

5037
2004
263

N° d'ordre : 3537

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE
DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THESE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE/ STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS

PRESENTEE PAR

Marie COLMONT



**Complémentarité DRX / MET / RMN : ordre vs. désordre
dans les nouveaux oxyphosphates de bismuth**

Soutenue publiquement le 17 décembre 2004

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	Rapporteurs	C. MULLER	Professeur	L2MP Toulon
		D. PELLOQUIN	Chargé de Recherche	CRISMAT Caen
	Examineurs	J. HADERMANN	Docteur	EMAT Anvers
		M. HUVE	Professeur	LCPS Lille
		O. MENTRE	Chargé de Recherche	LCPS Lille
		L. MONTAGNE	Professeur	LCPS Lille

Sommaire

Introduction générale

Sommaire

Chapitre I :

Association de rubans polycationiques dans de nouveaux oxyphosphates de bismuth

I - Généralités	9
1 - Nomenclature	9
2 - Formule développée.....	9
II - Mise en évidence de la séquence DtTTt / TtDtT	10
1 - Préparation des monocristaux et affinement structural	10
2 - Description de la structure	13
3 - Intercroissance.....	16
4 - Comparaison avec $\text{Bi}_{-6.2}\text{Cu}_{-6.2}\text{P}_5\text{O}_{28}$, rôle particulier du cadmium.....	16
5 - Synthèses de phases isomorphes.....	17
III - Code d'interprétation HREM	19
1 - Règles structurales	19
2 - Etablissement du code	20
2 - 1 Localisation des rubans doubles	20
2 - 2 Localisation des rubans triples	23
3 - Vérification de la validité du code.....	26
4 - Du code à la formulation de nouveaux composés	28

IV - Application de la méthode à la formulation d'un nouveau composé de séquence TT / DtDt.....	29
1 - Diffraction électronique	30
2 - Structure approchée et formulation à partir de la microscopie haute résolution	31
3 - Résolution structurale sur monocristal.....	33
3 - 1 Collecte des intensités	33
3 - 2 Affinement structural : cas particulier des groupements phosphates ...	33
3 - 3 Description de la structure	36
3 - 4 Description des tunnels.....	38
4 - Synthèse de phases isomorphes.....	40
5 - Comparaison des structures au cadmuim et mixtes Co/Cd.....	41
6 - Phénomène supplémentaire.....	42
V - Etude de la structure de séquence TtDtTtDt / TTtTTt.....	44
1 - Imagerie haute résolution.....	44
2 - Ensemble des composés isomorphes	46
3 - Résolution structurale du composé de séquence tDtTtDt / TTtTTt.....	47
3 - 1 Collecte des intensités	47
3 - 2 Description de la structure	50
3 - 3 Particularité : une symétrie monoclinique.....	51
3 - 4 Occupation des tunnels.....	52
4 - Propriétés magnétiques.....	54
VI - Récapitulatif.....	55
Fiche résumé 1	57
Annexe 1
Méthodes expérimentales.....	59
Annexe 2

Compléments sur le composé $\text{Bi}_{5.4}\text{Cd}_{5.11}\text{Cu}_{2.28}\text{P}_5\text{O}_{28}$	63
Compléments sur le composé $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.72}\text{Co}_{1.29}\text{P}_3\text{O}_{17}$	66
Compléments sur le composé $\text{Bi}_{-3.88}\text{Cd}_{-3.68}\text{P}_3\text{O}_{17}$	67
Compléments sur le composé $\text{Bi}_{3.78}\text{Cd}_{3.57}\text{Cu}_{1.5}\text{P}_{3.5}\text{O}_{16}$	69

Chapitre II :

Cas des rubans de largeur n tétraèdres, $n > 3$

I - Nouvelle séquence Dtt / H'	77
1 - Mise en évidence d'un nouveau contraste HREM.....	77
2 - Etude cristallographique	78
2 - 1 Collecte des intensités	78
2 - 2 Affinement structural	79
2 - 3 Nouveaux rubans H'.....	81
2 - 4 Occupation des tunnels.....	83
2 - 5 Multiplication du paramètre a	84
3 - Interprétation du contraste.....	84
II - Séquence H'/Q'tt	86
1 - HREM : nouveau contraste.....	86
2 - Etude cristallographique	87
2 - 1 Collecte des intensités	88
2 - 2 Affinement structural	88
2 - 3 Description de la structure.....	91
2 - 4 Justification de la symétrie monoclinique	92
3 - Analyse de l'image haute résolution, cas des rubans Q'.....	93
4 - Observation d'un défaut local précurseur d'un nouveau type de chaînes	94

III - Application du nouveau code à la caractérisation structurale «ab initio»; la nouvelle séquence P't / tP' 96

- 1 - Etude microscopique : prédiction de la structure 96**
- 2 - Accord avec le modèle 99**

IV - Vers des plans $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, rubans infinis 101

- 1 - Structure de $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$ 101**
- 2 - Nouvel exemple de feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ phosphatés ; structure de $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$ 104**
 - 2 - 1 Synthèse du composé 104
 - 2 - 2 Collecte des intensités 105
 - 2 - 3 Affinement et description de la structure 106
 - 2 - 4 Comparaison de $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$ avec $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$ 108
- 3 - Feuillettes $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et inter feuillets mixtes Cu/P 109**
 - 3 - 1 Etude de la maille moyenne 110
 - 3 - 1 - 1 Collecte des intensités 110
 - 3 - 1 - 2 Description de la maille moyenne 111
 - 3 - 2 De la maille fondamentale à la maille de surstructure 112
 - 3 - 3 Travail dans la maille de surstructure 115
 - 3 - 3 - 1 Affinement structural 115
 - 3 - 3 - 2 Discussion 118
- 4 - Une structure isotype au lithium ? 121**
- 5 - Conclusion 123**

Fiche résumé 2 121

Annexe 3 127

- Compléments sur le composé $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$ 127**
- Compléments sur le composé $\text{Bi}_{5.62}\text{Cu}_{2.07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ 130**
- Compléments sur le composé $\text{Bi}_6\text{ZnF}_2\text{O}_6(\text{PO}_4)_2$ 134**
- Compléments sur le composé $\text{Bi}_6\text{CuP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$ 136**

Chapitre III :

Des composés ordonnés versus désordonnés ?

I - Des composés désordonnés ?..... 141

1 - Diffraction des rayons X :..... 141

2 - Etude par diffraction des neutrons 142

2 - 1 Partie expérimentale. 143

2 - 2 Principe de l'affinement..... 144

2 - 3 Résultats et discussion..... 144

3 - Observation du désordre par spectroscopie infrarouge 147

4 - Résonance Magnétique Nucléaire du ³¹P..... 148

5 - Conclusion..... 150

II - Des composés ordonnés ? 150

1 - Comparaison des diffractogrammes de RX et de neutrons 150

2 - Microscopie électronique en transmission : évidence d'un ordre à longue distance..... 152

2 - 1 Diffraction électronique..... 152

2 - 2 METHR : mise en évidence d'un ordre dans le composé tTTtD / TtDtT. 156

III - Ordre à longue distance : structure de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{1,02}\text{Pb}_{1,79}(\text{PO}_4)_2\text{O}_3$ 159

1 - Rappels sur la structure moyenne..... 160

2 - DE : du vecteur de modulation au super groupe d'espace 161

2 - 1 Mise en évidence de la surstructure..... 161

2 - 2 Groupe de super espace..... 161

3 - Arrangement à grande périodicité 163

IV - Ordonner les phases désordonnées 164

1 - La voie chimique 165

1 - 1 Formulation 165

1 - 2 Utilisation du fluor..... 166

2 - Effet de la pression	166
3 - La voie thermique.....	169
V - Bilan	170
Annexe 4
Affinements neutrons des $\text{Bi}_{1.2}\text{M}_{1.2}\text{PO}_{5.5}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$ et Mn).....	171

Chapitre IV :

Complémentarité diffraction des RX/RMN dans l'étude de phases désordonnées

I - De la nécessité d'allier diffraction des rayons X et RMN.....	179
1 - Domaines d'utilisation de la complémentarité RX / RMN	181
2 - Etude de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$	189
2 - 1 Etude cristallographique.....	189
2 - 2 Etude par diffraction des neutrons	190
2 - 3 Etude ^{31}P de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$	193
3 - Etude de la solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$	196
3 - 1 Etude cristallographique.....	196
3 - 2 Détermination du groupe d'espace de BiCd_2PO_6 par RMN du ^{113}Cd . 197	
3 - 3 Etude ^{31}P RMN de la solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$	199
3 - 3 - 1 Influence des premiers voisins du phosphate.....	199
3 - 3 - 2 Influence des seconds voisins du phosphate	210
4 - Discussion	216
II - Cas d'un composé désordonné	217
1 - Spectre ^{31}P	217
2 - Spectre en ^{17}O	218
2 - 1 RMN haute résolution de l' ^{17}O	218

$^{2-2}^{17}\text{O}$ de BiCd_2PO_6	219
$^{2-3}^{17}\text{O}$ de $\text{Bi}_{\sim 1.2}\text{Zn}_{\sim 1.2}\text{PO}_{5.5}$	222
III - Conclusion	225
Fiche résumé 4	223
Annexe 5	
Affinement structural de $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_2\text{PO}_6$ ($x= 0.4, 0.6$ et 0.8)	229

Conclusion générale

Légende des tableaux	231
Légende des tableaux	251

Introduction générale

L'ensemble du travail présenté traite de la préparation et de la caractérisation de nouveaux composés appartenant au système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}$. Des études préliminaires à ce travail de thèse ont mis en évidence un certain nombre de composés classiquement décrits par un squelette inorganique formé de l'association de polyèdres oxygénés de cations, en l'occurrence association de tétraèdres PO_4 et de polyèdres MO_x . Dans ce cas, on attribue un rôle ionique au cation Bi^{3+} qui est donc considéré comme interstitiel au sein du réseau formé. Cette approche descriptive, rigoureusement inexacte, conduit néanmoins à des descriptions structurales aisées et parlantes. En fait, il est évident que l'influence d'un cation tel que Bi^{3+} sur l'édifice tridimensionnel bâti est primordiale, celui-ci étant impliqué dans des liaisons fortes avec ses voisins oxygénés (on mesure souvent des distances Bi-O proches de 2 Å). Ainsi, il apparaît nécessaire de sonder le rôle particulier de ce cation. Nous allons voir que cette démarche a ouvert de vastes champs de réflexions, et a solutionné un certain nombre de problèmes structuraux...

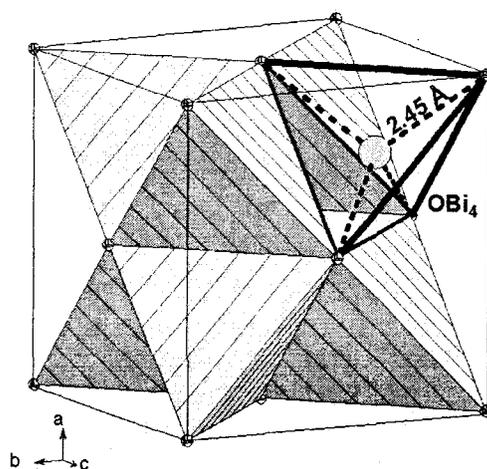


Figure 1 : Structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ présentée en termes d'arrangements OBi_4 et $\square\text{Bi}_4$

Cette étude a été réalisée par analogie avec $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ^[1-4] de structure type-fluorine décrite par association de tétraèdres OBi_4 et $\square\text{Bi}_4$ (de par l'existence d'un quart de lacunes sur

¹ J. Huang and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **100**, 170 (1992).

² J. Huang, Q. GU and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **105**, 599 (1993).

³ I. Radosavljevic, J. S. O. Evans and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **137**, 143 (1998).

⁴ I. Radosavljevic, J. S. O. Evans and A. W. Sleight, *J. of Alloys Compd.* **284**, 99 (1999).

les sites oxygénés) reliés par des arrêtes (cf. figure 1). Cette notion de tétraèdres de coordination cationique d'un anion n'est pas unique et a également été appliquée aux phases de structure type KSbO_3 , telles que $\text{Bi}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$ ($M = \text{Ru, Os, Pt}$)⁵⁻⁶ et $\text{A}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ ⁷ ($A = \text{La, Bi}$) dans lesquelles les cavités du réseau formé par le métal de transition et l'oxygène sont occupées par des tétraèdres OBi_4 ou OLa_4 soit isolés, soit reliés entre eux par des arrêtes, figure 2.

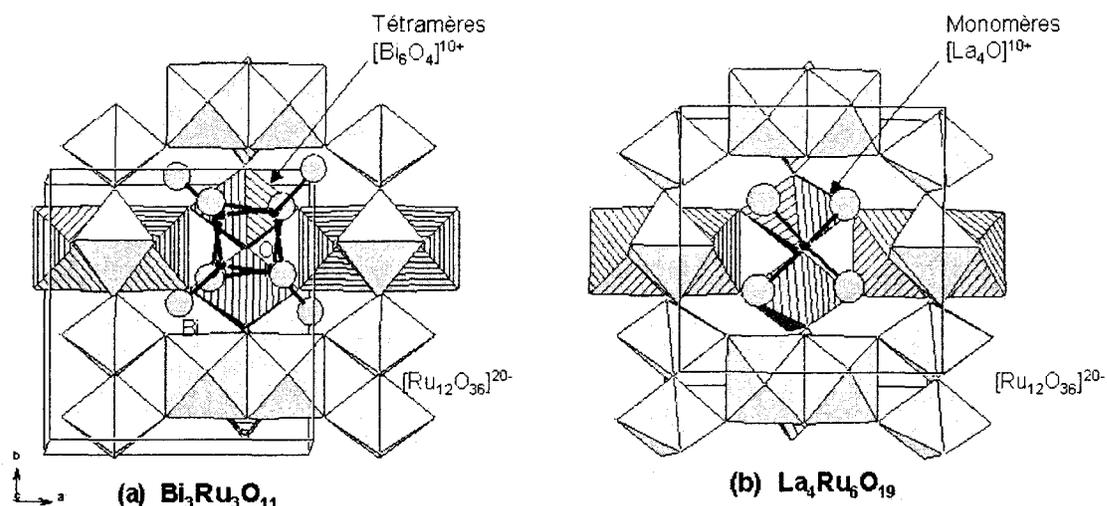


Figure 2: Occupation des grandes cavités du groupe octaédrique $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$ par (a) un cluster O_4Bi_6 construit par association de tétraèdres partageant des arrêtes dans $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et (b) par un tétraèdre La_4O dans $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$.

De la même manière, dans les systèmes concernés par notre étude, il a été montré le rôle particulier des ions O^{2-} jouant le rôle « oxo », c'est à dire non impliqués dans les groupements phosphates⁸. Intéressons-nous aux composés BiMPO_5 ($M = \text{Ni, Co, Pb}$ et Mn)^[9-12] et BiM_2PO_6 ($M = \text{Cd, Zn, Mn, Mg, Ca, Cu, Pb...}$)^[13-21] étudiés depuis une dizaine d'années.

⁵ F. Abraham, D. Thomas and G. Nowogrocki, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **98**, 25 (1975).

⁶ A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1177 (1974).

⁷ F. Abraham, J. Tréhoux and D. Thomas, *Mater. Res. Bull.*, **12**, 43 (1977).

⁸ F. Abraham, O. Cousin, O. Mentre and E. M. Ketatni, *J. Solid State Chem.* **167**, 168 (2002).

⁹ F. Abraham and M. Ketatni, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 429 (1995).

¹⁰ M. Ketatni, F. Abraham and O. Mentre, *Solid State Sciences* **1**, 449 (1999).

¹¹ S. Nadir, J. S. Swinnea and H. Steinfink, *J. solid State Chem.* **148**, 295 (1999).

¹² X. Xun, S. Uma and A. W. Sleight, *J. alloys Compd.* **338**, 51 (2002).

¹³ J. Huang, Q. Gu, and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **105**, 599(1993).

¹⁴ F. Abraham, M. Ketatni, G. Mairesse, and B. Mernari, *Eur. J. Solid State Chem.* **31**, 313 (1994).

¹⁵ N. Tancret, PhD dissertation, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, Septembre 1995.

¹⁶ A. Mizrahi, J. P. Wignacourt and H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **133**, 516 (1997).

¹⁷ A. Mizrahi, J. P. Wignacourt, M. Drache and P. Conflant, *J. Mater. Chem.* **5**, 901 (1995).

La recherche de l'environnement cationique des ions « oxo » de BiMPO_5 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Pb}$) conduit à la mise en évidence de chaînes infinies $[\text{OBiM}]^{3+}$ formées par la mise en commun d'arrêtes de tétraèdres OBi_2M_2 , figure 3.

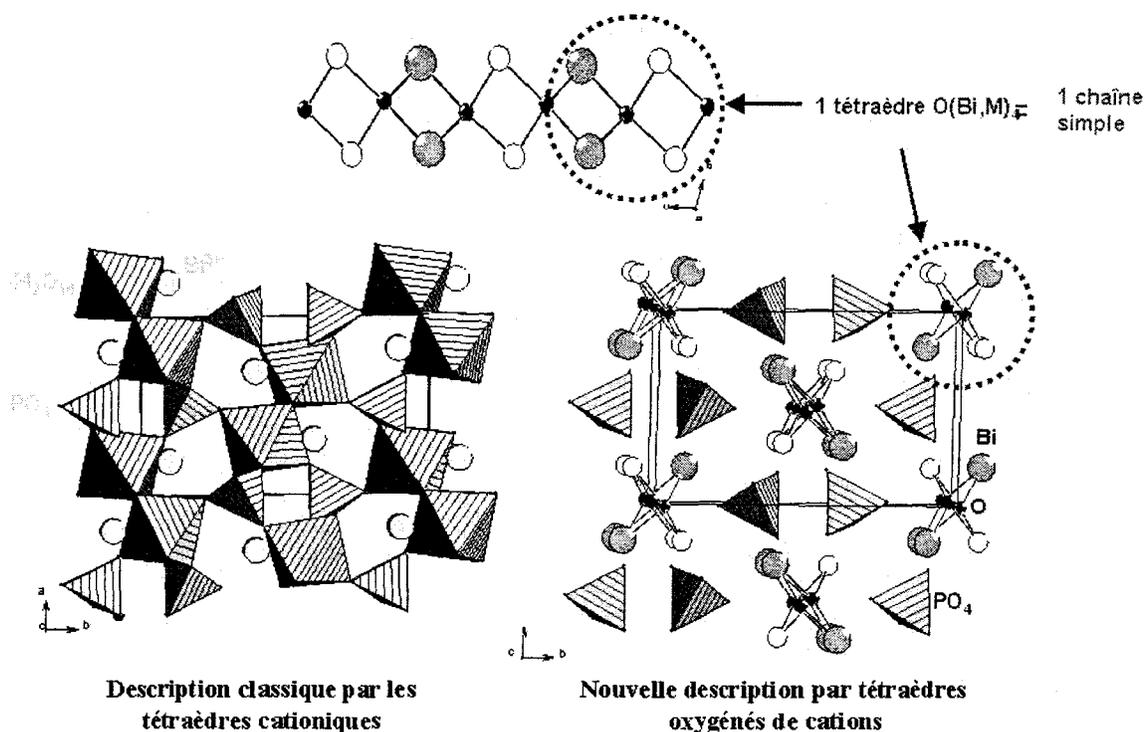


Figure 3 : Schéma de BiMPO_5 présentant la description classique avec association de polyèdres M_2O_{10} , PO_4 et de Bi^{3+} interstitiels et la nouvelle description dans laquelle on a des chaînes infinies de largeur 1 tétraèdre.

Dans BiM_2PO_6 les rubans $[\text{O}_2\text{BiM}_2]^{3+}$ mis en évidence sont doubles, c'est à dire de la largeur de deux tétraèdres comme le montre la figure 4. Il faut rappeler que ces composés cristallisent dans des mailles de paramètres et de réseau différents en fonction de la nature du cation M^{2+} . La variation du réseau (en général de B à P) est due à deux atomes d'oxygène des phosphates qui sont ou ne sont plus équivalents ; ceci sera discuté dans le dernier chapitre.

Dans les deux cas (BiMPO_5 et BiM_2PO_6), on retrouve donc des structures formées de l'association de tétraèdres $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ entourées par les groupes PO_4 . Notons la relation

¹⁸ M. Ketatni, B. Mernari, F. Abraham and O. Mentre, *J. solid State Chem.* **153**, 48 (2000).

¹⁹ S. Giraud, A. Mizrahi, M. Drache, P. Conflant, J. P. Wignacourt and H. Steinfink, *Solid State Sciences* **3**, 593 (2001)

²⁰ F. Abraham, M. Ketatni and B. Mernari, *Advanced materials Research*, **1**, 2 (1994)

²¹ X. Xun, S. Uma, S. Yokochi and A. W. Sleight *J. Solid State Chem.* **167**, 245 (2002).

structurale aisée à partir de cette description et la justification d'un paramètre de maille commun à ces deux composés ($\sim 5.2 \text{ \AA}$) qui est intrinsèque à l'existence même des tétraèdres $O(\text{Bi},M)_4$.

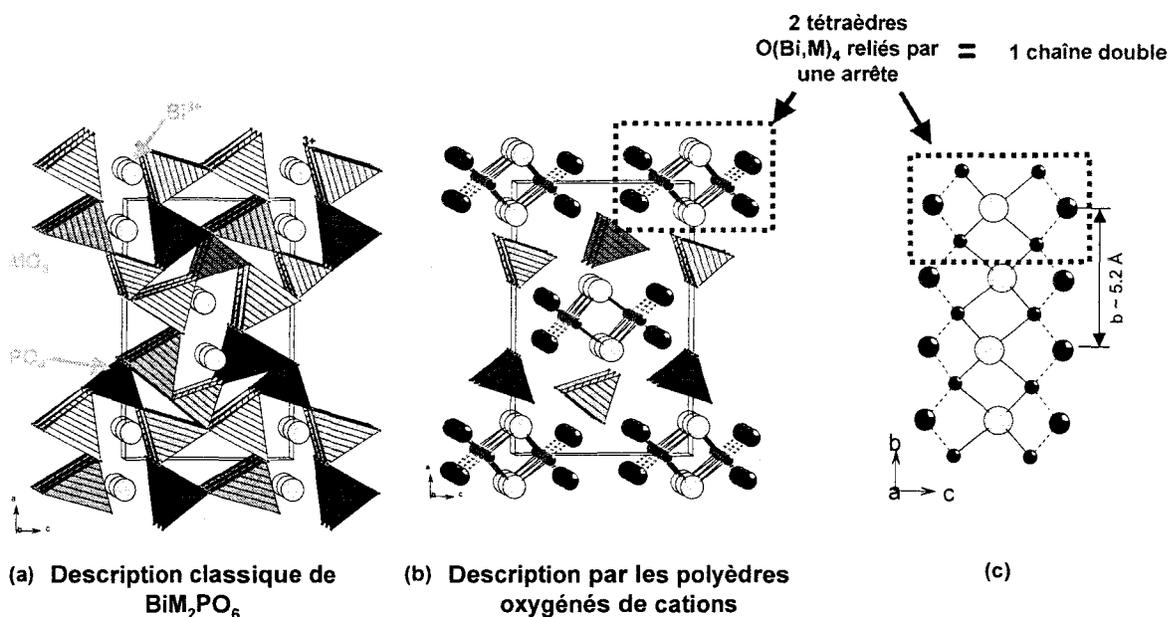


Figure 4 : Structure de BiM_2PO_6 montrant, (a) dans la description classique le lien entre les polyèdres CuO_3 , PO_4 et les cations Bi^{3+} interstitiels, (b) la projection de la structure suivant $[010]$ montrant l'arrangement des chaînes $(\text{O}_2\text{BiM}_2)^{3+}$ et (c) les rubans infinis de largeur 2 tétraèdres.

En fait, la plupart des composés formés de Bi, M (cation divalent) et P peuvent être facilement décrits en termes de groupements cationiques infinis ressemblant à des rubans formés par association de tétraèdres $O(\text{Bi},M)_4$ par les arrêtes⁸. La largeur de ceux-ci peut varier de $n = 1, 2, 3 \dots$ tétraèdres.

Ainsi, dans $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ⁸ les rubans ne sont pas isolés mais reliés entre eux par un atome de cuivre terminal, formant ainsi des plans crénelés de polycations de formule $(\text{O}_3\text{Bi}_2\text{Cu}_{1.5})^{3+}$, figure 5 (a). Dans le cas de $\text{Bi}_{6+x}\text{M}_y(\text{PO}_4)\text{O}_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)⁸ on a la création de feuillets 2-D formés de l'association de trimères de tétraèdres. Les feuillets obtenus sont isolés les uns des autres par les PO_4 , figure 5 (b).

⁸ F. Abraham, O. Cousin, O. Mentre and El M. Ketatni, *J. Solid State Chem.* **167**, 168 (2002).

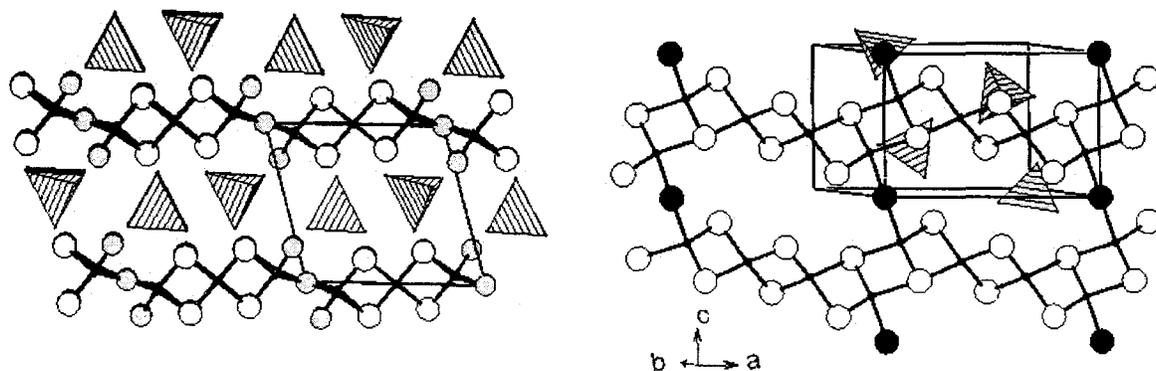


Figure 5 : Autre possibilité de formation de rubans triples, la liaison par a) un sommet dans $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ et b) par une arête de tétraèdre dans $\text{Bi}_{6-x}\text{M}_y(\text{PO}_4)_4$.

En résumé, disons que cette description originale est particulièrement bien adaptée à la plupart des oxyphosphates de bismuth et de métaux de transition :

- (i) D'une part parce qu'elle permet d'établir des relations topologiques entre tous les composés de cette famille⁵ via des paramètres de maille communs propres aux tétraèdres élémentaires.
- (ii) D'autre part, l'étude structurale de certains composés récemment isolés a montré l'existence d'un désordre important sur la plupart des positions cristallographiques ET anioniques.

La figure 6 montre, dans la maille orthorhombique, les différents atomes localisés dans les composés « désordonnés » $\text{Bi}_{-1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$)⁸. Typiquement, on trouve un grand nombre d'anions O^{2-} (sites non remplis) plus ou moins bien localisés autour des P centraux et des « tunnels » montrant une occupation erratique de cations M^{2+} , qui peut même dans les cas extrêmes se traduire par des cylindres continus de densité électronique résiduelle parallèle à l'axe des tunnels. Les zones plus ordonnées encadrées sur la figure 6 contiennent des atomes d'oxygène et de bismuth avec en périphérie, de manière surprenante, des sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$. **Insistons sur le fait qu'en focalisant sur les polyèdres oxygénés des cations, cette structure ne peut être décrite de par le caractère partiellement rempli de la plupart des sites cristallographiques.**

L'utilisation du modèle descriptif à base de tétraèdres $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ permet ainsi une visualisation claire de la structure. On met alors en évidence une structure basée sur l'arrangement de rubans polycationiques $(\text{O}_3\text{Bi}_{-2.4}\text{M}_{-1.6})^{+4.4}$ de largeur trois tétraèdres entourés

par les PO_4 très désordonnés. On a la création des tunnels M^{2+} entre les rubans, dont la coordination est assurée par les atomes d'oxygène des PO_4 . Il en est de même pour $\text{Bi}_{-2}\text{Pb}_{-1}\text{Mn}_{-1}\text{O}_4(\text{PO}_4)_2$ ²² « désordonné » et que l'on peut décrire par des rubans triples reliés les uns aux autres par un axe 4 (figure 7).

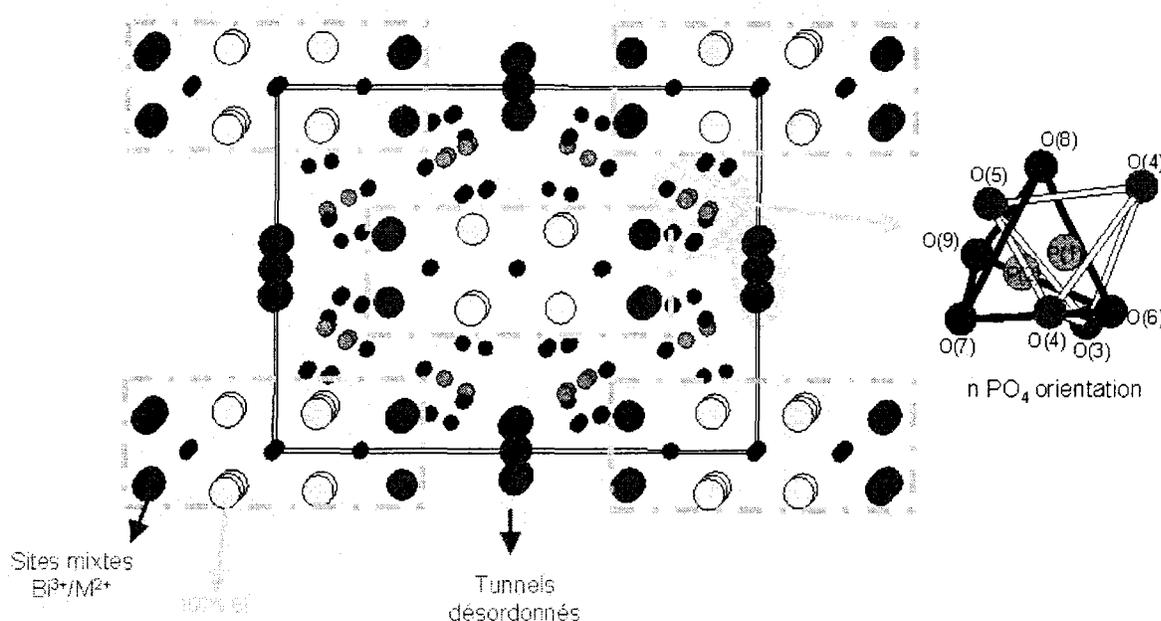


Figure 6 : Schéma de la structure de $\text{Bi}_{-1,2}\text{M}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ projetée suivant l'axe b montrant les anions O^{2-} mal localisés autour du P, des tunnels partiellement occupés de cations M^{2+} . Les zones encadrées correspondent à des zones plus ordonnées contenant des oxygènes et du bismuth.

A ce stade, disons que le caractère désordonné des PO_4 semble résulter de l'existence des sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ périphériques, les phosphates s'adaptant à un environnement local différent d'une maille à l'autre. Les atomes d'oxygène des PO_4 servant de relais (d'un point de vue de la coordination anionique) entre les sites mixtes et les tunnels, il paraît logique que l'occupation de ces derniers soit également désordonnée. Cet aspect sera largement développé dans la troisième partie, traitant de la notion de désordre.

Les différents types de rubans observés laissent imaginer la synthèse de nombreux nouveaux composés par jeu de construction, (i) – soit en associant au sein d'une même structure des rubans de nature différente; (ii) – soit en augmentant la taille des rubans. En effet, la mise en évidence de rubans de largeur $n = 1, 2, 3$ tétraèdres conduit à envisager leur extension à l'infini : les plans $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ présents dans les phases d'Aurivillius (dont les composés

²² O. Cousin, M. Huvé, P. Roussel, O. Perez and H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **165**, 324 (2002).

BIMEVOX^{23,24} mis en évidence et caractérisés au laboratoire sont un exemple bien connu). Ces différentes entités laissent envisager une grande quantité de nouvelles phases possibles à synthétiser et caractériser. La figure 8 permet de visualiser les entités disponibles.

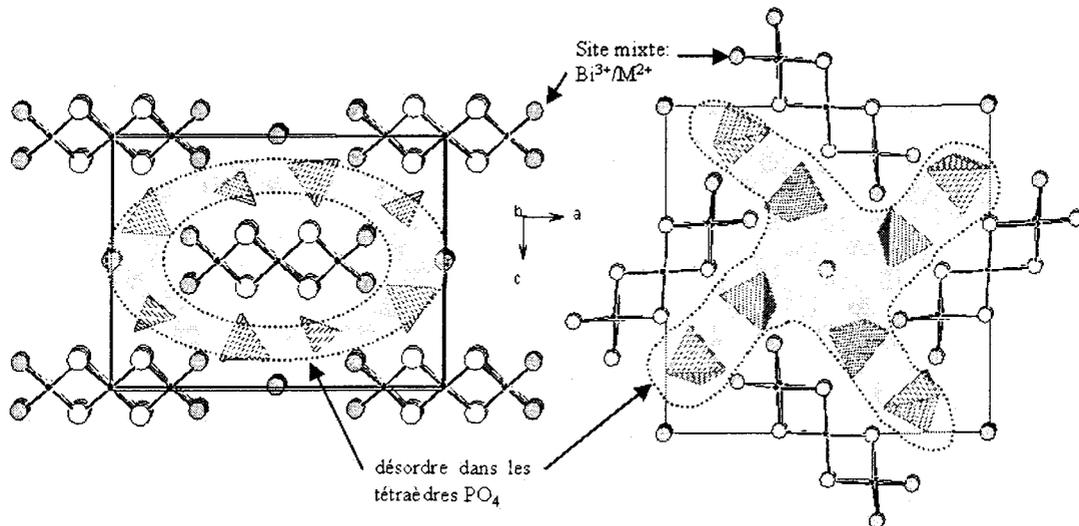


Figure 7 : (a) $\text{Bi}_{1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$ et (b) $\text{Bi}_2\text{PbMnO}_4(\text{PO}_4)_2$, deux structures présentant des rubans triples avec à leurs extrémités des sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ qui créent un désordre dans les groupements PO_4 (zone grisée). Dans $\text{Bi}_{1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$, les rubans sont parallèles entre eux alors que dans $\text{Bi}_2\text{PbMnO}_4(\text{PO}_4)_2$ ils se mettent en hélice.

La **première partie** portera donc sur la mise en évidence de nouvelles phases dérivées de celles présentées ci-dessus présentant des associations de rubans de différentes largeurs, allant même jusqu'aux feuilletés infinis. Nous dégagerons l'utilisation importante de la microscopie électronique en transmission, d'une part pour isoler les caractéristiques de chaque phase cristallite par cristallite en déterminant les paramètres de maille et la symétrie (diffraction électronique) et d'autre part pour prévoir les structures cristallographiques (microscopie électronique haute résolution). En effet, l'étude de BiM_2PO_6 et $\text{Bi}_{-1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$ permet de dégager quelques particularités structurales et d'établir un code facilitant l'analyse des images haute résolution.

La **seconde partie** traite de structures présentant des rubans de largeur $n > 3$ tétraèdres sur lesquels viennent se greffer des "ailerons" qui viennent stabiliser la chaîne, lui permettant de s'élargir et de s'étendre à l'infini dans quelques cas. De fait, des composés présentant des feuilletés infinis ont pu être mis en évidence.

²³ F. Abraham, M. F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **529**, 28 (1988).

²⁴ F. Abraham, M. J. C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **934**, 40 (1990).

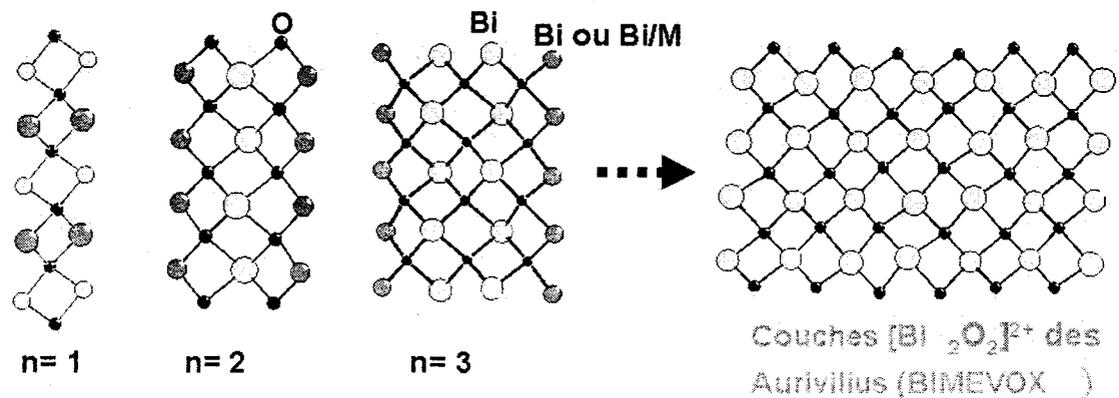


Figure 8 : Différents types de rubans allant des rubans $n = 1$ tétraèdres dans $BiMPO_5$, en passant par $n = 2$ dans BiM_2PO_6 , $n = 3$ dans $Bi_{-1,2}M_{-1,2}PO_{5,5}$ pour aller jusqu'aux feuillets infinis $Bi_2O_2^{2+}$ dans les phases de type Aurivillius.

La **troisième partie** est consacrée à la notion de désordre présent dans la majeure partie des phases étudiées. Son étude a été menée à plusieurs niveaux, conduisant à des indices contradictoires quant à l'existence réelle d'un désordre ou la mise en ordre suivant une grande périodicité. Ces résultats seront analysés, conduisant à une hypothèse raisonnable quant à la nature du « désordre ». Dans ce cadre nous comparerons les résultats issus de l'analyse par DRX, RMN, ME, IR, DN en tâchant d'en tirer le maximum d'informations. Ensuite, des essais de mise en ordre par voie chimique, par étude sous haute pression ou à basse température seront présentés.

La **quatrième partie** est dédiée à l'utilisation complémentaire de la Résonance Magnétique Nucléaire et de la diffraction des rayons X. En effet, l'étude par diffraction des rayons X fournit des informations structurales moyennes à l'échelle de la maille, tandis que la RMN est une sonde locale de l'environnement d'un noyau donné. La RMN des solides est une technique qui a bénéficié d'un nombre important d'avancées méthodologiques ces dernières années. Mon travail de recherche, financé par la région Nord Pas-de-Calais, a permis de relier méthodologie et applications de la RMN à la chimie du solide. Les matériaux que j'ai synthétisés se prêtent d'ailleurs très bien à cette étude complémentaire puisqu'ils présentent pour la plupart un désordre local qui pourra être caractérisé par RMN. Nous montrerons en particulier que la RMN permet de mettre en évidence une distribution statistique des cations dans une solution solide et nous pourrons relier les variations de paramètres RMN aux changements des paramètres de maille. Puis, nous étudierons par RMN de l'oxygène un composé présentant un désordre par analogie avec un composé de référence.

Chapitre I :

**Association de rubans polycationiques
dans de nouveaux oxyphosphates de
bismuth**

I - Généralités

1 - Nomenclature

Tout d'abord, nous avons décidé d'attribuer par convention le paramètre cristallin a à l'axe suivant lequel les rubans et les PO_4 s'empilent, b à l'axe infini des rubans et c à l'axe selon lequel les rubans et les tunnels s'arrangent selon des séquences plus ou moins complexes. Afin de pouvoir différencier facilement les différentes phases identifiées dans les systèmes explorés, une nomenclature a été établie. Elle est basée sur l'arrangement suivant l'axe c des rubans doubles (= D), triples (= T) et des tunnels (= t). Les séquences centrées en $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ étant souvent indépendantes, nous les séparons par le préfixe /. Ainsi les phases ordonnées de type BiM_2PO_6 ont une structure D / D (figure 1 1 (a)) alors que les phases désordonnées $\text{Bi}_{1,2}\text{M}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$ ont une structure T / T (figure 1 1 (b)). Nous allons voir par la suite que cette nomenclature «non justifiée à ce stade» va nous être d'une grande utilité dans les cas plus complexes.

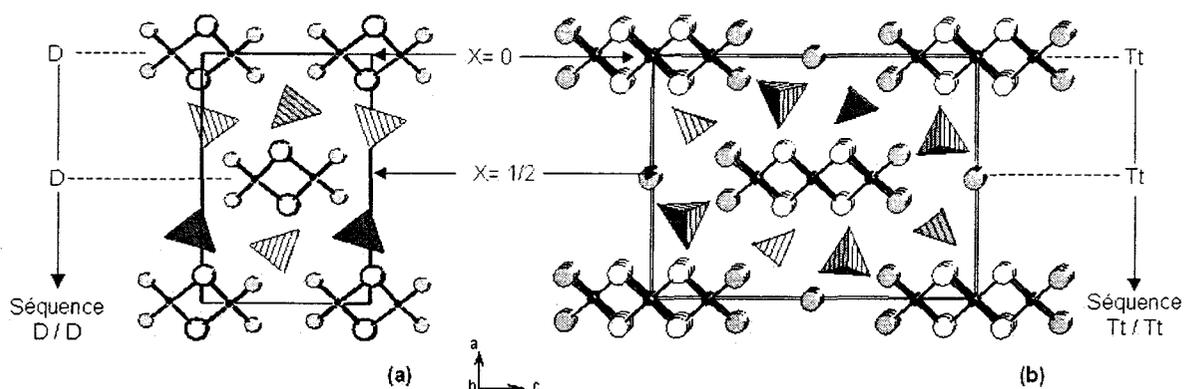


Figure 1 1 : Présentation des structures (a) BiM_2PO_6 et (b) $\text{Bi}_{1,2}\text{M}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$ projetées suivant l'axe b . L'axe a est bien l'axe perpendiculaire aux rubans et le c , celui suivant lequel les rubans sont alignés. La séquence proposée consiste à noter une chaîne double D, une triple T et un tunnel t. Les séquences centrées en $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ sont séparées par /. Les structures s'écrivent donc (a) D / D et (b) Tt / Tt.

2 - Formule développée

Partant de cette idée de structures constituées par association des différents blocs suivants :

- (1) de rubans polycationiques de formule $[(M, \text{Bi})_4\text{Bi}_{2n-2}\text{O}_{2n}]^{x+}$ doubles (D) pour $n = 2$,
et triples (T) pour $n = 3$,

(2) de phosphates (PO_4),

(3) et de tunnels (t),

nous proposons d'écrire les formules de nos phases de façon développée, c'est à dire détaillant le nombre de chaque bloc intervenant dans la structure. Les formules s'écrivent donc $D_x T_y t_z (\text{PO}_4)_w$ soit $[\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]_x [\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]_y t_z (\text{PO}_4)_w$.

Prenons à titre d'exemple le composé $\text{Bi}_{-1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$ de séquence Tt / Tt. Cette formule condensée peut s'écrire, de façon détaillée : $[\text{Bi}_{4.8}\text{M}_{3.2}\text{O}_6]_2\text{M}_{3.2}(\text{PO}_4)_8$.

II - Mise en évidence de la séquence DtTTt / TtDtT

1 - Préparation des monocristaux et affinement structural

A partir de la notion de rubans établie dans l'introduction, il nous est apparu intéressant de scruter certains systèmes chimiques ternaires ou quaternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO-M'O}$ à la quête de nouveaux composés. Dans un premier temps, nous avons privilégié les avec $M = \text{Cd}$ car des études préliminaires avaient mis en évidence des diffractogrammes de poudre très différents pour certaines compositions nominales du type $\text{BiCd}_1\text{M}_1\text{PO}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu} \dots$)¹. De plus, l'indexation de la phase majoritaire en présence indiquait systématiquement l'existence de deux paramètres de la maille orthorhombique communs à l'ensemble des phases : $a \sim 11.2$ Å et $b \sim 5.5$ Å, en bon accord avec un possible nouvel arrangement de rubans polycationiques.

Des cristaux de composition $\text{Bi}_{-5.4}\text{Cd}_{-5.11}\text{Cu}_{-2.28}\text{P}_5\text{O}_{28}$ ($a = 11.555$ (3), $b = 5.409$ (2), $c = 38.609$ (4) Å) ont été obtenus par chauffage d'un échantillon de composition BiCuCdPO_6 à 840°C pendant 10h suivi du refroidissement lent jusqu'à 540°C (1°C/h). Le four a ensuite été coupé. Une aiguille verte a été isolée du mélange inhomogène, testée, puis collectée. La formule approximative indiquée plus haut semble bien adaptée au désordre présent sur certains sites cristallographiques.

Les intensités ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Bruker SMART à détecteur bidimensionnel de type CCD (50 kV x 40 mA, monochromateur Mo $K\alpha$ -graphite). Les conditions de collecte sont présentées sur le tableau a2 1 de l'annexe 2. Une sphère totale correspondant à 3*600 photos a été collectée (3* 600 photos, 40 s par photo) pour une distance détecteur – cristal de 45 mm. Les intensités ont été extraites du jeu d'intensités collectées à l'aide du programme SaintPlus 6.02². Des corrections d'absorption basées sur l'indexation des faces ont été réalisées en utilisant le programme XPREP du logiciel SHELXTL avec dans un premier temps l'utilisation d'un coefficient d'absorption massique approximatif et finalement sa valeur exacte déduite du dernier affinement. Le jeu de données est ensuite corrigé de l'absorption due à la tige de verre ainsi que de l'absorption du détecteur ($\mu_r = 0$) en utilisant le programme SADABS³. Les réflexions collectées, le traitement réalisé ainsi que les résultats en fin d'affinement sont résumés dans le tableau a2 1 de l'annexe 2.

L'exploration d'une sphère réciproque a permis la collecte de 11170 réflexions regroupées en 3590 réflexions indépendantes dans le groupe ponctuel $m\bar{2}m$. L'observation des conditions d'extinction $0\ k\ l : k + l = 2n$ et $h\ k\ 0 : h = 2n$ suggère deux groupes d'espace possibles : $Pnma$ et $Pn2_1a$. Néanmoins le test de génération de seconde harmonique vérifié ultérieurement étant positif, l'affinement a été mené de façon préférentielle dans le groupe non centro - symétrique $Pn2_1a$.

L'étude par microscopie électronique réalisée sur un échantillon de composition $Bi_{-6,2}Cu_{-6,2}P_5O_{28}$ de structure analogue, et qui sera présentée par la suite, confirme les paramètres de maille $a \sim 11.5$, $b \sim 5.2$ et $c \sim 38$ Å. Chacun des clichés d'axe de zone est représenté sur la figure 1 2 (a) [001], (b) [100] et (c) [010]. Pour les clichés [001] et [100], on observe une différence de périodicité mais pas de décalage entre les deux zones de Laue. Pour [010] ZAP (zone axis pattern), aucun de ces deux phénomènes n'est observé. Tout cela conduit au symbole partiel d'extinction $Pn\text{-}a$. «-» signifie qu'il n'y a pas de plan de glissement perpendiculairement à l'axe b . La violation des conditions d'extinction $0\ k\ 0$, $k = 2n+1$ et $0\ 0\ l$, $l = 2n+1$ visible sur [001] et [100] ZOLZ est générée par double diffraction et disparaît par rotation du cristallite. La microscopie électronique confirme ici deux plans de

¹ F. Abraham, O. Cousin, O. Mentre and El M. Ketatni, *J. Solid State Chem.* **167**, 168 (2002).

² « SAINT+ » ver. 5.00, Bruker Analytical X-ray Systems, 1998.

³ SADABS V2.03, Bruker/Siemens Area detector absorption and corrections, 2001.

glissement. La différence de groupe d'espace peut venir de la présence ou de l'absence de cadmium dans l'échantillon qui modifie la symétrie suivant l'axe b.

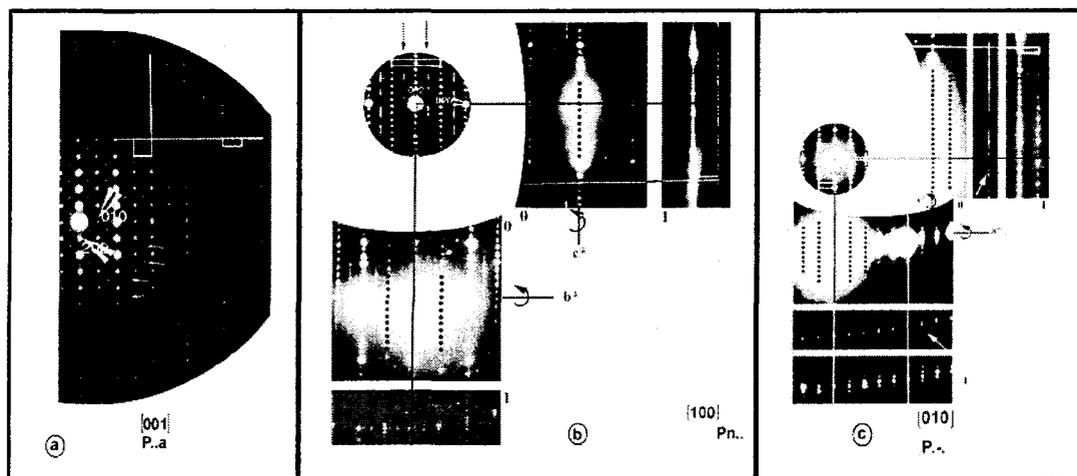


Figure 1 2 : Diffraction électronique réalisée sur l'échantillon $\text{Bi}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{P}_5\text{O}_{28}$. Clichés obtenus pour les axes de zone (a) [001], (b) [100] et (c) [010] mettant en évidence le symbole partiel d'extinction $Pn\text{-}a$ obtenu à partir des spots intenses. Les flèches blanches indiquent des spots supplémentaires peu intenses.

La détermination structurale commence par le calcul de la fonction de Patterson qui a permis de localiser les atomes des rubans : six atomes de bismuth, quatre de cadmium et un de cuivre. Huit atomes d'oxygène coordonnant les atomes lourds apparaissent sur la carte de Fourier Différence suivante. Dans le même temps les atomes de cuivre $\text{Cu}1 - 4$ occupant les tunnels sont localisés. Ils sont alignés suivant l'axe b mais leurs positions trop proches les unes par rapport aux autres ont conduit à l'affinement des taux d'occupation qui convergent vers des valeurs proches de 50% ($R_1 = 0.151$). La faible valeur des coefficients d'agitation thermique de certains atomes des « bouts de rubans » nous incite à y placer des occupations mixtes, d'où les sites $\text{Cd}1\text{A}/\text{Bi}1\text{A}$ et $\text{Cu}1\text{B}/\text{Cd}1\text{B}$ (Figure 1 3) dont les taux d'occupation s'affinent respectivement dans les proportions 0.6/0.4 et 0.49/0.51. L'agitation thermique anisotrope des atomes lourds conduit à $R_{\text{int}} = 0.138$. Les cinq atomes de phosphore sont ensuite localisés et introduits ($R_1 = 0.069$). Les atomes d'oxygène liés aux atomes de phosphore apparaissent ultérieurement de manière plus ou moins nette. Globalement, toutes les configurations mettent en évidence un désordre important dans les tétraèdres PO_4 ($1.349(6) < d(\text{P} - \text{O}) < 1.921(6)$ Å et $78.99(3) < \text{O} - \text{P} - \text{O} < 123.1(3)$) même si une configuration prédominante a pu être mise en évidence à chaque fois ici. A ce stade de l'affinement, une opération de macle $(-100 / 0 -1 \ 0 / 0 0 -1)$ a été considérée, comme souvent dans le cas de structures non centrosymétriques. L'affinement du taux cristal 1/cristal 2 conduit à 0.54/0.46(6). Afin d'obtenir une structure

finale électroniquement neutre, les taux d'occupation des atomes de cuivre des tunnels ont été fixés à des valeurs voisines de celles affinées, conduisant à un facteur d'accord final $R_1 = 0.051$. Ainsi, comme il a déjà été mentionné, la présence de sites mixtes Cd/Bi et Cd/Cu en bouts de rubans est associée à un désordre statistique dans l'occupation des tunnels (Cu1 – 4) et des multi-configurations des PO_4 . Les positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes de $Bi_{5.4}Cd_{5.11}Cu_{2.28}P_5O_{28}$ sont présentés dans le tableau a2 2 de l'annexe 2.

2 - Description de la structure

Dans cette structure également la présence d'un désordre important sur les atomes Cu1 – 4 ainsi que celle de sites mixtes rend la description des environnements cationiques difficile par un modèle classique consistant en l'association de polyèdres centrés sur les cations. Nous avons donc décidé d'appliquer la description précédente consistant en la mise en évidence de rubans polycationiques. Ainsi, l'association par les arêtes de tétraèdres $O(Bi,M)_4$ centrés sur l'oxygène conduit à l'apparition de groupements $[Bi1-2-3-4Cd2-3-5(Cd1A/Bi1A)O_6]$ de formule $[Bi_{4.4}Cd_{3.6}O_6]^{+8.3}$ et $[Bi5_2Cd4_2(Cu1A/Cd1A)O_4]$ i.e. $[Bi_2Cd_{3.02}Cu_{0.98}O_4]^{+6}$, formant respectivement des chaînes triples et doubles qui poussent suivant b et alignées suivant c, comme indiqué sur la figure 1 3. Les distances Bi, Cd et Cu – O varient dans une fourchette allant de 1.959(4) à 2.399(3) Å (cf tableau 1 1).

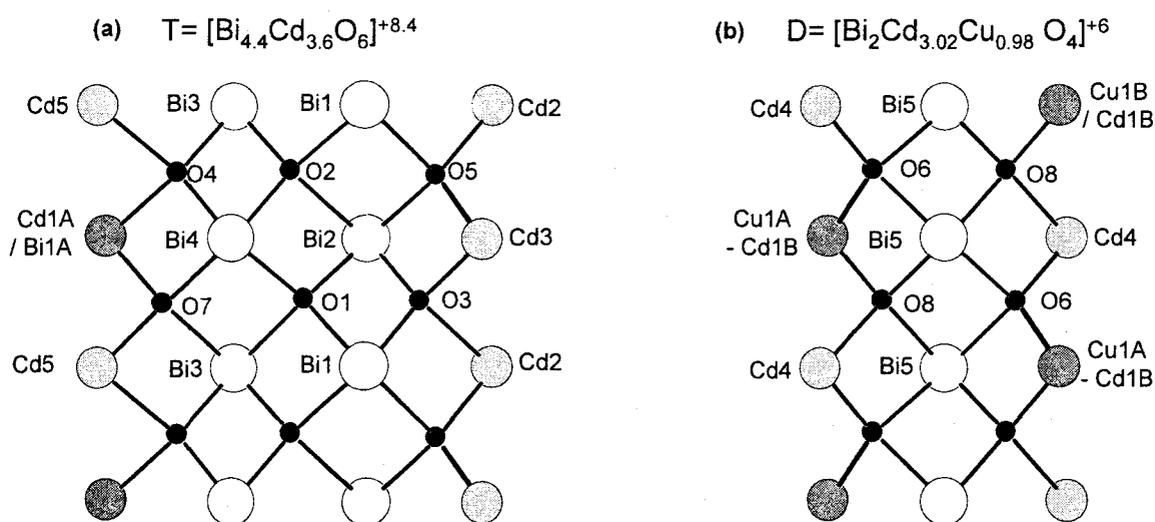


Figure 1 3 : (a) Rubans triples $T = [Bi_{4.4}Cd_{3.6}O_6]^{+8.4}$ et (b) doubles $D = [Bi_2Cd_{3.02}Cu_{0.98}O_4]^{+6}$ présentés perpendiculairement à a et avec les labels atomiques respectifs. Chaque atome d'oxygène est en configuration tétraédrique (4 voisins Bi, Cd et / ou Cu).

Notons que seuls les sites périphériques accueillent une occupation mixte $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$. Le choix de la nature chimique mixte du cation de bout de rubans est uniquement basé sur l'affinement structural sur monocristal. L'électroneutralité de la structure finale est compensée par une faible modification du taux d'occupation des cations Cu1 - 4 par rapport aux valeurs affinées. Les deux types de rubans sont alignés suivant c et séparés par des groupements PO_4^{3-} . La structure type correspond au terme DtTTt / TtDtT suivant notre nomenclature.

L'espace libre entre deux rubans triples et doubles successifs (de l'ordre de $\sim 7 \text{ \AA}$) est occupé par des groupements phosphates qui forment les tunnels occupés par les cations Cu1 - 4. (Figure 1 4). Ainsi, les cations de cuivre présents dans les tunnels forment des chaînes désordonnées, parallèles à l'axe b. Leur coordination par les sommets oxygénés des PO_4 n'a pas été étudiée en détail de par le caractère désordonné des PO_4 (observation par DRX de la forme majoritaire uniquement, mais de nombreux pics résiduels non introduits dans l'affinement). Le schéma 1 4 montre la structure affinée et l'espace inter-rubans désordonné.

La formule développée du composé synthétisé peut ainsi être écrite : $[\text{Bi}_{4.4}\text{Cd}_{3.6}\text{O}_6]_4[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.02}\text{Cu}_{0.98}\text{O}_4]_2\text{Cu}_{7.16}(\text{PO}_4)_{20}$, mettant ainsi en évidence au sein de la maille, la présence des 4 rubans triples, deux doubles ainsi que de tunnels partiellement remplis.

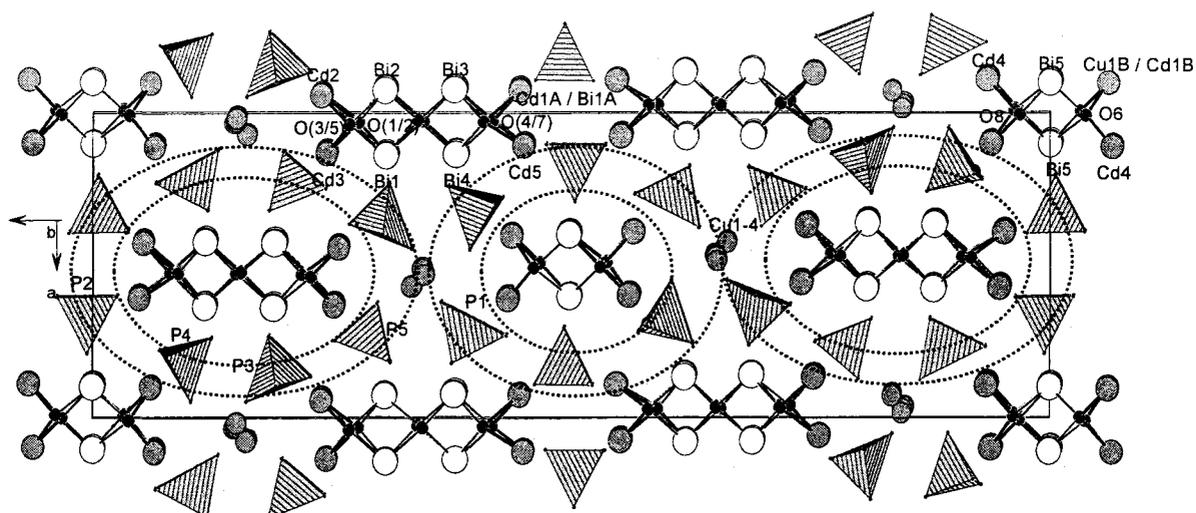


Figure 1 4 : Projection de la structure suivant l'axe b permettant la bonne visualisation des rubans. Les labels des atomes affinés ont été placés. Les couronnes grises représentent la zone de désordre dans l'espace inter-rubans.

Tableau 1 1 : Distances et angles caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{28}$.

<i>Environnement de Bi, Cd, Cu appartenant aux rubans</i>			
O - Bi	d (Å)	O - Bi	d (Å)
O1 - Bi1	2.325(3)	O5 - Bi1.	2.352(2)
O1 - Bi2	2.154(3)	O5 - Bi2	2.330(3)
O1 - Bi3	2.379(3)	O5 - Cd2	2.154(3)
O1 - Bi4	2.321(3)	O5 - Cd3	1.974(3)
O2 - Bi1	2.290(3)	O6 - Bi5	2.236(4)
O2 - Bi2	2.410(3)	O6 - Bi5	2.431(4)
O2 - Bi3	2.134(3)	O6 - Cu1B	1.959(4)
O2 - Bi4	2.280(3)	O6 - Cd4	2.154(3)
O3 - Bi1.	2.173(3)	O7 - Bi3	2.399(3)
O3 - Bi2	2.094(3)	O7 - Bi4	2.354(3)
O3 - Cd2	2.321(3)	O7 - Cd1A	2.097(3)
O3 - Cd3	2.165(3)	O7 - Cd5	2.077(3)
O4 - Bi3.	2.099(2)	O8 - Bi5	2.161(3)
O4 - Bi4	2.182(2)	O8 - Bi5	2.223(3)
O4 - Cd1A	2.331(2)	O8 - Cu1B	2.076(3)
O4 - Cd5	2.296(2)	O8 - Cd4	2.277(3)

<i>Environnement des PO₄</i>							
P - O	d (Å)	P - O - P	$\alpha(^{\circ})$	P - O	d (Å)	P - O - P	$\alpha(^{\circ})$
P1 - O1a	1.484(3)			P4 - O4a	1.458(5)		
P1 - O1b	1.762(5)			P4 - O4b	1.589(6)		
P1 - O1c	1.493(2)			P4 - O4b	1.632(5)		
P1 - O1d	1.435(4)			P4 - O4c	1.634(7)		
		O1a - P1 - O1c	117.5(9)			O4a - P4 - O4b	111.2(3)
		O1a - P1 - O1d	121.4(3)			O4a - P4 - O4c	94.1(5)
		O1b - P1 - O1a	98.5(1)			O4a - P4 - O4d	102.3(3)
		O1b - P1 - O1c	98.5(1)			O4b - P4 - O4c	104.7(3)
		O1b - P1 - O1d	94.1(3)			O4b - P4 - O4d	128.9(4)
		O1c - P1 - O1d	116.4(3)			O4c - P4 - O4d	110.1(3)
P2 - O2a	1.448(3)			P5 - O5a	1.524(4)		
P2 - O2b	1.465(2)			P5 - O5b	1.546(6)		
P2 - O2b	1.719(4)			P5 - O5c	1.414(5)		
P2 - O2c	1.452(4)			P5 - O5d	1.665(6)		
		O2a - P2 - O2b	118.7(5)			O5a - P5 - O5c	115.1(5)
		O2a - P2 - O2c	122.7(1)			O5a - P5 - O5d	118.1(3)
		O2a - P2 - O2d	102.1(3)			O5b - P5 - O5a	108.9(3)
		O2b - P2 - O2c	117.1(2)			O5b - P5 - O5c	98.5(1)
		O2b - P2 - O2d	101.2(4)			O5b - P5 - O5d	79.8(3)
		O2c - P2 - O2d	78.99(3)			O5c - P5 - O5d	123.1(3)
P3 - O3a	1.415(4)						
P3 - O3b	1.349(6)						
P3 - O3c	1.602(5)						
P3 - O3d	1.921(6)						
		O3a - P3 - O3c	108.0(4)				
		O3a - P3 - O3d	97.9(6)				
		O3b - P3 - O3a	120.4(5)				
		O3b - P3 - O3c	98.6(4)				
		O3b - P3 - O3d	94.1(3)				
		O3c - P3 - O3d	116.4(3)				

3 - Intercroissance

La figure 1 5 montre :

- (i) la structure projetée suivant l'axe b du composé $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{28}$ et
- (ii) la mise en évidence de la séquence DtTTt / TtDtT.

On peut considérer cette structure comme une intercroissance régulière de la phase Tt / Tt et D / D comme indiqué sur la figure 1 5.

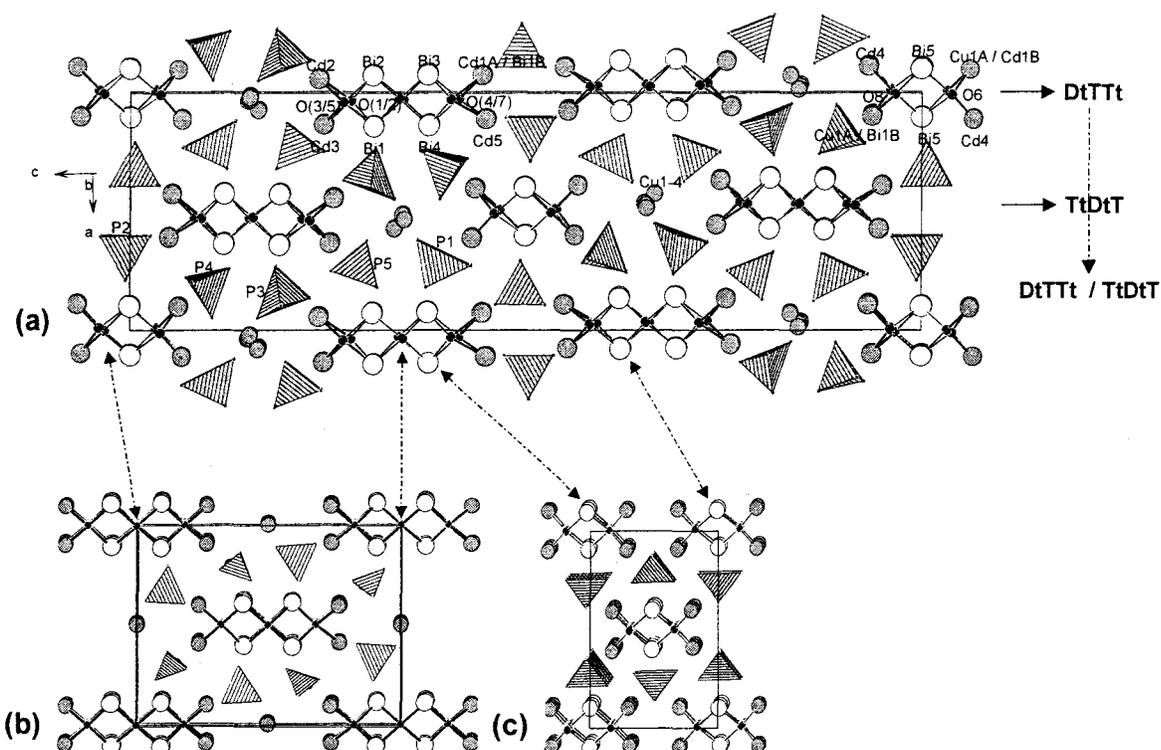


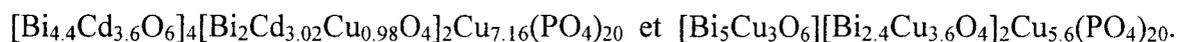
Figure 1 5 : (a) Projection suivant b de la structure de séquence DtTTt / TtDtT obtenue pour $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{28}$. Ce schéma met en évidence la présence de rubans doubles et triples, leur arrangement ainsi que l'existence de tunnels occupés par les cations Cu - 4 et entourés de groupements PO_4 . Ce matériau peut être considéré comme une intercroissance (b) du composé de séquence Tt / Tt et (c) du composé de séquence D / D.

4 - Comparaison avec $\text{Bi}_{-6,2}\text{Cu}_{-6,2}\text{P}_5\text{O}_{28}$, rôle particulier du cadmium

Parallèlement à cette étude, la structure de monocristaux de formule $\text{Bi}_{-6,2}\text{Cu}_{-6,2}\text{P}_5\text{O}_{28}$ a été affinée au laboratoire. La structure correspondant à cette phase présente également la séquence DtTTt / TtDtT, mais ne contient pas de cadmium. Ce composé cristallise également dans une maille orthorhombique de paramètres de maille, $a = 11.599(9)$, $b = 5.218(1)$, $c = 37.541(5)$ Å et de groupe d'espace $\text{Pn}2_1\text{a}$. La variation des paramètres de maille se ressent essentiellement sur la valeur du paramètre c qui passe à $38.608(4)$ Å dans le cas du composé

au cuivre et cadmium, ce qui est dû à l'introduction de cadmium dont le rayon ionique est beaucoup plus gros que le cuivre ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 0.78$ et $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.57\text{\AA}$). Tout d'abord grâce à l'existence de ces deux composés définis, on peut immédiatement déduire la flexibilité chimique de ce type structural qui peut adapter l'occupation de ses tunnels et la nature des bouts de rubans aux cations en présence, d'où la notion de solution solide qui se dégage.

De plus, d'après la structure affinée, les extrémités des rubans doubles de $\text{Bi}_{-6.2}\text{Cu}_{-6.2}\text{P}_5\text{O}_{28}$ accueillent des sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ alors que l'extrémité des rubans triples est uniquement constituée de Bi ou de Cu de manière ordonnée. Souvenons-nous que les cristaux de la phase cuivre/cadmium ont été préparés à partir d'une poudre de stœchiométrie $\text{Cu}/\text{Cd} = 1$. En examinant les formules développées des deux composés antagonistes du type $[\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]_2[\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]_4\text{t}_4(\text{PO}_4)_{20}$, on a respectivement :



Il apparaît une nette préférence de Cd^{2+} pour les sites en périphérie de rubans, dès que celui-ci se trouve en compétition avec un autre cation tel que Cu^{2+} . Ce résultat justifie les diversités structurales des phases obtenues par chauffage des composés $\text{Bi}_1\text{M}_1\text{Cd}_1\text{PO}_6$ et annoncées dans l'introduction¹.

5 - Synthèses de phases isomorphes

Comme nous l'avons déjà précisé, la première mise en évidence de la structure DtTTt / TtDtT découle de la préparation du composé BiCdCuPO_6 (que l'on peut également écrire : $\text{Bi}_5\text{Cd}_5\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_5\text{O}_{10}$). A la précision de la DRX, le diagramme sur poudre de cette phase semble monophasique. Après fusion, les monocristaux obtenus ont conduit à la formule finale $\text{Bi}_{5.43}\text{Cd}_{5.10}\text{Cu}_{2.33}(\text{PO}_4)_5\text{O}_{8.17}$ assez éloignée du mélange initial. En fait la préparation stœchiométrique d'un mélange d'une telle composition conduit à une phase pure, fort heureusement de mêmes paramètres de maille que le monocristal. De fait un certain nombre de composés a été préparé dans des stœchiométries attendues et a conduit, dans la plupart des cas, à un composé pur (à la DRX près).

Il est intéressant de noter que des composés purs ont été obtenus à la fois pour du cuivre ou pour un mélange de cuivre et de cadmium pour une même stœchiométrie. Néanmoins, tous les autres essais réalisés avec des cations de nature différente ont conduit soit pour Zn, Co et

¹ F. Abraham, O. Cousin, O. Mentre and El M. Ketatni, *J. Solid State Chem.* **167**, 168 (2002).

Mn à la synthèse de composés de séquence Tt / Tt, soit à des mélanges de plusieurs phases dans le cas d'autres cations tels que Pb, Mg, Ca... Les poudres ont été préparées dans des conditions expérimentales présentées en annexe 1.

Les paramètres de maille correspondant à différentes compositions sont indiqués dans le tableau 1 2. Ces résultats indiquent encore une fois la large flexibilité de composition de ce type structural, lié à son caractère désordonné. En fait, il semble que du moment que les rubans sont complètement occupés (malgré une occupation mixte Bi^{3+}/M^{2+} variable), les tunnels peuvent adapter leur occupation afin d'assurer la neutralité du cristal. Il est également intéressant de remarquer que la structure type peut être synthétisée avec du cuivre uniquement, du cadmium uniquement ou avec un mélange des deux.

Tableau 1 2 : Principales compositions ayant conduit à l'obtention d'une poudre plus ou moins pure présentant la structure DtTTt / TtDtT.

Formule du composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$Bi_{6.17}Cd_{6.17}(PO_4)_5O_{7.92}$		Mélange de phases : TT / DtDt + DtTTt / TtDtT	
$Bi_{5.4}Cd_{5.11}Cu_{2.28}P_5O_{28}$	11.555(5)	5.409(2)	38.609(4)
$Bi_5Cd_5Cu_1(PO_4)_5O_6$	11.667(5)	5.434(2)	38.76(2)
$Bi_5Cd_5Cu_5(PO_4)_5O_{10}$	11.544(5)	5.443(2)	38.57(2)
$Bi_{6.17}Cd_{4.75}Cu_{1.42}(PO_4)_5O_{7.9}$	11.517(6)	5.425(2)	38.73(2)
$Bi_{6.41}Cd_{3.21}Cu_{2.5}(PO_4)_5O_{7.82}$	11.579(4)	5.414(2)	38.86(1)
$Bi_5Cd_{2.85}Cu_{6.4}(PO_4)_5O_{9.25}$	11.668(5)	5.295(2)	38.04(1)
$Bi_{6.41}Cd_{2.5}Cu_{3.21}(PO_4)_5O_{7.82}$	11.661(5)	5.325(2)	37.96(1)
$Bi_5Cd_{2.15}Cu_{7.15}(PO_4)_5O_{9.25}$	11.677(3)	5.288(2)	37.99(1)
$Bi_5Cd_{1.85}Cu_{5.63}(PO_4)_5O_{7.5}$	11.678(5)	5.285(2)	37.98(1)
$Bi_{7.14}Cd_{1.07}Cu_{3.57}(PO_4)_5O_{7.85}$	11.593(8)	5.222(4)	37.67(3)
$Bi_{6.41}Cd_{0.38}Cu_{5.32}(PO_4)_5O_{7.82}$	11.598(7)	5.219(2)	37.55(2)
$Bi_{6.2}Cu_{6.2}(PO_4)_5O_7$	11.599(9)	5.218(1)	37.541(5)

En fait, tous ces composés ont des diagrammes de diffraction quasi identiques qui ne rendent pas bien compte de la variation du pourcentage de cuivre et/ou de cadmium dans les différents cas. Le taux de bismuth et de cadmium de l'échantillon font varier la valeur du paramètre de maille c (localisation en bout de chaînes). Différentes compositions permettent d'obtenir un échantillon de séquence voulue DtTTt / TtDtT, reflétant les différentes compositions des sites bouts de chaînes et des tunnels.

III - Code d'interprétation HREM

1 - Règles structurales

Quelques principes topologiques généraux ont pu être déduits de l'examen de ces matériaux. Il s'agit de règles empiriques qui se révéleront valables tout au long du travail à suivre. Nous les considérerons comme des règles à respecter dans l'aspect prospectif de formulation de nouvelles phases.

Les relations structurales existant entre les oxyphosphates sont liées à l'existence de rubans infinis polycationiques formés de l'association de tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$. Les structures sont basées sur un arrangement de ces rubans séparés par des tétraèdres PO_4 .

✂ La présence des rubans est à l'origine de deux paramètres de maille communs a et b :

- le paramètre b ($\sim 5.2 - 5.4 \text{ \AA}$) est caractéristique de la présence de rubans infinis et correspond à la hauteur de deux tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$ reliés par une arête.
- a ($\sim 11.5 - 12 \text{ \AA}$) vaut deux fois la distance entre deux rubans parallèles, séparés par les groupements PO_4 .
- Le paramètre c dépend de la nature des rubans et de leur arrangement.

✂ Les caractéristiques structurales déduites sont les suivantes :

- (1) La largeur des rubans est formée de l'association 1, 2, 3 ... n tétraèdres.
- (2) Des rubans de différentes largeurs peuvent s'associer au sein d'un même composé.
- (3) Sur les rubans, les tétraèdres centraux sont nécessairement OBi_4 alors que les extrémités peuvent accueillir des cations Bi^{3+} , M^{2+} ou des sites mixtes ($\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$), d'où une formulation générale pour les rubans doubles et triples : D = $[\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]$ et T = $[\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]$ (**règle 1**).
- (4) Les rubans doubles (D), de largeur $\sim 5 \text{ \AA}$ et triples (T), de largeur $\sim 8 \text{ \AA}$ sont respectivement entourés par 6 et 8 groupements PO_4 isolés, conduisant à une proportion $\text{PO}_4/\text{rubans}$ caractéristique (**règle 2**).

- (5) Les tunnels, occupés de façon partielle par des cations M^{2+} , existent si la distance entre les rubans est voisine de 7,5 Å suivant l'axe c (**règle 3**).
- (6) De façon moyenne, deux cations M^{2+} alignés suivant b dans un même tunnel doivent être séparés au moins de $b/2$ (~ 2.6 Å), d'où l'existence de deux atomes M par tunnel **au maximum** au niveau de la formulation du contenu d'une maille.

Ces règles sont résumées dans l'annexe détachable afin de faciliter la lecture de la suite de ce manuscrit.

2 - Etablissement du code

Nous allons dans cette section développer la mise en œuvre d'un code d'interprétation des images de microscopie électronique haute résolution applicable à un bon nombre de composés identifiés par la suite. Précisons déjà l'importance de la relation structure/HREM quant à l'aspect prospectif de la recherche de nouvelles phases. En effet, il n'est pas rare dans les systèmes Bi_2O_3 - P_2O_5 - MO de préparer des échantillons multiphasiques. La similitude présentée entre certains paramètres de maille de phases antagonistes ne permet pas facilement d'interpréter les diagrammes de diffraction X. L'aspect exploratoire d'un échantillon «cristallite par cristallite» est alors essentiel...

2 - 1 Localisation des rubans doubles

La structure des composés BiM_2PO_6 comporte uniquement des rubans doubles (structure D / D). Pour «recadrer» ces phases par rapport aux règles structurales, nous vérifions que le paramètre de maille $b \sim 5.2$ Å correspond à deux fois la hauteur d'un tétraèdre (Figure 4). Les rubans doubles, infinis suivant b, sont parallèles entre eux et séparés par six tétraèdres PO_4 isolés. Le paramètre $a \sim 11.5$ Å correspond à deux fois la distance entre deux rubans parallèles. L'espace entre deux rubans successifs alignés suivant c, de 3.5 Å, est insuffisant pour accueillir des cations M^{2+} .

Du point de vue de la microscopie, nous avons choisi de travailler sur un échantillon de BiCu_2PO_6 . Rappelons que par convention, l'axe b est associé au paramètre voisin de 5.2 Å. L'axe de zone le plus intéressant à regarder est donc [010] puisque qu'il permet d'obtenir des images perpendiculaires à la direction infinie des rubans et donc de bien mettre en évidence leur arrangement.

L'image obtenue pour l'axe de zone [010] est montrée en figure 1 7. Des images simulées sont ensuite calculées à partir des données structurales du composé et des paramètres du microscope, pour différentes valeurs d'épaisseur d'échantillon et de défocalisation de la lentille objective (figure 1 6).

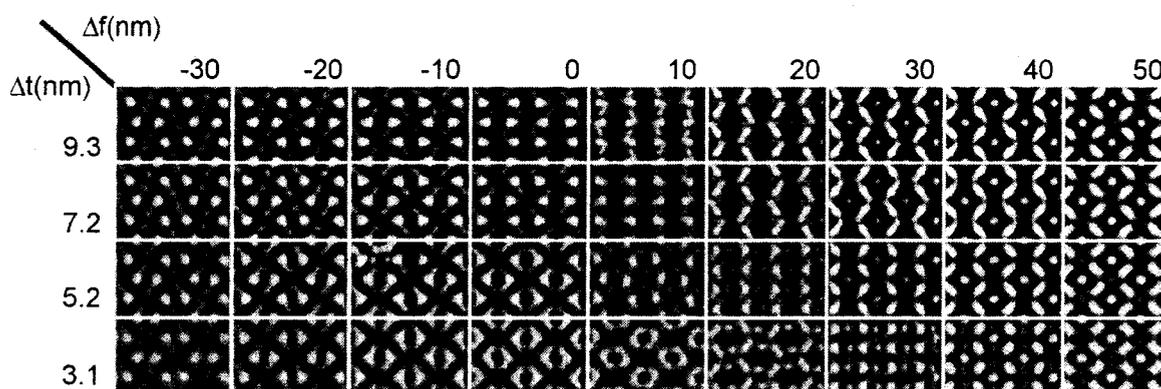


Figure 1 6 : D / D séquence. Image haute résolution simulée pour différentes valeurs de défocalisation et d'épaisseur d'échantillon.

L'accord entre les images expérimentale et calculée est satisfaisant pour une défocalisation de -50 nm et une épaisseur d'échantillon de 3.1 nm (Figure 1 7). Elle permet de confirmer la structure obtenue par diffraction des rayons X et authentifie la série d'images simulées. Pour ces conditions, le contraste est caractérisé par des zigzags blancs. La comparaison de l'image expérimentale et des images simulées permet de les attribuer à la présence des groupements phosphate (Figure 1 7 a). Sur la série d'images simulées (Figure 1 6), les zigzags blancs se transforment progressivement en cercles blancs pour une défocalisation de 10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.1 nm.

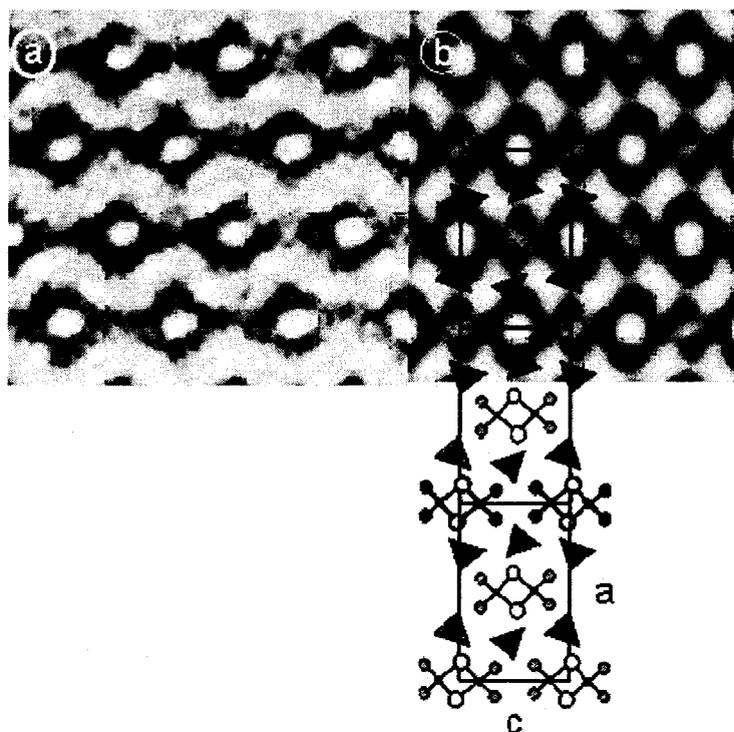


Figure 1 7 : Structure de BiCu_2PO_6 : séquence D / D. Images haute résolution suivant l'axe de zone [010]. (a) Image expérimentale et (b) image simulée pour une défocalisation de 50 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.1 nm. La superposition du schéma de la structure sur l'image simulée permet une interprétation directe des contrastes.

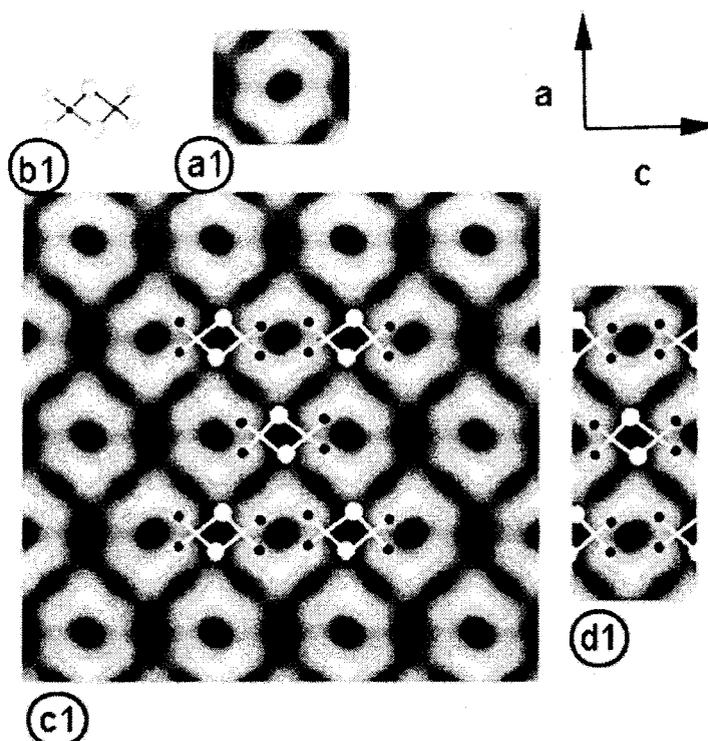


Figure 1 8 : 1^{er} bloc du code : séquence D / D du composé BiCu_2PO_6 . (c) Image simulée pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.1 nm. Les cercles blancs (a) indiquent la présence de rubans doubles (b) dans la structure. La superposition des rubans sur l'image simulée montre (d) que les rubans doubles sont situés entre deux cercles blancs alignés suivant a et c.

Les images sont caractérisées par des cercles blancs (Figure 1 8 (a)). La superposition de la projection de la structure montre que les rubans doubles se placent dans la partie sombre entre deux ronds blancs suivant *a*. (Figure 1 8 (b)). Ainsi donc, la présence de cercles blancs sur une image haute résolution traduit la présence de rubans doubles dans la structure. Cela constitue le premier bloc du code d'interprétation des images.

2 - 2 Localisation des rubans triples

Le même cheminement que pour le composé précédent est adopté avec les phases de type $\text{Bi}_{-1,2}\text{M}_{-1,2}\text{PO}_{-5,5}$ de structure Tt / Tt, qui ne possèdent donc que des rubans triples séparés par des phosphates. Dans ce cas nous avons choisi la phase $\text{Bi}_{-1,2}\text{Co}_{-1,2}\text{PO}_{-5,5}$ pour l'étude «haute résolution». Nous pouvons également réanalyser la structure à partir des règles de formulation. La présence de rubans parallèles à *c* et infinis suivant *b* explique la présence de deux des trois paramètres de maille de BiM_2PO_6 . Le paramètre *b* ~ 5.2 Å est propre aux tétraèdres, et le paramètre *a* correspond à deux fois la distance entre deux rubans séparés par les groupements PO_4 . Le troisième paramètre dépend de la largeur des rubans, de leur arrangement mais aussi des atomes présents dans l'espace inter rubans. Dans cette zone, on trouve des tunnels, notés *t*, qui viennent se placer entre deux rubans successifs parallèles à *c*, grâce à un espace suffisant ~ 7 Å. Ils sont partiellement occupés de cations M^{2+} . Ces atomes et les groupements phosphate de l'espace inter rubans sont fortement désordonnés, ce qui est une conséquence directe de la présence de sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ à l'extrémité des chaînes triples.

L'image expérimentale [010] obtenue est présentée en figure 1 9. La figure 1 9 (a) montre la périodicité parfaite du composé synthétisé, c'est à dire l'absence de macule, de défaut ou d'intercroissance. L'accord image simulée - image expérimentale est obtenu pour une défocalisation de 20 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.3 nm.

Le contraste est analysé par superposition de la structure et de l'image expérimentale. On remarque la présence de cercles blancs, centrés d'un point blanc, qui correspondent à une zone entourée par des groupements PO_4^{3-} et de quatre extrémités de rubans centrés autour des positions cristallographiques accueillant les cations Co^{2+} des tunnels (*t*) (tache blanche centrale).

Une série focale a ensuite été calculée, en considérant la structure établie par diffraction des rayons X pour différentes valeurs de défocalisation et d'épaisseur d'échantillon. Cette série

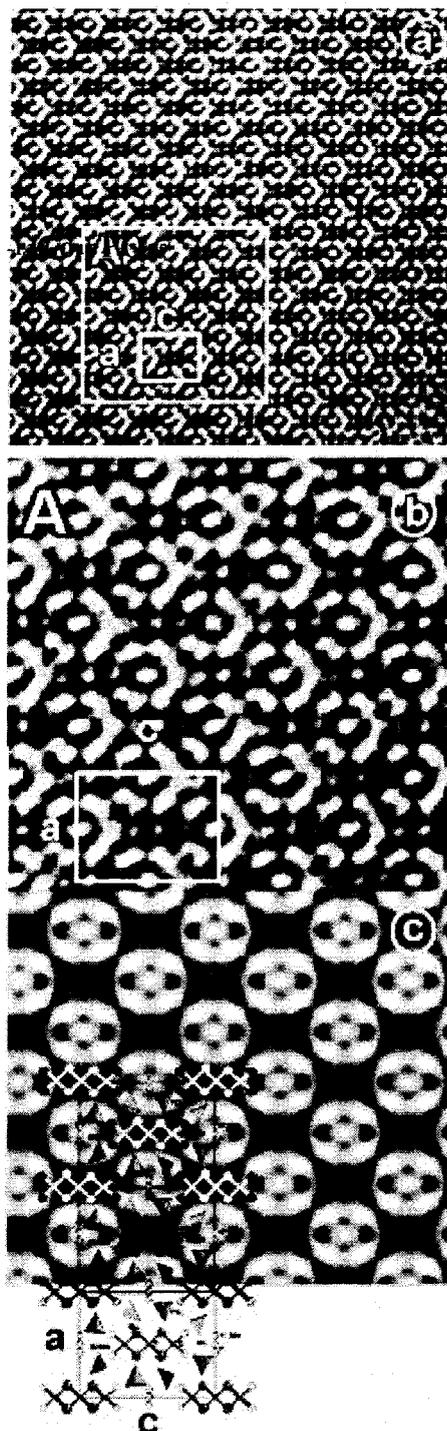


Figure 19 : Images du composé $\text{Bi}_{1.2}\text{Co}_{-1.2}\text{PO}_{-5.5}$ de séquence Tt / Tt. (a) Image haute résolution observée suivant l'axe de zone [010], (b) grossissement de la zone A, (c) image simulée pour une défocalisation de 20 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.3 nm. Les blocs blancs centrés d'une tache blanche peuvent être attribués aux PO_4^{3-} (périmètre du cercle) et le Co des tunnels (t) à la tache centrale des cercles, conformément à la projection de la structure sur l'image.

d'images permet de montrer le passage progressif du contraste en cercles blancs à celui en forme de croix blanches obtenues pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.3 nm que nous utiliserons pour définir le code (Figure 1 10).

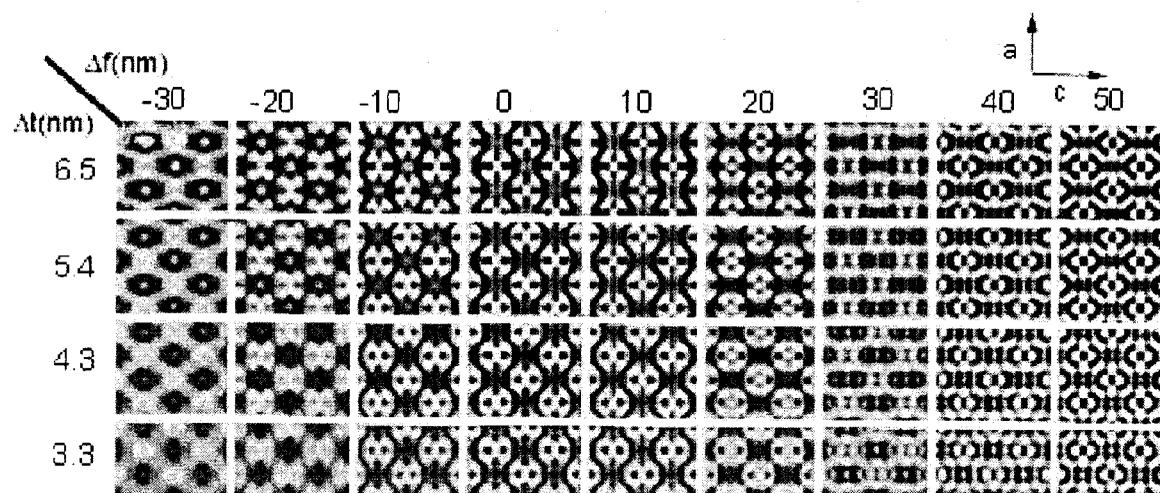


Figure 1 10 : Composé $\text{Bi}_{-1.2}\text{Co}_{-1.2}\text{PO}_{-5.5}$ de séquence Tt / Tt. Images simulées à partir des données cristallographiques obtenues suite à l'affinement structural sur monocristal et pour différentes valeurs de défocalisation de la lentille et d'épaisseur d'échantillon.

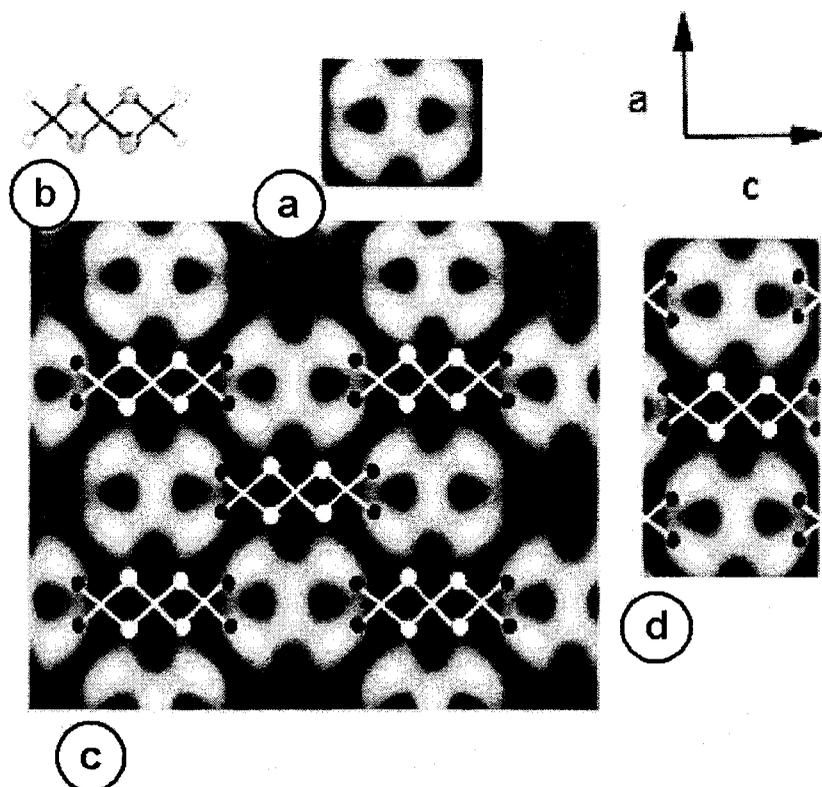


Figure 1 11 : Composé $\text{Bi}_{-1.2}\text{Co}_{-1.2}\text{PO}_{-5.5}$ de séquence Tt / Tt : (c) Image simulée (défocalisation -10 nm et épaisseur d'échantillon 4.3 nm). Les croix blanches (a) sont liées à la présence de chaînes triples (T) dans la structure. (c) la superposition de la structure et de l'image calculée suivant b montre (d) que les chaînes triples sont situées entre deux croix alignées suivant a et c.

Ainsi, dans ces conditions, les rubans triples de la structure sont placés dans la partie sombre située entre deux croix blanches successives alignées suivant a (Figure 1 11 (d)).

Nous avons donc établi un code d'interprétation des images qui permet de localiser les chaînes doubles et triples : la présence de cercles blancs et de croix blanches sur les images est à relier directement à la présence de rubans doubles et triples dans la structure.

Ce code est résumé dans l'annexe détachable afin de permettre une meilleure lecture de la suite de ce chapitre.

3 - Vérification de la validité du code

A ce stade, il semble nécessaire d'observer un composé comportant des rubans doubles et triples isolés pour valider le code établi. Les phases de structure type DtTTt / TtDtT semblent donc tout à fait indiquées pour cette vérification. Nous avons choisi de travailler sur le composé au cuivre uniquement de formule $\text{Bi}_{-6.2}\text{Cu}_{-6.2}\text{P}_5\text{O}_{28}$. L'image haute résolution [0 1 0] montre des cercles et des croix blanches, contrastes déjà observés lors de l'établissement du code d'interprétation. L'application de ce dernier à l'image haute résolution observée (figure 1 12) conduit à la mise en évidence de rubans doubles et triples (figure 1 12 (a1) et (a2)) suivant la séquence DTT / TDT représentée sur les figures 1 12 (a) et (b). Tenant compte de la règle de formulation 2, chaque ruban double et triple est entouré respectivement de six et huit groupements phosphates, soit au total 20 groupements PO_4 . Lorsque la distance entre deux rubans est de l'ordre de 7.5 Å, on trouve un tunnel (figure 1 12 (c)).

