	1,2(4)
O(12)	2i	0,875(2)	0,513(2)	0,307(5)	1,0(3)
O(13)	2i	0,627(2)	0,537(2)	0,153(5)	0,9(3)
O(14)	2i	0,117(2)	-0,004(20)	0,709(5)	0,6(3)

<u>Tableau 22</u>: Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$

Le coefficient de température isotropique équivalent est défini par : $B_{eq}=4/3\sum_i\sum_j\beta_{ij}a_ia_j$

Les facteurs de reliabilité R et Rw convergent jusqu'aux valeurs 0,064 et 0,077 pour 2256 réflexions indépendantes.

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont regroupées dans le tableau 22.

Les coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes métalliques et le phosphore sont rassemblés dans le tableau 23.

<u>**Tableau 23**</u>: Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U33	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi(1)	0,0042(5)	0,0018(5)	0,0147(6)	-0,0026(4)	-0,0021(4)	0,0032(4)
Bi(2)	0,0037(5)	0,0038(5)	0,0155(7)	-0,0037(4)	-0,0014(4)	0,0046(4)
Bi(3)	0,0061(5)	0,0020(5)	0,0173(7)	-0,0021(4)	-0,0026(5)	0,0027(4)
Bi(4)	0,0021(5)	0,0036(5)	0,0152(7)	-0,0036(4)	-0,0008(4)	0,0032(4)
Cu(1)	0,0073(23)	0,0005(22)	0,0153(29)	-0,0009(18)	-0,0022(20)	0,0015(20)
Cu(2)	0,0059(15)	0,0012(15)	0,0153(20)	-0,0027(12)	-0,0035(14)	0,0025(13)
Cu(3)	0,0102(17)	0,0005(16)	0,0146(20)	-0,0044(13)	-0,0006(15)	0,0045(14)
Cu(4)	0,0033(21)	0,0025(22)	0,0134(29)	-0,0032(17)	-0,0016(19)	0,0024(20)
P(1)	0,0023(31)	0,0043(33)	0,0117(39)	-0,0010(25)	-0,0058(27)	0,0053(28)
P(2)	0,0017(31)	0,0004(31)	0,0191(42)	-0,0004(24)	-0,0040(29)	0,0032(29)

Le facteur de température est défini par exp [$-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + ... + 2U_{23}klb^*c^*)$.

Les valeurs des facteurs de reliabilité en fin d'affinement restent un peu élevées.

Il faut remarquer que, bien que U_{11} , U_{22} et U_{33} soient positifs, U_{11} et U_{22} sont très faibles par rapport à U_{33} . Rappelons les difficultés d'obtention d'un monocristal. Il est possible que le cristal étudié ne soit pas parfaitement monocristallin et qu'un second individu, de faible volume, soit présent.

I.4.3 Description et discussion de la structure

Les principales distances interatomiques et angles de liaison sont reportés dans le tableau 24.

<u>**Tableau 24**</u>: Distances interatomiques (Å), angles de liaisons (°) et valences des liaisons (s) dans $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$

Environnement des Bi							
		S			S		
Bi(1)-O(1)	2,238(22)	0,68	Bi(2)-O(1)	2,290(26)	0,59		
Bi(1)-O(2)	2,330(17)	0,53	Bi(2)-O(2)	2,268(15)	0,62		
Bi(1)-O(3) [,] 100	2,885(26)	0,12	Bi(2)-O(3) [,] 101	2,882(20)	0,12		
Bi(1)-O(3) [,] 101	2,784(27)	0,15	Bi(2)-O(5) [,] 111	2,182(17)	0,79		
Bi(1)-O(4)	2,247(18)	0,66	Bi(2)-O(6)	2,771(23)	0,16		
Bi(1)-O(6) [,] 101	2,829(20)	0,14	Bi(2)-O(8)	2,913(26)	0,11		
Bi(1)-O(8)	2,674(24)	0,21	Bi(2)-O(8) ₀₀₁	2,894(26)	0,11		
Bi(1)-O(14)	2,262(23)	0,63	Bi(2)-O(13) [,] 111	2,354(23)	0,49		
<bi(1)-o></bi(1)-o>	2,532	S=3,12	<bi(2)-o></bi(2)-o>	2,614	S=3,01		
Bi(3)-O(1)	2,427(17)	0,40	Bi(4)-O(1)	2,176(21)	0,80		
Bi(3)-O(2)	2,274(22)	0,61	Bi(4)-O(2) ₀₀₁	2,257(18)	0,64		
Bi(3)-O(5) [,] 111	2,187(26)	0,78	Bi(4)-O(4) ₀₀₁	2,245(17)	0,66		
Bi(3)-O(7) [,] 110	2,599(19)	0,25	Bi(4)-O(9)	2,775(27)	0,16		
Bi(3)-O(11) [,] 111	2,933(23)	0,10	Bi(4)-O(12) [,] 111	2,630(19)	0,23		
Bi(3)-O(12) [,] 110	2,968(28)	0,09	Bi(4)-O(14)	2,291(23)	0,59		
Bi(3)-O(12) [,] 111	2,886(25)	0,12					
Bi(3)-O(13),	2,265(23)	0,63	<bi(4)-o></bi(4)-o>	2,396	S=3,08		
<bi(3)-o></bi(3)-o>	2,569	S=2,98					

Cu(1)O ₆			Cu(2)O5	-	
	_	S			S
Cu(1)-O(5) ₀₀₁	2,323(20)	0,17	Cu(2)-O(3) [,] 110	2,485(24)	0,11
Cu(1)-O(5) [,] 111	2,323(20)	0,17	Cu(2)-O(4) ^{,010}	1,910(22)	0,53
Cu(1)-O(10)	1,996(21)	0,42	Cu(2)-O(7) [,] 110	1,928(25)	0,51
Cu(1)-O(10) [,] 110	1,996(21)	0,42	Cu(2)-O(11) [,] 111	2,031(23)	0,38
Cu(1)-O(13)	2,011(28)	0,41	Cu(2)-O(14) ₀₁₁	1,950(22)	0,48
Cu(1)-O(13) [,] 110	2,011(28)	0,41			
<cu(1)-o></cu(1)-o>	2,110	S=2,00	<cu(2)-o></cu(2)-o>	2,061	S=2,01
Cu(3)O5			Cu(4)O ₆		
Cu(3)-O(5)	1,900(22)	0,55	Cu(4)-O(4)	1,975(16)	0,45
Cu(3)-O(6)	1,915(25)	0,53	Cu(4)-O(4) [,] 001	1,975(16)	0,45
Cu(3)-O(10) ₀₀₁	2,169(24)	0,26	Cu(4)-O(9)	2,529(19)	0,10
Cu(3)-O(11)	2,402(25)	0,14	Cu(4)-O(9) ^{,001}	2,529(19)	0,10
Cu(3)-O(13)	1,945(22)	0,49	Cu(4)-O(14)	1,970(28)	0,45
			Cu(4)-O(14) ^{,001}	1,970(28)	0,45
<cu(3)-o></cu(3)-o>	2,067	S=1,97	<cu(4)-o></cu(4)-o>	2,158	S=2,00
O(5) ₀₀₁ -Cu(1)-O(1	0)	73(1)° x2	O(4)-Cu(4)-O(9)		85(1)° x2
O(5) ₀₀₁ -Cu(1)-O(1	0)' ₁₁₀	107(2)° x2	O(4)-Cu(4)-O(9) [,] 00)1	95(1)° x2
O(5) [,] 111-Cu(1)-O(1	13)	103(2)° x2	O(4) ^{,001} -Cu(4)-O(1	4)	94(1)° x2
O(5) [,] 111-Cu(1)-O(1	13) [,] 110	77(1)° x2	O(4) [,] 001-Cu(4)-O(1	4)' ₀₀₁	86(2)° x2
O(10)-Cu(1)-O(13))	92(2)° x2	O(9)-Cu(4)-O(14) 84(1)°		84(1)° x2
O(10)-Cu(1)-O(13)	' 110	88(2)° x2	O(9)-Cu(4)-O(14);	001	96(2)° x2
O(3) [,] 110-Cu(2)-O(4	4) ₀₁₀	84(1)°	O(5)-Cu(3)-O(6)		164(8)°
O(3) [,] 110-Cu(2)-O(7	7); ₁₁₀	106(2)°	$O(5)-Cu(3)-O(10)_0$	01	79(1)°
O(3) [,] 110-Cu(2)-O(1	11)' ₁₁₁	97(1)°	O(5)-Cu(3)-O(11)		95(1)°
O(3) [,] 110-Cu(2)-O(14) ₀₁₁		82(1)°	O(5)-Cu(3)-O(13)		84(2)°
O(4) ₀₁₀ -Cu(2)-O(7) [,] 110		169(10)°	O(6)-Cu(3)-O(10)'(01	93(2)°
O(4) ₀₁₀ -Cu(2)-O(11) [,] 111		91(1)°	O(6)-Cu(3)-O(11)		98(2)°
$O(4)_{010}$ -Cu(2)-O(1-	4) ₀₁ 1	83(2)°	O(6)-Cu(3)-O(13)		98(2)°
O(7) [,] 110 ⁻ Cu(2)-O(1	1) _{'111}	91(1)°	O(10)-Cu(3)-O(11)		83(1)°
O(7) [,] 110 ⁻ Cu(2)-O(1	14) ₀₁ ī	95(1)°	O(10)-Cu(3)-O(13)		153(5)°
O(11) [,] 111-Cu(2)-O($(14)_{01\overline{1}}$	174(12)°	O(11)-Cu(3)-O(13)		120(2)°

.

P(1)O ₄					
		S	O(3)-P(1)-O(6)		106(3)°
P(1)-O(3)	1,533(22)	1,25	O(3)-P(1)-O(8)		115(3)°
P(1)-O(6)	1,572(29)	1,13	O(3)-P(1)-O(10)		112(2)°
P(1)-O(8)	1,546(26)	1,21	O(6)-P(1)-O(8)		107(3)°
P(1)-O(10)	1,559(20)	1,17	O(6)-P(1)-O(10)		107(3)°
			O(8)-P(1)-O(10)		109(2)°
<p(1)-o></p(1)-o>	1,551	S=4,76	<o-p(1)-o></o-p(1)-o>		109,33°
P(2)O ₄					
P(2)-O(7)	1,569(30)	1,14	O(7)-P(2)-O(9) ₁ (0	114(3)°
P(2)-O(9) ₁₀₀	1,522(24)	1,29	O(7)-P(2)-O(11)		105(3)°
P(2)-O(11)	1,566(23)	1,15	O(7)-P(2)-O(12)		105(3)°
P(2)-O(12)	1,494(20)	1,39	O(9) ₁₀₀ -P(2)-O(1	.1)	109(3)°
			O(9) ₁₀₀ -P(2)-O(1	$O(9)_{100}$ -P(2)-O(12)	
<o-p(2)-o></o-p(2)-o>	1,536	S=4,98	O(11)-P(2)-O(12)		106(2)°
			<o-p(2)-o></o-p(2)-o>		109,17°
Environnement de	es atomes d'oxyg	gène			
		S			S
O(1)-Bi(1)	2,238(22)	0,68	O(2)-Bi(1)	2,330(17)	0,53
O(1)-Bi(2)	2,290(26)	0,59	O(2)-Bi(2) ₀₀ ī	2,268(15)	0,62
O(1)-Bi(3)	2,427(17)	0,40	O(2)-Bi(3)	2,274(22)	0,61
O(1)-Bi(4)	2,176(21)	0,80	O(2)-Bi(4) ₀₀₁	2,257(18)	0,64
		S=2,47			S=2,40
O(3)-Bi(1) [,] 100	2,885(26)	0,12	O(4)-Bi(1)	2,247(18)	0,66
O(3)-Bi(1) [,] 101	2,784(27)	0,15	O(4)-Bi(4) ₀₀ ī	2,245(17)	0,66
O(3)-Bi(2) [,] 101	2,882(20)	0,12	$O(4)-Cu(2)_{0\bar{1}0}$	1,910(22)	0,53
O(3)-Cu(2) [,] 110	2,485(24)	0,11	O(4)-Cu(4)	1,975(16)	0,45
O(3)-P(1)	1,533(22)	1,25			
		S=1,75			S=2,30
O(5)-Bi(2) [,] 111	2,182(17)	0,79	O(6)-Bi(1)' ₁₀₁	2,829(20)	0,14
O(5)-Bi(3) [,] 111	2,187(26)	0,78	O(6)-Bi(2)	2,771(23)	0,16

•

$O(5)-Cu(1)_{001}$	2,323(20)	0,17	O(6)-Cu(3)	1,915(25)	0,53
O(5)-Cu(3)	1.900(22)	0,55	O(6)-P(1)	1,572(29)	1,13
		S=2,29			S=1,96
O(7)-Bi(3) [,] 110	2,599(19)	0,25	O(8)-Bi(1)	2,674(24)	0.21
$O(7)-Cu(2)_{110}^{*}$	1,928(25)	0,51	O(8)-Bi(2) ₀₀₁	2,894(26)	0,11
O(7)-P(2)	1,569(30)	0,40	O(8)-Bi(2)	2,913(26)	0,11
			O(8)-P(1)	1,546(26)	1,21
		S=1,90			S=1,64
O(9)-Bi(4)	2,775(27)	0,16	O(10)-Bi(2) ₀₀₁	2,991(28)	0,09
O(9)-Cu(4)	2,529(19)	0,10	O(10)-Cu(1)	1,996(21)	0,42
O(9)-P(2) ₁₀₀	1,522(24)	1,29	O(10)-Cu(3) ₀₀₁	2,169(24)	0,26
			O(10)-P(1)	1,559(20)	1,17
		S=1,55			S=1,94
O(11)-Bi(3) [,] 111	2,933(23)	0,10	O(12)-Bi(3) [,] 110	2,968(28)	0,09
O(11)-Cu(2) [,] 111	2,031(23)	0,38	O(12)-Bi(3) [,] 111	2,886(25)	0,12
O(11)-Cu(3)	2,402(25)	0,14	O(12)-Bi(4)' ₁₁₁	2,630(19)	0,23
O(11)-P(2)	1,566(23)	1,15	O(12)-P(2)	1,494(20)	1,39
		S=1,77			S=1,83
O(13)-Bi(2) [,] 111	2,354(23)	0,49	O(14)-Bi(1)	2,262(23)	0,63
O(13)-Bi(3) [,] 110	2,265(23)	0,59	O(14)-Bi(4)	2,291(23)	0,59
O(13)-Cu(1)	2,011(28)	0,41	O(14)-Cu(2) ₀₁₁	1,950(22)	0,48
O(13)-Cu(3)	1,945(22)	0,49	O(14)-Cu(4)	1,970(28)	0,45
		 S-2.02			 S2 15
		5=2,02			5=2,15

Les deux atomes de cuivre Cu(1) et Cu(4), sur les centres de symétrie, ont un environnement octaèdrique déformé (les distances varient de 1,97 à 2,53 Å): quatre atomes d'oxygène à courte distance (2,004 Å en moyenne pour Cu(1) et 1,97 Å pour Cu(4)) forment approximativement un carré autour des deux atomes de cuivre. L'environnement de Cu(1) est complété par deux atomes d'oxygène O(5) et O(5)[,] situés à 2,32 Å de l'atome central, alors

que celui de Cu(4) est complété par deux atomes d'oxygène O(9) et O(9), distants de 2,53 Å de l'atome central.

Les coordinations des deux autres atomes de cuivre peuvent également être décrites, dans un premier temps, par des plans carrés CuO₄ (la moyenne des distances Cu-O vaut 1,955 Å pour Cu(2) et 1,982 Å pour Cu(3)); ces plans carrés sont complétés par un oxygène O(3) à une distance plus longue de 2,48 Å pour Cu(2) et par un oxygène O(11) à 2,40 Å de l'atome central Cu(3) pour former des pyramides à base carrée (Fig.21).



Figure 21 : Environnement des atomes de cuivre

La coordination des atomes de cuivre est parfaitement définie puisque la somme des valences des liaisons calculées est très proche de 2 pour les quatre atomes cristallographiquement indépendants.

Les deux atomes du phosphore ont un environnement tétraèdrique, les distances P-O sont comprises entre 1,50 et 1,56 Å et sont voisines des valeurs généralement observées dans les phosphates ; ce composé peut donc se formuler $Bi_4Cu_3(PO_4)_2O_6$. Les résultats du calcul de la valence électrostatique des atomes de phosphore sont également très satisfaisants.

