

N° d'ordre : 2792

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIÈRE ET DU RAYONNEMENT
U.F.R. de chimie

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par Natacha HENRY

NOUVEAUX OXYDES DE METAUX DE TRANSITION A
VALENCE MIXTE OU INUSUELLE : LES COMPOSES
 $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x}^{\text{II/III}}\text{O}_4$ (M=Bi, Pb), $\text{Pb}_2\text{V}^{\text{III}}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_{8,5}$ et $\text{Pb}_3\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{V}_2\text{O}_{16}$.

soutenue le 29 septembre 2000

Président de jury: M. F. ABRAHAM

Rapporteurs : M. D. AVIGNANT
M. P. LACORRE

Examineurs : M. J.C. BOIVIN
M. C. MASQUELIER
M. O. MENTRE



A Marin, Sophia, Suzanne, Christian et Eric

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S. UPRES A 8012) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigé par Monsieur Francis ABRAHAM, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (U.S.T.L.), à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour avoir codirigé ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail.

Monsieur Daniel AVIGNANT, professeur à l'université de Clermont Ferrand et Monsieur Philippe LACORRE, Directeur de recherche au CNRS au MANS m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'université des Sciences et Technologies de Lille, qui a dirigé ce travail.

Qu'il me soit également permis de remercier Monsieur Christian MASQUELIER, Professeur à l'université de Picardie, qui a aimablement accepté de participer au jury de cette thèse.

Je n'oublierai pas Monsieur Olivier MENTRE, Chargé de Recherche au CNRS à Lille ; malgré nos fréquentes « *prises de bec* », son soutien et sa présence m'ont aidée à mener à bien ce travail. Je lui suis reconnaissante d'avoir bien voulu participer à ce jury. Et le remercie sincèrement pour tout.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire qui ont contribué à l'ambiance chaleureuse.

Je voudrais également remercier les techniciennes Nora, Laurence et Françoise, pour leur disponibilité, les produits et les analyses. Mais également Monsieur Guy NOWOGROCKI pour son esprit scientifique, pour sa constante disponibilité et ses bonnes blagues au thé. Merci André pour m'avoir laissé utiliser ton ordinateur et même pour te l'avoir enlevé.

J'ai une pensée toute particulière pour Odile et Sofie, qui même si elles m'ont abandonnée pour ma dernière année, ont toujours été là pour me soutenir dans les moments difficiles. J'espère ne pas les perdre de vue ! ! ! Arno et François, je vous remercie d'avoir pris un train pour venir assister à ma thèse, même si j'ai un doute à propos de vos motivations (Pots.....).

Je voudrais dire un grand merci du fond du cœur à « Mum » qui m'a toujours soutenue et encouragée. Je suis consciente de la patience et de la générosité qu'elle a eue à mon égard. Je n'oublierai pas non plus Karine, Philippe et leurs filles, ils sauront pourquoi et puis la liste serait trop longue. Enfin une pensée très émue pour Serge et Coco qui m'ont permis de réaliser ma première expérience dans un laboratoire de chimie.

On dit toujours le meilleur pour la fin, Laurent merci pour ta présence, ton soutien, ton amour tout simplement ! ! ! J'espère que cette année à venir nous amènera tout le bonheur que nous avons semé.

Sommaire

Sommaire

<u>Introduction générale.</u>	5
<u>Première Partie : Les phases dérivées de Bi_2CuO_4.</u>	9
<u>Chapitre I : Etude bibliographique de Bi_2CuO_4.</u>	9
<u>I-1- Etudes structurales.</u>	9
I-1-A- Bi_2CuO_4.	9
I-1-A-1- Bi_2CuO_4 préparé par voie solide.	9
I-1-A-2- Bi_2CuO_4 préparé par voie hydrothermale.	14
I-1-B- Composés isotypes.	15
<u>I-2- Etude des propriétés magnétiques.</u>	20
I-2-A- Bi_2CuO_4 préparé par voie solide.	20
I-2-B- Bi_2CuO_4 préparé par voie hydrothermale.	24
<u>Chapitre II : Les phases $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ avec $\text{M}=\text{Bi}$, $x=0,08$ et $\text{M}=\text{Pb}$, $x=0,04$.</u>	29
<u>II-1- Introduction.</u>	29
<u>II-2- Les phases $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Bi}$, Pb) : Synthèse et caractérisation structurale.</u>	31
II-2-A- $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.	31
II-2-A-1- Synthèse.	31
II-2-A-1-a- Mise en évidence d'une nouvelle phase.	31
II-2-A-1-b- Optimisation des conditions de synthèse.	33
II-2-A-1-b-1- Choix des réactifs et de la température de synthèse.	33
II-2-A-1-b-2- Etude de l'influence du pH.	33
II-2-A-1-b-3- Etude de l'influence du temps de réaction.	35

II-2-A-1-c- Diagramme de diffraction X sur poudre.	37
II-2-A-2- Détermination structurale.	40
II-2-A-2-a- Diffraction sur monocristal.	40
II-1-A-2-a-1 Données collectées sur diffractomètre CAD4 ENRAF NONIUS.	40
II-1-A-2-a-2- Données collectées sur diffractomètre Bruker SMART CCD.	44
II-2-A-2-b- Diffraction des neutrons sur poudre à 290K.	47
II-2-B- $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$.	53
II-2-B-1- Synthèse.	53
II-2-B-2- Détermination de la structure par diffraction X sur monocristal.	55
II-2-C- Etudes par spectroscopie.	61
II-2-C-1- Spectroscopie infrarouge.	61
II-2-C-2- XANES.	62
<u>II-3- Les phases $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$: Description de la structure et discussion.</u>	63
<u>II-4- Caractérisation physico-chimique.</u>	68
II-4-A- Evolution thermique.	68
II-4-B- Etudes magnétiques.	74
<u>Conclusion.</u>	80
<u>Chapitre III : La phase « $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$ ».</u>	83
<u>III-1- Synthèse.</u>	83
III-1-A- Mise au point de la synthèse.	83
III-1-B- Diffraction des rayons X.	86
<u>III-2- Etudes par spectroscopie.</u>	88
III-2-A- Spectroscopie infrarouge.	88
III-2-B- XANES.	89
<u>III-3- Essais de détermination de la structure.</u>	91
III-3-A- Diffraction des rayons X sur poudre.	91
III-3-B- Diffraction des neutrons sur poudre.	93
<u>III-4- Comportement thermique.</u>	99
III-4-A- Analyse thermogravimétrique.	99
III-4-A- Thermodiffraction X.	99
<u>III-5- Etudes magnétiques.</u>	104
<u>Conclusion.</u>	107

<u>Chapitre IV : Caractérisation des oxynitrates de bismuth</u>	109
<i>Bi₂O₂(NO₃)(OH) et BiO(NO₃).</i>	
<u>IV-1- Bi₂O₂(NO₃)(OH).</u>	110
IV-1-A- Synthèse.	110
IV-1-B- Diffraction des rayons X sur poudre.	110
IV-1-C- Analyse thermique.	114
IV-1-C-1- Thermodiffraction X.	114
IV-1-C-2- Analyse thermogravimétrique.	115
IV-1-D- Analyse des ions nitrate.	117
IV-1-D-1- Spectroscopie infrarouge.	117
IV-1-D-2- Dosage des ions nitrate par la méthode de Devarda/Kjeldhal.	118
<u>IV-2- BiO(NO₃).</u>	123
IV-2-A- Synthèse.	123
IV-2-B- Diffraction des rayons X sur poudre.	123
IV-2-C- Analyse thermique.	126
IV-2-C-1- Thermodiffraction X.	126
IV-2-C-2- Analyse thermogravimétrique.	127
IV-2-D- Analyse des ions nitrate.	129
IV-2-D-1- Spectroscopie infrarouge.	129
IV-1-D-2- Dosage des ions nitrate par la méthode de Devarda/Kjeldhal.	130
<u>Deuxième Partie : Etude structurale de deux nouveaux oxyvanadates de plomb :</u>	133
<i>Pb₂V₃O_{8,5} et Pb₃Mn₅V₂O₁₆.</i>	
<u>Introduction.</u>	133
<u>Chapitre I : Pb₂V₃O_{8,5} : Composé à chaîne de type rutile de V(III).</u>	135
<u>I-1- Détermination de la structure.</u>	135
I-1-A- Collecte et traitement des données.	135
I-1-B- Détermination et affinement de la structure.	137
<u>I-2- Description de la structure de Pb₂V₃O_{8,5}.</u>	141
<u>I-3- Structure des phases A₂V₃O₉ (A=Ba, Sr, Pb).</u>	150
<u>I-4- Synthèse de nouveaux matériaux par « condensation » des tétraèdres VO₄ : Aspects prévisionnels.</u>	156

<u>Chapitre II : $Pb_3Mn_5V_2O_{16}$ composé de Mn(II) et Mn(IV).</u>	161
<u>II-1- Détermination de la structure.</u>	161
II-1-A- Collecte et traitement des données.	161
II-1-B- Affinement de la structure.	163
<u>II-2- Description de la structure.</u>	165
II-2-A- Description des environnements atomiques.	165
II-2-B- Description de la structure à l'aide des polyèdres.	170
II-2-C- Description de la structure à partir d'un empilement de couches de type compact.	173
II-2-C-1- Rappels.	173
II-2-C-2- Structure de $Pb_3Mn_5V_2O_{16}$.	175
II-2-D- Diagramme de poudre calculé.	177
<u>II-3- Discussion.</u>	179
<u>II-4- Essais de synthèse.</u>	185
<u>Conclusion générale.</u>	189
<u>Références.</u>	191

Introduction générale

Les oxydes contenant un métal de transition ont toujours fait l'objet de nombreuses études de la part des chimistes du solide. Ils sont même à l'origine de la naissance de cette discipline. Ce succès est lié, certes aux nombreuses possibilités structurales, mais également à la diversité, l'importance et souvent l'originalité de leurs propriétés physiques, notamment dans les domaines électriques et magnétiques. Celles-ci résultent souvent de la coexistence dans le même matériau d'un métal à deux degrés d'oxydation. A cet égard les découvertes, encore récentes, de la supraconductivité dans les oxydes à base de cuivre et de la magnétorésistance géante d'oxydes à base de manganèse sont particulièrement significatives.

Les oxydes à base d'éléments tels que le bismuth ou le plomb présentent également des propriétés remarquables liées le plus souvent à l'activité stéréochimique du doublet électronique.

Plusieurs oxydes contenant à la fois l'élément bismuth ou plomb et un élément de transition ont été préparés pour la première fois au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide. Citons :

- Bi_2CuO_4 qui a fait l'objet de nombreuses études pour ses propriétés magnétiques [1-21].
- $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ utilisé comme matériau d'électrode de capteurs à oxygène en zirconne stabilisée [22-23].
- $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, le composé à l'origine de la famille des BIMEVOX, matériaux conducteurs par ions oxyde à basse température [24-28].
- $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$, un composé présentant des phénomènes de frustration de spin dans un réseau triangulaire bidimensionnel antiferromagnétique [29-32].
- $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ et les composé $\text{A}_2\text{V}_3\text{O}_9$ (A=Ba, Sr) contenant des ions vanadyl [29, 33-34].

Le premier de ces composés et les oxydes de plomb et de vanadium cités précédemment sont à l'origine de notre travail de thèse. Les résultats obtenus seront présentés dans deux parties distinctes.

Avant cette étude, aucune oxydation partielle du cuivre n'avait pu être réalisée à partir de Bi_2CuO_4 . Cette constatation est assez surprenante pour deux raisons :

- 1) des phases isotypes existent pour le platine et le palladium avec une oxydation partielle du métal de transition résultant d'une substitution partielle du bismuth par le plomb, leur formule est $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{MO}_4$ [36, 37],
- 2) avec l'or deux composés ont été obtenus sous pression en conditions hydrothermales, $\text{Bi}_2\text{AuO}_{4,5}$ et Bi_2AuO_5 [38], l'or s'y trouve aux degrés d'oxydation +3 et +4 respectivement, les structures sont analogues à celle de Bi_2CuO_4 , l'atome d'oxygène supplémentaire est « inséré » dans le tétraèdre Bi_4 qui est vide dans Bi_2CuO_4 , à l'image de l'oxygène supplémentaire dans le tétraèdre La_4 des phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [39, 40].

Différentes méthodes ont été envisagées pour modifier la composition de la phase Bi_2CuO_4 . L'intercalation électrochimique de l'oxygène n'a pu, à ce jour, être réalisée. Par mécanosynthèse à partir de Bi_2O_3 et CuO , c'est Bi_2CuO_4 qui est obtenu. Par contre, par synthèse en conditions hydrothermales, après de nombreux essais, des phases dérivées de Bi_2CuO_4 ont été préparées et caractérisées par diffraction des rayons X et des neutrons et par mesures magnétiques. Dans le premier chapitre, nous ferons une brève synthèse bibliographique des différentes études concernant Bi_2CuO_4 et les phases isotypes. Nous décrirons ensuite des phases dérivées de Bi_2CuO_4 que l'on peut formuler $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ avec $\text{M}=\text{Bi}, \text{Pb}$ [41]. Dans le troisième chapitre, nous présenterons une phase du type Bi_2CuO_4 renfermant des ions nitrate. Enfin dans le quatrième chapitre, nous discuterons de la caractérisation d'un hydroxynitrate et d'un oxynitrate de bismuth obtenus lors de plusieurs essais de synthèse hydrothermale.

$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ est un composé à structure à bloc R hexagonal dans lequel le vanadium occupe différents sites cristallographiques. Lors d'essais de substitution partielle du vanadium par du nickel, un nouveau composé a été obtenu sous forme de monocristal. La détermination de la structure qui sera décrite dans le premier chapitre de la seconde partie, montre qu'il s'agit d'un vanadate-divanadate de plomb et de vanadium (III) de formule $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$. La structure peut être décrite à partir de celle de $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ [33]. La filiation structurale entre ces deux composés permet d'envisager un schéma général de synthèse de différents vanadates inédits.

Lors d'essais de substitution par le manganèse, nous avons préparé des monocristaux dont l'étude structurale a révélé la formule $\text{Pb}_3\text{MnV}_2\text{O}_{16}$. Comme $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$, la structure est constituée de couches hexagonales O_4 et PbO_3 . Le manganèse est présent simultanément au degré d'oxydation +2 et +4 dans des sites cristallographiques différents. Les résultats obtenus pour ce composé seront présentés dans le dernier chapitre.

Première Partie :

*Les phases dérivées de
 Bi_2CuO_4 .*

Chapitre I :

*Etude bibliographique de
 Bi_2CuO_4 .*

Vu le grand nombre de publications concernant Bi_2CuO_4 au sujet de la préparation, de la structure et des propriétés magnétiques, il nous paraît nécessaire, avant de présenter nos propres résultats, de faire une synthèse de la bibliographie.

Nous présenterons d'abord les études structurales de Bi_2CuO_4 et des phases isotypes puis les propriétés magnétiques de Bi_2CuO_4 en distinguant à chaque fois les résultats de Bi_2CuO_4 obtenu par voie solide de ceux de Bi_2CuO_4 obtenu par voie hydrothermale.

I-1- Etudes structurales.

I-1-A- Bi_2CuO_4 .

I-1-A-1- Bi_2CuO_4 préparé par voie solide.

L'étude du système binaire Bi_2O_3 -CuO a permis la mise en évidence d'un seul composé défini de formule Bi_2CuO_4 [1]. Il se présente sous la forme d'une poudre noire, fondant sans décomposition à 840°C . J.C. Boivin *et al* [2] ont préparé des monocristaux par chauffage à 750°C d'un mélange équimolaire d'oxyde de bismuth et d'oxyde de cuivre, suivi d'un refroidissement lent. Bi_2CuO_4 cristallise dans une maille quadratique de paramètres $a=8,510(1)\text{\AA}$, $c=5,814(1)\text{\AA}$, $Z=4$, $d_{\text{cal.}}=8,61$ et $d_{\text{mes.}}=8,56(9)$. La structure a été déterminée dans le groupe d'espace $P4/ncc$.

En 1976, R. Arpe et Hk. Muller-Buschbaum [3] ont également étudié d'un point de vue cristallographique Bi_2CuO_4 . La structure a été résolue dans le groupe d'espace $I4$ où deux sites indépendants sont alors utilisés pour décrire les positions à la fois des atomes de cuivre et les atomes d'oxygène. Ces auteurs ont été induits en erreur par le caractère quasi-I du réseau ; en effet les atomes de bismuth, de facteur de diffusion atomique élevé, respectent la symétrie de translation I. Cependant le simple examen du diagramme de diffraction des

rayons X sur poudre de Bi₂CuO₄ révèle sans ambiguïté la présence des réflexions 1 0 2 et 1 0 4 interdite par le groupe I4.

En dépit de cette observation le problème du groupe d'espace réel de Bi₂CuO₄ (qui n'en est pas vraiment un) a fait l'objet de plusieurs études. Par exemple, une étude par diffraction électronique menée par K. Sreedhar *et al* [4] révèle la présence de réflexions remettant en cause les deux groupes d'espace. La présence de taches de diffusion multiples est fort probable. Par contre, des études plus récentes par diffraction des neutrons s'accordent sur le groupe d'espace P4/ncc. Par exemple, R. Troc *et al* [7] obtiennent pour des affinements de structure sur poudre par diffraction des neutrons des facteurs d'accord $R_F=28,7\%$ et $5,8\%$ pour les groupes d'espace respectifs I4 et P4/ncc. J.L. Garcia-Munoz *et al* [6] ont mené une étude structurale sur poudre de 1,5 à 290K par diffraction des neutrons. Aucune ambiguïté n'est présente quant au groupe d'espace : P4/ncc. Cette dernière étude cristallographique à 290K nous servira de référence pour les positions atomiques (Tableau I-1), les distances et les angles (Tableau I-2) de Bi₂CuO₄. Ces résultats sont très proches de ceux de J.C. Boivin *et al* [2], la comparaison nécessite un changement d'origine, en effet, alors que J.C. Boivin *et al* [2] ont utilisé l'origine en $\bar{4}$, J.L. Garcia-Munoz *et al* [6] ont utilisé l'origine sur le centre de symétrie $\bar{1}$ à $\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0$ de $\bar{4}$.

Tableau I-1 : Positions atomiques de Bi₂CuO₄ (P4/ncc, a=8,5039(1)Å et c=5,8202(1)Å).

Atome	Site	x	y	z	B_{eq}
Bi	8f	0,9186(1)	-0,9186(1)	0,25	0,736
Cu	4c	0,25	0,25	0,0770(3)	0,675
O	16g	0,5498(1)	0,6424(1)	0,4086(2)	0,730

Tableau I-2 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) de Bi₂CuO₄.

Environnement de Bi			
Bi-O ^{i/ii} (2x)	2,133(1)	O ⁱ -Bi-O ⁱⁱⁱ (x2)	88,28(5)
Bi-O ^{iii/iv} (2x)	2,337(1)	O ⁱ -Bi-O ^{iv} (x2)	76,69(4)
Bi-O ^{v/vi} (2x)	2,759(1)	O ⁱ -Bi-O ⁱⁱ	87,82(5)
$\sum_{ij} s_{ij} \text{ Bi}$	3,17		
Bi-E (voir II-3)	0,634		
Environnement de Cu			
Cu-O ^{ii/v/vii/viii} (4x)	1,9348(9)	O ^{vii} -Cu-O ^v (x4)	89,89(3)
$\sum_{ij} s_{ij} \text{ Cu}$	2,00	O ^{vii} -Cu-O ⁱⁱ (x2)	175,0(1)
Cu-Cu ^{ix}	2,910(3)		

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

$$v: \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z ; vi: y, \frac{1}{2} - x, z ; vii: \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z ; viii: \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z ; ix: y, x, \frac{1}{2} + z .$$

La structure de Bi₂CuO₄ est formée de plan-carrés CuO₄ parallèles au plan (0 0 1) qui s'empilent selon la direction **c** (Figure I-1). Les plan-carrés successifs sont tournés alternativement de 35° l'un par rapport à l'autre. Dans les chaînes ainsi formées, la distance Cu-Cu est courte (2,910(3)Å) et égale à la moitié du paramètre **c** de la maille. L'atome de cuivre est légèrement à l'extérieur du carré formé par les atomes d'oxygène (0,08Å). Ces chaînes sont reliées par des atomes de bismuth (Figure I-2). Les atomes de bismuth sont entourés de quatre atomes d'oxygène formant avec la paire électronique non liante E une bipyramide à base triangulaire. Les bipyramides BiO₄E sont reliées par des arêtes pour former des chaînes (BiO₂)_∞ (Figure I-3).

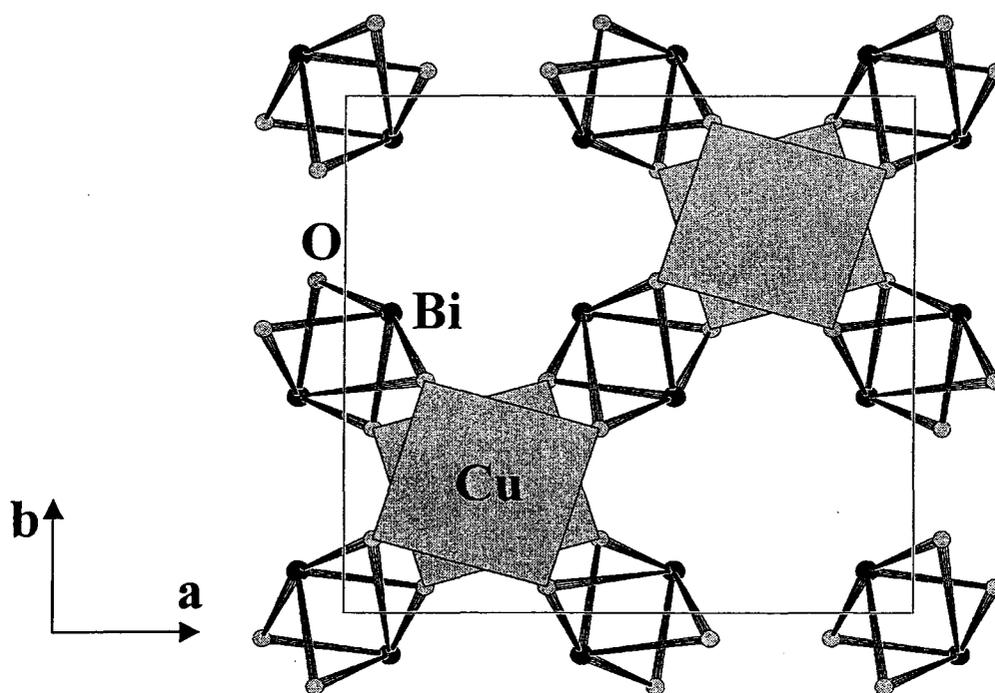


Figure I-1 : Projection de la structure de Bi_2CuO_4 sur le plan $(0\ 0\ 1)$.

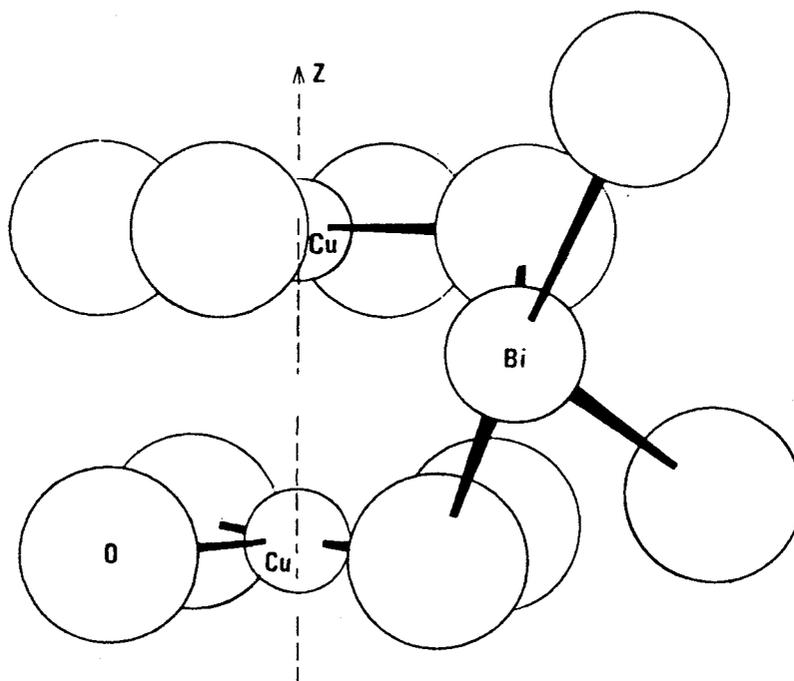


Figure I-2 : Environnement oxygéné du cuivre et du bismuth.

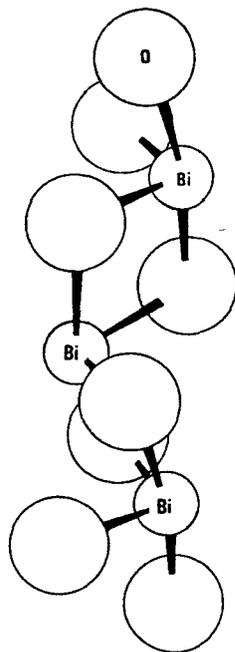


Figure I-3 : Chaîne de $(\text{BiO}_2)_\infty$.

La structure de Bi_2CuO_4 peut aussi être décrite par les empilements de plan-carrés CuO_4 associés à des chaînes de tétraèdres de bismuth reliés entre eux par des arêtes Bi-Bi (Figure I-4).

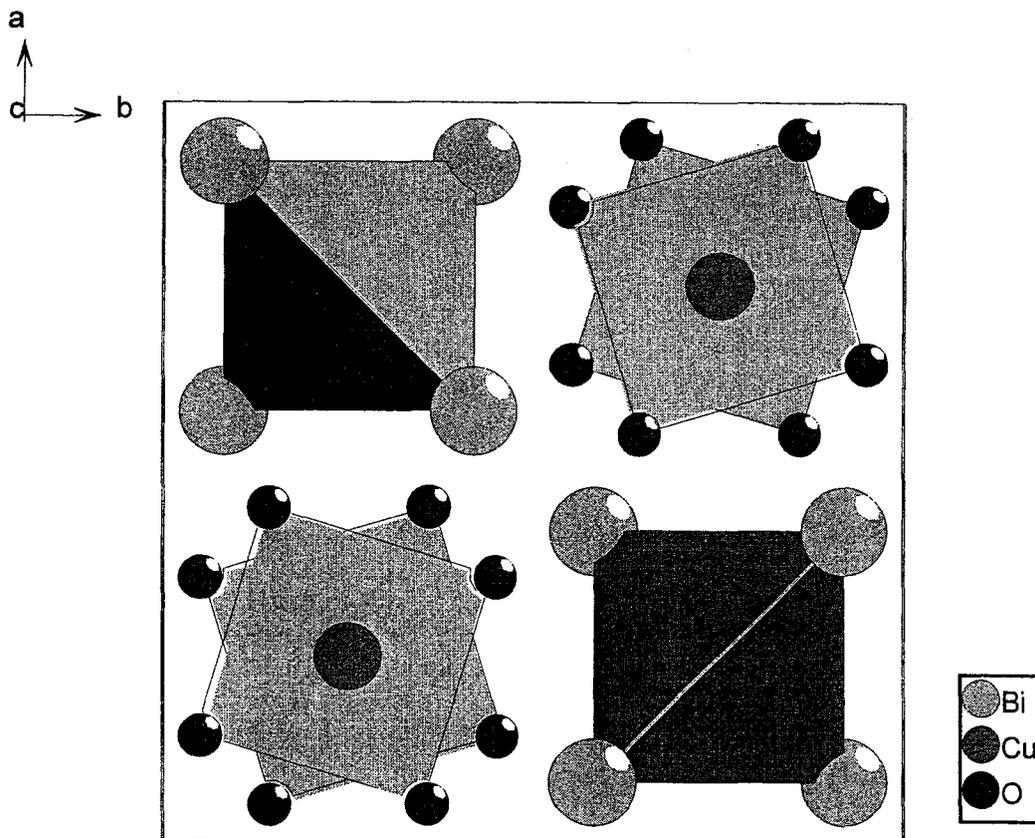


Figure I-4 : Structure de Bi_2CuO_4 décrite par des tétraèdres de Bi_4 et des plan-carrés CuO_4 .

I-1-A-2- Bi_2CuO_4 préparé par voie hydrothermale.

Des essais de synthèse à basse température ont également été réalisés. Tout d'abord, par C. Henmi [42] qui, par synthèse hydrothermale, a essayé de reproduire les conditions de synthèse de la kusachiite (Bi_2CuO_4 naturel). Les résultats d'analyse par microscopie électronique en utilisant $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ et CuO_2 comme étalons ont donné une composition pour la kusachiite : $\text{Bi}_{2,027}\text{Cu}_{0,96}\text{O}_4$ ce qui correspond à une formule « idéale » : Bi_2CuO_4 .

Deux types de synthèses hydrothermales ont été réalisés :

- De 20 à 80°C, à pression atmosphérique, en faisant varier le rapport Cu/Bi de 1 à 0,2. Les produits de départ : l'oxyde de bismuth et le sulfate de cuivre hydraté, sont préalablement dissous dans de l'acide nitrique 1 mol.L⁻¹. Puis, cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de potasse 5 mol.L⁻¹ sous agitation continue. Le pH final est de 13. La solution est laissée sous agitation pendant 24 heures. Le produit ainsi obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et séché. Il présente une faible cristallinité.

- Une autre synthèse est effectuée à 500°C et 1kbar à partir des mêmes réactifs que précédemment (Cu/Bi=1/2) placés en tube en or scellé. Après 3 jours, le produit révèle une bonne cristallinité et les paramètres de maille affinés sont $a=8,501(2)\text{Å}$ et $c=5,816(2)\text{Å}$ comparables à ceux annoncés par J.C. Boivin *et al* [2].

P.K. Sharma *et al* [18] ont également synthétisé Bi_2CuO_4 à basse température. Des solutions aqueuses de nitrate de bismuth 1 mol.L⁻¹ et de nitrate de cuivre 1 mol.L⁻¹ de proportions variables (Bi/Cu=0,5 à 25, $V_{\text{total}}=50\text{mL}$) sont ajoutées goutte à goutte à 50mL d'une solution concentrée de LiOH, NaOH ou KOH sous agitation constante. Le pH final est de 13-14. La température est maintenue à 87°C pendant 10-15 heures. L'étude par diffraction des rayons X des produits ne révèle aucune phase nouvelle, mais uniquement Bi_2CuO_4 et CuO.

A.V. Zalesky *et al* [19] ont synthétisé des cristaux de Bi_2CuO_4 par voie hydrothermale dans une solution de NH_4Cl à 300°C et 150MPa . La microanalyse X révèle une composition correspondant à la formule $\text{Bi}_{2,09}\text{CuO}_{4,8}$. La précision d'une telle mesure peut-être remise en cause quant à la validité de la stœchiométrie annoncée. Le diagramme de diffraction des rayons X est comparable à celui de Bi_2CuO_4 avec $a=8,502(4)\text{Å}$ et $c=5,812(4)\text{Å}$. Suite à la mesure de différentes propriétés sur cette phase, une faible déformation orthorhombique est observée lors d'une recherche de maille sur diffractomètre CAD4 ENRAF NONIUS (pour deux monocristaux : $a=8,479(4)\text{Å}$ $b=8,491(5)\text{Å}$ $c=5,810(3)\text{Å}$ et $a=8,472(4)\text{Å}$ $b=8,513(3)\text{Å}$ $c=5,824(3)\text{Å}$). A ce niveau, notre expérience du diffractomètre nous permet d'affirmer que la différence entre a et b n'est pas suffisante pour en conclure à l'existence d'une telle déformation. Aucune étude structurale consécutive n'a été réalisée sur ces monocristaux.

I-1-B- Composés isotypes

Après la découverte de Bi_2CuO_4 , de nombreux essais de substitution des atomes de bismuth et de cuivre ont été réalisés et ont permis l'obtention d'un grand nombre de composés isostucturaux de Bi_2CuO_4 .

En effet, J.C. Boivin *et al* [43] ont également mis en évidence Bi_2PdO_4 . Les paramètres de maille sont $a=8,622(3)\text{Å}$ et $c=5,907(3)\text{Å}$. Encore une fois, le groupe d'espace est « contesté » par R. Arpe et Hk. Muller-Buschbaum [44] qui ont affiné la structure dans le groupe d'espace $I4cm$. P. Conflant *et al* [45] ont utilisé le groupe d'espace $P4/ncc$ et ont mis en évidence l'isotypie de ce composé avec Bi_2CuO_4 .

Des essais de substitution du Cu par le Pt ont été effectués par P. Conflant *et al* [45], mais n'ont pas abouti, le composé Bi_2PtO_4 semble ne pas exister. Toutefois, dans ce cas, la substitution partielle de Bi^{3+} par Pb^{2+} a permis de stabiliser un oxyde ternaire de formule $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{PtO}_{3,8-4}$ [36] isostructural de Bi_2CuO_4 de paramètres de maille $a=8,765(2)\text{Å}$ $c=5,650(1)\text{Å}$. Le platine est alors présent à un degré d'oxydation formel supérieur à II.

Une solution solide totale a été mise en évidence entre Bi_2CuO_4 et Bi_2PdO_4 [46]. Par contre, la substitution du bismuth par le plomb est nécessaire à l'obtention de composés

isotypes contenant du cuivre et du platine. Une série de formulation $\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{Pt}^{\text{II}}_{0,785(1-x)}\text{Cu}^{\text{II}}_{0,785x}\text{Pt}^{\text{IV}}_{0,215}\text{O}_4$ a été synthétisée par N. Bettahar *et al* [46]. Le même type d'oxyde quaternaire contenant du bismuth, du plomb, du cuivre et du palladium ($\text{Bi}_{1,925}\text{Pb}_{0,075}\text{Pd}^{\text{II}}_{0,9625(1-x)}\text{Cu}^{\text{II}}_{0,9625x}\text{Pd}^{\text{IV}}_{0,0375}\text{O}_4$) a également été obtenu.

La substitution du Bi^{3+} par Pb^{2+} pour Bi_2PdO_4 a conduit à une série de composés de type $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)\text{PdO}_4$ avec $x \leq 0,09$ [37]. La valence du palladium varie alors de 2 à 2,09. Par contre pour Bi_2CuO_4 , aucune substitution du bismuth par le plomb n'a pu être détectée par diffraction des rayons X.

En résumé, un grand nombre de composés isotypes de Bi_2CuO_4 existe et ceci par substitution du métal de transition (Cu, Pd ou Pt) et/ou du bismuth par le plomb (Tableau I-3 p.19). Dans ces composés, les valences des atomes de palladium et de platine varient respectivement de 2 à 2,09 et de 2,33 à 2,52 pour les composés ne contenant pas de cuivre et, de 2,075 à 4 et 2,43 à 4 pour les mixtes Pd/Cu et Pt/Cu. Le degré d'oxydation du cuivre quant à lui est toujours de II.

Plus récemment, deux nouveaux aurates de bismuth Bi_2AuO_5 et $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$, appartenant à la famille structurale de Bi_2CuO_4 , ont été synthétisés par voie hydrothermale en milieu basique par J. Geb *et al* [38]. Bi_2AuO_5 cristallise dans une maille quadratique (P4/ncc, $a=8,6703(4)$ $c=6,0301(3)$) alors que $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ cristallise dans un système orthorhombique $a=5,889(1)$ $b=8,847(2)$ $c=34,674(6)$ avec le groupe d'espace Pcab. Le degré d'oxydation de l'or est alors respectivement de IV et de III dans Bi_2AuO_5 et $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$.

La structure de Bi_2AuO_5 est isotype de celle de Bi_2CuO_4 , elle est formée de colonnes de plan-carrés AuO_4 reliées par des chaînes de tétraèdres de bismuth. Alors que dans Bi_2CuO_4 les tétraèdres Bi_4 sont vides, dans Bi_2AuO_5 un atome d'oxygène en occupe le centre (Figure I-5).

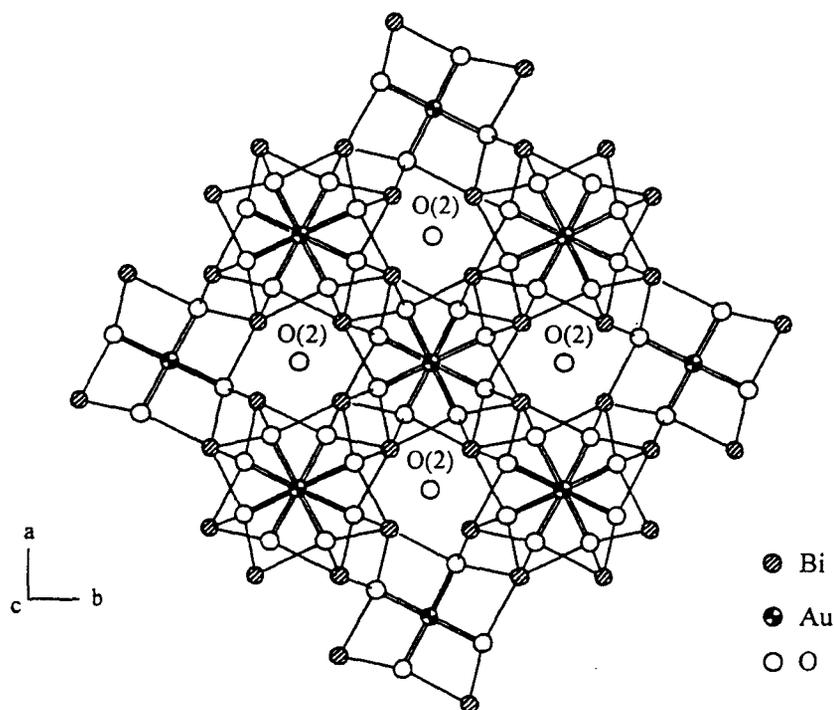


Figure I-5 : Projection de la structure de Bi_2AuO_5 sur le plan (0 0 1).

La structure de $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ peut être décrite à partir de celle de Bi_2AuO_5 , le paramètre a est multiplié par 4, la moitié des atomes d'oxygène aux centres des tétraèdres de bismuth sont absents (Figure I-6).

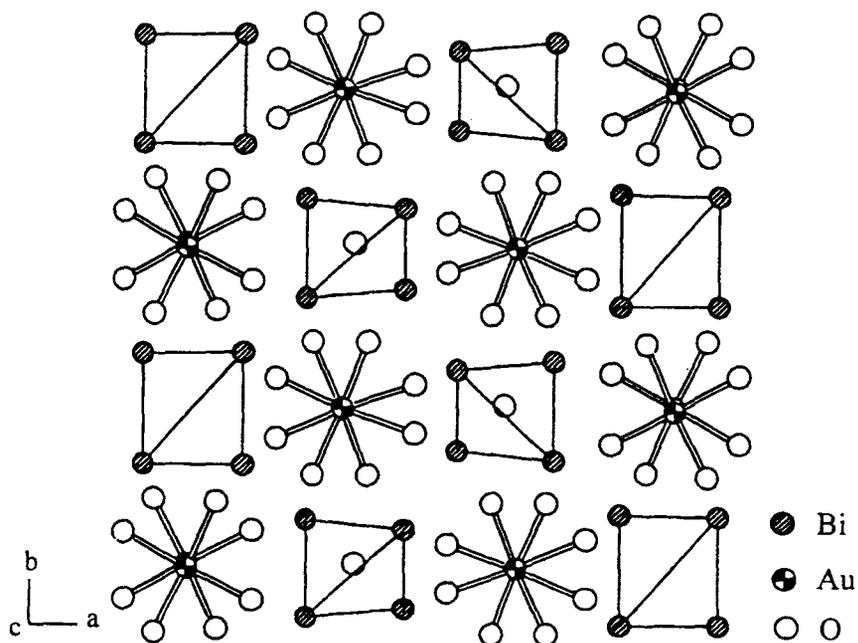
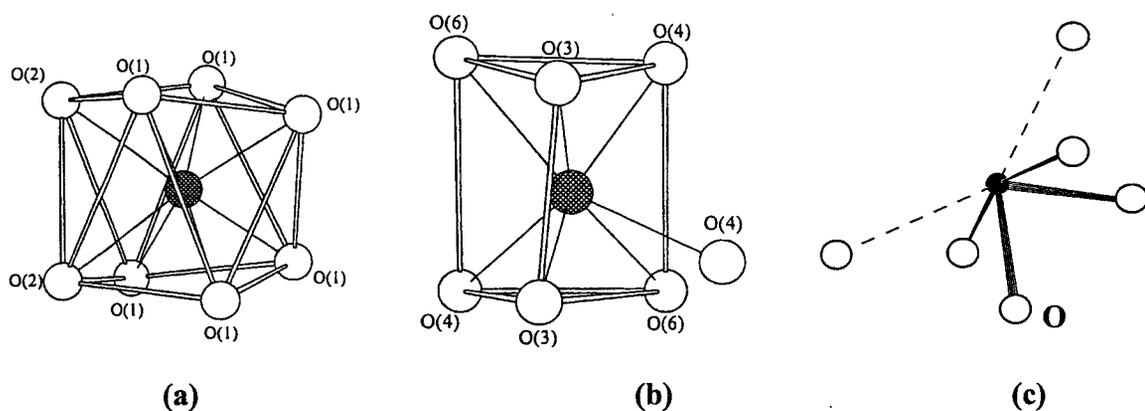


Figure I-6 : Projection de la structure de Bi_2AuO_5 sur le plan (0 0 1).

L'environnement du bismuth dans ces deux aurates est alors fortement modifié par rapport à celui dans Bi_2CuO_4 (Figure I-7). En effet, dans Bi_2AuO_5 l'atome de bismuth est entouré de huit atomes d'oxygène. Le polyèdre de coordination peut-être décrit comme un antiprisme déformé. Pour $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$, il existe quatre environnements de bismuth différents. Deux d'entre eux sont liés à six atomes d'oxygène qui forment un octaèdre déformé. Le troisième a un environnement comparable à celui du bismuth dans Bi_2AuO_5 . Par contre, en ce qui concerne le dernier atome de bismuth représenté sur la figure I-7, il est entouré de sept atomes d'oxygène.



**Figure I-7 : Environnements du bismuth dans
(a) Bi_2AuO_5 (b) $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ et (c) Bi_2CuO_4 .**

Les paramètres de mailles de Bi_2CuO_4 préparé par les différentes voies de synthèse vues précédemment et ceux des composés isotypes, sont regroupés dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : Paramètres de maille (Å) de Bi_2CuO_4 obtenus lors des différentes synthèses, des phases isotypes et des nouveaux composés étudiés dans le chapitre II et III.

Composés	a	c	Réf.	Pages
<i>Bi_2CuO_4 suivant les différents modes de synthèse</i>				
Bi_2CuO_4	8,5039(1)	5,8202(1)	[6]	10
Bi_2CuO_4	8,501(2)	5,816(2)	[42]	14
Bi_2CuO_4	~8,5	~5,8	[18]	14
Bi_2CuO_4	8,502(4)	5,812(4)	[19]	15
<i>Oxydes binaires isotypes de Bi_2CuO_4</i>				
Bi_2PdO_4	8,622(3)	5,907(3)	[43,44, 45]	15
Bi_2AuO_5	8,6703(4)	6,0301(3)	[38]	16-18
$\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ (orthorhombique)	a=8,847(2) b=4xa=8,668(2)	c=5,889(1)	[38]	16-18
<i>Oxydes ternaires isotypes de Bi_2CuO_4</i>				
$(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)\text{PdO}_4$ $0 \leq x \leq 0,009$	8,622(3) - 8,642(1)	5,907(3)~5,86	[37,46]	15-16
$(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)\text{PtO}_4$ $0,33 \leq x \leq 0,52$	8,758(2) - 8,769(2)	~5,665 - ~5,63	[36,37, 46]	15-16
<i>Oxydes quaternaires isotypes de Bi_2CuO_4</i>				
$\text{Bi}_{1,925}\text{Pb}_{0,075}\text{Pd}^{\text{II}}_{0,9625(1-x)}\text{Cu}^{\text{II}}_{0,9625x}\text{Pd}^{\text{IV}}_{0,0375}\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 1$	~8,65 - 8,50	~5,87 - 5,82	[46]	15-16
$\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{Pt}^{\text{II}}_{0,785(1-x)}\text{Cu}^{\text{II}}_{0,785x}\text{Pt}^{\text{IV}}_{0,215}\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 1$	~8,75 - 8,57	~5,65 - 5,80	[46]	15-16
<i>Nouveaux composés isotypes</i>				
$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ (chapitre II)	8,588(3)	5,779(2)		31-82
$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ (chapitre II)	8,535(4)	5,812(3)		31-82
Composé contenant des nitrates (chapitre III)	8,481(3)	5,848(2)		83-108

I-2- Etude des propriétés magnétiques.

Les premières études concernant les propriétés magnétiques de Bi_2CuO_4 datent de la fin des années 80. En effet, la découverte des supraconducteurs à base de bismuth et de cuivre a conduit la communauté scientifique à s'intéresser aux propriétés des composés divers contenant du cuivre et notamment Bi_2CuO_4 . Il a été et est encore très étudié par des techniques aussi diverses que la diffraction des rayons X et des neutrons, la diffusion inélastique des neutrons, les mesures de susceptibilité magnétique, la diffusion Raman basse température, l'XPS, la RPE, ... Bien des explications diffèrent d'une étude à l'autre. Par exemple, dans l'ensemble de la littérature, il semble que deux types de comportement magnétique soient répertoriés pour Bi_2CuO_4 suivant leur mode de synthèse, soit par voie solide, soit par voie hydrothermale. Et ceci bien qu'aucune différence n'ait pu être décelée du point de vue cristallographique.

I-2-A- Bi_2CuO_4 préparé par voie solide.

Les premières investigations faites par K. Sreedhar *et al* [4, 5] ont montré un ordre antiferromagnétique en dessous de $T_N=42\text{K}$ (Figure I-8). Bi_2CuO_4 est alors considéré comme un système magnétique quasi unidimensionnel de type Heisenberg $S=1/2$. Dans le domaine paramagnétique, l'inverse de la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss et le moment magnétique effectif calculé donne une valeur de $1,80\mu_B/\text{Cu}^{2+}$.

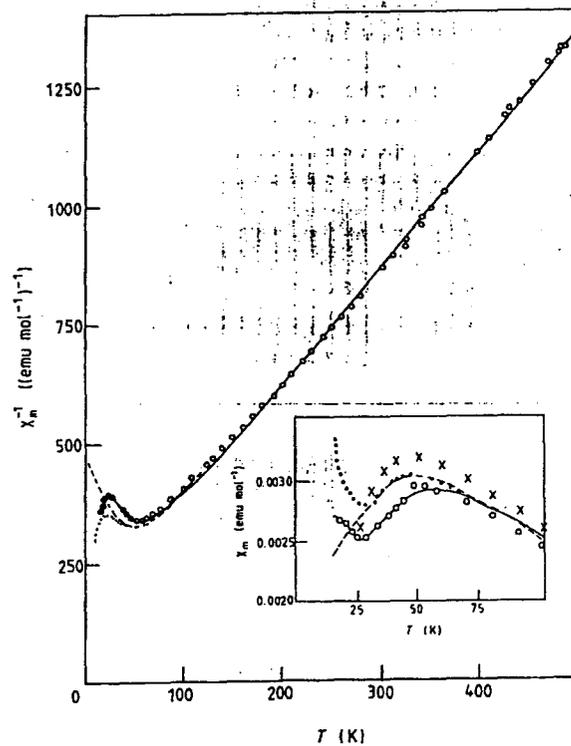


Figure I-8 : Inverse de la susceptibilité magnétique de Bi_2CuO_4 .

J.L. Garcia-Munoz *et al* [6] ont mené la première étude quant à la structure magnétique de Bi_2CuO_4 . L'apparition sur les diffractogrammes de poudre de diffraction des neutrons, en dessous de 30K, de deux réflexions d'indices $1\ 0\ 0$ et $2\ 1\ 0$, conduit les auteurs à affirmer que les spins s'orientent parallèlement à c (Figure I-9) et ferromagnétiquement dans une colonne CuO_4 . Un ordre antiferromagnétique existe alors entre les colonnes.

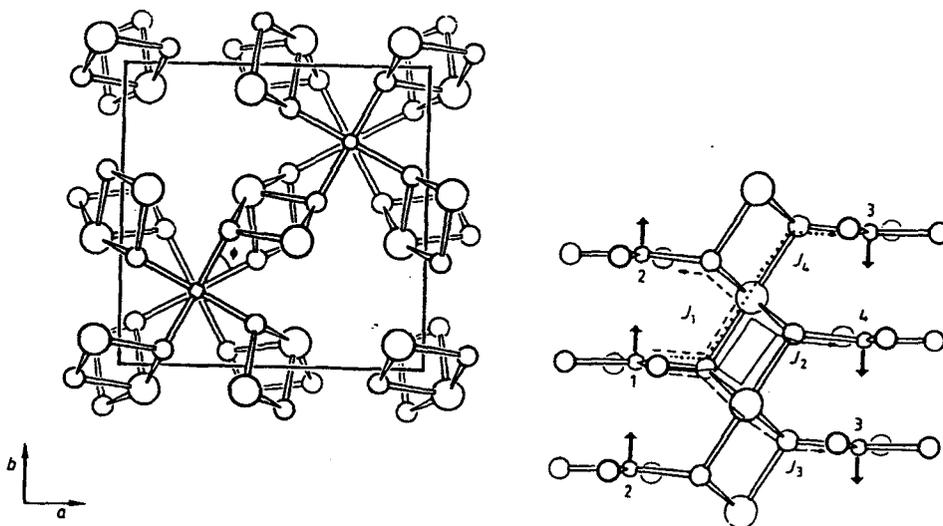


Figure I-9 : Modèle de la structure magnétique de Bi_2CuO_4 proposé par Garcia-Munoz *et al* [6].

R. Troc *et al* [7] à l'aide de la diffraction des neutrons et de la mesure de la susceptibilité magnétique prouvent le caractère 3D de Bi_2CuO_4 . Ceci est confirmé par l'étude menée par K. Yamada *et al* [8]. Par contre, ils sont les premiers à proposer le modèle structural magnétique, maintenant incontesté, avec les spins s'orientant dans le plan des bases carrées des entités CuO_4 (Figure I-10). Le calcul de la valeur de g avec le champ magnétique appliqué parallèlement ou perpendiculairement à c , $g_{\parallel}=2,16(4)$ et $g_{\perp}=2,07(4)$ confirme l'anisotropie magnétique du cation Cu^{2+} .

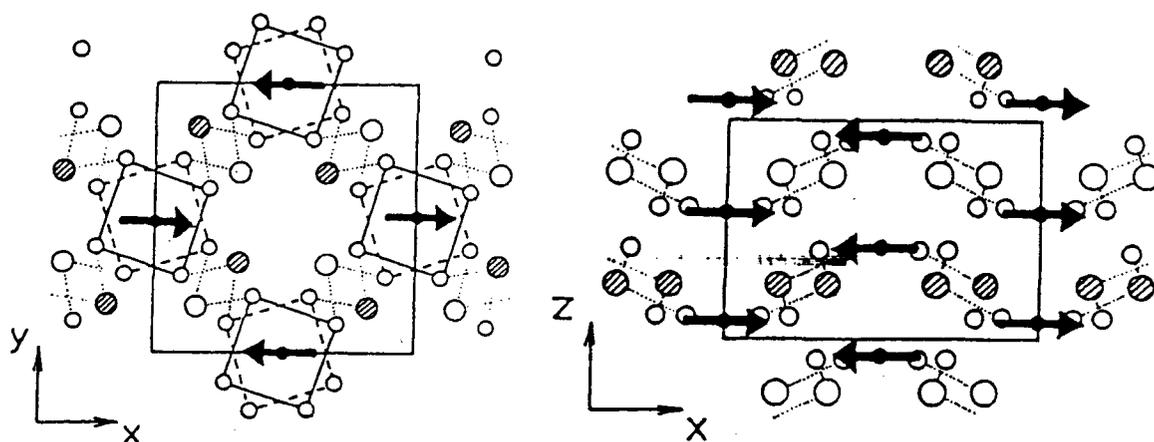
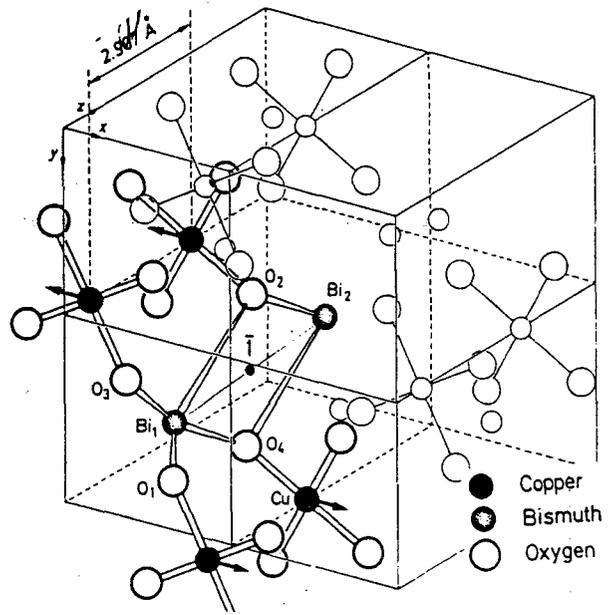


Figure I-10 : Modèle de la structure magnétique de Bi_2CuO_4 proposé par K. Yamada *et al* [8].

Ces résultats sont confirmés par les études de résonance antiferromagnétique et paramagnétique réalisées par H. Ohta *et al* [9]. Un calcul de constante de couplage conclut à des valeurs négatives (antiferromagnétisme) pour les échanges en compétition. Selon les auteurs, le couplage ferromagnétique intra-chaînes est imposé par les couplages antiferromagnétiques inter chaînes plus importants. M. Ain *et al* [10] en viennent aux mêmes conclusions. Les résultats de leurs calculs sont présentés Tableau I-4.

Tableau I-4 : Valeurs des constantes de couplage magnétique de Bi_2CuO_4 calculées par M. Ain *et al* [10].

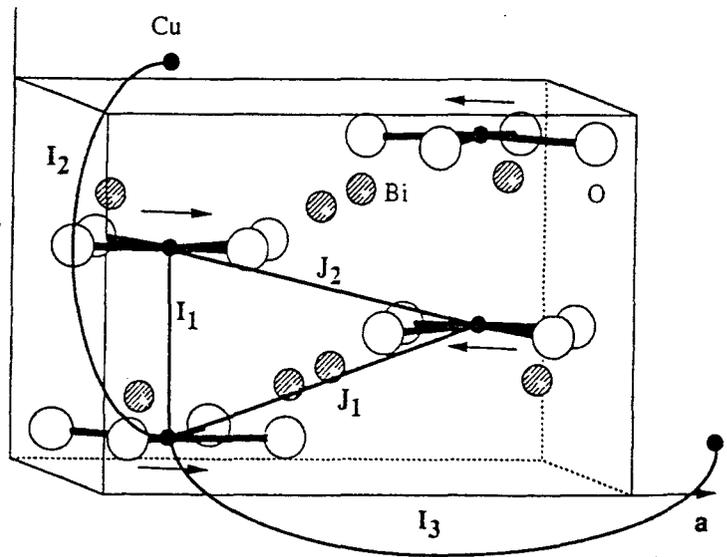
	Définition	Valeur (meV)
J_1	Cu-O ₁ -Bi ₁ -O ₂ -Cu	$-2,2 \pm 0,15$
J_2	Cu-O ₁ -Bi ₁ -O ₃ -Cu	$-0,7 \pm 0,05$
J_3	Cu-O ₄ -Bi ₁ -O ₂ -Cu	$-0,2 \pm 0,05$
J_4	Cu-O ₄ -Bi ₁ -O ₁ -Cu	$-0,8 \pm 0,05$



Par contre, B. Roessli *et al* [11] obtiennent une constante de couplage intra-chaîne (I_1 et I_2) de valeur faible mais positive (Tableau I-5) donc ferromagnétique.

Tableau I-5 : Valeurs des constantes de couplage magnétique de Bi_2CuO_4 calculées par B. Roessli *et al* [11].

	\perp (K)	\parallel (K)
J_1/k_B	-34(1)	-33(1)
J_2/k_B	-12(1)	-10(3)
I_1/k_B	2(1)	5(1)
I_2/k_B	2(1)	7(1)
I_3/k_B	13(2)	6(1)



Bien que toutes les études à propos des propriétés magnétiques de Bi_2CuO_4 depuis celle de K. Yamada *et al* [8] s'accordent sur le modèle de la structure magnétique (Figure I-10), M.J. Konstantinovic *et al* [12,13] à partir d'études par diffusion Raman ont récemment resuggéré une orientation des spins parallèles à **c**. Cette étude n'a pas donné suite pour l'instant.

La susceptibilité de ce composé remonte brusquement en dessous de 15 K. Cette remontée est majoritairement associée à du paramagnétisme dû à la présence de spins libres introduits par des lacunes en oxygène qui rendraient impossibles les super-échanges qui régissent l'ordre magnétique. Cependant des recuits sous oxygène n'ont pas modifié la réponse magnétique [14;15]. De plus, en dessous de 10K, la susceptibilité dévie de la loi de Curie en $1/T$. On évoque alors la possibilité de retournement ou de fluctuation de la direction des spins dans la structure antiferromagnétique.

Citons enfin quelques études par résonance antiferromagnétique (AFMR) et par RPE essentiellement basées sur l'anisotropie du facteur de Landé g du Cu^{2+} de Bi_2CuO_4 [14-17].

I-2-B- Bi_2CuO_4 préparé par voie hydrothermale.

La susceptibilité magnétique du composé Bi_2CuO_4 préparé par P.K. Sharma *et al* [18] est présentée Figure I-11. Dans le domaine paramagnétique, elle est tout à fait en accord avec les résultats obtenus dans le paragraphe précédent (I-2-A-), c'est à dire un comportement antiferromagnétique avec T_N proche de 50K. Une différence est observée en dessous de 50K : augmentation soudaine de χ , alors que pour un échantillon préparé par voie solide (Figure I-11 encart) la susceptibilité magnétique diminue. Aucune explication n'est donnée quant à l'aimantation spontanée mesurée.

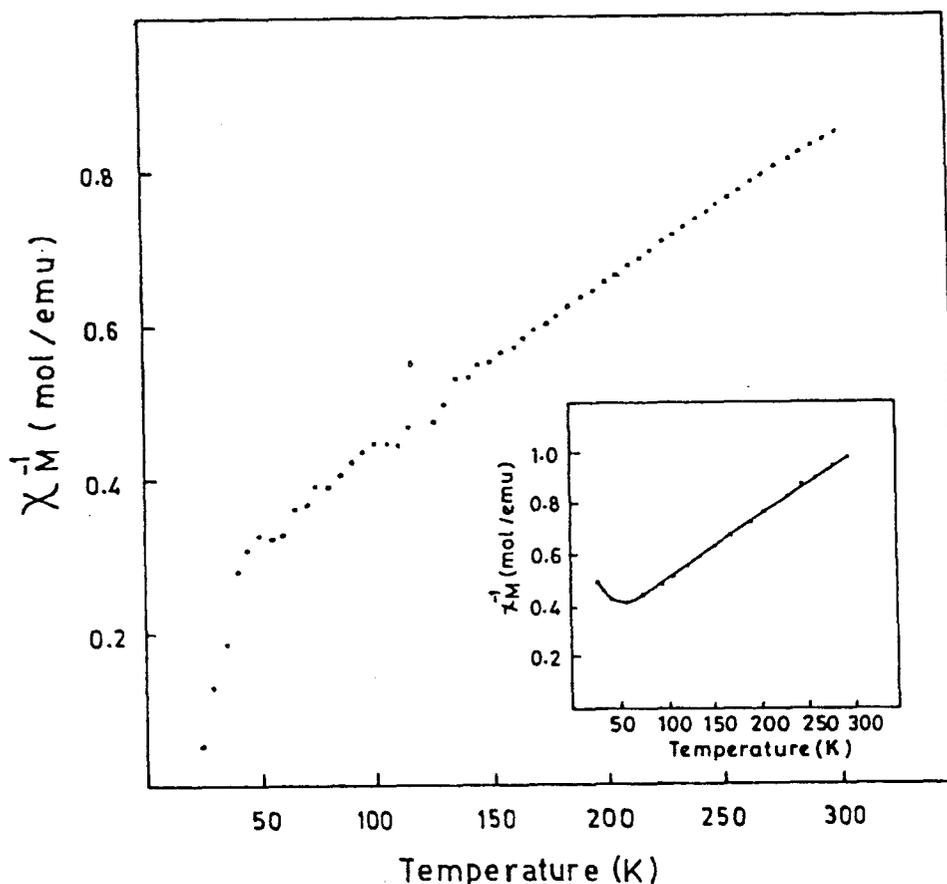


Figure I-11: Inverse de la susceptibilité magnétique de Bi_2CuO_4 préparé par P.K. Sharma *et al* [18] en fonction de la température (encart : celle de Bi_2CuO_4 préparé par voie solide).

Ce phénomène est également observé pour Bi_2CuO_4 préparé par A.V. Zalesky *et al* [19]. En effet l'étude par spin echo d'un monocristal indique l'apparition, en dessous de T_N , d'un faible moment magnétique spontané dû, soit à la non-compensation de deux sous-réseaux AF de Cu^{2+} ($0,73$ et $0,56 \mu_B/\text{Cu}$ respectivement), soit à l'existence de canted spin. Deux types de cuivre et de bismuth sont suggérés par l'étude par spin echo, ce qui est en contradiction avec le groupe d'espace $P4/ncc$. Les auteurs justifient l'existence de ces deux comportements par la possible apparition d'une faible déformation orthorhombique observée lors d'une recherche de maille de deux monocristaux sur diffractomètre, point sur lequel nous avons déjà discuté (I-1-A-2-), l'affinement de 25 réflexions en recherche automatique n'est pas assez précis pour valider la différence entre les paramètres **a** et **b**.

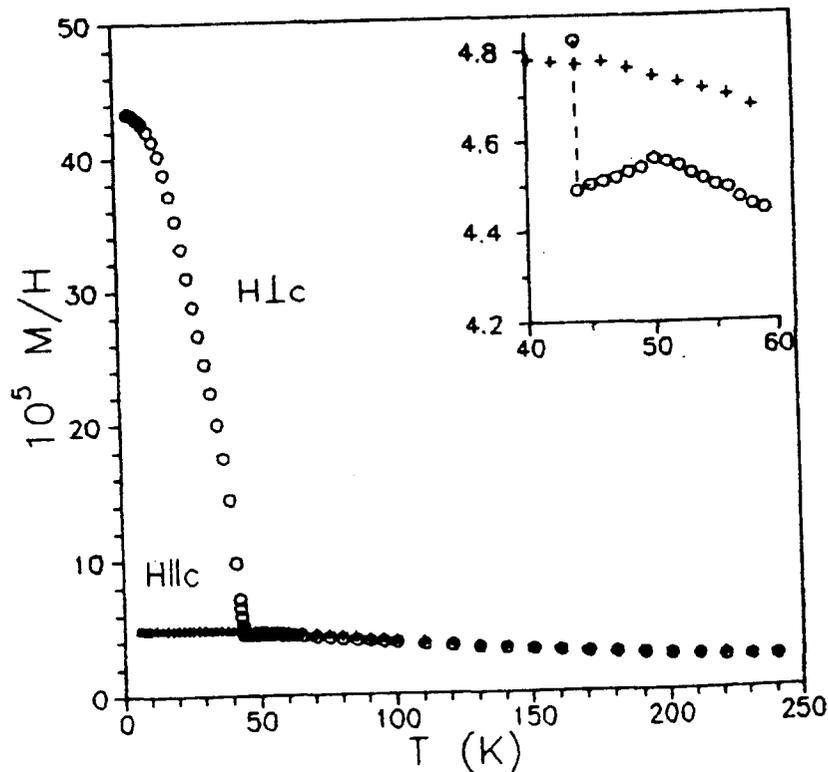


Figure I-12 : Inverse de la susceptibilité magnétique de Bi_2CuO_4 préparé par A.V. Zalessky *et al* [19] en fonction de la température.

L'étude de l'aimantation sur monocristal a permis de mettre en évidence que ce faible moment magnétique possède une composante nulle suivant c [20, 21] (Figure I-12). De plus l'application d'un champ magnétique plus fort dans le plan induit une transition :

faible ferro. → antiferro.

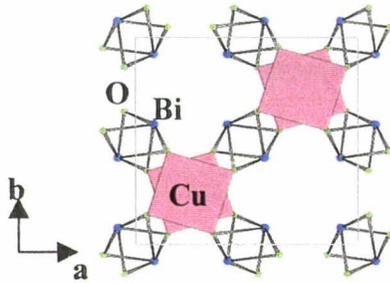
Les auteurs évoquent des échanges de 4^{ème} ordre – type Dzyaloshinsky-Moriya – responsables du « spin-canting ». Les auteurs sont d'accord sur le fait que ce faible ferromagnétisme ne s'observe que sur les échantillons provenant de synthèse hydrothermale. Une étude comparative des deux composés par résonance antiferromagnétique [14] a ensuite été publiée en 1998. Des résultats différents sont obtenus. En effet, l'échantillon préparé par voie solide-solide ne montre qu'un champ résonnant H_{r2} attribué aux impuretés paramagnétiques observées en dessous de 20 K déjà mentionné, alors que le composé provenant de la synthèse en solution présente deux champs résonnants : H_{r2} , le même que précédemment, et H_{r1} , attribué au faible moment magnétique. Ce deuxième signal disparaît avec un recuit à 600°C. D'après les résultats de micro-analyse, les auteurs expliquent la différence par l'existence de

défauts en oxygène conduisant à la présence de Cu^+ lors des synthèses en conditions hydrothermales.