La séquence obtenue est alors DtTTt / TtDtT. Sur la figure 1 12 (c), on compte deux chaînes doubles $D = [\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]$, quatre rubans triples $T = [\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]$ entourés par 20 groupements PO_4 et quatre tunnels. La formule générale s'écrit donc $D_2T_4t_4(\text{PO}_4)_{20}$ et plus explicitement : $[\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]_2[\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]_4t_4(\text{PO}_4)_{20}$ comme annoncé après la résolution structurale. Les tunnels peuvent être partiellement occupés par des cations M^{2+} et vont permettre d'obtenir une structure électroniquement neutre en fin de formulation permettant ainsi de contrebalancer la charge imposée par la nature mixte des bouts de rubans.

L'image calculée à partir des données cristallographiques déduites de l'affinement structural précédent et pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.2 nm montre une bonne concordance entre les images expérimentale et simulée (Figure 1 13).

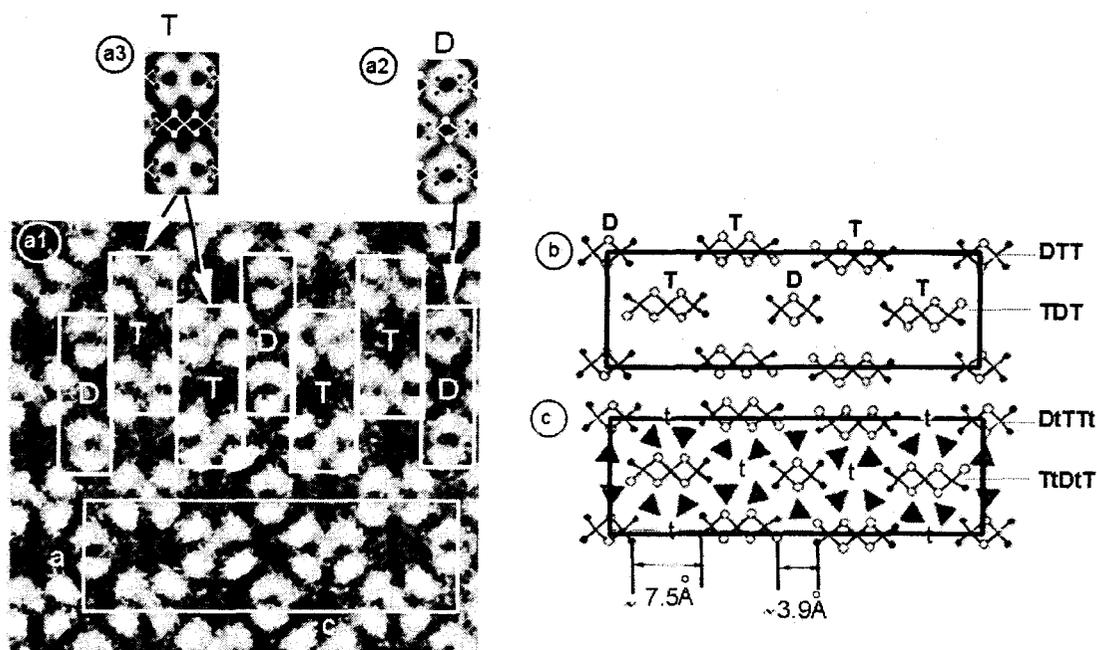


Figure 1 12 : Image haute résolution obtenue depuis un échantillon de composition $\text{Bi}_{-6.2}\text{Cu}_{-6.2}\text{P}_5\text{O}_{28}$ et mettant en évidence la séquence DtTTt / TtDtT. (a1) Image expérimentale : par application du code établi c'est à dire (a2) la présence de rubans doubles entre deux cercles blancs et (a3) la présence de chaînes triples entre deux croix blanches, on en déduit (b) la séquence DtTTt / TtDtT et (d) les règles de formulation qui permettent une localisation approximative des phosphates et des tunnels.

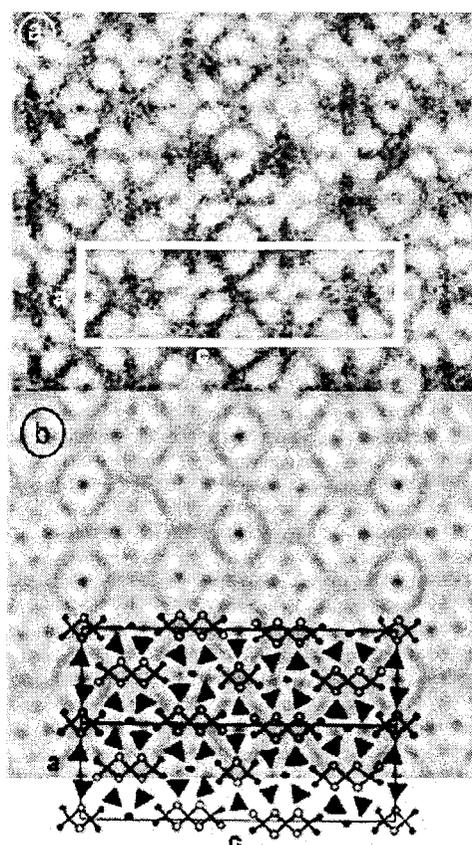


Figure 1 13 : Séquence DtTTt / TtDtT. (a) L'image expérimentale correspond parfaitement à (b) l'image calculée pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.2 nm. Elle tient compte des paramètres cristallographiques affinés précédemment.

4 - Du code à la formulation de nouveaux composés

Les différentes étapes de la méthode utilisée pour formuler les nouveaux composés rencontrés sur un cristallite au sein d'un mélange sont résumées dans la figure 1 14 et consistent en :

- le tri des cristaux d'une préparation multiphasée c'est à dire une préparation pour laquelle il semble difficile de déterminer les paramètres de maille à partir d'un diffractogramme de RX sur poudre. En d'autres termes, il s'agit de détecter par diffraction électronique les cristaux susceptibles de posséder une structure faite d'un arrangement de rubans, c'est à dire ayant des paramètres a et b de l'ordre de 11 et 5.5 Å. Les différentes étapes à réaliser ensuite sont les suivantes :

- l'obtention de l'image HR des cristaux triés,

- l'application du code d'interprétation permettant le positionnement des rubans et l'accès aux distances inter-rubans,

- l'utilisation des règles de formulation pour localiser les PO₄ et les tunnels,

- la formulation (plusieurs solutions possibles en fonction du rapport Bi/M des bouts de rubans et du remplissage des tunnels) et essais de synthèse,

- l'obtention d'un composé pur (vérification par DRX),

- la résolution structurale (préparation de monocristaux par refroidissement lent) ou méthode de Rietveld (délicate en raison du désordre),

- la mise en évidence du bon accord entre l'image expérimentale et l'image simulée à partir des données cristallographiques qui montre la validité de la structure (et de la méthode!).

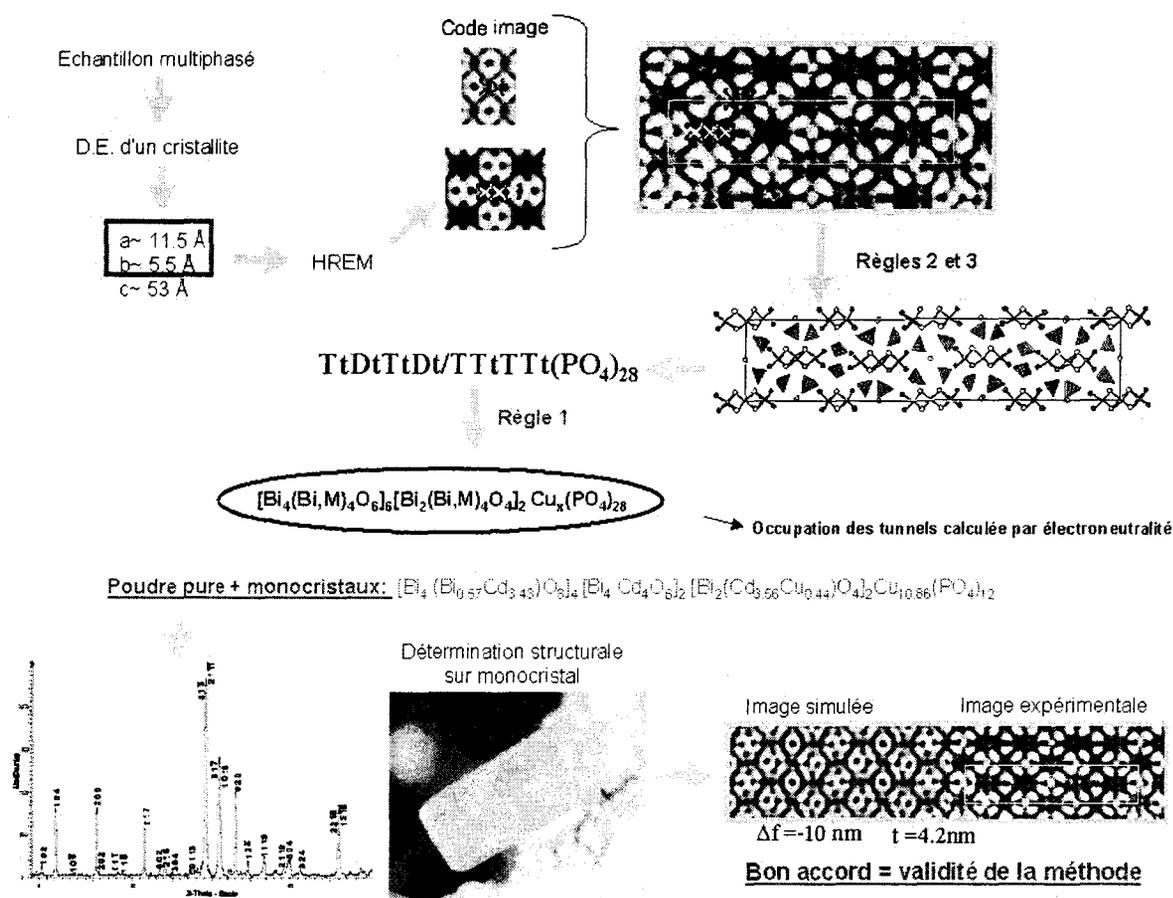


Figure 1 14 : Schéma résumant les différentes étapes nécessaires à la caractérisation d'un nouveau composé de notre famille et contenu dans un mélange multiphasé. L'exemple détaillé ici est celui du composé de séquence tDtTtDt / TTtTTt qui sera présenté dans ce chapitre.

IV - Application de la méthode à la formulation d'un nouveau composé de séquence TT / DtDt.

Comme nous l'avons déjà signalé dans une étude antérieure, la synthèse des composés de formule BiM_2PO_6 , $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Mg} \dots$ ^{1,4} a permis la découverte de nouvelles phases. Plus particulièrement, le composé au cobalt est fort intéressant car le diagramme de rayons X montre une phase très majoritaire qui s'indexe dans une maille de paramètres $a = 11.556(3)$, $b = 5.485(1)$ et $c = 23.327(5)$ Å présentant les deux paramètres de maille a et b caractéristiques

¹ F. Abraham, O. Cousin, O. Mentre and El M. Ketatni, *J. Solid State Chem.* 167, 168 (2002).

⁴ M. Ketatni, thèse d'Etat ; Université des sciences et des Technologies de Lille, France, Avril 1995

des composés à rubans polycationiques. Néanmoins, les impuretés présentes dans l'échantillon et la difficulté pour obtenir des monocristaux de taille suffisante à la résolution structurale nous ont incités à réaliser une étude microscopique préliminaire. Celle-ci nous a permis une formulation approximative du nouveau composé, conduisant à la synthèse d'une phase pure puis à l'obtention de monocristaux nécessaires à la résolution structurale.

1 - Diffraction électronique

Les clichés de diffraction des trois principaux plans ont été utilisés. Ils sont présentés sur la figure 1 15. La reconstitution de l'espace réciproque à partir des spots intenses a conduit aux paramètres de maille approchés : $a \sim 11.5$, $b \sim 5.5$ et $c \sim 23.5$ Å.

D'autre part, la comparaison du décalage et de la périodicité entre les zones de Laue d'ordre 0 et 1 a conduit, en accord avec les tables «internationales» de Mornirolli et al⁵, au symbole d'extinction $Ab--$.

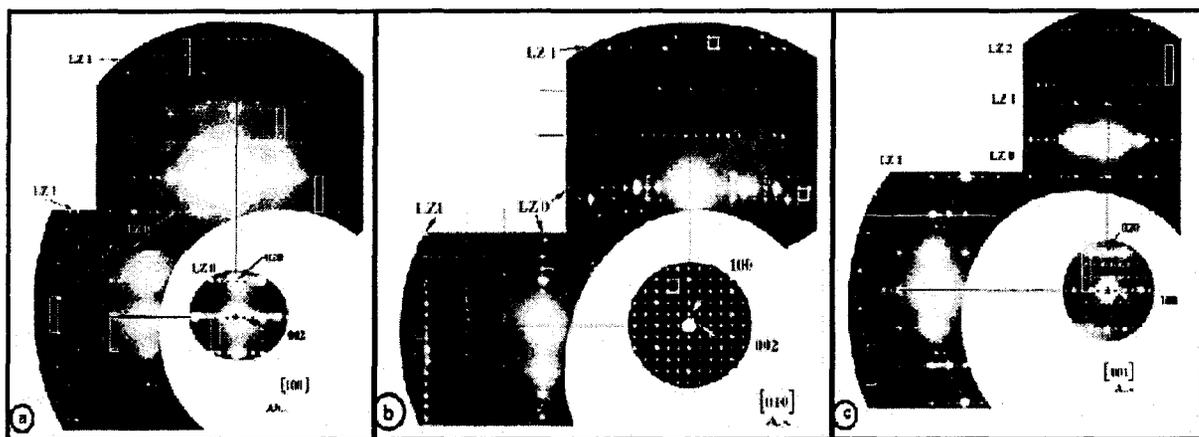


Figure 1 15 : Clichés de diffraction électronique (a) [100], (b) [010] et (c) [001]. La comparaison entre le décalage et la différence de périodicité entre les zones de Laue 0 et 1 conduit au symbole partiel d'extinction $Ab--$.

Des spots supplémentaires d'intensité peu importante ont été observés. Ils sont révélateurs de phénomènes d'incommensurabilité et seront discutés par la suite dans le troisième chapitre.

⁵ J. P. Mornirolli and J. W. Steeds, *Ultramicroscopy*, **45**, 219-239 (1992)

2 - Structure approchée et formulation à partir de la microscopie haute résolution

Le cliché d'axe de zone [010] (permettant l'observation des rubans) est présenté en figure 1 16 (a). Le code d'interprétation établi à partir des deux composés précédents peut-être utilisé ici « ab initio », sans aucune connaissance de la structure.

Sur l'image expérimentale (figure 1 16 (a)), on constate la présence de cercles blancs et de croix blanches identiques au contraste du code. Rappelons ce dernier : il est établi qu'entre deux cercles blancs alignés suivant a vient se placer un ruban double et qu'un ruban triple se situe entre deux croix blanches alignées suivant a . L'utilisation de ce code à l'interprétation de l'image expérimentale permet d'obtenir la séquence des rubans : TT / DD représentée figure 1 16 (c). Dès lors, l'utilisation des règles de formulation établies permet d'obtenir un modèle structural plus complet.

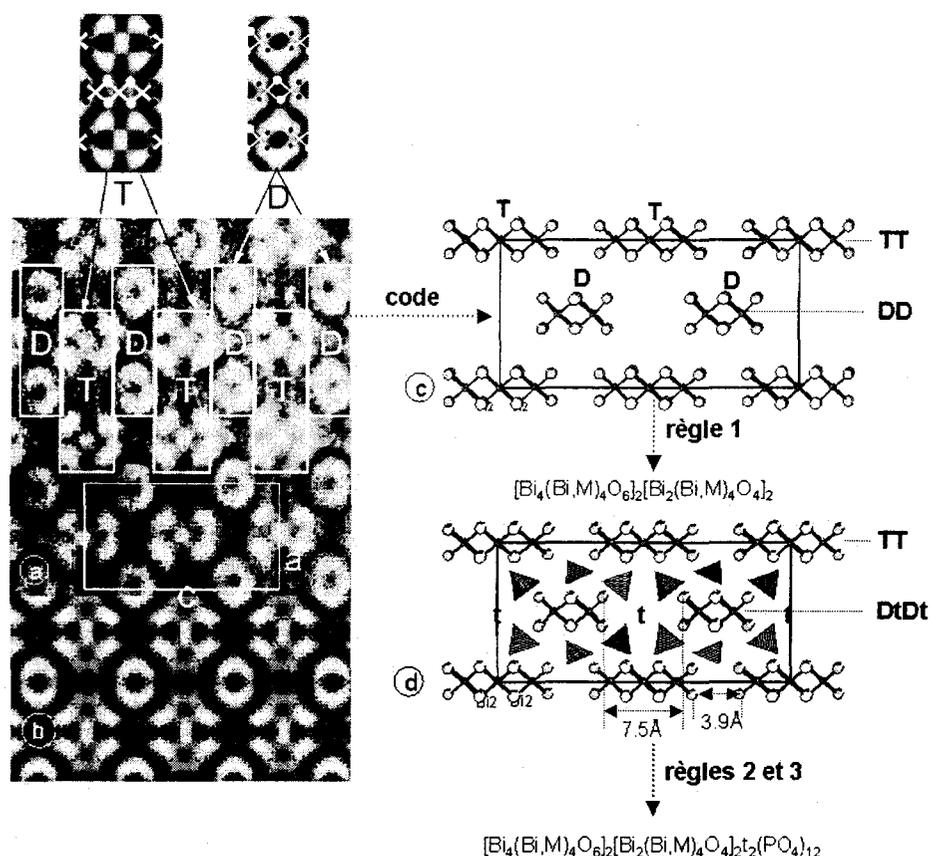


Figure 1 16 : Image haute résolution d'axe de zone [010] obtenue sur le composé $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.72}\text{M}_{1.28}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$ de séquence : TT / DtDt. (a) Image expérimentale. Mise en évidence des rubans doubles et triples grâce à l'utilisation du code d'interprétation des contrastes précédemment établi. (b) Image calculée suite à l'affinement structural réalisé par diffraction des RX sur monocristal et obtenue pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 3.8 nm. (c) TT / DD séquence (d) le calcul des distances inter-rubans permet de placer les tunnels et d'obtenir la séquence complète : TT / DtDt.

Ainsi, utilisant la règle structurale n°2, chaque ruban double (largeur $\sim 5 \text{ \AA}$) sera entouré de 6 groupements PO_4 indépendants alors que chaque ruban triple ($\sim 8 \text{ \AA}$) est entouré par 8. La structure approximative est présentée figure 1 16 (d), soit dans notre cas 12 PO_4 par maille.

L'utilisation de la règle structurale n° 3 permet la localisation des tunnels. Ainsi lorsque l'espace entre deux rubans successifs alignés suivant c est de l'ordre de 7 \AA , des cations M^{2+} viennent se placer dans les tunnels t . Par contre, si l'espace est de 4 \AA , aucun tunnel n'existe. L'insertion des tunnels t dans la séquence conduit à une structure type TT / DtDt (figure 1 16 (d)), soit deux tunnels par maille.

Utilisation des règles de formulation :

- ♦ Une chaîne double se formule $D = [\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]$ et une triple $T = [\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]$.
- ♦ Les tunnels sont partiellement occupés de cations divalents M^{2+} de façon à obtenir une structure électriquement neutre à la fin, tout en gardant en mémoire que l'on ne peut placer que deux cations M^{2+} par tunnel au maximum.

La formulation devient alors $[\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]_2[\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]_4\text{t}_2(\text{PO}_4)_{20}$ soit $[\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]_2[\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]_4\text{M}_4(\text{PO}_4)_{20}$. Dans notre cas, un bon nombre de synthèses a été essayé en faisant varier à la fois la proportion Bi/M en bouts de rubans, et par conséquent le nombre de cations dans les tunnels.

L'échantillon de composition $\text{Bi}_{-3}\text{Cd}_{-3.72}\text{M}_{-1.28}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Co}$) a été synthétisé suivant les conditions expérimentales rappelées en annexe 1 et montre une phase unique. Son étude par diffraction des rayons X sur poudre montre qu'il cristallise dans une maille orthorhombique A de paramètre $a = 11.5850(30)$, $b = 5.4909(15)$ et $c = 23.3187(78) \text{ \AA}$. L'ensemble des pics présents sur le diagramme est indexé.

Afin d'obtenir des monocristaux, un échantillon de cette composition a été placé dans une nacelle en or, chauffé à 930° pendant 5h puis lentement refroidi de 1°C/h jusqu'à 800° . Le four a alors été coupé et refroidi jusqu'à température ambiante. Des cristaux violets correspondant au nouveau composé $\text{Bi}_{-3}\text{Cd}_{-3.72}\text{Co}_{-1.28}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$ ont été isolés de la préparation. L'un d'eux a fait l'objet d'une détermination structurale sur monocristal.

3 - Résolution structurale sur monocristal

3 - 1 Collecte des intensités

Un cristal violet a été piqué sur une tige de verre et exposé au faisceau de rayons X. Les intensités ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Bruker CCD-1K dans les conditions précisées dans le tableau de l'annexe 2 et extraites en utilisant le programme SaintPlus 6.02². Les paramètres de la maille orthorhombique ont été affinés en utilisant la totalité du jeu de données : $a = 11.5322(56)$, $b = 5.4760(13)$, $c = 23.2446(52)$ Å. Des corrections d'absorption calculées à partir de l'indexation des faces ont été faites en utilisant le programme XPREP du logiciel SHELXTL⁶. Le programme SADABS a ensuite été utilisé pour corriger le jeu de données de l'absorption du détecteur. Les conditions d'extinction observées : $hkl : k+l = 2n$ et $Ok\bar{l} : k = 2n$ suggèrent deux groupes d'espace possibles : Abm2 ou Abmm, ce qui concorde bien avec le résultat de l'étude des clichés de diffraction électronique. L'affinement structural a été mené conjointement dans les deux groupes mais converge de façon plus satisfaisante dans le groupe Abmm. Les 2731 réflexions d'intensité $I > 3\sigma(I)$ corrigées de l'absorption ont été regroupées dans le groupe de Laue mmm, conduisant à 564 réflexions uniques avec un facteur de regroupement $R_{int} = 0.068$.

3 - 2 Affinement structural : cas particulier des groupements phosphates

Les positions atomiques des atomes Bi1, Bi2, Cd3 et Cd4 ont été déterminées en utilisant la méthode de Patterson du programme SHELXS. Cette solution initiale à la résolution structurale a ensuite été injectée dans le logiciel JANA 2000⁷ permettant un affinement sur les facteurs de structure F . Les cartes de Fourier - Différence successives ont permis la localisation des atomes des rubans O1 – O3 ainsi que P1 et P2, conduisant au facteur d'accord $R_1 = 0.128$. L'anisotropie d'agitation thermique des atomes lourds suggérée par les cartes de densité électronique conduit à $R_1 = 0.099$. Ensuite, la trop faible agitation thermique du site de bout de ruban Cd3 a conduit à le substituer par un site mixte Cd/Co « éclatés » sur deux

² « SAINT+ » ver. 5.00, Bruker Analytical X-ray Systems, 1998.

³ SADABS V2.03, Bruker/Siemens Area detector absorption and corrections, 2001.

⁶ G.M. Sheldrick, SHELXTL NT ver. , Bruker analytical X-ray system, 1998.

⁷ V.Petricek and M.Dusek, JANA 2000. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 1997.

positions voisines. Deux atomes Co_a et Co_b ont ensuite été placés dans les tunnels et leurs taux d'occupation affinés, conduisant à un facteur d'accord $R_1 = 0.078$.

Encore une fois, l'aspect désordonné des phosphates se caractérise par les nombreux pics de densité électronique entourant le P central, d'où la difficulté de déterminer des tétraèdres PO_4 corrects. En considérant les configurations majoritaires (pics O de plus haute densité électronique et les plus «stables» au niveau de l'affinement) autour de l'atome P1, 4 atomes d'oxygène indépendants forment deux configurations (images par rapport à $m\perp b$). Il en est de même pour P2 autour duquel on retrouve deux configurations symétriques l'une de l'autre par un miroir $m\perp c$. Pour éviter les distorsions du PO_4 nous avons utilisé des blocs rigides, chaque tétraèdre étant assimilé à un tétraèdre parfait (symétrie Td , et $P - O = 1.54 \text{ \AA}$). L'affinement se fait ensuite en deux étapes :

- Dans un premier temps on affine les angles φ/a , χ/b , ψ/c ainsi que les déplacements Δx et Δz pour $P1O_4$ et uniquement Δx pour $P2O_4$, de par leurs positions particulières.
- Après stabilisation optimale du tétraèdre parfait, la symétrie Td est brisée en lâchant les coordonnées atomiques des atomes d'oxygène de chaque tétraèdre.

Le taux d'occupation des atomes d'oxygène est fixé à $\frac{1}{2}$ de sorte à conserver un rapport P/O de $\frac{1}{4}$. Ainsi, le groupe d'espace $Abmm$ génère deux configurations équivalentes autour de chaque atome de phosphore et qui ont toutes des taux d'occupation identiques. **Précisons que cette solution est idéale mais ne reflète pas la réalité du système, de nombreux pics résiduels étant observés autour des P.** Les configurations finales obtenues sont présentées figure 1 17. Le facteur d'accord converge vers $R_1 = 0.06$. Lors du dernier cycle d'affinement, l'agitation thermique de tous les atomes Bi, Cd, Co ainsi que P2 est anisotrope. L'extinction secondaire est affinée. Une restriction sur les taux d'occupation des atomes Co_a et Co_b est ajoutée, de sorte à obtenir une structure électroniquement neutre en fin d'affinement, conduisant à des facteurs d'accord $R_1 = 0.057$ et $\omega R_2 = 0.1343$. Les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique et les principales distances et angles caractéristiques de la structure de $Bi_3Cd_{3.72}Co_{1.28}(PO_4)_3O_5$ sont regroupés dans les tableaux 1 3, 1 4 et 1 5.

Choix du groupe d'espace : La perte du miroir perpendiculaire à l'axe c ne modifie pas la qualité de l'affinement (le désordre autour des PO_4 reste inchangé) : $Abmm$, 19 atomes sont rentrés pour résoudre la structure, 58 paramètres affinés conduisant à un facteur de reliabilité

$R_1 = 0.0537$. Comparativement, dans le groupe Abm2, 39 atomes ont été rentrés, 82 paramètres affinés pour un $R_1 = 0.052$. Ainsi, la perte de symétrie se concrétise par la dissociation de positions équivalentes. Par exemple, les quatre atomes Bi1, Bi2, Cd3/Co3 et Cd4 qui définissent les rubans se transforment en sept atomes indépendants dans le groupe d'espace Abm2. Néanmoins, le décalage des positions atomiques n'est pas significatif. Par ailleurs, la résolution structurale menée dans le groupe Abm2 ne résout pas le problème du site

Tableau 1 3 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $Bi_3Cd_{3.72}Co_{1.29}P_3O_{17}$

Atome	Site.	Taux d'occ.	x	y	z	U_{eq}
<i>Rubans</i>						
Bi1	4g		0.39879(17)	0.00000	0.25000	
Bi2	8m		0.10488(13)	0.50000	0.05863(9)	
Cd3	8m	0.86(2)	0.6042(11)	0.00000	0.3567(3)	
Co3	8m	0.14(2)	0.593(10)	0.00000	0.370(3)	0.0101(4)
Cd4	8m		-0.0934(2)	0.50000	0.17155(12)	
O1	4a		0.00000	0.75000	0.00000	0.022(7)
O2	8j		0.50000	0.25000	0.3091(10)	0.036(5)
O3	8j		0.00000	0.25000	0.1161(9)	0.034(6)
<i>Tunnels</i>						
Coa	4b	0.37(9)	0.50000	0.25000	0.50000	
Cob	8i	0.31(4)	0.50000	-0.059(10)	0.50000	
<i>PO₄</i>						
P1	8m		0.6939(9)	0.50000	0.4176(5)	0.055(3)
O1a	6o	0.5	0.7987(9)	0.5356(8)	0.4571(5)	0.109(8)
O1b	6o	0.5	0.5878(9)	0.63990(8)	0.4412(5)	0.109(8)
O1c	16o	0.5	0.7240(9)	0.59270(8)	0.3568(5)	0.109(8)
O1d	16o	0.5	0.6654(9)	0.22150(8)	0.4155(5)	0.109(8)
P2	4g		-0.1803(13)	0.00000	0.25000	
O2a	8m	0.5	-0.204(6)	0.00000	0.323(4)	0.125(15)
O2b	8m	0.5	-0.292(5)	0.00000	0.233(3)	0.125(15)
O2c	6o	0.5	-0.133(3)	0.251(7)	0.239(3)	0.125(15)

Tableau 1 4 : Coefficients d'agitation thermique anisotropique (Å^2) pour $Bi_3Cd_{3.72}Co_{1.29}P_3O_{17}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0158(9)	0.0187(11)	0.0474(15)	0.00000	0.00000	0.00000
Bi2	0.0289(8)	0.0232(7)	0.0469(9)	0.00000	-0.0122(9)	0.00000
Cd3	0.054(5)	0.025(2)	0.062(6)	0.00000	-0.031(5)	0.00000
Cd4	0.0327(14)	0.0170(11)	0.0350(15)	0.00000	0.0034(13)	0.00000
P2	0.025(7)	0.039(9)	0.080(12)	0.00000	0.00000	0.00000
Coa	0.047(16)	0.12(7)	0.012(12)	0.00000	0.00000	0.00000
Coc	0.15(2)	0.08(7)	0.103(19)	0.00000	-0.10(2)	0.00000

Tableau 1 5 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3,72}\text{Co}_{1,29}\text{P}_3\text{O}_{17}$

Environnement de Bi, Cd, Co appartenant aux rubans			
Bi(1) – O(2)*4	2.263(14)	Bi(2) – O(1)*2	2.279(14)
Cd(3) – O(2)*2	2.132(14)	Bi(2) – O(3)*2	2.262(12)
Cd(4) – O(3)*2	2.167(12)	Co(3) – O(2)*2	2.24(7)
Environnement PO_4			
P(1) – O(1a)	1.529(15)	P(2) – O(2a) *2	1.73(9)
P(1) – O(1b)	1.546(13)	P(2) – O(2b)	1.35(6)
P(1) – O(1c)	1.540(14)	P(2) – O(2c)	1.50(4)
P(1) – O(1d)	1.565(3)		
		O(2a) – P(2) – O(2c)	103.06(298)
O(1a) – P(1) – O(1b)	110.32(73)	O(2a) – P(2) – O(2c)	103.06(298)
O(1c) – P(1) – O(1b)	109.76(72)	O(2a) – P(2) – O(2b)	97.90(319)
O(1d) – P(1) – O(1b)	109.30(72)	O(2c) – P(2) – O(2b)	107.31(299)
O(1a) – P(1) – O(1d)	108.20(72)	O(2c) – P(2) – O(2b)	107.31(299)
O(1d) – P(1) – O(1c)	110.04(72)	O(2a) – P(2) – O(2b)	98.46(321)
O(1c) – P(1) – O(1a)	109.20(72)		
Distances idéales Co – O			
Co(a) – O(1b)*4	2.730(7)	Co(b) – O(1b)*2	2.020(31)
Co(a) – O(1d)*4	2.742(11)	Co(b) – O(1b)*2	2.369(39)
Co(a) – O(1d)*4	1.805(11)		

mixte Cd3/Co3. Ainsi, il était envisagé que les différentes configurations superposées autour du même atome P1 ou P2 puissent être dissociées sur différents sites cristallographiques dans le groupe Abm2 mais l'observation de la carte de Fourier Différence obtenue montre un désordre résultant encore plus important. Le choix du groupe Abmm semble donc tout à fait justifié.

3 - 3 Description de la structure

La présence de sites mixtes Cd/Co intimement liés au désordre des PO_4 montre une fois de plus l'utilité de la description basée sur l'association de polyèdres cationiques. Ainsi, les chaînes triples sont formées d'un tétraèdre central $\text{O1Bi}_2\text{Cd}_2$ relié par les arrêtes à deux tétraèdres $\text{O3}_2\text{O1Bi}_2\text{Cd}_2$, d'où la formule $[\text{Bi}_4\text{Cd}_4\text{O}_6]^{8+}$ (Figure 1 18 (a)). Les polycations

doubles $[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.44}\text{Co}_{0.56}\text{O}_4]^{6+}$ sont constitués de sites mixtes Cd/Co (86%/14%) sur les extrémités (figure 1 18 (b)). A l'intérieur des rubans, les distances M – O varient de 2.13(2) à 2.279(14) Å.

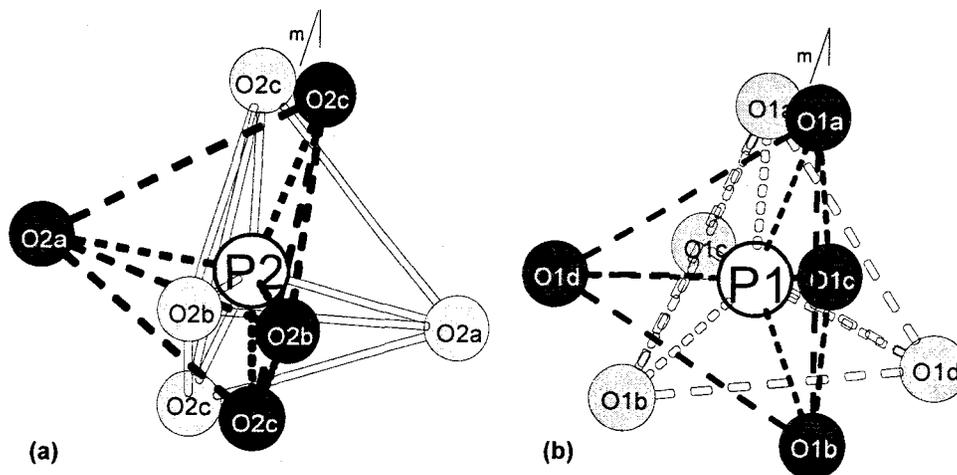


Figure 1 17 : Présentation des deux configurations idéales autour de (a) P1 et (b) P2.

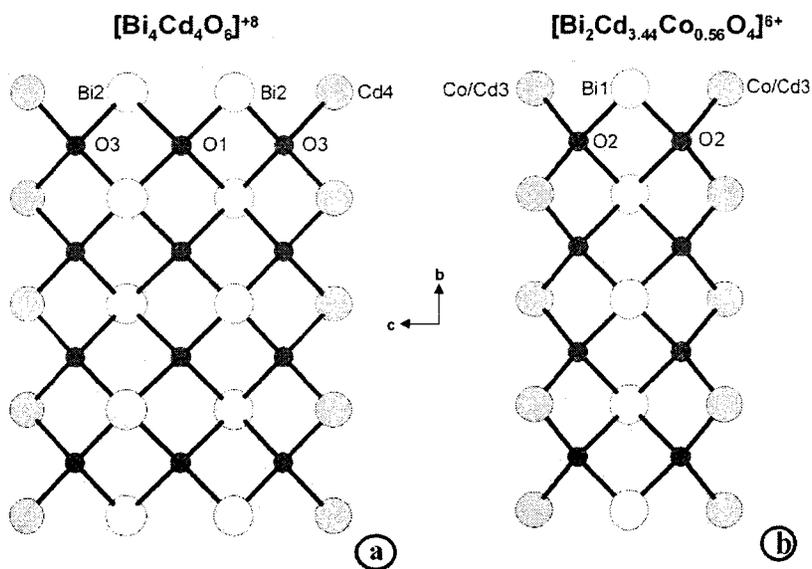


Figure 1 18 : (a) Les rubans triples (T) $[\text{Bi}_4\text{Cd}_4\text{O}_6]^{8+}$ et (b) doubles (D) $[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.44}\text{Co}_{0.56}\text{O}_4]^{6+}$. Chaque oxygène est en coordination 4, entouré par des atomes de Bi, Cd ou Co.

Les tunnels (t) sont formés par les groupements P1O_4 et se situent entre deux rubans $[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.44}\text{Co}_{0.56}\text{O}_4]^{6+}$ consécutifs et alignés suivant l'axe c. Les atomes Co_a et Co_b y prennent place et forment des colonnes parallèles à l'axe b. La formule finale du composé ainsi obtenu est $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.72}\text{Co}_{1.28}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$, $Z = 4$ dont l'écriture développée $[\text{Bi}_4\text{Cd}_4\text{O}_6]_2[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.44}\text{Co}_{0.56}\text{O}_4]_2\text{Co}_4(\text{PO}_4)_{12}$ permet de mettre en évidence les rubans et les

tunnels. La séquence TT / DtDt correspond bien à celle mise en évidence par l'étude microscopique (Figure 1 19).

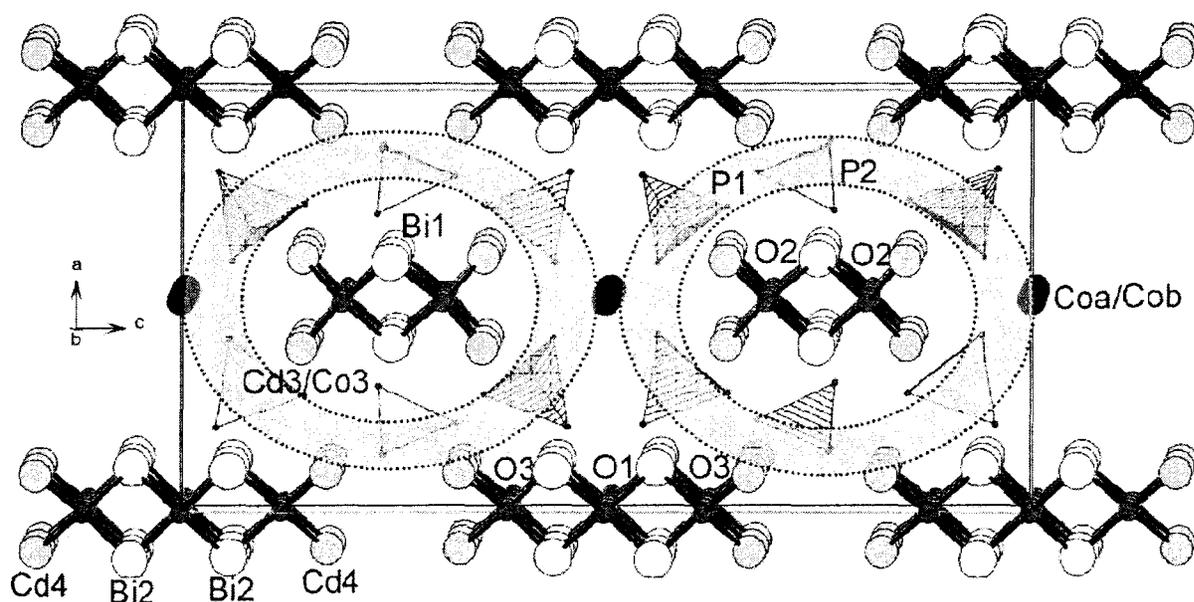


Figure 1 19 : Projection suivant l'axe b de la structure de $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.72}\text{Co}_{-1.28}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$ mettant en évidence la séquence TT / DtDt. Les cercles gris représentent la zone de désordre entre les rubans.

3 - 4 Description des tunnels

Remarquant que deux tunnels par maille, situés en $\langle 1/2, z, 0 \rangle$ et $\langle 1/2, z, 1/2 \rangle$, sont présents et qu'une distance minimale entre deux atomes de cobalt dans les tunnels est de l'ordre 2.8 Å, on peut dire que les tunnels sont remplis pour ~ 3.9 ions cobalt (Co_a et Co_b) par maille. Ceci est presque vérifié en fin d'affinement et les tunnels peuvent donc être considérés comme totalement remplis. Bien qu'en fin d'affinement les taux d'occupation des atomes de cobalt Co_a et Co_b aient été contraints, les valeurs sont proches de celles affinées. La figure 1 20 (a) présente toutes les positions possibles pour les atomes Co_a et Co_b des tunnels, entourés de toutes les configurations envisageables pour P1O_4 . Nous avons ensuite essayé d'établir l'occupation réelle des tunnels et des environnements des atomes de cobalt (Figures 1 20 (b) et (c)). Ainsi, des chaînes $-\text{Co}_a-\text{Co}_a-\text{Co}_a-$ et $-\text{Co}_b-\text{Co}_b-\text{Co}_b-$ dans lesquelles les distances Co - Co ont des valeurs raisonnables de 2.738(77) Å conduisent à un environnement correct de l'ensemble des Co^{2+} par les PO_4 . Un bon nombre de combinaisons différentes $-\text{Co}_a-\text{Co}_b-$ au sein du même tunnel est également envisageable ($\text{Co}_a-\text{Co}_b = 3.78(5)$ Å).

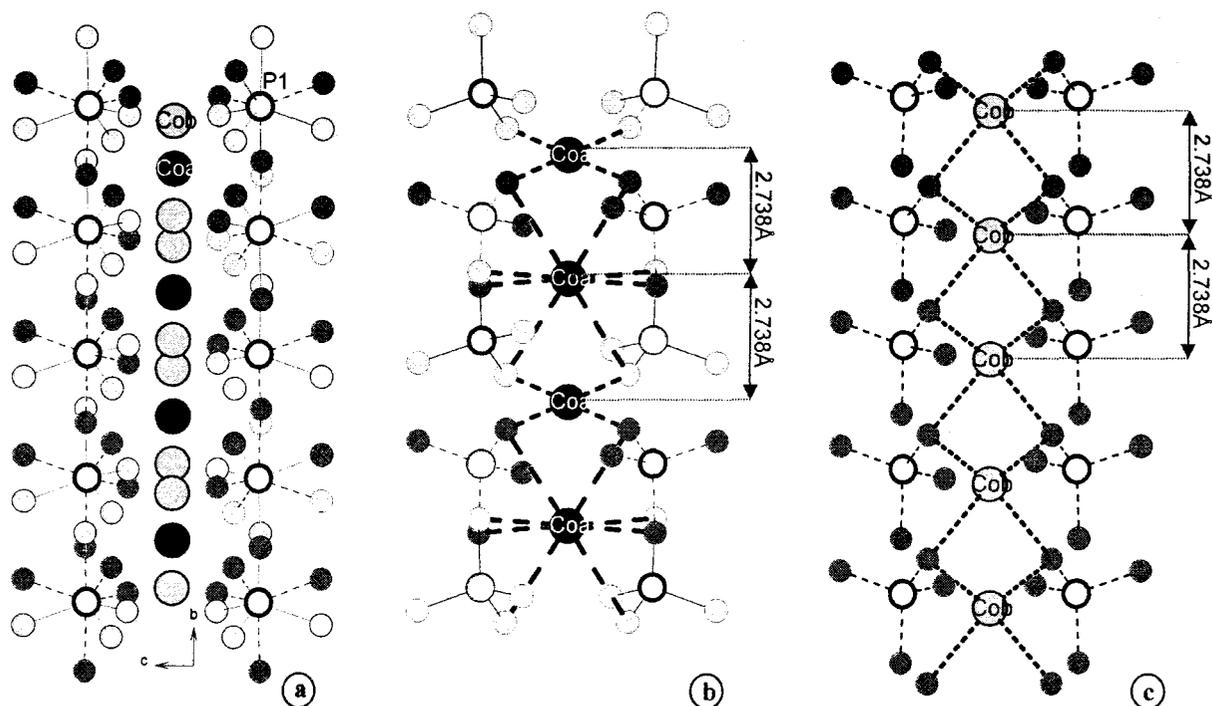


Figure 1 20 : Projection des tunnels suivant a. (a) Présentation de tous les sites interstitiels Co_a et Co_b possibles entourés par toutes les configurations P1O_4 envisageables. Tenant compte de l'occupation des tunnels et des distances entre atomes, deux arrangements sont possibles dans les tunnels : (b) $-\text{Co}_a-\text{Co}_a-\text{Co}_a-$ chaînes dans lesquelles Co_a peut avoir des environnements octaédriques ou plan carré distordu (c) $-\text{Co}_b-\text{Co}_b-\text{Co}_b-$ en environnement tétraédriques.

✱ Dans le premier type de tunnels $-\text{Co}_a-\text{Co}_a-\text{Co}_a-$ (figure 1 20 (b)), deux types de polyèdres Co_aO_x alternent suivant b : des octaèdres Co_aO_8 ayant des distances $\text{Co}-\text{O}$ allant de 2.730(7) à 2.742(11) Å, des tétraèdres Co_aO_4 ayant des distances $\text{Co}-\text{O}$ de 1.805(11) Å formant un plan carré distordu.

✱ De façon analogue, les segments Co_b sont formés par des tétraèdres Co_bO_4 (distances $\text{Co}-\text{O}$ allant de 2.020(31) à 2.369(39) Å) reliés par les arrêtes. Néanmoins, il ne faut pas oublier que d'autres arrangements des tunnels sont envisageables si l'on tient compte de l'imprécision dans l'affinement des atomes d'oxygène des groupements PO_4 .

Microscopie : L'image calculée à partir des données cristallographiques déduites de l'affinement structural précédent et pour une défocalisation de -20 nm et une épaisseur d'échantillon de 2.7 nm montre une bonne concordance entre les images expérimentale et simulée. Ceci permet de confirmer les structures précédemment obtenues et confirme la méthode utilisée. (Figure 1 16 (a) et (b)).

4 - Synthèse de phases isomorphes

Différents essais de synthèses ont été réalisés afin de synthétiser le composé pur. Les principaux essais satisfaisants réalisés pour différents cations sont résumés dans le tableau 1 6.

Tableau 1 6 : Résumé des différentes synthèses effectuées afin de synthétiser le composé de séquence TT / DtDt. Le taux d'occupation des tunnels a été précisé dans le cas d'échantillons quasiment purs.

	Pureté	Paramètres affinés	Taux d'occupation M/Cd des tunnels
<u>M=Cd²⁺/Cd²⁺</u> Bi ₃ Cd _{3,72} Co _{1,28} (PO ₄) ₃ O ₅	Pur	a = 11.5850(30) Å, b = 5.4909(15) Å, c = 23.3187(78) Å	100%
Bi _{3,4} Cd _{3,4} Co ₁ (PO ₄) ₃ O ₅	Pur	a = 11.5764(57) Å b = 5.4888(20) Å c = 23.3191(105) Å	80%
Bi ₃ Cd ₃ Co ₃ (PO ₄) ₃ O ₆	Impureté: ε Co ₃ O ₄	a = 11.556(3) Å b = 5.485(1) Å c = 23.327(5) Å	
<u>M=Zn²⁺/Cd²⁺</u> Bi ₃ Cd ₃ Zn ₃ (PO ₄) ₃	Faibles pics d'impureté	a = 11.590(5) Å b = 5.489(2) Å c = 23.250(5) Å	
<u>M=Cu²⁺/Cd²⁺</u> Bi ₃ Cd _{3,72} Cu _{1,28} (PO ₄) ₃ O ₅	Pur	a = 11.6383(117) Å b = 5.4505(44) Å c = 23.4725(190) Å	100%
Bi ₃ Cd _{3,6} Cu _{1,2} (PO ₄) ₃ O _{4,8}	Pur	a = 11.6329(34) Å b = 5.4527(16) Å c = 23.4546(74) Å	100%
Bi _{3,3} Cd _{3,3} Cu _{1,06} (PO ₄) ₃ O _{4,8}	Faibles pics d'impureté	a = 11.6499(70) Å b = 5.4581(76) Å c = 23.2627(133) Å	
Bi _{3,26} Cd _{33,6} Cu _{1,08} (PO ₄) ₃ O _{4,85} Bi ₃ Cd _{3,6} Cu _{1,2} (PO ₄) ₃ O _{4,8}	mélange de deux phases -----	---- a = 11.5988(42) Å b = 5.4474(22) Å c = 23.3540(90) Å β = 90.2535(309)°	80%
<u>M=Cd²⁺</u> Bi _{3,872} Cd _{3,698} (PO ₄) ₃ O ₅	Pur	a = 11.6485(21) Å* b = 5.5452(10) Å* c = 23.4369(42) Å* (*: crystal parameters)	57%
Bi _{3,7} Cd _{3,7} (PO ₄) ₃ O _{4,76}	mélange de deux phases	----	

Il est intéressant de remarquer que cette même phase a pu être synthétisée à la fois avec des cations $M = \text{Co}/\text{Cd}$, Zn/Cd , Cu/Cd mais également uniquement avec du cadmium. Dans ce dernier cas, la structure a également été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal obtenu par refroidissement lent à partir d'un échantillon de composition $\text{Bi}_5\text{Cd}_{0.9}(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{0.78}$. Les principaux résultats sont présentés en annexe 2.

5 - Comparaison des structures au cadmium et mixtes Co/Cd

Si l'on compare les deux structures TT / DtDt établies on peut dire :

➤ Que la séquence observée est bien la même et que, par conséquence, elle est bien caractéristique des paramètres de maille obtenus.

➤ Que dans $\text{Bi}_{-3.88}\text{Cd}_{-3.68}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$, les chaînes doubles $[\text{Bi}_{2.84}\text{Cd}_{3.16}\text{O}_4]^{+6.84}$ et triples $[\text{Bi}_{4.92}\text{Cd}_{3.08}\text{O}_6]^{+8.92}$ présentent des sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{Cd}^{2+}$ sur leurs extrémités, alors que pour le composé au cobalt, le site $\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ était situé uniquement sur la chaîne double. Le résultat n'en demeure pas moins le même et on retrouve ainsi un désordre inter – rubans, en particulier dans les configurations des phosphores.

➤ Que dans le composé au cadmium seulement, P1 et P2 sont respectivement entourés de deux configurations symétriques l'une de l'autre par rapport à un miroir perpendiculaire à l'axe b (figure 1 21).

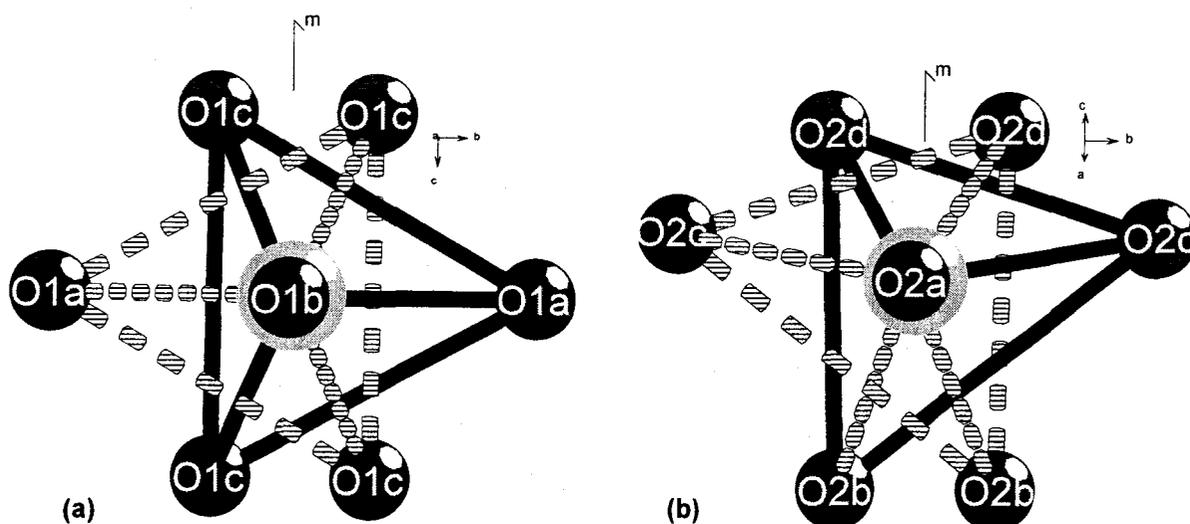


Figure 1 21 : Configuration autour des phosphores dans $\text{Bi}_{-3.88}\text{Cd}_{-3.68}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$. Chaque phosphore est entouré de deux configurations symétriques l'une de l'autre par rapport à un miroir.

➤ Que ce dernier composé peut être formulé $[\text{Bi}_{2.84}\text{Cd}_{3.16}\text{O}_4]_2[\text{Bi}_{4.92}\text{Cd}_{3.08}\text{O}_6]_2\text{Cd}_{2.24}(\text{PO}_4)_{12}$.

Contrairement au composé au cobalt, les tunnels sont ici à demi remplis, ce qui semble lié à la présence de bismuth sur les bouts de chaînes qui amène davantage de charge positive. Une étude des tunnels, analogue à celle du composé précédent, pourrait également être menée mais n'apporterait ici que peu d'intérêt.

Conclusion : A partir d'images hautes résolution, une nouvelle structure de séquence TT / DtDt a donc été mise en évidence, formulée puis synthétisée pour différents cations. La structure a été plus particulièrement étudiée dans le cas du cation cobalt puisqu'un cristal de bonne qualité avait été obtenu.

6 - Phénomène supplémentaire

Une perturbation a été observée sur un échantillon de composition nominale $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.6}\text{Cu}_{1.2}(\text{PO}_4)_3\text{O}_5$ (figure 1 22 (a)). Pour ce cristal, des traînées diffuses apparaissent uniquement le long de l'axe c^* du cliché de diffraction électronique. Sur les images haute résolution, la perturbation s'observe facilement sur la partie fine de l'échantillon par modification de la périodicité le long de l'axe c (flèches noires sur la figure 1 22 (a)). Les figures 1 22(b) et (c) correspondent à des images projetées suivant b et agrandies pour amplifier l'ondulation des colonnes suivant c . En fait, la perturbation est due à une distorsion monoclinique de la maille (figure 1 22(c)). La distorsion engendre un angle β voisin de 90° qui conduit généralement à des domaines maclés $abc/\bar{a}bc$ provenant de la symétrie orthorhombique.

Cette distorsion monoclinique est observée par diffraction des rayons X sur poudre. Le diagramme s'indexe dans la maille $a = 11.599(4)$, $b = 5.447(2)$, $c = 23.354(9)$ Å et $\beta = 90.25(3)^\circ$. La figure 1 23 montre le diagramme indexé dans la maille orthorhombique et met en évidence quelques réflexions splittées : $(10\bar{2})$ et (102) ou encore $(21\bar{5})$ et (215) lors du passage à la maille monoclinique. Cette maille monoclinique n'a jamais pu être reparamétrisée mais nous laisse penser à une possible transition orthorhombique - monoclinique avec la température. Une étude permettant de le montrer est pour le moment en projet.

En tout cas, ce composé montre une fois de plus la diversité des phases pouvant aboutir à une même séquence générale.

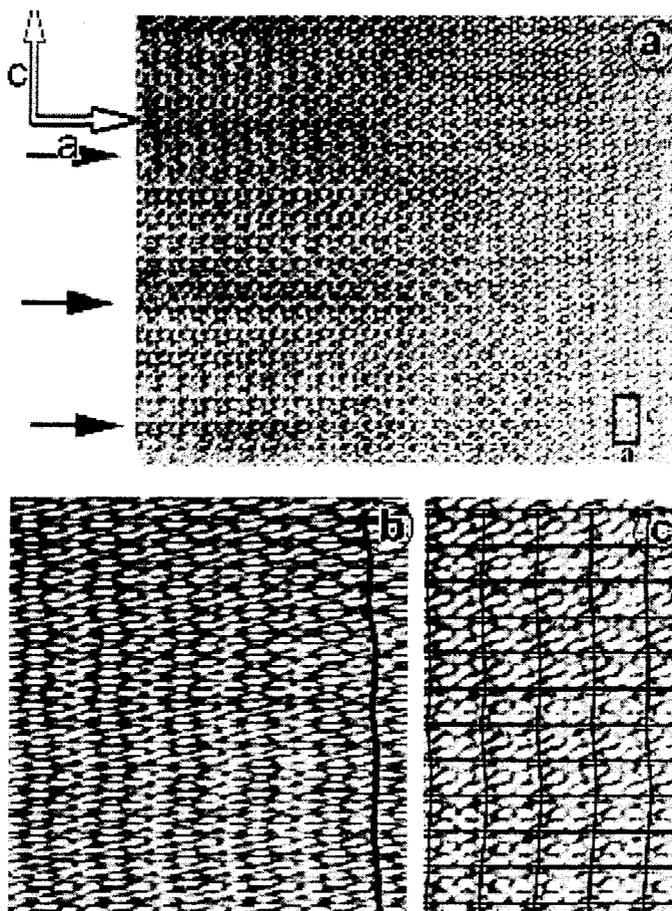


Figure 1 22 : Image haute résolution [0 1 0] de $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.6}\text{Cu}_{1.2}(\text{PO}_4)_3\text{O}_5$ montrant la distorsion (a) mise en évidence par les flèches noires sur une petite partie du cristal et accentuée par une compression de la maille suivant l'axe b pour exagérer l'ondulation (b) de façon importante et (c) par compression modérée.

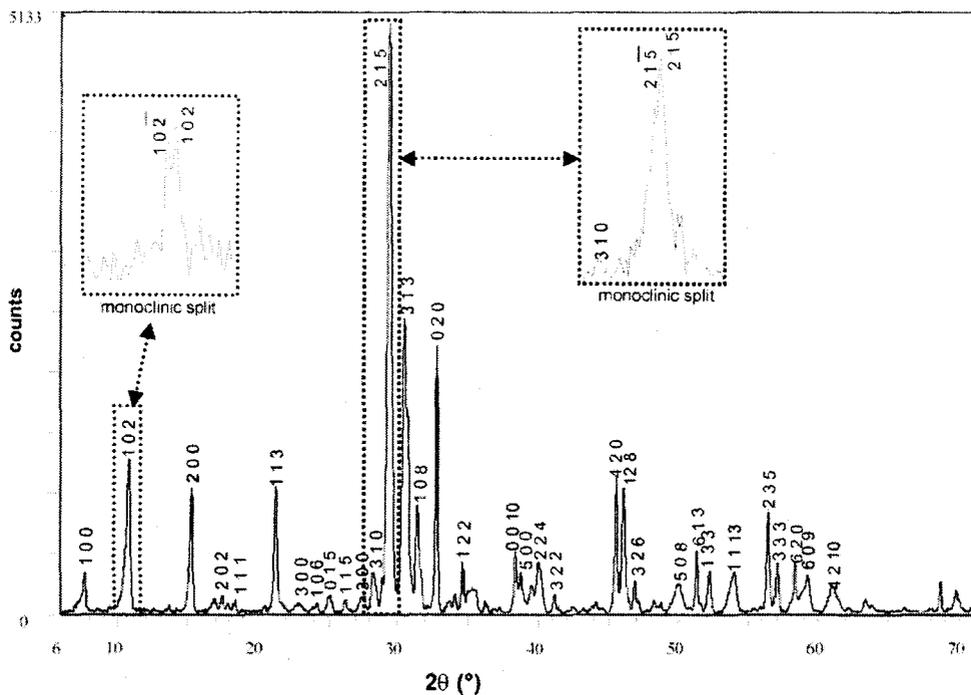


Figure 1 23 : Diagramme indexé de la phase orthorhombique de $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.6}\text{Cu}_{1.2}(\text{PO}_4)_3\text{O}_5$. Les cadres montrent l'éclatement monoclinique de quelques réflexions pour le composé $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.6}\text{Cu}_{1.2}(\text{PO}_4)_3\text{O}_5$.

V - Etude de la structure de séquence TtDtTtDt / TTtTTt

1 - Imagerie haute résolution

Comme nous l'avons déjà signalé, l'étude de l'échantillon de composition BiCuCdPO_6 montre principalement la présence d'une phase orthorhombique P de paramètres $a \sim 11.5$, $b \sim 5.2$ et $c \sim 38$ Å correspondant à la séquence DtTTt / TtDtT étudiée dans le paragraphe II. Pourtant, une étude par diffraction électronique a permis de mettre en évidence une phase supplémentaire nettement minoritaire. Les paramètres a et b obtenus par du réseau réciproque sont voisins de 11.5 et 5.4 Å respectivement, comme pour tous les composés de cette même famille. Une fois de plus, le paramètre c , proche de 53 Å, suggère la découverte d'un nouvel arrangement de rubans. Afin de déterminer cette nouvelle séquence et de formuler ce nouveau composé, une étude par microscopie électronique haute résolution a été réalisée de façon analogue. L'image [0 1 0] obtenue avec les mêmes valeurs de défocalisation et d'épaisseur d'échantillon est présentée sur la figure 1 24. Elle a été prise dans le plan [0 1 0] perpendiculaire aux rubans, permettant ainsi la détermination de la largeur et de l'organisation des rubans.

L'analyse de l'image expérimentale (figure 1 24 a(3)) repose une fois de plus sur le code d'interprétation établi et valable dans le cas de composés contenant des rubans doubles, triples et des tunnels. Ainsi donc :

➤ Les rubans doubles viennent se placer dans la région sombre située entre deux cercles blancs alignés suivant a (figure 1 24 (a1)).

➤ Les triples se situent dans la partie sombre, entre deux croix blanches suivant a (figure 1 24 (a2)).

➤ Tenant compte de la largeur d'un ruban double (D) (~ 5 Å) et d'un triple (T) (~ 8 Å), les tunnels viennent se placer entre deux rubans séparés de ~ 7 Å. La séquence obtenue est : TtDtTtDt / TTtTTt.

Les règles de formulation permettent d'obtenir la formule finale : $[\text{Bi}_2(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_4]_2[\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]_6(\text{PO}_4)_{28}\text{M}_x$ avec $M = \text{Cd}$ ou Cu et $x \leq 12$, soit 6 tunnels par maille (figure 1 22 c)).

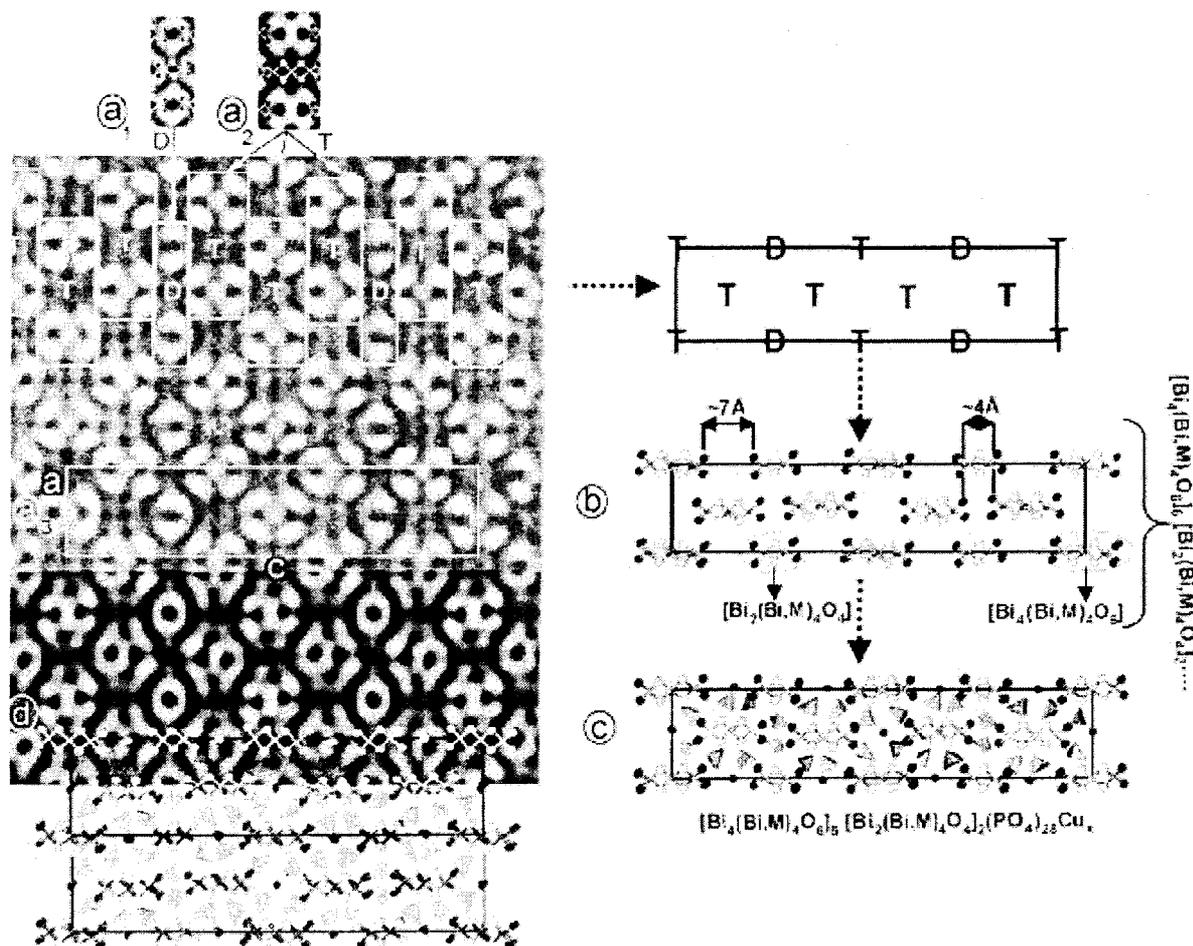


Figure 1 24 : Formulation de la structure basée sur (a) l'image haute résolution [0 1 0] mettant en évidence la largeur et la séquence des rubans. A partir du code établi, on peut déduire la présence (a1) de rubans doubles situés dans la région noire, entre deux cercles blancs et (a2) des rubans triples placés dans la région noire, entre deux séries de croix alignées suivant a. De l'image expérimentale (a3) la nouvelle séquence TTtTTt / TTtTTt est déduite. En tenant compte des caractéristiques structurales des autres composés de la famille déjà étudiés, une formule approchée est déterminée (b,c). (d) L'image simulée est calculée à partir des données cristallographiques déduites de l'affinement structural sur monocristal et pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.3 nm.

Un grand nombre de compositions possibles engendrées par différentes natures de bouts de rubans, de taux d'occupation $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ avec $\text{M}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$ ou Cu^{2+} et de taux de remplissage des tunnels a été préparé dans le système quaternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CuO} - \text{CdO}$. Dans la plupart des cas, le diagramme de diffraction des rayons X montre un mélange de plusieurs phases. Néanmoins, quelques échantillons montrent une phase unique indexée dans une maille de paramètres $a \sim 11.5$, $b \sim 5.5$ et $c \sim 53 \text{ \AA}$ mais en utilisant une légère distorsion monoclinique dont les raisons seront expliquées par la suite.

Intercroissance : Malgré la possibilité de défauts d'inter croissance due à la combinaison de rubans de natures différentes suivant c, les images hautes résolution ne montrent pas de tels phénomènes pour le composé étudié. Bien que la séquence DtTTt / TtDtT ait pu être décrite comme une inter croissance des structures Tt / Tt et D / D, aucune combinaison ne pourrait aboutir à la formation du composé de séquence TtDtTtDt / TTtTTt.

2 - Ensemble des composés isomorphes

Remarquons qu'un grand nombre d'échantillons a conduit à l'obtention de phases de séquence DtTTt / TtDT quasiment pures. D'autres essais ont été réalisés en utilisant non plus Cu^{2+} mais Ni^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+} . Chacun de ces essais a étrangement conduit à la formation de la phase Tt / Tt. Les essais les plus intéressants sont présentés dans le tableau 1 7.

Tableau 1 7 : Différentes compositions essayées afin d'obtenir la phase de nouvelle séquence à la fois avec du cuivre ou avec d'autres éléments de transition.

Composition	Phase majoritaire obtenue	
M = Cu, Cd		
$\text{Bi}_{18} \text{Cd}_{12} \text{Cu}_4 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	TDtTtDt / TTtTTt (monocl.)	a = 11.4998(70) Å, b = 5.4227(26) Å c = 53.5205(336) Å, $\beta = 90.09(5)^\circ$
$\text{Bi}_{18} \text{Cd}_{13} \text{Cu}_3 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	TDtTtDt / TTtTTt (monocl.)	a = 11.5039(56) Å, b = 5.4285(22) Å c = 53.9203(229) Å, $\beta = 90.05(4)^\circ$
$\text{Bi}_{18} \text{Cd}_{10} \text{Cu}_6 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	TDtTtDt / TTtTTt (monocl.)	a = 11.4853(40) Å, b = 5.4241(15) Å c = 53.5691(149) Å, $\beta = 90.03(3)^\circ$
$\text{Bi}_{18} \text{Cd}_{11} \text{Cu}_5 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	DtTTt / TtDtT (orthorh.) Présence d'impuretés	a = 11.6563(47) Å, b = 5.2782(15) Å, c = 37.8131(135) Å
$\text{Bi}_{18} \text{Cd}_7 \text{Cu}_9 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	DtTTt / TtDtT (orthorh.) Présence d'impuretés	a = 11.6614(48) Å, b = 5.3247(16) Å, c = 37.9634(128) Å
$\text{Bi}_{20} \text{Cd}_3 \text{Cu}_{10} (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	DtTTt / TtDtT (orthorh.) Présence d'impuretés	a = 11.5935(84) Å, b = 5.2224(36) Å, c = 37.6690(308) Å
$\text{Bi}_{24} \text{Cd}_2 \text{Cu}_5 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	DtTTt / TtDtT (orthorh.) Présence d'impuretés	a = 11.5987(66) Å, b = 5.2192(20) Å, c = 37.5513(211) Å
M = Ni, Cd		
$\text{Bi}_{18} \text{Cd}_{12} \text{Ni}_4 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	Tt / Tt (orthorh.)	a = 11.3258(33) Å, b = 5.4884(16) Å, c = 15.2729(37) Å
M = Zn, Cd		
$\text{Bi}_{18} \text{Cd}_{12} \text{Zn}_4 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	Tt / Tt (orthorh.)	a = 11.3854(24) Å, b = 5.4960(12) Å, c = 15.2678(28) Å
M = Co, Cd		
$\text{Bi}_{18} \text{Cd}_{12} \text{Co}_4 (\text{PO}_4)_{14} \text{O}_{22}$	Tt / Tt (orthorh.)	a = 11.3735(34) Å, b = 5.4946(15) Å, c = 15.2600(54) Å

A partir de la poudre de composition $\text{Bi}_{18}\text{Cd}_{13}\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_{14}\text{O}_{22}$, des cristaux de la séquence souhaitée ont été obtenus par refroidissement lent ($2^\circ\text{C}/\text{h}$) entre 930 et 830°C . Des cristaux verts en forme d'aiguille ont été isolés, testés puis analysés. L'étude structurale en découlant est détaillée dans la partie suivante.

3 - Résolution structurale du composé de séquence tDtTtDt / TTtTTt

3 - 1 Collecte des intensités

Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre automatique pour monocristal. Une sphère complète de l'espace réciproque correspondant à 3×600 photos a été collectée (ω -scan, 40 s par photo) avec une distance cristal – détecteur cette fois de 80 mm (du à la grande valeur du paramètre c , permettant une meilleure séparation des spots collectés). Les intensités ont été traitées comme pour les cas précédents. L'ensemble des paramètres concernant la collecte, la correction des données et l'affinement structural est présenté dans le tableau a2 9 de l'annexe 2.

Le regroupement des 12089 réflexions significatives ($I > 3\sigma(I)$) dans différents groupes de Laue montre une certaine préférence pour la symétrie monoclinique $2/m$ avec $b = 5.416(4)$ comme axe unique. Le facteur de regroupement est de $R_{\text{int}} = 0.081$ alors que dans le cas des axes uniques a et c les facteurs de regroupement sont beaucoup plus élevés, comme dans le cas de la symétrie orthorhombique mmm : $R_{\text{int}} = 0.14$, malgré des paramètres de maille suggérant une maille presque orthorhombique. Cette légère distorsion monoclinique n'a pas pu être mise en évidence par diffraction électronique : le symbole partiel d'extinction obtenu dans la maille monoclinique est $A1-1$ («-» signifie pas de plan de glissement). Le réseau de Bravais A et les conditions d'extinction suggèrent trois groupes d'espace possibles : $A2$, $A2/m$ et A_m . Aucune différence notable entre ces groupes n'a pu être remarquée, l'affinement sera donc préférentiellement mené dans le groupe centrosymétrique $A2/m$. La structure cristalline approchée a été déterminée par méthodes directes, en utilisant le programme SIR 97⁸, puis a été affinée à l'aide du logiciel JANA 2000⁷ utilisant des affinements sur les facteurs de structure F et un schéma de pondération unitaire permettant de donner aux

⁷ V.Petricek and M.Dusek, JANA 2000. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 1997.

⁸ JEMS – P.STADELMANN – 1999-2003

réflexions faibles un poids beaucoup plus important que pour un schéma de pondération classique. Les 15 atomes lourds des rubans (portant les numéros 1-15 dans le tableau a2 8 de l'annexe 2 qui donne les positions atomiques et coefficients d'agitation thermique des atomes de la maille) ont été localisés puis associés à une nature chimique suivant leurs poids respectifs. D'autres atomes ont ensuite été déduits des cartes de Fourier différence successives. Les oxygènes des rubans (O1 - 6) ont été placés ensuite, puis ce fut le tour des sept atomes de phosphore puis des tunnels (Cua - e). A ce niveau de l'affinement, l'introduction d'une mâcle $hkl \bar{h}kl$ favorisée par la valeur de l'angle β très proche de 90° améliore considérablement l'affinement (perte de 5% sur le R_1 qui devient : $R_1 = 0.102$). Des sites mixtes sont ensuite rentrés sur les bouts de rubans M8, M10 et M11 qui deviennent Bi/Cd8, Cd/Cu10 et Cd/Cu11, conduisant à une réduction significative de leurs coefficients d'agitation thermique. Les cartes de Fourier Différence successives suggèrent l'affinement des positions atomiques de Cd/Cu10, conduisant à un léger décalage entre Cd10 et Cu10. Comme précédemment, les cartes de densité électronique suggèrent une configuration majoritaire autour des atomes P2,5, deux en ce qui concerne P1,3,6 et P7 alors que l'atome P4 accueille trois configurations très désordonnées autour de lui. Les valeurs des distances P - O allant de 1.44 à 1.9 Å et des angles O - P - O variant de 87° à 138° sont révélatrices de la présence du désordre statistique qui règne sur les configurations autour des atomes de phosphore. L'affinement des taux d'occupation des sites mixtes étant stable : Cd/Bi 8 (0.43/0.57 (4)), Cd/Cu 10 (0.28/0.72 (5)) et Cd/Cu 11 (0.89/0.11 (5)), l'électroneutralité finale est assurée en contraignant la somme des occupations des atomes des tunnels : Cua + Cub + Cuc + Cud + Cue, conduisant à $Occ_{Cua} = 0.88$ (7), $Occ_{Cub} = 0.40$ (6), $Occ_{Cuc} = 0.47$ (4), $Occ_{Cud} = 0.41$ (5) et $Occ_{Cue} = 0.53$ (11). La formule développée du composé affiné mettant en évidence deux types de rubans triples, les rubans doubles et les tunnels (et leur taux d'occupation) peut s'écrire :

$[Bi_2Cd_{3.44}Cu_{0.56}O_4]_2^{+6}[Bi_{4.57}Cd_{3.43}O_6]_4^{+8.57}[Bi_4Cd_4O_6]_4^{+8}(PO_4)_{28}Cu_{10.86}$. Notons que les résidus présents sur la carte de densité électronique en fin d'affinement autour des atomes de phosphore et que les variations possibles des taux d'occupation des sites mixtes ne permettent clairement que de mettre en évidence une structure « moyenne ». La séquence mise en évidence est comme prévu TtDtTtDt / TTtTTt. Les positions atomiques de $Bi_{-3.785}Cd_{-3.575}Cu_{-1.5}(PO_4)_{3.5}O_{5.5}$ sont regroupées dans le tableau 1 8. Les coefficients d'agitation thermique anisotropiques sont regroupés tableau a2 10 de l'annexe 2.

Tableau 18 : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropique de $\text{Bi}_{-3,785}\text{Cd}_{-3,575}\text{Cu}_{-1,5}(\text{PO}_4)_{3,5}\text{O}_{5,5}$

Atome	Site	Occ.	x	y	z	U
<i>rubans</i>						
Bi1	4i		0.4184(3)	0.5	0.11167(8)	0.0262(9)
Bi2	4i		0.4206(4)	0	0.16243(7)	0.0257(11)
Bi3	4i		0.6342(3)	0	0.11151(8)	0.0254(9)
Bi4	4i		0.6336(3)	0.5	0.16313(7)	0.0242(10)
Bi5	4i		0.8969(4)	0	0.25044(9)	0.0294(11)
Bi6	4i		0.1135(4)	0	0.02386(7)	0.0289(12)
Bi7	4i		-0.1022(4)	-0.5	0.02677(7)	0.0292(11)
Cd/Bi8	4i	0.43/0.57(4)	0.4223(6)	0	0.06244(12)	0.035(2)
Cd9	4i		1.1105(6)	0	0.20349(12)	0.026(2)
			0.071(2)		0.3043(5)	
Cd/Cu10	4i	0.280/0.719(5)	0.1095(13)	0	0.2916(3)	0.026(4)
Cd/Cu11	4i	0.889/0.111(5)	0.6207(9)	0.5	0.0672(2)	0.050(3)
Cd12	4i		0.1151(6)	0.5	0.07160(12)	0.0220(16)
Cd13	4i		0.4264(5)	0.5	0.21134(11)	0.0214(16)
Cd14	4i		-0.0702(6)	0	0.07664(14)	0.034(2)
Cd15	4i		0.6059(6)	0	0.21438(10)	0.0243(17)
O1	8j		0.529(3)	0.256(9)	0.1368(7)	0.017(6)
O2	4g		0	-0.751(12)	0	0.022(12)
O3	8j		0.528(3)	0.249(9)	0.0878(6)	0.017(7)
O4	8j		0.007(3)	0.250(9)	0.2742(6)	0.021(7)
O5	8j		0.521(3)	0.251(8)	0.1856(6)	0.022(8)
O6	8j		0.015(3)	0.249(8)	0.0509(6)	0.024(8)
<i>tunnels</i>						
Cua	2c	0.88(7)	0.5	0	0	0.026(4)
Cub	4i	0.40(6)	0.015(3)	0	0.1387(6)	0.018(13)
Cuc	8j	0.47(4)	1.0147(19)	0.148(5)	0.1391(4)	0.038(7)
Cud	4h	0.41(5)	0.5	-0.268(9)	0	0.049(14)
Cue	4i	0.53(11)	0.928(13)	0	0.368(3)	0.051(5)
<i>PO₄</i>						
P1	4i		0.712(2)	0	0.0420(5)	0.033(5)
Op11	4i		0.800(5)	0	0.0207(10)	0.042(10)
Op12	8j	0.5	0.710(9)	0.30(2)	0.0462(17)	0.042(10)
Op13	8j	0.5	0.757(8)	-0.16(2)	0.0630(17)	0.042(10)
Op14	8j	0.5	0.582(8)	0.134(19)	0.0376(17)	0.042(10)
P2	4i		0.341(2)	0	0.2471(5)	0.054(11)
Op21	4i		0.399(15)	0	0.271(3)	0.16(3)
Op22	8j		0.393(10)	0.27(2)	0.2249(18)	0.16(3)
Op23	4i		0.200(15)	0	0.244(3)	0.16(3)
P3	4i		0.208(2)	0	0.1030(6)	0.050(10)
Op31	4i		0.331(8)	0	0.1166(18)	0.109(12)
Op32	8j	0.5	0.198(4)	0.212(15)	0.0881(13)	0.109(12)
Op33	4i	0.5	0.146(10)	0	0.1332(19)	0.109(12)
Op34	4i	0.5	0.238(10)	0	0.075(2)	0.109(12)
Op35	8j	0.5	0.128(6)	0.212(15)	0.1032(13)	0.109(12)
P4	4i		0.333(3)	-0.5	0.0312(5)	0.039(6)
Op41	4j	0.5	0.199(18)	-0.5	0.028(3)	0.063(15)
Op42	8j	0.5	0.381(11)	-0.75(2)	0.027(2)	0.063(15)
Op43	4i		0.318(7)	-0.5	0.0564(16)	0.063(15)
Op44	8j	0.25	0.416(16)	-0.38(4)	0.012(3)	0.063(15)
Op45	8j	0.25	0.33(2)	-0.77(5)	0.014(4)	0.063(15)
Op46	8i	0.25	0.20(2)	-0.35(5)	0.019(4)	0.063(15)
P5	4i		1.184(2)	-0.5	0.3198(5)	0.052(11)
Op51	4i		1.260(7)	-0.5	0.3409(14)	0.048(9)
Op52	4i		1.047(6)	-0.5	0.3265(14)	0.048(9)
Op53	8j		1.209(4)	-0.735(11)	0.3050(9)	0.048(9)
P6	4i		1.142(2)	0	0.3889(7)	0.095(19)
Op61	4i		1.269(10)	0	0.384(2)	0.10(3)
Op62	4i	0.5	1.01(2)	0	0.364(4)	0.10(3)
Op64	8j	0.5	1.114(7)	0.193(18)	0.410(2)	0.10(3)
Op65	4i	0.5	1.06(2)	0	0.412(3)	0.10(3)
Op66	8j	0.5	1.194(16)	0.30(4)	0.400(3)	0.10(3)
P7	4i		0.212(3)	0.5	0.1761(5)	0.067(14)
Op71	4i		0.313(10)	0.5	0.153(2)	0.09(2)
Op72	8j	0.5	0.261(13)	0.23(3)	0.190(3)	0.09(2)
Op73	4i	0.5	0.89(2)	0	0.351(4)	0.09(2)
Op74	8j	0.5	0.148(14)	0.26(3)	0.166(3)	0.09(2)
Op75	4i	0.5	0.25(2)	0.5	0.203(4)	0.09(2)

3 - 2 Description de la structure

Les distances importantes dans la formation des rubans sont regroupées tableau a2 11. La figure 1 25 présente la structure projetée suivant b. Les cercles grisés représentent la zone de désordre. Les trois types de rubans indépendants sont présentés figure 1 26. Les chaînes triples $[\text{Bi}_4\text{Cd}_4\text{O}_6]^{+8}$ et doubles $[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.44}\text{Cu}_{0.56}\text{O}_4]^{+6}$ alternent le long de l'axe c en $x = 0$ alors que la seconde chaîne triple $[\text{Bi}_{4.57}\text{Cd}_{3.43}\text{O}_6]^{+8.57}$ alterne avec elle même le long de l'axe c en $x = \frac{1}{2}$. Comme c'était le cas pour les composés précédemment étudiés, le centre des rubans est uniquement constitué de Bi^{3+} (et donc $\text{Bi}1 - 7$) alors que les cations Cd^{2+} et les sites mixtes $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ et $\text{Bi}^{3+}/\text{Cd}^{2+}$ occupent les extrémités des rubans en proportions beaucoup plus importantes tout de même en ce qui concerne le cadmium. Les blocs $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ sont des tétraèdres réguliers avec des distances M - O caractéristiques, variant de 2.02 à 2.30 Å (figure 1 26). La distribution statistique dans les tétraèdres PO_4 met clairement en évidence la réelle occupation mixte des bouts de rubans.

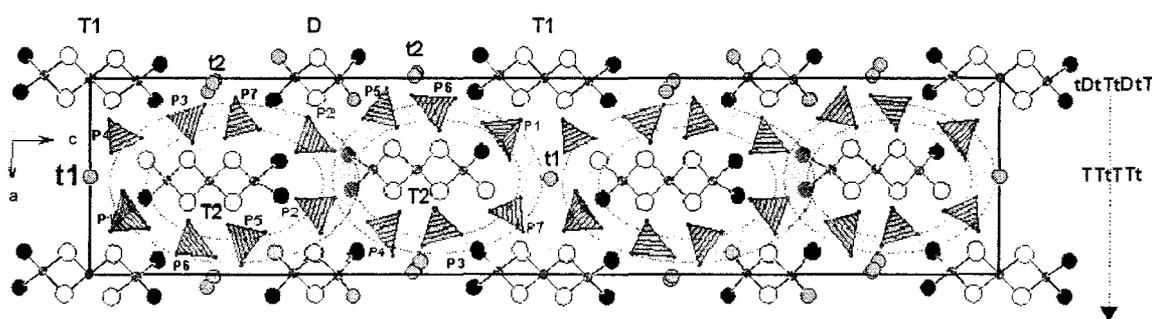


Figure 1 25 : Projection suivant l'axe b de la structure de séquence TtDtTtDtT / TTtTTt affinée sur $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$: les cercles gris mettent en évidence les zones de désordre.

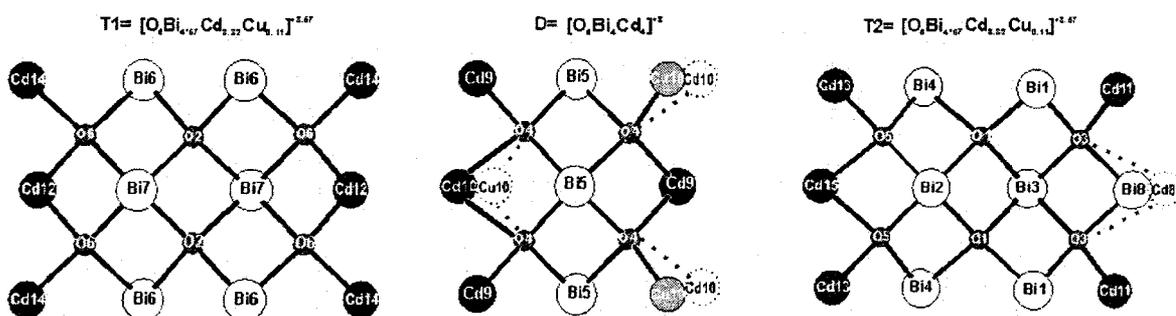


Figure 1 26 : Rubans triples $[\text{Bi}_{4.57}\text{Cd}_{3.43}\text{O}_6]^{+8.57}$ et $[\text{Bi}_4\text{Cd}_4\text{O}_6]^{+8}$ (largeur trois tétraèdres) et doubles $[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.44}\text{Cu}_{0.56}\text{O}_4]^{+6}$ (largeur deux tétraèdres) avec les noms de chaque atome. Chaque atome d'oxygène est en coordination 4, entouré par Bi, Cd ou Cu.

3 - 3 Particularité : une symétrie monoclinique

La figure 1 27 présente le diagramme DRX de $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$ indexé dans la maille monoclinique. La symétrie monoclinique de ce composé peut paraître surprenante sachant que tous les autres composés de la famille des oxyphosphates cristallisent dans une maille orthorhombique. D'abord, les conditions d'extinction possibles de plans de glissement ou d'axes hélicoïdaux (ou ceux inclus dans les translations dues au réseau A) et qui existent pour les autres composés sont largement violées ici. La figure 1 28 montre la structure affinée avec les labels + et - correspondant aux côtes en y des atomes alignés suivant b. Il est intéressant de remarquer que les rubans triples alignés suivant z sont décalés ($x \sim 0.48$ et 0.52). Ainsi, les axes 2 ou miroir sont interdits, si ce n'est l'opération $2/m$ suivant l'axe b.

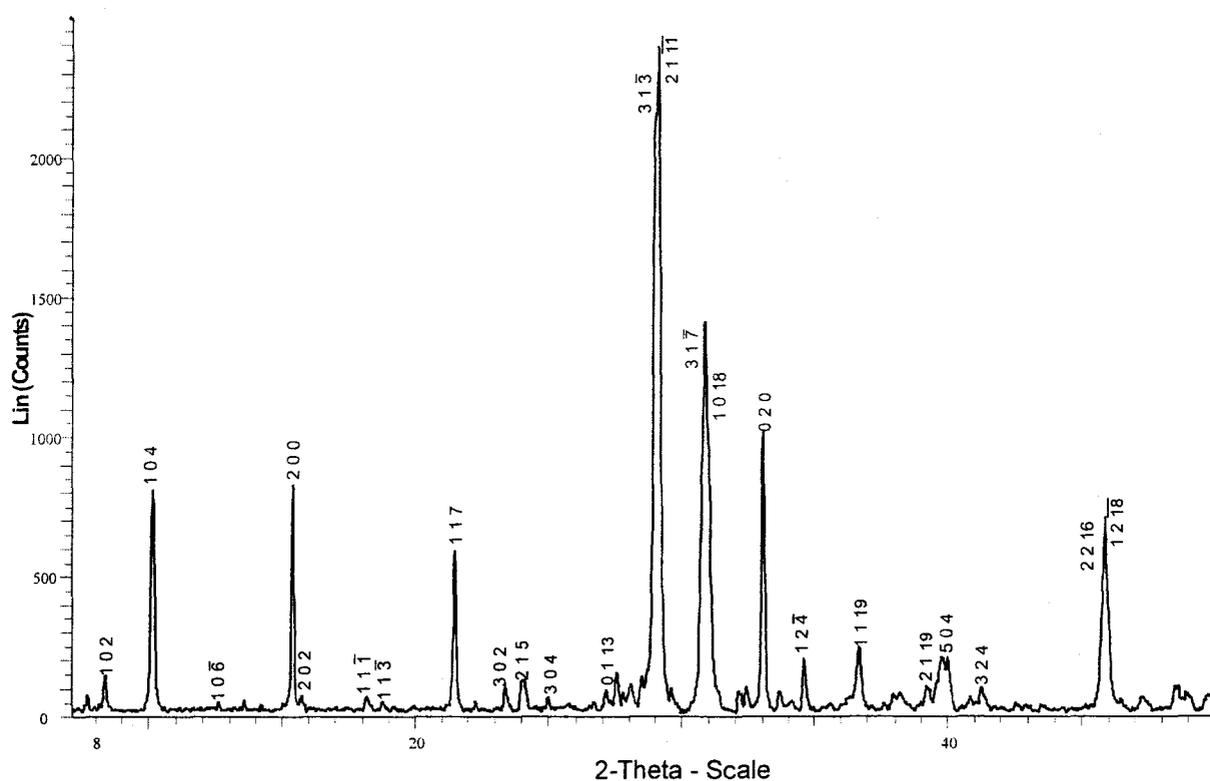


Figure 1 27 : Diagramme indexé dans la maille monoclinique A de $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$.

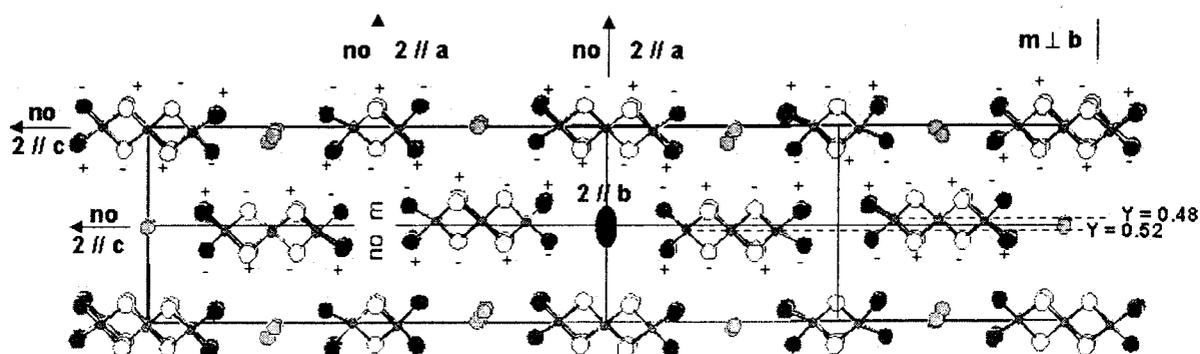


Figure 1 28 : Vue suivant l'axe b de la structure affinée de $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$ permettant d'expliquer la symétrie monoclinique grâce à l'existence ou la non existence de certains éléments de symétrie. Les labels + et - mettent en évidence les coordonnées y des atomes des polycations.

3 - 4 Occupation des tunnels

Dans cette structure, deux tunnels différents sont à distinguer : t_1 situé en $\langle 0, y, 0.14 \rangle$, occupé des atomes Cu_b, c, e et entouré des tétraèdres $\text{P}_3, 5, 6, 7\text{O}_4$ et t_2 qui accueille Cu_a et Cu_d , entouré par $\text{P}_1, 4\text{O}_4$ et placé en $\langle 1/2, y, 0 \rangle$. t_1 est placé entre un ruban double et un triple successifs alors que t_2 est situé entre deux rubans triples consécutifs. Malgré le désordre important régnant sur les configurations PO_4 , il est parfois possible de déduire l'environnement des cations présents dans les tunnels et d'en déterminer la séquence suivant des considérations cristallographiques et chimiques. Ainsi, des ordres intra tunnels possibles ont pu être mis en évidence pour les composés $\text{Bi}_{-6.2}\text{Cu}_{-6.2}\text{P}_5\text{O}_{28}$ et $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.72}\text{Co}_{1.29}\text{P}_3\text{O}_{17}$ ^{9, 10}. Dans $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$ de formule explicite $[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.44}\text{Cu}_{0.56}\text{O}_4]_2^{+6}[\text{Bi}_{4.57}\text{Cd}_{3.43}\text{O}_6]_4^{+8.57}[\text{Bi}_4\text{Cd}_4\text{O}_6]_4^{+8}(\text{PO}_4)_{28}\text{Cu}_{10.86}$, le nombre maximal de cations Cu^{2+} par unité formulaire devrait être $12/\text{u.f}$ si l'on considère une distance minimale $\text{Cu} - \text{Cu} = b/2 \sim 2.7 \text{ \AA}$ dans les tunnels. Le nombre de cuivre obtenu en fin d'affinement correspond donc à un taux de remplissage des tunnels de 90.5% avec des distances moyennes $\text{Cu} - \text{Cu} = 2.7 \text{ \AA} / 0.905 = 2.98 \text{ \AA}$. La figure 1 29 (a) montre la section du tunnel t_1 avec tous les atomes de cuivre et toutes les configurations autour des atomes de phosphore. L'ordre possible dans le tunnel t_1 ($-\text{Cu}_d \frac{3.87}{\text{Cua}} \frac{3.87}{\text{Cud}} \frac{3.07}{\text{Cud}} \text{Cud}-$)_n avec les configurations phosphate correspondant aux oxygène voisins est représenté sur la figure 1 29 (b)).

⁹ X. Xun, S. Uma, S. Yokochi and A. W. Sleight *J. Solid State Chem.* 167, 245 (2002).

¹⁰ M. Colmont, M. Huvé, M. Ketatni, F. Abraham and O. Mentré, *J. Solid State Chem.* 176, 221 (2003).