Les polyèdres CuO₆, CuO₅ et PO₄ sont reliés les uns aux autres pour former un assemblage bidimensionnel parallèle au plan (110). Les octaèdres Cu(1)O₆ sont reliés à deux polyèdres Cu(3)O₅ par une arête O(5)-O(10) et à deux autres pyramides Cu(3)O₅ par un sommet O(13); les distances cuivre-cuivre valent respectivement 3,17 et 3,21 Å. Ces polyèdres forment un enchaînement parallèle à l'axe c. Le même type d'enchaînement est obtenu pour les atomes Cu(2) et Cu(4) mais cette fois l'octaèdre Cu(4)O₆ est relié à quatre pyramides Cu(2)O₅ par des sommets soit O(4), soit O(14), les distances Cu(4)-Cu(2) valent selon le cas 3,38 et 3,51 Å. Ces deux enchaînements sont reliés par les atomes d'oxygène O(11) qui sont mis en commun entre les pyramides Cu(3)O₅ et Cu(2)O₅ et par les tétraèdres PO₄ pour former les feuillets parallèles au plan (110) (Fig.22).

Chaque ion phosphate met trois atomes d'oxygène en commun avec les polyèdres de cuivre ; le quatrième atome d'oxygène est dirigé vers l'espace interfeuillet (Fig.22). Les feuillets constitués des polyèdres CuO₆, CuO₅ et PO₄ se formulent $(Cu_3P_2O_{12}^{8-})_{\infty}$. le feuillet possède un pseudo-axe d'ordre 2 parallèle à l'axe c.


Figure 22 : Enchaînement des polyèdres CuO_5 , CuO_6 et PO_4 dans $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$

Les quatre atomes de bismuth cristallographiquement indépendants ont pratiquement le même environnement : quatre atomes d'oxygène à des distances courtes comprises entre 2,18 et 2,43 Å formant un carré déformé, les quatres atomes d'oxygène et l'atome de bismuth constituent des prismes à base quasi-carrée BiO₄. En fait les atomes d'oxygène formant ces polyèdres (O(1), O(2), O(4), O(14), O(5) et O(13)) sont aux sommets de carrés et sont tous pratiquement dans le même plan, les atomes de bismuth sont à l'aplomb du centre de ces carrés alternativement au-dessus et au-dessous du plan (Fig.23).



Figure 23 : Chaînes $[Bi_2O_3]_{\infty}$ dans $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$

Cette géométrie est à rapprocher des chaînes obtenues dans les composés $BiMg_2XO_6$ (X=P, V, As) constituées de prismes BiO_4 reliés par des arêtes opposées ; dans $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$, les chaînes sont doubles, si on augmente le nombre de chaînes juxtaposées on obtient les feuillets $Bi_2O_2^{2+}$ des phases d'Aurivillius.

Ces doubles chaînes sont reliées au feuillets $[Cu_3P_2O_{12}]_{\infty}$ par les atomes d'oxygène O(4), O(14), O(5) et O(13).

Les sphères de coordination des atomes de bismuth sont complétées par des atomes d'oxygène situés à des distances plus élevées du côté du doublet $6s^2$ du bismuth c'est à dire de l'autre côté de la base "carrée" : quatre atomes dans le cas des atomes Bi(1), Bi(2) et Bi(3), deux seulement dans le cas de Bi(4).

La coordination des atomes de bismuth est parfaitement définie, en effet le calcul des liaisons de valence conduit pour les quatre atomes à une valence moyenne proche de 3.

Les atomes d'oxygène O(1) et O(2) jouent un rôle très particulier; ils ne sont reliés qu'à des atomes de bismuth. Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre déformé constitué des quatre atomes de bismuth cristallographiquement indépendants à des distances variant de 2,18 à 2,43 Å pour O(1) et 2,27 à 2,33 Å pour O(2). On peut donc aussi considérer que ces tétraèdres Bi₄O sont reliés par des arêtes pour constituer des colonnes $[Bi_2O]_{\infty}$ parallèles à l'axe c (Fig.24) et situées entre les feuillets $[Cu_3P_2O_{12}]_{\infty}$ (Fig.25). Le calcul des liaisons de valence pour ces atomes d'oxygène conduit à une valence moyenne trop élevée : 2,47 et 2,40 pour O(1) et O(2) respectivement.



Figure 24 : Chaines $[Bi_2O]_{\infty}$ dans $Bi_4Cu_3P_2O_{14}$

La structure de Bi₄Cu₃(PO₄)₂O₆ peut donc être décrite comme la succession de feuillets $[Cu_3P_2O_{12}]_{\infty}$ et de colonnes $[Bi_2O]_{\infty}$ parallèles à l'axe c de la maille. La cohésion entre feuillets et colonnes étant assurée par les liaisons Bi-O.

Enfin, il faut remarquer que la projection selon c possède un pseudo axe d'ordre 2 perpendiculaire à cette projection.



Figure 25 : Succession des feuillets $[Cu_3P_2O_{12}]_{\infty}$ et de colonnes $[Bi_2O]_{\infty}$ dans

Bi₄Cu₃P₂O₁₄

I.4.4 Comparaison avec Bi₄Cu₃V₂O₁₄

Lors de l'étude du diagramme Bi₂O₃ - V₂O₅ - CuO, un composé de formulation analogue avait été obtenu au laboratoire [36, 71]. Les mêmes difficultés avaient été rencontrées pour obtenir un monocristal paraissant non mâclé. La structure a été déterminée dans une maille triclinique a = 7,916(4), b = 5,317(2), c = 8,095(5) Å, α = 89,38(4)°, β = 105,42(5)°, γ = 109,61(3)°. Le volume de cette maille est moitié de celle de Bi₄Cu₃P₂O₁₄. La structure a été résolue dans le groupe d'espace Pī et décrite à partir de plans carrés CuO₄ et de tétraèdres VO₄ formant des rubans se développant dans la direction b, ces rubans alternant avec des colonnes [Bi₂O]_∞. Cette description néglige les distances Cu - O plus longues des environnements octaèdriques et pyramidaux à base carrée des atomes de cuivre.



Figure 26: Enchaînement des polyèdres Cu(1)05, Cu(2)06 et VO4 dans Bi4Cu3V2014

Nous avons donc repris cette description. La figure 26 montre l'enchaînement des octaèdres Cu(2)O₆, des pyramides à base carrée Cu(1)O₅ et des tétraèdres VO₄ qui forment des feuillets parallèles au plan (001). Ces feuillets possèdent également un pseudo-axe 2 parallèle à b et sont très proches de ceux décrivant la structure de Bi₄Cu₃P₂O₁₄, une différence essentielle réside dans la non connection directe entre les pyramides Cu(1)O₅; en fait l'ion phosphate P(2)O₄ joue un rôle différent de P(1)O₄ dans Bi₄Cu₃P₂O₁₄ et de VO₄ dans Bi₄Cu₃V₂O₁₄; alors que, dans ces deux derniers cas, le groupement PO₄ ou VO₄ met deux atomes d'oxygène en commun avec deux pyramides CuO₅ différentes



Figure 27 : Projection de la structure Bi₄Cu₃V₂O₁₄ selon l'axe b

et un atome d'oxygène avec un octaèdre CuO_6 , $P(2)O_4$ met un atome d'oxygène en commun avec un groupement CuO₅, un avec un polyèdre CuO₆ et le troisième avec deux pyramides CuO₅ qui sont donc reliés par un sommet. La figure 27 montre la projection de la structure de Bi₄Cu₃V₂O₁₄ selon l'axe b.

Ce travail devra se poursuivre par l'étude du système $Bi_4Cu_3P_{2-x}V_xO_{14}$. Il sera également intéressant d'étudier les éventuelles interactions magnétiques entre les atomes de cuivre dans chacun des composés et leur évolution à travers la solution solide éventuelle.

CHAPITRE II

LES PHASES DU DIAGRAMME TERNAIRE

 Bi_2O_3 - NiO - P_2O_5

II.1 Les systèmes binaires Bi2O3 - NiO, Bi2O3 - P2O5 et NiO - P2O5

II.1.1 Le système Bi₂O₃ - NiO

Plusieurs oxydes de bismuth et de nickel ont été signalés, il semble toutefois que la seule phase dont l'existence soit sure est $Bi_{18}Ni_{8}O_{36}$. Ce composé est de structure cubique centré dérivée du type γ - Bi_2O_3 et est isotype des solutions solides du type sillenite rencontrées dans le diagramme Bi_2O_3 - $BiPO_4$ pour des rapports $Bi_2O_3/BiPO_4$ compris entre 6 et 9. Ce composé peut en fait être formulé ($Bi_{16}Ni_8)Bi_2O_{36}$ (par analogie avec $Bi_{12}GeO_{20}$ ou $Bi_{24}Ge_2O_{40}$); il contiendrait donc un ion Bi^{3+} et un ion Bi^{5+} occupant le site tétraèdrique 2a alors que les 16 Bi^{3+} et 8 Ni^{2+} seraient répartis sur les sites octaèdriques [72].

 Le composé Bi₂NiO₄ signalé précédemment [73] correspond vraisemblablement à Bi₁₈Ni₈O₃₆ [72].

- Ramanan *et al.* ont également préparé un composé de nickel (II) Bi₂Ni₂O₅ [72]; les données de diffraction X sur poudre sont indexés dans une maille orthorhombique (a = 7,82; b = 13,17; c = 13,98 Å), le facteur de mérite est cependant très mauvais ($F_{23} = 1(0,058, 415)$, JCPDS 35 - 1221).

- Ces auteurs n'ont pu préparer le composé de nickel(III) BiNiO₃ annoncé précedemment comme étant de structure pyrochlore et se transformant en structure type pérovskite sous 40-75 kbar [74].

Il faut remarquer que, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons obtenu, ni Bi₂Ni₂O₅, ni BiNiO₃. Pour le rapport Bi/Ni = 1, le spectre de diffraction X correspond à celui de la phase cubique centrée Bi₁ $_8$ Ni₈O₃₆ superposé au spectre de NiO.

II.1.2 Le diagramme Bi₂O₃ - P₂O₅

Ce diagramme binaire a été décrit dans le paragraphe I.1.2.

II.1.3 Le système binaire NiO - P2O5

Le système NiO - P_2O_5 [75] donne lieu à la formation de composés du type orthophosphate, pyrophosphate et métaphosphate. Le diagramme d'équilibre est représenté dans la figure 28.



Figure 28 : Le diagramme NiO - P2O5

L'orthophosphate Ni₃(PO₄)₂ fond de façon congruente à 1350°C, sa maille est monoclinique [76] (a = 10,1059(7), b = 4,6964(3), c = 5, 8273(4)Å, β = 91,138(6)°, G.S. P2₁/a - JCPDS - 38 - 1473). La structure de ce composé a été déterminée par Calvo et Faggiani : elle est dérivée du type olivine avec un ordre des vacances cationiques [77]. Le pyrophosphate $Ni_2P_2O_7$ subit une transformation de phase à 575°C et fond de façon congruente à 1395°C.

- La variété α - Ni₂P₂O₇ a été étudiée par Lukaszewicz [78], la maille est monoclinique (a = 8,866(13), b = 8,291(10), c = 9,002(17)Å, β = 134,24(9)°, G.S P2₁/c, JCPDS - 39 - 710); elle est isotype de α -Mg₂P₂O₇ [79, 80].

β - Ni₂P₂O₇, stable au-dessus de 575°C, a été étudiée par Pietrasko et Lukaszewicz
[81], elle est isotype de β -Mg₂P₂O₇ dont la structure a été déterminée par Calvo [82].

- Une variété α' - Ni₂P₂O₇ est obtenue par compression à 900°C, elle est isotype de α - Zn₂P₂O₇ [83].

Enfin Durif *et al.* [84] ont préparé une nouvelle variété de pyrophosphate σ -Ni₂P₂O₇ en utilisant fortuitement l'argent comme catalyseur. La structure a été résolue par Durif *et al.* [84], la maille est également monoclinique (a = 5,212(3), b = 9,913(5), c = 4,475(3) Å, $\beta = 97,46(10)^{\circ}$, G.S. P2₁/a, JCPDS - 33 - 950).

Les ions Ni²⁺ ont une coordinence cinq et six dans la phase α tandis qu'elle est égale uniquement à six pour les formes β et σ .

- Le métaphosphate Ni(PO₃)₂ fond de façon congruente à 1280°C, la maille est monoclinique [85, 86] (a = 11,624(4), b = 8,232(1), c = 11,089(3) Å, β = 128,70(2)°, G.S. C2/c, JCPDS - 28 - 708).

Enfin, un phosphate de nickel de formule NiP₄O₁₁ [87] a été obtenu par réaction de NiO et (NH₄)₂HPO₄ entre 620 et 660°C.

II.2 Le système ternaire Bi₂O₃ - NiO - P₂O₅

L'étude de ce diagramme ternaire a été réalisée dans les mêmes conditions que celles du ternaire Bi_2O_3 - CuO - P_2O_5 (rapport O/P > 4 exceptée pour l'étude de la ligne $BiPO_4$ - $Ni_2P_2O_7$, protocole expérimental identique). Les lignes suivantes ont été explorées (Fig. 29).



Figure 29 : Lignes étudiées dans le système Bi₂O₃ - NiO - P₂O₅

II.2.1 Les pseudo-binaires BiPO₄ - Ni₃(PO₄)₂ et BiPO₄ - Ni₂P₂O₇

Différents mélanges $2(1-x)BiPO_4 - xNi_3(PO_4)_2$ et $2(1-x)BiPO_4 - xNi_2P_2O_7$ correspondant aux réactions suivantes :

$$(1-x)Bi_{2}O_{3} + 3xNiO + 2(NH_{4})_{2}HPO_{4} \rightarrow Bi_{2}(1-x)Ni_{3x}(PO_{4})_{2} + 4\overline{NH_{3}} + 3\overline{H_{2}O}$$
$$(1-x)Bi_{2}O_{3} + 2xNiO + 2(NH_{4})_{2}HPO_{4} \rightarrow Bi_{2}(1-x)Ni_{2x}P_{2}O_{8-x} + 4\overline{NH_{3}} + 3\overline{H_{2}O}$$

ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales.

Dans chaque cas, les clichés de diffraction X obtenus sont biphasés: ce sont des mélanges des composés des extrémités de la ligne.

II.2.2 Le binaire BiPO₄ - NiO

Les synthèses sont effectuées selon la stoechiométrie :

 $1/2Bi_2O_3 + xNiO + (NH_4)_2HPO_4 \rightarrow BiNi_x(PO_4)O_x + 2\overline{NH_3} + 3/2\overline{H_2O}$

Quelques compositions BiPO₄ - xNiO ont été étudiées dans ce pseudo-binaire ; les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 25.

х	Phases présentes
0,5	$\epsilon BiPO_4 + P$
1	$P \sim pur$
1,5	$P + \varepsilon NiO$
1,7	$P + \epsilon NiO$
2	P + NiO

Tableau 25 : Résultats du binaire BiPO₄ - NiO

Ces résultats indiquent l'existence d'un nouveau composé noté P ; celui-ci est obtenu pur pour x = 1 ; sa composition est donc BiPO₄ - NiO soit BiNiPO₅. Cette composition chimique sera confirmée lors de la résolution structurale sur monocristal (paragraphe II.3).

Alors que les composés BiM_2PO_6 sont obtenus pour différents métaux M = Cu, Mg, Zn, il faut remarquer qu'il n'existe pas l'équivalent $BiNi_2PO_6$ tout au moins dans nos conditions expérimentales ; en effet, pour x = 2 la phase précédente P est accompagnée de NiO.

II.2.3 La ligne Bi₂O₃ - Ni₃(PO₄)₂

Les mélanges correspondant à $Bi_2O_3 - x/3Ni_3(PO_4)_2$ avec x = 1; 1,5; 2; 3; 4; et 6 sont étudiés selon la réaction globale :

 $Bi_2O_3 + 2x/3(NH_4)_2HPO_4 + xNiO → Bi_2Ni_x(PO_4)_{2x/3}O_3 + 4x/3\overline{NH_3} + xH_2O.$ Les résultats sont rassemblés dans le tableau 26.

Composition	Phases présentes
1	Q + NiO
1,5	P + Q + NiO
2	$P + \epsilon Q + NiO$
3	$P + \varepsilon NiO$
4	$P + \epsilon Ni_3(PO_4) + \epsilon NiO$
6	$P + \varepsilon NiO + \varepsilon Ni_3(PO_4)_2$

Tableau 26 : Résultats de la ligne Bi₂O₃ - Ni₃(PO₄)₂

L'étude de la ligne Bi₂O₃ - Ni₃(PO₄)₂ a permis la mise en évidence:

- en plus de la phase P, d'une autre phase notée Q.

- la présence de deux domaines triphasés P + Q + NiO et $P + NiO + Ni_3(PO_4)_2$.

La phase notée Q reste non identifiée à ce stade ; l'exploration d'autres lignes nous permettra de déterminer la composition de cette phase.