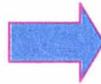
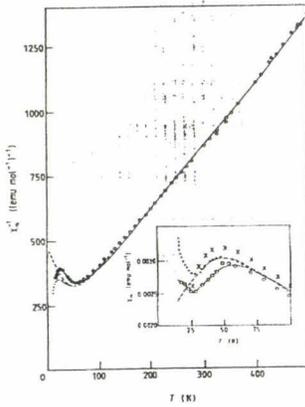
En résumé, les phases Bi_2CuO_4 préparées par voie hydrothermale présentent un moment magnétique spontané, non observé pour celles préparées par voie solide. Celui-ci est orienté dans le plan (a,b) et disparaît sous l'action d'un champ fort. Ce faible ferromagnétisme n'est plus observé après un recuit à 600°C de l'échantillon.

Solide-solide

$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ 750°C



Colonnes de plan-carrés CuO_4
reliées par des chaînes BiO_2

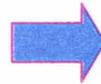
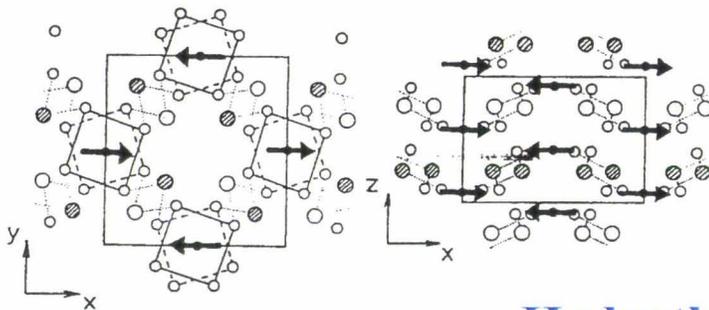


Comportement antiferromagnétique

$$T_N = 42\text{K} \quad \mu_{\text{eff}} = 1,80 \mu_B/\text{Cu}$$

Caractère 3D

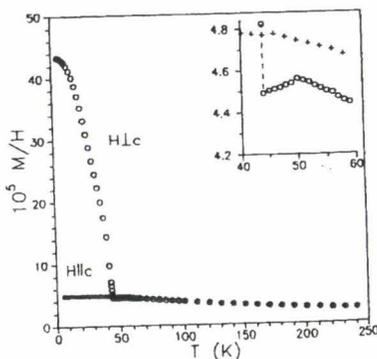
$S = 1/2$ Heisenberg



Couplage:
ferromagnétique intra-chaînes
antiferromagnétique inter-chaînes

Hydrothermale

Pas de différence cristallographique observée



Moment magnétique spontané dans le plan (a,b)

Disparaît sous
champ fort

Disparaît après un
recuit à 600°C

Chapitre II :

*Les phases $Bi_2(M_xCu_{1-2x})O_4$
avec $M=Bi$ $x=0,08$ et $M=Pb$ $x=0,04$.*

II-1- Introduction.

Les synthèses concernant les phases « isotypes » de Bi_2CuO_4 ont été réalisées en bombe de digestion Parr de 23mL. Les produits de départ utilisés sont Bi_2O_3 (Aldrich), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo), CuO (Aldrich), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Carlo Erba), $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Aldrich), La_2O_3 (Aldrich), PdO (Aldrich), PtO_2 (Aldrich), NaOH 30,5% (Verbièse) et KOH (Carlo Erba). Le mode opératoire utilisé est le suivant : le mélange d'une masse proche de 0,7g préalablement broyé, est introduit dans le corps en téflon de la bombe de digestion, l'eau distillée est ensuite ajoutée pour obtenir un volume total de phase liquide de 15mL. Après un chauffage à température donnée en bain de sable et pendant une durée voulue, le réacteur est alors refroidi à température ambiante. Les produits sont ensuite filtrés, lavés à l'eau distillée et séchés à l'air.

Différents milieux ont été testés. En milieu acide, le bismuth réagit préférentiellement avec l'acide pour donner le sel de l'acide, par exemple : BiOCl en milieu HCl , BiPO_4 en milieu H_3PO_4 , BiF_3 en milieu HF , ... Nous avons donc travaillé en milieu basique. Une partie des essais effectués est regroupée dans le tableau II-1 ci-dessous, les proportions des réactifs, la base utilisée, le temps de réaction et la température y sont indiqués.

Tableau II-1 : Synthèses en conditions hydrothermales.

N°	Réactifs	$V_{\text{NaOH}}(\text{mL})$	$m_{\text{KOH}}(\text{g})$	Temps/T(°C)	Produits
1	$\text{Bi}_2\text{O}_3/2\text{CuO}$	3		87h/180	Bi_2CuO_4
2	$\text{Bi}_2\text{O}_3/4\text{CuO}$	3		89,5h/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ Bi_2CuO_4
3	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ Bi_2CuO_4
4	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CuO}$		0,3	5j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ Bi_2CuO_4
5	$2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ Bi_2CuO_4
6	$2,4\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ Bi_2CuO_4
7	$2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuO}$		0,7	6j/180	Bi_2O_3 Bi_2CuO_4
8	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	7		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$
9	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	5		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$
10	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ « Bi_2CuO_4 »/ Bi_2O_3

N°	Réactifs	$V_{\text{NaOH}}(\text{mL})$	$m_{\text{KOH}}(\text{g})$	Temps/T(°C)	Produits
11	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	2		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$
12	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	1		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$
13	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	0		7j/180	$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ CuO
14	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	3		2j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ Bi_2O_3
15	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	3		5j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ Bi_2O_3
16	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ « Bi_2O_3 »
17	$2,06\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	3		11j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ « Bi_2O_3 »
18	$2,08\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,84\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$
19	$2,13\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,74\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$
20	$2,20\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,60\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$
21	$2\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,75\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2\text{Pb}0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{NO}_3)/?$
22	$2\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,25\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2\text{Pb}0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{NO}_3)/?$
23	$2\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,04\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/0,94\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2\text{Pb}0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{NO}_3)/?$
24	$2\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,25\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO}$		0,25	7j/180	$\text{Bi}_{2\text{Pb}0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{NO}_3)/?$
25	$2\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,25\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/1\text{CuO}$		0,25*	5j/180	$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{NO}_3)$ $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
26	$1,75\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,25\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO}$		0,25*	5j/180	$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{NO}_3)$
27	$1,75\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}/0,25\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO}$		0,25*	5j/180	$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{NO}_3)$ $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
28	$1,75\text{Bi}_2\text{O}_3/0,25\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/1\text{CuO}$		0,25*	5j/180	$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ CuO
29	$2\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,07\text{La}(\text{NO}_3)_3/0,86\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{La}(\text{OH})_3$
30	$2\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,07\text{La}_2\text{O}_3/0,86\text{CuO}$	3		7j/180	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{La}(\text{OH})_3$
31	$2,07\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,86\text{PdO}$	5		10j/180	Bi_2O_3 PdO
32	$2,1\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,4\text{CuO}/0,4\text{PdO}$	5		10j/180	$\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ PdO
33	$2,1\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,2\text{CuO}/0,6\text{PdO}$	5		10j/180	$\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ PdO
34	$1,75\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/0,25\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{PdO}$		0,25*	5j/180	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PbO}$ PdO
35	$\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{PtO}_2$		0,25	3j/180	$\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ PtO_2

« produit » : seules des traces sont obtenues

*Broyage du mélange réactionnel dans KOH.

 $V_{\text{total}}=15\text{mL}$

Les composés indiqués en gras dans le tableau II-1 sont les nouvelles phases qui seront étudiées au cours des chapitres II, III et IV.

II-2- Les phases $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ (M=Bi, Pb) : Synthèse et caractérisation structurale.

II-2-A- $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

II-2-A-1- Synthèse.

II-2-A-1-a- Mise en évidence d'une nouvelle phase.

Lors de plusieurs essais de synthèse hydrothermale en milieu basique en présence de bismuth et de cuivre, les diagrammes de diffraction X sur poudre des produits obtenus étaient semblables à celui de Bi_2CuO_4 avec cependant un dédoublement de presque toutes les réflexions. Ce dédoublement a d'abord été interprété comme un changement de symétrie (passage de maille quadratique à orthorhombique), en effet A.V. Zalesky *et al* [19] ont suggéré une telle déformation lors d'une recherche de maille effectuée sur deux monocristaux à l'aide du diffractomètre CAD4 ENRAF NONIUS. En fait, l'affinement des paramètres de maille par moindres carrés n'a pas permis de rendre compte de cette baisse de symétrie.

Une étude plus approfondie des diffractogrammes des produits obtenus, à partir de conditions différentes (Figure II-1), a permis d'affirmer que le dédoublement des réflexions était dû à la présence de deux phases de structure très proche. En effet, comme le montre la figure II-1, l'intensité relative des réflexions dédoublées varie avec les synthèses. La déconvolution des réflexions à l'aide du programme PROFILE FITTING de SOCABIM et l'affinement par moindres carrés des paramètres de maille des deux phases quadratiques permettent l'indexation de toutes les réflexions. Les paramètres obtenus sont $a=8,50(1)\text{Å}$ $c=5,80(1)\text{Å}$ correspondant à ceux de Bi_2CuO_4 [6] et $a=8,57(1)\text{Å}$ $c=5,79(1)\text{Å}$ correspondant à une nouvelle phase, isotype, dont l'étude structurale présentée dans les paragraphes suivants a permis la détermination de la formule chimique $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

Cette nouvelle phase n'a pu être préparée que par voie hydrothermale mais de nombreux paramètres de synthèse tels que le volume de liquide, sa nature, le pH, la nature des réactifs, la température de synthèse, ... doivent être optimisés pour l'obtention de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ monophasé.

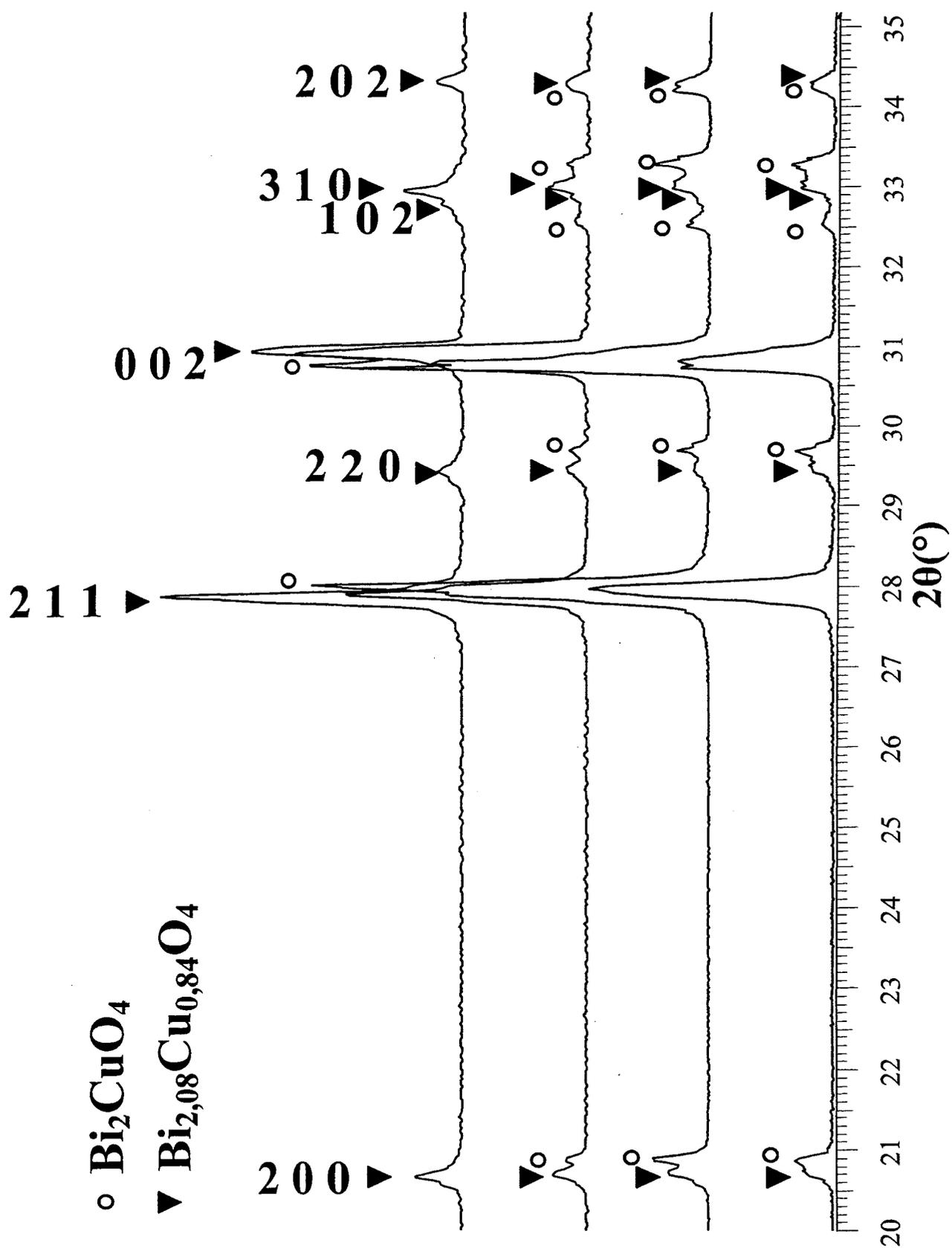


Figure II-1 : Diffractogrammes des produits synthétisés par voie hydrothermale dans un milieu basique en présence de bismuth et de cuivre.

II-2-A-1-b- Optimisation des conditions de synthèse.

II-2-A-1-b-1- Choix des réactifs et de la température de synthèse.

Différents réactifs contenant du bismuth ont été utilisés Bi_2O_3 (Tableau II-1 : 1-4), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tableau II-1 : 5-7) et $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ commercialement appelé nitrate de bismuth basique (Tableau II-1 : 8-20). Dans les mêmes conditions de synthèse, les meilleurs résultats ont été obtenus pour $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_5(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En ce qui concerne le cuivre, deux réactifs ont été étudiés CuO et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Comme aucune différence notable entre le nitrate et l'oxyde de cuivre n'a pu être observée concernant la cristallinité et la pureté, l'oxyde de cuivre a été arbitrairement sélectionné comme précurseur pour le cuivre dans l'ensemble des synthèses et seuls les essais avec celui-ci figurent dans le tableau II-1. La température après de nombreux essais, non présentés dans le tableau II-1, a été optimisée à 180°C .

II-2-A-1-b-2- Etude de l'influence du pH.

Une première étude a consisté à déterminer l'influence de la concentration de soude sur la nature et la pureté des produits obtenus. Pour cela, une série de cinq synthèses (Tableau II-1 : 8-12) a été effectuée, en faisant varier le pH et en maintenant tous les autres paramètres constants à savoir :

- Rapport $\text{Bi}/\text{Cu}=2,45$.
- Température de synthèse : 180°C .
- Temps de réaction : 7 jours.

La gamme de concentration de soude utilisée s'est étendue de $0,73\text{mol.L}^{-1}$ à $5,2\text{mol.L}^{-1}$. L'identification, par diffraction des rayons X sur poudre, a été effectuée systématiquement sur tous les produits obtenus (Figure II-2). Les réflexions ont été déconvoluées à l'aide du programme PROFILE FITTING de SOCABIM afin de permettre l'affinement des paramètres de maille des produits. Ceci étant le seul moyen de distinguer Bi_2CuO_4 de son homologue modifié $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

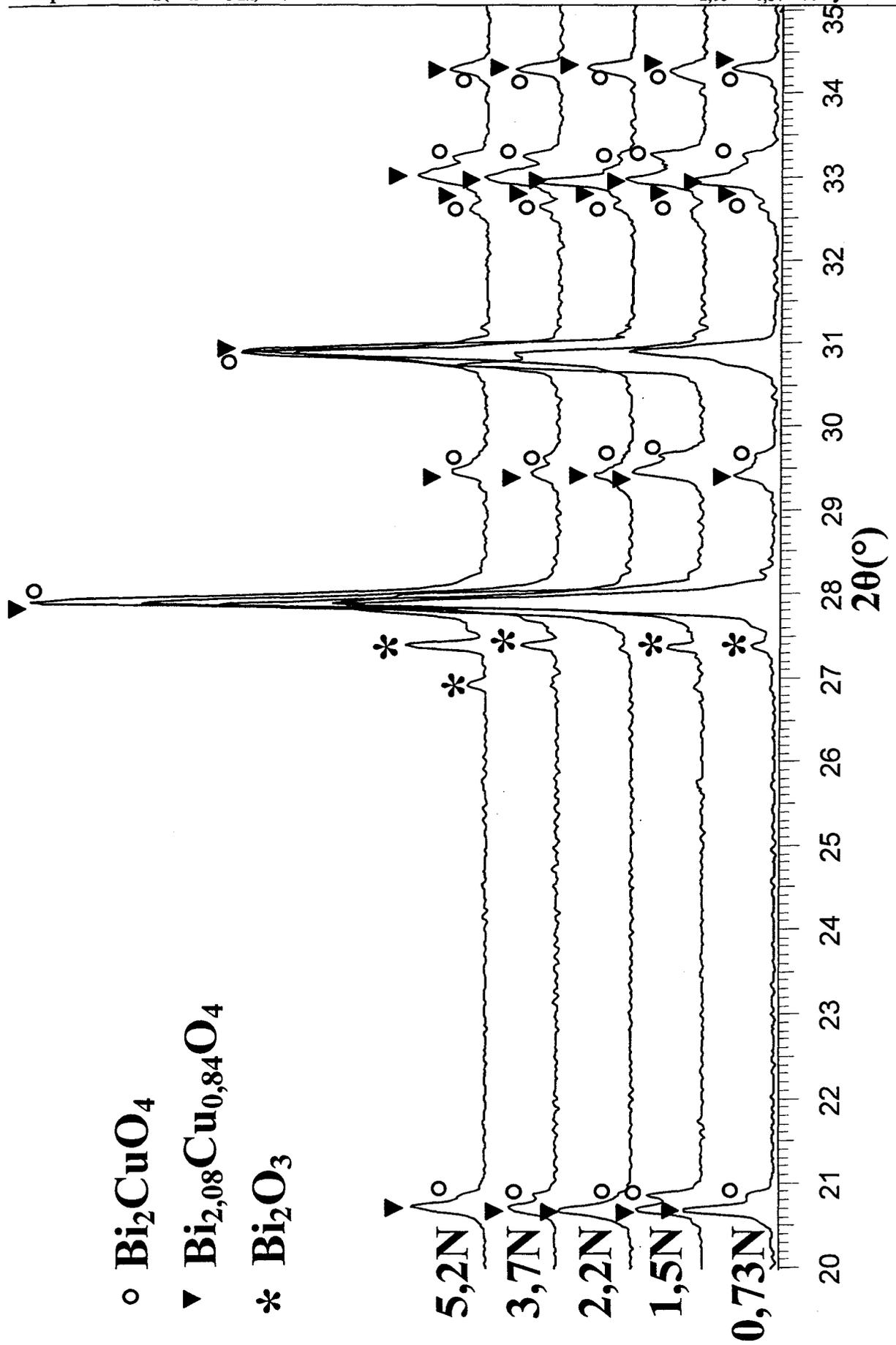


Figure II-2 : Diffractogrammes des produits de synthèse en fonction de la concentration de soude.

Sur la figure II-2, la raie de faible intensité à $\theta=27,37^\circ$ correspondant à la réflexion la plus intense de Bi_2O_3 est présente sur tous les diffractogrammes. Pour la concentration en soude de $2,2\text{mol.L}^{-1}$, le rapport d'intensité entre cette raie et celle de Bi_2CuO_4 et $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ est le plus faible. Les résultats des affinements de paramètres, présentés dans le tableau II-2, ont permis la mise en évidence pour cette même concentration de la plus faible teneur en Bi_2CuO_4 dans nos poudres.

Tableau II-2 : Paramètres affinés de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 en fonction de la concentration de soude utilisée.

[NaOH] (mol.L^{-1})	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$		Bi_2CuO_4	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
0,73	8,583(8)	5,795(4)	8,52(4)	5,80(4)
1,5	8,580(7)	5,788(4)	8,50(5)	5,79(3)
2,2	8,587(6)	5,784(4)	Traces	Traces
3,7	8,56(3)	5,79(2)	8,50(2)	5,804(9)
5,2	8,58(2)	5,781(8)	8,50(5)	5,79(3)

La concentration de soude choisie, pour la suite de cette étude est alors de $2,2\text{mol.L}^{-1}$, puisqu'elle défavorise la formation de Bi_2CuO_4 et de Bi_2O_3 .

II-2-A-1-b-3- Etude de l'influence du temps de réaction.

Cette deuxième étude porte sur l'influence de la durée de synthèse sur les produits finaux. Pour cela, les mêmes conditions que celles énoncées dans le paragraphe ci-dessus ont été choisies (II-2-A-1-b-2-) avec une concentration de soude de $2,2\text{mol.L}^{-1}$. Les temps de réaction étudiés sont 2, 5, 7 ou 11 jours (Tableau II-1 : 14-17). Les diffractogrammes en fonction de cette durée sont présentés sur la figure II-3. La déconvolution des réflexions et l'affinement des paramètres de maille indiquent que les quatre échantillons contiennent du $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et du Bi_2O_3 , mais aucune évolution des réflexions n'est visible. La durée de synthèse n'influe donc pas sur la nature des produits mais d'après ce que nous avons pu observer, elle améliore la cristallinité. En effet, la largeur à mi-hauteur des réflexions diminue légèrement en fonction du temps de réaction. Et la taille des cristaux (plaquettes noires) augmente avec le temps de réaction.

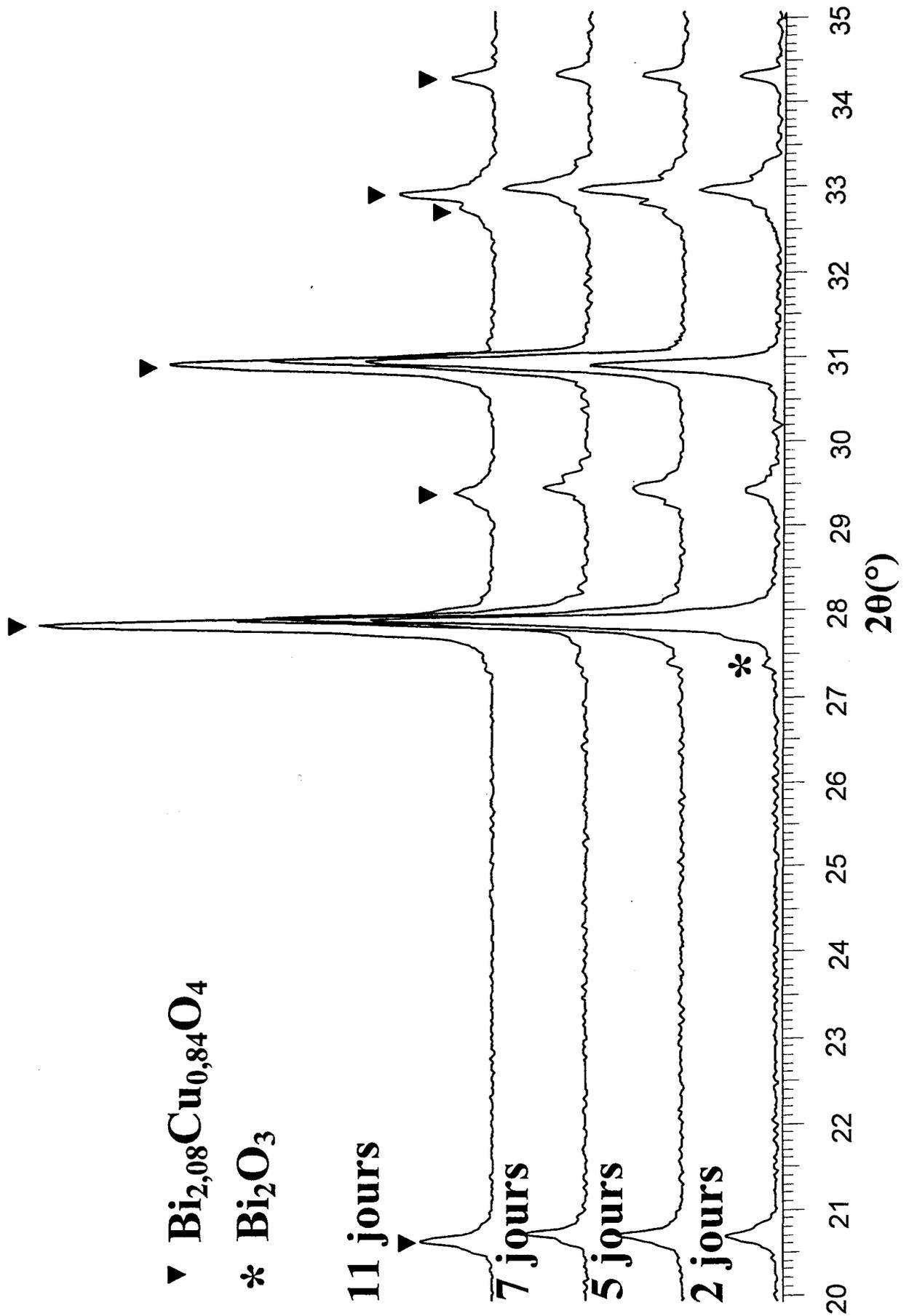


Figure II-3 : Diffractogrammes des produits en fonction du temps de réaction.

Les conditions de synthèse de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ (Tableau II-1 : 18) sont les suivantes :

- Réactifs commerciaux : Nitrate de bismuth basique (Prolabo).
Oxyde de cuivre (Aldrich).
Hydroxyde de sodium 30,5% (Verbièse).
- Broyage des poudres préalable.
- Volume total : 15mL.
- Concentration en NaOH : $2,2\text{mol.L}^{-1}$.
- Température : 453K.
- Durée de réaction : ≈ 7 jours.

II-2-A-1-c- Diagramme de diffraction X sur poudre.

L'optimisation des paramètres de synthèse a permis l'obtention de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ pur, la masse volumique mesurée et celle calculée sont respectivement de $8,65(2)\text{g.cm}^{-3}$ et $8,61\text{g.cm}^{-3}$. Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diffractogramme de poudre des rayons X (figure II-4) réalisé sur le diffractomètre Siemens D5000, les valeurs obtenues sont $a=8,588(3)\text{Å}$ et $c=5,779(2)\text{Å}$ ($F_{20}=39(0,0169, 30)$). Les intensités expérimentales sont comparées aux intensités calculées en utilisant les résultats de l'étude sur monocristal présentée dans le paragraphe II-1-A-2-b-1-. Les résultats sont présentés dans le tableau II-3. Des différences importantes entre les intensités observées et calculées sur poudre traduisent les effets d'orientations préférentielles suivant l'axe de la plaquette c'est à dire la direction $00l$. Les réflexions remettant en cause le caractère I, très faible, sont : 102 , 311 , 302 et 531 . Celles observées pour Bi_2CuO_4 par K. Sreedhar *et al* [4] sont la 102 et la 104 .

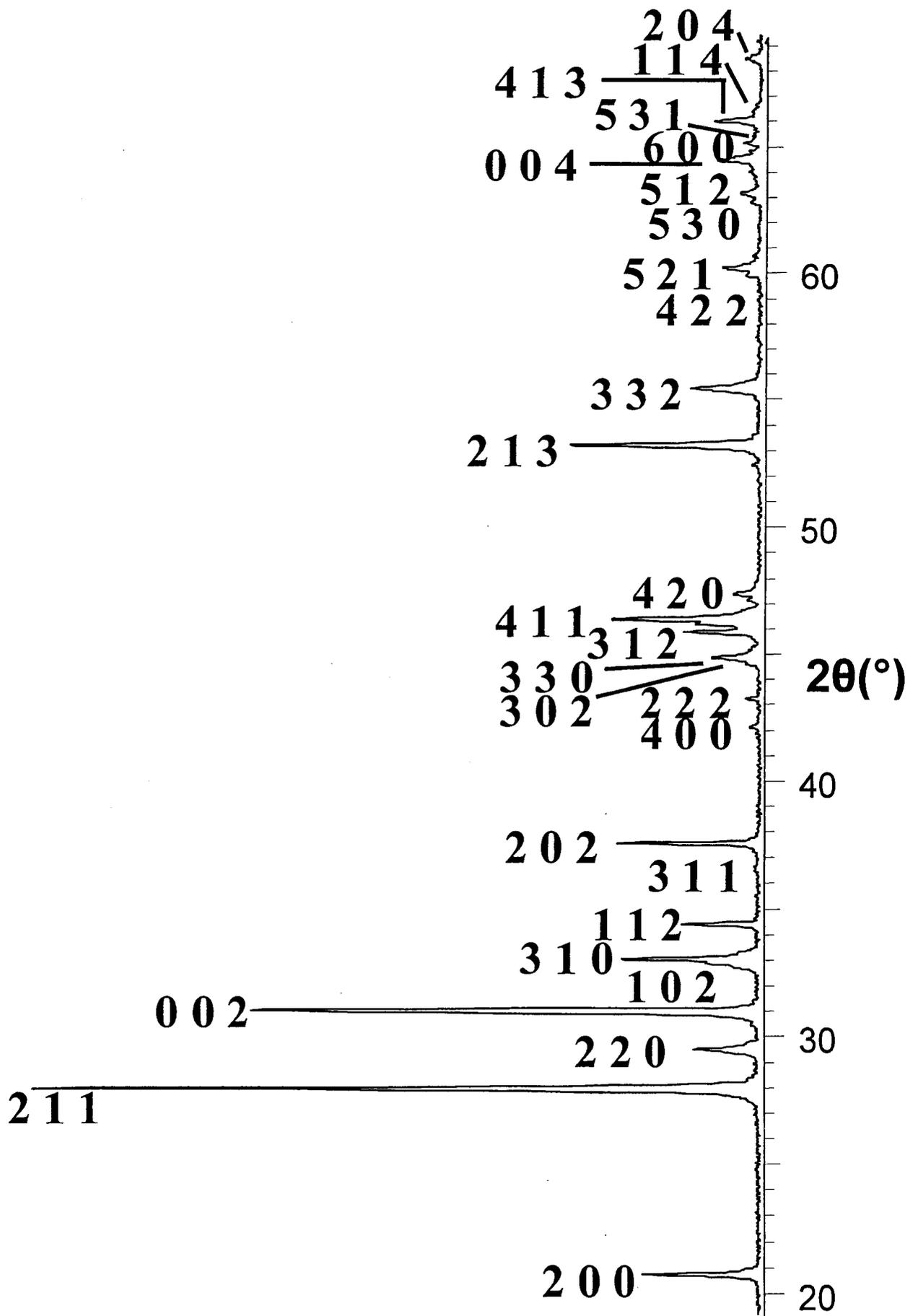


Figure II-4 : Diagramme de diffraction X sur poudre de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

Tableau II-3 : Diagramme de poudre observé et calculé pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$
($\lambda=1,54056\text{\AA}$) $a=8,588(3)\text{\AA}$ et $c=5,779(2)\text{\AA}$ ($F_{2\theta}=39(0,0169, 30)$).

$h k l$	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{calc.}}$	$I_{\text{mes.}}/I_0$	$I_{\text{calc.}}/I_0$
2 0 0	20,623	20,633	15,39	16,65
2 1 1	27,825	27,833	100	100
2 2 0	29,367	29,357	8,71	7,70
0 0 2	30,929	30,885	70,38	14,73
1 0 2	32,620	32,632	3,79	2,01
3 1 0	32,910	32,919	17,88	22,41
1 1 2	34,286	34,305	10,98	5,44
3 1 1	36,492	36,492	0,54	0,69
2 0 2	37,433	37,449	20,27	14,32
4 0 0	42,008	42,014	1,21	1,69
2 2 2	43,130	43,148	1,84	1,52
3 0 2	44,492	44,479	0,34	0,01
3 3 0	44,756	44,698	6,30	7,83
3 1 2	45,763	45,779	8,97	10,00
4 1 1	46,259	46,256	19,40	32,66
4 2 0	47,268	47,260	3,01	4,93
2 1 3	53,096	53,110	25,58	19,31
3 3 2	55,322	55,334	8,47	15,87
4 2 2	57,511	57,546	0,34	0,63
5 2 1	60,119	60,104	4,69	10,68
5 3 0	63,066	63,030	2,29	5,03
5 1 2	63,873	63,888	1,08	2,02
0 0 4	64,403	64,399	5,79	1,49
6 0 0	65,072	65,080	1,51	5,32
5 3 1	65,273	65,291	0,55	0,01
4 1 3	65,957	65,965	5,39	8,17
1 1 4	66,447	66,426	0,58	0,80
2 0 4	68,430	68,422	2,01	2,15

II-2-A-2- Détermination structurale.

Lors des nombreux essais de synthèse (Tableau I-1 : 8-18), des plaquettes noires monocristallines de taille suffisante ($0,5 \times 0,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$) pour une étude structurale par diffraction X ont été obtenues. La structure sera confirmée par l'étude en diffraction des neutrons sur poudre.

II-2-A-2-a- Diffraction sur monocristal.**II-2-A-2-a-1 Données collectées sur diffractomètre CAD4 ENRAF NONIUS.**

Les intensités diffractées ont été collectées dans un premier temps à l'aide du diffractomètre automatique CAD4 ENRAF NONIUS. Les conditions de mesure sont rassemblées dans le tableau II-4 (p.42). L'exploration d'une demi-sphère réciproque limitée à $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ a permis la collecte de 1740 intensités significatives $I \geq 3\sigma(I)$. Ces intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation ainsi que des phénomènes d'absorption selon la méthode analytique de J. De Meulenaer et H. Tompa [47]. Le coefficient d'absorption linéaire est calculé à l'aide de la formule :

$$\mu = \rho \sum_i p_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$: coefficient d'absorption linéaire de l'atome i

p_i : pourcentage massique de l'atome i

ρ : masse volumique du composé.

L'affinement de la structure a été mené dans le groupe spatial $P4/ncc$, en effet l'examen des 1740 réflexions collectées a montré l'absence systématique des réflexions : $h k 0$ avec $h+k=2n+1$, $0 k l$ avec $l=2n+1$ et $h h l$ avec $l=2n+1$.

Les coordonnées des atomes de bismuth ont été déduites du calcul de la fonction de Patterson, et localisés dans le site (8f) $(x, -x, 1/4)$ avec $x \cong 0,92$. L'affinement du facteur d'échelle et du coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes de bismuth conduit à des facteurs d'accord $R1=0,197$ et $wR2=0,5291$. Une synthèse de Fourier différence a permis la

localisation des atomes de cuivre dans le site (4c) $(1/4, 1/4, z)$ avec $z \approx 0,07$. A ce stade, les positions des atomes de bismuth et de cuivre sont les mêmes que dans Bi_2CuO_4 .

Après affinement des coordonnées ($R1=0,080$ et $wR2=0,284$), une synthèse de Fourier différence révèle la présence de deux maxima de densité électronique, l'un dans le site (4c) $(1/4, 1/4, z)$ avec $z=0,826$, l'autre dans le site (16g) (x, y, z) d'intensités respectives $11,29\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ et $10,63\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Ce dernier correspond aux atomes d'oxygène dans Bi_2CuO_4 . Le premier se trouve au milieu de deux atomes de cuivre à une distance de $1,45\text{\AA}$, ce qui est trop court pour une distance Cu-O. Après différentes hypothèses, nous avons occupé cette position partiellement par un atome de bismuth noté Bi(2) « substituant » ainsi deux atomes de cuivre. Les taux d'occupation pour le bismuth Bi(2) et pour le cuivre sont affinés. L'introduction des atomes d'oxygène dans le processus d'affinement conduit aux facteurs d'accord $R1=0,060$ et $wR2=0,173$. Les taux d'occupation du cuivre et du bismuth s'affinent respectivement aux valeurs $0,08(1)$ et $0,84(2)$. Dans les derniers cycles d'affinement, les taux d'occupation sont contraints par la relation $\text{Taux}_{\text{occ}}(\text{Cu}) + 2\text{Taux}_{\text{occ}}(\text{Bi}(2)) = 1$. Tous les atomes sont alors affectés d'une agitation anisotrope. L'introduction d'un schéma de pondération ainsi que l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduisent aux valeurs finales $R1=0,05$ et $wR2=0,086$. Le taux d'occupation du site Bi(2) reste égal à $0,08(1)$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope en fin d'affinement sont rassemblés dans les tableaux II-8 et II-9 (page 50). Les distances et les angles sont reportés dans le tableau II-5. La stœchiométrie des monocristaux, déduite de l'étude structurale, est $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$. La description et la discussion à propos de ce nouveau type de composé seront faites dans le paragraphe II-3-, pages 63-67.

Tableau II-4 : Données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ enregistré sur le CAD4 ENRAF NONIUS.

Données cristallographiques	
Symétrie	Tétragonale
Groupe d'espace	P4/ncc
Paramètre de maille (Å)	a = 8,588(3) c = 5,779(2)
Volume (Å ³)	426,2
Z	4
Collecte des intensités	
Diffractomètre	CAD4 ENRAF NONIUS
λ (MoK α (monochromateur au graphite))	0,7107
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage ($\theta/^\circ$)	1,45
Domaine angulaire ($^\circ$)	2-30
Réflexions de référence	-2-13, 402, -312 mesurées toutes les 2h
Espace réciproque exploré	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 10$
Nombre de réflexions mesurées	2409
Nombre de réflexions $I > 3\sigma(I)$	1740
Nombre de réflexions indépendantes	308
$\mu(\text{mm}^{-1})$ (pour $\lambda K\alpha = 0,7107$)	89,8
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	$\left\{ \begin{array}{l} 110 \\ \bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right. 0,0456$ $\left\{ \begin{array}{l} 110 \\ 1\bar{1}0 \end{array} \right. 0,0456$ $\left\{ \begin{array}{l} 001 \\ 00\bar{1} \end{array} \right. 0,0129$
Facteur de transmission min. et max.	0,022-0,161
Facteur de regroupement (Rint)	0,054
Affinement	
Nombre de paramètres affinés \ contraints	23 \ 1
R1(F)	0,050
wR2(F ²) w=1/(($\sigma^2(F_0^2)$)+(0,0493P) ² +9,2976P) avec P=(F ₀ ² +2F _c ²)/3	0,086
Goof	1,396
Correction de l'extinction secondaire	0,0006(3)
Maximum \ minimum de densité électronique	5,72 \ -3,65 e.Å ⁻³

Tableau II-5 : Distances interatomiques (Å), angles (°) et valeurs des valences (*italique*) dans Bi_{2,08}Cu_{0,84}O₄.

Environnement de Bi(1)					
Bi(1)-O ⁱ	2,14(2)	<i>0,88</i>	O ⁱ -Bi(1)-O ⁱⁱⁱ	87,7(8)	(x2)
Bi(1)-O ⁱⁱ	2,14(2)	<i>0,88</i>	O ⁱ -Bi(2)-O ^{iv}	77,7(6)	(x2)
Bi(1)-O ⁱⁱⁱ	2,34(2)	<i>0,51</i>	O ⁱ -Bi(2)-O ⁱⁱ	87,6(5)	
Bi(1)-O ^{iv}	2,34(2)	<i>0,51</i>			
<Bi(1)-O>	2,24	$\sum_{ij} s_{ij} = 2,78$			
Bi(1)-O ^v	2,77(2)	<i>0,16</i>	Bi(1)-Bi(2) ^{xii}	3,236(7)	
Bi(1)-O ^{vi}	2,77(2)	<i>0,16</i>	Bi(1)-Cu	3,343(2)	
Bi(1)-Bi(1) ^{xii}	3,494(1)				
Environnement de Bi(2)					
Bi(2)-O ^{iv}	2,43(3)	<i>0,40</i>	O ^{ix} -Bi(2)-O ^{iv}	69,3(9)	(x4)
Bi(2)-O ^{vii}	2,43(3)	<i>0,40</i>	O ^x -Bi(2)-O ^v	69,0(9)	(x4)
Bi(2)-O ^{viii}	2,43(3)	<i>0,40</i>			
Bi(2)-O ^{ix}	2,43(3)	<i>0,40</i>			
Bi(2)-O ⁱⁱ	2,42(3)	<i>0,41</i>			
Bi(2)-O ^v	2,42(3)	<i>0,41</i>			
Bi(2)-O ^x	2,42(3)	<i>0,41</i>			
Bi(2)-O ^{xi}	2,42(3)	<i>0,41</i>			
<Bi(2)-O>	2,42	$\sum_{ij} s_{ij} = 3,24$			
Bi(2)-Bi(2) ^{xii}	2,889(1)		Bi(2)-Cu ^{xii}	4,42(5)	
Bi(2)-Cu	4,25(5)				
Environnement de Cu					
Cu-O ⁱⁱ	1,95(2)	<i>0,48</i>	O ^x -Cu-O ^v	89,89(4)	(x4)
Cu-O ^v	1,95(2)	<i>0,48</i>			
Cu-O ^x	1,95(2)	<i>0,48</i>			
Cu-O ^{xi}	1,95(2)	<i>0,48</i>			
		$\sum_{ij} s_{ij} = 1,92$			
Cu-Cu ^{xii}	2,889(1)				

$$i: \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z; \quad ii: \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z; \quad iii: \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z; \quad iv: \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$$

$$v: \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z; \quad vi: y, \frac{1}{2} - x, z; \quad vii: \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad viii: \frac{1}{2} + y, \bar{x}, \bar{z}; \quad ix: \bar{y}, \frac{1}{2} + x, \bar{z}; \quad x: \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$$

$$xi: \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad xii: y, x, \frac{1}{2} + z.$$

II-2-A-2-a-2- Données collectées sur diffractomètre Bruker SMART CCD.

Dans le cadre de l'acquisition par le laboratoire d'un diffractomètre Bruker SMART CCD et afin de comparer les résultats, nous avons également affiné la structure de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ à partir du même cristal enregistré sur ce diffractomètre. Les conditions de collecte des intensités et les paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau II-6.

Après traitement des données par les programmes SMART et SAINT [48], 1544 réflexions sont corrigées de l'absorption par le programme XPREP de SHELXTL [49] à l'aide des indices des faces et de leurs distances par rapport au centre du cristal. Ensuite, des corrections d'absorption par le détecteur sont effectuées à l'aide du programme SADABS [48]. Le facteur de regroupement est alors $R_{\text{int}}=0,036$ pour 1256 réflexions.

L'affinement du facteur d'échelle, des coordonnées atomiques du bismuth et du cuivre en partant des positions de Bi_2CuO_4 et des facteurs isotropes de ces atomes conduit à des facteurs d'accord $R_1=0,108$ et $wR_2=0,486$. La synthèse de Fourier différence présente les deux mêmes maxima de densité électronique correspondant à Bi(2) avec une intensité de $11,1e.\text{\AA}^{-3}$ et à O avec une intensité de $8,48e.\text{\AA}^{-3}$. Après affinement, la position obtenue pour Bi(2) est très légèrement déplacée par rapport à celle de l'étude précédente, $z=0,854$ au lieu de $0,841$. Après affinement des coordonnées de ces deux atomes et du taux d'occupation du site Bi(2) avec la contrainte $\text{Taux}_{\text{occ}}(\text{Cu})+2\text{Taux}_{\text{occ}}(\text{Bi}(2))=1$, les facteurs d'accord sont $R_1=0,055$ et $wR_2=0,251$. Le taux d'occupation de Bi(2) s'affine à la valeur $0,08(1)$. Tous les atomes sont alors affectés d'une agitation thermique anisotrope. Le schéma de pondération ainsi que l'extinction secondaire sont également introduits dans l'affinement, ce qui conduit aux facteurs $R_1=0,036$ et $wR_2=0,069$.

Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont reportés dans les tableaux II-8 et II-9 (page 50) et comparés à l'étude précédente. Les distances interatomiques et les angles sont présentés dans le tableau II-10 (page 51).

Les modèles structuraux issus des affinement des données enregistrées soit sur diffractomètre CAD4 ENRAF NONIUS, soit sur Bruker SMART CCD, sont similaires. La seule différence est la position du Bi(2) au sein de l'antiprisme formé par les huit atomes

d'oxygène. L'atome de bismuth occupe le centre dans le premier cas et est légèrement déplacé dans le second. Nous aurions plutôt tendance à choisir le modèle basé sur le plus grand nombre de réflexions indépendantes, c'est à dire celui du CAD4 ENRAF NONIUS. En effet, 308 réflexions indépendantes ont été collectées, pratiquement le double que pour le Bruker SMART CCD (157). Cependant les densités électroniques résiduelles en fin d'affinement sont élevées dans le cas de l'enregistrement sur CAD4 ENRAF NONIUS.

Tableau II-6 : Données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ enregistré sur diffractomètre Bruker SMART CCD.

Données cristallographiques	
Symétrie	Tétragonale
Groupe d'espace	P4/ncc
Paramètre de maille (Å)	a = 8,588(3) c = 5,779(2)
Volume (Å ³)	426,2
Z	4
Collecte des intensités	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur au graphite))	0,7107
Mode de balayage	ω
Domaine angulaire (°)	3,33-23,14
Espace réciproque exploré	$-9 \leq h \leq 9$ $-7 \leq k \leq 9$, $-4 \leq l \leq 6$
Nombre de réflexions mesurées	2409
Nombre de réflexions indépendantes	157
μ (mm ⁻¹)(pour λ K α = 0,7107)	89,9
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	$\left\{ \begin{array}{l} 110 \\ \bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right. \quad 0,0456$ $\left\{ \begin{array}{l} 110 \\ 1\bar{1}0 \end{array} \right. \quad 0,0456$ $\left\{ \begin{array}{l} 001 \\ 00\bar{1} \end{array} \right. \quad 0,0129$
Facteur de regroupement (Rint)	0,036
Affinement	
Nombre de paramètres affinés \ contraints	23 \ 1
R1(F)	0,036 (all) \ 0,031 ($I > 2\sigma I$)
WR2(F ²) $w=1/(\sigma^2(F_0^2)+(0,0493P)^2+9,2976P)$ avec $P=(F_0^2+2F_c^2)/3$	0,069 (all) \ 0,067 ($I > 2\sigma I$)
Goof	1,383
Correction de l'extinction secondaire	0,0006(3)
Maximum \ minimum de densité électronique	1,14 \ -1,21 e.Å ⁻³

II-2-A-2-b- Diffraction des neutrons sur poudre à 290K

Afin de vérifier l'absence d'oxygène supplémentaire ou la présence de lacune en oxygène dans $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, un diagramme de diffraction neutronique à 290K avec un temps d'accumulation assez court (~3-4h) a été enregistré au début de notre étude. Cependant, la présence de lacune d'oxygène due à la substitution de deux Cu^{2+} par un Bi^{3+} serait difficile à déceler, en effet, si le bismuth et le cuivre sont respectivement aux degrés d'oxydation +3 et +2 la stœchiométrie devrait être $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_{3,96}$. Le diagramme de diffraction neutronique a été réalisé sur un mélange de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et Bi_2CuO_4 à l'ILL sur le diffractomètre à neutrons D2B, en utilisant une longueur d'onde $\lambda=1,5939\text{Å}$, sur un large domaine angulaire $0 \leq 2\theta \leq 160^\circ$ avec un pas de mesure de $0,05^\circ$. Le choix de cet échantillon biphasé est justifié par le fait qu'à l'époque de la collecte, nous n'étions pas capable de préparer $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ pur.

Comparé à son homologue D1A, le diffractomètre a une meilleure résolution angulaire, particulièrement utile dans notre cas pour différencier $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et Bi_2CuO_4 qui sont, comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, de structure très proche. Les paramètres de maille issus de l'affinement, présentés dans le tableau II-7, sont comparables à ceux obtenus par diffraction X sur poudre.

Tableau II-7 : Paramètres de maille de Bi_2CuO_4 et $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ affinés par diffraction X et par diffraction des neutrons à température ambiante.

	Bi_2CuO_4		$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$	
	[6]	Neutrons-poudre	Rayons X-poudre	Neutrons-poudre
a (Å)	8,5039(1)	8,512(3)	8,588(3)	8,573(3)
c (Å)	5,8202(1)	5,809(3)	5,779(2)	5,787(3)

Les structures de Bi_2CuO_4 et $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ ont été affinées par la méthode de Rietveld (Fullprof 98) [50] à partir des données issues de l'étude structurale sur monocristal pour

$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et celles de J.L. Garcia-Munoz *et al.* [6] pour Bi_2CuO_4 . L'affinement conduit aux facteurs d'accord (%) suivants :

$$\chi^2=1,515, R_p=18,0 \text{ et } R_{wp}=17,5.$$

$$\text{Bi}_2\text{CuO}_4 : R_F=8,0 \text{ et } R_{\text{Bragg}}=6,72.$$

$$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4 : R_F=7,8 \text{ et } R_{\text{Bragg}}=6,58.$$

Ces différents facteurs d'accord sont définis par les relations :

$$R_p = \sum_i |y_i - y_{ci}| / \sum_i y_i \quad R_{wp} = \left[\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum_i w_i y_i^2 \right]^{1/2}$$

$$R_F = \sum \| |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| \| / \sum |F_{\text{obs}}| \quad R_{\text{Bragg}} = \sum_k |I_k - I_k^{\text{calc}}| / \sum_k I_k$$

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2$$

Leurs faibles valeurs rendent compte de la bonne qualité des données expérimentales et de l'affinement structural.

Le diagramme de diffraction est présenté sur la figure II-5 et témoigne d'une bonne corrélation entre le profil calculé et celui observé. L'encart montre un fort recouvrement des pics des deux phases, dû à la similitude de leur structure. Le bruit de fond du diagramme est relativement important à cause de la faible statistique de comptage.

L'étude confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal. Il faut tout de même préciser que du fait de la mauvaise qualité du diagramme, les taux d'occupation du Bi(2) et du Cu n'ont pas été affinés, ils ont été fixés aux valeurs obtenues lors de l'étude structurale sur monocristal. Les facteurs d'agitation thermique isotrope ont été affinés pour tous les atomes, sauf pour Bi(2) auquel une valeur arbitraire de $0,019\text{\AA}^2$ a été attribuée pour le coefficient d'agitation isotrope. L'affinement du taux d'occupation de l'oxygène à la valeur 1,022(15) semble confirmer l'absence de lacunes d'oxygène et donc a fortiori l'absence d'ions Cu^+ . Cependant comme nous l'avons déjà signalé, le diagramme utilisé est de qualité médiocre et ce résultat doit être utilisé avec prudence

Les tableaux II-8 et II-9 présentent les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation anisotrope. Les principales distances issues de l'affinement par diffraction des neutrons sont comparées à celles des deux études par diffraction des rayons X sur monocristal (Tableau II-10).

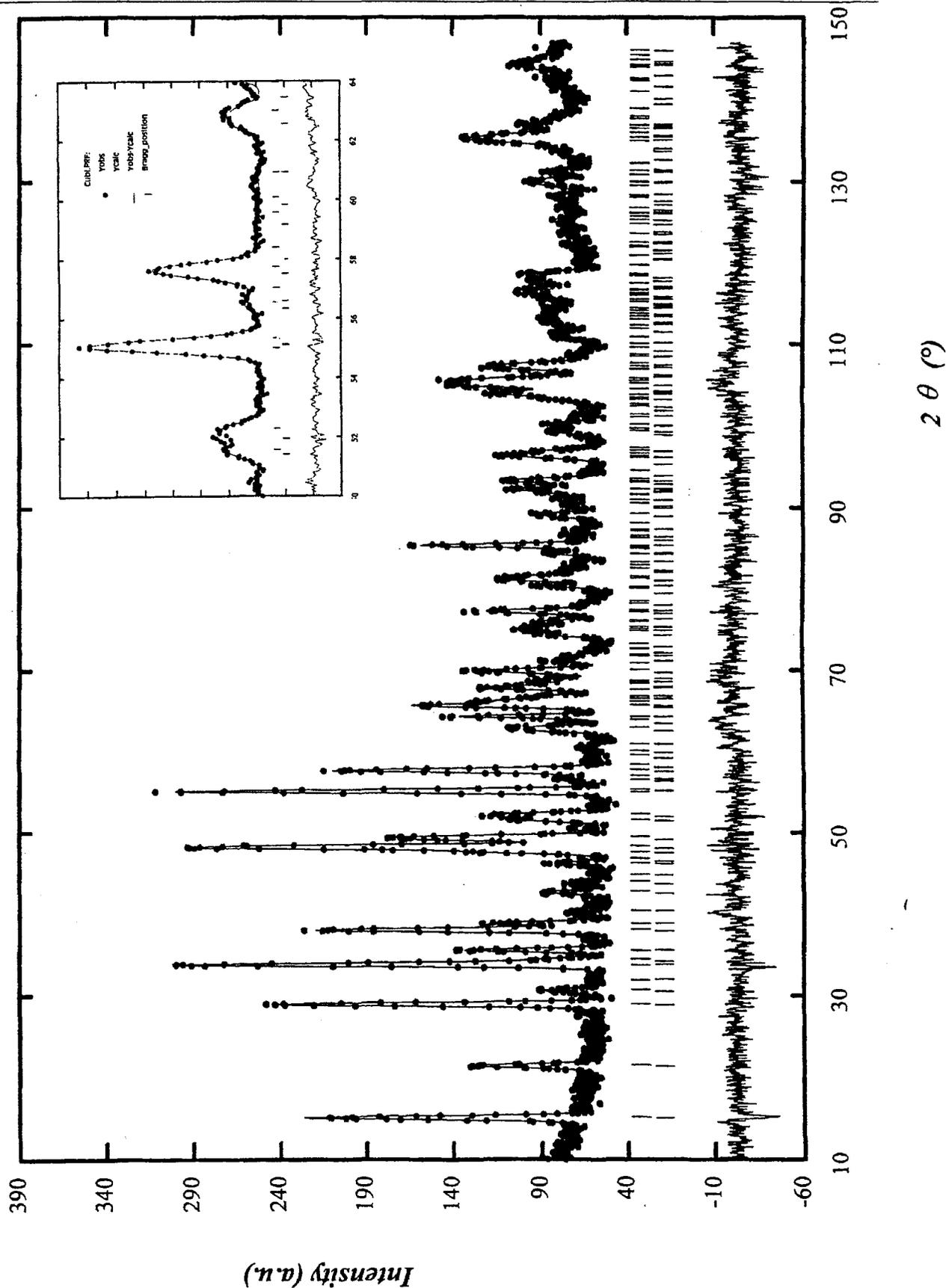


Figure II-5 : Diagramme de diffraction neutronique sur poudre d'un mélange de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 .

Tableau II-8 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de Bi_{2,08}Cu_{0,84}O₄ à partir des données issues de la diffraction X sur monocristal enregistrées sur CAD4 ENRAF NONIUS (normal), Bruker SMART CCD (*italique*) et de la diffraction des neutrons sur poudre (gras). Les résultats de Bi₂CuO₄ (soulignés) y sont rappelés [6].

Atome	Site	Occ.	x	y	z	U _{eq} (Å ²) ^a
Bi(1)	8f	1	0,9191(1)	-0,9191(1)	0,25	0,0126(2)
			<i>0,9190(1)</i>	<i>-0,9190(1)</i>	<i>0,25</i>	<i>0,013(1)</i>
			0,920(1)	-0,920(1)	0,25	0,018
			<u>0,9186(1)</u>	<u>-0,9186(1)</u>	<u>0,25</u>	
Bi(2)	4c	0,08(1)	0,25	0,25	0,841(7)	0,05(1)
			<i>0,25</i>	<i>0,25</i>	<i>0,854(6)</i>	<i>0,08(3)</i>
			0,25	0,25	0,832(8)	0,019
Cu	4c	0,84(2)	0,25	0,25	0,0780(9)	0,007(1)
			<i>0,25</i>	<i>0,25</i>	<i>0,079(2)</i>	<i>0,009(2)</i>
		<u>1</u>	0,25	0,25	0,080(8)	0,016
			<u>0,25</u>	<u>0,25</u>	<u>0,0770(3)</u>	
O	16g	1	0,550(2)	0,643(2)	0,407(3)	0,013(2)
			<i>0,550(2)</i>	<i>0,642(2)</i>	<i>0,409(3)</i>	<i>0,015(3)</i>
			0,550(2)	0,641(2)	0,407(6)	0,023
			<u>0,5498(1)</u>	<u>0,6424(1)</u>	<u>0,4086(2)</u>	

$${}^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$$

Tableau II-9 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope de Bi_{2,08}Cu_{0,84}O₄ à partir des données issues de la diffraction X sur monocristal enregistrées sur CAD4 ENRAF NONIUS (normal) et Bruker SMART CCD (*italique*).

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi(1)	0,0128(2)	<i>U₁₁</i>	0,0122(3)	0,0038(3)	0,0008(7)	<i>U₁₃</i>
	<i>0,014(1)</i>	<i>U₁₁</i>	<i>0,013(1)</i>	<i>0,004(1)</i>	<i>0,001(1)</i>	<i>U₁₃</i>
Bi(2)	0,016(7)	<i>U₁₁</i>	0,11(3)	0	0	0
	<i>0,01(1)</i>	<i>U₁₁</i>	<i>0,21(7)</i>	0	0	0
Cu	0,008(2)	<i>U₁₁</i>	0,006(2)	0	0	0
	<i>0,010(3)</i>	<i>U₁₁</i>	<i>0,006(4)</i>	0	0	0
O	0,010(5)	0,012(5)	0,017(5)	-0,001(4)	0,001(5)	-0,003(5)
	<i>0,015(8)</i>	<i>0,011(8)</i>	<i>0,019(7)</i>	<i>0,001(7)</i>	<i>0,009(8)</i>	<i>0,004(7)</i>

$${}^c U = \exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hk a^* b^* U_{12} + 2hl a^* c^* U_{13} + 2kl b^* c^* U_{23})]$$

Tableau II-10 : Distances interatomiques (Å) dans $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

	Diffraction X CAD4 ENRAF NONIUS	Diffraction X Bruker SMART CCD	Diffraction des neutrons
Environnement de Bi(1)			
Bi(1)-O ^{i/ii}	2,14(2)	2,14(2)	2,11(3)
Bi(1)-O ^{iii/iv}	2,34(2)	2,33(2)	2,33(3)
<Bi(1)-O>	2,24	2,24	2,22
Bi(1)-O ^{v/vi}	2,77(2)	2,79(2)	2,80(3)
Bi(1)-Bi(1) ^{xii}	3,494(1)	3,496(1)	3,48(2)
Bi(1)-Bi(2) ^{xii}	3,236(7)	3,248(6)	3,22(6)
Bi(1)-Cu	3,343(2)	3,341(4)	3,33(3)
Environnement de Bi(2)			
Bi(2)-O ^{iv/vii/viii/ix}	2,43(3)	2,47(3)	2,4(2)
Bi(2)-O ^{ii/v/x/xi}	2,42(3)	2,38(3)	2,5(3)
<Bi(2)-O>	2,42	2,42	2,4
Bi(2)-Cu	4,25(5)	4,19(4)	4,4(4)
Bi(2)-Cu ^{xii}	4,42(5)	4,48(4)	4,4(4)
Environnement de Cu			
Cu-O ^{ii/v/x/xi}	1,95(2)	1,95(2)	1,96(2)
Cu-Cu ^{xii}	2,889(1)*	2,889(1)*	2,894(1)

$$i: \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z; \quad ii: \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z; \quad iii: \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z; \quad iv: \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$$

$$v: \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z; \quad vi: y, \frac{1}{2} - x, z; \quad vii: \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad viii: \frac{1}{2} + y, \bar{x}, \bar{z}; \quad ix: \bar{y}, \frac{1}{2} + x, \bar{z}; \quad x: \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$$

$$xi: \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad xii: y, x, \frac{1}{2} + z.$$

* Valeurs déduites des paramètres de maille affinés sur poudre.

Quelle que soit la méthode utilisée, l'affinement de la structure indique sans ambiguïté l'existence de phases dérivées de Bi_2CuO_4 dans lesquelles deux ions Cu^{2+} successifs de l'empilement des plan-carrés CuO_4 sont substitués par un ion Bi^{3+} central. Si l'on admet l'absence de défauts en oxygène la formule générale de ces phases s'écrit :



Dans les conditions expérimentales utilisées x vaut systématiquement 0,08.

II-2-B- $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$.

Suite à ces résultats, nous avons tout naturellement entrepris la préparation de phases de même type partiellement substituées sur les différents sites métalliques. Par exemple, Bi^{3+} et Pb^{2+} étant isoélectroniques, la substitution de l'un par l'autre est en général favorisée. Nous avons également envisagé, en nous inspirant des travaux rappelés dans le chapitre I, des substitutions du cuivre par le palladium et le platine. Malheureusement, dans les conditions de synthèses décrites précédemment, l'oxyde de palladium et de platine n'ont montré aucune réactivité (Tableau II-1 : 31-35(p.30)). En ce qui concerne le bismuth, plusieurs essais de substitution ont été réalisés par le plomb, le lanthane et le cérium (Tableau II-1 : 21-30(p.30)). Seuls les essais avec le plomb ont été concluants, ils ont permis la préparation d'un composé du type $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ où M est le plomb.

II-2-B-1- Synthèse.

Notre but initial était la substitution du bismuth par le plomb dans Bi_2CuO_4 en utilisant la synthèse hydrothermale afin d'accéder à une valence mixte +2/+3 pour le cuivre. Pour cela, nous avons utilisé des conditions de synthèse comparables à celle de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ (II-2-A-1-) en ajoutant du plomb dans les réactifs sous forme de nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ réactions 21-23 :

- Réactifs commerciaux : Nitrate de bismuth basique (Prolabo).

Nitrate de plomb (Carlo Erba).

Oxyde de cuivre (Aldrich).

Hydroxyde de sodium 30,5% (Verbièse)

- Rapport Bi/Pb/Cu=2/0,75/1.

- Concentration en NaOH : 2,2mol.L⁻¹.

- Température : 180°C.

- Durée de réaction : ≈7 jours.

Le produit ainsi obtenu a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à l'air. Son diffractogramme des rayons X sur poudre présente un allure similaire à celui de Bi_2CuO_4 . Les réflexions sont cependant « détripées ». Elles ont été déconvoluées à l'aide du programme PROFILE FITTING de SOCRIM. Le diagramme est indexé en considérant la présence de trois phases quadratiques dont les paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés (Tableau II-11). Les trois phases sont donc du type Bi_2CuO_4 . Les paramètres de maille de la phase 1 se rapprochent de ceux de Bi_2CuO_4 alors que pour la phase 3, les paramètres sont plus proches de ceux de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$. Afin de préciser la formule de ces phases nous avons envisagé un affinement à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau II-11 : Paramètres de maille (Å) des trois phases quadratiques.

	a	c	F(10)
Phase 1	8,535(4)	5,812(3)	30(0,0169, 20)
Phase 2 (Chap. III)	8,487(3)	5,843(2)	43(0,0165, 14)
Phase 3 (non caractérisée)	8,616(3)	5,770(3)	45(0,0122, 18)

Le produit se présente en effet sous la forme de monocristaux de petite taille, $0,02 \times 0,02 \times 0,1 \text{ mm}^3$ au maximum. Parmi tous les monocristaux testés, ceux de qualité suffisante pour mener une étude structurale, correspondent à la phase de paramètres $a=8,535(4)\text{Å}$ et $c=5,812(3)\text{Å}$. L'affinement de la structure qui fera l'objet du paragraphe suivant, a permis la détermination de la formule chimique $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$. La phase 2 obtenue pure par optimisation des conditions de synthèse fera l'objet du chapitre III. La phase 3 n'a pu être obtenue pure et sa caractérisation n'a pu être effectuée.

Au vu de la formulation de ce nouveau composé, de nombreux essais de synthèse dans les proportions stœchiométriques et en faisant varier les conditions ont été effectués. Ceux ci n'ont jamais permis l'obtention de $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ pur. C'est pourquoi seule son étude structurale a été possible à partir des monocristaux.

II-2-B-2- Détermination de la structure par diffraction X sur monocristal.

Les intensités diffractées ont été collectées sur diffractomètre Bruker SMART CCD. Les conditions de mesure sont rassemblées dans le tableau II-12. Après traitement des données par les programmes SMART et SAINT [48], des corrections d'absorption empiriques sont effectuées sur les 1592 réflexions à l'aide du programme SADABS [48]. L'affinement de la structure a été mené dans le groupe spatial $P4/ncc$ à l'aide du programme SHELXTL [49].

Après l'affinement du facteur d'échelle, de la coordonnée x des atomes de bismuth localisés dans le site (8f) $(x, -x, 1/4)$ et du coefficient d'agitation thermique isotrope, une synthèse de Fourier différence a permis la localisation des atomes de cuivre dans le site (4c) $(1/4, 1/4, z)$. Les positions des atomes de bismuth et de cuivre sont les mêmes que dans Bi_2CuO_4 et les facteurs d'accord obtenus à ce stade de l'affinement sont $R1=0,10$ et $wR2=0,42$.

Une synthèse de Fourier différence révèle la présence de deux maxima de densité électronique, l'un dans le site (4c) $(1/4, 1/4, z)$ avec $z=0,90$, l'autre dans le site (16g) (x, y, z) d'intensité respective $8,70e.\text{\AA}^{-3}$ et $8,15e.\text{\AA}^{-3}$. Ce dernier correspond aux atomes d'oxygène dans Bi_2CuO_4 . Le premier, comme pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ se trouve au milieu de deux atomes de cuivre mais beaucoup plus décentré que Bi(2). Ceci nous a incités à introduire dans l'affinement un atome de plomb dans cette position, « substituant » ainsi deux atomes de cuivre. L'affinement du taux d'occupation du plomb contraint par la relation $\text{Taux}_{\text{occ}}(\text{Cu})+2\text{Taux}_{\text{occ}}(\text{Pb})=1$, donne la valeur 0,04(1). Le résultat est donc sensiblement différent de celui obtenu pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$. Le composé obtenu correspond à $x=0,04$ pour la formule $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$. L'introduction des atomes d'oxygène dans le processus d'affinement conduit aux facteurs d'accord $R1=0,05$ et $wR2=0,14$. Les atomes de bismuth, de cuivre et d'oxygène sont alors affectés d'une agitation thermique anisotrope. Dans les derniers cycles d'affinement, l'introduction d'un schéma de pondération conduit aux valeurs finales $R1=0,049$ et $wR2=0,121$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope en fin d'affinement sont rassemblés dans les tableaux II-13 et II-14. Les distances et les angles sont reportés dans le tableau II-15

Cependant, étant donnée la valeur quasiment identique des facteurs de diffusion atomique du bismuth et du plomb, il est difficile, uniquement par diffraction X d'affirmer la présence de plomb dans cette phase. Pour cela, le cristal ayant servi à la collecte de données pour l'affinement structural a été décollé de sa tige de verre et soigneusement posé sur du scotch en graphite. Pour la comparaison des données, un monocristal de Bi_2CuO_4 a également été collé sur le scotch. Une analyse élémentaire a été effectuée pour les deux monocristaux sur un microscope électronique à balayage JEOL 5300 équipé d'un spectromètre PGT à énergie dispersive utilisant un détecteur au germanium et une fenêtre ultra fine. Les diagrammes ainsi obtenus sont présentés sur la figure II-6.