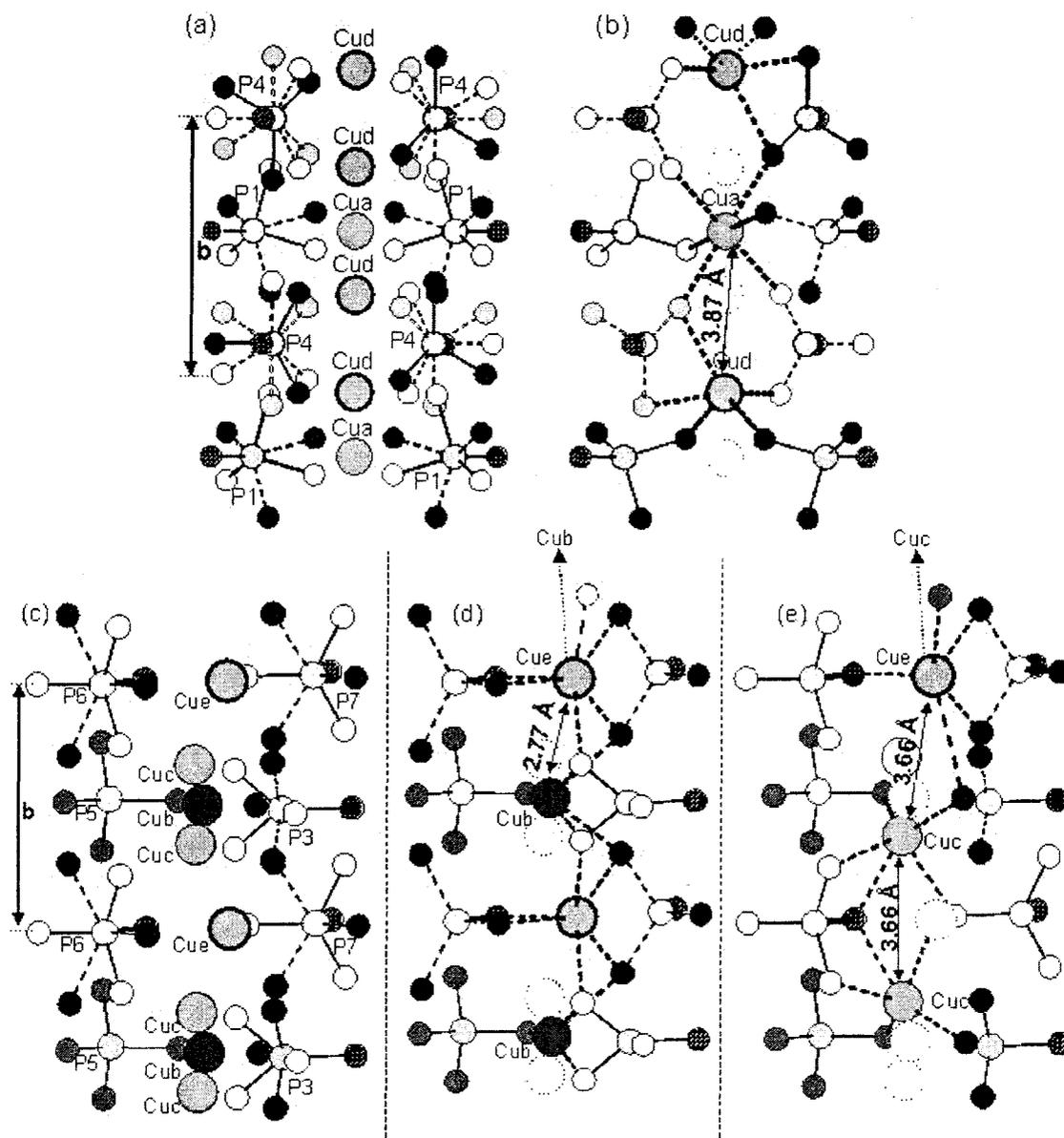


Figure 1 29 : (a) Tous les atomes de cuivre et toutes les configurations PO_4 du tunnel t_1 . (b) Possible arrangement des cations dans t_1 . (c) Tous les atomes de cuivre et toutes les configurations PO_4 du tunnel t_2 . (d) Possible mise en ordre $(Cue - Cub)_n$ dans t_2 . (e) Possible mise en ordre $(Cuc-Cuc-Cue-Cub)_n$ dans t_2 .

Les environnements des cations cuivre sont faits de pyramides à base carrée et d'octaèdres ayant des distances $Cu - O$ allant de 1.88 à 2.41 Å. Ainsi, cette séquence met en jeu tous les atomes de cuivre présents dans le tunnel t_1 . De façon analogue pour le tunnel t_2 , deux arrangements possibles pour les cations peuvent être déduits du schéma global présenté figure 1 29 (c)). La séquence $(-Cue \xrightarrow{2.77} Cub-)_n$ montrée sur la figure 1 28 (d)) met en évidence des pyramides à base carrée CuO_5 avec $1.94 < Cu - O < 2.73$ Å. L'autre mise en ordre possible,

$(\text{---Cu}_{\text{c}} \frac{3.66}{\text{---Cu}_{\text{c}}} \frac{3.66}{\text{---Cu}_{\text{e}}} \frac{3.66}{\text{---Cu}_{\text{d}}} \text{---})_n$ conduit à la formation de pyramides avec $1.78 < \text{Cu} -$

$\text{O} < 2.79 \text{ \AA}$. Dans ce cristal, les deux derniers segments peuvent être distribués de façon statistique sur deux sites t_2 .

Finalement, les données cristallographiques obtenues permettent d'obtenir l'image simulée (Figure 1 24 (a)). Le bon accord entre les images expérimentale et simulée prouve, une fois de plus, la validité de la méthode.

4 - Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique de $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$ a été mesurée, sur poudre, par extraction DC sur un MAGLAB EXA 9 T (Oxford). Le champ appliqué est de 1 Oe. L'échantillon est chauffé de 5 à 300 K.

L'allure de la courbe obtenue est présentée sur la figure 1 30.

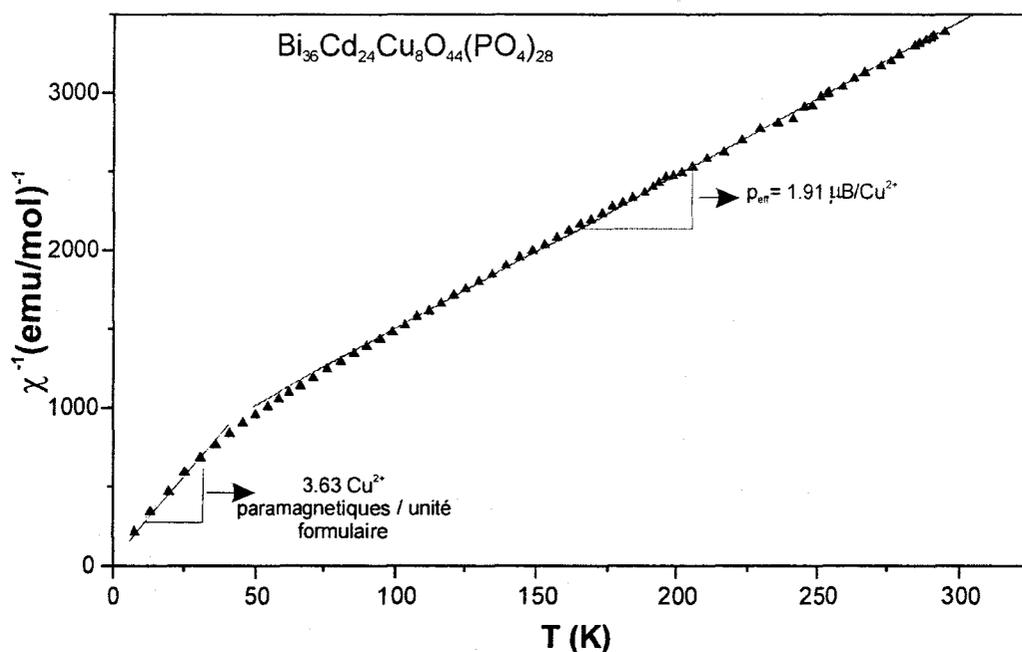


Figure 1 30 : Variation thermique expérimentale de la susceptibilité expérimentale inverse de $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$.

De la température ambiante à 50K les données expérimentales peuvent être fittées en utilisant une loi de Curie-Weiss, $\chi = C / (T - \theta)$ avec une température de Weiss $\theta = -49 \text{ K}$ et $p_{\text{eff}} = 1.91$

μ_B / Cu^{2+} . La valeur négative de θ est caractéristique d'interactions antiferromagnétiques entre les cations Cu^{2+} . La valeur de p_{eff} concorde avec la valeur attendue (1,8 – 1,9 μ_B).

La courbe de susceptibilité s'écarte petit à petit de la loi de Curie Weiss en dessous de 50 K, ce qui peut être attribué à des couplages antiferromagnétiques entre les atomes de cuivre des tunnels. Il n'est pas possible d'omettre totalement les interactions avec les atomes de cuivre situés au bout des rubans mais ceux-ci sont majoritairement occupés par des atomes de cadmium, d'où des interactions négligeables. D'autre part, les atomes de cuivre des tunnels forment des chaînes linéaires ($d(\text{Cu} - \text{Cu}) \sim 2.9 \text{ \AA}$) alors que deux cations cuivre des bouts de chaîne sont distants de $\sim 3.5 \text{ \AA}$, formant des chaînes en zigzags. La loi de Curie déduite des données à basse température est donc très approximative. Elle conduit néanmoins à une contribution paramagnétique de 3.63 cations Cu^{2+} par unité formulaire (si l'on considère $p_{\text{eff}} = 1.91 \mu_B / \text{Cu}^{2+}$). Ces $\sim 45\%$ de cations Cu^{2+} paramagnétiques sont :

- (1) soit localisés sur les extrémités des rubans et séparés les uns des autres par des cations diamagnétiques Cd^{2+} ou Bi^{3+} ce qui conduit à placer un peu de cadmium dans les tunnels.
- (2) soit ils sont dans les tunnels loin d'autres cations Cu^{2+} ce qui engendre un comportement paramagnétique uniquement.

VI - Récapitulatif

La microscopie électronique en transmission nous a permis de mettre en évidence des phases nouvelles présentes dans des échantillons multiphasés alors qu'une simple étude par diffraction des rayons X aurait conduit à un échec. L'utilisation d'un code d'interprétation des images établi à partir de composés références a permis l'analyse des contrastes présents sur les images expérimentales. Il est utilisable à chaque fois que la structure est constituée de rubans. Son utilisation a permis par la suite d'obtenir une idée générale de la structure (HREM) conduisant ensuite à la formulation, à la synthèse puis à la détermination structurale. Les faibles variations de composition d'une phase à l'autre n'ont pas permis d'utiliser des études par EDS pour confirmer les formules obtenues. Ainsi, la représentation de l'ensemble des phases synthétisées sur le diagramme ternaire (figure 9) montre qu'elles se situent toutes dans la même zone et que la composition change parfois très peu d'une phase à l'autre.

Tous les composés mis en évidence ici appartiennent bien à la même famille que sont les oxyphosphates de bismuth et de métaux de transition, ce qui est confirmé par les remarques suivantes :

- Tous cristallisent dans une maille orthorhombique (ou proche) ayant deux paramètres de maille a et b conservés.
- Chacune des structures mises en évidence est constituée de rubans de largeur deux ou trois tétraèdres formée par différentes associations et alternances, créant ainsi la relation étroite qui existe entre séquence et valeur du paramètre c.
- Tous les rubans sont formés de façon analogue, avec du bismuth, et uniquement du bismuth en leurs centres alors que l'on peut trouver Bi, M ou des sites mixtes Bi/M sur les extrémités.
- Des règles de formulation précises régissent l'ensemble de ces composés.

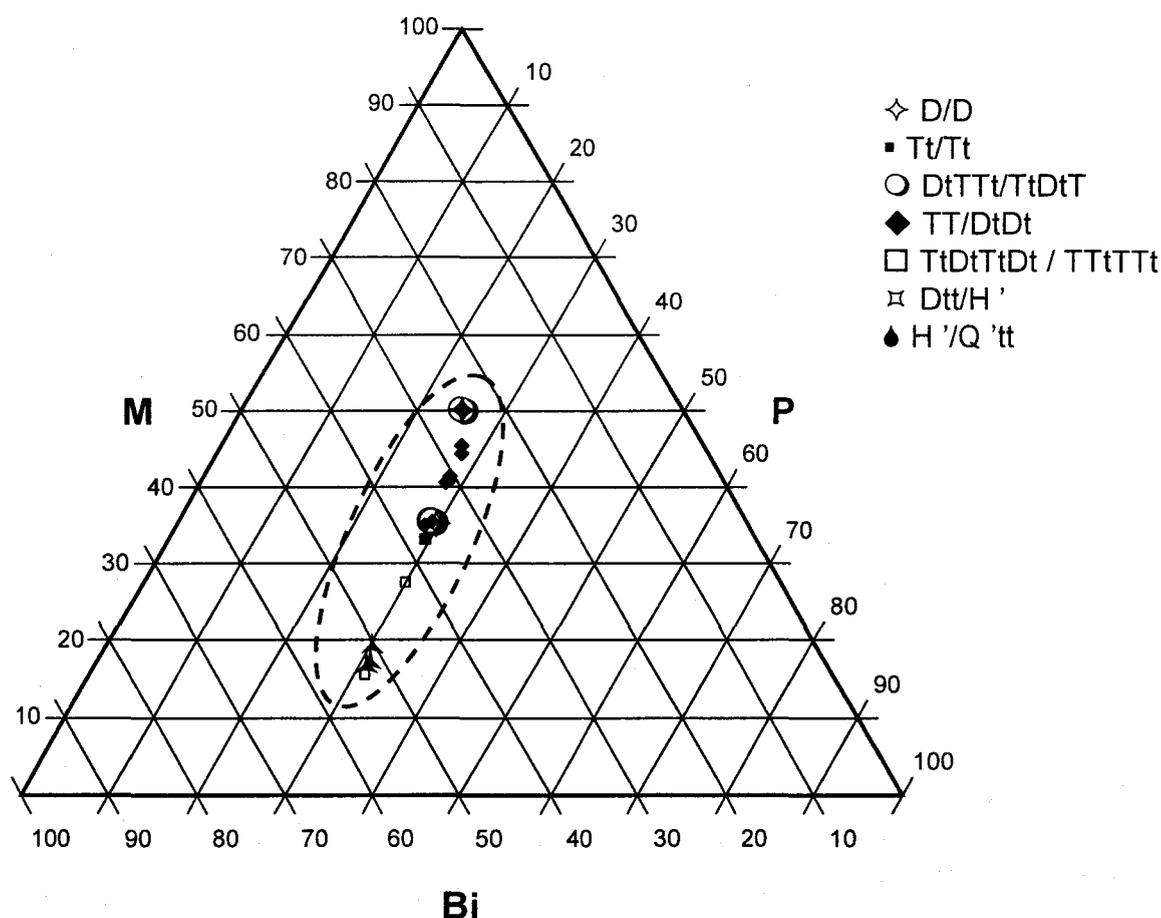
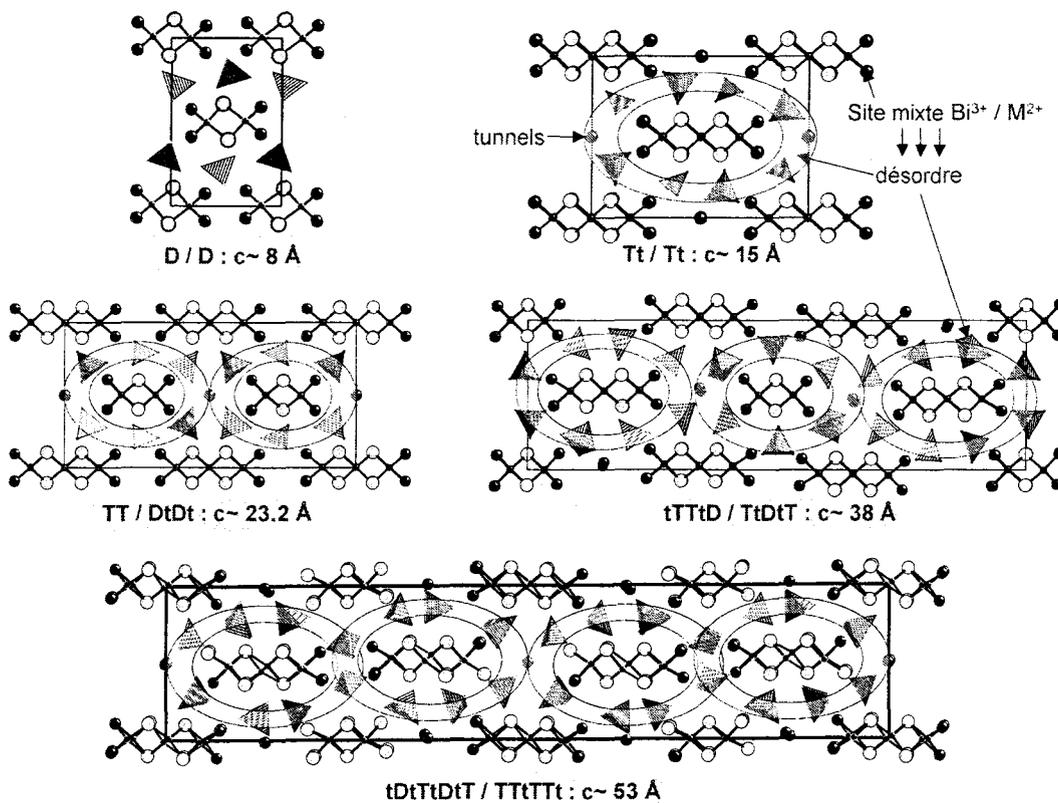


Figure 1 31: Diagramme ternaire présentant l'ensemble des composés synthétisés et donnant 7 phases différentes. L'ensemble de ces phases se situe dans la même zone du diagramme ternaire.

Il est intéressant de remarquer la diversité des structures réalisées par ce simple jeu de construction qui consiste à arranger de façon différente deux types de rubans : des doubles et des triples. Cette famille de composés est donc très riche et un grand nombre d'autres possibilités restent envisageables. Néanmoins, ce jeu de construction pourrait également mettre en jeu des rubans de largeurs différentes de ceux déjà mis en évidence (→ feuillets infinis des phases Aurivillius). La partie suivante va donc se focaliser sur les essais et réussites de phases à rubans plus larges ($n > 3$ tétraèdres).

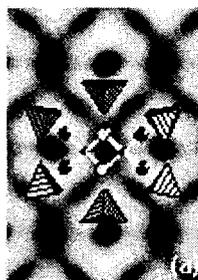
Fiche résumé 1

Rubans n ≤ 3

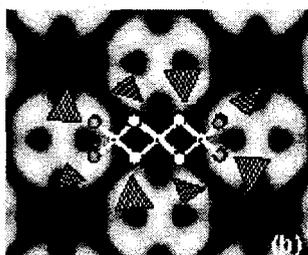


Séquence	formule générale	c(Å)
	$n < 3$	
D / D	BiM_2PO_6	c~ 8 Å
Tt / Tt	$\text{Bi}_{1,2}\text{M}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$	c~ 15 Å
TT / DtDt	$\text{Bi}_{12}(\text{Bi},\text{M})_{16}\text{O}_{10}\text{M}_{x \leq 4}(\text{PO}_4)_{12}$	c~ 23 Å
tTTtD / TtDtT	$\text{Bi}_{20}(\text{Bi},\text{M})_{24}\text{O}_{16}\text{M}_{x \leq 8}(\text{PO}_4)_{20}$	c~ 38 Å
tDtTtDtT / TTtTTt	$\text{Bi}_{28}(\text{Bi},\text{M})_{32}\text{O}_{22}\text{M}_{x \leq 12}(\text{PO}_4)_{28}$	c~ 53 Å

Code d'interprétation des images



Rubans doubles



Rubans triples

Méthodes expérimentales

Synthèse des échantillons

Le protocole expérimental retenu sera le même durant toute cette étude. Les différents échantillons ont été synthétisés par voie solide à partir des produits de départ : Bi_2O_3 (préalablement décarbonaté à 600°) et CuO , CoO , CdO , ZnO , Cr_2O_3 , NaNO_3 , Li_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Sb_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , Y_2O_3 .

Les constituants ont été pesés en proportions stoechiométriques d'après le modèle de réaction suivant : $\frac{1}{2} \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MO} + \text{M}'\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{BiMM}'\text{PO}_6 + 3/2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_3$

Ils sont ensuite intimement broyés dans un mortier en agate puis chauffés suivant le programme de chauffe suivant :

· 150° pendant 3h

· 300° pendant 6h

· 500° pendant 6h

afin de décomposer l'hydrogénophosphate diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, puis entre 750 et 850° (suivant la nature du cation utilisé) pendant 48h dans un creuset en alumine ou dans une nacelle en or. Plusieurs broyages intermédiaires sont nécessaires afin d'obtenir les phases pures. Les échantillons sont ensuite trempés à l'air.

Microscopie électronique en transmission

Les clichés de diffraction électronique (EDP ; electron diffraction patterns) ont été obtenues sur un microscope électronique en transmission JEOL 200CX (centre commun de mesure de l'Université de Lille 1) alors que les images haute résolution proviennent, elles, d'un microscope JEOL 4000EX (EMAT, Anvers) avec une résolution de 1.7 \AA . Dans les deux cas, l'échantillon de poudre finement broyée sont déposés sur un film de carbone troué et posé une grille en cuivre. Les images sont calculées par la méthode multi-slice à partir du logiciel JEMS.

Compléments sur le composé $\text{Bi}_{5.4}\text{Cd}_{5.11}\text{Cu}_{2.28}\text{P}_5\text{O}_{28}$

Tableau a2 1 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{5.4}\text{Cd}_{5.11}\text{Cu}_{2.28}\text{P}_5\text{O}_{28}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Symétrie cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	$\text{Pn}2_1\text{a}$
Paramètres de maille (Å)	a = 11.544(2) b = 5.3948(10) c = 38.703(7)
Volume (Å ³)	V = 2410.4(7)
Z	4
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.7107
Densité calculée	6.616g/cm ³
Couleur	vert
Mode de balayage	ω
Θ max (°)	31.68
Espace réciproque exploré	$-16 \leq h \leq 16, -7 \leq k \leq 7, -56 \leq l \leq 54,$
Nombre de réflexions mesurées	11170
Nombre de réflexions indépendantes	3590
μ (mm ⁻¹) (pour $\lambda K\alpha = 0.7107$ Å)	41.98
Faces utilisées pour faire les corrections d'absorption	1.00 0.00 -1.00 0.020 -3.00 -3.00 1.00 0.040 -3.00 1.00 -6.00 0.086 2.00 -1.00 4.00 0.050 0.00 7.00 3.00 0.069
<i>Affinement</i>	
Nombre de paramètres affinés	269
Méthode d'affinement	Affinement sur les F ²
$R(F)[I > 2\sigma] = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	0.0507/0.0894
$wR(F^2)[I > 2\sigma] = \left[\frac{\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum W(F_o^2)} \right]^{1/2}$	0.0557/0.099
Goof	1.08
Max/Min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³) (densité électronique)	0.52/0.01e.Å ⁻³

Tableau a2 2 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $Bi_{5,4}Cd_{5,11}Cu_{2,28}P_5O_{28}$

Atome	Site	Occ.	x	y	z	U
<i>Rubans</i>						
Bi1	4a		0.36051(13)	$\frac{3}{4}$	0.19069(4)	0.0203(1)
Bi2	4a		0.57309(13)	0.2384(12)	0.19178(4)	0.0229(4)
Bi3	4a		0.57773(13)	0.7403(12)	0.12100(4)	0.0198(4)
Bi4	4a		0.36326(12)	0.2391(13)	0.11963(4)	0.0214(4)
Bi5	4a		0.10327(13)	0.7402(12)	-0.00007(5)	0.0215(3)
Cd1A/Bi1A	4a	0.6/0.4	0.57322(18)	0.2479(17)	0.05309(6)	0.0300(9)
Cd2	4a		0.5588(3)	0.7464(19)	0.25933(7)	0.0278(7)
Cd3	4a		0.36356(3)	0.236(2)	0.25375(9)	0.0379(10)
Cd4	4a		0.8894(2)	0.7416(19)	0.06555(7)	0.0196(7)
Cd5	4a		0.3919(2)	0.7449(19)	0.04880(7)	0.0191(6)
Cd1B/Cu1B	4a	0.51/0.49	0.9026(3)	0.746(2)	-0.06155(12)	0.0411(4)
O1	4a		0.474(3)	0.012(6)	0.1582(7)	0.000(8)
O2	4a		0.468(3)	0.501(6)	0.1512(8)	0.017(11)
O3	4a		0.460(3)	0.003(7)	0.2193(8)	0.02(1)
O4	4a		0.471(3)	0.494(6)	0.0904(7)	0.001(7)
O5	4a		0.464(3)	0.482(6)	0.2286(7)	0.002(6)
O6	4a		0.007(5)	0.001(11)	-0.0383(12)	0.063(18)
O7	4a		0.476(4)	-0.008(8)	0.0829(9)	0.026(12)
O8	4a		0.996(3)	0.503(6)	-0.0333(8)	0.026(12)
<i>Tunnels</i>						
Cu1	4a	0.45	0.4734(7)	0.698(2)	0.3470(2)	0.019(3)
Cu2	4a	0.46	0.0743(13)	0.793(4)	-0.1640(4)	0.052(6)
Cu3	4a	0.47	0.4835(14)	0.903(5)	0.3470(4)	0.035(5)
Cu4	4a	0.42	0.4662(10)	0.463(2)	0.3484(3)	0.035(5)
<i>PO₄</i>						
P1	4a		0.1775(9)	0.742(5)	0.0981(2)	0.0249(38)
O1a	4a		0.049(2)	0.747(18)	0.1060(7)	0.050(8)
O1b	4a		0.187(6)	0.015(7)	0.0868(15)	0.12(2)
O1c	4a		0.2557(19)	0.714(9)	0.1279(6)	0.024(7)
O1d	4a		0.214(3)	0.535(5)	0.0727(8)	0.020(7)
P2	4a		0.3366(8)	0.212(5)	-0.0048(3)	0.0323(35)
O2a	4a		0.398(3)	0.335(6)	0.0248(8)	0.044(10)
O2b	4a		0.2091(19)	0.207(8)	-0.0051(6)	0.030(8)
O2c	4a		0.393(3)	0.172(9)	-0.0401(10)	0.086(16)
O2d	4a		0.358(2)	-0.073(6)	-0.0004(9)	0.037(8)
P3	4a		0.2800(12)	0.718(6)	0.2928(5)	0.0607(50)
O3a	4a		0.1747(18)	0.77(1)	0.3134(6)	0.039(8)
O3b	4a		0.361(4)	0.918(9)	0.3035(15)	0.13(2)
O3c	4a		0.264(5)	0.839(12)	0.2550(17)	0.17(3)
O3d	4a		0.27(1)	0.443(8)	0.283(3)	0.30(6)
P4	4a		0.7885(10)	0.233(7)	0.1051(3)	0.0503(46)
O4a	4a		0.669(3)	0.253(18)	0.1239(8)	0.078(12)
O4b	4a		0.772(4)	0.351(7)	0.0695(11)	0.090(17)
O4c	4a		0.821(6)	-0.041(10)	0.1100(15)	0.14(2)
O4d	4a		0.906(3)	0.19(3)	0.1234(16)	0.28(5)
P5	4a		0.6407(11)	0.255(6)	0.3039(4)	0.0403(61)
O5a	4a		0.766(2)	0.213(11)	0.3146(7)	0.046(10)
O5b	4a		0.602(5)	0.545(10)	0.3028(13)	0.100(17)
O5c	4a		0.641(6)	0.380(12)	0.2697(18)	0.15(3)
O5d	4a		0.558(5)	0.337(11)	0.3357(14)	0.13(3)

Tableau a2 3 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{23}$

<i>Environnement de Bi, Cd, Cu appartenant aux rubans</i>			
O - Bi	d (Å)	O - Bi	d (Å)
O1 - Bi1	2.325(3)	O5 - Bi1	2.352(2)
O1 - Bi2	2.154(3)	O5 - Bi2	2.330(3)
O1 - Bi3	2.379(3)	O5 - Cd2	2.154(3)
O1 - Bi4	2.321(3)	O5 - Cd3	1.974(3)
O2 - Bi1	2.290(3)	O6 - Bi5	2.236(4)
O2 - Bi2	2.410(3)	O6 - Bi5	2.431(4)
O2 - Bi3	2.134(3)	O6 - Cu1B	1.959(4)
O2 - Bi4	2.280(3)	O6 - Cd4	2.154(3)
O3 - Bi1	2.173(3)	O7 - Bi3	2.399(3)
O3 - Bi2	2.094(3)	O7 - Bi4	2.354(3)
O3 - Cd2	2.321(3)	O7 - Cd1A	2.097(3)
O3 - Cd3	2.165(3)	O7 - Cd5	2.077(3)
O4 - Bi3	2.099(2)	O8 - Bi5	2.161(3)
O4 - Bi4	2.182(2)	O8 - Bi5	2.223(3)
O4 - Cd1A	2.331(2)	O8 - Cu1B	2.076(3)
O4 - Cd5	2.296(2)	O8 - Cd4	2.277(3)

<i>Environnement PO_4</i>							
P - O	d (Å)	P - O - P	$\alpha(^{\circ})$	P - O	d (Å)	P - O - P	$\alpha(^{\circ})$
P1 - O1a	1.484(3)			P4 - O4a	1.458(5)		
P1 - O1b	1.762(5)			P4 - O4b	1.589(6)		
P1 - O1c	1.493(2)			P4 - O4b	1.632(5)		
P1 - O1d	1.435(4)			P4 - O4c	1.634(7)		
		O1a - P1 - O1c	117.5(9)			O4a - P4 - O4b	111.2(3)
		O1a - P1 - O1d	121.4(3)			O4a - P4 - O4c	94.1(5)
		O1b - P1 - O1a	98.5(1)			O4a - P4 - O4d	102.3(3)
		O1b - P1 - O1c	98.5(1)			O4b - P4 - O4c	104.7(3)
		O1b - P1 - O1d	94.1(3)			O4b - P4 - O4d	128.9(4)
		O1c - P1 - O1d	116.4(3)			O4c - P4 - O4d	110.1(3)
P2 - O2a	1.448(3)			P5 - O5a	1.524(4)		
P2 - O2b	1.465(2)			P5 - O5b	1.546(6)		
P2 - O2b	1.719(4)			P5 - O5c	1.414(5)		
P2 - O2c	1.452(4)			P5 - O5d	1.665(6)		
		O2a - P2 - O2b	118.7(5)			O5a - P5 - O5c	115.1(5)
		O2a - P2 - O2c	122.7(1)			O5a - P5 - O5d	118.1(3)
		O2a - P2 - O2d	102.1(3)			O5b - P5 - O5a	108.9(3)
		O2b - P2 - O2c	117.1(2)			O5b - P5 - O5c	98.5(1)
		O2b - P2 - O2d	101.2(4)			O5b - P5 - O5d	79.8(3)
		O2c - P2 - O2d	78.99(3)			O5c - P5 - O5d	123.1(3)
P3 - O3a	1.415(4)						
P3 - O3b	1.349(6)						
P3 - O3c	1.602(5)						
P3 - O3d	1.921(6)						
		O3a - P3 - O3c	108.0(4)				
		O3a - P3 - O3d	97.9(6)				
		O3b - P3 - O3a	120.4(5)				
		O3b - P3 - O3c	98.6(4)				
		O3b - P3 - O3d	94.1(3)				
		O3c - P3 - O3d	116.4(3)				

Compléments sur le composé $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.72}\text{Co}_{1.29}\text{P}_3\text{O}_{17}$

Tableau a2 4 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.72}\text{Co}_{1.29}\text{P}_3\text{O}_{17}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Symétrie cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	Abmm
Paramètres de maille (Å)	a = 11.5322 (28) b = 5.4760 (13) c = 23.24466 (56)
Volume (Å ³)	V = 1467.9 (6)
Z	4
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.7107
Densité calculée	6.859g/cm ³
Couleur	violet
Mode de balayage	ω
Θ max (°)	63.11
Espace réciproque exploré	-16 \leq h \leq 16, -7 \leq k \leq 8, -33 \leq l \leq 31,
Nombre de réflexions mesurées	4320
Nombre de réflexions indépendantes	1379
μ (mm ⁻¹) (pour $\lambda K\alpha = 0.7107$ Å)	42.71
Faces utilisées pour faire les corrections d'absorption	1.00 -1.00 -4.00 0.0150, -1.00 1.00 4.00 0.0150, -5.00 -1.00 -2.00 0.0410, 0.00 0.00 1.00 0.0160, -1.00 1.00 -6.00 0.0400, 2.00 1.00 -2.00 0.0390
<i>Affinement</i>	
Nombre de paramètres affinés	113
Méthode d'affinement	Affinement sur les F
$R(F) [I > 3\sigma I] = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0537/0.0651
$wR(F) [I > 3\sigma I] = \left[\frac{\sum W(F_o - F_c)^2}{\sum W(F_o^2)} \right]^{1/2}$	0.1343
Goof	1.042
Max/Min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³) (densité électronique)	0.52/0.01eÅ ⁻³

Compléments sur le composé $\text{Bi}_{-3.88}\text{Cd}_{-3.68}\text{P}_3\text{O}_{17}$

Tableau a2 5 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{-3.88}\text{Cd}_{-3.68}\text{P}_3\text{O}_{17}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Symétrie cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	Abmm
Paramètres de maille (Å)	a = 11.6485 (21) b = 5.5462 (10) c = 23.4369 (42)
Volume (Å ³)	V = 1513.9 (9)
Z	4
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.7107
Densité calculée	6.859g/cm ³
Couleur	transparent
Mode de balayage	ω
Θ max (°)	58.50
Espace réciproque exploré	$-15 \leq h \leq 15$, $-7 \leq k \leq 7$, $-31 \leq l \leq 31$,
Nombre de réflexions mesurées	1372
Nombre de réflexions indépendantes	777
μ (mm ⁻¹) (pour $\lambda K\alpha = 0.7107$ Å)	44.41
Facès utilisés pour faire les corrections d'absorption	1.00 0.00 0.00 0.038 -1.00 0.00 0.00 0.038 0.00 1.00 0.00 0.200 0.00 -1.00 0.00 0.200 0.00 0.00 1.00 0.043 0.00 0.00 -1.00 0.043 0.00 0.00 -1.00 0.043 -2.00 0.00 5.00 0.035
<i>Affinement</i>	
Nombre de paramètres affinés	94
Méthode d'affinement	Affinement sur les F ²
$R(F)[I > 2\sigma I] = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0437/0.0588
$wR(F^2)[I > 2\sigma I] = \left[\frac{\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum W(F_o^2)} \right]^{1/2}$	0.461
Goof	2.04
Max/Min $\Delta\rho$ (e ⁻³) (densité électronique)	0.67/0.07e ⁻³

Tableau a2 6 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_{-3.88}\text{Cd}_{-3.68}\text{P}_3\text{O}_{17}$

Atome	Site	Occupation	x	y	z	U
<i>Rubans</i>						
Bi1	4g		0.40000(15)	0	¾	
Bi2	8m		0.89567(10)	0	0.55829(6)	
Bi3	8m	0.221	0.6054(2)	0	0.64096(8)	
Cd3	8m	0.779	0.60540	0	0.64100	
Cd4	8m	0.77	0.0868(7)	0	0.6759(4)	
Bi4	8m	0.23	0.1102(14)	0	0.6660(9)	
O1	8i		½	¼	0.6935(7)	0.023(4)
O2	8j		0	¾	0.6152(7)	0.024(5)
O3	4b		0	¼	½	0.024(6)
<i>Tunnels</i>						
Cda	4b	0.13	½	¼	½	0.022(11)
Cdb	8d	0.13	½	0	½	0.029(13)
Cdc	8i	0.15	½	0.119(11)	½	0.056(11)
<i>PO₄</i>						
P1	4g		0.8212(11)	0	¾	
O1a	8n	0.5	0.86460	0.27960	¾	0.066(14)
O1b	4g		0.69110	0	¾	0.25(3)
O1c	16o	0.25	0.89940	-0.09190	0.70050	0.38(11)
P2	8m		0.6944(9)	0	0.4189(4)	
O2a	8m		0.798(2)	0	0.4561(12)	0.085(9)
O2b	16o	0.5	0.730(3)	0.097(5)	0.3599(14)	0.081(14)
O2c	16o	0.5	0.659(3)	-0.292(6)	0.4283(16)	0.075(11)
O2d	16o	0.5	0.584(4)	-0.119(6)	0.4305(16)	0.106(15)

Tableau a2 7 : Coefficients d'agitation thermique anisotropique (Å²) pour Bi_{3.88}Cd_{3.68}P₃O₁₇

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi1	0.0162(8)	0.0157(7)	0.0317(10)	0	0.00000	0
Bi2	0.0219(6)	0.0223(5)	0.0327(6)	0	0.0071(7)	0
Bi3	0.0517(16)	0.0254(12)	0.0461(16)	0	0.0268(11)	0
Cd3	0.0517(16)	0.0254(12)	0.0461(16)	0	0.0268(11)	0
Cd4	0.016(4)	0.0221(9)	0.026(4)	0	0.0061(19)	0
Bi4b	0.016(4)	0.0221(9)	0.026(4)	0	0.0061(19)	0
P1	0.017(6)	0.042(7)	0.099(12)	0	0.00000	0
P2	0.037(6)	0.067(7)	0.051(6)	0	-0.024(5)	0

Tableau a2 8 : Distances caractéristiques (Å) pour Bi_{3.88}Cd_{3.68}P₃O₁₇

<i>Environnement PO₄</i>							
P - O	P - O - P	D (Å)	α(°)	P - O	P - O - P	D (Å)	α(°)
P1 - O1a		1.634(4)		P2 - O2a		1.50(3)	
	O1a - P1 - O1c		97.1(5) *2		O2a - P2 - O2b		108.0(18)
	O1a - P1 - O1c		108.4(4)		O2a - P2 - O2c		96(2)
P1 - O1b		1.505(13)			O2a - P2 - O2d		126.7(19)
	O1b - P1 - O1c		126.0(4) *2	P2 - O2b		1.51(3)	
P1 - O1c		1.567(8) *2			O2b - P2 - O2c		118(2)
	O1c - P1 - O1c		107.9(8)		O2b - P2 - O2d.....		106(2)
				P2 - O2c		1.60(3)	
					O2c - P2 - O2b		103(3)
				P2 - O2b		1.40(4)	

Environnement de Bi, Cd, Co appartenant aux rubans

O - Bi	D (Å)	O - Bi	D (Å)
O1 - Bi1	2.266(9) *4	O3 - Bi2	2.2943(10) *2
O2 - Bi2	2.239(10) *2	O3 - Cd4	2.239(11) *2
O2 - Bi3	2.231(11) *2	O3 - Bi4	2.237(11) *2
O2 - Cd3	2.229(9) *2		

Compléments sur le composé $\text{Bi}_{3.78}\text{Cd}_{3.57}\text{Cu}_{1.5}\text{P}_{3.5}\text{O}_{16}$

Tableau a2 9 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{3.78}\text{Cd}_{3.57}\text{Cu}_{1.5}\text{P}_{3.5}\text{O}_{16}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	A2/m
Paramètres de maille (Å)	a = 11.5062 (84) b = 5.4164 (39) c = 53.9447 (392)
	$\beta = 90.096(12)^\circ$
Volume (Å ³)	V = 3361.9 (6)
Z	4
<i>Collecte des intensités</i>	
Equipement	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.71073
Densité calc.	7.3085g/cm ³
Couleur	vert
Mode de scan	ω
Θ max (°)	29.80
Espace réciproque	$-16 \leq h \leq 15, -7 \leq k \leq 7, -73 \leq l \leq 71,$
Nombre de réflexions mesurées	4840
Nombre de réflexions indépendantes	2361
μ (mm ⁻¹)(for $\lambda K\alpha = 0.7107 \text{ \AA}$)	65.286
Indice et mesure des faces depuis une origine arbitraire	0.00 1.00 0.00 0.2100, 0.00 $\bar{1}$.00 0.00 0.2100, $\bar{1}$.00 0.00 0.00 0.0214, 1.00 0.00 0.00 0.0166, 0.00 0.00 $\bar{1}$.00 0.0174, 0.00 0.00 1.00 0.0174, 1.00 0.00 5.00 0.0180, 1.00 0.00 $\bar{5}$.00 0.0127.
<i>Affinement</i>	
Nombre de paramètres affinés	266
Méthode d'affinement	Affinement sur les F
$R(F)[I > 3\sigma I] = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0835/0.1008
$wR(F) [I > 3\sigma I] = \left[\frac{\sum W(F_o - F_c)^2}{\sum W(F_o^2)} \right]^{1/2}$	0.0993/0.1087
Goof	3.62
Max/Min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³)	1.03/0.01e.Å ⁻³

Tableau a2 10 : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropique de $\text{Bi}_{-3,785}\text{Cd}_{-3,575}\text{Cu}_{-1,5}(\text{PO}_4)_{3,5}\text{O}_{5,5}$

Atome	Site	Occ.	x	y	z	U
<i>rubans</i>						
Bi1	4i		0.4184(3)	0.5	0.11167(8)	0.0262(9)
Bi2	4i		0.4206(4)	0	0.16243(7)	0.0257(11)
Bi3	4i		0.6342(3)	0	0.11151(8)	0.0254(9)
Bi4	4i		0.6336(3)	0.5	0.16313(7)	0.0242(10)
Bi5	4i		0.8969(4)	0	0.25044(9)	0.0294(11)
Bi6	4i		0.1135(4)	0	0.02386(7)	0.0289(12)
Bi7	4i		-0.1022(4)	-0.5	0.02677(7)	0.0292(11)
Cd/Bi8	4i	0.43/0.57(4)	0.4223(6)	0	0.06244(12)	0.035(2)
Cd9	4i		1.1105(6)	0	0.20349(12)	0.026(2)
			0.071(2)	0	0.3043(5)	
Cd/Cu10	4i	0.280/0.719(5)	0.1095(13)	0	0.2916(3)	0.026(4)
Cd/Cu11	4i	0.889/0.111(5)	0.6207(9)	0.5	0.0672(2)	0.050(3)
Cd12	4i		0.1151(6)	0.5	0.07160(12)	0.0220(16)
Cd13	4i		0.4264(5)	0.5	0.21134(11)	0.0214(16)
Cd14	4i		-0.0702(6)	0	0.07664(14)	0.034(2)
Cd15	4i		0.6059(6)	0	0.21438(10)	0.0243(17)
O1	8j		0.529(3)	0.256(9)	0.1368(7)	0.017(6)
O2	4g		0	-0.751(12)	0	0.022(12)
O3	8j		0.528(3)	0.249(9)	0.0878(6)	0.017(7)
O4	8j		0.007(3)	0.250(9)	0.2742(6)	0.021(7)
O5	8j		0.521(3)	0.251(8)	0.1856(6)	0.022(8)
O6	8j		0.015(3)	0.249(8)	0.0509(6)	0.024(8)
<i>tunnels</i>						
Cua	2c	0.88(7)	0.5	0	0	0.026(4)
Cub	4i	0.40(6)	0.015(3)	0	0.1387(6)	0.018(13)
Cuc	8j	0.47(4)	1.0147(19)	0.148(5)	0.1391(4)	0.038(7)
Cud	4h	0.41(5)	0.5	-0.268(9)	0	0.049(14)
Cue	4i	0.53(11)	0.928(13)	0	0.368(3)	0.051(5)
<i>PO₄</i>						
P1	4i		0.712(2)	0	0.0420(5)	0.033(5)
Op11	4i		0.800(5)	0	0.0207(10)	0.042(10)
Op12	8j	0.5	0.710(9)	0.30(2)	0.0462(17)	0.042(10)
Op13	8j	0.5	0.757(8)	-0.16(2)	0.0630(17)	0.042(10)
Op14	8j	0.5	0.582(8)	0.134(19)	0.0376(17)	0.042(10)
P2	4i		0.341(2)	0	0.2471(5)	0.054(11)
Op21	4i		0.399(15)	0	0.271(3)	0.16(3)
Op22	8j		0.393(10)	0.27(2)	0.2249(18)	0.16(3)
Op23	4i		0.200(15)	0	0.244(3)	0.16(3)
P3	4i		0.208(2)	0	0.1030(6)	0.050(10)
Op31	4i		0.331(8)	0	0.1166(18)	0.109(12)
Op32	8j	0.5	0.198(4)	0.212(15)	0.0881(13)	0.109(12)
Op33	4i	0.5	0.146(10)	0	0.1332(19)	0.109(12)
Op34	4i	0.5	0.238(10)	0	0.075(2)	0.109(12)
Op35	8j	0.5	0.128(6)	0.212(15)	0.1032(13)	0.109(12)
P4	4i		0.333(3)	-0.5	0.0312(5)	0.039(6)
Op41	4j	0.5	0.199(18)	-0.5	0.028(3)	0.063(15)
Op42	8j	0.5	0.381(11)	-0.75(2)	0.027(2)	0.063(15)
Op43	4i		0.318(7)	-0.5	0.0564(16)	0.063(15)
Op44	8j	0.25	0.416(16)	-0.38(4)	0.012(3)	0.063(15)
Op45	8j	0.25	0.33(2)	-0.77(5)	0.014(4)	0.063(15)
Op46	8i	0.25	0.20(2)	-0.35(5)	0.019(4)	0.063(15)
P5	4i		1.184(2)	-0.5	0.3198(5)	0.052(11)
Op51	4i		1.260(7)	-0.5	0.3409(14)	0.048(9)
Op52	4i		1.047(6)	-0.5	0.3265(14)	0.048(9)
Op53	8j		1.209(4)	-0.735(11)	0.3050(9)	0.048(9)
P6	4i		1.142(2)	0	0.3889(7)	0.095(19)
Op61	4i		1.269(10)	0	0.384(2)	0.10(3)
Op62	4i	0.5	1.01(2)	0	0.364(4)	0.10(3)
Op64	8j	0.5	1.114(7)	0.193(18)	0.410(2)	0.10(3)
Op65	4i	0.5	1.06(2)	0	0.412(3)	0.10(3)
Op66	8j	0.5	1.194(16)	0.30(4)	0.400(3)	0.10(3)
P7	4i		0.212(3)	0.5	0.1761(5)	0.067(14)
Op71	4i		0.313(10)	0.5	0.153(2)	0.09(2)
Op72	8j	0.5	0.261(13)	0.23(3)	0.190(3)	0.09(2)
Op73	4i	0.5	0.89(2)	0	0.351(4)	0.09(2)
Op74	8j	0.5	0.148(14)	0.26(3)	0.166(3)	0.09(2)
Op75	4i	0.5	0.25(2)	0.5	0.203(4)	0.09(2)

Tableau a2 11 : Distances caractéristiques (Å) pour Bi_{3.785}Cd_{3.575}Cu_{1.5}(PO₄)_{3.5}O_{5.5}

<i>Environnement PO₄</i>			
Pi - Oj	d(Å)	Oh - Pi - Oj	Angle (°)
P1 - Op11	1.54(6)	Op11 - P1 - Op12	97(4)
P1 - Op12	1.61(11)	Op11 - P1 - Op13	109(4)
P1 - Op13	1.53(10)	Op11 - P1 - Op14	119(4)
P1 - Op14	1.67(10)	Op12 - P1 - Op13	118(5)
		Op12 - P1 - Op14	116(5)
		Op13 - P1 - Op14	99(5)
P2-Op21	1.44(6)		
P2-Op22 *2	1.97(11)	Op21-P2-Op22 *2	113(5)
P2-Op23	1.62(17)	Op21-P2-Op23	117(9)
		Op22-P2-Op22	109(1)
		Op22-P2-Op23 *2	101(5)
P3-Op31	1.59(10)	Op31-P3-Op32 *2	124(3)
P3-Op32	1.40(8)	Op32-P3-Op33 *2	1.40(8)
P3-Op33 *2	1.78(11)	Op31-P3-Op33	110(5)
		Op32-P3-Op32	1.40(8)
P3-Op31	1.59(10)	Op31-P3-Op34	105(6)
P3-Op34	1.40(8)	Op31-P3-Op35 *2	124(3)
P3-Op35 *2	1.78(11)	Op34-P3-Op35 *2	98(4)
		Op35-P3-Op35	88(2)
P4-Op41	1.62(2)	Op41-P4-Op42 *2	851
P4-Op42	1.48(13)	Op42-P4-Op42	120(1)
P4-Op43 *2	1.46(3)	Op41-P4-Op43	101(2)
		Op42-P4-Op43	109(2)
P4-Op43	1.46(3)	Op43-P4-Op44	134(7)
P4-Op44	1.55(18)	Op43-P4-Op45	120(2)
P4-Op45	1.7(3)	Op43-P4-Op46	100(1)
P4-Op46	1.9(2)	Op44-P4-Op45	99(7)
		Op44-P4-Op46	92(7)
		Op45-P4-Op46	104(2)
P5-Op51	1.44(8)	Op51-P5-Op52	115(4)
P5-Op52	1.61(8)	Op51-P5-Op53	108(3)
P5-Op53 *2	1.53(6)	Op53-P5-Op53	101(1)
		Op52-P5-Op53	107(3)
P6-Op61	1.49(12)	Op61-P6-Op62	127(8)
P6-Op62	1.9(2)	Op61-P6-Op64 *2	109(5)
P6-Op64 *2	1.56(11)	Op64-P6-Op64	112(1)
		Op62-P6-Op64 *2	109(6)
P6-Op62	1.9(2)	Op62-P6-Op65	96(10)
P6-Op65	1.54(18)	Op62-P6-Op66 *2	118(6)
P6-Op66	1.81(19)	Op66-P6-Op66	120(1)
		Op65-P6-Op66 *2	87(7)
P7-Op71		Op71-P7-Op72 *2	97(1)
P7-Op72 *2		Op71-P7-Op73	107(1)
P7-Op73		Op72-P7-Op72	105(1)
		Op71-P7-Op74	122(1)
		Op72-P7-Op73 *2	97(1)
P7-Op71		Op71-P7-Op74 *2	97(1)
P7-Op74 *2		Op71-P7-Op75	119(11)
P7-Op75		Op74-P7-Op74	111(1)
		Op74-P7-Op75 *2	117(7)

<i>Environnement de Bi, Cd, Cu appartenant aux rubans</i>			
O _i - B _j	d(Å)	O _i - B _j	d(Å)
O1 - Bi1	2.27(4)	O4 - Bi5	2.25(4)
O1 - Bi2	2.32(4)	O4 - Bi5	2.19(4)
O1 - Bi3	2.29(4)	O4 - Cd9	2.26(4)
O1 - Bi4	2.28(4)	O4 - Cd10	2.23(4)
		O4 - Cu10	2.02(4)
O2 - Bi6 *2	2.27(4)	O5 - Bi2	2.18(4)
O2 - Bi7 *2	2.30(4)	O5 - Bi4	2.23(4)
		O5 - Cd13	2.22(4)
O3 - Bi1	2.25(4)	O5 - Cd15	2.28(4)
O3 - Bi3	2.22(4)		
O3 - Cd8	2.27(4)	O6 - Bi7	2.31(4)
O3 - Cd11	2.05(4)	O6 - Bi6	2.28(4)
		O6 - Cd14	2.17(4)
		O6 - Cd12	2.10(4)

Tableau a2 12 : Coefficients d'agitation thermique des composés (in Å²) de Bi_{3.78}Cd_{3.575}Cu_{1.5}(PO₄)_{3.5}O_{5.5}

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi1	0.0195(13)	0.0216(16)	0.0375(18)	0	-0.0081(17)	0
Bi2	0.0189(18)	0.0264(19)	0.0316(18)	0	-0.0013(14)	0
Bi3	0.0163(12)	0.0256(17)	0.0343(16)	0	-0.0037(17)	0
Bi4	0.0242(17)	0.0207(18)	0.0275(16)	0	-0.0075(13)	0
Bi5	0.023(2)	0.0268(17)	0.0381(18)	0	-0.0139(15)	0
Bi6	0.0217(19)	0.026(2)	0.039(2)	0	0.0049(16)	0
Bi7	0.028(2)	0.0228(18)	0.037(2)	0	0.0150(15)	0
Cd8	0.027(3)	0.032(4)	0.047(4)	0	-0.014(3)	0
Cd9	0.018(3)	0.036(4)	0.026(3)	0	-0.007(3)	0
Cd10	0.015(6)	0.033(7)	0.032(8)	0	-0.012(5)	0
Cu10	0.015(6)	0.033(7)	0.032(8)	0	-0.012(5)	0
Cd11	0.044(5)	0.027(4)	0.080(6)	0	0.043(5)	0
Cd12	0.023(3)	0.009(3)	0.034(3)	0	-0.014(3)	0
Cd13	0.016(2)	0.020(3)	0.029(3)	0	0.007(2)	0
Cd14	0.020(3)	0.043(4)	0.040(4)	0	0.004(3)	0
Cd15	0.026(3)	0.025(3)	0.022(3)	0	0.001(2)	0
P2	0.015(11)	0.12(3)	0.026(12)		-0.005(8)	0
P3	0.014(9)	0.056(18)	0.08(2)	0	-0.021(11)	0
P5	0.024(11)	0.10(3)	0.028(11)	0	-0.012(9)	0
P6	0.034(12)	0.22(5)	0.031(13)	0	0.015(14)	0
P7	0.033(13)	0.14(4)	0.032(13)	0	0.009(10)	0

Chapitre II :

Cas des rubans de largeur n tétraèdres,

$n > 3$

Les composés présentés jusqu'à présent sont constitués d'arrangements de rubans polycationiques doubles et triples. Qu'en est-il de la possibilité de préparer des rubans de largeur supérieure ? Du point de vue de la chimie, cette idée passe par un enrichissement des échantillons en bismuth. En effet, rappelons la présence unique de bismuth au centre des rubans. L'exploration de la zone des systèmes ternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MO}$ plus riche en bismuth a donc été entreprise, permettant la caractérisation de structures présentant des rubans de largeur 4 à 6 tétraèdres jamais observés pour le moment. Différents essais ont été réalisés de façon aléatoire dans le système quaternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CdO} - \text{CuO}$. Les résultats se trouvent être apparemment infructueux. Le choix du cuivre est purement arbitraire. Simplement, les échantillons contenant Cu et Cd apparaissent aboutir à une plus grande diversité de structures que pour les essais réalisés avec d'autres cations.

Différentes phases préparées n'ont pas pu être analysées par diffraction des rayons X sur poudre de par l'aspect polyphasique des échantillons préparés. A ce sujet, la diffraction électronique s'est avérée bien utile encore une fois.

Diffraction électronique

Un échantillon de composition $\text{BiCd}_{0.29}\text{Cu}_{0.03}(\text{PO}_4)_{0.59}\text{O}_{0.93}$ a été analysé par diffraction électronique. La reconstitution de l'espace réciproque à partir des clichés obtenus par rotation autour de l'axe du microscope permet d'obtenir trois plans de bases : $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ sur lesquels des analogies avec les clichés des composés étudiés dans le chapitre 1 sont observées. Notamment, les trois angles à 90° et les paramètres $a \sim 11.5$ et $b \sim 5.2$ Å sont toujours présents. Les reconstitutions successives des espaces réciproques ont conduit à deux phases de paramètre c différent de ceux des phases déjà observées.

Analyse quantitative

Afin de déterminer une formule approximative de chacun des composés, une analyse quantitative par EDS sur MET a été réalisée sur une moyenne de 10 cristallites pour chacun des deux paramètres c observés.

Principe de l'EDS : En EDS (electron dispersive spectroscopy) l'intensité émise par l'élément est proportionnelle à la concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, pour réaliser des études quantitatives, les coefficients de Cliff et Laurimer¹ doivent être déterminés, tout comme l'épaisseur de chaque cristallite analysé. L'épaisseur des cristallites est déterminée par la méthode de Van Capellen². L'idée consiste à ajuster l'épaisseur de l'échantillon pour en atteindre l'électroneutralité. Le nombre d'oxydation de chaque cation est, bien entendu, supposé connu. Les rapports $K_{Bi/Cd}$, $K_{Bi/P}$ et $K_{Bi/Cu}$ contenus en mémoire dans le logiciel vont être affinés en utilisant des composés stœchiométriques de référence : $BiPO_4$, $BiCu_2PO_6$ et $BiCd_2PO_6$. La précision des analyses a été expérimentalement estimée à 5% sur des échantillons de poudre de stœchiométrie connue.

Les résultats de l'étude réalisée sur l'échantillon de composition $BiCd_{0.29}Cu_{0.03}(PO_4)_{0.59}O_{0.93}$ sont présentés sur le tableau 2 1.

Tableau 2 1 : Résultat de l'analyse EDS réalisée sur l'échantillon $BiCd_{0.29}Cu_{0.03}(PO_4)_{0.59}O_{0.93}$

c (Å)	Formule approximative
Phase 1 : 21	$BiCu_{0.08}Cd_{0.3}P_{0.6}$
Phase 2 : 25	$BiCu_{0.03}Cd_{0.2}P_{0.6}$

Les résultats montrent une fois de plus la multiplicité pour les phases potentiellement synthétisables, ne serait-ce que par une très légère modification de la composition. Le faible taux de cuivre nous a incité à tenter des synthèses sans cuivre, c'est à dire en le substituant totalement par du cadmium :

- $BiCu_{0.08}Cd_{0.3}(PO_4)_{0.6}O_{0.98}$ devient $BiCd_{0.38}(PO_4)_{0.6}O_{0.98}$
- $BiCu_{0.03}Cd_{0.2}(PO_4)_{0.6}O_{0.83}$ devient $BiCd_{0.23}(PO_4)_{0.6}O_{0.83}$.

Ces essais n'ont en fait jamais permis d'obtenir des échantillons de poudre pure des phases de paramètre $c \sim 21$ ou $c \sim 25$ Å. Un mélange des deux phases est toujours obtenu. Cependant, les nombreux refroidissements lents effectués à partir de ces poudres ont ensuite conduit à l'obtention de monocristaux de la phase 1.

¹ J. I. Goldstein, D. B. Williams and G. Cliff. In: D. C. Joy, A. D. Romig, Jr. and J. I. Goldstein, Editors, *Principles of Analytical Electron Microscopy*, Plenum, New York/London, 155, (1986).

² E. Van Capellen and J. C. Doukhan. *Ultramicroscopy*, **53**, 343–349, (1994).

I - Nouvelle séquence Dtt / H'

1 - Mise en évidence d'un nouveau contraste HREM

Une méthode analogue à celle utilisée dans le chapitre précédent nous a alors conduit à réaliser des images haute résolution de la phase de paramètre $c \sim 21 \text{ \AA}$ (phase 1), afin d'obtenir la structure approximative permettant ensuite la détermination d'une formule, la synthèse puis la détermination structurale. L'image d'axe de zone $[0\ 1\ 0]$ est présentée figure 2 1.

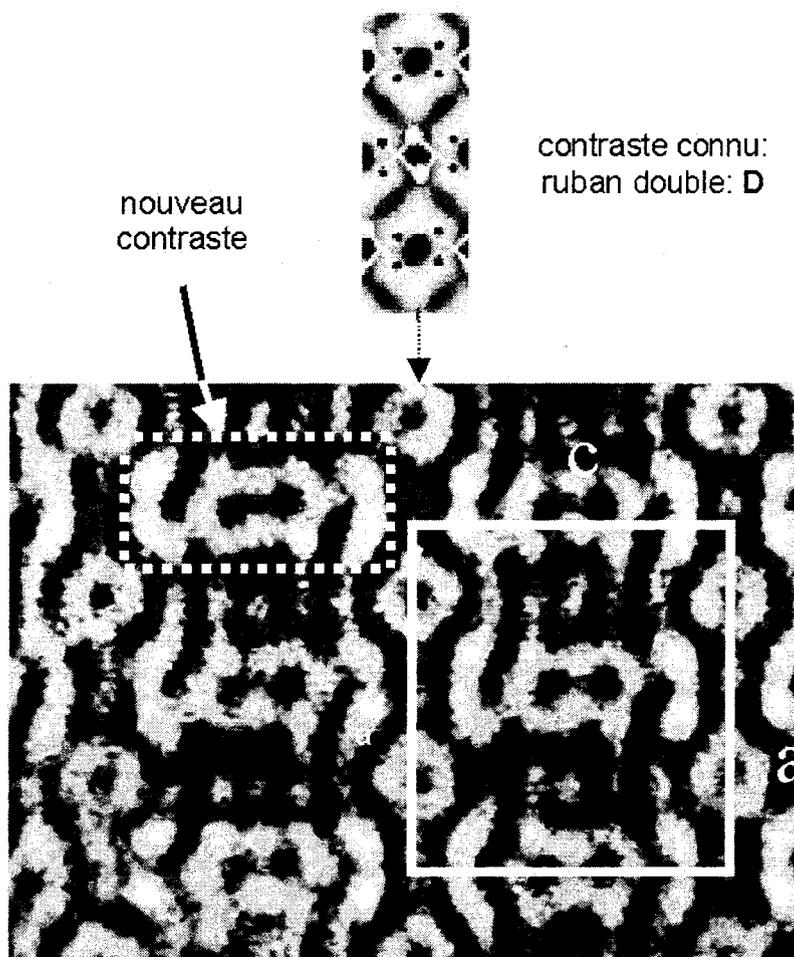


Figure 2 1 : Image haute résolution $[0\ 1\ 0]$ réalisée sur l'échantillon de composition $\text{BiCd}_{0.29}\text{Cu}_{0.03}(\text{PO}_4)_{0.59}\text{O}_{0.93}$ et pour un cristallite de paramètre $c \sim 21 \text{ \AA}$.

L'étude de cette image montre des cercles blancs alignés suivant a , caractéristiques comme nous l'avons vu précédemment, de la présence de rubans doubles dans la structure. Par contre, un nouveau contraste constitué d'ovales blancs entourés de chevrons pointant dans des

directions opposées, encore jamais observé, apparaît ici. Pour le moment, il ne peut être attribué à aucun bloc structural en particulier, et donc la reconstitution de la structure approximative et la formulation sont impossibles, les contrastes étant modifiés. Il est impératif d'obtenir une poudre pure ou un cristal de façon à pouvoir effectuer une étude par diffraction des rayons X.

Un échantillon de composition $\text{BiCd}_{0.38}(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{0.98}$ (voir section analyse quantitative) a été porté à 960°C pendant 10h puis lentement refroidi à 840°C à raison de $2^\circ\text{C}/\text{h}$. Le four a ensuite été coupé. Des cristaux transparents en forme d'aiguille sont obtenus.

2 - Etude cristallographique

Diffraction électronique : La présence de deux phases ayant deux paramètres de maille communs (a et b) dans l'échantillon de poudre de composition $\text{BiCd}_{0.38}(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{0.98}$ a empêché la détermination précise du groupe d'espace par diffraction électronique.

2 - 1 Collecte des intensités

Un cristal a été isolé, placé sur une tige en verre puis analysé avec le diffractomètre pour monocristal Bruker CCD – 1K dans les conditions présentées en annexe 3, tableau a3 1. Les intensités ont été extraites en utilisant le programme SaintPlus 6.02³. Les paramètres de maille ont été affinés, en utilisant la totalité du jeu de données dans une maille orthorhombique de paramètres de maille $a = 23.0203(39)$ (2×11.51), $b = 5.4403(9)$ et $c = 20.4391(34)$ Å. La valeur du paramètre a est doublée par rapport à la valeur courante pour ces phases. Ce phénomène est lié à une surstructure qui sera détaillée lors de la description de la structure. Les corrections d'absorption ont été réalisées en tenant compte de la géométrie du cristal et de l'absorption due à la tige de verre et au détecteur, comme ce fut déjà le cas pour les études structurales précédentes. Les 6011 réflexions significatives ($I > 3\sigma(I)$) sont ensuite regroupées dans le groupe de Laue mmm conduisant à un facteur de regroupement $R_{\text{int}} = 0.054$. Les conditions d'extinction suggèrent un réseau de Bravais primitif, des plans de glissement ou

³ « SAINT+ » ver. 5.00, Bruker Analytical X-ray Systems, 1998.

axes hélicoïdaux : 2_1 -- ou b -- / $-a$ - mais aucune condition d'extinction n'a été mise en évidence suivant le troisième axe. Les trois groupes possibles sont donc $P2_1am$, $Pbam$ et $Pba2$. L'affinement initial mené en $P2_1am$ n'est pas satisfaisant. Le groupe centrosymétrique $Pbam$ est ensuite essayé préférentiellement au groupe non centrosymétrique analogue $Pba2$.

2 - 2 Affinement structural

Atomes des rubans : Les atomes lourds appartenant aux rubans ont été déterminés par méthode directe : cinq atomes bismuth $Bi1 - 4, Bi6$, un atome de cadmium $Cd6$ et un site mixte $Bi/Cd5$ (0.334/0.665(9)). Cinq atomes d'oxygène $O1 - 5$ sont également rentrés dans l'affinement. Ils forment des rubans de largeurs $n = 2$ et 6 tétraèdres. Il faut noter que, de façon nouvelle, l'atome d'oxygène $O6$ vient se placer à l'extérieur des rubans $n = 6$, au centre d'une pyramide à base carrée.

PO₄ : Trois atomes de phosphore sont placés.

- P1 entouré de deux configurations tétraédriques: OP11-12-13-14 et OP 12-13-15
- P2, également entouré de deux configurations : OP21-22-23-24 et OP21-25-26-27
- P3 : une seule configuration (figure 2 2).

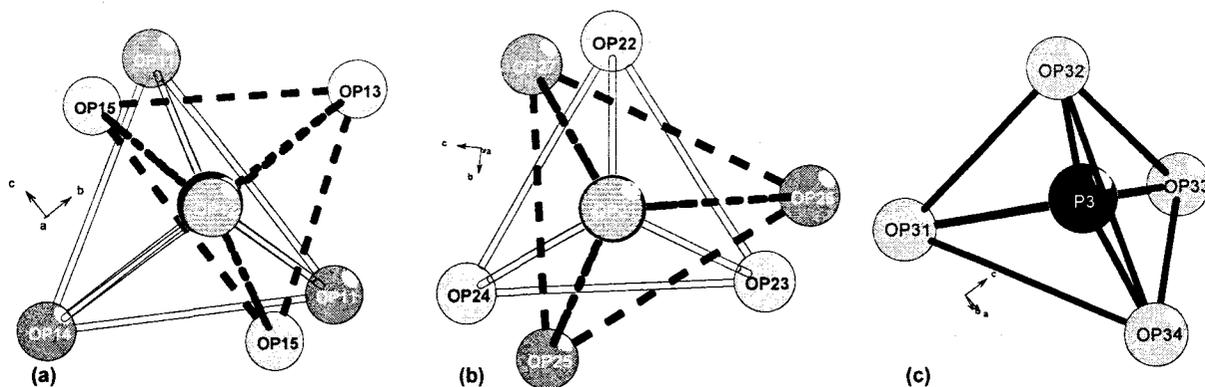


Figure 2 2 : Présentation des configurations autour des trois atomes de phosphore : (a) deux configurations autour de P1, (b) deux autour de P2 et (c) une seule autour de P3

Le taux d'occupation de chaque configuration s'affine à des valeurs proches de celle de l'unique site mixte du bout de ruban, ce qui confirme bien l'étroite relation existant entre la nature des bouts de rubans et les configurations PO_4 . Donc :

☞ Bi5 est corrélé à la présence de OP11,12,14 et OP21-22-23-24 : taux d'occ. = 0.334(9).

☞ Cd5 est lui relié aux configurations OP12-13-15 et OP21-25-26-27 : taux d'occ. = 0.665(9).

Pour cette structure, la détermination des configurations n'a pas posé de problème particulier. Les distances P – O et angles O – P – O ont des valeurs tout à fait normales (cf. tableau 2 2), les tétraèdres apparaissent bien moins distordus que pour les autres phosphates désordonnés déjà étudiés.

Tunnel : Les atomes CdA et CdB remplissent l'unique tunnel. CdA occupe une position générale et CdB est sur les positions $\langle 1/2, 0, z \rangle$. Cette fois encore, il est nécessaire d'en affiner les taux d'occupation qui prennent en fin d'affinement les valeurs 0.661(18) et 0.339(17).

L'arrangement des atomes des rubans, des tétraèdres PO₄ et des tunnels est présenté figure 2 3.

Il faut remarquer que les taux d'occupation des atomes CdA et CdB sont proches de ceux des bouts de chaîne et des configurations PO₄. Il est donc intéressant de souligner que :

☞ CdA est lié à la présence de Cd5, et des configurations OP12-13-15 et OP21-25-26-27

☞ et CdB à celle de Cd5, et OP12-13-15 et OP21-25-26-27.

La structure affinée conduit à un facteur de reliabilité $R_1 = 0.0404$.

Les positions atomiques sont données dans le tableau a3 2 de l'annexe 3, les coefficients d'agitation thermique anisotropique dans le tableau a3 3 de l'annexe 3. Une projection de la structure est présentée sur la figure 2 3. Le tableau 2 2 regroupe les principales distances caractéristiques de la structure.

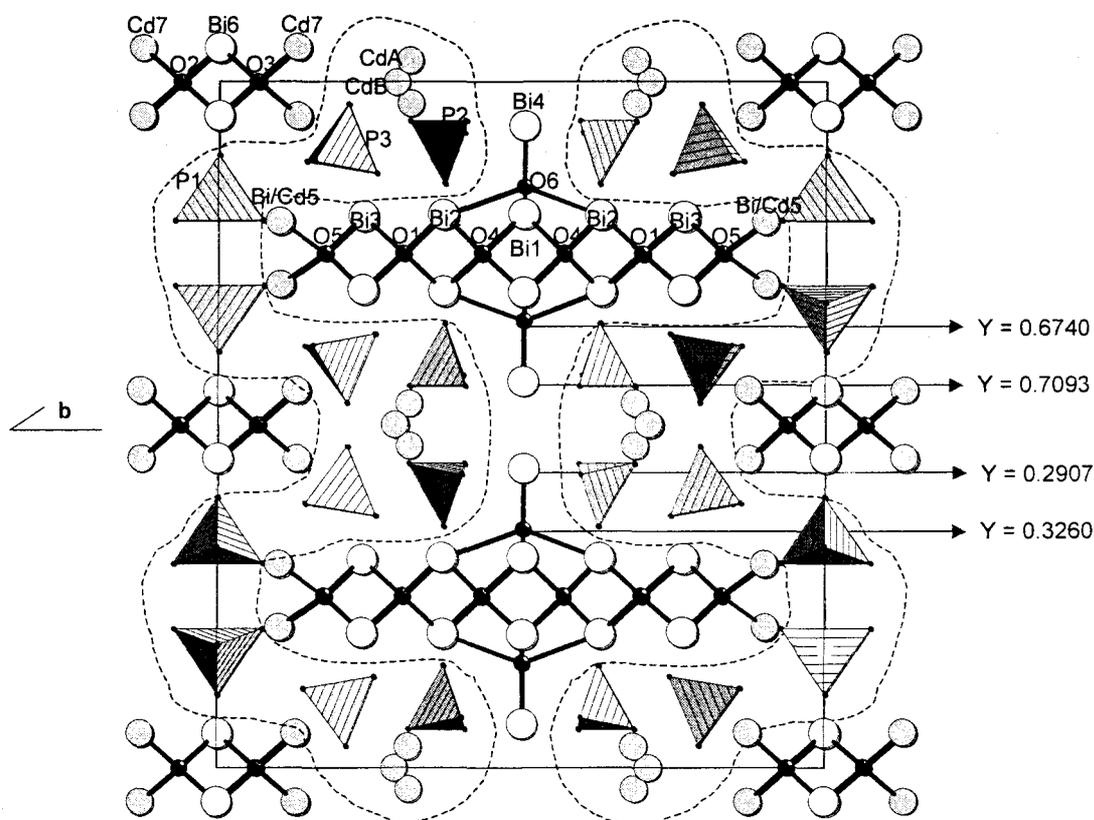


Figure 2 3 : Projection de la structure $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$ suivant b mettant en évidence les rubans doubles et six ainsi que les tunnels. Les coordonnées y des atomes Bi4 et O6 ont été ajoutées pour expliquer la multiplication par 2 du paramètre a .

2 - 3 Nouveaux rubans H'

La conservation de deux paramètres de maille a et b laisse supposer la présence de rubans et nous incite à utiliser une fois de plus la description basée sur l'assemblage de tétraèdres $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ de sorte que O2 et O3 se situent au centre de tétraèdres ayant pour sommets 2 Cd7 et 2 Bi6, formant ainsi les rubans doubles bien connus $[\text{Bi}_2\text{Cd}_4\text{O}_4]^{+6}$ (figure 2 4 (a)). O1, O4 – 5 se situent au centre des tétraèdres. 2 tétraèdres $[\text{O1Bi}_3\text{Bi}_2]$ et $[\text{O4Bi}_1\text{Bi}_2]$ sont reliés par les arêtes à deux autres tétraèdres $\text{O5}((\text{Bi}/\text{Cd})_5\text{Bi}_3)$ (figure 2 4 (b)). L'association de tous ces tétraèdres conduit à une chaîne $[\text{Bi}_{11.34}\text{Cd}_{2.66}\text{O}_{12}]^{+15.34}$ de largeur six tétraèdres. Ces **rubans sextuples** sont une fois de plus entièrement constitués de bismuth en leur centre et de Cd ou Bi/Cd sur leurs extrémités.

Chaque ruban est parallèle à la direction $(0\ 0\ 1)$ et s'étend de façon infinie dans le plan perpendiculaire, c'est à dire (a,b) .

Tableau 2 2 : Valeur de quelques liaison (Å) pour $\text{Bi}_{1.5,32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$

Environnement de Bi, Cd, dans les rubans

O1 - Bi2	2.31(2)	O3 - Cd7	2.16(3)	O4 - Bi1	2.20(2)	O5 - Bi3	2.28(3)
O1 - Bi3	2.25(2)	O3 - Bi6	2.27(3)	O4 - Bi1	2.20(2)	O5 - Bi5	2.23(3)
O1 - Bi2	2.34(2)	O3 - Bi6	2.27(3)	O4 - Bi2	2.25(2)	O5 - Cd5	2.25(3)
O1 - Bi3	2.31(2)			O4 - Bi1	2.51(2)	O5 - Bi3	2.24(3)
		O6 - Bi1	2.43(4)	O4 - Bi1	2.51(2)	O5 - Bi5	2.25(3)
O2 - Cd7	2.19(3)	O6 - Bi2	2.860(14)	O4 - Bi2	2.24(2)	O5 - Cd5	2.26(3)
O2 - Bi6	2.23(3)	O6 - Bi4	2.01(4)				
O2 - Bi6	2.23(3)						

Environnement PO_4

P1-Op11	1.52(7)				
P1-Op11(i)	1.52(7)		Op21-P2-Op22		113(2)
P1-Op14	1.71(8)			Op21-P2-Op23	107(2)
P1-Op12	1.46(4)			Op21-P2-Op24	118(2)
		Op11-P1-Op11	117(4)	Op22-P2-Op23	106(3)
		Op11-P1-Op14	100(3)	Op22-P2-Op24	100(3)
		Op11-P1-Op12	118(3)	Op23-P2-Op24	112(3)
		Op11-P1-Op11	117(4)	P2-Op21	1.49(2)
		Op11-P1-Op14	100(3)	P2-Op25	1.56(6)
		Op11-P1-Op12	118(3)	P2-Op26	1.72(7)
		Op14-P1-Op12	96(3)	P2-Op27	1.67(12)
P1-Op12	1.46(4)			Op26-P2-Op27	107(5)
P1-Op13	1.48(8)			Op21-P2-Op25	112(3)
P1-Op15	1.52(6)			Op21-P2-Op26	105(3)
P1-Op15(i)	1.52(6)			Op21-P2-Op27	107(5)
		Op12-P1-Op13	101(4)	Op25-P2-Op26	109(4)
		Op12-P1-Op15	116(2)	Op25-P2-Op27	116(5)
		Op12-P1-Op15(i)	116(2)	P3-Op31	1.52(3)
		Op13-P1-Op15	98(3)	P3-Op32	1.46(4)
		Op13-P1-Op15(i)	98(3)	P3-Op33	1.50(4)
		Op15-P1-Op15(i)	120(3)	P3-Op34	1.52(3)
		Op15(i)-P1-Op15	120(3)	Op31-P3-Op33	109(2)
P2-Op21	1.49(2)			Op31-P3-Op34	117.3(16)
P2-Op22	1.43(4)			Op32-P3-Op33	112(3)
P2-Op23	1.52(5)			Op32-P3-Op34	105(2)
P2-Op24	1.62(5)			Op33-P3-Op34	107(2)

Environnement de Cd dans les tunnels

Cda - OP22	2.36(5)	Cdb - OP26	2.26(3)
Cda - OP23	1.97(5)	Cdb - OP26	2.26(3)
Cda - OP23	2.35(5)	Cdb - OP34	1.85(5)
Cda - OP31	2.68(3)	Cdb - OP34	1.85(5)
Cda - OP34	2.27(3)		

L'atome d'oxygène O6 est relié à l'atome de bismuth interstitiel Bi4, le tout venant se greffer à la structure classique du ruban. Cette excroissance forme une pyramide à base carrée O6Bi4Bi₂Bi₂. Ainsi ils seront nommés les rubans H' (H pour hexa, «'» dénotant la modification du ruban). Ces rubans de largeur six tétraèdres sont entourés de 12 phosphates indépendants alors que les rubans doubles sont entourés de six PO₄, comme déjà caractérisés.

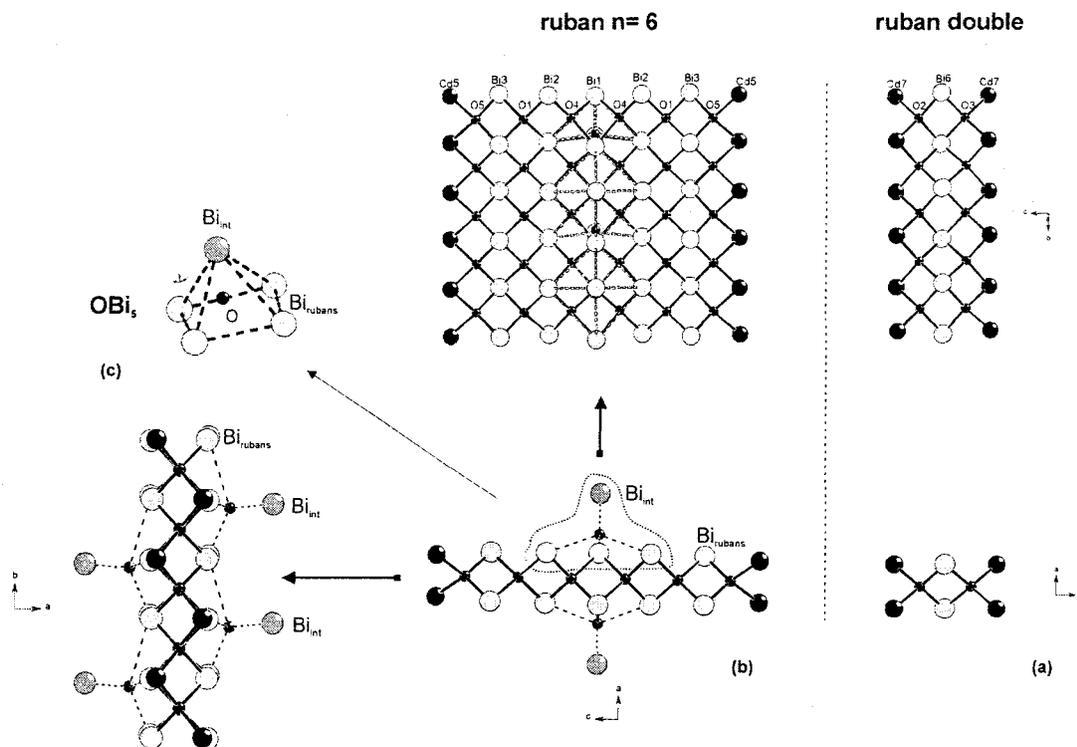


Figure 2 4 : Mise en évidence de rubans (a) doubles et (b) sextuples dans $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$. La projection dans les différents plans permet de montrer leur caractère infini dans le plan (a,c) et limité dans la direction (0 0 1). (c) L'aileron supplémentaire qui vient se greffer sur la chaîne de largeur six tétraèdres est une pyramide à base carrée OBi_5 centrée sur l'oxygène, lié à quatre atomes de bismuth des rubans et à un bismuth interstitiel.

2 - 4 Occupation des tunnels

Les cations CdA et CdB occupent les tunnels parallèlement à la direction (0 1 0). La coordination de ces cations est assurée par les atomes d'oxygène de quatre PO₄. Dans ce cas, CdA est entouré de six atomes d'oxygène distants de 1.97(5) à 2.36(5) Å (Figure 2 5 (a)) alors que CdB a quatre voisins oxygène distants de 1.85(5) à 2.26(3) Å (Figure 2 5 (b)). Les principales distances $\text{Cd}_{\text{tunnels}} - \text{O}_{\text{PO}_4}$ sont données dans le tableau 2 2.

La formule finale du composé étudié ici est $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$, $Z=2$ que l'on peut écrire de façon développée $[\text{Bi}_2\text{Cd}_4\text{O}_4][\text{Bi}_{13.34}\text{Cd}_{2.66}\text{O}_{14}]\text{Cd}_{3.32}(\text{PO}_4)_{10}$. Rappelons la séquence : Dtt / H'.

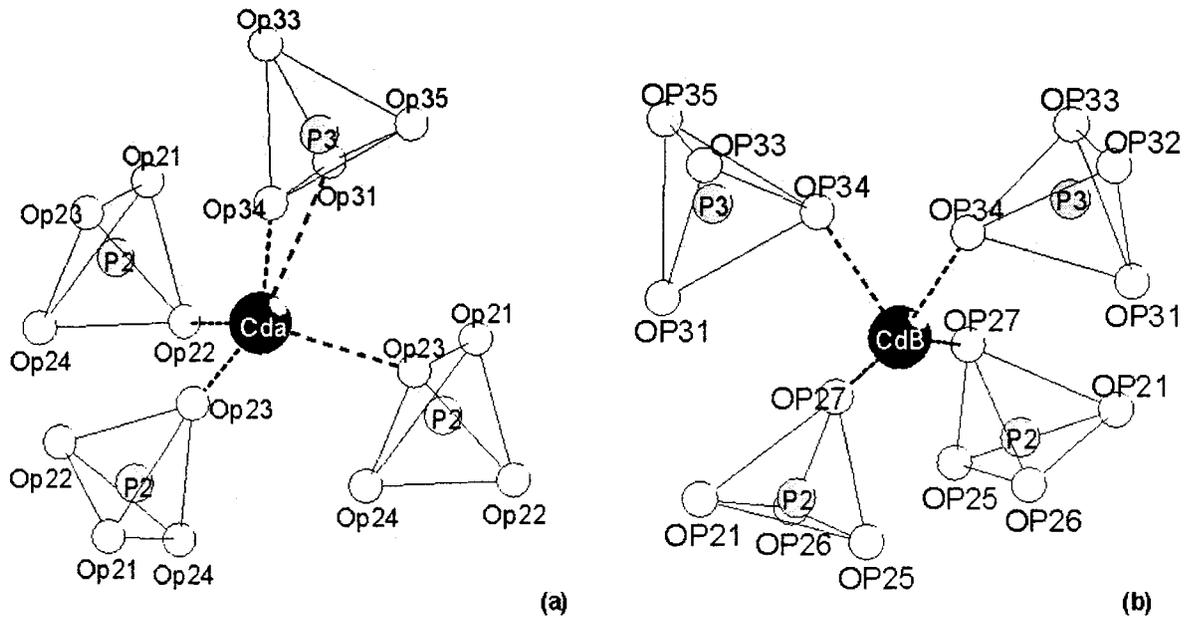


Figure 2 5 : (a) environnements des cations CdA dans les tunnels lorsque le bout de la chaîne six est occupée par du bismuth et (b) de CdB lorsque c'est un cadmium qui est au bout du ruban.

2 - 5 Multiplication du paramètre a

Le paramètre $a = 23.0203(39)$ Å vaut ici deux fois la valeur habituellement observée pour les autres composés de la famille des oxyphosphate de bismuth et de métaux de transition. D'un point de vue structural, ce phénomène est expliqué par le groupe spatial Pbam et par le fait que la plupart des atomes Bi, Cd et P qui occupent en général des positions particulières ($z = \frac{1}{4}$) s'en déplacent ici fortement. Cette particularité est exacerbée par l'excroissance des rubans sextuplés (ou aileron) comme le montre la figure 2 3 qui met en évidence les coordonnées intéressantes des atomes de bismuth des ailerons. Ainsi deux rubans 6 qui se succèdent suivant a ne sont pas calés sur les mêmes positions mais sont images l'un de l'autre par le plan de glissement b.

3 - Interprétation du contraste

Une image tenant compte des données cristallographiques déduites de l'affinement précédemment réalisé et des paramètres du microscope a été simulée en utilisant le logiciel JEMS⁴. La comparaison des images expérimentale et simulée confirme la structure générale

⁴ JEMS – P.STADELMANN – 1999-2003

obtenue (Figure 2 6). D'après la projection de la structure sur l'image simulée, les extrémités du nouveau bloc structural ($n = 6$) se superposent entre les chevrons pointant en direction opposée suivant a . L'aileron central se place dans la partie sombre de l'ovaloïde qui porte les flèches. Les rubans ($n = 2$) se placent comme dans le 1^{er} code établi, entre deux cercles blancs.

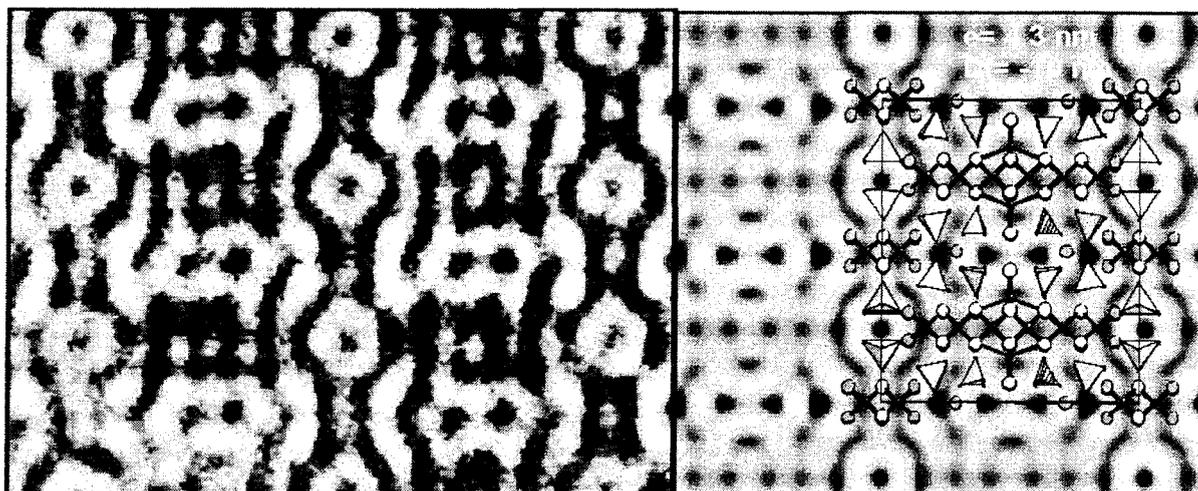


Figure 2 6 : Images haute résolution expérimentale et calculée ($e = 4.3 \text{ nm}$ et $\Delta f = -10 \text{ nm}$) de $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$ montrant la bonne corrélation entre les deux.

Le code d'interprétation des images peut ainsi être complété suite à l'analyse des rubans H' (Figure 2 7).

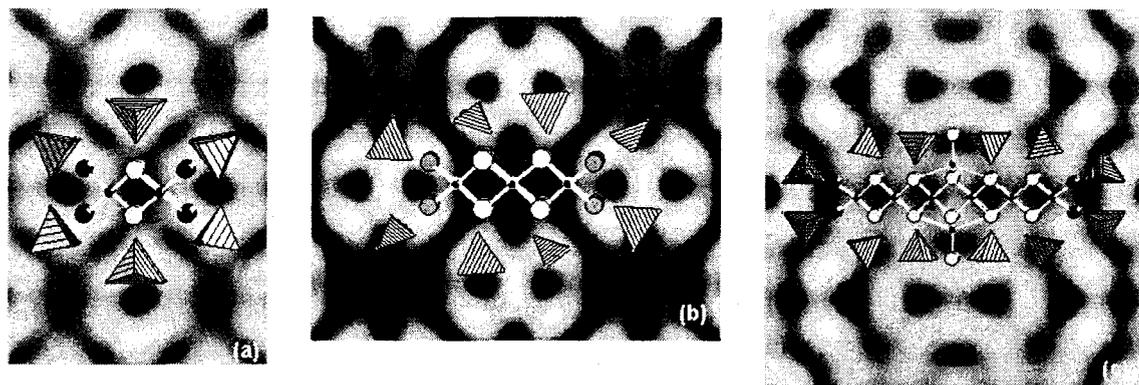


Figure 2 7 : Bilan du code établi: (a) détermination de la position des rubans doubles entre deux cercles blancs, (b) positionnement des rubans triples entre deux croix blanches et des rubans sextuples dans la zone sombre située entre les ovales blancs entourés de flèches pointant dans des directions opposées.

Ainsi, cette nouvelle structure est très intéressante car elle marque une transition importante avec pour la première fois l'obtention de rubans de largeur supérieure à trois tétraèdres.

Néanmoins, les chaînes sont légèrement différentes de part la présence de pyramides à base carrée OBi_5 qui viennent se greffer sur le centre des chaînes. Ces ailerons semblent avoir un rôle stabilisateur, permettant l'allongement des rubans et contribuent également à réduire le désordre de l'espace inter chaînes même si celui-ci n'a pas totalement disparu. D'autre part, cette structure présente à la fois un ruban connu et un nouveau type de ruban, permettant une avancée dans l'analyse du code (Figure 2 7). Dans chaque zone sombre située entre deux ovales blancs délimités par des flèches pointant dans des directions opposées viendra se placer une chaîne 6.

II - Séquence H'/Q'tt

Une nouvelle phase de composition $Bi_{5.625}Co_{2.062}(PO_4)_3O_6$ a été mise en évidence par microanalyse X dans un échantillon de composition $BiCo_2PO_6$. Une étude par diffraction électronique montre qu'elle cristallise dans une maille orthorhombique primitive de paramètres $a \sim 11.5$, $b \sim 5.2$ et $c \sim 25$ Å. La poudre obtenue a ensuite été étudiée par microscopie électronique haute résolution.

1 - HREM : nouveau contraste

Une étude par imagerie électronique haute résolution a été réalisée sur un échantillon de composition $Bi_{5.625}Co_{2.062}(PO_4)_3O_6$ (figure 2 8). L'image du plan (a,c) montre :

- Un contraste constitué d'ovales blancs entourés de flèches qui pointent en direction opposée. Il est identique à celui observé dans la structure de $Bi_{15.32}Cd_{10}(PO_4)_{10}O_{18}$ ($c \sim 21$ Å) et qui avait été assimilé à la présence de rubans de largeur $n = 6$ tétraèdres.
- Un nouveau contraste jamais observé constitué d'ovales blancs.

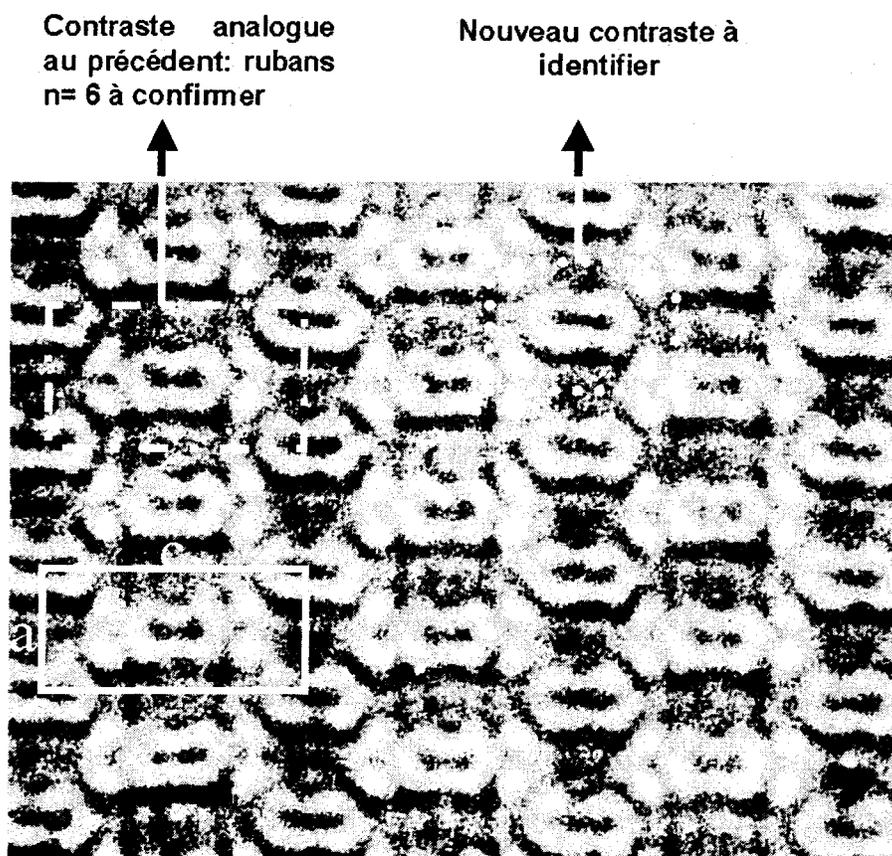


Figure 2 8 : Image haute résolution d'axe de zone $[0\ 1\ 0]$. Elle met en évidence un contraste déjà observé pour le composé précédent et qui suggère la présence de rubans de largeur $n = 6$ et un nouveau type de contraste.

Une fois de plus, la présence d'un nouveau contraste ne permet pas d'obtenir facilement une idée approximative de la structure avant l'affinement et nécessite l'obtention d'une phase pure ou de monocristaux pour réaliser une étude par diffraction des rayons X.

2 - Etude cristallographique

Le monocristal obtenu par refroidissement lent à partir d'un échantillon de composition $\text{Bi}_{5.625}\text{Co}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ étant de qualité médiocre et surtout maclé, la détermination structurale n'a pu être menée à terme. La difficulté d'obtenir des cristaux de taille et de qualité suffisantes nous a incité à réaliser de nouvelles synthèses en substituant le cobalt par le cuivre. La poudre obtenue a ensuite été chauffée à 900°C pendant 5h puis lentement refroidie à 800°C à raison de $2^\circ\text{C}/\text{h}$. Le four a ensuite été coupé. Un cristal vert en forme d'aiguille a été isolé du mélange homogène puis analysé.

2 - 1 Collecte des intensités

Les intensités ont été enregistrées avec le même diffractomètre. Une sphère complète de l'espace réciproque correspondant à 3x600 photos a été collectée (ω – scan, et à raison de 40s par photo). Les intensités ont été extraites par utilisation du programme SaintPlus 6.02³. Les corrections d'absorption ont été réalisées en deux étapes, comme ce fut le cas pour les cristaux déjà étudiés.

Les paramètres propres à la collecte, aux corrections des intensités et à l'affinement structural sont regroupés dans le tableau a3 4 de l'annexe 3.

La totalité des intensités a été utilisée afin d'affiner les paramètres de maille qui valent : $a = 11.5915(30)$, $b = 5.3227(13)$ et $c = 24.7403(62)$ Å, $\beta = 91.02(1)^\circ$. Le groupe d'espace est cette fois monoclinique pour des raisons qui seront expliquées par la suite. Il est intéressant de remarquer que les paramètres de maille coïncident parfaitement avec les résultats consécutifs à l'étude par diffraction électronique même si l'aspect du groupe monoclinique était passé sous silence à cause de la valeur de β trop voisine de 90° . Les 5702 réflexions collectées ont été regroupées en 2053 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue 2/m, conduisant à un facteur de regroupement $R_{int} = 0.0952$. Le réseau de Bravais est primitif et les conditions d'extinction laissent apparaître un axe 2_1 parallèle à l'axe b. Le groupe centrosymétrique $P2_1/m$ a été préféré à son homologue non centrosymétrique.

2 - 2 Affinement structural

Rubans : La position des atomes lourds a été déterminée par utilisation de la fonction de Patterson. On trouve 12 atomes de bismuth Bi1-10, 14, deux atomes de cuivre Cu11-12 et un site mixte Bi/Cu13 (0.25/0.75(2)). Les atomes d'oxygène O1-7 apparaissent sur les cartes de Fourier Différence suivantes.

PO₄ : Six atomes de phosphore sont placés. Cette fois encore, on n'a qu'une seule configuration autour des atomes de phosphore. D'autre part, les valeurs des distances P – O et

³ « SAINT+ » ver. 5.00, Bruker Analytical X-ray Systems, 1998.

des angles O – P – O laissent apparaître des configurations assez régulières et révèlent donc un désordre beaucoup moins prononcé dans l'espace inter-rubans. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 2 3.

Tunnels : Deux cations Cu_A et Cu_B sont placés dans les tunnels. L'affinement de leurs taux d'occupation conduit à des valeurs de 0.47(2) et 0.26(3).

L'ensemble de ces atomes est localisé sur la figure 2 9.