II.2.4 La ligne Bi₄P₂O₁₁ - NiO

Les synthèses, correspondant aux compositions $(1-x)Bi_4P_2O_{11} - xNiO$ avec x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,75; 0,8 et 0,9 sont effectuées selon la réaction globale :

$$2(1-x)Bi_{2}O_{3} + xNiO + 2(1-x)(NH_{4})_{2}HPO_{4} \rightarrow Bi_{4}(1-x)Ni_{x}P_{2}(1-x)O_{11-10x} + 4(1-x)NH_{3} + 3(1-x)H_{2}O$$

Les résultats de l'étude de cette ligne sont rassemblés dans le tableau 27.

Composition	Phases présentes
0,2	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon\epsilon P + \epsilon\epsilon Q$
. 0,4	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon P + \epsilon Q$
0,6	$P + Q + \varepsilon NiO$
0,75	P + Q + NiO
0,8	P + Q + NiO
0,9	P + Q + NiO

<u>Tableau 27</u> : *Résultats de la ligne Bi*₄*P*₂*O*₁₁ - *NiO*

Quelque soit leur composition, les échantillons de cette ligne se sont tous révélés triphasés, les deux phases notées P et Q sont accompagnées, soit du composé de départ $Bi_4P_2O_{11}$, soit de celui d'arrivée, l'oxyde de nickel NiO. Cette ligne ne permet pas de préciser la composition de la phase Q.

II.2.5 Le binaire Bi₄P₂O₁₁ - "Bi₂Ni₂O₅"

Différents mélanges ont été préparés selon la stoechiométrie :

 $(2-x)Bi_{2}O_{3} + 2xNiO + 2(1-x)(NH_{4})_{2}HPO_{4} \rightarrow Bi_{2}(2-x)Ni_{2x}P_{2}(1-x)O_{11-6x} + 4(1-x)\overline{NH_{3}} + 3(1-x)\overline{H_{2}O}$

L'étude du système $(1-x)Bi_4P_2O_{11} - x"Bi_2Ni_2O_5"$ a été réalisée dans les conditions précédentes pour les compositions $0 \le x \le 1$. Les résultats de cette ligne sont rapportés dans le tableau 28.

Composition	Phases présentes
0,1	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon\epsilon P + \epsilon\epsilon Q$
0,2	$Bi_4P_2O_{11} + \epsilon P + \epsilon Q$
0,3	$\epsilon P + Q + NiO$
0,4	$\epsilon P + Q + NiO$
0,5	Q + NiO
0,6	11Bi ₂ O ₃ , 9BiPO ₄ + NiO
0,7	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + 11Bi ₂ O ₃ , 9BiPO ₄ + NiO
0,8	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + NiO
0,9	$6Bi_2O_3$, $BiPO_4 + \varepsilon 3Bi_2O_3$, $BiPO_4 + NiO$

Tableau 28 : Résultats de la ligne Bi₄P₂O₁₁ - Bi₂Ni₂O₅

Différentes remarques peuvent être formulées :

1. la présence de différents domaines triphasés

 $-Bi_4P_2O_{11} + P + Q$

- 7Bi₂O₃, 3BiPO₄ + 11Bi₂O₃, 9BiPO₄ + NiO

 $-6Bi_2O_3$, $BiPO_4 + 3Bi_2O_3$, $BiPO_4 + NiO$

2. le composé Bi₂Ni₂O₅ n'a pas été observé dans notre étude. Une tentative de préparation de ce composé a conduit à l'obtention de la phase Bi₁₈Ni₈O₃₆ accompagnée d'un excès de l'oxyde de nickel NiO.

La phase notée Q accompagnée de NiO a été observée pour le mélange x = 1 de la ligne Bi₂O₃ - Ni₃(PO₄)₂ et x = 0,5 de la ligne Bi₄P₂O₁₁ - Bi₂Ni₂O₅. Ceci nous a conduit à préparer de nombreux mélanges dans la zone limitée entre la composition x = 0,5 de la ligne Bi₄P₂O₁₁ - Bi₂Ni₂O₅ et le binaire Bi₂O₃ - BiPO₄.

Cette étude nous permet de conclure que la phase Q appartient en fait au binaire Bi₂O₃- P₂O₅ et d'attribuer à cette phase notée Q la composition Bi₃PO₇. Ce composé, mis en évidence lors de l'étude du diagramme Bi₂O₃ - BiPO₄ [37], n'est stable qu'entre 890° et 945°C. Il faut donc supposer qu'il est stabilisé par des impuretés qui sont dans ce cas du nickel ou que sa formation est "catalysée" par le nickel. Cette formation se fait au détriment de celle de 12Bi₂O₃, 13BiPO₄ stable à température ambiante en absence de nickel. Enfin, la préparation de plusieurs mélanges de proportions différentes en Bi₂O₃/NiO/P₂O₅ permet de limiter les autres domaines triphasés.

II.2.6 Conclusion

La figure 30 représente les résultats de l'étude du diagramme ternaire Bi_2O_3 - NiO -P₂O₅ à 800°C. Cette étude a permis l'obtention d'une nouvelle phase notée P de formule BiNiPO₅ et la stabilisation de la phase Q de composition Bi₃PO₇ du diagramme binaire Bi₂O₃ - BiPO₄. P₂O₅



Figure 30 : Système ternaire Bi2O3 - NiO - P2O5 à 800°C

Pour éviter les problèmes liés à l'oxydation partielle du bismuth, le domaine riche en Bi₂O₃ correspondant à la solution solide de type sillenite n'a pas été étudié.

Les domaines triphasés sont récapitulés dans le tableau 29.

Domaine	Phases présentes
1	$BiPO_4 + Ni_2P_2O_7 + Ni_3P_2O_8$
· 2	$BiPO_4 + BiNiPO_5 + Ni_3P_2O_8$
3	BiPO ₄ + BiNiPO ₅ + 3Bi ₂ O ₃ , 8BiPO ₄
4	$BiNiPO_5 + 3Bi_2O_3, 8BiPO_4 + Bi_4P_2O_{11}$
5	$BiNiPO_5 + Bi_4P_2O_{11} + Bi_3PO_7(H.T)$
6	$BiNiPO_5 + Ni_3P_2O_8 + NiO$
7	BiNiPO ₅ + Bi ₃ PO ₇ (H.T) + NiO
8	Bi ₃ PO ₇ (H.T) + 11Bi ₂ O ₃ , 9BiPO ₄ + NiO
9	11Bi ₂ O ₃ , 9BiPO ₄ + 7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + NiO
10	7Bi ₂ O ₃ , 3BiPO ₄ + 3Bi ₂ O ₃ , BiPO ₄ + NiO
11	$6Bi_2O_3$, $3BiPO_4 + 3Bi_2O_3$, $BiPO_4 + NiO$

Tableau 29 : Phases du système Bi2O3 - NiO - P2O5

II.2.7 Caractéristiques cristallographiques des composés définis.

Les diffractogrammes X de BiNiPO₅ et Bi₃PO₇ (Fig. 31) sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D 5000 équipé d'un monochromateur arrière et d'un porte-échantillon tournant (radiation CuK α , correction de K α_2).

La symétrie probable de la maille et les valeurs des paramètres de maille sont obtenus à l'aide du programme d'indexation automatique TREOR [57] et affinés par moindres carrés. Une maille monoclinique est proposée pour les deux composés P et Q.





h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
110	5,84	5,84	26,5	032	2,060	2,060	10,1
020	5,60	5,60	33,6	051	2,040	2,040	9,6
101	4,73	4,73	44,7	232	1,997	1,997	5,7
011	4,52	4,52	27,0	312	1,967	1,966	3,6
120	4,34	4,34	69,7	330	1,947	1,947	4,6
021	3,707	3,705	35,1	322	1,881	1,881	7,2
200	3,420	3,421	16,4	060	1,868	1,868	9,4
$1 \ 1 \ 1$	3,372	3,372	69,9	311	1,845	1,845	4,2
210	3,272	3,272	15,9	160		1,802	
131	2,930	2,931	14,0	3 4 Ī J	1,802	1,802	9,3
220	2,920	2,920	10,7	202		1,769	
2 2 ī	2,850	2,850	100	3 4 0 J	1,769	1,769	7,7
040	2,801	2,801	31,6	421	1,704	1,704	14,6
140	2,591	2,593	7,0	152	1,692	1,692	16,8
131	2,568	2,568	42,8	331	1,673	1,672	13,7
112	2,516	2,515	40,7	251	1,665	1,665	7,2
041	2,437	2,437	8,6	402	1,656	1,655	9,7
211	2,428	2,429	15,1	260	1,639	1,639	10,1
141	2,410	2,410	19,9	261		1,627	
301	2,354	2,354	6,0	342	1,626	1,626	5,3
212	2,312	2,313	8,0	2 5 Ī		1,626	
310	2,235	2,235	14,1	350		1,599	
240	2,168	2,168	15,9	232]	1,599	1,599	11,5
241	2,138	2,139	5,8	023	1,580	1,580	9,2
320	2,113	2,113	6,8	133	1,563	1,563	6,3
112	2,093	2,092	26,9	152	1,543	1,544	6,3

Tableau 30 : Dépouillement du spectre de poudre de BiNiPO₅

Les valeurs des paramètres de maille affinés, pour le composé P de formule BiNiPO₅ valent :

a = 7,1664(8), b = 11,206(1), c = 5,1732(6) Å , β = 107,281(6)°.

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
200	8,37	8,36	6,6	302	1,806	1,804	7,2
210	6,71	6,71	23,9	122	1,783	1,783	8,3
10Ī	3,710	3,712	11,9	821	1,730	1,730	8,7
011	3,592	3,593	24,6	412	1,698	1,696	11,5
500	3,350	3,345	4,6	132		1,681	
2 1 ī	3,322	3,321	6,9	551		1,681	
301	3,162	3,161	100	901	1,681	1,680	10,4
330		3,111		061 J		1,680	
301)	3,111	3,111	53,2	90 ī	1,657	1,658	10,9
311	2,996	2,999	56,6	512	1,621	1,621	14,4
2 2 ī	2,954	2,956	37,6	651	1,582	1,583	8,7
401	2,785	2,786	44,9	10 1 1		1,507	
ī 3 1	2,634	2,637	15,9	1110	1,507	1,507	4,6
33Ī	2,414	2,416	23,7	342		1,507	
630		2,237		702		1,498	
431]	2,237	2,236	6,2	751 🕽	1,497	1,497	6,5
540	2,151	2,152	13,5	071		1,479	
53Ī	2,095	2,097	9,2	442 }	1,479	1,478	4,1
810	2,058	2,056	7,5	442	1,465	1,465	5,5
441	1,994	1,995	16,1	271	1,459	1,458	6,4
631	1,936	1,938	15,6	11 1 1		1,392	
012	1,871	1,870	11,7	471	1,392	1,392	9,9
202	1,841	1,842	10,9	9 0 2	1,339	1,339	5,0

<u>**Tableau 31**</u>: Dépouillement du spectre de poudre de $Q=Bi_3PO_7$

La validité de ce résultat peut être évaluée par le critère défini par Smith et Snyder [58]. Pour le composé BiNiPO₅, les résultats sont excellents puisque la valeur obtenue est $F_{30} = 100(0,0056, 54)$. Les extinctions relevées sur le spectre de poudre (Tableau 30) (h0l : h + l = 2n + 1; 0k0 : k = 2n + 1) indiquent que le groupe d'espace possible est P2₁/n. La masse volumique expérimentale mesurée à l'aide d'un Micromeritics Accupyc 1330 vaut 6,24(1) g.cm⁻³; elle indique la présence de quatre groupements formulaires par maille ($\rho_{cal} = 6,33 \text{ g.cm}^{-3}$). Ce composé fond de façon congruente à 1040°C.

Pour le composé de formule Bi_3PO_7 , phase haute température du binaire Bi_2O_3 - $BiPO_4$, le programme TREOR propose également une maille monoclinique ; cependant l'accord entre les spectres observés et calculés est moins bon que pour le composé $BiNiPO_5$ (Tableau 31).

Les valeurs des paramètres affinés sont : a =16,729(3), b =11,244(2), c =3,7926(7) Å, $\beta = 90,67(2)^{\circ}$ F₂₀ = 7(0,0238,124).

II.2.8 Préparation des monocristaux de BiNiPO5

Différents mélanges, préparés à partir des mêmes produits de départ que précédemment, ont été portés à 980°C dans des nacelles en or et refroidis lentement (3°C/h) jusqu'à environ 200°C puis trempés à l'air ; des monocristaux ont été isolés et testés au diffractomètre Philips PW 1100. La figure 32 représente les différents essais de cristallisation réalisés.

Les mélanges 1, 2 et 3 permettent d'obtenir des monocristaux sous forme d'aiguilles jaunes. Le monocristal de meilleure qualité a été isolé du mélange 3 ; la maille est monoclinique a = 7,170, b = 11,212, c = 5,170 Å, β = 107,26°, les paramètres de maille, en accord avec ceux proposés par TREOR, indiquent sans ambiguïté que ce cristal correspond bien à la phase notée P de formule BiNiPO₅. La détermination de la structure de ce composé sera présentée dans le paragraphe II.3.

Quatre types de monocristaux blancs, oranges, jaune-verts et noirs ont été isolés des mélanges 4 et 5. Malheureusement tous les monocristaux testés au diffractomètre Philips PW 1100 se révèlent de mauvaise qualité.



Figure 32 : Essais de cristallisation

II.3 L'oxyphosphate BiNiPO5

II.3.1 Données cristallographiques

Un monocristal de BiNiPO₅ en forme d'aiguille de couleur jaune a été sélectionné pour la détermination structurale.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur le diffractomètre automatique Philips PW 1100. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 32. Ce composé cristallise dans une maille monoclinique.

L'exploration d'un demi-espace réciproque (- $10 \le h \le 10$, - $16 \le k \le 16$, $0 \le l \le 7$) limité par $2 \le \theta \le 32^\circ$ a permis de collecter 3026 réflexions. L'examen de celles-ci révèle les

<u>**Tableau 32</u>** : Données cristallographiques, conditions de collecte des intensités et d'affinement de BiNiPO₅</u>

Données cristallographiques	
Symétrie cristalline Groupe d'espace Paramètres Volume	monoclinique $P2_1/n$ a = 7,1664(8) Å b = 11,206(1) Å c = 5,1732(6) Å $\beta = 107,281(6)^{\circ}$ 396.7 Å ³
Z Masse volumique	4 $\rho_{mes} = 6,24(1) \text{ g.cm}^{-3}$ $\rho_{cal} = 6,33 \text{ g.cm}^{-3}$
Collecte des intensités	
Equipement MoK α (monochromateur graphite) Mode de balayage Largeur de balayage (°) Domaine angulaire θ exploré (°) Réflexions standard Espace réciproque exploré Nombre de réflexions mesurées Nombre de réflexions I>3 σ (I) Nombre de réflexions indépendantes μ (cm ⁻¹)(coefficient d'absorption) Limite des faces, distance/(cm)	Philips PW 1100 0,7107 Å ω -20 1,2 2 - 32 $1\overline{11}$, $\overline{101}$, $\overline{200}$ $-10 \le h \le 10$, $-16 \le k \le 16$, $0 \le l \le 7$ 3026 2623 1261 470 1 0 0 0,0110 $\overline{100}$ 0,0010 1 0 0 0,0110 $\overline{100}$ 0,0023 $\overline{101}$ 0,0023 $\overline{101}$ 0,0023 $1 0\overline{100}$ 0,0023
Rint	0,10 - 0,20 0,031
Affinement	
Nombre de paramètres variables $R=\sum[Fo - Fc]/\sum Fo $ $Rw=(\sum w(Fo - Fc)^2/\sum w Fo ^2)^{1/2}$ avec $w = 1$	49 0,029 0,042

conditions d'extinction (h0l : h + l = 2n + 1; 0k0 : k = 2n + 1); le groupe d'espace est $P2_1/n$ est donc confirmé.

Parmi les réflexions mesurées, 2623 ont une intensité I telle que I > 3σ (I) et sont considérées comme significatives. 1261 réflexions indépendantes ont été utilisées lors du processus d'affinement des paramètres structuraux.

II.3.2 Détermination de la structure

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. L'examen de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes de bismuth en position générale 4d ($x \approx 0,19$; $y \approx 0,10$; $z \approx 0,11$). L'affinement des positions atomiques et du coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes de bismuth conduit aux valeurs des facteurs de reliabilité R = 0,28 et Rw = 0,30. Une synthèse de Fourier différence révèle, d'une part, des maxima permettant de localiser l'atome de nickel en position générale 4d ($x \approx 0,82$; $y \approx 0,08$; $z \approx 0,37$) et, d'autre part, des pics d'intensités plus faibles correspondant aux atomes de phosphore localisés également en position générale 4d ($x \approx 0,02$; $y \approx 0,35$; $z \approx 0,23$). L'introduction de ces différents atomes dans le processus d'affinement permet d'obtenir les valeurs R = 0,109 et Rw = 0,128. Une nouvelle synthèse différence permet de localiser les atomes d'oxygène dans cinq positions générales. L'introduction des coordonnées des atomes d'oxygène dans le processus d'affinement permet d'abaisser les valeurs de R et Rw à 0,064 et 0,078 respectivement.