Les énergies de transition du bismuth et du plomb étant très proches, un zoom de la partie entre 10 et 14keV est également présenté sur la figure II-6. Des légers épaulements à 10,5 et 12,6keV correspondant respectivement à L_α et à $L_{\beta 1/2}$ du plomb sont observés pour le monocristal de $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ uniquement. Une analyse semi-quantitative à l'aide d'étalons préenregistrés dans le programme [51] a été effectuée sur les deux monocristaux. Il indique un rapport Pb/Bi de 0,17/2 (non significatif) pour $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$, confirmant bien la présence d'une faible teneur en plomb dans le composé.

La stœchiométrie des monocristaux, déduite de l'étude structurale, est $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ et correspond à la formulation générale :



avec $\text{M}=\text{Pb}$ et $x=0,04$.

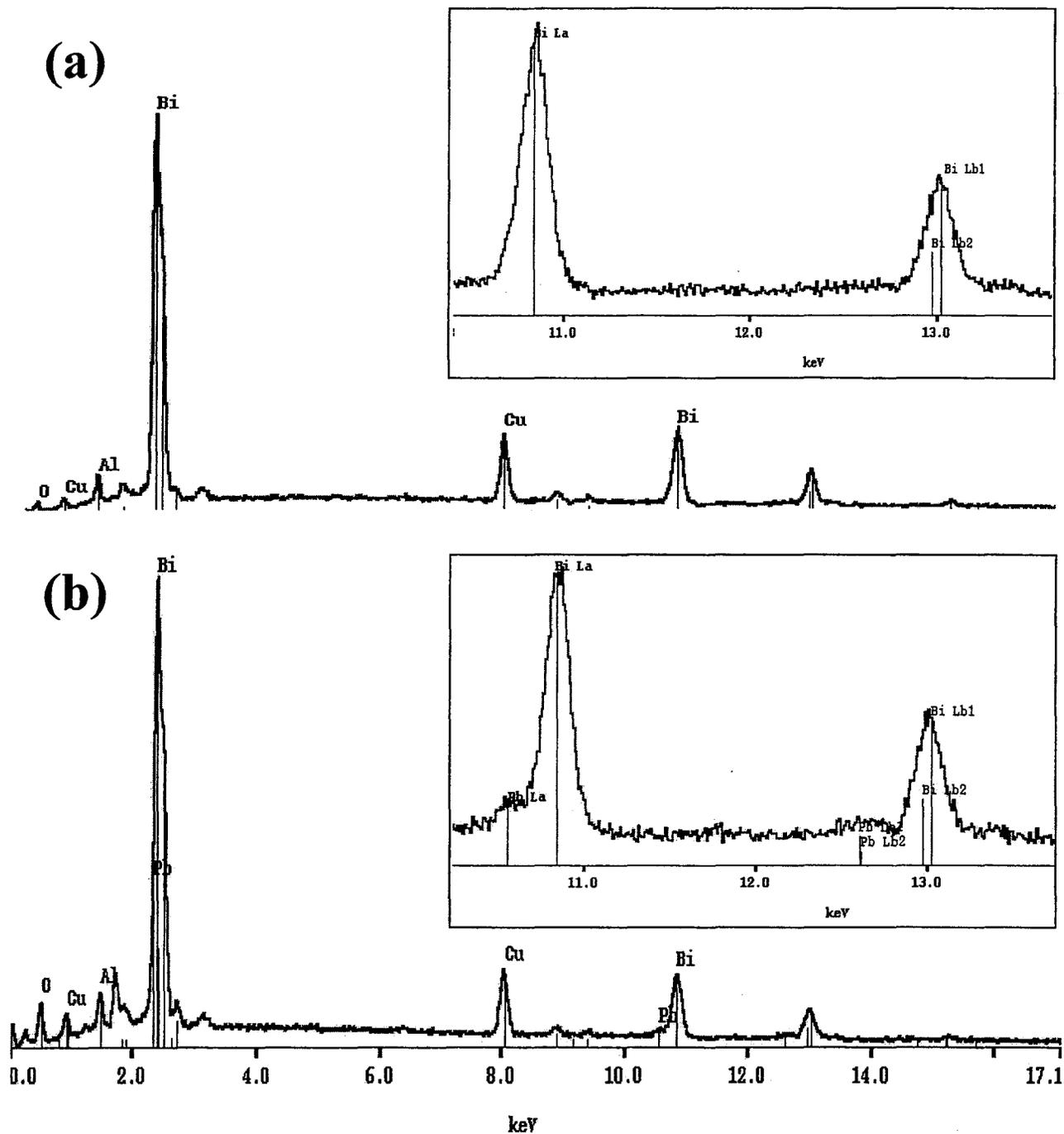


Figure II-6 : Diagramme d'analyse EDS des monocristaux de (a) Bi_2CuO_4 et de (b) $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$.

Tableau II-12 : Données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$.

Données cristallographiques	
Symétrie	Tétragonal
Groupe d'espace	P4/ncc
Paramètre de maille (Å)	a = 8,535(4) c = 5,812(3)
Volume (Å ³)	423,4
Z	4
Collecte des intensités	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur au graphite))	0,7107
Mode de balayage	ω
Domaine angulaire (°)	3,38-23,08
Espace réciproque exploré	$-8 \leq h \leq 9, -8 \leq k \leq 9, -6 \leq l \leq 6$
Nombre de réflexions mesurées	1592
Nombre de réflexions indépendantes	155
$\mu(\text{mm}^{-1})$ (pour $\lambda K\alpha = 0,7107$)	85.8
Corrections d'absorption	Empirique (SADABS)
Facteur de regroupement (Rint)	0,0447
Affinement	
Nombre de paramètres affinés \ constraints	22 \ 1
R1(F)	0,049 (all) \ 0,039 ($I > 2\sigma I$)
WR2(F ²) w=1/($\sigma^2(F_0^2)+(0,0493P)^2+9,2976P$) avec P=($F_0^2+2F_c^2$)/3	0,121 (all) \ 0,114 ($I > 2\sigma I$)
Goof	1,185
Maximum \ minimum de densité électronique	3.78 \ -1,96e.Å ⁻³

Tableau II-13 : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents de Bi₂Pb_{0,04}Cu_{0,92}O₄.

Atome	Site	Occ.	x	y	z	U _{eq} (Å ²) ^a
Bi	8f	1	0,9177(1)	-0,9177(1)	0,25	0,019(1)
Pb	4c	0,04(1)	0,25	0,25	0,903(7)	0,01(2) ^b
Cu	4c	0,92(2)	0,25	0,25	0,075(1)	0,017(2)
O	16g	1	0,548(2)	0,644(2)	0,407(3)	0,022(3)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3}(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$$

^b L'agitation thermique a été considérée isotrope.

Tableau II-14 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope^c de Bi₂Pb_{0,04}Cu_{0,92}O₄.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi	0,020(1)	U ₁₁	0,017(1)	0,003(1)	0,001(1)	U ₁₃
Cu	0,015(2)	U ₁₁	0,022(4)	0	0	0
O	0,015(6)	0,027(8)	0,025(7)	-0,006(6)	-0,002(7)	-0,003(8)

$$^c U = \exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hk a^* b^* U_{12} + 2hl a^* c^* U_{13} + 2kl b^* c^* U_{23})]$$

Tableau II-15 : Distances interatomiques (Å), angles (°) et valeurs des valences (*italique*) dans Bi₂Pb_{0,04}Cu_{0,92}O₄ enregistré sur Bruker SMART CCD.

Environnement de Bi					
Bi(1)-O ⁱ	2,16(2)	<i>0,83</i>	O ⁱ -Bi(1)-O ⁱⁱⁱ	87,9(4)	(x2)
Bi(1)-O ⁱⁱ	2,16(2)	<i>0,83</i>	O ⁱ -Bi(2)-O ^{iv}	77,3(6)	(x2)
Bi(1)-O ⁱⁱⁱ	2,35(2)	<i>0,50</i>	O ⁱ -Bi(2)-O ⁱⁱ	86,4(7)	
Bi(1)-O ^{iv}	2,35(2)	<i>0,50</i>			
<Bi(1)-O>	2,25	$\sum_{ij} s_{ij} = 2,66$			
Bi(1)-O ^v	2,77(2)	<i>0,16</i>	Bi(1)-Pb ^{xii}	3,30(1)	
Bi(1)-O ^{vi}	2,77(2)	<i>0,16</i>	Bi(1)-Cu	3,335(2)	
Bi(1)-Bi(1) ^{xii}	3,520(2)				
Environnement de Pb					
Pb-O ^{iv}	2,65(3)	<i>0,23</i>	O ^{ix} -Pb-O ^{iv}	62,5(8)	(x4)
Pb-O ^{vii}	2,65(3)	<i>0,23</i>	O ^{ix} -Pb-O ⁱⁱⁱ	94(2)	(x4)
Pb-O ^{viii}	2,65(3)	<i>0,23</i>	O ^x -Pb-O ^v	75,8(8)	(x4)
Pb-O ^{ix}	2,65(3)	<i>0,23</i>	O ^x -Pb-O ⁱⁱ	121(2)	(x4)
Pb-O ⁱⁱ	2,24(3)	<i>0,71</i>			
Pb-O ^v	2,24(3)	<i>0,71</i>			
Pb-O ^x	2,24(3)	<i>0,71</i>			
Pb-O ^{xi}	2,24(3)	<i>0,71</i>			
<Pb-O>	2,44	$\sum_{ij} s_{ij} = 3,76$ (<i>cas pour Pb²⁺</i>)			
Pb-Pb ^{xii}	2,906(2)		Pb-Cu ^{xii}	4,81(5)	
Pb-Cu	3,91(5)				
Environnement du Cu					
Cu-O ⁱⁱ	1,95(2)	<i>0,48</i>	O ^x -Cu-O ^v	89,84(5)	(x4)
Cu-O ^v	1,95(2)	<i>0,48</i>	O ^x -Cu-O ⁱⁱ	174(1)	(x4)
Cu-O ^x	1,95(2)	<i>0,48</i>			
Cu-O ^{xi}	1,95(2)	<i>0,48</i>			
		$\sum_{ij} s_{ij} = 1,92$			
Cu-Cu ^{xii}	2,906(2)				

$$i: \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z; \quad ii: \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z; \quad iii: \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z; \quad iv: \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$$

$$v: \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z; \quad vi: y, \frac{1}{2} - x, z; \quad vii: \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad viii: \frac{1}{2} + y, \bar{x}, \bar{z}; \quad ix: \bar{y}, \frac{1}{2} + x, \bar{z}; \quad x: \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$$

$$xi: \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad xii: y, x, \frac{1}{2} + z.$$

II-2-C- Etudes par spectroscopie.

II-2-C-1- Spectroscopie infrarouge.

Il nous a semblé judicieux de vérifier l'absence d'eau, d'ion hydroxyle ou de nitrate dans $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, les anions intervenant dans le milieu réactionnel. Pour cela des spectres infrarouge (Attenuated Total Reflexion) ont été enregistrés sur ce composé et pour comparaison sur Bi_2CuO_4 préparé par voie solide (figure II-7). Le spectrophotomètre utilisé est un Spectrum One de Perkin Elmer équipé d'un cristal universel, quatre scans ont été réalisés avec une résolution de 4cm^{-1} . Les spectres de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 sont comparables et ne montrent aucune raie sur tout le domaine étudié soit de 650cm^{-1} à 4000cm^{-1} .

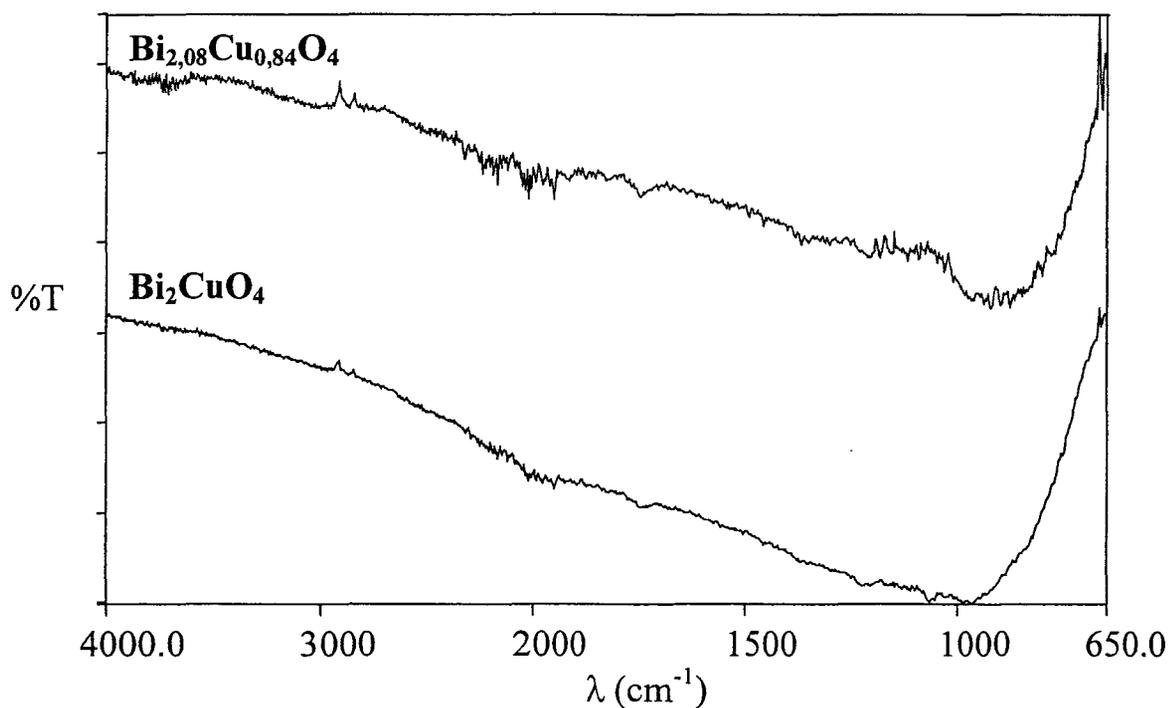


Figure II-7 : Spectres infrarouge de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 .

$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ ne contient bien aucun ion nitrate, hydroxyle ou molécule d'eau dans sa structure et ceci malgré ses conditions de synthèse en milieu basique en présence de précurseurs à base de nitrate.

II-2-C-2- XANES.

Bien que l'affinement du diagramme obtenu par diffraction des neutrons semble indiquer l'absence de lacune d'oxygène et par conséquent, l'absence d'ions Cu^+ , nous avons entrepris une étude XANES afin de confirmer ce résultat. Des expériences de XANES ont été menées au seuil K du cuivre, sur $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et Bi_2CuO_4 en utilisant le spectromètre D21 DCI, Lure. Les spectres obtenus sont présentés figure II-8, comparés à ceux de CuO et Cu_2O enregistrés dans les mêmes conditions. Pour les deux composés, l'allure est similaire et caractéristique d'une coordination plan carré. Les règles de sélection dipolaire électrique dans la symétrie plan carré permettent d'assigner facilement les pics à des transitions:

- 1^{er} pic à 8985eV: 1s vers 4pz* (axe z perpendiculaire au plan carré)

- 2nd pic à 8998ev: 1s vers 4px,y*

- l'épaule à 8991eV est un "shake down" de la transition 1s vers 4px,y*, c'est à dire un électron p du ligand qui vient combler un état 3d libre de Cu. Elle apparaît à plus basse énergie car on récupère approximativement la différence d'énergie entre les 2p du ligand et les 3d du Cu plus profondes.

- la bosse large à 9019eV est due à la diffusion multiple du photo-électron sur les couches d'atomes environnantes.

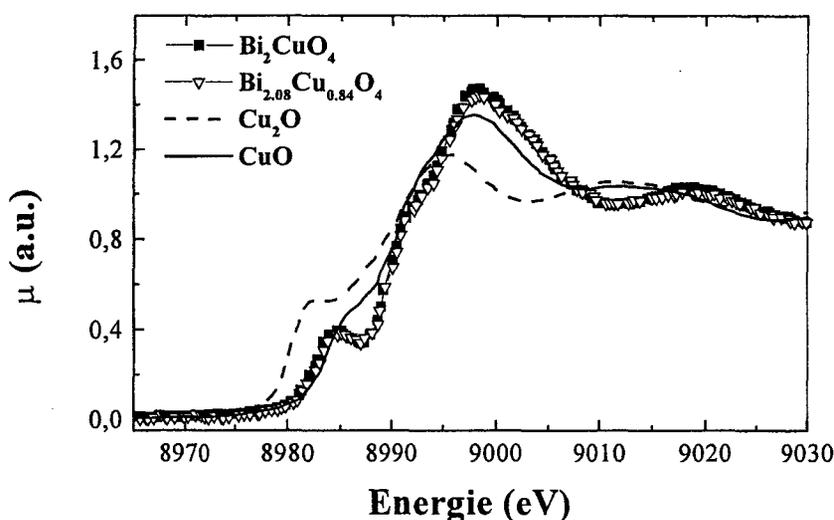


Figure II-8 : Spectres XANES de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, Bi_2CuO_4 , CuO et Cu_2O .

Le spectre de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ est d'allure similaire à celui de CuO , aucune composante de Cu^+ n'est observée. Ces résultats excluent donc bien la possibilité de cuivre monovalent.

II-3- Les phases $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$: Description de la structure et discussion.

La structure de $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ est constituée de chaînes $(\text{BiO}_2)_n$ reliant les colonnes de plan-carrés CuO_4 parallèles à l'axe c , comme dans Bi_2CuO_4 . Par contre, dans $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ ces colonnes sont interrompues statistiquement par la substitution de deux atomes de cuivre par un atome M (figure II-9). L'atome M induit donc une coupure des colonnes infinies de CuO_4 . Pour les deux composés les distances interatomiques de Bi(1) et Cu restent pratiquement inchangées par rapport à celles dans Bi_2CuO_4 [6].

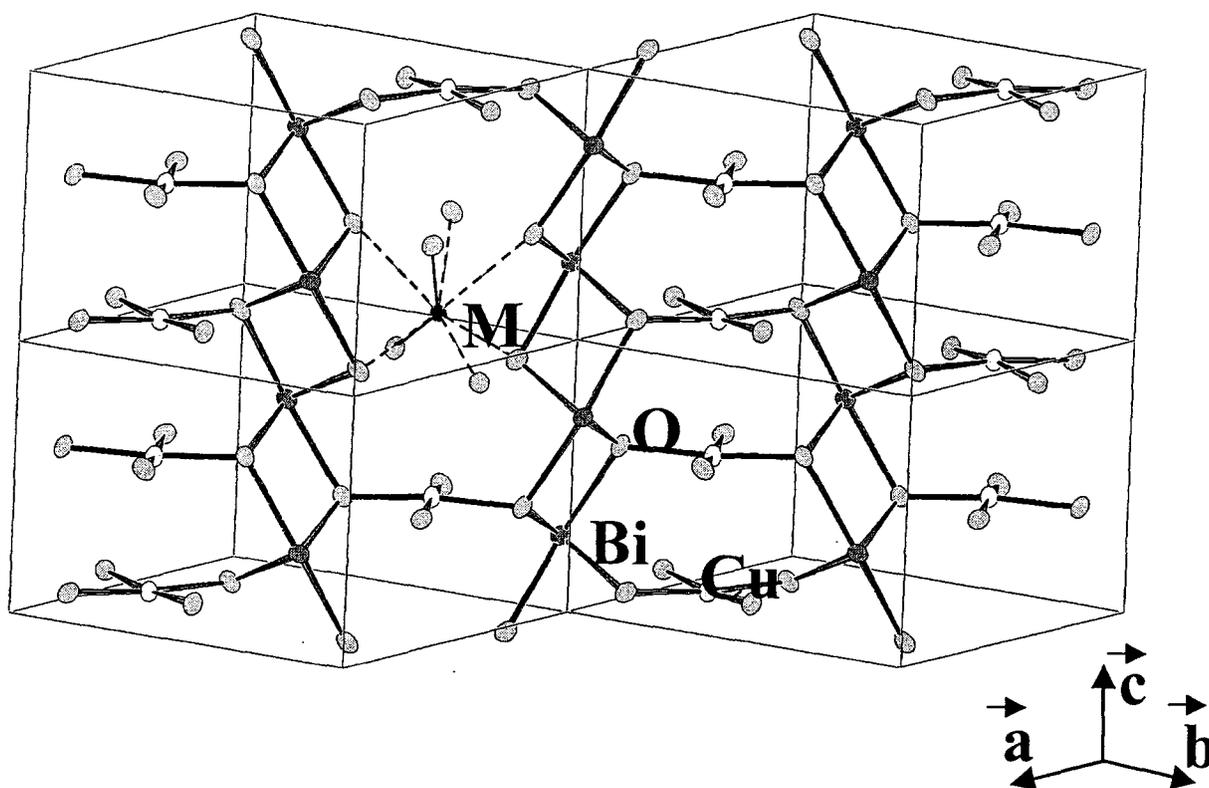


Figure II-9 : Structure de $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x}\text{O}_4$ où seuls les atomes proches du plan $(1\ 1\ 0)$ sont représentés.

L'atome supplémentaire M présente un environnement oxygéné très symétrique. Il a huit atomes d'oxygène situés à des distances inférieures à $2,65\text{\AA}$. Ces huit atomes d'oxygène forment un antiprisme à base carrée. Dans le cas du bismuth, l'atome est au centre du polyèdre de coordination alors que, pour le plomb, il est décentré. Ceci peut être dû à une action différente de la paire libre du bismuth et du plomb (Figure II-10).

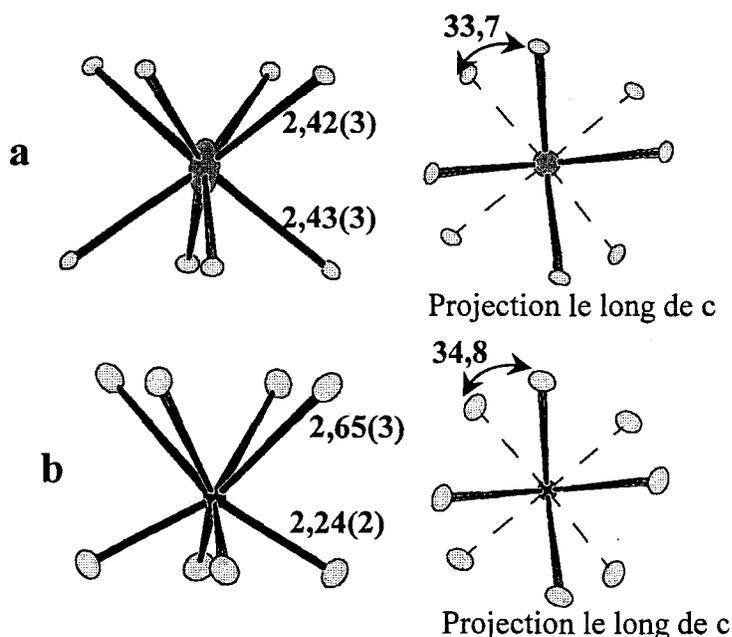


Figure II-10 : Environnement oxygéné de l'atome M dans (a) $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et (b) $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$.

Un calcul de position de la paire libre $6s^2$ dans Bi_2CuO_4 , à l'aide du programme HYBRIDE [52], a été effectué à partir des données cristallographiques de J. L. Garcia-Munoz *et al* [6].

Le phénomène de la paire libre se rencontre dans les solides cristallins contenant des cations lourds du bloc p à configuration électronique externe ns^2np^0 tels que Bi^{3+} et Pb^{2+} . Cette paire libre occupe approximativement le même volume qu'un anion O^{2-} . La diffraction ne permet pas de localiser un doublet non liant. Une méthode de localisation basée sur l'équilibre des interactions électrostatiques dans le milieu cristallin a été proposée par A. Verbaere *et al* [53].

En supposant que la polarisabilité d'un cation à ns^2np^0 résulte essentiellement de la présence de la paire libre, on peut assimiler son moment dipolaire à la polarisation induite par le champ cristallin auquel il est soumis : $P = -2 \cdot d = \alpha \cdot E$

-2 : charge de la paire libre

d : distance au noyau

α : polarisabilité [54] (Bi^{3+} : $6,12\text{Å}^3$)

E : champ électrostatique

Le programme HYBRIDE [52] est basé sur l'algorithme de A. Verbaere *et al* [53] dans lequel E est calculé par la méthode de P.P. Ewald [55]. Nos composés n'étant, bien entendu, pas purement ioniques, le calcul utilisé pour déterminer les charges partielles des ions dérive de la formule empirique de L. Pauling [56] qui donne le taux d'ionicité d'une liaison en fonction de la différence entre les électronégativités χ_A et χ_B de A et B. Les valeurs de χ sont prises dans l'échelle des électronégativités de A.L. Allred *et al* [57] : $\chi_{\text{Bi}}=1,67$, $\chi_{\text{Cu}}=1,75$ et $\chi_{\text{O}}=3,5$.

$$\text{Taux d'ionicité} = 1 - \exp(-(\chi_A - \chi_B)^2 / 4)$$

Ce taux d'ionicité est ensuite appliqué à la charge formelle du cation pour obtenir la charge partielle.

La paire libre occupe bien comme l'avaient annoncé J.C. Boivin *et al* [2], le sommet d'une bipyramide triangulaire déformée soit à une position $x=0,866$, $y=-x$, $z=1/4$ donnant une distance Bi- $6s^2$ de $0,63\text{\AA}$ (Figure II-11). La position du doublet $6s^2$ du cation M dans les deux composés de type $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ n'a pu être calculée, en effet le programme HYBRIDE ne permet pas d'introduire des atomes à taux d'occupation faible. Cependant, la position de la paire libre pour Bi(1) peut être considérée identique à celle dans Bi_2CuO_4 .

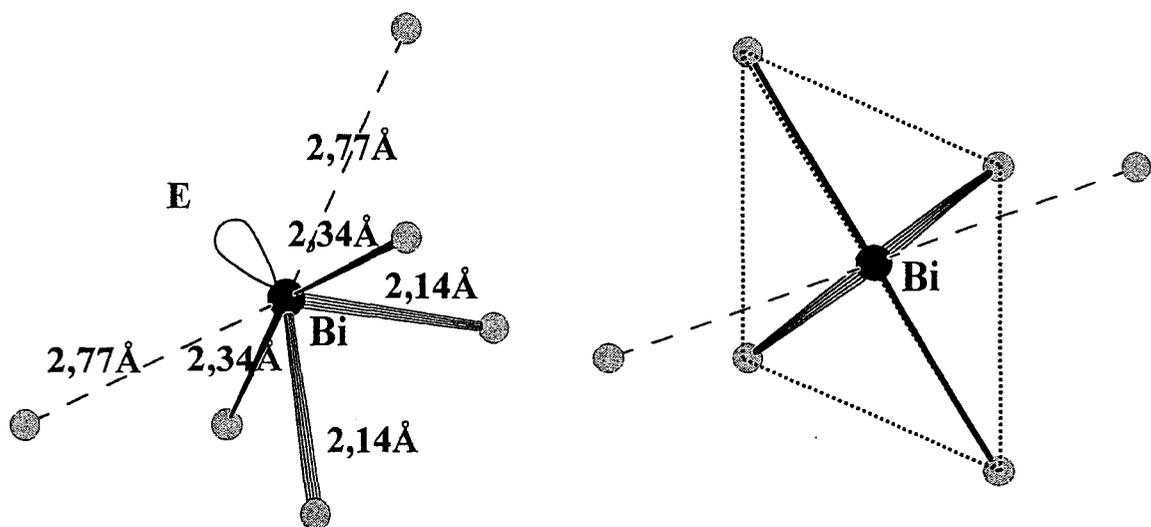


Figure II-11 : Environnement du bismuth dans Bi_2CuO_4 .

Les paires libres des atomes de bismuth sont toutes positionnées à l'intérieur du tétraèdre Bi_4 (Figure II-12).

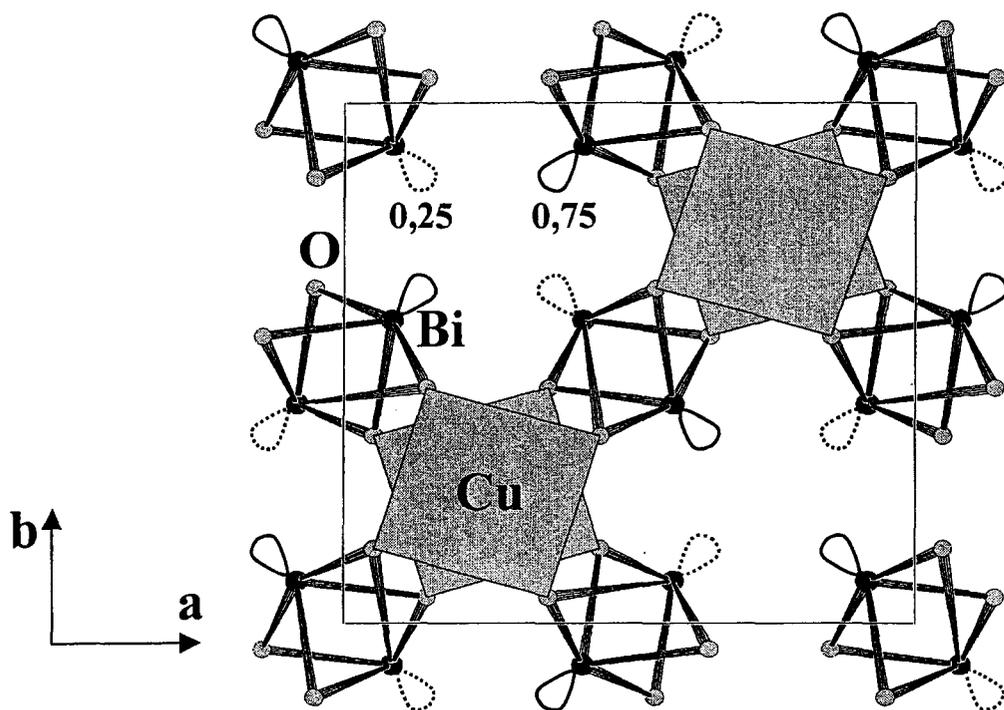


Figure II-12 : Localisation de la paire libre du Bi dans Bi_2CuO_4 .

Les valences de liaisons, s , sont calculées grâce à la formule de D. Brown *et al* [58] :

$$S = \sum_i s_i$$

$$s_i = \exp[(r_0 - r_i)/B] \text{ ou } r_i \text{ longueur expérimentale de la liaison}$$

r_0 et B sont déterminés empiriquement. $B=0,37$; $r_0(\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-})=2,094\text{\AA}$, $r_0(\text{Pb}^{2+}-\text{O}^{2-})=2,112\text{\AA}$, $r_0(\text{Pb}^{4+}-\text{O}^{2-})=2,042\text{\AA}$ et $r_0(\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-})=1,679(1)\text{\AA}$.

Les valeurs des valences des liaisons sont regroupées avec les distances dans les tableaux II-5 (page 43) et II-15 (page 60) pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et pour $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ respectivement.

Pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, les calculs donnent des résultats assez cohérents. En effet, pour Bi(1) les valeurs calculées conduisent à $S=2,78$ si on se limite aux quatre distances Bi-O les plus courtes et à $S=3,10$ si on ajoute les deux distances Bi-O de $2,77(2)\text{\AA}$. Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec le degré d'oxydation III du bismuth. Il en est de même pour Bi(2)

avec une somme de valence de 3,24. La valence calculée pour le cuivre est en bon accord avec le degré d'oxydation formel de 2,09 ($S=1,92$).

Pour le composé au plomb, la valeur de S pour le bismuth est un peu plus faible ($S=2,66$ pour les quatre liaisons Bi-O courtes et $S=2,98$ si les deux liaisons Bi-O à $2,77(2)\text{Å}$ sont considérées). Pour le cuivre qui est également à un degré d'oxydation formel de 2,09, les résultats sont identiques ($S=1,92$). Par contre pour le cation M, les résultats obtenus en considérant les ions Bi^{3+} , Pb^{4+} et Pb^{2+} sont respectivement 3,56, 3,08 et 3,76, ces valeurs calculées ne permettent aucune conclusion sur la nature exacte du cation M. La présence de plomb est indiscutable, cependant celui-ci peut tout aussi bien occuper les positions Bi(1) que les positions M.

La substitution de deux Cu^{2+} par un Bi^{3+} ou un Pb^{2+} induit dans les deux composés de type $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ un degré d'oxydation mixte pour le cuivre. Si l'on admet une stœchiométrie parfaite en oxygène, le cuivre est alors partiellement présent au degré d'oxydation +3 et les formules des deux composés peuvent s'écrire : $\text{Bi}^{\text{III}}_{2,08}\text{Cu}^{\text{II}}_{0,76}\text{Cu}^{\text{III}}_{0,08}\text{O}_4$ et : $\text{Bi}^{\text{III}}_2\text{Pb}^{\text{II}}_{0,04}\text{Cu}^{\text{II}}_{0,84}\text{Cu}^{\text{III}}_{0,08}\text{O}_4$. Nous pouvons remarquer que les deux composés possèdent 0,08 Cu^{3+} par maille, ce qui pourrait correspondre à un taux maximal de Cu^{3+} dans les composés de type Bi_2CuO_4 .

II-4- Caractérisation physico-chimique.**II-4-A- Evolution thermique.**

Une première étude de diffraction des rayons X en fonction de la température a été menée sur un mélange de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné. Le cliché de diffraction des rayons X a été réalisé en 40h de 20°C à 700°C (Figure II-13).

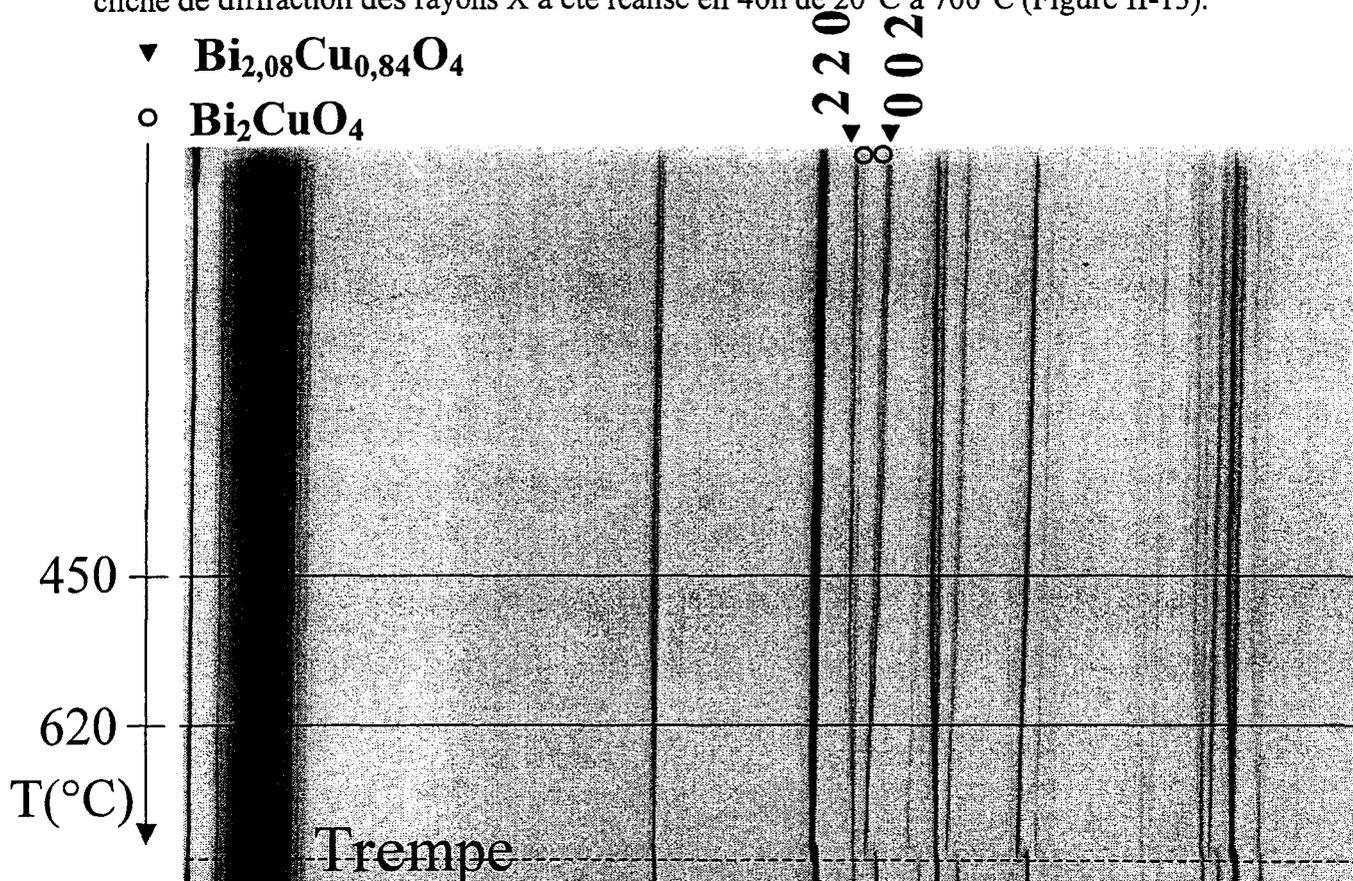


Figure II-13 : DXHT d'un mélange de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et Bi_2CuO_4 .

Aucune évolution n'est visible jusqu'à environ 450°C . Par contre, entre 450°C et 620°C , les réflexions correspondant à $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ évoluent jusqu'à rejoindre celles de Bi_2CuO_4 . En effet, les réflexions $2\ 2\ 0$ de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 , se rejoignent aux environs de 620°C . Le produit final est uniquement du Bi_2CuO_4 . La décomposition de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ en Bi_2CuO_4 , doit se faire en libérant du Bi_2O_3 que nous ne voyons pas sur la figure II-13. Afin de vérifier cette hypothèse et d'étudier l'évolution des paramètres de maille de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, des diffractogrammes sur poudre de la phase pure ont été enregistrés tous les 100°C jusqu'à 700°C sur diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'une chambre Anton Parr HTK 1200 (Figure II-14).

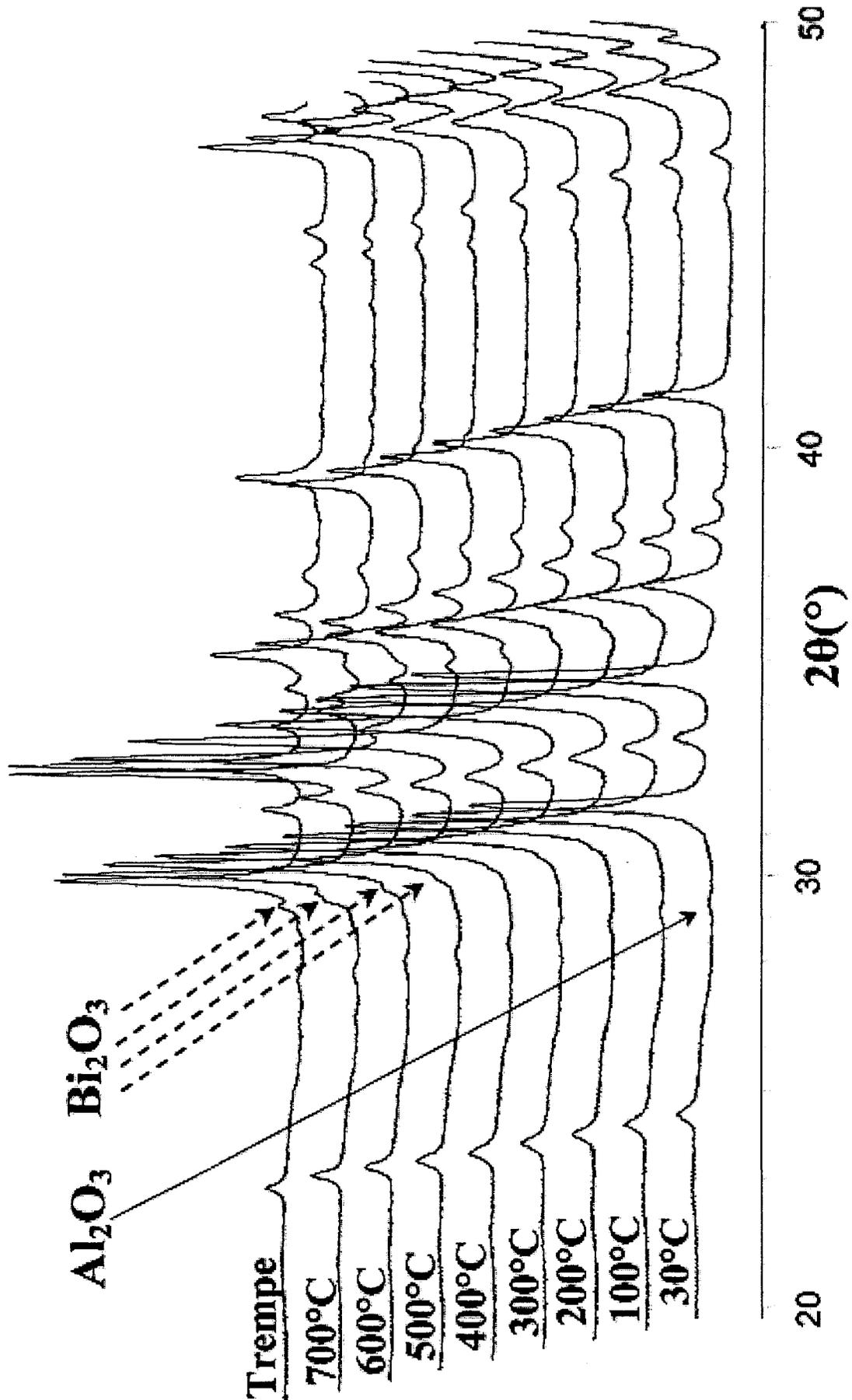


Figure II-14 : Diffractogrammes en fonction de la température de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

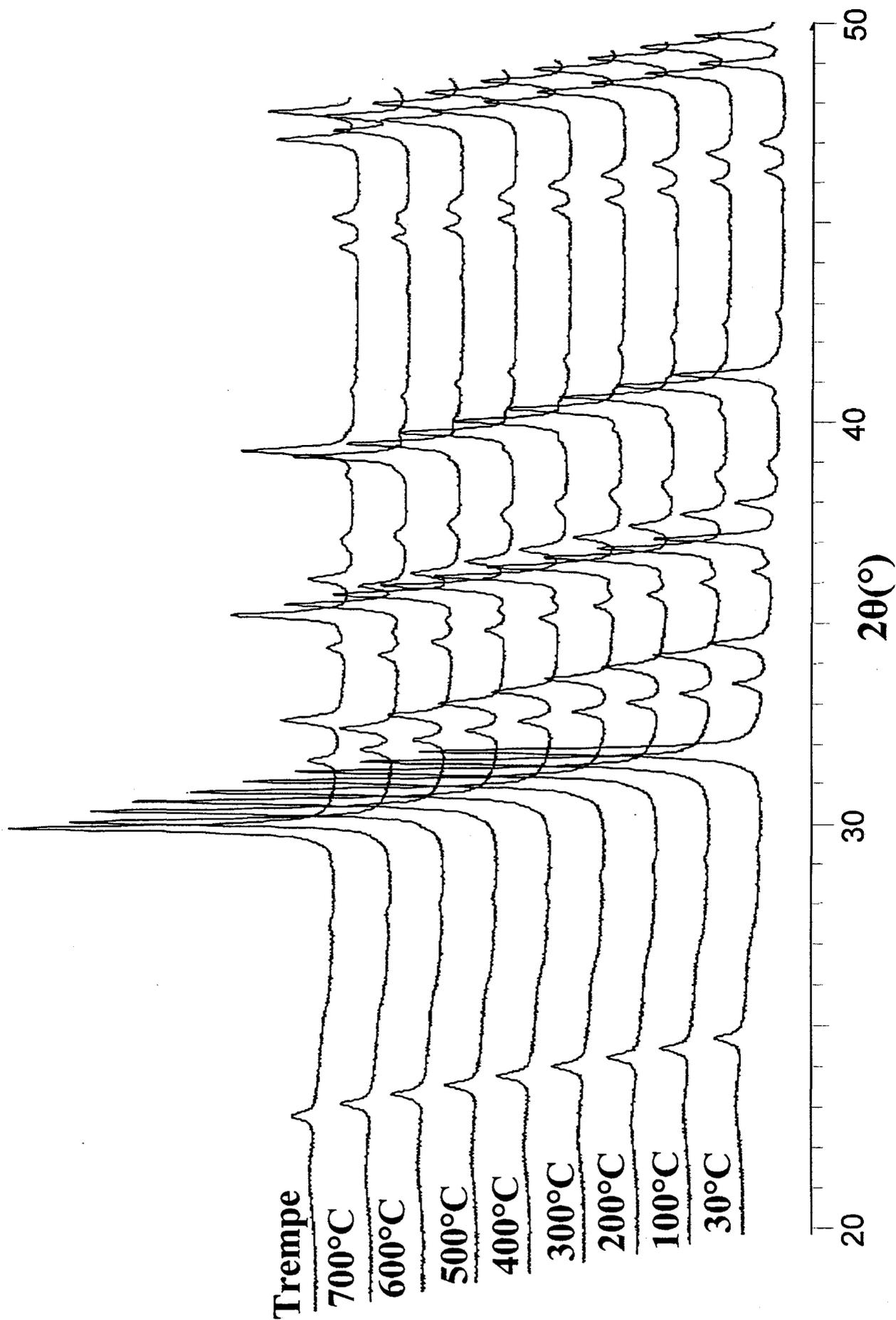
Les premières observations sont la présence des raies correspondant au porte échantillon en alumine, et l'apparition des raies caractéristiques de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à partir de 500°C . L'affinement du profil total dit *pattern matching*, en faisant intervenir les différentes phases présentes pour chaque diagramme a été réalisé à l'aide du programme Fullprof [50]. Celui-ci permet d'affiner les valeurs de certaines constantes décrivant l'allure générale du diagramme (position des raies, largeur à mi-hauteur et paramètres de forme des raies, bruit de fond,...). La fonction pseudo-voigt est utilisée pour représenter le profil des réflexions. Il s'agit d'une combinaison des fonctions de Lorentz et de Gauss communément utilisée dans ce type de « fit ».

Afin de comparer les résultats obtenus, la même étude a été réalisée sur Bi_2CuO_4 . Les diffractogrammes sont présentés figure II-15, où, fort logiquement, aucune présence de Bi_2O_3 ne peut être observée.

Les évolutions des paramètres de maille en fonction de la température de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 sont présentées dans le tableau II-16 et sur la figure II-16.

Tableau II-16 : Paramètres de maille en fonction de la température de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 .

Température ($^\circ\text{C}$)	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$		Bi_2CuO_4	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
25	8,576(2)	5,784(3)	8,4958(4)	5,8176(4)
100	8,577(2)	5,793(3)	8,4967(4)	5,8261(4)
200	8,578(2)	5,804(3)	8,5012(4)	5,841(4)
300	8,583(2)	5,818(3)	8,5053(4)	5,8566(4)
400	8,588(2)	5,839(3)	8,5088(4)	5,8719(4)
500	8,567(2)	5,863(3)	8,5132(4)	5,8882(4)
600	8,54(2)	5,894(3)	8,5171(4)	5,9053(4)
700	8,527(2)	5,920(3)	8,5201(4)	5,9223(4)
25 (trempe)	8,498(2)	5,813(1)	8,4962(4)	5,8169(4)

Figure II-15 : Diffractogrammes X en fonction de la température de Bi_2CuO_4 .

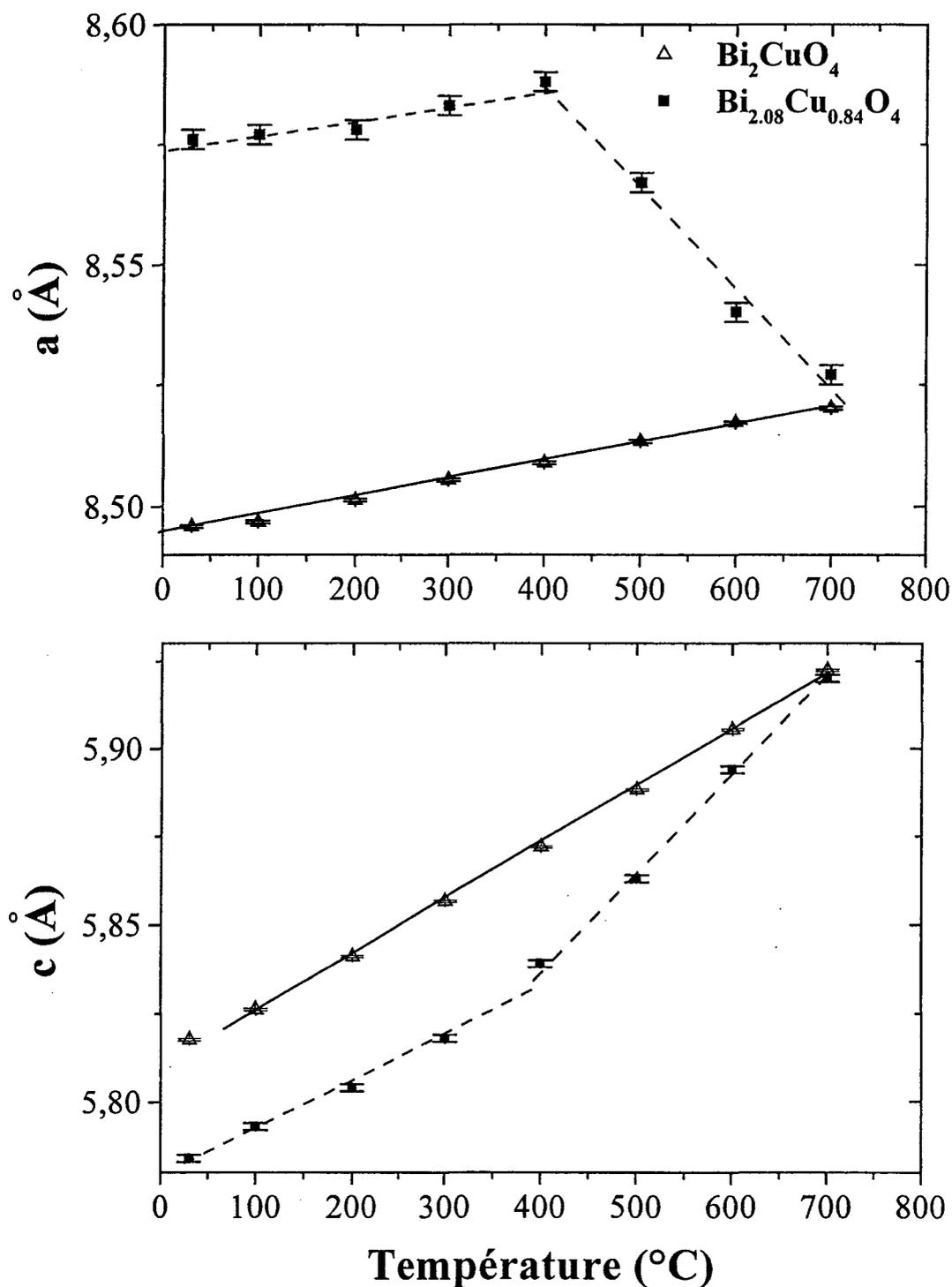


Figure II-16 : Evolutions des paramètres de maille en fonction de la température de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et de Bi_2CuO_4 .

Pour Bi_2CuO_4 , les paramètres de maille suivent une loi linéaire croissante sur tout le domaine de température étudié. Par contre, pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ une cassure est observée à environ 400°C pour les deux courbes correspondant à l'évolution de a et c en fonction de la

température. Les paramètres de maille évoluent linéairement sur les deux domaines de température de 25°C à 400°C et de 400°C à 700°C.

Donc, $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ jusqu'à 400°C évolue sous l'effet de la température, mais sans décomposition. Par contre, après cette température, un réarrangement s'opère par la libération de Bi_2O_3 et de O_2 , et ceci pour obtenir à la fin Bi_2CuO_4 . Entre 400°C et 700°C, les diagrammes de diffraction des rayons X correspondent donc à des phases intermédiaires $\text{Bi}_{2+x}\text{Cu}_{1-2x}\text{O}_4$ avec $x \leq 0,08$ ou la valence du cuivre varie de 2,09 à 2. A 700°C et à 25°C après la trempe de l'échantillon, les paramètres affinés correspondent à ceux de Bi_2CuO_4 .

Ces études montrent donc une décomposition progressive entre 400 et 700°C de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ en Bi_2CuO_4 , Bi_2O_3 et O_2 . La perte de masse calculée accompagnant la décomposition de 1 $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ en 0,84 Bi_2CuO_4 , 0,2 Bi_2O_3 et 0,04 O_2 est de 0,115%, perte de masse difficilement détectable par analyse thermogravimétrique.

II-4-B- Etudes magnétiques.

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont été effectuées à l'IPCMS de Strasbourg à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) dans un domaine de température compris entre 2 et 300K. Les figures II-17 et II-18 présentent respectivement les résultats obtenus sous un champ de 1000Oe pour un échantillon de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ pulvérulent et ceux obtenus sous 5000Oe pour le composé Bi_2CuO_4 synthétisé par voie solide [2].

De la température ambiante jusqu'à environ 50K, l'inverse de la susceptibilité pour les deux composés suit une loi de type Curie-Weiss : $\chi^{-1} = (T - \theta_c)/C$. Les valeurs de θ_c et C calculées sont regroupées dans le tableau II-17.

Tableau II-17 : Les valeurs de la température de Curie, de la constante de Curie et du moment effectif de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ et Bi_2CuO_4 .

	$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$	Bi_2CuO_4
θ_c (K)	-90,73	-98,79
C (uem.K.mol ⁻¹)	0,34	0,45
μ_{eff} expérimental (μ_B /u.f.)	1,65	1,89
μ_{eff} théorique (μ_B /u.f.)	1,51	1,73

Le moment magnétique effectif est donné par la relation générale :

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$$

avec
$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}$$

En fait, dans le cas des métaux de transition, le moment orbital L est souvent bloqué par le champ cristallin des ions O^{2-} et est assimilé à zéro. Le moment s'écrit alors:

$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$$

Si différentes espèces magnétiques sont présentes, cette équation devient:

$$\mu_{\text{eff}} = 2 \sqrt{\sum_i n_i S_i (S_i + 1)}$$

où n_i est la fraction de l'ion i par motif formulaire.

On a donc pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$: $n\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)=0,76$ et $n\text{Cu}^{3+}(\text{d}^8)=0,08$ ce qui donne comme moment magnétique effectif théorique $\mu_{\text{eff}}=1,51\mu_{\text{B}}/\text{u.f.}$. Pour Bi_2CuO_4 ($n\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)=1$) le calcul donne $\mu_{\text{eff}}=1,73\mu_{\text{B}}/\text{u.f.}$.

Le moment magnétique expérimental est calculé par la relation :

$$M = 2,83\sqrt{C}$$

C étant l'inverse de la pente de $\chi^{-1}=f(T)$.

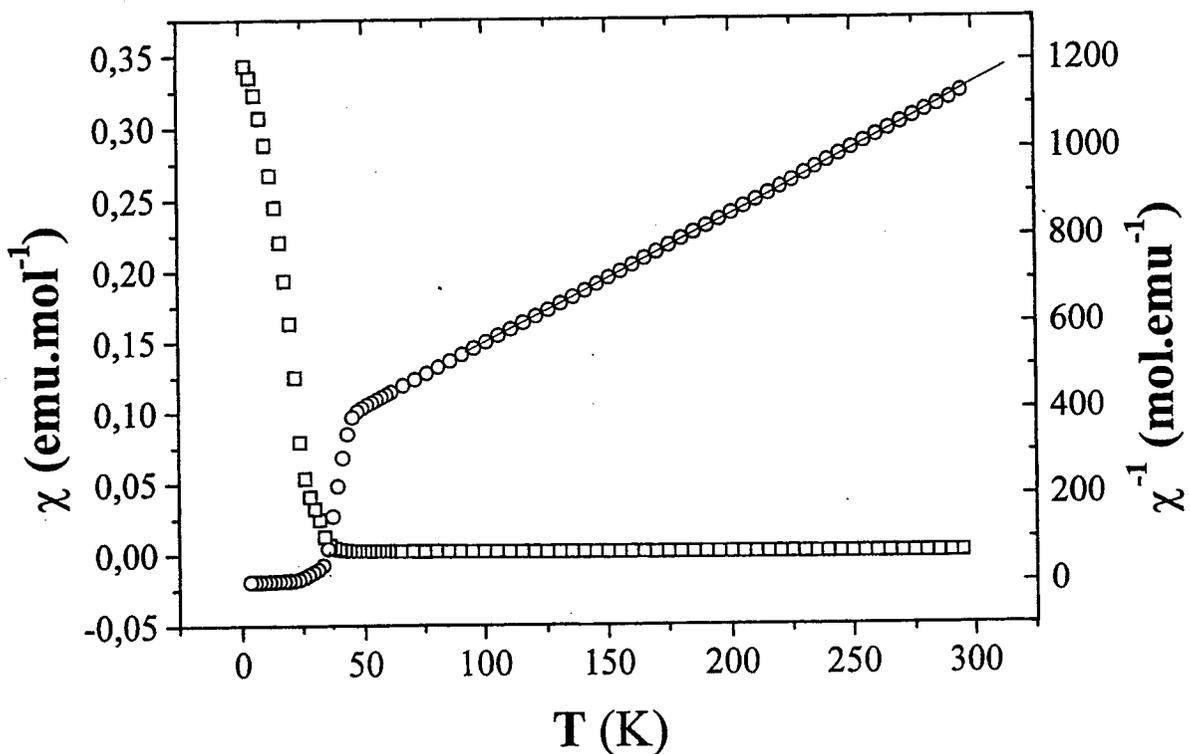


Figure II-17 : Susceptibilité magnétique (□) et inverse de la susceptibilité (○) en fonction de la température de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

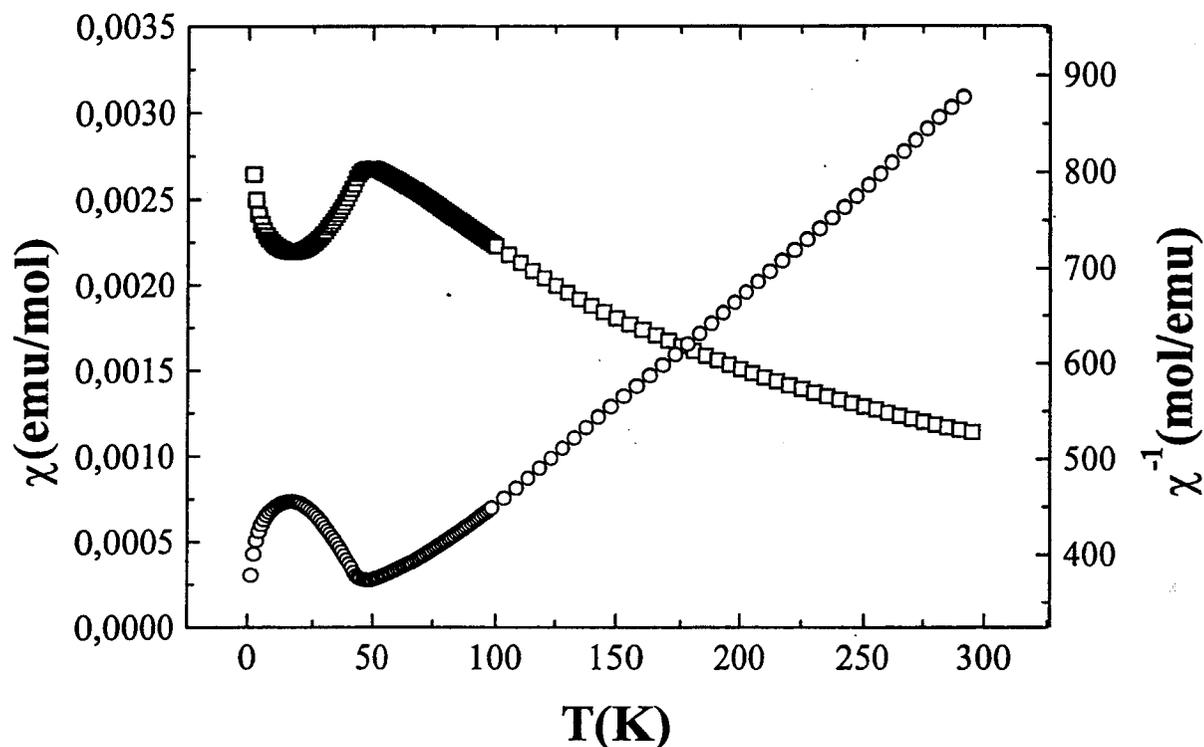


Figure II-18 : Susceptibilité magnétique(\square) et inverse de la susceptibilité (\circ) en fonction de la température de Bi_2CuO_4 .

Les moments magnétiques effectifs expérimentaux sont légèrement supérieurs aux valeurs théoriques calculées pour une contribution de spin unique de Cu^{2+} , ceci s'explique par le couplage spin-orbite qui induit une valeur du facteur de Landé de 2,18 au lieu de 2.

Le comportement observé pour Bi_2CuO_4 est comparable à celui obtenu dans la bibliographie pour du Bi_2CuO_4 préparé par voie solide, c'est à dire un ordre antiferromagnétique en dessous de 50K. La valeur du moment effectif de Bi_2CuO_4 est en accord avec les résultats donnés par K. Sheedhar *et al* [4,5], $\mu_{\text{eff}}=1,80\mu_B/\text{u.f.}$. L'augmentation de la susceptibilité magnétique après 2K est due à du paramagnétisme parasite causé par des impuretés magnétiques intrinsèques (paramagnétisme de fins de chaînes) ou extrinsèques.

En dessous de 50K, $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ a un comportement magnétique totalement différent de celui de Bi_2CuO_4 . En effet, un moment magnétique spontané apparaît pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ à environ 50K. Le moment magnétique effectif calculé à partir de la loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique, est égal à $1,65\mu_B/\text{u.f.}$. En considérant $0,76 \text{ Cu}^{2+}$ paramagnétique

(d^9 , $S=1/2$) et $0,08 \text{ Cu}^{3+}$ diamagnétique (d^8 , en environnement plan-carré $S=0$) par unité formulaire, nous obtenons, comme pour Bi_2CuO_4 , $\mu_{\text{eff}}=1,89\mu_{\text{B}}/\text{Cu}^{2+}$ en bon accord avec la valence mixte du cuivre annoncée précédemment : $\text{Bi}^{\text{III}}_{2,08}\text{Cu}^{\text{II}}_{0,76}\text{Cu}^{\text{III}}_{0,08}\text{O}_4$.

Le cycle d'hystérésis obtenu à 2K pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ est présenté figure II-19. Aucun effet coercitif n'est observé.

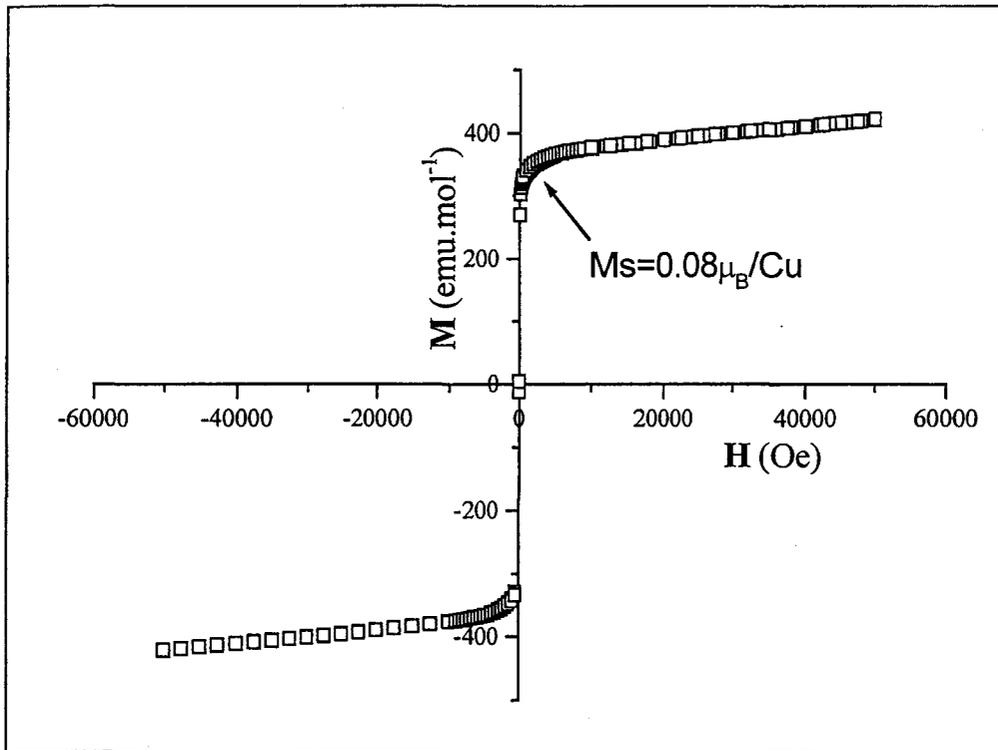


Figure II-19 : Cycle d'hystérésis obtenu à 2K pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

Le moment magnétique expérimental à saturation peut-être estimé de cette courbe par l'extrapolation de la partie linéaire de $M=f(H)$ à champ nul. Il est calculé par la relation :

$$M_s = \frac{Y_0}{N \times \beta}$$

Y_0 : La valeur de la magnétisation à champ nul.