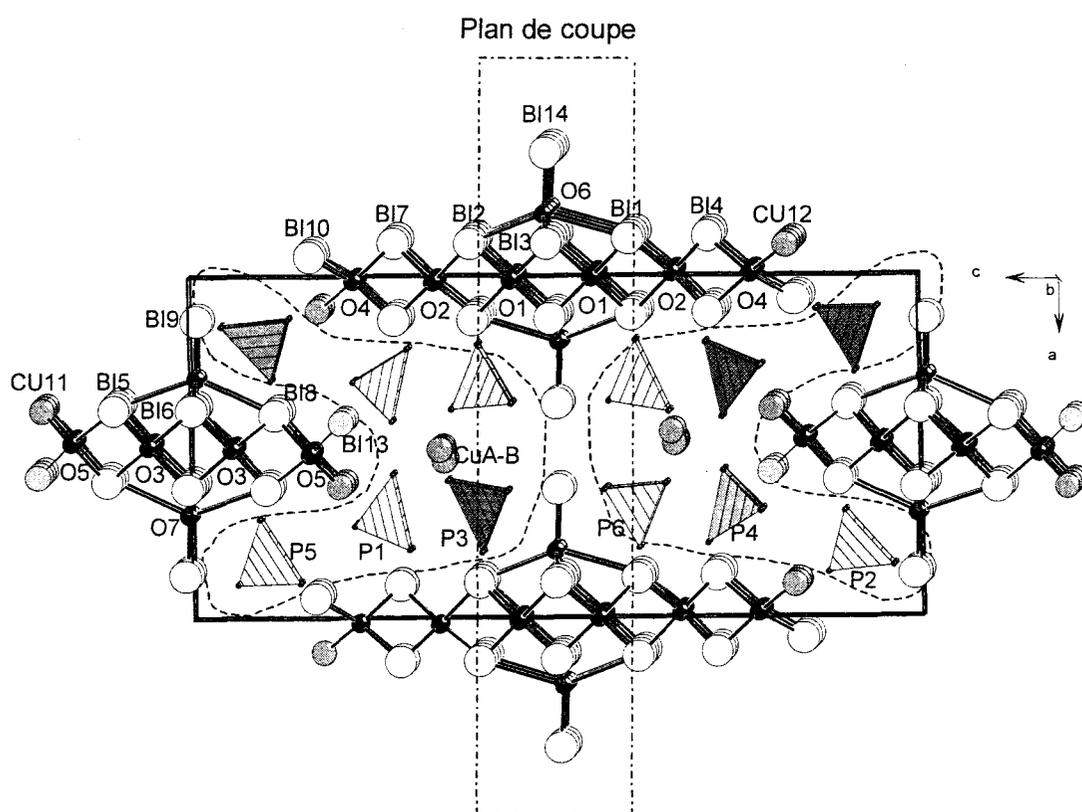


Figure 2 9 : Projection de la structure de $\text{Bi}_{5,625}\text{Cu}_{2,062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ mettant en évidence les rubans de largeur six tétraèdres en $x = \frac{1}{2}$ et quatre tétraèdres en $x = 0$. La zone grisée met en évidence le désordre présent.

Comme souvent lors de phases monocliniques ayant un angle β proche de 90° , une règle de macle $1\ 0\ 0 / 0\ 1\ 0 / 0\ 0\ 1$ est utilisée. Le premier cristal est en proportion 0.061(4) par rapport au second.

Les coefficients d'agitation thermique ont été affinés de façon anisotrope pour les atomes des rubans ainsi que les atomes de phosphore. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau a3 7 de l'annexe 3. L'affinement conduit à un facteur de reliabilité $R_1 = 0.073$.

Tableau 2 3 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{5,62}\text{Cu}_{2,07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$

<i>Environnement de Bi, Cu, dans les rubans</i>			
O1 - Bi1 *2	2.27(3)	O5 - Bi5 *2	2.31(3)
O1 - Bi3 *2	2.29(3)	O5 - Cu11 *2	2.02(3)
O1 - Bi3 *2	2.30(3)	O5 - Cu13 *2	2.06(5)
O1 - Bi2 *2	2.29(3)	O5 - Bi8 *2	2.26(3)
		O5 - Bi13 *2	2.04(4)
O2 - Bi1 *2	2.32(3)		
O2 - Bi7 *2	2.28(3)	O6 - Bi2	2.72(8)
O2 - Bi2 *2	2.37(3)	O6 - Bi3	2.83(1)
O2 - Bi4 *2	2.21(3)	O6 - Bi14	2.06(8)
		O6 - Bi14	2.94(4)
O3 - Bi5 *2	2.23(4)		
O3 - Bi6 *2	2.30(3)	O7 - Bi9	1.99(5)
O3 - Bi6 *2	2.34(4)	O7 - Bi5	2.82(5)
O3 - Bi8 *2	2.26(3)	O7 - Bi6	2.85(1)
		O7 - Bi8	2.94(6)
O4 - Bi7 *2	2.32(4)		
O4 - Bi4 *2	2.31(4)		
O4 - Bi10 *2	2.15(4)		
O4 - Cu12 *2	2.05(4)		

<i>Environnement PO₄</i>			
P1- O11	1.45(6)	O11 - P1 - O13 *2	104.47(2)
P1- O12	1.58(7)	O12 - P1 - O13 *2	107.83(2)
P1- O13 *2	1.51(5)	O11 - P1 - O12	119.24(4)
		O13 - P1 - O13	113.16(1)
P2- O21	1.46(5)	O23 - P2 - O23	101.20(1)
P2- O22	1.59(5)	O22 - P2 - O23 *2	111.76(2)
P2- O23 *2	1.42(6)	O21 - P2 - O23 *2	111.60(2)
		O21 - P2 - O22	108.81(3)
P3- O31	1.57(7)	O32 - P3 - O32	103.79(1)
P3- O32 *2	1.44(9)	O32 - P3 - O33 *2	103.45(2)
P3- O33	1.50(3)	O31 - P3 - O32 *2	110.14(2)
		O31 - P3 - O33	123.94(4)
P4- O41	1.51(5)	O42 - P4 - O42	105.22(1)
P4- O42 *2	1.51(6)	O42 - P4 - O43 *2	105.42(2)
P4- O43	1.36(10)	O42 - P4 - O41 *2	106.24(2)
		O41 - P4 - O43	126.41(5)
P5- O51	1.56(6)	O52 - P5 - O52	109.66(1)
P5- O52 *2	1.57(3)	O52 - P5 - O53 *2	106.36(2)
P5- O53	1.57(6)	O51 - P5 - O52 *2	111.51(2)
		O51 - P5 - O53	111.19(4)
P6- O61 *2	1.59(7)	O61 - P6 - O62 *2	102.50(3)
P6- O62	1.49(7)	O62 - P6 - O63 *2	118.99(2)
P6- O63	1.30(13)	O62 - P6 - O63 *2	117.55(2)
		O61 - P6 - O63 *2	118.55(2)
		O63 - P6 - O63	99.10(1)

La formule développée mettant en évidence les tunnels et les groupements polycationiques s'écrit : $[\text{Bi}_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{14}][\text{Bi}_{8,5}\text{Cu}_{3,5}\text{O}_{10}]\text{Cu}_{2,74}(\text{PO}_4)_{12}$. Les positions atomiques des atomes obtenues en fin d'affinement sont présentées dans le tableau a3 6 de l'annexe 3.

2 - 3 Description de la structure

Les distances remarquables dans la formation des rubans sont regroupées dans le tableau 2 3. Les zones grisées dans l'espace inter-rubans symbolisent le désordre présent. Deux types de rubans différents apparaissent clairement :

↻ Des **rubans sextuples** (H') comparables à ceux observés dans la structure précédente, confirmant ainsi la validité du contraste observé sur l'image haute résolution. Ils ont pour formule : $[\text{Bi}_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{14}]^{+4}$ et sont au nombre d'un par maille. Chacun peut se décomposer en une chaîne classique constituée de bismuth sur les positions centrales et de bismuth et / ou de cuivre sur les sites périphériques. Sur celle-ci viennent se greffer exactement au centre des rubans deux atomes d'oxygène liés à un bismuth interstitiel, formant ainsi des pyramides à base carrée OBi_5 . Ils sont entourés par douze groupements phosphates indépendants.

↻ Un nouveau type de rubans qui présente une largeur $n = 4$ tétraèdres : des **rubans quadruples**. Ils ont pour formule $[\text{Bi}_{8,5}\text{Cu}_{3,5}\text{O}_{10}]^{+12,5}$. On en compte également un par maille. Ils sont constitués par l'association des quatre tétraèdres $\text{O}(\text{Bi},\text{M})_4$ reliés par des arrêtes pour former des rubans de largeur quatre tétraèdres constitués de bismuth en leur centre et de cuivre ou de sites mixtes Bi/Cu sur les extrémités. Sur ces chaînes « classiques » on retrouve, exactement en leurs centres, les pyramides à base carrée OBi_5 . Les rubans quadruples sont entourés de huit groupements phosphates isolés. Par la suite, nous les noterons Q' (largeur $n = 4 +$ aileron).

Il faut noter que l'influence des sites mixtes présents en bouts de rubans semble considérablement réduite par la présence des ailerons qui paraissent stabiliser la structure et ordonner un peu mieux l'espace inter-rubans i.e. les configurations des phosphates et des tunnels. Ces ailerons jouent également un rôle important et apparaissent nécessaires à l'élargissement des rubans, parallèlement à l'axe c.

De fait, dès que la largeur des rubans dépasse trois tétraèdres un aileron vient se placer en son centre. Les rubans sextuples sont situés en $x = 0$, alignés suivant l'axe c alors que les quadruples se placent en $x = 1/2$, parallèlement à c . Entre deux chaînes quadruples viennent se placer deux tunnels séparés par l'extrémité des ailerons des rubans sextuples. Il est important de signaler que, du fait de ce pseudo ordre présent dans les tunnels, une seule composition chimique nous a permis de synthétiser cette phase, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des composés contenant des rubans de largeur deux et trois tétraèdres dans lesquels le caractère complexe du désordre (occupation mixte $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ des bouts de rubans \rightarrow influence sur les groupements PO_4 voisins \rightarrow influence de l'occupation des tunnels formés par les PO_4) implique des gradients de composition et donc de mise en ordre.

2 - 4 Justification de la symétrie monoclinique

Ce composé est légèrement monoclinique avec un angle $\beta = 91.05^\circ$.

La disparition du miroir perpendiculaire à c dans le cas de $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ est mise en évidence par comparaison avec $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$ sur la figure 2 10. Cette dernière représente une coupe des rubans H' suivant le plan indiqué en figure 2 9 et met en évidence le déplacement des « ailerons » de part et d'autre du plan miroir, qui n'a donc plus raison d'être.

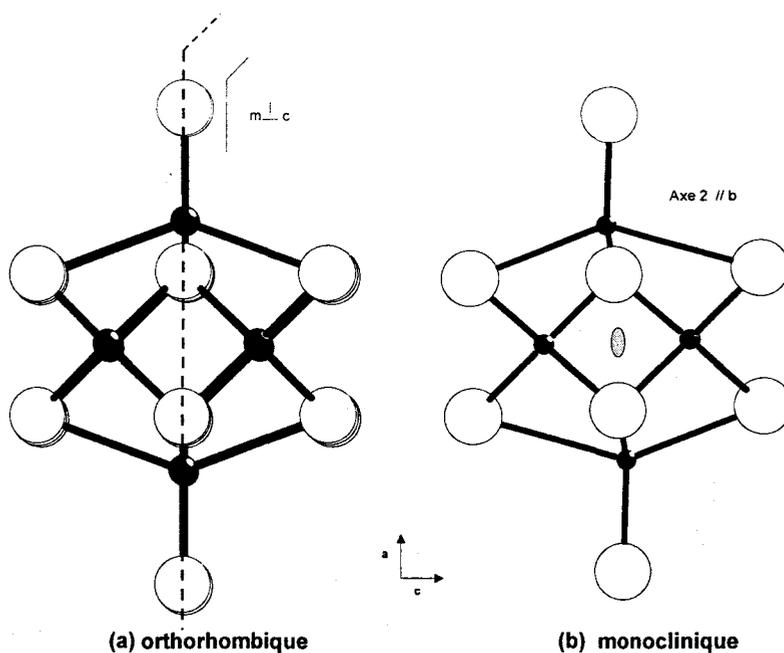


Figure 2 10 : Projection suivant b d'une chaîne sextuple mettant en évidence la réduction de symétrie entre (a) $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$ et (b) $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$. Les atomes de bismuth interstitiels ne sont plus situés sur le miroir mais reliés l'un à l'autre par un axe 2.

3 - Analyse de l'image haute résolution, cas des rubans Q'

La structure cristallographique de $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ a permis la simulation de l'image haute résolution calculée pour des valeurs de défocalisation $d = -10$ nm et d'épaisseur d'échantillon $e = 4.3$ nm, permettant ainsi une bonne correspondance entre les contrastes des images expérimentales et simulées. La comparaison de ces deux images montre la concordance dans les contrastes, ce qui permet de valider la structure établie. Dans chaque zone sombre située entre deux ovals blancs alignés suivant a , un ruban quadruple pourra dorénavant être disposé.

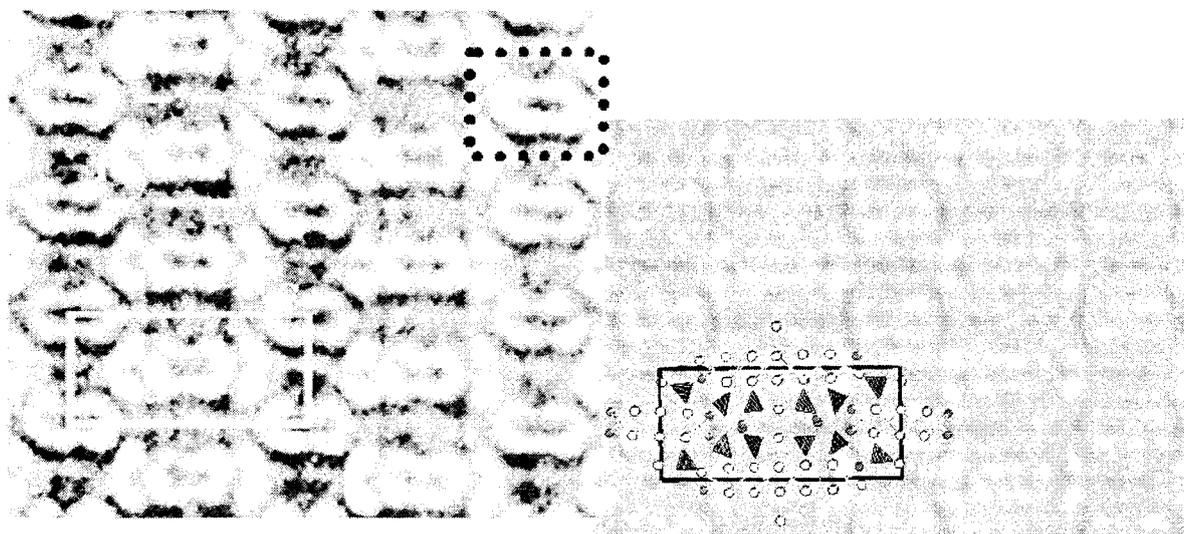


Figure 2 11 : Sur cette figure, l'image expérimentale haute résolution et l'image simulée sont comparées. L'image simulée tient compte des données cristallographiques déduites de l'affinement structural sur monocristal. Elle a été calculée pour une épaisseur d'échantillon = 4.3 nm et de défocalisation = - 10 nm

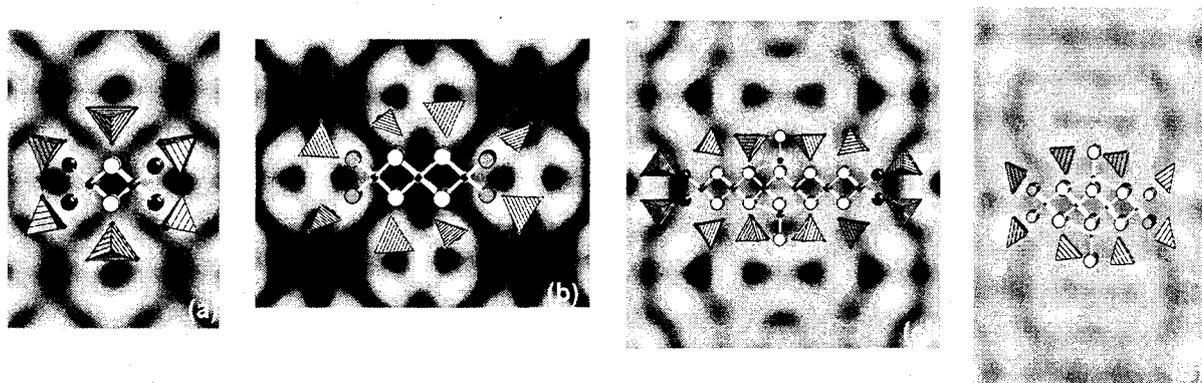


Figure 2 12 : Contrastes permettant de remonter à une nature de rubans à partir d'une image haute résolution pour les composés oxyphosphates de bismuth et de métaux de transition pour (a) un ruban double, (b) un triple, (c) une chaîne $n = 6$ et (d) une chaîne $n = 4$.

L'ensemble des contrastes observés et à partir desquels la détermination de la nature des rubans est possible est représenté sur la figure 2 12.

4 - Observation d'un défaut local précurseur d'un nouveau type de chaînes

L'image HR d'un cristal du composé $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ a révélé un défaut local indiqué par une flèche noire sur la figure 2 13.

L'image dans la zone non défectueuse est constituée de l'alternance suivant c de colonne parallèles à a présentant deux types de contraste:

(1) des ovals blancs entourés de 2 chevrons blancs orientés en sens opposé (= motif 1) et

(2) des ovals blancs seuls (= motif 2).

Ces 2 motifs sont décalés l'un par rapport à l'autre de $a/2$.

Au niveau du défaut il manque au motif de type 1 un chevron et l'alternance est modifiée : à droite de ce motif "lacunaire" de type 1 on trouve un autre motif de type 1 (au lieu d'un motif de type 2).

A partir de la corrélation image – projection de la structure établie pour une zone non défectueuse, il est possible de schématiser la structure locale correspondant au défaut. L'absence du chevron correspond à enlever la partie de la structure normale indiquée par la ligne 1, c'est à dire un tétraèdre de la chaîne H'. On voit donc apparaître au niveau du défaut une chaîne de largeur 5 tétraèdres que l'on notera P'. A droite de ce défaut on applique le code pour rendre compte de la modification d'alternance: dans la zone sombre entre 2 ovals blancs entourés de chevrons on place des chaînes H'. Le schéma obtenu est présenté sur la figure 2 13.

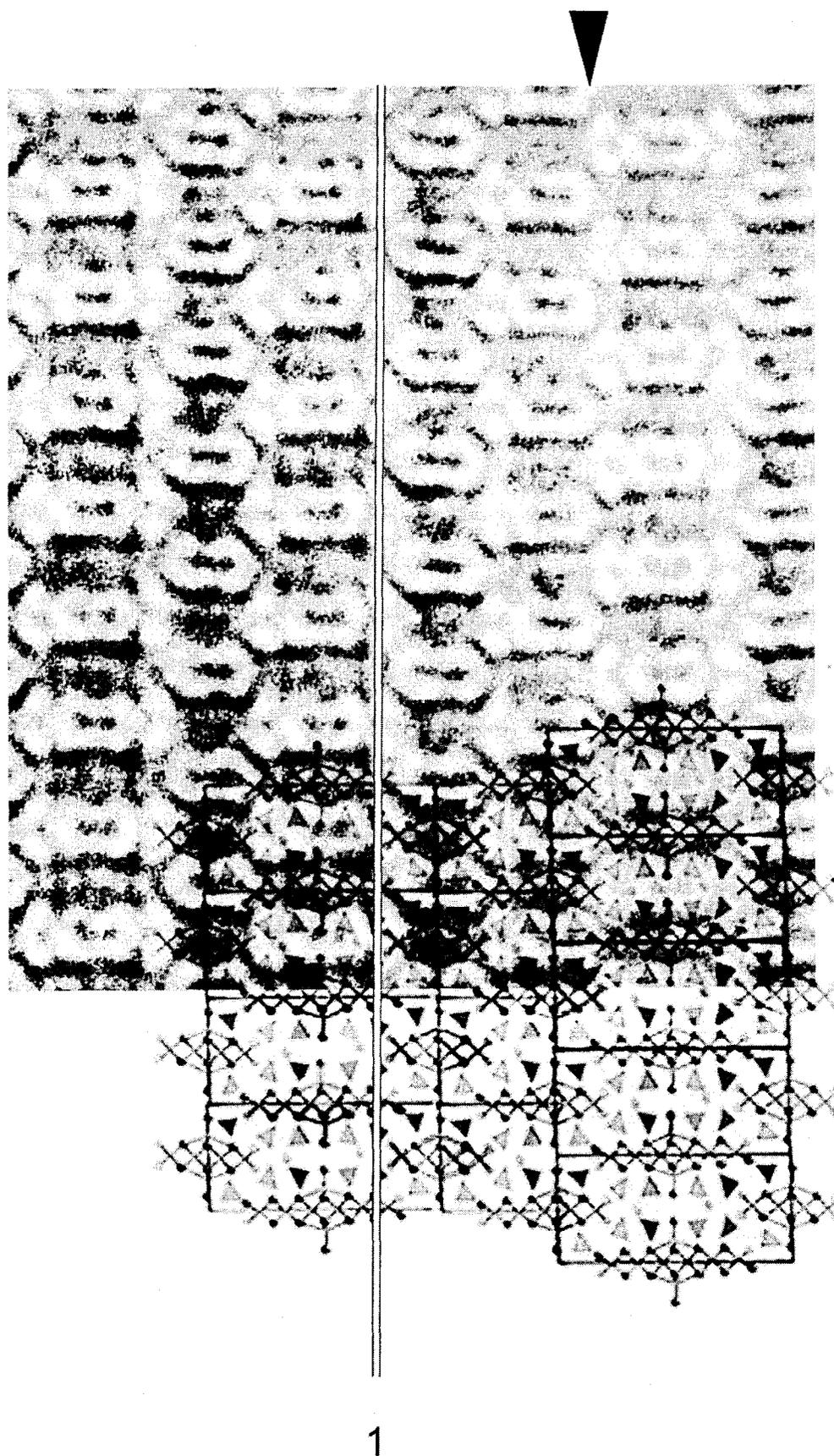


Figure 2 13 : Image haute résolution [0 1 0] réalisée sur un échantillon de composition $\text{Bi}_{5.65}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ mettant en évidence la présence d'un défaut indiqué par une flèche noire. Il correspond à l'absence d'un chevron qui consiste à supprimer la partie de la structure non défectueuse indiquée par la ligne 1. Une chaîne de largeur 5 tétraèdres apparaît.

III - Application du nouveau code à la caractérisation structurale «ab initio»; la nouvelle séquence P't / tP'

1 - Etude microscopique : prédiction de la structure

La diffraction électronique réalisée sur un échantillon multiphasé a permis d'isoler différents cristallites ayant des paramètres $a \sim 11.5$, $b \sim 5.5$ et $c \sim 25$ Å. La phase $\text{Bi}_{5.65}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$, dont la structure vient d'être déterminée cristallise avec des paramètres de maille sensiblement identiques et présente un réseau de Bravais P. Par contre, une seconde phase ayant des paramètres très proches mais de réseau I a été mise en évidence. Les clichés de diffraction électronique $[0\ 1\ 0]$ présentés sur la figure 2 14 montrent bien cette différence. Le réseau I est déduit de la comparaison du décalage et de la périodicité entre les zones de Laue d'ordre 0 et 1.

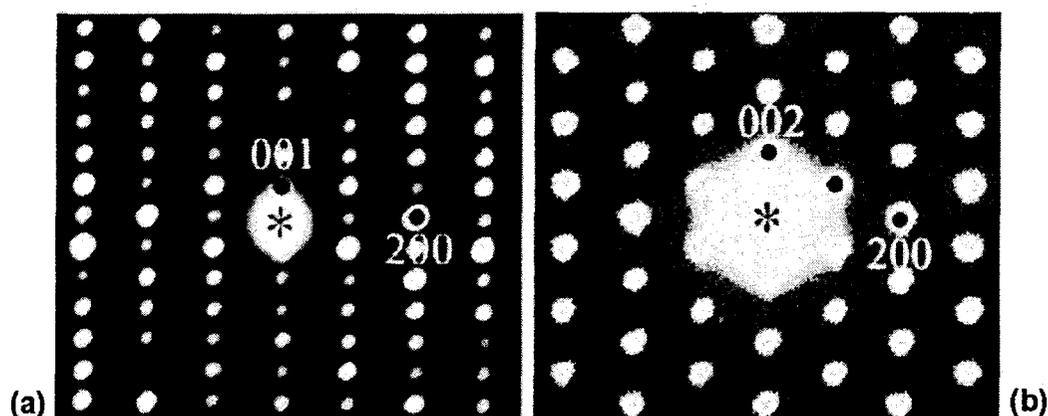


Figure 2 14 : Diffraction électronique réalisée sur un échantillon multiphasé montrant une différence de réseau entre deux phases ayant un paramètre $c \sim 25$ Å dans les deux cas (a) réseau P et (b) réseau I.

Pour ces deux phases, les contrastes sont constitués d'ovales et de chevrons blancs (figure 2 15). Mais dans le nouveau composé (I), seul un sens de chevron est observé. Le contraste est constitué de colonnes d'ovales blancs avec un seul chevron (dans un seul sens) décalées de $a/2$ les unes par rapport aux autres. Remarquons que cet ovale blanc avec un seul chevron correspond au défaut local précédent. Compte tenu de ces similitudes de contraste et afin de

proposer un modèle pour ce nouveau composé, l'image haute résolution du composé I a été reconstruite à partir de celle du composé connu P, comme le montre la figure 2 16. Sur l'image haute résolution du composé P, le contraste est coupé suivant le rectangle indiqué c'est à dire allant du centre d'un ovale jusqu'au suivant et englobant un ovale avec un seul chevron. Ceci correspond au contraste du composé de symétrie I (figure 2 16 (a)). A partir de ce bloc, le contraste de la phase I peut être reconstruit par translation de $a/2$ du premier bloc au suivant, ce qui est présenté sur la figure 2 16 (b).

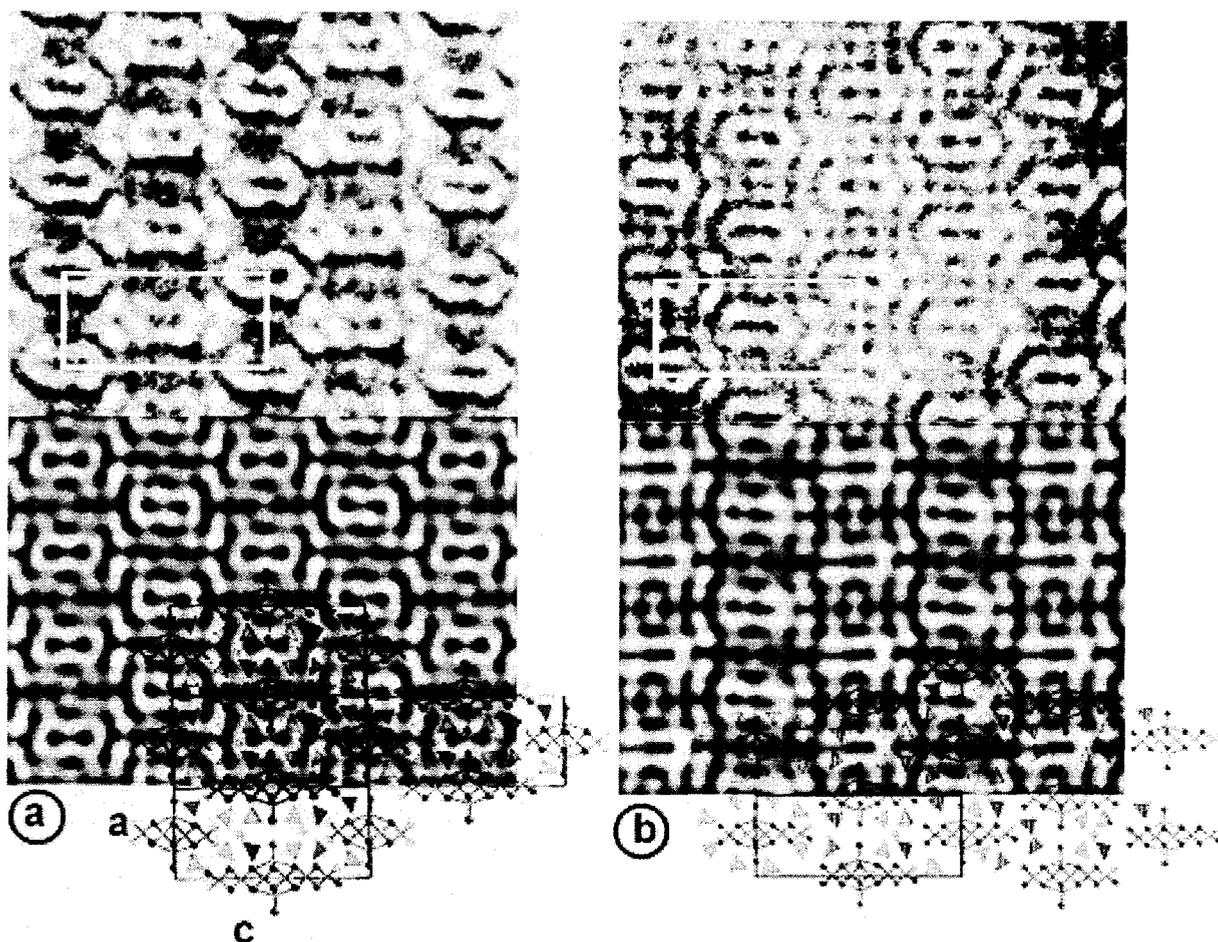


Figure 2 15 : Image haute résolution $[0\ 1\ 0]$ (a) du composé de réseau P avec les flèches du contraste qui pointent dans des directions opposées et (b) du composé I avec les flèches orientées dans la même direction.

On a bien reproduit le contraste de l'image initiale (figure 2 16 (c)). Il suffit alors de regarder la séquence structurale déduite (figure 2 16 (b)). On trouve donc une maille composée de nouvelles chaînes de largeurs 5 tétraèdres consolidées par des ailerons et entourées par 12 groupements phosphates (figure 2 17). A partir de ces positions atomiques approximatives, des images ont été simulées. L'accord entre les images calculée et expérimentale pour une

défocalisation – 10 nm et une épaisseur de 3.2 nm (figure 2 15 (b)) est tout à fait bon, ce qui prouve la validité du modèle. Les règles structurales nous permettent d'obtenir une formule générale de type $\text{Bi}_{20}(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{12}\text{M}_{x \leq 4}$.

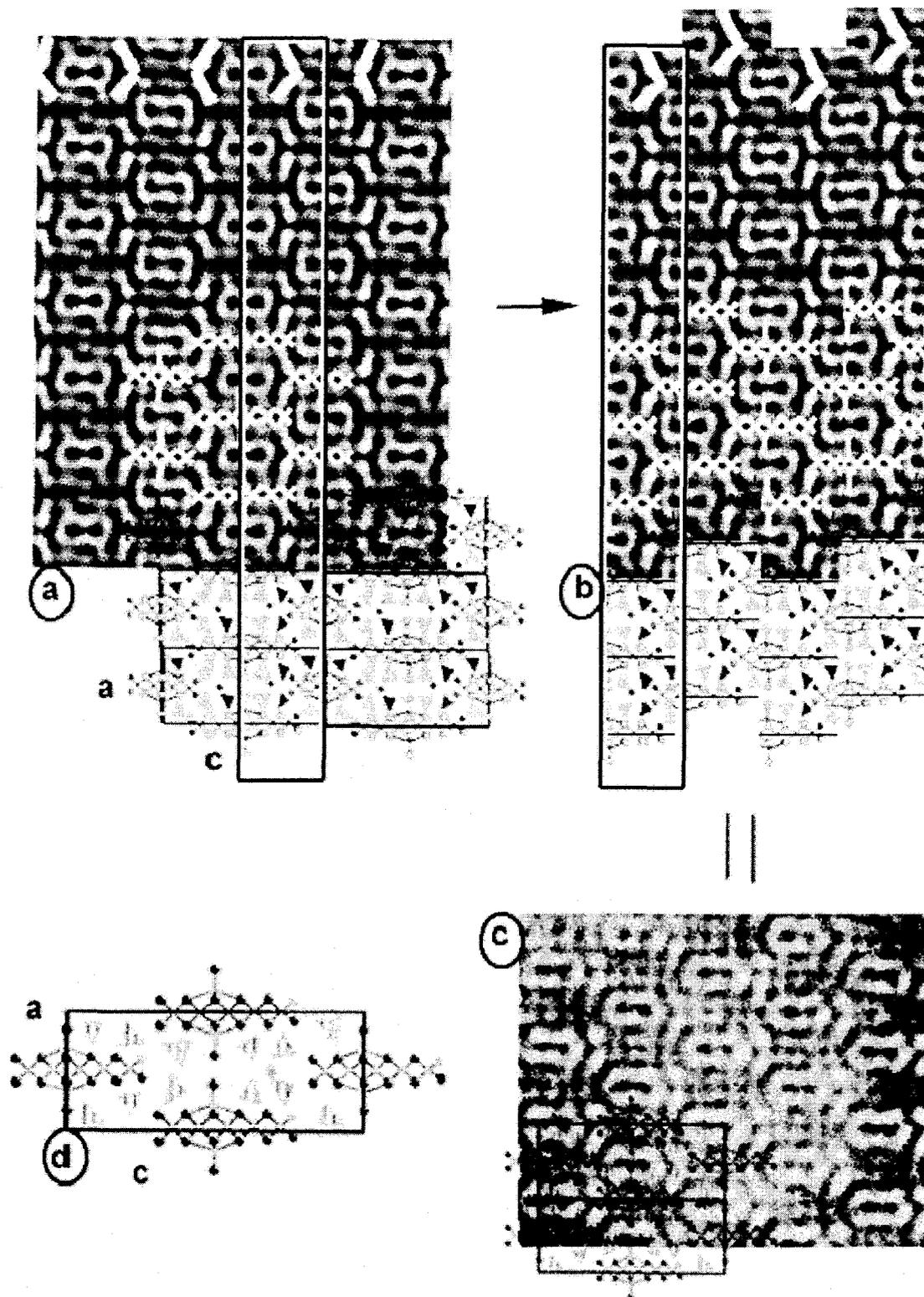


Figure 2 16 : (a) Image haute résolution [0 1 0] du composé P dont on extrait une bande limitée par des flèches blanches. Les flèches noires représentent la bande de la structure correspondante. (b) Superposition d'une bande de

contraste (respectivement de structure) et d'une autre identique mais translatée de $a/2$, ce qui permet d'imaginer la nouvelle structure représentée en (c).

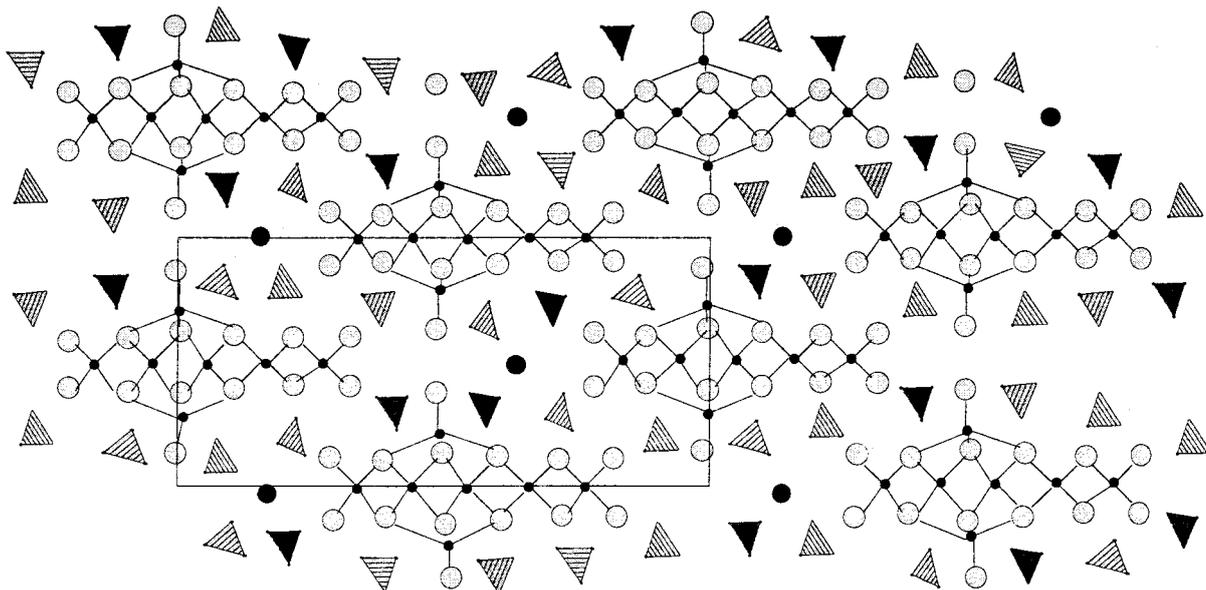


Figure 2 17 : Structure envisagée à la suite de l'étude de l'image haute résolution.

2 - Accord avec le modèle

Pour des raisons de temps (étant donné le caractère récent de ces derniers résultats) des essais de synthèse de composés répondant à la formule type $\text{Bi}_{20}(\text{Bi},\text{M})_8\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{12}\text{M}_{x \leq 4}$ n'ont pas encore été préparés. Cependant, le diagramme RX de l'échantillon de composition $\text{BiCd}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}(\text{PO}_4)_{0.56}\text{O}_1$ (hors stoechiométrie-type) a pu être indexé presque complètement dans la maille orthorhombique I de paramètres $a = 11.663(8)$, $b = 5.381(5)$ et $c = 25.066(11)$ Å. Il a été collecté sur le diffractomètre pour poudre Huber à transmission, équipé d'un monochromateur avant (Cu-K α 1). Pour vérifier la validité de la structure suggérée en III-1, la détermination structurale «*ab initio*» et l'affinement structural ont été envisagés. Après un «*Pattern Matching*» satisfaisant, la détermination structurale à l'aide du programme SHELXS a conduit aux positions atomiques d'un certain nombre d'atomes lourds dans le groupe spatial *Ibm2*. En tenant compte de l'agitation thermique des différents sites, la nature Bi/Cd/Cu a été optimisée. L'affinement des atomes des rubans conduit aux facteurs d'accord de $R_{\text{BRAGG}} = 13.64\%$, $R_{\text{F}} = 5.88\%$. Il confirme bien la séquence P't / tP'. Le diagramme obtenu à cette étape est présenté sur la figure 2 18. Les atomes plus légers n'ont pas pu être localisés sur les cartes de Fourier différence suivantes, peut-être à cause de l'asymétrie importante générée par le diffractomètre, notamment aux petits angles. Cette structure reste donc prioritaire dans les études à venir.

La position des atomes lourds dans la structure est présentée sur la figure 2 19, mettant en évidence l'accord avec la structure envisagée.

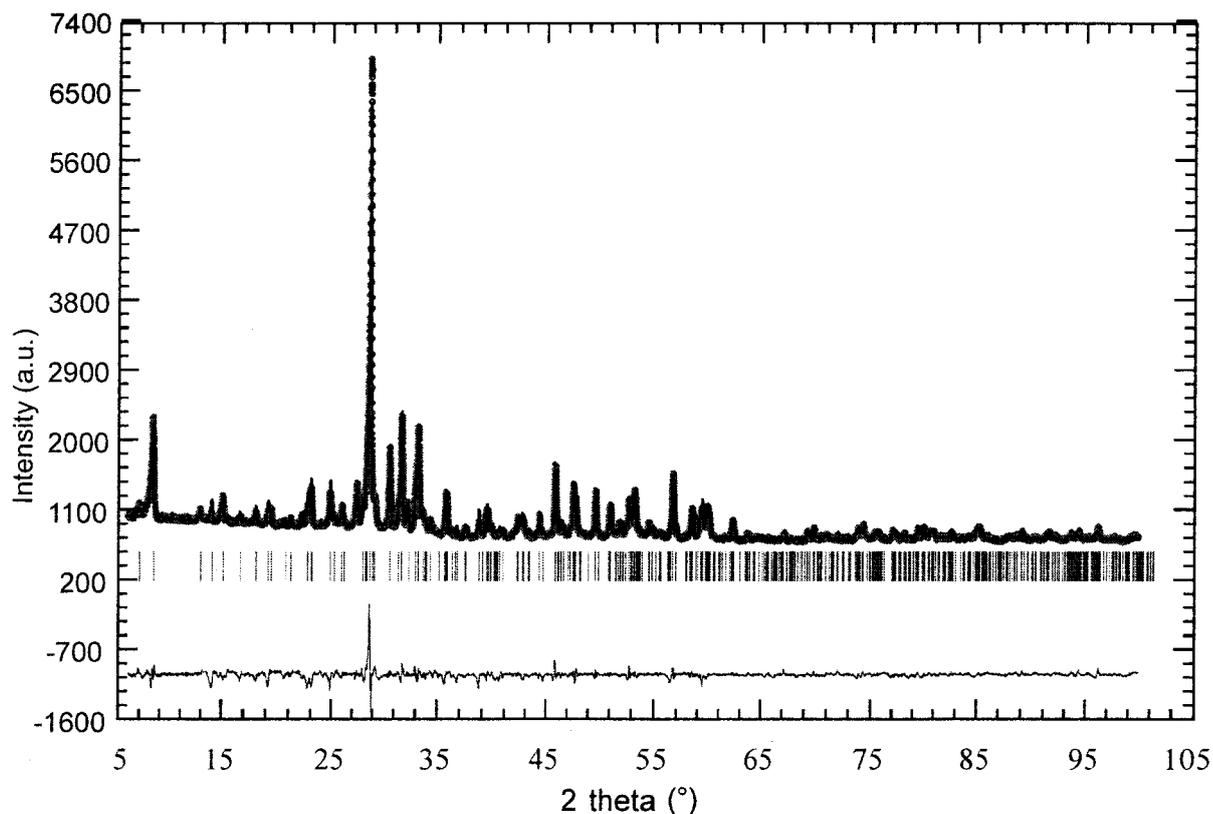


Figure 2 18 : Diagramme de poudre de $\text{BiCd}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}(\text{PO}_4)_{0.56}\text{O}_1$ affiné dans la maille $a = 11.663(8)$, $b = 5.381(5)$ et $c = 25.066(11)$ Å de groupe d'espace $Ibm2$. Les atomes lourds uniquement ont été entrés dans l'affinement structural.

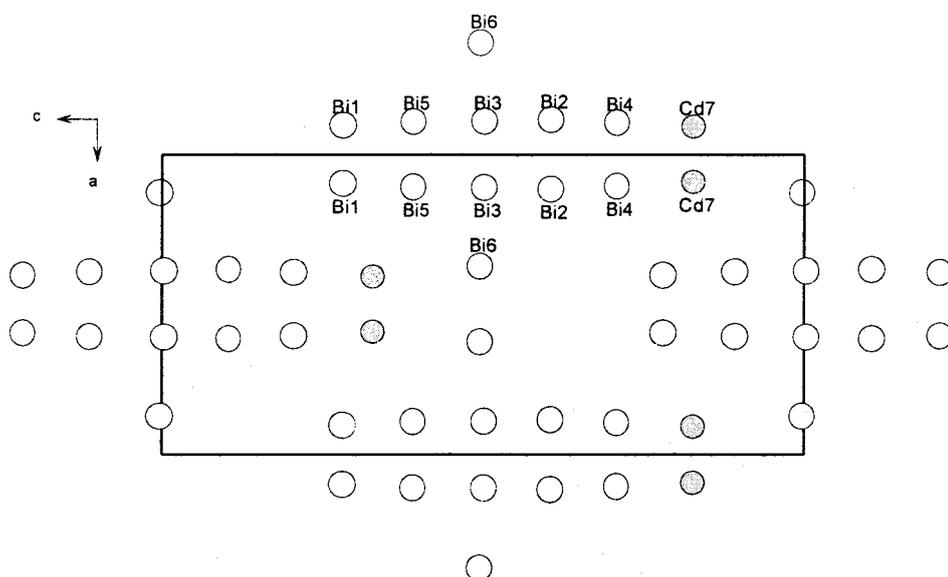


Figure 2 19 : Position des atomes lourds dans la structure du composé $\text{BiCd}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}(\text{PO}_4)_{0.56}\text{O}_1$: bon accord avec la structure prévue.

IV - Vers des plans $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, rubans infinis

Le stade ultime de cette étude cristalochimique consiste en la préparation de phases contenant des feuillets de type Aurivillius (extension infinie du concept des rubans polycationiques) isolés les uns des autres par des phosphates. L'obtention de tels feuillets a, parallèlement à notre étude, été très récemment mise en évidence par l'équipe de H. Steinfink⁵ dans le composé $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$. La description de ce dernier dans la publication d'origine a fait appel à une description classique à base de polyèdres oxygénés de cations, et n'a donc pas permis de mettre en évidence les feuillets. Nous les verrons pourtant apparaître lors de la description en terme de tétraèdres OBi_4 . De notre côté, l'introduction de fluor dans les structures a conduit à des phases similaires très intéressantes.

1 - Structure de $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$

Description de la structure

La structure du composé $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$ a été découverte par Steinfink et al⁵ lors de l'exploration du système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$. Ce nouveau composé cristallise dans une maille monoclinique de paramètres $a = 11.233(2)$, $b = 5.410(1)$ et $c = 11.233(2)$ Å, $\beta = 95.13(3)^\circ$ et a été affiné dans le groupe d'espace $I2$, conduisant à un facteur d'accord final $R_1 = 0.0514$. Signalons que l'observation rapide du réseau réciproque peut également suggérer l'utilisation d'une maille orthorhombique F de paramètres $a = 15.2$, $b = 16.1$ et $c = 5.41$ Å. Néanmoins, la maille monoclinique a été choisie par analogie avec d'autres composés à base de plomb^{6,7,8}.

La structure présentée ici peut être décrite en terme de plans constitués de tétraèdres OBi_4 séparés par des inter-feuillets contenant PO_4 et TiO_6 , figure 2 20.

⁵ H. Steinfink and V. Lynch, *J. Solid State Chem.* **177**, 1412 (2004).

⁶ S. Giraud, J.P. Wignacourt, S. Swinnea, H. Steinfink, R. Harlow, *J. Solid State Chem.* **151**, 181 (2000).

⁷ P. Roussel, S. Giraud, J.P. Wignacourt, H. Steinfink, *J. Solid State Sci.* **4**, 1143 (2002).

⁸ S. Giraud, S. Obbade, E. Suard, H. Steinfink, J.P. Wignacourt, *J. Solid State Sci.* **5**, 335 (2003).

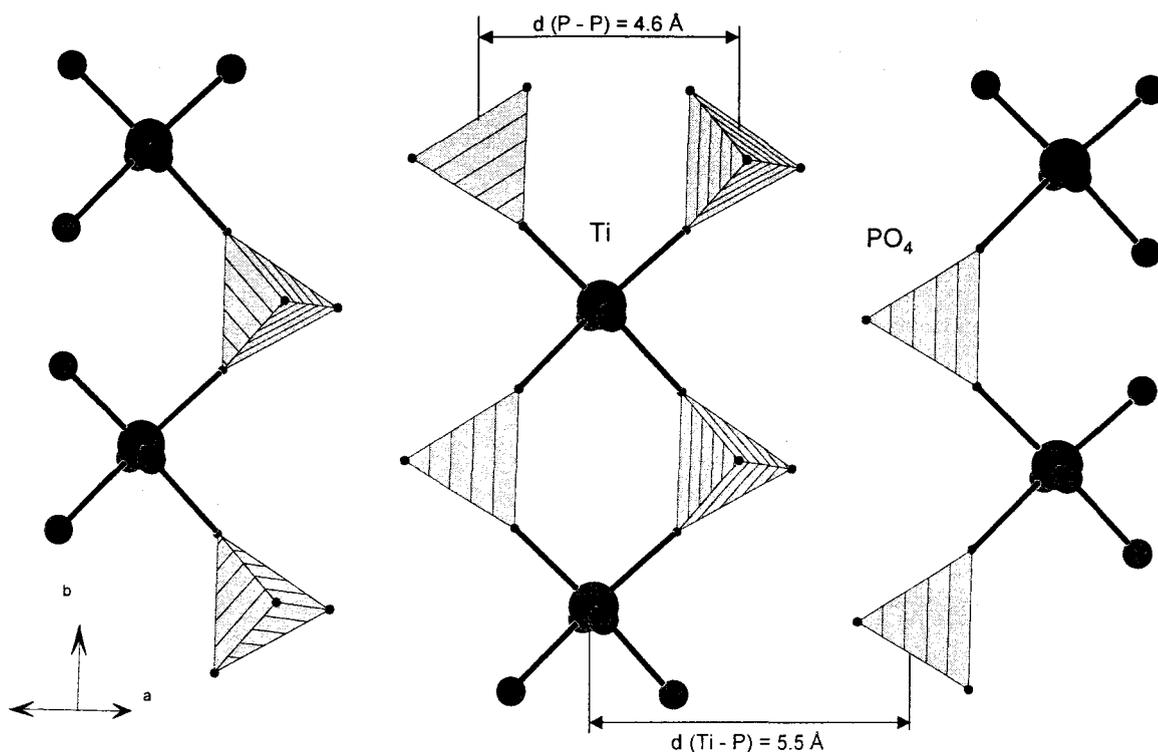


Figure 2 20 : Feuilletts interstitiels Ti / P dans la phase $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$.

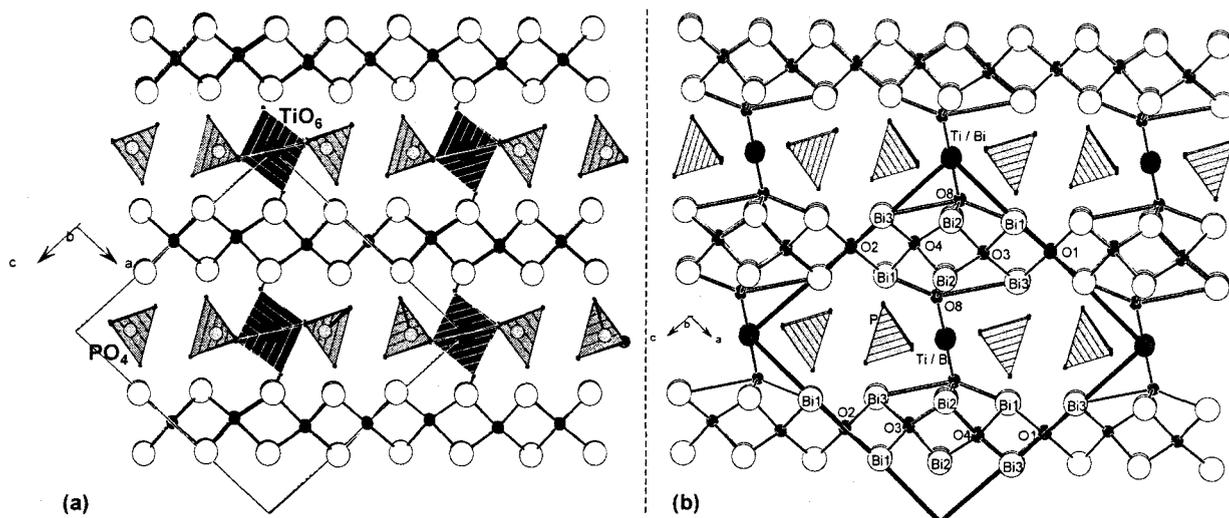
La figure 2 21 présente une projection de la structure suivant l'axe b avec en (a) les polyèdres TiO_6 et en (b), le modèle atomique correspondant.

☞ Il apparaît alors clairement que le rôle du titane peut être rapproché de celui des « ailerons » observés pour des rubans de largeur $n > 3$ tétraèdres. Cependant, dans ce cas, le titane relie deux feuilletts parallèles et sa fonction serait mieux définie en terme de « pilier » arrimant les feuilletts entre eux. Cette vision est renforcée par le fait qu'une colonne TiO_6 est greffée sur le feuillet tous les **trois** tétraèdres OBi_4 consécutifs, **ce qui est justement la taille critique observée pour des rubans sans aileron !**

☞ Du point de vue stérique, il semble que, outre le problème des charges électriques, un feuillet $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ ne soit pas associable avec un feuillet formé uniquement de PO_4 de par la compatibilité de distances interatomiques. En effet dans $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$, deux PO_4 qui se succèdent dans l'espace inter-feuilletts sont distants de $\sim 4.6 \text{ \AA}$ alors que cette distance est très largement augmentée pour P - Ti $\sim 5.5 \text{ \AA}$. Le titane a donc un

rôle « d'écarteur » qui rend les points d'accrochage compatibles entre les feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et les inter-feuillets phosphatés (figure 2 20).

Enfin il faut signaler, que pendant l'affinement structural, les auteurs ont mis en évidence la nature mixte du site Titane (85% Bi, 15% Ti), en bon accord avec son rôle d'aileron assuré jusqu'à présent par un cation Bi^{3+} .



A ce point, un bref rappel des briques élémentaires en présence dans ces phases est souhaitable. Rappelons donc qu'avec ces composés, il nous est possible de disposer d'entités variant d'une chaîne simple à des rubans de taille 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... jusqu'aux feuillets infinis. Comme le montre la figure 2 22, ces rubans sont « modifiés » par un aileron à partir de $n > 3$ tétraèdres de large.

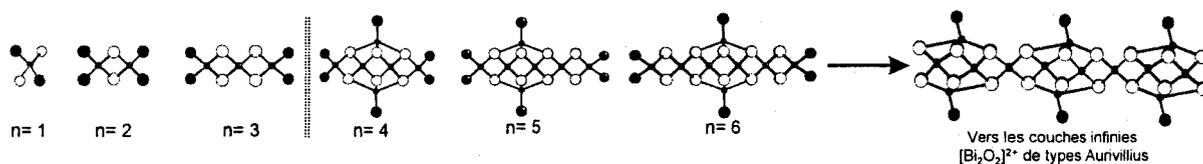


Figure 2 22 : Comparaison des différents types de rubans mis en évidence, présentés par largeur croissante.

2 - Nouvel exemple de feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ phosphatés ; structure de $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$

2 - 1 Synthèse du composé

L'idée principale de l'utilisation de fluor dans nos synthèses découle de la volonté de mise en ordre des composés Tt / Tt de formule $\text{Bi}_{-1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$. Ainsi, partant du principe que les sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ des bouts de rubans triples sont responsables du désordre, il nous est apparu tentant de préparer des phases stœchiométriques de formule $\text{Bi}_1\text{M}_{2+x}\text{P}(\text{O}, \text{F})_{5.5}$ où x dénote du remplissage partiel des tunnels.

Un échantillon de composition $\text{Bi}_1\text{Zn}_{1.125}\text{P}_1\text{F}_{0.75}\text{O}_{4.75}$ a été synthétisé en deux étapes :

↻ D'une part, la synthèse d'un précurseur constitué de Bi_2O_3 , ZnO et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pesé dans des proportions stœchiométriques puis chauffés à 300°C , 500°C puis 700°C jusqu'à disparition totale des espèces volatiles.

↻ Le précurseur obtenu est ensuite complété et mélangé à la quantité de BiF_3 nécessaire à l'obtention de la formule citée ci dessus. La poudre est ensuite placée dans un tube en or qui est scellé, limitant ainsi la volatilisation du fluor dans l'air. Le tout est chauffé à 700°C pendant 48h, jusqu'à totale réaction.

Etude sur poudre : Le diagramme DRX de la poudre obtenue (enregistré sur le diffractomètre en transmission Huber équipé d'un monochromateur avant $\text{Cu-K}\alpha 1$ entre 6 et 100° avec un pas de 0.005°) est présenté sur la figure 2 23. Une recherche de maille réalisée à l'aide du programme DICVOL a permis d'indexer une partie des pics dans la maille monoclinique de paramètres $a = 16.364$ (16), $b = 5.418$ (5), $c = 15.837$ (14) et $\beta = 109.92$ (5) $^\circ$. Les réflexions indexées présentent toutes la condition $k + l = 2n$: le réseau est A. Outre cette phase majoritaire, nous avons également pu identifier la présence d'une seconde phase : Zn_2FPO_4 dont les pics correspondants sont pointés par un carré noir sur la figure 2 23.

Etude sur monocristal : Une partie de la poudre obtenue a ensuite été chauffée à 780°C pendant 5h, puis lentement refroidie à 700°C à raison de 2°C par heure. Des cristaux blancs et transparents ont été obtenus et isolés. Les premiers correspondent à la phase Zn_2FPO_4 dont on

retrouve également la présence dans la poudre synthétisée. Les cristaux blancs correspondent à la nouvelle structure présentée ici.

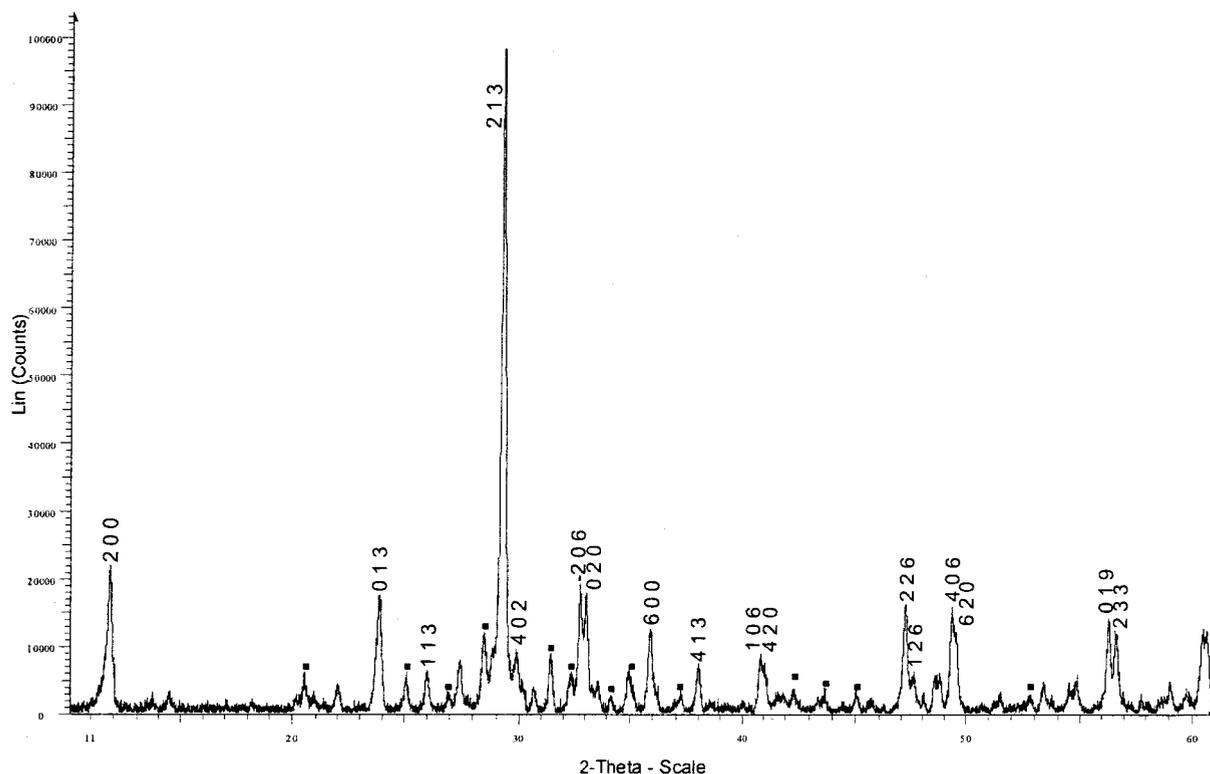


Figure 2 23 : Diagramme DRX de $\text{Bi}_1\text{Zn}_{1.125}\text{P}_1\text{F}_{0.75}\text{O}_{4.75}$ indexé dans la maille monoclinique de paramètres $a = 16.364$ (16), $b = 5.418$ (5), $c = 15.837$ (14) Å et $\beta = 109.92$ (5)° et de réseau A. Les carrés noirs mettent en évidence les pics de la seconde phase : Zn_2FPO_4 .

2 - 2 Collecte des intensités

Un cristal a été isolé, monté sur une tige de verre, testé puis analysé. Les paramètres de maille obtenus, similaires à ceux de la maille fluorine, nous ont incités à collecter les intensités. Ceci a été fait grâce au diffractomètre Bruker CCD-1K dans les conditions précisées en annexe 3 et extraites en utilisant le programme SaintPlus 6.02³. La collecte a permis de mettre en évidence une surstructure d'une maille de base de type $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ de paramètres $a = b \sim 5.5$ Å, $c \sim 15$ Å. Les paramètres de la maille monoclinique ont été affinés en utilisant la totalité du jeu de données : $a = 16.409(7)$, $b = 5.430(2)$, $c = 15.989(7)$ Å et $\beta = 110.00(1)^\circ$. Ces paramètres coïncident bien avec ceux trouvés sur poudre. Des corrections d'absorption

³ « SAINT+ » ver. 5.00, Bruker Analytical X-ray Systems, 1998.

calculées à partir de l'indexation des faces du cristal ont été faites en utilisant le programme XPREP du logiciel SHELXTL⁹. Le programme SADABS a ensuite été utilisé pour corriger le jeu de données de l'absorption du détecteur¹⁰. Les conditions d'extinction observées : $hkl : k+l = 2n$ et $h0l : h = 2n$ suggèrent deux groupes d'espace possibles : A2/a ou Aa. L'affinement structural converge de façon satisfaisante dans les deux groupes. Néanmoins, le nombre de paramètres affinés étant divisé par deux au passage de l'un à l'autre, l'affinement sera préférentiellement présenté dans le groupe A2/a. Les 3782 réflexions d'intensité $I > 3\sigma(I)$ et corrigées de l'absorption ont été regroupées dans le groupe de Laue 2/m, conduisant à 1288 réflexions uniques avec un facteur de regroupement $R_{int} = 0.058$.

2 - 3 Affinement et description de la structure

La position des atomes lourds Bi1- 3, Zn4 et P1 a été déterminée par calcul de la fonction de Patterson, conduisant à un facteur d'accord $R_1 = 0.1735$. Sur la carte de Fourier différence suivante apparaissent les atomes d'oxygène des chaînes ($R_1 = 0.0963$). L'omniprésence de densité électronique autour des atomes lourds conduit à l'introduction de coefficients d'agitation thermique anisotropiques qui sont tous définis. Les atomes d'oxygène liés au phosphore sont ensuite placés, conduisant après optimisation des paramètres d'extinction et du poids relatif accordé à chaque réflexion à un facteur d'accord final $R_1 = 0.0459$.

Les atomes O0, O1, O2 et O3 sont entourés respectivement par Bi2Bi3Bi1₂, Bi₂Bi3₂, Bi12Bi2Bi3, Bi₂Bi3₂. Ils forment un plan $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ par mise en commun des arrêtes des tétraèdres (Figure 2 24).

L'atome O4 est lié à deux atomes Bi2 ($d(\text{O4} - \text{Bi2}) = 2.817(10) \text{ \AA}$), un atome Bi1 ($d(\text{O4} - \text{Bi1}) = 2.858(11) \text{ \AA}$), un Bi3 ($d(\text{O4} - \text{Bi3}) = 2.679(10) \text{ \AA}$), et à un atome de zinc interstitiel ($d(\text{O4} - \text{Zn4}) = 1.982(10) \text{ \AA}$), formant ainsi une pyramide à base carrée (d'atomes de bismuth) et de sommet zinc (Figure 2 25).

⁹ G.M. Sheldrick, SHELXTL NT ver. , Bruker analytical X-ray system, 1998.

¹⁰ SADABS V2.03, Bruker/Siemens Area detector absorption and corrections, 2001.

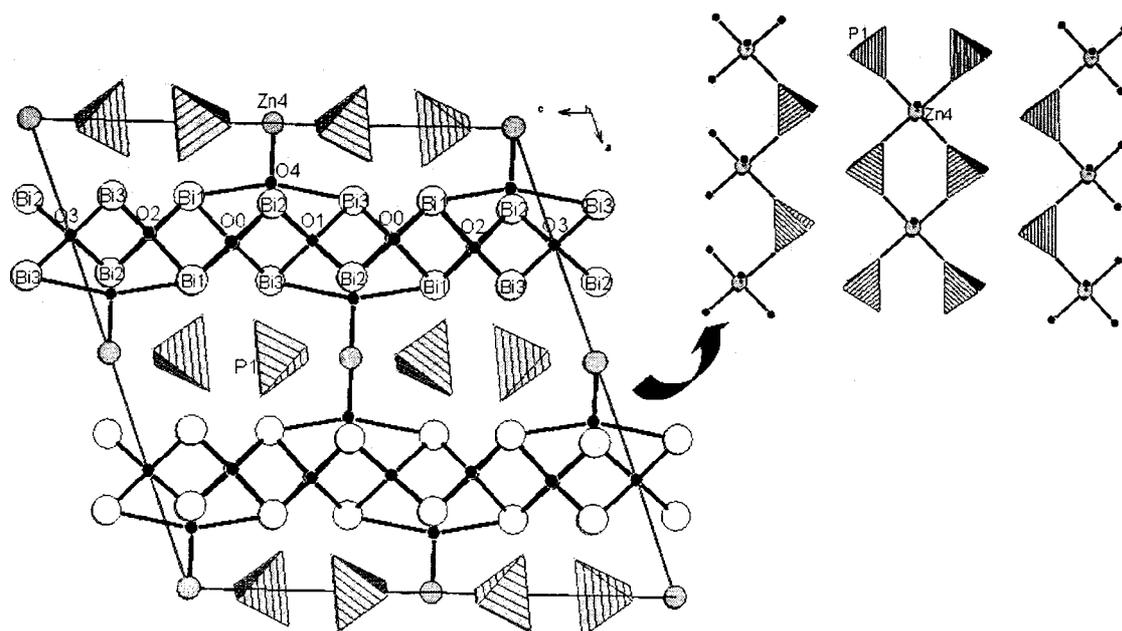


Figure 2 24 : Projection suivant b de la structure $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$ qui met en évidence les principales caractéristiques de celle-ci : (1) des rubans infinis parallèlement à c et à b, (2) la présence de zinc interstitiel lié aux rubans par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, conduisant à la formation d'une pyramide à base carrée OBi_4Zn et (3), la présence de deux atomes de phosphore cristallographiquement identiques et présentant une configuration bien définie.

L'atome de zinc interstitiel est quant à lui lié à quatre oxygènes des phosphates (2^*O7 et 2^*O8) et à deux atomes apicaux O4 . L'environnement du zinc est un octaèdre régulier comme le montre la figure 2 24.

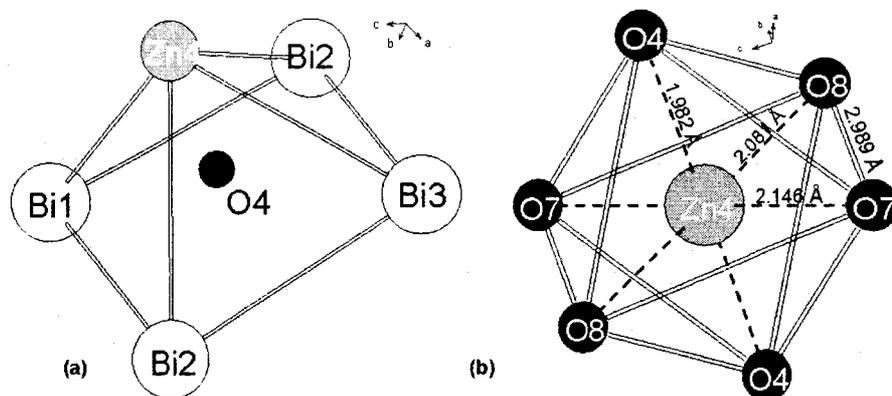


Figure 2 25 : (a) Environnement pyramide à base carrée de l'atome O4 et (b) octaèdre autour de Zn4

L'atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'oxygène $\text{O6} - 8$ formants une unique configuration bien définie et très régulière, comme le montrent les données de distances et d'angles regroupées dans le tableau a3 10 de l'annexe 3.

2 - 4 Comparaison de $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$ avec $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$

La substitution du titane (+4) par le zinc (+2) au sein des feuillets ne modifie pas l'ossature des feuillets infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ modifiés. La différence essentielle vient du déplacement de l'atome de zinc d'une inter couche à l'autre. En effet, dans le composé au titane, les Ti^{4+} sont alignés suivant une direction perpendiculaire aux feuillets en $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ alors que dans le cas du zinc, les atomes placés en $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ sont décalés de la largeur d'un tétraèdre comme le montre la figure 2 26. Le déplacement de cet atome de zinc est directement responsable du changement de maille entre les deux. Ainsi, l'augmentation de la valeur de l'angle β et du volume de la maille permettent une description complète et périodique de l'espace.

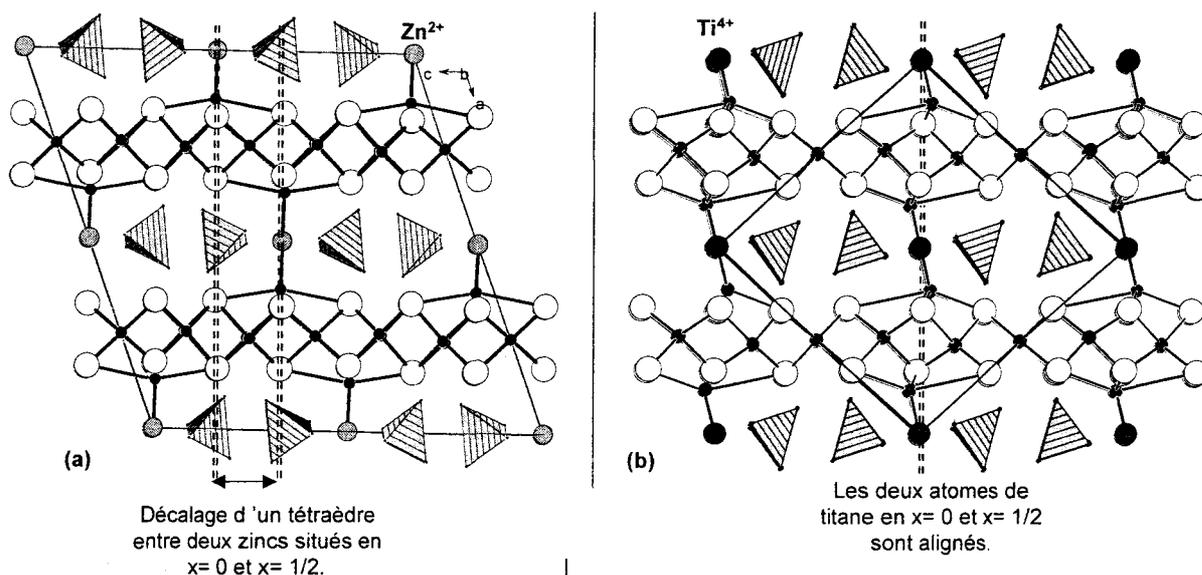


Figure 2 26 : Projection de (a) $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$ et (b) $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$, permettant de bien visualiser la différence de positionnement des atomes interstitiels en $x=0$ et $x=\frac{1}{2}$.

Finalement, deux structures voisines ont été synthétisées en utilisant des cations tétravalent (Ti) et divalent (Zn). Cette substitution n'a été possible que grâce à l'introduction du fluor qui vient substituer des atomes d'oxygène, permettant ainsi de compenser la différence de charge. De fait, la formule finale obtenue en fin d'affinement devrait être $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$.

Ainsi, il semble intéressant d'envisager toute une série de synthèses dans lesquelles les cations interstitiels pourraient être tétravalent, trivalent, divalent ou monovalent, tout en introduisant la quantité de fluor nécessaire à l'obtention d'une formule finale électriquement neutre.

Les synthèses $\text{Bi}_6\text{CuP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$, et $\text{Bi}_6\text{LiP}_2\text{F}_3\text{O}_{13}$ ont été réalisées. Quelques résultats sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

3 - Feuilletts $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et inter feuilletts mixtes Cu/P

Etude sur poudre : Un échantillon de composition $\text{Bi}_6\text{CuP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$ a été synthétisé de façon analogue à celle présentée pour le composé précédent $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$ (sous tubes scellés).

L'étude du diagramme DRX suggère une maille monoclinique I de paramètres $a = 3.864 (1)$, $b = 14.913 (3)$, $c = 3.864 (1) \text{ \AA}$ et $\beta = 90.62 (1)^\circ$ comme le montre la figure 2 27. Néanmoins, des interrogations demeurent quant à la nature des pics de très faible intensité qui ne sont pas autorisés dans cette maille.

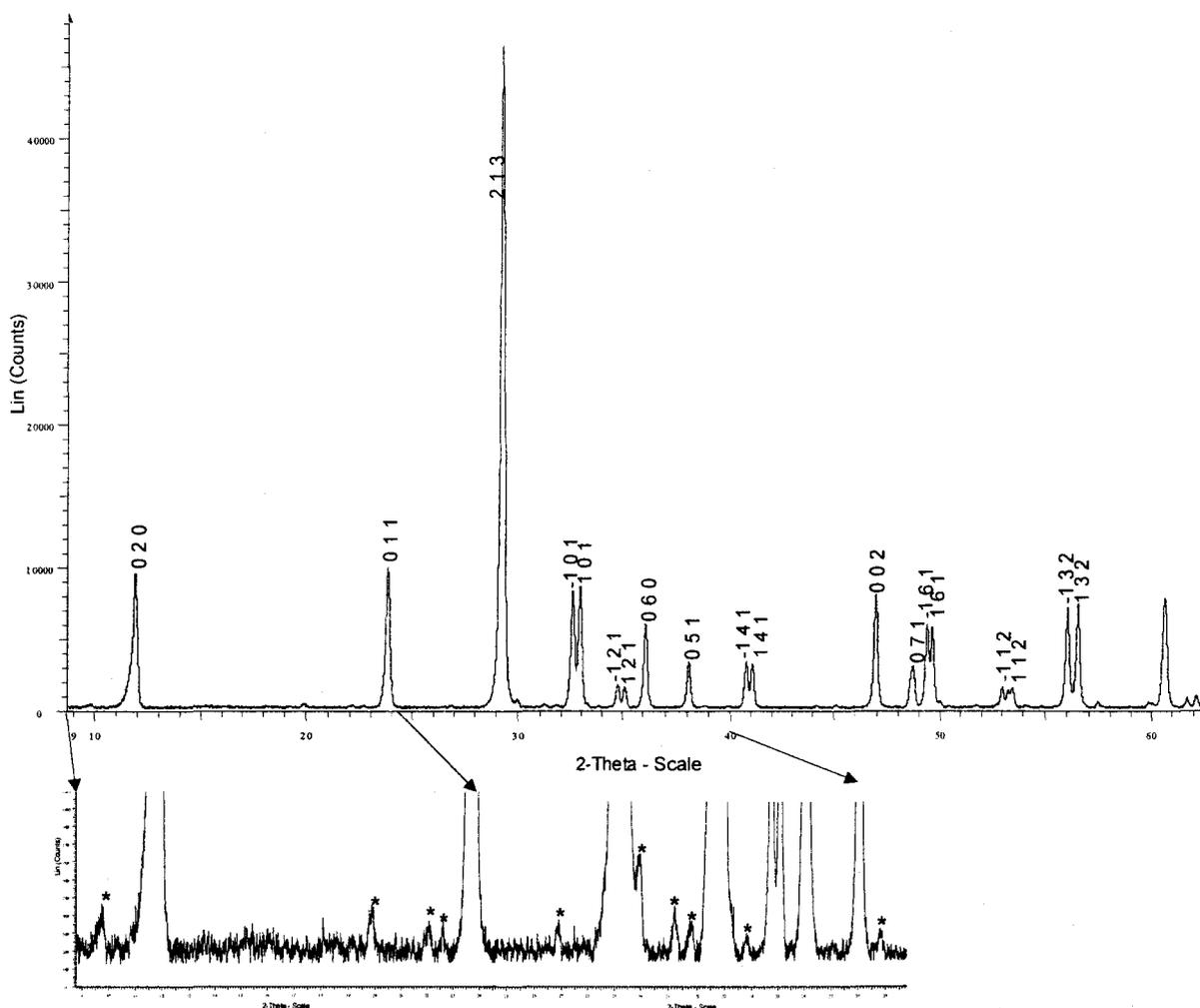


Figure 2 27 : Diagramme DRX de $\text{Bi}_6\text{CuP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$ indexé dans la maille monoclinique I de paramètres $a = 3.864 (1)$, $b = 14.913 (3)$, $c = 3.864 (1) \text{ \AA}$ et $\beta = 90.62 (1)^\circ$. L'agrandissement met en évidence des pics supplémentaires de faible intensité non indexés.

Etude sur monocristal : Une partie de la poudre est remise, après analyse par diffraction des rayons X sur poudre, dans un tube scellé puis chauffé à 850° pendant 5h pour finalement être refroidi à 750°C à raison de 1°C/h. Le four est ensuite coupé. Des cristaux de couleur verte sont isolés et testés (3* 40 photos, temps de collecte : 30s par photo) sur le diffractomètre pour monocristal SMART Bruker CCD 1K. Les réflexions les plus intenses s'indexent dans une maille monoclinique $a \sim 3.89$, $b \sim 14.95$ $c \sim 3.89$ Å et $\beta = 90.6^\circ$ qui rappelle une fois de plus les phases de types Aurivillius, laissant imaginer la présence de feuillets infinis. Les réflexions satellites ont conduit à mener la résolution structurale dans la maille triclinique $a = 16.6242(28)$, $b = 5.4795(9)$, $c = 7.9914(14)$ Å, $\alpha = 90.217(3)$, $\beta = 110.384(3)$ et $\gamma = 89.997(3)$ °. Les caractéristiques de la collecte et des paramètres de traitement des données sont regroupées dans le tableau a3 11 de l'annexe 3.

3 - 1 Etude de la maille moyenne

3 - 1 - 1 Collecte des intensités

Afin d'obtenir une idée globale de la structure, l'affinement structural a d'abord été mené dans la maille moyenne, c'est à dire que seules les intensités fondamentales ont été prises en compte.

Comme pour beaucoup de composés de type phases d'Aurivillius, le problème du système cristallin utilisé s'est posé. En effet, ces phases sont souvent monocliniques, pseudo orthorhombique ou pseudo tétragonale. Cette fois, le jeu de données obtenu a été corrigé de l'absorption de façon empirique uniquement. Les intensités sont successivement regroupées dans les systèmes : tétragonal, orthorhombique et monoclinique. Les facteurs de regroupement obtenus suggèrent plus volontiers le choix d'une maille monoclinique $a = 3.885(16)$, $b = 14.9407(60)$, $c = 3.8877(16)$ Å et $\beta = 90.64(0)^\circ$, dans laquelle la valeur affinée de l'angle β est donc réellement différente de 90° et non due à des imprécisions de mesure. Les conditions d'extinction suggèrent un réseau de Bravais I mais aucun plan de glissement ou d'axe hélicoïdal. Le choix se porte donc sur les groupes I2, Im ou I2/m. Le groupe I2/m, centro symétrique a été préféré au groupe Im car il permettait de diminuer le nombre de paramètres affinés pour un résultat final sensiblement identique.

Deux atomes lourds Bi2, et Cu1 sont rentrés dans l'affinement. Néanmoins, l'affinement du taux d'occupation de l'atome de cuivre conduit à une valeur de 80% bien que le coefficient d'agitation thermique ait une valeur convenable. Le phosphore est localisé sur un site très proche et les taux d'occupation conduisant aux meilleures valeurs de R sont 66% Cu 33% P (l'affinement de ces valeurs ne converge pas, du à une corrélation forte entre ces deux atomes). **Précisons à ce stade que cet affinement conduit à une formule moyenne du type $\text{Bi}_6\text{Cu}_2\text{P}_1$ et que malgré l'augmentation des facteurs de fiabilité, nous suggérerons la formule Bi_6CuP_2 .** L'atome d'oxygène O0 des feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ apparaît sur la carte de Fourier-différence suivante. Bi2 et Cu1 restant au centre de densité électronique résiduelle, leurs coefficients d'agitation thermique ont ensuite été considérés de manière anisotrope. Enfin, les atomes d'oxygène O1, O2 et O3 sont apparus sur la carte de Fourier-différence suivante. La forte valeur des coefficients d'agitation thermique de ces atomes a conduit à l'affinement de leurs taux d'occupation. Le taux d'occupation de l'atome O1 s'affine à une valeur proche de 92%, soit 0.46(8). En ce qui concerne les atomes O2 et O3, les valeurs sont voisines de 44% et convergent respectivement à 0.11(4) et 0.11(5). Les coordonnées des atomes et leurs principaux coefficients d'agitation thermique sont regroupés dans les tableaux a3 12 et 13 de l'annexe 3. La figure 2 29 montre une représentation de la structure dans la maille moyenne.

3 - 1 - 2 Description de la maille moyenne.

Cette structure moyenne de type Aurivillius peut être décrite en termes de superposition de feuillets, l'un de formule $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et l'autre de type perovskite qui contient les atomes de cuivre et de phosphore ainsi que les atomes d'oxygène qui leurs sont directement reliés.

Quelques problèmes importants persistent comme les valeurs élevées des coefficients d'agitation thermique de certains atomes d'oxygène et la valeur élevée du facteur de fiabilité qui nous confortent dans la nécessité de travailler dans la maille de surstructure.

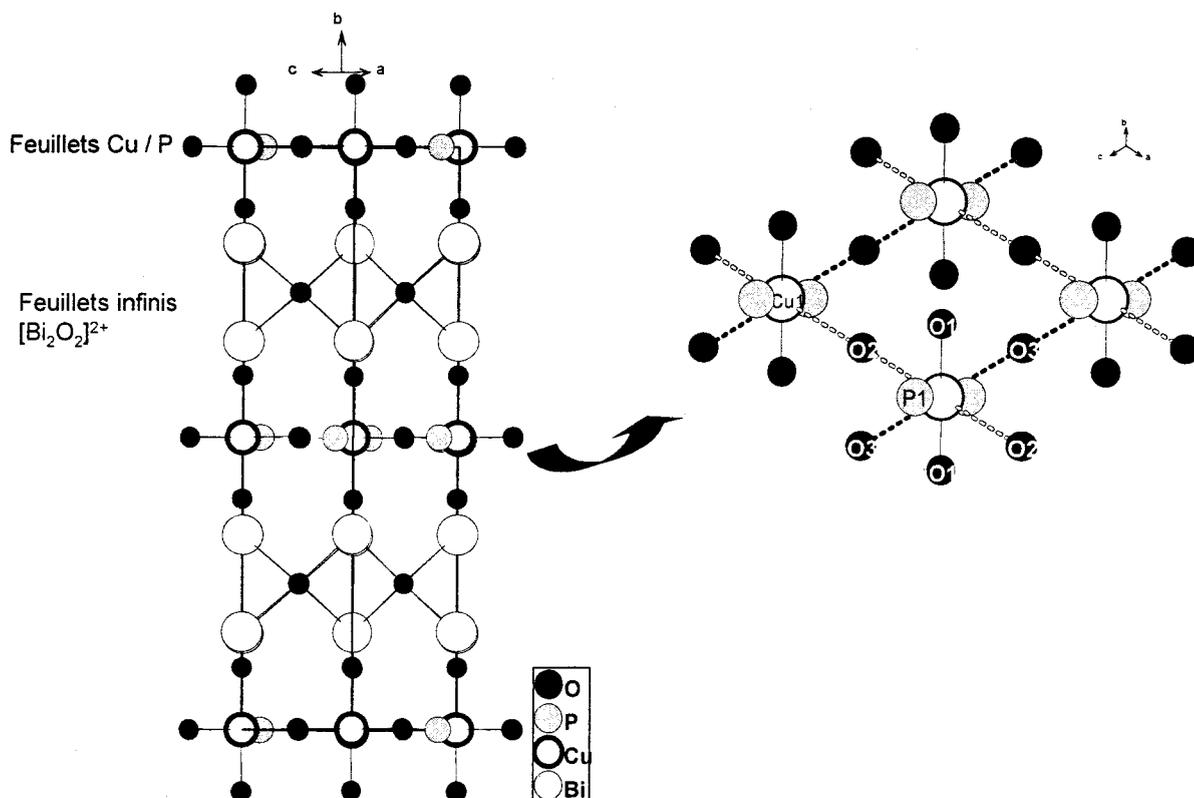


Figure 2 28 : Structure moyenne projetée suivant l'axe c mettant en évidence les feuillets infinis de type Aurivillius et les feuillets contenant les atomes de cuivre et de phosphore.

3 - 2 De la maille fondamentale à la maille de surstructure

L'observation du réseau réciproque représenté sur la figure 2 29 implique un changement de maille assez complexe.

Si l'on note \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} les vecteurs du réseau direct représentatifs de la petite maille fondamentale et \vec{A} , \vec{B} et \vec{C} les vecteurs représentatifs de la grande maille, les relations de passage entre l'une et l'autre maille s'écrivent :

- de la petite maille à la grande maille

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/6 & -1/2 & 0 \\ 1/3 & 0 & 2 \\ -1/6 & -1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$$

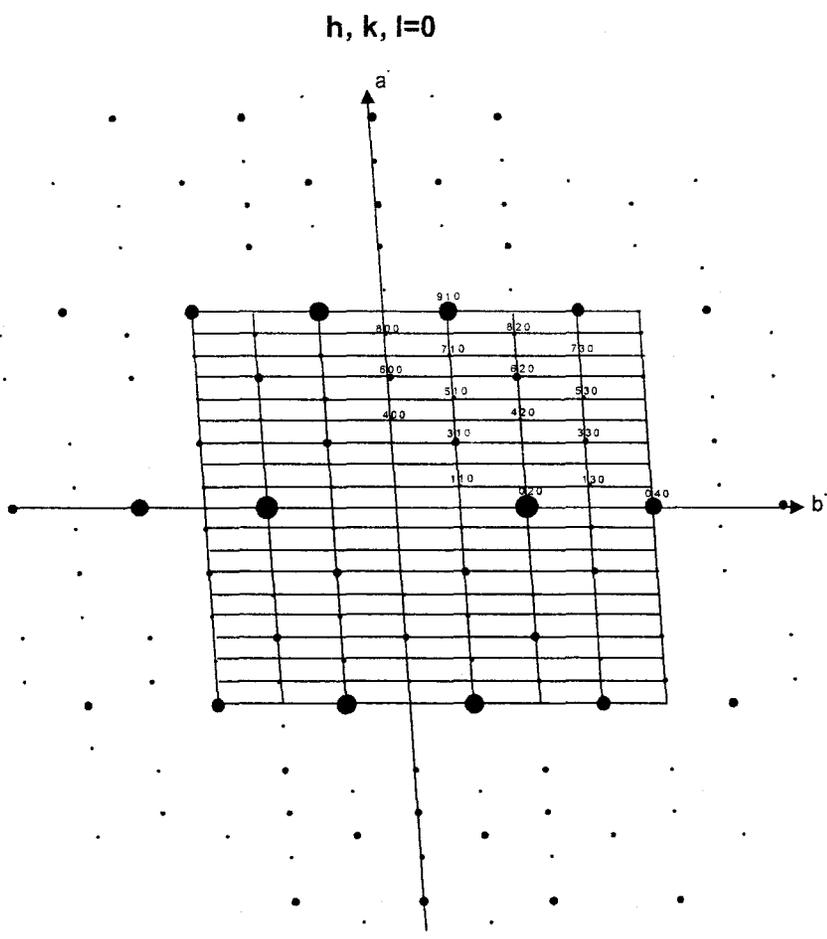
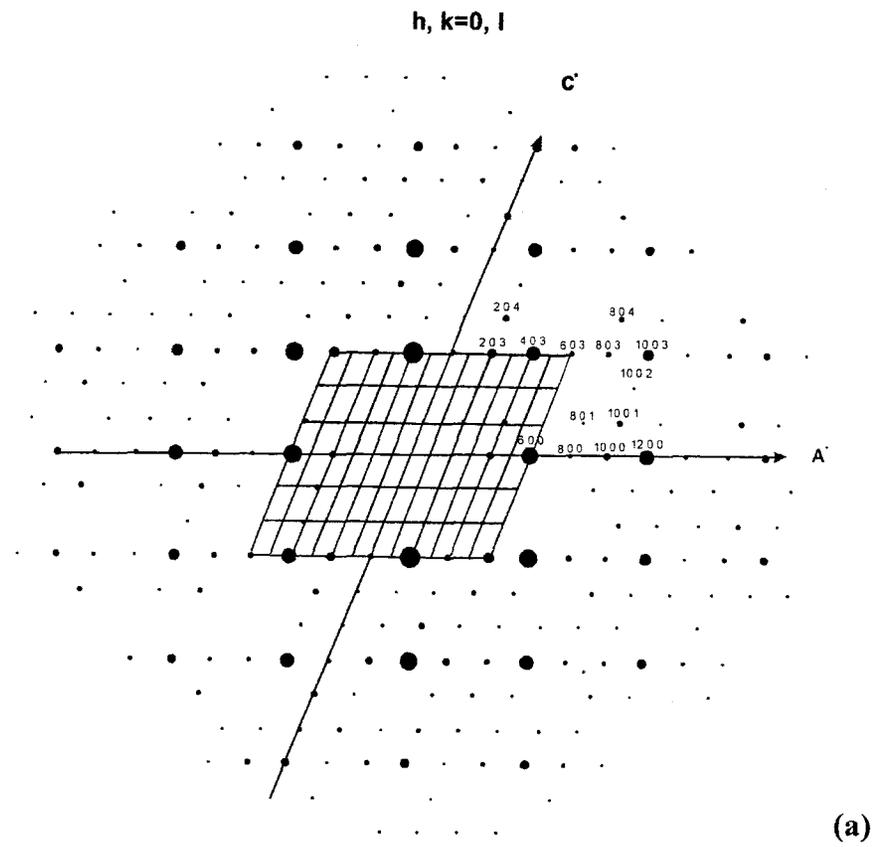


Figure 2 29 : Schéma de l'espace réciproque réalisé dans la maille triclinique pour les plans (a) (a,c) et (b) (a,b).

- de la grande maille à la petite maille :

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & -3 \\ -1 & 0 & -1 \\ -1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

La figure 2 30 présente les structures dans la petite maille et dans la grande maille triclinique telle que l'on peut l'imaginer. Ceci permet ainsi de visualiser la relation entre le passage de l'une à l'autre.

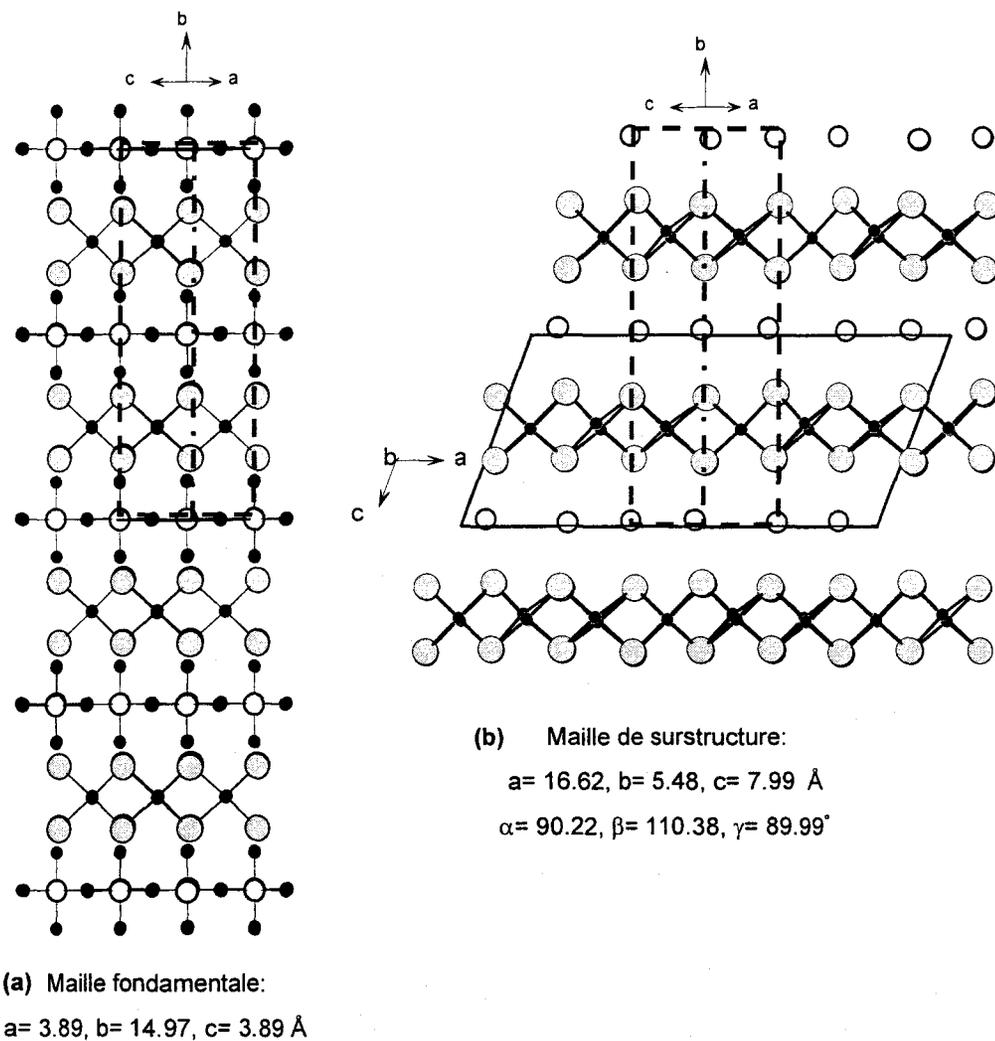


Figure 2 30 : Mise en évidence de la relation entre la maille fondamentale (a) et la maille de surstructure (b). Le schéma (b) montre également la superposition directe de la maille fondamentale en pointillés et de la grande maille, en gras.

3 - 3 Travail dans la maille de surstructure

3 - 3 - 1 Affinement structural

Les intensités sont ensuite extraites en utilisant la maille monoclinique précédemment citée. Les conditions d'extinction suggèrent un réseau de Bravais C. La structure est d'abord affinée dans le groupe centrosymétrique C-1. Mais des problèmes apparaissent au niveau des feuillets Cu - P - O avec notamment des sites atomiques éclatés de part et d'autre de centres de symétries (ce qui n'est pas idéal pour une surstructure «ordonnée»), et surtout avec l'impossibilité de différencier clairement les atomes de phosphore. En effet des sites mixtes sont encore affinés dans ce groupe spatial. Le meilleur R obtenu dans ce groupe est proche de 8.2%.

Affinement dans le groupe C1 : Lors de l'affinement, six atomes de bismuth indépendants sont rentrés Bi1 - 3 et Bi1b - 3b ainsi que deux atomes de phosphore P2 - 3 et un atome de cuivre. La détermination de la nature (Cu ou P) de chaque cation n'a pas posé de problème, chacun se reconnaissant facilement au poids du pic de Fourier différence qui lui est associé. Néanmoins la difficulté est venue de la présence de bismuth dans le site cuivre, nécessitant l'introduction d'un site mixte Cua/Bia qui s'affine à 58%/42%. L'introduction de cet atome de bismuth fut déterminante pour l'affinement structural. Six atomes d'oxygène liés aux atomes de bismuth apparaissent sur la carte de Fourier-Différence suivante. Les coefficients d'agitation thermique des atomes de bismuth sont ensuite affinés de façon anisotrope. Les oxygènes Oa - j liés aux deux atomes de phosphore et au site mixte Cua/Bia sont ensuite placés. Trois opérations de macles ont été utilisées pour l'affinement :

$$- (1) 1 0 0 / 0 1 0 / 0 0 -1$$

$$- (2) 1 0 0 / 0 -1 0 / 0 0 1$$

$$- (3) -1 0 0 / 0 -1 0 / 0 0 -1$$

qui correspondent à une opération de symétrie 2/m. Chaque domaine s'affine en proportion :

$$(1) = 0.16(5), (2) = 0.20(5) \text{ et } (3) = 0.37(6).$$

L'introduction d'une extinction isotrope qui s'affine 0.0113(6) conduit aux valeurs finales $R = 0.0512$ et $R_w = 0.068$.