Nous avons appliqué aux intensités des corrections d'absorption selon la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [64]. Le coefficient d'absorption μ du composé est calculé à l'aide de la formule $\mu = \rho \sum (\mu/\rho)_A.C_A$. Les données relatives au composé BiNiPO₅ sont rassemblées dans le tableau 33.

	$\mu/\rho(g^{-1}.cm^2)$	C _A
Bi	120	0,552
Ni	46,6	0,155
Р	7,89	0,082
0	1,31	0,211

Tableau 33 : Calcul du coefficient d'absorption de BiNiPO5

Le coefficient d'absorption μ est égal à 470 cm⁻¹. Le cristal est limité par les faces (010), (010) et (101), (101) distantes de 0,0046 cm alors que les sections limitées par les plans (100) et (100) sont distantes de 0,0220 cm, les corrections d'absorption sont très satisfaisantes (Rint = 0,031).

Après corrections d'absorption, l'affinement converge, dans les conditions d'affinement précédentes, jusqu'aux valeurs de R = 0,050 et Rw = 0,064. L'affinement du coefficient d'extinction secondaire permet d'abaisser les facteurs de reliabilité à R = 0,035 et Rw = 0,046.

Les atomes de bismuth, nickel et phosphore sont finalement affectés d'une agitation thermique anisotrope, ce qui conduit aux facteurs de reliabilité finaux R = 0,029 et Rw = 0,042.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont rassemblés dans le tableau 34. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de bismuth, nickel et phosphore sont reportés dans le tableau 35. Les facteurs de diffusion atomique des atomes neutres [61] ont été corrigés de la dispersion anomale [62].

Atome	Site	х	У	Z	B ou B _{eq} (Å ²)
Bi	4d	0,19137(5)	0,09955(3)	0,10964(7)	0,36(1)
Ni	4d	0,8136(2)	0,0805(1)	0,3703(2)	0,34(2)
Р	4d	0,0216(3)	0,3476(2)	0,2192(5)	0,27(4)
O(1)	4d	0,1615(11)	0,4172(7)	0,4512(15)	0,47(9)
O(2)	4d	-0,0142(11)	0,2221(7)	0,3144(16)	0,79(10)
O(3)	4d	-0,1707(12)	0,4173(7)	0,1138(17)	0,77(10)
O(4)	4d	0,9846(11)	0,0245(7)	0,7450(15)	0,45(9)
O(5)	4d	0,1101(12)	0,3277(7)	-0,0142(16)	0,76(10)

<u>Tableau 34</u>: Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ou isotropes équivalents de BiNiPO₅

 B_{eq} est défini par $B_{eq} = 4/3\sum_i\sum_j\beta_{ij}a_ia_j$

Tableau 35 : Facteurs de température anisotropes de BiNiPO5

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi	0,0054(2)	0,0042(2)	0,0046(2)	-0,0006(1)	0,0022(1)	-0,0000(1)
Ni	0,0054(5)	0,0047(5)	0,0038(5)	0,0002(4)	0,0030(4)	0,0006(4)
P	0,0033(9)	0,0020(9)	0,0047(9)	-0,0003(7)	0,0010(7)	-0,0005(7)

Le facteur de température est défini par exp [$-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + ... + 2U_{23}klb^*c^*)$.

II.3.3 Description de la structure et discussion

Les principales distances et angles de liaison sont regroupés dans le tableau 36.

<u>**Tableau 36**</u>: Distances interatomiques (Å), angles (°) et les valences apparentes (s) dans BiNiPO₅

Environnement du bismuth					
		S			
$Bi-O(1)^{iv}0\overline{1}0$	2,363(8)	0,48			
Bi-O(2)	2,471(9)	0,36			
Bi-O(3) ⁱⁱ	2,507(8)	0,33			
Bi-O(4) <u>1</u> 0 <u>1</u>	2,191(7)	0,77			
Bi-O(4) ⁱⁱⁱ 101	2,157(8)	0,84			
Bi-O(5)	2,658(8)	0,22			
<bi-o></bi-o>	2,391	S=3,00			
Environnement du nickel					
		S			
Ni-O(1) ⁱⁱ 001	2,118(7)	0,29			
Ni-O(2) ₁₀₀	2,082(8)	0,31			
Ni-O(3) ^{iv} 010	2,110(8)	0,29			
Ni-O(4)	2,060(7)	0,33			
Ni-O(4) ⁱⁱⁱ 201	2,084(9)	0,31			
Ni-O(5) ⁱⁱ	2,015(9)	0,38			
<ni-o></ni-o>	2,078	S=1,91			
O(1) ⁱⁱ 001-Ni-O(2)100	89,7(5)°	O(2) ₁₀₀ -Ni-O(5) ⁱⁱ	99,4(7)°		
$O(1)^{ii}_{00\bar{1}}$ -Ni-O(3) $^{iv}_{0\bar{1}0}$	86,7(5)°	O(3) ^{iv} 010-Ni-O(4)	81,9(5)°		
O(1) ⁱⁱ 001-Ni-O(4)	161(2)°	$O(3)^{iv}010$ -Ni-O(4) ⁱⁱⁱ 201	84,7(6)°		
$O(1)^{ii}_{00\overline{1}}$ -Ni-O(4) ⁱⁱⁱ ₂₀₁	84,5(5)°	$O(3)^{iv}010$ -Ni- $O(5)^{ii}$	91,6(6)°		
O(1) ⁱⁱ 001-Ni-O(5) ⁱⁱ	95,7(6)°	O(4)-Ni-O(4) ⁱⁱⁱ 201	80,1(7)°		
$O(2)_{100}$ -Ni- $O(3)^{iv}_{010}$	169(4)°	O(4)-Ni-O(5) ⁱⁱ	99,0(6)°		
O(2) ₁₀₀ -Ni-O(4)	98,7(6)°	$O(4)^{iii}_{201}$ -Ni-O(5) ⁱⁱ	176(8)°		
O(2) ₁₀₀ -Ni-O(4) ⁱⁱⁱ ₂₀₁	84,3(5)°				

Tétraèdre PO4					
		S			
P-O(1)	1,529(7)	1,27	O(1)-P-O(2)	110(1)°	
P-O(2)	1,537(8)	1,24	O(1)-P-O(3)	109,2(9)°	
P-O(3)	1,536(8)	1,24	O(1)-P-O(5)	111(1)°	
P-O(5)	1,538(10)	1,24	O(2)-P-O(3)	111(1)	
			O(2)-P-O(5)	105(1)°	
			O(3)-P-O(5)	109(1)°	
<p-o></p-o>	1,535	S=4,99	<o-p-o></o-p-o>	109,2°	
Environnement des atomes d'oxygène					
		s			S
O(1)-Bi ^{iv}	2,363(8)	0,48	O(2)-Bi	2,471(9)	0,36
O(1)-Ni ⁱⁱ	2,118(7)	0,29	O(2)-Nii00	2,082(8)	0,31
O(1)-P	1,529(7)	1,27	O(2)-P	1,537(8)	1,24
		S=2,04			S=1,91
O(3)-Bi ⁱⁱ īoī	2,507(8)	0.33	O(4)-Biīnī	2,191(7)	0.77
O(3)-Ni ^{iv}	2,110(8)	0,29	$O(4)-Bi^{iii}_{101}$	2,157(8)	0,84
O(3)-P	1,536(8)	1,24	O(4)-Ni	2,060(7)	0,33
. /			O(4)-Ni ⁱⁱⁱ 201	2,084(9)	0,31
		S=1,86			
					S=2,25
O(5)-Bi	2,658(8)	0,22			
O(5)-Ni ⁱⁱ 101	2,015(9)	0,38			
O(5)-P	1,538(10)	1,24			
		S=1,84			

 $O(n)^{m}_{pqr}$ représente un atome O(n) dont les coordonnées ont subi l'opération de symétrie m suivie de la translation $p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$. Les opérations de symétrie sont:

ii: 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z iii: x̄, ȳ, z̄ iv: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z

La structure cristalline de BiNiPO₅ peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres NiO₆ et de tétraèdres PO₄ (Fig. 33). Deux octaèdres NiO₆ reliés par un centre de symétrie mettent en commun une arête O(4) - O(4) pour former une unité dimère Ni₂O₁₀ (Fig. 34). Les unités Ni₂O₁₀ sont reliées par les tétraèdres PO₄; un ion PO₄ échange ses quatre sommets avec quatre dimères Ni₂O₁₀. Les atomes de bismuth sont localisés dans les trous de cet enchaînement.



Figure 33: Enchaînement tridimensionnel (NiPO 5^{3-})_{∞} dans BiNiPO5



Figure 34: Le dimère Ni₂O₁₀ dans BiNiPO₅

L'atome de nickel adopte une coordination octaèdrique usuelle avec quatre distances Ni - O comprises entre 2,015 et 2,118 Å. La moyenne des distances Ni - O d'un octaèdre (2,078 Å) est proche de la somme des rayons ioniques (2,12 Å). L'octaèdre NiO₆ est relativement peu déformé; Il est courant que la coordination des atomes de nickel soit très déformée avec quatre distances Ni - O, dans un plan, comprises entre 2 et 2,1 Å et des distances axiales plus ou moins longues conduisant à des coordinations 5 + 1 ou 4 + 2 ou même 5. Par exemple la coordination est 6 dans α - Ni₂P₂O₇ [78], 4 + 2 dans β - Ni₂P₂O₇ [81] ou σ - Ni₂P₂O₇ [84] avec deux distances axiales de 2,173 et 2,204 Å, 5 + 1 dans Ba₂Ni(PO₄)₂ [88] avec la 6^{ème} distance de 2,306 Å, ou pour Ni(1) dans SrNi₂(PO₄)₂ ou encore 4 + 1 + 1 pour Ni(2) dans SrNi₂(PO₄)₂ avec des liaisons axiales de 2,259 et 2,457 Å; parfois le sixième atome est "absent" et la coordination est une pyramide à base carrée [89].

Dans BiNiPO₅, la somme des valences électrostatiques de nickel est proche de 2. La distance Ni - O la plus courte met en jeu l'atome d'oxygène O(5) qui est impliqué dans la liaison Bi - O la plus faible.

97

Les atomes de nickel d'un dimère Ni₂O₁₀ s'écartent l'un de l'autre par rapport au centre des octaèdres; la distance nickel - nickel vaut 3,172 Å; au contraire les atomes d'oxygène O(4) du pont se rapprochent pour minimiser la répulsion électrostatique entre les ions Ni²⁺; le rapport de la distance O - O du pont à la moyenne des autres distances O - O d'un octaèdre est nettement inférieur à 1 (2,666/2,951 = 0,90).

Le tétraèdre PO₄ est presque régulier avec une moyenne des distances P - O de 1,535Å; la valence électrostatique apparente calculée (4,98) est proche de la valeur théorique.

L'atome de bismuth adopte une coordination octaèdrique déformée avec trois liaisons Bi - O fortes d'un même côté de l'atome de bismuth et trois liaisons beaucoup plus faibles de l'autre côté (Fig. 35). La valence électrostatique calculée est 3 si les six atomes d'oxygène sont pris en compte.



Figure 35: La coordination octaèdrique déformée du bismuth dans BiNiPO5

La structure de BiNiPO₅ peut aussi être décrite à l'aide d'octaèdres BiO₆ et NiO₆. Deux octaèdres BiO₆ sont reliés par une arête O(4) - O(4) pour former une unité dimère Bi₂O₁₀ (Fig. 36). La distance bismuth - bismuth intradimère vaut 3,455 (1) Å. Les unités Ni₂O₁₀ et Bi₂O₁₀ sont reliées par des arêtes et des sommets pour former des doubles chaînes mixtes se développant le long de l'axe c (Fig. 37). Cependant la coordination du bismuth, qui reflète le rôle du doublet non liant $6s^2(E)$ du bismuth, est vraisemblablement mieux décrite



Figure 36: Le dimère Bi₂O₁₀





Figure 37: Les chaînes Bi_2O_{10} et Ni_2O_{10} le long de l'axe c

sous la forme d'un tétraèdre BiO₃E. Deux tétraèdres BiO₃E sont alors reliés par une arête O(4) - O(4) (Fig. 38). Les unités Ni₂O₁₀ et Bi₂O₄E₂ sont reliées par des arêtes O(4) - O(1) pour constituer des chaînes Bi₂Ni₂O₁₀ se développant le long de l'axe c de la maille (Fig.39).



<u>Figure 39</u>: La chaîne $Bi_2Ni_2O_{10}E_2$

Ces chaînes qui sont tournées l'une par rapport à l'autre d'environ 90° autour de leur axe sont reliées par les tétraèdres PO₄ (Fig. 40).



<u>Figure 40</u>: Connection des chaînes $[Bi_2Ni_2O_{10}]_{\infty}$ par les tétraèdres PO_4 dans $BiNiPO_5$

Les doublets non liants des atomes de bismuth sont dirigés vers les centres des canaux à section pentagonales parallèles à l'axe c de la maille (Fig. 41).


Figure 41: Projection suivant l'axe c de la structure de BiNiPO5

L'atome d'oxygène O(4), qui n'appartient pas au tétraèdre PO_4 , joue un rôle particulier, il est commun à la fois à deux atomes de nickel et à deux atomes de bismuth, qui forment autour de lui un tétraèdre irrégulier. Les tétraèdres $O(4)Bi_2Ni_2$ forment des chaînes parallèles à l'axe c de la maille (Fig. 42). Les liaisons Bi - O(4) sont particulièrement fortes; la valence électrostatique calculée pour l'atome O(4) indique que celui - ci est "overbonded" puisqu'elle vaut 2,25. Si toutes les liaisons Bi - O inférieures à 3 Å sont prises en compte, la coordination des autres atomes d'oxygène est 3; ils sont liés à un atome de phosphore, un atome du bismuth et un atome de nickel.



Figure 42: Chaînes $[Bi_2Ni_2O]_{\infty}$ dans $BiNiPO_5$

Nous avons envisagé la synthèse d'une phase de même forme par substitution du phosphore par le vanadium. Nos essais se sont révélés infructueux : la réaction entre Bi_2O_3 , V_2O_5 et NiO conduit à la formation de BiVO₄ dont le spectre est accompagné de celui de NiO.

Rappelons l'existence des phases BiM_2XO_6 (M = Mg , X = P , V , As [66, 67] ; M = Cu , X = P [90] , V [67] ; M = Zn , X = P [67]). La phase isotype avec M = Ni n'existe pas; par contre le composé BiNiPO₅ semble être le seul du diagramme Bi₂O₃ - NiO - P₂O₅.

Il nous a semblé intéressant d'envisager, pour le cobalt, la préparation de BiCo₂PO₆ et de BiCoPO₅. Les deux mélanges correspondant: (A) Bi₂O₃ - 2CoO - (NH₄)₂HPO₄ et (B) Bi₂O₃ - CoO - (NH₄)₂HPO₄ ont été portés à 850°C pendant 48h.

Le second mélange conduit à une phase dont le spectre de diffraction X est très proche de celui de BiNiPO₅ (Fig. 43). L'indexation automatique à l'aide du programme TREOR du diffractogramme X réalisé à l'aide du diffractomètre SIEMENS D5000 conduit à une maille monoclinique dont les paramètres affinés valent a = 14,491(2), b = 11,282(2),c = 5,2249(7)Å, $\beta = 107,85(1)^{\circ}$. Le coefficient de Smith et Snyder [58] vaut F₃₀ = 32(0,00926, 100); les résultats sont donc très acceptables. Il faut cependant remarquer que, si la réflexion (1 3 1) (Tableau 37) est négligée, le paramètre a est divisé par 2; les paramètres affinés valent alors a = 7,2458(9), b = 11,283(2), c = 5,2255(6) Å, $\beta = 107,848(7)^{\circ}$, F₃₀ = 68(0,00836, 53). Ces paramètres sont très proches de ceux de BiNiPO₅. Les extinctions relevées sur le spectre de poudre (h0l : h + l = 2n + 1; 0k0 : k = 2n + 1) correspondent au groupe spatial P2₁/n.

La masse volumique expérimentale mesurée vaut 6,204 (3) g.cm⁻³; elle indique la présence de quatre unités formulaires par maille ($\rho_{cal} = 6,19 \text{ g.cm}^{-3}$).

La composition (A) conduit à un mélange de BiCoPO₅ et de l'oxyde de cobalt Co₃O₄.

Afin de déterminer la structure de $BiCoPO_5$ et de la comparer à celle de $BiNiPO_5$ nous avons envisagé la croissance de monocristaux.