N : Nombre d'Avogadro.

β : Magnéton de Bohr électronique.

$$N \cdot \beta = 5585 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La valeur obtenue pour ce moment est de $0,08\mu_{\text{B}}/\text{Cu}$. L'inversion spontanée de la magnétisation avec l'inversion de H , est également mise en évidence par la mesure de la susceptibilité sous champ alternatif. En effet, la valeur nulle de la partie imaginaire M'' de la

susceptibilité ac mesurée à 20Hz, $H=30\text{Oe}$ (Figure II-20) n'indique aucun déphasage entre le champ et l'aimantation. La magnétisation $M=\sqrt{(M'^2+M''^2)}$ est superposable à sa partie réelle M' .

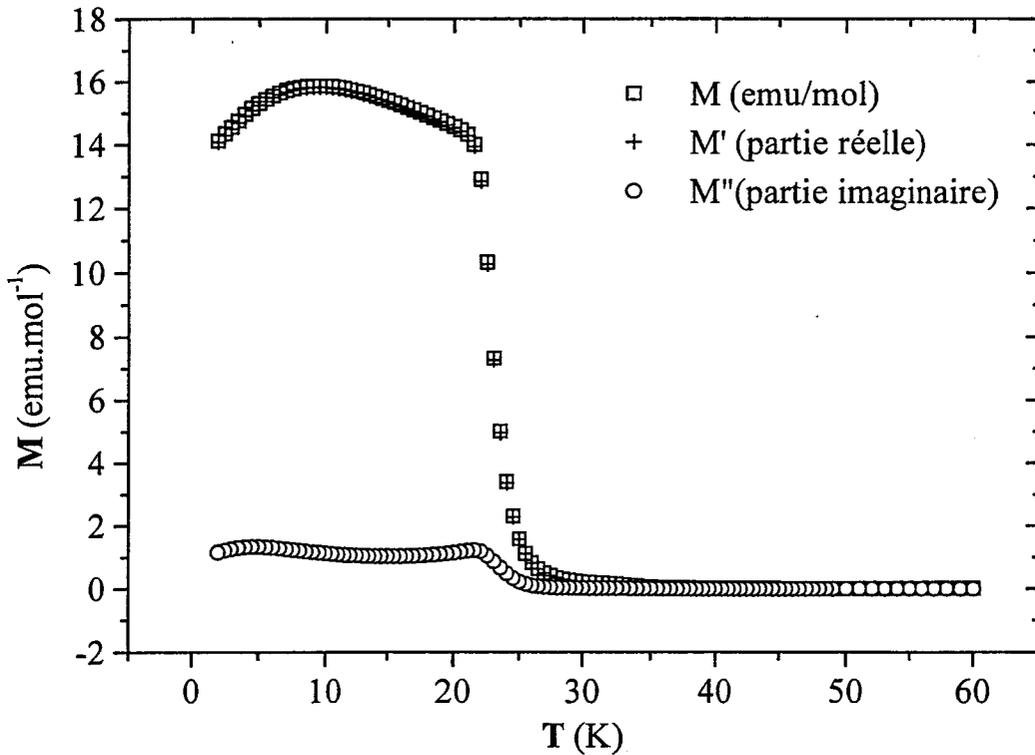


Figure II-20 : Courbes de susceptibilité ac de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ mesuré à 20Hz, $H=3,50\text{e}$.

Le même type de moment magnétique spontané que celui de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ a également été observé par A.V. Zalesky *et al* [19,20,21] pour un Bi_2CuO_4 synthétisé par voie hydrothermale à haute pression. Mais ce phénomène est plus important pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ que pour leur matériau. En effet, le faible moment ferromagnétique m que A.V. Zalesky *et al* mesurent à $T < T_N$ est orienté dans le plan basal a une valeur inférieure à 1% du moment magnétique des Cu^{2+} . Dans notre cas, cette valeur est estimée à environ 8,8%. De plus, le moment magnétique, spontané dans leur cas, diminue quand le champ statique augmente

jusqu'à disparition totale pour $H > 30\text{KOe}$ alors que pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ il est toujours présent au dessus de 50KOe .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, par comparaison avec Bi_2CuO_4 solide-solide, l'origine de ce phénomène n'est pas très clair, A.V. Zalessky *et al* suggèrent qu'il soit dû à une compensation incomplète des moments magnétiques des deux sous-réseaux AF ou à l'existence de « canted spin ». Aucune distinction structurale n'a été faite entre Bi_2CuO_4 préparé par voie hydrothermale et Bi_2CuO_4 synthétisé par voie solide mais, étant donné leur mode de préparation, il est très probable qu'ils soient en présence d'un composé de type $\text{Bi}_2(\text{Bi}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ ayant un taux de substitution très faible et donc indétectable aux rayons X. En effet, nous avons vu que pour le composé au plomb où $x=0,04$, les paramètres de maille évoluent très peu par rapport à ceux de Bi_2CuO_4 . La disparition du moment magnétique spontané après un chauffage à 600°C de leur produit [14] va également dans ce sens, $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ se décompose en $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ au dessus de 600°C .

Etant donnée la perturbation dans les colonnes CuO_4 due à l'inclusion de Bi (ou Pb), il est très probable que le moment magnétique spontané observé soit causé par une non compensation des domaines isolés magnétiquement par les sites M et les cations Cu^{3+} diamagnétiques en plan-carré.

Conclusion.

Les études structurales par diffraction X sur des monocristaux obtenus par synthèse en conditions hydrothermales à partir de nitrate de bismuth basique, de nitrate de plomb et d'oxyde de cuivre en milieu NaOH prouvent sans ambiguïté l'existence de phases $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ avec $\text{M}=\text{Bi}$, Pb . Dans ces composés, deux atomes de cuivre de deux plan-carrés CuO_4 sont parfois « substitués » par un cation M qui se place dans une position au milieu des deux lacunes de cuivre créées. Le cuivre est partiellement oxydé.

Pour les deux éléments M, la formule déduite de l'étude structurale correspond au même nombre de Cu^{3+} , soit 0,08.

La thermodiffraction X montre une évolution régulière de la phase $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ vers Bi_2CuO_4 , prouvant l'existence de phases $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x \leq 0,08$.

La présence de Cu^{3+} semble confirmée par les études magnétiques. Le comportement magnétique est proche de celui observé pour les phases Bi_2CuO_4 obtenues précédemment par synthèse hydrothermales. Nous pensons fortement que ces dernières sont des phases $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$ avec x très faible donc indétectable aux rayons X, où les enchaînements de plan-carrés sont interrompus par des cations M et Cu^{3+} .

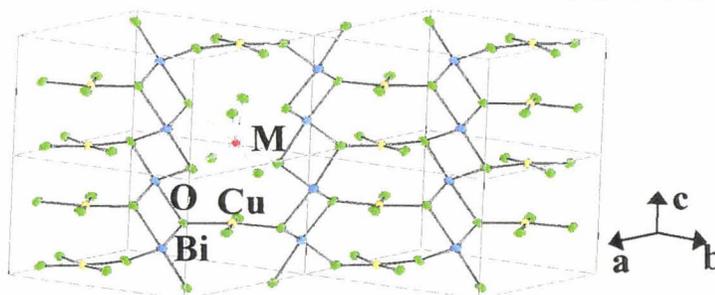
Synthèse Hydrothermale

Nitrate de bismuth basique
Nitrate de plomb
Oxyde de cuivre
Hydroxyde de sodium 30,5%

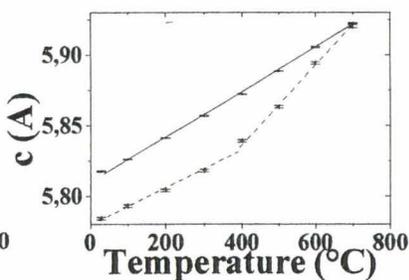
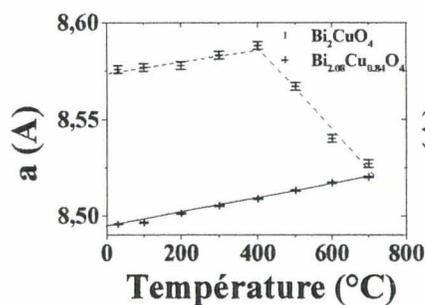
Diffraction X sur Monocristal



M=Bi $x=0,08$
M=Pb $x=0,04$

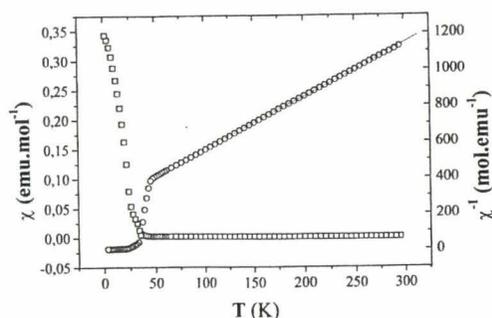


Comportement Thermique



Bi_2CuO_4 au dessus
de 700°C

Comportement Magnétique



Moment magnétique spontané
dû à la cassure des chaînes de
plan-carrés par M et Cu^{3+} .

Chapitre III :

La phase « $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$ ».

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la réaction du nitrate de bismuth basique, du nitrate de plomb et de l'oxyde de cuivre en milieu basique dans les conditions de synthèse hydrothermale (Tableau II-1 : 21-23 p.30) conduit à la formation simultanée de trois phases de paramètres de maille quadratique différents. Nous avons cherché à isoler chacune de ces phases en faisant varier les conditions de synthèse. Nous avons vu que, pour la première ($\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$) cela n'a pas été possible. Il en est de même pour la troisième. Par contre, la deuxième phase ($a=8,487(3)\text{\AA}$ $c=5,843(2)\text{\AA}$) a pu être obtenue préférentiellement en effectuant un broyage préalable des réactifs dans la potasse. L'étude de cette phase fera l'objet de ce chapitre. La présence d'ions nitrate au sein de ce nouveau composé sera mise en évidence. Par contre l'étude structurale n'a pas permis de localiser les ions nitrates et donc d'obtenir la formule chimique de ce composé. Nous le nommerons donc $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$.

III-1- Synthèse.

III-1-A- Mise au point de la synthèse.

Un premier broyage des réactifs commerciaux (nitrate de bismuth basique, nitrate de plomb, oxyde de cuivre) est effectué afin d'homogénéiser le mélange de départ. Les proportions utilisées sont Bi/Pb/Cu : 1,75/0,25/1 (Manip. 26). Un second broyage du mélange est ensuite réalisé après un ajout d'hydroxyde de potassium (Carlo Erba) directement dans le mortier en agate. Un changement de couleur est alors observé, le mélange passant du gris au vert. En effet, le broyage dans la potasse permet l'obtention d'un précurseur que nous n'avons pas pu étudier à cause du caractère hygroscopique de KOH. Le lavage à l'eau pour éliminer KOH s'accompagne malheureusement d'une décomposition du précurseur. Cependant afin de le mettre en évidence, des clichés de diffraction X ont été réalisés à l'aide d'une chambre Guinier - de Wolff sur les produits de départ broyés dans la potasse (Figure III-1).

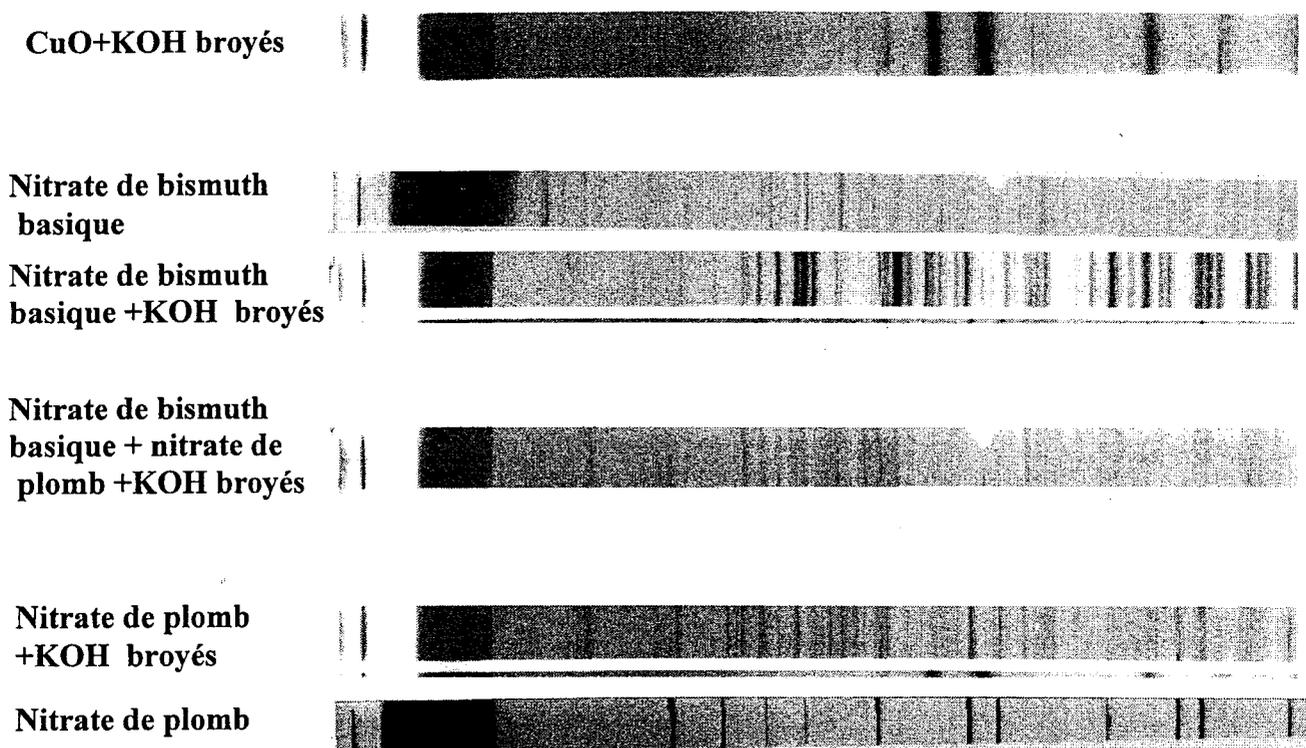


Figure III-1 : Clichés des rayons X sur poudre des produits de départ broyés dans la potasse.

L'oxyde de cuivre est inchangé par le traitement. Le cliché X du nitrate de bismuth traité à la potasse est comparable à celui de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Celui du nitrate de plomb traité est différent du produit non traité, mais le produit obtenu n'a pu être identifié. Le cliché obtenu pour le mélange de nitrate de bismuth basique et de nitrate de plomb broyés dans KOH est différent de l'addition des deux clichés des produits traités, ce qui prouve bien que le broyage dans la potasse conduit à un précurseur contenant du bismuth et du plomb. La complexité des clichés ainsi que la présence de KOH dans les composés non identifiés ne nous a pas permis leurs indexations.

Afin de préciser le rôle du nitrate de bismuth basique, une série de trois expériences a été réalisée dans les conditions indiquées ci-dessous, en changeant uniquement le réactif contenant le bismuth : nitrate de bismuth basique, nitrate de bismuth pentahydraté ou oxyde de bismuth. Les réactions ont eu lieu à 190°C pendant cinq jours. Les diffractogrammes sur poudre des rayons X des produits obtenus sont présentés figure III-2. Seuls les réactifs contenant des nitrates ont conduit à $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ et de manière monophasique pour le nitrate de bismuth basique. Par contre, le produit obtenu à partir de l'oxyde est en fait un nitrate de bismuth original dont l'étude sera décrite dans le chapitre IV.

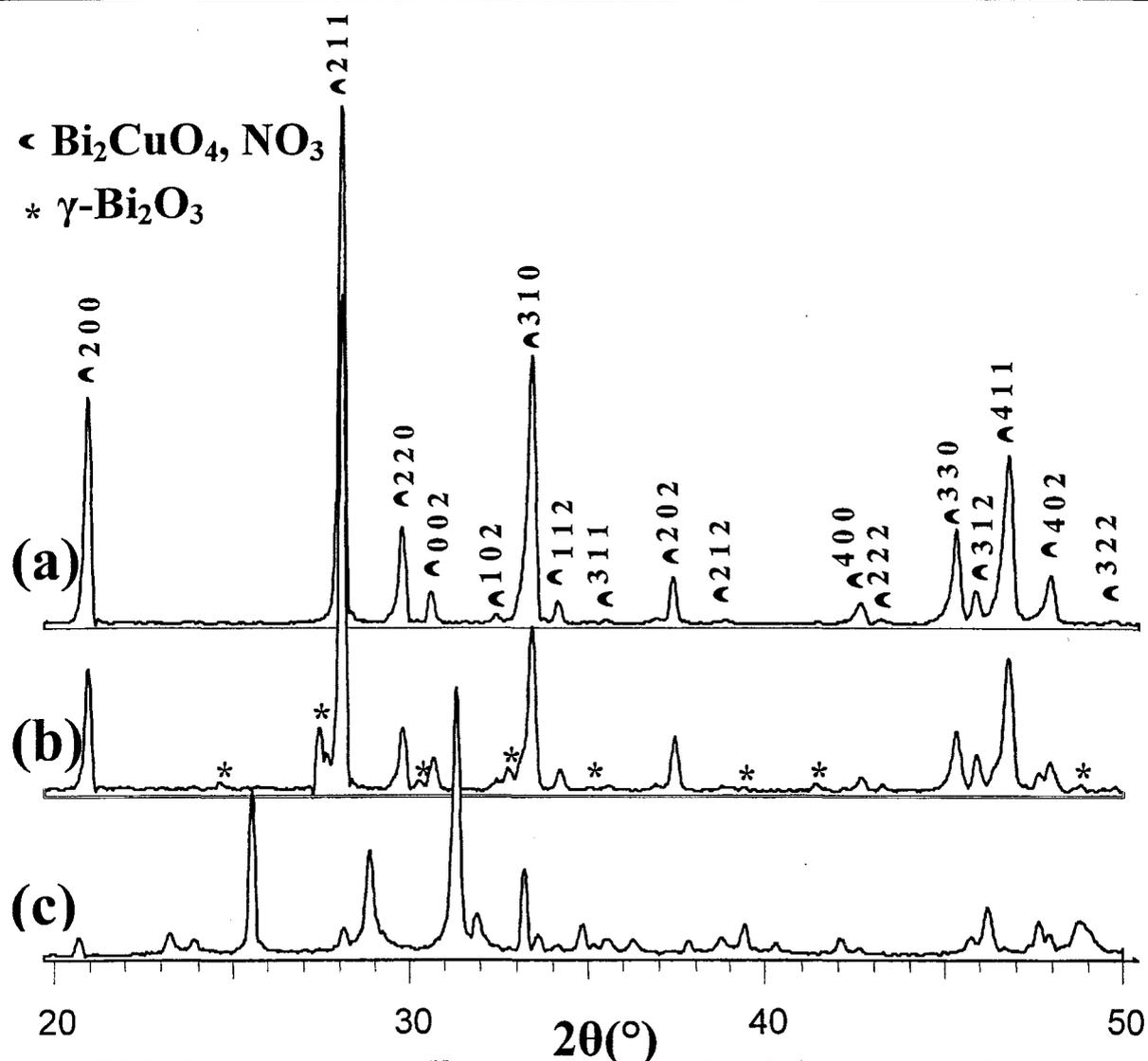


Figure III-2 : Diffractogrammes X sur poudre du produit de la réaction en fonction du réactif contenant le bismuth (a) nitrate de bismuth basique, (b) nitrate de bismuth pentahydraté et (c) oxyde de bismuth, ayant été broyé dans le KOH en présence de nitrate de plomb et d'oxyde de cuivre.

En conclusion, l'utilisation de nitrate de bismuth basique permet bien d'obtenir cette nouvelle phase pure dans les conditions suivantes :

- Rapport Bi/Pb/Cu=1,75/0,25/1 (masse des réactifs=0,7g).
- Broyage préalable des poudres suivi d'un broyage avec 0,25g de KOH.
- Volume d'eau distillée : 15mL.
- Température : 463K.
- Durée de réaction : \approx 5jours.

Cependant certaines caractérisations ont été effectuées avant l'optimisation des conditions de synthèse, donc sur un produit contenant une seconde phase identifiée comme $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en faible quantité (Diffraction X, diffraction des neutrons, thermodiffraction X...).

III-1-B- Diffraction des rayons X.

Le diffractogramme sur poudre de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ a été enregistré sur diffractomètre Siemens D5000 (Figure III-3). Les paramètres de maille affinés par moindres carrés sont $a=8,481(3)\text{Å}$ et $c=5,848(2)\text{Å}$ avec $F(2\theta)=60(0,0144, 23)$. Ils sont très proches de ceux de la phase 2 du tableau II-11 (page 54). Les intensités expérimentales sont regroupées dans le tableau III-1.

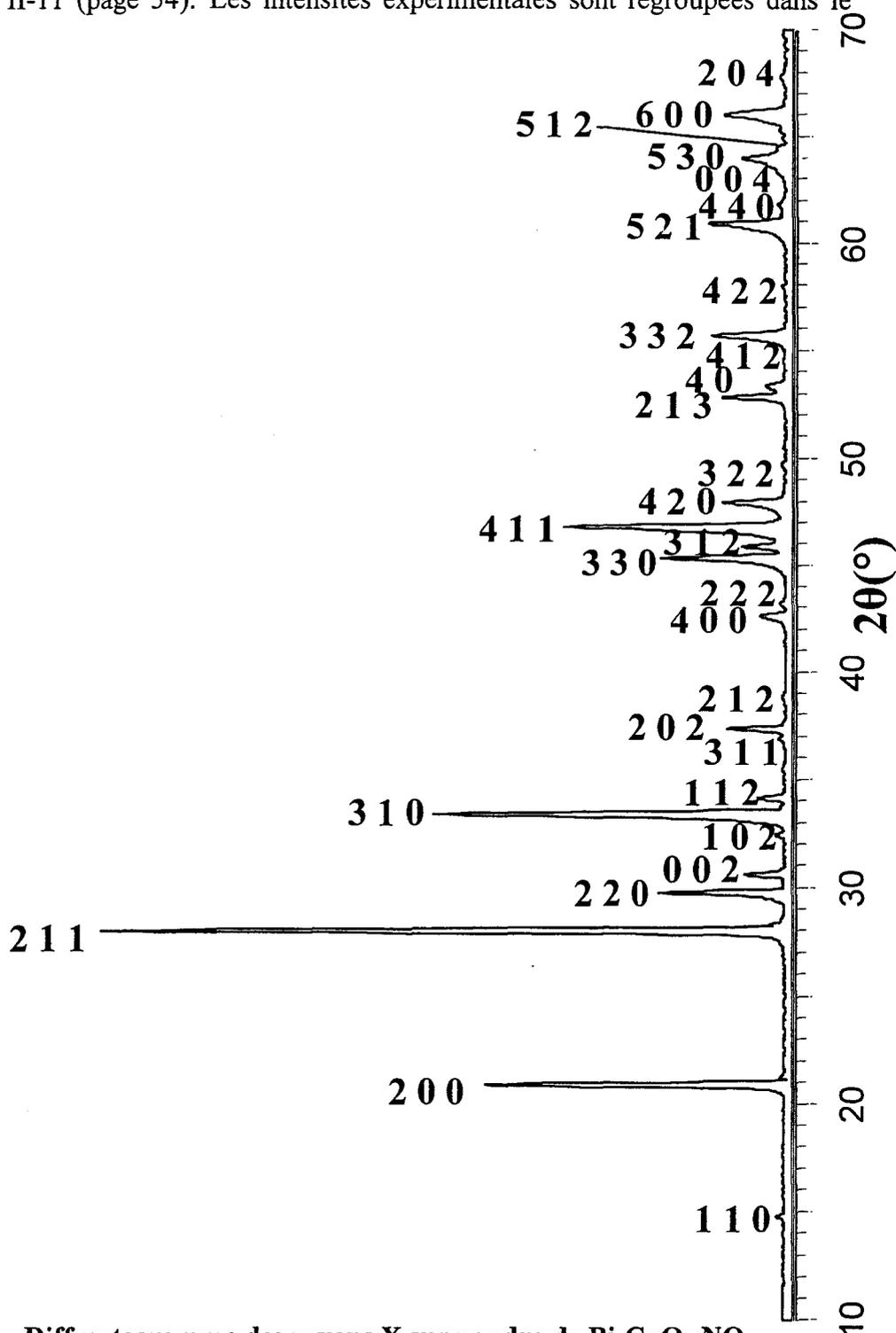


Figure III-3 : Diffractogramme des rayons X sur poudre de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$.

Tableau III-1 : Diagramme de diffraction X de poudre de la phase $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$
 ($\lambda=1,54056\text{\AA}$) $a=8,481(3)\text{\AA}$ et $c=5,848(2)\text{\AA}$ ($F(2\theta)=60(0,0144, 23)$).

$h k l$	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{calc.}}$	$I_{\text{mes.}}/I_0$
1 1 0	14,625	14,605	1,81
2 0 0	20,801	20,787	43,83
2 1 1	27,870	27,866	100,00
2 2 0	29,634	29,641	17,08
0 0 2	30,349	30,351	6,11
1 0 2	32,162	32,170	1,43
3 1 0	33,264	33,259	46,93
1 1 2	33,909	33,901	4,07
3 1 1	36,699	36,707	0,88
2 0 2	37,154	37,151	8,32
2 1 2	38,662	38,688	0,32
4 0 0	42,514	42,498	4,14
2 2 2	43,041	43,022	0,68
3 3 0	45,195	45,226	13,62
3 1 2	45,725	45,725	6,00
4 1 1	46,669	46,666	28,11
4 2 0	47,818	47,832	7,19
3 2 2	49,556	49,565	0,44
2 1 3	52,573	52,569	8,21
4 0 2	53,202	53,197	3,13
4 1 2	54,434	54,370	0,31
3 3 2	55,526	55,526	9,48
4 2 2	57,817	57,791	0,36
5 2 1	60,781	60,784	9,30
4 4 0	61,748	61,762	0,57
0 0 4	63,361	63,367	0,58
5 3 0	63,877	63,890	4,47
5 1 2	64,269	64,286	1,07
6 0 0	65,939	65,981	5,49
2 0 4	67,504	67,532	0,71

III-2- Etudes par spectroscopie.

III-2-A- Spectroscopie infrarouge.

Etant données les conditions de synthèse, l'analyse par spectroscopie infrarouge nous a paru importante afin de déterminer si des molécules d'eau ou des ions nitrate ou hydroxyle étaient présents dans le composé obtenu. Le spectrophotomètre utilisé est un Spectrum One de Perkin Elmer équipé d'un cristal universel, quatre scans ont été réalisés avec une résolution de 4cm^{-1} . Les spectres de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ et celui de Bi_2CuO_4 préparé par voie solide sont présentés figure III-4.

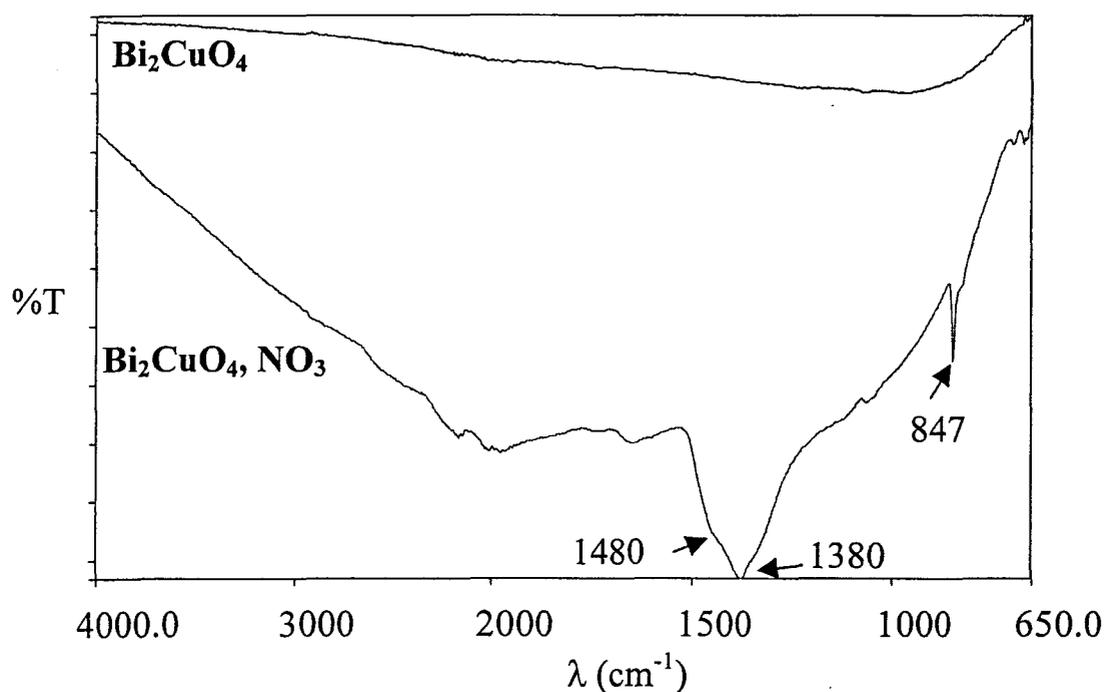


Figure III-4 : Spectres Infra-Rouge de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ et de Bi_2CuO_4 .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, Bi_2CuO_4 ne possède aucune bande dans le domaine étudié. Par contre, trois bandes à 1480cm^{-1} , 1380cm^{-1} et 847cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations asymétrique et symétrique de NO_2 et à la vibration de NO [58] pour des nitrates ioniques sont observées pour notre composé. Il faut également remarquer qu'aucune bande aux environs de 3500cm^{-1} correspondant aux vibrations OH n'est présente sur le spectre.

Pour conclure, $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ est un composé du type Bi_2CuO_4 dans lequel des ions nitrate sont « insérés ».

III-2-B- XANES.

Comme pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, un spectre XANES a été enregistré au seuil K du cuivre afin de détecter la présence éventuelle de Cu^+ (peu probable étant donné que l'introduction de nitrate aurait plutôt tendance à favoriser le Cu^{3+}) dans notre matériau. Sur la figure III-5 est présenté le spectre de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ comparé à ceux de Bi_2CuO_4 , Cu_2O et CuO .

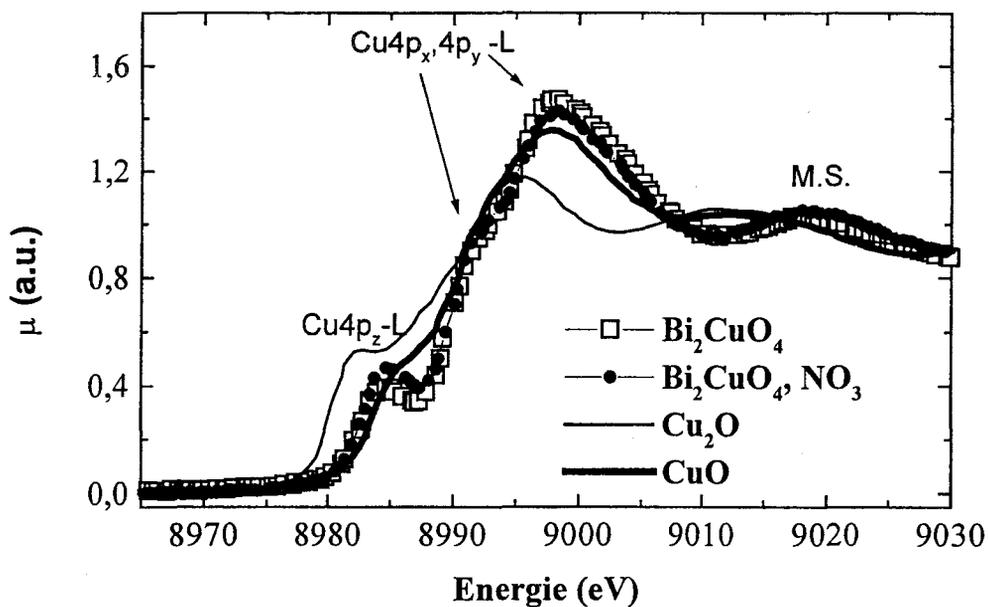


Figure III-5 : Spectres XANES de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$, Bi_2CuO_4 , Cu_2O et CuO .

D'abord, il y a peu de différences entre les spectres de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ et de Bi_2CuO_4 . Ensuite, tous deux sont très similaires à celui de CuO . Nous pouvons donc en conclure que le cuivre dans $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ est très proche du cuivre dans CuO donc sous forme de Cu^{2+} . Si nous comparons les spectres de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ et de Bi_2CuO_4 , nous pouvons remarquer que la transition $1s$ vers les orbitales moléculaires $4p_z$ -Ligand inoccupées (ou antiliantes) à 8985eV est plus intense pour $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ et, qu'au contraire, la transition vers les $4p_{x,y}$ -Ligand inoccupées à 8998eV est moins intense. Comme les composés sont isotypes, ces différences

d'intensité reflètent directement des différences de densités d'états inoccupés entre les composés. Comme le nombre total d'états électroniques est constant, il doit donc y avoir plus de 4pxy occupés et moins de 4pz occupés. Cela veut dire que les liaisons chimiques Cu-Ligand dans le plan se renforcent et que la liaison Cu-Cu selon l'axe perpendiculaire s'affaiblit.

L'épaulement à 8991eV est un "shake down" de la transition 1s vers 4px,y* et la bosse large à 9019eV est due à la diffusion multiple du photo-electron sur les couches d'atomes environnantes.

III-3- Essais de détermination de la structure.**III-3-A- Diffraction des rayons X sur poudre.**

Un diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré pour $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$, dans le domaine $18 \leq 2\theta \leq 120$ avec un pas de 0,02, soit 5751 points (figure III-6). Ce diagramme révèle la présence d'une impureté identifiée comme $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. L'affinement a été effectué par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullproff 98 [50]. Etant donnée la faible quantité de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, seul le profil total, dit *pattern matching* est affiné.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température des atomes de bismuth, de cuivre et d'oxygène dans les positions identiques à celle de Bi_2CuO_4 montre une forte orientation préférentielle selon les plans (0 0 l). Il en est tenu compte dans l'affinement à l'aide de la fonction de March :

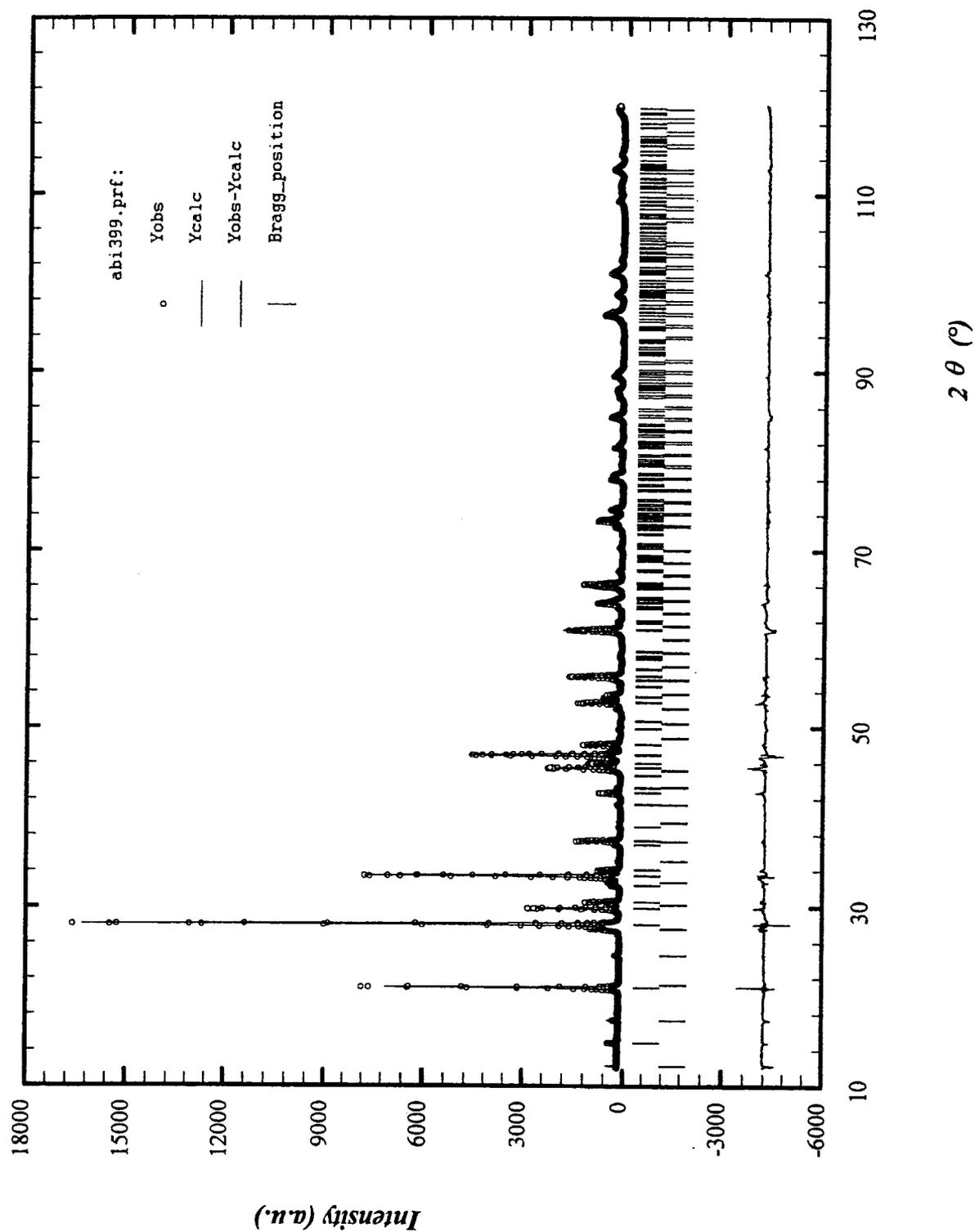
$$O_p = G_2 + (1-G_2) \times ((G_1 \cos \alpha)^2 + (\sin \alpha)^2 / G_1)^{-1,5}$$

Seul le terme G_1 est affiné, il rend compte du type d'orientation : $G_1 < 1$ plaquette, $G_1 > 1$ aiguille et $G_1 = 1$ aucune orientation. Dans notre cas il s'affine à une valeur égale à 1,42(2) qui indique une forte orientation préférentielle. A ce stade les facteurs d'accord sont les suivants :

$$R_{wp} = 16,9, R_p = 14,1, R_f = 4,84, R_{\text{Bragg}} = 5,82 \text{ et } \chi^2 = 3,77$$

La position obtenue après affinement pour l'atome d'oxygène diffère de celle de Bi_2CuO_4 et conduit à des distances Cu-O égales à 2,2 Å trop longues et en désaccord avec les observations de la spectroscopie XANES.

La synthèse de Fourier après affinement ne permet pas l'obtention des positions des atomes d'oxygène et d'azote des ions nitrate identifiés par spectroscopie infrarouge. Ceci est dû à la forte orientation préférentielle mais surtout au faible pouvoir diffractant de l'azote et de l'oxygène par rapport au bismuth, il ne nous a donc pas été possible d'aller plus loin dans l'affinement.

Figure III-6 : Diffractogramme X sur poudre $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ et $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

III-3-B- Diffraction des neutrons sur poudre.

Etant donnée la longueur de fermi de l'atome d'azote ($0,936 \cdot 10^{-12} \text{cm}$) et de l'atome d'oxygène ($0,580 \cdot 10^{-12} \text{cm}$) par rapport à celui du bismuth ($0,853 \cdot 10^{-12} \text{cm}$), il était intéressant d'utiliser la diffraction des neutrons pour essayer de localiser les ions nitrate dans $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$. Le diagramme de diffraction neutronique (figure III-7) a été enregistré à l'ILL sur diffractomètre à neutrons D1A, en utilisant une longueur d'onde $\lambda=1,911 \text{Å}$, dans un large domaine angulaire $5 \leq \theta \leq 157,5^\circ$ avec un pas de mesure de $0,05^\circ$ et un temps de comptage assez court : 5s.

Après un premier pointage manuel du bruit de fond et l'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de bismuth, de cuivre et d'oxygène ($R_F=15,83$, $R_{\text{Bragg}}=15,26$), la synthèse de Fourier différence indique un pic proche de la position particulière $x=0,75$, $y=0,25$ et $z=0$. Cette position correspond au centre du tétraèdre de bismuth. Un atome d'azote est alors introduit dans cette position avec un taux d'occupation faible, qui est affiné à la valeur $0,12(7)$. A ce stade, aucun des pics de la Fourier différence n'est compatible avec les atomes d'oxygène des ions nitrate. Afin de résoudre ce problème, le bruit de fond est pointé à nouveau. Après affinement du modèle Bi_2CuO_4 , les facteurs d'accord sont nettement inférieurs à ceux obtenus précédemment :

$$R_{\text{wp}}=23,4, R_p=23,9, R_F=6,92, R_{\text{Bragg}}=10,3 \text{ et } \chi^2=2,49$$

L'analyse de la synthèse de Fourier ne montre alors plus aucun maximum. Nous avons tout de même introduit dans l'affinement un atome d'azote dans la position $x=0,25$ $y=0,75$ $z=0$ avec un taux d'occupation faible, qui s'affine à la valeur $0,10(5)$. Les facteurs d'accord restent constants.

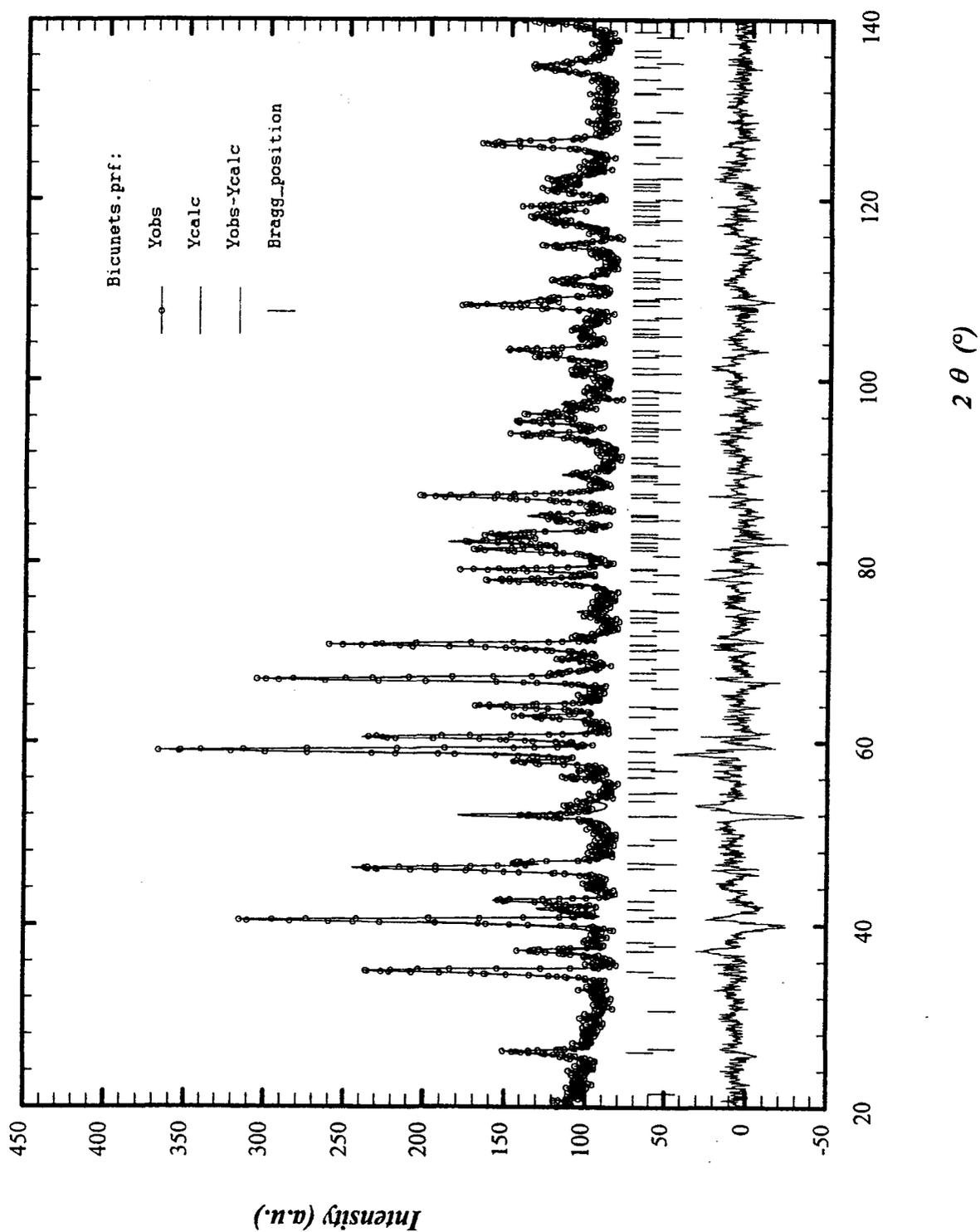


Figure III-7 : Diffractogramme neutronique sur poudre de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ et $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Etant donné le rapport signal sur bruit au maximum égal à 375/100, le diagramme enregistré est de trop mauvaise qualité pour pouvoir localiser les ions nitrate présents à faible taux dans $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$. Pour cela, il faudrait enregistrer un diagramme à partir d'une plus grande quantité de produit et avec un temps d'accumulation plus élevé. Malgré la mauvaise qualité du diagramme, nous avons quand même essayé d'en déduire un certain nombre de renseignements.

Tout d'abord, la synthèse de Fourier (Figure III-8) ne montre aucun pic au milieu des deux atomes de cuivre, comme c'était le cas pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$. De plus, les paramètres de maille de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ évoluent différemment (Tableau III-2). Nous sommes donc bien en présence d'une phase isotype de Bi_2CuO_4 mais différente de celle décrite dans le chapitre II : $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$.

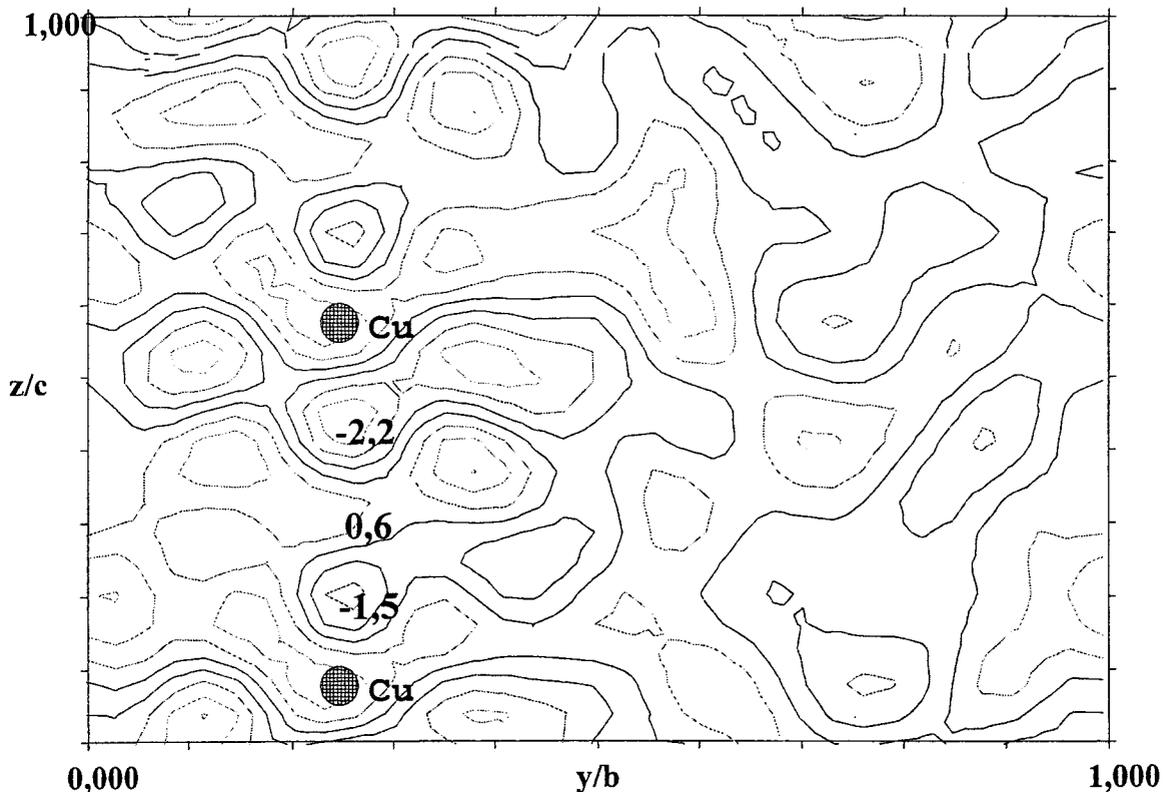


Figure III-8 : Synthèse de fourier après avoir affiné les atomes de bismuth, cuivre et oxygène $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$.

Tableau III-2 : Paramètres de maille de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$ comparés à ceux de Bi_2CuO_4 , $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ et $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

	a (Å)	c (Å)
Résultats de l'affinement des données RX	8,465(2)	5,847(2)
Résultats de l'affinement des données neutrons	8,479(3)	5,846(2)
Bi_2CuO_4 ^[6]	8,5039(1)	5,7999(1)
$\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$	8,580(5)	5,788(4)
$\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$	8,535(4)	5,812(4)

Les taux d'occupation des atomes de bismuth, de cuivre et d'oxygène ont également été affinés et conduisent respectivement aux valeurs suivantes : 1,08(5), 1,0(1) et 1,1(2). Aucune lacune n'est donc suggérée par rapport au modèle Bi_2CuO_4 . Les positions atomiques et les distances déduites de l'affinement à partir des données de la diffraction des neutrons sont regroupées dans les tableaux III-3 et III-4. Les distances Cu-O sont en accord avec les observations du XANES. En effet, pour $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$ elles sont de 1,92(2)Å plus courtes que pour Bi_2CuO_4 (Cu-O : 1,9348(9)Å). Parallèlement, la distance Cu-Cu augmente pour $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$, garantissant une interaction Cu-Cu suivant z plus faible.

Tableau III-3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$ à partir des données de diffraction des neutrons sur poudre.

Atome	Site	Occ.	x	y	z	Biso(Å ²)
Bi(1)	8f	1	0,9188(1)	-0,9188(1)	0,25	0,8(1)
Cu	4c	1	0,25	0,25	0,081(3)	0,5(3)
O	16g	1	0,550(2)	0,643(2)	0,409(3)	1,0(3)

Pour conclure, la mauvaise qualité du diagramme de diffraction des neutrons, ne nous a pas permis de déterminer la structure de ce nouveau composé. Nous pouvons juste affirmer qu'il est isotype de Bi_2CuO_4 , mais qu'il ne fait pas partie de la famille des composés $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$. Une des positions possibles pour les ions nitrate, comme pour l'atome d'oxygène supplémentaire de Bi_2AuO_5 [16], est l'intérieur des tétraèdres Bi_4 .

Tableau III-4 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$ (normal) comparé à Bi_2CuO_4 (gras) [6].

	Diffraction des neutrons	Bi_2CuO_4
Environnement de Bi		
$\text{Bi-O}^{i/ii}$ (2x)	2,13(2)	2,133(1)
$\text{Bi-O}^{iii/iv}$ (2x)	2,34(2)	2,337(1)
$\text{Bi-O}^{v/vi}$ (2x)	2,75(2)	2,759(1)
$\text{O}^i\text{-Bi-O}^{iii}$ (x2)	88,6(8)	88,28(5)
$\text{O}^i\text{-Bi-O}^{iv}$ (x2)	76,7(8)	76,69(4)
$\text{O}^i\text{-Bi-O}^{ii}$	88,2(8)	87,82(5)
Environnement de Cu		
$\text{Cu-O}^{ii/v/vii/viii}$ (4x)	1,92(2)	1,9348(9)
Cu-Cu^{ix}	2,923(1)	2,910(3)
$\text{O}^{vii}\text{-Cu-O}^v$ (x4)	89,9(9)	89,89(3)
$\text{O}^{vii}\text{-Cu-O}^{ii}$ (x4)	176(1)	175,0(1)

$$i: \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z; \quad ii: \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z; \quad iii: \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z; \quad iv: \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$$

$$v: \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z; \quad vi: y, \frac{1}{2} - x, z; \quad vii: \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z; \quad viii: \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad ix: y, x, \frac{1}{2} + z.$$

III-4- Comportement thermique.

III-4-A- Analyse thermogravimétrique.

Afin de déterminer le nombre d'ions nitrate dans $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$, une analyse thermogravimétrique a été effectuée sous air avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sur TGA 92 SETARAM à partir de la phase pure. La perte de masse totale obtenue à 750°C est de 1,4%. Le produit final est analysé par diffraction des rayons X sur poudre et identifié comme du Bi_2CuO_4 . La perte de masse correspond donc à $0,12 \text{ NO}_3^-$ par unité formulaire. L'affinement du taux d'occupation de l'atome d'azote introduit à la position $x=0,25$, $y=0,75$ et $z=0$ dans l'affinement des données issues de la diffraction des neutrons est proche de cette valeur $0,12(7)$ et $0,10(5)$ selon l'affinement. La masse volumique de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$ a été mesurée sur la phase pure, elle vaut $8,71(2)\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Elle est en très bon accord avec la valeur calculée pour $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, 0,12\text{NO}_3$ ($8,73\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). En considérant une formule Bi_2CuO_4 , la masse volumique calculée est nettement plus faible ($8,61\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

III-4-B- Thermodiffraction X.

De même que pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, l'évolution des paramètres de maille a été étudiée en fonction de la température. Pour cela, des diffractogrammes sur poudre ont été enregistrés à partir d'un mélange de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$ et de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, tous les 100°C jusqu'à 700°C sur le diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'une chambre Anton Parr HTK 1200 (Figure III-9). L'affinement du profil total dit *pattern matching*, en faisant intervenir les différentes phases présentes pour chaque diagramme a été réalisé à l'aide du programme Fullprof [50] (Tableau III-5). La figure III-10 présente l'analyse thermogravimétrique effectuée sur une grande quantité du même mélange et l'évolution des paramètres de maille de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{NO}_3$ comparée à Bi_2CuO_4 .

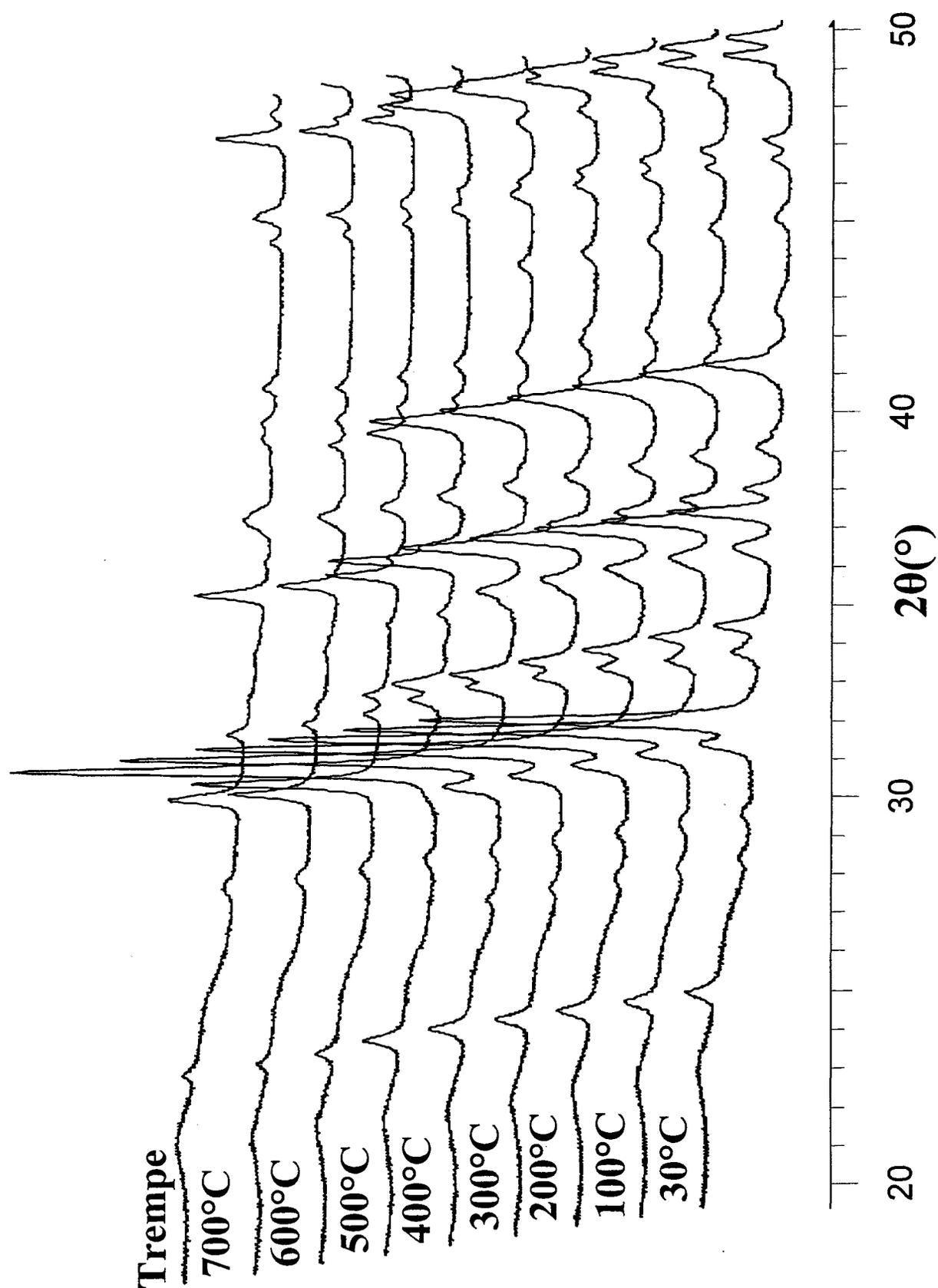


Figure III-9 : Diffractogrammes en fonction de la température de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 \cdot \text{NO}_3$.

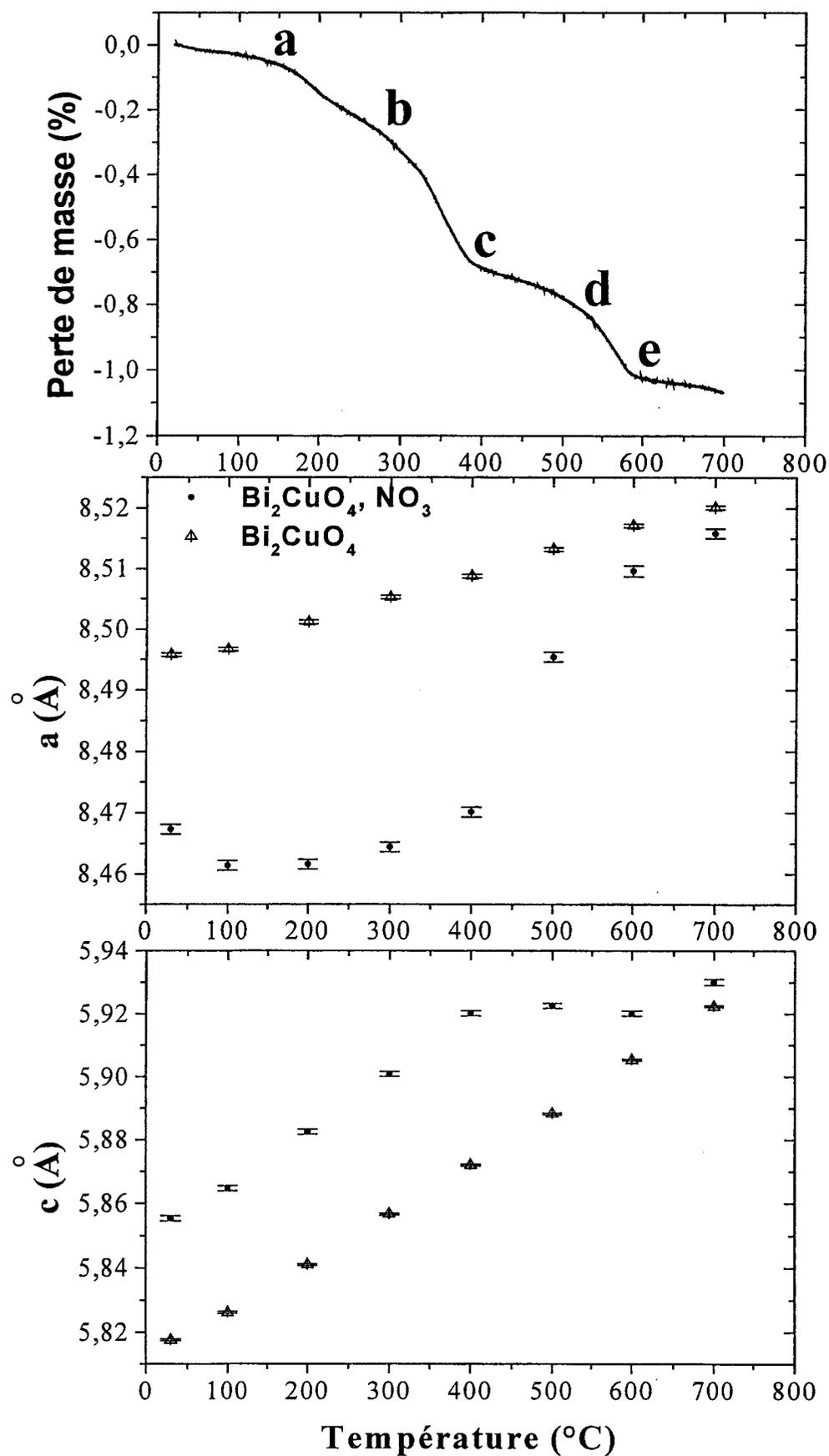


Figure III-10 : Analyse thermogravimétrique et évolutions des paramètres de maille en fonction de la température de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 \cdot \text{NO}_3$ et de Bi_2CuO_4 .

Tableau III-5 : Paramètres de maille en fonction de la température de Bi_2CuO_4 , NO_3 et de Bi_2CuO_4 .

Température (°C)	$\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$		Bi_2CuO_4	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
25	8,4673(8)	5,8554(8)	8,4958(4)	5,8176(4)
100	8,4614(8)	5,8647(8)	8,4967(4)	5,8261(4)
200	8,4616(8)	5,8825(8)	8,5012(4)	5,841(4)
300	8,4644(8)	5,9008(8)	8,5053(4)	5,8566(4)
400	8,4701(8)	5,9201(8)	8,5088(4)	5,8719(4)
500	8,4954(8)	5,9225(8)	8,5132(4)	5,8882(4)
600	8,5096(8)	5,9201(8)	8,5171(4)	5,9053(4)
700	8,5158(8)	5,930(1)	8,5201(4)	5,9223(4)
25 (trempe)	8,4948(8)	5,821(1)	8,4962(4)	5,8169(4)

Contrairement à ce qui a été observé pour Bi_2CuO_4 et $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ (II-4-A-, pages 68-73), l'évolution des paramètres de maille de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$ n'est pas linéaire. La comparaison de cette évolution avec l'analyse thermogravimétrique montre qu'il existe une corrélation entre les différents paliers de masse et les changements des paramètres.

L'évolution du paramètre **a** peut être décrite par cinq segments, les cassures correspondant approximativement aux points a, b, c, d et e de l'analyse thermogravimétrique. Par contre, le paramètre **c** évolue linéairement jusqu'à 400°C ce qui correspond au point c de l'analyse thermogravimétrique, une cassure peut-être observée à 600°C (point e). A 700°C, c'est Bi_2CuO_4 qui est obtenu.

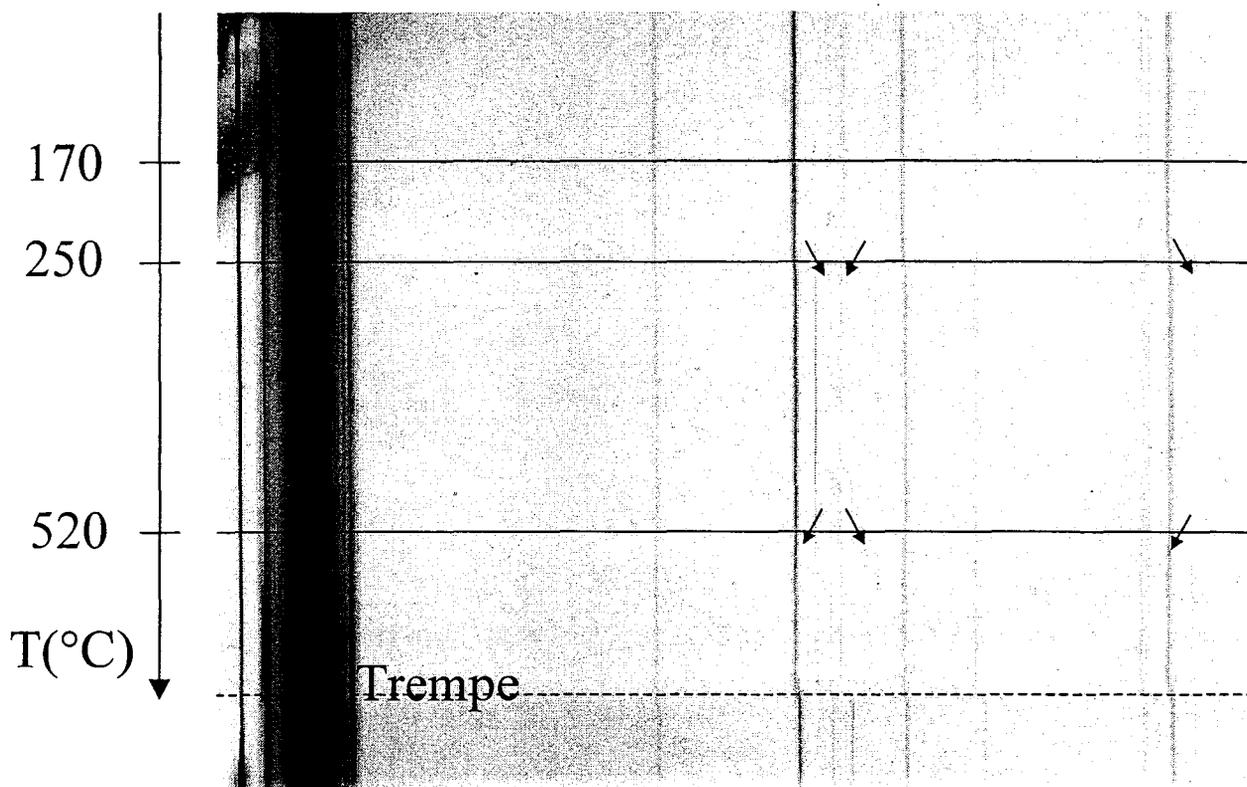


Figure III-11 : DXHT de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{,NO}_3$.