Durant l'affinement structural, seuls les atomes d'oxygène ont été considérés et placés, du fait de la difficulté de les différencier des atomes de fluor. La formule finale obtenue en fin d'affinement est donc $\text{Bi}_6[\text{O},\text{F}]_6(\text{P}_2\text{Cu}_{0.58}\text{Bi}_{0.42}[\text{O},\text{F}]_{10})$. Il est en fait nécessaire de substituer des atomes d'oxygène par du fluor afin d'obtenir une structure électroniquement neutre. La formule devient alors $\text{Bi}_{6.42}\text{Cu}_{0.58}\text{P}_2\text{O}_{14.42}\text{F}_{1.58}$ qui peut s'écrire, de façon générale $\text{Bi}_6\text{CuP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$. Nous sommes pour le moment dans l'impossibilité de localiser précisément les anions F^- .

L'ensemble des données cristallographiques, coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique sont regroupés dans les tableaux a3 14, 15 et 16 de l'annexe 3.

Description de la structure

La structure établie dans la maille monoclinique est représentée sur la figure 2 31.

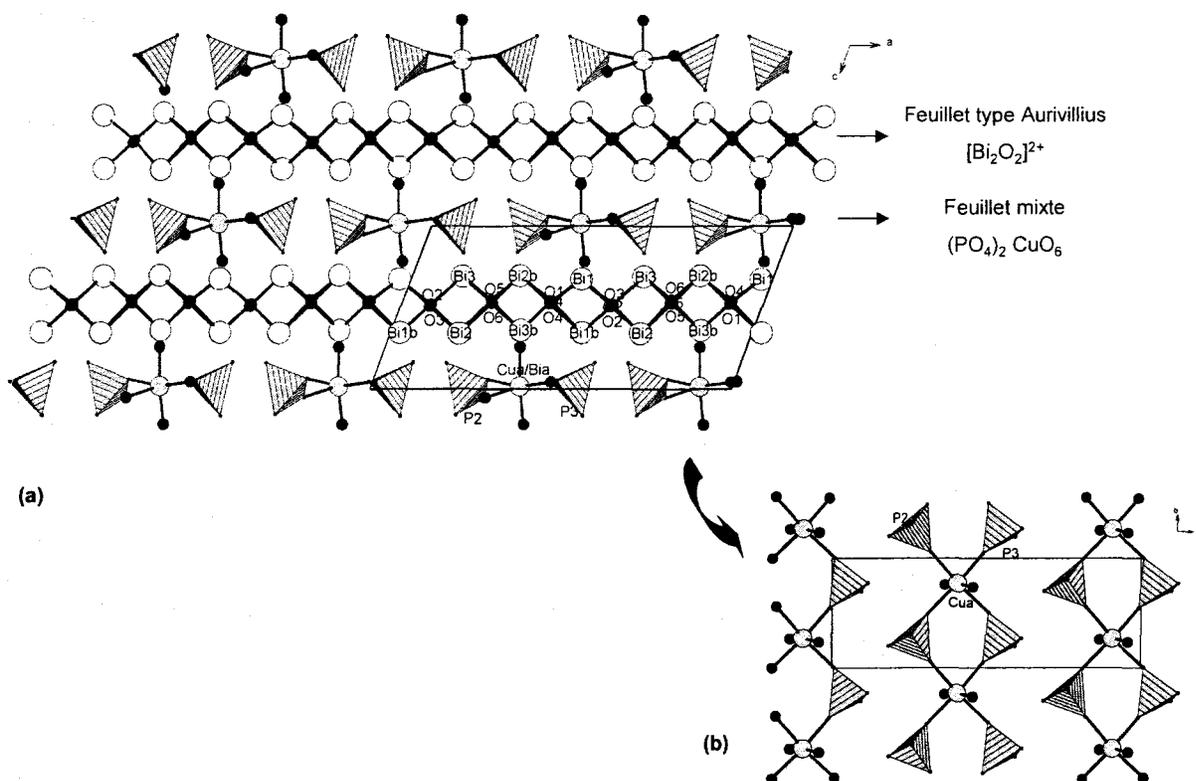


Figure 2 31 : (a) Présentation de la structure $\text{Bi}_6(\text{Cu},\text{Bi})\text{P}_2(\text{O},\text{F})_{16}$ projetée suivant l'axe b . Elle est constituée de feuillets infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et d'un feuillet contenant les atomes de cuivre et de phosphore. Une représentation plus détaillée de ce dernier est présentée en (b).

La structure est constituée de feuillets infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ de type Aurivillius comme nous l'avons déjà souligné lors de l'étude de la maille moyenne. Le travail dans la grande maille n'a rien modifié de ce point de vue. Néanmoins, il a essentiellement permis de déterminer précisément la position des atomes de cuivre et de phosphore que l'on ne pouvait dissocier auparavant. Ces derniers se répartissent dans le plan (a,b). Les atomes de phosphore sont alignés parallèlement à b suivant deux rangées (une pour P2 et une pour P3) distantes de $\frac{1}{2}$ suivant a. Entre ces deux rangées, une rangée d'atomes Cua/Bia est reliée par les atomes Ob et Od aux atomes P2 et par Oj et Og à P3. L'atome P2 est entouré des atomes Oa – d et P3 par Oe, f, g, j. Les tétraèdres formés sont très réguliers avec des distances P – O allant de 1.30 (8) et 1.63 (5) Å et des angles O – P – O allant de 90 (5) à 120 (4)° (cf tableaux a3 17). L'atome Cua est entouré de six atomes d'oxygène (Ob, c, d, g, h et i) engendrés dans deux liaisons plus courtes de 1.77 (7) et 1.81 (5) Å (avec Oc et Oh) et quatre liaisons plus longues voisines de ~ 2.2 Å. L'environnement de l'atome de cuivre est octaédrique relativement régulier. Ces environnements sont représentés sur la figure 2 32. Les distances longues Cu – O_x sont dues au fait que les atomes O_x sont impliqués dans des liaisons P - O plus courtes. Ces liaisons Cu – O_x assurent la connectivité entre les chaînes de cuivre et des atomes de phosphore.

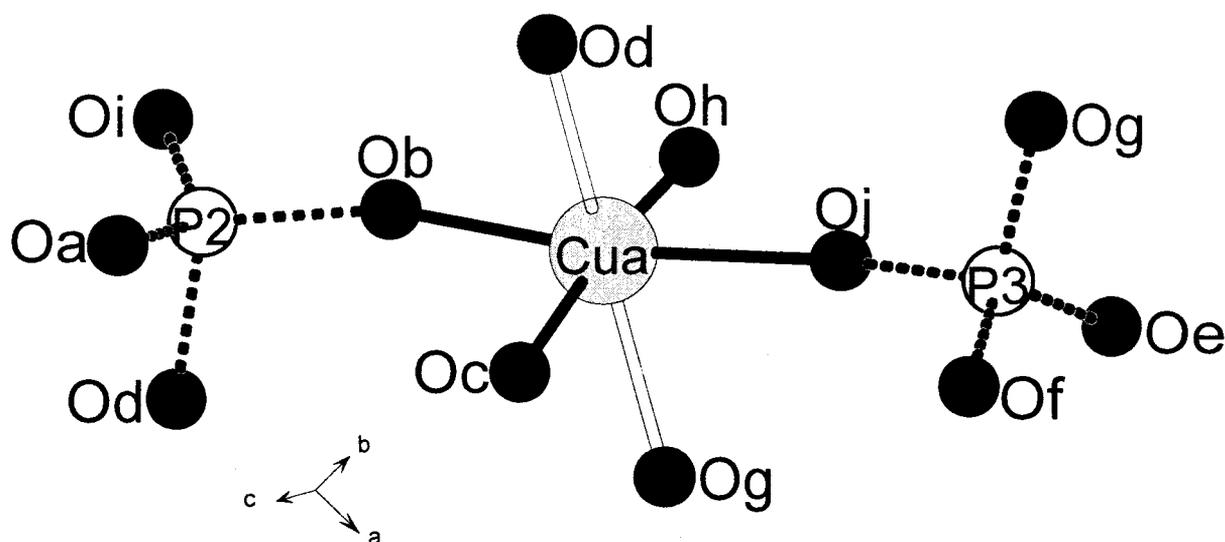


Figure 2 32 : Environnements de l'atome de cuivre Cua. Les liaisons représentées par un trait creux correspondent aux atomes d'oxygène les plus proches des atomes de cuivre alors que celles représentées par des traits pleins correspondent aux liaisons longues avec les atomes d'oxygène du phosphore.

Il est important de signaler que dans cette structure il a été nécessaire d'introduire un site mixte Cu/Bi, confirmant le rôle joué par cet atome, comme ce fut déjà le cas pour $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$.

3 - 3 - 2 Discussion

Un certain nombre de composés est constitué de couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ entre lesquelles viennent se placer des groupements divers, du type WO_4 , NbO_5F , TiO_4F_2 , $\text{VO}_{5.5}\square_{0.5}$ ou $\text{VO}_3\text{F}_{0.7}\square_{0.3}$

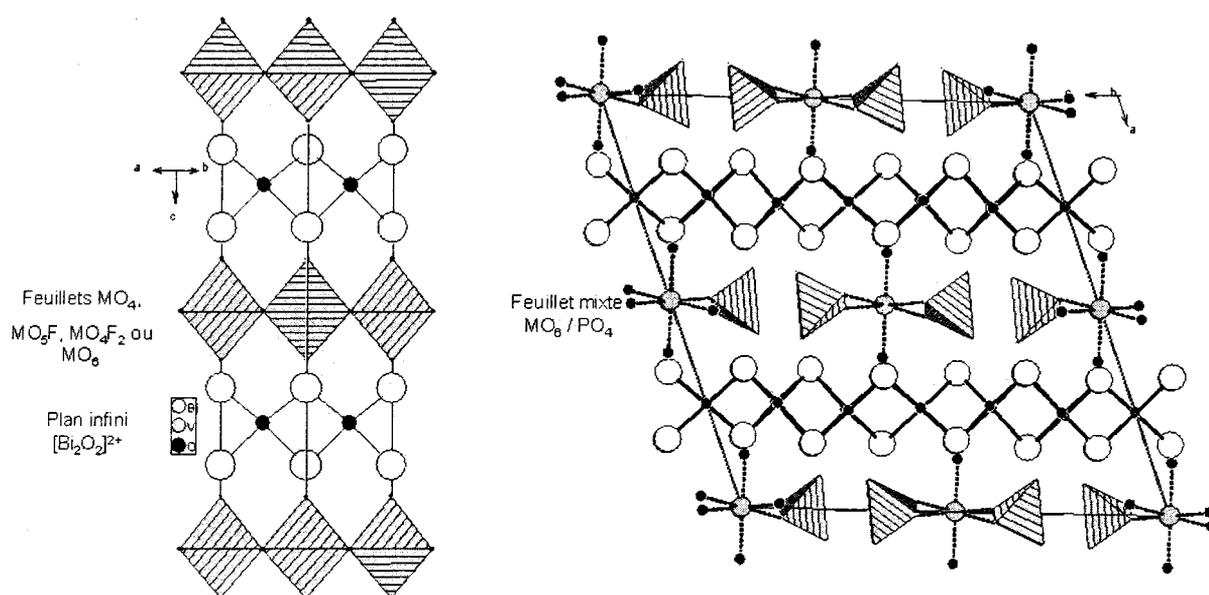


Figure 2 33 : Mise en évidence de l'originalité des nouvelles phases discutées dans cette partie : la présence de feuillets mixtes MO_6/PO_4 entre les feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

dans les phases $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{WO}_4]^{11}$, $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{NbO}_5\text{F}]^{12}$, $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{TiO}_4\text{F}_2]^{13}$, $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{VO}_{5.5}\square_{0.5}]^{14}$,
¹⁵, ¹⁶, $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{VO}_3\text{F}_{0.7}\square_{0.3}]^{17}$. Ces phases de type Aurivillius présentent donc dans l'espace

¹¹ A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, *Acta Cryst. B*, **47**, 870 (1991).

¹² B. Aurivillius, *Arkiv för Kemi*, **4**, 39 (1952).

¹³ K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas and H-C. zur Loye, *Chem. Mater.*, **8**, 642, (1996).

¹⁴ O. Joubert, A. Jouanneaux and M. Ganne, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 175, (1994).

¹⁵ K.B.R. Vanna, G.N. Subbana, T.N. Guru Row and C.N.R. Rao, *J. Mater. Res. Bull.*, **5**, 2718, (1990).

¹⁶ F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse and G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **40**, 934 (1990).

¹⁷ A.V. Akopjan, T.V. Serov, V.A. Dolgikh, E.I. Ardashnikova and P. Lightfoot, *Journ. Of Mat. Chem*, **12**, 1490 (2002).

inter-feuillet des feuillets perovskite plus ou moins lacunaires. On peut déjà remarquer dans les exemples fluorés la possibilité de remplir complètement les sites oxygènes par substitution O/F, lorsque la valeur du métal de transition s'y prête bien. Néanmoins, l'étude menée lors de la résolution structurale de $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{VO}_3\text{F}_{0.7}\square_{0.3}] = \text{Bi}_2\text{VO}_5\text{F}_{0.7}$ est intéressante afin de mieux comprendre la localisation des atomes de fluor. Dans ces derniers cas, précisons la quasi-impossibilité à partir de la cristallographie de distinguer O et F de par la similitude entre leurs facteurs de diffusion et également leurs longueurs de Fermi ($b_{\text{O}} = 5.805 \cdot 10^{-15}$ et $b_{\text{F}} = 5.65 \cdot 10^{-15}$). Cependant, la littérature indique plutôt une tendance à la fluoration des espaces inter-feuillets que des blocs de type fluorine (feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$)¹⁷.

Par analogie, on peut supposer que le fluor de nos composés viendrait se mettre préférentiellement autour des cations P, Cu et / Zn. Une recherche bibliographique a montré la possibilité pour les atomes de cuivre et de zinc d'avoir un environnement octaédrique alliant à la fois des atomes d'oxygène et des fluorures. Ainsi, les environnements :

MF_2O_4 ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$) ont été identifiés dans les phases $\text{CuAl}_2\text{F}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ¹⁸, $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2.57}$ ¹⁹ et $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ²⁰

MF_4O_2 ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$) dans les phases $(\text{NH}_4)_2(\text{CuF}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ²¹, $\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ²² et $\text{ZnFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ ²³.

D'autre part, l'atome de phosphore peut se trouver dans les environnements :

(PO_2F_2) : $\text{Cu}(\text{O}_2\text{PF}_2)_2$ ²⁴, par exemple

¹⁷ A.V. Akopjan, T.V. Serov, V.A. Dolgikh, E.I. Ardashnikova and P. Lightfoot, *Journ. Of Mat. Chem*, **12**, 1490 (2002).

¹⁸ O.V. Yakubivich, L.N. Dem'yanets, W. Massa, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **626**, 1515 (2000).

¹⁹ M.AL. Mamouri, P.P. Edwards, C. Greaves, M. Slaski, *Nature*, **369**, 382 (1994).

²⁰ B.V. Bukvestkii, S.A. Poliscchuk, V.I. Simonov, *Kristallographia*, **18**, 956 (1973).

²¹ S.I. Troyanov, I.V. Morozov, Yu.M. Korenev, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **39**, 871 (1994).

²² S.C. Abrahams, *Journal of chemical Physics*, **36**, 56 (1962).

²³ Y. Laligant, J. Pannetier, G. Ferey, *JSSC*, **18**, 956 (1987).

²⁴ M.J. Begley, M.F.A. Dove, R.C. Hibbert, N. Logan, M. Nunn, D.B. Sowerby, *Journal of the Chemical Society*, **1985**, 2433 (1985).

✂(PO₃F) : (NH₄)(HPO₃F)² et (SbF₅)(POF₃)³ ...

Il faut également souligner que, pour le moment, les structures dans lesquelles les groupements Cu(O,F)₆ et P(O,F)₄ sont reliés mettent toujours un atome d'oxygène dans la liaison (Cu – O – P) mais jamais d'atome de fluor. Ainsi,

✂dans (NH₄)₂(Cu(H₂O)₂(PO₃F)₂)⁴ on trouve une liaison CuO₆ PO₃F

✂dans Cu(O₂PF₂)₂³⁴ on a liaison entre groupements CuO₆ et PO₂F₂

✂et dans Cu₂(PO₄)F⁵ entre CuO₄F₂ et PO₄.

Autrement dit, toute sorte de liaison Cu(O,F)₆ et P(O,F)₄ semble possible, à condition de lier ces deux groupements par un atome d'oxygène. On peut donc songer à des groupements équivalents dans les phases au cuivre et au zinc présentées plus haut.

Similitude avec Bi₄V₂O_{10.66} : Le composé Bi₄V₂O₁₁ se réduit sous hydrogène jusqu'à la composition Bi₄V₂O_{10.66} dans laquelle une partie du vanadium 5+ est réduite en vanadium 4+. Dans ce cas, le vanadium tétravalent occupe un octaèdre, tandis que V⁵⁺ est tétraédrique d'où une grande similitude avec les composés présentés. Dans ce composé une modification des feuillets [Bi₂O₂]²⁺ est observée, mais nous ne nous y intéresserons pas puisqu'elle n'a pas été mise en évidence dans nos composés. Il semble néanmoins très intéressant de comparer les inter-couches entre l'ensemble des composés décrits, figure 2 34. Deux points importants apparaissent de la comparaison entre ces entités :

✂ Les feuillets sont tous formés de tétraèdres et d'octaèdres arrimés aux feuillets [Bi₂O₂]²⁺ de manière légèrement différente. Cela conduit à une rotation des tétraèdres XO₄ qui varie d'un composé à l'autre. Ils s'arrangent dans le feuillet en respect de la

² H.A. Prescott, S.I. Troyanov, E. Kemnitz, *Zeitschrift für anorganische and allgemeine Chemie*, **628**, 152 (2002).

³ E. Lork, B. Goether, C. Knapp, R. Mews, *Solid State Sciences*, **4**, 1403 (2002).

⁴ M. Berraho, A. Vegas, M. Martinez-Rippol, M. Rafiq, *Acta. Cryst. C*, **50**, i666 (1994).

⁵ O. Cousin, M. Huvé, P. Rouselle, O. Perez and H. Steinfink, *JSSC*, **165**, 324 (2002).

symétrie de chaque composé. On peut à ce niveau remarquer la différence d'orientation des PO_4 dans $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$ et dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ où les VO_4 s'inversent d'une colonne à l'autre.

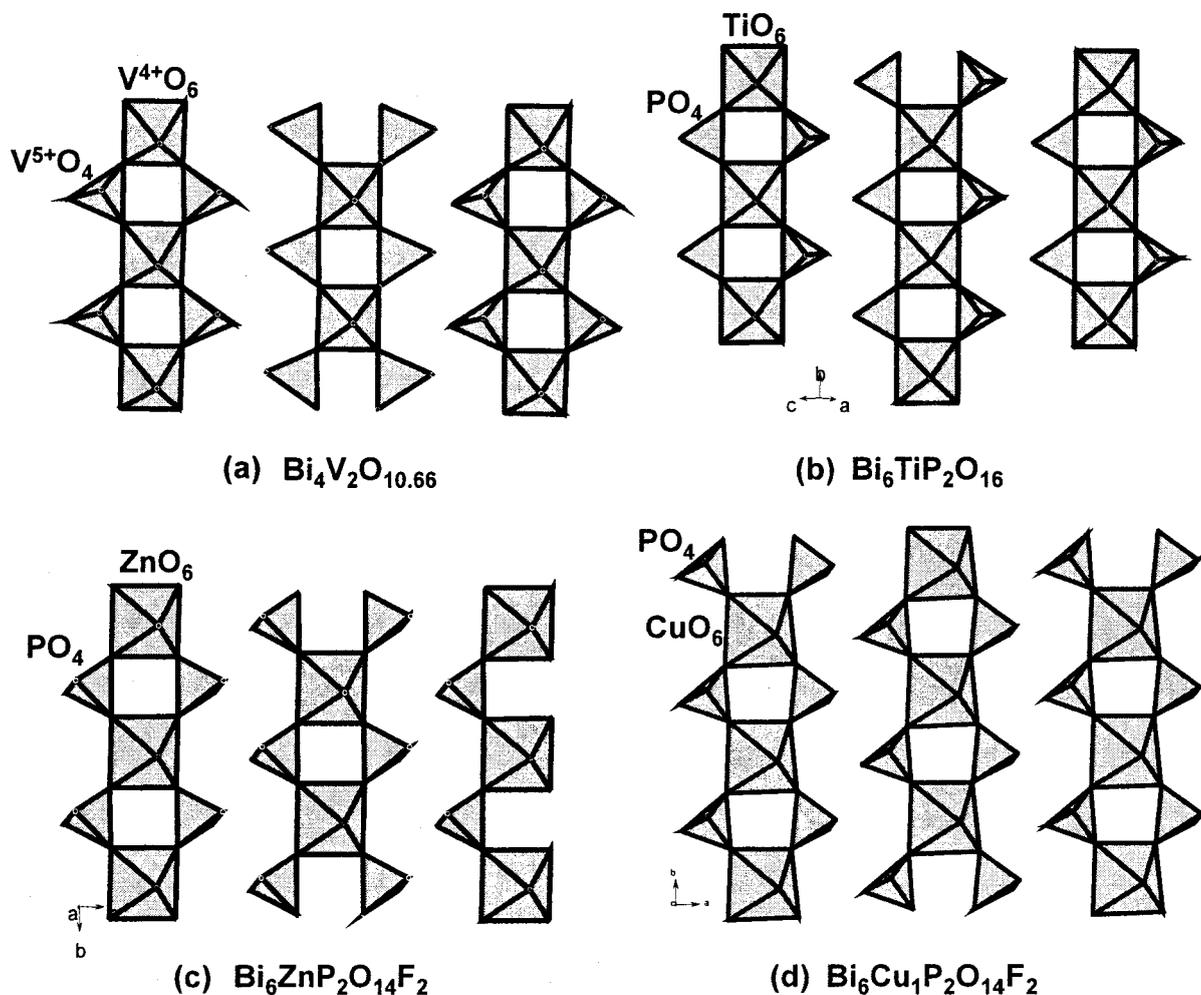


Figure 2 34 : Comparaison des différents types de feuillets dans (a) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$, (b) $\text{Bi}_6\text{TiPO}_{16}$, (c) $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$ et (d) $\text{Bi}_6\text{CuP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$.

4 - Une structure isotype au lithium ?

Un échantillon de composition $\text{Bi}_6\text{LiP}_2\text{O}_{13}\text{F}_3$ a été synthétisé de façon analogue aux composés précédemment cités.

Etude DRX : Le diagramme obtenu (sur le diffractomètre en transmission Huber équipé d'un monochromateur avant $\text{Cu-K}\alpha 1$ entre 6 et 100°, avec un pas de mesure de 0.002°) a pu être indexé dans une maille orthorhombique de réseau A et de paramètres $a = 5.533$ (7), $b =$

14.525 (12) et $c = 5.521$ (4) Å (figure 2 35). L'obtention de ces paramètres de maille suggère une fois de plus la possibilité d'obtenir une phase présentant des feuillets infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ entre lesquels viendraient s'intercaler des groupements phosphates et des atomes de lithium. Néanmoins, le diagramme DRX montre des pics de faible intensité non indexés dans cette maille.

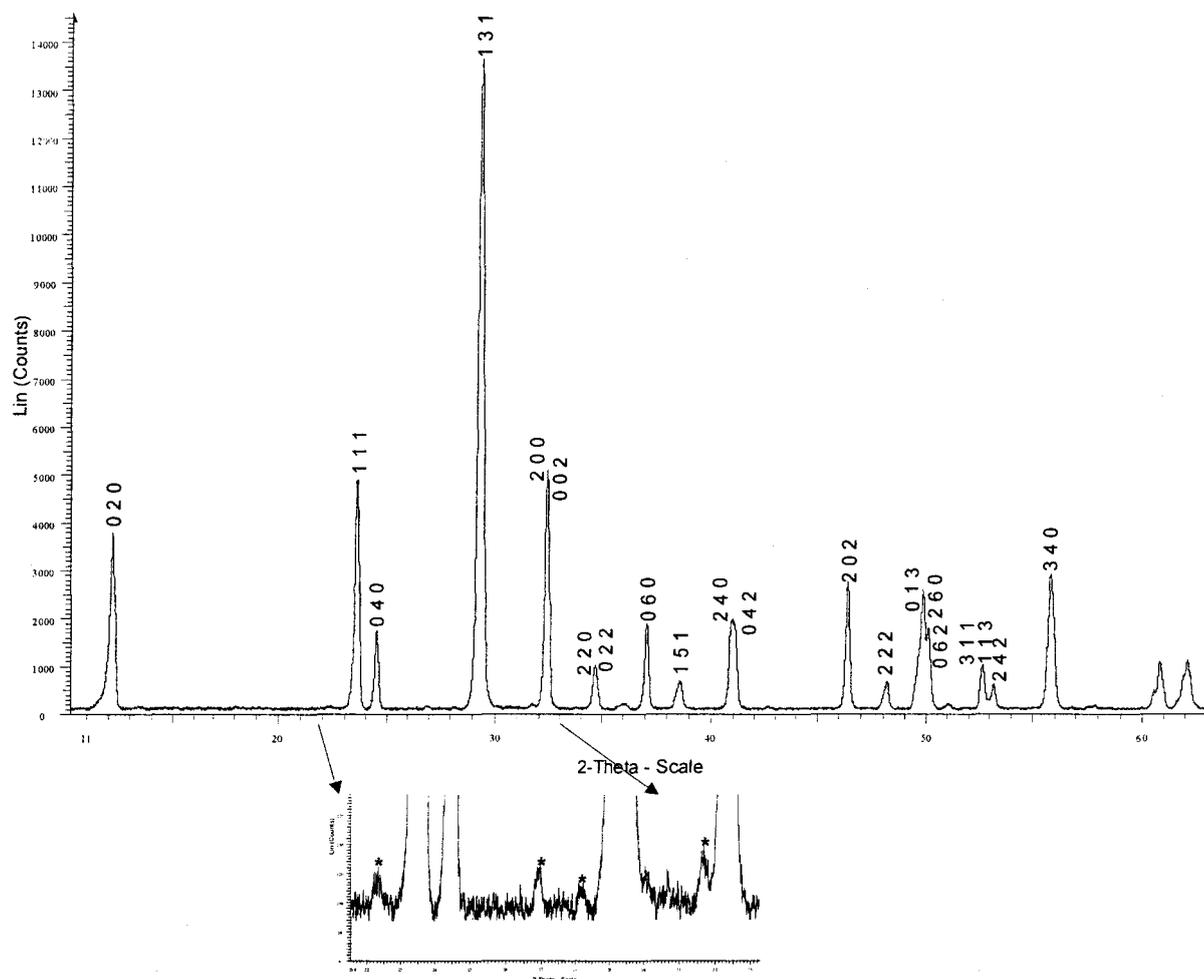


Figure 2 35 : Diagramme DRX de $\text{Bi}_6\text{LiP}_2\text{O}_{13}\text{F}_3$ indexé dans la maille orthorhombique A de paramètres $a = 5.533$ (7), $b = 14.525$ (12) et $c = 5.521$ (4) Å. La zone agrandie montre les pics de faible intensité non indexés dans la maille de travail.

Diffraction électronique : une étude de diffraction électronique réalisée sur un échantillon de composition $\text{Bi}_6\text{LiP}_2\text{O}_{13}\text{F}_3$ met en évidence un phénomène fort complexe et mettent en une modulation complexe incommensurable.

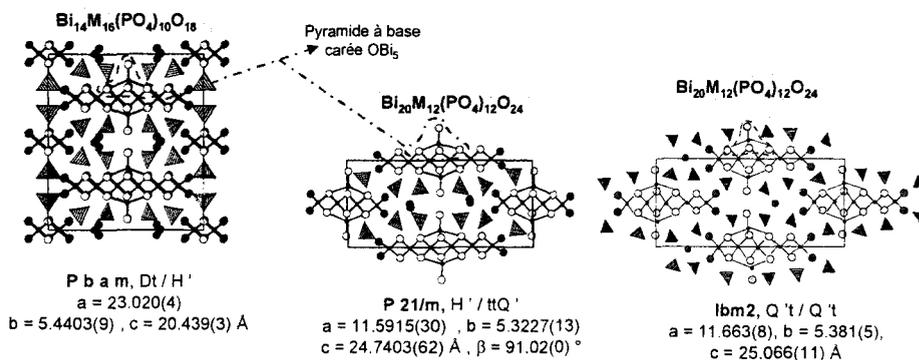
L'étape nécessaire à la détermination structurale sera donc l'obtention de monocristaux de bonne qualité.

5 - Conclusion

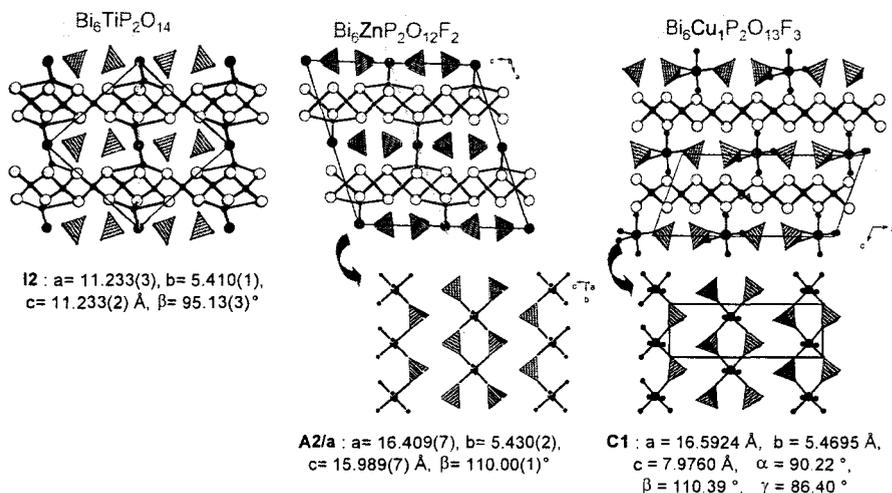
Toutes les structures présentées dans cette partie sont constituées de feuillets infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ entre lesquels viennent se placer les atomes de phosphore et un cation dont la valence passe de l'état +4 à l'état +1. Les inter-feuillets ont donc la capacité de s'adapter à la nature du cation interstitiel, à la fois à sa taille et à sa charge, celle-ci étant compensée par l'introduction de fluor dans la structure. Il nous apparaît donc intéressant d'essayer des synthèses dans lesquelles un cation trivalent (ex : Fe^{3+} ou Al^{3+}) interviendrait.

Fiche résumé 2

Rubans n > 3

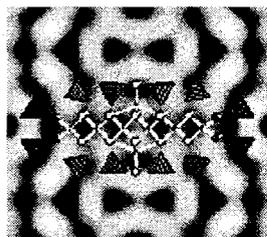


Feuillets infinis

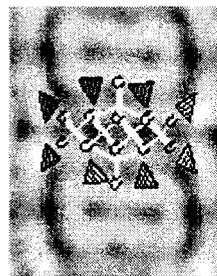


Séquence	formule générale	c(Å)
	n > 3	
TtD / H ₄	$\text{Bi}_{28}(\text{Bi},\text{M})_{16}\text{M}_{x<8}\text{O}_{20}(\text{PO}_4)_{20}$	c ~ 21 Å
H ₄ / ttQ ₃	$\text{Bi}_{20}(\text{Bi},\text{M})_8\text{M}_{x<4}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_{12}$	c ~ 25 Å
<i>rubans infinis</i>	$\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{14}$ $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$ $\text{Bi}_6\text{Cu}_2\text{PO}_{13}\text{F}_3$	

Code
d'interprétation
des images



Rubans
sextuples



Rubans
quadruples

Compléments sur le composé $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$

Tableau a3 1 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$

<i>Données cristallographiques</i>	
Symétrie cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbam
Paramètres de maille (Å)	a = 23.0203 (39) b = 5.4403 (09) c = 20.4391 (34)
Volume (Å ³)	V = 2559.69 (70)
Z	2
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.7107
Densité calculée	7.361g/cm ³
Couleur	transparent
Mode de balayage	ω
Θ max (°)	23.29
Espace réciproque exploré	$-24 \leq h \leq 24$, $-6 \leq k \leq 6$, $-22 \leq l \leq 22$,
Nombre de réflexions mesurées	8144
Nombre de réflexions indépendantes	1351 [R(int) = 0.0539]
μ (mm ⁻¹) (pour $\lambda K\alpha = 0.7107$ Å)	64.49
Facès utilisées pour faire les corrections d'absorption	0.00 -1.00 0.00 0.2350 , 0.00 1.00 0.00 0.2350 , -1.00 0.00 0.00 0.0220 , 1.00 0.00 0.00 0.0220 , 0.00 0.00 -1.00 0.0180 , 0.00 0.00 1.00 0.0180
<i>Affinement</i>	
Nombre de paramètres affinés	209
Méthode d'affinement	Affinement sur les F ²
R(F)[I>2 σ] = $\sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0404/0.0509
wR(F ²) [I>2 σ] = $\left[\frac{\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum W(F_o^2)} \right]^{1/2}$	0.1037/0.1086
Goof	1.097
Max/Min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³) (densité électronique)	2.298 and -3.534 e.Å ⁻³
Extinction coefficient	0.000057(14)

Tableau a3 2 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_{15,32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$

Atome	Site	Occ.	x	y	z	U or U_{eq}
<i>Rubans</i>						
Bi1	4h		0.30694(8)	0.2709(4)	1/2	0.0208(7)
Bi2	8i		0.30517(6)	0.7390(3)	0.62955(6)	0.0198(5)
Bi3	8i		0.19631(6)	0.7454(3)	0.76371(7)	0.0237(5)
Bi4	4h		0.43672(10)	0.7093(4)	1/2	0.0371(8)
Bi5	8i	0.334(9)	0.2972(6)	0.749(3)	0.8972(9)	0.014(3)
Cd5	8i	0.665(9)	0.2933(7)	0.747(4)	0.9017(11)	0.052(5)
Bi6	4g		0.04987(8)	1.2501(4)	1.00000	0.0259(7)
Cd7	8i		0.54976(16)	-0.2506(6)	0.1288(2)	0.0765(17)
O1	8i		0.2488(14)	0.500(3)	0.6976(10)	0.024(5)
O2	4f		1/2	0	0.066(2)	0.035(17)
O3	4e		1/2	-1/2	0.069(2)	0.035(17)
O4	8i		0.2520(12)	0.481(3)	0.4317(10)	0.016(4)
O5	8i		0.2507(14)	0.998(4)	0.8282(10)	0.026(8)
O6	4h		0.3499(16)	0.678(7)	1/2	0.056(11)
<i>PO₄</i>						
P1	4g		0.3279(5)	0.253(4)	0	0.037(5)
Op11	8i	0.334(9)	0.297(3)	0.318(11)	0.063(3)	0.002(14)
Op12	4g		0.3915(14)	0.248(6)	0	0.052(10)
Op13	4g	0.665(9)	0.316(4)	0.521(15)	0	0.10(3)
Op14	4g	0.334(9)	0.319(4)	-0.059(14)	0	0.01(2)
Op15	8i	0.665(9)	0.298(2)	0.19(1)	0.064(3)	0.066(15)
P2	8i		0.4140(4)	0.2089(19)	0.3815(6)	0.036(4)
Op21	8i		0.3510(9)	0.249(4)	0.3694(11)	0.039(6)
Op22	8i	0.665(9)	0.428(2)	-0.043(7)	0.393(3)	0.045(13)
Op23	8i	0.665(9)	0.445(2)	0.279(8)	0.319(2)	0.057(12)
Op24	8i	0.665(9)	0.443(2)	0.335(8)	0.445(3)	0.087(16)
Op25	8i	0.334(9)	0.444(3)	0.442(10)	0.410(4)	0.016(16)
Op26	8i	0.334(9)	0.443(3)	0.143(11)	0.306(3)	0.021(17)
Op27	8i	0.334(9)	0.419(6)	-0.05(2)	0.426(6)	0.09(4)
P3	8i		0.4027(4)	0.749(2)	0.8051(5)	0.032(3)
Op31	8i		0.3657(12)	0.747(5)	0.7436(15)	0.072(8)
Op32	8i		0.387(2)	0.972(6)	0.845(2)	0.113(15)
Op33	8i		0.4682(11)	0.751(5)	0.7962(14)	0.057(8)
Op34	8i		0.390(2)	0.521(6)	0.840(2)	0.099(13)
<i>Tunnels</i>						
Cda	8i	0.661(8)	0.5302(4)	0.3034(16)	0.3138(5)	0.141(4)
Cdb	4f	0.339(17)	1/2	0	0.2901(10)	0.091(8)

Tableau a3 3 : Coefficient d'agitation thermique isotropique (in \AA^2) for $\text{Bi}_{15,32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0235(10)	0.0164(11)	0.0226(12)	0.0032(11)	0	0
Bi2	0.0247(8)	0.0134(7)	0.0214(9)	-0.0013(7)	-0.0029(6)	0.0021(9)
Bi3	0.0313(8)	0.0172(7)	0.0224(9)	0.0004(8)	0.0040(7)	0.0008(9)
Bi4	0.0203(10)	0.0203(10)	0.0708(19)	-0.0002(14)	0	0
Bi5	0.017(5)	0.016(6)	0.008(6)	0.001(6)	0.001(4)	-0.007(6)
Cd5	0.066(10)	0.054(9)	0.035(9)	-0.003(10)	0.002(6)	0.013(8)
Bi6	0.0195(12)	0.0209(11)	0.0373(14)	0.0000(11)	0	0
Cd7	0.084(3)	0.038(2)	0.107(4)	0.005(2)	-0.064(2)	-0.005(2)
P2	0.034(6)	0.035(6)	0.039(7)	-0.005(6)	0.009(5)	0.003(6)
P1	0.023(8)	0.046(10)	0.043(10)	-0.007(11)	0	0
P3	0.035(5)	0.030(5)	0.031(6)	0.002(6)	-0.005(4)	0.002(6)
Cda	0.142(7)	0.148(7)	0.133(8)	-0.047(6)	0.020(6)	-0.018(7)
Cdb	0.104(15)	0.074(10)	0.094(18)	-0.007(10)	0	0
O2	0.02(3)	0.017(16)	0.07(4)	-0.003(17)	0	0
O3	0.02(3)	0.030(18)	0.05(4)	0.021(18)	0	0
O5	0.018(11)	0.023(13)	0.037(16)	0.002(9)	-0.01(2)	0.001(13)

Tableau a3 4 : Valeur de quelques liaison (Å) for $\text{Bi}_{15,32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$

Environnement de Bi, Cd dans les rubans

O1 - Bi2	2.31(2)	O4(i) - Bi2	2.25(2)
O1 - Bi3	2.25(2)	O4(ii) - Bi1	2.51(2)
O1(iv) - Bi2	2.34(2)	O4(iii) - Bi1	2.51(2)
O1(iv) - Bi3	2.31(2)	O4(v) - Bi2	2.24(2)
O2 - Cd7	2.19(3)	O5 - Bi3	2.28(3)
O2(vi) - Bi6	2.23(3)	O5 - Bi5	2.23(3)
O2(vii) - Bi6	2.23(3)	O5 - Cd5	2.25(3)
O3 - Cd7	2.16(3)	O5(ii) - Bi3	2.24(3)
O3(vi) - Bi6	2.27(3)	O5(ii) - Bi5	2.25(3)
O3(viii) - Bi6	2.27(3)	O5(ii) - Cd5	2.26(3)
O4 - Bi1	2.20(2)	O6 - Bi1	2.43(4)
O4(i) - Bi1	2.20(2)	O6 - Bi2	2.860(14)
		O6 - Bi4	2.01(4)
(i)	-x,-y,1+z	(v)	1/2+x,1/2-y,1+z
(ii)	1/2+x,-1/2-y,-z	(vi)	1/2+x,3/2-y,1-z
(iii)	1/2+x,-1/2-y,1+z	(vii)	-1/2+x,3/2-y,1-z
(iv)	1/2+x,1/2-y,-z	(viii)	-1/2+x,1/2-y,1-z

Environnements PO_4

P1-Op11	1.52(7)	Op21-P2-Op22	113(2)
P1-Op11(i)	1.52(7)	Op21-P2-Op23	107(2)
P1-Op14	1.71(8)	Op21-P2-Op24	118(2)
P1-Op12	1.46(4)	Op22-P2-Op23	106(3)
Op11-P1-Op11(i)	117(4)	Op22-P2-Op24	100(3)
Op11-P1-Op14	100(3)	Op23-P2-Op24	112(3)
Op11-P1-Op12	118(3)	P2-Op21	1.49(2)
Op11(i)-P1-Op11	117(4)	P2-Op25	1.56(6)
Op11(i)-P1-Op14	100(3)	P2-Op26	1.72(7)
Op11(i)-P1-Op12	118(3)	P2-Op27	1.67(12)
Op14-P1-Op12	96(3)	Op21-P2-Op25	112(3)
P1-Op12	1.46(4)	Op21-P2-Op26	105(3)
P1-Op13	1.48(8)	Op21-P2-Op27	107(5)
P1-Op15	1.52(6)	Op25-P2-Op26	109(4)
P1-Op15(i)	1.52(6)	Op25-P2-Op27	116(5)
Op12-P1-Op13	101(4)	Op26-P2-Op27	107(5)
Op12-P1-Op15	116(2)	P3-Op31	1.52(3)
Op12-P1-Op15(i)	116(2)	P3-Op32	1.46(4)
Op13-P1-Op15	98(3)	P3-Op33	1.50(4)
Op13-P1-Op15(i)	98(3)	P3-Op34	1.52(3)
Op15-P1-Op15(i)	120(3)	Op31-P3-Op32	107(2)
Op15(i)-P1-Op15	120(3)	Op31-P3-Op33	109(2)
P2-Op21	1.49(2)	Op31-P3-Op34	117.3(16)
P2-Op22	1.43(4)	Op32-P3-Op33	112(3)
P2-Op23	1.52(5)	Op32-P3-Op34	105(2)
P2-Op24	1.62(5)	Op33-P3-Op34	107(2)

Environnement du Cd dans les tunnels

Cda - OP22	2.36(5)	Cdb - OP26	2.26(3)
Cda - OP23	1.97(5)	Cdb - OP26	2.26(3)
Cda - OP23	2.35(5)	Cdb - OP34	1.85(5)
Cda - OP31	2.68(3)	Cdb - OP34	1.85(5)
Cda - OP34	2.27(3)		

Compléments sur le composé $\text{Bi}_{5.62}\text{Cu}_{2.07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$

Tableau a3 5 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{5.62}\text{Cu}_{2.07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$

Données cristallographiques	
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/m$
Paramètres de maille (Å)	$a = 11.5915 (30)$
	$b = 5.3227 (13)$
	$c = 24.7043 (62)$
	$\beta = 91.020 (5)^\circ$
Volume (Å ³)	$V = 1526.2 (7)$
Z	4
Collecte des intensités	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.7107
Densité calculée	7.341g/cm ³
Couleur	vert
Mode de balayage	ω
Θ max (°)	23.29
Espace réciproque exploré	$-14 \leq h \leq 14, -6 \leq k \leq 6, -31 \leq l \leq 31,$
Nombre de réflexions mesurées	5702
Nombre de réflexions indépendantes	2053
μ (mm ⁻¹) (pour $\lambda K\alpha = 0.7107$ Å)	62.82
Faces utilisées pour faire les corrections d'absorption	0.00 1.00 0.00 0.100
	0.00 $\bar{1}$.00 0.00 0.100
	1.00 0.00 0.00 0.010
	$\bar{1}$.00 0.00 0.00 0.010
	0.00 0.00 $\bar{1}$.00 0.017
	0.00 0.00 $\bar{1}$.00 0.017
	1.00 $\bar{1}$.00 $\bar{7}$.00 0.055
Affinement	
Nombre de paramètres affinés	225
Méthode d'affinement	Affinement sur les F^2
$R(F)[I > 2\sigma I] = \sum \ F_o\ - F_c / \sum F_o $	0.0731/0.1022
$wR(F^2) [I > 2\sigma I] = \left[\frac{\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum W(F_o^2)} \right]^{1/2}$	0.1544/0.1662
Goof	1.042
Max/Min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³) (densité électronique)	0.79/0.01e.Å ⁻³

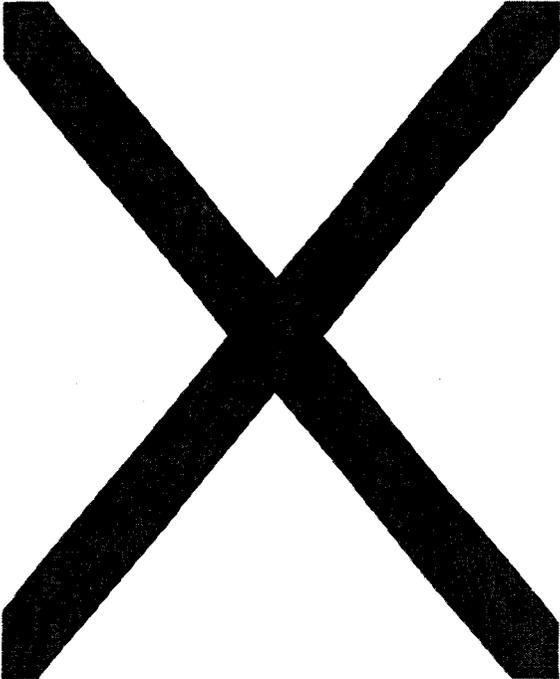
Tableau a3 6 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $Bi_{5.62}Cu_{2.07}(PO_4)_3O_6$ 

Tableau a3 7 : Coefficients d'agitation thermique anisotropique (\AA^2) pour $\text{Bi}_{5,62}\text{Cu}_{2,07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0198(18)	0.0181(19)	0.0158(17)	0.000	-0.0001(14)	0.000
Bi2	0.0184(17)	0.0156(19)	0.0168(17)	0.000	0.0050(13)	0.000
Bi3	0.0213(18)	0.0200(16)	0.0150(17)	0.000	0.0039(14)	0.000
Bi4	0.0189(17)	0.0213(18)	0.0158(16)	0.000	-0.0009(13)	0.000
Bi5	0.0219(19)	0.016(2)	0.0243(18)	0.000	0.0062(15)	0.000
Bi6	0.0176(17)	0.051(2)	0.0108(15)	0.000	0.0014(13)	0.000
Bi7	0.025(2)	0.023(2)	0.0223(18)	0.000	0.0107(15)	0.000
Bi8	0.0174(17)	0.0124(18)	0.0217(17)	0.000	0.0017(13)	0.000
Bi9	0.0165(17)	0.0317(18)	0.0152(17)	0.000	-0.0010(13)	0.000
Cu11	0.019(6)	0.000(5)	0.079(8)	0.000	0.056(6)	0.000
Cu12	0.046(8)	0.0327(7)	0.048(8)	0.000	-0.002(6)	0.000
Cu13	0.08(3)	0.07(3)	0.06(3)	0.000	-0.002(6)	0.000
Bi13	0.009(8)	0.000(8)	0.027(11)	0.000	-0.009(7)	0.000
Bi14	0.020(2)	0.061(2)	0.042(2)	0.000	0.0005(18)	0.000
P1	0.014(11)	0.046(15)	0.020(12)	0.000	0.014(9)	0.000
P2	0.027(15)	0.08(2)	0.024(14)	0.000	0.012(11)	0.000
P3	0.020(17)	0.09(3)	0.11(3)	0.000	-0.016(18)	0.000
P5	0.000(9)	0.031(13)	0.025(12)	0.000	0.000(8)	0.000
P6	0.018(14)	0.10(3)	0.06(2)	0.000	-0.003(14)	0.000

Tableau a3 8 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{5,62}\text{Cu}_{2,07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$

<i>Environnement de Bi, Cu, dans les rubans</i>			
O1 - Bi1 *2	2.27(3)	O5 - Bi5 *2	2.31(3)
O1 - Bi3 *2	2.29(3)	O5 - Cu11 *2	2.02(3)
O1 - Bi3 *2	2.30(3)	O5 - Cu13 *2	2.06(5)
O1 - Bi2 *2	2.29(3)	O5 - Bi8 *2	2.26(3)
		O5 - Bi13 *2	2.04(4)
O2 - Bi1 *2	2.32(3)	O6 - Bi2	2.72(8)
O2 - Bi7 *2	2.28(3)	O6 - Bi3	2.83(1)
O2 - Bi2 *2	2.37(3)	O6 - Bi14	2.06(8)
O2 - Bi4 *2	2.21(3)	O6 - Bi14	2.94(4)
O3 - Bi5 *2	2.23(4)	O7 - Bi9	1.99(5)
O3 - Bi6 *2	2.30(3)	O7 - Bi5	2.82(5)
O3 - Bi6 *2	2.34(4)	O7 - Bi6	2.85(1)
O3 - Bi8 *2	2.26(3)	O7 - Bi8	2.94(6)
O4 - Bi7 *2	2.32(4)		
O4 - Bi4 *2	2.31(4)		
O4 - Bi10 *2	2.15(4)		
O4 - Cu12 *2	2.05(4)		
<i>Environnement PO₄</i>			
P1 - O11	1.45(6)	O11 - P1 - O13 *2	104.47(2)
P1- O12	1.58(7)	O12 - P1 - O13 *2	107.83(2)
P1- O13 *2	1.51(5)	O11 - P1 - O12	119.24(4)
		O13 - P1 - O13	113.16(1)
P2 - O21	1.46(5)	O23 - P2 - O23	101.20(1)
P2- O22	1.59(5)	O22 - P2 - O23 *2	111.76(2)
P2- O23 *2	1.42(6)	O21 - P2 - O23 *2	111.60(2)
		O21 - P2 - O22	108.81(3)
P3 - O31	1.57(7)	O32 - P3 - O32	103.79(1)
P3- O32 *2	1.44(9)	O32 - P3 - O33 *2	103.45(2)
P3- O33	1.50(3)	O31 - P3 - O32 *2	110.14(2)
		O31 - P3 - O33	123.94(4)
P4 - O41	1.51(5)	O42 - P4 - O42	105.22(1)
P4- O42 *2	1.51(6)	O42 - P4 - O43 *2	105.42(2)
P4- O43	1.36(10)	O42 - P4 - O41 *2	106.24(2)
		O41 - P4 - O43	126.41(5)
P5 - O51	1.56(6)	O52 - P5 - O52	109.66(1)
P5- O52 *2	1.57(3)	O52 - P5 - O53 *2	106.36(2)
P5- O53	1.57(6)	O51 - P5 - O52 *2	111.51(2)
		O51 - P5 - O53	111.19(4)
P6 - O61 *2	1.59(7)	O61 - P6 - O62 *2	102.50(3)
P6- O62	1.49(7)	O62 - P6 - O63 *2	118.99(2)
P6- O63	1.30(13)	O62 - P6 - O63 *2	117.55(2)
		O61 - P6 - O63 *2	118.55(2)
		O63 - P6 - O63	99.10(1)

Compléments sur le composé $\text{Bi}_6\text{ZnF}_2\text{O}_6(\text{PO}_4)_2$

Tableau a3 9 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_6\text{ZnF}_2\text{O}_6(\text{PO}_4)_2$

<i>Données cristallographiques</i>	
Symétrie cristalline	monaclinique
Groupe d'espace	A2/a
Paramètres de maille (Å)	a = 15.989 (7) b = 5.430 (2) c = 16.409 (7) $\beta = 110.002 (6)^\circ$
Volume (Å ³)	V = 1338.6 (10)
Z	4
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.7107
Densité calculée	4.001g/cm ³
Couleur	transparent
Mode de balayage	ω
Θ max (°)	28.62
Espace réciproque exploré	$-20 \leq h \leq 21$, $-7 \leq k \leq 6$, $-21 \leq l \leq 21$,
Nombre de réflexions mesurées	3782
Nombre de réflexions indépendantes	1288 [R(int) = 0.0576]
μ (mm ⁻¹) (pour $\lambda K\alpha = 0.7107$ Å)	64.49
Facès utilisées pour faire les corrections d'absorption	1.00 0.00 0.00 0.036 -1.00 0.00 0.00 0.036 0.00 1.00 0.00 0.200 0.00 -1.00 0.00 0.200 1.00 0.00 -3.00 0.050 -1.00 0.00 3.00 0.050 0.00 -1.00 4.00 0.020
<i>Affinement</i>	
Nombre de paramètres affinés	76
Méthode d'affinement	Affinement sur les F ²
$R(F)[I > 2\sigma I] = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0461/0.0593
$wR(F^2)[I > 2\sigma I] = \left[\frac{\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum W(F_o^2)} \right]^{1/2}$	0.1118
Goof	1.001
Max/Min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³) (densité électronique)	5.240 and -4.235 e.Å ⁻³

Tableau a3 10 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $Bi_6ZnF_2O_6(PO_4)_2$

Atome	Site	X	Y	Z	Ueq ou Uiso
<i>Rubans</i>					
Bi1	8f	0.15977(4)	0.03831(12)	0.22304(4)	0.0110(2)
Bi2	8f	0.32657(4)	0.03562(12)	0.44053(4)	0.0106(2)
Bi3	8f	0.33775(4)	0.03742(12)	0.11645(5)	0.0127(2)
Zn4	4a	0.0000	0.0000	0.0000	0.0122(6)
O0	8f	0.2557(6)	0.279(2)	0.1717(7)	0.007(2)
O1	4e	0.2500	0.293(3)	0.0000	0.012(3)
O2	8f	0.2406(7)	0.267(2)	0.3329(7)	0.014(3)
O3	4e	0.2500	0.278(3)	0.5000	0.011(3)
O4	8f	0.1280(6)	0.0336(19)	0.0474(6)	0.004(2)
<i>PO₄</i>					
P1	8f	-0.0018(3)	0.4975(8)	0.1451(3)	0.0089(8)
O5	8f	0.0864(9)	0.450(3)	0.2196(10)	0.032(3)
O6	8f	-0.0777(9)	0.547(3)	0.1795(9)	0.030(3)
O7	8f	-0.0244(9)	0.267(2)	0.0875(9)	0.028(3)
O8	8f	0.0092(8)	0.724(3)	0.0931(9)	0.032(4)

Tableau a3 11 : Valeur de quelques liaisons (Å) for $Bi_6ZnF_2O_6(PO_4)_2$

<i>Environnement des cations Bi, Zn</i>			
Ox - Biy		Ox - Biy	d (Å)
O0-Bi1*2	2.281(11)	O3-Bi1*2	2.517(14)
O0-Bi2	2.326(11)	O3-Bi2	2.237(10)
O0-Bi3	2.237(10)	O3-Bi3	2.401(10)
O1-Bi2*2	2.326(11)	O4-Bi1	2.858(11)
O1-Bi3*2	2.389(9)	O4-Bi2*2	2.817(10)
		O4-Bi3	2.679(10)
O2-Bi1*2	2.561(11)	O4-Zn4	1.982(10)
O2-Bi2	2.238(10)		
O2-Bi3	2.389(9)	O7-Zn4	2.146(14)
		O8-Zn4	2.081(14)

<i>Environnement des PO₄</i>			
P1 - Ox	D (Å)	Ox P1 - Oy	Angle (°)
P1 - O6	1.527(13)	O6 - P1 - O7	108.8(7)
P1 - O7	1.534(14)	O6 - P1 - O5	111.3(9)
P1 - O5	1.540(14)	O7 - P1 - O5	108.2(8)
P1 - O8	1.543(14)	O6 - P1 - O8	108.6(7)
		O7 - P1 - O8	110.9(7)
		O5 - P1 - O8	109.0(8)

Compléments sur le composé $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$

(1) Résultats de la maille moyenne

Tableau a3 12 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure réalisée dans la maille moyenne $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$

<i>Données cristallographiques</i>	
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	I2/m
Paramètres de maille (Å)	a = 3.8800 (8) b = 14.9002 (30) c = 3.8900 (8) $\beta = 90.64(3)^\circ$
Volume (Å ³)	V = 225.48 (6)
Z	8
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.7107
Densité calculée	24.168g/cm ³
Couleur	vert
Mode de balayage	ω
Θ max (°)	29.47
Espace réciproque exploré	$-5 \leq h \leq 5, -20 \leq k \leq 19, -5 \leq l \leq 5,$
Nombre de réflexions mesurées	1046
Nombre de réflexions indépendantes	296
μ (mm ⁻¹) (pour $\lambda K\alpha = 0.7107$ Å)	254.89
Faces utilisées pour faire les corrections d'absorption	/
<i>Affinement</i>	
Nombre de paramètres affinés	23
Méthode d'affinement	Affinement sur les F ²
$R(F)[I > 2\sigma I] = \sum \ F_o\ - F_c / \sum F_o $	0.0611/0.0687
$wR(F^2) [I > 2\sigma I] = \left[\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum W(F_o^2) \right]^{1/2}$	0.1469
Goof	1.069
Max/Min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³) (densité électronique)	0.52/0.01e.Å ⁻³

Tableau a3 13 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $Bi_6Cu_1P_2O_{14}F_2$

Atome	Occ.	X	Y	Z	Uiso
<i>Rubans</i>					
Bi1		-0.5	0.16609(7)	-0.5	0.0316(7)
O0		0	-0.2502(12)	-0.5	0.024(4)
<i>Inter rubans</i>					
Cu1	0.66)	0	0	0	0.014(6)
P	0.33	-0.890(33)	0	-0.045(55)	0.019(31)
O1	0.46(8)	0	-0.105(5)	0	0.15(3)
O3	0.11(5)	0)	0	0.5	0.10(6)
O2	0.11(4)	-0.5	0	0	0.07(5)

Tableau a3 14 : Distances caractéristiques (Å) pour $Bi_6Cu_1P_2O_{14}F_2$

Cux - Oy	d(Å)	$\alpha(^{\circ})$
Cu1-O1*2	1.58(5)	
Cu1-O3*2	1.95(1)	
Cu1-O2*2	1.94(1)	
	O1-Cu1-O2*4	90
	O1-Cu1-O3*4	90
	O1-Cu1-O1	180
Bix - Oy	d(Å)	
Bi2-O1*2	2.87(4)	
Bi2-O0*4	2.310(10)	

(2) Résultats de la maille de surstructure

Tableau a3 15 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure réalisée dans la grande maille $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$

<i>Données cristallographiques</i>		
Symétrie cristalline	Triclinique	
Groupe d'espace	C1	
Paramètres de maille (Å)	a = 16.6242 (28)	$\alpha = 90.217(3)^\circ$
	b = 5.4795 (9)	$\beta = 110.384 (3)^\circ$
	c = 7.9914 (14)	$\gamma = 89.997(3)^\circ$
Volume (Å ³)	V = 682.37 (6)	
Formule	Bi ₆ Cu ₁ P ₂ O ₁₅ F ₁	
Z	2	
<i>Collecte des intensités</i>		
Diffractomètre	Bruker SMART CCD	
λ (MoK α (monochromateur graphite)) (Å)	0.7107	
Densité calculée	16.47g/cm ³	
Couleur	vert	
Mode de balayage	ω	
Θ max (°)	28.09	
Espace réciproque exploré	-21 \leq h \leq 20 , -7 \leq k \leq 7 , -10 \leq l \leq 10,	
Nombre de réflexions mesurées	2520	
Nombre de réflexions indépendantes	2281	
μ (mm ⁻¹) (pour $\lambda\text{K}\alpha = 0.7107 \text{ \AA}$)	168.76	
Facteur de regroupement après corrections d'absorption	0.035	
Faces utilisées pour faire les corrections d'absorption	/	
<i>Affinement</i>		
Nombre de paramètres affinés	130	
Méthode d'affinement	Affinement sur les F	
$R(F) [I > 3\sigma I] = \sum \ F_o\ - F_c / \sum F_o $	0.0512/0.0664	
$wR(F) [I > 3\sigma I] = \left[\frac{\sum W(F_o - F_c)^2}{\sum W(F_o^2)} \right]^{1/2}$	0.0533/0.0608	
Goof	3.87	
Max/Min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³) (densité électronique)	4.63/-3.85e.Å ⁻³	

Tableau a3 16 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $Bi_6Cu_1P_2O_{14}F_2$

Atome	Occ	Y	Z	U_{eq}	
<i>Feuillets</i>					
Bi1	0.4687	0.2529	0.3288	0.0417(14)	
Bi2	0.6872(3)	0.2653(13)	0.6594(7)	0.0278(10)	
Bi3	0.6358(3)	0.7583(14)	0.3110(7)	0.0257(12)	
Bi1b	-0.4738(3)	-0.2338(15)	0.6558(8)	0.0370(14)	
Bi2b	-0.7060(4)	-0.2450(16)	0.3067(7)	0.0367(14)	
Bi3b	-0.64700(14)	-0.7413(15)	0.6418(4)	0.0343(12)	
O1	-0.595(4)	-0.502(10)	0.476(8)	0.029(13)	
O2	0.579(3)	0.008(11)	0.495(6)	0.019(13)	
O3	0.581(3)	0.517(9)	0.485(6)	0.010(10)	
O4	-0.591(2)	-0.994(7)	0.464(5)	0.005(8)	
O5	-0.757(3)	-0.504(8)	0.474(5)	0.001(8)	
O6	-0.762(4)	0.029(12)	0.455(8)	0.040(16)	
<i>Inter-feuillet</i>					
Cua	0.58(1)	0.4084	-0.2322	-0.0149	0.0251(10)
Bia	0.42(1)	0.4084(6)	-0.232(2)	-0.0149(11)	0.0251(10)
P2		-0.7415(13)	0.274(4)	-0.005(3)	0.0099(13)
P3		0.5579(12)	0.258(4)	-0.018(2)	0.0099(13)
Oa		-0.738(4)	-0.698(19)	0.162(9)	0.09(2)
Ob		-0.688(3)	0.489(8)	-0.058(6)	0.032(10)
Oc		0.458(5)	-0.267(18)	0.219(10)	0.08(2)
Od		-0.677(5)	0.053(12)	0.055(9)	0.055(17)
Oe		0.593(4)	0.195(11)	-0.162(8)	0.062(11)
Of		-0.886(2)	-0.230(14)	0.168(5)	0.039(8)
Og		-0.992(6)	-0.997(17)	-0.045(13)	0.08(3)
Oh		0.368(3)	-0.245(12)	-0.257(6)	0.035(10)
Oi		-0.816(3)	0.198(11)	-0.158(8)	0.062(11)
Oj		0.491(4)	0.045(9)	-0.042(8)	0.039(13)

Tableau a3 17 : Coefficients d'agitation thermique anisotropique (\AA^2) pour $Bi_6Cu_1P_2O_{14}F_2$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0075(11)	0.080(3)	0.045(2)	0.006(2)	0.0179(11)	0.022(3)
Bi2	0.0237(14)	0.027(2)	0.0225(12)	0.0046(19)	-0.0045(10)	0.0112(17)
Bi3	0.0175(15)	0.040(3)	0.0247(14)	0.005(2)	0.0136(12)	0.002(2)
Bi1b	0.039(2)	0.036(2)	0.045(2)	0.009(2)	0.0252(15)	0.014(2)
Bi2b	0.061(2)	0.028(2)	0.0309(18)	-0.002(2)	0.0283(16)	0.002(2)
Bi3b	0.0208(14)	0.067(3)	0.0090(10)	-0.001(2)	-0.0029(9)	-0.0114(16)
Cua	0.0245(14)	0.0180(14)	0.0395(17)	0.002(2)	0.0197(12)	-0.003(3)
Bia	0.0245(14)	0.0180(14)	0.0395(17)	0.002(2)	0.0197(12)	-0.003(3)

Tableau a3 18 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$

Ox-Biy	d(Å)	Ox-Biy	d(Å)
O1-Bi1	2.28(7)	O4-Bi1	2.18(4)
O1-Bi1b	2.50(5)	O4-Bi1b	2.41(3)
O1-Bi2b	2.34(5)	O4-Bi2b	2.34(4)
O1-Bi3b	2.24(7)	O4-Bi3b	2.39(4)
O2-Bi1	2.29(5)	O5-Bi2	2.49(5)
O2-Bi2	2.30(5)	O5-Bi3	2.23(4)
O2-Bi3	2.42(6)	O5-Bi2b	2.30(5)
O2-Bi1b	2.23(6)	O5-Bi3b	2.26(4)
O3-Bi1	2.34(4)	O6-Bi2	2.53(7)
O3-Bi2	2.29(4)	O6-Bi3	2.10(6)
O3-Bi3	2.32(5)	O6-Bi2b	2.30(7)
O3-Bi1b	2.33(5)	O6-Bi3b	2.34(6)
Oa-Bi2b	2.71(10)	Of-Bi2b	2.80(4)
Oa-Bi3	2.75(8)	Of-Bi3	2.88(7)
Oc-Bi1	2.97(10)	Oh-Bi1b	2.94(6)
Oc-Bi1	2.76(10)	Oh-Bi2	2.84(5)
Oc-Bi3	2.78(8)		
Oe-Bi1b	2.78(6)	Oi-Bi2	2.79(6)
Oe-Bi2	2.48(7)	Oi-Bi1b	2.55(5)

Cua-O _y	d(Å)	α (°)	P _x -O _y	d(Å)	α (°)
Cua-Ob	2.15(4)		P2-Oa	1.33(8)	
		98(3)	Oa-P2-Ob		110(5)
		92(2)	Oa-P2-Od		90(5)
		93(3)	Oa-P2-Oi		127(4)
		80(2)	P2-Ob	1.63(5)	
		165.8(19)	Ob-P2-Od		105(4)
Cua-Oc;	1.77(7)		Ob-P2-Oi		111(3)
		85(3)	P2-Od	1.57(7)	
		87(4)	Od-P2-Oi		109(4)
		170(4)	P2-Oi	1.47(5)	
		96(3)			
Cua-Od	2.31(8)		P3-Oe	1.51(7)	
		171(3)	Oe-P3-Of		120(3)
		105(2)	Oe-P3-Og		115(5)
		91(3)	Oe-P3-Oj		101(4)
Cua-Og	2.28(10)		P3-Of	1.46(4)	
		83(3)	Of-P3-Og		103(4)
		86(3)	Of-P3-Oj		109(4)
Cua-Oh	1.81(5)		P3-Og	1.55(10)	
		86(2)	Og-P3-Oj		108(4)
Cua-Oj	2.11(6)		P3-Oj	1.58(6)	

Chapitre III :

**Des composés ordonnés versus
désordonnés ?**

Nous avons jusqu'à présent distingué deux sortes de composés sous les appellations génériques composés « ordonnés » et « désordonnés ». Qu'en est-il vraiment de la réelle nature du désordre dans les oxyphosphates de bismuth présentés? S'agit-il d'un ordre à plus ou moins longue distance ou de phénomènes à longues périodicités (incommensurabilité ?)? S'agit-il d'un désordre dynamique ou statique, d'un désordre de composition? Dans ce chapitre, nous allons tenter de répondre à toutes ces questions en utilisant diverses analyses, en sondant différents volumes de la matière...

I - Des composés désordonnés ?

1 - Diffraction des rayons X :

Comme nous l'avons déjà décrit, il semblerait que le «désordre» soit une conséquence de la nature mixte ou non des bouts de chaînes. Dans tous les cas il se caractérise au niveau de la DRX :

- par une occupation mixte $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ de ces sites,
- par une impossibilité de caractériser de manière nette les groupements PO_4 (nombreuses configurations très déformées, nombreux pics de densité électronique résiduelle),
- ou par une occupation erratique des tunnels dont la coordination est assurée par les sommets des phosphates.

La «zone désordonnée» est représentée sur les structures suivantes par les anneaux séparant les rubans cationiques (figure 3 1).

Les structures cristallographiques moyennes de ces composés ont donc été déterminées mais il faut préciser que par DRX :

- ❧ aucun indice de surstructure n'a pu être mis en évidence, ni sur poudre ni sur monocristal.

que la flexibilité chimique de nos composés (mixité des bouts de rubans et occupation des tunnels ajustables) implique la possibilité de domaines de solution solide certes très étroits, mais réels.

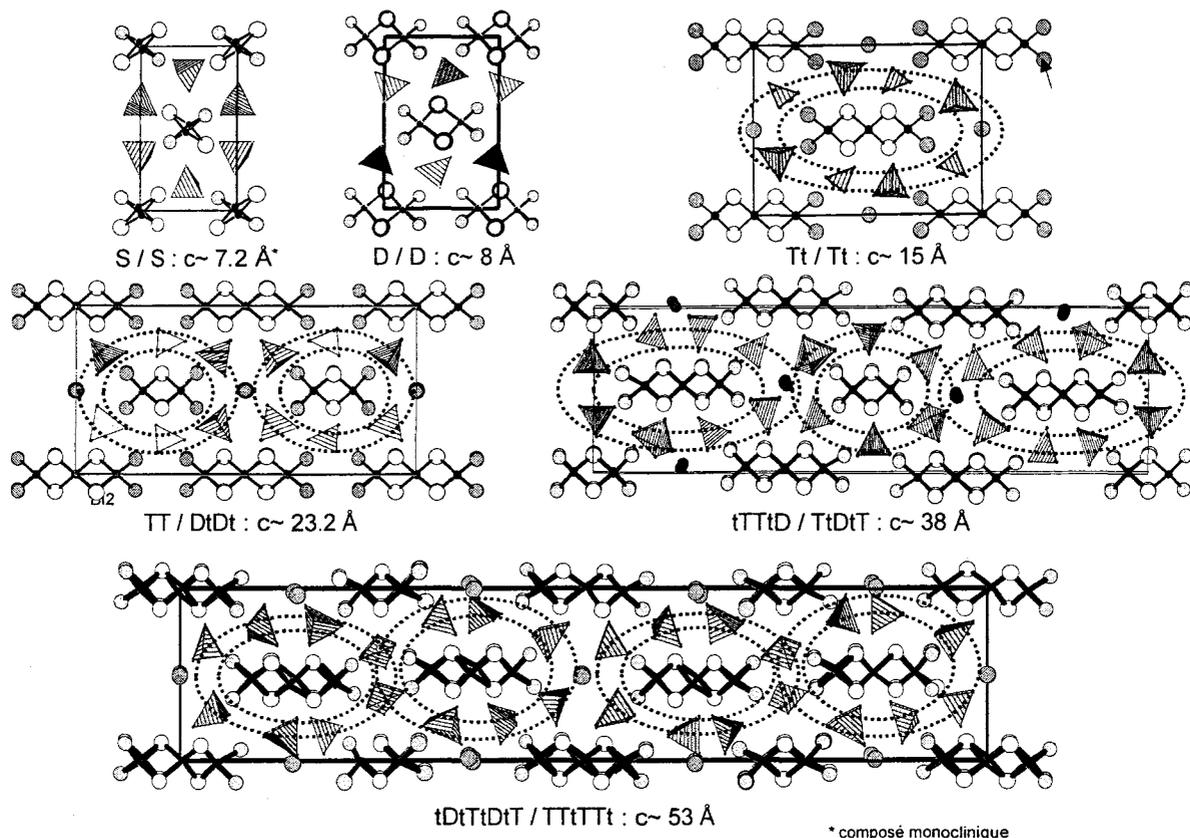


Figure 3 1: Ensemble des phases de rubans simples $n \leq 3$ tétraédres présentées dans le chapitre précédent et qui présentent un désordre statistique important dans l'espace inter-rubans.

2 - Etude par diffraction des neutrons

Devant la difficulté de localiser les atomes d'oxygène liés aux atomes de phosphore par diffraction des rayons X, nous avons entrepris une étude par diffraction des neutrons. En effet le poids de l'oxygène vis à vis des neutrons est beaucoup plus important et surtout voisin de celui des autres atomes présents dans l'échantillon. A titre informatif, les facteurs de diffusion et longueurs de Fermi des atomes mis en jeu dans les échantillons analysés sont présentés dans le tableau 3 1.

Seuls les composés désordonnés de séquence Tt / Tt ($M = \text{Co}, \text{Zn}$ et Mn) ont pu être analysés car tous les autres composés désordonnés contiennent du cadmium qui absorbe le faisceau de

neutrons. Nous avons affiné les données de DRX et de diffraction des neutrons de manière combinée, la première permettant la localisation précise des atomes lourds et la seconde étant essentiellement utilisée pour localiser les atomes d'oxygène.

Tableau 3 1 : Importance relative des différents atomes présents dans nos échantillons vis à vis de la diffraction des rayons X et des neutrons.

Atome	Contribution RX Z	Contribution des neutrons b(10 ⁻¹² cm)
O	8	0.5805
P	15	0.513
Zn	30	0.568
Mn	25	-0.373
Co	27	0.25
Bi	83	0.85256

2 - 1 Partie expérimentale.

Neutrons : Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été collectés à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble sur la ligne haute résolution D1A, à température ambiante, dans les conditions expérimentales résumées dans le tableau a5 1 de l'annexe 5. La longueur d'onde du faisceau incident, de 1.5936 Å, est sélectionnée par utilisation d'un monochromateur au germanium. Environ 4 g de chaque échantillon sont placés dans un cylindre de vanadium (transparent au faisceau de neutrons) de 8 mm de diamètre. Un domaine angulaire allant de - 7.45 à 162.00° est couvert. Les diagrammes de certains composés ont également été collectés à 20 K sur le diffractomètre D2b (ILL Grenoble).

RX : Les analyses de diffraction X ont été réalisées au laboratoire, sur un diffractomètre SIEMENS D5000 (radiation Cu-K_α, monochromateur arrière).

Affinement :

Le décalage d'origine et les paramètres de maille ont été affinés.

Une fonction de profil de type pseudo-voigt a été utilisée pour déterminer le profil des diagrammes obtenus : les paramètres U, V, W et η ont été affinés.

2 - 2 Principe de l'affinement

Etant donné les nombreuses instabilités de l'affinement, la méthode suivante a été appliquée : une fois le pattern matching effectué sur chacun des diagrammes collectés, un modèle provenant de l'affinement structural sur monocristal a été introduit (poids DRX majoritaire). Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation des atomes de bismuth et de cobalt, manganèse ou zinc sont d'abord affinés. Le poids relatif des données de diffraction de neutrons est ensuite augmenté. Les coordonnées des atomes des rubans et des tunnels sont fixés. Par contre les coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène et de phosphore vont être affinés. Les poids respectifs de l'affinement RX et neutron sont ensuite remis à des valeurs égales, conduisant à des facteurs d'accord relativement bons et donnés dans les tableaux 1 et 2 de l'annexe 5. Le principe même de ce cheminement est bien mis en évidence sur la figure 3 2. En général des configurations des PO_4 supplémentaires sont localisées mais il existe encore de nombreux résidus sur les cartes de Fourier différence caractéristiques d'un problème sur les phosphates.

Les coordonnées atomiques, coefficients thermiques et principales distances obtenus pour les composés au cobalt et au zinc sont présentés dans les tableaux a5 2 – 8 de l'annexe 5.

2 - 3 Résultats et discussion

Les résultats confirment fort heureusement la présence de sites mixtes des bouts de rubans et la répartition particulière des cations M^{2+} dans les tunnels. La diffraction des neutrons permet ici de mettre en évidence la présence d'au moins quatre configurations différentes et très distordues autour de l'atome de phosphore pour les échantillons au cobalt et au zinc. Ce point est important car seules deux configurations avaient pu être isolées par diffraction des rayons X sur monocristal. Néanmoins la densité électronique résultante en fin d'affinement et la valeur élevée des coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes d'oxygène des groupements phosphate nous conduisent à penser que cette solution n'est que moyenne.

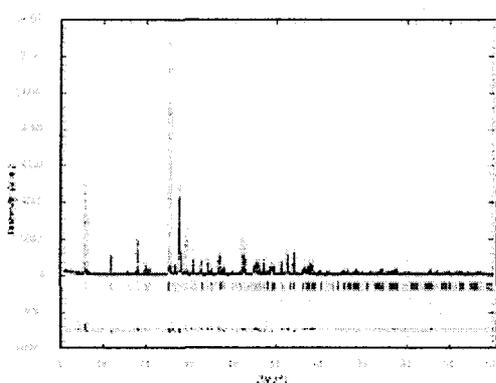
En ce qui concerne le composé au manganèse, la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire localisé à proximité des bouts de chaînes ($\text{M} - \text{O} = 1.69 \text{ \AA}$), mis en évidence à

la fin de l'affinement structural, induit un certain doute quant à la seule présence de Mn^{2+} uniquement dans la structure. En effet Mn^{5+} se place idéalement en coordination tétraédrique avec des distances Mn - O de l'ordre de 1.65 Å. Le tétraèdre complet n'a pu être localisé. L'affinement structural converge beaucoup plus difficilement pour le composé au manganèse. On peut noter les différences suivantes avec les composés au Zn et Co:

1ère étape:

affinement des atomes lourds: poids sur la DRX

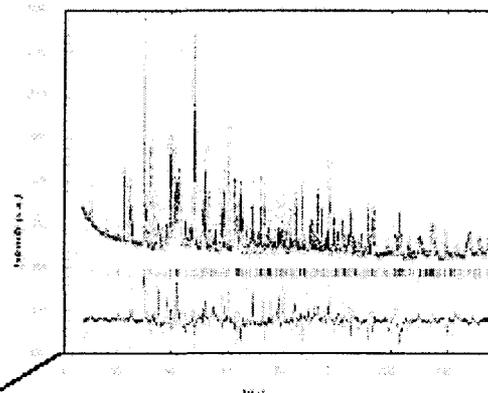
Résidu RX après affinement des atomes lourds - R= 5.56%



2ème étape:

visualisation du résultat sur le diagramme de neutrons.

Résidu neutron après insertion des rubans affinés par DRX - R= 26.84%

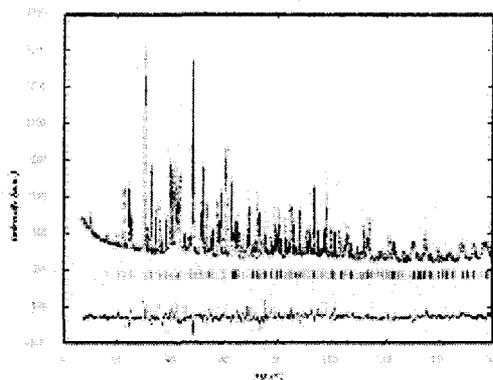


PO₄ trop distordus

3ème étape:

affinement des atomes P et O: poids majoritaire sur les neutrons

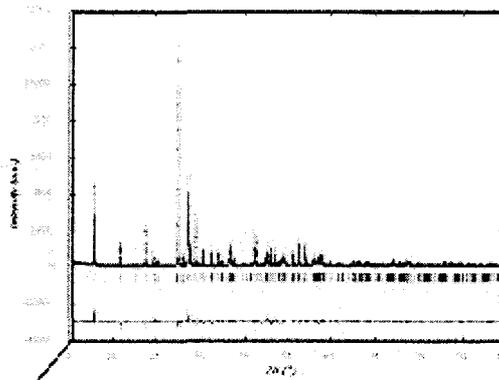
Résidu neutron en fin d'affinement: O, P affinés aux neutrons - R= 7.31%:



4ème étape:

poids identique RX/neutrons

Résidu RX en fin d'affinement: O, P provenant de l'affinement neutrons neutrons - R= 8.01%



PO₄ réalistes:

convergence des deux jeux de données

Figure 3 2 : Explication des différentes étapes ayant conduit à l'affinement combiné de données de diffraction RX/neutrons dans les phases de séquence Tt / Tt.

- (1) La présence d'un atome d'oxygène supplémentaire ayant un taux d'occupation faible. Il est lié au manganèse des bouts de chaînes.
- (2) La présence d'au moins cinq configurations différentes statistiquement distribuées autour de l'atome de phosphore (figure 3 3).
- (3) Une distorsion importante dans le ruban Bi/Mn - O par comparaison avec les deux cas précédents.

Des expériences complémentaires comme de la diffraction des neutrons utilisant une longueur d'onde plus appropriée ou une mesure d'EXAFS (sur le seuil du manganèse) sont nécessaires pour conclure.

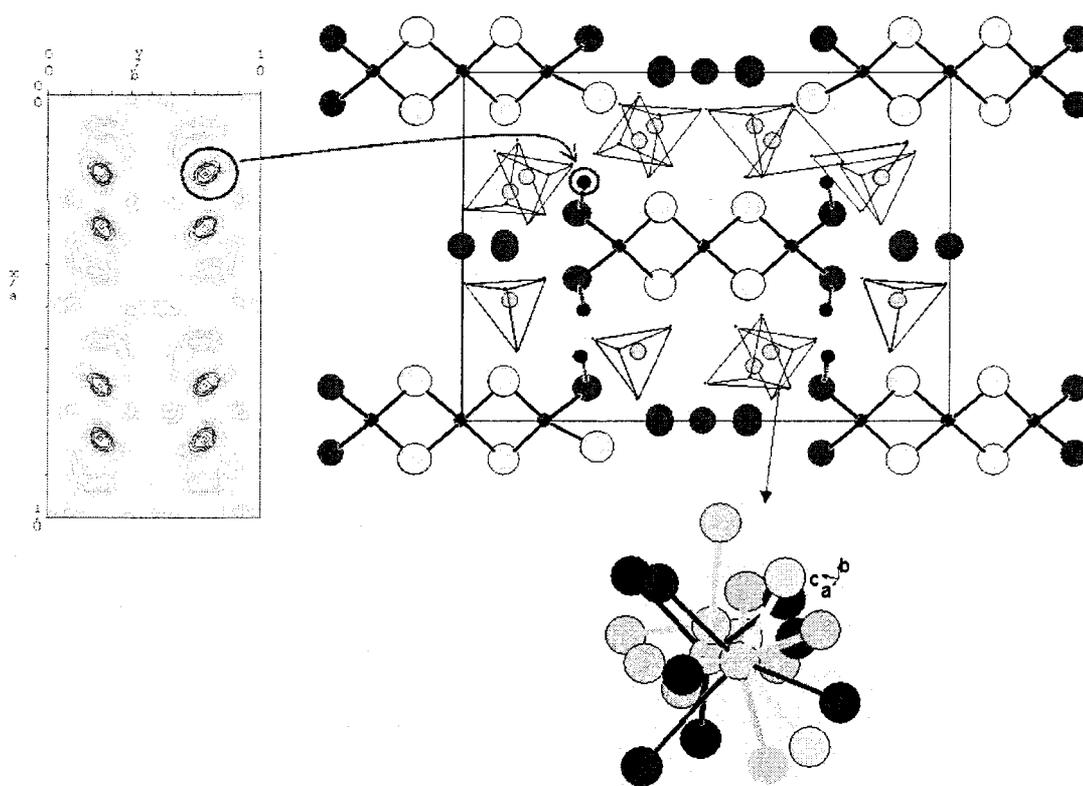


Figure 3 3 : Mise en évidence du désordre dans la structure au manganèse. La carte de Fourier-Différence montre la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire à proximité de l'atome de manganèse situé au bout des rubans.

Cette étude par diffraction des neutrons nous a permis de confirmer les multiples configurations présentes autour de l'atome de phosphore dont l'existence rend difficile une caractérisation structurale précise.

De manière générale, la diffraction des neutrons :

↻ ne permet pas de solutionner le problème de localisation des phosphates, même si leur détermination est plus complète.

↻ ne montre aucun phénomène supplémentaire de type surstructure ou autre comme observé en DRX.

↻ conduit aux mêmes résultats suite à l'étude à basse température (20 K) ce qui implique un désordre plutôt statique que dynamique.

3 - Observation du désordre par spectroscopie infrarouge

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Spectrochimie Infra-rouge et Raman de l'université de Lille sur un spectromètre Perkin-Elmer équipé d'un atténuateur ATR (total reflectance accessory) et d'une presse permettant d'obtenir un très bon contact entre le cristal et le film. Les échantillons sont mesurés à l'aide d'un cristal de diamant en forme de prisme. Les spectres obtenus ont une échelle d'absorbance correspondant à $\log(R_{\text{référence}}/R_{\text{échantillon}})$ avec R le coefficient de réflexion interne de l'appareil. Les spectres sont enregistrés entre 1100 et 750 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Pour chaque spectre, dix scans ont été additionnés. L'air a été choisi comme référence.

Un échantillon de composition BiCu_2PO_6 (séquence D / D = le seul ordonné), a d'abord été passé afin de servir d'élément de comparaison avec les composés présentant un désordre. Le spectre est représenté sur la figure 3 4. On peut y voir des bandes fines et isolées qui correspondent à des modes de vibration bien définis ce qui est en parfait accord avec le caractère «ordonné» du composé étudié.

Les spectres obtenus pour les composés de séquence Tt / Tt, TT / DtDt, DtTTt / TtDtT et TtDtTtDt / TTtTTt sont également présentés sur la figure 3 4. Les signaux obtenus sont beaucoup plus larges et moins bien définis. Dans ce cas, on peut considérer la superposition d'un grand nombre de bandes de vibration. Cette allure tend à conforter le caractère «désordonné» de nos phosphates.

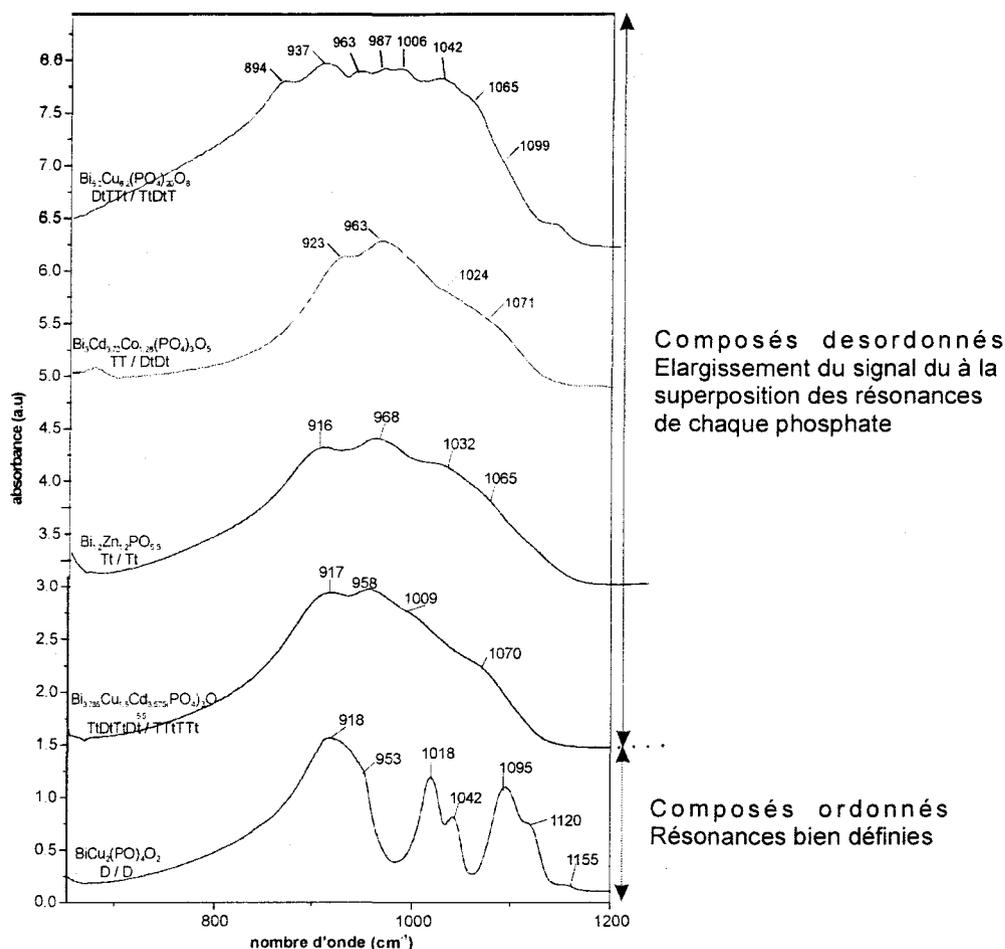


Figure 3 4 : Mise en évidence de l'élargissement des résonances entre composés ordonnés et désordonnés ce qui révèle la superposition des contributions dues à chaque configuration autour du phosphore.

4 - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P .

De la même façon, la Résonance Magnétique Nucléaire montre le désordre lié au phosphore. Les mesures RMN ^{31}P ont été réalisées au centre commun de mesure de l'université de Lille avec Laurent Delevoye. Les spectres RMN haute résolution du ^{31}P des échantillons de composition $\text{Bi}_{1.2}\text{Zn}_{1.2}\text{PO}_{5.5}$ et BiCd_2PO_6 ont été obtenus par rotation à l'angle magique (MAS) et enregistrés à la fréquence nominale de 161.98 MHz (fréquence de Larmor). Les échantillons ont tour à tour été placés dans un rotor en zircone, cylindre de 4 mm de diamètre. H_3PO_4 est utilisé comme référence pour la RMN du ^{31}P . Un pulse unique d'excitation de $1 \mu\text{s}$ ($\pi/8$) est envoyé périodiquement après un délai de 5 secondes.

Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 3 5. L'échelle des déplacements chimiques est identique dans les deux cas, permettant ainsi une meilleure comparaison des largeurs à mi-hauteur.

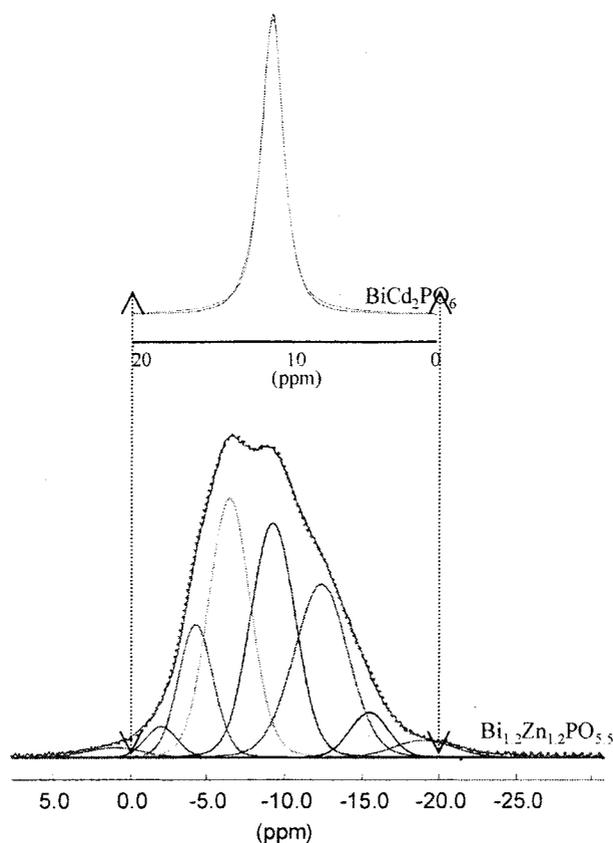


Figure 3 5 : Comparaison des spectres RMN d'un composé ordonné (BiCd_2PO_6) et d'un composé désordonné ($\text{Bi}_{1.2}\text{Zn}_{1.2}\text{PO}_{5.5}$). Le spectre du composé désordonné est 6 à 7 fois plus large que celui du composé ordonné mettant en évidence la multiplication des configurations autour du phosphore.

Cette figure permet de montrer :

✎ Pour le composé de séquence D / D ($M = \text{Cd}$) nous observons un signal isotrope unique et fin (~ 2 ppm), ce qui est en accord d'une part avec l'existence d'un seul site pour les atomes de phosphore et d'autre part avec la présence d'une configuration unique (c'est à dire d'un seul type de seconds voisins). Par ailleurs, la faible largeur du signal obtenu traduit le haut degré de cristallinité de la phase synthétisée¹.

✎ Pour le composé de séquence Tt / Tt ($M = \text{Zn}$), la variation considérable de largeur à mi-hauteur (6 à 7 fois plus importante) confirme l'idée d'un désordre important (superposition des pics représentatifs de chaque configuration autour de l'atome d'un

¹ D. Massiot, S. Drumel, P. Janvier, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Chem. Mater.*, **9**, 6-7 (1997).

phosphore). Néanmoins, la résolution est suffisante pour faire apparaître des épaulements qui témoignent de la présence d'au moins 5 résonances discrètes. Cette technique est donc également un moyen de montrer la multiplication des configurations autour du phosphore.

5 - Conclusion

Toutes ces études vont dans le sens de la disparition d'un ordre à longue distance dans les espaces inter feuillets, ce qui conduit à des zones complètement désordonnées. Cependant la mise en évidence de configurations «détectables» par les techniques de diffraction indique un certain degré de mise en ordre. De même les épaulements observés par les méthodes spectroscopiques indiquent quelques configurations des PO_4 redondantes. S'agit-il d'ordre à courte distance ou d'autres phénomènes? Nous allons essayer d'y répondre en continuant d'analyser ces matériaux avec d'autres techniques

II - Des composés ordonnés ?

En parfaite contradiction avec la partie précédente, un certain nombre d'observations nous indiquent que le «désordre» caractérisé jusqu'à présent n'est peut-être qu'apparent. Nous allons détailler les différents symptômes d'un possible ordre dans nos composés.

1 - Comparaison des diffractogrammes de RX et de neutrons

Des échantillons de phases ordonnées ($\text{D} / \text{D} - \text{M} = \text{Cu}$) et désordonnées ($\text{Tt} / \text{Tt} \text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$ et Mn) ont été analysés dans des conditions expérimentales identiques à celles précédemment décrites, permettant la comparaison des diagrammes obtenus qui sont présentés sur la figure 3 6.

La figure 3 6 (a) montre la superposition des diagrammes RX obtenus pour chacun des composés ordonné et désordonné et la figure 3 6 (b) est une superposition des diagrammes de diffraction des neutrons. Quelques remarques peuvent être déduites de l'observation de ces diagrammes :

Les diagrammes de diffraction des RX sur poudre des phases ordonnée et désordonnée sont assez similaires avec un bruit de fond faible, mettant en évidence une bonne cristallinité des échantillons synthésés. Ils permettent également de souligner le caractère ordonné des rubans (constitués d'atomes lourds) qui constituent la charpente ordonnée de nos structures.

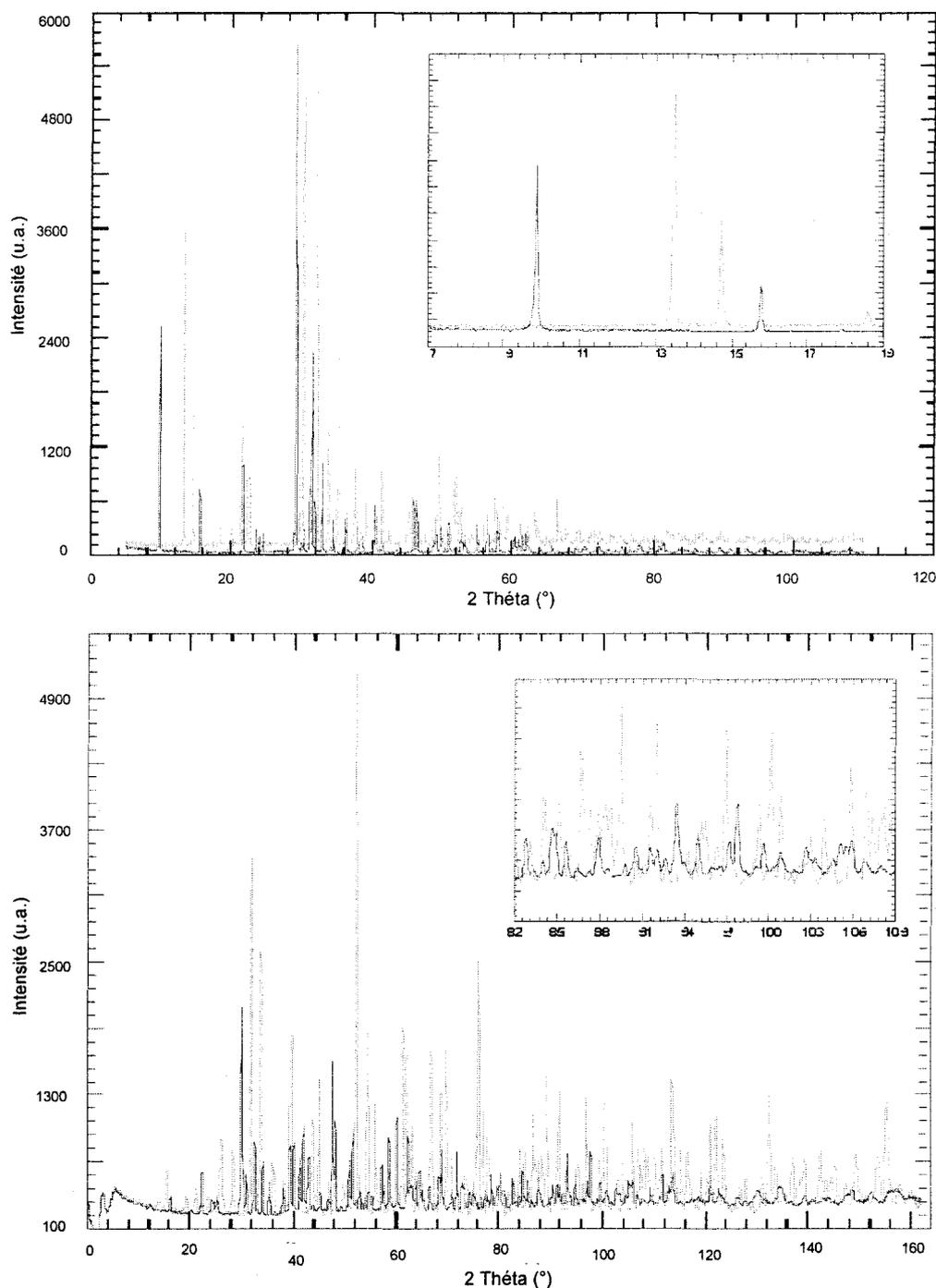


Figure 3 6 : Comparaison des diagrammes des composés ordonné et désordonné par (a) DRX : mise en évidence de l'ordre régnant au sein des rubans et qui constitue la charpente des structures, (b) et DRN : évidence de la répartition faible et monotone des intensités aux grands angles, dans le cas du composé désordonné, ce qui est du à une homogénéisation des densités de plans atomiques causée par la contribution de chaque PO_4 .