Figure 43: Spectre de poudre de BiCoPO5

Tableau 37 : De	épouillement	du spectre a	le poudre de	BiCoPO5
	1	1	1	

hkl	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
210	5,88	5,88	29,3	212	2,102	2,102	28,7
020	5,63	5,64	46,3	032	2,074	2,074	12,5
201	4,79	4,79	60,3	051	2,055	2,055	9,6
011	4,55	4,55	32.0	432	2,020	2,020	7,0
220	4,37	4,37	57,8	631	2,013	2,013	4,9
021	3,728	3,730	35,5	6 1 2	1,994	1,994	4,4
400	3,448	3,448	22,8	630	1,961	1,961	2,5
211	3,387	3,387	77,6	6 2 2	1,906	1,906	5,6
410	3,299	3,298	13,6	060	1,881	1,880	11,5
131	3,056	3,051	11,8	611	1,853	1,853	3,2
231	2,958	2,958	13,0	64 <u>1</u>	1,821	1,821	3,8
420	2,941	2,942	13,4	402	1,775	1,775	8,0
421	2,883	2,884	100	8 2 Ī	1,724	1,723	7,6
040	2,820	2,820	36,4	2 5 2	1,707	1,706	16,4
240)		2,610		422	1,694	1,693	5,8
202	2,609	2,608	9,2	631	1,681	1,681	16,5
231	2,583	2,582	42,5	451	1,674	1,674	5,9
$21\overline{2}$		2,541		460	1,651	1,651	10,2
4 3 0 J	2,541	2,542	56,6	013		1,640	
041	2,454	2,453	10,8	46ĪĴ	1,641	1,640	4,4
411	2,438	2,439	16,0	650	1,610	1,610	9,6
241	2,430	2,430	18,3	023	1,590	1,591	6,2
60Ī	2,384	2,383	7,1	613	1,581	1,581	7,1
412	2,344	2,343	7,4	233	1,577	1,577	10,6
610	2,253	2,253	18,4	830	1,568	1,567	3,4
440	2,183	2,183	11,4	252	1,553	1,553	7,1
441	2,159	2,159	22,8	633	1,470	1,470	11,1
250	2,145	2,144	5,3	821	1,444	1,444	7,6
620	2,129	2,129	4,8				

Un échantillon de composition (0,40 Bi_2O_3 ; 0,40 CoO; 0,20 P_2O_5) voisine de celle du composé BiCoPO₅, a été porté à fusion à 950°C, dans une nacelle en or, et refroidit lentement (3°C/h) jusqu'à température ambiante. Trois types de monocristaux sont obtenus et testés au diffractomètre Philips PW1100 afin d'en déterminer rapidement la maille :

- des octaèdres noirs de symétrie cubique (a = 8,08 Å), il s'agit de Co₃O₄ de structure spinelle [91].

- les aiguilles violettes de réseau orthorhombique I (a = 14,746 (5), b = 11,230 (4), c = 5,446 (2) Å).

- des plaquettes blanches de symétrie triclinique (a = 9,195 (15), b = 7,552 (5), c = 6,933 (4) Å; $\alpha = 112,2(1)^{\circ}, \beta = 93,9(1)^{\circ}, \gamma = 106,9(1)^{\circ}).$

Nous avons entrepris l'étude structurale de ces deux derniers monocristaux.

Pour les aiguilles violettes, celle-ci n'a malheureusement pu être menée à terme. Un monocristal a été selectionné pour la détermination structurale. L'exploration d'un demi-espace réciproque (-21 \le h \le 21; -16 \le k \le 16; 0 \le l \le 18) limité par 2 < θ < 32° a permis de collecter 3433 réflexions. L'examen de celles-ci révèle les conditions d'extinction (hkl: h + k + l = 2n + 1; 0kl: k = 2n + 1; hol: h = 2n + 1) et indique les groupes d'espace possibles Ibam ou Iba2. 2325 réflexions ont une intensité I telle que I > 3 σ (I) et sont considérées comme significatives. 684 réflexions indépendantes ont été utilisées lors des tentatives d'affinement. Nous avons pu, par la méthode de l'atome lourd localiser un atome de bismuth et un atome de cobalt en position générale (R = 0,160 et Rw = 0,173); les synthèses de Fourier diffèrence suivantes ne permettent cependant pas la localisation des atomes de phosphore et / ou d'oxygène, en dépit de corrections d'absorption qui semblent satisfaisantes (Rint = 0,0575). Cet échec peut être lié à un problème de mâcle, de symétrie qui pourrait être moins élevée que orthorhombique ou encore de mauvaises corrections d'absorption.

On peut cependant s'interroger sur la composition de ces monocristaux. Cette ébauche structurale indique un rapport Bi/Co égal à 1. Or la maille du monocristal étudié ne correspond pas à celle de BiCoPO₅ telle que déterminée par XRPD. Il pourrait donc s'agir d'une variété polymorphique différente (aucune transition de phase n'a cependant pu être décelée sur BiCoPO₅) ou d'un oxyde de bismuth et de cobalt. Cette étude devra être reprise avec, au préalable, un dosage par microsonde sur les monocristaux pour vérifier la présence de phosphore.

Par contre, la détermination de la structure des plaquettes blanches a été menée à terme. Comme le laissait supposer la couleur, ces cristaux ne contiennent pas de cobalt : il s'agit d'un oxyphosphate de bismuth de formule $Bi_{6,67}P_4O_{20}$. L'étude de sa structure et la synthèse de phases isotypes font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

L'OXYPHOSPHATE DE BISMUTH $Bi_{6,67}(PO_4)_4O_4$ ET LES OXYPHOSPHATES ISOTYPES $Bi_6M^{II}(PO_4)_4O_4$ ET $Bi_6(Bi^{III}_{0,5}M^{I}_{0,5})(PO_4)_4O_4$

III.1 ETUDE STRUCTURALE DE L'OXYPHOSPHATE DE BISMUTH Bi6.67P4O20

III.1.1 Collecte des intensités

Un cristal sous forme d'une plaquette de couleur blanche issu de la préparation décrite précédemment a été sélectionné pour la détermination structurale.

L'enregistrement des intensités a été réalisé sur le diffractomètre automatique Philips PW1100. Les caractéristiques cristallographiques et les conditions d'enregistrement des intensités sont rassemblées dans le tableau 38.

L'exploration d'un demi-espace réciproque (-14 \leq h \leq 14; -12 \leq k \leq 12; 0 \leq l \leq 10) limité par 2 \leq $\theta \leq$ 35° a permis de collecter 3710 intensités; parmi celles-ci 2804 sont telles que I > 3 σ (I) et sont considérées comme significatives. 2624 réflexions indépendantes ont été utilisées pour déterminer et affiner la structure. Les intensités obtenues ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarization.

III.1.2 Détermination de la structure

Dans un premier temps, la détermination structurale a été réalisée dans le groupe non centrosymètrique P1 par l'emploi conjugué des méthodes directes et des synthèses de Fourier différences, l'utilisation du groupe P1 n'ayant pas permis d'obtenir une solution acceptable.

A l'aide du programme SHELX [70], les atomes de bismuth ont été localisés dans cinq sites différents :

Atome	х	у	Z
Bi(1)	0	0	0
Bi(2)	0,41	0,09	0,24
Bi(3)	0,84	0,43	0,14
Bi(4)	0,82	0,17	0,48
Bi(5)	0,24	0,52	0,38

Données cristallographiques	
Symétrie cristalline Groupe d'espace Paramètres Volume Z	triclinique $P\overline{1}$ a = 9,195(15) Å b = 7,552(5) Å c = 6,933(4) Å $\alpha = 112,2(1)^{\circ}$ $\beta = 93,9(1)^{\circ}$ $\gamma = 106,9(1)^{\circ}$ $417,93 \text{ Å}^{3}$ 1
Collecte des intensités	
Equipement Radiation Mode de balayage Largeur de balayage (°) Domaine angulaire θ exploré (°) Réflexions standard Espace réciproque exploré Nombre de réflexions mesurées Nombre de réflexions I>3 σ (I) Nombre de réflexions indépendantes μ (cm ⁻¹)(coefficient d'absorption) Indices des faces, distance/(cm)	Philips PW 1100 MoK α , monochromateur graphite, 0,7107 Å ω -2 θ 1,5 2-35 201, $1\overline{12}$, $2\overline{22}$ -14 $\leq h \leq 14$, -12 $\leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 10$ 3710 2804 2624 663 $\overline{102}$ 0,0041 $10\overline{2}$ 0,0041 $2\overline{11}$ 0,0085 $\overline{211}$ 0,0085 130 0,0075 $1\overline{30}$ 0,0075 021 0,00115
Facteur de transmission	0,04 - 0,41
Affinement	
Nombre de paramètres variables $R=\sum[Fo - Fc]/\sum Fo $ $Rw=(\sum w(Fo - Fc)^2/\sum w Fo ^2)^{1/2}$ avec w = 1/ $\sigma(F)$	94 0,049 0,060

<u>**Tableau 38**</u> : Données expérimentales et affinement structural de $Bi_{6,67}P_4O_{20}$

•

Après affinement des coordonnées de ces atomes de bismuth, une synthèse de Fourier différence permet de localiser deux autres atomes en position (0,65; 0,60; 0,62) et (0,31; 0,29; 0,83); l'affinement indique qu'il s'agit d'atomes de bismuth notés Bi(6) et Bi(7).

L'affinement des coordonnées des sept atomes de bismuth conduit à un facteur de reliabilité R = 0,217. Une nouvelle série différence permet de localiser les atomes de phosphore sur quatre sites différents:

Atome	Х	У	Z
P(1)	0,08	0,57	0,87
P(2)	0,58	0,69	0,16
P(3)	0,08	0,91	0,47
P(4)	0,56	0,04	0,76

L'introduction des atomes de phosphore dans le processus d'affinement conduit aux facteurs de reliabilité R = 0,195 et Rw = 0,226. Le facteur de température de l'atome Bi(7) est cependant élevé (3,48 Å²). En fait l'examen des coordonnées atomiques des différentes positions révèlent que celles-ci sont reliées deux à deux par un centre de symétrie localisé en Bi(7). Nous avons donc effectué un changement d'origine et repris la résolution structurale dans le groupe centrosymétrique PT. Les coordonnées atomiques deviennent alors :

Atome	site	Х	У	Z
Bi(1)	2i	0,32	0,30	0,81
Bi(2)	2i	0,08	0,78	0,44
Bi(3)	2i	0,51	0,13	0,33
Bi(4)	1a	0	0	0
P(1)	2i	0,76	0,26	0,05
P(2)	2i	0,74	0,60	0,65

L'affinement des coordonnées des atomes de bismuth et de phosphore conduit aux facteurs de reliabilité R = 0,209 et Rw = 0,235.

La formule, à cette étape, est donc Bi7P4O_{20,5}. Nous avons effectué des corrections d'absorption selon la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [64] ; le coefficient d'absorption calculé à l'aide de cette formule vaut $\mu = 696$ cm⁻¹. Les indices des faces et les dimensions du cristal sont rassemblés dans le tableau 38.

Après corrections d'absorption, l'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique (anisotrope pour les trois atomes de bismuth Bi(1), Bi(2) et Bi(3) et isotrope pour l'atome Bi(4) et les atomes de phosphore) conduit aux facteurs de reliabilité R = 0,130 et Rw = 0,145.

Une dernière série différence permet de localiser les atomes d'oxygène dans dix positions générales. L'introduction des coordonnées des atomes d'oxygène dans le processus d'affinement entraîne une légère diminution des facteurs de reliabilité (R = 0,105 et Rw = 0,113). Le coefficient d'agitation thermique isotrope de l'atome de bismuth Bi(4) est elevé (5,04 Å²); il est nettement supérieur à celui calculé pour les autres atomes de bismuth. Nous avons donc envisagé une occupation partielle du site correspondant. L'affinement du taux d'occupation conduit à une valeur de 0,67(6); le coefficient d'agitation thermique isotrope de reliabilité R et Rw convergent respectivement vers les valeurs 0,098 et 0,110.

Les corrections d'absorption ont été reprises pour la composition $Bi_{6,67}P_4O_{20}$. Le coefficient d'absorption μ est alors égal à 663 cm⁻¹. L'affinement des coordonnées atomiques obtenues, en affectant les atomes de bismuth et phosphore d'une agitation thermique anisotrope, et les atomes d'oxygène de coefficients thermiques isotropes permet d'obtenir les facteurs de reliabilité R = 0,049 et Rw = 0,060.

Les coordonnées atomiques et les coefficients de température isotropes équivalents en fin d'affinement sont rassemblés dans le tableau 39 . Les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes Bi et P sont reportés dans le tableau 40.

La valeur élevée du coefficient d'agitation thermique de l'atome Bi(4) est vraisemblablement liée à l'occupation partielle du site correspondant. Sur la synthèse de Fourier finale aucun atome d'oxygène supplémentaire n'a pu être localisé. La valeur du taux d'occupation du site Bi(4) affinée est donc en accord avec le nombre d'atomes d'oxygène localisés et la composition du monocristal isolé est $Bi_{6,67}P_4O_{20}$.

Atome	Site	taux	x	у	Z	B ou
		d'occ				$B_{eq}(Å^2)$
Bi(1)	2i	1	0.32601(6)	0.30422(8)	0,80927(7)	0,74(1)
Bi(2)	2i	1	0,08525(7)	0,78550(9)	0,43436(9)	1,26(1)
Bi(3)	2i	1	0,50979(6)	0,12976(8)	0,33518(7)	0,70(1)
Bi(4)	1a	0,67(6)	0	0	0	3,44(6)
P(1)	2i	1	0,7614(4)	0,2674(5)	0,0513(5)	0,54(8)
P(2)	2i	1	0,7466(4)	0,6059(5)	0,6580(5)	0,63(8)
O(1)	2i	1	0,855(2)	0,175(2)	-0,111(2)	1,2(1)
O(2)	2i	1	0,730(2)	0,752(2)	0,877(2)	1,2(1)
O(3)	2i	1	0,762(2)	0,182(2)	0,223(2)	0,9(1)
O(4)	2i	1	0,899(1)	0,908(2)	0,318(2)	0,8(1)
O(5)	2i	1	0,691(2)	0,389(2)	0,640(2)	1,1(1)
O(6)	2i	1	0,920(2)	0,682(2)	0,654(2)	1,4(1)
O(7)	2i	1	0,635(1)	0,970(2)	0,447(2)	0,6(1)
O(8)	2i	1	0,649(2)	0,621(2)	0,478(2)	1,0(1)
O(9)	2i	1	0,589(2)	0,206(2)	-0,051(2)	1,1(1)
O(10)	2i	1	0,837(2)	0,503(2)	0,149(2)	1,0(1)

<u>**Tableau 39:**</u> Positions atomiques et facteurs de température isotropes ou isotropes équivalents (Beq) de $Bi_{6,67}P_4O_{20}$

 B_{eq} est défini par : $B_{eq} = 4/3\sum_i\sum_j\beta_{ij}a_ia_j$

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U33	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi(1)	0,0091(2)	0,0089(2)	0,0086(2)	0,0021(2)	-0,0001(1)	0,0032(2)
Bi(2)	0,0193(3)	0,0114(2)	0,0191(2)	0,0072(2)	0,0082(2)	0,0061(2)
Bi(3)	0,0094(2)	0,0094(2)	0,0095(2)	0,0042(2)	0,0022(2)	0,0051(2)
Bi(4)	0,0346(10)	0,0139(7)	0,0628(13)	0,0078(6)	-0,0254(8)	0,0022(7)
P(1)	0,0073(14)	0,0064(14)	0,0071(12)	0,0025(11)	0,0029(10)	0,0028(11)
P(2)	0,0110(14)	0,0063(14)	0,0075(12)	0,0041(12)	0,0022(11)	0,0029(11)

<u>**Tableau 40**</u> : Facteurs de température anisotropes de $Bi_{6,67}P_4O_{20}$

Le facteur de température est défini par exp $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + ... + 2U_{23}klb^*c^*)$.

Ce composé ne contient donc pas de cobalt. Son spectre de diffraction X recalculé à partir des résultats de l'étude sur monocristal correspond à celui de la phase $2Bi_2O_3 - 7BiPO_4$ mise en évidence lors de l'étude du système binaire $Bi_2O_3 - BiPO_4$ [37]. Cette phase n'est stable qu'au dessus de 910°C; à température inférieure, elle se décompose en $3Bi_2O_3$, $8BiPO_4$ et BiPO_4. La composition déduite de la détermination structurale est proche de celle déterminée par l'étude du diagramme puisque, exprimée en terme $Bi_2O_3 - BiPO_4$, elle est $2Bi_2O_3 - 6BiPO_4$.