Comme le montre le diagramme X en fonction de la température de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{,NO}_3$ (Figure III-11), le comportement thermique $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{,NO}_3$ est beaucoup plus complexe comparé à celui de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$. Trois transitions sont mises en évidence à 170°C, 250°C et 520°C. Une étude par diffraction électronique a été effectuée sur microscope JEOL 200CX en fonction de la température, malheureusement sous l'effet de la température et du bombardement d'électrons, $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{,NO}_3$ est détérioré. Une étude cristallographique de ce composé en fonction de la température, par exemple à l'aide de la diffraction neutronique, devrait se révéler intéressante.

III-5- Etudes magnétiques.

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID dans un domaine de température compris entre 2 et 300K. La figure III-12 présente les résultats obtenus sous un champ de 1000Oe pour un échantillon de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$ pur pulvérulent. La formule chimique utilisée pour la normalisation par mole est $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, 0,12\text{NO}_3$ qui impliquerait $0,88 \text{ Cu}^{2+}$ et $0,12 \text{ Cu}^{3+}$.

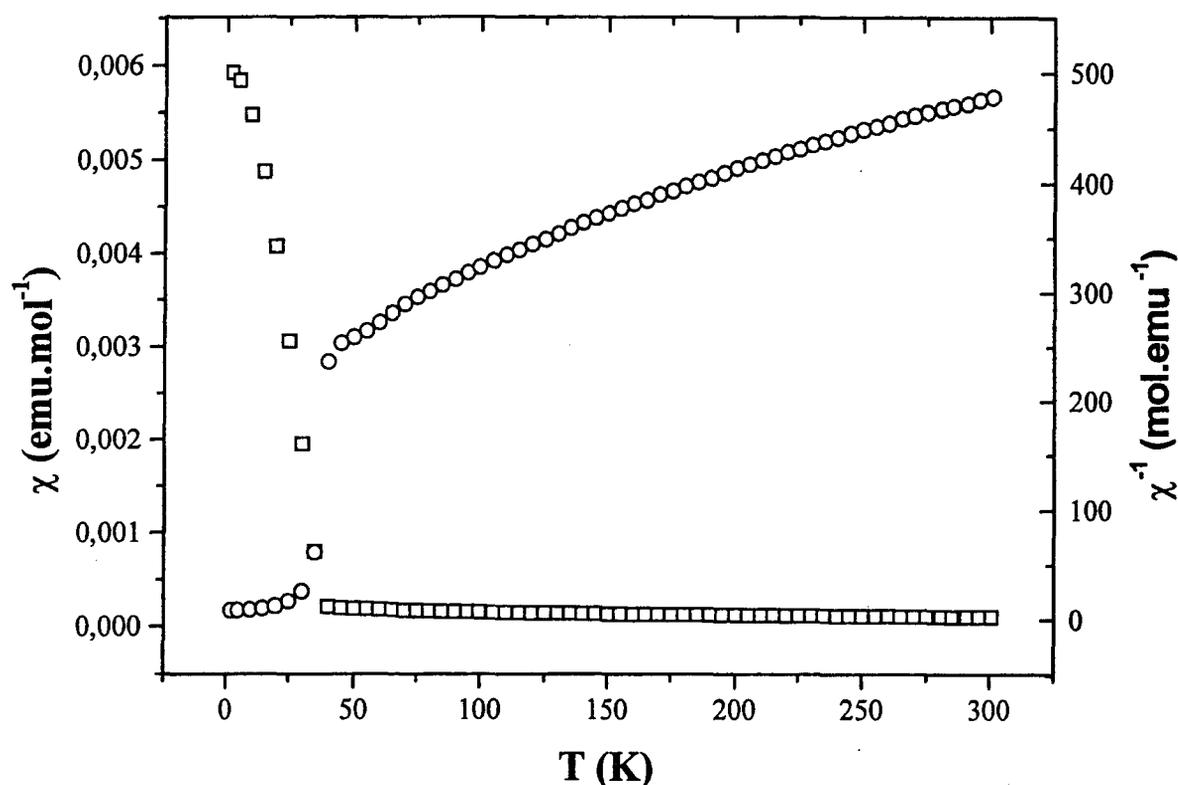


Figure III-12 : Susceptibilité magnétique(□) et inverse de la susceptibilité (○) en fonction de la température de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$.

Au dessus de 50K, l'inverse de la susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss : $\chi^{-1} = (T - \theta_c) / C$. Les valeurs de θ_c et C calculées sont -175K et $0,606 \text{ uem.K.mol}^{-1}$. Soit un moment effectif égal à $2,83\sqrt{C} = 2,2\mu_B/\text{u.f.}$.

La valeur du moment effectif obtenue pour $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$ est très élevée par rapport à celle de Bi_2CuO_4 ($\mu_{\text{eff}} = 1,89\mu_B/\text{Cu}^{2+}$). Pour expliquer cette valeur, il faudrait avoir plus de

Cu^{2+} dans la phase nitrate. De plus si l'on considère la présence de Cu^{3+} diamagnétique en plan-carré, nécessaire pour respecter l'électroneutralité de la molécule, le moment effectif par Cu^{2+} est de $2,34\mu_B/\text{Cu}^{2+}$. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour justifier une telle valeur :

- Tout d'abord l'existence d'une espèce de type Cu^{3+} paramagnétique d^8 , $S=1$. Dans ce cas, $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{0,88(\frac{1}{2} \times \frac{3}{2}) + 0,12(1 \times 2)} = 1,89\mu_B/\text{u.f.}$ ce qui est encore trop faible par rapport au moment effectif expérimental. De plus, la littérature ne fait pas mention de ce type de configuration électronique pour Cu^{3+} .
- On peut également envisager des lacunes en Bi^{3+} et le remplacement dans la chaînes des tétraèdres Bi_4 de quelques tétraèdres par un ion NO_3^- . Mais se pose alors le problème de la neutralité électrique. Une analyse par EDS de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$ très précise sur un microscope électronique à transmission étalonné à partir de Bi_2CuO_4 , indique des rapports $\text{Bi}/\text{Cu}=2$ et $\text{Pb}/\text{Cu}=0,1$. De plus la mesure de la masse volumique exclue cette hypothèse.
- On doit donc envisager un couplage spin orbite plus fort dans $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$ que dans Bi_2CuO_4 . Il est utile de rappeler que dans le cas d'un couplage LS total $\mu_{\text{eff}}=3,55\mu_B/\text{Cu}^{2+}$ pour Cu^{2+} , $3d^9$, $^2D_{5/2}$.

Le comportement à basse température est proche de celui de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ avec apparition d'un moment spontané net en dessous de 40K.

Le cycle d'hystérésis obtenu à 2K pour $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, \text{NO}_3$ est présenté figure III-13. Aucun effet coercitif n'est observé.

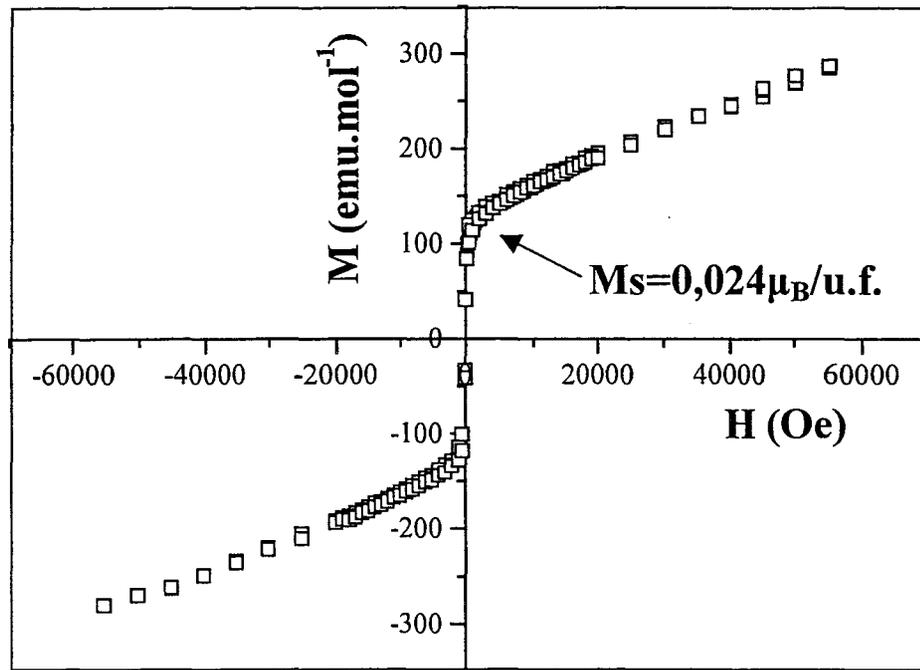


Figure III-13 : Cycle d'hystérésis obtenu à 2K pour $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\cdot\text{NO}_3$.

Le moment magnétique expérimental obtenu est de $0,024\mu_{\text{B}}/\text{Cu}$. Il est plus faible que pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$.

Il nous faut donc, pour justifier le moment magnétique total d'une manière cohérente avec le raisonnement tenu pour $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, envisager que les chaînes de plans CuO_4 soient entrecoupés par les ions Cu^{3+} diamagnétiques. Une mauvaise compensation des deux sous réseaux antiferromagnétiques est alors tout à fait envisageable, de manière moindre que dans $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ où Bi^{3+} et Cu^{3+} servaient de coupure entre les deux réseaux.

Conclusion.

Un composé de structure type Bi_2CuO_4 mais contenant des ions nitrate (mis en évidence par IR) a pu être préparé par voie hydrothermale. Sa formule est proche de $\text{Bi}_2\text{CuO}_4, 0,12\text{NO}_3$. Cependant les ions nitrate n'ont pu être localisés avec certitude par diffraction des neutrons.

L'analyse par diffraction X en fonction de la température montre un comportement thermique beaucoup plus complexe que les composés type $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$.

Le moment magnétique effectif ($2,2\mu_B/\text{u.f.}$) est particulièrement élevé, mais un moment magnétique net est mis en évidence sous 40K. Comme dans le cas de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$, une non compensation des deux sous réseaux antiferromagnétiques semble probable étant donnée la présence de Cu^{3+} non magnétique qui coupe les chaînes infinies en segments plus courts.

Synthèse

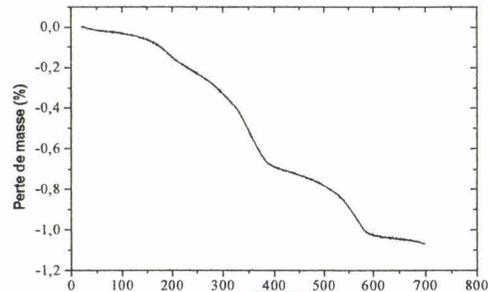
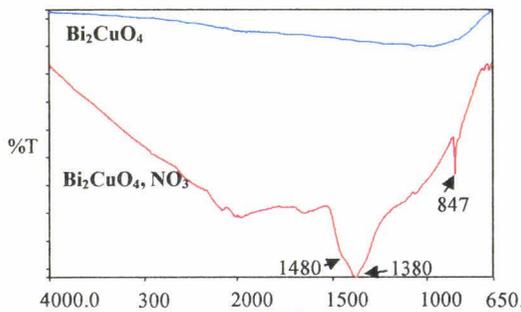
Nitrate de bismuth basique (Prolabo)
 Nitrate de plomb (Carlo Erba)
 Oxyde de cuivre (Aldrich)
 Hydroxyde de potassium (Carlo Erba)

↓
Broyage

↓
 Précurseur

↓
Synthèse hydrothermale

↓
 Nouveau composé



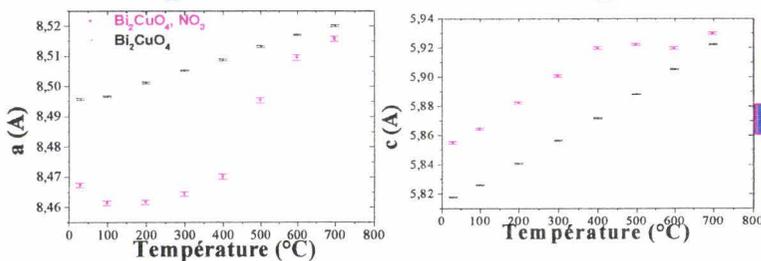
↓
 NO_3^-

↓
 0,12 $\text{NO}_3^-/\text{Bi}_2\text{CuO}_4$

Diffraction des Neutrons sur Poudre

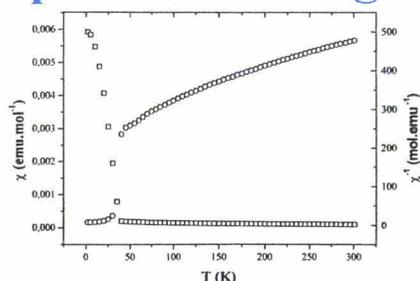
↓
 Modèle Bi_2CuO_4

Comportement Thermique



→
 Très différent de $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$
 Beaucoup d'étapes

Comportement Magnétique



→
 Moment effectif élevé
 $\mu_{\text{eff}} = 2,20 \mu_B/\text{u.f.}$
 Moment magnétique
 spontané à $T < 40\text{K}$

Chapitre IV :

*Caractérisation des oxynitrates
de bismuth :*

$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$ et $\text{BiO}(\text{NO}_3)$.

Une vingtaine de nitrates de bismuth ont été décrits dans la bibliographie depuis le 17^{ème} siècle [59]. Seuls quelques uns ont été confirmés depuis. Les principales raisons de cette grande variété de composés et de la confusion dans la bibliographie ancienne sont :

- les difficultés concernant l'analyse chimique et l'obtention de phases pures,
- les molécules d'eau présentes dans ces composés sont faiblement liées,
- le manque de techniques d'analyse puissantes telles la spectroscopie, la diffraction,... pour les identifier.

Les mieux caractérisés sont :

- $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O} = \text{BiONO}_3, \text{H}_2\text{O}$ [60-62].
- $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O} = 2\text{BiONO}_3, \text{H}_2\text{O}$ [63].
- $3\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ [64].
- $2\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O} = \text{BiOOH}, \text{BiONO}_3$ [65].
- $6\text{Bi}_2\text{O}_3, 5\text{N}_2\text{O}_5, 9\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5, 3\text{H}_2\text{O}$ [66].
- $3\text{Bi}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6, 4\text{H}_2\text{O}$ [67].
- $3\text{Bi}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_5$ [68].
- $\text{Bi}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 10\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}(\text{NO}_3)_5, 5\text{H}_2\text{O}$ [69].

Pour les quatre premiers composés, seules les formules chimiques sont données dans la bibliographie. Par contre, les quatre derniers composés ont fait l'objet d'une étude par diffraction X sur monocristal. Pour les trois nitrates de bismuth basiques, les études menées par F. Lazarini [66-68] ont montré qu'ils étaient composés de polycations $[\text{Bi}_6\text{O}_x(\text{OH})_y]$, dans lesquels le bismuth occupe les sommets d'un octaèdre. Dans le cas de $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5, 3\text{H}_2\text{O}$, ce polycation a pour formule $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{5+}$ alors que pour les deux autres composés, il s'agit de $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$.

Lors des nombreuses synthèses que nous avons effectuées dans des conditions diverses en présence de bismuth et d'ions nitrate (seuls deux exemples sont présentés dans le Tableau II-1 : réactions 13 et 28 (p.30)), nous avons souvent obtenu une phase non répertoriée dans le ICCD [70]. Son étude fait l'objet du premier paragraphe de ce chapitre. Le deuxième paragraphe concerne l'étude du nitrate de bismuth basique répertorié comme étant $\text{BiONO}_3, \text{H}_2\text{O}$ [60-62].

IV-1- Bi₂O₂(NO₃)(OH).

IV-1-A- Synthèse.

Nous nous sommes aperçus que dans des conditions hydrothermales en bombe Paar, à partir de nitrate de bismuth basique en milieu neutre ou en milieu basique, ou à partir d'oxyde de bismuth en présence d'acide nitrique, nous obtenions le même composé inconnu que nous avons caractérisé. Pour cela, nous avons cherché à optimiser les conditions de synthèse afin de l'obtenir de façon monophasique. Les conditions retenues sont les suivantes :

Bi(NO₃)₃, 5H₂O : m=0,7g

KOH : m=0,1g

H₂O : V=14mL

Température de synthèse : 180°C

Durée de la réaction : 24h

IV-1-B- Diffraction des rayons X sur poudre.

L'optimisation des paramètres de synthèse a permis l'obtention de ce nitrate de bismuth pur. La masse volumique mesurée est de 7,04(1)g.cm⁻³. Les réflexions du diagramme de diffraction X sur poudre (Figure IV-1) ont été déconvoluées à l'aide du programme PROFILE FITTING de la SOCABIM. Le programme TREOR [71] a permis l'indexation de toutes ces réflexions. Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les valeurs obtenues sont a=3,816(2)Å et c=17,143(8)Å ($F_{20}=36(0,0244, 25)$). Ces paramètres sont caractéristiques des phases de type Aurivillius ou Sillen contenant des feuillets [Bi₂O₂]²⁺. Le diagramme X est présenté dans le tableau IV-1. Les réflexions 0 0 l avec l=2n+1 et h k 0 avec h+k=2n+1 sont systématiquement absentes. Nous avons envisagé la détermination et l'affinement de la structure de ce nitrate sur poudre dans le groupe

d'espace $P4_2/n$ en accord avec les extinctions. Le groupe $P4_22_12$ a également été envisagé, en effet seules deux réflexions de type $h k 0$ existent sur le diagramme, donc la condition portant sur ce type de réflexions peut être mise en doute. Malheureusement la détermination totale de la structure a échoué, vraisemblablement à cause de l'existence d'une forte orientation préférentielle. Seules les coordonnées des atomes de bismuth ont pu être déduites de l'interprétation de la fonction de Patterson. Ils occupent le site (4d) dans le groupe d'espace $P4_22_12$ ou (4e) dans $P4_2/n$ (sites équivalents $0, \frac{1}{2}, z$) avec $z=0,08$. Cette coordonnée correspond effectivement à des couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, puisqu'elle conduit à une distance Bi-couche oxygène de $1,37\text{\AA}$, en supposant des couches d'atomes d'oxygène en $z=0$. Malgré l'absence de détermination structurale complète, nous avons envisagé de déterminer la formule chimique de ce nouveau nitrate de bismuth par la conjonction de différentes méthodes.

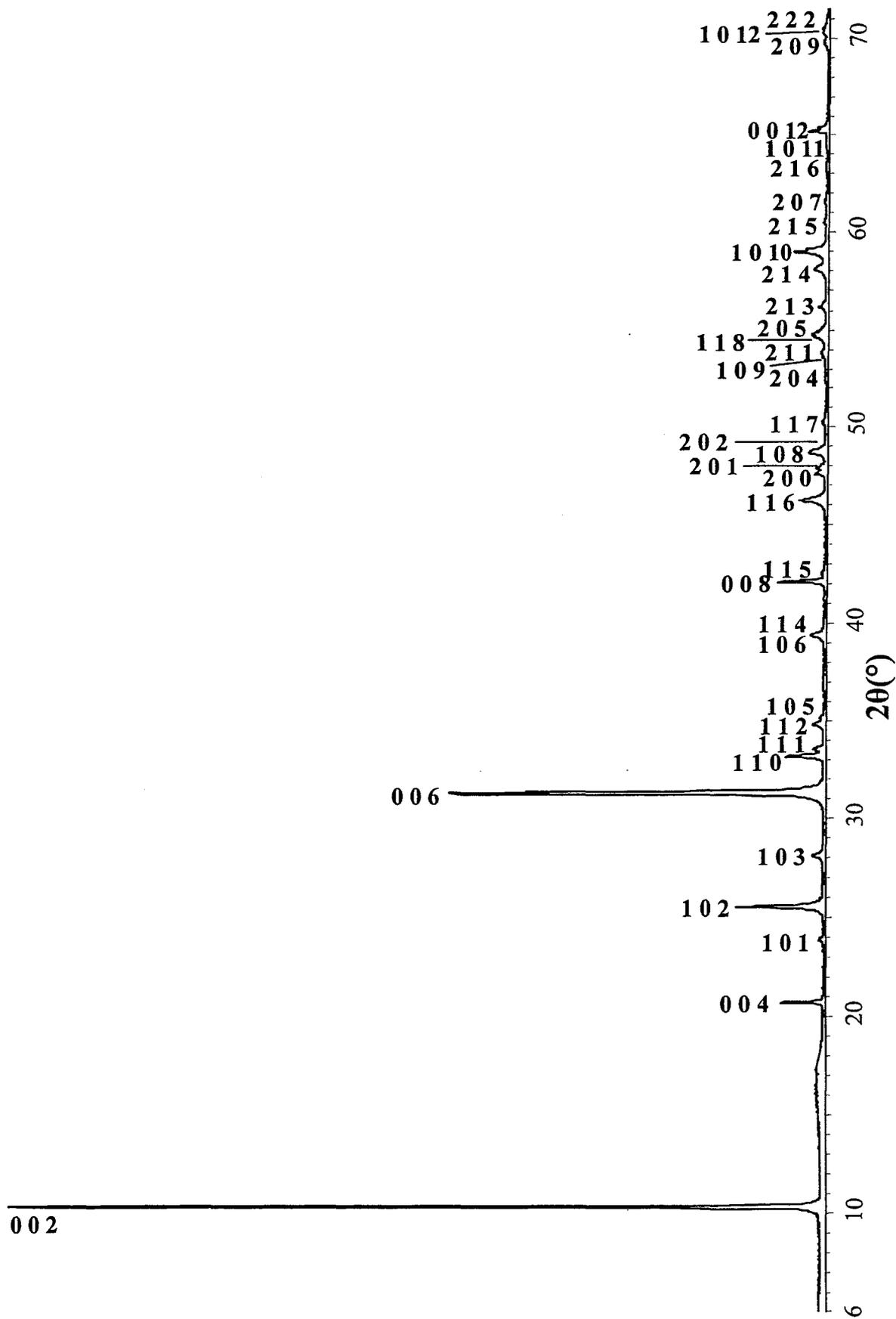


Figure IV-1 : Diffractogramme des rayons X sur poudre de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$.

Tableau IV-1 : Diagramme de diffraction X de poudre de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$
 ($\lambda=1,54056\text{\AA}$) $a=3,816(2)\text{\AA}$ et $c=17,143(8)\text{\AA}$ ($F_{20}=36(0,0244, 25)$).

$h k l$	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{calc.}}$	$I_{\text{mes.}}/I_0$
0 0 2	10,307	10,284	100
0 0 4	20,695	20,681	5,69
1 0 1	23,853	23,842	0,90
1 0 2	25,509	25,503	13,38
1 0 3	28,069	28,068	2,11
0 0 6	31,271	31,253	59,04
1 1 0	33,136	33,147	6,29
1 1 1	33,543	33,567	1,59
1 1 2	34,818	34,802	2,16
1 0 5	35,136	35,132	0,74
1 0 6	39,340	39,336	1,79
1 1 4	39,425	39,402	1,69
0 0 8	42,120	42,107	7,16
1 1 5	42,564	42,576	0,61
1 1 6	46,230	46,212	3,56
2 0 0	47,609	47,592	1,20
2 0 1	47,913	47,907	0,92
1 0 8	48,665	48,667	1,05
2 0 2	48,883	48,835	1,50
1 1 7	50,252	50,244	0,58
2 0 4	52,459	52,425	0,07
1 0 9	53,635	53,714	0,39
2 1 1	53,888	53,923	0,54
1 1 8	54,633	54,622	1,54
2 0 5	54,842	55,008	1,29
2 1 3	56,163	56,180	1,07
2 1 4	58,114	58,107	2,02
1 0 10	59,009	58,995	4,32
2 1 5	60,522	60,528	0,38
2 0 7	61,552	61,538	0,58
2 1 6	63,395	63,411	0,27
1 0 11	64,508	64,511	0,23
0 0 12	65,250	65,231	2,71
2 0 9	69,736	69,672	0,81
1 0 12	70,298	70,276	1,09
2 2 2	70,630	70,589	0,52

IV-1-C- Analyse thermique.

IV-1-C-1- Thermodiffraction X.

Un cliché de diffraction des rayons X en fonction de la température a été réalisé à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné en 60h de 20°C à 700°C (Figure IV-2). La décomposition du nitrate de bismuth s'effectue en passant par quatre phases. Le produit final est identifié comme étant du $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique qui se forme dès 450°C. La phase intermédiaire produite entre 380 et 450°C correspond à $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ [72]. Cette phase a été obtenue par H. Kodama par décomposition thermique soit du nitrate de bismuth pentahydraté soit du nitrate de bismuth basique de formule $\text{Bi}_4(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{BiO}(\text{OH})$. Les deux autres phases entre 200 et 300°C, et 300 et 380°C n'ont pas été identifiées, mais le cliché de diffraction X indique une faible cristallinité (raies larges) pour ces deux produits. Le produit obtenu après le trempage est $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

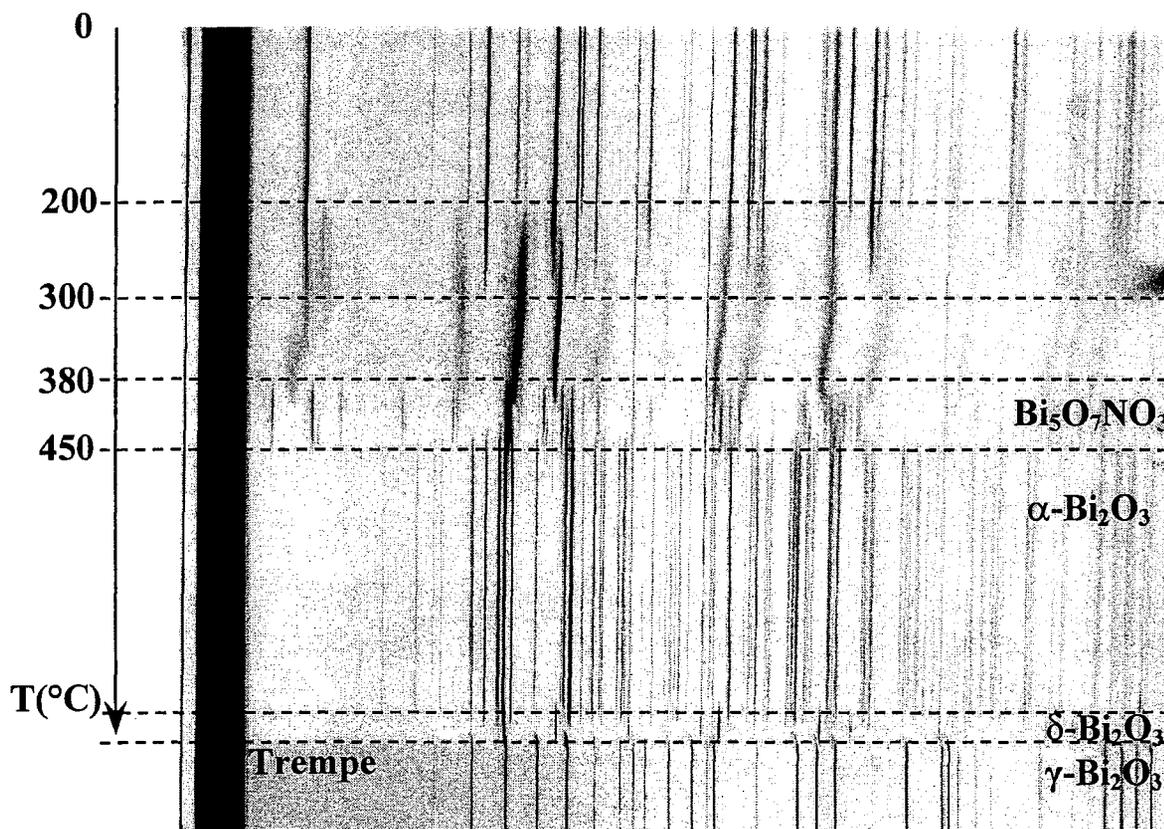


Figure IV-2 : DXHT de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$.

IV-1-C-2- Analyse thermogravimétrique.

Afin de déterminer la masse molaire de ce nouveau nitrate de bismuth basique, une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle a été effectuée sur TGA 92 SETARAM sous air avec une vitesse de chauffe de 5°C/min (Figure IV-3).

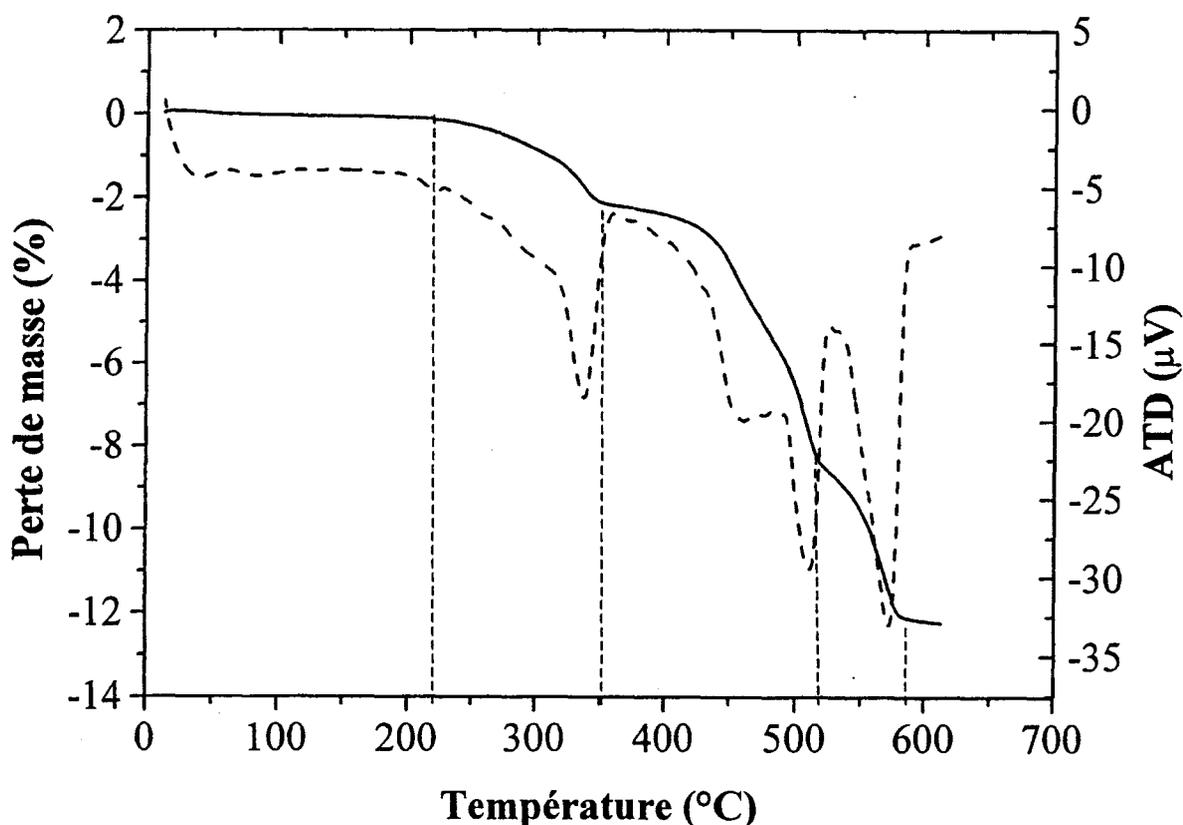


Figure IV-3 : ATG/ATD de Bi₂O₂(NO₃)(OH).

La perte de masse totale est de 12,2%. Elle s'effectue en quatre étapes ce qui est en accord avec les observations faites lors de l'analyse par diffraction X en fonction de la température. Les températures correspondant à ces étapes sont différentes de celles obtenues par DXHT, ceci peut s'expliquer par une vitesse de chauffe et une mesure de la température différentes. La perte de masse correspondant à la décomposition de Bi₅O₇NO₃ de 530 à 680°C est de 4,3%, elle est en accord avec la décomposition annoncée par H. Kodama [72] :



Le calcul de la masse molaire pour deux atomes de bismuth par formule, sachant que le produit final est Bi₂O₃, et que la perte de masse total est de 12,2% donne :

$$M=530,7\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Connaissant les paramètres de maille et la masse volumique, nous pouvons donc calculer le nombre d'unités formulaires par maille :

$$Z = \frac{V \times \rho \times N}{M} = 1,99$$

$$\text{soit } Z=2$$

Ce qui est compatible avec un composé de type Sillen contenant deux feuillets [Bi₂O₂]²⁺.

IV-1-D- Analyse des ions nitrate.

IV-1-D-1- Spectroscopie infrarouge.

Un spectre infrarouge (Attenuated Total Reflexion) a été enregistré (figure IV-4) sur le spectrophotomètre Spectrum One de Perkin Elmer équipé d'un cristal universel, quatre scans ont été faits avec une résolution de 4cm^{-1} . Pour comparaison, nous avons également enregistré les spectres de nitrates de bismuth, dont les structures sont connues, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [69] et $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [66].

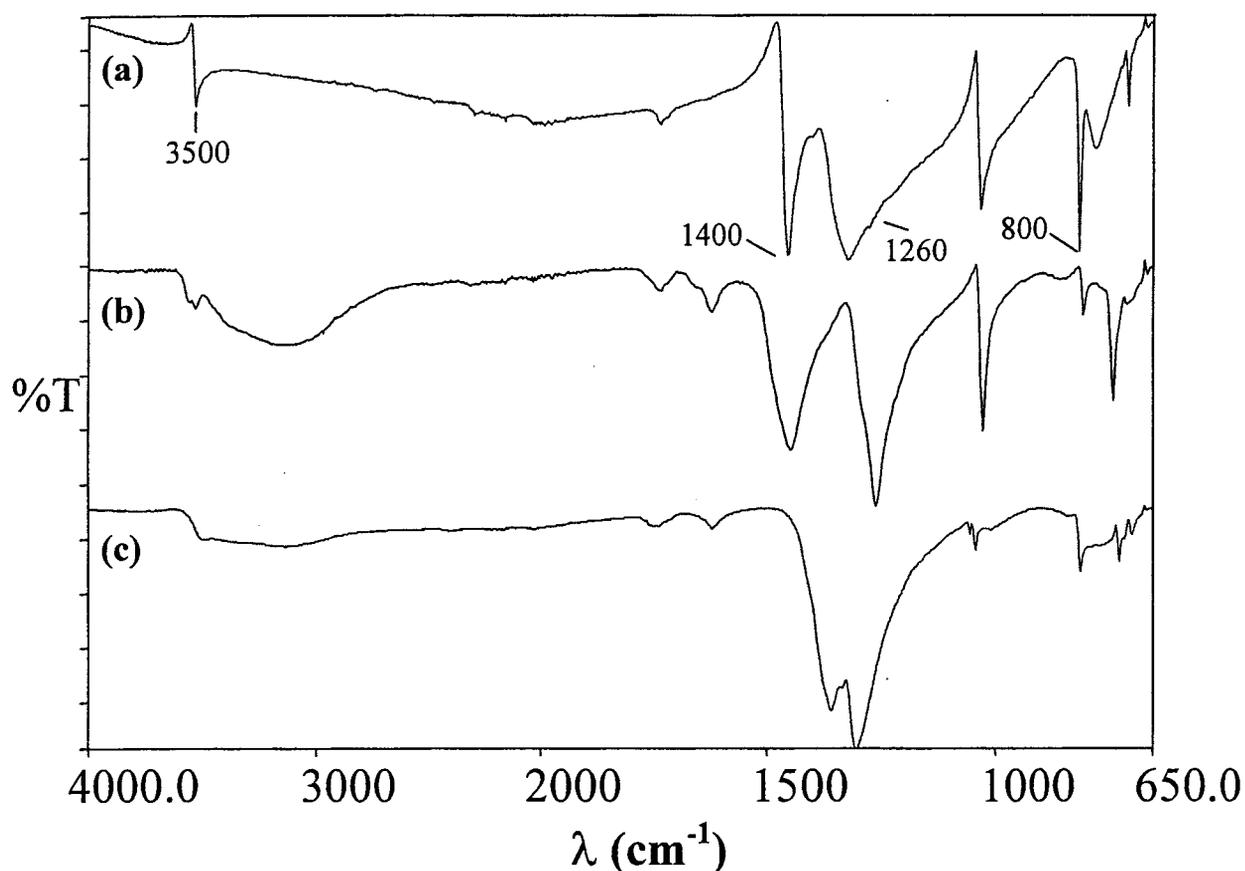


Figure IV-4 : Spectres infrarouge (a) $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$, (b) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et (c) $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Le spectre de notre produit est proche de celui du nitrate de bismuth pentahydraté. Il présente les bandes caractéristiques des groupements OH (non liés par pont hydrogène) à 3500cm^{-1} et 1260cm^{-1} et des groupements NO_3^- à environ 1400cm^{-1} et 800cm^{-1} .

IV-1-D-2- Dosage des ions nitrate par la méthode de Devarda/Kjeldhal.

Les nitrates sont réduits à l'état d'ammoniac par l'alliage de Devarda (50%Cu-45%Al-5%Zn) en milieu alcalin. L'ammoniac est ensuite distillé et recueilli dans une solution d'acide borique en présence d'indicateur de Kjeldhal. Le sel formé est ensuite neutralisé par une solution d'acide chlorhydrique titrée.

Le produit à doser est dissout dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1,2N dans le ballon à distiller, puis 3g d'alliage de Devarda sont ajoutés. La solution d'acide borique à 4% est placée dans le bécher A (Figure IV-5) avec quelques gouttes d'indicateur de Kjeldhal. La soude est alors ajoutée dans le ballon par l'intermédiaire de l'ampoule à brome. Une heure est alors nécessaire à la réaction de l'alliage de Devarda sur les ions nitrate pour former de l'ammoniac. L'ammoniac est ensuite distillé jusqu'à ce que le pH du distillat soit neutre. Le contenu du bécher est finalement dosé par une solution d'acide chlorhydrique 0,2N à l'aide d'une burette automatique Schott Titronic96.

La masse de produit utilisé pour le dosage est de 0,2588g soit $n=4,9 \cdot 10^{-4}$ mol. Le volume d'HCl versé pour atteindre le virage de l'indicateur coloré est égal à 2,57mL ce qui correspond à un nombre de mol d'ion nitrate de $5,1 \cdot 10^{-4}$ mol. La formule de ce nitrate peut alors s'écrire :



Pour conserver l'électroneutralité du composé, x est obligatoirement égale à 1. La valeur de y peut être déterminée à l'aide du calcul de la perte de masse obtenue par l'analyse thermogravimétrique (12,2%). La décomposition du nitrate de bismuth en Bi₂O₃ se fait, si la formule ci-dessus est utilisée, par libération de 1 atome d'azote, (3+y) atomes d'oxygène et (2y+1) atome d'hydrogène. Soit une perte de masse de $(14+(3+y)16+2y+1)=63+18y$, or la perte de masse expérimentale est de 64,7g par unité formulaire donc y=0. La formule chimique de ce nouveau nitrate de bismuth basique est donc :



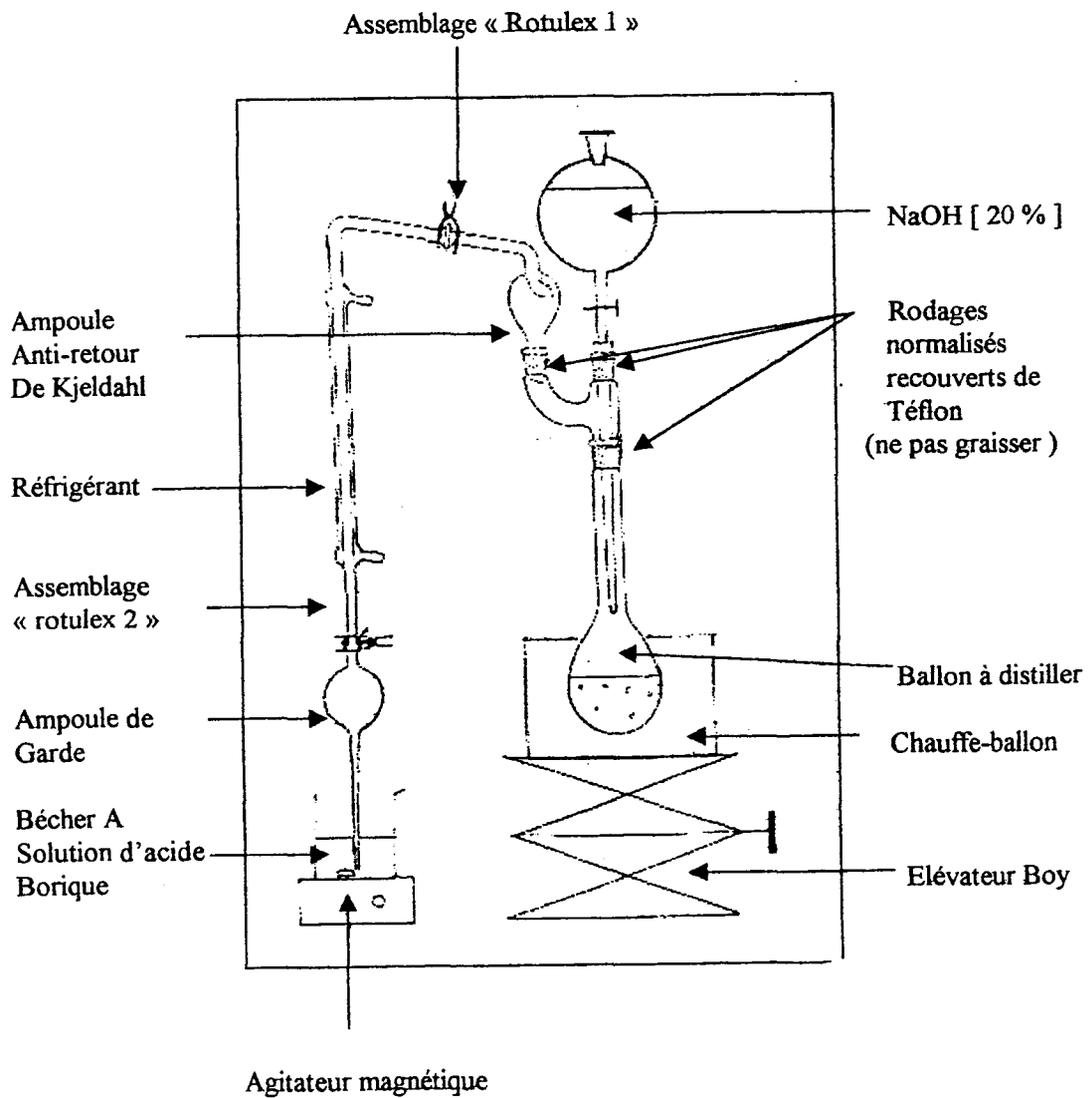


Figure IV-5 : Montage expérimental utilisé pour le dosage des ions nitrate par la méthode de Devarda/Kjeldhal.

Pour conclure, cet oxynitrate de bismuth basique de formule chimique Bi₂O₂(NO₃)(OH) cristallise dans une maille quadratique de paramètres $a=3,816(2)\text{\AA}$ et $c=17,143(8)\text{\AA}$. Ces paramètres sont caractéristiques de la présence de feuillets [Bi₂O₂]²⁺. Il existe deux grandes familles de composés contenant des feuillets [Bi₂O₂]²⁺ :

- les phases Aurivillius où l'espace inter-feuillet est occupé par des blocs perovskites d'épaisseur n octaèdres [A _{$n-1$} M _{n} O_{3 $n+1$}],
- les phases Sillen contenant dans leur espace inter-feuillet X₂, AX₂ ou X (pour des feuillets de types BiPbO₂) avec X=Cl, Br, I et A=Na, K, Rb.

En ce qui concerne le composé Bi₂O₂(NO₃)(OH), la cohésion entre les feuillets se fait par l'intermédiaire des ions hydroxyle et nitrate et même si la structure n'a pas été résolue nous pouvons émettre différentes possibilités quant à leur alternance dans l'espace inter-feuillet. Si nous nous intéressons à BiO(Cl,OH) [73], l'espace inter-feuillet est de 7,4Å, alors que pour YONO₃ [74] il est de 9,7 Å (Figure IV-6).

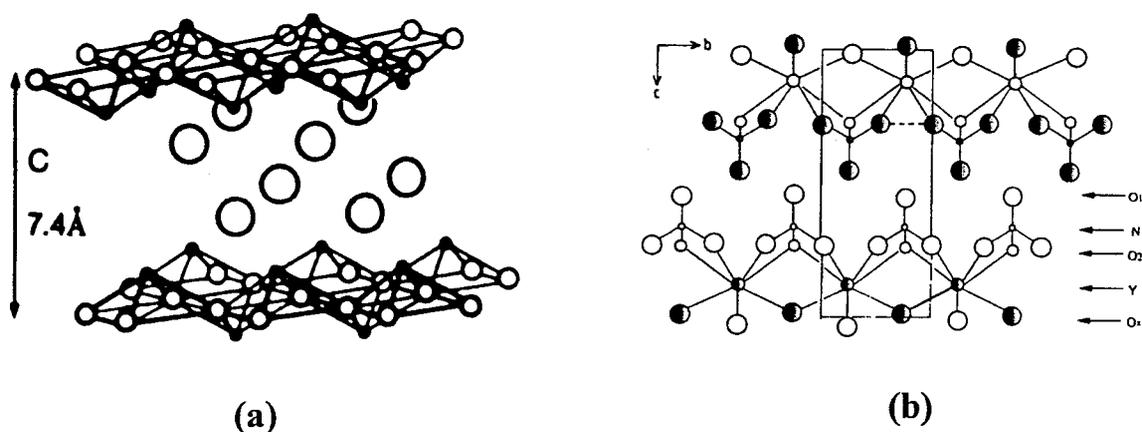


Figure IV-6 : Structure de (a) BiO(Cl, OH) et (b) YONO₃.

La somme de ces deux espaces correspond au paramètre c de Bi₂O₂(NO₃)(OH), nous pouvons donc envisager, entre les feuillets, une alternance d'ions hydroxyle et nitrate comme présentée figure IV-7.

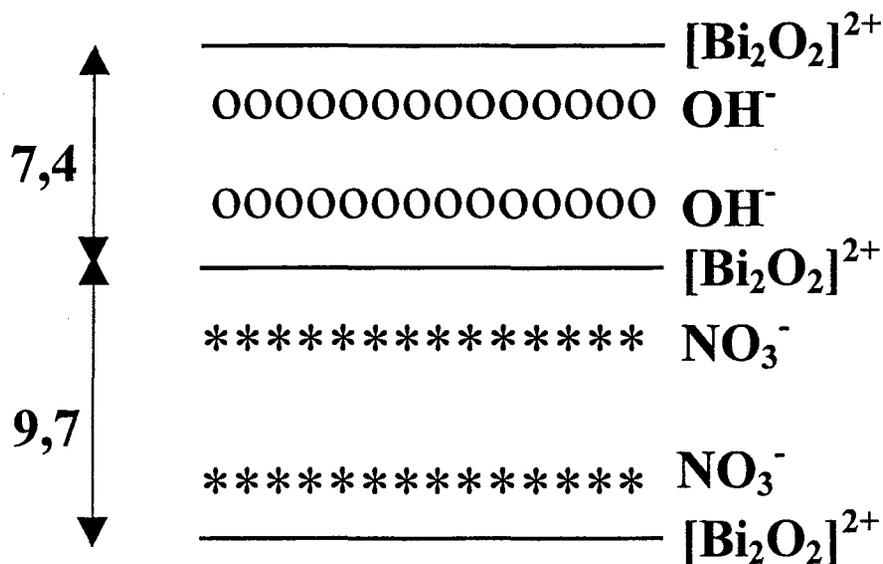


Figure IV-7 : Modèle structural pour $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$.

Or la fonction de Patterson ne contient pas de pic en $u, v, 0,56$ (Tableau IV-2). Par contre le pic le plus intense se trouve en $0,14, 0,88, 0,50$, ce qui semble indiquer que les feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ sont décalés de $\frac{1}{2}$ suivant l'axe c .

Tableau IV-2 : Pics de Patterson de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$

x	y	z	Poids
0,14	0,88	0,50	406
0,51	0,54	0,84	301
0,34	0,61	0	293
0,45	0,54	0,16	287
0,36	0,50	0,65	207

L'occupation des espaces inter-couche serait donc unique, ils contiennent donc des NO_3^- et des OH^- . Deux possibilités d'arrangement de ces ions peuvent être imaginées. Soit le modèle (a) présenté figure IV-8, mais la maille peut alors être décrite par une autre maille deux fois plus petite avec $c'=c/2$. Or les réflexions hkl avec $l=2n+1$ sont bien observées sur le diagramme X de poudre (Figure IV-1 p. 112). Cependant, le feuillet $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ en $z=1/2$

pourrait être légèrement décalé dans le plan (0 0 1), ce qui semble être le cas, puisque aucun pic de Patterson n'est observé en 0, 0, ½.

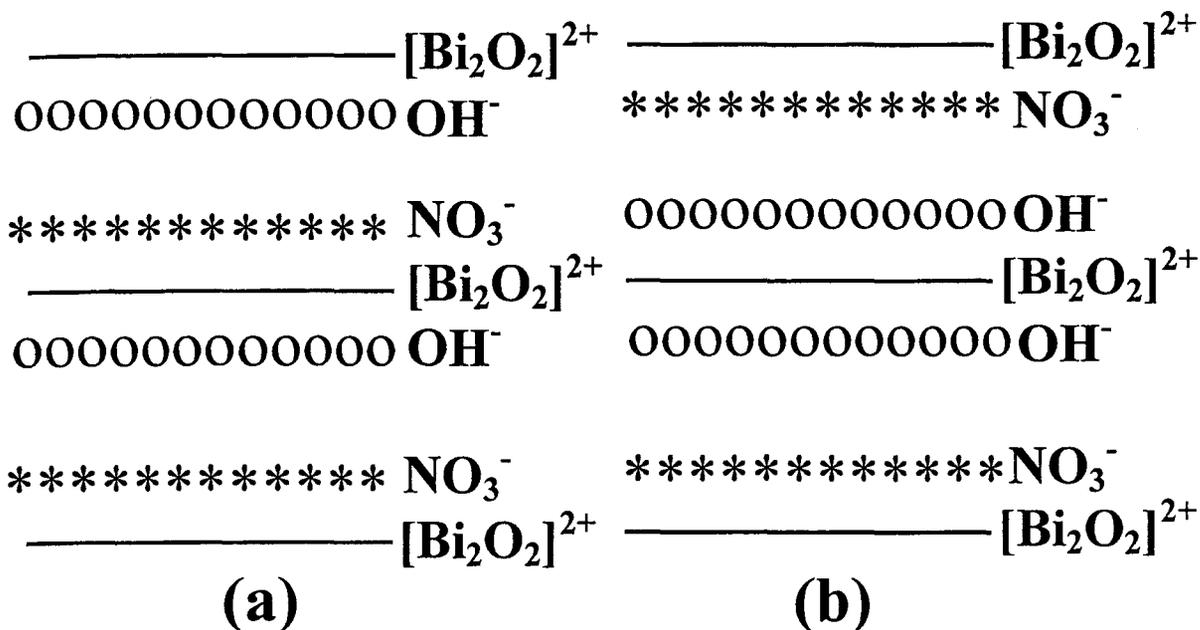


Figure IV-8 : Modèles (a) et (b) pour $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$.

Soit le modèle (b) qui nous semble le plus probable, même si il est en désaccord avec l'axe 4_2 déduit des extinctions. Celles-ci peuvent s'expliquer si seuls les atomes de bismuth sont reliés par un axe de symétrie 4_2 , en effet, les différences des facteurs de diffusion des atomes d'oxygène, d'azote et d'hydrogène par rapport aux atomes de bismuth expliqueraient l'intensité très faible des réflexions $0\ 0\ l, l=2n$ non détectées.

IV-2- BiO(NO₃).

IV-2-A- Synthèse.

Lors d'essais de précipitation pour obtenir Bi₂O₂(NO₃)(OH), un autre nitrate de bismuth non caractérisé à ce jour a été obtenu dans les conditions suivantes : dissolution de 0,5g de Bi₂O₃ dans 2mL d'acide nitrique concentré, puis précipitation dans 200mL d'un mélange 50/50 eau/éthanol. Le précipité blanc obtenu a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à l'air.

IV-2-B- Diffraction des rayons X sur poudre.

La masse volumique mesurée est $\rho=5,62(2)\text{g.cm}^{-3}$. Un diagramme de diffraction des rayons X sur poudre a été enregistré sur diffractomètre SIEMENS D5000 (Figure IV-9). Le programme TREOR [71] a permis l'indexation de toutes les réflexions dans une maille hexagonale. L'affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés conduit aux résultats suivants : $a=15,184(2)\text{Å}$, $c=15,833(2)\text{Å}$, $F(2\theta)=48(0,0078, 53)$ (Tableau IV-3). Une recherche dans les bases de données du JCPDS-ICCD a permis d'identifier un oxynitrate hydraté ; Bi(NO₃)O, H₂O qui cristallise dans une maille hexagonale de paramètres $a=15,57\text{Å}$ et $c=7,6\text{Å}$. La structure de ce composé n'a pas été déterminée [60-62]. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de Bi₆O₅(OH)₃[(NO₃)₅, 3H₂O] de 1g.L⁻¹. Malheureusement les nombreux tests effectués ont montré une macles systématique qui ne nous a pas permis de mener à terme la détermination de la structure. Les paramètres affinés par le programme SAINT [48] après un enregistrement d'un de ces cristaux sur le diffractomètre Bruker SMART CCD, sont comparables à ceux de la poudre $a=15,139(3)\text{Å}$ $c=15,841(4)\text{Å}$. L'observation des réflexions obtenues montre l'absence systématique des réflexions $-h+k+l=3n+1$ (et $3n+2$) indiquant un réseau de Bravais R.

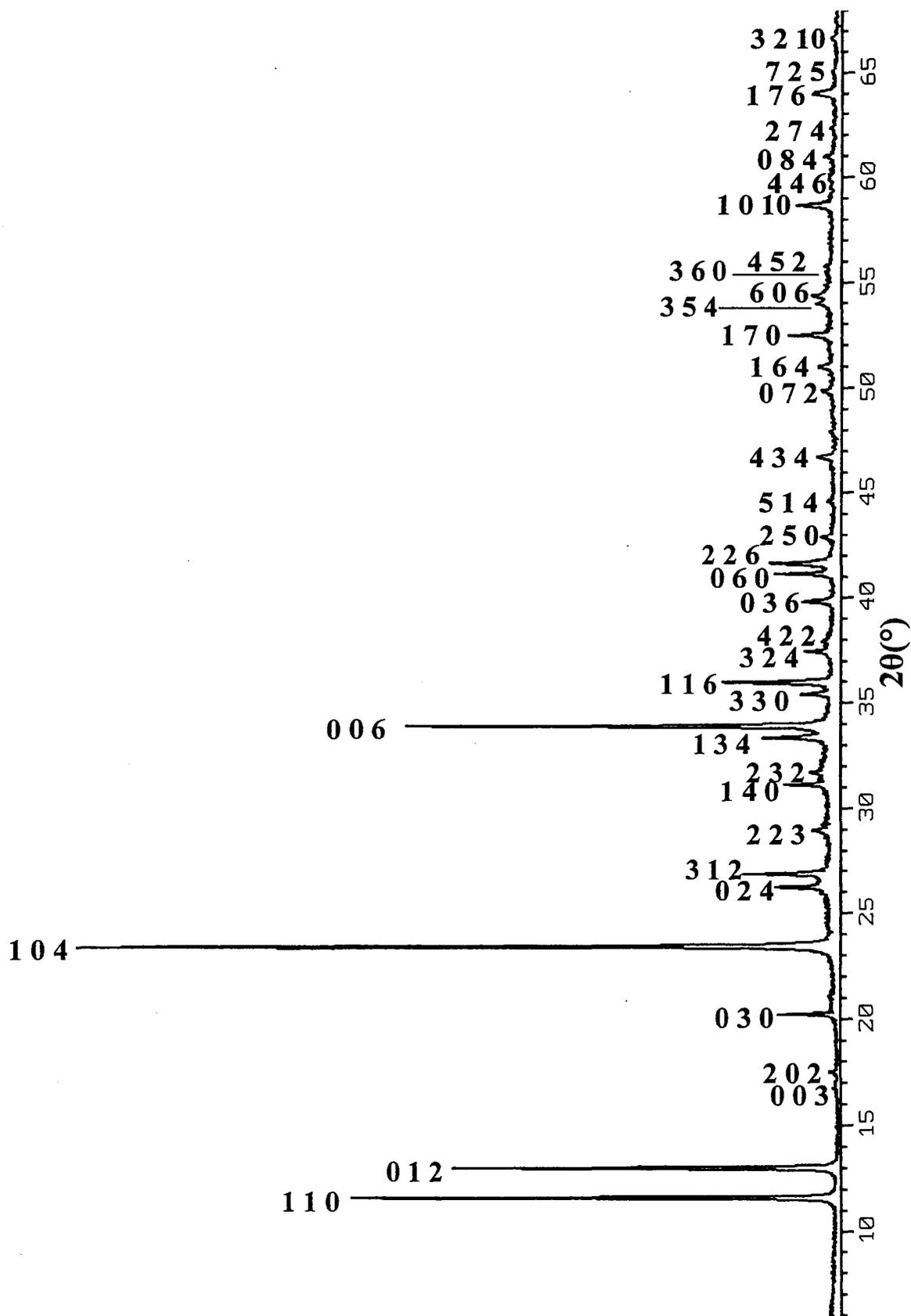


Figure IV-9 : Diffractogramme des rayons X sur poudre de BiO(NO₃).

Tableau IV-3 : Diagramme de diffraction X de poudre de BiO(NO₃) $(\lambda=1,54056\text{\AA})$ $a=15,184(2)\text{\AA}$, $c=15,833(2)\text{\AA}$, $F(2\theta)=48(0,0078, 53)$.

<i>h k l</i>	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{calc.}}$	$I_{\text{mes.}}/I_0$
1 1 0	11,641	11,639	64,20
0 1 2	13,037	13,035	50,65
0 0 3	16,768	16,777	0,89
2 0 2	17,504	17,512	0,98
0 3 0	20,231	20,235	7,79
1 0 4	23,445	23,443	100
0 2 4	26,256	26,250	8,31
3 1 2	26,887	26,886	11,87
2 2 3	28,952	28,942	2,37
1 4 0	31,134	31,135	5,74
2 3 2	31,707	31,707	2,88
1 3 4	33,372	33,371	9,48
0 0 6	33,938	33,935	54,13
3 3 0	35,433	35,434	3,42
1 1 6	35,991	35,993	13,87
3 2 4	37,442	37,443	3,45
4 2 2	37,909	37,909	1,45
0 3 6	39,822	39,812	4,39
0 6 0	41,139	41,146	6,44
2 2 6	41,636	41,640	9,14
2 5 0	42,899	42,908	1,72
5 1 4	44,629	44,633	0,61
4 3 4	47,906	47,899	2,50
0 7 2	49,853	49,842	1,37
1 6 4	50,997	51,003	2,07
1 7 0	52,477	52,488	5,00
3 5 4	54,003	53,978	1,53
6 0 6	54,377	54,363	2,38
3 6 0	55,366	55,343	0,58
4 5 2	55,7400	55,735	0,57
1 0 10	58,667	58,674	4,24
4 4 6	59,967	59,980	0,65
0 8 4	60,983	60,976	1,11
2 7 4	62,331	62,317	0,40
1 7 6	64,000	63,989	3,21
7 2 5	65,012	65,040	0,54
3 2 10	66,629	66,647	0,63

IV-2-C- Analyse thermique.

IV-2-C-1- Thermodiffraction X.

Un cliché de diffraction des rayons X en fonction de la température a été réalisé à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné en 60h de 20°C à 700°C (Figure IV-8). La décomposition du nitrate de bismuth s'effectue par cinq étapes intermédiaires. La structure de la phase apparaissant entre 120 et 220°C, doit dériver de celle de départ car certaines réflexions se dédoublent alors que d'autres se rejoignent. Par contre, la phase suivante, entre 220 et 320°C, est amorphe, en effet les seules réflexions visibles sur le cliché sont celles du porte échantillon en or. La phase obtenue entre 330 et 400°C n'a pas été identifiée, il s'agit sûrement d'une nouvelle phase. Bi₅O₇NO₃ [72], comme lors de la décomposition de Bi₂O₂(NO₃)(OH), est identifié sur le cliché entre 400 et 520°C

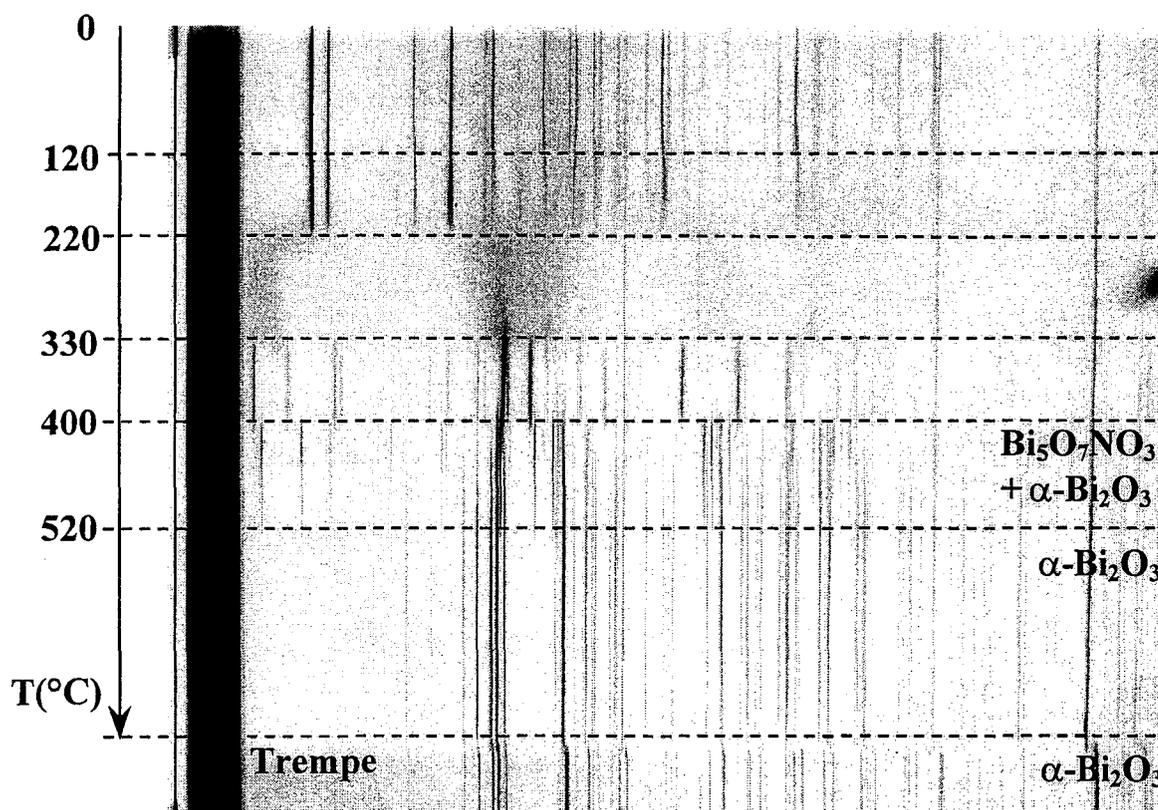


Figure IV-10 : DXHT du nitrate de BiO(NO₃).

Le produit final est α -Bi₂O₃ monoclinique qui se forme à 520°C. Il peut paraître surprenant que la phase trempée pour les deux nitrates soit différente (Figure IV-2 p.114 et

Figure IV-10). En fait, dans le premier cas, la température atteinte est sans doute légèrement plus élevée ; en effet, la forme haute température (stable au dessus de 720°C) δ -Bi₂O₃ se forme. Par trempe de cette phase δ -Bi₂O₃ on obtient γ -Bi₂O₃. Par contre dans le second cas, la phase δ -Bi₂O₃ n'est pas atteinte, la trempe de α -Bi₂O₃ conduit logiquement à α -Bi₂O₃.

IV-2-C-2- Analyse thermogravimétrique.

Afin de déterminer la masse molaire de ce composé, une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle a été effectuée sur TGA 92 SETARAM sous air avec une vitesse de chauffe de 5°C/min (Figure IV-11).