☞ De manière inattendue, les diagrammes de diffraction des neutrons (très sensibles aux PO_4) ne montrent pas d'accroissement du bruit de fond entre les phases ordonnées et désordonnées. Ceci va à l'encontre d'un désordre sur les phosphates qui conduirait à une large contribution diffuse dans les diagrammes de diffraction de neutrons. Néanmoins un phénomène commun caractérise l'ensemble des composés désordonnés : la très faible intensité de l'ensemble des réflexions particulièrement visible aux grands angles. Ceci n'est pas du à un effet des coefficients de Debye Weller car l'allure générale des diagrammes est indépendante de la température. Ce phénomène peut être lié à la présence d'un grand nombre de configurations des PO_4 ordonnés sur une très grande périodicité. Ainsi, au regard d'une maille moyenne, les nombreux sites oxygénés apparaissent partiellement remplis, conduisant à une homogénéisation des densités de plans atomiques donc à une répartition monotone des intensités sur le diagramme des neutrons.

☞ Dans tous les cas la différence d'allure des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons montre l'implication forte des groupements oxygénés (PO_4) dans l'espace inter-rubans «désordonné».

2 - Microscopie électronique en transmission : évidence d'un ordre à longue distance

2 - 1 Diffraction électronique

La diffraction électronique nous a permis dans la première partie de ce travail d'isoler de nouvelles phases au sein d'échantillons multiphasés et de caractériser la maille élémentaire (paramètres, symétrie....). Néanmoins, les phénomènes supplémentaires apparaissant sur les clichés de diffraction ont jusqu'à présent été placés sous silence. Nous allons nous y intéresser dans cette partie.

La figure 3 7 montre deux types de phénomènes supplémentaires apparaissant sur les clichés de diffraction électronique.

(1) Parfois, la présence de **traînées diffuses** (impliquant souvent une multiplication du paramètre $b \sim 5.5 \text{ \AA}$) est observée.

(2) Plus souvent, des **spots satellites** sont mis en évidence.

La traînée diffuse est représentative d'un désordre alors que les spots de surstructure suggèrent une mise en ordre à longue distance.

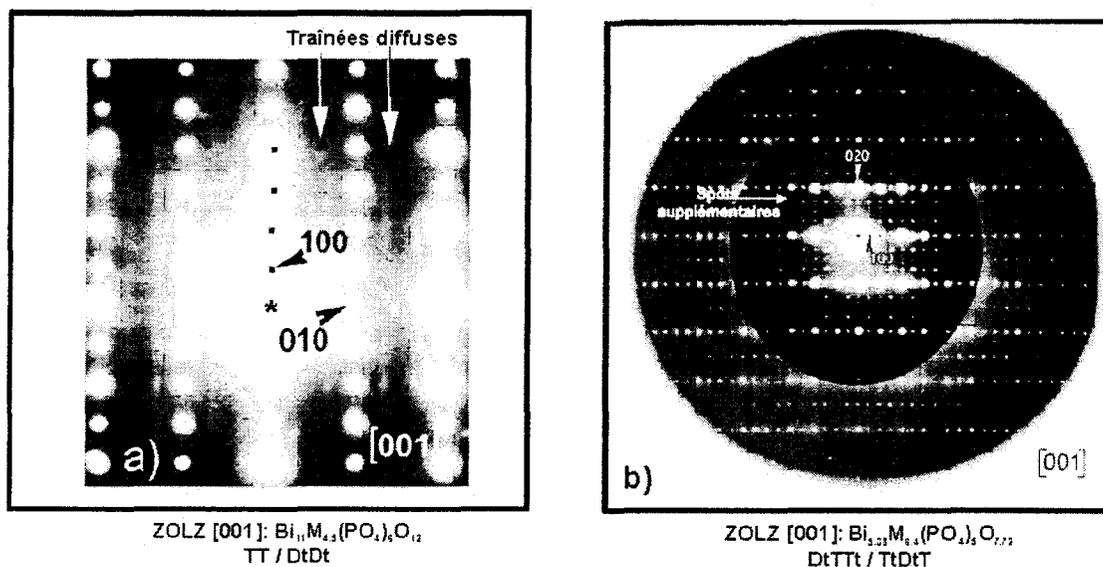


Figure 3 7 : Mise en évidence de (a) la possible présence de traînées diffuses comme dans $\text{Bi}_{11}\text{M}_{4.5}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{12}$ et (b) de spots supplémentaires avec l'exemple de $\text{Bi}_{5.88}\text{M}_{6.4}(\text{PO}_4)_5\text{O}_{7.72}$.

Prenons l'exemple du composé $\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{P}_5\text{O}_{28}$ de séquence DtTTt / TtDtT sur lequel une étude microscopique a été réalisée. Les clichés de diffraction obtenus sont présentés sur la figure 3 8.

Outre l'étude classique basée sur les spots d'intensité importante ou fondamentaux, des phénomènes supplémentaires apparaissent sur les différents clichés de diffraction :

- (1) Des spots de faible intensité sont observés sur le cliché d'axe de zone [001]. Ils sont pointés par de petites flèches blanches sur la figure 3 8 (a). Ils multiplient b par deux.
- (2) Sur le cliché d'axe de zone [100], des traînées diffuses parallèles à l'axe c^* et engendrant une multiplication par 2 du paramètre b . Elles sont mises en évidence par des flèches noires sur la figure 3 8 (b). Les spots satellites observés sur la

figure 3 8 (a) correspondent à ces traînées diffuses observées dans le plan perpendiculaire.

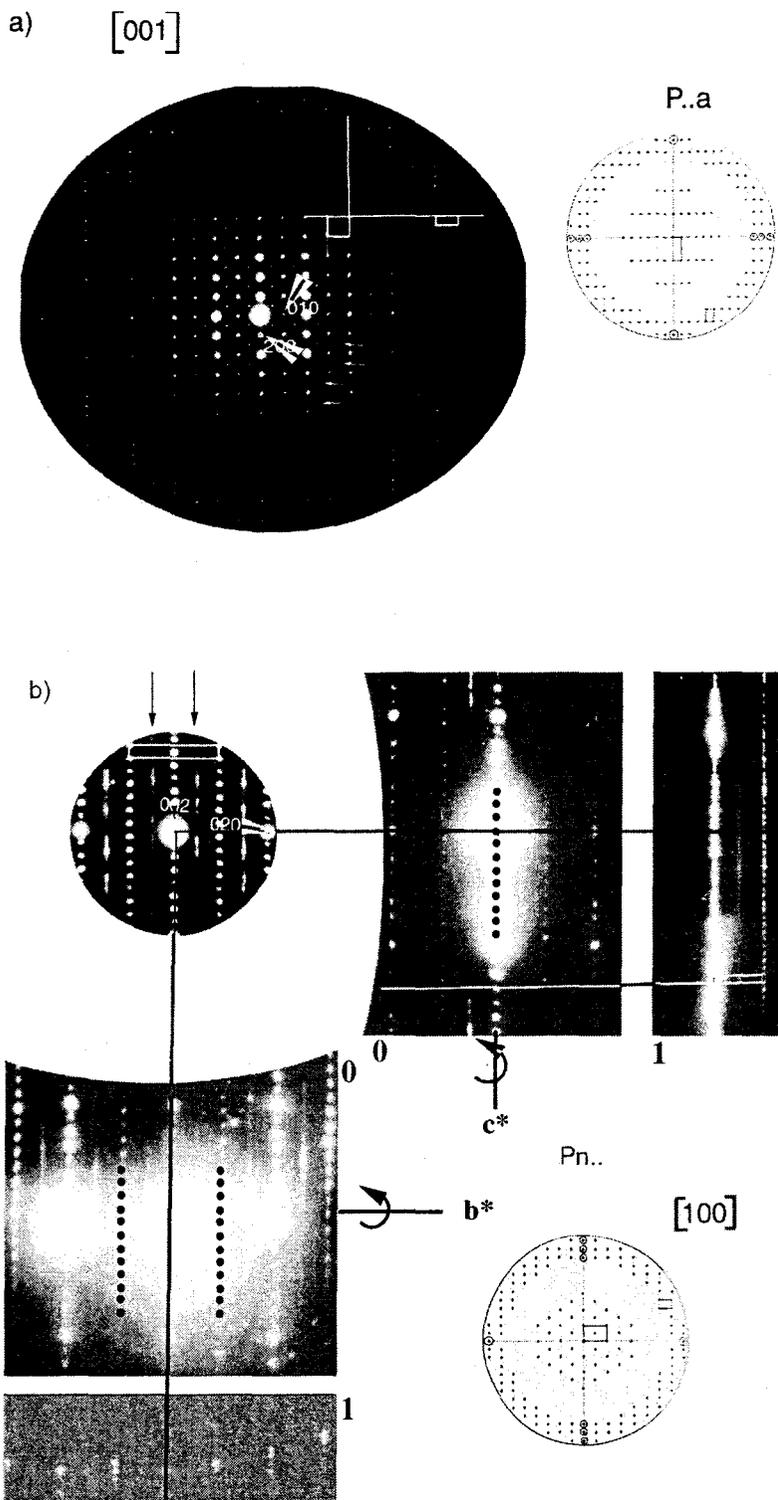


Figure 3 8 : (a) [001] et [100] clichés d'axe de zone. Confirmation du groupe d'espace $Pn2_{(1)}a$ et mise en évidence de phénomènes supplémentaires sous forme de (a) spots de faible intensité et de (b) traînées diffuses

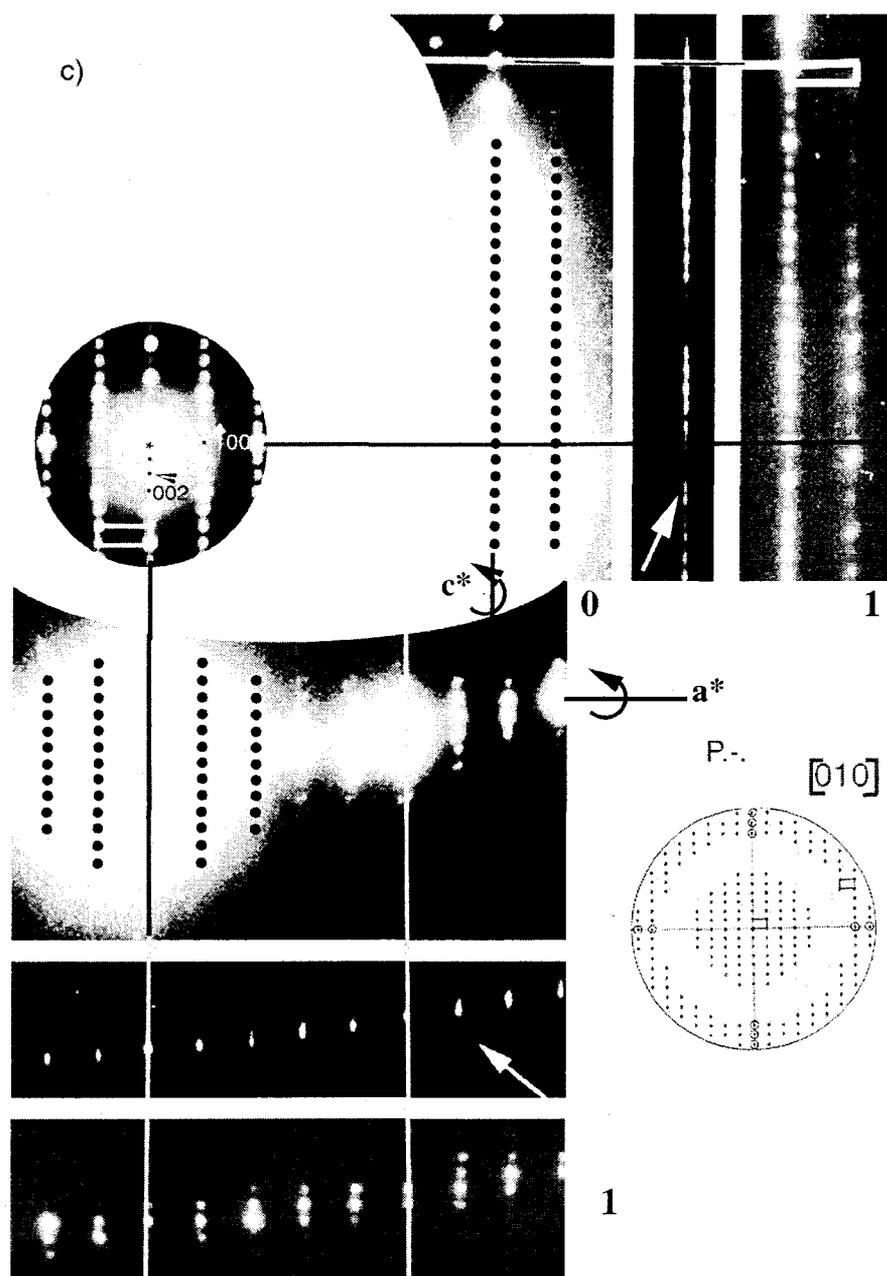


Figure 3 8 : (c) Phénomène supplémentaire : une zone de Laue

- (3) Sur le cliché $[010]$, une zone de Laue supplémentaire est observée. Elle est indiquée par une flèche blanche sur la figure 3 8 (c). Le contraste de cette zone de Laue supplémentaire a volontairement été amplifié afin de l'observer plus facilement.

Ces observations conduisent à penser qu'un phénomène d'ordre partiel consistant à multiplier le paramètre b par 2 est étroitement lié à un phénomène de désordre suivant l'axe c . Tout cela implique que l'affinement structural sur monocristal ne donne qu'une structure moyenne

puisque les spots satellites n'ont pas été vus. Mais cette observation est intimement liée à un problème : comment se fait-il que les phénomènes souvent mis en évidence par D.E. au niveau d'un cristallite ne soient jamais observés au niveau d'un échantillon plus gros (monocristal ou poudre) par DRX ou DN? Plus particulièrement, si on considère la mise en ordre possible des bouts de chaînes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$, l'organisation des PO_4 et un arrangement des M^{2+} dans les tunnels, les contrastes inter-atomiques sont tels que les pics satellites **DEVRAIENT** être observés. De plus rappelons-nous que si nous avons à traiter un simple phénomène de mise en ordre, la solution cristallographique dans la maille moyenne devrait conduire à une bonne localisation d'un certain nombre de configurations discrètes des PO_4 superposées mais déconvoluables. Intéressons-nous malgré tout à l'origine des phénomènes observés sur un cristallite individuel.

2 - 2 METHR : mise en évidence d'un ordre dans le composé tTTtD / TtDtT

Ce phénomène de mise en ordre est également apparu sur les images de microscopie électronique en transmission haute résolution réalisées sur un échantillon de composition $\text{Bi}_{6,2}\text{Cu}_{6,2}\text{P}_5\text{O}_{28}$.

Aucune trace de multiplication du paramètre b n'est observée sur une fine partie du cristal (Figure 3 9 (a)). Les images expérimentale et calculée pour une défocalisation de -675 \AA et une épaisseur d'échantillon de 100 \AA correspondent bien. Une partie caractéristique du contraste est mise en évidence par des zigzags blancs, parallèles à l'axe b (deux par maille), délimités par les cations Cu_2 et Cu/Bi_7 des bouts de chaîne (Figure 3 9 (c)). La multiplication du paramètre b par deux est uniquement visible sur la partie la plus épaisse du cristal, comme le montrent les flèches blanches sur la figure 3 9 (d).

Une légère désorientation du cristal est nécessaire pour l'observer sur une fine partie du cristal. Cette désorientation est l'unique information visible permettant d'expliquer l'origine de la surstructure. Nous avons donc essayé de l'analyser.

Dans un premier temps, les images ont été simulées en utilisant les résultats structuraux de l'affinement RX, mais sans considérer la multiplication du paramètre b par 2. Un accord relativement bon est obtenu entre les images expérimentale (Figure 3 10 (a)) et calculée pour

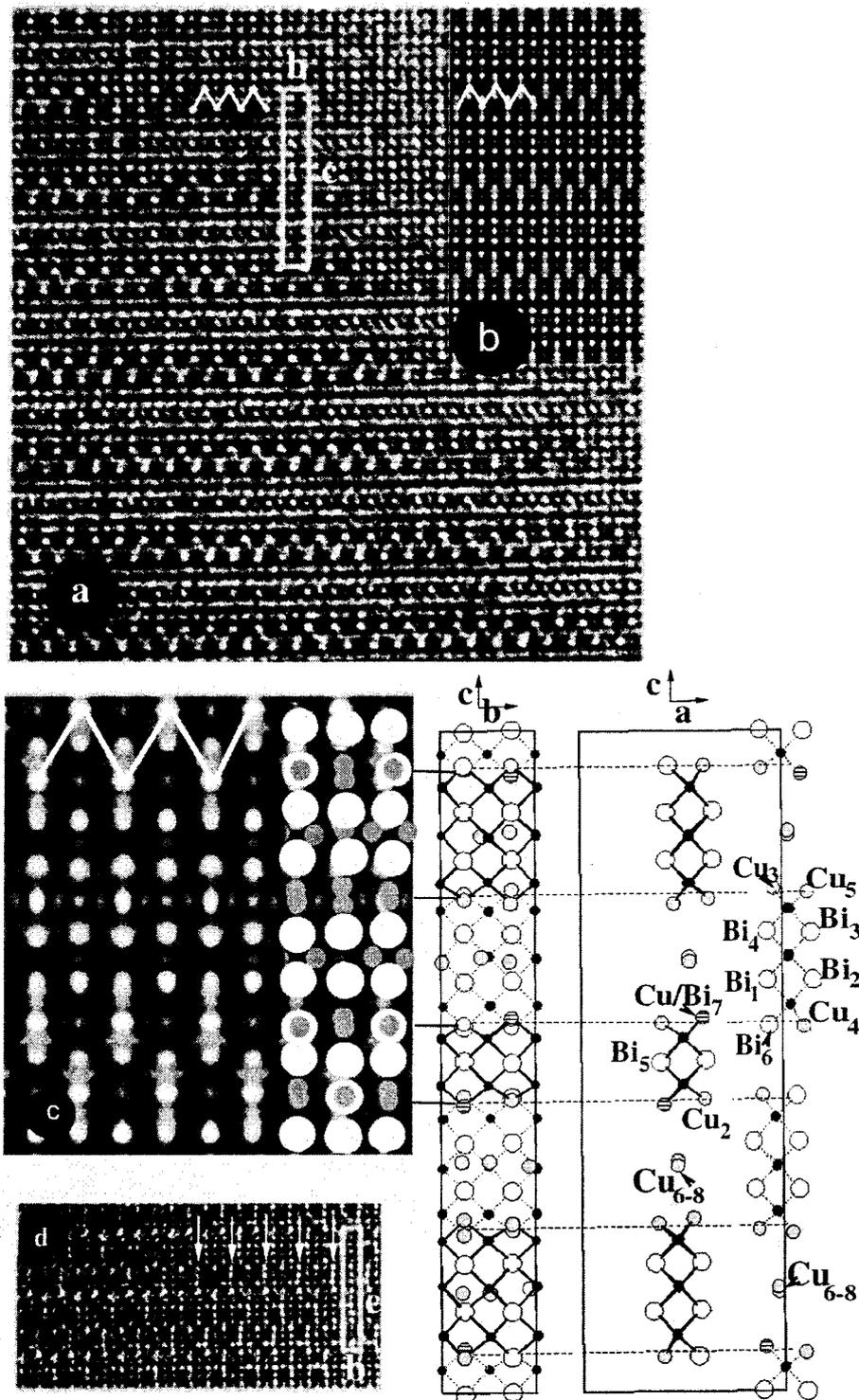


Figure 3 9 : (a) Image haute résolution [100] de $\text{Bi}_{6.2}\text{Cu}_{6.2}\text{P}_5\text{O}_{28}$ et (b) image calculée pour une défocalisation de -675 \AA et une épaisseur de 100 \AA . (c) Les positions des différents cations sont superposés à un agrandissement de l'image calculée. Aucune trace de superstructure n'est observée. (d) La superstructure est visible sur une épaisse partie, pointée par les flèches blanches.

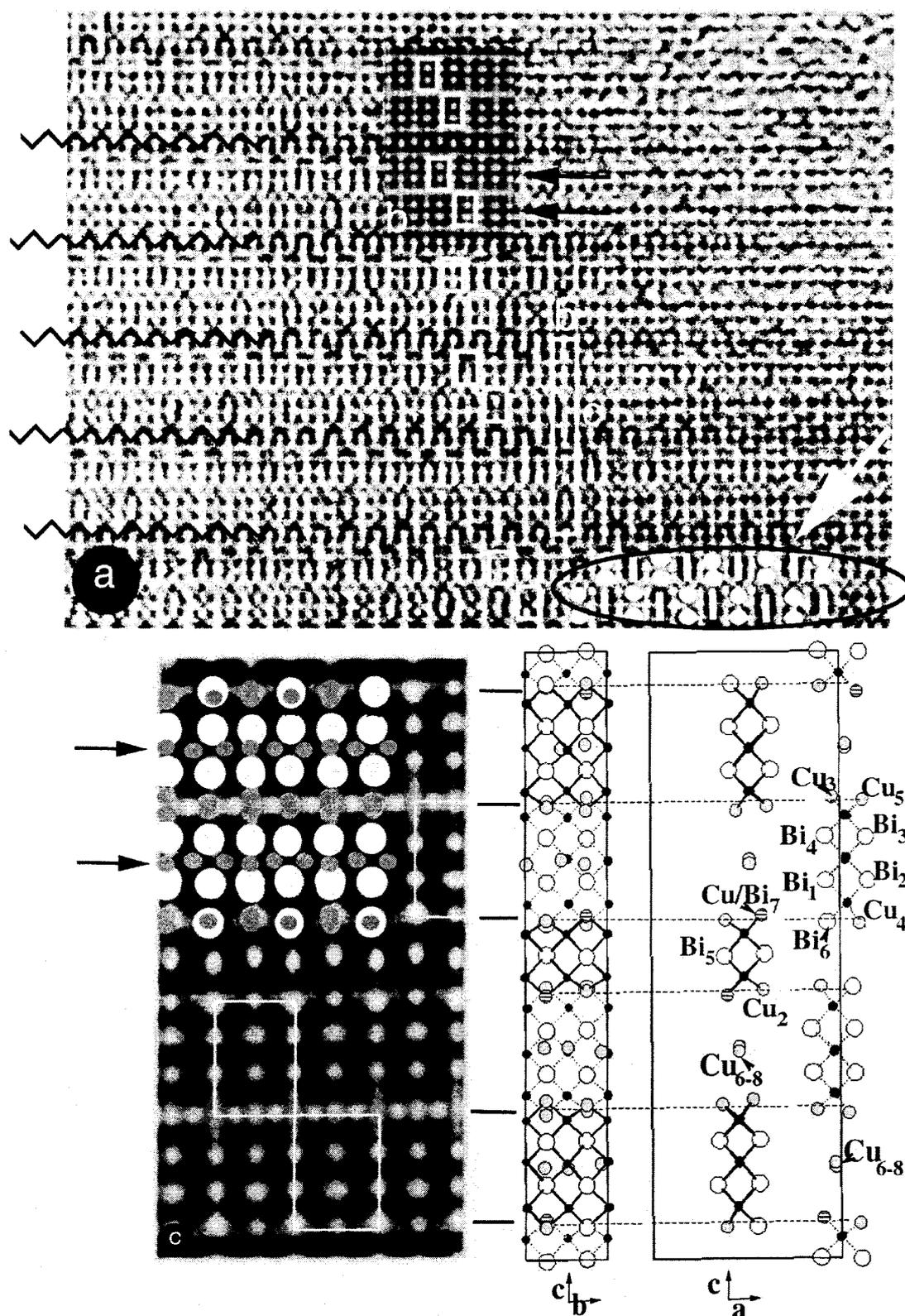


Figure 3 10 : (a) [100] image haute résolution d'une fine partie d'un cristal légèrement désorienté et (b) image simulée pour une épaisseur d'échantillon de 40 Å et une défocalisation de -50 Å. La superposition des deux n'est pas parfaite. Le contraste de l'image expérimentale, tout comme celui de l'image simulée peut être décrit par l'alternance, suivant b de deux rangées de rectangles séparés par une rangée noire sur laquelle les points blancs forment des zigzag noirs. Le motif, à l'intérieur de ces rectangles n'est pas toujours le même d'un rectangle à l'autre (flèche blanche), ce qui génère la surstructure. Au lieu d'avoir deux points à l'intérieur (points blancs sur la figure), ce que suggère la simulation, on trouve une fois sur deux un rectangle blanc. Les flèches noires indiquent les couches sur lesquelles intervient la surstructure. (c) Les différents cations sont superposés à un agrandissement de l'image.

une épaisseur d'échantillon de 40 Å et une défocalisation de - 50 Å (Figure 3 10 (b)). Néanmoins, l'accord avec l'image présentant la surstructure n'est pas parfait. Le contraste de l'image expérimentale comme celle de l'image calculée, peut être décrit par deux rangées de rectangles (représentés par des rectangles blancs sur la Figure 3 10 (a)) alignés suivant l'axe b. Ils sont séparés les uns des autres par des zigzags noirs mis en évidence sur la Figure 3 10 (a).

Dans la zone «ordonnée», à l'intérieur de ces rectangles, deux motifs différents s'enchaînent suivant b, engendrant ainsi la multiplication du paramètre b. La moitié des rectangles contient deux cercles blancs (prévus par la simulation (Figure 3 10 (b)) et l'autre moitié contient des segments blancs. Leur alternance est montrée sur la figure 3 10 (a).

La figure 3 10 (c) est une projection des cations présents dans les tunnels, sans se soucier de la surstructure que l'on superpose à l'image simulée. Il est évident que la multiplication du paramètre b est liée aux atomes superposables au contenu des rectangles : dans ce cas, aux tunnels contenant les atomes Cu₆₋₈.

On peut donc ici identifier un arrangement au sein des tunnels. Considérant que l'ensemble des composés désordonnés présente des phénomènes de surstructure commensurable ou non avec des vecteurs de modulation variables, il apparaît clair qu'à l'échelle de domaines une mise en ordre à longue distance des tunnels au moins est vraisemblable. Cependant comme dans le cas explicité plus haut, cette information «ordre» n'est pas forcément observée sur l'ensemble de l'échantillon cristallite et donc encore moins au niveau d'un monocristal ou d'un échantillon pulvérulent.

III - Ordre à longue distance : structure de **Bi₂Mn_{1.02}Pb_{1.79}(PO₄)₂O₃**

Très récemment, un composé similaire aux nôtres a pu être affiné en tenant compte de réflexions dues à un vecteur de modulation incommensurable. Il a donc été possible pour la première fois de comprendre la mise «en ordre» existante à l'échelle du monocristal. Cependant, les phénomènes observés sur Bi₂Mn_{1.02}Pb_{1.79}(PO₄)₂O₃ sont comparables mais vraisemblablement pas identiques à ceux intervenant dans nos phases. En effet, dès

l'affinement de la structure moyenne, deux configurations de PO_4 apparaissent assez clairement au lieu d'un profond désordre pour nos composés.

La structure moyenne de cette phase avait été présentée par O. Cousin et al² comme suit.

1 - Rappels sur la structure moyenne

La structure moyenne a été réalisée dans le groupe d'espace $P-42_1(1)c$. Elle est présentée sur la figure 3 11.

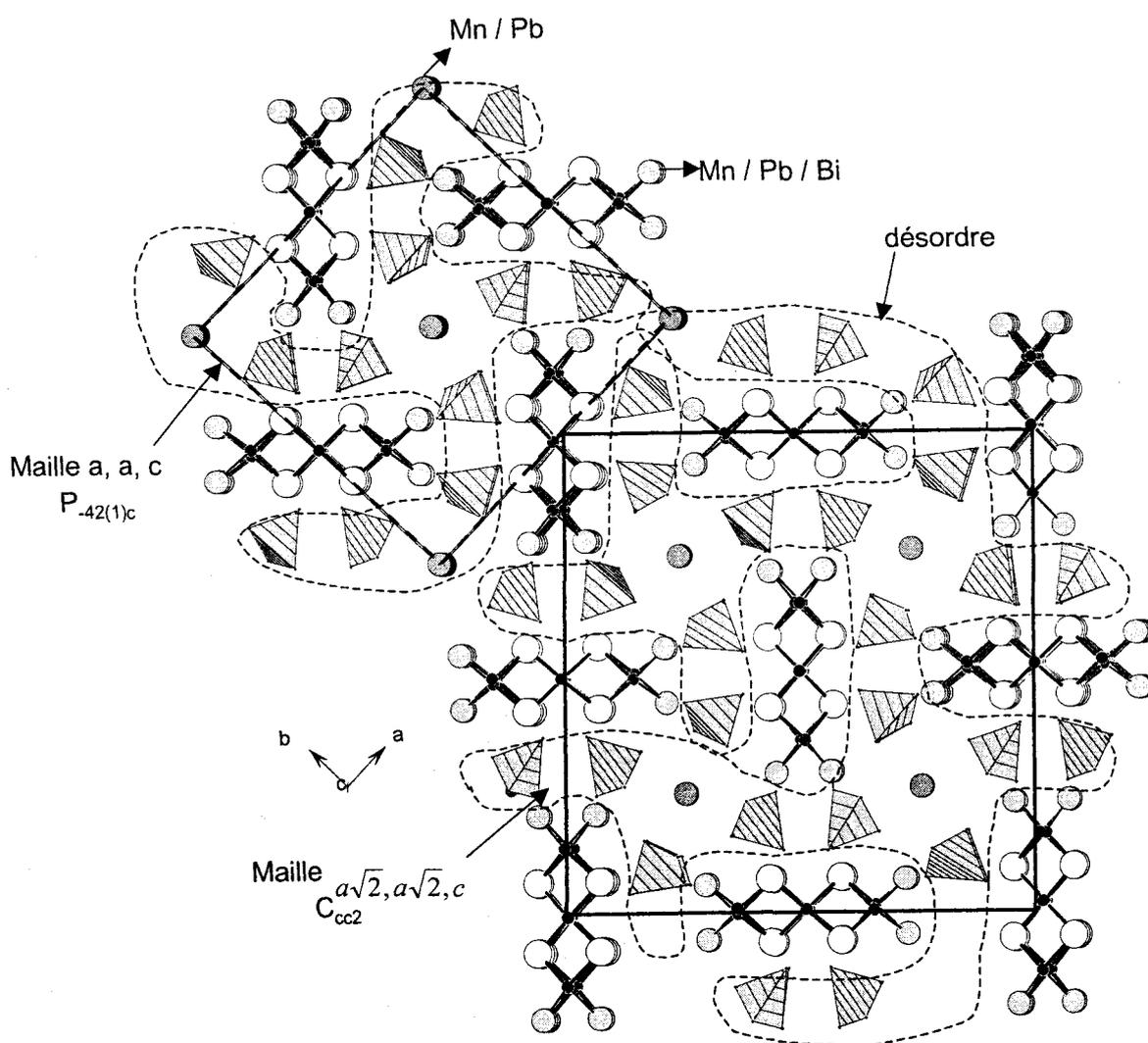


Figure 3 11 : Structure de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{1.02}\text{Pb}_{1.79}(\text{PO}_4)_2\text{O}_3$ présentée suivant l'axe $c \sim 5.500(2)$ Å qui est l'axe perpendiculaire aux rubans. Ce schéma met en évidence un aspect original : des rubans triples placés en hélice. La maille hachurée correspond à l'affinement dans la maille a, a, c et la maille en noire à l'affinement dans la maille équivalente $a\sqrt{2}, a\sqrt{2}, c$.

² O. Cousin, M. Huvé, P. Rousellet, O. Perez and H. Steinfink, *JSSC*, **165**, 324 (2002).

La structure obtenue est constituée de rubans triples. Son aspect original vient du fait qu'elle présente pour la première fois des rubans non parallèles entre eux mais images l'un de l'autre par une rotation d'angle $\pi/4$ centrée en $x = \frac{1}{2}$ et $y = \frac{1}{2}$.

L'ossature même des rubans est conservée : des tétraèdres $O\text{Bi}_4$ centraux et aux extrémités $O\text{Bi}_2(\text{Pb}, \text{Mn})_2$ avec toujours la présence de sites mixtes générant un désordre (plus léger) dans l'espace inter-rubans, deux configurations autour de l'atome de phosphore et un désordre important dans les tunnels qui accueillent le plomb et le manganèse.

2 - DE : du vecteur de modulation au super groupe d'espace

2 - 1 Mise en évidence de la surstructure

L'étude des clichés de diffraction électronique [001], [010] et [110] (Figure 3 12 (a), (b) et (c)) a conduit à la mise en évidence de spots supplémentaires. Des raies diffuses sont montrées par des flèches blanches sur la Figure 3 12 (b), parallèles aux directions a^* et b^* . Ils représentent un désordre léger dans une direction de l'espace réel. Nous n'en parlerons plus par la suite. L'ensemble des phénomènes observés conduit à une super maille $\sim 2a$, $\sim 2b$, $\sim 3c$. Un monocristal isolé a montré que le vecteur de modulation est en fait $\frac{1}{2} a^* + \frac{1}{2} b^* + 0.304 c^*$.

2 - 2 Groupe de super espace

Afin de déterminer le super groupe d'espace, le formalisme de van Smaalen⁴ est utilisé. Dans ce formalisme à $(3+N)$ dimensions, les cristaux modulés peuvent être considérés comme des cristaux décrits dans l'espace à 3 dimensions et dont la périodicité est rompue. La modulation est dite commensurable si la périodicité d'au moins une des trois dimensions de l'espace est rompue de façon entière. Elle est dite incommensurable sinon, comme dans le cas présent. La structure modulée peut alors être décrite par une structure moyenne à laquelle est associée une fonction de modulation. Le vecteur de diffraction peut s'écrire : $H = ha^* + kb^* + lc^* + mq^*$ avec h, k, l et m des entiers et $q^* = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^*$. Le cliché de diffraction est constitué de

⁴ 52 S. van Smaalen, *Acta Cryst. A*, **43**, 202 (1987).

réflexions fondamentales (décrites par les vecteurs de la maille de base) et satellites (décrites par le vecteur de modulation).

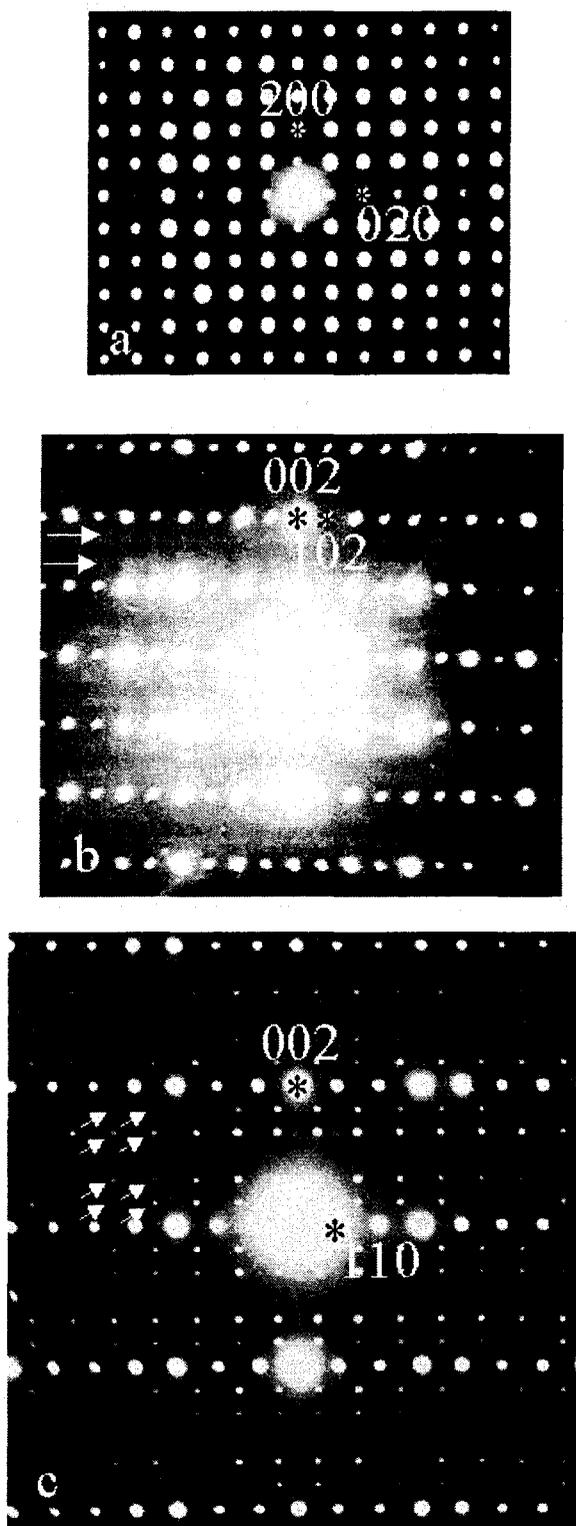


Figure 3 12 : Clichés de diffraction électronique des zones de Laue d'ordre 0 pour les axes de zone (a) [001], (b) [010] et (c) [110]. Les spots intenses confirment les conditions d'extinction du groupe $P-42_1$ utilisé lors de la résolution structurale dans la maille moyenne. Les deux derniers clichés montrent des phénomènes supplémentaires mis en évidence par des flèches.

La détermination du super groupe d'espace s'est faite en suivant les recommandations du volume C des Tables internationales de cristallographie utilisées pour une structure modulée à une dimension. Le groupe de Laue du cliché de diffraction $4/mmm$ est incompatible avec une modulation $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma$. La classe de Bravais $(4/m)mmP(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma)$ n'existe pas.

Une autre approche pour déterminer le groupe d'espace de la structure modulée nous conduit à utiliser une symétrie de la maille de base plus basse. $P-42_{(1)}c$ conduit à trois sous groupe de symétrie inférieure : tétragonal $P-4$ ou orthorhombique $P2_{(1)}2_{(1)}2$ ou $Ccc2$. Le groupe $P-4$ est éliminé car il ne permet pas d'expliquer les réflexions observées. Le groupe $P2_{(1)}2_{(1)}2$ pose le même problème d'incompatibilité que $P-42_{(1)}c$. L'axe $2_{(1)}$ est incompatible avec un vecteur de modulation $q = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma)$. Le groupe $Ccc2$, utilisé dans la maille $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, c a donc été retenu.

Il faut se rappeler que dans le cas d'une maille orthorhombique pseudo tétragonale, l'existence de domaines maclés à 90° est un phénomène couramment observé. Considérant de telles orientations, la nouvelle maille de travail $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, c avec un vecteur de modulation $q = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma)$ permet d'indexer l'ensemble du cliché de diffraction. L'affinement a donc été réalisé dans la maille orthorhombique $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, c avec $\gamma = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.304$, dans le groupe de super espace $Xcc2(00g)s0s$, tenant compte de la macle engendrée par l'axe 4 de la structure moyenne. Le résultat final est présenté sur la figure 3 13.

3 - Arrangement à grande périodicité

Cette étude a permis de remplacer l'incertitude des sites mixtes de la maille moyenne et de l'arrangement des tunnels par les remarques suivantes :

✂ L'utilisation de modulation d'occupation sur les cations des tunnels permet d'obtenir une mise en ordre parfaite des cations Pb^{II} et Mn^V dans les tunnels (conformément à leur environnement tétraédrique) suivant une séquence complexe qui fait intervenir majoritairement des fragments $-Pb-Pb-Pb-Mn^V-$ et $-Pb-Pb-Pb-Pb-Mn^V-$ (Figure 3 13).

✂ L'ordre Mn^{II} , Pb^{II} des bouts de chaîne est prononcé mais imparfait. Un certain désordre est toujours présent avec des sites mixtes Mn^{II}/Pb^{II} .

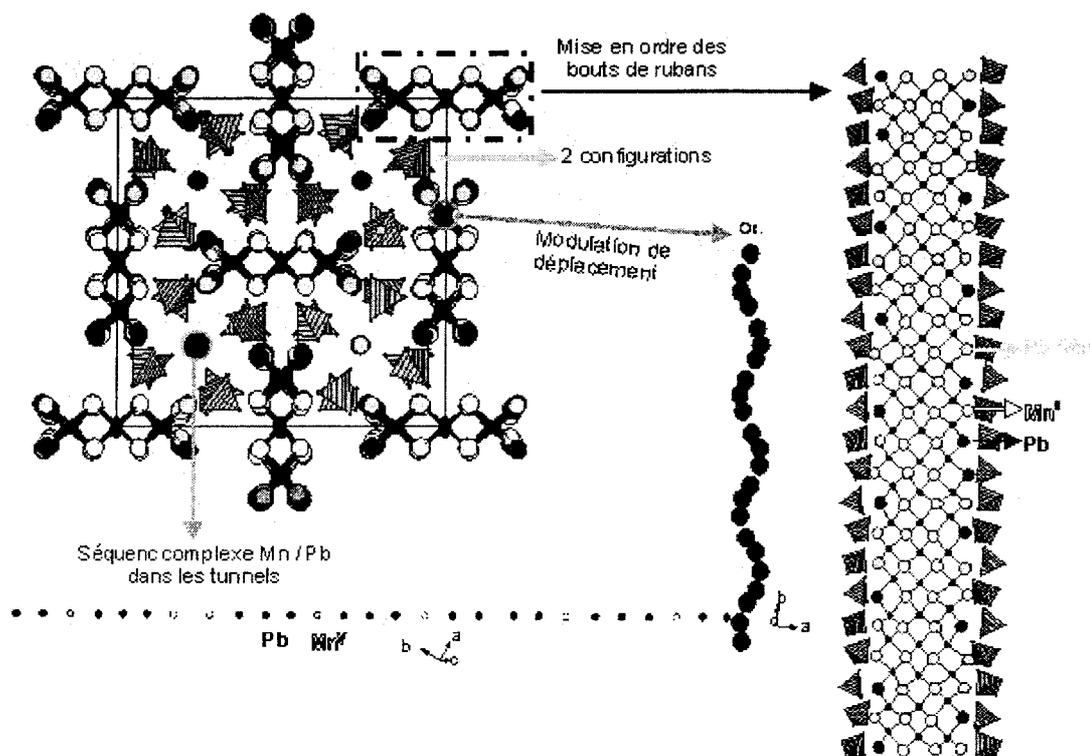


Figure 3 13 : $\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.33}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.66}\text{O}_3(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_{0.36}\text{Mn}^{\text{V}}_{0.36}$: Mise en évidence de la modulation d'occupation et de déplacement des rubans et des tunnels le long de l'axe c, axe des tunnels. A ce stade, les phosphates sont simplement splittés sur des configurations indépendantes.

✧ Les phosphates s'orientent sur deux positions d'orientations indépendantes. La faible intensité des pics satellites collectés ne nous a pas permis de déterminer la modulation de déplacement des groupements phosphates par rapport aux positions centrales, mais celles-ci ne doivent être que peu modifiées étant donné la bonne qualité de l'affinement de la maille moyenne.

✧ Une modulation de déplacement sinusoïdal permet de mieux localiser les positions des atomes d'oxygène des rubans, celle-ci étant vraisemblablement influencée par la présence sur les bouts de rubans d'un type de cation ou d'un autre ($\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$).

IV - Ordonner les phases désordonnées

Nous avons par la suite tenté de contrôler les possibilités de mise en ordre en jouant, soit sur la stœchiométrie des composés, soit en imposant une nature unique de cations en bouts de

rubans. Les résultats concernant l'effet de la température et de la pression seront également discutés.

1 - La voie chimique

1 - 1 Formulation

L'origine du désordre inter-rubans étant essentiellement liée à la présence de sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ en bouts de rubans, l'idée a été de modifier la formulation de telle manière à ce que la périphérie des rubans ne soit occupée que par une seule nature chimique. Cela est rendu possible par la capacité des tunnels à être emplis de manière variable (plus ou moins remplis). Prenons l'exemple du composé de séquence Tt / Tt constitué de deux chaînes triples, de 8 groupements PO_4 et de deux tunnels (remplis au maximum par deux atomes). La formule générale peut alors s'écrire $[\text{Bi}_4(\text{Bi},\text{M})_4\text{O}_6]_2(\text{PO}_4)_8\text{M}_{x \leq 4}$. Les deux formules extrêmes possibles sont donc :

- si les bouts de chaînes ne contiennent que du bismuth : $\text{Bi}_{16}\text{O}_{12}(\text{PO}_4)_8\text{M}_0$
- si les bouts de chaînes ne contiennent que le cation divalent : $\text{Bi}_8\text{M}_8\text{O}_{12}(\text{PO}_4)_8\text{M}_4$.

Les composés intermédiaires conduisent en théorie aux phases désordonnées. Le même raisonnement a été également appliqué aux autres structures type.

Les synthèses réalisées (à partir de différents précurseurs en changeant les traitements thermiques) n'ont malheureusement pas conduit au résultat escompté mais d'une part à la formation de phases non pures et d'autre part à la formation de phases toujours désordonnées dans lesquelles les sites de bouts de chaînes restent mixtes. En fait, il nous faut conclure, par exemple à partir des essais de synthèse des deux composés cités plus haut, que les tunnels n'acceptent ni d'être vides ni d'être remplis au maximum ($x = 4$ impose un cation M^{2+} tous les $b/2 \text{ \AA} \sim 2.7 \text{ \AA}$, ce qui est dans certains cas un peu court). De manière générale, la variation du taux d'occupation des tunnels peut modifier considérablement la stabilité de la structure et de fait en inhiber totalement la formation.

1 - 2 Utilisation du fluor

Faute de jouer sur la nature et la distribution des cations, nous avons tenté d'appliquer ce même concept aux anions. Nous utilisons alors la faculté des anions F^- de substituer aisément O^{2-} . Ceci nous permet d'imposer une nature unique des bouts de rubans tout en conservant un taux de remplissage moyen.

En reprenant l'exemple de la séquence de type Tt / Tt de formule générale «fluorée» : $[Bi_4(Bi,M)_4(O,F)_6]_2(PO_4)_8M_{x \leq 4}$, elle devient $[Bi_4(M)_4(O,F)_6]_2(PO_4)_8M_{x \leq 4}$ avec des cations M^{2+} uniquement situés en bouts de rubans. Quelques exemples de formules de synthèses sont regroupés dans le tableau 3 2 suivant :

Tableau 3 2 : Explication des formules utilisées pour les essais au fluor.

Partie invariante	Nombre d'O	Nombre de F	Nombre de cations M_x dans les tunnels	Formule finale
$[Bi_4M_4]_2(PO_4)_8$	$[O_y]_2$	$[F_{(6-x)}]_2$		$Bi_8M_{8+x}(PO_4)_8O_{2y}F_{2(6-x)}$
	$y = 2$	4	$x = 0$	$Bi_8M_8(PO_4)_8O_4F_8$
	$y = 3$	3	$x = 1$	$Bi_8M_9(PO_4)_8O_6F_6$
	$y = 4$	2	$x = 2$	$Bi_8M_{10}(PO_4)_8O_8F_4$

Ces essais n'ont une fois de plus pas conduit à la mise en ordre espérée mais à la formation de mélanges plus ou moins purs. Néanmoins cette idée nous aura permis de mettre en évidence toute la famille de composés à feuillets infinis dont les structures ont été discutées dans la seconde partie de ce travail.

2 - Effet de la pression

L'objectif de cette étude à haute pression n'est plus cette fois d'arriver à une seule nature chimique à chaque extrémité de chaîne mais d'imposer aux cations qui coexistent en bouts de rubans des environnements identiques dans la zone phosphatée inter-rubans.

Pour cela, des études ont été réalisées sur un échantillon de poudre de composition $Bi_{1.2}Co_{1.2}PO_{5.5}$ (Tt / Tt). Elles ont été intégralement menées par Anne Claire Dhaussy et Olivier Mentré sur la ligne ID30 de l'ESRF (ligne dédiée aux mesures en pression) dans une gamme de pression allant de 2 à 42 GPa environ. L'objectif consiste à mesurer sous haute

pression les données de diffraction sur poudre et sur monocristal, sous rayonnement synchrotron. Le montage est présenté sur la figure 3 14. L'objectif d'une telle étude est donc d'observer une mise en ordre des groupements phosphates.

Monocristal : les données collectées sont insuffisantes pour réaliser un affinement structural de qualité ; en effet le cône d'ouverture de la cellule conduit à un domaine angulaire collecté trop faible avec $\lambda = 0.33110 \text{ \AA}$. De plus, les cercles de rotation de la cellule ne sont pas automatisés d'où un scan en oméga uniquement. Enfin une grande partie des images est contaminée par la diffraction des diamants de la cellule haute pression

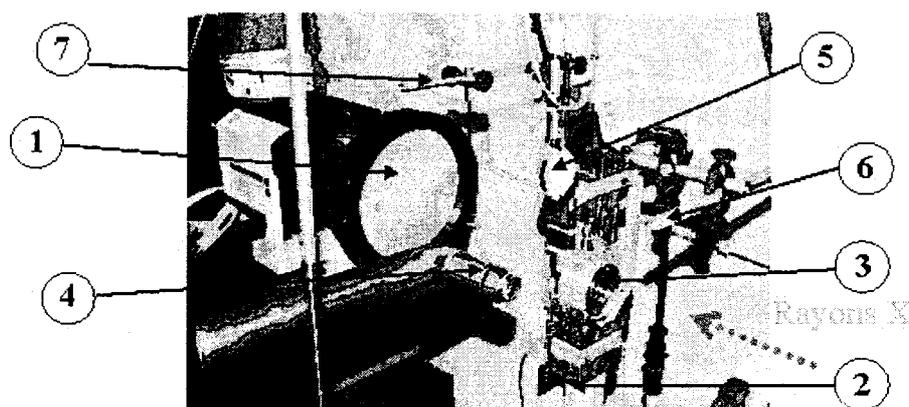


Figure 3 14 : : Montage expérimental Haute Pression sur la ligne ID30. (1) Détecteur SMART CCD 6500. (2) Goniomètre ω -scan associé à trois translations perpendiculaires (3) Enclume diamant de type «Le Toulecc» (4) Partie du spectromètre PLR (Pression par Luminescence Rubis) (5) Photodiode utilisée pour l'alignement de l'échantillon (6) Support (7) Beam stop

Poudre : des diagrammes de poudres ont été collectés pour des pressions variant de 2 à 42 Gpa. La longueur d'onde utilisée est de $\lambda = 0.3738 \text{ \AA}$. Le domaine angulaire balayé est compris entre 0.01 et 32.68° (pas de mesure = 0.02°).

Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 3 15.

Ils ont permis d'affiner les paramètres de maille dont l'évolution est présentée sur la figure 3 16.

Pour les trois graphiques, l'évolution des paramètres est sensiblement la même et ils montrent :

- ❖ une diminution des paramètres jusqu'à 15 GPa environ

❖ un palier entre 15 et 30 GPa

❖ une nouvelle diminution puis un palier

Néanmoins, au-delà de 30 GPa, se pose un problème d'isotropie de la pression exercée donc nous resterons très prudents quant aux résultats obtenus.

La qualité générale des diagrammes obtenus ne nous a pas permis d'aller plus loin que cette étape d'affinement des paramètres de maille, rendant difficile la résolution structurale. Ainsi, aucun affinement Rietveld n'a été entrepris à ce jour.

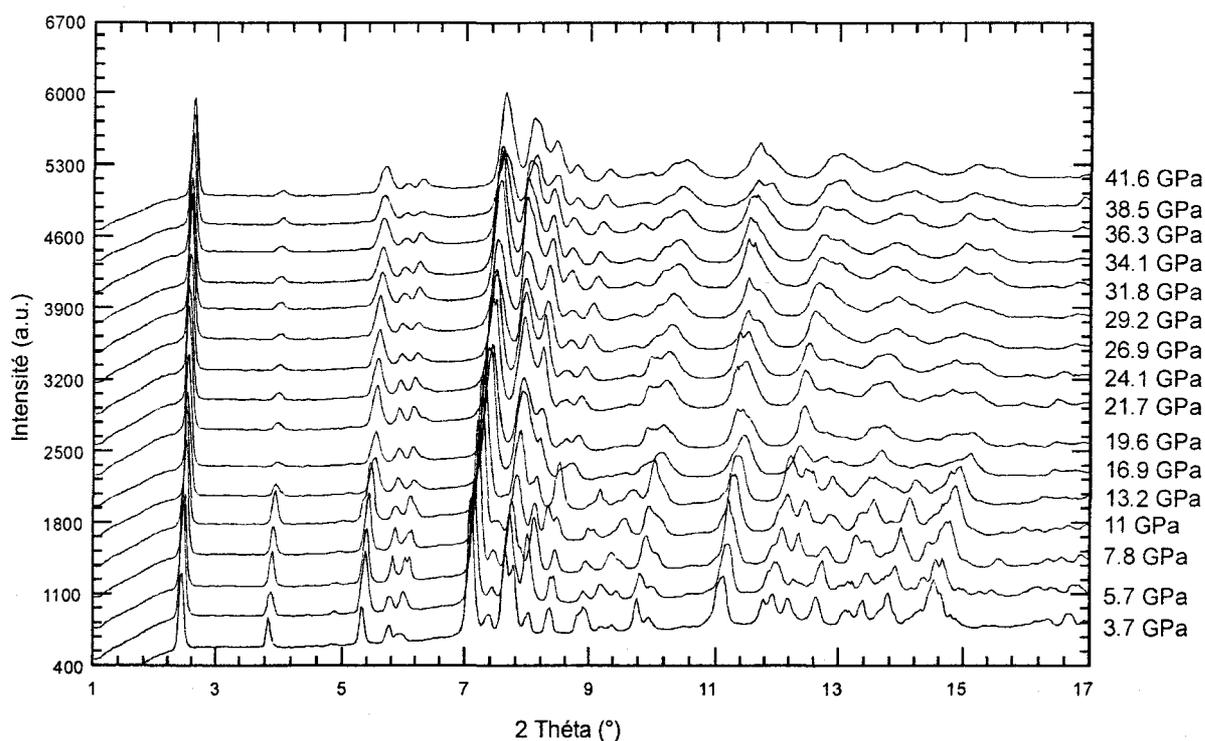


Figure 3 15 : Présentation des différents diagrammes obtenus pour différentes pressions sur un échantillon de séquence Tt / Tt ($M = \text{Co}$).

Néanmoins, l'évolution importante des paramètres de maille représentée sur la figure 3 16 nous laisse penser qu'une possible mise en ordre des phosphates est concevable. En effet, la présence d'une unique configuration (et orientation) pour les groupements phosphates prend beaucoup moins de place dans l'espace qu'un ensemble de groupements orientés dans tous les sens. Cette idée va bien dans le sens d'une diminution générale des paramètres de maille.

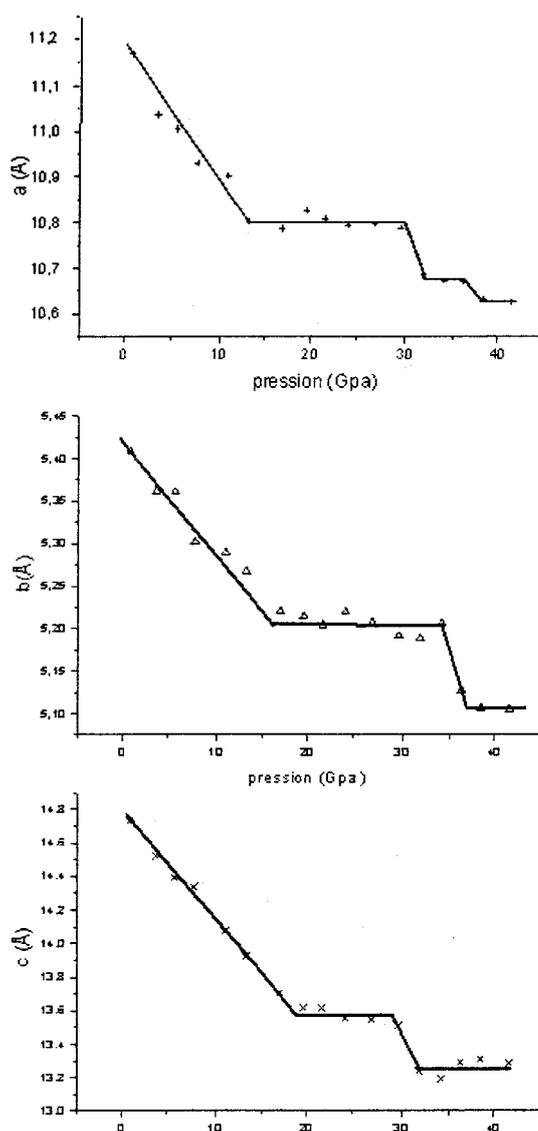


Figure 3 16 : Evolution des paramètres de maille du composé de séquence Tt / Tt pour des valeurs de pression allant de 2.5 à 42.5 GPa.

3 - La voie thermique

Basse température : Des études à basse température de diffraction des neutrons n'ont pas montré de mise en ordre dans nos phases comme nous l'avons déjà évoqué dans cette partie.

Haute température : On peut cependant espérer une mise en ordre par chauffage des échantillons due au passage vers un groupe spatial plus symétrique. Cependant, les études réalisées en température n'ont pour le moment pas montré de variations caractéristiques des diagrammes, laissant inchangé le groupe d'espace. Nous nous proposons cependant de réaliser

une structure à haute température afin de déterminer plus précisément l'évolution des environnements du phosphore.

V - Bilan

Ce chapitre nous permet donc de mieux appréhender le désordre présent dans nos phases et d'en améliorer la compréhension.

Les mesures réalisées en température nous confirment l'idée d'un désordre statique, et non pas dynamique.

Les études par spectroscopie infra-rouge (IR) et résonance magnétique nucléaire (RMN), qui sont des sondes locales, montrent une superposition des signaux représentatifs de chaque groupement phosphate, mettant ainsi en évidence un grand nombre de configurations. Ceci est renforcé par la DRX et la DN.

La diffraction électronique montre, pour l'ensemble des composés désordonnés, des phénomènes de surstructure de nature commensurable ou pas. En fait, cette sonde à très petite échelle permet de montrer la relation entre cristallite/composition précise/ordre. Cela peut signifier qu'en fait, en considérant la flexibilité chimique de nos composés, des micro-gradients de composition existent au sein de la matière ce qui engendre une observation moyenne par diffraction (RX et neutrons), par IR et par RMN.

Les résultats observés pour $\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.33}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.66}\text{O}_3(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_{0.36}\text{Mn}^{\text{V}}_{0.36}$ montrent cependant la possibilité d'ordonner à longue distance sites mixtes, phosphates et tunnels, dans des domaines de composition rigoureusement homogène.

Enfin, les essais de mise en ordre par voie thermique ou en pression se sont avérés être peut probants. La voie chimique, même si elle n'a pas conduit à son objectif initial a tout de même permis la découverte des composés constitués de feuillets infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

Affinements neutrons des $\text{Bi}_{1.2}\text{M}_{1.2}\text{PO}_{5.5}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$ et Mn)Tableau a4 1 : Données de collecte (diffraction des neutrons) et de l'affinement Rietveld pour les composés de séquence Tt / Tt avec $M = \text{Co}, \text{Zn}$ et Mn .

Composé	$M = \text{Co}$	$M = \text{Mn}$	$M = \text{Zn}$
Données cristallographiques			
Symétrie	orthorhombique	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	Icma	Icma	Ic2a
Paramètres de maille			
a, Å	11.1993(1)	11.2459(9)	11.2128(3)
b, Å	5.4261(1)	5.4403(2)	5.4296(2)
c, Å	14.8069(2)	15.0814(5)	14.8173(5)
V, Å ³	899.79(20)	922.72(2)	902.24(19)
Z	8	8	8
Collecte des intensités			
Diffactomètre	ILL D1A	ILL D1A	ILL D1A
Longueur d'onde	monochromateur Ge 1.5936Å	monochromateur Ge 1.5936Å	monochromateur Ge 1.5936Å
Temperature (K)	300K	300K	300K
Domaine angulaire (°)	-7.45-162.00	-7.45-162.00	-7.45-162.00
step scan (2 θ , deg)	0.05	0.05	0.05
Résultats de l'affinement			
Fonction de profil	pseudo-voigt	pseudo-voigt	pseudo-voigt
Paramètres de profil	$\eta = 0.18(2)$ $U = 0.109(2)$ $V = -0.169(4)$ $W = 0.131(2)$	$\eta = 0.16(2)$ $U = 0.077(7)$ $V = -0.164(14)$ $W = 0.135(6)$	$\eta = 0.17(2)$ $U = 0.118(7)$ $V = -0.177(11)$ $W = 0.123(4)$
Paramètres d'asymétrie	0.2069 à 0.0760	0.216(14) à 0.072(6)	0.219(11) à 0.084(5)
Décalage de zéro	0.048(1)	0.066(1)	0.002(1)
Facteurs de confiance			
$R_{wp} = [\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum_i w_i y_i^2]^{1/2}$	0.194	0.182	0.179
$R_p = \sum_i y_i - y_{ci} / \sum_i y_i$	0.174	0.179	0.180
$R_t = \sum_i F_{obs} - F_{calc} / \sum_i F_{obs} $	0.0731	0.049	0.077
$R_{Bragg} = \sum_k I_k - I_k^{calc} / \sum_k I_k$	0.0916	0.107	0.116
$X^2 = [R_{wp} / R_{exp}]^2$	3.47	8.08	6.68

Tableau a4 2 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement Rietveld des composés de séquence Tt / Tt avec M= Co, Mn et Zn

Compound	M= Co	M= Mn	M= Zn
Données cristallographiques			
Symétrie	orthorhombique	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	Icma	Icma	Ic2a
Paramètres de maille			
a, Å	11.2046(1)	11.2466(2)	11.2128(3)
b, Å	5.4261(1)	5.4403(1)	5.4296(2)
c, Å	14.8069(3)	15.081(3)	14.8173(5)
V, Å ³	900.22(19)	922.73(21)	902.24(19)
Z	8	8	8
Collecte des intensités			
Diffactomètre	Siemens D5000	Siemens D5000	Siemens D5000
Longueur d'onde (Å)	1.54056 et 1.54439Å	1.54056 et 1.54439Å	1.54056 et 1.54439Å
Température (K)	300K	300K	300K
Domaine angulaire (°)	5.00-110.00	5.00-110.00	5.00-110.00
Pas de comptage (°)	0.02	0.02	0.02
Résultats de l'affinement			
Fonction de profil	pseudo-voigt	pseudo-voigt	pseudo-voigt
Paramètres de profil	$\eta = 0.58(4)$	$\eta = 0.18(4)$	$\eta = 0.69(3)$
	U=0.085(2)	U=0.040(6)	U=0.054(6)
	V= -0.064(1)	V= -0.087(3)	V= -0.021(4)
	W= 0.018(2)	W= 0.028(1)	W= 0.006(1)
Paramètres d'asymétrie	0.0518 et 0.0177	0.050(4) et 0.10(1)	0.022(7) et 0.021(2)
Facteurs de confiance			
$R_{wp} =$ $[\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum_i w_i y_i^2]^{1/2}$	0.0171	0.174	0.0275
$R_p =$ $\sum_i y_i - y_{ci} / \sum_i y_i$	0.0143	0.198	0.0149
$R_t =$ $\sum_i F_{obs} - F_{calc} / \sum_i F_{obs}$	0.0558	0.011	0.079
$R_{Bragg} =$ $\sum_k I_k - I_k^{calc} / \sum_k I_k$	0.0690	0.0112	0.123
$\chi^2 = [R_{wp} / R_{exp}]^2$	2.81	8.31	2.66

Tableau a4 3 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation et coefficients thermiques isotropiques affinés par DRX et diffraction des neutrons pour l'échantillon au zinc.

Atome		mult	occ	x	y	z	Beq(Å ²)
Bi(1)	a	8	1	0.1094(2)	0.0207(31)	0.0930(3)	1.42(2)
Bi(2)	a	8	0.26	0.4159(36)	0.0335(13)	0.2204(25)	4.69(5)
Zn(2)	a	8	0.74	0.4187(18)	0.0136(69)	0.2420(14)	3.88(5)
O(1)	a	4	1	0	0.2705(45)	0	1.64(16)
O(2)	a	8	1	-0.0031(12)	0.2713(37)	0.1820(3)	1.30(11)
Zn(3)	a	4	0.36	0	0.1934(64)	0.5	3.23(99)
Zn(4)	a	8	0.18	0.5915(28)	0.1284(68)	0.0132(24)	0.30(65)
P(1)	b	8	0.49	0.2024(15)	0.0333(67)	0.3482(12)	2.60(52)
P(2)	b	8	0.51	0.1590(9)	-0.0297(38)	0.3955(10)	0.34(31)
O(3)	b	8	0.49	0.6338(23)	0.3077(46)	0.1069(19)	7.49(99)
O(4)	b	8	1	0.2900(55)	0.0128(53)	0.4154(7)	4.63(20)
O(5)	b	8	0.24	0.2284(23)	0.2166(68)	0.2813(17)	0.22(67)
O(6)	b	8	0.63	0.0802(14)	0.0306(96)	0.3574(18)	6.50(78)
O(7)	b	8	0.34	0.5895(17)	-0.0856(54)	0.1763(15)	0.40(71)
O(8)	b	8	0.50	0.3827(13)	0.4092(52)	0.0051(12)	3.24(45)
O(9)	b	8	0.38	0.2529(15)	0.0984(51)	0.2563(15)	3.09(23)
O(10)	b	8	0.46	0.2891(2)	0.2126(11)	0.1846(2)	3.67(14)

Tableau a4 4 : Coefficients thermiques anisotropiques provenant de l'affinement DRX pour l'échantillon au zinc.

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi(1)	0.0010(2)	0.0147(1)	0.0023(2)	0.0009(10)	-0.0009(1)	0.0015(9)
Bi(2)	0.0074 (9)	0.0574(27)	0.0090(1)	0.0002(32)	-0.0044(7)	0.0035(32)
Zn(2)	0.0074 (9)	0.0574(27)	0.0090(1)	0.0002(32)	-0.0044(7)	0.0035(32)

Tableau a4 5 : Distances (Å) et angles (°) affinées depuis les données Neutron et RX pour le composé au zinc.

Environnement de P(2)			Environnement de P(1)		
P(2) - O(3)*2	1.854(25)		P(1) - O(9)	1.516(27)	
P(2) - O(4)	1.516(13)		P(1) - O(4)	1.403(20)	
P(2) - O(7)	1.353(13)		P(1) - O(3)*2	1.804(21)	
P(2) - O(8)*2	1.580(24)		P(1) - O(7)*2	1.467(21)	
P(2) - O(10)	1.924(18)		P(1) - O(5)	1.435(42)	
			P(1) - O(6)	1.377(23)	
O(4) - P(2) - O(3)*2	90.08(13)		O(4) - P(1) - O(9)	113.20(14)	
O(3) - P(2) - O(7)	96.79(13)		O(7) - P(1) - O(9)	101.67(13)	
O(4) - P(2) - O(7)	138.14(88)		O(7) - P(1) - O(4)	138.19(13)	
O(4) - P(2) - O(8)*2	97.94(88)		O(3) - P(1) - O(9)	107.32(16)	
O(3) - P(2) - O(8)*2	100.38(16)		O(3) - P(1) - O(7)	94.96(17)	
O(7) - P(2) - O(8)	120.99(12)		O(3) - P(1) - O(4)	95.92(15)	
O(3) - P(2) - O(10)	138.80(80)		O(4) - P(1) - O(5)	113.74(17)	
O(4) - P(2) - O(10)	86.40(85)		O(4) - P(1) - O(6)	128.80(13)	
O(8) - P(2) - O(10)	120.77(11)		O(5) - P(1) - O(6)	106.12(16)	
			O(4) - P(1) - O(10)	94.43(15)	
			O(5) - P(1) - O(10)	118.09(25)	
			O(6) - P(1) - O(10)	93.93(12)	
Environnement de Bi(1)			Environnement de Bi(2)/Zn(2)		
Bi(1) - O(1)*2	2.235(18)		Bi(2) - O(2)*2	2.140(53)	
Bi(1) - O(2)*2	2.277(18)		Zn(2) - O(2)*2	1.999(34)	

Tableau a4 6 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation et coefficients thermiques isotropes affinés par (a) DRX et (b) diffraction des neutrons pour l'échantillon au cobalt.

Atome		mult	occ		x	y	z	Beq(Å ²)
Bi(1)	a	8	1	a	0.1103(1)	0	0.0942(3)	1.16(2)
Bi(2)/Co(2)	a	8	0.22/0.78	a	0.4116(3)	0	0.2307(3)	2.68(3)
O(1)	a	4	1	a	0	0.25	0	0.91(12)
O(2)	a	8	1	a	0	0.25	0.1845(11)	0.45(06)
Co(3)	a	4	0.36	b	0	0.25	0.5	4.29(6)
Co(4)	a	16	0.10	b	0.4376(15)	0.0844(32)	-0.0011(13)	1.82(7)
P(1)	b	8	0.48	b	0.1925(30)	0	0.3701(24)	3.85(23)
P(2)	b	16	0.26	b	0.6811(39)	0.0934(10)	0.1263(28)	4.25(12)
O(3)	b	8	0.25	b	0.2551(77)	0	0.4315(54)	1.84(2)
O(4)	b	16	0.26	b	0.2146(51)	0.2500(10)	0.3117(21)	2.29(3)
O(5)	b	8	0.48	b	0.0685(56)	0	0.3569(11)	2.55(2)
O(6)	b	8	0.25	b	0.3039(147)	0	0.4036(13)	2.31(4)
O(7)	b	16	0.26	b	0.3829(39)	0.2085(84)	0.1148(37)	3.32(5)
O(8)	b	16	0.26	b	0.6116(55)	-0.0506(18)	0.1470(51)	3.86(2)
O(9)	b	16	0.26	b	0.5964(34)	-0.0472(1)	-0.0065(10)	0.61(2)
O(10)	b	16	0.26	b	0.2552(50)	0.3576(11)	0.2269(46)	2.79(8)
O(11)	b	8	0.42	b	0.2142(73)	0.5	0.0784(68)	1.08(2)

Tableau a4 7 : Coefficients thermiques anisotropiques provenant de l'affinement DRX pour l'échantillon au cobalt.

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi(1)	0.0010(1)	0.0144(5)	0.0015(7)	0	-0.0012(1)	0
Bi(2)	0.0047(4)	0.0204(18)	0.0035(3)	0	-0.0021(3)	0

Tableau a4 8 : Distances (Å) et angles (°) affinées depuis les données Neutron et RX pour le composé au cobalt

Environnement de P(2)			Environnement de P(1)		
P(2) - O(6)	1.382(23)		P(1) - O(3)	1.451(89)	
P(2) - O(7)*2	1.326(15)		P(1) - O(4)*2	1.518(27)	
P(2) - O(8)	1.507(28)		P(1) - O(7)	1.952(48)	
P(2) - O(9)*2	1.724(44)		P(1) - O(8)*2	1.313(68)	
P(2) - O(11)	1.608(44)		P(1) - O(10)*2	1.697(67)	
O(8) - P(2) - O(7)	114.27(17)		O(4) - P(1) - O(10)	87.67(22)	
O(5) - P(2) - O(7)	91.89(62)		O(4) - P(1) - O(8)	115.19(11)	
O(5) - P(2) - O(9)	96.00(71)		O(8) - P(1) - O(10)	91.70(8)	
O(7) - P(2) - O(9)	119.22(19)		O(4) - P(1) - O(10)	87.67(12)	
O(7) - P(2) - O(11)	120.60(28)		O(3) - P(1) - O(4)	103.59(11)	
O(5) - P(2) - O(11)	129.38(12)		O(3) - P(1) - O(8)	136.31(17)	
O(9) - P(2) - O(11)	99.14(16)		O(3) - P(1) - O(10)	109.85(13)	
O(8) - P(2) - O(7)	114.27(27)		O(8) - P(1) - O(4)	115.19(16)	
O(9) - P(2) - O(8)	110.64(19)		O(4) - P(1) - O(10)	87.67(3)	
O(9) - P(2) - O(7)	89.20(21)		O(5) - P(1) - O(8)	91.78(24)	
O(7) - P(2) - O(6)	120.23(12)		O(8) - P(1) - O(6)	142.79(17)	
O(6) - P(2) - O(8)	98.49(19)		O(4) - P(1) - O(6)	100.00(4)	
O(9) - P(2) - O(6)	124.93(39)		O(6) - P(1) - O(10)	101.86(11)	

Environnement de Bi(1)		Environnement Bi(2)	
Bi(1) - O(1)*2	2.303(13)	Bi(2) - O(2)*2	2.129(31)
Bi(1) - O(1)*2	2.303(13)	Bi(2) - O(2)*2	2.129(31)
Bi(1) - O(2)*2	2.237(23)		
Bi(1) - O(2)*2	2.237(23)		

Tableau a4 9 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation et coefficients thermiques isotropes affinés par diffraction des neutrons pour l'échantillon au manganèse.

Atome	mult	occ		x	y	z	Beq(Å ³)
Bi(1)	8	1	a	0.1114(11)	0	0.0912(14)	1.77(2)
Mn(2)	8	0.73	a	0.4066(13)	0	0.2393(9)	3.743(2)
Bi(2)	8	0.27	a	0.4246(13)	0	0.2186(8)	3.022(3)
O(1)	4	1	a	0	0.25	0	2.36(8)
O(2)	8	1	a	0	0.25	0.1772(17)	2.20(6)
Mn(3)	16	0.24	b	0.5074(12)	0.1354(9)	-0.014(12)	2.99(5)
Mn(4)	4	0.26	b	0	0.25	0.5	2.98(7)
P(1)	8	0.52	b	0.6976(15)	0	0.1367(8)	3.42(13)
P(2)	16	0.48	b	0.6559(9)	0.0544(10)	0.1029(18)	2.08(5)
O1a	16	0.51	b	0.4377(14)	0.5496(7)	0.1385(14)	3.31(2)
O1b	16	0.51	b	0.2948(15)	0.2174(14)	0.1799(12)	2.42(8)
O1c	8	0.51	b	0.2703(9)	0	0.4311(13)	2.58(2)
O1d	16	0.51	b	0.26507(7)	0.3080(8)	0.2284(13)	2.29(4)
O1e	16	0.35	b	0.3009(13)	0.2225(8)	0.5843(7)	1.627(15)
O1f	8	0.17	b	0.2607(8)	0.5	0.7829(15)	4.23(2)
O1g	8	0.17	b	0.1004(34)	0	0.3209(10)	0.49(2)
O2a	16	0.27	b	0.1978(10)	0.5326(8)	0.1176(5)	3.12(8)
O2b	16	0.27	b	0.3771(8)	0.0943(15)	0.1759(15)	6.51(4)
O2c	16	0.27	b	0.5925(17)	-0.1138(15)	0.0784(8)	4.82(2)
O2d	16	0.27	b	0.6066(13)	0.0882(14)	0.0060(6)	3.85(2)

Tableau a4 10 : Coefficients thermiques anisotropiques provenant de l'affinement neutron pour l'échantillon au manganèse.

Ato me	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi(1)	0.0033(2)	0.1058(8)	0.0810(7)	0	-0.0099(3)	0
Bi(2)	0.0088(4)	0.0204(7)	0.0035(5)	0	-0.0021(3)	0
O(1)	0.0056(1)	0.0195(4)	0.0021(3)	0	0	0
O(2)	0.0019(5)	0.0221(6)	0.0034(7)	0.009(6)	0	0
Mn(3)	0.0085(4)	0.0329(8)	0.0009(7)	0.0050(3)	-0.0016(3)	-0.0015(3)
Mn(4)	0.0023(5)	0.0442(12)	0.0028(2)	0	0	0

Chapitre IV :

Complémentarité diffraction des RX/RMN dans l'étude de phases désordonnées

L'étude ^{31}P présentée dans le chapitre précédent (Figure 2 3), réalisée conjointement sur deux composés ordonné et désordonné, nous a montré la nécessité d'aller plus loin dans ce travail de part la faible résolution du spectre obtenu pour le composé désordonné. Après un état des lieux sur l'utilisation de la RMN et l'utilité de l'associer aux études par diffraction des rayons X, nous présenterons les études menées pour mieux comprendre le «désordre» lié aux phases désordonnées.

Dans un premier temps, l'étude de deux solutions solides va permettre de mieux comprendre les facteurs influençant le déplacement chimique et la largeur à mi hauteur des signaux observés en RMN ^{31}P .

Ensuite, notre étude se portera plus précisément sur le composé désordonné (Tt / Tt) qui sera conjointement étudié par RMN ^{31}P et ^{17}O .

I - De la nécessité d'allier diffraction des rayons X et RMN

Le phénomène physique à la base de la résonance magnétique nucléaire a été conceptualisé en 1946 par BLOCH et PURCELL, qui ont parallèlement mis au point une nouvelle méthode permettant la mesure précise du moment magnétique nucléaire de certains éléments chimiques. Cette technique permet de mesurer la quantité de radiation électromagnétique d'une fréquence spécifique absorbée par un noyau atomique donné placé dans un champ magnétique puissant, et par là de révéler les structures des atomes et des molécules. Ces travaux ont été récompensés en 1952 par le prix Nobel de Physique. Depuis plus de cinquante ans, les développements en RMN touchent de nombreux domaines tels que la chimie, la biologie ou la médecine.

D'un point de vue chimique, il est aussi important de distinguer les développements de la RMN en phase liquide et en phase solide. En phase liquide, la haute résolution des spectres et la bonne sensibilité des noyaux étudiés (proton ^1H en particulier) permettent aujourd'hui d'acquérir des spectres à 2 ou 3 dimensions des molécules et notamment d'obtenir des cartes de corrélation entre noyaux voisins. En RMN des solides, l'allure des spectres est compliquée

de par les différentes interactions, scalaire, dipolaire, anisotropie de déplacement chimique (CSA) et quadripolaire résultant de l'environnement local du noyau étudié. La rotation à l'angle magique (MAS – Magique Angle Spinning) est l'une des techniques permettant d'améliorer la résolution des spectres en RMN des solides.

L'intérêt principal de la RMN étant de sonder localement l'environnement d'un noyau spécifique, son utilisation en chimie du solide est principalement liée à l'étude de matériaux présentant des phases amorphes ou désordonnées. Nous verrons cependant que la RMN des solides peut aussi être un complément à l'étude structurale par diffraction des RX de matériaux «ordonnés».

La RMN des solides concerne à la fois l'étude de matériaux organiques et inorganiques.

☞ Sur les composés organiques, il est plus facile d'obtenir des spectres haute résolution de part la nature non quadripolaire des noyaux étudiés (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P).

☞ Par contre, les études par RMN de matériaux inorganiques présentent l'intérêt de pouvoir sonder localement l'environnement de chacun des noyaux. Cependant, la qualité de spectres RMN dépend de la nature même de chaque noyau, et entre autres des paramètres suivants :

- Faible abondance naturelle du noyau observé (ex. ^{17}O),
- Noyau observé (spin nucléaire supérieur à $\frac{1}{2}$) présentant une interaction quadripolaire forte (ex : ^{27}Mg) ou faible (ex : ^{51}V),
- Présence d'une forte interaction d'anisotropie de déplacement chimique (CSA), couplée (ex : ^{51}V) ou non avec une interaction quadripolaire (ex : ^{207}Pb , ^{119}Sn ...),
- Concentration du noyau étudié dans le matériau,
- Les effets de couplage du noyau observé avec ses voisins.

Certains de ces problèmes (résolution, sensibilité, ...) peuvent être résolus en utilisant des techniques d'acquisition spécifiques à la RMN des solides (ex : MQMAS¹ ou STMAS² pour les noyaux quadripolaires) ou un enrichissement isotopique (pour l' ^{17}O).

¹ L. Frydman and J.S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5367 (1995).

² Z. Gan, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3242 (2000).

Dans ce travail nous nous sommes intéressés au noyau ^{31}P (très abondant, très sensible), au ^{113}Cd et à l' ^{17}O .

1 - Domaines d'utilisation de la complémentarité RX / RMN

La diffraction des rayons X et la RMN voient de façon complémentaire l'environnement structural des atomes avec différents schémas de pondération. L'intérêt de combiner l'information fournie par ces deux techniques apparaît donc immédiat : améliorer la compréhension d'une structure moyenne présentant quelques problèmes locaux. De nombreux travaux montrent aujourd'hui comment la RMN des solides permet de lever des ambiguïtés provenant d'une étude par diffraction X. Nous pouvons faire ressortir 3 domaines principaux de complémentarité RMN / RX qui seront illustrés d'exemples bibliographiques.

(1) Différenciation de cations de numéros atomiques voisins

Deux cations de numéros atomiques voisins ont des facteurs de diffusion très proches et sont donc difficilement différenciables par diffraction des rayons X, comme Na/Mg ($Z = 11$ et 12) ou Na/Al ($Z = 12$ et 13). Par contre, certains de ces noyaux (^{27}Al et ^{23}Na) présentent une très bonne sensibilité en RMN et permettent par conséquent d'aller plus loin dans l'étude de structures.

Abrahams et al.³ ont ainsi utilisé une méthode récente à deux dimensions (MQMAS) pour mettre directement en évidence la distribution du cation Na sur l'échantillon $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3$. Les résultats obtenus par RMN ont été vérifiés par DRX grâce à la connaissance de la structure moyenne de $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3$. W.A. Dollase et al.⁴ ont étudié, quant à eux, l'environnement local de l'atome de phosphore ^{31}P sur l'ensemble de la solution solide $\text{Na}_{3-3x}\text{Al}_x\text{PO}_4$ pour montrer une répartition préférentielle (non statistique) des sites $\text{M}^{(+/3+)}$, d'abord en sites tétra- puis octaédriques. Cette deuxième étude pourrait aujourd'hui être effectuée par observation directe du ^{23}Na et de l' ^{27}Al grâce aux développements récents de la RMN des solides (méthodes à 2 dimensions pour les noyaux quadripolaires).

³ I. Abrahams, C. Christopher, J. Groombridge, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 155-160, (2000).

⁴ W.A. Dollase, L.H. Merwin and A. Sebal, *JSSC*, **83**, 140-149, (1989).

(2) Localisation d'atomes difficilement observables par DRX

Certains atomes de numéro atomique faible (H, C, N, O, F...) sont difficilement localisables par diffraction des rayons X. Une étude RMN, associée à l'étude DRX, peut dans certains cas conduire à une résolution complète de la structure. En particulier, le fluor ^{19}F est un noyau très sensible par RMN. Les noyaux ^{13}C et ^{15}N , dont l'abondance naturelle est très faible, requièrent cependant l'utilisation d'une séquence de polarisation croisée (CPMAS) qui consiste à transférer l'aimantation d'un noyau abondant (^1H , ^{19}F , ...) vers un noyau peu abondant. Les contributions de F. Taulelle et al.⁵, et L. Beitone et al.⁶ montrent qu'il est possible de localiser les atomes de fluor par RMN.

(3) Détermination d'une symétrie cristalline

Une étude cristallographique permet d'obtenir le nombre de positions particulières pour une nature d'atomes donnée. Cependant, l'observation des résonances de ces atomes par RMN peut parfois conduire à renier ou confirmer le groupe d'espace trouvé. Le noyau ^{31}P est un bon candidat pour les études par RMN des solides (très sensible et non quadripolaire). Il a déjà permis dans quelques cas (F. Taulelle et al.⁷, C. Serre et al.⁸ and I.J. King et al.⁹), d'affiner la détermination structurale par une étude en RMN du ^{31}P .

Dans de nouvelles phases d'aluminophosphates (ULM-3 Al et ULM-4 Al), F. Taulelle et al.⁵ montrent une perte de centre de symétrie conduisant à travailler dans un groupe non centrosymétrique due à une multiplication par deux du nombre de sites phosphore. C. Serre et al.⁶, quant à eux, traitent le cas du composé $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$ par analogie avec le composé de référence, le phosphate de zirconium γZrP de structure connue (groupe $\text{P}2_{(1)}$) et pour lequel il existe 2 sites phosphore différents. Or, l'étude par RMN du ^{31}P confirmée par une étude par DRX montre que le composé au titane est P1 de part la présence de quatre sites ^{31}P indépendants. Enfin, I.J. King et al.⁷ déterminent par RMN le groupe d'espace réel de ZrP_2O_7 . L'étude y est néanmoins plus approfondie car l'utilisation de séquences récentes à deux dimensions permet de lever l'ambiguïté sur l'existence ou non d'une impureté. Une

⁵ F. Taulelle, A. Samoson, T. Loiseau and G. Ferey, *J. Phys. Chem. R*, **102**, 8588-8598 1998.

⁶ L. Beitone, J. Marrot, C. Lorentz, F. Taulelle, T. Loiseau and G. Ferey, *Solid State Sciences*, **3** 641-647 2001.

⁷ F. Taulelle, V. Munch, C. Huguenard, A. Samoson, T. Loiseau, N. Simon, J. Renaudin and G. Ferey, **12th Int. Zeolithe Conf.**, *Materials Research Society*, 1999.

⁸ C. Serre, F. Taulelle and G. Ferey, *Solid State Sciences*, **3**, 623-632 (2001).

⁹ I.J. King, F. Fayon, D. Massiot, R.K. Harris and J.S.O. Evans, *Chem. Comm.*, 1766-1767 (2001).

expérience d'échange entre les différents atomes de phosphore a donc permis de trancher pour l'existence d'une phase unique. Par la suite, l'utilisation d'une séquence de corrélation par l'espace permet de mettre en évidence les atomes de ^{31}P connectés par une liaison covalente. Le groupe d'espace est alors déduit d'une comparaison avec un composé référence.

Conclusion : ces quelques exemples montrent l'importance des études parallèles et complémentaires par RMN et DRX menées dans de nombreux domaines de la chimie du solide. Les expériences RMN utilisées font souvent appel aux derniers développements méthodologiques, ce qui montre au passage l'importante vitalité dans le domaine. Dans le paragraphe suivant, nous allons développer en particulier les études antérieures de quelques solutions solides par RMN / RX et cette approche bibliographique servira de base pour comprendre les résultats obtenus sur nos matériaux. Nous nous efforcerons en particulier de mettre en avant les conclusions des articles mentionnés, dans un esprit critique, pour tenter d'aller plus loin dans l'étude de nos solutions solides.

Cas des solutions solides $\text{Cd}_x\text{Pb}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ¹⁰

Cette étude est intéressante car elle présente bien l'idée théorique d'étude d'une solution solide avec la variation progressive du déplacement chimique et des intensités de chaque contribution, en fonction du taux de substitution d'un cation par un autre. Cependant, la faible résolution des spectres en ^{31}P dans ces composés représente une limite importante à cette étude et cela même si les deux extrémités de la solution solide ont un signal isotrope espacé de 10 ppm l'un de l'autre. Par conséquent, l'étude ne permet pas vraiment de prouver l'existence ou non d'une répartition préférentielle au fur et à mesure de la substitution. Les auteurs ne peuvent malheureusement que supposer la répartition statistique.

Une possible solution à ce manque de résolution serait de travailler à plus haut champ pour isoler chaque contribution et permettre ensuite une déconvolution qui conduirait à une explication plus précise du remplissage des sites. Cependant, si l'élargissement résiduel n'est dû qu'à une distribution d'environnement des atomes de phosphore, la montée en champ risque de ne pas suffire. Par contre, les auteurs suggèrent qu'une mesure RMN ^{113}Cd serait

¹⁰ B. Badraoui, A. Bigi, M. Debbabi, M. Gazzano, N. Roveri and R. Thouvenot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1261-1267 (2001).

également le moyen de mieux comprendre la variation du remplissage des sites cationiques en fonction du taux de substitution d'un cation par rapport à l'autre. Le travail réalisé ici est donc majoritairement basé sur l'étude cristallographique initiale.

Les mêmes auteurs ont étudié la répartition des atomes de Cd^{2+} sur 2 sites cristallographiques dans la solution solide $\text{Cd}_x\text{Sr}_{(10-x)}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ¹¹ de façon analogue. Malheureusement, les auteurs déplorent encore un manque de résolution pour justifier l'absence de conclusion sur une occupation purement statistique des deux sites par les ions Cd^{2+} et Sr^{2+} . Finalement, seules les largeurs à mi-hauteur des spectres en ^{31}P , en MAS et statique, sont prises en compte pour conclure que l'anisotropie de déplacement chimique des différents tétraèdres phosphate est quasiment indépendante de la nature des premiers voisins Cd^{2+} et Sr^{2+} .

Conclusion : dans ces deux études de solutions solides, nous voyons que même si la nature des cations des deux composés extrêmes est assez différente (importante variation de déplacement chimique d'une solution solide à l'autre) le manque de résolution fait cruellement défaut pour conduire à une interprétation intéressante des résultats RMN.

Etude de la solution solide $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$ ¹²

Dans le cas de cette solution solide, l'utilisation de la RMN se justifie par la nécessité de différencier les cations Zn^{2+} des cations Mg^{2+} (difficile en DRX) et de les localiser dans les différents sites cationiques possibles en fonction du taux de substitution Zn/Mg.

L'étude préalable par DRX a permis de montrer l'aspect isostructural de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ avec $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, présentant un site d'environnement octaédrique régulier et un second d'environnement pentaédrique distordu. Ce dernier est en proportion double par rapport au premier. Il semble que lors de la substitution, les cations Mg^{2+} substituent préférentiellement les cations Zn^{2+} dans les sites octaédriques. Néanmoins, l'étude RMN ^{31}P doit établir précisément la répartition de ces atomes au cours de la solution solide et mettre en évidence la relation entre déplacement chimique et distribution du Zn et Mg dans les deux sites cationiques.

Les spectres RMN ^{31}P réalisés sur la solution solide forment deux groupes distincts :

¹¹ B. Badraoui, R. Thouvenot, M. Debbabi, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **3** 107-112 (2000)

¹² R.J.B. Jakeman, A.K. Cheetam, N.J. Clayden and C.M. Dobson, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **107** 6249-6252 (1985)

☞ pour $0 < x \leq 1$, une seule résonance (3.9 ppm) est observée. Elle a le même déplacement chimique que la phase γ - $Zn_3(PO_4)_2$. Une seconde résonance apparaît pour $x = 1$ (0.9 ppm).

☞ pour $1 < x < 3$, l'intensité de cette seconde résonance augmente rapidement. Des résonances additionnelles apparaissent à 3.1 et 0.1 ppm. Elles sont visibles car la largeur à mi-hauteur est suffisamment étroite pour faire apparaître ce dédoublement. Leur intensité augmente régulièrement, atteignant un maximum pour $x = 2$. Ensuite, les intensités des résonances à 3.9 et 0.9 ppm diminuent, ne conduisant qu'à une résonance unique à 0.1 ppm pour $x = 3$.

Pour $0 < x \leq 1$, la substitution du Zn par Mg se fait préférentiellement dans les sites octaédriques. Nous en concluons donc que la substitution Zn^{2+} par Mg^{2+} dans les sites octaédriques n'affecte pas le déplacement chimique du phosphore. Les sites octaédriques sont remplis pour une substitution $x = 1$. L'apparition d'une nouvelle résonance pour $1 < x < 3$ vient donc de l'insertion de Mg dans les sites pentaédriques. L'apparition de résonances supplémentaires est ensuite expliquée par la nature des seconds voisins : la présence dans la seconde sphère de voisins de Mg ou Zn influence directement le déplacement chimique et conduit donc à un dédoublement des résonances. Quatre configurations différentes pour placer les cations sont déterminées cristallographiquement, conduisant bien aux quatre résonances observées. Un calcul de probabilité présenté dans l'article permet également d'expliquer les variations d'intensité des résonances.

Conclusion : cette publication montre que le déplacement chimique du ^{31}P est étroitement lié aux variations de l'environnement local du phosphore, à la fois au niveau des premiers et des seconds voisins. Elle a permis d'améliorer la résolution structurale établie par diffraction des rayons X dans laquelle les sites cationiques étaient affinés en tant que sites mixtes Zn/Mg. La RMN ^{31}P est donc un bon moyen pour résoudre des problèmes d'ordre et de désordre en chimie du solide. Il faut noter que cette étude a été possible grâce à une excellente résolution des spectres enregistrés. Cette résolution est due à la fois à la présence :

(1) d'un nombre limité d'atomes différents (zinc, magnésium et phosphate) alors que nos systèmes sont plus complexes avec notamment la présence de bismuth.

(2) de 2 sites cationiques de coordinences différentes conduisant par conséquent à des déplacements chimiques différents en ^{31}P .

En conclusion, nous avons là un très bel exemple de l'information locale complémentaire apportée par la RMN dans les solutions solides. Les auteurs concluent à juste titre que le déplacement chimique en ^{31}P est extrêmement sensible aux variations de l'environnement local. En particulier, la nature du cation proche voisin est suggérée pour expliquer les variations du déplacement chimique même si le lien entre ces 2 paramètres reste inconnu. Enfin, les auteurs comparent ces résultats à ceux déduits par DRX et évoquent la possibilité de résoudre des problèmes d'ordre et de désordre par RMN.

Ce travail nous a donné une direction à prendre pour l'étude RMN de nos composés. Cependant, nos solutions solides sont plus complexes et présentent des désordres locaux, ce qui constituera au passage un réel test de la complémentarité RMN / RX.

Solution solide $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$ ¹³

Cet article commence par rappeler quelques points importants vis à vis de l'étude des spectres ^{31}P :

- ☞ les facteurs influençant les déplacements chimiques isotropiques et anisotropiques sont étroitement liés au changement d'environnement local et à la nature des cations,
- ☞ $(Z_{\text{eff}}/r)q$ (Z_{eff} = charge effective du cation, q = charge partielle du phosphate calculée par la méthode de Sanderson¹⁴ et r = rayon ionique) permet de différencier par leur déplacement chimique les groupements ortho-, pyro- ou meta-phosphate. En général, les groupements méta-phosphate apparaissent vers les plus petits déplacements chimiques suivis des groupements pyro- et enfin les ortho-phosphates.
- ☞ Turner et al.¹⁵ ont mis en relation la variation de déplacement chimique isotrope et le facteur Z/\sqrt{r} avec Z et r la charge et le rayon ionique du cation.
- ☞ Le déplacement chimique isotrope et anisotrope varie approximativement de façon linéaire avec la valeur de la distance P - O et la déviation de l'angle O - P - O par

¹³ S.K. Kulshreshtha, O.D. Jayakumar and V. Sudarsan, *Journ. Of Phys. And Chem. Of Solids*, **65**, 1141-1146 (2004).