Cette phase pourrait être stabilisée à température ambiante par des traces de cobalt. En accord avec les résultats précédents nous avons, en effet, été incapables d'obtenir $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ à température ambiante par réaction uniquement de Bi_2O_3 et $BiPO_4$. Il faut cependant remarquer que cette phase n'a pu être obtenue sous forme pulvérulente par ajout au milieu réactionnel de faibles quantités d'oxyde de cobalt; il faut donc admettre que la décomposition de $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ n'a pas lieu lorsque celui-ci est sous forme de monocristaux.

III.2.3 Discussion et description de la structure

Les principales distances interatomiques et angles de liaison sont reportés dans le tableau 41.

			7 20				
Environnement des atomes de bismuth							
		S			S		
Bi(1)-O(2) [,] 112	2,429(13)	0,40	Bi(3)-O(3)	2,466(11)	0,37		
Bi(1)-O(4) [,] 111	2,098(8)	0,99	Bi(3)-O(5)	2,357(9)	0,49		
Bi(1)-O(7) [,] 111	2,308(10)	0,56	Bi(3)-O(7) ₀₁₀	2,184(13)	0,78		
Bi(1)-O(8) [,] 111	2,277(12)	0,61	Bi(3)-O(7) [,] 111	2,275(11)	0,61		
Bi(1)-O(9) ₀₀₁	2,939(14)	0,10	Bi(3)-O(8) [,] 111	2,716(12)	0,19		
Bi(1)-O(10) [,] 111	2,337(13)	0,52	Bi(3)-O(9) [,] 100	2,404(10)	0,43		
<bi(1)-o></bi(1)-o>	2,398	S=3,18	<bi(3)-o></bi(3)-o>	2,400	S=2,87		
Bi(2)-O(1) [,] 110	2,451(12)	0,38	$Bi(4)-O(1)_{\bar{1}00}$	2,404(15)	0,43		
Bi(2)-O(3) [,] 111	2,567(11)	0,28	Bi(4)-O(1) [,] 100	2,404(15)	0,43		
$Bi(2)-O(4)_{100}$	2,392(13)	0,45	$Bi(4)-O(2)_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$	2,492(10)	0,34		
Bi(2)-O(4) [,] 121	2,256(10)	0,65	Bi(4)-O(2) [,] 111	2,492(10)	0,34		
Bi(2)-O(5) [,] 111	2,728(14)	0,18	Bi(4)-O(4) ₁₁₀	2,696(12)	0,20		
$Bi(2)-O(6)_{\bar{1}00}$	2,398(13)	0,44	Bi(4)-O(4) [,] 110	2,696(12)	0,20		
Bi(2)-O(7) [,] 121	2,550(9)	0,29	Bi(4)-O(6) <u>111</u>	2,537(10)	0,30		
Bi(2)-O(10) ₁₀₀	2,650(8)	0,22	Bi(4)-O(6) [,] 111	2,537(10)	0,30		
<bi(2)-o></bi(2)-o>	2,499	S=2,89	<bi(4)-o></bi(4)-o>	2,532	S=2,54		
P(1)O ₄							
		S	O(1)-P(1)	-O(3)	109(2)°		
P(1)-O(1)	1,539(12)	1,2	3 O(1)-P(1)	-O(9)	113(2)°		
P(1)-O(3)	1,552(14)	1,1	9 O(1)-P(1)	-O(10)	109(1)°		
P(1)-O(9)	1,549(12)	1,2	0 O(3)-P(1)	-O(9)	106(1)°		
P(1)-O(10)	1,555(11)	1,1	8 O(3)-P(1)	-O(10)	112(2)°		
			O(9)-P(1)	-O(10)	109(1)°		
<p(1)-o></p(1)-o>	1,548	S=4,	80 <o-p(1)-0< td=""><td>)></td><td>109,7°</td></o-p(1)-0<>)>	109,7°		

<u>**Tableau 41**</u>: Distances interatomiques (Å), angles (°) et valence des liaisons (s) dans Bi_{6.67}P₄O₂₀

P(2)O ₄						
P(2)-O(2)	1,555(11)	1,	18	O(2)-P(2)	-O(5)	110(2)°
P(2)-O(5)	1,521(14)	1,2	30	O(2)-P(2)	-O(6)	105(1)°
P(2)-O(6)	1,537(13)	1,2	24	O(2)-P(2)	-O(8)	109(1)°
P(2)-O(8)	1,543(13)	1,2	22	O(5)-P(2)	-O(6)	112(2)°
				O(5)-P(2)	-O(8)	110(2)°
				O(6)-P(2)	-O(8)	110(2)°
<p(2)-o></p(2)-o>	1,539	S=4	,94	<o-p(2< td=""><td>)-O></td><td>109,3°</td></o-p(2<>)-O>	109,3°
Environnement o	les atomes d'oxy	gène				
		S				S
$O(1)-Bi(2)_{110}$	2,451(12)	0,38	O(2)-	$Bi(1)_{112}$	2,429(13)	0,40
$O(1)-Bi(4)_{100}$ O(1)-P(1)	2,404(15) 1.539(12)	1.23	O(2)-	P(2)	1,555(11)	0,34
	-,		- (-)	- (-)	-,()	
		S=2,04				S=1,92
O(3)-Bi(2) [,] 111	2,567(11)	0,28	O(4)-	Bi(1) [,] 111	2,098(8)	0,99
O(3)-Bi(3)	2,466(11)	0,37	0(4)-	$Bi(2)_{100}$	2,392(13)	0,45
O(3)-P(1)	1,552(14)	1,19	O(4) -	$Bi(2)_{121}^{i}$ $Bi(4)_{110}^{i}$	2,256(10) 2,696(12)	0,65
			0(1)		2,090(12)	
		S=1,84				S=2,29
O(5)-Bi(2) [,] 111	2,728(14)	0,18	0(6)-	Bi(2) ₁₀₀	2,398(10)	0,44
O(5)-Bi(3)	2,357(9)	0,49	0(6)-	$Bi(4)_{111}$	2,537(10)	0,30
O(5)-P(2)	1,521(14)	1,30	U(6)	P(2)	1,537(13)	1,24
		S=1,97				S=1,98
O(7)-Bi(1) [,] 111	2,308(10)	0,56	O(8)-1	Bi(1) [,] 111	2,277(12)	0,61
O(7)-Bi(2), 121	2,550(9)	0,29	O(8)-3	Bi(3) [,] 111	2,716(12)	0,19
O(7)-Bi(3) ₀₁₀ O(7)-Bi(3)'111	2,184(13) 2,275(11)	0,78	O(8)-J	P(2)	1,545(15)	1,22
	,,_(11)					
		S=2,24				S=2,02
O(9)-Bi(1) ₀₀ ī	2,939(14)	0,10	O(10)	-Bi(1)' ₁₁₁	2,337(13)	0,52
$O(9)-Bi(3)_{100}$	2,716(12)	0,19	O(10)	$-Bi(2)_{100}$	2,650(8)	0,22
O(9)-P(1)	1,549(12)	1,20	U(10)	-P(1)	1,222(11)	1,18
		S=1,73				S=1,92

Si on se limite aux distances Bi - O inférieures à 3 Å, le polyèdre de coordination des atomes de bismuth est formé de six atomes d'oxygène pour Bi(1) et Bi(3) constituant des octaèdres déformés et de huit atomes d'oxygène dans le cas de Bi(2) et Bi(4) (Fig. 44). La coordination de l'atome Bi(1) est caractéristique de l'effet du doublet $6s^2$ du bismuth: quatre atomes d'oxygène sont à des distances courtes (comprises entre 2,098 et 2,337 Å) et sont situés d'un même côté de l'atome de bismuth, ils forment avec celui-ci une pyramide à base carrée déformée; de l'autre côté de l'atome de bismuth la coordination est complétée par l'atome d'oxygène O(2) à 2,429 Å et par l'atome O(9) beaucoup plus éloigné (2,939 Å). Pour la description de l'enchaînement des polyèdres nous avons exclu cet atome d'oxygène de la coordination du bismuth, ce qui est justifié par l'écart important entre cette distance Bi(1) - O(9) et toutes les autres longueurs Bi(1) - O du polyèdre.



Figure 44: Environnement des atomes de bismuth

Dans le cas de l'atome Bi(3), cinq distances Bi - O sont comprises entre 2,184 et 2,466Å; la sixième distance est plus longue (2,716 Å). Pour ces deux atomes de bismuth Bi(1) et Bi(3), la moyenne des distances Bi - O est proche (2,40 Å).

Dans le cas des atomes Bi(2) et Bi(4), les distances Bi - O sont réparties dans un large domaine (2,256 - 2,728 Å pour Bi(2) et 2,404 - 2,696 Å pour Bi(4)). L'atome Bi(4) est situé sur un centre de symétrie, ce qui peut paraître surprenant pour un atome possédant un doublet non liant; cependant l'agitation thermique de cet atome permet d'envisager un faible déplacement de celui-ci par rapport au centre de symétrie. Un essai d'affinement de cet atome en position générale ne nous a cependant pas permis de conclure.



Figure 45: (a) dimère $Bi(1)Bi(2)O_{11}$, (b) dimère $Bi(3)_2O_{10}$, (c) tétramère $Bi(1)_2Bi(2)_2O_{18}$

Le calcul de la valence moyenne des atomes Bi(1), Bi(2) et Bi(3) conduit à un résultat satisfaisant, la valence obtenue est proche de 3; pour l'atome Bi(4), elle est plus faible en accord avec le taux d'occupation partiel.

Les atomes de phosphore P(1) et P(2) sont en environnement tétraédrique très peu déformé; les distances P - O sont comprises entre 1,539 et 1,555 Å pour P(1) et entre 1,521 et 1,555 Å pour P(2).

La structure de Bi_{6,67}P₄O₂₀ peut être décrite comme un enchaînement de polyèdres BiO₅, BiO₆, BiO₈ et PO₄. Deux polyèdres Bi(1)O₅ et Bi(2)O₈ sont reliés par une arête O(4)-O(7) pour constituer une entité Bi(1)Bi(2)O₁₁ (Fig. 45a); deux dimères reliés par un centre de symétrie échangent deux arêtes O(4) - O(10) entre les polyèdres Bi(1)O₅ et Bi(2)O₈. D'autre part les polyèdres Bi(3)O₆ sont associés par paires par mise en commun d'une arête O(7) - O(7). Les dimères Bi(3)₂O₁₀ (Fig. 45b) ainsi formés relient les tétramères Bi(1)₂Bi(2)₂O₁₈ (Fig. 45c), par mise en commun des arêtes O(7) - O(8) avec les polyèdres Bi(1)O₅ et des faces O(7) - O(3) - O(5) avec les polyèdres Bi(2)O₈, pour constituer des chaînes parallèles à l'axe a de la maille (Fig. 46).



<u>Figure 46</u>: Enchaînement des polyèdres BiO_5 , BiO_6 et BiO_8 le long de l'axe a de la maille de $Bi_{6.67}P_4O_{20}$

Ces chaînes sont ensuite connectées par les polyèdres Bi(4)Og qui échangent à la fois une face O(1) - O(6) - O(4) avec un polyèdre Bi(2)Og et une arête O(2) - O(4) avec un polyèdre $Bi(1)O_5$ de deux chaînes reliées par le centre de symétrie occupé par l'atome Bi(4); l'ensemble constitue des feuillets parallèles au plan (010) (Fig. 47).

Les feuillets ainsi constitués sont finalement reliés par les tétraèdres PO₄. Le tétraèdre $P(1)O_4$ échange trois atomes d'oxygène avec un feuillet situé à la côte moyenne y=0 et le quatrième (O(10)) avec un second feuillet situé à la côte moyenne y = 1. Pour P(2)O₄, c'est l'inverse, il met en commun trois atomes d'oxygène avec le feuillet y = 1 et le quatrième (O(5)) avec le feuillet y = 0 (Fig. 48).

Ce composé est donc un oxyphosphate qui peut être formulé $Bi_{2/3}Bi_6O_4(PO_4)_4$. Les atomes d'oxygène O(4) et O(7), qui n'appartiennent pas aux ions phosphates, sont en environnement tétraédriques d'atomes de bismuth et la structure peut être décrite grâce à



Figure 47: Les feuillets (Bi_8O_{20})¹⁶- $_{\infty}$ parallèles au plan (010) dans $Bi_{6,67}P_4O_{20}$

un enchaînement des tétraèdres OBi₄. Il faut remarquer que la valence moyenne calculée pour ces atomes d'oxygène est supérieure à 2. Deux tétraèdres O(4)Bi₄ et deux tétraèdres O(7)Bi₄ sont reliés deux à deux par des arêtes opposées dans la succession O(4) - O(7) - O(7) - O(4) pour former un tétramère O₄Bi₁₀ linéaire (Fig. 49); ces tétraèdres sont ensuite associés par les arêtes Bi(2) Bi(2) pour former des chaînes parallèles à l'axe a de la maille de formule $(O_4Bi_8)_{\infty}$ ou $(O_4Bi_{7,33})_{\infty}$ si l'on tient compte de l'occupation partielle du site de l'atome Bi(4). Ces chaînes sont associées par les sommets Bi(4) des tétraèdres O(4)Bi₄ pour conduire aux feuillets de formule $[(O_4Bi_{6,66})^{12+}]_{\infty}$.



Figure 48: Projection de la structure $Bi_{6,67}P_4O_{20}$ suivant l'axe c

La cohésion du cristal est finalement assurée par des interactions entre ces feuillets et les ions PO_4^{3-} (Fig. 50).



Figure 50: Interaction entre feuillets $(O_4Bi_8)_{\infty}$ et PO_4^{3-} dans $Bi_{6,67}P_4O_{20}$

Dans l'oxyphosphate de formule $Bi_{6,67}(PO_4)_4O_4$, les différents atomes (6Bi, 4P et 20 Ox) occupent des sites de position générale x, y ,z de multiplicité 2, un atome de bismuth supplèmentaire occupe avec un taux de 2/3 un site particulier situé au centre de symétrie à l'origine. La charge de ce site est donc 2+. La formule peut donc s'écrire $Bi_{2/3}Bi_6(PO_4)_4O_4$. Nous avons envisagé de préparer des phases isotypes de formule $Bi_6M(PO_4)_4O_4$ en substituant les 2/3 Bi^{3+} par un ion divalent (Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+}) et des phases de formule $Bi_6Bi_{0,5}M_{0,5}(PO_4)_4O_4$ ou $M = Li^+$, Na^+ , K^+ dans lesquelles le site situé au centre de symétrie serait totalement occupé par 50 % d'ions Bi^{3+} et 50 % d'ions M^+ .

III.1.4 Synthèse des phases
$$Bi_6M(PO_4)_4O_4$$
 (M = Pb²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺) et
Bi₆Bi_{0,5}M_{0,5}(PO₄)₄O₄ (M = Li⁺, Na⁺, K⁺)

La synthèse par voie solide des différentes compositions est effectuée à partir des oxydes et des carbonates :

- oxyde de bismuth Bi₂O₃ (Aldrich) préalablement porté à 600°C pendant quelques heures dans le but de le décarbonater,

- l'hydrogénophosphate de diammonium (NH₄)₂HPO₄ (Fluka) utilisé tel quel,

- carbonates de calcium CaCO₃ (Prolabo RP), de strontium SrCO₃ (Aldrich), de lithium Li₂CO₃ (Prolabo RP), de sodium Na₂CO₃ (Prolabo RP) et de potassium K₂CO₃ (Prolabo RP) préalablement traités pour éliminer toute trace d'humidité,

- l'oxyde de plomb PbO (Aldrich) préalablement porté à 600°C pour éliminer toute trace éventuelle de carbonate ou de Pb₃O₄,

-l'oxyde de cadmium CdO (Johnson Matthey),

Les mélanges des différents constituants sont réalisés dans les proportions correspondant aux réactions :

 $3Bi_{2}O_{3} + MO + 4(NH_{4})_{2}HPO_{4} - Bi_{6}MP_{4}O_{20} + 8NH_{3} + 6H_{2}O \qquad (M=Pb, Cd)$ $3Bi_{2}O_{3} + MCO_{3} + 4(NH_{4})_{2}HPO_{4} - Bi_{6}MP_{4}O_{20} + 8NH_{3} + 6H_{2}O + CO_{2} \qquad (M=Ca, Sr)$ $3,25Bi_{2}O_{3} + 1/4 M_{2}CO_{3} + 4(NH_{4})_{2}HPO_{4} - Bi_{6},5M_{0},5P_{4}O_{20} + 8NH_{3} + 6H_{2}O + 1/4CO_{2} \qquad (M=Li, Na, K)$

Ces mélanges ont été broyés dans un mortier d'agate, portés dans des nacelles en or à 300° C puis 500°C pendant quelques heures (~10h) pour permettre la décomposition de l'hydrogénophosphate de diammonium; un broyage intermédiaire a été réalisé. Le traitement thermique des mélanges est effectué à 800°C pendant 48h. Les échantillons sont ensuite trempés à l'air. La pureté des phases obtenues est contrôlée grâce à un cliché de diffraction X réalisé à l'aide d'une chambre à focalisation Guinier-de Wolff (λ Cu = 1,54178 Å). Tous les essais se sont révélés positifs.