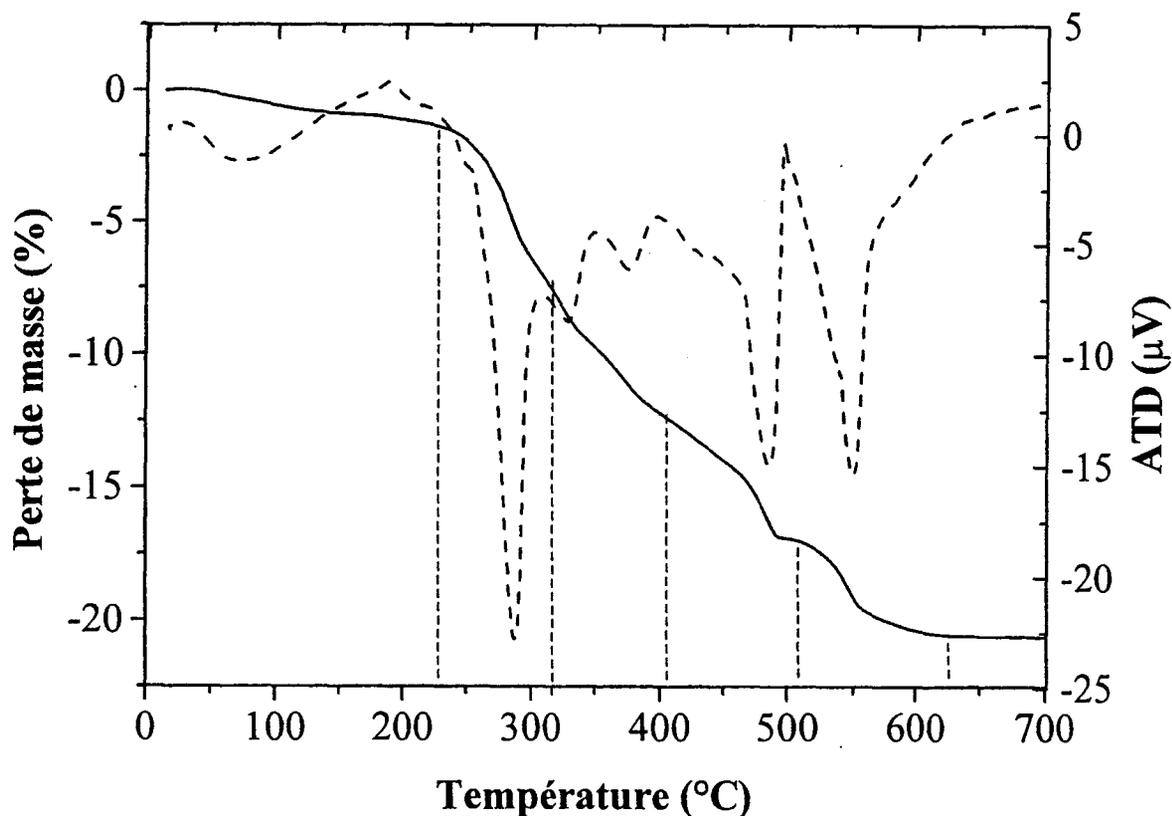


Figure IV-11 : ATG/ATD du nitrate de BiO(NO₃).

La perte de masse s'effectue en six étapes. Le calcul de la masse molaire pour un atome de bismuth par formule sachant que le produit final est Bi₂O₃, et que la perte de masse totale est de 20,7% donne :

$$M=293,1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La connaissance des paramètres de maille et de la masse volumique expérimentale nous permet de calculer le nombre d'unités formulaires par maille :

$$Z = \frac{V \times \rho \times N}{M} = 36,2$$

$$\text{soit } Z=36$$

La perte de masse correspondant à la décomposition de Bi₅O₇NO₃ [72] de 530 à 680°C est de 4,4% correspondant bien à la décomposition (Bi₅O₇NO₃ → 5/2 Bi₂O₃ + NO + 3/4 O₂).

IV-2-D- Analyse des ions nitrate.

IV-2-D-1- Spectroscopie infrarouge.

Les spectres infrarouge du nitrate de bismuth inconnu, de Bi(NO₃)₃, 5H₂O [69] et Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅, 3H₂O [66] sont présentés sur la figure IV-12.

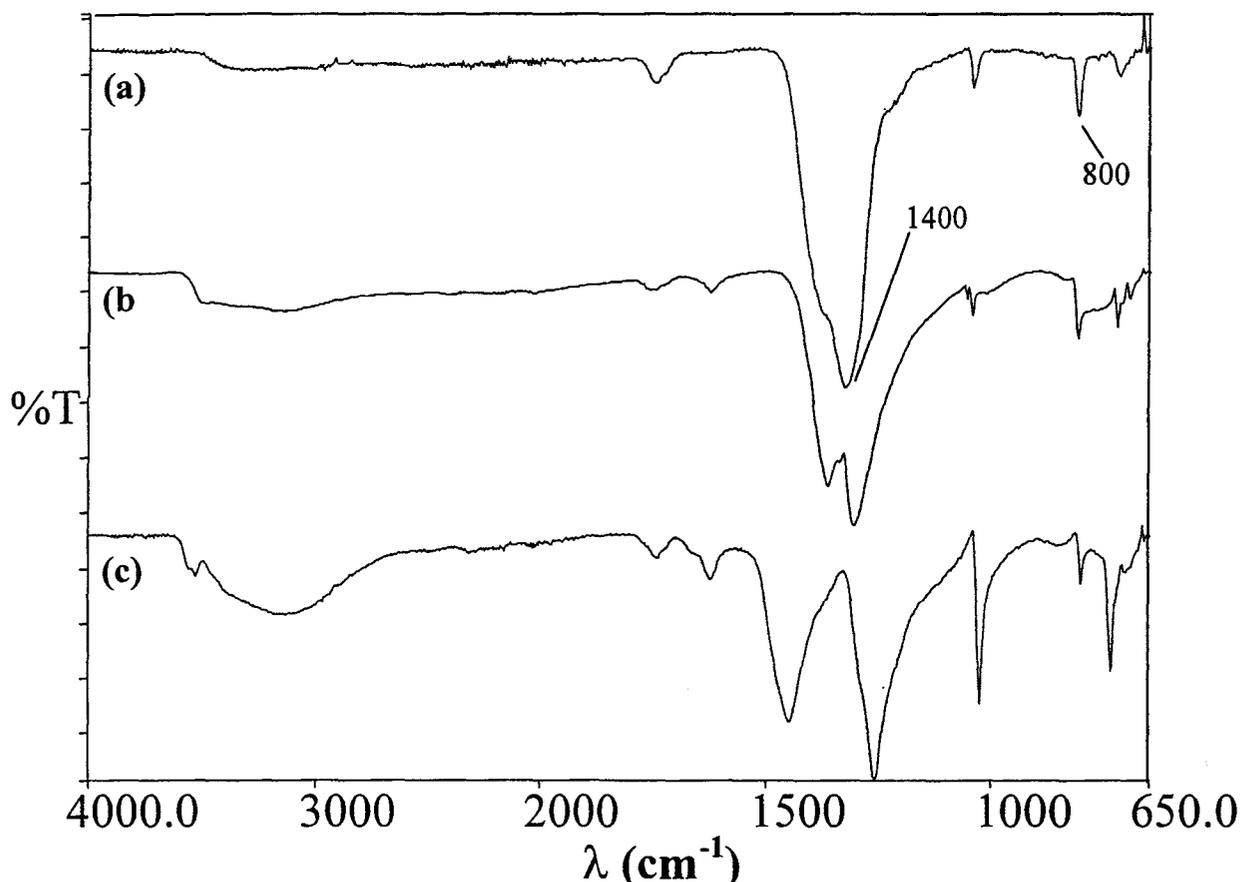


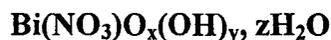
Figure IV-12 : Spectres infrarouge (a) BiO(NO₃), (b) Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅, 3H₂O et (c) Bi(NO₃)₃, 5H₂O.

Le spectre de notre produit est plus proche de celui du nitrate de bismuth basique. Il présente les bandes caractéristiques des groupements NO₃⁻ à environ 1400 cm^{-1} et 800 cm^{-1} , mais pas celles correspondant aux groupements OH ($\approx 3500\text{cm}^{-1}$). Ce qui laisse à penser que ce nitrate de bismuth ne contient pas de molécule d'eau ni d'ion hydroxyle.

IV-2-D-2- Dosage des ions nitrate par la méthode de Devarda/Kjeldhal.

Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit dans le paragraphe IV-1-D-2-.

La masse de produit utilisé pour le dosage est de 0,0891g soit $n=3.10^{-4}$ mol. Le volume d'HCl versé pour atteindre le virage est égal à 1,75mL ce qui correspond à un nombre de mole d'ion nitrate de $3,4.10^{-4}$ mol. La formule de ce nitrate peut alors s'écrire :



La perte de masse obtenue lors de l'analyse thermogravimétrique (20,7%) correspond à $60,6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par unité formulaire. Si nous considérons une formule $\text{Bi}(\text{NO}_3)_x$, la décomposition se fait alors selon $\text{Bi}(\text{NO}_3)_x \rightarrow 1/2\text{Bi}_2\text{O}_3 + (x/2\text{N} + 3/2\text{O} + x/2\text{X})$. La perte de masse correspondant à $(x/2\text{N} + 3/2\text{O})$ est de $38\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par unité formulaire. La masse de X est alors de $(60,6-38)$ soit $22,6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ par unité formulaire. La seule possibilité pour X est donc un atome d'oxygène pour respecter l'électroneutralité. La différence de masse peut s'expliquer par la faible précision quant à la lecture des pertes de masse sur la courbe ATG.

La formule chimique de ce nouveau nitrate de bismuth basique est donc :

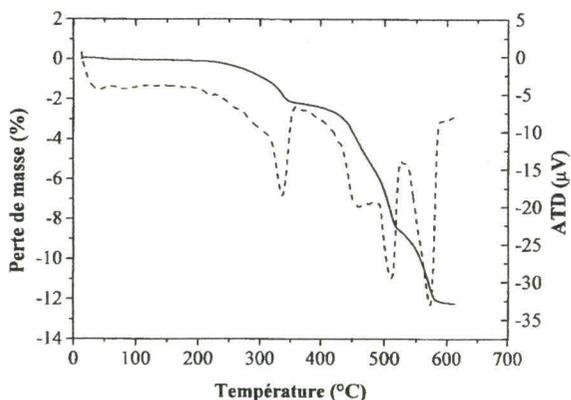
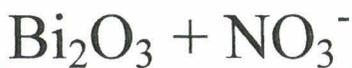


En résumé, l'oxynitrate de bismuth $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ cristallise dans le réseau rhomboédrique. La maille hexagonale correspondante a pour paramètres $a=15,184(2)\text{Å}$, $c=15,833(2)\text{Å}$. Le nombre d'unités formulaires par maille est de 36. De nombreuses publications font référence à la structure de ce composé comme étant du type Sillen, c'est à dire contenant des feuillettes $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Or les paramètres de maille obtenus pour $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ sont en désaccord avec cette hypothèse, il est plus probable qu'il soit composé d'ions bismuthyle reliés par des ions nitrate. Les résultats de l'étude préliminaire sur un cristal maclé vont dans ce sens. Malheureusement aucune équation de macle satisfaisante n'a permis de corriger les intensités et d'aboutir à un modèle structural cohérent. Par contre, la substitution

d'un ion nitrate par un ion hydroxyle conduit au composé étudié dans le paragraphe précédent

(IV-1) Bi₂O₂(NO₃)(OH) qui est composé de feuillets [Bi₂O₂]²⁺.

Synthèse Hydrothermale

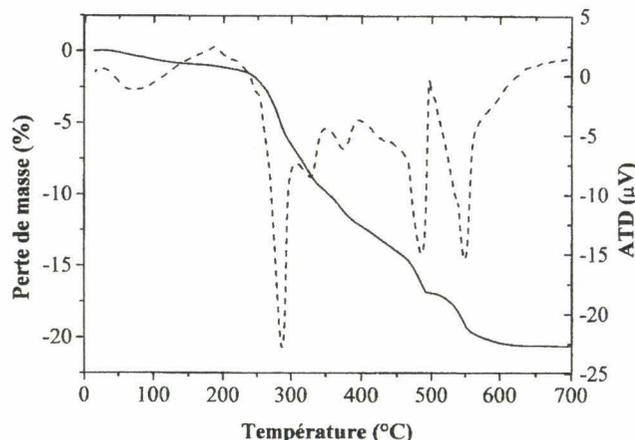


$\rho = 7,04(1) \text{g.cm}^{-3}$

Quadratique

$a = 3,816(2) \text{Å}$

$c = 17,143(8) \text{Å}$



$\rho = 5,62(2)(1) \text{g.cm}^{-3}$

Rhomboédrique

$a = 15,184(2) \text{Å}$

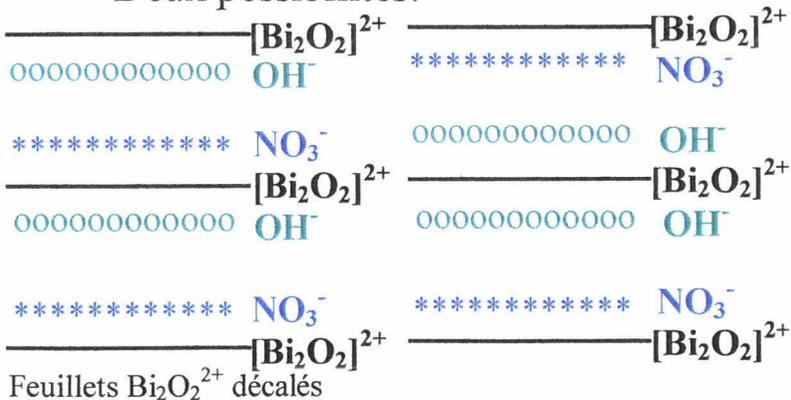
$c = 15,833(2) \text{Å}$

Spectroscopie IR
 Dosage des NO_3^- (Devarda/Kjeldhal)
 Thermodiffraction X
 Thermogravimétrie



Structure en feuillets $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$

Deux possibilités:



Structure différente

de BiOCl

Pas de Feuillet $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$

Ions bismuthyle

Deuxième Partie :

*Etude structurale de
deux nouveaux oxyvanadates
de plomb :*

$Pb_2V_3O_{8,5}$ et $Pb_3Mn_5V_2O_{16}$.

Introduction

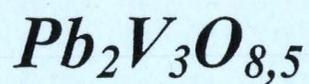
Plusieurs oxydes de plomb et de vanadium ont été récemment étudiés au L.C.P.S. :

- $Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16,7}$ de structure hollandite déformée [31]. Les tunnels de la structure hollandite sont occupés par des ions Pb^{2+} et des tétraèdres VO_4 . Le degré d'oxydation moyen du vanadium est 3,68.
- Le bronze β - $Pb_xV_2O_5$, dans lequel nous avons mis en évidence un ordre bidimensionnel inter et intra-tunnels [75].
- $Pb_2V_3O_9$ est constitué de chaînes d'octaèdres reliés par les sommets. Ces octaèdres contiennent du vanadium IV qui forme un ion vanadyl. Ces chaînes sont reliées par des tétraèdres VO_4 dans lesquels le vanadium est présent au degré d'oxydation V. La formule de ce composé est en fait $Pb_2(VO)(VO_4)_2$ [34].
- PbV_6O_{11} , un composé de type hexagonal à blocs R [29-32]. Le degré moyen du vanadium est 3,33. Des hypothèses ont été émises sur la répartition des atomes de vanadium sur les trois sites cristallographiques différents. L'étude de la substitution partielle du vanadium par le fer a permis de confirmer ces hypothèses [32].

Nous avons envisagé la substitution du vanadium par d'autres éléments. Des essais avec le nickel, nous ont permis d'obtenir des monocristaux qui s'avèrent être un nouvel oxyvanadate de plomb. La détermination structurale de cet oxyvanadate fait l'objet du premier chapitre de cette deuxième partie.

Dans le second chapitre, nous décrivons l'étude structurale d'un vanadate de plomb et de manganèse dont la structure est décrite, comme PbV_6O_{11} , par un assemblage de couches O_4 et PbO_3 .

Chapitre I :



*Composé à chaîne de
type rutile de V(III).*

I-1- Détermination de la structure.

Le chauffage en tube scellé sous vide à 950°C , d'un mélange $\text{PbO}/\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_3$ de proportions 1/3/1,25/0,25 a conduit à l'obtention de monocristaux inclus dans la gangue. Un monocristal se présentant sous la forme d'aiguille noire de dimensions $0,022 \times 0,44 \times 0,172 \text{mm}^3$ a été sélectionné pour réaliser une étude structurale. Une analyse EDS de ce monocristal confirme la présence de plomb et de vanadium mais ne met pas en évidence la présence de nickel.

I-1-A- Collecte et traitement des données.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker SMART CCD. L'exploration d'une sphère réciproque limitée par $2 \leq \theta \leq 24^\circ$ soit $-8 \leq h \leq 8$, $-6 \leq k \leq 6$ et $-19 \leq l \leq 19$, a permis la collecte de 4379 réflexions (Tableau I-1).

Le traitement de ces données par le programme SAINT [48] a permis l'affinement des paramètres de la maille monoclinique : $a=7,687(2)\text{Å}$, $b=5,996(2)\text{Å}$, $c=17,337(4)\text{Å}$ et $\beta=112,636(4)^\circ$.

Les intensités de l'ensemble des réflexions ont été corrigées des phénomènes d'absorption à l'aide du programme XPREP [49].

Les 4379 réflexions ainsi corrigées ont été regroupées en 1063 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue $2/m$, conduisant à un facteur $R_{\text{int}}=0,045$.

Tableau I-1 : Données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour Pb₂V₃O_{8,5}.

Données cristallographiques	
Symétrie	Monoclinique
Groupe d'espace	P2/c
Paramètre de maille (Å)	a=7,687(2)Å b=5,996(2)Å β=112,636(4)° c=17,337(4)Å
Volume (Å ³)	737,5
Z	4
Collecte des intensités	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoKα (monochromateur au graphite))	0,7107
Mode de balayage	ω
Domaine angulaire (°)	2,87-23,25
Espace réciproque exploré	-8 ≤ h ≤ 8 -6 ≤ k ≤ 6, -19 ≤ l ≤ 19
Nombre de réflexions mesurées	4379
Nombre de réflexions indépendantes	1063
μ(mm ⁻¹)(pour λ Kα = 0,7107)	59,45
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	{ 100 100 0,011 { 010 010 0,086 { 001 001 0,022
Facteur de regroupement (Rint)	0,045
Affinement	
Nombre de paramètres affinés \ contraints	142 \ 0
R1(F)	0,056 (all) \ 0,045 (I > 2σI)
WR2(F ²) w=1/(σ ² (F ₀ ²)+(0,0493P) ² +9,2976P) avec P=(F ₀ ² +2F _c ²)/3	0,133 (all) \ 0,128 (I > 2σI)
GooF	1,13
Maximum \ minimum de densité électronique	2,07 \ -1,78 e.Å ⁻³

I-1-B- Détermination et affinement de la structure.

La fonction de Patterson conduit à la localisation des atomes de plomb dans deux sites (4g) (x, y, z) avec $x=0,23$, $y=0,22$, $z=0,62$ et $x=0,32$, $y=0,24$, $z=0,95$ respectivement. L'affinement du facteur d'échelle et des facteurs d'agitation thermique isotrope de ces deux positions converge jusque $R1=0,45$ et $wR2=0,81$ et conduit à des valeurs des facteurs isotropes acceptables $U_{\text{Pb}(1)}=0,041\text{\AA}^{-2}$ et $U_{\text{Pb}(2)}=0,039\text{\AA}^{-2}$.

La synthèse de Fourier différence révèle des maxima correspondant à deux sites (2e) (0, y, $\frac{1}{4}$) et deux sites (4g) (x, y, z). Les sites sont occupés par des atomes de vanadium. Les coordonnées correspondantes ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope sont affinés.

La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser l'ensemble des atomes d'oxygène dans un site (2f) ($\frac{1}{2}$, y, $\frac{1}{4}$) et dans huit sites 4g (x, y, z), leur introduction dans le processus d'affinement conduit aux facteurs $R1=0,198$ et $wR2=0,504$.

Une nouvelle synthèse de Fourier différence révèle deux maxima de densité électronique à des distances de $0,5\text{\AA}$ de chaque atome de plomb. Ceux-ci sont alors affectés d'une agitation thermique anisotrope, l'affinement conduit aux facteurs $R1=0,079$ et $wR2=0,292$. Mais les deux maxima de densité sont toujours présents sur la synthèse de Fourier différence. Les atomes de plomb sont alors délocalisés chacun sur deux positions proches avec un taux d'occupation de moitié. L'affinement des coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope de ces quatre atomes de plomb conduit aux facteurs $R1=0,156$ et $wR2=0,487$. En introduisant des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de plomb l'affinement converge jusque $R1=0,057$ et $wR2=0,231$. La synthèse de Fourier différence suivante ne révèle plus de maximum proche des atomes de plomb.

Tous les atomes sont alors affectés d'une agitation thermique anisotrope ($R1=0,046$ et $wR2=0,155$). L'introduction dans les derniers cycles d'affinement du schéma de pondération donné dans le tableau I-1 conduit aux valeurs finales $R1=0,045$ et $wR2=0,128$.

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans les tableaux I-2 et I-3. Les distances interatomiques sont présentées dans les tableaux I-4 (page 142) et I-6 (page 149).

Il faut remarquer que la localisation des atomes de plomb reste délicate, en effet les déviations standards sur certaines coordonnées restent élevées. Ce résultat peut traduire un désordre dynamique des atomes de plomb pris en compte par les deux positions moyennes affinées.

La stœchiométrie déduite de l'étude structurale est $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$. L'hypothèse la plus vraisemblable concernant les degrés d'oxydation est : $\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_{8,5}$. Nous verrons que les environnements oxygénés des atomes de vanadium confirment cette hypothèse.

Tableau I-2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de Pb₂V₃O_{8,5}.

Atome	Site	Occ.	x	y	z	U _{eq} (Å ²) ^a
Pb(1A)	4g	0,5	0,236(1)	0,225(1)	0,6234(3)	0,027(1)
Pb(1B)	4g	0,5	0,258(1)	0,243(1)	0,6502(3)	0,037(1)
Pb(2A)	4g	0,5	0,3210(8)	0,241(1)	0,9592(2)	0,040(1)
Pb(2B)	4g	0,5	0,3111(7)	0,2485(8)	0,9291(2)	0,027(1)
V(1)	4g	1	0,0438(4)	0,2600(4)	0,4220(2)	0,016(1)
V(2)	4g	1	0,5770(4)	-0,2325(4)	0,6741(2)	0,020(1)
V(3)	2e	1	0	-0,4776(5)	1/4	0,009(1)
V(4)	2e	1	0	-0,0080(5)	1/4	0,009(1)
O(1)	4g	1	-0,183(2)	0,239(2)	0,7216(7)	0,018(3)
O(2)	4g	1	0,815(2)	-0,258(2)	0,7165(7)	0,018(3)
O(3)	4g	1	-0,007(2)	0,506(2)	0,3630(7)	0,018(3)
O(4)	4g	1	0,016(2)	0,009(2)	0,3662(7)	0,019(3)
O(5)	4g	1	-0,085(3)	0,243(2)	0,4785(9)	0,047(4)
O(6)	4g	1	0,505(2)	-0,052(2)	0,5945(8)	0,035(3)
O(7)	4g	1	0,268(2)	0,285(2)	0,488(2)	0,064(5)
O(8)	2f	1	1/2	0,107(3)	1/4	0,054(6)
O(9)	4g	1	0,484(2)	-0,468(2)	0,635(2)	0,070(6)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$$

Tableau I-3 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope^b de Pb₂V₃O_{8,5}.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1A)	0,037(1)	0,019(1)	0,026(2)	-0,008(2)	0,014(2)	-0,004(1)
Pb(1B)	0,048(2)	0,023(2)	0,047(3)	-0,005(2)	0,026(3)	0,006(1)
Pb(2A)	0,048(2)	0,038(1)	0,049(3)	0,001(2)	0,034(2)	0,001(1)
Pb(2B)	0,032(1)	0,017(1)	0,035(2)	-0,005(2)	0,017(2)	-0,001(1)
V(1)	0,026(2)	0,008(1)	0,016(1)	0,001(1)	0,011(1)	0,004(1)
V(2)	0,018(2)	0,018(2)	0,025(2)	-0,002(1)	0,010(1)	-0,002(1)
V(3)	0,020(2)	0,007(2)	0,006(2)	0	0,010(2)	0
V(4)	0,016(2)	0,009(2)	0,006(2)	0	0,009(2)	0
O(1)	0,020(6)	0,026(7)	0,016(6)	-0,006(5)	0,015(5)	0,001(5)
O(2)	0,031(7)	0,009(6)	0,022(6)	0,002(4)	0,021(5)	-0,002(4)
O(3)	0,031(7)	0,012(6)	0,015(6)	0,001(5)	0,016(5)	0,001(5)
O(4)	0,041(8)	0,012(6)	0,015(6)	-0,001(5)	0,022(6)	0,002(5)
O(5)	0,09(2)	0,028(7)	0,045(9)	0,010(6)	0,053(9)	0,010(6)
O(6)	0,037(8)	0,020(7)	0,038(8)	0,001(6)	0,003(6)	0,001(6)
O(7)	0,049(9)	0,056(9)	0,047(9)	0,009(8)	-0,023(7)	0,006(7)
O(8)	0,08(2)	0,06(2)	0,06(2)	0	0,06(2)	0
O(9)	0,04(1)	0,031(8)	0,11(2)	0,002(9)	-0,03(1)	-0,002(7)

$$bU = \exp[-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + 2hka * b * U_{12} + 2hl a * c * U_{13} + 2kl b * c * U_{23})]$$

I-2- Description de la structure de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$

Les deux atomes de vanadium V(3) et V(4) sont entourés par six atomes d'oxygène à des distances comprises entre 1,90Å et 2,06Å (Tableau I-4) formant un octaèdre déformé (Figure I-1). Comme nous le verrons, les atomes V(1) et V(2) en environnement tétraédrique correspondent à du vanadium V. Le degré d'oxydation des atomes V(3) et V(4) serait alors +3. La moyenne des distances V-O vaut 1,99Å pour V(3) et 1,98Å pour V(4) ; ces valeurs sont effectivement en bon accord avec la somme des rayons ioniques $r(\text{V}^{3+(\text{coord VI})}) + r(\text{O}^{2-(\text{coord III})}) = 0,64 + 1,36 = 2,00\text{Å}$.

Le calcul de la somme des valences des liaisons V-O est également une bonne indication sur le degré d'oxydation du métal de transition. En utilisant les données $\text{V}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1,743$, $B = 0,37$), on obtient des résultats ($S = 3,02$ et $3,14$ pour V(3) et V(4) respectivement) en bon accord avec le degré +3 de ces atomes de vanadium.

La déformation des octaèdres VO_6 est similaire avec deux distances V-O courtes, deux moyennes et deux plus longues. Les distances O(1)-O(1) et O(2)-O(2) valent respectivement 2,61Å et 2,63Å, elles sont inférieures à deux fois le rayon de l'ion O^{2-} et nettement plus courtes que les autres distances O-O des octaèdres.

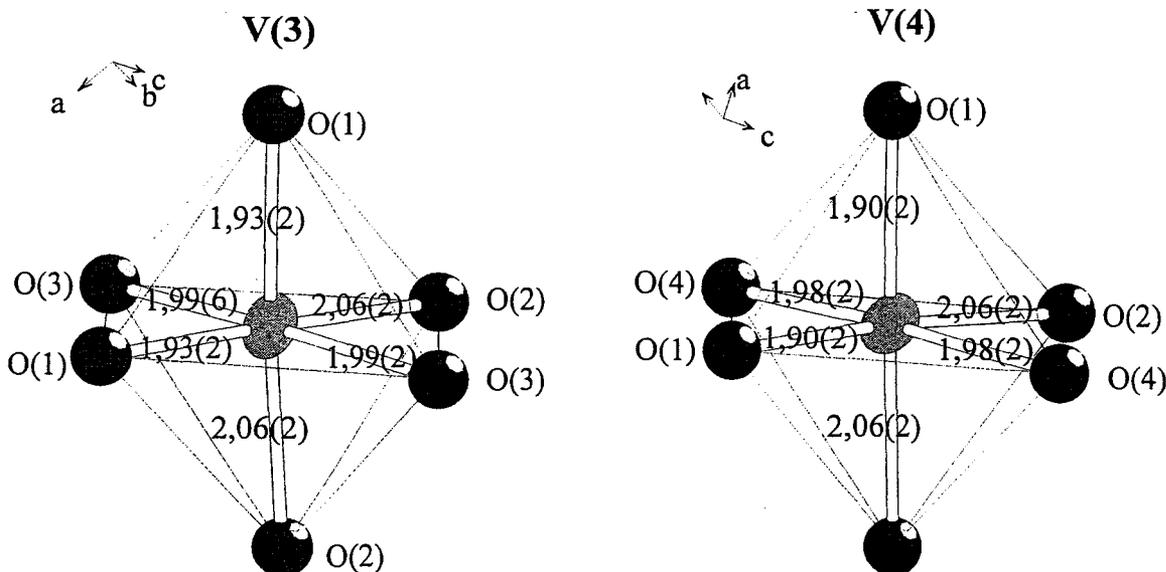


Figure I-1 : Environnements des atomes V(3) et V(4) de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$.

Tableau I-4 : Distances interatomiques (Å), angles (°) et valeurs des valences (*italique*) pour les atomes de vanadium dans Pb₂V₃O_{8,5}.

Environnement de V(1)						
V(1)-O(5)	1,63(2)	<i>1,60</i>	O(5)-V(1)-O(7)	106(1)	O(7)-V(1)-O(4)	110,0(7)
V(1)-O(7)	1,66(2)	<i>1,47</i>	O(5)-V(1)-O(3)	109,4(6)	O(5)-V(1)-O(4)	106,4(6)
V(1)-O(3)	1,75(2)	<i>1,15</i>	O(7)-V(1)-O(3)	106,8(7)	O(3)-V(1)-O(4)	117,5(5)
V(1)-O(4)	1,75(2)	<i>1,15</i>				
<V(1)-O>	1,70	$\sum_{ij} s_{ij} = 5,37$				
Environnement de V(2)						
V(2)-O(9)	1,61(2)	<i>1,68</i>	O(9)-V(2)-O(6)	107,0(8)	O(6)-V(2)-O(8)	102,7(7)
V(2)-O(6)	1,67(2)	<i>1,43</i>	O(9)-V(2)-O(2)	109,7(7)	O(9)-V(2)-O(8)	116,4(9)
V(2)-O(2)	1,70(2)	<i>1,32</i>	O(6)-V(2)-O(2)	112,0(6)	O(2)-V(2)-O(8)	109,0(4)
V(2)-O(8)	1,813(9)	<i>0,97</i>				
<V(2)-O>	1,70	$\sum_{ij} s_{ij} = 5,4$				
Environnement de V(3)						
V(3)-O(1)	1,93(2)	<i>0,59</i>	O(1)-V(3)-O(1) ⁱⁱ	84,7(6)	O(2) ⁱⁱ -V(3)-O(3) ⁱ	87,7(4)
V(3)-O(1) ⁱⁱ	1,93(2)	<i>0,59</i>	O(1)-V(3)-O(3) ⁱⁱⁱ	89,2(5)	O(2) ⁱⁱ -V(3)-O(2)	79,4(6)
V(3)-O(3) ⁱⁱⁱ	1,99(2)	<i>0,50</i>	O(1)-V(3)-O(3) ⁱ	94,8(5)	O(2) ⁱⁱ -V(3)-O(3) ⁱⁱⁱ	88,2(4)
V(3)-O(3) ⁱ	1,99(2)	<i>0,50</i>	O(1)-V(3)-O(2)	98,0(4)	O(2) ⁱⁱ -V(3)-O(1) ⁱⁱ	98,0(4)
V(3)-O(2) ⁱⁱ	2,06(2)	<i>0,42</i>	O(1) ⁱⁱ -V(3)-O(3) ⁱⁱⁱ	94,8(5)	O(3) ⁱⁱⁱ -V(3)-O(2)	87,7(4)
V(3)-O(2)	2,06(2)	<i>0,42</i>	O(1) ⁱⁱ -V(3)-O(3) ⁱ	89,2(4)	O(3) ⁱ -V(3)-O(2)	88,2(4)
<V(3)-O>	1,99	$\sum_{ij} s_{ij} = 3,0$				
Environnement de V(4)						
V(4)-O(1)	1,90(2)	<i>0,65</i>	O(1) ⁱⁱ -V(4)-O(1)	86,7(6)	O(2)-V(4)-O(1)	97,3(4)
V(4)-O(1) ⁱⁱ	1,90(2)	<i>0,65</i>	O(1) ⁱⁱ -V(4)-O(4) ⁱⁱⁱ	91,7(5)	O(2)-V(4)-O(2) ⁱⁱⁱ	90,5(5)
V(4)-O(4) ⁱ	1,97(2)	<i>0,51</i>	O(1) ⁱⁱ -V(4)-O(4) ⁱ	92,5(5)	O(2)-V(4)-O(4) ⁱ	85,0(5)
V(4)-O(4) ⁱⁱⁱ	1,97(2)	<i>0,51</i>	O(1) ⁱⁱ -V(4)-O(2) ⁱⁱ	97,3(4)	O(2)-V(4)-O(2) ⁱⁱ	78,8(6)
V(4)-O(2)	2,06(2)	<i>0,41</i>	O(1)-V(4)-O(4) ⁱⁱⁱ	92,5(5)	O(4) ⁱⁱⁱ -V(4)-O(2) ⁱⁱ	85,0(5)
V(4)-O(2) ⁱⁱ	2,06(2)	<i>0,41</i>	O(1)-V(4)-O(4) ⁱ	91,7(5)	O(4) ⁱ -V(4)-O(2) ⁱⁱ	90,5(4)
<V(4)-O>	1,98	$\sum_{ij} s_{ij} = 3,1$				

i: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; ii: $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$; iii: $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

Les octaèdres $\text{V}(3)\text{O}_6$ et $\text{V}(4)\text{O}_6$ sont reliés par des arêtes opposées $\text{O}(1)\text{-O}(1)$ et $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ pour former des chaînes du type rutile parallèles à l'axe b de la maille (Figure I-2).

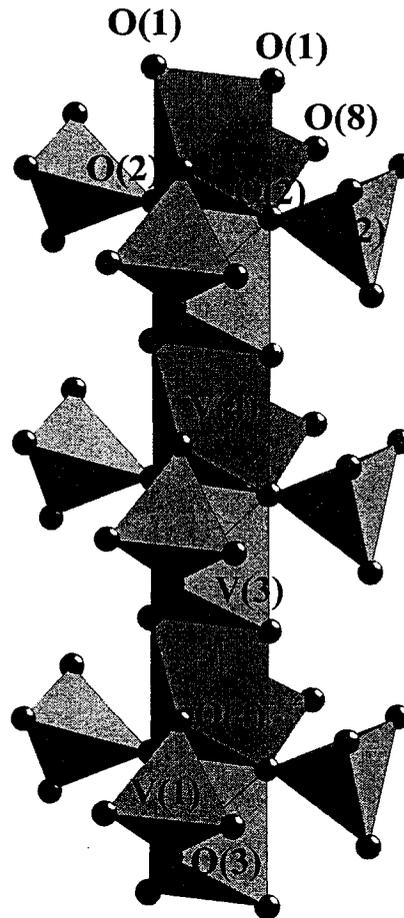


Figure I-2 : Les chaînes de type rutile dans $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$. Les tétraèdres VO_4 viennent se greffer sur ces chaînes pour former des colonnes $[\text{V}_3\text{O}_9]_\infty$.

A l'intérieur de ces chaînes, les octaèdres $\text{V}(3)\text{O}_6$ et $\text{V}(4)\text{O}_6$ alternent. Le rapprochement des ponts $\text{O}(1)\text{-O}(1)$ et $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ est alors parfaitement justifié pour permettre une minimisation des répulsions électrostatiques entre les ions V^{3+} . Les distances entre les atomes de vanadium et d'oxygène non partagés sont tout à fait normales ($2,00\text{\AA}$ pour $\text{V}(3)\text{-O}(3)$ et $1,99\text{\AA}$ pour $\text{V}(4)\text{-O}(4)$). On constate que les atomes $\text{V}(3)$ et $\text{V}(4)$ sont proches des atomes $\text{O}(1)$ par contre ils sont éloignés des atomes $\text{O}(2)$ (Figure I-3) ce qui entraîne deux valeurs différentes des distances $\text{V}(3)\text{-V}(4)$ de $2,815\text{\AA}$ et $3,179\text{\AA}$. Cependant la plus faible des deux distances reste supérieure à la distance entre les centres de deux octaèdres parfaits reliés par une arête ($2,76\text{\AA}$) et l'on ne peut parler de formation de paires ou dimères $\text{V}(3)\text{-V}(4)$. De plus, si une liaison métal métal était établie, les atomes d'oxygène $\text{O}(1)$ du pont devraient « s'écartier » pour permettre l'établissement de la liaison.

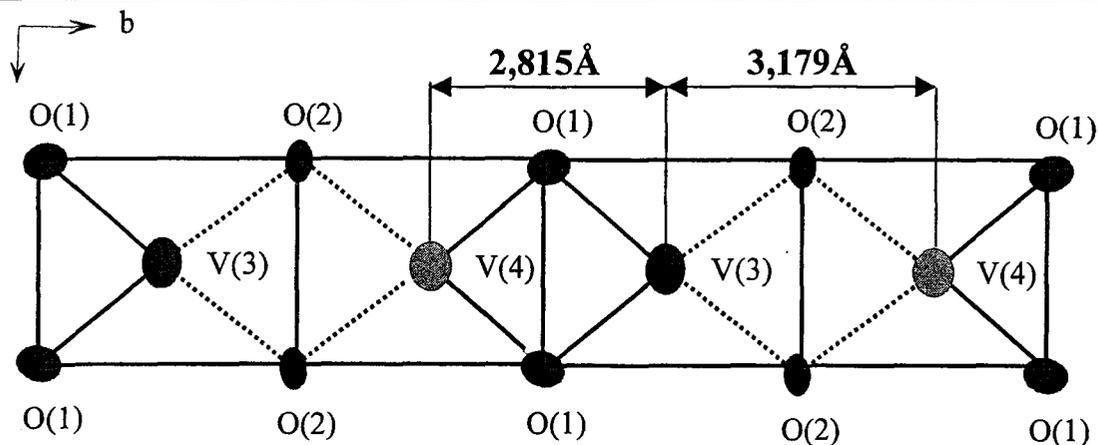


Figure I-3 : Alternance des distances V(3)-V(4) dans les chaînes de type rutile $[\text{VO}_4]_{\infty}$.

La structure de ces chaînes rutile est à rapprocher de celle de VO_2 monoclinique [76] qui est la forme basse température, déformation de la structure rutile quadratique stable au dessus de 340°C . Un déplacement atomique coopératif lors de la transition Quadratique \rightarrow Monoclinique conduit à la formation de paires V-V mais, cette fois, les distances V-V alternées sont nettement différentes ($2,65\text{\AA}$ et $3,12\text{\AA}$). Cette transition s'accompagne d'une modification drastique des propriétés de conductivité évoluant d'un comportement métallique à un comportement semi-conducteur.

Contrairement à ce qui est observé dans la structure rutile, les chaînes d'octaèdres dans $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$ ne sont pas reliées entre elles.

Les atomes de vanadium V(1) et V(2) sont en coordination tétraédrique (Figure I-4), ce qui confirme le degré d'oxydation +5 de ces atomes de vanadium.

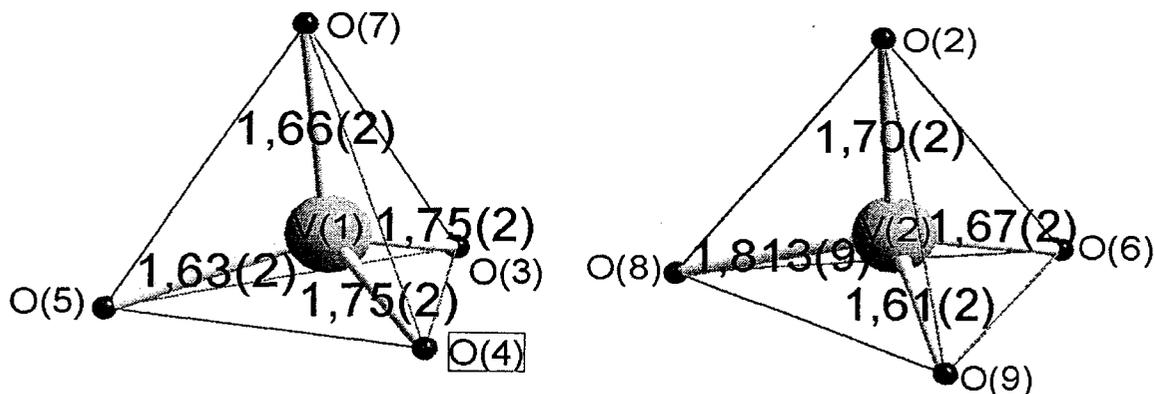


Figure I-4 : Environnements des atomes de vanadium de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$.

Bien que les tétraèdres VO_4 soient déformés, la moyenne des distances V-O égale à $1,70\text{\AA}$ pour V(1) et V(2) est en accord avec la somme des rayons ioniques $r_{\text{V}^{5+(\text{IV})}} + r_{\text{O}^{2-(\text{III})}} = 0,355 + 1,36 = 1,715\text{\AA}$. La somme des valences des liaisons est, pour les deux atomes de vanadium, nettement supérieure à 5, ce qui s'explique par le fait que certains atomes d'oxygène ne participent pratiquement qu'à la coordination du vanadium et donnent donc des liaisons V-O fortes avec des distances particulièrement courtes ($1,61\text{\AA}$ et $1,63\text{\AA}$ pour V(1)-O(5) et V(2)-O(9) respectivement).

Les tétraèdres VO_4 viennent « s'accrocher » sur les chaînes rutiliques $[\text{VO}_4]_{\infty}$. Deux tétraèdres $\text{V}(1)\text{O}_4$ partagent les deux atomes d'oxygène d'une arête O(3)-O(4) avec les sommets de deux octaèdres consécutifs $\text{V}(3)\text{O}_6$ et $\text{V}(4)\text{O}_6$. Les distances V-O correspondantes sont plus longues que les distances V-O(5) et V-O(7) avec les atomes d'oxygène non partagés. Deux tétraèdres $\text{V}(2)\text{O}_4$ mettent en commun un sommet O(2) avec un atome d'oxygène du pont entre les deux octaèdres $\text{V}(3)\text{O}_6$ et $\text{V}(4)\text{O}_6$ précédents. La distance correspondante V(2)-O(2) est plus longue que les distances V(2)-O(6) et V(2)-O(9) avec les atomes d'oxygène non partagés. Nous reviendrons dans quelques lignes sur les valeurs de la distance V(2)-O(8).

L'ensemble constitue donc des chaînes de formule V_3O_9 (ou pour distinguer les différents atomes de vanadium $\text{V}_2^{\text{III}}\text{V}_4^{\text{V}}\text{O}_{18}$).

La distance V(2)-O(8) est élevée ($1,81\text{\AA}$), en fait l'atome O(8) est partagé entre deux tétraèdres $\text{V}(2)\text{O}_4$ pour former une véritable entité divanadate. Les chaînes précédentes sont donc reliées entre elles par ces entités divanadates pour former des feuillets parallèles au plan (001) (Figure I-5).

La formule cristallographique de ce composé devrait donc être écrite $\text{Pb}_4^{2+}(\text{V}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{VO}_4)_2^{3-}\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ dans laquelle V_2O_2 représente l'entité V(3)-O(1)-O(1)-V(4).

La cohésion entre les feuillets est assurée par les atomes de plomb Pb(2) et Pb(1) (Figure I-6).

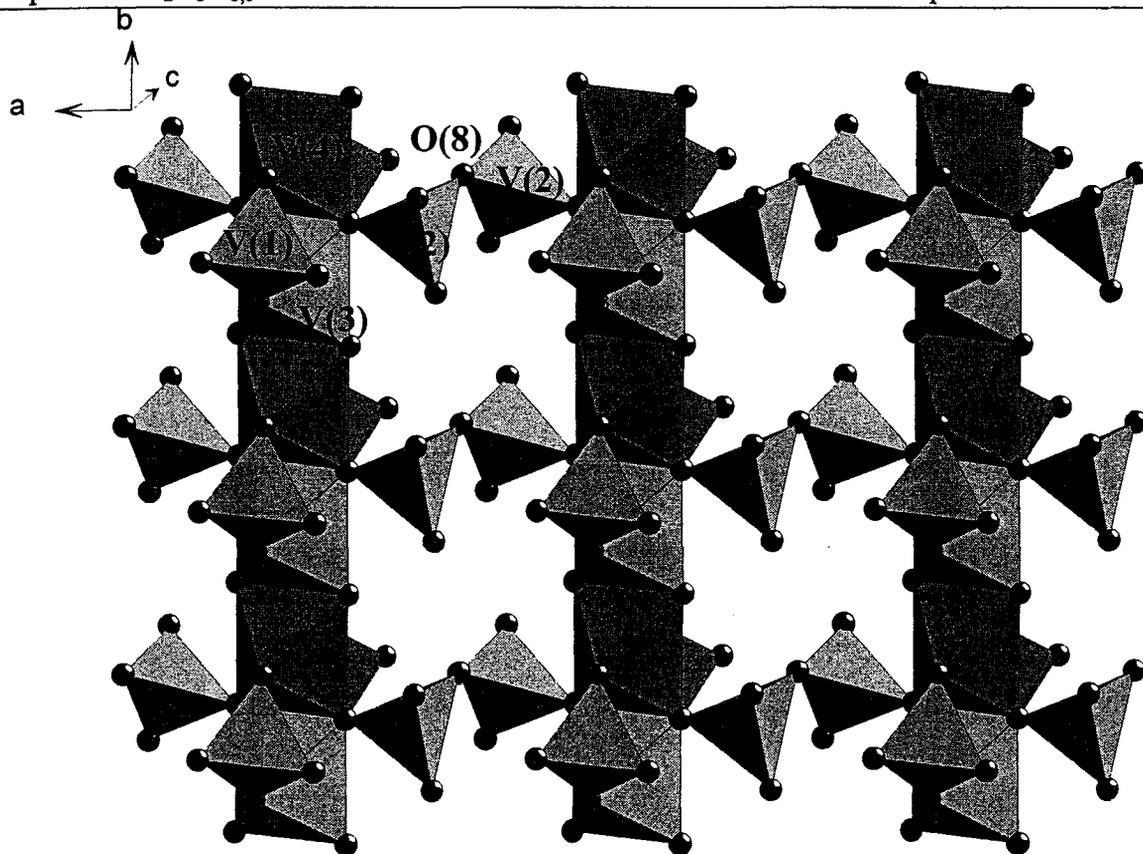


Figure I-5 : Les chaînes de type rutile sont reliées par des entités divanadates pour former des feuillets $[\text{V}^{\text{III}}\text{V}_2\text{O}_{8,5}]_{\infty}$.

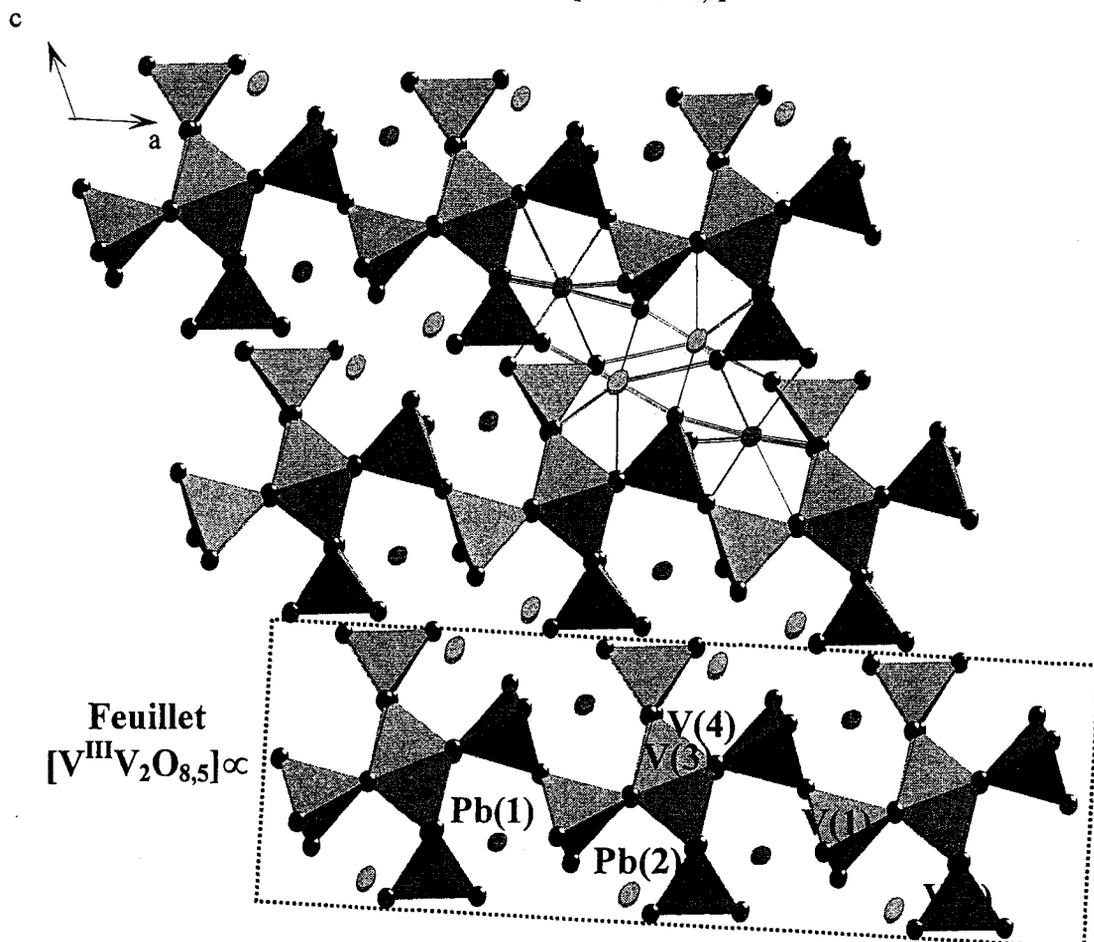


Figure I-6 : Les atomes de plomb dans les espaces interfeuillets de la structure de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$.

Le calcul de la position des paires libres des atomes de plomb a été effectué soit à partir des charges partielles des ions dérivées de la formule empirique de L. Pauling [56] développée pages 64-65, soit à partir des charges formelles des ions. Les résultats sont regroupés dans le tableau I-5.

Tableau I-5 : Positions des paires libres des atomes de plomb de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$ calculées à partir des charges partielles (normal) et à partir des charges formelles (gras).

Atome	x	y	z	M-E
E(Pb(1A))	0,250	0,181	0,621	0,29
E(Pb(1A))	0,243	0,156	0,627	0,42
E(Pb(1B))	0,297	0,211	0,654	0,34
E(Pb(1B))	0,300	0,193	0,665	0,43
E(Pb(2A))	0,311	0,274	0,965	0,25
E(Pb(2A))	0,309	0,292	0,962	0,34
E(Pb(2B))	0,281	0,287	0,938	0,39
E(Pb(2B))	0,269	0,310	0,936	0,53

Les distances paire libre-Pb sont légèrement plus élevées dans le cas du calcul à partir des charges formelles mais elles restent un peu faibles. Par contre, les paires libres sont bien dirigées du côté opposé aux atomes d'oxygène liés aux atomes de plomb avec des distances courtes (Figure I-7).

Les atomes de plomb Pb(1A) et Pb(1B) sont reliés à quatre atomes d'oxygène avec des distances de 2,36Å à 2,57Å et à respectivement cinq ou quatre atomes d'oxygène avec des distances supérieures à 2,78 Å. Le passage des environnements de Pb(1A) à Pb(1B) se fait par un rapprochement de l'atome de plomb de O(1) et un éloignement de l'atome O(7).

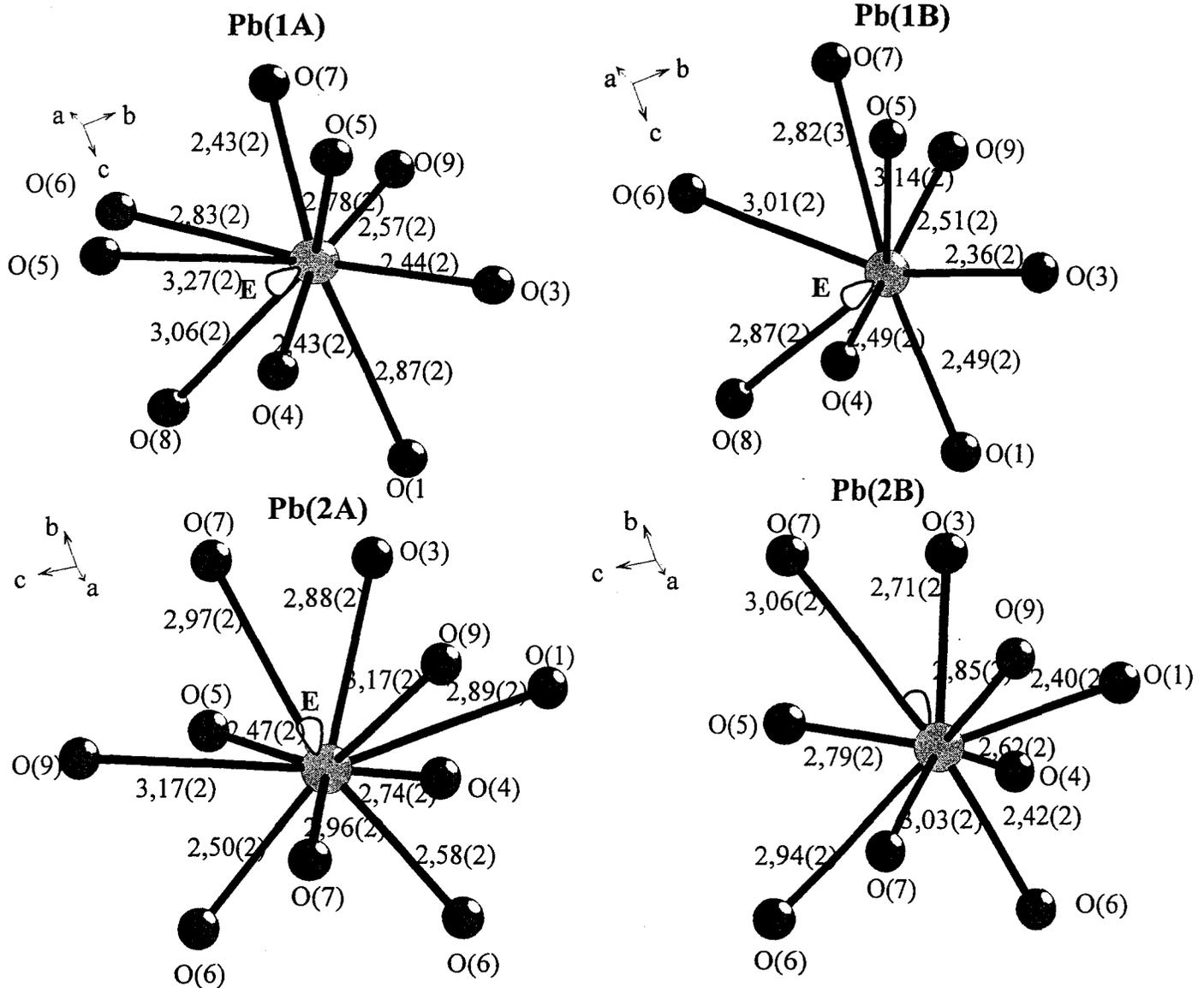


Figure I-7 : Environnements des atomes de plomb de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$.

De même, les atomes de plomb Pb(2A) et Pb(2B) sont à des distances courtes (inférieures à $2,74\text{Å}$) de quatre atomes d'oxygène et forment avec six et cinq autres atomes d'oxygène des liaisons un peu plus longues (supérieures à $2,79\text{Å}$). Le passage des environnements de Pb(2A) à Pb(2B) se fait par un rapprochement de l'atome de plomb des atomes O(1) et O(3), et un éloignement des atomes O(5) et O(6).

Les calculs des valences des liaisons pour les atomes de plomb sont regroupés avec les distances dans le tableau I-6. Les valeurs obtenues ont été calculées pour un plomb au degré d'oxydation +2 et sont tout à fait acceptables.

Tableau I-6 : Distances interatomiques (Å) et valeurs des valences (*italique*) pour les atomes de plomb dans Pb₂V₃O_{8,5}.

Environnement de Pb(1A)			Environnement de Pb(1B)		
Pb(1A)-O(4) ⁱ	2,43(2)	<i>0,42</i>	Pb(1B)-O(4) ⁱ	2,49(2)	<i>0,36</i>
Pb(1A)-O(7)	2,44(2)	<i>0,41</i>	Pb(1B)-O(7)	2,82(2)	<i>0,15</i>
Pb(1A)-O(3) ⁱ	2,44(2)	<i>0,41</i>	Pb(1B)-O(3) ⁱ	2,36(2)	<i>0,51</i>
Pb(1A)-O(9)	2,57(2)	<i>0,29</i>	Pb(1B)-O(9)	2,51(2)	<i>0,34</i>
Pb(1A)-O(5)	2,78(2)	<i>0,16</i>	Pb(1B)-O(5)	3,14(2)	<i>0,06</i>
Pb(1A)-O(6)	2,83(2)	<i>0,14</i>	Pb(1B)-O(6)	3,01(2)	<i>0,09</i>
Pb(1A)-O(1) ⁱⁱ	2,87(2)	<i>0,13</i>	Pb(1B)-O(1) ⁱⁱ	2,49(2)	<i>0,36</i>
Pb(1A)-O(8)	3,06(2)	<i>0,08</i>	Pb(1B)-O(8)	2,87(2)	<i>0,13</i>
Pb(1A)-O(5) ⁱ	3,27(2)	<i>0,04</i>			
<Pb(1A)-O>	2,74	$\sum_{ij} s_{ij} = 2,08$	<Pb(1B)-O>	2,71	$\sum_{ij} s_{ij} = 2,00$
Environnement de Pb(2A)			Environnement de Pb(2B)		
Pb(2A)-O(5) ⁱⁱ	2,45(2)	<i>0,40</i>	Pb(2B)-O(5)	2,79(2)	<i>0,16</i>
Pb(2A)-O(6) ⁱⁱⁱ	2,50(2)	<i>0,35</i>	Pb(2B)-O(6) ⁱⁱⁱ	2,94(2)	<i>0,11</i>
Pb(2A)-O(6) ⁱⁱ	2,58(2)	<i>0,28</i>	Pb(2B)-O(6) ⁱⁱ	2,43(2)	<i>0,42</i>
Pb(2A)-O(4) ⁱⁱⁱ	2,74(2)	<i>0,18</i>	Pb(2B)-O(4) ⁱⁱⁱ	2,62(2)	<i>0,25</i>
Pb(2A)-O(3)	2,88(2)	<i>0,12</i>	Pb(2B)-O(3) ⁱⁱⁱ	2,71(2)	<i>0,20</i>
Pb(2A)-O(1)	2,89(2)	<i>0,12</i>	Pb(2B)-O(1) ⁱⁱ	2,40(2)	<i>0,46</i>
Pb(2A)-O(7) ⁱⁱ	2,96(2)	<i>0,10</i>	Pb(2B)-O(7) ⁱⁱ	3,03(2)	<i>0,08</i>
Pb(2A)-O(7) ⁱⁱⁱ	2,97(2)	<i>0,10</i>	Pb(2B)-O(7) ⁱⁱⁱ	3,03(2)	<i>0,08</i>
Pb(2A)-O(9) ⁱⁱ	3,17(2)	<i>0,06</i>	Pb(2B)-O(9)	2,85(2)	<i>0,14</i>
Pb(2A)-O(9) ⁱⁱⁱ	3,17(2)	<i>0,06</i>			
<Pb(2A)-O>	2,83	$\sum_{ij} s_{ij} = 1,77$	<Pb(2B)-O>	2,75	$\sum_{ij} s_{ij} = 1,90$

i: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; ii: $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$; iii: $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

I-3- Structure des phases $A_2V_3O_9$ (A=Ba, Sr, Pb).

Il est intéressant de comparer la structure de $Pb_2V_3O_{8,5}$ avec celles des phases $A_2V_3O_9$ (A=Ba, Sr, Pb) qui ont été déterminées au L.C.P.S. [33-35], et notamment avec celle de $Ba_2V_3O_9$ [34].

En fait ces composés peuvent s'écrire $A_2(VO)(VO_4)_2$, il s'agit de vanadate de vanadyl. L'atome V^{IV} est en site octaédrique déformé, l'atome de vanadium est déplacé vers un sommet de l'octaèdre pour former une liaison vanadyle (la distance $V=O$ vaut $1,686\text{\AA}$ dans $Ba_2V_3O_9$ comparée à une distance $V^{IV}-O$ « normale » proche de 2\AA)

Structure de $Ba_2(VO)(VO_4)_2$

Les octaèdres $V^{IV}O_6$ sont reliés par des arêtes $O(6)-O(7)$ pour former des chaînes de type rutile. Le déplacement des atomes $V(3)$ vers les atomes d'oxygène $O(6)$ pour former les liaisons $V=O$ est coopératif (Figure I-8).

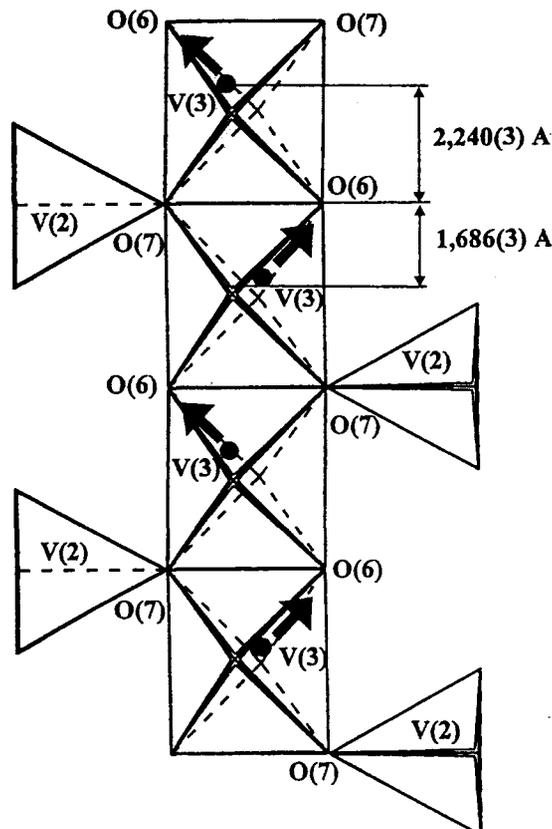


Figure I-8 : Déplacement des atomes $V(3)$ au sein des chaînes de type rutile dans $Ba_2V_3O_9$.

Des tétraèdres VO_4 viennent « s'accrocher » sur les chaînes rutiles de façon analogue à $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$: un tétraèdre échange une arête avec deux sommets d'octaèdres non partagés, l'autre échange un sommet avec un atome d'oxygène du pont.

La différence entre les colonnes $\text{V}^{\text{III}}\text{V}_2\text{O}_9$ et $\text{V}^{\text{IV}}\text{V}_2\text{O}_9$ est la position respective des tétraèdres de part et d'autre des chaînes rutiles. Dans le premier cas, les tétraèdres sont greffés sur une même unité V_2 alors que dans le second, ils sont greffés sur des entités V_2 successives (Figure I-9)

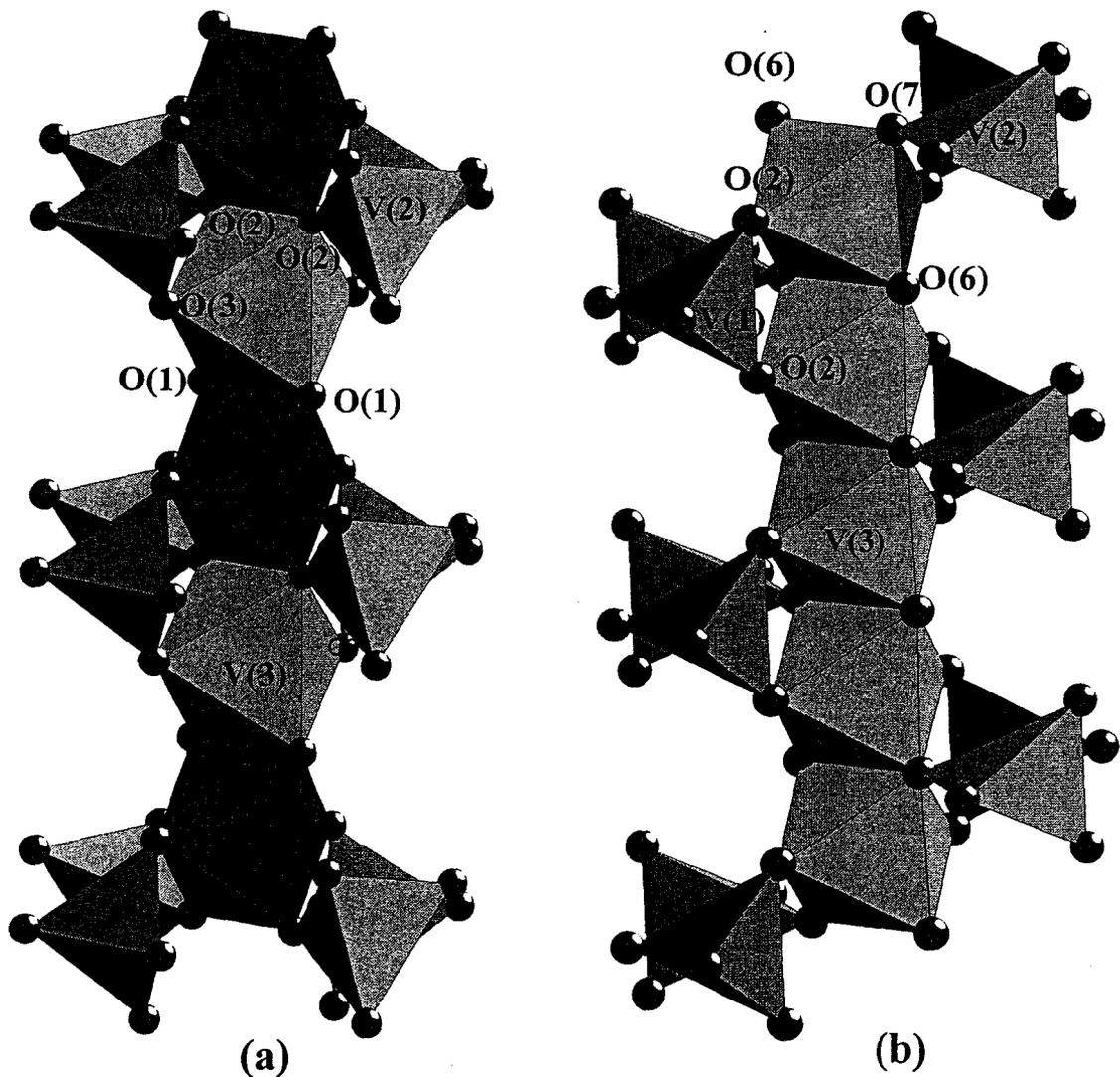


Figure I-9 : Comparaison des colonnes (a) $[\text{VV}_2\text{O}_9]$ de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$ et (b) $[\text{VV}_2\text{O}_9]$ de $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ se développant dans la direction $[010]$.