¹⁴ R.T. Sanderson, *Polar Covalence*, Academic Press, New York, p40 (1983).

¹⁵ G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *Jour. Magn. Res.*, **70**, 408-415 (1986).

rapport à la valeur théorique de $109^{\circ}28$ correspondant à la configuration tétraédrique du phosphate.

D'un point de vue cristallographique, AlPO_4 et GaPO_4 cristallisent dans des mailles orthorhombiques de paramètres de maille voisins, légèrement plus grands dans le cas du composé à l'aluminium parce que le rayon ionique du gallium est supérieur à celui de l'aluminium. P et Al/Ga occupent un seul site cristallographique. Les atomes d'oxygène se situent sur deux sites non équivalents, conduisant à des distances P - O légèrement différentes. Les spectres ^{31}P RMN ont ensuite été enregistrés. Les deux extrémités de la solution solide, AlPO_4 et GaPO_4 montrent une résonance unique avec des valeurs de déplacement chimique très différentes : $\delta(\text{Al}) = -25.5$ et $\delta(\text{Ga}) = -8.5$ ppm. Cette augmentation de la valeur du déplacement chimique pour GaPO_4 est reliée à la diminution de la valeur de $(Z_{\text{eff}}/r)q$ pour Ga^{3+} par rapport à Al^{3+} et à la diminution de l'angle Ga - O - P par rapport à Al - O - P (cf. résultats par diffraction des RX).

Les spectres de la solution solide $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$ sont complexes avec notamment une superposition de cinq configurations dont les intensités dépendent de la variation du rapport Al/Ga. L'origine des cinq composantes du spectre ^{31}P RMN observé peut s'expliquer en considérant le nombre de configurations possibles autour de l'atome de phosphore, qui dépend du nombre et de la nature (Al^{3+} ou Ga^{3+}) des cations dans la sphère des premiers voisins. En fonction du rapport Al/Ga dans ces phases mixtes, la proportion de chaque configuration autour du phosphore va changer. La variation importante de déplacement chimique entre AlPO_4 et GaPO_4 associée à une très bonne résolution des spectres permet de différencier et d'étudier (intensité et position) le signal propre à chaque configuration.

Pour chaque taux de substitution Al/Ga, la valeur du déplacement chimique varie linéairement d'environ 4 ppm, ce qui peut être relié à :

- l'électronégativité et la charge des premiers et seconds voisins du phosphate,
- la valeur de l'angle O - P - O,
- les angles P - O - M,
- les liaisons P - O,
- ...

Le nombre de premiers voisins (identique pour AlPO_4 et GaPO_4), le rayon ionique de Ga^{3+} et Al^{3+} (0.5 et 0.62 Å respectivement), l'électronégativité (ca. 1.5 et 1.6) et la différence

d'électronégativité ne permettent pas d'expliquer une telle différence de déplacements chimiques (~ 17 ppm). Par contre, la valeur moyenne des angles P - O - M est vraiment différente (145° pour AlPO_4 et 132° pour GaPO_4). De plus, pour les compositions intermédiaires, cet angle varie de façon systématique ce qui concorde avec une variation régulière des déplacements chimiques.

Si l'on considère une répartition statistique des cations dans les sites, la probabilité de trouver chaque configuration a pu être déterminée en utilisant une distribution binomiale. La très bonne résolution de chacune des résonances permet de montrer que l'intensité calculée est en parfait accord avec l'intensité observée pour chaque configuration. Cela signifie que le mélange de AlPO_4 et GaPO_4 conduit à une solution solide dans laquelle les cations sont distribués de façon non préférentielle.

En conclusion, cet exemple montre une bonne complémentarité RX / RMN. La résolution des spectres en ^{31}P permet une analyse complète du phénomène de substitution de Al^{3+} par Ga^{3+} au fil de la solution solide. Ce travail dépasse aussi la simple analyse basée essentiellement sur les résultats obtenus par diffraction des rayons X comme il a souvent été le cas dans les publications présentées précédemment.

De façon générale, de nombreux articles limitent la discussion des résultats à cause d'une faible résolution des spectres, donnant des conclusions à partir bien souvent de l'étude par diffraction des rayons X. Néanmoins, quelques exemples (solutions solides $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$) montrent un vrai travail complémentaire entre les deux méthodes. Ces exemples vont servir de base à la discussion menée à la suite de la présentation des résultats obtenus sur nos composés.

Devant la complexité du spectre ^{31}P du composé $\text{Bi}_{1,2}\text{Zn}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$, nous nous sommes proposés d'étudier au préalable les solutions solides $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ et $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$. En effet, les composés BiZn_2PO_6 , BiMg_2PO_6 et BiCd_2PO_6 étant ordonnés (1 signal fin unique, 1 site phosphore, 1 configuration bien définie), le fait de substituer un cation par un autre va permettre d'introduire volontairement un désordre, permettant d'étudier l'évolution du signal ^{31}P et de déduire dans notre cas les facteurs influençant le déplacement chimique, la largeur à mi-hauteur, etc.... Ces informations devraient nous permettre par la suite de mieux analyser les spectres obtenus à partir des phases désordonnées.

Nous avons choisi d'initier notre travail par l'étude de composés « ordonnés » (phases de structure type D / D de formule BiM_2PO_6) pour caractériser les composés complexes décrits dans les chapitres précédents par RMN. En particulier, les solutions solides $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ et $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$, qui montrent apparemment un désordre statistique des cations antagonistes dans des sites cristallographiques mixtes d'un réseau cristallin simple et bien connu, vont nous permettre de déduire quelques effets dus à des variations des paramètres cristallins et à l'influence de la nature des cations M^{2+} .

2 - Etude de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$

2 - 1 Etude cristallographique

L'étude de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ n'est pas un cas simple, de part l'ambiguïté résidant dans la détermination du groupe d'espace. En effet, le sous réseau cationique respecte parfaitement les conditions du réseau de Bravais B (G.S. Bbmm) alors qu'une légère rotation/distorsion des groupements phosphate peut abaisser la symétrie conduisant à un réseau primitif (G.S. Pnma). L'étude par diffraction des rayons X a montré que cette transition réseau P à B apparaissait pour une composition $x = 0.5$. Au niveau des compositions intermédiaires, l'étude par diffraction des rayons X montre une symétrie primitive^{16 17}, alors que la diffraction des neutrons, qui attribue un poids beaucoup plus important aux atomes d'oxygène, peut permettre de déterminer le vrai groupe d'espace¹⁸. De manière générale, la différence majeure existant entre une forme ou une autre se traduit par l'existence d'un unique site phosphore (cristallographiquement parlant) entouré soit par 2 + 1 + 1 atomes d'oxygène (Pnma) soit par 2 + 2 atomes d'oxygène (Bbmm). L'influence de telle ou telle symétrie sur les spectres est donc faible et pourrait se traduire par un élargissement des résonances en RMN ^{31}P dans le groupe le moins symétrique.

Le tableau 4 1 montre l'évolution des paramètres de maille avec x. De manière générale, ils n'évoluent pas d'un composé défini à l'autre et malgré un changement de symétrie apparente,

¹⁶ E.M. Ketatni, B. Mernari, F. Abraham, O. Mentré, *J. Solid State Chem* 153, 48-54 (2000)

¹⁷ J. Huang, Q. Gu, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem*, 105, 599-606, (1993)

la distance moyenne P - O varie faiblement : de 1.50 à 1.53 Å tout au long la solution solide, sans forte distorsion.

Néanmoins, il existe une ambiguïté quant au groupe d'espace de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$, puisqu'une étude récente par diffraction des neutrons¹⁸ a montré que BiMg_2PO_6 (G.S apparent Bbmm) a en fait une symétrie Pnma. Par conséquent, nous avons effectué une étude par diffraction des neutrons aux compositions proches de la « transition » pour $x = 0.4, 0.6$ et 0.8 .

Tableau 4 1 : Evolution des paramètres de maille au cours de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$.

X	Groupe d'espace*	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)
0	Pnma*	11.888(3)	5.273(1)	7.801(2)	489.01
0.2	Pnma*	11.892(2)	5.275(1)	7.807(1)	489.74
0.4	Pnma*	11.900(2)	5.276(1)	7.805(1)	490.03
0.6	Bbmm*	11.903(2)	5.277(1)	7.805(2)	490.29
0.8	Bbmm*	11.906(2)	5.278(1)	7.804(1)	490.40
1	Bbmm*	11.909(2)	5.278(1)	7.807(2)	490.65
1.2	Bbmm*	11.904(2)	5.279(1)	7.810(2)	490.79
1.4	Bbmm*	11.901(2)	5.277(1)	7.809(1)	490.42
1.6	Bbmm*	11.900(2)	5.278(1)	7.813(1)	490.78
1.8	Bbmm*	11.900(3)	5.278(1)	7.814(2)	490.78
2	Bbmm*	11.897(2)	5.277(1)	7.819(1)	490.56

*groupe d'espace déduit de l'étude par DRX

2 - 2 Etude par diffraction des neutrons

Les expériences ont été réalisées à l'ILL à Grenoble sur la ligne D1A en collaboration avec Emmanuelle Suard. Elles ont été menées à température ambiante. Les caractéristiques de l'enregistrement sont regroupées dans le tableau a4 1 de l'annexe 4.

Sur les diagrammes de $\text{BiZn}_{1.2}\text{Mg}_{0.8}\text{PO}_6$, $\text{BiZn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{PO}_6$ et $\text{BiZn}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{PO}_6$, des réflexions de très faibles intensités remettant en cause le réseau B sont visibles, comme le montre la figure 4 1. Les réflexions (2 0 1) et (0 1 1), par exemple, remettent en cause le réseau de Bravais B, imposant ainsi une symétrie vraie primitive.

¹⁸ I. Radosavljevic, J.A.K. Howard, A.W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials*, 2, 543-550, (2000)

L'affinement structural a donc été repris et mené dans le groupe d'espace Pnma. Les facteurs de reliabilité obtenus en fin d'affinement ainsi que les coordonnées atomiques affinées pour les trois composés sont regroupés dans les tableaux a4 1 et 2 de l'annexe 4. La structure est bien sûr isotype de celle de séquence D / D. Elle est rappelée sur la figure 4 2, pour mémoire.

Ces études par diffraction des neutrons confirment que les atomes d'oxygène O3 et O4, équivalents dans le groupe d'espace Bbmm, sont en fait éclatés sur deux positions distinctes. Selon le taux de substitution Zn/Mg, ces atomes d'oxygène se déplacent légèrement comme schématisé sur la figure 4 3.

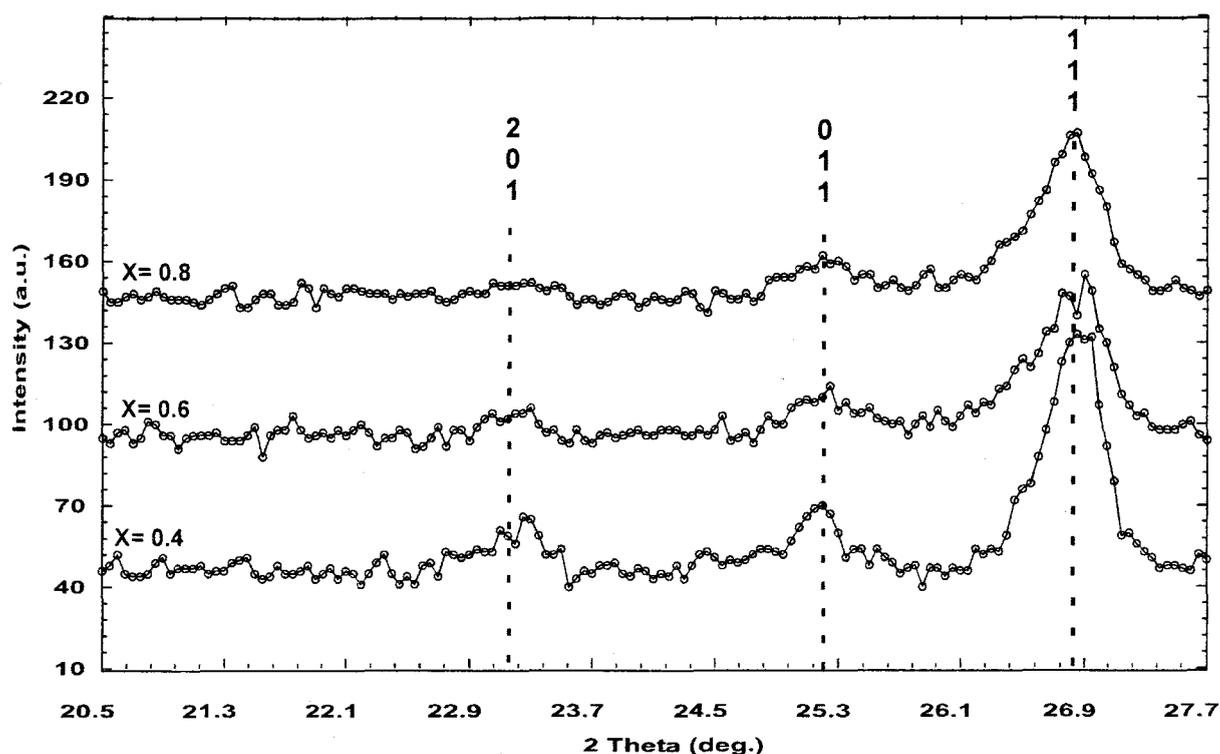


Figure 4 1 : Réflexions 2 0 1 et 0 1 1 observées sur les spectres de $\text{BiZn}_{1.2}\text{Mg}_{0.8}\text{PO}_6$, $\text{BiZn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{PO}_6$ et $\text{BiZn}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{PO}_6$ collectés lors d'une étude par diffraction des neutrons. L'intensité de ces pics demeure très faible même lors d'une étude neutrons.

L'incertitude réside maintenant dans la répartition, statistique ou non, des atomes de zinc et de magnésium dans les sites cationiques. En effet, sans observation de surstructure par les méthodes de diffraction, la distribution est obligatoirement traitée comme statistique, mais des phénomènes de configurations préférentielles peuvent exister malgré tout. Afin de mieux comprendre la façon dont les cations se répartissent dans les sites, nous avons étudié l'environnement local des atomes de phosphore par ^{31}P RMN.

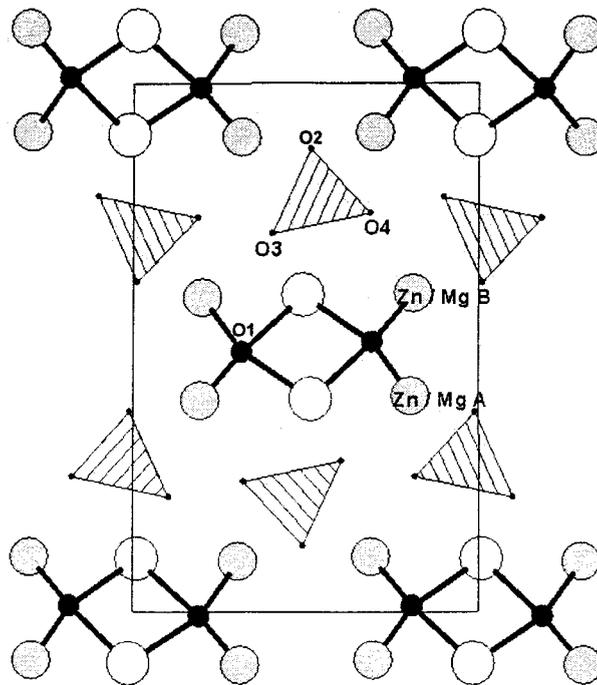


Figure 4 2 : Schéma du composé de séquence D / D affiné dans le groupe Pnma. La différence principale vient des atomes O3 et O4, équivalents dans le groupe Bbmm et plus dans le groupe Pnma. On note également deux sites cationiques indépendants qui accueillent Zn et Mg dans les proportions équivalentes à celles de la formule du composé synthétisé.

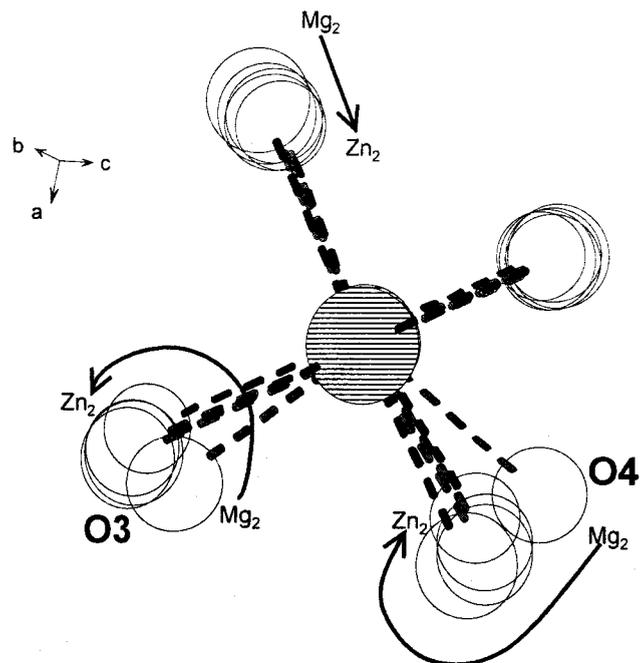


Figure 4 3 : Représentation schématique de la distorsion du PO_4 par le tilt des atomes O3 et O4 qui ne sont plus équivalents comme dans le groupe Bbmm.

2 - 3 Etude ^{31}P de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$

Les spectres RMN haute résolution du ^{31}P , obtenus par rotation à l'angle magique (MAS), ont été enregistrés à la fréquence nominale de 161.98 MHz (fréquence de Larmor). L'échantillon est placé dans un rotor en zircone, cylindre de 4 mm de diamètre. La vitesse de rotation de l'échantillon était suffisante pour éliminer les interactions dipolaires et de CSA (pas de bandes de rotation sur les spectres). H_3PO_4 est utilisé comme référence pour la RMN du ^{31}P . Une impulsion unique d'excitation de $1\mu\text{s}$ ($\pi/8$) est envoyée périodiquement et précédée d'un délai de 5 secondes, permettant le retour à l'équilibre de l'aimantation.

Les spectres ^{31}P des deux extrémités de la solution solide, BiZn_2PO_6 et BiMg_2PO_6 sont présentés sur la figure 4 4. Outre la présence d'une impureté dans le cas du composé au zinc, chaque spectre consiste en une résonance fine (~ 2 ppm), suggérant ainsi une bonne cristallinité des deux composés synthétisés¹⁹. La substitution du cation Zn^{2+} par Mg^{2+} conduit à une variation du déplacement chimique (déblindage) de 3.56 ppm. Nous rappelons que les données RX et neutrons montrent que les paramètres de maille et le groupe d'espace Pnma sont conservés de BiZn_2PO_6 à BiMg_2PO_6 , conduisant à une très faible modification du tétraèdre PO_4 . Par conséquent, la variation du déplacement chimique peut être corrélée à l'augmentation de la covalence des liaisons M - (OPO_3), ce qui correspond à une diminution de la valeur de Z_{eff}/a^2 (0.47 pour Mg^{2+} et 0.45 pour Zn^{2+}) telle qu'elle a été définie par Turner et al., où Z est la charge du cation M (+2) et «a» la distance moyenne M - O. Ce résultat sera discuté ultérieurement.

La figure 4 5 présente l'ensemble des spectres ^{31}P enregistrés pour les composés de la solution solide. Il est important de souligner la présence, notamment pour les compositions majoritaires en Zn, d'une impureté caractérisée par un épaulement à gauche de la résonance principale sur les spectres ^{31}P . L'analyse de ces échantillons par diffraction des RX avait d'ailleurs révélé l'existence de cette impureté.

¹⁹ D. Massiot, S. Drumel, P. Janvier, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Chem. Mat.*, **9** 6-7 (1997).

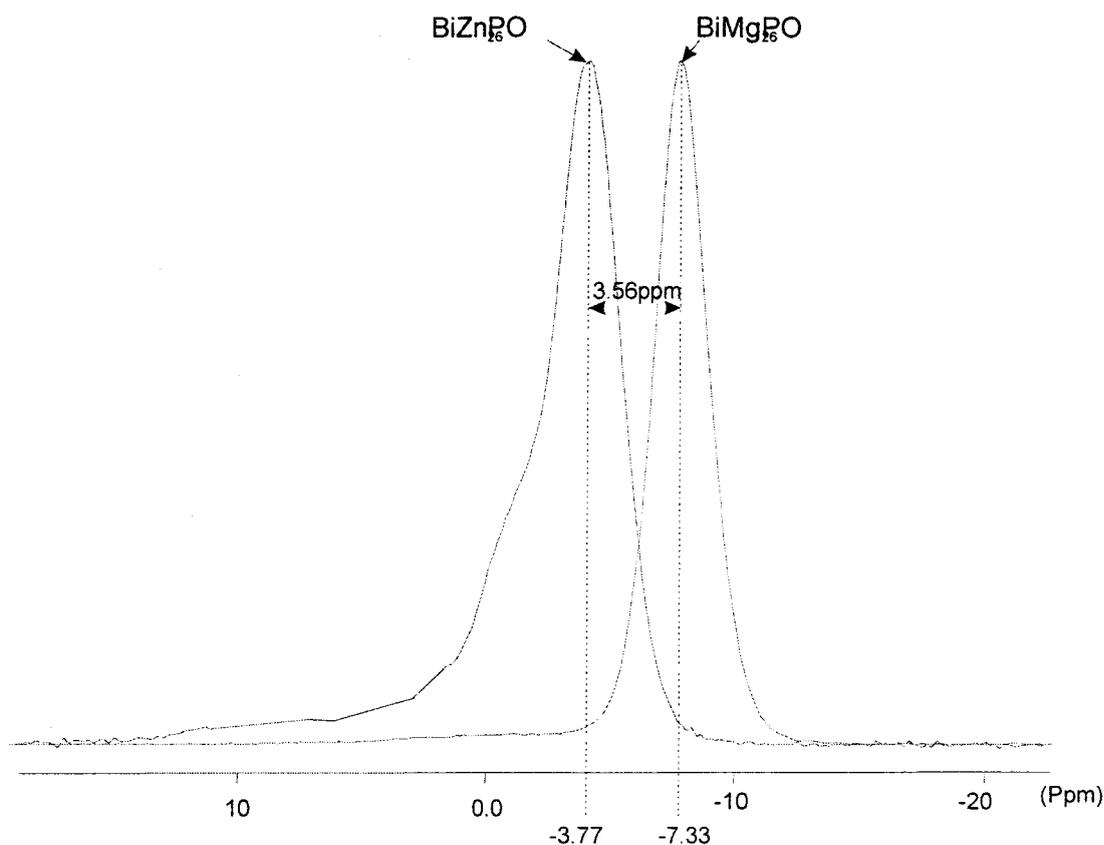


Figure 4 4 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P des deux extrémités de la solution solide : BiZn_2PO_6 et BiMg_6PO_6 mettant en évidence le faible déblindage entre les deux (seulement 3.56 ppm).

Indépendamment de cette impureté, nous observons pour l'ensemble des composés de la solution solide une seule résonance majoritaire dont le déplacement chimique diminue linéairement lorsque la teneur en Mg augmente.

Considérons maintenant l'environnement local du groupement phosphate. Celui-ci est entouré d'une sphère de quatre premiers voisins, comme le montre la figure 4 6. L'existence d'une distribution statistique des cations Zn^{2+} et Mg^{2+} sur les différents sites conduirait au fur et à mesure de la substitution à une modification progressive des environnements cationiques des groupements phosphate, allant d'une configuration 4 Zn/0 Mg à une configuration 0 Zn/4 Mg en passant par les configurations intermédiaires 3 Zn/1 Mg, 2 Zn/2 Mg et 1 Zn/3 Mg. La répartition des atomes de zinc et de magnésium suivent a priori une statistique binomiale (distribution des premiers voisins des PO_4 aléatoires).

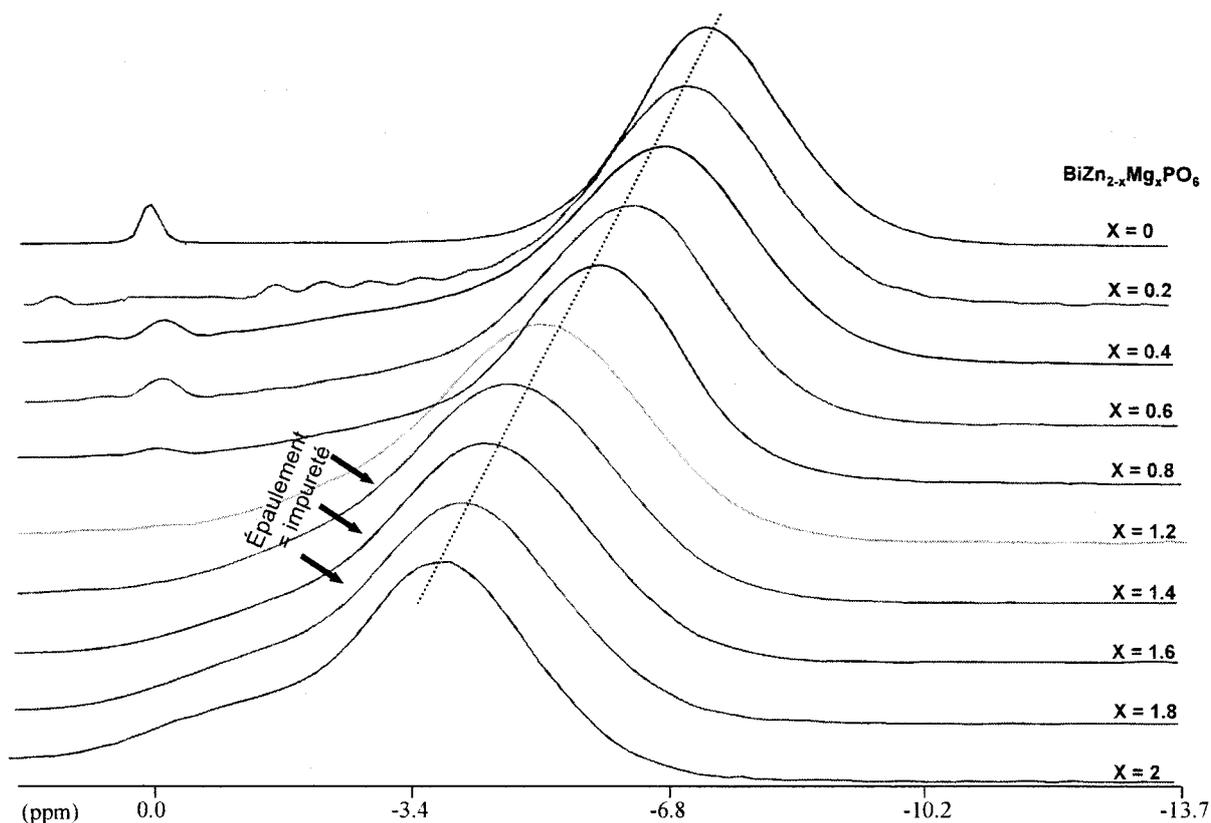


Figure 4 5 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P obtenus en rotation à l'angle magique sur les composés de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$.

Les spectres ^{31}P des différentes solutions solides seraient donc composés d'une série de 5 résonances, correspondant à chacune des configurations possibles, et dont la valeur des déplacements chimiques en ^{31}P varient linéairement entre -3.77 et -7.33 ppm. La résonance représentative de chaque configuration, d'intensité proportionnelle à la probabilité $p[\text{Zn}_x\text{Mg}_{(4-x)}]$, serait donc déplacée à chaque fois de $(-3.77 + 7.33)/5 = 0.71$ ppm. Cependant, cette différence de déplacement chimique entre 2 configurations est bien inférieure à la largeur à mi-hauteur moyenne, de l'ordre de 2 ppm, conduisant à une superposition des contributions respectives de chaque configuration. La déconvolution des spectres est donc très difficile, rendant impossible toute analyse et discussion sur la répartition des cations dans les différents sites. La résolution des spectres obtenus est donc ici un facteur limitant, comme ce fut également le cas dans l'exemple traité par Badraoui et al.⁸ Rappelons qu'une variation des paramètres cristallins tout au long de la solution solide permettrait d'étaler la gamme de déplacements et d'isoler les différentes contributions.

⁸ B. Badraoui, A. Bigi, M. Debbabi, M. Gazzano, N. Roveri and R. Thouvenot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 7, 1261-1267 (2001).

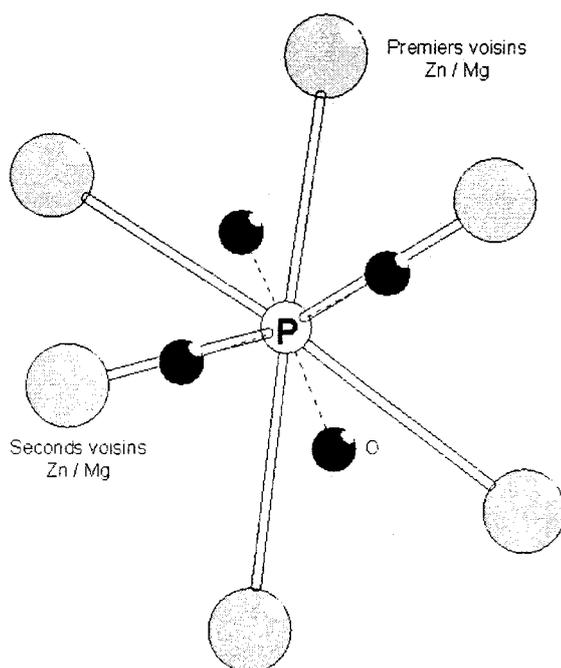


Figure 4 6 : Présentation de l'environnement de l'atome de phosphore : les quatre premiers voisins sont représentés en gris et les deux seconds voisins sont en gris hachuré de blanc. Les cercles noirs représentent les atomes d'oxygène du groupement phosphate.

L'étude de cette solution solide a permis de montrer l'unique influence de la nature du cation M^{2+} sur le déplacement chimique puisque les paramètres de maille ne varient quasiment pas. Dans la partie suivante, nous avons étudié un second système dans lequel l'influence des paramètres cristallins et de la nature du cation M^{2+} peuvent être différenciés.

3 - Etude de la solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$

3 - 1 Etude cristallographique

Les phases synthétisées sont caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre uniquement (étant donnée la forte absorption du cadmium aux neutrons). Les paramètres de maille sont affinés par la méthode des moindres carrés à partir des diffractogrammes de poudre obtenus à l'aide du diffractomètre Siemens D5000. Les composés de cette solution solide cristallisent dans une maille orthorhombique caractéristique de la séquence D / D. Les paramètres sont regroupés dans le tableau 4 2. La symétrie apparente pour l'ensemble de la solution solide est Bbmm, groupe dans lequel les affinements Rietveld sont réalisés. Les distances P - O moyennes regroupées dans le tableau évoluent fortement (inversement proportionnelles à

l'augmentation du volume) de 1.39 Å à 1.56 Å. Néanmoins la diffraction des neutrons ayant montré que BiMg_2PO_6 cristallise en fait dans le groupe spatial Pnma, on peut s'interroger sur la symétrie vraie.

Tableau 4 2 : Evolution des paramètres de maille dans $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$.

X	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	d(P-O) (Å)
0	11.944(2)	5.374(1)	8.505(1)	545.91	1.444
0.4	12.051(3)	5.357(1)	8.352(2)	539.18	1.3965
0.6	12.089(3)	5.357(2)	8.276(2)	535.96	
0.8	12.098(3)	5.352(2)	8.195(2)	530.61	
1	12.084(2)	5.347(2)	8.144(2)	526.21	1.466
1.2	12.045(3)	5.330(2)	8.065(3)	516.81	
1.4	12.008(3)	5.317(2)	8.001(3)	510.84	1.480
1.6	11.941(4)	5.294(2)	7.908(3)	499.91	
2	11.888(3)	5.273(2)	7.801(2)	489.01	1.564

Les paramètres b et c diminuent linéairement en fonction du taux de substitution du cadmium par le magnésium, en raison d'une variation des rayons ioniques : $r_{\text{Mg}^{2+}}(\text{V}) = 0.66\text{Å}$ et $r_{\text{Cd}^{2+}}(\text{V}) = 0.87\text{Å}$.

3 - 2 Détermination du groupe d'espace de BiCd_2PO_6 par RMN du ^{113}Cd

La détermination du groupe d'espace a posé le même problème que précédemment : choix du réseau B ou primitif. Comme nous l'avons déjà mentionné, BiMg_2PO_6 dont la structure avait été établie au préalable dans le groupe d'espace Bbmm par Sleight et al. a été revue dans le groupe Pnma, suite à une étude par diffraction des neutrons¹⁸. Par contre, la structure de BiCd_2PO_6 a été déterminée dans le groupe Bbmm²⁰. L'étude par RMN du ^{113}Cd a donc été entreprise afin de trancher en faveur d'un des 2 groupes d'espace.

¹⁸ I. Radosavljevic, J.A.K. Howard, A.W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials*, 2, 543-550, (2000)

²⁰N. Tancret, thèse de doctorat, université des sciences et des technologies de Lille, 1995.

Un spectre ^{113}Cd (figure 4 7) a été enregistré sur un échantillon de composition BiCd_2PO_6 , à un champ statique de 18.8 T (800 MHz pour le ^1H).

Le dédoublement de la résonance montre la présence dans la solution solide de deux atomes de cadmium non équivalents, ce qui conduit à définir BiCd_2PO_6 dans le groupe d'espace orthorhombique primitif Pnma et non Bbmm en accord avec les multiplicités des sites. Il n'empêche, comme cela était déjà le cas précédemment, que dans les deux symétries possibles un seul cation P indépendant existe, d'où une influence mineure sur les spectres observés.

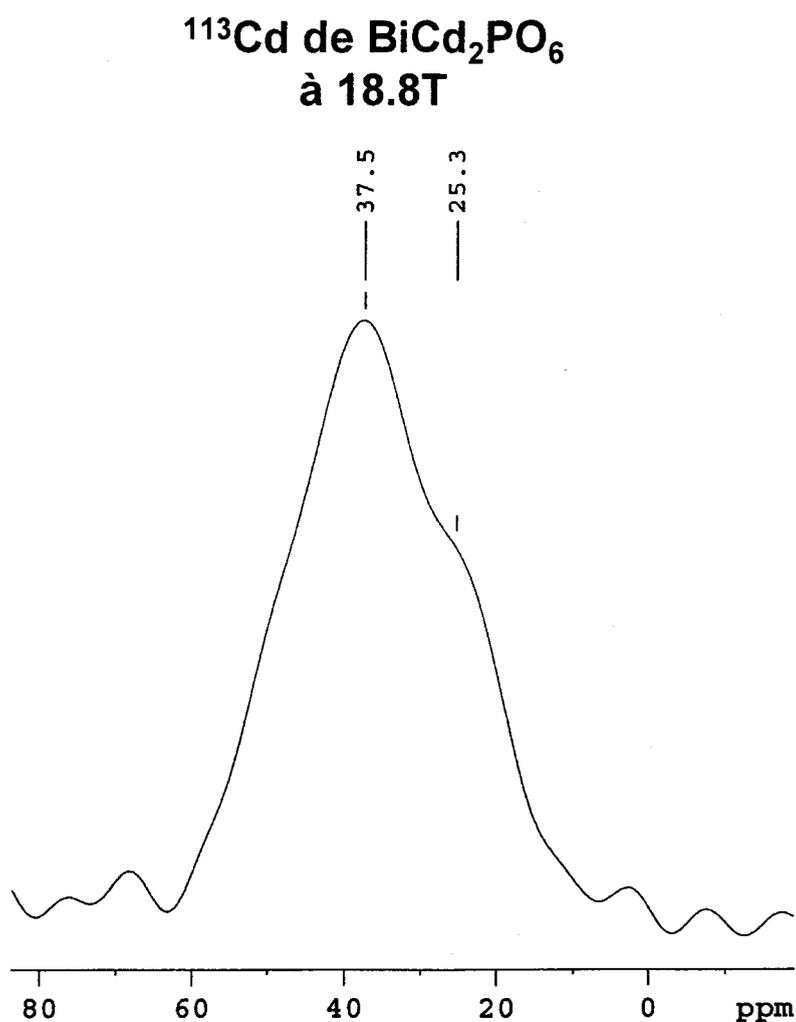


Figure 4 7 : Spectre de RMN-MAS du ^{113}Cd de BiCd_2PO_6 .

3 - 3 Etude ^{31}P RMN de la solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$

3 - 3 - 1 Influence des premiers voisins du phosphate

Cas des extrémités de la solution solide

Les composés de la solution solide ont ensuite été analysés par RMN haute résolution du ^{31}P . Les spectres ont été enregistrés en rotation à l'angle magique, à la fréquence nominale de 161.98 MHz. Les conditions expérimentales restent identiques à celles utilisées lors de l'étude par RMN du ^{31}P de la solution solide BiZn_2PO_6 .

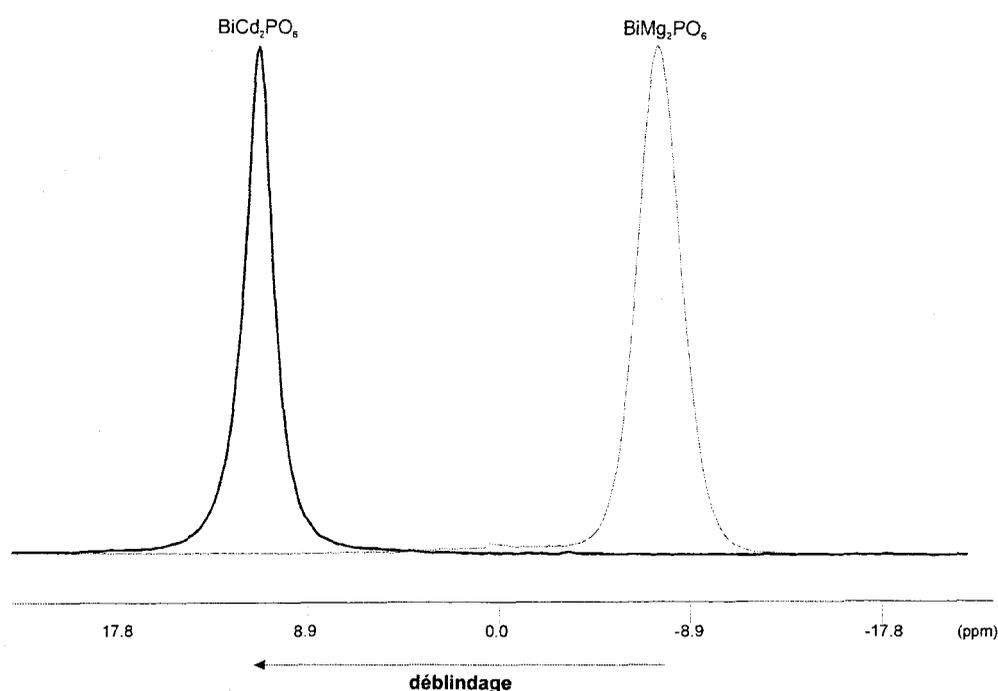


Figure 4 8 : Mise en évidence du déblindage dû à la substitution du cadmium par le magnésium par RMN ^{31}P .

Pour les deux extrémités de la solution solide, BiCd_2PO_6 et BiMg_2PO_6 , nous observons un signal isotrope unique et fin (~ 2 ppm), ce qui est en accord d'une part avec l'existence d'un seul site pour les atomes de phosphore et d'autre part avec la présence d'une configuration unique, c'est à dire ayant un seul type de seconds voisins. Par ailleurs, la faible largeur du signal obtenu traduit une fois de plus le haut degré de cristallinité des deux phases synthétisées¹⁹. La substitution du cadmium par le magnésium conduit à une variation de

¹⁹ D. Massiot, S. Drumel, P. Janvier, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Chem. Mat.*, **9** 6-7 (1997).

déplacement chimique de 18,63 ppm que l'on peut corrélérer à la distance M - O (Z_{eff}/a^2 de 0.45 et 0.38 pour respectivement le Mg et le Cd) comme dans le cas des solutions solides BiZn_2PO_6 et BiMg_2PO_6 . Il est d'ailleurs intéressant de tracer la variation du déplacement chimique en ^{31}P pour les 3 composés BiM_2PO_6 ($M = \text{Cd}, \text{Mg}$ et Zn) étudiés en fonction de la valeur théorique tabulée de Z_{eff}/a^2 . La courbe (figure 4 9) montre une corrélation parfaite entre ces 2 paramètres. Nous pouvons donc relier directement la diminution du déplacement chimique à la diminution des distances inter-atomiques M - O.

Tableau 4 3 : Mise en relation des valeurs z/a^2 .

Composé	Valeur de z_{eff}/a^2
BiMg_2PO_6	0.47
BiZn_2PO_6	0.45
BiCd_2PO_6	0.38

Contrairement à ce qui est présenté dans les travaux de Massiot et al., nous n'avons pas pu déterminer et par conséquent corrélérer les composantes du tenseur d'anisotropie de déplacement chimique (CSA) aux données cristallographiques puisque l'intensité des bandes de rotation, même à basses vitesses de rotation, ne permet pas de différencier les différents composés. En particulier, l'analyse des spectres à basse vitesse des solutions solides pour un taux de substitution intermédiaire ($0 < x < 2$) est impossible du fait d'un recouvrement de plusieurs résonances isotopes et de nombreuses bandes de rotation.

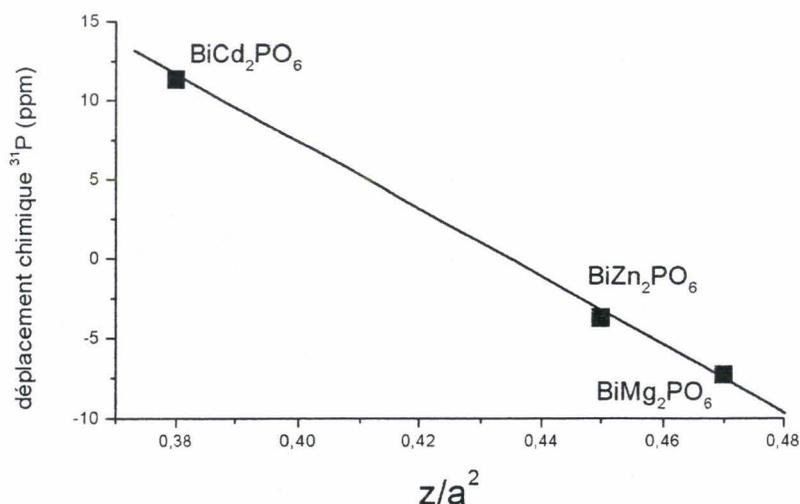


Figure 4 9 : Corrélation entre le déplacement chimique du ^{31}P et la valeur z_{eff}/a^2 , calculée pour chaque cation des solutions solides.

Changement de profil : L'analyse de la résonance isotrope de chaque composé est par conséquent la seule option possible dans l'étude par RMN du ^{31}P de ces solutions solides. En particulier, nous observons un changement de profil de la résonance lors de la substitution d'un cation par l'autre (BiMg_2PO_6 a un profil gaussien et BiCd_2PO_6 un profil lorentzien) (figure 4 10). Ces phénomènes peuvent avoir plusieurs origines :

(i) une distorsion du tétraèdre PO_4 plus importante dans le cas de BiMg_2PO_6 que pour BiCd_2PO_6 . S.K. Kulshreshtha et Al.²⁰ suggèrent notamment qu'une modification des distances P - O et des angles O - P - O peut engendrer une modification de profil de la résonance ^{31}P dans AlPO_4 par rapport à GaPO_4 . Les deux composés cristallisent dans le groupe spatial Pnma mais apparaissent au niveau de la DRX centrés B, d'où une déformation minime des tétraèdres PO_4 .

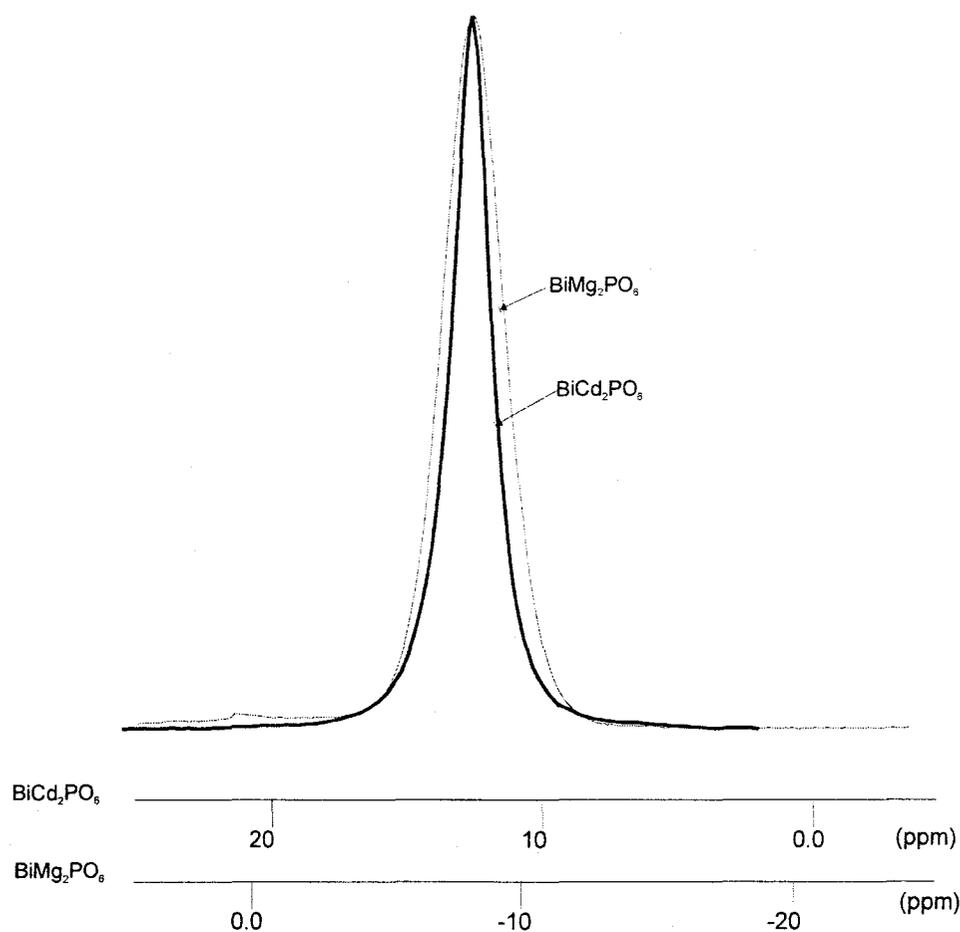


Figure 4 10 : Mise en évidence de différents profils obtenus par changement de cation : un profil majoritairement gaussien pour Mg^{2+} et plutôt lorentzien avec Cd^{2+} .

²⁰ S.K. Kulshreshtha, O.D. Jayakumar and V. Sudarsan, *Journ. Of Phys. And Chem. Of Solids*, **65**, 1141-1146 2004

(ii) un changement de la nature du cation magnésium $I = 5/2$ (ce qui n'est pas le cas du cadmium $I = 1/2$). En effet, nous avons récemment observé qu'un découplage appliqué sur un noyau quadripolaire (dans notre cas, le niobium ^{93}Nb) pouvait augmenter considérablement la résolution des spectres en ^{31}P . Le ^{93}Nb est un spin $9/2$ et ressemble en plusieurs points au bismuth ^{209}Bi (aussi spin $9/2$). Par conséquent, il serait intéressant dans un futur proche, d'étudier l'influence du découplage du ^{209}Bi lors de l'acquisition en ^{31}P . Cependant, ces expériences requièrent du matériel supplémentaire indisponible pour le moment.

Cas de la solution solide

La figure 4 11 présente les spectres RMN du ^{31}P enregistrés en rotation à l'angle magique pour tous les composés de la solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$. Alors que la diffraction des RX conduit à ne considérer qu'un seul site cristallographique P, les spectres RMN montrent

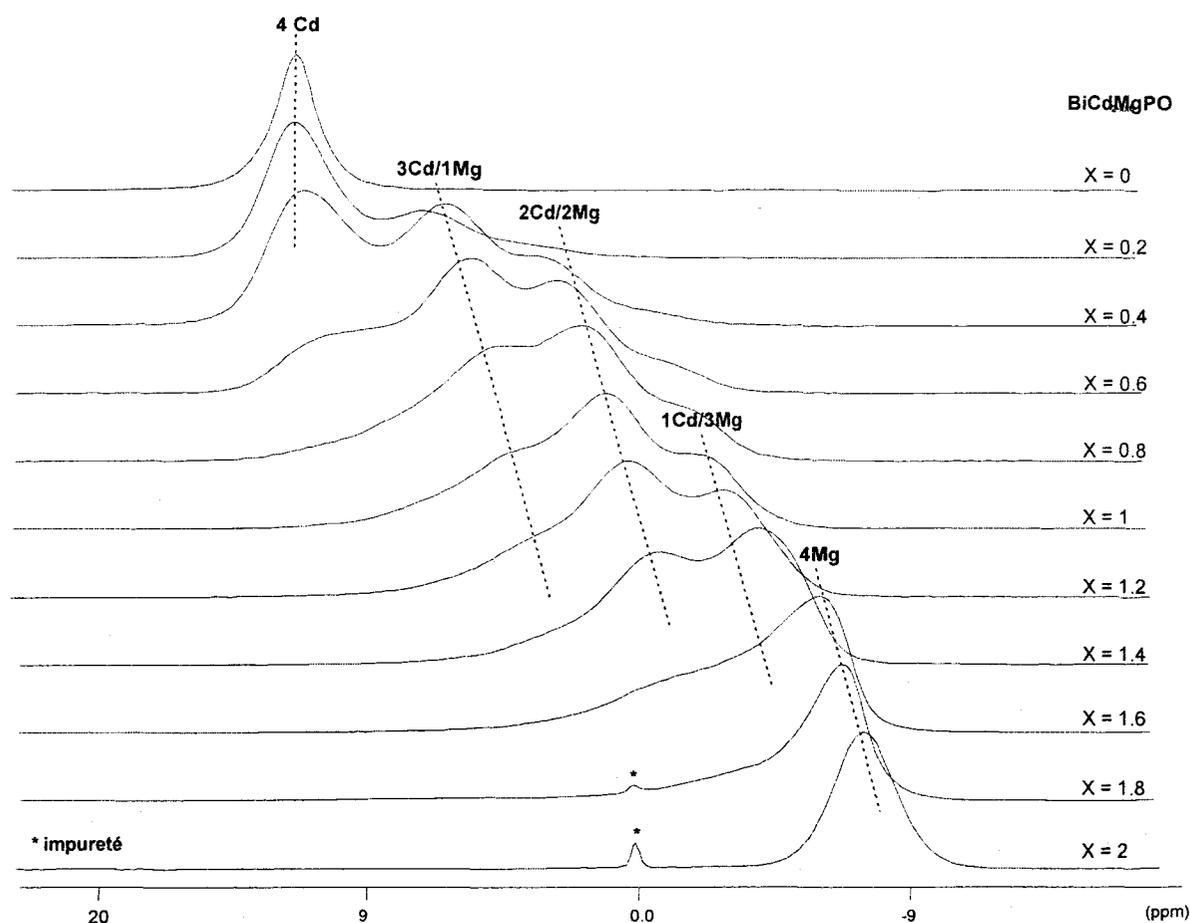


Figure 4 11 : Evolution des spectres RMN ^{31}P enregistrés en rotation à l'angle magique, en fonction du taux de substitution de cadmium par le magnésium.

une superposition des contributions individuelles caractéristiques de l'environnement local des sites P. L'origine de ces multiples résonances s'explique en observant les possibles

combinaisons de cations autour du groupement phosphate (figure 4 6), comme l'ont fait auparavant S. K. Kulshrestha et al.. Rappelons que les composés de la solution solide ont quatre premiers voisins cationiques, engendrant donc cinq configurations différentes : 4 Cd, 3 Cd/Mg, 2 Cd/2 Mg, 1 Cd/3 Mg et 4 Mg. Les distances caractéristiques P - O et M - P sont présentées dans le tableau 4 4.

Répartition statistique : dans ce cas précis, et contrairement à l'étude précédente de la solution solide Zn/Mg, la différence de déplacement chimique entre les deux extrémités de la solution solide de 18,6 ppm est suffisamment importante pour observer l'évolution régulière des déplacements chimiques en fonction des configurations des voisins des phosphates.

L'hypothèse d'une répartition statistique des cations dans les sites se traduirait par une variation de l'intensité de chaque résonance liée à sa probabilité qui suit la loi binomiale suivante :

Tableau 4 4 : Distances interatomiques inférieures à 2.5 Å (en Å), angles de liaisons (°) pour quelques composés de la solution solide.

	Mg ₂	Mg _{1.4} Cd _{0.6}	MgCd	Mg _{0.6} Cd _{1.4}	Cd ₂
P-O(2)	1.569	1.534	1.541	1.447	1.42
P-O(2)	1.569	1.534	1.541	1.447	1.42
P-O(3)	1.567	1.426	1.378	1.382	1.467
P-O(3)		1.426	1.378	1.382	1.467
P-O(4)	1.451				
<i>P-O moy.</i>	<i>1.5395</i>	<i>1.480</i>	<i>1.460</i>	<i>1.415</i>	<i>1.4435</i>
O(3)-P-O(2)	106.66 (*2)	108.40 (*4)	107.47 (*2)	121.23 (*4)	99.59 (*4)
O(3)-P-O(4)	112.07				
O(2)-P-O(4)	110.02 (*2)				
O(2)-P-O(2)	111.33	107.29	110.85	115.27	127.14
O(3)-P-O(3)		115.63	116.13	105.23	136.02
<i>O-P-O moy.</i>	<i>109.46</i>	<i>108.87</i>	<i>109.47</i>	<i>117.57</i>	<i>110.25</i>
M-O(2)	2.083 (*2) 2.282 (*2)	2.197 (*4)	2.132 (*4)	2.215 (*4)	2.206 (*4)
M-O(3)	1.971 (*2)	1.932 (*2)	2.144 (*2)	2.234 (*2)	2.313 (*2)
<i>M-O moy.</i>	<i>2.024</i>	<i>2.109</i>	<i>2.136</i>	<i>2.2213</i>	<i>2.2417</i>

$$P[CdxMg(4-x)] = C_4^x p_{Cd}^x p_{Mg}^{4-x} = \frac{4!}{x!(4-x)!} \text{ où } C^x \text{ est le coefficient binomial.}$$

p_{Cd} et p_{Mg} , les fractions atomiques de cadmium et de magnésium dans l'échantillon.

Les probabilités théoriques de trouver une configuration plutôt qu'une autre varient en fonction du taux de substitution Cd/Mg et sont représentées par les courbes en trait continu sur la figure 4 12.

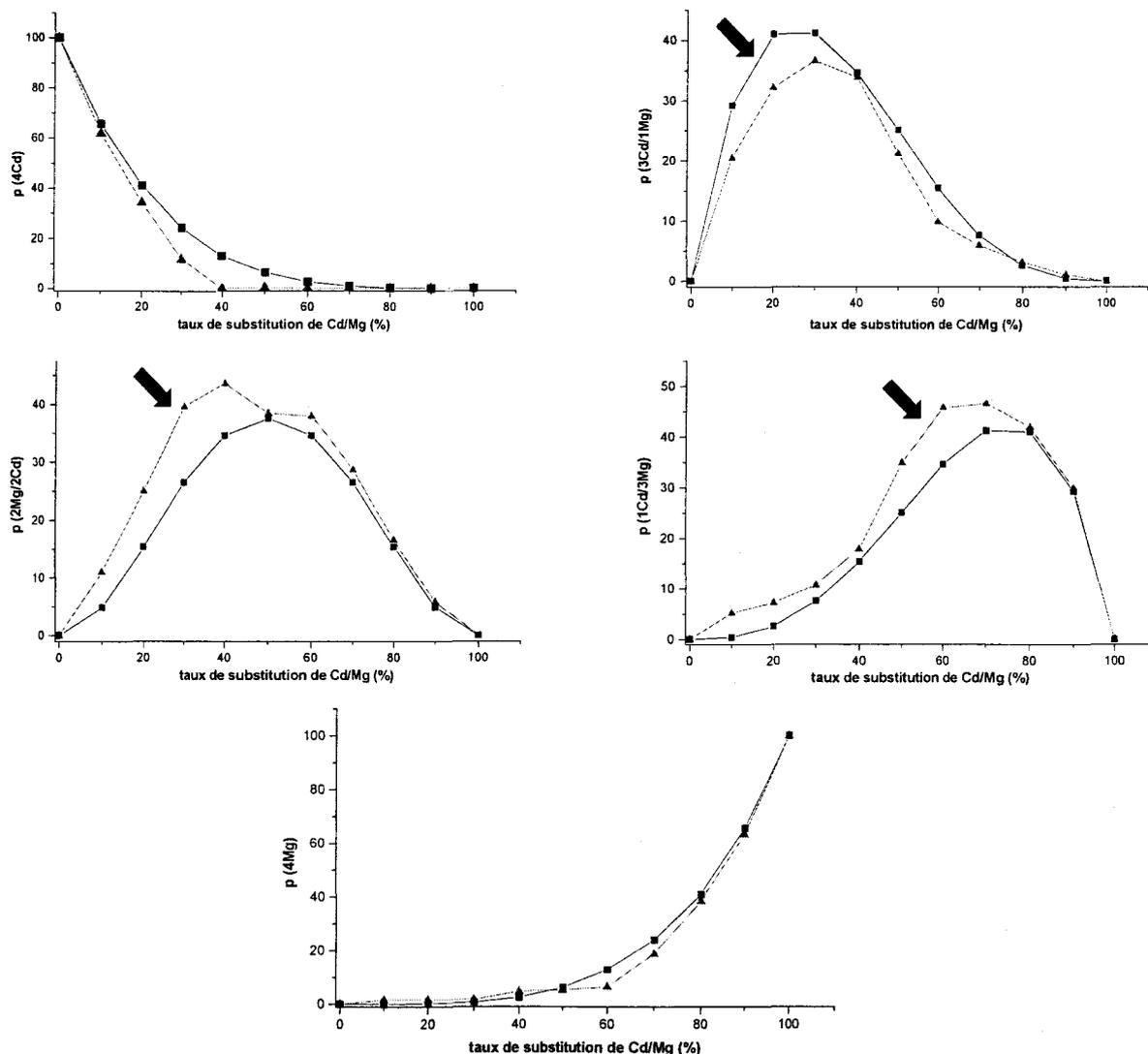


Figure 4 12 : Probabilités expérimentale (▲) et théorique (■) représentées pour chaque nature de premiers voisins du groupement phosphate. Les flèches noires pointent les zones dans lesquelles un écart important existe entre les données calculées et expérimentales.

Chaque spectre de la solution solide a été déconvolué grâce au programme DMfit²¹. La figure 4 13 montre un exemple de déconvolution réalisée sur le spectre du composé $\text{BiMg}_{1.6}\text{Cd}_{0.4}\text{PO}_6$. Les paramètres déterminés sont le déplacement chimique, l'amplitude, le profil (proportion gaussien/lorentzien) et la largeur à mi-hauteur des résonances. Les

²¹ D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, I.King, S.Le Calvé, B.Alonso, J-O.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G.Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40 70-76 2002.

Tableau 4 6 : Résultat de la déconvolution des spectres RMN ^{31}P réalisés sur la solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$.

Taux	Cd/Mg	Différentes configurations envisageables					
Cd	Mg	4Cd	1Mg/3Cd	2Mg/2Cd	3Mg/1Cd	4Mg	
0	2	déplacement (ppm)					-7.33
		largeur à mi-hauteur (ppm)					2.32
		pourcentage (%)					100
0.2	1.8	déplacement (ppm)	4.44	0.11	-2.28	-4.61	-6.52
		largeur à mi-hauteur (ppm)	3.44	3.71	3.32	2.78	2
		pourcentage (%)	1.64	5.19	10.96	20.42	61.79
0.4	1.6	déplacement (ppm)	4.67	1.43	-1.28	-4.15	-5.99
		largeur à mi-hauteur (ppm)	3.44	3.71	3.48	2.89	2
		pourcentage (%)	1.65	7.22	24.98	32.08	34.07
0.6	1.4	déplacement (ppm)	5.17	2.32	-0.55	-3.65	-4.95
		largeur à mi-hauteur (ppm)	3.44	3.71	3.37	2.89	2
		pourcentage (%)	1.75	10.7	39.55	36.55	11.43
0.8	1.2	déplacement (ppm)	6.93	3.7	0.45	-2.97	
		largeur à mi-hauteur (ppm)	3.25	3.25	3.25	3.25	
		pourcentage (%)	4.73	17.9	43.58	33.8	0
1	1	déplacement (ppm)	7.43	4.09	1	-2.13	
		largeur à mi-hauteur (ppm)	3	4.03	2.94	2.79	1.86
		pourcentage (%)	5.25	34.9	38.42	21.1	0.31
1.2	0.8	déplacement (ppm)	8.69	5.04	1.69	-1.63	
		largeur à mi-hauteur (ppm)	3	4.03	3.34	2.59	
		pourcentage (%)	6.49	45.8	37.9	9.85	0
1.4	0.6	déplacement (ppm)	9.81	5.69	2.43	-0.83	
		largeur à mi-hauteur (ppm)	3.91	3.3	3.14	2.77	
		pourcentage (%)	18.88	46.5	28.68	5.9	0
1.6	0.4	déplacement (ppm)	10.88	6.52	2.98	0	
		largeur à mi-hauteur (ppm)	3	3.6	3.02	2.7	
		pourcentage (%)	38.44	41.9	16.57	3.14	0
1.8	0.2	déplacement (ppm)	11.22	7.23	3.7	0.8	
		largeur à mi-hauteur (ppm)	2.47	3.6	3	2.7	
		pourcentage (%)	63.28	29.9	5.83	1.04	0
2	0	déplacement (ppm)	11.3				
		largeur à mi-hauteur (ppm)	1.59				
		pourcentage (%)	100				

De façon générale, les déconvolutions sont assez satisfaisantes (faible déviation standard) en considérant 5 résonances principales qui correspondent chacune à une configuration précise des premiers cations voisins du groupement phosphate.

Déplacement chimique : la figure 4 14 représente la variation expérimentale du déplacement chimique de chaque résonance en fonction du taux de substitution Mg/Cd, pour chacune des 5 configurations possibles.

De manière générale, la variation vers les faibles déplacements chimiques lors de la substitution d'un cation Cd par Mg ou Zn va bien dans le sens d'une augmentation du champ électrostatique z/a^2 , représentée sur la figure 4 9. Cette variation tient compte de deux contributions : (1) un **effet de paramètres de maille** générant une dilatation ou une contraction du phosphate et (2) un **effet de cation**.

De la même façon ici, la diminution des paramètres de maille de Cd vers Mg (cf figure 4 15) s'accompagne de l'augmentation des distances moyennes P - O (figure 4 16) ; elle est associée une augmentation de la valeur des déplacements chimiques.

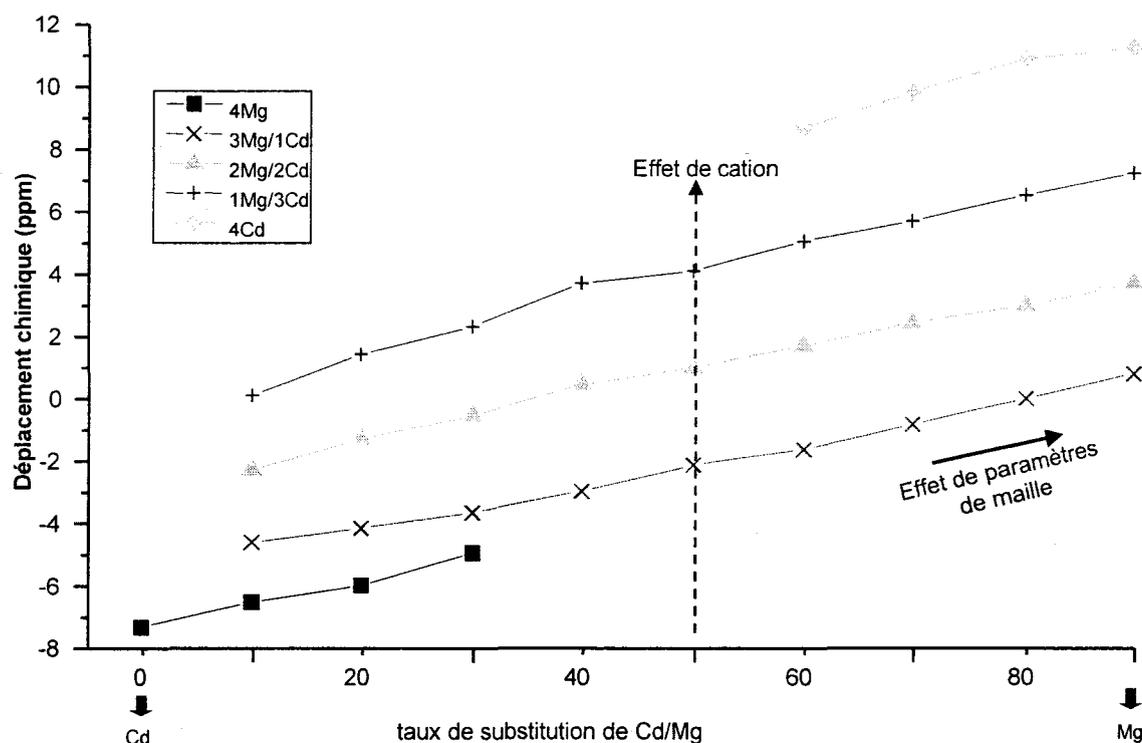


Figure 4 14 : Evolution des déplacements chimiques de chaque configuration en fonction du taux de substitution du cadmium par le magnésium.

(1) effet de paramètres de maille

Si nous suivons maintenant le déplacement chimique pour une configuration donnée (par ex. un groupement phosphate entouré de 3 Cd/1 Mg sur la figure 4 14), nous observons une

variation linéaire du déplacement chimique de cette résonance en fonction du taux de substitution Mg/Cd. Cette variation est indépendante de la nature du cation premier voisin du phosphate et peut donc directement être corrélée à un changement des paramètres de maille et des distances qui en découlent dans la solution solide.

(2) effet de cation

Nous observons d'abord que pour un taux de substitution donné, donc une valeur de paramètres de maille (droite verticale sur la figure 4 14 correspondant au composé BiMgCdPO_6), l'écart en déplacement chimique entre chaque résonance (donc entre chaque configuration de cation Mg ou Cd) est relativement régulier, de l'ordre de 3 ppm. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle le déplacement chimique en ^{31}P est bien sensible à la nature du cation premier voisin du phosphate.

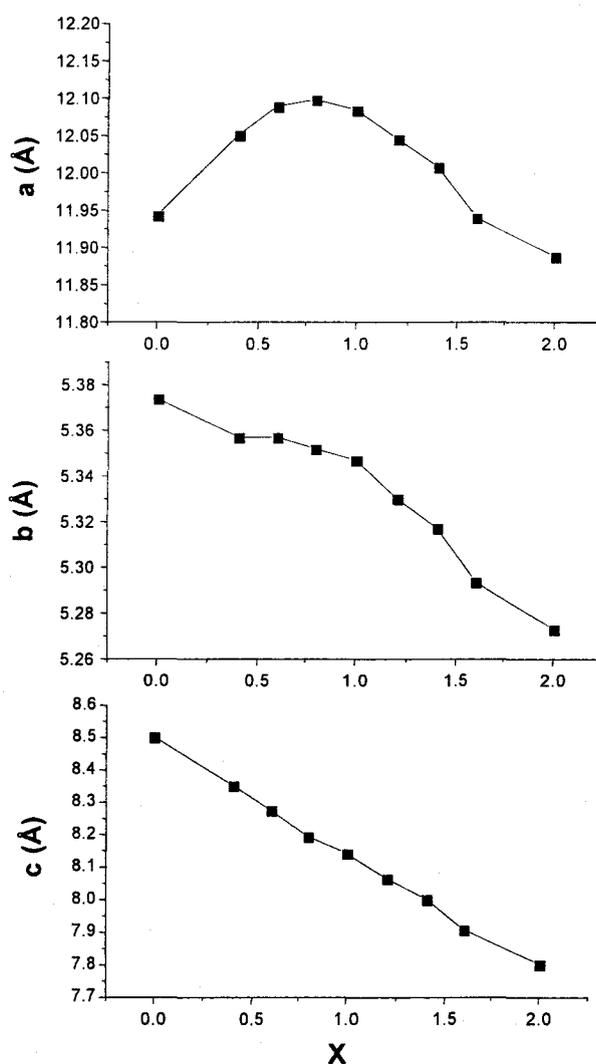


Figure 4 15 : Evolution de paramètres de maille dans la solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$.

En première approximation, la variation d'intensité de chaque résonance (cf. figure 4 12) suit aussi globalement une loi binomiale, confirmant une distribution statistique des cations dans la solution solide indépendamment de la nature du cation.

En conclusion, les résultats expérimentaux obtenus à partir de la déconvolution des spectres ^{31}P permettent de montrer le processus aléatoire de la répartition des atomes de cadmium autour du phosphate et de corrélérer la variation des déplacements chimiques à :

- (1) la nature des cations,
- (2) les variations des paramètres de maille (contraintes/relaxation du site Phosphate).

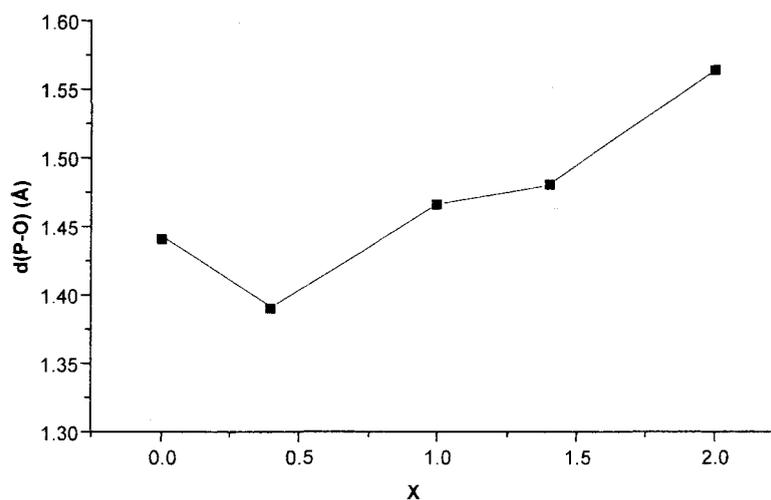


Figure 4 16 : Evolution des distances P-O entre BiCd_2PO_6 et BiMg_2PO_6 .

Cependant, les courbes de la figure 4 12 montrent quelques écarts par rapport aux résultats théoriques attendus. En particulier, les probabilités expérimentales pour chaque configuration autour du phosphate diffèrent en certains points (pointés par une flèche sur la figure 4 12) des valeurs théoriques. D'ailleurs, il est important de noter que pour obtenir la meilleure déconvolution possible, il nous a parfois fallu augmenter de façon arbitraire le paramètre "largeur à mi-hauteur" (figure 4 13). La variation importante de ce paramètre, même si elle est en partie compréhensible, nous a alors conduit à considérer l'existence d'effets de cations seconds voisins du phosphate sur les déplacements chimiques.

3 - 3 - 2 Influence des seconds voisins du phosphate

Un effet de seconds voisins a été observé auparavant par R. J. B. Jakeman¹⁰ sur une solution solide de $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$, pour laquelle les auteurs bénéficiaient d'une excellente résolution en RMN ^{31}P . Malheureusement, nous ne bénéficions pas de la même résolution sur nos spectres obtenus à 9.4 T. Quelques spectres ont été enregistrés à plus haut champ (18.8 T) afin d'améliorer la résolution en ^{31}P , pour quelques compositions bien particulières de la solution solide, entre autres $BiCd_{1.8}Mg_{0.2}PO_6$ et $BiCdMgPO_6$. Le spectre obtenu à 18.8 T pour le composé $BiCd_{1.8}Mg_{0.2}PO_6$ est présenté sur la figure 4 17 (a) et une parfaite déconvolution requiert l'ajout de résonances supplémentaires. D'ailleurs, la présence d'un épaulement à droite de la résonance centrée autour de 12 ppm suggère l'existence d'une contribution supplémentaire attribuée à l'influence des seconds voisins.

Reprenant alors le schéma de la figure 4 8, nous constatons qu'en plus des 4 cations premiers voisins du phosphate ($d(P - M)_{moy} = 3.297 \text{ \AA}$), il est possible d'envisager une influence de deux cations seconds voisins ($d(P - M)_{moy} = 3.539 \text{ \AA}$). Ceci engendre une décomposition de chaque résonance en trois correspondant à chaque configuration de seconds voisins Cd/Cd, Cd/Mg ou Mg/Mg. Ainsi, pour être le plus complet possible, chaque spectre devrait être déconvolué en 15 résonances dont les intensités respectives seraient calculées selon la loi de probabilité suivante : $p[Cd_xMg(4-x)] * pCd^y pMg^{(2-y)}$, où les deux termes en facteur définissent la probabilité de la configuration des premiers et seconds voisins.

Cependant, de nombreuses contributions ont une probabilité inférieure à la limite de résolution de nos spectres et nous pouvons raisonnablement les négliger lors des déconvolutions (probabilités inférieures à 5%, grisées sur le tableau 4 7).

Choix des configurations : dans le cas du composé $BiCd_{1.8}Mg_{0.2}PO_6$, les proportions principales 1 Cd/3 Mg et 4 Mg étant inférieures à 5%, ces deux configurations seront négligées dans la déconvolution. Le pourcentage de la configuration 2 Cd/2 Mg vaut 4.86%, elle sera retenue sans tenir compte de l'effet des seconds voisins puisque chaque contribution est inférieure à 5%. Enfin, l'influence des seconds voisins sur les configurations 4 Cd et 3

¹⁰ R.J.B. Jakeman, A.K. Cheetam, N.JN Clayden and C.M. Dobson, *Journ. Of Phys. And Chem. Of Solids*, **65**, 1141-1146 (2004).

Cd/1 Mg est supérieure à 5% dans le cas de seconds voisins Cd/Cd et Cd/Mg. La résonance représentative de chacune de ces deux configurations sera donc divisée en deux.

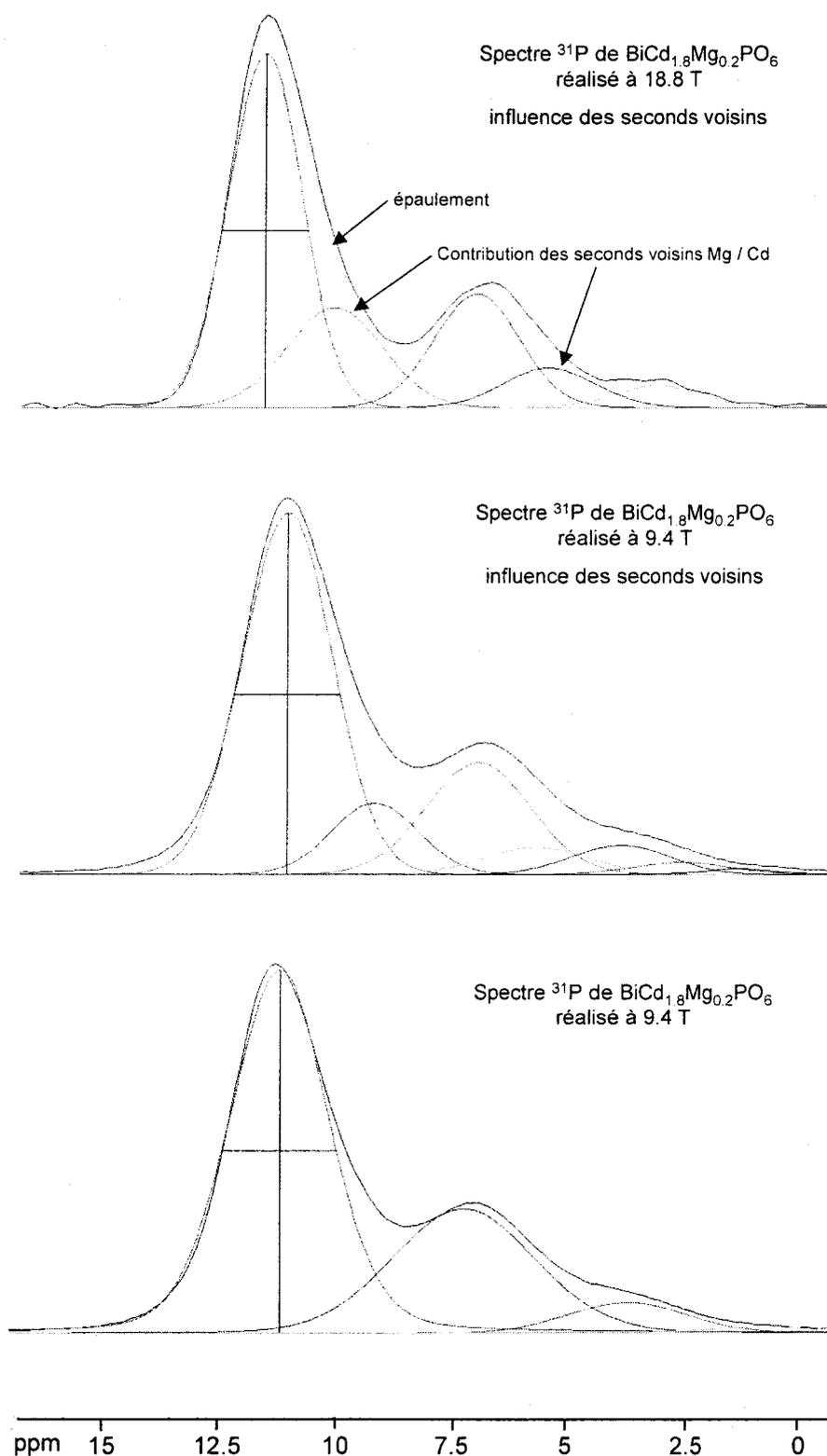


Figure 4 17 : Spectre ^{31}P de $\text{BiCd}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_6$ enregistrés et déconvolués à (a) 18.8 T et (b) et (c) 9.4 T. L'épaulement présent sur le spectre à 18.8 T permet de montrer la présence d'une contribution supplémentaire liée aux seconds voisins. Le spectre est alors déconvolué en tenant compte des configurations Cd/Cd et Cd/Mg des seconds voisins. Les spectres à 9.4 T sont déconvolués (b) sans et (c) avec les contributions des seconds voisins.

Ainsi, sur le spectre à 18.8 T de $\text{BiCd}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_6$, la résonance la plus intense (à gauche) correspond à la configuration 4 Cd premiers voisins. Les seconds voisins induisent, comme le montre le tableau 4 7, deux contributions majeures sur les configurations 4 Cd et 3 Cd/1 Mg : 4 Cd_{Cd/Cd} à 53% et 4 Cd_{Cd/Mg} à 11.8% et 3 Cd/1 Mg_{Cd/Cd} à 24% et 3 Cd/1 Mg_{Cd/Mg} à 5.2%. Par conséquent, ce spectre (cf. figure 4 17 (a)) a été déconvolué en cinq résonances représentant les configurations :

- 4 Cd - Cd/Cd,
- 4 Cd - Cd/Mg,
- 3 Cd/Mg - Cd/Cd,
- 3 Cd/Mg - Cd/Mg,
- 2 Cd/2 Mg.

La figure 4 17 (b) présente le spectre ^{31}P obtenu à 9.4 T et déconvolué en ne tenant compte que des premiers voisins (3 résonances majoritaires). La figure 4 17 (c) présente, quant à elle le même spectre déconvolué cette fois en tenant compte des seconds voisins : 5 pics majoritaires ont été introduits. Il faut souligner que cette dernière déconvolution (à 9.4 T) a été réalisée en imposant un écart de 1.4 ppm entre chacune des résonances, valeur déterminée grâce à la meilleure résolution du spectre à 18.8T.

En ne tenant compte que des configurations dont la probabilité de présence est supérieure à 5%, nous avons recommencé la déconvolution des spectres à 9.4 T pour chaque composé de la solution solide. La figure 4 18 illustre une telle déconvolution pour le composé intermédiaire BiMgCdPO_6 de la solution solide qui est un cas extrême puisque toutes les configurations présentent une probabilité d'existence supérieure à 5% (cf. tableau 4 7). En particulier, les configurations 3 Cd/1 Mg, 2 Cd/2 Mg et 1 Cd/3 Mg doivent être dissociées en trois contributions chacune (cf. tableau 4 8).

Les résultats obtenus suite à la déconvolution des spectres de la solution solide sont présentés sur la figure 4 19 (b) en fonction du taux de substitution et pour chaque configuration de cations premiers voisins. Il faut préciser que la probabilité d'obtenir une configuration sur les premiers voisins est égale à la somme des contributions de chaque configuration pour les seconds voisins (ex : $p(3\text{Cd}/1 \text{ Mg}) = p3\text{Cd}/1 \text{ Mg}_{(\text{Cd}/\text{Cd})} + p3\text{Cd}/1 \text{ Mg}_{(\text{Cd}/\text{Mg})} + p3\text{Cd}/1 \text{ Mg}_{(\text{Mg}/\text{Mg})}$). Afin de minimiser le nombre de paramètres variables dans la déconvolution, nous avons fixé l'écart entre chaque configuration de seconds voisins à 1.4 ppm, tel que nous

Tableau 4 7 : Tableau présentant les probabilités d'avoir une configuration de premiers voisins, en fonction de la configuration des seconds voisins et de la proportion Cd/Mg. La colonne « Total » correspond à la contribution des premiers voisins seulement. Les cases grisées représentent les pourcentages d'avoir une configuration tenant compte des seconds voisins inférieure à 5% : ces configurations ne sont pas retenues dans les déconvolutions. De la même façon, dans la colonne « Total », les zones en blanc représentent les configurations premiers voisins ayant une probabilité inférieure à 5%.

	1ers voisins	2nd v. 2Cd	2nd v. 1Mg-1Cd	2nd v. 2Mg	Total
Cd0,2Mg1,8	4Cd	0.000001	0.000018	0.000081	0.0001
	3Cd-1Mg	0.000036	0.000648	0.002916	0.0036
	2Cd-2Mg	0.000486	0.008748	0.039366	0.0486
	1Cd-3Mg	0.002916	0.052488	0.236196	0.2916
	4Mg	0.006561	0.118098	0.531441	0.6561
Cd0,4Mg1,2	4Cd	0.000064	0.000512	0.001024	0.0016
	3Cd-1Mg	0.001024	0.008192	0.016384	0.0256
	2Cd-2Mg	0.006144	0.049152	0.098304	0.1536
	1Cd-3Mg	0.016384	0.131072	0.262144	0.4096
	4Mg	0.016384	0.131072	0.262144	0.4096
Cd0,6Mg1,4	4Cd	0.000729	0.003402	0.003969	0.0081
	3Cd-1Mg	0.006804	0.031752	0.037044	0.0756
	2Cd-2Mg	0.023814	0.111132	0.129654	0.2646
	1Cd-3Mg	0.037044	0.172872	0.201684	0.4116
	4Mg	0.021609	0.100842	0.117649	0.2401
Cd0,8Mg1,2	4Cd	0.004096	0.012288	0.009216	0.0256
	3Cd-1Mg	0.024576	0.073728	0.055296	0.1536
	2Cd-2Mg	0.055296	0.165888	0.124416	0.3456
	1Cd-3Mg	0.055296	0.165888	0.124416	0.3456
	4Mg	0.020736	0.062208	0.046656	0.1296
Cd1Mg1	4Cd	0.015625	0.03125	0.015625	0.0625
	3Cd-1Mg	0.0625	0.125	0.0625	0.25
	2Cd-2Mg	0.09375	0.1875	0.09375	0.375
	1Cd-3Mg	0.0625	0.125	0.0625	0.25
	4Mg	0.015625	0.03125	0.015625	0.0625
Cd1,2Mg0,8	4Cd	0.046656	0.062208	0.020736	0.1296
	3Cd-1Mg	0.124416	0.165888	0.055296	0.3456
	2Cd-2Mg	0.124416	0.165888	0.055296	0.3456
	1Cd-3Mg	0.055296	0.073728	0.024576	0.1536
	4Mg	0.009216	0.012288	0.004096	0.0256
Cd1,4Mg0,6	4Cd	0.117649	0.100842	0.021609	0.2401
	3Cd-1Mg	0.201684	0.172872	0.037044	0.4116
	2Cd-2Mg	0.129654	0.111132	0.023814	0.2646
	1Cd-3Mg	0.037044	0.031752	0.006804	0.0756
	4Mg	0.003969	0.003402	0.000729	0.0081
Cd1,6Mg0,4	4Cd	0.262144	0.131072	0.016384	0.4096
	3Cd-1Mg	0.262144	0.131072	0.016384	0.4096
	2Cd-2Mg	0.098304	0.049152	0.006144	0.1536
	1Cd-3Mg	0.016384	0.008192	0.001024	0.0256
	4Mg	0.001024	0.000512	0.000064	0.0016
Cd1,8Mg0,2	4Cd	0.531441	0.118098	0.006561	0.6561
	3Cd-1Mg	0.236196	0.052488	0.002916	0.2916
	2Cd-2Mg	0.039366	0.008748	0.000486	0.0486
	1Cd-3Mg	0.002916	0.000648	0.000036	0.0036
	4Mg	0.000081	0.000018	0.000001	0.0001

Tableau 4 8 : tableau mettant en évidence la multiplication des pics lorsque l'on tient compte de l'effet des seconds voisins pour l'échantillon de composition BiCdMgPO_6 .

Déconvolution tenant compte des premiers voisins uniquement	Déconvolution tenant compte des seconds voisins
4 Cd	
3 Cd/1 Mg	Cd/Cd
	Cd/Mg
	Mg/Mg
2 Cd/2 Mg	Cd/Cd
	Cd/Mg
	Mg/Mg
1 Cd/3 Mg	Cd/Cd
	Cd/Mg
	Mg/Mg
4 Mg	

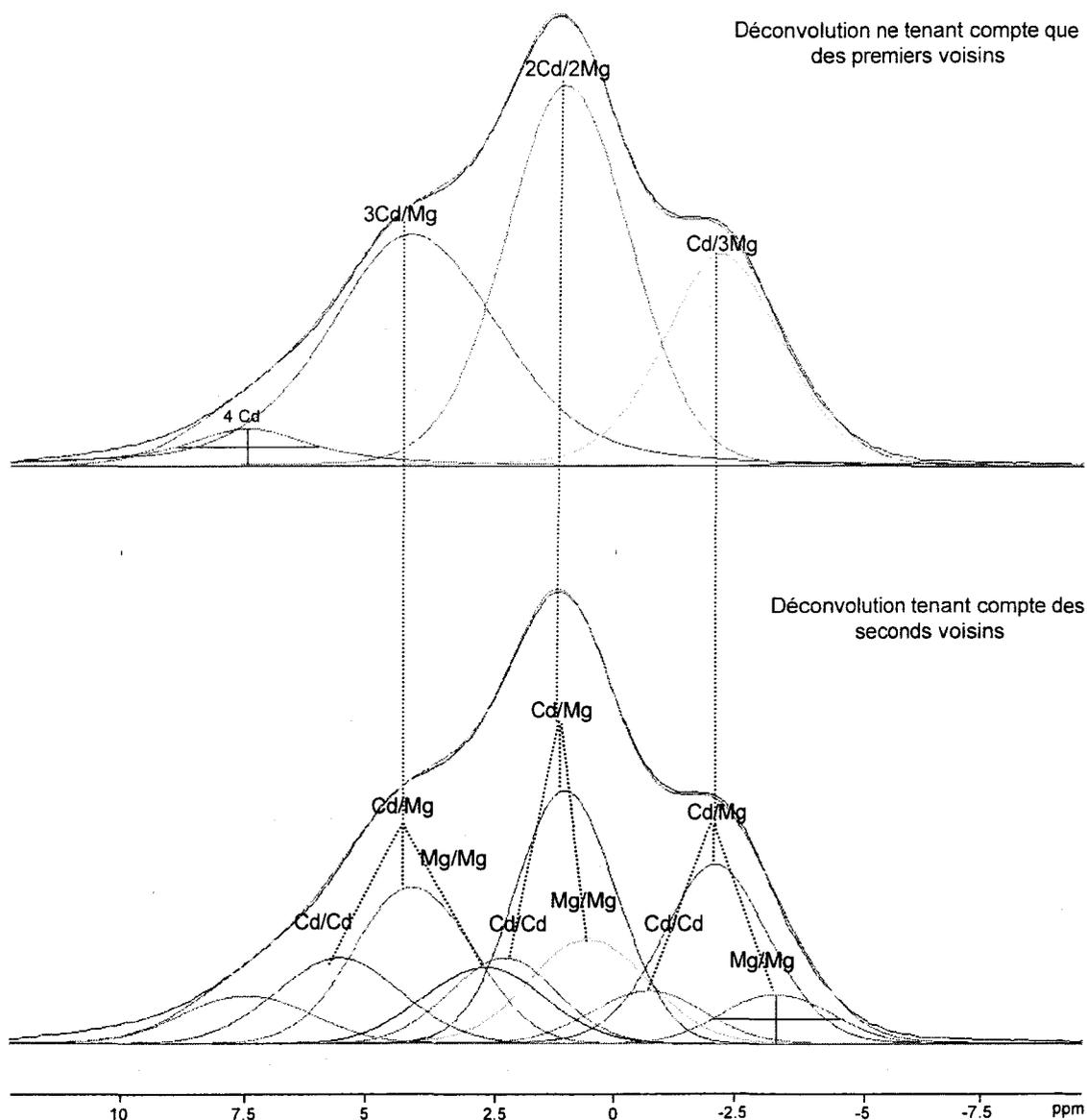


Figure 4 18 : Déconvolution du spectre ^{31}P de BiMgCdPO_6 enregistré à 9.4 T (a) en ne tenant compte que de l'influence des premiers voisins et (b) en ajoutant l'influence de seconds voisins.

l'avions déduit du spectre obtenu à 18.8 T sur la solution solide de composition $\text{BiCd}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_6$. Cette hypothèse peut bien sûr être mise en doute puisque rien ne permet de dire que cet écart reste constant tout au long de la substitution. La largeur à mi-hauteur des résonances a aussi été fixée à 2.3 ppm.

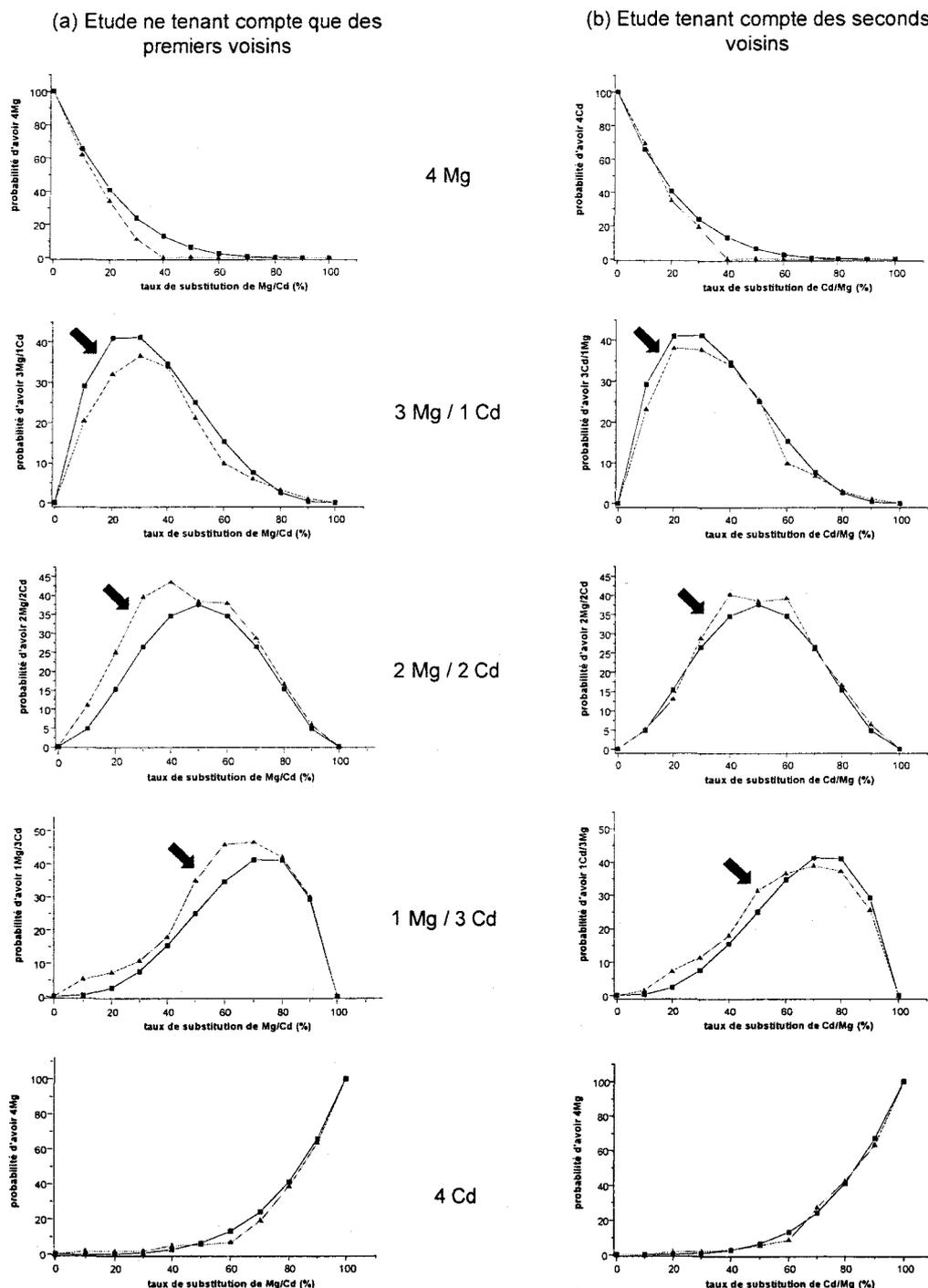


Figure 4 19 : Evolution de la probabilité de trouver chaque configuration en fonction de la substitution du Mg par Cd (a) après déconvolution ne tenant compte que de l'influence des premiers voisins et (b) après déconvolution incluant l'effet des seconds voisins. Dans ce dernier cas, la probabilité de trouver une contribution de premiers voisins est la somme des contributions de tous les effets des seconds voisins. Les zones grisées sont celles qui présentaient un écart non négligeable dans la première étude.

Ces résultats sont comparés à ceux obtenus auparavant et ne considérant que les contributions de cations premiers voisins (figure 4 19 (a)). L'amélioration de l'accord entre valeurs expérimentales et théoriques, en tenant compte des seconds voisins du groupement phosphate, montre encore une fois l'importante corrélation qui existe entre le déplacement chimique en ^{31}P et la nature des cations premiers et seconds voisins du groupement phosphate.

4 - Discussion

L'étude par RMN du ^{31}P des 2 solutions solides $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ et $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ s'inspire en partie des études précédentes détaillées dans la première section de ce chapitre. Dans tous les cas, une corrélation entre le déplacement chimique en ^{31}P et la nature des premiers voisins est immédiate et facilement identifiable. Souvent cependant la résolution des spectres en phosphore^{10 11} est une limite à une étude plus approfondie de la solution solide. Dans le même ordre d'idée, nos résultats sur les 2 solutions solides montrent aussi un effet de cations sur le déplacement chimique. Cependant, contrairement aux auteurs des travaux cités précédemment, nous n'avons pas voulu déduire des résultats RMN l'existence d'une distribution statistique pour la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$, tout simplement parce que le manque de résolution ne nous le permettait pas. Par contre, pour $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$, alors que notre résolution n'est pas aussi bonne que R. J. B. Jakeman et al.¹² (solution solide $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$), nous mettons en évidence une distribution aléatoire non préférentielle des cations lors de la substitution. Puis, pour chaque configuration de cations premiers voisins, nous montrons qu'il est possible de relier directement les résultats RMN et cristallographiques en suivant l'évolution du déplacement chimique en fonction des paramètres de maille.