Figure 51 : Spectres des composés Bi6,5M0,5P4O20



<u>Figure 52</u> : Spectres des composés Bi₆MP₄O₂₀

Les paramètres de maille sont affinés à partir des spectres de diffraction X réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière et d'un porte échantillon tournant. Un domaine angulaire compris entre 7 et 80° est exploré avec un pas de mesure de 0,02° et un temps d'intégration de 1,5 s. La figure 51 représente les spectres de poudre des composés de formule $Bi_{6,5}M^I_{0,5}P_4O_{20}$ et la figure 52 correspond aux spectres des composés de formule $Bi_{6,5}M^{II}P_4O_{20}$. Les paramètres affinés avec le facteur de mérite défini par Smith et Snyder [58], des composés $Bi_{6,5}M_{0,5}P_4O_{20}$ (M = Li, Na, K) sont rassemblés dans le tableau 42; ceux des composés $Bi_{6,5}MP_4O_{20}$ (M = Sr, Cd, Ca, Pb) sont regroupés dans le tableau 43.

L'indexation des spectres de poudre de ces composés est présenté en annexe.

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α(°)	β(°)	γ(°)
Bi_{6,5}Li_{0,5}P₄O₂₀ F ₂₀ =71(0,0061,46)	9,214(2)	7,576(2)	6,976(2)	112,03(1)	93,56(1)	107,20(1)
Bi_{6,5}Na_{0,5}P₄O₂₀ F ₂₀ =108(0,0039,46)	9,203(2)	7,540(2)	6,921(1)	112,23(1)	93,64(1)	107,07(1)
Bi _{6,5} K _{0,5} P ₄ O ₂₀ F ₂₀ =94(0,0046,46)	9,198(2)	7,564(2)	6,963(2)	111,97(1)	93,40(1)	107,24(1)

<u> Tableau 42</u> : Paramètres des	composés B	'i6,5M0	$_{,5}P_{4}O_{20}$
--	------------	---------	--------------------

Tableau 43 : Paramètres des composés Bi₆MP₄O₂₀

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α(°)	β(°)	γ(°)
Bi₆SrP₄O₂₀ F ₂₀ =52(0,0084,46)	9,210(2)	7,523(2)	6,906(2)	112,42(1)	93,68(1)	107,00(1)
Bi₆CdP₄O₂₀ F ₂₀ =53(0,0082,46)	9,188(2)	7,513(2)	6,894(2)	112,03(1)	94,24(1)	106,81(2)
Bi₆CaP₄O₂₀ F ₂₀ =52(0,0085,46)	9,195(2)	7,540(2)	6,913(2)	112,19(1)	93,85(1)	107,10(2)
Bi₆PbP₄O₂₀ F ₂₀ =57(0,0076,46)	9,226(2)	7,584(2)	6,995(2)	112,04(1)	93,46(1)	107,25(2)

Les paramètres de maille évoluent peu. Il est évidemment difficile de corréler l'évolution de ces paramètres au rayon ionique du cation M^I ou M^{II}. Tout au plus, peut-on remarquer que pour les phases $Bi_6M^{II}(PO_4)_4O_4$, les paramètres a, b et c les plus petits sont obtenus avec M^{II} = Cd qui a le plus petit rayon ionique (Tableau 44).

<u>**Tableau 44**</u>: Rayon ionique (Å) pour M^{I} ou M^{II} en coordination 8 [92]

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
0,92	1,18	1,51	1,10	1,12	1,26	1,29	1,17

Dans le cas des composés $Bi_6M^I_{0,5}Bi_{0,5}(PO_4)_4O_4$ aucune réflexion de surstructure n'a pu être mise en évidence par diffraction X sur poudre. Des études sur monocristal devraient permettre de prévoir s'il existe un ordre entre atome de bismuth et atome alcalin.

Enfin, remarquons que pour M = Pb, l'oxyphosphate obtenu $Bi_6Pb(PO_4)_4O_4$ constitue le second oxyphosphate du diagramme $Bi_2O_3 - PbO - P_2O_5$. En effet Moore et *al*. [93] ont mis en évidence l'existence de $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ dont ils ont déterminé la structure.

CONCLUSION

Durant ce travail nous avons donc établi les diagrammes ternaires Bi_2O_3 - MO - P_2O_5 (M = Cu, Ni) à 800°C. Pour M = Cu, quatre composés définis ont été mis en évidence et leur composition précisée:

- BiCu₂PO₆ symétrie orthorhombique, G.S. Pnma, a = 11,776(1), b = 5,1730(6), c = 7,7903(6) Å; température de fusion 910° C

- Bi₄Cu₃P₂O₁₄ symétrie triclinique, G.S. PT , a = 12,478(2), b = 9,514(1), c = 5,2467(6) Å, α = 74,48(1), β = 79,50(1), γ = 81,48(1)°; température de fusion 840°C

- Bi₈Cu₅P₆O₃₂ symétrie monoclinique, a = 9,278(2), b = 22,380(5), c = 6,769(2)Å, $\beta = 96,39(2)^{\circ}$; température de fusion 860°C

- Bi₉CuP₃O₂₂ symétrie monoclinique , a = 6,223(2), b = 10,287(4), c = 10,805(4)Å, $\beta = 95,32(3)^{\circ}$; température de fusion 885°C

Pour M = Ni, le diagramme ne comporte qu'un composé défini BiNiPO₅ qui cristallise dans le système monoclinique (a = 7,1664(8), b = 11,206(1), c = 5,1732(6) Å, $\beta = 107,281(6)^{\circ}$, G.S. P2₁/n) et fond de façon congruente à 1040°C. Cette étude a également permis d'obtenir à température ambiante l'oxyphosphate Bi₃PO₇, vraisemblablement stabilisé par des impuretés à base de nickel; en effet, ce composé pur n'est stable qu'entre 890 et 945°C.

Les structures des phases BiCu₂PO₆, Bi₄Cu₃P₂O₁₄ et BiNiPO₅ ont été déterminées par diffraction X sur monocristal.

La structure de BiCu₂PO₆ est constituée de doubles chaînes $[Cu₂O₈]_{\infty}$, formées de pyramides à base carrée CuO₅, et de chaînes $[BiO_3]_{\infty}$, obtenues par mise en commun d'arêtes entre les pyramides BiO₅. Ces deux types de chaînes, se développant selon l'axe b, sont reliées entre elles pour former des couches parallèles au plan (100). Ces feuillets sont assemblés par les tétraèdres PO₄. Il s'agit en fait d'un oxyphosphate (BiCu₂O₂)PO₄. La structure de BiCu₂PO₆ est comparée à celle des composés BiMg₂XO₆ (X= V, P, As) dont les préparations et les structures ont été publiées durant cette étude.

L'existence du composé $BiCu_2VO_6$ a été récemment signalée; les paramètres de la maille orthorhombique sont proches de ceux de $BiCu_2PO_6$, cependant le groupe spatial est différent (C222₁). Nous avons étudié le système $BiCu_2PO_6$ - $BiCu_2VO_6$: deux solutions

solides $BiCu_2P_{1-x}V_xO_6$ existent à partir des composés extrêmes; le passage de l'une à l'autre a lieu vers x = 0,7, composition pour laquelle les deux solutions solides coexistent.

La structure de Bi₄Cu₃P₂O₁₄ est constituée de feuillets parallèles au plan (110) de formule $[Cu_3P_2O_{12}]_{\infty}$; ils résultent de l'association d'octaèdres CuO₆ et de pyramides à base carrée CuO₅ reliés entre eux soit directement, soit par l'intermédiaire des tétraèdres PO₄. Ces feuillets sont reliés par des colonnes $[Bi_2O]_{\infty}$ parallèles à l'axe c formées de tétraèdres Bi₄O associés par des arêtes. La structure de Bi₄Cu₃P₂O₁₄ est comparée à celle de Bi₄Cu₃V₂O₁₄.

Dans BiNiPO₅, des unités dimères Ni₂O₁₀, résultant de l'association de deux octaèdres NiO₆ par une arête, alternent avec des dimères Bi₂O₄, résultant de l'association de tétraèdres BiO₃E, pour former des chaînes Bi₂Ni₂O₁₀E₂ parallèles à l'axe c de la maille. Ces doubles chaînes mixtes sont reliées par les tétraèdres PO₄. Un composé isotype a été préparé avec le cobalt.

Enfin des monocristaux de l'oxyphosphate $Bi_{6,67}(PO_4)_4O_4$ ont été stabilisés lors d'essais de préparation d'oxyphosphates de bismuth et de cobalt. La structure est particulièrement originale. Un site, au centre de symétrie, est occupé par 0,67 cation Bi^{3+} , soit deux charges positives. Cet ion Bi^{3+} a pu être totalement substitué par des cations bivalents (Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺) pour conduire à la série de phases $Bi_6M^{II}(PO_4)_4O_4$ ou par (0,5 Bi^{3+} + 0,5 M^+) (M^+ = Li⁺, Na⁺, K⁺) pour donner la série $Bi_6Bi_{0,5}M^{I}_{0,5}(PO_4)_4O_4$.

Ce travail devra être complété par des études de propriétés physiques et notamment des interactions magnétiques:

(1) à l'intérieur des doubles chaînes $[Cu_2O_8]_{\infty}$ de BiCu₂XO₆ (X = P, V) où doivent coexister deux types de couplages.

(2) au sein des feuillets $[Cu_3X_2O_{12}]_{\infty}$ des composés $Bi_4Cu_3X_2O_{14}$ (X = P, V) où le couplage peut avoir lieu directement entre atomes de cuivre ou par l'intermédiaire des tétraèdres PO₄.

(3) à l'intérieur des dimères Ni₂O₁₀ de BiNiPO₅.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. TAKAHASHI and H. IWAHARA, Mater. Res. Bull., 13, 1447(1978).
- [2] M. DRACHE, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN, Solid State Ionics, 57, 245 (1992).
- [3] F. ABRAHAM, *Thèse d'état*, Lille (1981).
- [4] F. ABRAHAM, D. THOMAS et G. NOWOGROCKI, Bull. Soc. Fr. Minral. Cristallogr., 98, 25 (1975).
- [5] N. BETTAHAR, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN, F. ABRAHAM and D.THOMAS, J.of phys. and chem. of solids, 46 (3), 297 (1985).
- [6] J.C. BOIVIN, J. TREHOUX et D. THOMAS, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.,
 99, 193 (1976).
- [7] K. SREEDHAR, P. GANGULY and S. RAMASESHA, J. Phys. C. Solid State Phys., 21, 1129 (1988).
- [8] R. TROC, J. JANICKI, I. FILATOW, P. FISCHER and A. MURASIK, J. Phys.: Condens. Matter., 2, 6989 (1990).
- [9] E.W. ONG, G.H. KWEI, R.A. ROBINSON, B.L. RAMAKISHNA and R.B. VONDREELE, *Phys. Review B*, **42** (7), 4255 (1990).
- [10] J.L. GARCIA-MUNOZ, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, F. SAPINA, M.J.
 SANCHIS, R. IBANEZ and D. BELTRAN-PORTER, J. PHYS. Condens. Matter., 2, 2205 (1990).
- [11] C. MICHEL, M. HERVIEU, M.M. BOREL, A. GRANDIN, F. DESLANDES, J.
 PROVOST and B. RAVEAU, J. Phys. B. Condens. Matter., 68, 421 (1987).
- [12] M.A. SUBRAMANIAN, C.C TORARDI, J.C. CALABRESSE, J.
 GOPALAKRISHNAN, K.J. MORRISSEY, T.R. ASKEN, R.B. FLIPPEN, U.
 CHOWDHRY and A.W. SLEIGHT, *Science*, 239, 1015 (1989).
- [13] A.A BALLMAN, J. Crystal Growth, 1, 37 (1967).
- [14] G. BLASSE, *Philips Res. Rep.*, **23**,344 (1968).
- [15] L.H. BRIXNER, Mater. Res. Bull., 13, 563 (1978).
- [16] W.I.F DAVID, A.M. GLAZER and A.W. HEWAT, *Phase Transitions*, 1, 155 (1979).

- [17] A.W. SLEIGHT, H.Y. CHEN, and A. FERRETTI, Mater. Res. Bull., 14, 1571 (1979).
- [18] J.C. BOIVIN, *Thèse d'etat*, Lille (1975).
- [19] N. BETTAHAR, *Thèse 3ème cycle*, Lille (1987).
- [20] F. HONNART, Thèse Docteur Ingénieur, Lille (1988).
- [21] G. THAMEUR, *Thèse 3ème cycle*, Lille (1987).
- [22] J. TREHOUX, Thèse de Doctorat es-sciences, Lille (1981).
- [23] P. CONFLANT, *Thèse de Doctorat es-sciences*, Lille (1985).
- [24] M.F. DEBREUILLE-GRESSE, *Thèse 3ème cycle*, Lille (1986).
- [25] F. ABRAHAM, M.F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE et G. NOWOGROCKI, Solid State Ionics, 28-30, 529 (1988).
- [26] M. TOUBOUL, J. LOKAY, L. TESSIER, V. KETTMAN et V. VRABEL, Acta Crystallogr., Sect. C, 48, 1178 (1992).
- [27] F.ABRAHAM, J.C. BOIVIN, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, Solid State Ionics, 40-41, 934 (1990).
- [28] R.N. VANNIER, *Thèse 3ème cycle*, Lille (1986).
- [29] R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F.ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, J. Solid State Chem., 103, 441 (1993).
- [30] R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, G. NOWOGROCKI, F.ABRAHAM et J.C.
 BOIVIN, Solid State Ionics, 53-56, 713 (1992)
- [31] T. IHARADA, A. HAMMOUCHA, J. FOULETIER, M. KLEITZ, J.C. BOIVIN et
 G. MAIRESSE, *Solid State Ionics*, 48, 257-265 (1991).
- [32] R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F.ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, Solid State Ionics, 70/71, 248-252 (1994).
- [33] M. ANNE, M. BACMAN, E. PERNOT, F. ABRAHAM, G. MAIRESSE et
 P. STROBEL, *Physica B*, 180 et 181, 621-623 (1992).
- [34] J.C. BOIVIN, R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F.ABRAHAM etG. NOWOGROCKI, *ISSI. Lett.*, 3, N°4, 14-16 (1992).
- [35] G. MAIRESSE, Fast Ion Transport in Solids, 271-290 (1993).

- [36] B. SEREIN-VERDONCK, *Thèse 3ème cycle*, Lille (1991).
- [37] J.P. WIGNACOURT, M. DRACHE, P. CONFLANT and J.C. BOIVIN, J. Chim. Phys., 88, 1933 (1991).
- [38] J.C. BOIVIN, D. THOMAS et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc. Paris, 276, 1105 (1973).
- [39] J.C. BOIVIN, P. CONFLANT et D. THOMAS, Mater. Res. Bull., 11, 1503 (1976).
- [40] P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, Rev. Chim. Miner., 14, 249 (1977).
- [41] N. BETTAHAR, P. CONFLANT and F. ABRAHAM, J.of Alloys and Compounds 188, 211 (1992).
- [42] J.P. WIGNACOURT, M. DRACHE, P. CONFLANT and J.C. BOIVIN, J. Chim. Phys., 88, 1939 (1991).
- [43] R.C.L. MOONEY SLATER, Z. Kristallogr., 117, 371 (1962).
- [44] R. MASSE et A. DURIF, C.R. Acad. Sc. Paris, 17, 849 (1985).
- [45] N. HILMER, N.N. CHUDINOVA, and K.H. JOST, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*,
 14, 1178 (1978).
- [46] L.A. TEZIKOVA, N.N. CHUDINOVA, P.M. FEDOROV and A.V. LAVROV, Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 10, 1764 (1974).
- [47] K.K. PALKINA and K.H. JOST, Acta Crystallogr., B31, 2281 (1975).
- [48] M.C. BALL, J. Chem. Soc. (A), 1113 (1968).
- [49] R. HUSSIAN, A. HUSSAIN, M.Z JAMIL et RAD, *Indian J. Chem.*, 21A, 160 (1982).
- [50] B.E. ROBERTSON, C. CALVO, Acta Crystallogr., 22, 665 (1967).
- [51] B.E. ROBERTSON, C. CALVO, Can. J. of Chem., 46, 605 (1968).
- [52] M. LAÜGT, J.C. GUITEL, I. TORDJMAN et G. BASSI, *Acta Crystallogr.*, B28, 201 (1972).
- [53] M. BRUNEL-LAÜGT et J.C. GUITEL, Acta Crystallogr., **B33**, 3465 (1977).
- [54] M. BRUNEL-LAÜGT et J.C. GUITEL, J. of Solid State Chem., 25, 39 (1978).
- [55] A. GHOSH and D. CHABRAVORTY, J. Phys : Condens. Matter., 2931, (1990).
- [56] A. GHOSH and D. CHABRAVORTY, J. Phys: Condens. Matter., 5365, (1990).