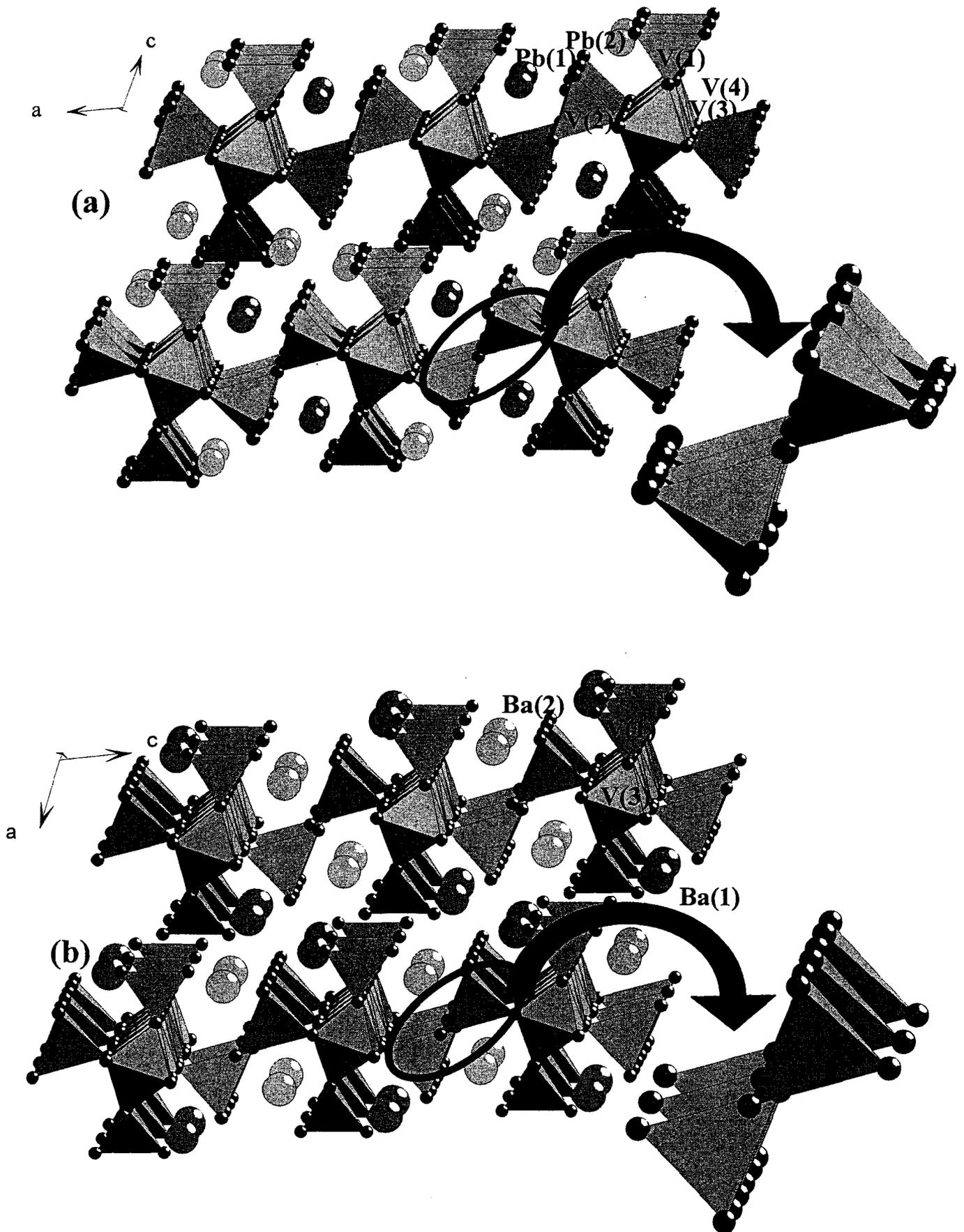


Figure I-10 : Comparaison des structures de (a) $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$ et (b) $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$.

Cette différence s'explique par l'implication des atomes d'oxygène des ponts dans des liaisons. Dans $Ba_2V_3O_9$ les atomes O(6) sont engagés dans une liaison vanadyle, ils ne peuvent donc être partagés avec les tétraèdres $V(2)O_4$ qui se greffent alors sur les atomes O(7) (les ponts O(6)-O(7) sont inversés d'un pont à l'autre), dans $Pb_2V_3O_{8,5}$, les atomes d'oxygène O(1) sont engagés dans deux liaisons V-O fortes, ils ne peuvent être partagés avec un tétraèdre $V(2)O_4$ qui s'accroche donc sur les deux atomes O(2) d'un pont O(2)-O(2).

Dans $Ba_2V_3O_9$ les colonnes V_3O_9 ne sont pas reliées directement entre elles. Par contre dans $Pb_2V_3O_{8,5}$ deux tétraèdres $V(2)O_4$ partagent un sommet pour constituer une entité divanadate (Figure I-10) et des feuillets. L'espace libéré pour les cations divalents est donc réduit. Ceci est rendu possible :

- par le degré d'oxydation du métal des chaînes rutilés : +3 au lieu de +4,
- par le rayon plus faible du cation divalent, en effet pour un nombre de coordination donné, le rayon ionique de Pb^{2+} est nettement inférieur à celui de Ba^{2+} (Tableau I-7).

Tableau I-7 : Rayons ioniques de Pb^{2+} , Ba^{2+} et Sr^{2+} en fonction du nombre de coordination [77].

ion \ NC	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Ba^{2+}	1,35	1,38	1,42	1,47	1,52	1,57	1,61
Pb^{2+}	1,19	1,23	1,29	1,35	1,40	1,45	1,49
Sr^{2+}	1,18	1,21	1,26	1,31	1,36		1,44

Structure des phases $Sr_{2-x}Pb_x(VO)(VO_4)_2$

De façon surprenante, la substitution de Ba^{2+} par Pb^{2+} ne conduit pas à un composé formé de chaînes de type rutile mais à un composé « isotype » de $Sr_2V_3O_9$ [35]. La maille monoclinique de $Sr_2V_3O_9$ est déformée par introduction de plomb vers une maille triclinique. Dans les phases $Sr_{2-x}Pb_x(VO)(VO_4)_2$, les octaèdres $V^{IV}O_6$ sont reliés par des sommets opposés pour former des chaînes (Figure I-11).

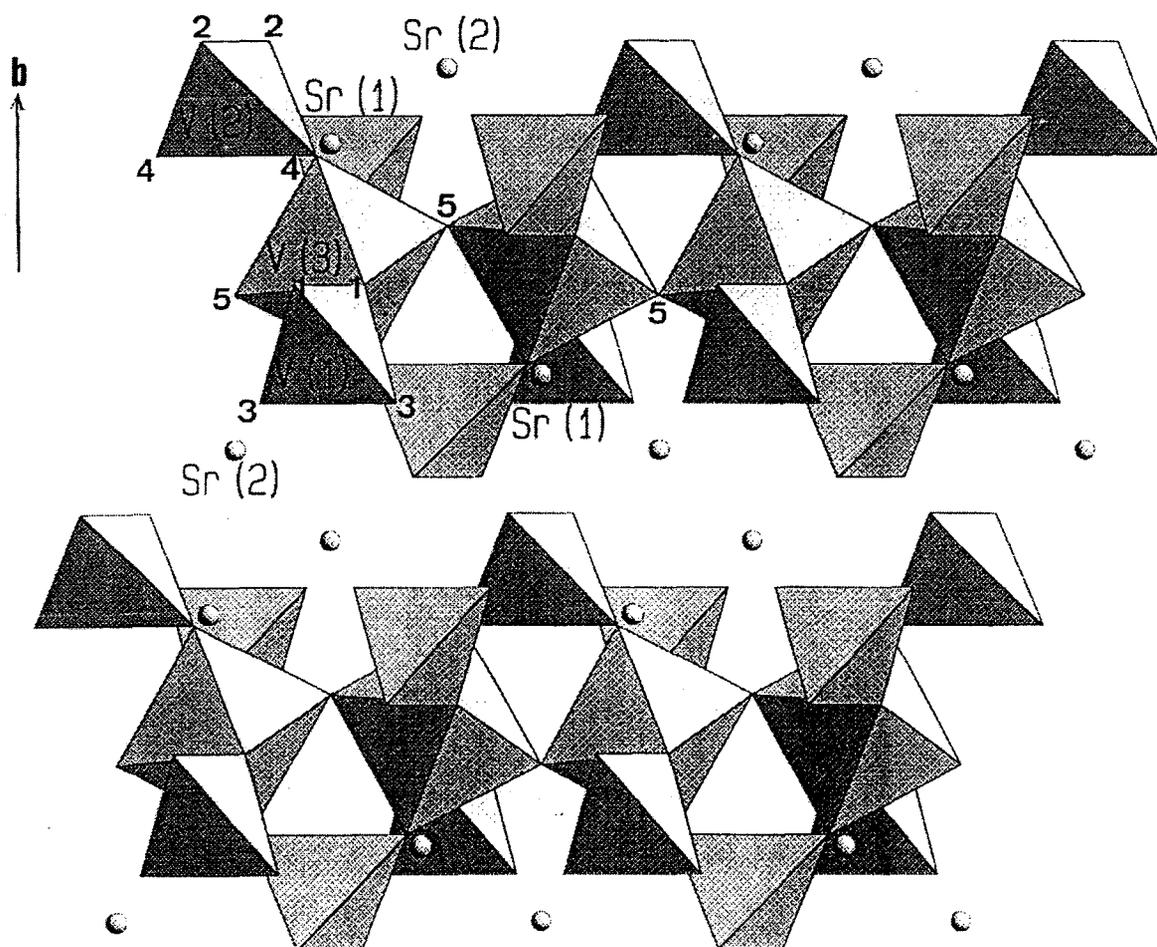


Figure I-11 : Les chaînes formées d'octaèdres $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6$ et de tétraèdres $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4$ dans $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$.

Les tétraèdres $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4$ viennent se greffer sur les chaînes. Un tétraèdre $\text{V}(2)\text{O}_4$ échange les deux atomes d'oxygène d'une arête avec les sommets de deux octaèdres $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6$ voisins alors que, comme dans $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ et $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$, le second tétraèdre $\text{V}(1)\text{O}_4$ échange uniquement son sommet avec un octaèdre $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6$, l'ensemble constitue des colonnes $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5\text{V}^{\text{V}}\text{O}_8]_{\infty}$. Les colonnes mettent en commun les tétraèdres $\text{V}(1)\text{O}_4$ pour former des feuillettes $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4]^{4-}$ (Figure I-12).

Les feuillettes sont reliés entre eux par les ions M^{2+} .

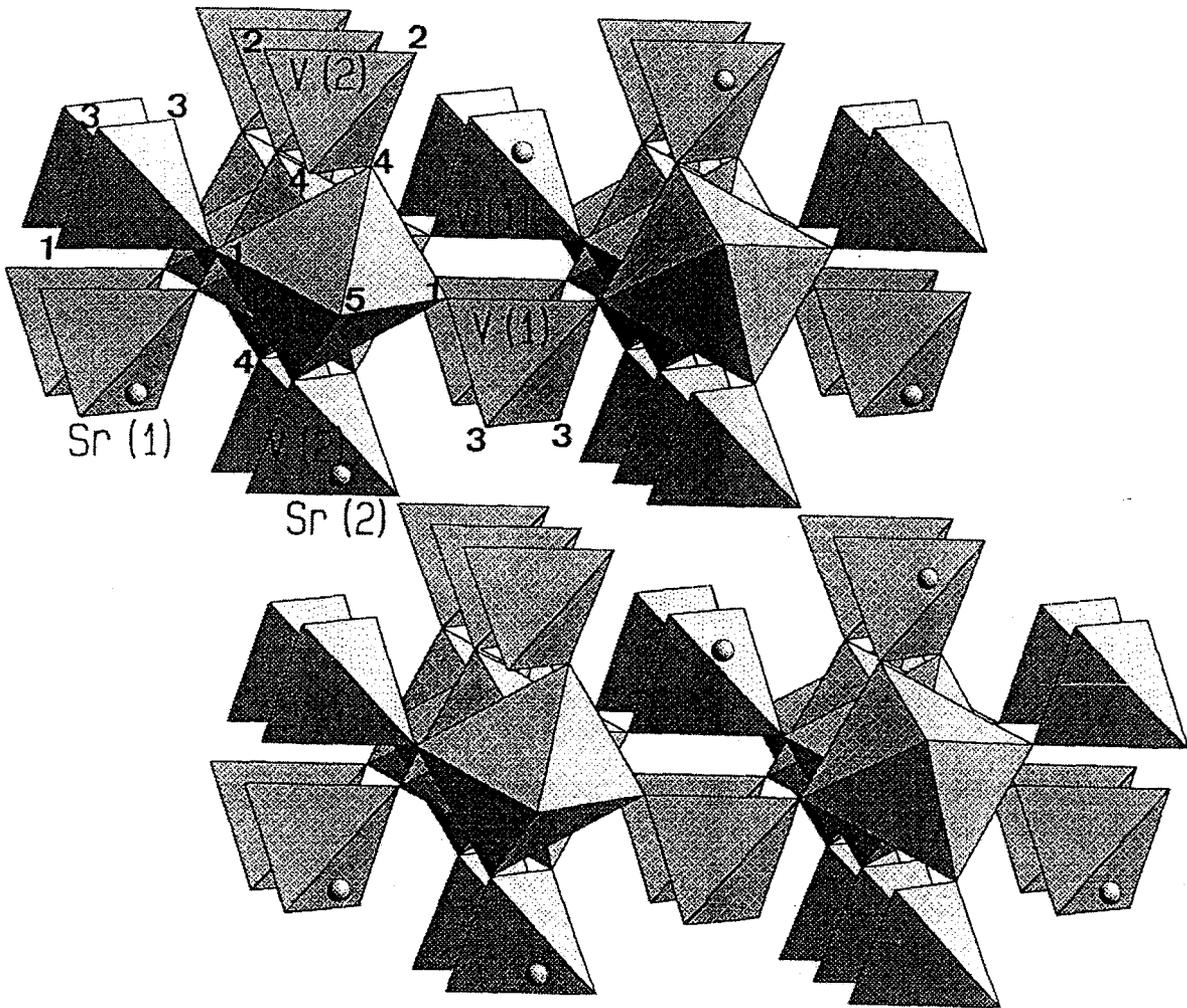


Figure I-12 : Les feuillets $V_3O_9^{4-}$ dans les phases $Sr_{2-x}Pb_x(VO)(VO_4)_2$.

La modification de structure des chaînes octaédriques entre $Ba_2V_3O_9$ et $Sr_{2-x}Pb_x(VO)(VO_4)_2$ peut résulter de la diminution du noyau du cation A^{2+} lorsque l'on passe de Ba^{2+} à Pb^{2+} et Sr^{2+} .

Pourquoi garde-t-on la chaîne rutile dans le cas de $Pb_2V_3O_{8,5}$? Est-ce dû au degré d'oxydation du métal M ou à des aspects géométriques pour permettre la « condensation » des colonnes ?

I-4- Synthèse de nouveaux matériaux par « condensation » des tétraèdres VO_4 : Aspects prévisionnels.

Dans $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ et $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$, les colonnes constituées des chaînes rutilés et des tétraèdres VO_4 sont analogues, elles ont pour formule $[\text{MV}_2\text{O}_9]$. Ces composés peuvent être formulés $\text{A}_2(\text{MO})(\text{VO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Ba}$, $\text{M}=\text{V}^{4+}$) et $\text{A}_4(\text{MO})_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Pb}$, $\text{M}=\text{V}^{3+}$).

Le second est obtenu à partir du premier par « condensation » de deux tétraèdres VO_4 entre deux colonnes voisines pour former une entité divanadate V_2O_7 . Ceci est évidemment rendu possible par la diminution du degré d'oxydation de métal M.

La synthèse de nouveaux composés peut alors être envisagée :

- 1) en partant de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$, la condensation entre les autres VO_4 peut être réalisée si le degré d'oxydation du métal M est +2, le composé obtenu sera alors $\text{A}_2(\text{MO})\text{V}_2\text{O}_7$. Le Ni^{2+} par exemple, qui accepte la coordination octaédrique, peut convenir. Les tunnels libérés seront alors de plus faibles dimensions, il faudra donc utiliser un cation A de plus petite taille, tel Ca^{2+} ou Mg^{2+} .
- 2) en partant de $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$, la condensation peut être envisagée en remplaçant les ions divalents par des ions monovalents de taille adaptée à l'espace libéré :
 - condensation de la moitié des tétraèdres VO_4 : les phases obtenues auront pour formule $\text{BaA}'^+\text{V}_3\text{O}_{8,5}$ (ou $\text{Ba}_2\text{A}_2'^+(\text{VO})(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{VO}_4)_2$) avec $\text{A}'^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \dots$
 - condensation de la totalité des tétraèdres VO_4 : on obtient $\text{A}'^+\text{V}_3\text{O}_8$ ou $\text{A}_2'^+(\text{VO})(\text{V}_2\text{O}_7)$ avec A'^+ de taille vraisemblablement relativement petite ; par exemple K^+ . Le composé $\text{K}_2(\text{VO})(\text{V}_2\text{O}_7)$ existe effectivement [78]. La structure est représentée sur la figure I-13. Cependant, dans ce cas, les polyèdres autour du V^{4+} sont des pyramides à base carrée et les chaînes rutilés ne sont pas formées.

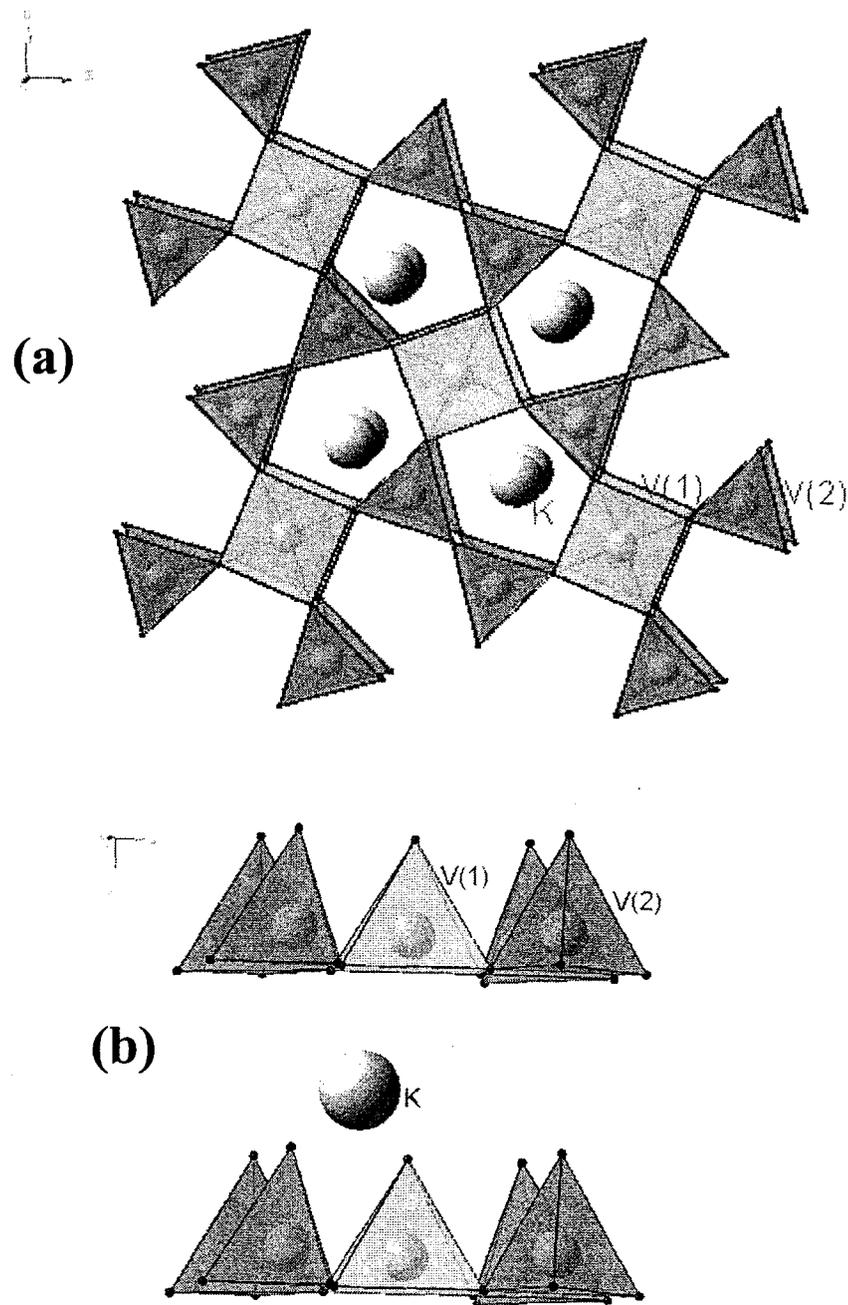
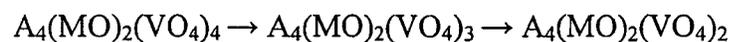


Figure I-13 : (a) Projection de la structure de $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ dans le plan (001) de la maille quadratique, (b) vue selon la direction [110].

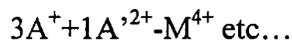
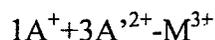
3) la mise en commun de tétraèdres VO_4 (ou PO_4) entre deux colonnes peut également être imaginée à l'instar de ce qui se produit dans les colonnes des composés $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$ conduisant à terme à des composés de formulation $\text{A}_2(\text{MO})(\text{VO}_4)$ selon le schéma de condensation :



Différentes combinaisons de degré d'oxydation peuvent être envisagées :

- Pour les composés $\text{A}_4(\text{MO})_2(\text{VO}_4)_4$: $\text{A}^{2+}-\text{M}^{4+}$ (Ex. : $\text{Ba}_2(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$)

- Pour les composés $\text{A}_4(\text{MO})_2(\text{VO}_4)_3$: $\text{A}^{2+}-\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+}$



- Pour les composés $\text{A}_4(\text{MO})_2(\text{VO}_4)_2$: $\text{A}^{+}-\text{M}^{3+}$.

Le nombre de possibilités est évidemment important, ces schémas prévisionnels permettent d'envisager de nombreuses synthèses qu'il conviendra d'entreprendre.

Un composé du dernier type a été récemment publié $\text{Li}_2(\text{NiF})(\text{PO}_4)$ [79] dans lequel les chaînes rutiles constituées d'octaèdres NiO_4F_2 sont reliées par des tétraèdres PO_4 (Figure I-14).

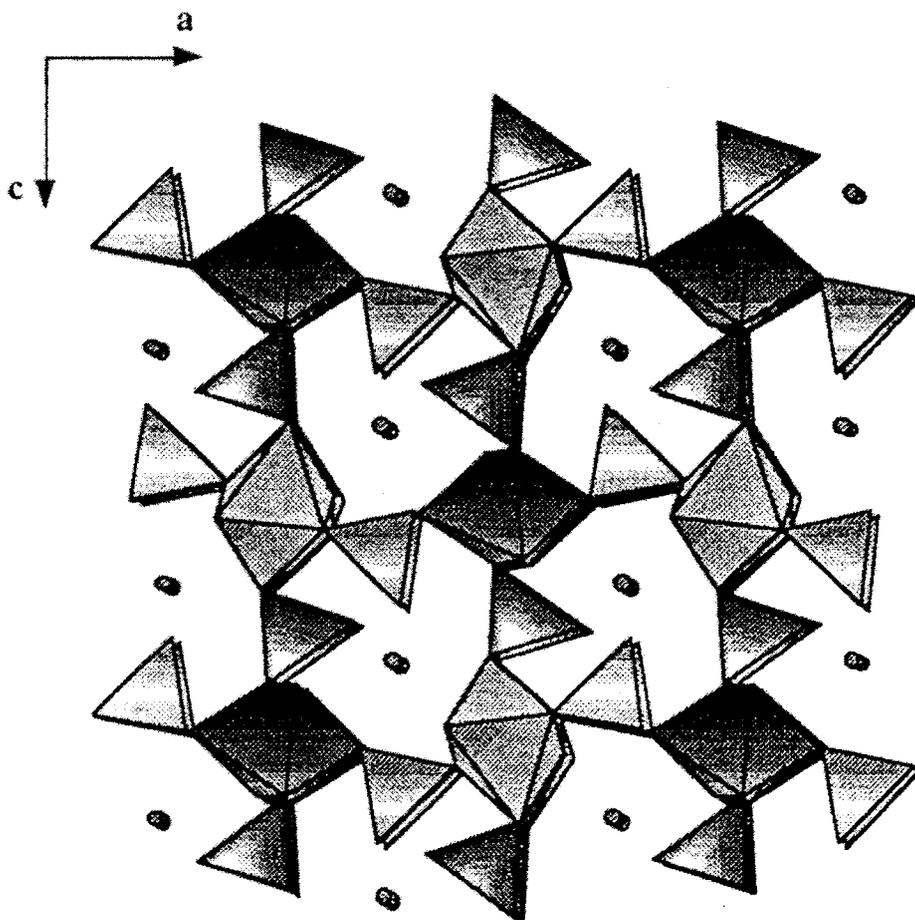
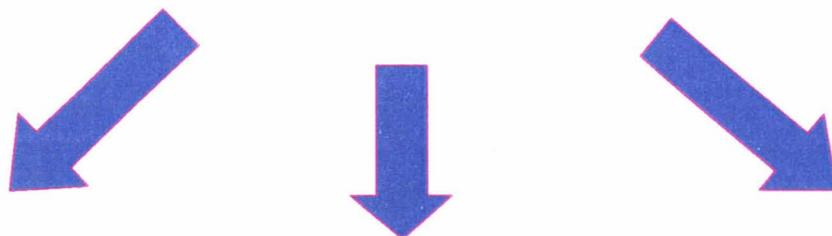


Figure I-14 : Projection de la structure de $\text{Li}_2(\text{NiF})(\text{PO}_4)$ selon la direction des chaînes rutiles.

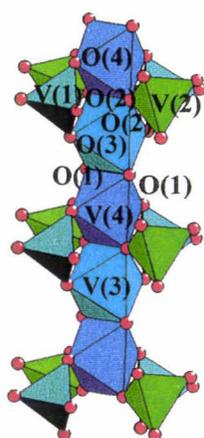
Par rapport à $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$, le métal M est « réduit » du degré d'oxydation +3 au degré +2 par remplacement d'un oxygène par un fluor. Si l'on envisage de tels remplacements de l'oxygène par du fluor (et du vanadium (V) par du phosphore ou de l'arsenic, voire du silicium), le nombre de composés que l'on peut espérer préparer augmente énormément. Le premier essai devrait évidemment être la synthèse de $\text{Pb}_2(\text{Ni}_2\text{F}_2)(\text{VO}_4)_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ ou $\text{PbNiV}_2\text{O}_{7,5}\text{F}$.

$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$, composé de V(III)

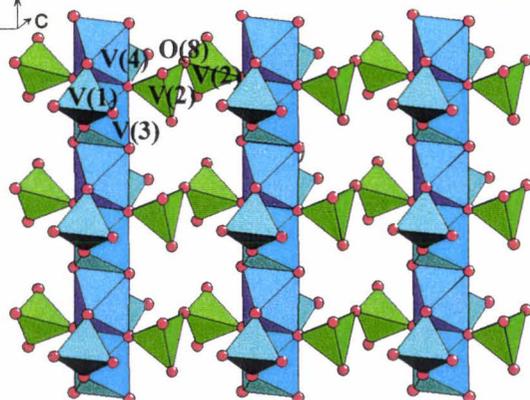
$a=7,687(2)\text{\AA}$
 $b=5,996(2)\text{\AA}$ $\beta=112,636(4)$
 $c=17,337(4)\text{\AA}$
 $P2/c, Z=4$



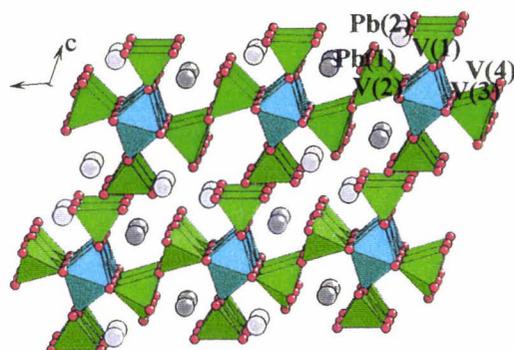
Chaînes de **type rutile**



Chaînes reliées par des **divanadates** :
feuillets $[\text{VV}_2\text{O}_{8,5}]$

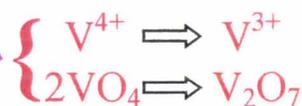
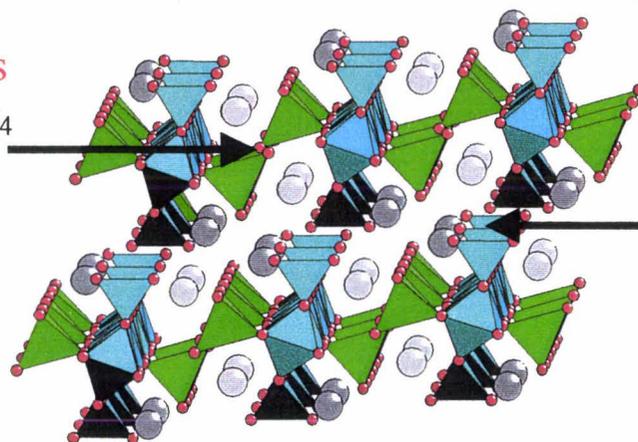


Cohésion entre les feuillets réalisée par les **atomes de plomb**



Comparaison avec $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$

Condensation des tétraèdres $\text{V}(2)\text{O}_4$ dans $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$



Perspectives :
nouveaux matériaux par condensation des tétraèdres $\text{V}(1)\text{O}_4$

Chapitre II :

*$Pb_3Mn_5V_2O_{16}$
composé de Mn(II) et Mn(IV).*

II-1- Détermination de la structure

Un produit non homogène a été obtenu par chauffage à 950°C du mélange $\text{PbO}/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ de proportions 2/0,5/1. Un monocristal se présentant sous la forme d'une plaquette hexagonale tronquée noire a été sélectionné pour mener une étude structurale.

II-1-A- Collecte et traitement des données.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Brucker SMART CCD. L'exploration d'une sphère réciproque limitée par $1 \leq \theta \leq 24^\circ$ soit $-6 \leq h \leq 6$, $-6 \leq k \leq 6$ et $-12 \leq l \leq 12$, a permis la collecte de 2019 réflexions, via la collecte de 1800 photos. Le traitement de ces données par le programme SAINT [48] a permis l'affinement des paramètres de maille hexagonale : $a=5,754(2)\text{Å}$, $c=11,475(5)\text{Å}$.

Après indexation des faces, les intensités de l'ensemble des réflexions ont été corrigées des phénomènes d'absorption à l'aide du programme XPREP [48] (Tableau II-1).

Les 2019 réflexions ainsi corrigées sont regroupées en 216 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue $\bar{3}m1$, conduisant à un facteur $R_{\text{int}}=0,039$.

Tableau II-1 : Données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

Données cristallographiques	
Symétrie	Trigonal
Groupe d'espace	$P\bar{3}m1$
Paramètre de maille (Å)	$a=5,754(2)\text{Å}$ $c=11,475(5)\text{Å}$
Volume (Å ³)	329,1
Z	1
Collecte des intensités	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur au graphite))	0,7107
Mode de balayage	ω
Domaine angulaire (°)	1,77-24,00
Espace réciproque exploré	$-6 \leq h \leq 6$ $-6 \leq k \leq 6$, $-12 \leq l \leq 12$
Nombre de réflexions mesurées	2019
Nombre de réflexions indépendantes	216
$\mu(\text{mm}^{-1})$ (pour λ K α = 0,7107)	30
Faces délimitant le cristal et distances	100 0,118
par rapport à une origine arbitraire (mm)	$\bar{1}00$ 0,118 110 0,166 $0\bar{1}0$ 0,116 001 0,001 $00\bar{1}$ 0,008
Facteur de regroupement (Rint)	0,039
Affinement	
Nombre de paramètres affinés \ contraints	35 \ 0
R1(F)	0,020 (<i>all</i>) \ 0,020 ($I > 2\sigma I$)
WR2(F ²) $w=1/(\sigma^2(F_0^2)+(0,0493P)^2+9,2976P)$ avec $P=(F_0^2+2F_c^2)/3$	0,048 (<i>all</i>) \ 0,048 ($I > 2\sigma I$)
Goof	0,886
Coefficient de l'extinction secondaire	0,0070(8)
Maximum \ minimum de densité électronique	0,84 \ -1,73 e.Å ⁻³

II-1-B- Affinement de la structure.

Le regroupement des réflexions a été effectué dans les cinq groupes de Laue possibles soit $6/mmm$, $6/m$, $\bar{3}1m$, $\bar{3}m1$ et $\bar{3}$. Les facteurs de regroupement respectifs obtenus 22,83, 23,45, 21,94, 3,90 et 3,75 permettent d'éliminer sans ambiguïté les trois premiers. Etant données, les valeurs très proches des deux derniers, il nous a semblé plus logique de travailler dans le groupe le plus symétrique soit $\bar{3}m1$. Aucune extinction systématique n'est observée. Parmi les groupes d'espace possibles $P3m1$ et $P\bar{3}m1$, seul le groupe $P\bar{3}m1$ a permis un affinement structural complètement satisfaisant.

Les atomes lourds ont été localisés par le calcul de la fonction de Patterson : les deux pics intenses en $2/3, 1/3, 0,46$ et en $2/3, 1/3, 0,76$ conduisent à la localisation de deux atomes de plomb en site (1a) (0, 0, 0) et en sites (2d) ($1/3, 2/3, z$ avec $z=0,23$). L'affinement du facteur d'échelle et des facteurs d'agitation thermique isotrope de ces deux atomes converge jusque $R1=0,42$ et $wR2=0,80$.

La synthèse de Fourier différence présente trois maxima de densité en (0, 0, 0,31), ($1/2, 0, 1/2$) et ($1/3, 2/3, 0,86$) d'intensités respectives $68,35e.\text{\AA}^{-3}$, $63,35e.\text{\AA}^{-3}$ et $59,42e.\text{\AA}^{-3}$. Etant données ces intensités, les deux premiers pics sont attribués à du manganèse et le troisième à du vanadium. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique de ces atomes conduit aux facteurs d'accord $R1=0,14$ et $wR2=0,47$.

La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser l'ensemble des atomes d'oxygène dans deux sites (2d) ($1/3, 2/3, z$) et dans deux sites (6i) (x, \bar{x}, z). Leur introduction dans le processus d'affinement conduit aux facteurs $R1=0,030$ et $wR2=0,100$.

Tous les atomes sont alors affectés d'une agitation thermique anisotrope ($R1=0,028$ et $wR2=0,087$). Dans les derniers cycles d'affinement, l'introduction d'un schéma de pondération (Tableau II-1) ainsi que l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduit aux valeurs finales $R1=0,020$ et $wR2=0,048$.

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans les tableaux II-2 et II-3. Les distances interatomiques sont présentées dans le tableau II-5 (p.169).

La stœchiométrie déduite de l'étude structurale est $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

Tableau II-2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de Pb₃Mn₅V₂O₁₆.

Atome	Site	Occ.	x	y	z	U _{eq} (Å ²) ^a
Pb(1)	2d	1	1/3	2/3	0,2352(2)	0,018(1)
Pb(2)	1a	1	0	0	0	0,049(1)
Mn(1)	3f	1	1/2	0	1/2	0,008(1)
Mn(2)	2c	1	0	0	0,3114(2)	0,010(1)
V	2d	1	1/3	2/3	0,8616(2)	0,010(1)
O(1)	6i	1	0,8215(5)	-0,8215(5)	0,5955(4)	0,010(3)
O(2)	6i	1	0,1664(6)	-0,1664(6)	0,8152(5)	0,021(3)
O(3)	2d	1	1/3	2/3	0,5869(9)	0,013(2)
O(4)	2d	1	1/3	2/3	0,0058(9)	0,044(3)

$${}^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$$

Tableau II-3 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope^b de Pb₃Mn₅V₂O₁₆.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pb(1)	0,018(1)	U ₁₁	0,017(1)	0	0	0,009(1)
Pb(2)	0,051(1)	U ₁₁	0,047(1)	0	0	0,025(1)
Mn(1)	0,006(1)	U ₁₁	0,012(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,003(1)
Mn(2)	0,008(1)	U ₁₁	0,014(1)	0	0	0,004(1)
V	0,006(1)	U ₁₁	0,015(1)	0	0	0,004(1)
O(1)	0,008(2)	U ₁₁	0,015(1)	0,002(5)	-0,002(1)	0,005(2)
O(2)	0,011(3)	U ₁₁	0,026(3)	0,001(1)	0,001(2)	0,006(2)
O(3)	0,007(3)	U ₁₁	0,025(5)	0	0	0,004(2)
O(4)	0,029(5)	U ₁₁	0,015(5)	0	0	0,030(3)

$${}^b U = \exp[-2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + 2hk a^* b^* U_{12} + 2hl a^* c^* U_{13} + 2kl b^* c^* U_{23})]$$

II-2- Description de la structure.**II-2-A- Description des environnements atomiques.**

Le calcul de position de la paire libre (expliqué page 64-65) de l'atome de plomb Pb(1) a été effectué à partir des charges partielles des ions dérivées de la formule empirique de L. Pauling [56] (pages 64-65), et à partir des charges formelles des ions. Ces résultats sont regroupés dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Positions des paires libres de l'atome de plomb Pb(1) de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$ calculées à partir des charges partielles (normal) et à partir des charges formelles (gras).

	x	y	z	M-E
E(Pb(1))	0,333	0,667	0,196	0,45
E(Pb(1))	0,333	0,667	0,188	0,54

La distance paire libre-Pb(1) est légèrement plus élevée dans le cas du calcul à partir des charges formelles mais elle reste un peu faible. Encore une fois, on trouve une distance inférieure au rayon du cation concerné, ce qui va à contresens de l'approche purement ionique de la paire libre. On doit considérer une hybridation sp se comportant comme une excroissance électronique des niveaux électroniques périphériques. Par contre, elle est bien pointée du côté de la distance la plus longue Pb-O(4) (Figure II-1). En effet l'atome de plomb Pb(1) est lié à trois atomes d'oxygène O(1) avec des distances de 2,511(5)Å et à un oxygène O(4) avec une distance de 2,63(1)Å. Ces quatre atomes d'oxygène forment un tétraèdre très déformé O(1)₃O(4). Pb(1) est également entouré de six atomes d'oxygène plus éloignés (2,93(1)Å). On aurait pu s'attendre à ce que la paire libre soit localiser en $z=-0.18$, en effet il existe à cet endroit un défaut de charge électronique.

L'atome de plomb Pb(2) occupe un centre de symétrie et celui-ci présente un environnement oxygéné très symétrique (figure II-1). Il est constitué de six atomes d'oxygène situés à des distances de 2,692(5)Å formant un octaèdre déformé et six autres à des distances beaucoup plus élevées (3,320(1)Å). Cet environnement très symétrique ne permet

évidemment pas la localisation de la paire libre. Nous pouvons supposer que celle-ci est répartie de façon diffuse autour de l'atome de plomb.

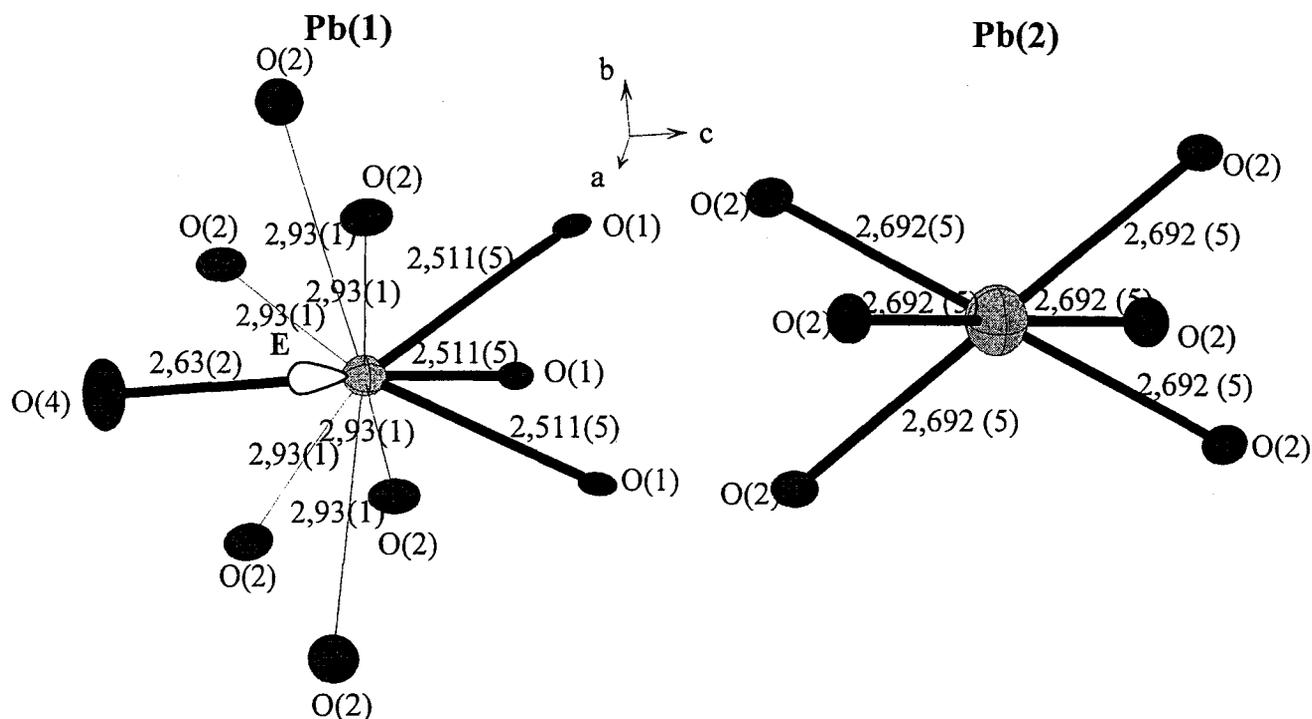


Figure II-1 : Environnement des atomes de plomb de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

L'atome de manganèse Mn(1) est lié à six atomes d'oxygène avec des distances inférieures à 1,94 Å (Tableau II-5, p. 169). Ces atomes d'oxygène forment un octaèdre très peu déformé comme le montre la figure II-2.

L'atome Mn(2) est également en environnement octaédrique mais plus déformé. En effet, il est lié à trois atomes d'oxygène O(1) avec des distances de 2,095(5) Å et à trois oxygènes O(2) avec des distances de 2,205(6) Å.

Etant données les distances moyennes $\text{Mn}(1)\text{-O}=1,93\text{Å}$ et $\text{Mn}(2)\text{-O}=2,07\text{Å}$ et les valeurs des rayons ioniques du manganèse en coordination VI ($r(\text{Mn}^{4+})=0,53\text{Å}$, $r(\text{Mn}^{3+})=0,58\text{Å}$ et $r(\text{Mn}^{2+})=0,67\text{Å}$) [76], nous pouvons suggérer que les atomes Mn(1) et Mn(2) sont respectivement à des degrés d'oxydation +4 et +2. Les calculs de somme de valences ont été effectués en utilisant $r_0=1,753$ pour $\text{Mn}(1)^{4+}$ et $r_0=1,790$ pour $\text{Mn}(2)^{2+}$ [58], les résultats :

$$\sum_{ij} s_{ij} (\text{Mn}(1)^{4+}) = 3,7 \text{ et } \sum_{ij} s_{ij} (\text{Mn}(2)^{2+}) = 2,3, \text{ vont dans ce sens.}$$

L'hypothèse d'une valence mixte Mn(3,2) ne peut être complètement exclue mais considérant les sites cristallographiques distincts de Mn(1) et Mn(2) avec Mn(1)-Mn(2)=3,600(2)Å une délocalisation électronique est peu favorisée.

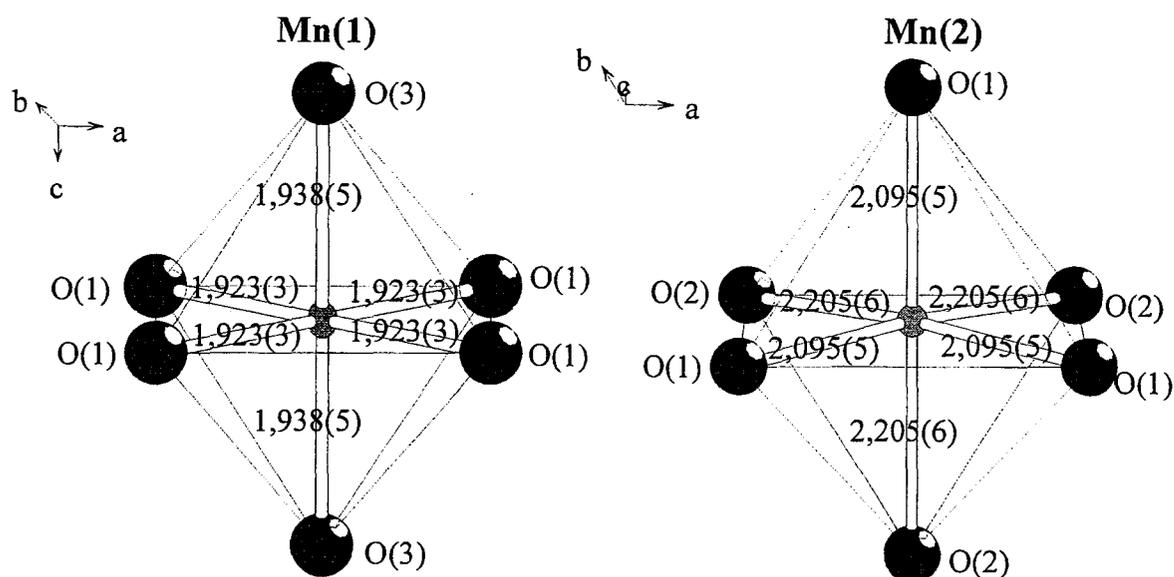


Figure II-2 : Environnement des atomes de manganèse de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

L'atome de vanadium est lié à trois atomes d'oxygène O(2) à des distances de 1,747(6)Å et à un atome O(4) avec une distance plus faible de 1,65(2)Å (Tableau II-5, p. 169). Ces quatre atomes d'oxygène forment un tétraèdre déformé (Figure II-3). Le calcul de somme des valences (4,96) pour l'atome de vanadium est en accord avec un degré d'oxydation +5.

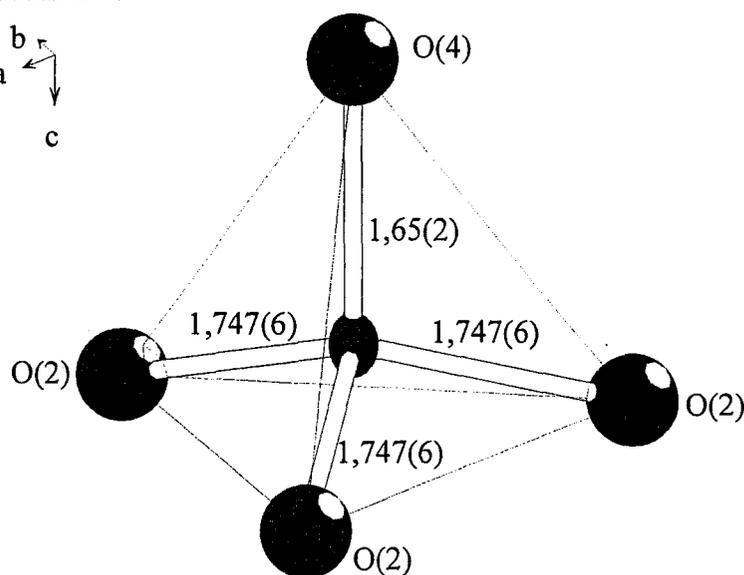


Figure II-3 : Environnement de l'atome de vanadium de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

La formule générale déduite de la cristallographie et des calculs de valences pour ce nouvel oxyde mixte de manganèse, de vanadium et de plomb à valence multiple du manganèse est :



Tableau II-5: Distances interatomiques (Å) et valeurs des valences (*italique*) dans Pb₃Mn₅V₂O₁₆.

Environnement de Pb(1)			Environnement de Pb(2)		
Pb(1)-O(1) ⁱ	2,511(5)	<i>0,34</i>	Pb(2)-O(2)	2,692(5)	<i>0,21</i>
Pb(1)-O(1) ⁱⁱ	2,511(5)	<i>0,34</i>	Pb(2)-O(2) ⁱ	2,692(5)	<i>0,21</i>
Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2,511(5)	<i>0,34</i>	Pb(2)-O(2) ⁱⁱ	2,692(5)	<i>0,21</i>
Pb(1)-O(4) ^{iv}	2,63(1)	<i>0,24</i>	Pb(2)-O(2) ⁱⁱⁱ	2,692(5)	<i>0,21</i>
Pb(1)-O(2) ^{v/vi/vi}	2,93(1)	<i>0,11 x6</i>	Pb(2)-O(2) ^v	2,692(5)	<i>0,21</i>
<Pb(1)-O>	2,77	$\sum_{ij} s_{ij} = 1,92$	Pb(2)-O(2) ^{vi}	2,692(5)	<i>0,21</i>
			Pb(2)-O(4) ^{fi}	x6 3,320(1)	<i>0,04 x6</i>
Pb(1)-Pb(1)	x6 5,754(1)		<Pb(2)-O>	3,01	$\sum_{ij} s_{ij} = 1,5$
Pb(1)-Pb(2)	x2 4,280(2)				
Pb(1)-Mn(1) ^{iv/vi}	x3 3,463(2)		Pb(2)-Pb(2)	x6 5,754(1)	
Pb(1)-Mn(1) ^{iv/vi}	x6 5,343(2)		Pb(2)-Mn(2) ^{fi}	x2 3,573(3)	
Pb(1)-Mn(2)	x3 3,435(2)		Pb(2)-V ^{fi}	x6 3,682(2)	
Pb(1)-V	x3 3,503(2)				
Pb(1)-V ⁱ	4,287(4)				
Environnement de Mn(1)			Environnement de Mn(2)		
Mn(1)-O(1)	1,923(3)	<i>0,63</i>	Mn(2)-O(1) ⁱ	2,095(5)	<i>0,44</i>
Mn(1)-O(1) ^{vi}	1,923(3)	<i>0,63</i>	Mn(2)-O(1) ⁱⁱ	2,095(5)	<i>0,44</i>
Mn(1)-O(1) ⁱ	1,923(3)	<i>0,63</i>	Mn(2)-O(1) ⁱⁱⁱ	2,095(5)	<i>0,44</i>
Mn(1)-O(1) ⁱⁱ	1,923(3)	<i>0,63</i>	Mn(2)-O(2)	2,205(6)	<i>0,32</i>
Mn(1)-O(3)	1,938(5)	<i>0,61</i>	Mn(2)-O(2) ^v	2,205(6)	<i>0,32</i>
Mn(1)-O(3) ⁱ	1,938(5)	<i>0,61</i>	Mn(2)-O(2) ^{vi}	2,205(6)	<i>0,32</i>
<Mn(1)-O>	1,93	$\sum_{ij} s_{ij} = 3,7$	<Mn(2)-O>	2,07	$\sum_{ij} s_{ij} = 2,3$
Mn(1)-Mn(1) ^{v/vi}	x4 2,877(1)		Mn(2)-Mn(2) ⁱ	4,328(2)	
Mn(1)-Mn(2) ^{iv}	x2 3,600(2)		Mn(2)-Mn(2)	x6 5,750(1)	
Mn(1)-Mn(2)	x4 5,433(1)		Mn(2)-V	x3 3,570(3)	
Mn(1)-V ^{fi}	x2 4,469(3)				
Environnement de V					
V-O(2)	1,747(6)	<i>1,16</i>	V-V ⁱ	x3 4,596(4)	
V-O(2) ^v	1,747(6)	<i>1,16</i>	V-V	x6 5,754(1)	
V-O(2) ^{vi}	1,747(6)	<i>1,16</i>			
V-O(4)	1,65(2)	<i>1,48</i>			
<V-O>	1,72	$\sum_{ij} s_{ij} = 4,96$			

i: y, x, z; ii: x - y, y, z; iii: x, x + y, z iv: x - y, y, z v: y, x - y, z vi: x + y, x, z

II-2-B- Description de la structure à l'aide des polyèdres.

Les atomes Mn(1) sont localisés au centre d'un octaèdre $\text{Mn}(1)\text{O}_6$. Chacun de ces octaèdres met en commun quatre de ses arêtes avec quatre octaèdres $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ équivalents pour former des couches d'octaèdres $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_\infty$ parallèles au plan (001). Au sein de ces couches, les atomes de manganèse sont arrangés pour former un réseau de type Kagomé (Figure II-4). Dans un réseau de ce type, les atomes métalliques M se placent en triangle M_3 . Nous aurons l'occasion de revenir sur ce type de réseau dans la discussion à venir.

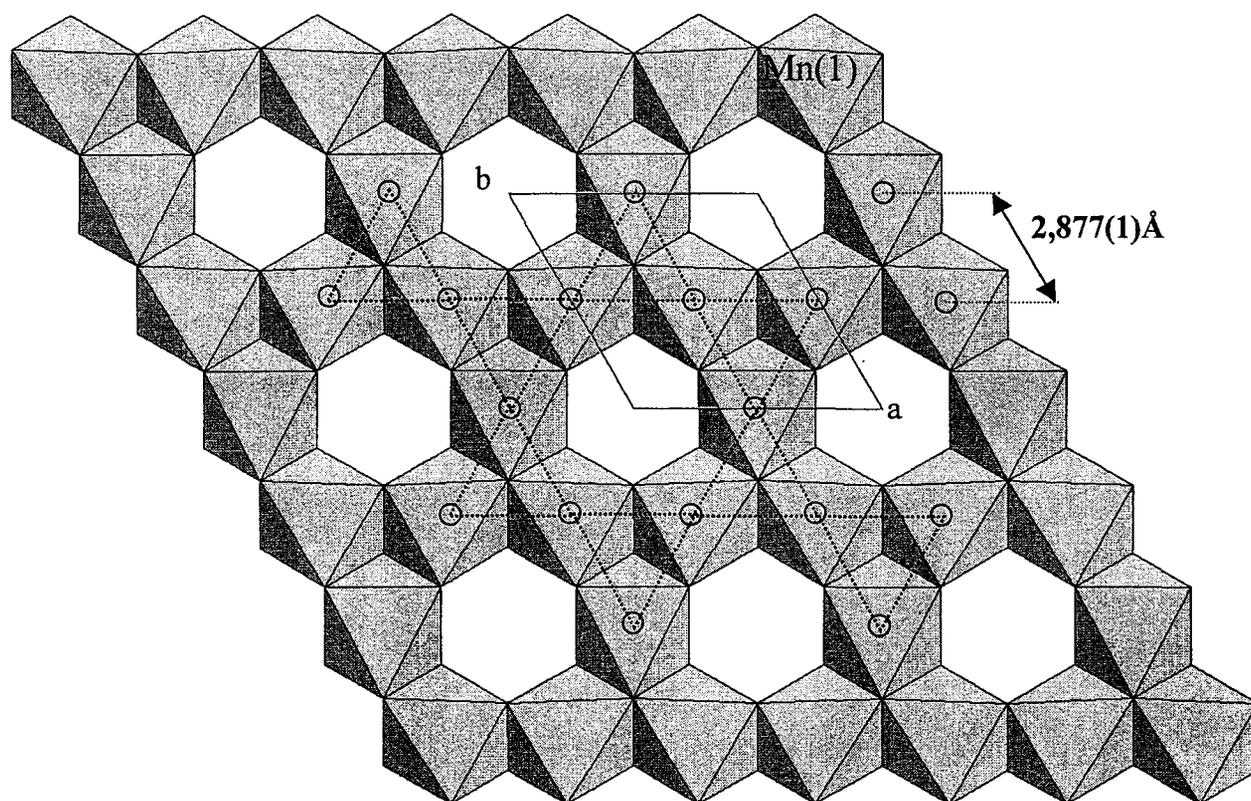


Figure II-4 : Les couches d'octaèdres $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_\infty$ dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

Un octaèdre $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ est entouré de trois tétraèdres VO_4 . L'octaèdre et les tétraèdres mettent en commun les sommets O(2). Cet assemblage forme une double couche $[\text{Mn}(2)\text{VO}_9]_\infty$ parallèle au plan (001) (Figure II-5). Ces couches sont reliées à la couche $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_\infty$ par l'intermédiaire des trois sommets O(1) disponibles des octaèdres $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ qui sont partagés avec les sommets de trois octaèdres $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ (Figure II-6).

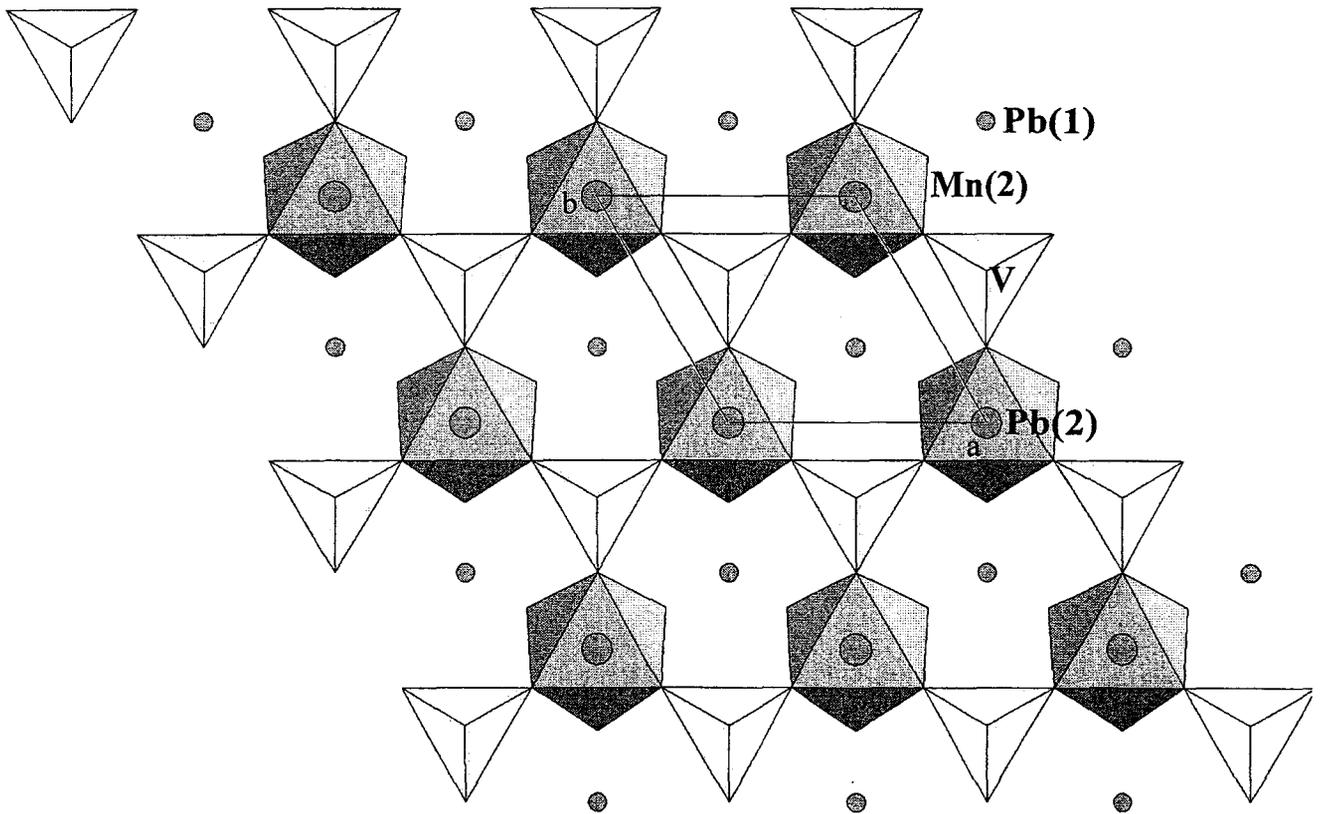


Figure II-5 : Les couches $[\text{Mn}(2)\text{VO}_9]_\infty$ dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

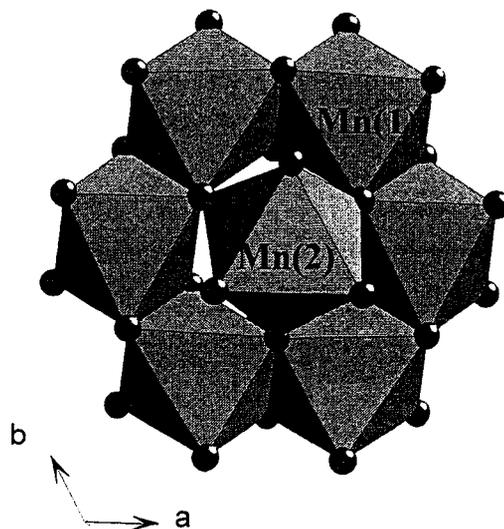


Figure II-6 : Liaisons des octaèdres $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ et $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

Les deux couches $[\text{Mn}(2)\text{VO}_9]_\infty$ liées à la couche $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_\infty$ sont reliées par un centre de symétrie. L'ensemble de ces trois couches constitue un assemblage tridimensionnel se succédant le long de l'axe c . La cohésion entre ces assemblages se fait par l'intermédiaire des atomes de plomb $\text{Pb}(2)$ (Figure II-7). Les atomes de plomb $\text{Pb}(1)$ se situent au centre des cages formées par trois octaèdres $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ dans les couches $[\text{Mn}(2)\text{VO}_9]_\infty$ (Figure II-5).

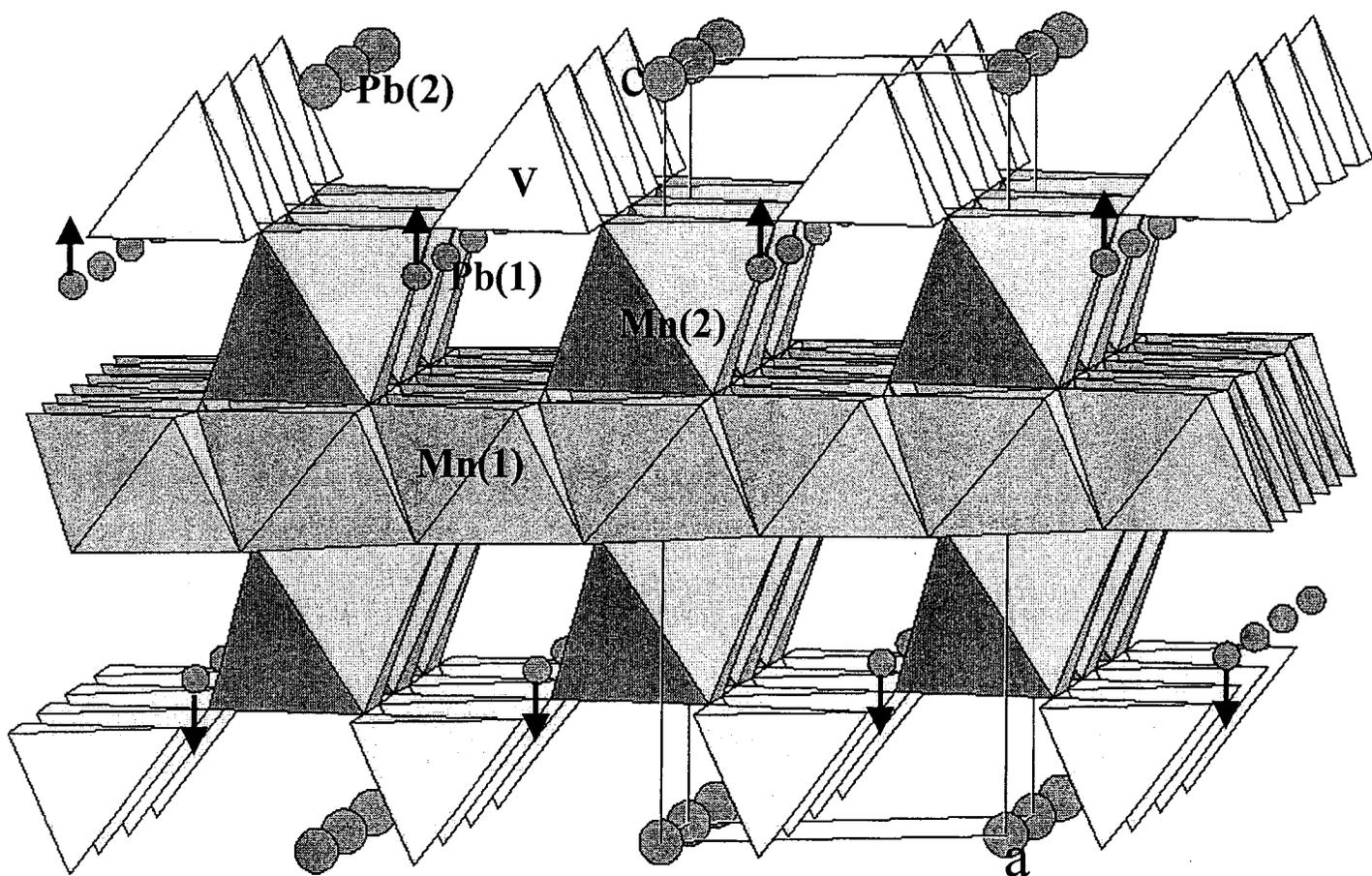


Figure II-7 : Structure de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

Dans cet édifice tridimensionnel, les paires libres des atomes de plomb $\text{Pb}(1)$ localisées auparavant pointent parallèlement à l'axe c vers le tétraèdre VO_4 en aplomb, comme représenté par les flèches sur la figure II-7.