Quelques écarts entre courbes expérimentales et théoriques nous ont conduit à envisager l'existence d'un effet des cations seconds voisins sur le déplacement chimique en ^{31}P . Grâce à l'utilisation de la RMN à très haut champ (18.8 T), nous mettons effectivement en évidence la présence de résonances supplémentaires qui nous permettent de reprendre l'étude sur l'ensemble de la solution solide et d'affiner les résultats expérimentaux. Cette démarche est intéressante et novatrice puisqu'elle montre de tels effets sur une série de composés autres que

¹⁰ B. Badraoui, A. Bigi, M. Debbabi, M. Gazzano, N. Roveri and R. Thouvenot, *Eur. J. Chem.*, 1261 (2001).

¹¹ B. Badraoui, R. Thouvenot, M. Debbabi, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 3, 107 (2000).

¹² R.J.B. Jakeman, A.K. Cheetam, N.J. Clayden and C.M. Bobson, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 107 6249 (1985).

des composés modèles (comme ceux de la solution solide $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$ par R. J. B. Jakeman et al.¹²).

Un des objectifs principaux de ces travaux est de mieux comprendre l'influence sur le déplacement chimique de l'environnement local d'un groupement phosphate afin de passer à l'étude de solution solide présentant un désordre structural plus important. L'importante sensibilité du déplacement chimique ^{31}P , dans une certaine limite, pourrait alors être une source d'information structurale intéressante pour ces solutions solides. Le paragraphe suivant concerne l'étude par RMN d'un composé désordonné, de la même famille que les composés précédemment cités.

II - Cas d'un composé désordonné

1 - Spectre ^{31}P

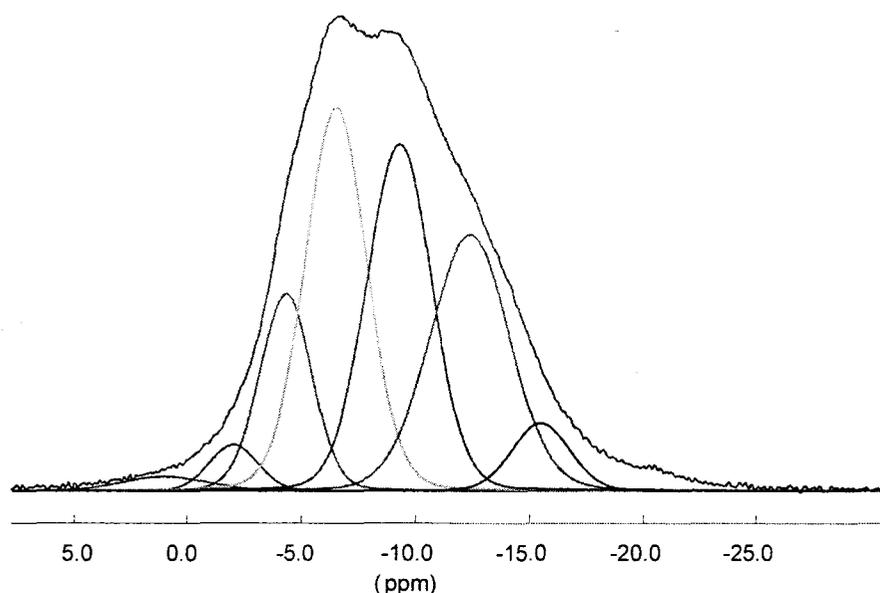


Figure 4 20 : Spectre ^{31}P déconvolué de $Bi_{1,2}Zn_{1,2}PO_{5,5}$.

Un échantillon de composition $Bi_{1,2}Zn_{1,2}PO_{5,5}$ (Tt / Tt) a été étudié par ^{31}P du fait du désordre important régnant autour du phosphore. Rappelons que l'affinement structural par diffraction des rayons X et des neutrons montre une multitude de configurations autour du phosphore,

caractérisée par d'importants résidus sur la carte de densité électronique. Le caractère incommensurable de certains domaines discutés dans le chapitre précédent renforce le grand nombre de PO_4 indépendants.

La déconvolution du spectre RMN peut se faire en au moins six résonances d'intensités très variables et de largeurs à mi-hauteur très importantes ($\sim 7, 8$ ppm). L'élargissement des résonances reflète bien les distorsions importantes dans les phosphates. Cependant, l'étude précédente sur les 2 solutions solides $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ et $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$, nous a montré combien le déplacement chimique pouvait varier en fonction de l'environnement local du phosphore. Dans le cas de notre composé désordonné $\text{Bi}_{1.2}\text{Zn}_{1.2}\text{PO}_{5.5}$, l'élargissement supplémentaire, lié à une légère distribution d'environnement, vient s'ajouter à la superposition probable de résonances supplémentaires dues à un effet des cations premiers et seconds voisins des groupements phosphate. La résolution spectrale est donc un facteur limitant pour continuer l'étude par RMN du ^{31}P de ce composé désordonné. Par conséquent, nous nous sommes tournés vers l'étude par RMN de l' ^{17}O de cette phase.

2 - Spectre en ^{17}O

2 - 1 RMN haute résolution de l' ^{17}O

L'oxygène possède un isotope (^{17}O) qui en plus d'être un noyau quadripolaire est un noyau d'abondance naturelle très faible. L'observation par RMN de ^{17}O requiert donc un enrichissement préalable des composés.

D'un point de vue méthodologie, l'observation de noyaux quadripolaires en RMN des solides s'est longtemps limitée à l'étude en rotation à l'angle magique (MAS) de composés modèles. En effet, dans le cadre d'une poudre, l'interaction quadripolaire n'est pas complètement moyennée par le MAS ce qui peut conduire à un élargissement parfois important des résonances et donc un recouvrement des signaux caractéristiques de différents environnements cristallographiques.

Cependant, depuis 1995 et la découverte du MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning) par Frydman et al.¹, il est possible d'obtenir un spectre de haute résolution (isotrope) d'un noyau quadripolaire. L'observation en MQMAS consiste en l'acquisition d'un

¹ L. Frydman and J.S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** 5367 (1998).

spectre à 2 dimensions dont la projection verticale représente le spectre en ^{17}O débarrassé d'élargissements liés aux interactions. Depuis 2000, une autre technique, le STMAS² (pour Satellite Transition Magic Angle Spinning) permet d'obtenir la même information avec une sensibilité souvent meilleure qu'en MQMAS. C'est par conséquent le STMAS que nous avons utilisé pour l'étude par RMN de ^{17}O des composés $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ et $\text{Bi}_{1.2}\text{Zn}_{1.2}\text{PO}_{5.5}$.

2 - 2 ^{17}O de BiCd_2PO_6

Nous avons tout d'abord entrepris l'étude d'un composé ordonné afin de comprendre les signaux obtenus sur le spectre RMN pour les utiliser ensuite à l'interprétation du spectre du composé désordonné.

Les composés ont été enrichis par Alexandrine Flambard, par chauffage des échantillons à 600° sous un flux de vapeur d'eau enrichie en ^{17}O . En raison de la présence de vapeur d'eau, nous avons vérifié par RMN ^1H qu'il ne restait pas de proton en fin d'enrichissement.

La figure 4 21 représente le spectre STMAS de ^{17}O de BiCd_2PO_6 . La projection horizontale (spectre en haut du spectre 2D) correspond à la dimension anisotrope qui montre des élargissements dus aux contributions résiduelles de l'interaction quadripolaire. Par contre, sur la projection isotrope (spectre vertical sur la gauche), les élargissements ne sont le résultat que d'une distribution d'environnement des ^{17}O plus ou moins importante. Dans le cadre de ce travail, nous ne nous intéresserons qu'à la projection isotrope qui nous permet de déduire le nombre de sites cristallographiquement différents dans ces composés.

Comme tous les enrichissements en ^{17}O , les problèmes d'homogénéité de l'enrichissement se posent. Néanmoins, les résultats obtenus aboutissent à un nombre d'oxygène équivalent à celui trouvé par l'étude DRX. Nous penchons donc vers un enrichissement homogène.

Cette projection isotrope (cf. figure 4 22) comprend donc deux contributions principales :

² Z. Gan, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** 3242 (2000).

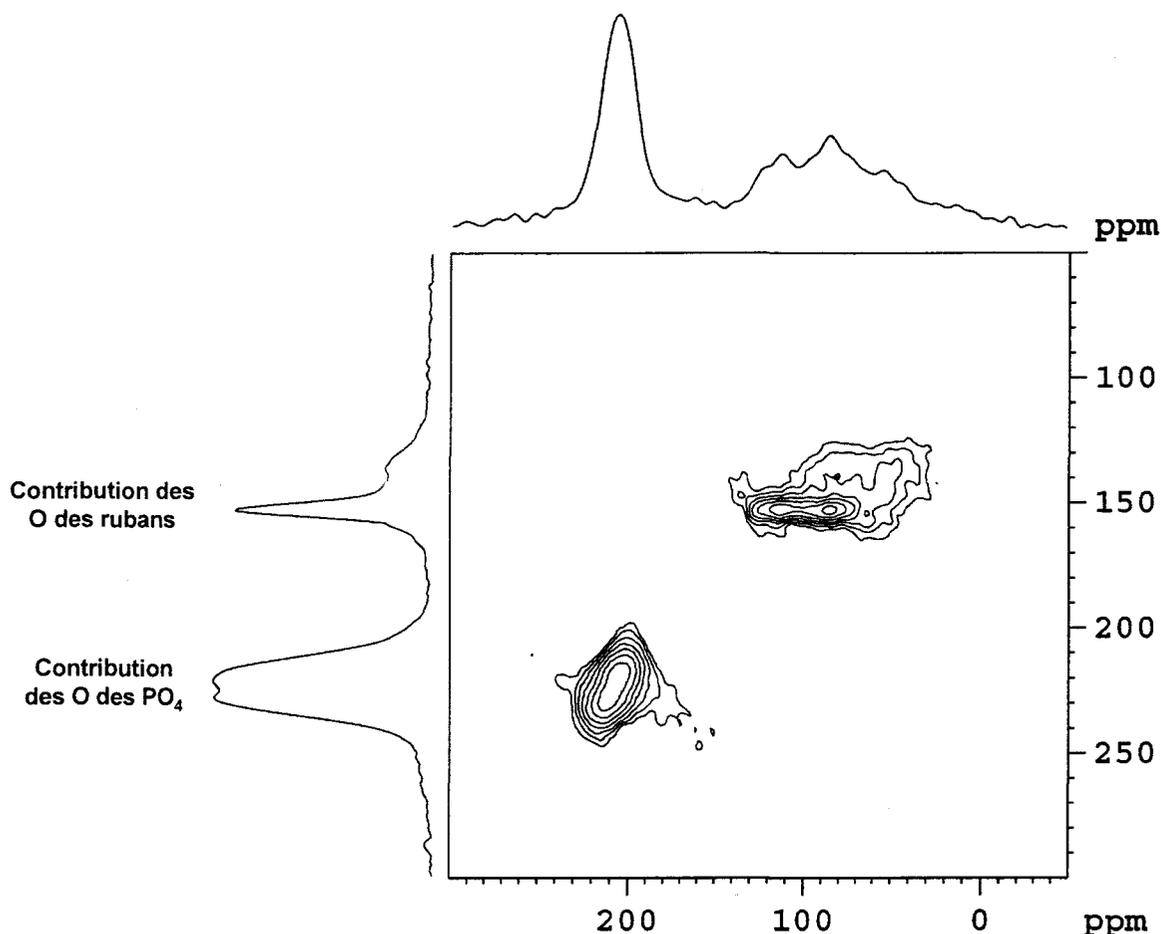


Figure 4 21 : Spectre ^{17}O STMAS haute résolution réalisé sur un échantillon de composition BiCd_2PO_6 . Deux massifs se distinguent : le premier est centré sur 350 ppm et correspond à la contribution des atomes d'oxygène liés au phosphore. Le second se situe autour de 175 ppm et représente les atomes d'oxygène des rubans.

(1) atomes d'oxygène des rubans

Un premier massif est constitué d'une résonance fine et de deux résonances d'intensités très faibles ($\sim 5, 7\%$) dans la région comprise entre 100 et 150 ppm. La résonance fine, synonyme de haute cristallinité et d'un environnement bien défini correspond aux atomes d'oxygène des rubans : ensemble polycationique bien ordonné comme nous l'avons montré par diffraction des RX. Dans le cas de BiCd_2PO_6 , il correspond donc à une configuration 2 Bi/2 Cd autour de l'oxygène.

Les composantes supplémentaires pourraient correspondre à des environnements (Bi, Cd) en proportions différentes. Ainsi, le résultat de l'affinement structural de BiCd_2PO_6 obtenu par diffraction des rayons X indique une unique configuration 2 Bi/2 Cd autour de l'oxygène.

Néanmoins, il a été montré dans le cas du composé $\text{Bi}_{-3.88}\text{Cd}_{-3.68}\text{O}_5(\text{PO}_4)_3$ (TT / DtDt) l'existence d'une seule configuration autour des atomes de phosphore i.e. que le cadmium se comporte comme le bismuth et qu'il peut simplement s'y substituer, n'engendrant aucun désordre. Le résultat obtenu par RMN montrerait donc qu'il est possible d'avoir en faibles quantités un peu de cadmium (5.80 %) au centre de rubans, et du bismuth à leur extrémité dans un composé « ordonné ».

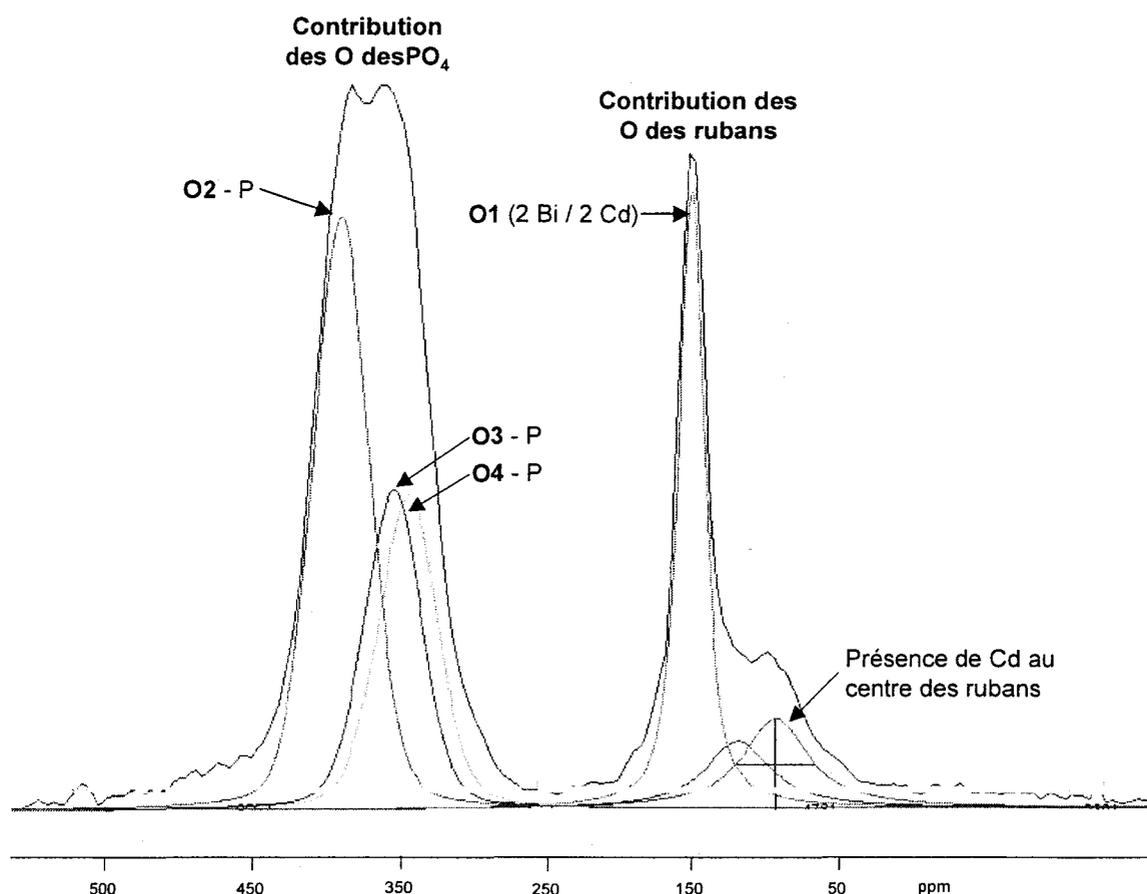


Figure 4 22 : Spectre isotrope en ^{17}O de BiCd_2PO_6 , avec sa déconvolution. Dans la région 300-400 ppm, nous avons utilisé un profil purement gaussien pour confirmer la présence, dans un rapport 2:1:1, de 3 sites ^{17}O dans les phosphates. Dans la région centrée sur 150 ppm, une résonance principale a été attribuée aux oxygènes des rubans (2 Bi/2 Cd) et les 2 contributions minoritaires dues à la présence de cadmium au centre des rubans.

(2) Atomes d'oxygène des groupements phosphate

Le second massif (300 – 400 ppm) est déconvolué en trois pics dans des proportions 2 : 1 : 1. Il est important de noter que l'intensité des résonances en STMAS est fortement liée à l'amplitude de l'interaction quadripolaire de chaque site. En d'autres termes, il est raisonnable de considérer comme quasi quantitative l'information extraite de ce massif puisque les

constantes quadripolaires (déduites du spectre 2D) sont similaires. Par contre, ces constantes quadripolaires sont très différentes de celles du site à 150 ppm et il est donc impossible de comparer directement les proportions d'un massif par rapport à l'autre. Cette proportion 2 : 1 : 1 est tout à fait en accord avec les résultats cristallographiques qui mettent en évidence la présence de 3 atomes d'oxygène différents du phosphate dans la symétrie Pnma déduite de la RMN du cadmium (partie I – 3 – (3 – 2)). Nous remarquons aussi que dans ce massif, deux résonances sont des déplacements chimiques très proches (cf. déconvolution figure 4 22). Elles correspondent aux atomes O3 et O4 qui sont équivalents dans la symétrie Bbmm (observée en DRX).

Le dédoublement des résonances sur le spectre en ^{31}P de BiCd_2PO_6 (Figure 4 22) nous permet donc de suppléer la diffraction des neutrons (impossible à cause du cadmium) et de conclure à une légère différenciation des oxygènes O3 et O4 (réseau P). La RMN de l' ^{17}O vient aussi confirmer l'information déduite du spectre en cadmium (cf. paragraphe I – 3 – (3 – 2)).

2 - 3 ^{17}O de $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$

Le composé $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ a été enrichi en ^{17}O en utilisant la même méthode que précédemment pour le BiCd_2PO_6 . La figure 4 23 représente le spectre ^{17}O STMAS haute résolution obtenu pour ce composé, dans les mêmes conditions expérimentales que pour BiCd_2PO_6 . La figure 4 24 rappelle la structure de $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ et ses différents atomes d'oxygène.

Par analogie avec le spectre de la figure 4 22, nous retrouvons 2 massifs de résonances. La déconvolution de la projection isotrope (cf. Figure 4 25) permet d'attribuer ces nombreuses résonances.

(1) atomes d'oxygène des rubans

La première contribution, dans la région 100 – 160 ppm, peut être déconvoluée en 3 résonances au moins, correspondant chacune à un environnement possible des atomes d'oxygène dans les rubans (cf. Figure 4 24). En effet, l'atome d'oxygène situé au centre des rubans est au centre d'un tétraèdre OBi_4 . Sur l'extrémité des rubans, un site mixte Bi/Zn

(15%/85%) engendre les différentes configurations $2\text{Bi}_{\text{centraux}} + 2\text{Bi} + 1\text{Bi}/1\text{Zn}$, et $+ 2\text{Zn}$, dans des proportions respectives de 2%, 13% et 72%. La somme de ces multiplicités correspond à celle de l'atome d'O central (configuration OBi_4).

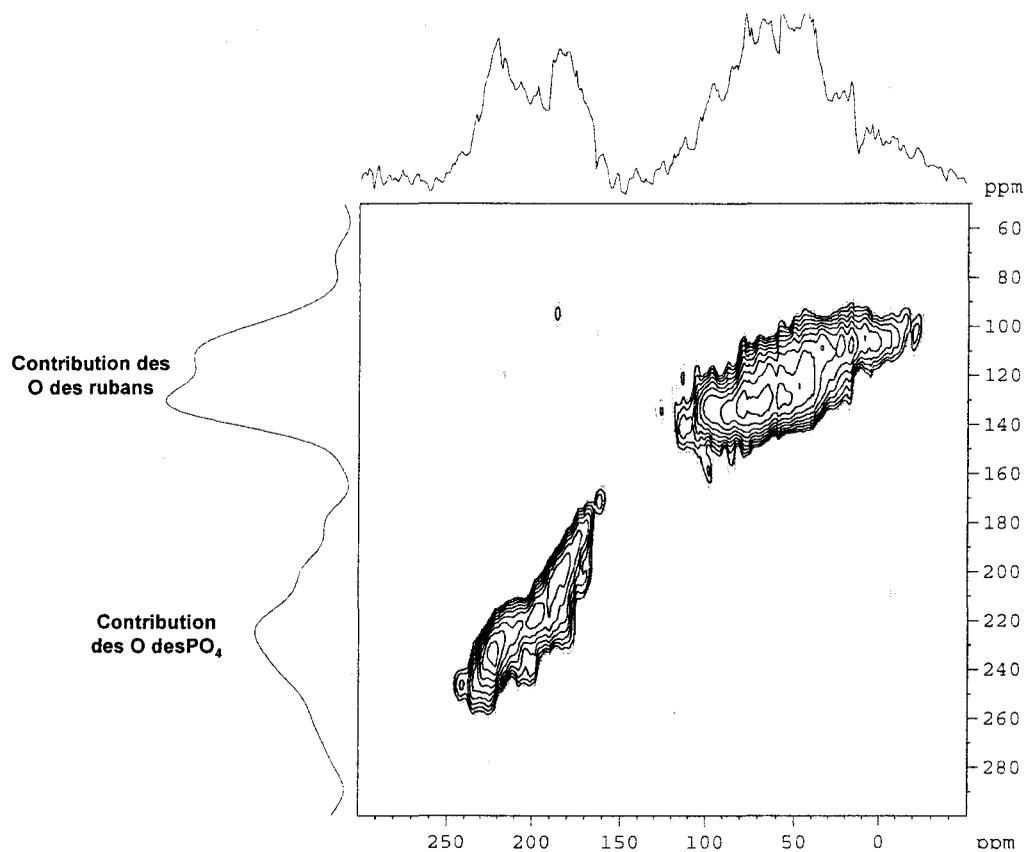


Figure 4 23 : Spectre ^{17}O STMAS haute résolution réalisé sur un échantillon de composition $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$.

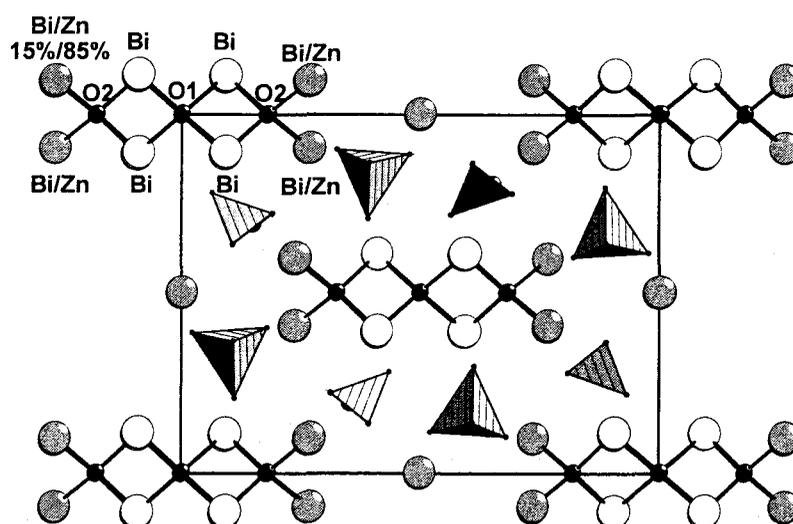


Figure 4 24 : Structure de $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ projetée suivant l'axe b mettant en évidence les différents types de configurations possibles autour des atomes d'oxygène : 4 Bi, 3 Bi/1 Zn ou 2 Bi/2 Zn.

Si l'on compare les deux spectres ^{17}O enregistrés, la présence d'une résonance caractéristique que l'on retrouve pour les deux composés est notable. Par analogie avec le spectre ^{17}O de BiCd_2PO_6 , nous pouvons donc attribuer la résonance située à 130 ppm à la configuration 2 Bi/2 Zn (2 Bi/2 Cd pour la résonance analogue sur le spectre de BiCd_2PO_6). A droite de cette résonance, le signal à 120 ppm correspond à la configuration 3 Bi/1 Zn et celui le plus à droite, à 110 ppm, à la configuration 4 comme le montre la figure 4 25.

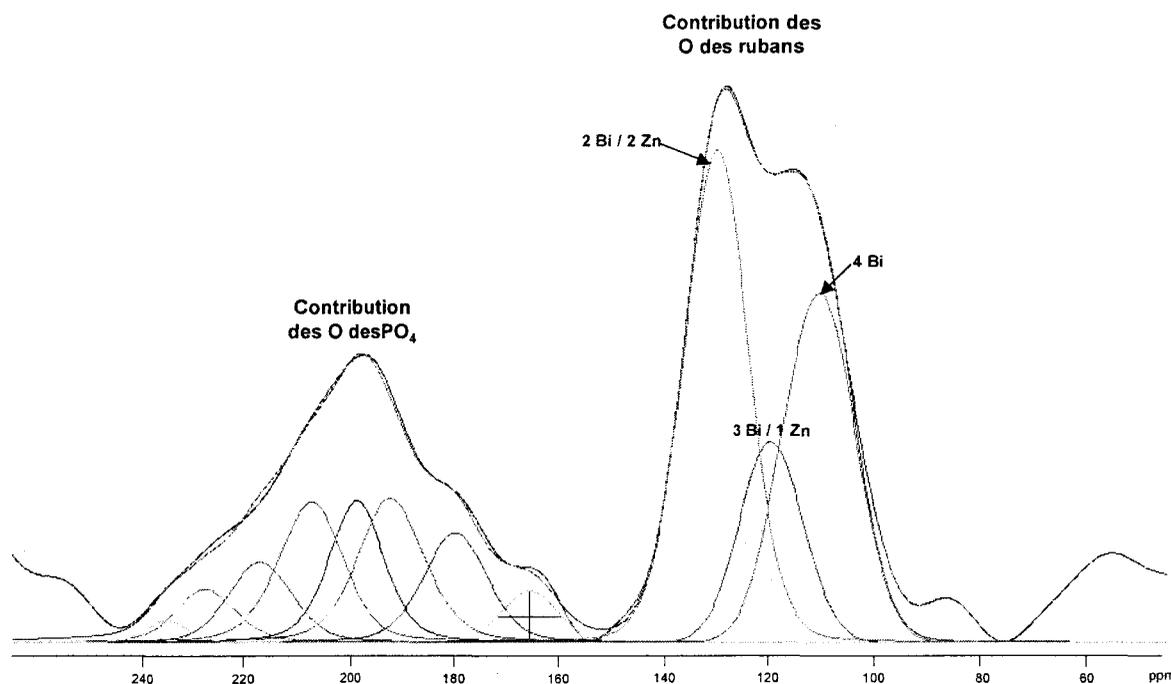


Figure 4 25 : Spectre isotrope en ^{17}O de $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ avec sa déconvolution. Dans la région 100 - 150 ppm, 3 résonances correspondent aux environnements des oxygènes des rubans entourés (de la droite vers la gauche) par 4 Bi (en milieu de rubans), 3 Bi/1 Zn et le plus intense, 2 Bi/2 Zn. Autour de 200 ppm, nous observons la contribution des atomes d'oxygène liés aux atomes de phosphore.

Il semble difficile cette fois-ci de pousser l'étude jusqu'à une quantification précise de la projection puisque l'information quantitative dépend fortement de la constante quadripolaire de chaque site. Cependant, l'intensité relative des différentes résonances va dans le sens de la composition théorique. En effet, les 2 résonances majoritaires correspondent respectivement :

- ☞ (1) à 2 Zn en bout de rubans,
- ☞ (2) et à un oxygène entouré de 4 Bi au centre des rubans.

Enfin, l'intensité la plus faible représente bien la faible probabilité (13%) d'obtenir 1 Bi/1 Zn en bout de rubans.

(2) atomes d'oxygène des phosphates

La seconde contribution est représentée par une large bande dans la région 180-260 ppm, qui pourrait correspondre au grand nombre de sites ^{17}O (7 sites cristallographiques) déduit de l'étude par diffraction des RX. Cette région a été déconvoluée en au moins 8 résonances. Cependant, le manque de sensibilité et de résolution (faible rapport signal/bruit) due à une forte distribution d'environnement de ces phosphores ne permet pas de continuer l'analyse et de déduire précisément le nombre de sites cristallographiques en ^{17}O dans les phosphates.

Cette faible résolution rend particulièrement difficile la déconvolution de la zone située entre 160 et 240 ppm. Dans un premier temps, la présence d'épaulements (170 et 180 ppm) a permis de déterminer une largeur à mi-hauteur moyenne qui a été retenue pour affiner les autres résonances.

Ce problème important de bruit de fond pourrait être diminué en travaillant à haut champ statique (18.8 T).

III - Conclusion

Cette partie nous montre bien l'aspect complémentaire RMN / RX.

L'**étude bibliographique** nous a permis de faire un état des lieux sur ce qui avait déjà été fait à ce sujet en nous donnant une idée de la démarche à suivre mais aussi des difficultés et des limites que nous pourrions rencontrer. Ensuite, l'étude des spectres des deux **solutions solides** de composés ordonnés a permis d'accéder précisément aux facteurs influençant le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur des résonances, et par conséquent de mieux appréhender les spectres des **composés désordonnés** beaucoup plus compliqués.

Solutions solides : l'étude ^{31}P de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ a permis de montrer l'unique influence du cation sur les paramètres de maille mais la faible résolution des spectres obtenus n'a pas permis de conclure quant au type de répartition des cations dans les sites. La seconde solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ a quant à elle mis en évidence les effets des cations

1^{ers} et 2nd voisins et des paramètres de maille sur le déplacement chimique. Il a également été possible d'établir que la répartition des cations dans les sites suit une loi binomiale.

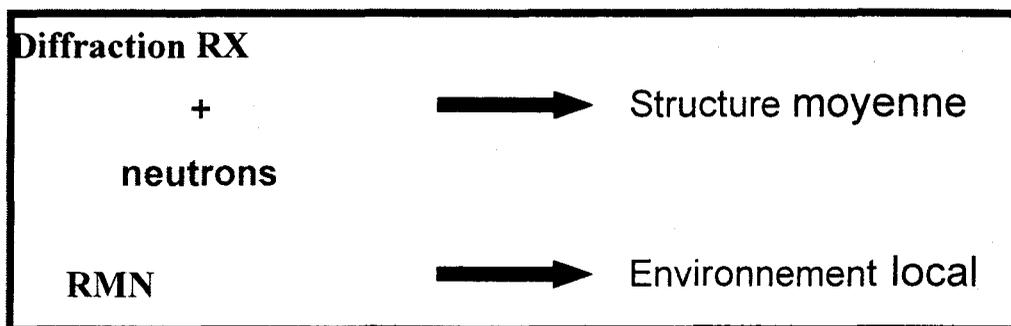
A ce stade, il apparaîtrait intéressant d'effectuer des calculs ab-initio de déplacements chimiques propres à un même cluster (ou une même structure) en faisant varier séparément les effets de cation et de paramètres de maille. Une étude avait été entreprise dans ce sens en collaboration avec Hervé Vezin (LCOM de l'USTL) mais la faible variation de déplacement chimique d'une extrémité à l'autre de la solution solide (18 ppm) est couverte par la variation due aux effets de bord, rendant difficile toute tentative de mise en relation paramètres – déplacements chimiques. L'utilisation de modèles récemment proposés par F. Mauri (GIPAW) pourrait nous permettre d'améliorer cette approche.

¹⁷O RMN : les résultats ont montré une bonne concordance avec ce qui avait été trouvé lors des études DRX. Il est vrai que nos mesures manquaient cruellement de résolution et de sensibilité ce qui sera compensé par l'utilisation d'un champ magnétique plus élevé.

Ce travail pourrait notamment permettre de mieux comprendre l'influence de l'environnement de l'¹⁷O sur ses déplacements chimiques avec pour objectif l'obtention d'une table des déplacements chimiques de l'¹⁷O appliquée aux composés inorganiques, comme il a tout récemment été fait pour les composés organiques²².

²² Valentim E. Uberti Costa, Aline Grunewald Nichele and José Walkimar de M. Carneiro, *Journal of Molecular Structure*, **702**, 71 (2004).

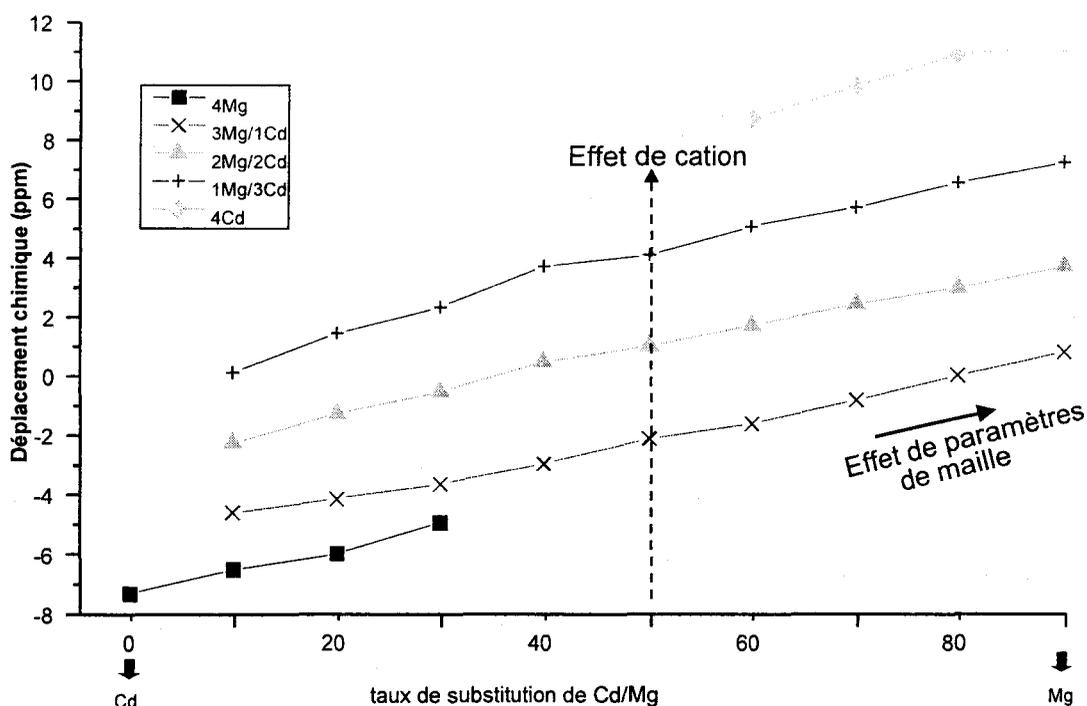
Fiche résumé 4



^{113}Cd : détermination du groupe d'espace

^{17}O : observation des sites oxygène : bon accord avec le résultat DRX (nombre de sites et proportions)
 corrélation déplacement chimique - environnement ^{17}O

^{31}P : effet (1) des cations 1^{ers} et 2nd voisins
 (2) des paramètres de maille sur le déplacement chimique



Affinement structural de $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_2\text{PO}_6$ ($x = 0.4, 0.6$ et 0.8)Tableau a5 1 : Détails de l'affinement Rietveld pour $\text{BiZn}_x\text{Mg}_{2-x}\text{PO}_6$

	$\text{BiZn}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{PO}_6$	$\text{BiZn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{PO}_6$	$\text{BiZn}_{1.2}\text{Mg}_{0.8}\text{PO}_6$
<i>Données cristallographiques</i>			
Groupe d'espace	Pnma	Pnma	Pnma
Paramètres de maille (Å)			
a	11.8887(2)	11.8896(2)	11.8905(2)
b	5.2723(1)	5.2727(1)	5.2725(1)
c	7.8053(1)	7.8035(2)	7.8002(1)
Volume (Å ³)	489.253(15)	489.202(20)	489.014(13)
Z	4	4	4
<i>Résultats de l'affinement</i>			
Domaine angulaire (°)	-10 / 157.45	-10 / 157.45	-10 / 157.45
Pas de mesure (°2 θ)	0.05	0.05	0.05
Nombre de paramètres affinés	96	69	66
Décalage d'origine (°2 θ)	-0.0419(12)	-0.0295(16)	-0.0519(14)
Bruit de fond	Ajusté point par point	Ajusté point par point	Ajusté point par point
Fonction de profil	Pseudo-voigt	Pseudo-voigt	Pseudo-voigt
Paramètres de profil			
U	0.1152(28)	0.1231(36)	0.1246(31)
V	-0.2395(60)	-0.2555(82)	-0.2562(70)
W	0.2115(31)	0.2208(43)	0.2238(37)
X	0.0019(4)	-0.0015(5)	-0.0012(5)
Asymétrie			
As1	0.2169(79)	0.1808(87)	0.1622(76)
As2	0.0592(35)	0.0499(38)	0.0389(33)
<i>Facteurs de confiance</i>			
R_{wp}	10.7	13.6	11.8
R_p	9.34	12.5	10.9
R_f	2.45	4.66	4.24
R_{BRAGG}	2.65	5.15	4.33
χ^2	2.19	3.42	4.09

Conclusion générale

Un point important de ce travail réside dans la grande diversité des composés mis en évidence et caractérisés comme il est illustré sur la figure 5 1

Cette diversité réside dans plusieurs domaines :

Variété des rubans

D'abord, les différents types de rubans polycationiques mis en évidence, allant de largeurs $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$... tétraèdres jusqu'aux feuillets infinis bidimensionnels $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ révèlent la grande diversité des phases en présence dans ces systèmes chimiques. La possibilité de combiner différents types de rubans au sein d'une même phase renforce cette richesse chimique. Cette variété d'arrangements possibles nous a incité à utiliser une nomenclature permettant de différencier les composés en fonction des rubans dont ils sont constitués et de leur alternance.

Utilisation de l'imagerie haute résolution

La composition chimique très proche de l'ensemble des composés conduit dans la plupart des cas à la présence de différentes structures-type au sein d'un même échantillon. Ce problème important a été détourné en utilisant la HREM et est devenu un point fort et innovant de ce travail. La mise au point d'une méthode alliant des règles structurales à un code image HR a permis la synthèse de composés « purs » observés à l'état de cristallites isolés dans un mélange, pureté qui est indispensable aux études en DRX. La microscopie haute résolution est dans ce cas un outil prospectif pour la recherche, la formulation et la synthèse de nouveaux composés.

Gradient de composition

D'autre part, la variété de compositions conduisant à l'obtention de phases d'une même séquence est également impressionnante et caractéristique des composés de notre famille. En effet, la partie inter rubans de la structure (groupements phosphate et tunnels) est relativement modulable et capable de s'adapter aux différentes natures des sites mixtes situés aux bouts des rubans polycationiques qui constituent quant à eux la partie ordonnée de la structure.

Cette flexibilité chimique rend la détermination structurale de ces phases relativement complexe. En effet, le caractère complexe du désordre (occupation mixte $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ des extrémités de rubans \rightarrow influence sur l'orientation des PO_4 voisins \rightarrow influence sur l'occupation des tunnels formés par les PO_4) implique intuitivement de très légers gradients

de composition (et donc de mise en ordre) qui peut intervenir entre différents grains, voire

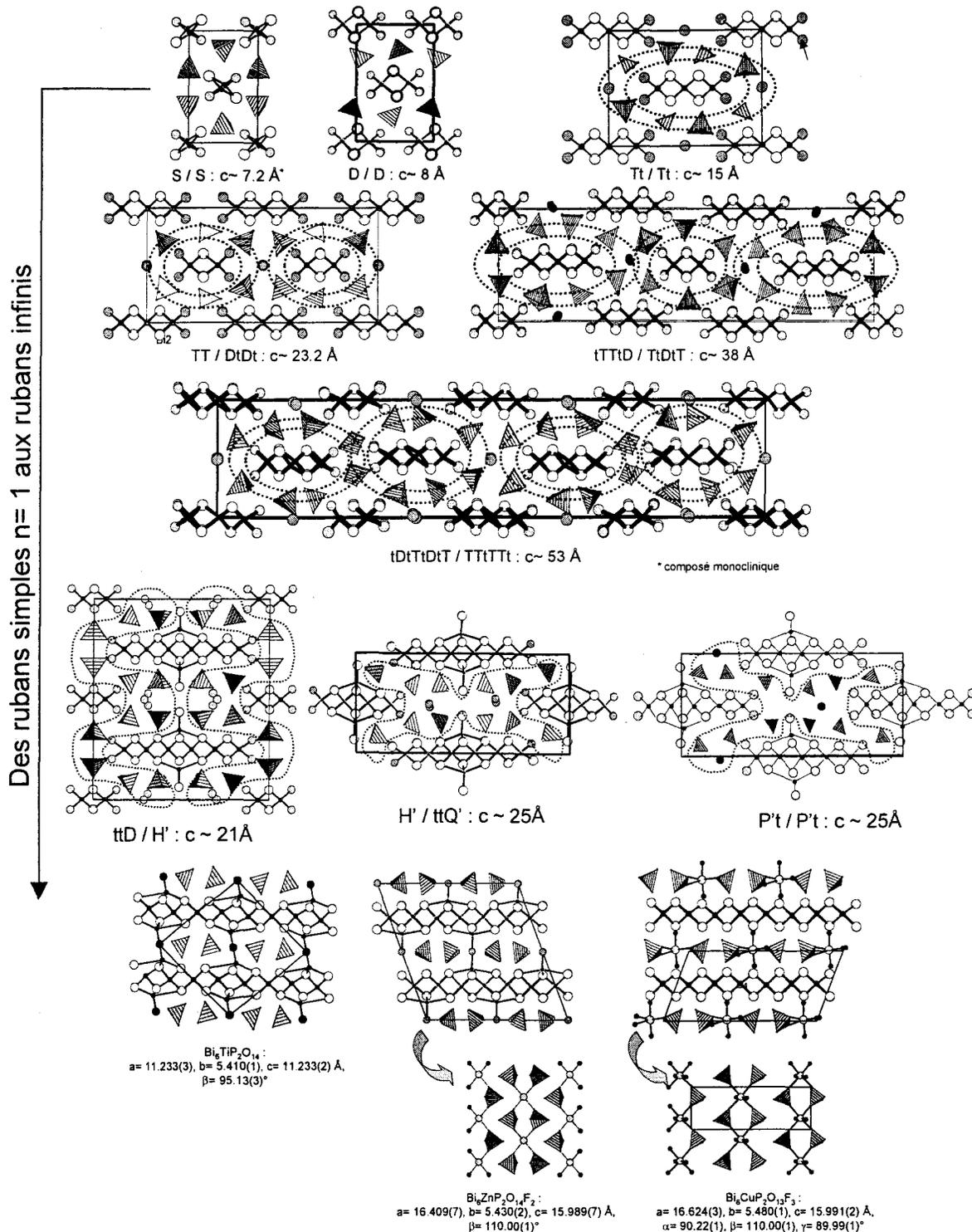


Figure 5 1 : Ensemble des nouveaux composés synthétisés, allant des rubans de largeur $n = 1$ tétraèdre aux rubans infinis.

différents domaines d'un même monocristal, le réseau rigide polycationique restant métriquement inchangé. L'analyse par les techniques habituelles de diffraction des rayons X, des neutrons ne permet d'observer qu'une structure moyenne laissant apparaître la partie bien

ordonnée de la structure (les rubans) et la partie désordonnée (inter rubans) dans laquelle la densité électronique résiduelle en fin d'affinement est toujours importante.

La diffraction électronique, sonde à très petite échelle montre pour l'ensemble des composés désordonnés, des surstructures commensurables ou pas, et confirme la relation entre cristallite/composition précise/ordre.

Les résultats observés lors de l'étude 4D d'une phase comparable à celles présentées dans ce travail, $\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.33}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.66}\text{O}_3(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_{0.36}\text{Mn}^{\text{V}}_{0.36}$ montrent cependant la possibilité d'ordonner à longue distance sites mixtes, phosphates et tunnels, dans des domaines de composition rigoureusement homogène.

RMN

Devant la difficulté de caractériser le désordre lié aux groupements PO_4 , des études RMN ^{31}P , ^{17}O et ^{113}Cd de composés ordonnés et désordonnés ont été entreprises. Elles se sont avérées intéressantes, utilisant des raisonnements ou des techniques très récentes.

L'étude ^{31}P a permis de mettre en relation la valeur du déplacement chimique et les effets de cations premiers et seconds voisins ainsi que les effets de paramètres de maille tout en isolant chacune de ces deux contributions.

L'étude en ^{17}O qui utilise des techniques RMN très récente, a confirmé les résultats obtenus par DRX. Elle s'avère importante pour une autre équipe du laboratoire qui s'intéresse à la détermination des paramètres influençant les déplacements chimiques de ^{17}O avec pour objectif l'établissement d'une corrélation de déplacements chimiques avec l'environnement de ^{17}O .

Les travaux pourraient se poursuivre dans plusieurs directions. D'abord d'un point de vue **synthèses**, de nombreuses phases de nouvelles séquences et une grande variété de structure à feuilletés infinis pourraient être formées. D'un point de vue **caractérisation**, la cristallographie électronique paraît être un moyen intéressant de remonter à la structure propre à un cristallite et pourrait permettre de faire le lien entre composition et mise en ordre. Enfin, des calculs de déplacements chimiques en ^{31}P et ^{17}O seraient un bon moyen de poursuivre l'étude RMN, permettant de mieux comprendre les effets respectifs de la nature du cation et des paramètres de maille sur les déplacements chimiques.

Légende des figures

Légende des figures

Introduction générale

- Figure 1 : Structure de δ - Bi_2O_3 présentée en termes d'arrangements OBi_4 et $\square\text{Bi}_4$ 1
- Figure 2 : Occupation des grandes cavités du groupe octaédrique $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$ par (a) un cluster O_4Bi_6 construit par association de tétraèdres partageant des arêtes dans $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et (b) par un tétraèdre La_4O dans $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ 2
- Figure 3 : Schéma de BiMPO_5 présentant la description classique avec association de polyèdres M_2O_{10} , PO_4 et de Bi^{3+} interstitiels et la nouvelle description dans laquelle on a des chaînes infinies de largeur 1 tétraèdre. 3
- Figure 4 : Structure de BiM_2PO_6 montrant, (a) dans la description classique le lien entre les polyèdres CuO_5 , PO_4 et les cations Bi^{3+} interstitiels, (b) la projection de la structure suivant $[010]$ montrant l'arrangement des chaînes $(\text{O}_2\text{BiM}_2)^{3+}$ et (c) les rubans infinis de largeur 2 tétraèdres. 4
- Figure 5 : Autre possibilité de formation de rubans triples, la liaison par a) un sommet dans $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ et b) par une arête de tétraèdre dans $\text{Bi}_{6+x}\text{M}_y(\text{PO}_4)\text{O}_4$ 5
- Figure 6 : Schéma de la structure de $\text{Bi}_{-1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$ projetée suivant l'axe b montrant les anions O^{2-} mal localisés autour du P, des tunnels partiellement occupés de cations M^{2+} . Les zones encadrées correspondent à des zones plus ordonnées contenant des oxygènes et du bismuth. 6
- Figure 7 : (a) $\text{Bi}_{-1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$ et (b) $\text{Bi}_2\text{PbMnO}_4(\text{PO}_4)_2$, deux structures présentant des rubans triples avec à leurs extrémités des sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ qui créent un désordre dans les groupements PO_4 (zone grisée). Dans $\text{Bi}_{-1.2}\text{M}_{-1.2}\text{PO}_{5.5}$, les rubans sont parallèles entre eux alors que dans $\text{Bi}_2\text{PbMnO}_4(\text{PO}_4)_2$ ils se mettent en hélice. 7

Figure 8 : Différents types de rubans allant des rubans $n = 1$ tétraèdres dans BiMPO_5 en passant par $n = 2$ dans BiM_2PO_6 , $n = 3$ dans $\text{Bi}_{-1,2}\text{M}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ pour aller jusqu'aux feuillets infinis $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ dans les phases de type Aurivillius..... 8

Chapitre I

Figure 1 1 : Structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ présentée en termes d'arrangements OBi_4 et $\square\text{Bi}_4$ 1

Figure 1 2 : Occupation des grandes cavités du groupe octaédrique $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$ par (a) un cluster O_4Bi_6 construit par association de tétraèdres partageant des arêtes dans $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et (b) par un tétraèdre La_4O dans $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ 2

Figure 1 3 : Schéma de BiMPO_5 présentant la description classique avec association de polyèdres M_2O_{10} , PO_4 et de Bi^{3+} interstitiels et la nouvelle description dans laquelle on a des chaînes infinies de largeur 1 tétraèdre. 3

Figure 1 4 : Structure de BiM_2PO_6 montrant, (a) dans la description classique le lien entre les polyèdres CuO_5 , PO_4 et les cations Bi^{3+} interstitiels, (b) la projection de la structure suivant $[010]$ montrant l'arrangement des chaînes $(\text{O}_2\text{BiM}_2)^{3+}$ et (c) les rubans infinis de largeur 2 tétraèdres. 4

Figure 1 5 : Autre possibilité de formation de rubans triples, la liaison par a) un sommet dans $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ et b) par une arête de tétraèdre dans $\text{Bi}_{6+x}\text{M}_y(\text{PO}_4)\text{O}_4$ 5

Figure 1 6 : Schéma de la structure de $\text{Bi}_{-1,2}\text{M}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ projetée suivant l'axe b montrant les anions O^{2-} mal localisés autour du P, des tunnels partiellement occupés de cations M^{2+} . Les zones encadrées correspondent à des zones plus ordonnées contenant des oxygènes et du bismuth..... 6

Figure 1 7 : (a) $\text{Bi}_{-1,2}\text{M}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ et (b) $\text{Bi}_2\text{PbMnO}_4(\text{PO}_4)_2$, deux structures présentant des rubans triples avec à leurs extrémités des sites mixtes $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{2+}$ qui créent un désordre dans les groupements PO_4 (zone grisée). Dans $\text{Bi}_{-1,2}\text{M}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$, les rubans sont parallèles entre eux alors que dans $\text{Bi}_2\text{PbMnO}_4(\text{PO}_4)_2$ ils se mettent en hélice..... 7

- Figure 1 8 : Différents types de rubans allant des rubans $n = 1$ tétraèdres dans BiMPO_5 en passant par $n = 2$ dans BiM_2PO_6 , $n = 3$ dans $\text{Bi}_{1,2}\text{M}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$ pour aller jusqu'aux feuillets infinis $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ dans les phases de type Aurivillius. 8
- Figure 1 9 : Présentation des structures (a) BiM_2PO_6 et (b) $\text{Bi}_{1,2}\text{M}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$ projetées suivant l'axe b. L'axe a est bien l'axe perpendiculaire aux rubans et le c, celui suivant lequel les rubans sont alignés. La séquence proposée consiste à noter une chaîne double D, une triple T et un tunnel t. Les séquences centrées en $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ sont séparées par /. Les structures s'écrivent donc (a) D / D et (b) Tt / Tt. 9
- Figure 1 10 : Diffraction électronique réalisée sur l'échantillon $\text{Bi}_{-6,2}\text{Cu}_{-6,2}\text{P}_5\text{O}_{28}$. Clichés obtenus pour les axes de zone (a) [001], (b) [100] et (c) [010] mettant en évidence le symbole partiel d'extinction Pn-a obtenu à partir des spots intenses. Les flèches blanches indiquent des spots supplémentaires peu intenses. 12
- Figure 1 11 : (a) Rubans triples $\text{T} = [\text{Bi}_{4,4}\text{Cd}_{3,6}\text{O}_6]^{+8,4}$ et (b) doubles $\text{D} = [\text{Bi}_2\text{Cd}_{3,02}\text{Cu}_{0,98}\text{O}_4]^{+6}$ présentés perpendiculairement à a et avec les labels atomiques respectifs. Chaque atome d'oxygène est en configuration tétraédrique (4 voisins Bi, Cd et / ou Cu). ... 13
- Figure 1 12 : Projection de la structure suivant l'axe b permettant la bonne visualisation des rubans. Les labels des atomes affinés ont été placés. Les couronnes grises représentent la zone de désordre dans l'espace inter-rubans. 14
- Figure 1 13 : (a) Projection suivant b de la structure de séquence DtTTt / TtDtT obtenue pour $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{28}$. Ce schéma met en évidence la présence de rubans doubles et triples, leur arrangement ainsi que l'existence de tunnels occupés par les cations Cu1 - 4 et entourés de groupements PO_4 . Ce matériau peut être considéré comme une inter croissance (b) du composé de séquence Tt / Tt et (c) du composé de séquence D / D. 16
- Figure 1 14 : D / D séquence. Image haute résolution simulée pour différentes valeurs de défocalisation et d'épaisseur d'échantillon. 21
- Figure 1 15 : Structure de BiCu_2PO_6 : séquence D / D. Images haute résolution suivant l'axe de zone [010]. (a) Image expérimentale et (b) image simulée pour une défocalisation de

50 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.1 nm. La superposition du schéma de la structure sur l'image simulée permet une interprétation directe des contrastes. 22

Figure 1 16 : 1^{er} bloc du code : séquence D / D du composé BiCu_2PO_6 . (c) Image simulée pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.1 nm. Les cercles blancs (a) indiquent la présence de rubans doubles (b) dans la structure. La superposition des rubans sur l'image simulée montre (d) que les rubans doubles sont situés entre deux cercles blancs alignés suivant a et c. 22

Figure 1 18 : Composé $\text{Bi}_{-1.2}\text{Co}_{-1.2}\text{PO}_{-5.5}$ de séquence Tt / Tt. Images simulées à partir des données cristallographiques obtenues suite à l'affinement structural sur monocristal et pour différentes valeurs de défocalisation de la lentille et d'épaisseur d'échantillon. 25

Figure 1 19 : Composé $\text{Bi}_{-1.2}\text{Co}_{-1.2}\text{PO}_{-5.5}$ de séquence Tt / Tt : (c) Image simulée (défocalisation -10 nm et épaisseur d'échantillon 4.3 nm). Les croix blanches (a) sont liées à la présence de chaînes triples (T) dans la structure. (c) la superposition de la structure et de l'image calculée suivant b montre (d) que les chaînes triples sont situées entre deux croix alignées suivant a et c. 25

Figure 1 20 : Image haute résolution obtenue depuis un échantillon de composition $\text{Bi}_{-6.2}\text{Cu}_{-6.2}\text{P}_5\text{O}_{28}$ et mettant en évidence la séquence DtTTt / TtDtT. (a1) Image expérimentale : par application du code établi c'est à dire (a2) la présence de rubans doubles entre deux cercles blancs et (a3) la présence de chaînes triples entre deux croix blanches, on en déduit (b) la séquence DtTTt / TtDtT et (d) les règles de formulation qui permettent une localisation approximative des phosphates et des tunnels. 27

Figure 1 21 : Séquence DtTTt / TtDtT. (a) L'image expérimentale correspond parfaitement à (b) l'image calculée pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.2 nm. Elle tient compte des paramètres cristallographiques affinés précédemment. 27

Figure 1 22 : Schéma résumant les différentes étapes nécessaires à la caractérisation d'un nouveau composé de notre famille et contenu dans un mélange multiphasé.

- L'exemple détaillé ici est celui du composé de séquence tDtTtDt / TTtTTt qui sera présenté dans ce chapitre. 29
- Figure 1 23 : Clichés de diffraction électronique (a) [100], (b) [010] et (c) [001]. La comparaison entre le décalage et la différence de périodicité entre les zones de Laue 0 et 1 conduit au symbole partiel d'extinction $Ab\bar{\bar{}}$ 30
- Figure 1 24 : Image haute résolution d'axe de zone [010] obtenue sur le composé $Bi_{-3}Cd_{-3.72}M_{-1.28}O_5(PO_4)_3$ de séquence : TT / DtDt. (a) Image expérimentale. Mise en évidence des rubans doubles et triples grâce à l'utilisation du code d'interprétation des contrastes précédemment établi. (b) Image calculée suite à l'affinement structural réalisé par diffraction des RX sur monocristal et obtenue pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 3.8 nm. (c) TT / DD séquence d) le calcul des distances inter-rubans permet de placer les tunnels et d'obtenir la séquence complète : TT / DtDt..... 31
- Figure 1 25 : Présentation des deux configurations idéales autour de (a) P1 et (b) P2. 37
- Figure 1 26 : (a) Les rubans triples (T) $[Bi_4Cd_4O_6]^{8+}$ et (b) doubles (D) $[Bi_4Cd_{3.44}Co_{0.56}O_4]^{6+}$. Chaque oxygène est en coordinance 4, entouré par des atomes de Bi, Cd ou Co..... 37
- Figure 1 27 : Projection suivant l'axe b de la structure de $Bi_{-3}Cd_{-3.72}Co_{-1.28}O_5(PO_4)_3$ mettant en évidence la séquence TT / DtDt. Les cercles gris représentent la zone de désordre entre les rubans. 38
- Figure 1 28 : Projection des tunnels suivant a. (a) Présentation de tous les sites interstitiels Co_a et Co_b possibles entourés par toutes les configurations $P1O_4$ envisageables. Tenant compte de l'occupation des tunnels et des distances entre atomes, deux arrangements sont possibles dans les tunnels : (b) $-Co_a-Co_a-Co_a-$ chaînes dans lesquelles Co_a peut avoir des environnements octaédriques ou plan carré distordu (c) $-Co_b-Co_b-Co_b-$ en environnement tétraédriques..... 39
- Figure 1 29 : Configuration autour des phosphores dans $Bi_{-3.88}Cd_{-3.68}O_5(PO_4)_3$. Chaque phosphore est entouré de deux configurations symétriques l'une de l'autre par rapport à un miroir..... 41

Figure 1 30 : Image haute résolution [0 1 0] de $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.6}\text{Cu}_{1.2}(\text{PO}_4)_3\text{O}_5$ montrant la distorsion (a) mise en évidence par les flèches noires sur une petite partie du cristal et accentuée par une compression de la maille suivant l'axe b pour exagérer l'ondulation (b) de façon importante et (c) par compression modérée..... 43

Figure 1 31 : Diagramme indexé de la phase orthorhombique de $\text{Bi}_{-3}\text{Cd}_{-3.72}\text{Co}_{-1.28}\text{P}_3\text{O}_{17}$. Les cadres montrent le split monoclinique de quelques réflexions pour le composé $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3.6}\text{Cu}_{1.2}(\text{PO}_4)_3\text{O}_5$ 43

Figure 1 32 : Formulation de la structure basée sur (a) l'image haute résolution [0 1 0] mettant en évidence la largeur et la séquence des rubans. A partir du code établi, on peut déduire la présence (a1) de rubans doubles situés dans la région noire, entre deux cercles blancs et (a2) des rubans triples placés dans la région noire, entre deux séries de croix alignées suivant a . De l'image expérimentale (a3) la nouvelle séquence $\text{tDtTtDt} / \text{TTtTTt}$ est déduite. En tenant compte des caractéristiques structurales des autres composés de la famille déjà étudiés, une formule approchée est déterminée (b,c). (d) L'image simulée est calculée à partir des données cristallographiques déduites de l'affinement structural sur monocristal et pour une défocalisation de -10 nm et une épaisseur d'échantillon de 4.3 nm. 45

Figure 1 33 : Projection suivant l'axe b de la structure de séquence $\text{TtDtTtDtT} / \text{TTtTTt}$ affinée sur $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$: les cercles gris mettent en évidence les zones de désordre. 50

Figure 1 34 : Rubans triples $[\text{Bi}_{4.57}\text{Cd}_{3.43}\text{O}_6]_4^{+8.57}$ et $[\text{Bi}_4\text{Cd}_4\text{O}_6]_4^{+8}$ (largeur trois tétraèdres) et doubles $[\text{Bi}_2\text{Cd}_{3.44}\text{Cu}_{0.56}\text{O}_4]_2^{+6}$ (largeur deux tétraèdres) avec les noms de chaque atome. Chaque atome d'oxygène est en coordinence 4, entouré par Bi, Cd ou Cu.. 50

Figure 1 35 : Diagramme indexé dans la maille monoclinique A de $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$ 51

Figure 1 36 : Vue suivant l'axe b de la structure affinée de $\text{Bi}_{-3.785}\text{Cd}_{-3.575}\text{Cu}_{-1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{O}_{5.5}$ permettant d'expliquer la symétrie monoclinique grâce à l'existence ou la non existence de certains éléments de symétrie. Les labels + et - mettent en évidence les coordonnées y des atomes des polycations..... 52

Figure 1 37 : (a) Tous les atomes de cuivre et toutes les configurations PO_4 du tunnel t_1 . (b) Possible arrangement des cations dans t_1 . (c) Tous les atomes de cuivre et toutes les configurations PO_4 du tunnel t_2 . (d) Possible mise en ordre $(Cue - Cub)_n$ dans t_2 . (e) Possible mise en ordre $(Cuc-Cuc-Cue-Cub)_n$ dans t_2 53

Figure 1 38 : Variation thermique expérimentale de la susceptibilité expérimentale inverse de $Bi_{-3.785}Cd_{-3.575}Cu_{-1.5}(PO_4)_{3.5}O_{5.5}$ 54

Figure 1 39: Diagramme ternaire présentant l'ensemble des composées synthétisés et donnant 7 phases différentes. L'ensemble de ces phases se situe dans la même zone du diagramme ternaire. 56

Chapitre II

Figure 2 1 : Image haute résolution $[0\ 1\ 0]$ réalisée sur l'échantillon de composition $BiCd_{0.29}Cu_{0.03}(PO_4)_{0.59}O_{0.93}$ et pour un cristallite de paramètre $c \sim 21\ \text{\AA}$ 77

Figure 2 2 : Présentation des configurations autour des trois atomes de phosphore : (a) deux configurations autour de P1, (b) deux autour de P2 et (c) une seule autour de P3.. 79

Figure 2 3 : Projection de la structure $Bi_{15.32}Cd_{10}(PO_4)_{10}O_{18}$ suivant b mettant en évidence les rubans doubles et six ainsi que les tunnels. Les coordonnées y des atomes Bi4 et O6 ont été ajoutées pour expliquer la multiplication par 2 du paramètre a 81

Figure 2 4 : Mise en évidence de rubans (a) doubles et (b) sextuples dans $Bi_{15.32}Cd_{10}(PO_4)_{10}O_{18}$. La projection dans les différents plans permet de montrer leur caractère infini dans le plan (a,c) et limité dans la direction $(0\ 0\ 1)$. (c) L'aileron supplémentaire qui vient se greffer sur la chaîne de largeur six tétraèdres est une pyramide à base carrée OBi_5 centrée sur l'oxygène, lié à quatre atomes de bismuth des rubans et à un bismuth interstitiel. 83

Figure 2 5 : (a) environnements des cations CdA dans les tunnels lorsque le bout de la chaîne six est occupée par du bismuth et (b) de CdB lorsque c'est un cadmium qui est au bout du ruban. 84

- Figure 2 6** : Images haute résolution expérimentale et calculée ($e = 4.3$ nm et $\Delta f = -10$ nm) de $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$ montrant la bonne corrélation entre les deux..... 85
- Figure 2 7** : Bilan du code établi: (a) détermination de la position des rubans doubles entre deux cercles blancs, (b) positionnement des rubans triples entre deux croix blanches et des rubans sextuples dans la zone sombre située entre les ovales blancs entourés de flèches pointant dans des directions opposées. 85
- Figure 2 8** : Image haute résolution d'axe de zone $[0\ 1\ 0]$. Elle met en évidence un contraste déjà observé pour le composé précédent et qui suggère la présence de rubans de largeur $n = 6$ et un nouveau type de contraste. 87
- Figure 2 9** : Projection de la structure de $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ mettant en évidence les rubans de largeur six tétraèdres en $x = \frac{1}{2}$ et quatre tétraèdres en $x = 0$. La zone grisée met en évidence le désordre présent. 89
- Figure 2 10** : Projection suivant b d'une chaîne sextuple mettant en évidence la réduction de symétrie entre (a) $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$ et (b) $\text{Bi}_{5.625}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$. Les atomes de bismuth interstitiels ne sont plus situés sur le miroir mais reliés l'un à l'autre par un axe 2. 92
- Figure 2 11** : Sur cette figure, l'image expérimentale haute résolution et l'image simulée sont comparées. L'image simulée tient compte des données cristallographiques déduites de l'affinement structural sur monocristal. Elle a été calculée pour une épaisseur d'échantillon = 4.3 nm et de défocalisation = - 10 nm..... 93
- Figure 2 12** : Contrastes permettant de remonter à une nature de rubans à partir d'une image haute résolution pour les composés oxyphosphates de bismuth et de métaux de transition pour (a) un ruban double, (b) un triple, (c) une chaîne $n = 6$ et (d) une chaîne $n = 4$ 93
- Figure 2 13** : Image haute résolution $[0\ 1\ 0]$ réalisée sur un échantillon de composition $\text{Bi}_{5.65}\text{Cu}_{2.062}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$ mettant en évidence la présence d'un défaut indiqué par une flèche noire. Il correspond à l'absence d'un chevron qui consiste à supprimer la

- partie de la structure non défectueuse indiquée par la ligne 1. Une chaîne de largeur 5 tétraèdres apparaît..... 95
- Figure 2 14 : Diffraction électronique réalisée sur un échantillon multiphasé montrant une différence de réseau entre deux phases ayant un paramètre $c \sim 25 \text{ \AA}$ dans les deux cas (a) réseau P et (b) réseau I. 96
- Figure 2 15 : Image haute résolution [0 1 0] (a) du composé de réseau P avec les flèches du contraste qui pointent dans des directions opposées et (b) du composé I avec les flèches orientées dans la même direction. 97
- Figure 2 16 : (a) Image haute résolution [0 1 0] du composé P dont on extrait une bande limitée par des flèches blanches. Les flèches noires représentent la bande de la structure correspondante. (b) Superposition d'une bande de contraste (respectivement de structure) et d'une autre identique mais translatée de $a/2$, ce qui permet d'imaginer la nouvelle structure représentée en (c). 98
- Figure 2 17 : Structure envisagée à la suite de l'étude de l'image haute résolution..... 99
- Figure 2 18 : Diagramme de poudre de $\text{BiCd}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}(\text{PO}_4)_{0.56}\text{O}_1$ affiné dans la maille $a = 11.663(8)$, $b = 5.381(5)$ et $c = 25.066(11) \text{ \AA}$ de groupe d'espace $\text{Ibm}2$. Les atomes lourds uniquement ont été entrés dans l'affinement structural..... 100
- Figure 2 19 : Position des atomes lourds dans la structure du composé 26I : bon accord avec la structure prévue. 100
- Figure 2 20 : Feuilletts interstitiels Ti / P dans la phase $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$ 102
- Figure 2 21 : Projection de la structure de $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$ suivant l'axe b avec (a), la description des auteurs mettant en évidence les chaînes Bi – O – Bi reliées par les octaèdres TiO_6 , eux mêmes reliés aux groupements phosphates ordonnés et (b) la description utilisée dans le cas de nos composés et qui met en évidence les feuilletts infinis qui peuvent se former grâce à la présence d'ailerons stabilisateurs dont le rôle est ici assuré par Ti/Bi. Chaque atome de titane est séparé du suivant par deux tétraèdres PO_4 103

- Figure 2 22 : Comparaison des différents types de rubans mis en évidence, présentés par largeur croissante. 103**
- Figure 2 23 : Diagramme DRX de $\text{Bi}_1\text{Zn}_{1.125}\text{P}_1\text{F}_{0.75}\text{O}_{4.75}$ indexé dans la maille monoclinique de paramètres $a = 16.364$ (16), $b = 5.418$ (5), $c = 15.837$ (14) Å et $\beta = 109.92$ (5)° et de réseau A. Les carrés noirs mettent en évidence les pics de la seconde phase : Zn_2FPO_4 105**
- Figure 2 24 : Projection suivant b de la structure $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$ qui met en évidence les principales caractéristiques de celle-ci : (1) des rubans infinis parallèlement à c et à b, (2) la présence de zinc interstitiel lié aux rubans par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, conduisant à la formation d'une pyramide à base carrée OBi_4Zn et (3), la présence de deux atomes de phosphore cristallographiquement identiques et présentant une configuration bien définie. 107**
- Figure 2 25 : (a) Environnement pyramide à base carrée de l'atome O4 et (b) octaèdre autour de Zn4. 107**
- Figure 2 26 : Projection de (a) $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$ et (b) $\text{Bi}_6\text{TiP}_2\text{O}_{16}$, permettant de bien visualiser la différence de positionnement des atomes interstitiels en $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ 108**
- Figure 2 27 : Diagramme DRX de $\text{Bi}_6\text{CuP}_2\text{F}_2\text{O}_{14}$ indexé dans la maille monoclinique I de paramètres $a = 3.864$ (1), $b = 14.913$ (3), $c = 3.864$ (1) Å et $\beta = 90.62$ (1)°. L'agrandissement met en évidence des spots supplémentaires de faible intensité non indexés. 109**
- Figure 2 28 : Structure moyenne projetée suivant l'axe c mettant en évidence les feuillets infinis de type Aurivillius et les feuillets contenant les atomes de cuivre et de phosphore. 112**
- Figure 2 29 : Schéma de l'espace réciproque réalisé dans la maille triclinique pour les plans (a) (a,c) et (b) (a,b). 113**
- Figure 2 30 : Mise en évidence de la relation entre la maille fondamentale (a) et la maille de surstructure (b). Le schéma (b) montre également la superposition directe de la maille fondamentale en pointillés et de la grande maille, en gras. 114**

- Figure 2 31 : (a) Présentation de la structure $\text{Bi}_6(\text{Cu,Bi})\text{P}_2(\text{O,F})_{16}$ projetée suivant l'axe b. Elle est constituée de feuillets infinis $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et d'un feuillet contenant les atomes de cuivre et de phosphore. Une représentation plus détaillée de ce dernier est présentée en (b)..... 116**
- Figure 2 32 : Environnements de l'atome de cuivre Cua. Les liaisons représentées par un trait creux correspondent aux atomes d'oxygène les plus proches des atomes de cuivre alors que celles représentées par des traits pleins correspondent aux liaisons longues avec les atomes d'oxygène du phosphore..... 117**
- Figure 2 33 : Mise en évidence de l'originalité des nouvelles phases discutées dans cette partie : la présence de feuillets mixtes MO_6/PO_4 entre les feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 118**
- Figure 2 34 : Comparaison des différents types de feuillets dans (a) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$, (b) $\text{Bi}_6\text{TiPO}_{16}$, (c) $\text{Bi}_6\text{ZnP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$ et (d) $\text{Bi}_6\text{CuP}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$ 121**
- Figure 2 35 : Diagramme DRX de $\text{Bi}_6\text{LiP}_2\text{O}_{13}\text{F}_3$ indexé dans la maille orthorhombique A de paramètres $a = 5.533$ (7), $b = 14.525$ (12) et $c = 5.521$ (4) Å. La zone agrandie montre les pics de faible intensité non indexés dans la maille de travail. 122**

Chapitre III

- Figure 3 1: Ensemble des phases de rubans simples $n \leq 3$ tétraèdres présentées dans le chapitre précédent et qui présentent un désordre statistique important dans l'espace inter-rubans. 142**
- Figure 3 2 : Explication des différentes étapes ayant conduit à l'affinement parallèle RX/neutrons dans les phases de séquence Tt / Tt..... 145**
- Figure 3 3 : Mise en évidence du désordre dans la structure au manganèse. La carte de Fourier-Différence montre la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire à proximité de l'atome de manganèse situé au bout des rubans. 146**

- Figure 3 4 : Mise en évidence de l'élargissement des résonances entre composés ordonnés et désordonnés ce qui révèle la superposition des contributions dues à chaque configuration autour du phosphore..... 148**
- Figure 3 5 : Comparaison des spectres RMN d'un composé ordonné (BiCd_2PO_6) et d'un composé désordonné ($\text{Bi}_{1,2}\text{Zn}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$). Le spectre du composé désordonné est 6 à 7 fois plus large que celui du composé ordonné mettant en évidence la multiplication des configurations autour du phosphore..... 149**
- Figure 3 6 : (a) Comparaison des diagrammes DRX et DN des composés ordonné et désordonné : mise en évidence de l'ordre régnant au sein des rubans et qui constitue la charpente des structures. (b) Evidance de la répartition faible et monotone des intensités aux grands angles, dans le cas du composé désordonné, ce qui est du à une homogénéisation des densités de plans atomiques causée par la contribution de chaque PO_4 151**
- Figure 3 7 : Mise en évidence de (a) la possible présence de traînées diffuses comme dans $\text{Bi}_{5,88}\text{M}_{6,4}(\text{PO}_4)_5\text{O}_{7,72}$ et (b) de 153**
- Figure 3 8 : (a) [001] et [100] clichés d'axe de zone. Confirmation du groupe d'espace $\text{P}_{n2(1)a}$ et mise en évidence de phénomènes supplémentaires sous forme de (a) spots de faible intensité et de (b) traînées diffuses..... 154**
- Figure 3 9 : (a) Image haute résolution [100] et (b) image calculée pour une défocalisation de -675 \AA et une épaisseur de 100 \AA . (c) Les positions des différents cations sont superposés à un agrandissement de l'image calculée. Aucune trace de superstructure n'est observée. (d) La superstructure est visible sur une épaisse partie, pointée par les flèches blanches. 157**
- Figure 3 10 : (a) [100] image haute résolution d'une fine partie d'un cristal légèrement désorienté et (b) image simulée pour une épaisseur d'échantillon de 40 \AA et une défocalisation de -50 \AA . La superposition des deux n'est pas parfaite. Le contraste de l'image expérimentale, tout comme celui de l'image simulée peut être décrit par l'alternance, suivant b de deux rangées de rectangles séparés par une rangée noire sur laquelle les points blancs forment des zigzag noirs. Le motif, à l'intérieur de ces rectangles n'est pas toujours le même d'un rectangle à l'autre (flèche blanche), ce**

qui génère la surstructure. Au lieu d'avoir deux points à l'intérieur (points blancs sur la figure), ce que suggère la simulation, on trouve une fois sur deux un rectangle blanc. Les flèches noires indiquent les couches sur lesquelles intervient la surstructure. (c) Les différents cations sont superposés à un agrandissement de l'image..... 158

Figure 3 11 : Structure de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{1.02}\text{Pb}_{1.79}(\text{PO}_4)_2\text{O}_3$ présentée suivant l'axe $c \sim 5.500(2)$ Å qui est l'axe perpendiculaire aux rubans. Ce schéma met en évidence un aspect original : des rubans triples placés en hélice. La maille hachurée correspond à l'affinement dans la maille a , a , c et la maille en noire à l'affinement dans la maille équivalente $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, c 160

Figure 3 12 : Clichés de diffraction électronique des zones de Laue d'ordre 0 pour les axes de zone (a) [001], (b) [010] et (c) [110]. Les spots intenses confirment les conditions d'extinction du groupe $P_{-42(1)c}$ utilisé lors de la résolution structurale dans la maille moyenne. Les deux derniers clichés montrent des phénomènes supplémentaires mis en évidence par des flèches..... 162

Figure 3 13 : $\text{Bi}_2\text{Pb}_{1.33}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.66}\text{O}_3(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_{0.36}\text{Mn}^{\text{V}}_{0.36}$: Mise en évidence de la modulation d'occupation et de déplacement des rubans et des tunnels le long de l'axe c , axe des tunnels. A ce stade, les phosphates sont simplement splittés sur des configurations indépendantes..... 164

Figure 3 14 : : Montage expérimental Haute Pression sur la ligne ID30. (1) Détecteur SMART CCD 6500. (2) Goniomètre ω -scan associé à trois translations perpendiculaires (3) Enclume diamant de type «Le Toullec» (4) Partie du spectromètre PLR (Pression par Luminescence Rubis) (5) Photodiode utilisée pour l'alignement de l'échantillon (6) Support (7) Beam stop 167

Figure 3 15 : Présentation des différents diagrammes obtenus pour différentes pressions sur un échantillon de séquence Tt / Tt ($M = \text{Co}$)..... 168

Figure 3 16 : Evolution des paramètres de maille du composé de séquence Tt / Tt pour des valeurs de pression allant de 2.5 à 42.5 GPa..... 169

Chapitre IV

- Figure 4 1** : Réflexions 2 0 1 et 0 1 1 observées sur les spectres de $\text{BiZn}_{1,2}\text{Mg}_{0,8}\text{PO}_6$, $\text{BiZn}_{1,4}\text{Mg}_{0,6}\text{PO}_6$ et $\text{BiZn}_{1,6}\text{Mg}_{0,4}\text{PO}_6$ collectés lors d'une étude par diffraction des neutrons. L'intensité de ces pics demeure très faible même lors d'une étude neutrons. 191
- Figure 4 2** : Schéma du composé de séquence D / D affiné dans le groupe Pnma. La différence principale vient des atomes O3 et O4, équivalents dans le groupe Bbmm et plus dans le groupe Pnma. On note également deux sites cationiques indépendants qui accueillent Zn et Mg dans les proportions équivalentes à celles de la formule du composé synthétisé. 192
- Figure 4 3** : Représentation schématique de la distorsion du PO_4 par le tilt des atomes O3 et O4 qui ne sont plus équivalents comme dans le groupe Bbmm. 192
- Figure 4 4** : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P des deux extrémités de la solution solide : BiZn_2PO_6 et BiMg_6PO_6 mettant en évidence le faible déblindage entre les deux (seulement 3.56 ppm). 194
- Figure 4 5** : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P obtenus en rotation à l'angle magique sur les composés de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$ 195
- Figure 4 6** : Présentation de l'environnement de l'atome de phosphore : les quatre premiers voisins sont représentés en gris et les deux seconds voisins sont en gris hachuré de blanc. Les cercles noirs représentent les atomes d'oxygène du groupement phosphate. 196
- Figure 4 7** : Spectre de RMN-MAS du ^{113}Cd de BiCd_2PO_6 198
- Figure 4 8** : Mise en évidence du déblindage dû à la substitution du cadmium par le magnésium. 199
- Figure 4 9** : Corrélation entre le déplacement chimique du ^{31}P et la valeur z/a^2 , calculée pour chaque cation des solutions solides. 200

- Figure 4 10 : Mise en évidence de différents profils obtenus par changement de cation : un profil majoritairement gaussien pour Mg^{2+} et plutôt lorentzien avec Cd^{2+} 201**
- Figure 4 11 : Evolution des spectres RMN ^{31}P enregistrés en rotation à l'angle magique, en fonction du taux de substitution de cadmium par le magnésium. 202**
- Figure 4 12 : Probabilités expérimentale (\blacktriangle) et théorique (\blacksquare) représentées pour chaque nature de premiers voisins du groupement phosphate. Les flèches noires pointent les zones dans lesquelles un écart important existe entre les données calculées et expérimentales. 204**
- Figure 4 13 : Exemple de spectre ^{31}P déconvolué en utilisant le programme Dmfit. 205**
- Figure 4 14 : Evolution des déplacements chimiques de chaque configuration en fonction du taux de substitution du cadmium par le magnésium. 207**
- Figure 4 15 : Evolution de paramètres de maille dans la solution solide $BiCd_{2-x}Mg_xPO_6$ 208**
- Figure 4 16 : Evolution des distances P-O entre $BiCd_2PO_6$ et $BiMg_2PO_6$ 209**
- Figure 4 17 : Spectre ^{31}P de $BiCd_{1.8}Mg_{0.2}PO_6$ enregistrés et déconvolués à (a) 18.8 T et (b) et (c) 9.4 T. L'épaule présent sur le spectre à 18.8 T permet de montrer la présence d'une contribution supplémentaire liée aux seconds voisins. Le spectre est alors déconvolué en tenant compte des configurations Cd/Cd et Cd/Mg des seconds voisins. Les spectres à 9.4 T sont déconvolués (b) sans et (c) avec les contributions des seconds voisins. 211**
- Figure 4 18 : Déconvolution du spectre ^{31}P de $BiMgCdPO_6$ enregistré à 9.4 T (a) en ne tenant compte que de l'influence des premiers voisins et (b) en ajoutant l'influence de seconds voisins. 214**
- Figure 4 19 : Evolution de la probabilité de trouver chaque configuration en fonction de la substitution du Mg par Cd (a) après déconvolution ne tenant compte que de l'influence des premiers voisins et (b) après déconvolution incluant l'effet des seconds voisins. Dans ce dernier cas, la probabilité de trouver une contribution de premiers voisins est la somme des contributions de tous les effets des seconds**

- voisins. Les zones grisées sont celles qui présentaient un écart non négligeable dans la première étude..... 215
- Figure 4 20 : Spectre ^{31}P déconvolué de $\text{Bi}_{1,2}\text{Zn}_{1,2}\text{PO}_{5,5}$ 217
- Figure 4 21 : Spectre ^{17}O STMAS haute résolution réalisé sur un échantillon de composition BiCd_2PO_6 . Deux massifs se distinguent : le premier est centré sur 350 ppm et correspond à la contribution des atomes d'oxygène liés au phosphore. Le second se situe autour de 175 ppm et représente les atomes d'oxygène des rubans. 220
- Figure 4 22 : Spectre isotrope en ^{17}O de BiCd_2PO_6 avec sa déconvolution. Dans la région 300-400 ppm, nous avons utilisé un profil purement gaussien pour confirmer la présence, dans un rapport 2:1:1, de 3 sites ^{17}O dans les phosphates. Dans la région centrée sur 150 ppm, une résonance principale a été attribuée aux oxygènes des rubans (2 Bi/2 Cd) et les 2 contributions minoritaires du à la présence de cadmium au centre des rubans. 221
- Figure 4 23 : Spectre ^{17}O STMAS haute résolution réalisé sur un échantillon de composition $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ 223
- Figure 4 24 : Structure de $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ projetée suivant l'axe b mettant en évidence les différents types de configurations possibles autour des atomes d'oxygène : 4 Bi, 3 Bi/1 Zn ou 2 Bi/2 Zn..... 223
- Figure 4 25 : Spectre isotrope en ^{17}O de $\text{Bi}_{-1,2}\text{Zn}_{-1,2}\text{PO}_{5,5}$ avec sa déconvolution. Dans la région 100 - 150 ppm, 3 résonances correspondent aux environnements des oxygènes des rubans entourés (de la droite vers la gauche) par 4 Bi (en milieu de rubans), 3 Bi/1 Zn et le plus intense, 2 Bi/2 Zn. Autour de 200 ppm, nous observons la contribution des atomes d'oxygène liés aux atomes de phosphore. 224

Conclusion générale

- Figure 5 1 : Ensemble des nouveaux composés synthétisés, allant des rubans de largeur $n = 1$ tétraèdre aux rubans infinis..... 232

Légende des tableaux

Légende des tableaux

Chapitre I

Tableau 1 1 : Distances et angles caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{28}$	15
Tableau 1 2 : Principales compositions ayant conduit à l'obtention d'une poudre plus ou moins pure présentant la structure DtTTt / TtDtT.....	18
Tableau 1 3 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3,72}\text{Co}_{1,29}\text{P}_3\text{O}_{17}$	35
Tableau 1 4 : Coefficients d'agitation thermique anisotropique (Å^2) pour $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3,72}\text{Co}_{1,29}\text{P}_3\text{O}_{17}$.	35
Tableau 1 5 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3,72}\text{Co}_{1,29}\text{P}_3\text{O}_{17}$	36
Tableau 1 6 : Résumé des différentes synthèses effectuées afin de synthétiser le composé de séquence TT / DtDt. Le taux d'occupation des tunnels a été précisé dans le cas d'échantillons quasiment purs.....	40
Tableau 1 7 : Différentes compositions essayées afin d'obtenir la phase de nouvelle séquence à la fois avec du cuivre ou avec d'autres éléments de transition.....	46
Tableau 1 8 : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropique de $\text{Bi}_{-3,785}\text{Cd}_{-3,575}\text{Cu}_{-1,5}(\text{PO}_4)_{3,5}\text{O}_{5,5}$	49

Annexe 2

Tableau a2 1 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{28}$	63
Tableau a2 2 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{28}$	64

Tableau a2 3 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{5,4}\text{Cd}_{5,11}\text{Cu}_{2,28}\text{P}_5\text{O}_{28}$	65
Tableau a2 4 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_3\text{Cd}_{3,72}\text{Co}_{1,29}\text{P}_3\text{O}_{17}$	66
Tableau a2 5 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{-3,88}\text{Cd}_{-3,68}\text{P}_3\text{O}_{17}$	67
Tableau a2 6 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_{-3,88}\text{Cd}_{-3,68}\text{P}_3\text{O}_{17}$	67
Tableau a2 7 : Coefficients d'agitation thermique anisotropique (Å^2) pour $\text{Bi}_{-3,88}\text{Cd}_{-3,68}\text{P}_3\text{O}_{17}$..	68
Tableau a2 8 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{-3,88}\text{Cd}_{-3,68}\text{P}_3\text{O}_{17}$	68
Tableau a2 9 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{3,78}\text{Cd}_{3,57}\text{Cu}_{1,5}\text{P}_{3,5}\text{O}_{16}$	69
Tableau a2 10 : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropique de $\text{Bi}_{-3,785}\text{Cd}_{-3,575}\text{Cu}_{-1,5}(\text{PO}_4)_{3,5}\text{O}_{5,5}$	70
Tableau a2 11 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{-3,785}\text{Cd}_{-3,575}\text{Cu}_{-1,5}(\text{PO}_4)_{3,5}\text{O}_{5,5}$	71
Tableau a2 12 : Coefficients d'agitation thermique des composés (in Å^2) de $\text{Bi}_{-3,785}\text{Cd}_{-3,575}\text{Cu}_{-1,5}(\text{PO}_4)_{3,5}\text{O}_{5,5}$	73

Chapitre II

Tableau 2 1 : Résultat de l'analyse EDS réalisée sur l'échantillon $\text{BiCd}_{0,29}\text{Cu}_{0,03}(\text{PO}_4)_{0,59}\text{O}_{0,93}$	76
Tableau 2 2 : Valeur de quelques liaisons (Å) pour $\text{Bi}_{15,32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$	82
Tableau 2 3 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{5,62}\text{Cu}_{2,07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$	90

Annexe 3

Tableau a3 1 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$.....	127
Tableau a3 2 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$	128
Tableau a3 3 : Coefficient d'agitation thermique isotropique (in Å^2) for $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$. 128	
Tableau a3 4 : Valeur de quelques liaison (Å) for $\text{Bi}_{15.32}\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18}$.....	129
Tableau a3 5 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_{5.62}\text{Cu}_{2.07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$.....	130
Tableau a3 6 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_{5.62}\text{Cu}_{2.07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$	131
Tableau a3 7 : Coefficients d'agitation thermique anisotropique (Å^2) pour $\text{Bi}_{5.62}\text{Cu}_{2.07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$	132
Tableau a3 8 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_{5.62}\text{Cu}_{2.07}(\text{PO}_4)_3\text{O}_6$.....	133
Tableau a3 9 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure $\text{Bi}_6\text{ZnF}_2\text{O}_6 (\text{PO}_4)_2$.....	134
Tableau a3 10 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_6\text{ZnF}_2\text{O}_6 (\text{PO}_4)_2$	135
Tableau a3 11 : Valeur de quelques liaison (Å) for $\text{Bi}_6\text{ZnF}_2\text{O}_6 (\text{PO}_4)_2$.....	135
Tableau a3 12 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure réalisée dans la maille moyenne $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$.....	136
Tableau a3 13 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$.....	137
Tableau a3 14 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$	137

Tableau a3 15 : Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement de la structure réalisée dans la grande maille $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$.....	138
Tableau a3 16 : Coordonnées atomiques et U_{eq} pour $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$.....	139
Tableau a3 17 : Coefficients d'agitation thermique anisotropique (Å^2) pour $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$...	139
Tableau a3 18 : Distances caractéristiques (Å) pour $\text{Bi}_6\text{Cu}_1\text{P}_2\text{O}_{14}\text{F}_2$	140

Chapitre III

Tableau 3 1 : Importance relative des différents atomes présents dans nos échantillons vis à vis de la diffraction des rayons X et des neutrons.....	143
Tableau 3 2 : Explication des formules utilisées pour les essais au fluor.	166

Annexe 4

Tableau a4 1 : Données de collecte (diffraction des neutrons) et de l'affinement Rietveld pour les composés de séquence Tt / Tt avec $M = \text{Co}, \text{Zn}$ et Mn.....	171
Tableau a4 2 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement Rietveld des composés de séquence Tt / Tt avec $M = \text{Co}, \text{Mn}$ et Zn ...	172
Tableau a4 3 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation et coefficients thermiques isotropiques affinés par (a) DRX et (b) diffraction des neutrons pour l'échantillon au zinc.	173
Tableau a4 4 : Coefficients thermiques anisotropiques provenant de l'affinement DRX pour l'échantillon au zinc.	173

Tableau a4 5 : Distances (Å) et angles (°) affinées depuis les données Neutron et RX pour le composé au zinc.....	174
Tableau a4 6 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation et coefficients thermiques isotropiques affinés par (a) DRX et (b) diffraction des neutrons pour l'échantillon au cobalt.....	175
Tableau a4 7 : Coefficients thermiques anisotropiques provenant de l'affinement DRX pour l'échantillon au cobalt.....	175
Tableau a4 8 : Distances (Å) et angles (°) affinées depuis les données Neutron et RX pour le composé au cobalt	176
Tableau a4 9 : Coordonnées atomiques, taux d'occupation et coefficients thermiques isotropiques affinés par diffraction des neutrons pour l'échantillon au manganèse.	177
Tableau a4 10 : Coefficients thermiques anisotropiques provenant de l'affinement neutron pour l'échantillon au manganèse.	177
 <i><u>Chapitre IV</u></i>	
Tableau 4 1 : Evolution des paramètres de maille au cours de la solution solide $\text{BiZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$.	190
Tableau 4 2 : Evolution des paramètres de maille dans $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$.....	197
Tableau 4 3 : Mise en relation des valeurs z/a^2.	200
Tableau 4 4 : Distances interatomiques inférieures à 2.5 Å (en Å), angles de liaisons (°) pour quelques composés de la solution solide.....	203
Tableau 4 5 : Probabilités théorique et expérimentale (données en %) d'obtenir un environnement 4Mg, 3Mg/1Cd, 2Mg/2Cd, 1Mg/3Cd, 4Cd pour les différents composés de la solution solide.....	205

Tableau 4 6 : Résultat de la déconvolution des spectres RMN ^{31}P réalisés sur la solution solide $\text{BiCd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{PO}_6$	206
Tableau 4 7 : Tableau présentant les probabilités d’avoir une configuration de premiers voisins, en fonction de la configuration des seconds voisins et de la proportion Cd/Mg. La colonne « Total » correspond à la contribution des premiers voisins seulement. Les cases grisées représentent les pourcentages d’avoir une configuration tenant compte des seconds voisins inférieure à 5% : ces configurations ne sont pas retenues dans les déconvolutions. De la même façon, dans la colonne « Total », les zones en blanc représentent les configurations premiers voisins ayant une probabilité inférieure à 5%.	213
Tableau 4 8 : tableau mettant en évidence la multiplication des pics lorsque l’on tient compte de l’effet des seconds voisins pour l’échantillon de composition BiCdMgPO_6.....	214

Annexe 5

Tableau a5 1 : Détails de l’affinement Rietveld pour $\text{BiZn}_x\text{Mg}_{2-x}\text{PO}_6$	229
--	------------

RESUME

Ce travail de thèse porte sur la description d'une nouvelle série de composés désordonnés : les oxyphosphate de bismuth et de métaux de transition qui sont constitués de rubans polycationiques $[M_4Bi_{2n-2}O_{2n}]^{x+}$ formés par association de tétraèdres OBi_4 . Dans cette formule, n correspond au nombre de tétraèdres associés : $n=1, 2, 3, 4\dots$. L'interpolation de n à l'infini conduit à une couche bidimensionnelle analogue aux feuillets $[Bi_2O_2]^{2+}$ des phases d'Aurivillius.

Dans les **composés constitués de rubans**, une nomenclature basée cet arrangement entre rubans D(= double), T(= triple), Q'(= quadruples), P'(= pentavalent) et H'(= sextuple) ("'" indique la présence de deux atomes supplémentaires liés aux rubans $n > 3$) et tunnels t a été établie pour dissocier l'ensemble des composés mis en évidence.

Pour les **composés contenant des plans $[Bi_2O_2]^{2+}$ infinis**, les polyèdres PO_4 et MO_x sont isolés entre les feuillets.

La caractérisation structurale utilise **la complémentarité DRX/HREM** grâce à un code d'interprétation des images établi à partir de structures connues et applicable aux nouvelles. Il permet la prédiction et la formulation de nouvelles phases contenues dans des échantillons multi-phasés. Le **désordre** important de la zone inter-rubans est la conséquence des sites mixtes situés en bouts de rubans, qui correspond à une orientation des PO_4 et une occupation des. Ainsi, la caractérisation du désordre par DN, RMN ^{31}P , IR et ED montre la relation occupation mixte Bi^{3+}/M^{2+} des sites mixtes \rightarrow influence sur l'orientation de $PO_4 \rightarrow$ influence sur l'occupation des tunnels impliquant intuitivement de très légers gradients de composition et donc de mise en ordre pouvant intervenir entre différents grains, voire différents domaines d'un même monocristal, le réseau polycationique restant géométriquement inchangé. La **complémentarité RMN/RX** permet d'approfondir l'étude des phases désordonnées en utilisant des techniques de RMN ^{31}P , ^{112}Cd et ^{17}O . Afin de mieux connaître les paramètres influençant les spectres obtenus, des études préliminaires ont été réalisées sur des solutions solides, permettant de montrer les effets de paramètres de maille, de cation et de seconds voisins.

Mots clefs : oxyphosphates, polycations, complémentarité HREM/DRX/RMN, désordre.

ABSTRACT

This work is dedicated to the description of the main characteristics of a new series of disordered bismuth oxide phosphate containing M^{2+} cations. All of these compounds show various arrangement of $[M_4Bi_{2n-2}O_{2n}]^{x+}$ polycationic ribbons formed by association of $O(Bi,M)_4$ tetrahedra. In this formula, n stands for the number of tetrahedra associated along the infinite dimension, e.g. $n=1, 2, 3, 4$ tetrahedra wide ribbons... The infinite interpolation of n yields 2D sheets very close to the $[Bi_2O_2]^{2+}$ planes of the Aurivillius materials.

In this **compounds including ribbons**, a nomenclature based on the concerned arrangement between D (= double), T (= triple), Q' (= quadruple), P' (= penta) and H' (= hexa) ribbons ("'" denotes the two atoms linked to the ribbons when $n > 3$) and t (= tunnels) has been established to distinguish the number of new structural types discovered so far.

In the **compounds including $[Bi_2O_2]^{2+}$ infinite planes**, PO_4 and MO_x polyhedra are independent between the $[Bi_2O_2]^{2+}$ layers.

XRD/TEM complementarity is an help to determine new structures, thanks to an image code established from known structures and applied to new phases contained in multi-phased samples. The important disorder of the inter-ribbon space is due to mixed sites at the edges of ribbons. The characterisation of disorder by ND, NMR ^{31}P , IR et DE shows the strong relation occupancy of mixed sites $Bi^{3+}/M^{2+} \rightarrow PO_4$ orientation \rightarrow occupancy of tunnels. This is the cause of small gradient compositions and so ordering between different particles or different domains of one single crystal. The polycationic rigid body stay unchanged. The **NMR/XR complementarity** is used to study disorder phases thanks to NMR ^{31}P , ^{112}Cd et ^{17}O . In order to understand the parameters influencing spectra, preliminary study were realised on solid solutions. This allowed showing the effect of unit cell parameters, nature of cations and second neighbours.

Keywords: oxide-phosphates, polycations, HREM/XRD/NMR complementarity, disorder.