- [57] P.E. WERNER, L. ERIKSSON et M. WESTDHAL, J. Appl. Crystallogr., 18, 367 (1985).
- [58] G.S. SMITH and R.J SNYDER, J. Appl. Crystallogr., 12, 60 (1979).
- [59] S. ASBRINK and L.J. NORRBY, Acta Crystallogr., B26, 8 (1970).
- [60] N.E BRESE, M.O' KEEFFE, B.L. RAMAKRISHNA and R.B. VON DREELE, J. of Solid State Chem., 89, 184 (1990).
- [61] C.T. PREWITT, SFLS-5. *Report ORNL-TM 305*. Oak ridge national laboratory, Oak ridge, Tennessee.
- [62] "International tables for X-ray crystallography", Vol IV, Kynoch Press, Birmingham, (1974).
- [63] D. T. CROMER and D. LIBERMAN, J. Chem. Phys., 53, 1891 (1970).
- [64] J. De MEULENAER and H. TOMPA, Acta Crystallogr., 19, 1014 (1965).
- [65] RENEWNHAM, R.W. WOLF and J.F. DORRIAN, *Mater. Res. Bull.*, 6, 1029 (1971).
- [66] J. HUANG and A.W. SLEIGHT, J. of Solid State Chem., 100, 170 (1992).
- [67] J. HUANG, Q. GU and A.W. SLEIGHT, J. of Solid State Chem., 105, 599 (1993).
- [68] I.D BROWN and R.D SHANNON, Acta Crystallogr., A29, 266-282 (1973).
- [69] I.D BROWN and D. ALTERMATT, Acta Crystallogr., B41, 240-244 (1985).
- [70] Programm SHELXS 86, G.M. SHELDRICK, Program for Crystal Structure Determination (1986) - Germany.
- [71] G.B. DEACON, B.M. GATEHOUSE and G.N. WARDD, Acta Crystallogr., C50, 1178-1180, (1994).
- [72] A. RAMANAN, J. GOPALAKRISLANAN and C.N.R. RAV, *Mat. Res. Bull.*, 16, 169 (1981).
- [73] F. HULLIGER, Structural Chemistry of layer-type phases, ed. F. Levy, p 103, Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1976).
- [74] Yu.Ya. TOMASHPOL'SKÜ, E.V. ZUBOVA, K.P. BURDINA and YU.
 N.VENEVTSEV, Soviet Phys. Crystallogr., 13, 859 (1969).
- [75] J.F. SARVER, Trans. Brit. Ceram. Soc., 65, 191 (1966).

- [76] H. McMURDIE, Powder Diffraction, 2, 49 (1987).
- [77] C. CALVO, R. FAGGIANI, Can. J. Chem., 53, 1516 (1975).
- [78] K. LUKASZEWICZ, Bull. Acad. Polonaise SCI. 15, 47 (1967).
- [79] C. CALVO, Acta Cryst., 23, 289 (1967).
- [80] K. LUKASZEWICZ, Bull. Acad. Polonaise SCI. 15, 53 (1967).
- [81] A. PIETRASZKO and K. LUKASZEWICZ, Bull. Acad. Polonaise SCI. 16, 182 (1968).
- [82] C. CALVO, Can. J. of Chem., 43, 1139 (1965).
- [83] B.E. ROBERTSON and C. CALVO, J. of Solid State Chem., 1, 120 (1970).
- [84] R. MASSE, J.C. GUITEL and A. DURIF., Mat. Res. Bull., 14, 337 (1979).
- [85] Natl. Bur. Stand. (U. S) Monogr., 25, 14 (1977).
- [86] L.Kh. MINACHEVA, A.S. ANTSVSHKINA, M. A. PORAI-KOSHITS et al., Koordinats. Khim, 8, 89 (1982).
- [87] A.V. LAVROV, T.A. BYKANOVA and YU.M. KESSLER, *Inorg. Mater.* (Engl. Tansl.), 13, 274 (1977).
- [88] B. ELBALI, A. BOUKHARI, J. ARIDE, M. BELAICHE, F. ABRAHAM and M. DRILLON, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 61 (1994).
- [89] B. ELBALI, A. BOUKHARI, J. ARIDE and F. ABRAHAM, J. of Solid State Chem., 104, 453 (1993).
- [90] F. ABRAHAM, M. KETATNI, G. MAIRESSE and B. MERNARI, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31, 313 (1994).
- [91] D. GRIER, G. McCARTHY, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant - in -Aid (1991).
- [92] R.D. SHANNON, Acta Crystallogr., A32, 751-767 (1976).
- [93] E.P. MOORE, H. -Y. CHEN, L.H. BRIXNER and C.M. FORIS, *Mater. Res. Bull.*, 17, 653 (1982).

ANNEXE

Spectres de poudre des phases $Bi_6 M^{II}(PO_4)_4 O_4$ (M=Sr, Ca, Cd, Pb) et $Bi_6(Bi^{III}_{0,5}M^I_{0,5})(PO_4)_4 O_4$ (M=Li, Na, K)

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
010	6,55	6,55	23,8
0 0 1	6,29	6,28	23,4
011	5,93	5,93	18,1
10Ī	5,63	5,63	12,3
101	4,66	4,66	6,6
200	4,31	4,31	5,6
1 Ī Ī	3,990	3,989	28,0
2 1 1	3,717	3,716	16,7
021	3,580	3,580	24,5
1 2 0	3,488	3,487	16,3
· 020	3,277	3,277	26,4
201	3,267	3,267	29,9
112	3,240	3,240	100
2 2 1	3,200	3,199	62,9
210	3,141	3,141	57,8
3 1 0	3,047	3,046	25,9
301	2,834	2,834	11,0
102	2,779	2,780	40,7
311	2,758	2,758	48,9
1 2 1	2,666	2,665	36,7
2 2 2	2,601	2,601	16,4
1 1 2	2,568	2,567	4,8
211	2,488	2,488	9,2
311	2,469	2,469	12,8
031	2,396	2,396	16,8
4 1 0	2,296	2,296	12,0
2 3 2	2,239	2,239	7,2
121	2,214	2,214	17,5
420	0.155	2,177	8.2
1 2 3 ∫	2,177	2,177	8,2
1 1 3	2,162	2,162	10,2
330	2,127	2,127	16,5
4 1 1	2,112	2,113	10,8
203	2,049	2,049	8,1
1 3 3	1,982	1,983	15,9
4 0 2	1,968	1,968	6,3
$32\overline{2}$	1,947	1,947	22,6
	1,832 1,800	1,852	3,9

<u>**Tableau A1**</u>: Spectre de poudre de $Bi_{6,67}Na_{0,5}P_4O_{20}$

·
h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
010	6 58	6 59	17 4
0 0 1	6,33	6,34	16,1
011	5,94	5,95	17,8
101	5,65	5,65	14,6
101	4,69	4,69	3,6
200	4,31	4,31	4,8
111	4,02	4,02	31,9
211	3,731	3,729	16,2
021	3,586	3,586	25,5
1 2 0	3,503	3,504	10,9
211)		3,292	
. 020	3,292	3,292	18,8
201	3,285	3,283	47,0
112	3,248	3,248	100
2 2 1	3,208	3,208	72,4
210	3,144	3,144	68,6
310	3,045	3,045	23,2
301	2,829	2,829	9,3
102	2,804	2,805	39,2
3 1 1	2,760	2,760	42,2
121	2,685	2,685	44,5
222	2,612	2,612	14,5
1 1 2	2,588	2,588	4,3
211	2,501	2,501	14,6
3 1 Ī	2,464	2,464	8,0
031	2,402	2,401	19,6
410	2,298	2,300	7,9
023	2.246	2,246	77
2 3 2 J	2,246	2,246	/,/
121	2,230	2,229	12,7
1 1 3	2,180	2,179	8,9
123	2,157	2,157	6,6
$3 \overline{3} 0$	2,134	2,134	22,4
411	2,115	2,116	17,3
$2 0 \overline{3}$	2,060	2,060	7,0
1 3 3	1,990	1,989	17,3
103	1 066	1,966	0.7
4 0 <u>2</u> ∫	1,900	1,966	7,1
322	1,944	1,944	18,4
213	1,845	1,845	14,2
013	1 806	1,807	0 1
4 Ī 2 j	1,000	1,806	7,1

<u>**Tableau**</u> A2</u> : Spectre de poudre de $Bi_{6,67}K_{0,5}P_4O_{20}$

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
010	6,59	6,59	25,5
001	6,34	6,34	19,3
011	5,96	5,96	22,1
1 0 T	5,67	5,67	17,2
101	4,69	4,69	6,8
200	4,32	4,32	5,7
1 1 1	4,022	4,023	33,0
211	3,732	3,731	10,5
021	3,594	3,594	22,5
120	3,508	3,509	20,2
020	3,295	3,296	22,1
201	3,286	3,282	33,8
112	3,256	3,256	100
2 2 1	3,213	3,212	62,0
210	3,148	3,148	67,9
310	3,052	3,051	19,2
301	2,836	2,837	6,4
102	2,805	2,804	27,5
3 1 1	2,768	2,767	34,8
1 2 1	2,687	2,687	32,9
222	2,615	2,615	13,9
1 1 2	2,589	2,591	12,0
211	2,502	2,501	5,5
3 1 Ī	2,472	2,470	9,3
03Ī	2,406	2,406	16,6
4 1 0	2,298	2,299	4,4
232	2,250	2,250	5,4
121	2,230	2,229	13,7
1 1 3	2,181	2,181	8,0
123	2,164	2,164	2,7
$3\overline{3}0$	2,138	2,138	16,8
4 1 1	2,117	2,118	7,7
203	2,064	2,065	11,3
1 3 3	1,993	1,993	16,9
402	1,973	1,972	6,5
3 2 2	1,949	1,949	9,7
2 1 3	1,849	1,849	10,2
4 T 2	1,806	1,807	6,7

<u>**Tableau A3**</u>: Spectre de poudre de $Bi_{6,67}Li_{0,5}P_4O_{20}$

·

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
010	6,53	6,53	23,7
0 0 1	6,26	6,26	16,2
011	5,93	5,93	23,9
101	5,63	5,62	15,0
101	4,64	4,65	4,7
200	4,32	4,32	8,0
1 1 1	3,974	3,972	37,0
2 1 1	3,715	3,714	15,4
021	3,574	3,574	24,5
1 2 0	3,473	3,475	10,2
0201		3,265	
201	3,263	3,263	47,9
112	3,236	3,237	100
2 2 1	3,196	3,195	72,9
210	3,139	3,139	56,7
3 1 0	3,047	3,047	25,6
301	2,835	2,837	10,1
102	2,771	2,770	28,2
3 1 1	2,757	2,756	57,4
1 2 1	2,654	2,653	33,0
2 2 2	2,598	2,597	20,3
1 1 2	2,555	2,555	8,6
211	2,482	2,482	8,3
311	2,472	2,471	10,5
0 3 T	2,391	2,391	20,0
4 1 0	2,296	2,297	7,9
232	2,236	2,236	3,6
121	2,206	2,206	20,5
1 1 3	2,156	2,156	18,2
1 2 3	2,150	2,150	13,2
3 3 0	2,122	2,122	21,4
4 1 1	2,114	2,113	16,0
203	2,043	2,044	13,0
1 3 3	1,980	1,980	18,3
402	1,969	1,969	8,0
3 2 2	1,948	1,948	12,9
2 1 3	1,826	1,826	16,8
412	1,798	1,798	7,7

<u>**Tableau A4**</u>: Spectre de poudre de $Bi_{6,67}SrP_4O_{20}$

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
010	6,56	6,55	14,3
0 0 1	6,27	6,27	22,7
0 1 ī	5,93	5,93	20,6
10Ī	5,64	5,64	17,0
101	4,64	4,64	9,2
200	4,31	4,30	4,3
1 1 1	3,992	3,991	25,2
2 Ī 1	3,706	3,706	9,8
021	3,579	3,579	20,8
1 2 0	3,488	3,488	14,8
020	3,274	3,275	25,0
201	3,257	3,257	13,9
112	3,239	3,239	100
2 2 1	3,196	3,196	59,7
210	3,135	3,134	56,9
310	3,043	3,044	24,6
301	2,832	2,834	7,2
102	2,771	2,772	20,2
311	2,760	2,760	48,8
1 2 Ī	2,665	2,666	40,7
222	2,594	2,595	17,8
1 1 2	2,567	2,566	8,6
211	2,480	2,481	9,2
311	2,468	2,467	15,2
031	2,395	2,395	15,8
410	2,294	2,293	8,4
2 3 2	2,237	2,236	2,1
121	2,210	2,210	10,2
1 🛛 3	2,157	2,157	17,8
1 2 3	2,152	2,152	9,2
330	2,128	2,128	18,0
411	2,108	2,108	16,6
203	2,050	2,049	8,5
1 3 3	1,979	1,980	15,5
402	1,969	1,969	10,5
3 2 2	1,945	1,946	20,8
2 1 3	1,832	1,833	20,5
4 ī 2	1,793	1,793	9,4

<u>**Tableau A5**</u> : Spectre de poudre de $Bi_{6,67}CaP_4O_{20}$

h k l	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	I/I ₀
010	6,54	6,54	21,5
001	6,26	6,25	14,2
011	5,91	5,90	15,0
101	5,63	5,63	10,7
101	4,63	4,63	10,6
200	4,31	4,30	4,3
1 Ī Ī	3,987	3,987	22,6
2 Ī 1	3,686	3,688	12,3
021	3,569	3,571	18,7
120	3,478	3,480	12,0
020	3,273	3,271	21,2
201	3,246	3,247	30,3
112	3,237	3,237	100
2 2 1	3,177	3,177	62,3
210	3,135	3,135	53,7
310	3,039	3,039	19,0
3 0 Ī	2,838	2,838	8,1
102		2,763	
3 Ī Ī J	2,761	2,760	66,9
1 2 1	2,663	2,662	41,1
222	2,579	2,579	11,6
1 Ī Ī	2,563	2,563	10,2
211	2,477	2,478	7,4
3 1 Ī	2,472	2,471	13,9
031	2,390	2,391	15,6
410	2,290	2,290	6,7
121	2,208	2,208	18,5
1 1 3	a 440	2,148	
1 2 3 J	2,148	2,148	13,2
$3 \overline{3} 0$	2,122	2,122	21,0
411	2,103	2,102	9,0
203	2,049	2,049	10,4
1331	1	1,971	
4 0 2 5	1,971	1,972	12,4
322	1,949	1,949	13,1
2 1 3	1,831	1,831	6,2
4 1 2	1,786	1,786	2,3

<u>**Tableau A6**</u>: Spectre de poudre de $Bi_{6,67}CdP_4O_{20}$

d _{obs} (Å	<i>l</i>)	dc	al (Å)	I/I	0
6,60			6,59	25,	1
6,36			6,36	9,	,1
5,97			5,97	12,	8
5,67			5,67	5,	,4
5,24			5,24	5,	1
4,71			4,71	7,	6
4,32			4,32	9,	4
4,031	1		4,030	31,	3
3,741	1		3,740	16,	5
3,598	8		3,597	27,	4
3,513	3		3,512	10,	2
			3,299		
3,295	5		3,291	37,	2
3,263	3		3,263	100	0
3,219	9		3,219	71,	5
3,152	2		3,152	67,	0
3,056	5		3,055	16,	1
2,840	0		2,840	8,	3
2,813	3		2,813	33,	3
2,770	0		2,770	47,	5
2,692	2		2,692	41,	4
2,620	0		2,621	17,	4
2,597	7		2,597	5,;	2
2,506	5		2,506	3,	8
2,473	3		2,472	8,	4
2,408	8		2,408	19,	3
2,303	3		2,302	7,	8
2,254	4		2,254	10,4	4
2,234	4		2,233	12,	9
2,188	8		2,188	12,1	2
2,141	1		2,140	23,	0
2,122	2		2,122	16,.	5
2,068	8		2,069	10,4	4
1,998	8		1,998	16,	5
1,974	4		1,974	10,	3
1,951	1		1,951	16,	8
1,852	2		1,852	WE INTERVALUE 19,	2
1,811	1		1,812	SECTION 3,	2
1,852	1			1,812	1,812 1,812 SECTION DE SCIENCES

<u>Tableau A7</u>: Spectre de poudre de $Bi_{6,67}PbP_4O_{20}$