II-2-C- Description de la structure à partir d'un empilement de couches de type compact.

II-2-C-1- Rappels.

Ce type de représentation à partir d'un empilement de couches de type compact, a été introduit pour la première fois par L. Katz et R. Ward [81]. Ce mode de représentation est très utile pour expliquer les structures des polytypes hexagonaux qui correspondent à différentes proportions d'empilements cubiques faces centrées cfc et hexagonaux compacts hc. La méthodologie qui régit la formation de ces polytypes (A.L. Patterson *et al* [80]) peut être résumée comme suit.

Dans le cas des perovskites cubiques, l'empilement des couches AX_3 est tel que chaque plan compact a pour voisins deux plans ne se projetant pas selon l'axe z aux mêmes positions; z étant la direction d'empilement. Ces trois types de plan seront notés A, B, C (Figure II-8), selon la notation introduite par L. Katz et R. Ward [81].

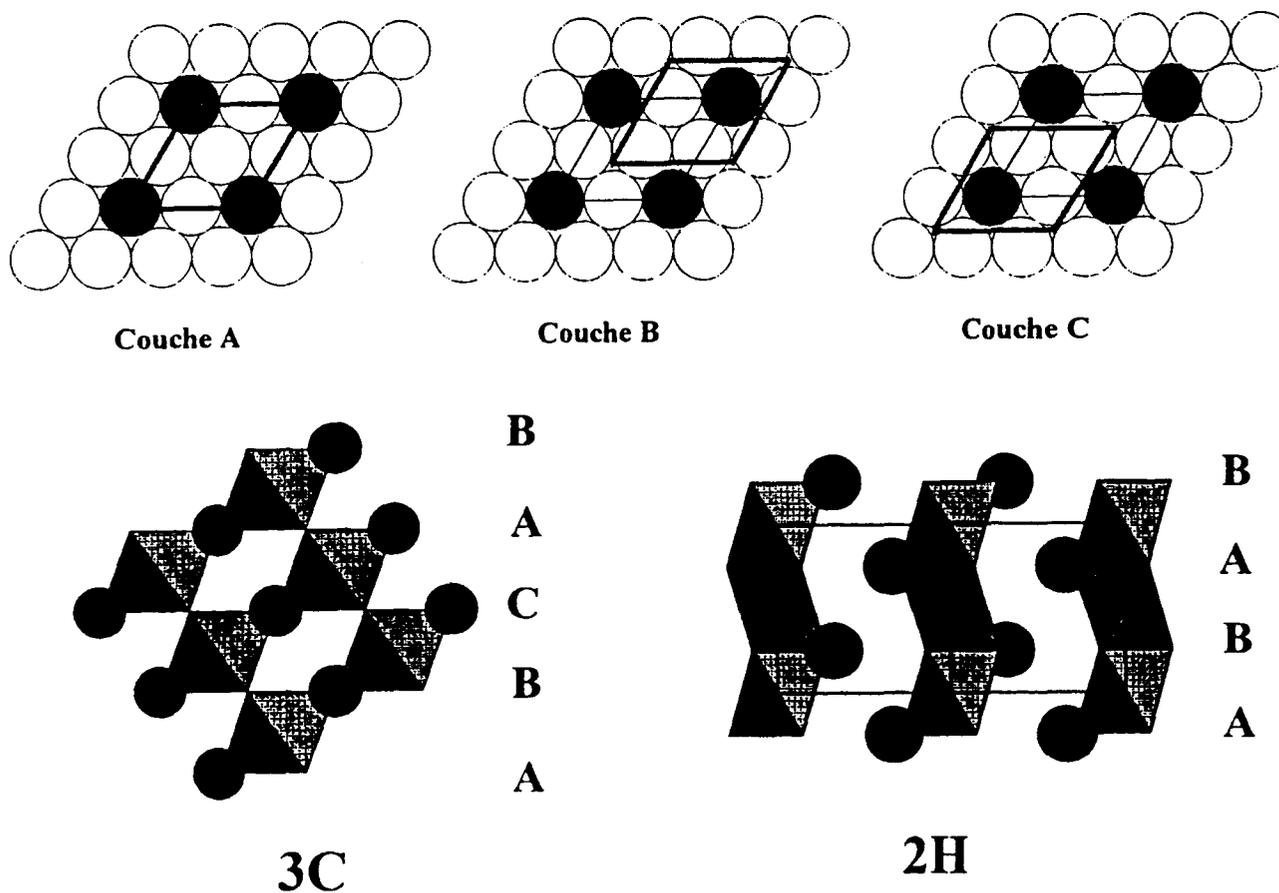


Figure II-8 : Les trois types de plan A, B, C et les polytypes 3C et 2H des perovskites.

L'empilement selon la séquence de couches ABCABC entraîne la formation d'octaèdres BX_6 à sommets communs et il en résulte un empilement cubique (polytype 3C). On parle alors de couche cubique et elle est symbolisée par la lettre c. Pour un empilement selon la séquence ABAB, on parle de couche hexagonale (symbole h) et les octaèdres sont à faces communes (polytypes 2H). Un plan de type h aura, par opposition à ceux de type c, deux plans « sandwich » se projetant aux mêmes positions.

J. Darriet et A. Subramanian [91] se sont intéressés à des phases dérivées de la perovskite dont les structures sont formées de l'empilement de couches mixtes $[\text{AX}_3]$ et $[\text{A}_n\text{X}_m]$ avec $n+m \leq 4$. Les structures de symétrie hexagonale ou rhomboédrique sont définies par le paramètre a_{hex} (paramètre a de la maille hexagonale des polytypes hexagonaux) et le paramètre c_{hex} relié directement au nombre de couches de l'empilement. Les différents types de couches mis en évidence sont représentés figure II-9. Le changement de compacité entre deux types de couches s'explique par des relations simples. Partant par exemple de la couche $[\text{AX}_3]$, il suffit de remplacer les trois atomes X par deux positions $1/3$, $2/3$ et $2/3$, $1/3$ pour obtenir la couche $[\text{AX}_2]$ moins compacte. Les cations A très propices à ces empilements compacts plus ou moins denses sont Sr^{2+} , Ba^{2+} ou encore Pb^{2+} qui nous intéresse évidemment dans le cas de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

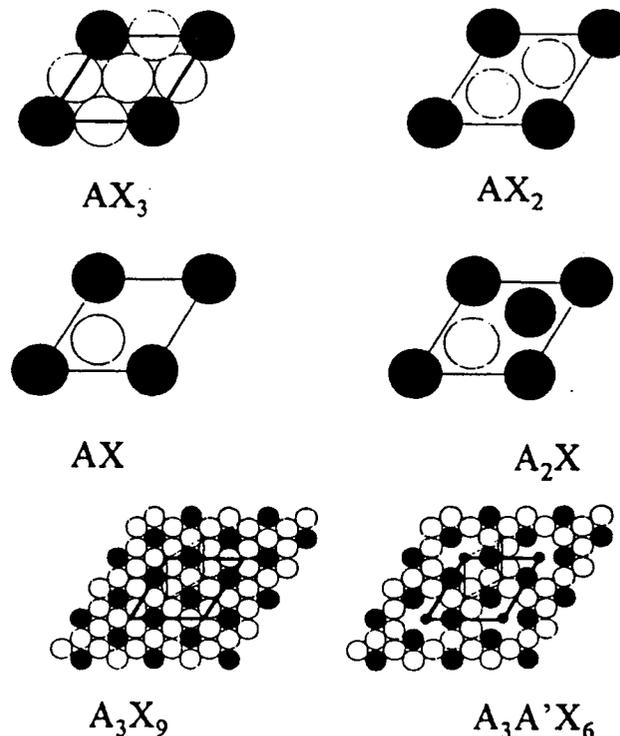


Figure II-9 : Représentation des différentes couches.

II-2-C-2- Structure de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

La structure de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$ peut être décrite par un empilement de type compact de trois types : des couches constituées uniquement d'atomes d'oxygène O_4 et des couches mixtes contenant des atomes d'oxygène et de plomb PbO_3 et PbO_2 . La séquence d'empilement dans la structure est : $1[\text{PbO}_2]+1[\text{PbO}_3]+2[\text{O}_4]+1[\text{PbO}_3]$ (Figure II-10).

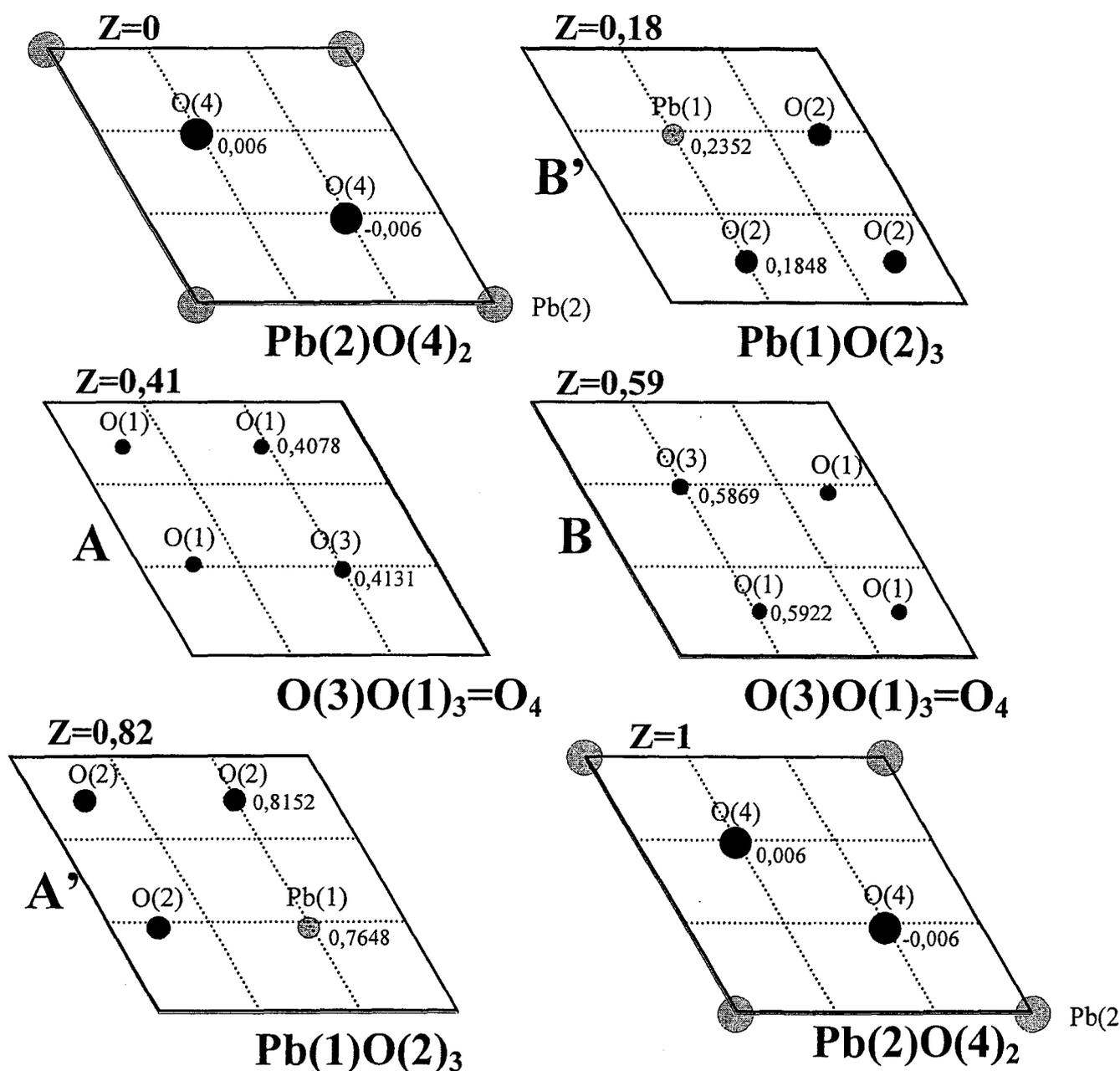


Figure II-10 : Les couches O_4 , PbO_3 et PbO_2 dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

L'empilement des couches a lieu selon l'axe c de la maille suivant une séquence à quatre couches du type hexagonale compact ABA'B' (Figure II-11 et II-12). Une couche

moins compacte de type AX_2 (PbO_2) est au milieu de deux couches PbO_3 . Alors qu'une couche PbO_3 est entourée d'une couche PbO_2 et d'une couche O_4 . Deux couches O_4 de même nature se succèdent. Entre ces deux couches O_4 , les trois quarts des sites octaédriques sont occupés par les atomes de manganèse $\text{Mn}(1)$. Entre les couches PbO_3 et O_4 seul le quart des sites octaédriques est occupé par les atomes de manganèse $\text{Mn}(2)$; les trois autres sites octaédriques de l'espace intercouche $\text{PbO}_3\text{-O}_4$ sont formés par cinq atomes d'oxygène et un atome de plomb et ne peuvent donc être occupés par du manganèse.

Enfin les atomes de vanadium se placent au dessus (ou en dessous) du centre des triangles $\text{O}(2)$ des couches PbO_3 et à l'aplomb des atomes $\text{O}(4)$ des couches PbO_2 .

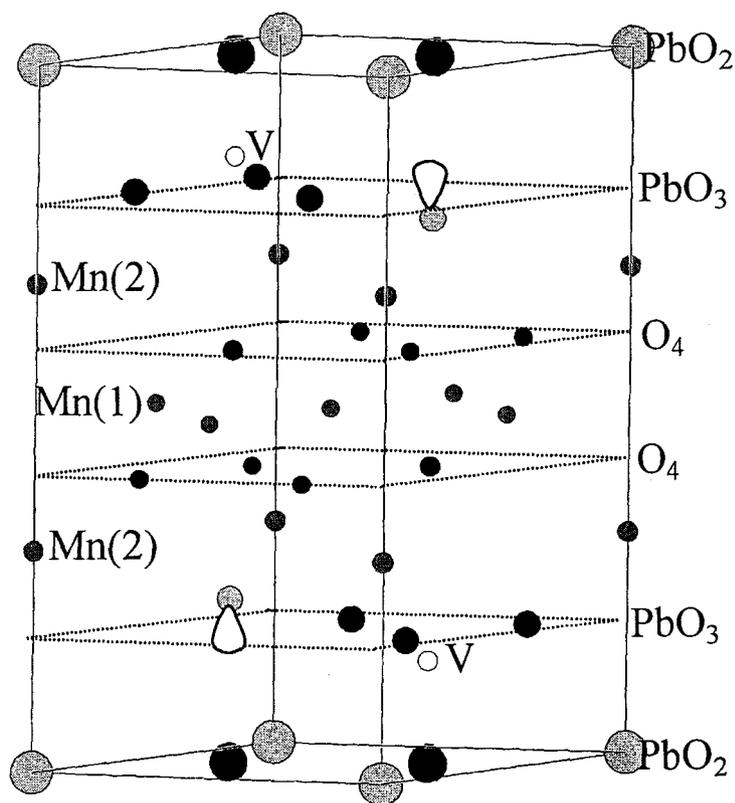
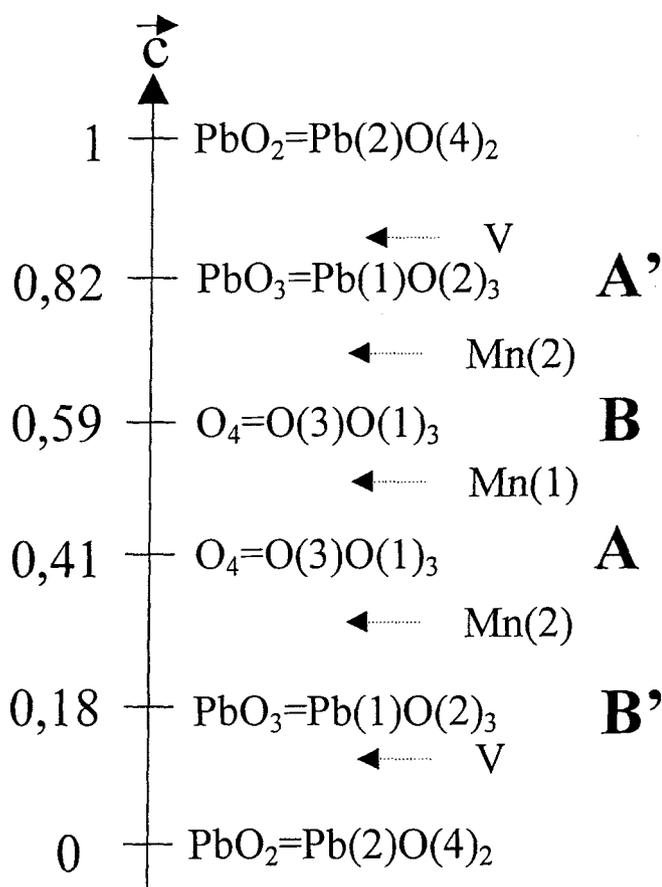


Figure II-11 : Empilement des couches suivant l'axe c dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

Figure II-12 : Vue en perspective de la succession des couches dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

II-2-D- Diagramme de poudre calculé.

Un diagramme de poudre a été calculé à partir des données issues de l'affinement de la structure sur monocristal, à l'aide du programme XPOW de SHELXTL [49] (Tableau II-6). Le diffractogramme des rayons X est présenté figure II-13.

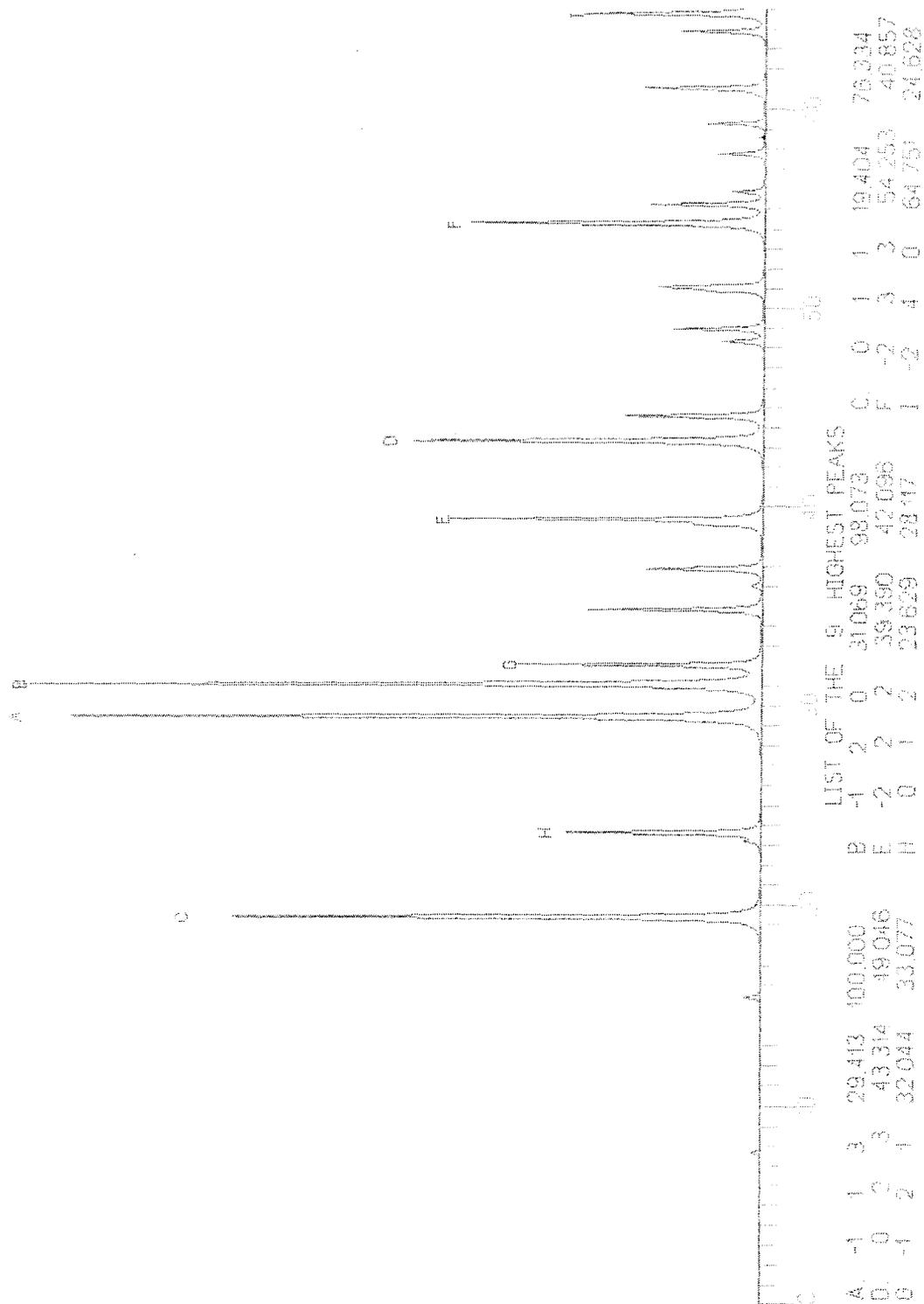


Figure II-13 : Diffractogramme calculé de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

Tableau II-6 : Diagramme de diffraction X de poudre calculé de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$
 $(\lambda=1,54056\text{\AA})$ $a=5,754(2)\text{\AA}$ et $c=11,475(5)\text{\AA}$.

<i>h k l</i>	$2\theta_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}/I_0$	<i>h k l</i>	$2\theta_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}/I_0$
0 0 1	7,698	1,38	-2 3 3	54,239	31,34
0 0 2	15,431	2,36	0 2 5	54,299	10,23
-1 1 1	19,403	4,16	0 3 0	55,253	12,30
0 1 1	19,403	74,02	-3 3 1	55,879	2,16
0 0 3	23,236	1,78	0 3 1	55,879	1,77
-1 1 2	23,628	20,92	-3 3 2	57,730	2,91
0 1 2	23,628	7,60	0 3 2	57,730	2,25
-1 1 3	29,413	100	-1 1 7	59,296	6,75
-1 2 0	31,057	79,05	-2 2 6	61,025	12,13
0 0 4	31,152	15,26	0 2 6	61,025	1,35
-1 2 1	32,044	26,71	-2 3 5	63,883	3,71
-1 2 2	34,855	20,35	-1 3 5	63,883	5,69
-2 2 1	36,883	4,26	-2 4 0	64,747	17,69
0 2 1	36,883	11,61	-3 3 4	64,801	2,02
-1 2 3	39,146	5,91	0 3 4	64,801	2,42
0 0 5	39,223	1,82	0 0 8	64,963	1,21
-2 2 2	39,392	26,31			
0 2 2	39,392	7,66			
-2 2 3	43,301	4,40			
0 2 3	43,301	28,91			
0 1 5	43,372	7,10			
0 1 5	43,372	10,92			
-1 2 4	44,565	17,62			
0 2 4	48,343	4,04			
-2 3 1	48,966	1,43			
-1 3 1	48,966	9,49			
-1 2 5	50,851	4,32			
-2 3 2	50,989	3,78			
-1 3 2	50,989	2,18			
0 1 6	51,114	11,15			

II-3- Discussion.

La singularité de la structure réside dans l'existence des couches octaédriques formant un réseau Kagomé. Des feuillets comparables existent dans la large famille des hydroxydes métalliques, type brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et des phases dérivées type hydroxide double lamellaire. Ces derniers désignent des hydroxydes formés de couches contenant deux types de cations et des anions interfeuillets. Leur formule générale peut être écrite $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{X}^{m-x/m}, n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ avec $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ et $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}...$ [82]. Il existe également une gamme énorme d'ions interfeuillets qui peuvent varier de l'halogène à un sel organique conduisant à des distances interfeuillets pouvant atteindre 30Å. La structure de ces phases est représentée sur la figure II-14.

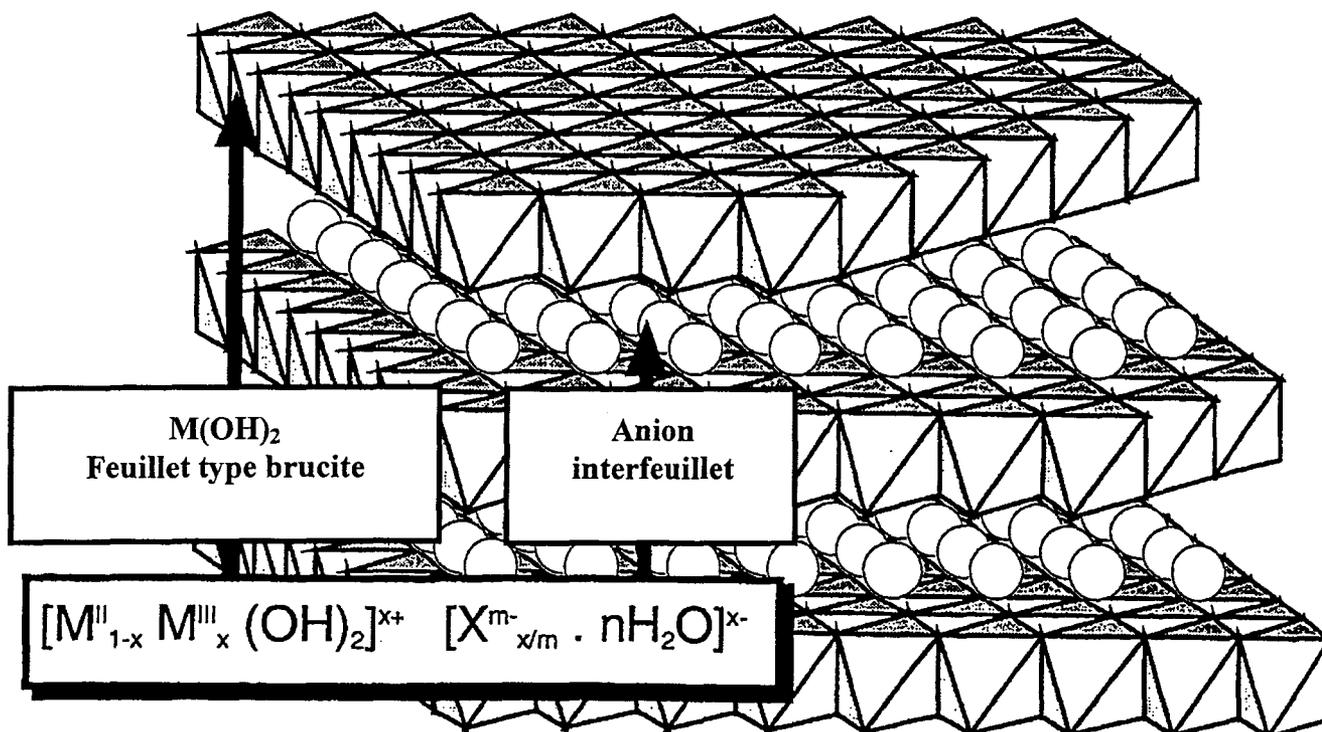


Figure II-14 : Structure des phases $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{X}^{m-x/m}, n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$.

Dans ces feuillets l'ensemble des sites octaédriques disponibles entre les couches $(\text{OH})^-$ sont occupés par les cations $\text{M}^{\text{II,III}}$.

Dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$, un quart des sites octaédriques des couches Kagomé disponibles sont inoccupés, laissant place à des cavités octaédriques centrées en $(0, 0, \frac{1}{2})$. Les éléments « pontant » viennent se greffer sur les oxygènes périphériques de cette cavité rappelant ainsi

les blocs R initialement isolés dans $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [83], matériau de type magnétoplombite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ [84] important dans la constitution d'aimants permanents. La structure cristallographique de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ est formée de l'empilement le long de l'axe c de la maille hexagonale de bloc S $[\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_8]^{2+}$ et de blocs R $[\text{Pb}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{11}]^{2-}$ qui nous intéresse plus particulièrement. La structure de la magnétoplombite est représentée sur la figure II-16, avec une visualisation possible des différents motifs qui s'empilent suivant c . Dans ce cas, comme pour $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$, un quart des sites octaédriques des couches de type Kagomé est vacant mais les entités pontantes sont des dimères M_2O_9 formés de deux octaèdres reliés par une face. Ces dimères sont liés entre eux par des bipyramides MO_5 au lieu des tétraèdres VO_4 dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$. Les atomes de plomb dans $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ correspondent aux atomes Pb(1) de notre composé. L'espace correspondant à l'octaèdre supérieur du dimère M_2O_9 est occupé par Pb(2) dans $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$. En terme d'empilement de couche, un bloc R peut être décrit suivant une séquence à six couches du type hexagonale compact AB (Figure II-15). Une couche PbO_3 est entourée de deux couches O_4 et deux couches O_4 différentes se succèdent. Entre ces couches O_4 , les trois quarts des sites octaédriques sont occupés par M(1). Entre les couches PbO_3 et O_4 seul le quart des sites octaédriques est occupé par les atomes M(2) et M(3). Enfin les atomes M(4) se placent pratiquement au centre des triangles formés par les atomes d'oxygène des couches PbO_3 .

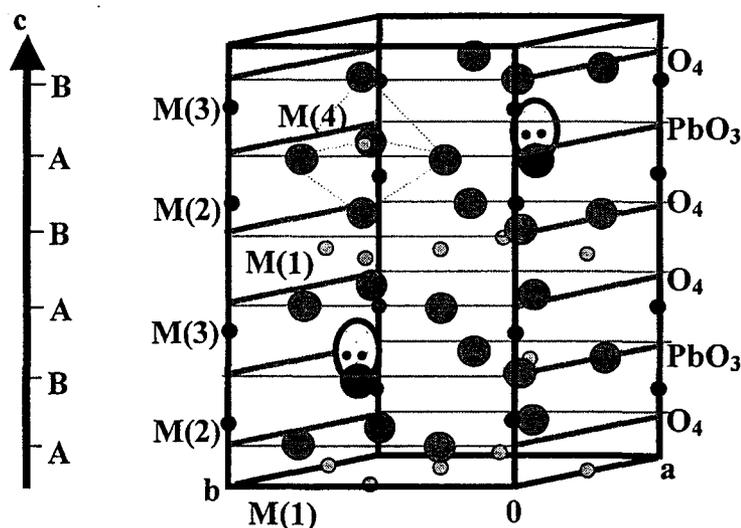


Figure II-15 : Vue en perspective de la succession des couches dans un bloc R $[\text{PbM}_6\text{O}_{11}]$.

Ainsi, comme on peut le constater, une analogie intéressante existe entre $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$ et les blocs R de la magnétoplombite, ce qui laisse présager, comme nous allons le voir, des propriétés physicochimiques particulières et tout à fait intéressantes.

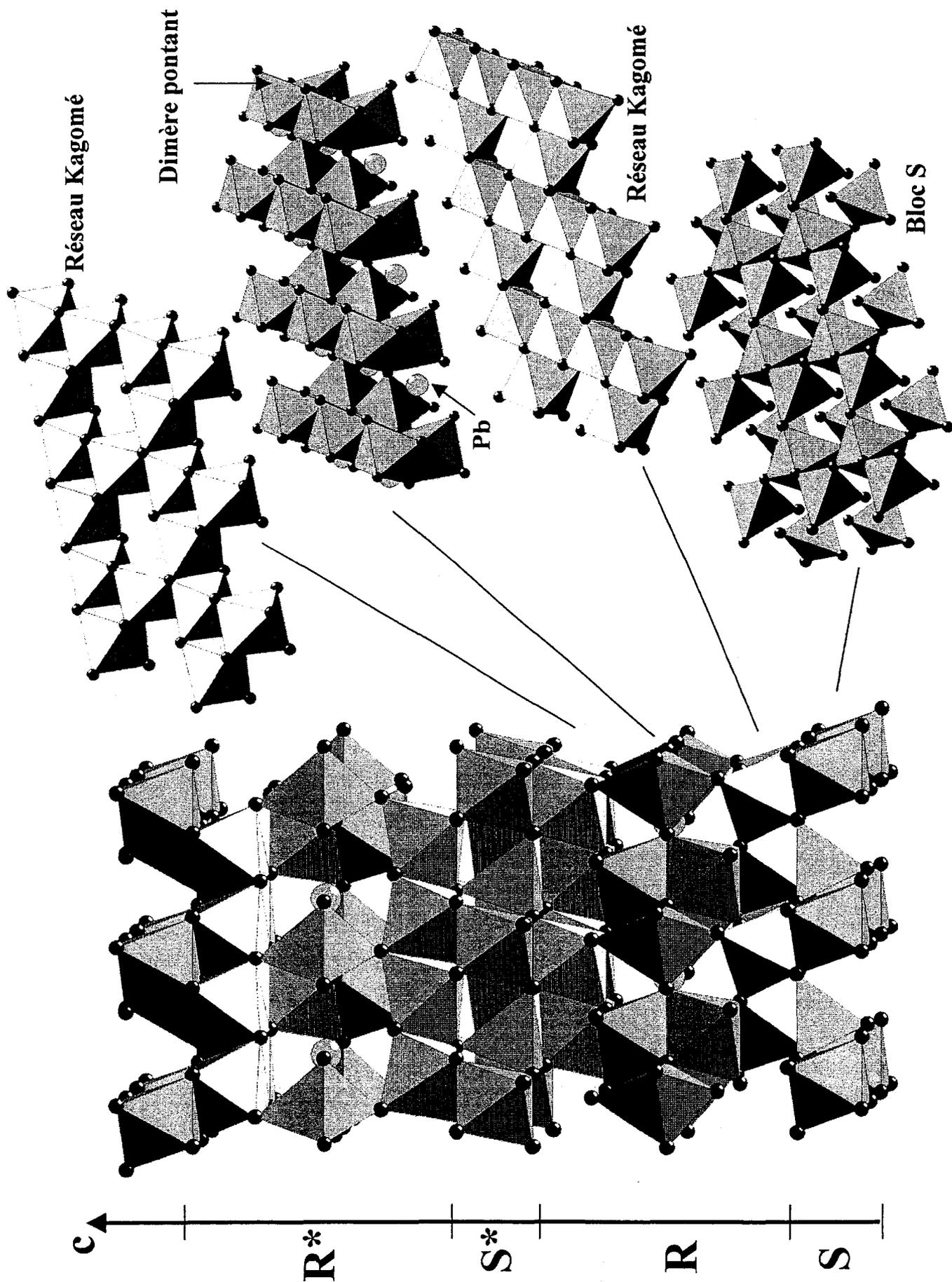


Figure II-16 : Structure de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

En effet, si des composés de type magnétoplombite présentent des propriétés magnétiques intéressantes, c'est essentiellement parce que leur structure comporte une forte densité de Fe^{3+} haut spin $s=5/2$, qui s'orientent tous dans la direction d'aimantation facile c . Plus proche de notre composé, des matériaux à blocs R uniquement, de formule AM_6O_{11} , ont été isolés dans des systèmes à base de Fe^{III} , Ti^{IV} , ... tel que $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ou à base de vanadium III et IV tel que les composés AV_6O_{11} ($A=\text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{K}$) [31,85-87] énormément étudiés. Dans ces derniers, le comportement du vanadium du réseau Kagomé (Figure II-17) est encore mal compris. En effet, l'ensemble de ces phases montre un moment magnétique à saturation très inférieur au nombre de magnétons de Bohr disponibles et ce malgré un comportement ferromagnétique. Plusieurs hypothèses ont été avancées impliquant systématiquement le rôle assez particulier du réseau Kagomé. Tout d'abord le comportement verre de spin [32] a été évoqué, induit par des compétitions entre des couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques. En fait, la faible valeur du « Knight shift » de 0,1% mesurée par RMN du noyau ^{51}V , attribuée au vanadium du réseau Kagomé, indiquerait que celui-ci perd peu à peu tout moment magnétique par un phénomène de spin gap [87-89].

$\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$ est donc un composé intéressant d'un point de vue fondamental. En effet, les couches de Mn(1) sont isolés par les tétraèdres VO_4 et les cations Pb^{2+} qui forment des doubles couches suffisamment épaisses pour pouvoir considérer le matériau comme bidimensionnel aux niveaux électronique et magnétique. Nous pouvons donc nous attendre à la formation de clusters de spins isolés les uns des autres, dont chacun est un modèle intéressant pour comprendre les phénomènes se mettant en œuvre dans ce motif structural. Par ailleurs, un comportement identique à celui impliquant les cations $\text{V}^{3+}(\text{d}^2)/\text{V}^{4+}(\text{d}^1)$ dans AV_6O_{11} peut être prévu entre les cations $\text{Mn}^{4+}(\text{d}^3)$ équivalents de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$. Dans ce cas, les règles semi-empiriques de Kanamori-Goodenough permettent de prévoir un couplage ferromagnétique par superéchanges $\text{Mn}(1)^{\text{IV}}\text{-O}(1)\text{-Mn}(1)^{\text{IV}}$ ($\text{Mn}(1)\text{-O}(1)\text{-Mn}(1)=96,9(2)^\circ$ et $\text{Mn}(1)\text{-O}(3)\text{-Mn}(1)=95,9(4)^\circ$) [90]. L'expérience montre que dans ce type de motif le comportement est difficile à prévoir.

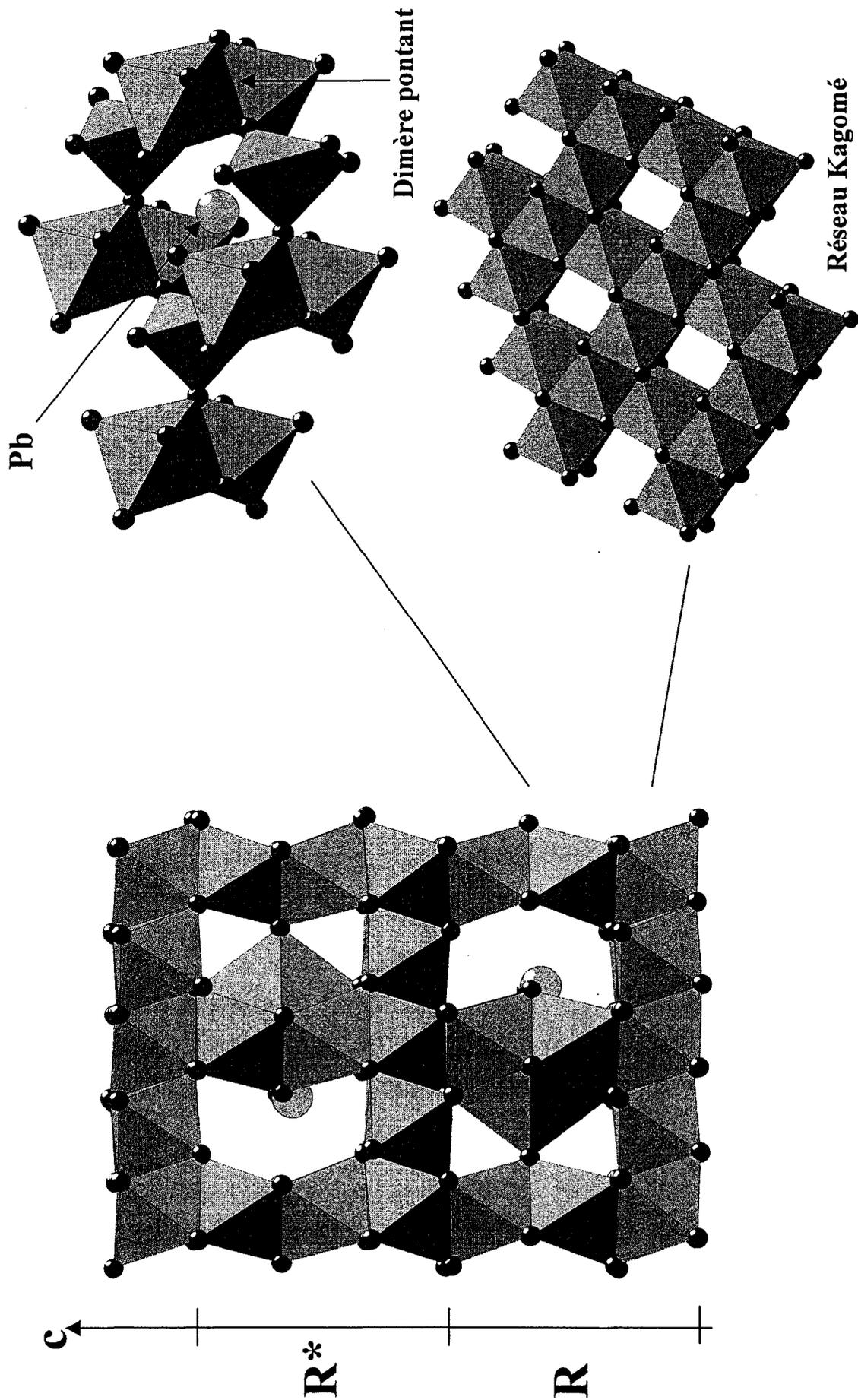


Figure II-17 : Structure de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$.

$\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$ présente plusieurs particularités qui justifient des travaux d'investigation à venir :

- 1) Il est composé des motifs Kagomé isolés les uns des autres magnétiquement et électriquement.
- 2) Il présente une valence unique Mn(IV) au sein de ce motif.
- 3) Il peut être une alternative intéressante au vanadium d'un point de vue fondamental dans des phases très largement étudiées.

II-4- Essais de synthèse.

Des essais de synthèse à une température comprise entre 850°C et 950°C ont été effectués afin d'obtenir ce nouveau composé pur, Ils sont regroupés dans le tableau II-7.

Tableau II-7 : Différents réactifs utilisés à la synthèse de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$.

Réactifs	Proportions	Synthèse
$\text{PbO} / \text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{V}_2\text{O}_5$	3 / 1,67 / 1	Sous air
$\text{PbO} / \text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$	3 / 2,5 / 1	Sous air
$\text{PbO} / \text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{MnO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5$	3 / 2 / 1 / 1	Sous vide
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7 / \text{PbO} / \text{Mn}_2\text{O}_3$	1 / 1 / 2,5	Sous air
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7 / \text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{MnO}_2$	1 / 0,5 / 0,5	Sous vide
$\text{Pb}_2\text{MnO}_4 / \text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$	1,5 / 1,75 / 1	Sous air

Malheureusement, le produit prépondérant de toutes ces synthèses s'est avéré être $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Comme le montre le cliché de diffraction X en fonction de la température du mélange $\text{PbO} / \text{Mn}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$ (3 / 2,5 / 1) effectué de 400°C à 950°C sous air (Figure II-18), le composé apparaît entre 730°C et 800°C accompagné de la phase prépondérante que l'on obtient à la fin $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Ces résultats ayant été obtenus très récemment, il ne nous a pas encore été possible d'isoler $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$. Mais des essais de synthèse entre 730°C et 800°C sont actuellement en cours.

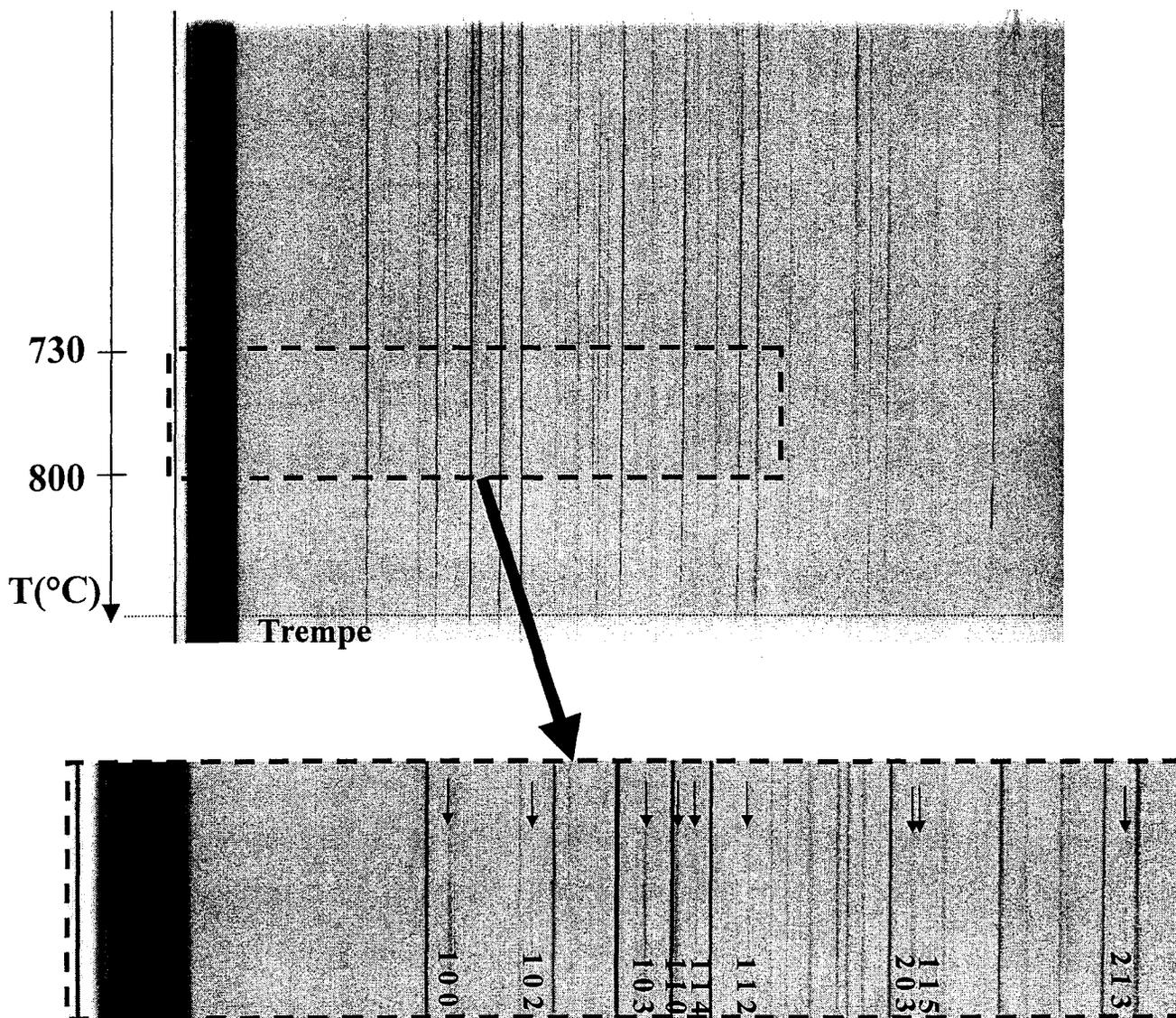
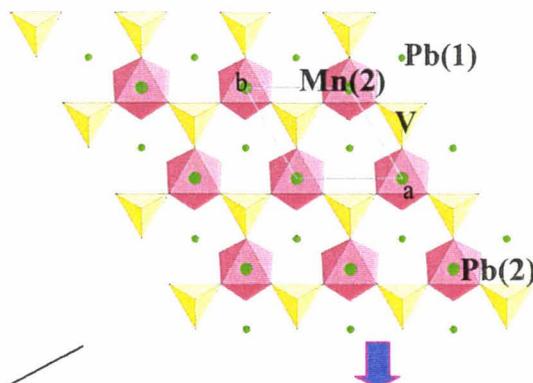
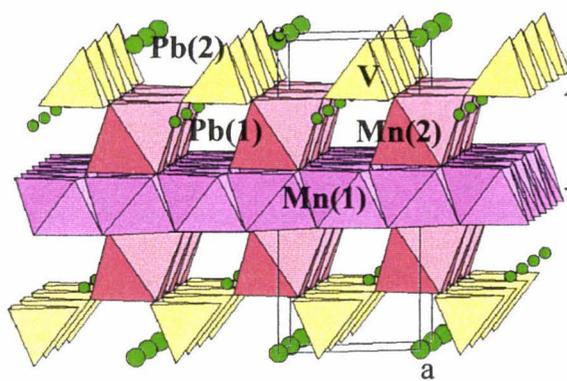


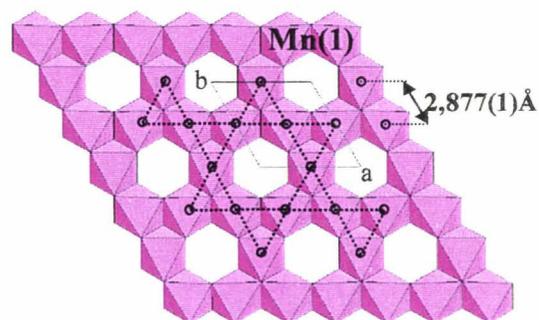
Figure II-18 : DXHT du mélange $PbO / Mn_2O_3 / V_2O_5$ (3 / 2,5 / 1) effectué de 400°C à 950°C. $Pb_3Mn_5V_2O_{16}$ apparaît entre 730°C et 800°C. Les raies correspondantes sont marquées d'une flèche et leur indexation précisée.

$\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$ composé de Mn^{II} et Mn^{IV}

Trigonal
 $a=5,754(2)\text{\AA}$
 $c=11,475(5)\text{\AA}$
 $Z=1, P\bar{3}m1$



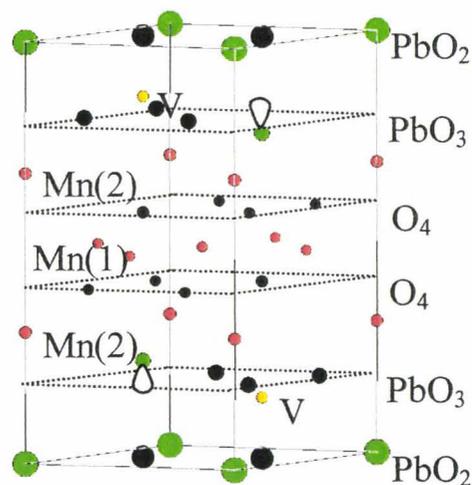
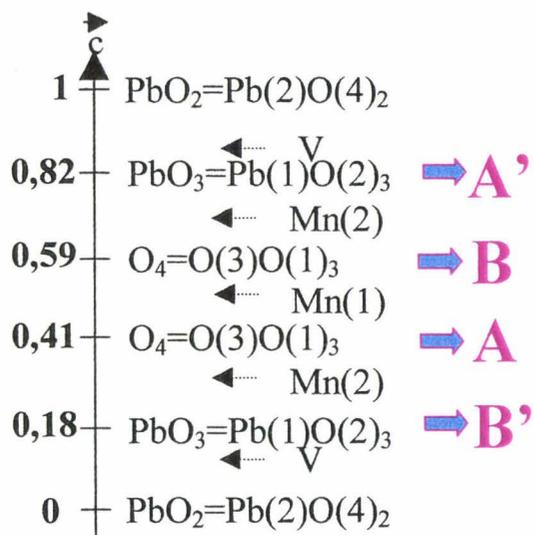
Mn(2) au degré II
 Couche $[\text{Mn}(2)\text{VO}_9]$



Mn(1) au degré IV
 $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ en réseau Kagomé



Empilement hexagonal compact (ABA'B')



Conclusion générale

Par synthèse en conditions hydrothermales à partir de nitrate de bismuth basique et d'oxyde de cuivre en milieu basique, nous avons obtenu des phases dérivées de Bi_2CuO_4 . L'étude structurale sur monocristal conduit à la formule $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$. La structure de ce composé se déduit de celle de Bi_2CuO_4 par le remplacement de façon aléatoire de deux atomes de cuivre consécutifs de l'empilement de plan-carrés CuO_4 par un atome de bismuth qui occupe le centre du polyèdre formé par les huit atomes d'oxygène. Il faut alors admettre, soit un déficit en oxygène qui n'a pas pu être mis en évidence par l'affinement du taux d'occupation à partir d'un diagramme de diffraction des neutrons, soit une oxydation partielle du cuivre selon le schéma: $2\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Cu}^{3+}$. Le moment effectif déduit des mesures de susceptibilité magnétique dans le domaine paramagnétique est en accord avec ce schéma.

La décomposition thermique de $\text{Bi}_{2,08}\text{Cu}_{0,84}\text{O}_4$ passe par une suite de compositions $\text{Bi}_{2+x}\text{Cu}_{1-2x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x \leq 0,08$ pour conduire à 700°C à un mélange de Bi_2CuO_4 et Bi_2O_3 . Il semble donc, que dans nos conditions expérimentales, nous ayons obtenu la limite d'une solution solide $\text{Bi}_{2+x}\text{Cu}_{1-2x}\text{O}_4$.

Le comportement magnétique à basse température correspond à celui des phases précédemment formulées " Bi_2CuO_4 " préparées par voie hydrothermale, différent de celui de Bi_2CuO_4 préparé par voie solide. Les phases " Bi_2CuO_4 " obtenues par voie hydrothermale appartiennent donc vraisemblablement à la solution solide que nous avons mise en évidence

L'addition dans le mélange réactionnel de nitrate de plomb permet d'obtenir un composé similaire dans lequel deux atomes de cuivre sont parfois remplacés par un atome de plomb. La formule du composé étudié est $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$. De façon surprenante le taux de Cu^{3+} est le même que précédemment (0,08).

Le broyage préalable du mélange utilisé à la synthèse de $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,04}\text{Cu}_{0,92}\text{O}_4$ dans KOH permet la formation d'un précurseur qui, par traitement en conditions hydrothermales, conduit à la formation d'une phase du type Bi_2CuO_4 mais de paramètres de maille et de formulation différents. La spectroscopie IR met en évidence la présence d'ions nitrate dans cette phase. Malheureusement la diffraction neutronique ne nous a pas permis de localiser sans ambiguïté ces ions nitrate. Le comportement magnétique de cette phase est proche de celui de $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Cu}_{1-2x})\text{O}_4$.

En conclusion, bien que beaucoup de travaux aient déjà été publiés sur Bi_2CuO_4 , la modification des conditions expérimentales de synthèse, permet d'envisager la préparation de nombreux composés de formulation et de propriétés différentes. Nous avons montré notamment la possibilité d'oxyder partiellement le cuivre.

Dans ce travail de thèse, nous avons également préparé des monocristaux de deux nouveaux vanadates à base de plomb dont les structures par diffraction X sur monocristal ont été déterminées.

$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_{8,5}$ est constitué de chaînes de type rutile, contenant du vanadium III, reliées entre elles par des entités divanadates pour former des feuillets. La cohésion entre les feuillets est assurée par les ions Pb^{2+} . La formule cristallographique de cette phase est $\text{Pb}_2(\text{V}^{\text{III}}\text{O})(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_7)_{0,5}$. Nous avons montré une filiation structurale intéressante entre ce composé et les vanadates de V(IV) de formule $\text{A}_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{VO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}$). Cette filiation permet d'envisager la préparation de nombreux vanadates ou phosphates par "condensation" entre les tétraèdres VO_4 ou PO_4 .

$\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$ possède une structure résultant de la succession de couches compactes de formules O_4 et PbO_3 . Des blocs $\text{PbO}_3\text{-O}_4\text{-O}_4\text{-PbO}_3$ sont séparés par des couches lacunaires PbO_2 . Les atomes de vanadium occupent les sites tétraédriques entre les couches PbO_3 et PbO_2 . Les atomes de manganèse sont de deux types. Les atomes Mn(1) occupent les sites octaédriques formés par deux couches O_4 successives pour former un réseau de type Kagomé, alors que les atomes Mn(2) occupent les sites octaédriques formés par une couche O_4 et une couche PbO_3 . Les distances interatomiques et les sommes des valences de liaison permettent d'attribuer sans ambiguïté les degrés d'oxydation +4 et +2 à Mn(1) et Mn(2) respectivement. La structure est comparée à celles des phases du type magnétoplombite et $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$.

Différentes substitutions peuvent être envisagées à partir de $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$. Il est également possible de prévoir la synthèse de nouveaux composés en formulant différentes séquences d'empilement des couches de type $\text{O}_4, \text{AO}_3, \text{AO}_2, \dots$ ($\text{A}=\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$) et différentes occupations des sites tétraédriques et octaédriques.

Références

1. J.C. Boivin, J. Trehoux et D. Thomas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **276C**, 1105 (1973).
2. J.C. Boivin, J. Trehoux et D. Thomas, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **99**, 193 (1976).
3. R. Arpe et Hk. Muller-Buschbaum, *Zeits. Anorg. Allg. Chem.*, **426**, 1 (1976).
4. K. Sreedhar, P Ganguly et S. Ramasesha, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **21**, 1129 (1988).
5. K. Sreedhar et P. Ganguly, *Inorg. Chem.*, **27**, 2261 (1988).
6. J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carjaval, F. Sapina, M.J. Sanchis, R. Ibanez et D. Beltran-Porter, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **2**, 2205 (1990).
7. R. Troc, J. Janicki, I. Filatow, P. Fischer et A. Murasik, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **2**, 6989 (1990).
8. K. Yamada, Ki. Takada, S. Hosoya, Y. Watanabe, Y. Endoh, N. Tomonaga, T. Suzuki, T. Ishigaki, T. Kamiyama, H. Asano et F. Izumi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**(7), 2406 (1991).
9. H. Ohta, K. Yoshida, T. Matsuka, T. Nanba, M. Motokawa, K. Yamada, Y. Endo et S. Hososya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**(8), 2921 (1992).
10. M. Ain, G. Dhalenne, O. Guiselin et B. Hennion, *Phys. Rev. B*, **47**(13), 8167 (1993).
11. B. Roessli, P. Fischer, A. Furrer, G. Petrakovskii, K. Sablina, V. Valkoux et B. Fedoseev, *J. Appl. Phys.*, **73**(10), 6448 (1993).
12. M.J. Konstantinovic et Z.V. Popovic, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **6**, 10357 (1994).
13. M.J. Konstantinovic, Z. Konstantinovic et Z.V. Popovic, *Phys. Rev. B*, **54**(1), 68 (1996).
14. L.E. Sviskov, V.A. Chubarenko, A.Ya. Shapiro, A.V. Zalesky et G.A. Petrakovskii, *J. Exp. Theor. Physics*, **86**(6), 1228 (1998).
15. A.I. Pankrats, D. Yu. Sobyenin, A.M. Vorotinov et G.A. Petrakovskii, *Solid State Comm.*, **109**(4), 263 (1999).
16. N. Tanaka et K. Motizuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**(5), 1755 (1998).
17. H. Ohta, Y. Ikeuchi, S. Kimura, S. Okubo, H. Nojiri, M. Motokawa, et S. Hososya, K. Yamada et Y. Endo, *Physica B*, **246-247**, 557 (1998).
18. P.K. Sharma, A. Ramanab et N.Y. Vasanthacharya, *Mater. Res. Bull.*, **31**(8), 913 (1996).
19. A.V. Zalesky, V.G. Krivenko, T.A. Khimuch, N.E. Ainbinde et A.A. Bush, *J. Magn. Mater.*, **127**, 281 (1993).
20. R. Szymczak, H. Szymczak, A.V. Zalesky et A.A. Bush, *Phys. Rev. B*, **50**(5), 3404 (1994).

21. R. Szymczak, H. Szymczak, A.V. Zalessky et A.A. Bush, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, 1573 (1995).
22. F. Abraham, D. Thomas et G. Nowogrocki, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **98**, 25 (1975).
23. H. Kleitz, T. Iharada, F. Abraham, G. Mairesse et J. Fouletier, *Sensors Actuators B*, **13-14**, 27 (1993).
24. F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **28-30**, 529 (1988).
25. F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **40-41**, 934 (1990).
26. R.N. Vannier, *Thèse de doctorat* (1992)
27. G. Mairesse, , *Fast Ion Transport in Solids*, ed. B. Scrosati et al (Kluwer, Dordrecht 1993)
28. J.C. Boivin et G. Mairesse, *Chem. Mat.*, **10(10)**, 2870 (1998).
29. A.C. Dhaussy, *Thèse de doctorat* (1998).
30. O. Mentré, *Thèse de doctorat* (1994).
31. O. Mentré, F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **125**, 91 (1996).
32. O. Mentré, A.C. Dhaussy, F. Abraham et H. Steinfinck, *J. Solid State Chem.*, **130**, 223 (1997).
33. A.C. Dhaussy, F. Abraham, O. Mentré et H. Steinfinck, *J. Solid State Chem.*, **126**, 328 (1996).
34. O. Mentré, A.C. Dhaussy, F. Abraham, E. Suard et H. Steinfinck, *Chem. Mat.*, **11(9)**, 2408 (1999).
35. O. Mentré, A.C. Dhaussy, F. Abraham et H. Steinfinck, *J. Solid State Chem.*, **140**, 417 (1998).
36. J.C. Boivin, P. Conflant et D. Thomas, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 1503 (1976).
37. N. Bettahar, P. Conflant, J.C. Boivin, F. Abraham et D. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, **46(3)**, 297 (1985).
38. J. Geb et M. Jansen, *J. Solid State Chem.*, **122**, 364 (1996).
39. J. Beille, R. Cobonel, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, P. Lekay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J.L. Tholence et R. Tournier, *C.R. Acad. Sci.*, **304**, 1097 (1987).

40. J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte et J.C. Park, *Physica C*, **173**, 139 (1991).
41. N. Henry, O. Mentré, F. Abraham et J.C. Boivin, *Chem. Mat. Soumise*.
42. C. Henmi, *Miner. Mag.*, **59**, 545 (1995).
43. J.C. Boivin, P. Conflant et D. Thomas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **t282C**, 749 (1976).
44. R. Arpe et Hk. Muller-Buschbaum, *Z. Naturforsch*, **31b**, 1708 (1976).
45. P. Conflant, J.C. Boivin et D. Thomas, *Rev. Chimie Miner.*, **t14**, 249 (1977).
46. N. Bettahar, P. Conflant et F. Abraham, *J. Alloys Comp.*, **188**, 211 (1992).
47. J. De Meulenaer et H. Tompa, *Acta Cryst.*, **19**, 1014 (1965).
48. SAINT ver. 6,2, *Bruker Analytical X-Ray Systems* (1999).
49. G. M. Sheldrick, SHELXTL NT ver. 5,1, *Bruker Analytical X-Ray Systems* (1998).
50. J. Rodriguez-Carjaval, FULLPROF 98 ; Laboratoire Brillouin (CEA-CNRS), France.
51. IMIX-PC (1997).
52. E. Morin, G. Wallez, S. jaulmes, J. C. Couturier et M. Quarton, *J. Solid State Chem.*, **137**, 283 (1998).
53. A. Verbaere, R. Marchand et M. Tourboux, *J. Solid State Chem.*, **23**, 383 (1978).
54. R. D. Shannon, *J. Appl. Phys.*, **73**(1), 348 (1993).
55. P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **64**, 253 (1921).
56. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York (1939).
57. A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958).
58. D. Brown et Altermatt, *Acta Cryst.* **B41**, 244 (1985).
59. N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura et A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.*, **139**, 321 (1998).
60. J. Ozols, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis*, **4**, 87 (1950a).
61. J. Ozols, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis*, **5**, 83 (1950a).
62. J. Ozols, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis*, **6**, 49 (1950a).
63. G. Gattow et D. Scott, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **324**, 31 (1963).
64. G. Kiel, *Untersuchungen über Wismut(III)-nitrate*. Thesis, Georg-August-Univ. Göttingen (1967).
65. B. S. Breic, D. Kolar, F. Lazarini et M. Malesic, *Monatsh. Chem.*, **104**, 365 (1973).
66. F. Lazarini, *Acta Cryst.*, **B34**, 3169 (1978).

67. F. Lazarini, *Cryst. Struc. Commun.*, **8**, 69 (1979).
68. F. Lazarini, *Acta Cryst.*, **B35**, 448 (1979).
69. F. Lazarini, *Acta Cryst.*, **C41**, 1144 (1985).
70. JCPDS-ICCD (1993).
71. P.E. Werner, L. Eriksson et M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367 (1985).
72. H. Kodama, *J. Solid State Chem.*, **112**, 27 (1994).
73. J.F. Ackerman, *J. Solid State Chem.*, **62**, 92, (1986).
74. D. Pelloquin, M. Louër et D. Louër, *J. Solid State Chem.*, **112**, 182 (1994).
75. O. Mentré, M. Huvé et F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **145**, 186 (1999).
76. J.B. Goodenough, *Les Oxydes des Métaux de Transition*, ed. Gauthier-Villars (1973).
77. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
78. J. Galy et A. Carpy, *Acta Cryst.*, **B31**, 1794 (1975).
79. D. Dutreilh, C. Chevalier, M. El-Ghozzi, D. Avignat et J.M. Montel, *J. Solid State Chem.*, **142**, 1 (1999).
80. A. L. Patterson et J. S. Kasper, *Intl. Tables for X-Rays Crystallography*, **Volume2**, 342, Kynock Press, Birmingham, England (1965).
81. L. Katz et R. Ward, *Inorg. Chem.*, **3**, 205 (1963).
82. J. P. Besse, *Galerie* (1998).
83. X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras et J.C. Joubert, *J. Solid State Chem.*, **56**, 171 (1985).
84. P.B. Moore, P.K. Sen Gupta et Y. Le Page, *Am. Miner.*, **74**, 1186 (1989).
85. M.E. Roy, J.P. Besse, R. Chevalier et M. Gasperin, *J. Solid State Chem.*, **67**, 185 (1987).
86. Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama et H. Asano, *J. Solid State Chem.*, **92**, 261 (1991).
87. Y. Kanke, *Phys. Rev. B*, **60**, 3764 (1999).
88. Y. Uchida, Y. Kanke et Y. Onoda, *Proc. 6th Int ; Conf ; on Ferrites*, Tokyo, p.722 (1992).
89. Y. Uchida, Y. Kanke, J.S. Lord et P.C. Riedi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, 163 (1995).
90. J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, ed. F.A. Cotton (1963).
91. J. Darriet et M.A. Subramaniam, *J. Mater. Chem.*, **5**, 543 (1995).

